

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08G 64/34 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510017300.1

[43] 公开日 2006年6月28日

[11] 公开号 CN 1793198A

[22] 申请日 2005.11.21

[21] 申请号 200510017300.1

[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 周庆海 赵晓江 王献红 王佛松
熊 涛 高凤翔

[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 5 页

[54] 发明名称

改进二氧化碳-环氧丙烷共聚物脆性和冷流性的方法

[57] 摘要

本发明属于一种改进二氧化碳-环氧丙烷共聚物的脆性和冷流性的方法。按重量比取 PPC 50 ~ 98 份, 最佳 60 ~ 95 份, PBS 2 ~ 50 份, 最佳为 5 ~ 40 份, 顺丁烯二酸酐 1 份, SiO₂ 0.5 ~ 3.0 份, 最佳为 1 ~ 2 份。在高搅机中混合均匀后在 40℃ 下真空干燥 10 小时, 在 Haake 密炼机中以 30r/min 的速度在 140℃ 下密炼得到 PPC/PBS (或 PBSA) 共混物。共混物具有完全生物降解的性能, 与 PPC 相比, 共混物的拉伸强度保持在 30MPa 以上, 断裂伸长率提高 3 - 15 倍, 大幅度改善了 PPC 的脆性; PPC/PBS 共混物在 70℃ 下可保持尺寸稳定, PPC/PBSA 共混物在 55℃ 下可保持尺寸稳定, 均没有粘流现象发生, 大幅度提高了 PPC 的耐热性能。

1、一种改进二氧化碳—环氧丙烷共聚物的脆性和冷流性的方法，其特征在于，按重量比取 PPC 50~98 份；PBS 或 PBSA 2~50 份；顺丁烯二酸酐(MAH) 1 份；SiO₂ 0.5~3.0 份；将它们在高搅机中混合均匀；混合物真空干燥，在 haake 密炼机中密炼得到共混物，从而使二氧化碳—环氧丙烷共聚物(PPC)的脆性和冷流性得到改进。

2、按权利要求 1 所述的一种改进二氧化碳—环氧丙烷共聚物的脆性和冷流性的方法，其特征在于：按重量比取 PPC 50~98 份；PBS 或 PBSA 2~50 份；顺丁烯二酸酐(MAH) 1 份；SiO₂ 0.5~3.0 份；将它们在高搅机中混合均匀；混合物真空干燥，在 haake 密炼机中密炼得到共混物，从而使二氧化碳—环氧丙烷共聚物(PPC)的脆性和冷流性得到改进。

3、按权利要求 1 所述的一种改进二氧化碳—环氧丙烷共聚物的脆性和冷流性的方法，其特征在于：按重量比取 PPC 60~95 份；PBS 或 PBSA 5~40 份；顺丁烯二酸酐(MAH)1 份；SiO₂ 最佳为 1~2 份；将它们在高搅机中混合均匀；混合物 40℃下真空干燥 10 小时，在 haake 密炼机中以 30r/min 的速度在 140℃下密炼得到共混物，从而使二氧化碳—环氧丙烷共聚物(PPC)的脆性和冷流性得到改进。

4、按权利要求 2 所述的一种改进二氧化碳—环氧丙烷共聚物的脆性和冷流性的方法，其特征在于：按重量比取 PPC 60~95 份；PBS 或 PBSA 5~40 份；顺丁烯二酸酐(MAH)1 份；SiO₂ 为 1~2 份；将它们在高搅机中混合均匀；混合物 40℃下真空干燥 10 小时，在 haake 密炼机中以 30r/min 的速度在 140℃下密炼得到共混物，从而使二氧化碳—环氧丙烷共聚物(PPC)的脆性和冷流性得到改进。

改进二氧化碳—环氧丙烷共聚物脆性和冷流性的方法

技术领域:

本发明属于一种改进二氧化碳—环氧丙烷共聚物的脆性和冷流性的方法。

背景技术:

