

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055513.2

[51] Int. Cl.
C08L 69/00 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)
C08J 3/00 (2006.01)

[43] 公开日 2007年10月3日

[11] 公开号 CN 101045814A

[22] 申请日 2007.4.12

[21] 申请号 200710055513.2

[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 冉祥海 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 6 页

[54] 发明名称

二氧化碳 - 环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物及制备方法

[57] 摘要

本发明提供了二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物及制备方法。由二氧化碳-环氧丙烷共聚物、聚丁二酸丁二醇酯和抗氧剂四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基)丙酸)季戊四醇酯(ky-7910)组成。共混物的共混在密炼机中完成,物料在密炼机中的密炼温度在120-160℃之间,密炼时间为10分钟,得到二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物,有生物降解性能,可用于制备薄膜、板材、片材、发泡、吸塑和注塑成型塑料件。

1. 二氧化碳—环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物，其特征在于，其组成材料及重量配比为：聚丁二酸丁二醇酯（PBS）30—70份，二氧化碳—环氧丙烷共聚物（PPC）70—30份，抗氧剂为四（ β -（3,5-二叔丁基-4-羟基）丙酸）季戊四醇酯(ky-7910)1份；

2、如权利要求1所述的所述的二氧化碳—环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物，其特征在于，所述的二氧化碳—环氧丙烷共聚物的数均分子量为40000—140000g/mol。

3、如权利要求2所述的所述的二氧化碳—环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物，其特征在于，所述的二氧化碳—环氧丙烷共聚物在空气氛围中热分解温度为200—220℃；

4、如权利要求1所述的所述的二氧化碳—环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物，其特征在于，所述的聚丁二酸丁二醇酯的数均分子量为30000—200000g/mol。

5、如权利要求1所述的二氧化碳—环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物的制备方法，其特征在于，步骤和条件为：

按照其组成材料及重量配比来称取材料，在密炼机中进行组成材料的共混，密炼机的密炼温度为120—160℃，密炼时间为10分钟，得到二氧化碳—环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物。

二氧化碳—环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物及制备方法

技术领域

本发明属于聚合物加工领域，涉及二氧化碳—环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物及其制备方法。

背景技术

二氧化碳—环氧丙烷共聚物（PPC）和聚丁二酸丁二醇酯（PBS）均是可完全生物降解的高分子材料。合成 PPC 的主要原料之一，二氧化碳，是许多工业生产领域所产生的 CO₂ 废气，排放到大气层中不仅造成了环境污染，而且也是碳资源的浪费。通过 PPC 的合成可将 CO₂ 资源固定化，这不仅开辟了新的碳资源，缓解石油化工原料的短缺，而且可以保护人类的生态环境。另一方面，PPC 的完全生物降解特性，用之代替非生物降解的普通塑料，对于解决“白色污染”也有重要的意义，因此，该项技术具有双重环保功能。二氧化碳—环氧丙烷共聚物是一类无色透明固体，无毒，无味，具有优异的阻隔性能、印刷性能及热封性能，特别适合用于制造一次性医药及食品包装材料。自 1969 年日本科学家井上祥平[Inoue S, Koinuma H., Tsuruta T., J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed., 1969,7,287] 公开这项技术以后，引起世界上各国科学家的重视，从而开展大量的研究与开发工作。中科院长春应用化学研究所先后申请了中国发明专利[高分子量脂肪族聚碳酸酯的制备方法，公开号：1257885A 和稀土组合催化剂的制备方法，

公开号: 1257753]。但是 PPC 是一类无定型聚合物, 玻璃化转变温度为 37℃左右。交替共聚率达 98%以上的二氧化碳和环氧丙烷共聚物超过玻璃化转变温度 37℃就成为橡胶类物质, 它的拉伸强度、杨式模量和弯曲模量大幅度下降, 材料制品的尺寸稳定性极差, 从而丧失了塑料材料应具备的性能。这样在很大程度上限制了 PPC 的实际应用。

为了改善 PPC 的性能, Robeson 等将 PPC 同聚醋酸乙烯酯 (PVAC) 共混, 从而使共混物的强度比 PPC 提高了一倍 [L M Robenson, J A Kuphal, 1990US, 4, 912, 149]。PPC 与丁腈橡胶在过氧化二异丙苯 (DCP) 和异氰脲酸三烯丙酯 (TAIC) 硫化体系, 或 DCP 加马来酸酐硫化体系的复合引发下, 共混形成互穿聚合物网络 (IPN) 弹性体。该弹性体保留了丁苯橡胶的良好耐油性, 又大大改善了机械力学性能, 耐热氧化性能也很优异 [杨向宏, 黄玉惠, 赵树录等, ZL91, 105, 618, 1, 1991]。这些对 PPC 的共混改性方法可在一定程度上使 PPC 的性能得到改善, 但是, 它们却使材料丧失了可完全生物降解的特性, 从而使材料的环境效益显著降低。此外, 中国专利 (1226438C) 公开了将 PPC 和聚 3-羟基烷酸酯共聚物共混, 尽管共混后材料的力学性能有所改善, 并且具有完全的生物降解性。但是, 聚 3-羟基烷酸酯共聚物是由微生物发酵制得, 其成本较高, 这样在很大程度上限制了改项技术的推广。

