

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.<sup>7</sup>  
C08L 67/04  
C08K 5/3492



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02156420.5

[43] 公开日 2003 年 5 月 14 日

[11] 公开号 CN 1417256A

[22] 申请日 2002.12.16 [21] 申请号 02156420.5

[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 费 宾 董丽松 陈 成 吴 航

权利要求书 1 页 说明书 9 页

[54] 发明名称 聚(3-羟基丁酸酯)和聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)的增韧方法

### [57] 摘要

本发明属于聚(3-羟基丁酸酯)和聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)的增韧方法。选择的原料为:第1组分:聚(3-羟基丁酸酯)或3-羟基戊酸酯单体摩尔含量低于20%的聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯);第2组分:酚类为对叔丁基苯酚,双酚A,双酚S或2,4,6-三(2'-羟基-4'-丁氧基苯基)-1,3,5-三嗪,二组分的重量比范围在90-70:10-30;选加组分:增塑剂和填料各占聚(3-羟基丁酸酯)或聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)重量的0-30%。通过溶液共混和熔融共混得到具有良好韧性的PHB或PHBV改性材料。所得材料的断裂伸长率可以提高到200%以上,熔点可以降低多达30℃。

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

1. 一种聚(3-羟基丁酸酯)和聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)的增韧方法,选择的原料为:第1组分:聚(3-羟基丁酸酯)或3-羟基戊酸酯单体摩尔含量低于20%的聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯);第2组分:酚类为对叔丁基苯酚,双酚A,双酚S或2,4,6-三(2'-羟基-4'-丁氧基苯基)-1,3,5-三嗪,二组分的重量比范围在90-70:10-30。

选加组分:增塑剂邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异辛酯、己二酸二辛酯或邻苯二甲酸二癸酯,占聚(3-羟基丁酸酯)或聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)重量的0-30%;填料轻质碳酸钙或滑石粉,占聚(3-羟基丁酸酯)或聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)重量的0-30%;

溶液共混过程:把所有原料溶解在同一溶剂氯仿里,充分搅拌均匀,挥发成膜,再在烘箱内干燥,以溶剂除尽为止;

熔融共混过程:原材料按比例预先在高速搅拌机里初混,然后在密炼机里混炼或经双螺杆挤出机混合挤出。

2. 如权利要求1所述的聚(3-羟基丁酸酯)和聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)的增韧方法,其特征在于第1组分和第2组分,最佳重量比为80:20。

聚(3-羟基丁酸酯)和  
聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)的增韧方法

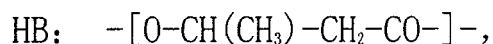
### 技术领域

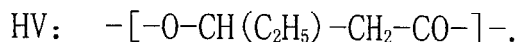
本发明属于聚(3-羟基丁酸酯)和聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)的增韧方法。

### 背景技术

聚(3-羟基丁酸酯)(PHB)和聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)(PHBV)都是由细菌发酵合成的脂肪族聚酯,具有很多优异的性能,譬如令人满意的生物相容性和生物降解性,较好的气密性和抗紫外辐射性。从分子结构角度看,PHB采用生物合成的方法,所得到的聚合物结构单元都是右旋的,分子链具有很高的立构规整性,相对于其它聚酯,它们容易结晶,具有很高的结晶度,并且得到的球晶尺寸也大。但是,在这些快速形成的大球晶中由于膨胀系数不同和温度变化产生内应力,致使在球晶内部容易产生裂纹,成为缺陷,使本体力学性能劣化。当PHBV分子链中3-羟基丁酸酯(HB)的含量高于80%、3-羟基戊酸酯(HV)的含量低于20%时,这类聚合物仍然表现为较脆和易断裂的行为。只有HV含量大于20%,PHBV才具有很好的韧性。但是,要获得高含量HV的PHBV在技术上还有一定的局限。

重复单元HB和HV的结构式如下:





加入常用的增塑剂起不到明显的改性作用，使得这种可生物降解高聚物在应用上受到了极大限制。人们利用成核剂来减小 PHB 的球晶尺寸，减少晶区内的应力，从而提高本体的韧性，这方面的结果还不能令人满意。

在美国专利 US Patent 4427614(1984)中, Holmes P. A. 和 Barham P. J. 等人提出“冷轧”(cold-rolling)的方法，控制了 PHB 球晶内的裂纹，使 PHB 的力学性能得到一定的改善。但是这种加工方法实施起来很困难，没能够被推广应用。

