

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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

C08L 69/00

C08L 67/04 C08K 3/38

B29C 47/36

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02104275.6

[43] 公开日 2002 年 10 月 2 日

[11] 公开号 CN 1371942A

[22] 申请日 2002.3.4 [21] 申请号 02104275.6

[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 刘景江 孙春荣

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 二氧化碳 - 环氧丙烷共聚物与聚 3 - 羟基  
烷酸酯共混物的制备方法

[57] 摘要

本发明属于二氧化碳 - 环氧丙烷共聚物与聚 3 - 羟基烷酸酯共混物的制备方法。由二氧化碳环氧丙烷共聚物、聚 3 - 羟基烷酸酯、滑石粉、氮化硼和四[β - (3,5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基)丙酸]季戊四醇(抗氧剂 ky - 7910)组成。上述物质在高速搅拌机中机械混合,在普通塑料加工设备双螺杆挤出机中挤出、造粒,熔体物料的温度在 175℃ - 185℃ 之间,所得到二氧化碳 - 环氧丙烷共聚物与聚 3 - 羟基烷酸酯共混物的树脂可以用于制备薄膜、板材、片材和注塑成型塑料件。这些制品具有可生物降解性能,优异的力学性能,良好的印刷性能,良好的阻隔性能及热封性能。

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、一类二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚 3-羟基烷酸酯共混物的制备方法，其特征在于所制备的共混物以重量分数计由下列物质组成：3-羟基丁酸酯-3 羟基戊酸酯共聚物 30-70 份，其中 3-羟基戊酸酯的含量为 0-17wt%，交替共聚率为 98%以上的高分子量二氧化碳-环氧丙烷共聚物为 70-30 份，滑石粉 5 份，氮化硼 1 份，四[β-(3, 5-一二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇 0.5 份，共混物的挤出造粒是在普通双螺杆挤出机中完成。

2、如权利要求 1 所述的一类二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚 3-羟基烷酸酯共混物的制备方法，其特征在于所用的 PPC 其数均分子量 Mn 为 40,000-140,000g/mole，分子量分布指数为 3.0-5.0。

3、如权利要求 1 所述的一类二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚 3-羟基烷酸酯共混物的制备方法，其特征在于所用的 PPC 是经过封端及热稳化处理的高聚物，其热分解温度为 200℃-220℃。

4、如权利要求 1 所述的一类二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚 3-羟基烷酸酯共混物的制备方法，其特征在于所用的滑石粉粒度为 1250 目。

5、如权利要求 1 所述的一类二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚 3-羟基烷酸酯共混物的制备方法，其特征在于所用的氮化硼粒度为 1000 目。

6、如权利要求 1 所述的一类二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚 3-

羟基烷酸酯共混物的制备方法,其特征在于熔体物料在螺杆挤出机中的温度为 175°C-185°C。

## 说 明 书

---

### 二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚 3-羟基烷酸酯共混物的制备方法

技术领域：本发明属于二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚 3-羟基烷酸酯共混物的制备方法。

背景技术：二氧化碳-环氧丙烷共聚物（PPC）和聚 3-羟基烷酸酯共聚物（PHA）均是可完全生物降解的高分子材料。合成 PPC 的主要原料之一，二氧化碳，是许多工业生产领域所产生的 CO<sub>2</sub> 废气，排放到大气层中不仅造成了环境污染，而且也是碳资源的浪费。通过 PPC 的合成可将 CO<sub>2</sub> 资源固定化，这不仅开辟了新的碳资源，缓解石油化工原料的短缺，而且可以保护人类的生态环境。另一方面，由于 PPC 的完全生物降解特性，用之代替非生物降解的普通塑料，对于解决“白色污染”也有重要的意义，因此，该项技术具有双重环保功能。二氧化碳-环氧丙烷共聚物是一类无色透明固体，无毒，无味，具有优异的阻隔性能、印刷性能及热封性能，特别适合用于制造一次性医药及食品包装材料。自 1969 年日本科学家井上祥平 [Inoue S, Koinuma H., Tsuruta T., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1969, 7, 287] 公开这项技术以后，引起世界上各国科学家的重视，从而开展大量的研究与开发工作。赵晓江、刘宾元、王献红、赵大庆、王佛松等先后申请了中国发明专利 [高分子量脂肪族聚碳酸酯的制备方法，公开号：1257885A 和稀土组合催化剂的制备方法，公开号：

