

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C08G 64/04

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00132515.9

[43]公开日 2001年8月1日

[11]公开号 CN 1306022A

[22]申请日 2000.11.27 [21]申请号 00132515.9  
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号  
[72]发明人 彭树文 董丽松 庄宇钢 陈成

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
代理人 曹桂珍

权利要求书2页 说明书6页 附图页数0页

[54]发明名称 有机硅烷改善脂肪族聚碳酸酯热稳定性的方法

[57]摘要

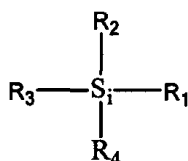
本发明提供一种有机硅烷改善脂肪族聚碳酸酯热稳定性的方法。该方法是用有机硅化合物至少有一个或一个以上的基团为H、OH、Cl、C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>烷基；采用溶液混合法、熔融混合法或终止脂肪族聚碳酸酯聚合反应法处理脂肪族聚碳酸酯，获得具有高热稳定性的脂肪族聚碳酸酯。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

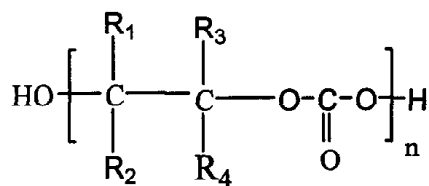
## 权 利 要 求 书

1.一种有机硅烷改善脂肪族聚碳酸酯热稳定性的方法，其特征在于采用的有机硅烷为：



其中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  当中至少有一个或一个以上的基团为 H、OH、Cl、 $C_1-C_5$  烷基；

脂肪族聚碳酸酯具有下列的结构：



其中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  为 H、 $C_1-C_6$  烷基；

有机硅烷的加入量为 100 克脂肪族聚碳酸酯中加入 0.1-10 克；有机硅烷的加入方法依据脂肪族聚碳酸酯的性质和用途的不同可以采用溶液混合法、熔融混合法和聚合反应终止法；溶液混合法是将有机硅烷加入到脂肪族聚碳酸酯溶液中，溶液的浓度为 0.01-20%，在温度为  $0^{\circ}\text{C}$ - $140^{\circ}\text{C}$  的条件下，混合搅拌，然后倒入沉淀剂中，再过滤、洗涤、干燥得到处理过的脂肪族聚碳酸酯；熔融混合法是在脂肪族聚碳酸酯加工时将有机硅烷随同助剂一起加入到密炼机或挤出机

中，在温度为 60-180°C 下混合，出料得到处理过的脂肪族聚碳酸酯；聚合反应终止法是将有机硅烷作为终止剂在聚合反应后期直接加入到聚合反应釜中，然后出料，倒入到沉淀剂中，过滤、沉淀、干燥得到处理过的脂肪族聚碳酸酯。

2. 如权利要求 1 所述的有机硅烷改善脂肪族聚碳酸酯热稳定性的方法，其特征在于有机硅烷中的 H 为含氢二甲硅油。

3. 如权利要求 1 所述的有机硅烷改善脂肪族聚碳酸酯热稳定性的方法，其特征在于有机硅烷中的 OH 为含羟二甲硅油。

4. 如权利要求 1 所述的有机硅烷改善脂肪族聚碳酸酯热稳定性的方法，其特征在于有机硅烷中的 C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> 烷氧基为苯基三甲氧基硅烷，苯甲基三乙氧基硅烷，γ-氨基丙基三乙氧基硅烷，γ-缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷，γ-(2, 3 环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷，γ-巯基丙基三甲氧基硅烷其中的一种。

5. 如权利要求 1 所述的有机硅烷改善脂肪族聚碳酸酯热稳定性的方法，其特征在于脂肪族聚碳酸酯为聚乙撑碳酸酯。

6. 如权利要求 1 所述的有机硅烷改善脂肪族聚碳酸酯热稳定性的方法，其特征在于脂肪族聚碳酸酯为聚丙撑碳酸酯。

7. 如权利要求 1 所述的有机硅烷改善脂肪族聚碳酸酯热稳定性的方法，其特征在于脂肪族聚碳酸酯为聚 2-丙基乙撑碳酸酯。

## 说 明 书

---

### 有机硅烷改善脂肪族聚碳酸酯热稳定性的方法

本发明涉及有机硅烷改善脂肪族聚碳酸酯热稳定性的方法。

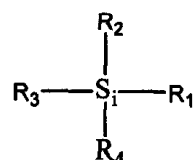
近些年来，将二氧化碳与其它单体进行聚合得到高分子化合物倍受关注。特别与环氧乙烷或环氧丙烷聚合可以得到高分子量的脂肪族聚碳酸酯。它不仅可以用作塑料，还可以用于橡胶材料的改性等诸多方面。然而，脂肪族聚碳酸酯，不同于芳香族聚碳酸酯，它的热稳定性差，受热不到 200°C 就会发生分解。很难用在有高温要求的地方。难以采取挤出和注射等方法进行加工。