Buchanan C. M. 等人选择纤维素醋丁酯 (CAB) 和纤维素醋丙酯 (CAP) 与 PHB 和 PHBV 共混，得到了相容体系，组成在 50/50 左右的时候，断裂伸长率得到改善。(Buchanan C. M., Gedon S. C., White A. W., and Wood M. D. *Macromolecules* 1992, 25, 7373-7381.) 但是，CAB 和 CAP 两种酯类不容易得到，而且纤维素酯类加工困难，高温加工必然伴随着 PHB 和 PHBV 的严重降解。这些仍然制约着该技术的应用。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种聚(3-羟基丁酸酯)和聚(3-羟基丁酸酯-3-羟基戊酸酯)的增韧方法。本发明针对 PHB 和低 HV 含量的 PHBV 力学性能差的核心问题，提出了便于加工的增韧方法，使用广泛易得的原材料，制备出具有优良韧性的 PHB 或 PHBV 材料。

增韧剂的分子结构为 ArOH，其中 Ar 是芳香基团，并且酚羟基旁

不能有位阻作用很强的基团，以保持酚羟基的氢键活性。这类增韧剂通过分子上的活性酚羟基与 PHB 和 PHBV 分子上的羰基发生氢键缔合，从而起到了阻碍结晶的作用。这种缔合在升高温度时可以解离，在降温过程中还可以重新形成。当该类填充剂含有两个以上的活性酚单元时，这种作用更强，甚至形成交联网络。这样形成的交联网络在具有弹性体的韧性的同时，还是热可塑的。

通过加入适当量的该类增韧剂，抑制 PHB 和 PHBV 的结晶，可以使材料的断裂伸长率显著增加，达到原来的 40 倍以上；使材料的熔融温度下降达 30℃之多，进而使材料的热加工温度下降。成型加工温度的下降，有利于克服材料在高温加工过程中的热降解，并且节省能源。在此基础上，配合加入常用填料碳酸钙或滑石粉，可以增加制品的尺寸稳定性，提高材料强度，降低制品成本；加入增塑剂邻苯二甲酸二辛酯(DOP)、邻苯二甲酸二异辛酯(DIOP)、己二酸二辛酯(DOA)或邻苯二甲酸二癸酯(DDP)，可以进一步降低材料熔点，提高材料的柔性。

本发明提出在 PHB 或 PHBV 中填充含酚羟基类化合物的增韧办法，通过溶液共混和熔融共混得到具有良好韧性的 PHB 或 PHBV 改性材料。

本发明选择的原料为：第 1 组分：PHB 或 HV 单体摩尔含量低于 20%的 PHBV；第 2 组分：酚类为对叔丁基苯酚(TBP, HO-Ph-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)，双酚 A(BPA, HO-Ph-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ph-OH)，双酚 S(BPS, HO-Ph-S(O)<sub>2</sub>-Ph-OH) 或 2,4,6-三(2'-羟基-4'-丁氧基苯基)-1,3,5-三嗪(TTA)，二组分的重量比范围在 90-70：10-30，最理想的是在 80：20。

选加组分：增塑剂邻苯二甲酸二辛酯（DOP）、邻苯二甲酸二异辛酯（DIOP）、己二酸二辛酯（DOA）或邻苯二甲酸二癸酯（DDP），占 PHB 或 PHBV 重量的 0-30%；填料轻质碳酸钙或滑石粉，占 PHB 或 PHBV 重量的 0--30%。

溶液共混过程：把所有原料溶解在同一溶剂氯仿里，充分搅拌均匀，挥发成膜，再在烘箱内干燥以溶剂除尽为止。

熔融共混过程：原材料按比例预先在高速搅拌机里初混，然后在密炼机里混炼或经双螺杆挤出机混合挤出。

产物的力学性能表征：溶液共混成膜可以直接切取样条；熔融共混的材料需要经硫化机压片，再在室温下存放一周以上，使材料性能趋于稳定，再用标准切刀切成样条。所有样条在拉伸测试仪（Instron model 1211）上，室温下以 10mm/minute 的速度拉伸。

产物的热性能表征选用示差扫描量热仪（Perkin-Elmer DSC-7C），变温速度为 20℃/minute。所得材料的断裂伸长率可以提高到 200%以上，熔点可以降低多达 30℃。