1257753]。但是, PPC 玻璃化转变温度为 37℃。交替共聚率达 98%以上的二氧化碳和环氧丙烷共聚物超过 37℃就成为橡胶类物质, 它的拉伸强度, 杨氏模量、弯曲模量大幅度降低, 从而丧失了塑料材料应具备的性能。但是, 从另一个角度分析, 这种橡胶态的 PPC, 特别是具有较高链缠结密度的高分子量 PPC 又是一类优异的弹性体, 具有极高的抗冲击韧性, 因此, 可做为一类优异的脆性高分子材料的增韧剂。

低分子量的 PPC 虽然同本发明中的高分子量 PPC 具有相同的化学组成, 但是前者具有较低的力学性能。由于分子量较低, 因此, 大分子中端基相对含量增加, 从而导致了由于端基引起的解拉链式降解几率增加, 热稳定性变差。由于它们不具备塑料材料的基本力学性能, 只能作为橡胶填充剂使用。

为了改善 PPC 的性能, Robeson 等将 PPC 同聚醋酸乙烯酯 (PVAC) 共混, 从而使共混物的强度比 PPC 提高了一倍 [L M Robenson, J A Kuphal, 1990US, 4, 912, 149]。PPC 与丁腈橡胶在过氧化二异丙苯 (DCP) 和异氰脲酸三烯丙酯 (TAIC) 硫化体系, 或 DCP 加马来酸酐硫化体系的复合引发下, 共混形成互穿聚合物网络 (IPN) 弹性体。该弹性体保留了丁苯橡胶的良好耐油性, 又大大改善了机械力学性能, 耐热氧老化性能也很优异 [杨向宏, 黄玉惠, 赵树录等, ZL91, 105, 618, 1, 1991]。这些 PPC 共混改性方法可在一定程度上使 PPC 的性能得到改善, 但是, 它们却使材料丧失了可完全生物降解的特性, 从而使材料的环境效益显著降低。

PHA 也是一类可完全降解的高分子材料, 它以葡萄糖、丙酸等碳

资源为原料是用生物发酵方法制得的，它的原料是一类可再生资源，同样它做为一类塑料对于缓解石油资源的短缺，实现可持续发展具有重要意义。与 PPC 一样，它对于解决“白色污染”也具有重要意义，自从 1925 年 Lemoigne 公布了聚 3-羟基丁酸酯 (PHB) 的制备技术 [M. Lemoigne, Ann. Inst. Pasteur (Paris), 1925, 39, 144-173. ] 以来，引起了世界上科学家的极大关注，并由 PHB 发展到 3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯共聚物 (PHBV) 及其它的 PHA 系列共聚物，已有大量的专利发表。如 US6, 077, 931 (June 20, 2000) , US4, 603, 070 (Jan 01, 1986), US5, 502, 116 (Mar. 1996) 等。

PHBV 是一类热塑性的，可结晶的高聚物，它的主要缺点除了加工温度窗口比较窄，易分解和降解以外，它还是一类脆性高分子材料，具有很低抗冲击性能和较小的断裂伸长率。此外，在加工成型过程中，结晶速度比较慢，随着放置时间的延长，结晶度增大，所生成的大尺寸球晶成为应力集中体，由于高结晶度，使得球晶与球晶之间非晶部分承受很高的应力，制品很容易沿着这些部位破坏。低的结晶速率往往使 PHBV 在冷却成膜过程中会自身粘结在一起，无法分开。第三个缺点是它们的熔体强度比较低。这些缺点使得 PHB 和 PHBV 很难加工成薄膜。为了改善这些性能，科学家开展了大量研究和探索性工作，例如 B. Immirzi 等将 PHBV 同聚己内酯 (PCL) 共混来改善 PHBV 的性能并详细研究了过氧化二异丙苯 (DCP) 对 PHBV/PCL 共混物性能的影响 [J. Mater. Sci., 1999, 34, 1625-1639]。M. Avella 等研究了 PHBV/淀粉反应共混物的性能 [J. Appl. Polymer Science, 2000, 77(1),

