

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

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



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011120.8

C08L 67/04

C08K 5/23

C08K 5/435

C08J 9/04

B29C 51/02

[43] 公开日 2005 年 5 月 25 日

[11] 公开号 CN 1618875A

[22] 申请日 2004. 10. 9

[21] 申请号 200410011120.8

[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 孙琦 徐俊

董丽松

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 过氧化物交联聚  $\epsilon$ -己内酯泡沫塑料及其制备方法

[57] 摘要

一种可生物降解的聚  $\epsilon$ -己内酯(PCL)泡沫塑料,按重量计,由聚  $\epsilon$ -己内酯 100 份、过氧化物 0.5~2 份、发泡剂 2~20 份、助发泡剂 1~10 份、成核剂 1~5 份组成;其制备方法是在 80~120℃熔融塑炼,时间 5~20 分钟。对所得混合料于 100~130℃模压成板材;于 130~180℃交联,时间 3~15 分钟;150~210℃进行发泡,时间 1~20 分钟。本发明提供的可生物降解的 PCL 泡沫塑料具有优异的物理性能和可生物降解性。

ISSN 1008-4274

1. 一种可生物降解的聚 $\epsilon$ -己内酯泡沫塑料,按重量计,由聚 $\epsilon$ -己内酯 100 份、过氧化物 0.5~2 份、发泡剂 2~20 份、助发泡剂 1~10 份、成核剂 1~5 份组成;其中:

过氧化物为过氧化苯甲酰、二枯基过氧化物、叔丁基枯基过氧化物或 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷;

发泡剂为偶氮二甲酰胺、偶氮二甲酸二异丙酯、N,N-二亚硝基五次甲基四胺和 4,4'-氧代双苯磺酰肼的至少一种。

助发泡剂为氧化锌、硬脂酸锌、硬脂酸和硬脂酸铅的至少一种;

成核剂为氧化钙、二氧化硅、滑石粉和碳酸钙的至少一种。

2. 一种制备如权利要求 1 所述泡沫塑料的方法,主要步骤为:

a)按重量计,将聚 $\epsilon$ -己内酯 100 份、过氧化物 0.5~2 份、发泡剂 2~20 份、助发泡剂 1~10 份、成核剂 1~5 份熔融塑炼,塑炼温度为 80~120℃,时间 5~20 分钟,于 100~130℃压成板材;

b) 于 130~180℃,对步骤 a 的板材进行交联,交联时间为 3~15 分钟;

c) 于 150~210℃,对步骤 b 的产物进行发泡,时间为 1~20 分钟。

3. 权利要求 2 的制备方法,其特征在于,步骤 a 中熔融塑炼采用双辊开炼机或密炼机进行。

4. 权利要求 2 的制备方法,其特征在于,步骤 a 中压成板材采用热压机模压成型。

5. 权利要求 2 的制备方法,其特征在于,步骤 b 中交联采用热压机进行。

6. 权利要求 2 的制备方法,其特征在于,步骤 c 中发泡采用油浴或是热压机进行。

## 过氧化物交联聚 $\epsilon$ -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 $\epsilon$ -己内酯(PCL)泡沫塑料,它具有优异的物理性能和可生物降解性;本发明还涉及一种过氧化物交联技术制备 PCL 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,也可以说是以气体为填料的复合材料。因此,它比纯塑料轻,可达几倍、十几倍,甚至几十倍。泡沫塑料的特点之一是在受到冲击载荷时,泡孔中的气体通过滞流和压缩,使外来作用的能量被消耗、散逸,泡体以较小的负加速度,逐步终止冲击载荷。因此,泡沫塑料具有优良的缓冲能力。此外,泡沫塑料通过吸收声波的能量及消除共振使其具有良好的隔音能力。泡沫塑料中气体的导热系数很小,它又具有良好的隔热和保温能力。可见,利用这些特性,泡沫塑料具有十分广泛的用途。

通常,泡沫塑料是由聚苯乙烯、聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯、聚氨酯、酚醛树脂和脲甲醛树脂等制得。但是,这些泡沫塑料都是非生物降解的,消费后处理不当将引发环境问题。最典型的例子是聚苯乙烯泡沫塑料制品消费后造成的白色污染。因此,研究开发可生物降解的泡沫塑料,替代非生物降解的泡沫塑料,消除白色污染,受到世界范围的学术界和工业界的关注。在以前的工作中,我们成功的采用扩链的方法和过氧化物交联的方法制备了可生物降解的聚乳酸(PLA)泡沫塑料(中国发明专利 200310110047.5,中国发明专利 200310115826.4)。得到的泡沫塑料的密度分别为  $0.51\text{g/cm}^3$  左右和  $0.30\text{g/cm}^3$  左右。PCL 类同与 PLA,具有良好的生物相容性和生物降