发明内容

为了解决上述的技术问题, 本发明目的是提供一种二氧化碳—环

氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物及其制备方法。选择的二氧化碳—环氧丙烷共聚物（PPC）是一类用中国发明专利[公开号 1257753 和 1257885A]中所叙述的催化剂及方法合成的高分子量物质，它的数均分子量 M_n 为 40000—140000g/mol，并且这种 PPC 已经通过封端技术及热稳定化技术使其加工热稳定性显著提高，其热分解温度（空气氛围中）为 200—220℃。选择的聚丁二酸丁二醇酯其数均分子量 30000—200000g/mol。

本发明所制备的二氧化碳—环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物，其组成材料及重量配比为：聚丁二酸丁二醇酯（PBS）30—70 份，二氧化碳—环氧丙烷共聚物（PPC）70—30 份，抗氧剂为四（ β -（3, 5-二叔丁基-4-羟基）丙酸）季戊四醇酯(ky-7910) 1 份；

所述的二氧化碳—环氧丙烷共聚物数均分子量为 40000—140000g/mol；其在空气氛围中热分解温度为 200—220℃；

所述的聚丁二酸丁二醇酯的数均分子量为 30000—200000g/mol。

本发明所制备的二氧化碳—环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物的制备方法的步骤和条件为：

按照其组成材料及重量配比来称取材料，在密炼机中进行组成材料的共混，密炼机的密炼温度为 120—160℃，密炼时间为 10 分钟，得到二氧化碳—环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物。

将得到的二氧化碳—环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯共混物，在 140℃，10MPa 的压力下热压成型，1.0mm 厚的片材，再制成

哑铃型样条，其细颈尺寸为长 20mm、宽 4mm。根据试样组成不同所测得的力学性能范围如下：拉伸强度为 31.9-40MPa，拉伸模量 750-1350MPa，断裂伸长率 11.5-21.6%，缺口冲击强度为 43.6-66.1J/m，能量吸收为 280-400mJ。由于 PBS 对 PPC 的增强作用和 PPC 自身的优良特性，从而使共混物具有优异的力学性能，印刷性能，阻隔性能，加工性能，生物降解等多种性能的综合平衡。得到得共聚物粒子可用于挤出板材、片材，吸塑，制备薄膜，注塑成型和发泡等生产工艺。

本发明采用可完全生物降解聚合物的聚丁二酸丁二醇酯 (PBS)，它可以在细菌或酶的作用下最终降解成为二氧化碳和水等物质，对环境无害。而且由于合成所用原料相对易得，合成工艺相对于微生物发酵法等也要简便，所以在成本上有明显的优势。不仅如此，聚丁二酸丁二醇酯的熔点较高，性能良好，有希望取代通用聚乙烯或聚丙烯而进入通用塑料领域，缓解传统塑料对环境造成的污染。

具体实施方式

实施例 1:

取分子量为 40000g/mol 的 PPC70 份，分子量为 30000g/mol 的 PBS30 份，四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基)丙酸)季戊四醇酯(ky-7910)1 份。上述物质，120℃下在密炼机中密炼 10 分钟，140℃，10MPa 的压力下热压成型后，测得材料的力学性能如下：拉伸强度为 31.9 MPa，拉伸模量 750MPa，断裂伸长率 11.5%，缺口冲击强度为 43.6J/m，能量吸收为 280mJ。

实施例 2:

取分子量为 140000g/mol 的 PPC30 份, 分子量为 80000g/mol 的 PBS70 份, 四(β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基)丙酸)季戊四醇酯(ky-7910)1 份。上述物质, 160℃下在密炼机中密炼 10 分钟, 140℃, 10MPa 的压力下热压成型后, 测得材料的力学性能如下: 拉伸强度为 40 MPa, 拉伸模量 1350MPa, 断裂伸长率 21.6%, 缺口冲击强度为 66.1J/m, 能量吸收为 400mJ。

实施例 3:

取分子量为 50000g/mol 的 PPC40 份, 分子量为 200000g/mol 的 PBS60 份, 四(β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基)丙酸)季戊四醇酯(ky-7910)1 份。上述物质, 140℃下在密炼机中密炼 10 分钟, 140℃, 10MPa 的压力下热压成型后, 测得材料的力学性能如下: 拉伸强度为 38.9 MPa, 拉伸模量 1230MPa, 断裂伸长率 19.5%, 缺口冲击强度为 60.2J/m, 能量吸收为 380mJ。

实施例 4:

取分子量为 40000g/mol 的 PPC50 份, 分子量为 100000g/mol 的 PBS50 份, 四(β-(3, 5-二叔丁基-4-羟基)丙酸)季戊四醇酯(ky-7910)1 份。上述物质, 150℃下在密炼机中密炼 10 分钟, 140℃, 10MPa 的压力下热压成型后, 测得材料的力学性能如下: 拉伸强度为 35.2MPa, 拉伸模量 1010MPa, 断裂伸长率 15.5%, 缺口冲击强度为 50.6J/m, 能量吸收为 352mJ。

实施例 5:

取分子量为 40000g/mol 的 PPC60 份，分子量为 100000g/mol 的 PBS40 份，四(β-(3,5-二叔丁基-4-羟基)丙酸)季戊四醇酯(ky-7910)1 份。上述物质，130℃下在密炼机中密炼 10 分钟，140℃，10MPa 的压力下热压成型后，测得材料的力学性能如下：拉伸强度为 32.3MPa，拉伸模量 840MPa，断裂伸长率 12.8%，缺口冲击强度为 48.5J/m，能量吸收为 300mJ。