

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510017296.9

[51] Int. Cl.
C08L 67/04 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
C08K 5/523 (2006.01)

[43] 公开日 2006年5月24日

[11] 公开号 CN 1775853A

[22] 申请日 2005.11.21

[21] 申请号 200510017296.9

[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 邓鹏飏 孙家珍 何爱丽 王献红
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 7 页

[54] 发明名称

脂肪族聚酯低温热收缩管材组合物及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种脂肪族聚酯低温热收缩材料组合物及制备方法。该热收缩材料的原料组成重量比如下：脂肪族聚酯材料：100；抗氧剂：0.5-1.5；热稳定剂：0.5-3；乙烯基多官能团单体：1-10。制备方法是：将配比量的原料通过双螺杆挤出机熔融共混造粒，母料干燥后再通过单螺杆挤出机制备管材，然后用 Co-60 源或电子加速器将其辐照交联，交联后的管材在 50-90℃ 热水浴中加热，通过正压扩管机制备出在 30-60℃ 之间可径向收缩 0.5-1.5 倍，轴向收缩 1-3 倍的脂肪族聚酯热收缩管材。本发明的热收缩材料的热收缩温度远低于一般热收缩材料的收缩温度，它不但可以用于替代一般的热收缩管材，而且可用于人体组织工程再造术，并在使用后可生物降解。

1.一种脂肪族聚酯低温热收缩管材组合物,其特征在于,其原料组成重量比如下:脂肪族聚酯材料:100 抗氧剂:0.5-1.5;热稳定剂:0.5-3;乙烯基多官能团单体:1-10。

2.如权利要求1所述的脂肪族聚酯低温热收缩管材组合物,其特征在于,所述的脂肪族聚酯材料是聚乳酸、聚丙烯碳酸酯或两者的混合物,且两者的共混重量比(聚乳酸:聚丙烯碳酸酯)在10:90—90:10之间。

3.如权利要求1或2所述的脂肪族聚酯低温热收缩管材组合物,其特征在于所述的抗氧剂是3,5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯或 β -(4-羟基-3,5-二叔丁基苯基)丙酸正十八酯。

4.如1、2或3任意一个权利要求所述的脂肪族聚酯低温热收缩管材组合物,其特征在于所述的热稳定剂是环氧大豆油。

5.如1、2、3或4任意一个权利要求所述的脂肪族聚酯低温热收缩管材组合物,其特征在于所述的乙烯基多官能团单体是三烯丙基异氰尿酸酯(TAIC)。

6.如权利要求1所述的脂肪族聚酯低温热收缩管材组合物的制备方法,其特征在于按下述步骤和条件进行:将按比例称量好的各种原料放入高速搅拌机中混合,混合好的物料用同向双螺杆挤出机熔融挤出造粒,造好的母料于真空烘箱中烘干,然后用单螺杆挤出机挤出管材,挤好的管材送入Co—60源或电子加速器中辐照1—10Mrad,随后用正压扩管机扩管制得热收缩管材。

7.如权利要求6所述的脂肪族聚酯低温热收缩管材组合物的制备方法,其特征在于按下述步骤和条件进行:将按比例称量好的各种原料放入高速搅拌机中混合5分钟,混合好的物料用具有8区加热长径比为36:1的同向双螺杆挤出机中熔融挤出造粒,造好的母料于真空烘箱中烘干48小时,然后用 Φ 25单螺杆挤出机挤出管材,挤好的管材送入Co—60源或电子加速器中辐照1—10Mrad,随后用正压扩管机扩管制得热收缩管材;所述的母料及管材的热加工区间在50--190℃之间。

脂肪族聚酯低温热收缩管材组合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及到脂肪族聚酯低温热收缩管材组合物及其制备方法：

背景技术

热收缩材料又被称为形状记忆材料，目前被广泛应用于电子、化工、汽车等各领域，目前制备热收缩材料的基材主要是石油基树脂如聚乙烯、乙烯—醋酸乙烯酯共聚物等，制造热收缩材料的主要方法就是通过常温辐照交联产生分子间交联键，再经过高温扩张后，被迅速冷却定型，此过程中交联键被拉伸并被冷却定型。当这类材料再被加热时，拉伸过的交联键会恢复到拉伸前状态，这就产生了形状记忆效应，这种材料就被称为热缩材料。