解性，将其制成泡沫塑料后用途会十分广泛。在我们以前的工作中采用辐射交联的方法成功的制备了 PCL 泡沫塑料(中国发明专利 200310115827.9)。其密度最小可达  $79\text{Kg/m}^3$ ，但是其力学性能下降的幅度较大。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种可生物降解的聚 $\epsilon$ -己内酯(PCL)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过氧化物交联技术制备 PCL 泡沫塑料的方法。其特点是用过氧化物对 PCL 进行交联，制得的泡沫塑料具有较高的发泡倍率，且具有较好的力学性能。

本发明的目的是采用以下技术措施实现，其中所述原料份数除特殊说明外，均为重量。

本发明提供的可生物降解的聚 $\epsilon$ -己内酯(PCL)泡沫塑料，由 PCL100 份、过氧化物 0.5~2 份、发泡剂 2~20 份、助发泡剂 1~10 份、成核剂 1~5 份组成。

本发明提供的制备上述泡沫塑料的方法是：

### 1). PCL 板材的制备

按上述比例，在双辊开炼机或密炼机进行熔融塑炼，塑炼温度为  $80\sim 120^\circ\text{C}$ ，时间为 5~20 分钟，对所得混合料采用热压机模压成板材，模压温度为  $100\sim 130^\circ\text{C}$ 。

### 2). PCL 板材的交联

空气中，过氧化物活化温度下，使 PCL 板材进行交联，交联温度为  $130\sim 180^\circ\text{C}$ ，交联时间为 3~15 分钟。

### 3). 交联 PCL 板材的发泡

在油浴或是热压机上进行发泡，温度为  $150\sim 210^\circ\text{C}$ ，时间为 1~20 分钟。

本发明采用的过氧化物为过氧化苯甲酰(BPO)、二枯基过氧化物(DCP)、叔丁基枯基过氧化物或 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷。

本发明采用的发泡剂为偶氮二甲酰胺(AC)、偶氮二甲酸二异丙酯(DIPA)、N,N-二亚硝基五次甲基四胺和 4,4'-氧代双苯磺酰肼(OBSH)至少一种。

本发明采用的助发泡剂为氧化锌、硬脂酸锌、硬脂酸和硬脂酸铅至少一种。

本发明采用的成核剂为氧化钙、二氧化硅、滑石粉和碳酸钙至少一种。

### 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。但是，本发明并不局限于这些例子。

实施例 1. 将 PCL100g、过氧化苯甲酰 0.5g、偶氮二甲酰胺 2g、氧化锌 1g 和氧化钙 1g 在双辊开炼机熔融塑炼，塑炼温度为 80℃，时间 5 分钟。然后在热压机模压成型为板材，模压温度为 100℃。在热压机上 130℃下进行交联 3 分钟。在热压机上 210℃发泡，发泡时间为 1 分钟。

实施例 2. 将 PCL100g、二枯基过氧化物 1.0g、偶氮二甲酸二异丙酯 15g、硬脂酸锌 5g 和二氧化硅 5g 在双辊开炼机熔融塑炼，塑炼温度为 120℃，时间 10 分钟。然后在热压机模压成型为板材，模压温度为 130℃，在热压机上 180℃下进行交联 15 分钟。在热压机上 210℃发泡，发泡时间为 2 分钟。

实施例 3. 将 PCL100g、叔丁基枯基过氧化物 2g、N,N-二亚硝基五次甲基四胺 10g、硬脂酸铅 10g 和滑石粉 2g 在密炼机进行熔融混炼，塑炼温度为 100℃，时间 20 分钟。然后在热压机模压成型为板材，模压温度为 120℃，在热压机上 180℃下进行交联 5 分钟。在热压机上 200℃下发泡，发泡时间为 10 分钟。

实施例 4. 将 PCL100g、过氧化苯甲酰 2g、4,4'-氧代双苯磺酰肼 20g、硬脂酸 10g 和碳酸钙 3g 在密炼机进行熔融混炼，塑炼温度为 80℃，时间 15 分钟。然后在热压机模压成型为板材，模温压力为 90℃，在热压机上 130℃下进行交联 4 分钟。在热压机上 150℃下发泡，发

泡时间为 20 分钟。

实施例 5. 将 PCL100g、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷 1.5g、偶氮二甲酰胺 5g、偶氮二甲酸二异丙酯 10g、氧化锌 1g、硬脂酸铅 2g 和二氧化硅 3g 在密炼机进行熔融混炼, 塑炼温度为 90℃, 时间 10 分钟。然后在热压机模压成型为板材, 模压温度为 120℃, 在热压机上 150℃ 下进行交联 8 分钟。在热压机上 190℃ 下发泡, 发泡时间为 15 分钟。

由本发明制备的泡沫塑料表面光滑, 色泽洁白, 泡孔均匀且为闭孔结构, 具有良好的综合性能(见表 1)。

表 1 过氧化物交联 PCL 泡沫塑料的性能

实施例	表观密度 (Kg/m <sup>3</sup> )	发泡倍率	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
1	500	2.4	2.61	550
2	25	48	0.58	90
3	80	15	1.20	200
4	60	20	0.88	174
5	45	27	0.75	120