#### 具体实施方式

实施例 1 HV 单体摩尔含量为 5%的 PHBV（PHBV5），在密炼机内 171℃左右混炼 6 分钟，转速为 25 转/分钟。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 1220MPa，屈服强度为 30.6MPa，抗拉强度为 25.0MPa，断裂伸长率为 4.5%。熔点为 174℃。

实施例 2 PHBV5 和双酚 A（BPA）按如下比例：90：10，先于高速搅拌机里初混，再在密炼机内 171℃左右混炼 6 分钟，转速为 25

转/分钟。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 865MPa，屈服强度为 32.5MPa，抗拉强度为 27.6MPa，断裂伸长率为 41%。熔点为 164℃。

实施例 3 PHBV5 和 BPA 按如下比例：80/20，先于高速搅拌机里初混，再在密炼机内 171℃左右混炼 6 分钟，转速为 25 转/分钟。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 751MPa，屈服强度为 22.3MPa，抗拉强度为 11.7MPa，断裂伸长率为 220%。熔点为 158℃。

实施例 4 PHBV5 和 BPA 按如下比例：70/30，先于高速搅拌机里初混，再在密炼机内 171℃左右混炼 6 分钟，转速为 25 转/分钟。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 313MPa，屈服强度为 14.5MPa，抗拉强度为 9.0MPa，断裂伸长率为 160%。熔点为 145℃。

对比实施例 1-4，可以看出向 PHBV5 中加入适量的 BPA，使得 PHBV5 的熔点明显降低，断裂伸长率增加很多，同时伴随有模量和强度的下降。

实施例 5 PHB 溶于氯仿，室温挥发成膜，烘箱内 55±5℃干燥除尽溶剂。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 1560MPa，屈服点不存在，抗拉强度为 36.1MPa，断裂伸长率为 1.5%。熔点为 179℃。

实施例 6 PHB、双酚 S (BPS) 按如下重量比：80/20，溶于氯仿，室温挥发成膜，烘箱内 55±5℃干燥除尽溶剂。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 1230MPa，屈服强度为 24.2MPa，抗拉强度为 19.5MPa，断裂伸长率为 65%。熔点为 160℃。

实施例 7 PHB、BPS 和己二酸二辛酯 (DOA) 按如下重量比：60/22/18，溶于氯仿，室温挥发成膜，烘箱内  $55 \pm 5^\circ\text{C}$  干燥除尽溶剂。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 1190MPa，屈服强度为 20.2MPa，抗拉强度为 17.3MPa，断裂伸长率为 98%。熔点为  $150^\circ\text{C}$ 。

对比实施例 5-7，可以看出向 PHB 中加入适量的 BPS，使得 PHB 的熔点降低，断裂伸长率增加，伴随有模量和强度的下降；进一步加入 DOA，材料性能的变化趋势与加入 BPS 相同，但变化幅度不是很大。

实施例 8 HV 单体摩尔含量为 12% 的 PHBV (PHBV12)，在密炼机内  $140^\circ\text{C}$  左右混炼 6 分钟，转速为 25 转/分钟。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 1370MPa，屈服强度为 29.5MPa，抗拉强度为 19.8MPa，断裂伸长率为 7.4%。熔点为  $143^\circ\text{C}$ 。

实施例 9 PHBV12、对叔丁基苯酚 (TBP) 按如下重量比：70/30，先于高速搅拌机里初混，再在密炼机内  $140^\circ\text{C}$  左右混炼 6 分钟，转速为 25 转/分钟。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 951MPa，屈服强度为 11.8MPa，抗拉强度为 12.1MPa，断裂伸长率为 85%。熔点为  $124^\circ\text{C}$ 。

实施例 10 PHBV12、TBP 和邻苯二甲酸二异辛酯 (DIOP) 按如下重量比：60/25/15，先于高速搅拌机里初混，再在密炼机内  $140^\circ\text{C}$  左右混炼 6 分钟，转速为 25 转/分钟。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 855MPa，屈服强度为 10.1MPa，抗拉强度为 10.9MPa，断裂伸长率为 105%。熔点为  $121^\circ\text{C}$ 。



对比实施例 8-10,可以看出向 PHBV12 中加入适量的 TBP 和 DIOP,材料性能的变化与实施例 5-7 中相似。

实施例 11 HV 单体摩尔含量为 8%的 PHBV (PHBV8) 在密炼机内 168℃左右混炼 6 分钟,转速为 25 转/分钟。所得材料,力学性能表征结果如下:杨氏模量为 1150MPa,屈服强度为 34.4MPa,抗拉强度为 27.6MPa,断裂伸长率为 6.5%。熔点为 171℃。

