

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 67/04

C08L 69/00 B29C 47/38



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03121403.7

[43] 公开日 2003 年 9 月 10 日

[11] 公开号 CN 1441001A

[22] 申请日 2003.3.28 [21] 申请号 03121403.7

[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 李 静 刘景江

权利要求书 1 页 说明书 8 页

[54] 发明名称 聚 3 - 羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应共混物的制备方法

[57] 摘要

一种聚 3 - 羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应共混物的制备方法。反应共混物由聚碳酸丙撑酯、聚 3 - 羟基烷酸酯、滑石粉、氮化硼、四 [β - (3, 5 - 二叔丁基 - 4 - 羟基苯基) 丙酸] 季戊四醇 (抗氧化剂 ky - 7910)、酯交换反应催化剂辛酸亚锡组成。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反应挤出、造粒或在密炼机中反应熔融共混, 熔体物料的温度在 175 - 185℃ 之间, 所得到的聚 3 - 羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应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

1、一种聚 3-羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应共混物的制备方法，其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%以上的二氧化碳-环氧丙烷共聚物 70-30 份，滑石粉 5 份，氮化硼 1 份，四[β -(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇 0.5 份，酯交换反应催化剂辛酸亚锡 0.2-0.6 份，共混物的反应挤出造粒是在普通双螺杆挤出机中完成或在密炼机中制得。

2、如权利要求 1 所述的聚 3-羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应共混物的制备方法，其特征在于所用的二氧化碳-环氧丙烷共聚物其数均分子量 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 所述的聚 3-羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应共混物的制备方法，其特征在于所用的二氧化碳-环氧丙烷共聚物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 所述的聚 3-羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应共混物的制备方法，其特征在于所用的滑石粉粒度为 1250 目以上。

5、如权利要求 1 所述的聚 3-羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应共混物的制备方法，其特征在于所用的氮化硼粒度为 1000 目以上。

6、如权利要求 1 所述的聚 3-羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应共混物的制备方法，其特征在于熔体物料在螺杆挤出机中的温度为 175-185℃。

聚 3-羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应共混物的制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚 3-羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应共混物的制备方法。

背景技术

聚 3-羟基烷酸酯(PHA), 聚碳酸丙撑酯, 即二氧化碳-环氧丙烷共聚物(PPC)均是可完全生物降解的高分子材料。

在生物降解高分子材料中, PHA 是一个重要成员, 特别是 PHA 中的 3-羟基丁酸酯与 3-羟基戊酸酯共聚物(PHBV)尤为引人注目。因为 PHBV 具有较好的力学性能并可通过改变共聚物中的 HV 的含量而使产物的性能在很大范围内进行调节。

PHA 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。研究改善这些性能的方法和技术, 对于拓宽 PHA 的应用领域是十分必要的。

本发明共混物中另一个成分是二氧化碳-环氧丙烷共聚物(PPC)。它是用中国发明专利 1257885A 和稀土组合催化剂制备方法得到的, 其交替共聚率为 98%以上。它是一种合成高分子, 它的大分子主链是脂肪族聚碳酸酯, 在环境中很容易降解和水解, 最终成为二氧化碳和水。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。但是，PPC 玻璃化转变温度为 37℃。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，可作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，可将 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。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，又大大改善了力学性能，耐热氧老化性能也很优异。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。

中国专利 02104275.6，公开了题为“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”。该方法在共混物中 PHBV 作

为 PPC 的增强剂, PPC 作为 PHBV 的增韧剂。但是, PPC 和 PHBV 的相容性很差, 共混物的性能较差, 破坏常常发生于两相的界面处。在已有的技术中很难找到适合于 PPC 和 PHBV 的增容剂。因此。这些缺点很难得以克服。本发明正是为解决这一难题而在 PPC 和 PHBV 共混挤出过程中加入酯交换反应催化剂, 使得二者发生酯交换反应, 原位生成接枝共聚物, 进而坐落于两相的界面处, 成为原位反应增容剂, 从而使共混物的性能得到显著改善并可仍然保持共混物的可生物降解性。本发明所得到的聚 3-羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应共混物同非反应共混物相比, 性能得到显著提高。根据共混物的组成不同, 拉伸屈服强度从 32.8-20.3 MPa 提高到 33.0-22.5MPa, 拉伸模量从 957-606MPa 提高到 1230-780MPa, 断裂伸长率从 59-9%提高到 70-12%。

发明内容

本发明的目的是提供一种聚 3-羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应共混物的制备方法。

该方法选择的聚 3-羟基烷酸酯(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 目以上滑石粉和 1 wt % 的 1000 目以上氮化硼，三者的重量比为 100:5:1。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。本发明选择的二氧化碳-环氧丙烷共聚物(PPC)是一类高分子量物质，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，其在空气气氛中热分解温度为 200-220℃，以确保在 PHBV 的加工温度下 PPC 基本不降解、不分解。

