

[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 200710055880.2

[51] Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

C08K 5/524 (2006.01)

B29C 47/92 (2006.01)

B29C 45/78 (2006.01)

B29C 71/04 (2006.01)

B29B 13/08 (2006.01)

[43] 公开日 2007年12月19日

[11] 公开号 CN 101089044A

[51] Int. Cl. (续)

C08L 83/04 (2006.01)

[22] 申请日 2007.7.19

[21] 申请号 200710055880.2

[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 邓鹏飏 柳美华 郑晓伟 董丽松
王献红

[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10页

[54] 发明名称

一种聚丙烯撑碳酸酯合金及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种聚丙烯撑碳酸酯合金及其制备方法。该高性能聚丙烯撑碳酸酯合金的重量组成如下：聚丙烯撑碳酸酯：100；硅橡胶：1-15；封端剂：0.2-1；乙烯基多官能团单体：1-10。制备方法是将按配比混合好的原料通过双螺杆挤出机熔融共混造粒，母料干燥至含水量小于1.5%后，先用Co-60源或电子加速器将其辐照，然后通过注射机注射成型制备制品；或者，先通过注射机注射成型，成型后的制品再利用Co-60源或电子加速器将其辐照。与未交联的本体材料相比，本发明的材料在常温下具有较高的断裂伸长率，且可以反复加工。

1、一种聚丙撑碳酸酯合金，其特征在于，原材料组成的重量配比如下：

聚丙撑碳酸酯为：100；硅橡胶为：1—15；封端剂为：0.2—1；
乙烯基多官能团单体为：1—10；

所述的硅橡胶为甲基乙烯基硅橡胶、二甲基硅橡胶或二甲基二乙基硅橡胶；

所述的封端剂是马来酸酐或者亚磷酸三苯酯；

所述的乙烯基多官能团单体是三烯丙基异氰尿酸酯。

2 如权利要求 1 所述的一种聚丙撑碳酸酯合金，其特征在于，所述的合金中硅橡胶的重量配比为 5—10。

3、如权利要求 1 所述的一种聚丙撑碳酸酯合金的制备方法，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混合均匀，混合好的物料加入双螺杆挤出机中，于 100—140℃熔融挤出，模头温度 130℃，得到母料；母料干燥至含水量小于 1.5%，先用 Co—60 源或电子加速器将其辐照，然后通过注射机注射成型制备制品；或者，先通过注射机注射成型，成型后的制品再利用 Co—60 源或电子加速器将其辐照，辐照剂量为 1—10Mrad；

所述的用注射机注射成型温度为 105—140℃，喷嘴温度为 135±10℃。

4、利要求 3 所述的一种聚丙撑碳酸酯合金的制备方法，其特征在于，所述的辐照剂量为为 3—7Mrad。

一种聚丙烯撑碳酸酯合金及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种聚丙烯撑碳酸酯合金及其制备方法。

背景技术

聚丙烯撑碳酸酯(PPC)是由二氧化碳与环氧丙烷共聚合成的脂肪族聚碳酸酯,是一种已经成功地实现了工业化的具有生物降解性的新型材料。由于其良好的力学和生物相容性,PPC 可以被应用在很多领域。PPC 在常温下时其拉伸强度可达 33.2Mpa 左右。虽然这样的强度使其在常温时可以满足大部分应用要求,但常温时 PPC 十分脆,其断裂伸长率只有 13.4%。因此如何在保持其常温高强度的同时,大幅度提高其断裂伸长率,已成为能否扩大 PPC 应用范围的一个关键性问题。

改善材料脆性的传统方法是在改性材料中添加橡胶来实现的。1993 年中国科学院广州化学研究所的杨向宏等人在应用化学杂志上发表文章,他们将 PPC 添加到丁腈橡胶中(应用化学(Chinese Journal of Applied Chemistry), 1993, 10(6): 44), 以此来提高丁腈橡胶的强度,此后一系列类似工作被公开发表,如叶晓光等人研究了 PPC/丁苯橡胶共混体系(应用化学(Chinese Journal of Applied Chemistry), 1998, 15(5): 74)、廖兵等人研究了 PPC/三元乙丙橡胶共混体系(高分子材料科学与工程 1999,15(6),85-97)和庞浩等人研究了 PPC/天然橡胶共混体系(高分子材料科学与工程, 2002, 18 (2), 71-73), 但