但随着一次性化石资源（如石油、煤碳）的日益枯竭以及由于石油基制品的大量使用所导致的白色污染日益严重，人们发现只有利用可再生的自然资源生产可以满足人们需要的制品，并在使用后降解为二氧化碳和水，才是人类实现可持续发展的必由之路。正是从资源和环境两方面考虑，可生物降解聚酯材料逐渐成为人们关注的焦点，其中聚乳酸(PLA)和聚丙撑碳酸酯（PPC）又是这其中被人们关注的重点。生产热收缩材料的前提在材料的基体中产生分子间交联键，由于 PLA 和 PPC 本身都是辐射裂解型高分子材料，因此如何实现它们的辐射交联一直是人们的研究方向之一。2005年日本高崎研究所的 F.Yoshii 等人在聚合物[*Polymer* 46(2005)4695—4703]杂志上指出，三烯丙基异氰尿酸酯是 PLA 的一种有效强化交联剂，在此之前 M.Suhartini 等人在应用聚合物科学（*J.Appl.polym.scij*88, 2238—2246, 2003）发表文章指出，强化辐射交联可以有效提高另一种脂肪族聚酯（聚丁二酸丁二醇酯）的热稳定性和耐热等级，特别是当测试温度高于聚丁二酸丁二醇酯的熔点（113℃）时，非交联材料的机械强度已经完全丧失，而交联材料到 220℃时才出现这种现象。而在此研究中，三烯丙基异氰尿酸

酯同样是最有效的强化交联剂。相似的结果也出现在 G.M.Zhu 等人发表在美国应用聚合杂志 (J.Appl.polym.scij95 634—639, 2005) 的文章中。但迄今还未见关于 PPC 强化交联结果的报道。

发明内容

本发明的目的就是在利用 PLA 和 PPC 强化辐射交联的基础上, 开发一种全新的脂肪族聚酯低温热收缩管材。这种管材的热收缩温度远低于一般热收缩材料的收缩温度, 它不但可以用于替代一般的热收缩管材, 而且在人体组织工程再造手术中 (此时要求热缩管材的收缩温度低于 45℃, 以免伤害人体组织细胞) 具有极大的应用前景。

本发明的原料组成重量比如下: 脂肪族聚酯材料: 100 ; 抗氧化剂: 0.5-1.5; 热稳定剂: 0.5-3; 乙烯基多官能团单体: 1-10;

其中所述的脂肪族聚酯材料是聚乳酸、聚丙烯碳酸酯或两者的混合物, 且两者的共混重量比 (聚乳酸: 聚丙烯碳酸酯) 在 10: 90—90: 10 之间;

其中所述的抗氧化剂是 3, 5-二叔丁基-4-羟基苄基磷酸二乙酯或 β - (4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基) 丙酸正十八酯;

其中所述的热稳定剂是环氧大豆油;

其中所述的乙烯基多官能团单体是三烯丙基异氰尿酸酯;

所述的抗氧化剂和热稳定剂的作用是保证聚酯材料在热加工过程中不会产生热降解, 同时其用量又不会对下一步的辐射交联产生影响; 乙烯基多官能团单体的作用是促进聚酯材料的室温辐射交联, 提高其凝胶含量。一般认为乙烯基多官能团单体促进交联的作用机理分为两步, 第一步是在辐照引发的聚合物自由基上发生乙烯基多官能团单体的接枝反应, 第二步是接上去的多官能团单体间余下的双键之间发生反应, 产生交联键。辐照过程中, 聚合物的自由基生成量不会由于多官能团单体的加入而增加, 多官能团单体的作用只是与那些不能进行交联反应而自消自灭的自由基起接枝反应而使其复活, 因此加入少量的多官能团单体就可以了; 脂肪族聚酯材料是聚乳酸、聚丙烯碳酸酯或两者的混合物, 使用混合物的目的在于一方面可以利用聚乳酸良好的加工特性, 提高热缩管材的挤出定型及扩管加工稳

