

[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 200810050976.4

[51] Int. Cl.
C08F 283/02 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 12 月 10 日

[11] 公开号 CN 101319033A

[22] 申请日 2008.7.18

[21] 申请号 200810050976.4

[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 边俊甲 庄宇刚 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

一种交联的聚(ϵ -己内酯)的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种聚(ϵ -己内酯)的交联方法,按配比,把 PCL 树脂、过氧化物、硅烷偶联剂和催化剂在密炼机混合,密炼机中的温度在 120 - 180 $^{\circ}$ C,共混时间为 3 - 10 分钟,将共混后的树脂在 130 $^{\circ}$ C 下热压成型后,在 30 - 90 $^{\circ}$ C 的热水中交联 4 - 96 小时,得到一种聚(ϵ -己内酯)。交联后凝胶含量最高可达到 90%,并且具有优异的力学性能,拉伸强度为 30 - 40MPa,断裂伸长率 700 - 1200%。通过交联有效的拓展了 PCL 的应用范围。

1、一种聚(ϵ -己内酯)的交联方法,其特征在于,步骤和条件如下:使用的聚己内酯重均分子量为3—20万;所占重量份数为100份;

使用的过氧化物为过氧化苯甲酰、过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物、过氧化叔丁基异丙苯、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、(2,5-二甲基-2,5-二叔丁基)过氧基己烷、(2,5-二甲基-2,5-二叔丁基)过氧基己炔或2,4-二氯过氧化苯甲酰;所占重量份数为0.05—1份;

使用的硅烷偶联剂为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷中一种;所占重量份数为1—10份;

使用的催化剂为二月桂酸二丁酯锡、乙酸亚锡或二辛酸二丁酯锡;所占重量份数为0.01—0.3份;

按配比,把聚己内酯树脂、过氧化物、硅烷偶联剂和催化剂在密炼机混合,密炼机中的温度在120—180℃,共混时间为3—10分钟,将共混后的树脂在130℃下热压成型后,在30—90℃的热水中交联4—96小时,得到一种聚(ϵ -己内酯)。

一种交联的聚(ϵ -己内酯)的制备方法

技术领域

本发明涉及一种交联的聚(ϵ -己内酯)的制备方法,属于高分子材料领域。

背景技术

高分子材料的废弃物给环境带来的负面影响已经日益引起人们的广泛关注,解决日益严重的“白色污染”问题成为人们普遍关注的问题。因此,现在国内外降解塑料的研制开发工作非常活跃,并已有部分开始了工业化生产,发展相当迅速。生物降解塑料既具有使用时发挥塑料本身的优良性能,用后废弃时又不给环境带来污染,能被各种生物(酶)迅速分解的特征。因此大力开发和推广环境可生物降解高分子材料,才是治标和治本的方法,也符合当今高分子材料绿色化的潮流。

聚己内酯(PCL)是由己内酯开环聚合所得的线性脂肪族聚酯。它是一种半结晶型高分子,在室温下是橡胶态,其热稳定性较好,分解温度比其它聚酯要高得多。PCL降解后的产物为 CO_2 和 H_2O ,对人体无毒。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。PCL具有良好的热塑性和成型加工性,可采用挤出、吹塑、注射、熔融纺丝等方法制成各种形状的产品。同时PCL还具有良好的药物透过性、生物相容性、生物降解性、力学性能等优点。PCL材料还可以用作农用地膜、容器、渔网、钓鱼线、各种无纺布、防止斜面崩坏网、胶粘剂、肥料的控制释放体、包装材料以及一次性餐具

等。但是，由于聚(ϵ -己内酯)的熔点只有60℃，导致聚(ϵ -己内酯)的耐热性能很差。这在很大程度上限制了聚(ϵ -己内酯)的应用范围。

然而，通过在分子链间引入化学键，对其进行交联，可以有效的提高分子量，克服上述不足。此外，交联后形成的三维网状结构可以显著改善其很多重要特性，如耐热性、耐磨损性、耐化学药品、耐应力开裂性，耐老化性和黏性变形性等。冲击强度和拉伸强度得到提高，收缩性下降，低温性能也得到改善。

硅烷交联技术是 20 世纪 60 年代后期发展起来的，主要用于聚烯烃交联。其基本原理是在过氧化物引发下将硅氧烷接枝到聚烯烃分子链上，硅氧烷在一定条件下水合，使交联反应发生，形成交联结构。与过氧化物引发交联和辐射交联相比，硅烷交联具有明显的优势。首先，硅烷交联结构丰富，硅烷中烯基链可以选择，既可控制交联桥的种类，又可控制交联桥的长度。其次，硅烷交联反应可以发生在成型加工之后，不影响成型加工，并将有利于成型加工后的应力松弛和结晶聚合物的结晶。

发明内容

本发明的目的是针对现有技术的不足，提供一种交联的聚(ϵ -己内酯)的制备方法，以改善聚(ϵ -己内酯)熔体强度低和力学性能差等不足，从而扩大其应用范围。

本发明制备方法如下：

使用的聚己内酯为重均分子量为 3—20 万，所占重量份数为 100

份；

使用的过氧化物为过氧化苯甲酰(BPO)、过氧化二异丙苯(DCP)、二叔丁基过氧化物(DTBP)、过氧化叔丁基异丙苯、1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷、(2,5-二甲基-2,5-二叔丁基)过氧基己烷、(2,5-二甲基-2,5-二叔丁基)过氧基己炔或2,4-二氯过氧化苯甲酰；所占重量份数为0.05—1份；