是由于 PPC 与这些橡胶的相容性差，因此上述研究工作的目的都是用 PPC 来提高硫化橡胶的强度，而不是利用橡胶来改善 PPC 脆性。

综上所述，如何制备有效的相间增容剂，以改善 PPC 与上述橡胶之间的相容性，是制备高性能 PPC 合金的关键，而这方面的工作迄今未见公开报道。

发明内容

本发明的目的就是针对聚丙撑碳酸酯的断裂脆性，利用辐射方法，在 PPC 与橡胶界面层上原位制备两相接枝或嵌段共聚物，并以此作为相间增容剂，改善橡胶与 PPC 相间相容性，以此实现在保持 PPC 常温时较高强度的同时，大幅度提高其断裂伸长率，从而拓宽 PPC 的使用范围。

本发明提供的一种一种聚丙撑碳酸酯合金的原材料组成的重量配比如下：

聚丙撑碳酸酯为：100；硅橡胶为：1—15，优选重量配比为 5—10；封端剂为：0.2—1；乙烯基多官能团单体为：1—10；

所述的硅橡胶为甲基乙烯基硅橡胶、二甲基硅橡胶或二甲基二乙基硅橡胶；

所述的封端剂是马来酸酐或者亚磷酸三苯酯；

所述的乙烯基多官能团单体是三烯丙基异氰尿酸酯。

一种聚丙撑碳酸酯合金的制备方法，按下述步骤和条件进行：将按比例称量好的各种原料混合均匀，混合好的物料加入双螺杆挤出机中，于 100—140℃ 熔融挤出，模头温度 130℃，得到母料；母料干燥

至含水量小于 1.5%，按照两条路线成型：路线 1 为先用 Co-60 源或电子加速器将其辐照，然后通过注射机注射成型制备制品；路线 2 为先通过注射机注射成型，成型后的制品再利用 Co-60 源所述的或电子加速器将其辐照。两种路线制得的产品性能相同。

用注射机注射成型温度为 105—140℃，喷嘴温度为 135±10℃。

所述的辐照源是 Co-60 源或电子加速器，剂量为 1-10Mrad，且最好的剂量区间为 3-7Mrad。

本发明的一种聚丙烯碳酸酯合金，添加硅橡胶来提高 PPC 的断裂韧性且保持其常温时的良好的机械物理性能。本发明的制品的强度略有下降，但与未经本发明的方法的本体材料相比，本发明的材料在常温下具有较高的拉伸断裂伸长率，且可以反复加工。

本发明中封端剂的作用是封住 PPC 的活性端基，保证合金在热加工过程中不会产生热裂解，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合金的室温辐射交联，并促进相间增容剂的原位生成。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。

具体实施方式

实施例 1—7

实施例 1—7 中均称量 PPC（内蒙古蒙西集团生产）5000g，乙烯基官能团单体三烯丙基异氰尿酸酯 500g，封端剂马来酸酐 50g，甲基乙烯基硅橡胶依次为 50g、150g、250g、400g、500g、600g、750g；将按比例称量好的各种原料放入搅拌机中混合均匀，混合好的物料加入双螺杆挤出机中，挤出温度对应实施例 1—7 分别为入口温度 $110 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $110 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $110 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $110 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $105 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $105 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $105 \pm 5^\circ\text{C}$ ，最高加工温度分别为 $135 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $135 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $135 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $135 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $120 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $120 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $120 \pm 5^\circ\text{C}$ 之间，模头温度 130°C ，造好的母料真空干燥后，用注射机注射成型，注射成型温度对应实施例 1—7 分别为入口温度 $115 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $115 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $115 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $115 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $110 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $110 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $110 \pm 5^\circ\text{C}$ ，最高加工温度分别为 $135 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $135 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $135 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $120 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $120 \pm 5^\circ\text{C}$ ， $120 \pm 5^\circ\text{C}$ 之间，喷嘴温度为 $135 \pm 10^\circ\text{C}$ 。待注射件充分冷却后，取出注射件在 N_2 保护下用 Co-60 源辐射，辐照剂量为 1Mrad、3 Mrad、5 Mrad、7 Mrad 和 10 Mrad。

