

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 67/04

C08K 5/42 C08K 5/25

C08J 9/04



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310115827.9

[43] 公开日 2004 年 11 月 10 日

[11] 公开号 CN 1544526A

[22] 申请日 2003.11.27

[21] 申请号 200310115827.9

[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 5625 号

[72] 发明人 韩常玉 徐俊 陈学思 庄宇钢
董丽松

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称 可生物降解的聚 ϵ -己内酯泡沫塑料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种可生物降解的聚 ϵ -己内酯泡沫塑料，它具有优异的物理性能，在使用后可完全生物降解；本发明还涉及这样一种可生物降解的聚 ϵ -己内酯泡沫塑料的制备方法。聚 ϵ -己内酯与发泡剂及其它助剂混合并成型为板材以后，经辐照后聚己内酯发生交联反应，辐照剂量为 150 - 400K Gy，使其在受热发泡过程中粘度下降减缓，从而可以在比较广的温度范围内发泡，制得发泡倍率较高的泡沫塑料。

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

1. 一种可生物降解的聚 ϵ -己内酯泡沫塑料, 按重量百分数计, 由 75—98% 的聚己内酯、1—20% 的发泡剂以及 1—5% 的成核剂组成, 其中:

聚己内酯熔点为 55—65°C;

发泡剂为: 偶氮二甲酰胺、偶氮二甲酸二异丙酯、二偶氮苯胺、N,N-二亚硝基五次甲基四胺、N,N-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯、苯磺酰肼、4,4'-氧代双苯磺酰肼、3,3'-二磺酰肼二苯砒、1,3'-苯二磺酰肼、重氮胺基苯、草酸尿、硝基尿、碳酸钠和柠檬酸的混合物或碳酸钙和柠檬酸的混合物;

成核剂为: 氧化锌、氧化钙、二氧化硅、氧化铝、滑石粉或碳酸钙。

2. 一种制备权利要求 1 所述聚己内酯泡沫塑料的方法, 将原材料按比例混合均匀, 在密炼机或是开炼机中于 80—120°C 混炼, 在热压机上 100°C—130°C 模压成形, 电离辐照后于 120—200°C 进行发泡 3—5 分钟。

3. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 所述电离辐射源为 ^{60}Co 源或电子加速器, 辐照剂量为 150—400KGy。

4. 如权利要求 2 所述的方法, 其特征在于, 发泡是在油浴、平板硫化机或烘箱中进行。

可生物降解的聚 ϵ -己内酯泡沫塑料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种可生物降解的聚 ϵ -己内酯泡沫塑料，它具有优异的物理性能和可生物降解性；本发明还涉及一种辐照交联技术制备聚 ϵ -己内酯泡沫塑料的方法，属于聚合物加工领域。

背景技术

泡沫塑料是一种以塑料为基本组分，含有大量气泡的材料。因此，泡沫塑料也可以说是以气体为填料的复合塑料。它具有质轻、省料、热导率低、隔热性能好、能吸收冲击载荷、具有优良的缓冲性能、隔音性能好、比强度高等可贵的性能。泡沫塑料的用途十分广泛，产量在塑料总产量中所占的比例不断增长。泡沫塑料占有非常大的体积，消费后的废弃物处理倍受人们的关注。通常对废弃物的处理办法主要是土埋和焚烧。土埋浪费大量的土地，一些人口密度高的国家难以承受；焚烧则会产生大量的二氧化碳及氮、硫、磷、卤素等有害的化合物，助长了温室效应及酸雨的形成。泡沫塑料的回收利用，从理论上讲，既可以解决环境污染又可以解决资源短缺的问题，但在实施过程中，往往受到高分子材料本身性质、技术及成本的限制。为了从材料本身特性上解决上述问题，研究开发可生物降解的新材料受到世界范围的学术界和工业界的关注。