定性，另一方面用聚丙烯碳酸酯调整热缩管材的收缩温度。

本发明的脂肪族聚酯低温热收缩管材组合物的制备方法,按下述步骤和条件进行：将按配比称量好的各种原料放入高速搅拌机中混合 5 分钟，混合好的物料用具有 8 区加热长径比为 36: 1 的同向双螺杆挤出机中熔融挤出造粒，造好的母料于真空烘箱中烘干 48 小时，然后用 $\Phi 25$ 单螺杆挤出机挤出管材，挤好的管材送入 Co—60 源或电子加速器中辐照 1—10Mrad，随后用正压扩管机扩管制得可在 30--60℃ 之间热收缩的管材；

其中所述的母料及管材的热加工区间在 50--190℃ 之间；

其中所述的辐照的剂量在 1—10Mrad 且最好的剂量区间为 3—7Mrad 之间；

本发明的脂肪族聚酯低温热收缩管材组合物的热收缩温度远低于一般热收缩材料的收缩温度，其收缩温度区间在 30--60℃ 之间，最大收缩倍率径向 0.5—1.5 倍，轴向收缩倍率为 1—3 倍。它不但可以用于替代一般的热收缩管材，而且在人体组织工程再造手术中（此时要求热缩管材的收缩温度低于 45℃，以免伤害人体组织细胞）具有极大的应用前景，并在使用后可以生物降解。

具体实施方式

实施例 1—6：

称取分子量为 8 万的聚丙烯碳酸酯（蒙西集团生产）5000 克,抗氧剂为 β - (4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基) 丙酸正十八酯 50 克,环氧大豆油 100 克,三烯丙基异氰尿酸酯其重量分别为 50、100、150、200、300 和 500 克，放入 10 公斤高搅机中搅拌 5 分钟，然后加入具有 8 区加热的双螺杆机(Haake, PTW--24) 中 8 区的加热温度分别为 100、120、130、150、165、160、150、150℃，挤出的料条经冷水冷却后用切粒机造粒，造好的母料置于真空烘箱中烘干 48 小时，单螺杆挤出成管材（单螺杆为 Haake—252P，四区加热温度为 100、130、150、140℃、机头温度为 135℃）管材直径为 2mm，分别量取长度为 0.5 米管材 5 段，放入厚度为 30 微米的 PE 袋中，充入 N_2 保护，放在 7.5 万居里的钴—60 辐照源中辐照 1Mrad、3Mrad、5Mrad、7Mrad 和 10Mrad，辐照后称取 0.3 克左右管材用镍网包好，放入索氏抽提器中，氯

仿抽提 24 小时计算剩余物的重量，计算凝胶含量，结果见表一。由表一结果可见当 TAIC 含量超过 4%以后，将有效提高 PPC 辐照体系的凝胶含量，特别是当 TAIC 含量大于 6%而辐照剂量在 3--7Mrad 之间时，其管材的凝胶含量有利于制造各种热收缩管材。

表 1：不同辐照剂量下，PPC 凝胶含量随多官能团单体含量的变化

实施 例	辐射剂量	0Mrad	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
	单体含量 (%)						
1	1	0	5.2	5.0	7.3	7.9	5.4
2	2	0	4.7	4.0	5.2	5.9	6.4
3	3	0	4.0	4.5	7.6	7.5	5.5
4	4	0	15.3	20.5	45.2	42.7	26.5
5	6	0	37.5	54.5	50.6	45.3	50
6	10	0	63.4	65.5	65	61.3	62.8

实施例 7：

取如实施例 6 所述之管材 30 米，用 1.5Mev 地那米加速器辐照 7Mrad 管材用正压扩管机扩管，其中加热浴为 50℃热水，空气压力为 0.5MPa 真空定型并用 18--25℃冷水冷却。真空定型部分内径为 5mm，管材牵引速度为 2 米/分钟，牵引倍率为 1.5，扩张后的管材具有很好的形状记忆性，其热收缩度为 30℃。

实施例 8：称取重均分子量为 18 万聚乳酸（D 型乳酸含量为 7%）（浙江海正集团生产）5000 克，抗氧剂 3. 5—二叔丁基—4—羟基苄基磷酸二乙酯 75 克，150 克环氧大豆油和 250 克三烯丙基异氰尿酸酯高搅混合，使用 Haake PTW—24 双螺杆挤出造粒，8 区加热温度分别为 130、150、165、175、185、175、170、160℃，造好的粒料 50℃真空烘箱中烘干 48 小时，用四区加热分别为 145、175、185、170、机头温度为 165℃的 Haake—252P