232-236]。Cyras 等研究了 PHBV/聚多元醇共混体系的性能 [Polymer International, 1999, 48, 705-712]。S. H. Park 等研究了 PHB 同聚氧乙烯共混物的性能 [Polymer, 2001, 42, 5737-5742]。这些工作分别对于改善 PHBV 的性能、降低成本有一定的作用,但是它们均有些不足之处。例如, PCL 的价格很贵且改善 PHBV 的韧性不理想, 淀粉价格便宜但对 PHBV 韧性, 主要力学性能几乎没有改进作用。聚多元醇和聚氧乙烯虽对 PHBV 有一定的增韧效果但是并不理想。此外, 它们并不是可生物降解的高分子, 因而使材料丧失了可完全生物降解的特性。

发明内容:本发明的目的是提供一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚 3-羟基烷酸酯共混物的制备方法。该方法选择的 PHA 主要是 3-羟基丁酸酯的均聚物 (PHB) 及其与 3-羟基戊酸酯的共聚物 (PHBV) 两大类。PHB 也可以认为是 PHBV 系列共聚物中的一个特例, 即当 PHBV 中 3-羟基戊酸酯 (HV) 的含量为零时则为 PHB。选择的 PHBV 中 HV 的含量为 0-17wt%。在这个系列共聚物中随着 HV 的含量增加, 其结晶熔点降低, 结晶度降低并且检测不到聚 3-羟基戊酸酯 (PHV) 的结晶。在力学性能方面, 随着 HV 含量增加, 刚度降低, 韧性增加, 断裂伸长率增大。本发明所用的 PHBV 是加有 5wt% 的 1250 目滑石粉和 1% 的 1000 目氮化硼。滑石粉和氮化硼均是 PHBV 的优异的成核剂, 它们可显著地增加 PHBV 的结晶速率, 降低球晶尺寸, 防止其加工成型过程中制品发粘。选择的二氧化碳-环氧丙烷共聚物 (PPC) 是一类用中国发明专利 [公开号为 1257753 和 1257885A] 中所叙述的方法及催化剂合成的高分子量物质, 它的数均分子量  $M_n$  为 40,000-140,000g/mole,

分子量分布指数  $M_w/M_n$  为 3.0-5.0。此外，这种 PPC 已经通过封端技术及热稳定化技术使其加工热稳性显著提高，其热分解温度（空气气氛中）为 200℃-220℃，以确保在 PHBV 的加工温度下 PPC 基本不降解、不分解。

本发明所制备的二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚 3-羟基烷酸酯共混物由下列物质组成：PHBV 树脂 30-70 份，其中 HV 的含量为 0-17wt%，二氧化碳与环氧丙烷交替共聚率为 98%以上的高分子量 PPC 为 70-30 份。1250 目的滑石粉 5 份，1000 目的氮化硼 1 份，四[ $\beta$ -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇（抗氧剂 ky-7910）0.5 份。共混物的挤出造粒是在普通双螺杆挤出机中完成，熔体物料在螺杆挤出机中的温度在 175℃-185℃之间，以确保 PHBV 充分熔融。将制得的树脂经 175℃，10MPa 热压成型，得到 1.5mm 厚片材，裁成长度为 20mm，宽度为 6mm 的亚铃型试片。根据试样组成不同所测得的力学性能范围为：拉伸屈服强度为 32.8-20.3MPa，拉伸模量为 957-606MPa，断裂伸长率为 59-9%，能量吸收 595-190mJ。

由于 PHBV 对 PPC 的增强作用和 PPC 对 PHBV 的增韧作用，从而使共聚物具有优异的力学性能，印刷性能，阻隔性能，加工性能，生物降解等多种性能的综合平衡。得到的共聚物粒子可用于挤出板材，片材，制备薄膜以及注射成型。

具体实施方式如下：

实施例 1：

取数均分子量为 60,000g/mole，分子量分布指数为 4.5 的 PPC30



份, PHBV70 份, 1250 目的滑石粉 5 份, 1000 目的氮化硼 1 份, 四[ $\beta$ - (3, 5 一二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸]季戊四醇 (抗氧化剂 ky-7910) 0.5 份。其中 PHBV 中 HV 的含量为 17wt%。上述物质在高速搅拌机中搅拌均匀, 用双螺杆挤出机挤出, 造粒, 经热压成型, 得到片材的拉伸屈服强度为 20.3MPa, 拉伸模量为 606MPa, 断裂伸长率为 59%, 能量吸收 595mJ。