聚 ϵ -己内酯是由 ϵ -己内酯单体经配位聚合或阳离子开环聚合而成，在泥土中会缓慢降解，12个月会失去95%，但在空气中存放1年观察不到

降解，制成泡沫塑料后用途十分广泛。可作包装及缓冲材料。迄今为止，国内外文献及专利未见有关聚 ϵ -己内酯泡沫塑料的报道。

发明内容

本发明的目的是提供一种可生物降解的聚 ϵ -己内酯泡沫塑料，它具有优异的物理性能和可生物降解性。

本发明的另一个目的是提供一种辐照交联技术制备聚 ϵ -己内酯泡沫塑料的方法。其特点是在常温下对聚 ϵ -己内酯进行辐照交联，制得发泡倍率较高的泡沫塑料。

本发明在加工过程中加入聚 ϵ -己内酯，加入的重量百分数为 98—75%，电离辐射源为 ^{60}Co 源或电子加速器。辐照剂量为 150—400KGy。发泡剂为偶氮二甲酰胺 (AC)、偶氮二甲酸二异丙酯 (DIPA)、二偶氮苯胺 (DAB)、N,N-二亚硝基五次甲基四胺、N,N-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯、苯磺酰肼 (BSH)、4,4'-氧代双苯磺酰肼 (OBSH)、3,3'-二磺酰肼二苯砜、1,3'-苯二磺酰肼、重氮胺基苯、草酸尿、硝基尿、碳酸钠和柠檬酸的混合物或碳酸钙和柠檬酸的混合物，加入的重量百分数为 1—20%。成核剂为氧化锌、氧化钙、二氧化硅、氧化铝、滑石粉或碳酸钙，加入的重量百分数为 1—5%。

熔融共混过程：将原材料按比例预先在一个自制的塑料容器中混合均匀后，然后在密炼机或是开炼机里 80-120℃混炼。

将所得的预混物在热压机上 100-130℃模压成形后，经辐照后在油浴中或是在烘箱中 120℃-200℃进行自由发泡 3—5 分钟。

具体实施方式

以下将通过表示本发明的实例来进一步详细的说明本发明。在实例中，除非另外指明分数和百分比均以重量计，具体数据见表1。但是本发明并不局限于这些例子。

实施例1：将聚 ϵ -己内酯 49g、偶氮二甲酰胺 0.5g、氧化锌 0.5 g，采用密炼机进行密炼，密炼温度为 80℃，然后采用平板硫化机压缩模塑成型为板材，模塑温度为 130℃。采用 JJ-2 型电子静电加速器，在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照，辐照剂量为 200KGy。在油浴中发泡，发泡温度为 200℃，发泡时间为 4 分钟。

实施例2：将聚 ϵ -己内酯 44g、偶氮二甲酸二异丙酯 5g、氧化锌 1.0 g，采用密炼机进行密炼，密炼温度为 120℃，然后模塑成型为板材，模塑温度为 130℃。采用 ^{60}Co 源，在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照，辐照剂量为 250KGy。在油浴中发泡，发泡温度为 190℃，发泡时间为 4 分钟。

实施例3：将聚 ϵ -己内酯 46.5g、二偶氮苯胺 3g、氧化钙 0.5 g，采用双辊开炼机进行塑炼，塑炼温度为 90℃，然后模塑成型为板材，模塑温度为 100℃。采用 ^{60}Co 源，在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照，辐照剂量为 250KGy。在油浴中发泡，发泡温度为 120℃，发泡时间为 5 分钟。

实施例4：将聚 ϵ -己内酯 44.5g、N,N-二亚硝基五次甲基四胺 5g、二氧化硅 0.5g，采用双辊开炼机进行塑炼，塑炼温度为 100℃，然后模塑成型为板材，模塑温度为 120℃。采用 ^{60}Co 源，在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照，辐照剂量为 150KGy。在油浴中发泡，发泡温度为 170℃，

发泡时间为 5 分钟。

实施例 5: 将聚 ϵ -己内酯 44.5g、4,4'-氧代双苯磺酰肼 5g、二氧化硅 0.5g, 采用密炼机进行密炼, 密炼温度为 120℃, 然后采用模塑成型为板材, 模塑温度为 130℃。采用 ^{60}Co 源, 在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照, 辐照剂量为 300KGy。在油浴中发泡, 发泡温度为 150℃, 发泡时间为 4 分钟。

实施例 6: 将聚 ϵ -己内酯 44.5g、3,3'-二磺酰肼二苯砜 5g、二氧化硅 0.5g, 采用密炼机进行密炼, 密炼温度为 120℃, 然后模塑成型为板材, 模塑温度为 130℃。采用 ^{60}Co 源, 在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照, 辐照剂量为 200KGy。在油浴中发泡, 发泡温度为 150℃, 发泡时间为 4 分钟。