得到一种常温下高性能聚丙撑碳酸酯合金，按 GB/T 1040-1992 方法测试力学性能，结果显示其制件的拉伸强度略有下降，而断裂伸长率大大提高。详见表 1—2。

表 1: 辐照后, PPC 的拉伸强度随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad

1	1	21.5	17.3	17.8	5.7	6.8
2	3	18.4	17.1	16.2	10.0	7.1
3	5	16.1	19.2	15.7	17.1	15.6
4	8	12.3	17.1	12.4	11.2	8.2
5	10	6.9	4.1	6.1	5.2	4.8
6	12	6.6	5.5	5.6	5.4	5.6
7	15	6.1	6.0	5.4	5.3	5.9

表 2: 辐照后, PPC 的断裂伸长率随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
1	1	284.1	425.3	571.3	284.1	156.4
2	3	376.4	394.3	621.5	441.0	241.7
3	5	541.6	623.2	778.3	554.6	323.1
4	8	448.2	768.5	921.3	1003.4	551.3
5	10	353.6	831.2	962.4	1111.1	625.3
6	12	262.4	723.2	883.1	663.0	541.2
7	15	212.2	321.1	550.2	600.1	121.3

实施例 8—14

实施例 8—14 中均称量 PPC (内蒙古蒙西集团生产) 5000g, 乙烯基官能团单体三烯丙基异氰尿酸酯 300g, 封端剂亚磷酸三苯酯 25g, 甲基乙烯基硅橡胶依次为 50g、150g、250g、400g、500g、600g、750g; 将按比例称量好的各种原料放入搅拌机中混合均匀, 混合好的物料加入双螺杆挤出机中, 挤出温度对应实施例 8—14 分别为入口温度 $110 \pm 5^\circ\text{C}$, $110 \pm 5^\circ\text{C}$, $110 \pm 5^\circ\text{C}$, $110 \pm 5^\circ\text{C}$, $105 \pm 5^\circ\text{C}$, $105 \pm 5^\circ\text{C}$, $105 \pm 5^\circ\text{C}$, 最高加工温度分别为 $135 \pm 5^\circ\text{C}$, $135 \pm 5^\circ\text{C}$, $135 \pm 5^\circ\text{C}$, $135 \pm 5^\circ\text{C}$, $120 \pm 5^\circ\text{C}$, $120 \pm 5^\circ\text{C}$, $120 \pm 5^\circ\text{C}$ 之间, 模头温度 130°C , 造好的母料真空干燥后在真空条件下, 用 Co-60 源辐照, 辐射剂

量为 1Mrad、3 Mrad、5 Mrad、7 Mrad 和 10 Mrad。辐照后的材料用注射机注射成型，注射成型温度对应实施例 8—14 分别为入口温度 $117\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $117\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $117\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $117\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $112\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $112\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $112\pm 5^{\circ}\text{C}$ ，最高加工温度分别为 $135\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $135\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $135\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $135\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $120\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $120\pm 5^{\circ}\text{C}$ ， $120\pm 5^{\circ}\text{C}$ 之间，喷嘴温度为 $130\pm 10^{\circ}\text{C}$ 。待注射件充分冷却后，取出注射件其力学性能变化见表 3—4。