PPC 是由二氧化碳和环氧丙烷共聚合成的可完全生物降解的一种脂肪族聚碳酸酯,中国专利 CN1116332C 和中国专利申请 03105023.9 提供了高分子量 PPC 的合成方法。由于 PPC 的链柔性较大,为无定型态,分子链间相互作用力较小,其玻璃化转变温度较低(37-40℃)加上 PPC 链端为羟基,因此 PPC 存在室温粘流及低温脆性较大等缺陷。对 PPC 进行封端可防止其从末端发生解拉链反应,提高 PPC 的热稳定性。对 PPC 与不同高分子材料共混可提高 PPC 的热学和力学性能。陈立班指出 PPC 与聚丙烯酸甲酯或乙酯、硝基纤维素、醋酸纤维素、丙基纤维素、聚己内酯、聚偏二氟乙烯、乙烯—醋酸乙烯共聚物等具有相容性(高分子通报,3,128-133,1999)。Robenson 指出 PPC 和聚乙酸乙烯酯(PVAc) (80:20)共混,所获得的共混物的强度是原聚合物的倍数(US 4,912,149(1990))。Dixon 指出 PPC 与聚氯乙烯(PVC)共混可以改善聚氯乙烯的熔融流动性及隔氧性能(US 4, 137, 280(1979))。叶晓光等指出 PPC 与聚碳酸酯(PC)共混做为热电转换材料的基体,其断裂伸长率由 7%提高到 20%,而断裂强度无明显降低,所得的共混物具有良好的加工性能,并可制造模塑料;此外, PPC 与聚乙烯醇(PVA)共混体系具有良好的相容性并可增加韧性,可用于制造膜、乳液、黏合剂等(化学通报,10,29—34(1997))。

聚丁二酸(戊二酸)二丁酯(PBS 和 PBSA)是半结晶聚合物,具有可完全生物降解性能,其玻璃化转变温度可在-32-45℃之间调节,但生产成本较高。

发明内容:

为了解决 PPC 脆性和冷流性技术问题,发明人提出的技术方案是 PPC 与 PBS(或 PBSA)共混,既能保持其各自的完全生物降解性,又能改善 PPC 的

热学力学性能,和脆性冷流性的方法。

本发明的目的是提供一种改进二氧化碳—环氧丙烷共聚物的脆性和冷流性的方法。

本发明主要采用可生物降解的主链含长烷基链的脂肪族聚碳酸酯改进二氧化碳—环氧丙烷共聚物的脆性和室温粘流问题。

本发明所用的 PPC 按中国专利 CN1116332C 和中国专利申请 03105023.9 提供的方法制备。PPC 数均分子量 M_n 为 45000~120000g/mol, 最佳数均分子量为 55000~90000;分子量分布指数 M_w/M_n 为 2.5~6.5,最佳为 3.0~5.0,玻璃化温度为 35-39℃。PBS 和 PBSA(Bionolle)由 Showa Highpolymer CO,LTD.提供。PBS 的密度为 1.26 g/cm³,变形温度 97℃,结晶度 35-45%,玻璃化转变温度-32℃,熔点 114-115℃。PBSA 的密度为 1.23 g/cm³,变形温度 69℃,结晶度 20-35%,玻璃化转变温度-45℃,熔点 93-95℃。防止 PPC 在共混过程中发生“解拉链”反应的封端剂为市售顺丁二烯二酸酐(1级品)。

本发明提供的改进二氧化碳—环氧丙烷共聚物脆性和冷流性的方法如下:

按重量比取 PPC 50~98 份,最佳 60~95 份;PBS(或 PBSA) 2~50 份,最佳为 5~40 份;顺丁烯二酸酐(MAH) 1 份;SiO₂ 0.5~3.0 份,最佳为 1~2 份。将它们在高搅机中混合均匀。混合物 40℃下真空干燥 10 小时后,在 haake 密炼机中以 30r/mim 的速度在 140℃下密炼得到 PPC/PBS(或 PPC/PBSA) 共混物。

本发明的 PPC 的封端剂为顺丁烯二酸酐。为防止在热加工过程中 PPC 发生解拉链讲解反应,通常在加工过程中用封端剂对 PPC 进行封端。

顺丁烯二酸酐作为封端剂不仅有利于共混加工过程,而且原料易得,价格适中。

上述的共混物在 140℃下压制成 1 毫米厚板材,测试力学性能。测试结果表明:本发明提供的改进二氧化碳—环氧丙烷共聚物脆性和冷流性的方法,改进二氧化碳—环氧丙烷共聚物的脆性和室温粘流问题。所得到的 PPC 共

混物与纯 PPC 相比,共混物的拉伸强度保持在 30MPa 以上,断裂伸长率提高 3-15 倍, PPC/PBS 共混物在 70℃下可保持尺寸稳定,没有粘流现象发生,而 PPC/PBSA 共混物在 55℃下可保持尺寸稳定,没有粘流现象发生,大幅度提高了 PPC 的耐热性能。