本发明所选择的 PHBV 和 PPC 二者发生酯交换反应催化剂是辛酸亚锡，但是也可以采用其它类酯交换反应催化剂。

由于水会使酯交换反应催化剂失效，因此，所有的材料在使用前均要干燥除水。

本发明所制备的聚 3-羟基烷酸酯/聚碳酸丙撑酯反应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，酯交换反应催化剂辛酸亚锡 0.2-0.6 份，1250 目以上的滑石粉 5 份，1000 目以上的氮化硼 1 份，四[β -(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。共混物的反应挤出造粒是在普通双螺杆挤出机中或密炼机中完成，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。由于 PHBV 和 PPC

反应共混过程中生成的酯交换共聚物对二者有显著的增容作用，共混物的相容性得到显著改善。从而使反应共混物具有优异的力学性能、印刷性能、阻隔性能、加工性能、生物降解性能等多种性能的综合平衡。得到的共混物粒子可用于挤出板材，片材，制备薄膜以及注射成型制品等。

由本发明所提供的配方及加工成型技术制得的树脂经 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 33.0-22.5MPa,拉伸模量为 1230-780MPa，断裂伸长率为 70-12%。

具体实施方式

实施例 1:

取数均分子量为 40,000g/mole，分子量分布指数为 3.0 的 PPC70 份，PHBV30 份，1250 目以上的滑石粉 5 份，1000 目以上的氮化硼 1 份，四[β -(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，辛酸亚锡 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 22.5MPa，拉伸模量为 780MPa，断裂伸长率为 70%。

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 目以上的滑石粉 5 份，1000 目以上的氮化硼

1 份, 四[β -(3,5 一二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇(抗氧化剂 ky-7910)0.5 份, 辛酸亚锡 0.2 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 26.1MPa, 拉伸模量为 990MPa, 断裂伸长率为 40%。

实施例 3:

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 目以上的滑石粉 5 份, 1000 目以上的氮化硼 1 份, 四[β -(3,5 一二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇(抗氧化剂 ky-7910)0.5 份, 辛酸亚锡 0.6 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 33.0MPa, 拉伸模量为 1230MPa, 断裂伸长率为 12%。

实施例 4:

取数均分子量为 40,000g/mole, 分子量分布指数为 3.0 的 PPC30 份, PHBV70 份, 1250 目以上的滑石粉 5 份, 1000 目以上的氮化硼 1 份, 四[β -(3,5 一二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇(抗氧化剂 ky-7910)0.5 份, 辛酸亚锡 0.4 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 24.1MPa, 拉伸模量为 960MPa, 断裂伸长率为 30%。

实施例 5:

取数均分子量为 92,000g/mole, 分子量分布指数为 3.8 的 PPC30 份, PHBV70 份, 1250 目以上的滑石粉 5 份, 1000 目以上的氮化硼 1 份, 四[β -(3,5 一二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇(抗氧化剂 ky-7910)0.5 份, 辛酸亚锡 0.5 份。其中 PHBV 中 HV 的含量为 6.6wt%。上述物质在密炼机中混合均匀, 经热压成型, 得到片材的拉伸屈服强度为 28.6MPa, 拉伸模量为 1020MPa, 断裂伸长率为 20%。

实施例 6:

取数均分子量为 60,000g/mole, 分子量分布指数为 4.5 的 PPC50 份, PHBV50 份, 1250 目以上的滑石粉 5 份, 1000 目以上的氮化硼 1 份, 四[β -(3,5 一二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇(抗氧化剂 ky-7910)0.5 份, 辛酸亚锡 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 28.1MPa, 拉伸模量为 990MPa, 断裂伸长率为 18%。

实施例 7:

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 目以上的滑石粉 5 份, 1000 目以上的氮化硼 1 份, 四[β -(3,5 一二叔丁基-4-羟基苯基)丙酸]季戊四醇(抗氧化剂 ky-7910)0.5 份, 辛酸亚锡 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 23.6MPa, 拉伸模量为 890MPa, 断裂伸长率为 40%。

实施例 8:

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 目以上的滑石粉 5 份, 1000 目以上的氮化硼 1 份, 四[β -(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, 辛酸亚锡 0.5 份。其中 PHBV 中 HV 的含量为 6.6wt%。上述物质在密炼机中混合均匀, 经热压成型, 得到片材的拉伸屈服强度为 26.4MPa, 拉伸模量为 910MPa, 断裂伸长率为 34%。