实施例 12 PHBV8、2,4,6-(2'-羟基-4'-丁氧基苯基)-1,3,5-三嗪 (TTA) 按如下重量比:80/20,先于高速搅拌机里初混,再在密炼机内 168℃左右混炼 6 分钟,转速为 25 转/分钟。所得材料,力学性能表征结果如下:杨氏模量为 826MPa,屈服强度为 23.5MPa,抗拉强度为 19.3MPa,断裂伸长率为 136%。熔点为 160℃。

实施例 13 PHBV8、TTA 和滑石粉 (约 1200 目) 按如下重量比:70/20/10,先于高速搅拌机里初混,再在密炼机内 168℃左右混炼 6 分钟,转速为 25 转/分钟。所得材料,力学性能表征结果如下:杨氏模量为 986MPa,屈服强度为 29.7MPa,抗拉强度为 21.5MPa,断裂伸长率为 85%。熔点为 161℃。

对比实施例 11-13,可以看出向 PHBV8 中加入适量的 TTA,使得 PHBV8 的熔点降低,断裂伸长率增加,伴随有模量和强度的下降;进一步加入滑石粉,材料性能的变化趋势与加入 TTA 相反,但变化幅度不是很大。

实施例 14 PHBV5、邻苯二甲酸二辛酯 (DOP) 按如下重量比:80/20,先在高速搅拌机里初混,然后在双螺杆挤出机 (长径比为 30)

上挤出，温度设置为：1段 100℃，2段 160℃，3段 170℃，4段 165℃，5段 160℃，6段 150℃。螺杆转速为 18 转/分钟。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 398MPa，屈服强度为 20.1MPa，抗拉强度为 18.2MPa，断裂伸长率为 21%。熔点为 165℃。

实施例 15 PHBV5、轻质碳酸钙(约 800 目)按如下重量比:80/20，先在高速搅拌机里初混，然后在双螺杆挤出机（长径比为 30）上挤出，温度设置为：1段 100℃，2段 160℃，3段 170℃，4段 165℃，5段 160℃，6段 150℃。螺杆转速为 18 转/分钟。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 1260MPa，屈服强度为 36.2MPa，抗拉强度为 34.9MPa，断裂伸长率为 6.8%。熔点为 172℃。

实施例 16 PHBV5、BPA、DOP 和轻质碳酸钙（约 800 目）按如下重量比：70/10/10/10，先在高速搅拌机里初混，然后在双螺杆挤出机（长径比为 30）上挤出，温度设置为：1段 100℃，2段 160℃，3段 170℃，4段 165℃，5段 160℃，6段 150℃。螺杆转速为 18 转/分钟。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 830MPa，屈服强度为 31.3MPa，抗拉强度为 28.9MPa，断裂伸长率为 143%。熔点为 162℃。

对比实施例 14-16，可以看出，向 PHBV5 加入 DOP，使材料断裂伸长率增加，但幅度不大；加入轻质碳酸钙，使材料强度增加。同时加入 BPA，DOP 和轻质碳酸钙，可以得到良好的综合性能。

实施例 17 PHBV8、BPA、邻苯二甲酸二癸酯（DDP）和轻质碳酸钙（约 800 目）按如下重量比：60/10/12/18，先在高速搅拌机里初

混，然后在双螺杆挤出机（长径比为 30）上挤出，温度设置为：1 段 100℃，2 段 160℃，3 段 165℃，4 段 160℃，5 段 155℃，6 段 140℃。螺杆转速为 18 转/分钟。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 710MPa，屈服强度为 29.5MPa，抗拉强度为 25.8MPa，断裂伸长率为 170%。熔点为 155℃。

实施例 18 HV 单体摩尔含量为 19%的 PHBV (PHBV19)、TBP、DOP 和轻质碳酸钙（约 800 目）按如下重量比：70/10/10/10，先在高速搅拌机里初混，然后在双螺杆挤出机（长径比为 30）上挤出，温度设置为：1 段 80℃，2 段 120℃，3 段 130℃，4 段 125℃，5 段 120℃，6 段 100℃。螺杆转速为 18 转/分钟。所得材料，力学性能表征结果如下：杨氏模量为 860MPa，屈服强度为 24.3MPa，抗拉强度为 24.9MPa，断裂伸长率为 268%。熔点为 117℃。