脂肪族聚碳酸酯在高温时发生拉链式降解，因此，采取封端的方法可以提高其热稳定性。美国专利 US406630, US4066640, US4104264, US4145525 用活性硫化合物、磷化合物、酸酐、酰氯、异氰酸酯封端提高了脂肪族聚碳酸酯的热稳定性。1991 年，美国专利 US5064885 公开了德国拜尔公司用特殊三价磷化合物增加脂肪族聚碳酸酯热稳定性的技术。但这些化合物合成路线复杂，有毒。

本发明的目的是提供一种有机硅烷改善脂肪族聚碳酸酯热稳定性的方法。该方法是用有机硅化合物采用溶液混合法、熔融混合法或终止脂肪族聚碳酸酯聚合反应法处理脂肪族聚碳酸酯，获得具有高热稳定性的脂肪族聚碳酸酯。

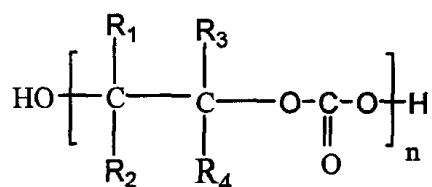
本发明是用有机硅烷处理脂肪族聚碳酸酯，阻止了高分子链端基的回咬断链，从而提高了脂肪族聚碳酸酯热稳定性。

本发明采用的有机硅烷为：



其中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  当中至少有一个或一个以上的基团为 H、OH、Cl、 $C_1-C_5$  烷氧基。

脂肪族聚碳酸酯具有下列的结构：



其中， $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_4$  为 H、 $C_1-C_6$  烷基。

有机硅烷的加入量为 100 克脂肪族聚碳酸酯中加入 0.1-10 克。

有机硅烷的加入方法依据脂肪族聚碳酸酯的性质和用途的不同可以采用溶液混合法、熔融混合法和聚合反应终止法。

溶液混合法是将有机硅烷加入到脂肪族聚碳酸酯溶液中，液的浓度为 0.01-20%，在温度为  $0^{\circ}\text{C}$ - $140^{\circ}\text{C}$  的条件下，混合搅拌，然后倒入沉淀剂中，再过滤、洗涤、干燥得到处理过的脂肪族聚碳酸酯；熔融混合法是在脂肪族聚碳酸酯加工时将有机硅烷随同其它助剂一起加入到塑料加工设备中，如密炼机或挤出机，在温度为  $60$ - $180^{\circ}\text{C}$  的条件下混合，出料得到处理过的脂肪族聚碳酸酯；聚合反应终止法

是将有机硅烷作为终止剂在聚合反应后期直接加入到聚合反应釜中，然后出料，倒入到沉淀剂中，过滤、沉淀、干燥得到处理过的脂肪族聚碳酸酯。

未处理的脂肪族聚碳酸酯和处理过的脂肪族聚碳酸酯的热稳定性，用热失重方法评价。所用仪器为 Perkin-Elmer 热失重分析仪。样品的重量为 6—10 毫克，加热速度为 10°C/min。样品失重 5%时的温度记为分解温度。测试气氛为空气。

本发明的有机硅烷毒性小，原料易得；处理工艺简单，既可熔融混合，又可溶液混合，也可以将有机硅烷在制备脂肪族聚碳酸酯的聚合反应后期直接加入到反应液中，而且提高脂肪族聚碳酸酯热稳定性的效果显著。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：

将 5 克数均分子量为 8 万的聚乙撑碳酸酯溶解在装有 250ml 氯仿溶剂的 500ml 三口烧瓶中，加入 0.3 克乙烯基三氯硅烷，温度为氯仿沸点的条件下搅拌回流 20 分钟，然后将处理后的聚乙撑碳酸酯溶液倒入沉淀剂中沉淀。过滤、洗涤后得到处理的聚乙撑碳酸酯。未处理的和处理过的聚乙撑碳酸酯热分解温度分别为 198°C 和 240°C。