单螺杆挤出内径为 1mm 的 PLA 管材。挤好的管材用 1.5MeV 地那米加速器辐照 6.5Mrad，然后用正压扩管机扩管至内径为 3mm，其中加热水浴温度 90℃，空气压力为 0.5MPa，管材牵引速度位米/分钟，牵引倍率为 1，扩张会后的管材其热收缩温度为 60℃。

实施例 9—13:

原料与加工工艺同实施例 8，其中抗氧化剂 3.5—二叔丁基—4—羟基苄基磷酸二乙酯 25 克,乙烯基多官能团含量分别为 100 克、150 克、200 克、300 克和 500 克辐照剂量为 1Mrad、3Mrad、5Mrad、7Mran 和 10Mrad，管材的可扩张性见表 2:

表 2: 交联 PLA 管材扩张性能

实施例	辐射剂量 单体 含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
		9	2	X	X	X
10	3	X	X	O	O	X
11	4	X	O	V	V	V
12	6	X	V	V	V	V
13	10	O	V	V	O	O

X: 无法扩张 O: 不连续扩张 V: 可连续扩张

实施例 14—22:

加工过程如实施例 8，称取聚丙烯碳酸酯和聚乳酸混合物 5000 克，其中聚乳酸的重量百分含量分别为 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%和 90%，抗氧化剂 3.5—二叔丁基—4—羟基苄基磷酸二乙酯 60 克，热稳定剂 25 克，乙烯基多官能团单体 250 克，当聚乳酸含量 ≤40%，造粒温度为 90、110、130、150、175、170、165、165℃，制备的粒料在低于 40℃的真空烘箱中干燥，辐照 6.5Mrad 后，在加热水浴为 70℃的正压扩管机中扩管，所制备的管材热收缩温度及倍率见表 2；当聚乳酸含量 ≥50%时造

粒温度为 110、130、150、170、185、175、170、160℃，粒料在低于 60℃的真空烘箱中干燥 48 小时，辐照 6.5Mrad 后，在加热水浴为 90℃的正压扩管机中扩管，所制备的脂肪族低温热收缩热收缩温度及倍率见表 3:

表 3: PPC/PLA 共混物热收缩管材收缩温度与倍率

实施例	PC/PL A	热收缩温度 (°C)	最大纵向收缩倍 率	最大轴向收缩倍 率
14	90: 10	32	1.0	1.0
15	80: 20	36	1.0	1.5
16	70: 30	37	1.2	1.5
17	60: 40	45	1.2	1.5
18	50: 50	50	1.2	1.5
19	40: 60	51	1.2	2.0
20	30: 70	53	1.5	2.0
21	20: 80	55	1.5	2.7
22	10: 90	58	1.5	2.7

实施例 23—27:

原料及加工工艺如实施例 17，其中抗氧化剂 β - (4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基) 丙酸正十八酯 30 克，热稳定剂 75 克，乙烯基多官能团单体含量分别为 100 克、150 克、200 克、300 克和 500 克，辐照剂量为 1Mrad、3Mrad、5Mrad、7Mran 和 10Mrad 后，管材的热扩张性如表 4:

表 4: 热收缩温度在 45℃的共混物热缩管扩张性能

实施例	辐射剂量	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mraf
	单体含量					
23	2	X	X	X	X	X
24	3	X	X	X	O	X
25	4	X	X	O	V	O
26	6	X	O	V	V	V
27	10	X	O	V	V	O

X: 无法扩张 O: 不连续扩张 V: 可连续扩张

实施例 28—32:

原料及加工工艺如实施例 16, 其中抗氧化剂 β - (4-羟基-3, 5-二叔丁基苯基) 丙酸正十八酯为 70 克, 热稳定剂为 120 克, 乙烯基多官能团单体含量分别为 100 克、150 克、200 克、300 克和 500 克, 辐照剂量为 1Mrad、3Mrad、5Mrad、7Mrad 和 10Mrad, 管材的热扩张性如表 5:

表 5: 热收缩温度在 37°C 的共混物热缩管扩张性

实施例	辐射剂量	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
	单体含量					
28	2	X	X	X	X	X
29	3	X	X	X	X	X
30	4	X	X	X	O	O
31	6	X	X	O	V	V
32	10	X	O	V	V	O

X: 无法扩张 O: 不连续扩张 V: 可连续扩张