

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08L 67/04

C08K 5/23

C08J 9/00



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016718.0

[43] 公开日 2005 年 10 月 26 日

[11] 公开号 CN 1687231A

[22] 申请日 2005. 4. 18

[21] 申请号 200510016718.0

[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 孙琦 韩常玉 徐俊 庄宇钢
董丽松

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 聚 ϵ -己内酯/无机填料复合泡沫材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种可生物降解的聚 ϵ -己内酯/无机填料复合泡沫材料，它具有优异的物理性能，在使用后可完全生物降解；本发明还涉及一种可生物降解的聚 ϵ -己内酯/无机填料复合泡沫材料的制备方法。聚 ϵ -己内酯与无机填料、发泡剂及其它助剂混合并成型，经辐照后，聚 ϵ -己内酯发生交联反应，辐照剂量为 20 ~ 150K 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材料。

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/无机填料复合泡沫材料, 其组分及重量配比为: 聚 ϵ -己内酯为 100 份、无机填料 20~100 份、发泡剂 2~20 份、助发泡剂 1~10 份;

其中使用的无机填料为二氧化硅、滑石粉、碳酸钙或蒙脱土; 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; 助发泡剂为氧化锌、硬脂酸锌、硬脂酸和硬脂酸铅至少一种。

2. 按照权利要求 1 所述的可生物降解的聚 ϵ -己内酯/无机填料复合泡沫材料的制备方法, 其特征在于:

原材料按照权利要求 1 中的配比, 在双辊开炼机或密炼机进行熔融塑炼, 温度为 80~120 $^{\circ}$ C, 时间为 5~20 分钟。对所得混合料采用热压机模压成型, 模压温度为 100~130 $^{\circ}$ C;

在空气中, 电离辐射对聚 ϵ -己内酯型材进行辐射交联, 辐照剂量为 20~150Kgy;

在油浴或是热压机上进行发泡, 温度为 150~210 $^{\circ}$ C, 时间为 3~20 分钟。

聚 ϵ -己内酯/无机填料复合泡沫材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种可生物降解的聚 ϵ -己内酯/无机填料复合泡沫材料；本发明还涉及一种辐照交联技术制备聚 ϵ -己内酯/无机填料复合泡沫材料的方法，属于聚合物加工领域。

背景技术

泡沫材料是一种以塑料为基本组分，含有大量气泡的材料。因此，泡沫材料也可以说是以气体为填料的复合材料。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、隔音性能好等可贵的性能。泡沫材料的用途很广，发展极快，特别是在一些工业发达的国家，泡沫材料工业已成为一个重要的化学工业部门。

但是通用的泡沫材料也有其缺点，如不可降解，对其废弃物的处理一般采用土埋和焚烧的方法，土埋浪费大量的土地，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。这样就不可避免地对环境造成了污染，而且也在无形中加大了处理的成本。而泡沫材料的回收利用受到高分子材料本身性质、技术及成本的限制，很难得以实现。因此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型泡沫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，制成泡沫材料后用途十分广泛，可作包装材料，发泡板，管，异型材等。在我们以前的工作中，使用化学发泡剂辐射交联技术成功的制备了聚 ϵ -己内酯泡沫材料（中国专利200310115827.9）。但是由于聚 ϵ -己内酯树脂的成本较高，因而其昂贵的价格制约了它的使用。

发明内容

为了降低成本从而实现产业化生产，采用添加大量的无机填料，可以降低成本，同时大量的无机填料粒子又可以起到成核剂的作用，进而制备

泡孔均匀细密且具有优异性能的复合泡沫材料。本发明的目的之一是提供一种可生物降解的聚 ϵ -己内酯/无机填料复合泡沫材料，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 -己内酯泡沫材料的方法。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材料。

本发明的材料和制造方法具有显著的经济效益，易于产业化。本发明的材料可以制成板、管及异型材而获得广泛应用，还会减少环境污染。

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 ϵ -己内酯/无机填料复合泡沫材料，由聚 ϵ -己内酯 100 份、无机填料 20~100 份、发泡剂 2~20 份、助发泡剂 1~10 份组成。

本发明提供的制备上述泡沫材料的方法是：

1. 原材料按上述配比，在双辊开炼机或密炼机进行熔融塑炼，温度为 80~120℃，时间为 5~20 分钟。对所得混合料采用热压机模压成型，模压温度为 100~130℃；