实施例 2：

1 克苯基三甲氧基硅烷加入到 50 克数均分子量为 8 万的聚乙撑

碳酸酯中，在 50ml 密炼机中，温度为 100°C，转速为 30 转/分的条件下混合 5 分钟，然后出料得到处理的聚乙撑碳酸酯。未处理的和处理过的聚乙撑碳酸酯热分解温度分别为 198°C 和 236°C。

实施例 3:

2 克含氢二甲硅油加入到 50 克数均分子量为 10 万的聚丙烯碳酸酯中，在 50ml 的密炼机中，温度为 90°C，转速为 30 转/分的条件下混合 50 分钟，然后出料得到处理的聚丙烯碳酸酯。未处理的和处理过的聚丙烯碳酸酯热分解温度分别为 202°C 和 242°C。

实施例 4:

将 2 克含羟二甲硅油加入到数均分子量为 10 万的聚丙烯碳酸酯中，在 50ml 的密炼机中，温度为 140°C，转速为 30 转/分的条件下混合 5 分钟，然后出料得到处理的聚丙烯碳酸酯。未处理的和处理过的聚丙烯碳酸酯热分解温度分别为 202°C 和 240°C。

实施例 5:

将 1 克数均分子量为 10 万的聚丙烯碳酸酯溶解在装有 250ml 苯溶剂的 500ml 的三口烧瓶中，加入 0.1 克苯甲基三乙氧基硅烷，在苯的沸点温度下搅拌回流三小时，然后将溶液倒入沉淀剂中沉淀，过滤、洗涤得到处理的聚丙烯碳酸酯。未处理的和处理过的聚丙烯碳酸酯热分解温度分别为 202°C 和 246°C。

实施例 6:

2 克 $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷加入到 50 克数均分子量为 8 万的

聚 2-丙基乙撑碳酸酯中，在 50ml 密炼机中，温度为 160°C，转速为 30 转/分的条件下混合 5 分钟。然后出料得到处理的聚 2-丙基乙撑碳酸酯。未处理的和处理过的聚 2-丙基乙撑碳酸酯热分解温度分别为 206°C 和 248°C。

#### 实施例 7:

将 100 克  $\gamma$ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷与 5000 克数均分子量为 10 万的聚丙烯撑碳酸酯在 10 立升的高速混合机中混合 5 分钟后，再在直径为 35 毫米、长径比为 28 的双螺杆挤出机进行熔融混合挤出，挤出机的机头温度为 130°C，机身温度为：I 段：100°C，II 段：130°C，III 段：140°C。然后造粒得到处理的聚丙烯撑碳酸酯。未处理的和处理过的聚丙烯撑碳酸酯热分解温度分别为 202°C 和 243°C。

#### 实施例 8:

1 摩尔的环氧丙烷与 1 摩尔的二氧化碳以甲苯为溶剂在 1 升的高压釜中反应 30 小时后，加入 1 克  $\gamma$ -(2, 3 环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷终止反应。然后将反应液倒入沉淀剂中沉淀，再过滤、洗涤、烘干得到处理的聚丙烯撑碳酸酯。未处理的和处理过的聚丙烯撑碳酸酯热分解温度分别为 202°C 和 247°C。

#### 实施例 9:

将 10 数均分子量为 10 万的聚丙烯撑碳酸酯溶解在装有 250ml 丙酮溶剂的 500ml 的三口烧瓶中，加入 3 克  $\gamma$ -氯代丙基三甲氧基硅烷在室温下搅拌 5 小时，然后将溶液倒入沉淀剂中沉淀，过滤、洗涤得



到处理的聚丙烯碳酸酯。未处理的和处理过的聚丙烯碳酸酯热分解温度分别为 202°C 和 244°C。

**实施例 10:**

1 摩尔的环氧乙烷与 1 摩尔的二氧化碳以甲苯为溶剂在 1 升的高压釜中反应 40 小时后，加入 1 克 $\gamma$ -巯基丙基三甲氧基硅烷终止反应。然后将反应液倒入沉淀剂中沉淀，再过滤、洗涤、烘干得到处理的聚乙烯碳酸酯。未处理的和处理过的聚乙烯碳酸酯热分解温度分别为 198°C 和 241°C。