表 3：辐照后，PPC 的拉伸强度随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
8	1	17.9	15.3	13.4	6.2	5.4
9	3	15.2	14.4	13.1	7.2	6.1
10	5	13.3	11.2	15.5	8.2	7.4
11	8	10.4	13.2	10.3	9.6	8.1
12	10	8.4	7.3	6.1	5.6	5.2
13	12	6.0	6.2	5.5	5.8	4.6
14	15	5.6	4.9	5.6	4.1	3.3

表 4：辐照后，PPC 的断裂伸长率随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
8	1	441.3	562.3	584.1	334.1	123.4
9	3	524.4	600.2	651.2	415.2	254.7
10	5	663.7	728.6	900.5	932.4	551.2
11	8	836.2	927.1	1221.3	1005.1	751.2
12	10	724.5	924.3	1023.4	1224.8	652.1
13	12	801.7	883.2	924.5	971.0	553.4
14	15	367.2	445.1	568.6	512.1	284.1

实施例 15—21

实施例 15—21 中均称量 PPC（内蒙古蒙西集团生产）5000g，乙烯基官能团单体三烯丙基异氰尿酸酯 200g，封端剂亚磷酸三苯酯 10g，甲基乙烯基硅橡胶依次为 50g、150g、250g、400g、500g、600g、750g；制备工艺如实施例 1—7，辐射加工工艺为在 N_2 保护条件下，用

电子束辐照，辐射剂量为 1Mrad、3 Mrad、5 Mrad、7 Mrad 和 10 Mrad。

其力学性能变化见表 5—6。

表 5: 辐照后, PPC 的拉伸强度随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
15	1	19.2	15.9	13.2	9.7	6.4
16	3	17.5	13.4	12.0	8.2	5.5
17	5	15.4	15.2	13.1	10.6	10.2
18	8	12.8	11.1	9.7	8.3	9.6
19	10	11.4	12.3	9.2	7.9	9.7
20	12	7.1	6.2	6.5	5.6	7.8
21	15	6.2	5.1	5.4	4.4	3.2

表 6: 辐照后, PPC 的断裂伸长率随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
15	1	221.3	333.2	394.1	197.8	98.7
16	3	321.5	401.2	441.2	225.1	124.1
17	5	600.3	724.5	921.6	1035.4	541.3
18	8	718.4	888.2	1014.3	1112.4	512.0
19	10	521.8	925.6	1046.8	1203.7	624.1
20	12	412.7	654.2	824.3	889.7	400.2
21	15	403.2	678.1	554.2	412.5	215.2

实施例 22—28

实施例 22—28 中均称量 PPC (内蒙古蒙西集团生产) 5000g, 乙烯基官能团单体三烯丙基异氰尿酸酯 50g, 封端剂亚磷酸三苯酯 15g, 甲基乙烯基硅橡胶依次为 50g、150g、250g、400g、500g、600g、750g;加工工艺如实施例 8—14。其力学性能变化见表 7—8。

表 7: 辐照后, PPC 的拉伸强度随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
22	1	15.4	13.6	12.2	9.3	6.5

23	2	13.3	12.1	9.5	8.7	6.8
24	5	11.6	9.2	8.9	7.2	5.0
25	8	9.6	8.3	10.2	8.8	4.7
26	10	10.1	8.8	7.6	6.1	4.6
27	12	8.7	6.7	5.5	3.7	3.4
28	15	6.4	4.2	3.2	2.9	3.7

表 8: 辐照后, PPC 的断裂伸长率随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
22	1	221.3	184.6	182.1	123.7	84.2
23	2	384.5	412.1	554.3	341.2	111.3
24	5	788.4	884.1	624.2	441.7	287.9
25	8	648.5	524.3	548.2	284.6	123.6
26	10	425.7	600.1	478.6	189.7	98.7
27	12	247.8	428.5	267.1	134.2	88.4
28	15	154.3	98.7	64.5	55.1	32.0

实施例 28—34

实施例 28—34 中均称量 PPC (内蒙古蒙西集团生产) 5000g, 乙烯基官能团单体三烯丙基异氰尿酸酯 100g, 封端剂亚磷酸三苯酯 35g, 二甲基硅橡胶依次为 50g、150g、250g、400g、500g、600g、750g; 加工工艺如实施例 8—14。其力学性能变化见表 9—10。