2. 在空气中，电离辐射对聚 ϵ -己内酯型材进行辐射交联，辐照剂量为 20~150Kgy；

3. 在油浴或是热压机上进行发泡，温度为 150~210℃，时间为 3~20 分钟。

采用的无机填料为二氧化硅、滑石粉、碳酸钙或蒙脱土；

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；

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；

采用的交联方式为辐射交联，电离辐射源为 ^{60}Co 源或电子加速器。

具体实施方式

以下将通过实例来进一步详细的说明本发明。

实施例 1：将聚 ϵ -己内酯 100g、偶氮二甲酰胺 2g、碳酸钙 20g，采用

密炼机进行密炼，密炼温度为 120℃，然后采用平板硫化机模塑成型，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ε-己内酯型材进行辐照，辐照剂量为 20KGy。在热压机中发泡，发泡温度为 210℃。

实施例 2：将聚ε-己内酯 100g、偶氮二甲酸二异丙酯 5g、滑石粉 40g，采用双辊开炼机进行塑炼，塑炼温度为 80℃，然后模塑成型，模塑温度为 100℃。采用 ⁶⁰Co 源，在室温下空气中对聚ε-己内酯型材进行辐照，辐照剂量为 150KGy。在油浴中发泡，发泡温度为 190℃。

实施例 3：将聚ε-己内酯 100g、N,N-二亚硝基五次甲基四胺 10g、二氧化硅 50g，采用双辊开炼机进行塑炼，塑炼温度为 100℃，然后模塑成型，模塑温度为 120℃。采用 ⁶⁰Co 源，在室温下空气中对聚ε-己内酯型材进行辐照，辐照剂量为 80KGy。在油浴中发泡，发泡温度为 170℃。

实施例 4：将聚ε-己内酯 100g、4,4'-氧代双苯磺酰肼 15g、蒙脱土 60g，采用密炼机进行密炼，密炼温度为 90℃，然后模塑成型，模塑温度为 100℃。采用 ⁶⁰Co 源，在室温下空气中对聚ε-己内酯型材进行辐照，辐照剂量为 90KGy。在热压机中发泡，发泡温度为 150℃。

实施例 5：将聚ε-己内酯 100g、4,4'-氧代双苯磺酰肼 20g、碳酸钙 100g，采用密炼机进行密炼，密炼温度为 80℃，然后模塑成型，模塑温度为 100℃。采用 JJ-2 型电子静电加速器，在室温下空气中对聚ε-己内酯型材进行辐照，辐照剂量为 150KGy。在油浴中发泡，发泡温度为 150℃。

实施例 6：将聚ε-己内酯 100g、偶氮二甲酰胺 5g、滑石粉 23g、氧化锌 5g、硬脂酸锌 5g，采用密炼机进行密炼，密炼温度为 100℃，然后模塑成型，模塑温度为 130℃。采用 ⁶⁰Co 源，在室温下空气中对聚ε-己内酯型材进行辐照，辐照剂量为 100KGy。在油浴中发泡，发泡温度为 170℃。

实施例 7：将聚ε-己内酯 100g、偶氮二甲酰胺 10g、碳酸钙 20g、硬脂酸 5g，采用密炼机进行密炼，密炼温度为 110℃，然后模塑成型，模塑温度为 120℃。采用 ⁶⁰Co 源，在室温下空气中对聚ε-己内酯型材进行辐照，辐照剂量为 50KGy。在油浴中发泡，发泡温度为 180℃。

实施例 8：将聚ε-己内酯 100g、偶氮二甲酰胺 7g、碳酸钙 50g、硬脂

酸铅 6g, 采用双辊开炼机进行塑炼, 塑炼温度为 90℃, 然后模塑成型, 模塑温度为 110℃。采用 ^{60}Co 源, 在室温下空气中对聚 ϵ -己内酯型材进行辐照, 辐照剂量为 100KGy。在热压机中发泡, 发泡温度为 190℃。

以上实施例获得的聚 ϵ -己内酯/无机填料复合泡沫材料的性能见下面的表 1:

表 1 聚 ϵ -己内酯/无机填料复合泡沫材料的性能

实 施 例	辐 照 剂 (KGy)	表观密度 度(Kg/m ³)	拉 伸 强 (MPa)	断 裂 伸 长 率 (%)
1	20	247	1.24	76
2	150	84	1.12	35
3	80	92	0.96	42
4	90	102	1.30	32
5	150	281	1.55	24
6	100	87	1.04	56
7	50	90	1.03	62
8	100	95	1.10	40