使用的硅烷偶联剂为乙烯基三甲氧基硅烷、乙烯基三乙氧基硅烷和乙烯基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷中一种；所占重量份数为1—10份；

使用的催化剂为二月桂酸二丁酯锡、乙酸亚锡或二辛酸二丁酯锡；所占重量份数为0.01—0.3份；

按配比，把聚己内酯树脂、过氧化物、硅烷偶联剂和催化剂在密炼机混合，密炼机中的温度为120—180℃，共混时间为3—10分钟，将共混后的树脂在130℃下热压成型后，在30—90℃的热水中交联4—96小时，得到一种交联的聚(ε-己内酯)。

本发明的交联方法得到的一种聚(ε-己内酯)，交联后凝胶含量最高可达到90%，并且具有优异的力学性能，拉伸强度为30-40MPa，断裂伸长率700—1200%。通过交联有效的拓展了PCL的应用范围。

具体实施方式

实施例1. 取重均分子量为3万的PCL重量份100份，过氧化苯甲酰(BPO)重量份0.05份，乙烯基三甲氧基硅烷重量份1份，二月桂酸二丁酯锡重量份0.01份。上述物质经高搅机搅拌均匀后，在

密炼机内 120℃下熔融共混 3 分钟，将共混后的树脂在 130℃下热压成型后，在 30℃的热水中交联 4 小时，得到一种交联的聚(ϵ -己内酯)。所测得的凝胶含量为 20%，力学性能如下：拉伸强度为 30MPa，断裂伸长率 700%。

实施例 2. 取重均分子量为 20 万的 PCL 重量份 100 份，过氧化二异丙苯(DCP) 重量份 1 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份 10 份，乙酸亚锡重量份 0.3 份。上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 160℃下熔融共混 10 分钟，将共混后的树脂在 130℃下热压成型后，在 90℃的热水中交联 96 小时，得到一种交联的聚(ϵ -己内酯)。所测得的凝胶含量为 90%，力学性能如下：拉伸强度为 40MPa，断裂伸长率 1200%。

实施例 3. 取重均分子量为 8 万的 PCL 重量份 100 份，二叔丁基过氧化物 (DTBP) 重量份 0.8 份，乙烯基三(β -甲氧基乙氧基)硅烷重量份 5 份，二辛酸二丁酯锡重量份 0.2 份，上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 180℃下熔融共混 8 分钟，将共混后的树脂在 130℃下热压成型后，在 40℃的热水中交联 72 小时，得到一种交联的聚(ϵ -己内酯)。所测得的凝胶含量为 80%，力学性能如下：拉伸强度为 38Mpa，断裂伸长率 1100%。

实施例 4. 取重均分子量为 8 万的 PCL 重量份 100 份，过氧化叔丁基异丙苯重量份 0.7 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份 8 份，辛酸二丁酯锡重量份 0.2 份，上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 170℃下熔融共混 6 分钟，将共混后的树脂在 130℃下热压成型后，在 50

℃的热水中交联 48 小时，得到一种交联的聚 (ϵ -己内酯)。所测得的凝胶含量为 66%，力学性能如下：拉伸强度为 35Mpa，断裂伸长率 950%。

实施例 5. 取重均分子量为 12 万的 PCL 重量份 100 份，1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷重量份 0.7 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份 8 份，辛酸二丁酯锡重量份 0.1 份，上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 170℃下熔融共混 6 分钟，将共混后的树脂在 130℃下热压成型后，在 60℃的热水中交联 72 小时，得到一种交联的聚 (ϵ -己内酯)。所测得的凝胶含量为 73%，力学性能如下：拉伸强度为 36Mpa，断裂伸长率 1050%。

实施例 6. 取重均分子量为 12 万的 PCL 重量份 100 份，(2,5-二甲基-2,5 二叔丁基)过氧基己烷重量份 0.7 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份 8 份，辛酸二丁酯锡重量份 0.1 份，上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 170℃下熔融共混 6 分钟，将共混后的树脂在 130℃下热压成型后，在 70℃的热水中交联 72 小时，得到一种交联的聚 (ϵ -己内酯)。所测得的凝胶含量为 83%，力学性能如下：拉伸强度为 38Mpa，断裂伸长率 1120%。

实施例 7. 取重均分子量为 12 万的 PCL 重量份 100 份，(2,5-二甲基-2,5 二叔丁基)过氧基己炔重量份 0.7 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份 5 份，辛酸二丁酯锡重量份 0.1 份，上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 180℃下熔融共混 6 分钟，将共混后的树脂在 130℃下热压成型后，在 50℃的热水中交联 48 小时，得到一种交联的聚 (ϵ -己内酯)。所测得的凝胶含量为 53%，力学性能如下：拉伸强度为

33Mpa，断裂伸长率 880%。

实施例 8. 取重均分子量为 12 万的 PCL 重量份 100 份，2,4-二氯过氧化苯甲酰重量份 0.7 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份 5 份，辛酸二丁酯锡重量份 0.1 份，上述物质经高搅机搅拌均匀后，在密炼机内 180℃下熔融共混 6 分钟，将共混后的树脂在 130℃下热压成型后，在 50℃的热水中交联 48 小时，得到一种交联的聚(ε-己内酯)。所测得的凝胶含量为 44%，力学性能如下：拉伸强度为 33Mpa，断裂伸长率 890%。