#### 实施例 2:

取数均分子量为 140,000g/mole, 分子量分布指数为 5.0 的 PPC70 份, PHBV30 份, 1250 目的滑石粉 5 份, 1000 目的氮化硼 1 份, 四[ $\beta$ - (3, 5 一二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸]季戊四醇 (抗氧化剂 ky-7910) 0.5 份。其中 PHBV 中 HV 的含量为 0wt%, 即 PHB。上述物质在高速搅拌机中搅拌均匀, 用双螺杆挤出机挤出, 造粒, 经热压成型, 得到片材的拉伸屈服强度为 31.0MPa, 拉伸模量为 871MPa, 断裂伸长率为 14%, 能量吸收 350mJ。

#### 实施例 3:

取数均分子量为 96,000g/mole, 分子量分布指数为 3.9 的 PPC30 份, PHBV70 份, 1250 目的滑石粉 5 份, 1000 目的氮化硼 1 份, 四[ $\beta$ - (3, 5 一二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸]季戊四醇 (抗氧化剂 ky-7910) 0.5 份。其中 PHBV 中 HV 的含量为 17wt%。上述物质在高速搅拌机中搅拌均匀, 用双螺杆挤出机挤出, 造粒, 经热压成型, 得到片材的拉伸屈服强度为 28.6MPa, 拉伸模量为 751MPa, 断裂伸长率为 23%, 能量吸收 280mJ。

#### 实施例 4:

取数均分子量为 60,000g/mole, 分子量分布指数为 4.5 的 PPC30 份, PHBV70 份, 1250 目的滑石粉 5 份, 1000 目的氮化硼 1 份, 四[ $\beta$ - (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸]季戊四醇 (抗氧化剂 ky-7910) 0.5 份。其中 PHBV 中 HV 的含量为 0wt%, 即 PHB。上述物质在高速搅拌机中搅拌均匀, 用双螺杆挤出机挤出, 造粒, 经热压成型, 得到片材的拉伸屈服强度为 32.8MPa, 拉伸模量为 957MPa, 断裂伸长率为 9%, 能量吸收为 190mJ。

#### 实施例 5:

取数均分子量为 40,000g/mole, 分子量分布指数为 3.0 的 PPC50 份, PHBV50 份, 1250 目的滑石粉 5 份, 1000 目的氮化硼 1 份, 四[ $\beta$ - (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸]季戊四醇 (抗氧化剂 ky-7910) 0.5 份。其中 PHBV 中 HV 的含量为 17wt%。上述物质在高速搅拌机中搅拌均匀, 用双螺杆挤出机挤出, 造粒, 经热压成型, 得到片材的拉伸屈服强度为 23.9MPa, 拉伸模量为 730MPa, 断裂伸长率为 28%, 能量吸收为 310mJ。

#### 实施例 6:

取数均分子量为 140,000g/mole, 分子量分布指数为 5.0 的 PPC50 份, PHBV50 份, 1250 目的滑石粉 5 份, 1000 目的氮化硼 1 份, 四[ $\beta$ - (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸]季戊四醇 (抗氧化剂 ky-7910) 0.5 份。其中 PHBV 中 HV 的含量为 0wt%, 即 PHB。上述物质在高速搅拌机中搅拌均匀, 用双螺杆挤出机挤出, 造粒, 经热压成型, 得到片

材的拉伸屈服强度为 31.9MPa，拉伸模量为 884MPa，断裂伸长率为 11%，能量吸收为 205mJ。

实施例 7:

取数均分子量为 92,000g/mole, 分子量分布指数为 3.8 的 PPC50 份, PHBV50 份, 1250 目的滑石粉 5 份, 1000 目的氮化硼 1 份, 四[ $\beta$ - (3, 5-二叔丁基-4-羟基苯基) 丙酸]季戊四醇 (抗氧化剂 ky-7910) 0.5 份。其中 PHBV 中 HV 的含量为 6.6wt%。上述物质在高速搅拌机中搅拌均匀, 用双螺杆挤出机挤出, 造粒, 经热压成型, 得到片材的拉伸屈服强度为 29.6MPa, 拉伸模量为 788MPa, 断裂伸长率为 13%, 能量吸收为 227mJ。