实施例 7 将聚 ϵ -己内酯 44.5g、苯磺酰肼 5g、二氧化硅 0.5g, 采用双辊开炼机进行塑炼, 塑炼温度为 90℃, 然后模塑成型为板材, 模塑温度为 100℃。采用 ^{60}Co 源, 在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照, 辐照剂量为 150KGy。在油浴中发泡, 发泡温度为 130℃, 发泡时间为 3 分钟。

实施例 8: 将聚 ϵ -己内酯 42.5g、1,3'-苯二磺酰肼 7g、碳酸钙 0.5g, 采用双辊开炼机进行塑炼, 塑炼温度为 90℃, 然后模塑成型为板材, 模塑温度为 100℃。采用 ^{60}Co 源, 在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照, 辐照剂量为 300KGy。在油浴中发泡, 发泡温度为 130℃, 发泡时间为 3 分钟。

实施例 9: 将聚 ϵ -己内酯 42.5g、重氮氨基苯 5g、二氧化硅 2.5g, 采用双辊开炼机进行塑炼, 塑炼温度为 90℃, 然后模塑成型为板材, 模塑

温度为 100℃。采用 ^{60}Co 源，在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照，辐照剂量为 400K Gy。在油浴中发泡，发泡温度为 130℃，发泡时间为 3 分钟。

实施例 10：将聚ε-己内酯 44.5g、草酸尿 5g、滑石粉 0.5g，采用双辊开炼机进行塑炼，塑炼温度为 100℃，然后模塑成型为板材，模塑温度为 120℃。采用 ^{60}Co 源，在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照，辐照剂量为 200K Gy。在烘箱中发泡，发泡温度为 150℃，发泡时间为 3 分钟。

实施例 11：将聚ε-己内酯 44.5g、硝基尿 5g、二氧化硅 0.5g，采用双辊开炼机进行塑炼，塑炼温度为 100℃，然后模塑成型为板材，模塑温度为 120℃。采用 ^{60}Co 源，在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照，辐照剂量为 200K Gy。在烘箱中发泡，发泡温度为 150℃，发泡时间为 3 分钟。

实施例 12：将聚ε-己内酯 37.5g、碳酸钠和柠檬酸的混合物 10g、二氧化硅 2.5g，采用双辊开炼机进行塑炼，塑炼温度为 85℃，然后模塑成型为板材，模塑温度为 100℃。采用 ^{60}Co 源，在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照，辐照剂量为 200K Gy。在烘箱中发泡，发泡温度为 120℃，发泡时间为 5 分钟。

实施例 13：将聚ε-己内酯 39.5g、碳酸钙和柠檬酸的混合物 10g、氧化铝 0.5g，采用双辊开炼机进行塑炼，塑炼温度为 85℃，然后模塑成型为板材，模塑温度为 100℃。采用 ^{60}Co 源，在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照，辐照剂量为 200K Gy。在烘箱中发泡，发泡温度为 120℃，发泡时间为 5 分钟。

实施例 14：将聚ε-己内酯 45.5g、N,N-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯 4g、

二氧化硅 0.5g, 采用双辊开炼机进行塑炼, 塑炼温度为 85℃, 然后模塑成型为板材, 模塑温度为 100℃。采用 ^{60}Co 源, 在室温下空气中对聚己内酯板材进行辐照, 辐照剂量为 150KGy。在烘箱中发泡, 发泡温度为 120℃, 发泡时间为 3 分钟。

表 1 辐射交联聚ε-己内酯泡沫塑料的性能

实施例 (KGy)	辐照剂量 (Kg/m ³)	表观密度 (Mpa)	拉伸强度 (%)	断裂身长率
1	200	300	1.94	80
2	250	84	1.21	25
3	250	103	1.54	44
4	150	79	1.00	23
5	300	93	1.33	23
6	200	97	1.54	26
7	150	90	1.43	25
8	300	95	1.60	30
9	400	100	1.53	39
10	200	110	1.60	43
11	200	115	1.70	50
12	200	200	2.57	70
13	200	211	2.75	74
14	150	97	1.23	25