表 9: 辐照后, PPC 的拉伸强度随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
28	1	19.3	16.8	13.4	8.3	5.1
29	3	16.1	14.2	12.7	7.4	4.2
30	5	14.4	16.7	13.4	10.0	8.2
31	8	13.8	14.2	11.7	9.8	5.6
32	10	9.1	8.4	9.9	8.4	5.5
33	12	6.6	7.8	6.4	5.4	4.2
34	15	4.1	4.7	5.9	4.3	4.8

表 10: 辐照后, PPC 的断裂伸长率随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
28	1	214.2	198.2	174.4	113.7	88.4
29	3	341.6	311.2	401.2	245.1	110.3
30	5	779.8	946.2	1002.4	948.5	666.1
31	8	648.5	884.2	987.2	1027.5	671.5
32	10	554.7	689.7	884.6	1000.7	557.4
33	12	415.8	642.5	715.3	841.7	400.5
34	15	324.5	489.5	331.2	123.7	99.7

实施例 35—41

实施例 35—41 中均称量 PPC（内蒙古蒙西集团生产）5000g，乙烯基官能团单体三烯丙基异氰尿酸酯 150g，封端剂亚磷酸三苯酯 35g，二甲基硅橡胶依次为 50g、150g、250g、400g、500g、600g、750g；加工工艺如实施例 1—7。其力学性能变化见表 11—12。

表 11：辐照后，PPC 的拉伸强度随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
35	1	24.3	17.2	16.3	8.0	7.4
36	3	21.2	19.3	16.8	11.9	6.9
37	5	19.2	18.4	15.0	13.3	9.7
38	8	15.1	11.7	13.4	10.0	8.2
39	10	9.1	7.4	6.6	4.8	4.5
40	12	7.2	6.3	5.1	5.3	3.9
41	15	6.5	5.4	5.6	4.6	5.0

表 12：辐照后，PPC 的断裂伸长率随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
35	1	187.4	314.2	444.5	201.4	127.8
36	3	246.7	297.8	457.2	348.2	130.0
37	5	409.2	512.7	703.4	412.7	198.7
38	8	303.4	498.5	756.8	715.8	188.2
39	10	263.4	421.3	694.2	468.5	200.4
40	12	142.7	303.4	512.4	489.1	112.0
41	15	105.4	212.7	374.2	397.4	108.7

实施例 42—48

实施例 42—48 中均称量 PPC（内蒙古蒙西集团生产）5000g，乙烯基官能团单体三烯丙基异氰尿酸酯 150g，封端剂亚磷酸三苯酯 35g，二甲基二乙基硅橡胶依次为 50g、150g、250g、400g、500g、600g、750g；加工工艺如实施例 1—7。其力学性能变化见表 12—13。

表 13：辐照后，PPC 的拉伸强度随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
42	1	23.2	18.4	18.8	7.5	6.6
43	3	20.3	19.1	17.3	12.1	8.1
44	5	18.1	18.2	16.5	14.2	13.7
45	8	14.8	12.1	12.0	9.8	8.3
46	10	8.2	6.1	5.1	5.2	4.8
47	12	6.9	5.5	5.6	5.4	4.5
48	15	6.1	6.0	5.2	5.3	4.4

表 14：辐照后，PPC 的断裂伸长率随橡胶含量及辐射剂量的变化

实施例	辐射剂量					
	橡胶含量 (%)	1Mrad	3Mrad	5Mrad	7Mrad	10Mrad
42	1	176.1	323.3	429.0	163.2	156.4
43	3	265.4	284.3	411.3	351.4	135.2
44	5	415.6	551.7	674.3	465.2	241.7
45	8	333.0	584.2	881.5	821.6	351.4
46	10	224.6	412.0	715.2	554.8	415.2
47	12	123.7	335.2	441.7	550.2	224.3
48	15	112.4	224.8	383.4	415.2	198.4