具体实施方式

实施例 1

取数均分子量为 60000 g/mol,分子量分布指数为 4.3 的 PPC 92.5 份, PBS 5 份, MAH 1 份, SiO₂ 1.5 份在高搅机中混合均匀。混合物在真空烘箱中,40℃下真空干燥 10 小时后,于 haake 密炼机中以 30r/min 的速度在 140℃下密炼至扭矩曲线平稳,得到 PPC/PBS 共混物。

上述得到 PPC/PBS 共混物用平板硫化机,在 140℃下压制成 1 毫米厚的板材,杨氏模量为 639.5MPa;屈服强度为 32.48MPa;拉伸强度为 32.48MPa;

断裂伸长率为 190.9%;断裂功为 0.58 J/mm²,70℃下没有粘流现象。

实施例 2

取数均分子量为 56000 g/mol,分子量分布指数为 3.5 的 PPC 87.5 份, PBS 10 份, MAH 1 份, SiO₂ 1.5 份在高搅机中混合均匀。混合物在真空烘箱中,40℃下真空干燥 10 小时后,于 haake 密炼机中以 30r/min 的速度在 140℃下密炼至扭矩曲线平稳,得到 PPC/PBS 共混物。

得到 PPC/PBS 共混物用平板硫化机在 140℃下压制成 1 毫米厚的板材,杨氏模量为 566.3MPa;屈服强度为 27.33MPa;拉伸强度为 27.33MPa;断裂伸长率为 463.7%;断裂功为 1.26J/mm²,在 70℃下可保持尺寸稳定,没有粘流现象发生。

实施例 3

取数均分子量为 71000g/mol,分子量分布指数为 3.5 的 PPC 58.5 份,PBS 39 份,MAH 1 份,SiO₂ 1.5 份在高搅机中混合均匀。混合物在真空烘箱中,40℃下真空干燥 10 小时后,于 haake 密炼机中以 30r/min 的速度在 140℃下密炼至扭矩曲线平稳,得到 PPC/PBS 共混物。

得到 PPC/PBS 共混物用平板硫化机在 140℃下压制成 1 毫米厚的板材,杨氏模量为 598.2MPa;屈服强度为 34.71MPa;拉伸强度为 34.71MPa;断裂伸长率为 444.8%;断裂功为 1.90J/mm²,在 70℃下可保持尺寸稳定,没有粘流现象发生。

实施例 4

取数均分子量为 85000g/mol,分子量分布指数为 5.0 的 PPC 77.5 份, PBS

20 份,MAH 1 份,SiO₂ 2 份在高搅机中混合均匀。混合物在真空烘箱中,40℃下真空干燥 10 小时后,于 haake 密炼机中以 30r/min 的速度在 140℃下密炼至扭矩曲线平稳,得到 PPC/PBS 共混物。

得到 PPC/PBS 共混物用平板硫化机在 140℃下压制成 1 毫米厚的板材,杨氏模量为 722.6MPa;屈服强度为 39.43MPa;拉伸强度为 39.43MPa;断裂伸长率为 126.5%;断裂功为 0.54J/mm²,在 70℃下可保持尺寸稳定,没有粘流现象发生。

实施例 5

取数均分子量为 56000g/mol,分子量分布指数为 3.5 的 PPC 87.5 份,PBSA 10 份,MAH 1 份,SiO₂ 1.5 份在高搅机中混合均匀。混合物在真空烘箱中,40℃下真空干燥 10 小时后,于 haake 密炼机中以 30r/min 的速度在 140℃下密炼至扭矩曲线平稳,得到 PPC/PBS 共混物。

得到 PPC/PBSA 共混物用平板硫化机在 140℃下压制成 1 毫米厚的板材,杨氏模量为 612.5MPa;屈服强度为 30.42MPa;拉伸强度为 35.24MPa;断裂伸长率为 440.8%;断裂功为 1.71J/mm²,在 70℃下可保持尺寸稳定,没有粘流现象发生。

比较例

取数均分子量为 56000g/mol,分子量分布指数为 3.5 的 PPC 97.5 份, MAH 1 份,SiO₂ 1.5 份在高搅机中混合均匀。混合物在真空烘箱中,40℃下真空干燥 10 小时后,于 haake 密炼机中以 30r/min 的速度在 140℃下密炼至扭矩曲线

平稳得到 PPC。

得到 PPC 的样品用平板硫化机在 140℃下压制成 1 毫米厚的板材,杨氏模量为 717.6MPa;屈服强度为 42.6MPa;拉伸强度为 42.6MPa;断裂伸长率为 34.73%;断裂功为 0.17J/mm²。在室温下(25-30℃)存在粘流现象,35℃以上温度时粘流现象十分严重,造成粒料团聚。