

[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 200810050977.9

[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 101319034A

[22] 申请日 2008.7.18

[21] 申请号 200810050977.9

[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 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

一种交联的聚丁二酸丁二醇酯的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种交联的聚丁二酸丁二醇酯的制备方法。按聚丁二酸丁二醇酯树脂 100 份、过氧化物 0.05 - 1 份、硅烷偶联剂 1 - 10 份和催化剂 0.01 - 0.3 份混合在密炼机混合，密炼机中的温度在 140 - 200℃，共混时间为 3 - 10 分钟，将共混后的树脂在 140℃ 下热压成型后，在 30 - 90℃ 的热水中交联 4 - 96 小时，得到一种交联的聚丁二酸丁二醇酯。交联后凝胶含量最高可达到 92%。力学性能范围如下：拉伸强度为 30 - 35MPa，断裂伸长率 300 - 400%。通过交联有效的拓展了聚丁二酸丁二醇酯的应用范围。

1、一种交联的聚丁二酸丁二醇酯的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：

使用的聚丁二酸丁二醇酯重均分子量为 5—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；

按配比把聚丁二酸丁二醇酯树脂、过氧化物、硅烷偶联剂和催化剂在密炼机中混合，密炼机中的温度在 130—190℃，共混时间为 3—10 分钟，将共混后的树脂在 140℃下热压成型后，在 30—90℃的热水中交联 4—96 小时，得到一种交联的聚丁二酸丁二醇酯。

## 一种交联的聚丁二酸丁二醇酯的制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种交联的聚丁二酸丁二醇酯及其制备方法,属于高分子材料加工领域。

### 背景技术

高分子材料的废弃物将给环境带来一定的负面影响,因为高分子材料用后废弃的量大约占总量的 50%—60%。这些塑料废弃物难以分解(普通塑料要 100—150 年才能完全分解),因而造成了大量的永久性垃圾(约占固体垃圾的 7%—10%,以体积计则所占比例更大)。那么这么多的塑料废弃物又是如何处理呢?国际上处理塑料垃圾的方法通常使用的手段主要有:填埋、焚烧和回收再利用三种。填埋法占用大量的土地,并造成土壤劣化;焚烧处理容易产生有害气体,造成二次污染;回收再利用难度较大,成本也高,目前回收量仅占塑料垃圾总量的 1%。

由于上述原因,解决日益严重的“白色污染”问题成为人们普遍关注的问题。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。

聚丁二酸丁二醇酯（PBS）是可完全生物降解聚合物，由丁二酸和丁二醇经缩聚制得，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。特别是近年来，通过淀粉发酵可以获得合成 PBS 单体丁二酸，一旦实现产业化生产，材料成本将具有更加明显的优势，不仅如此，聚丁二酸丁二醇酯的熔点相对较高，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。是众多生物降解材料中综合性能最佳，发展前景看好的全生物降解合成高分子。可广泛应用于包装材料，餐饮用具，农用地膜，日用杂品，一次性医疗材料，人造骨骼，人造皮肤，手术骨钉，手术缝合等方面。聚酯包装材料是各类包装材料中最有活力，最具有发展前途的材料，也是聚酯众多应用领域中发展最快的领域，PBS 作为全生物降解新材料，可用于饮料，食品，家电，医药，农药，日化等产品的包装。在日常的贮存过程中，只要不直接接触富含微生物土壤，自然水体等地方，就可以长期贮存，不会发生降解。

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，改善材料的熔体强度。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。

## 发明内容

本发明的目的是针对现有技术的不足而提供一种交联的聚丁二酸丁二醇酯的制备方法，以改善聚丁二酸丁二醇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：**

使用的聚丁二酸丁二醇酯重均分子量为 5—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；

按配比把聚丁二酸丁二醇酯树脂、过氧化物、硅烷偶联剂和催化剂在密炼机中混合，密炼机中的温度在 130—190℃，共混时间为 3—10 分钟，将共混后的树脂在 140℃下热压成型后，在 30—90℃的热水中交联 4—96 小时，得到一种交联的聚丁二酸丁二醇酯。

本发明的交联方法得到的一种聚丁二酸丁二醇酯，交联后凝胶含量最高可达到 92%。力学性能范围如下：拉伸强度为 30-35MPa，断裂

伸长率 300—400%。通过交联有效的拓展了聚丁二酸丁二醇酯的应用范围。

### 具体实施方式

实施例 1. 取重均分子量为 5 万的聚丁二酸丁二醇酯重量份 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 130℃下熔融共混 3 分钟, 将共混后的树脂在 140℃下热压成型后, 在 30℃的热水中交联 4 小时, 得到一种交联的聚丁二酸丁二醇酯。所测得的凝胶含量为 10%, 力学性能如下: 拉伸强度为 30MPa, 断裂伸长率 300%。

实施例 2. 取重均分子量为 20 万的聚丁二酸丁二醇酯重量份 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 140℃下热压成型后, 在 90℃的热水中交联 96 小时, 得到一种交联的聚丁二酸丁二醇酯。所测得的凝胶含量为 92%, 力学性能如下: 拉伸强度为 35MPa, 断裂伸长率 400%。

实施例 3. 取重均分子量为 10 万的聚丁二酸丁二醇酯 1 重量份 00 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 190℃下熔融共混 8 分钟, 将共混后的树脂在 140℃下热压成型后, 在 40℃的热水中交联 72 小

时，得到一种聚丁二酸丁二醇酯。所测得的凝胶含量为 80%，力学性能如下：拉伸强度为 34Mpa，断裂伸长率 380%。

实施例 4. 取重均分子量为 15 万的聚丁二酸丁二醇酯重量份 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 140℃下热压成型后，在 50℃的热水中交联 48 小时，得到一种交联的聚丁二酸丁二醇酯。所测得的凝胶含量为 73%，力学性能如下：拉伸强度为 35Mpa，断裂伸长率 370%。

实施例 5. 取重均分子量为 8 万的聚丁二酸丁二醇酯重量份 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 140℃下热压成型后，在 60℃的热水中交联 72 小时，得到一种交联的聚丁二酸丁二醇酯。所测得的凝胶含量为 65%，力学性能如下：拉伸强度为 32Mpa，断裂伸长率 320%。

实施例 6. 取重均分子量为 15 万的聚丁二酸丁二醇酯重量份 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 140℃下热压成型后，在 70℃的热水中交联 72 小时，得到一种交联的聚丁二酸丁二醇酯。所测得的凝胶含量为 65%，力学性能如

下：拉伸强度为 34Mpa，断裂伸长率 350%。

实施例 7. 取重均分子量为 15 万的聚丁二酸丁二醇酯重量份 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 140℃下热压成型后，在 50℃的热水中交联 48 小时，得到一种交联的聚丁二酸丁二醇酯。所测得的凝胶含量为 45%，力学性能如下：拉伸强度为 31Mpa，断裂伸长率 310%。

实施例 8. 取重均分子量为 15 万的聚丁二酸丁二醇酯重量份 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 140℃下热压成型后，在 50℃的热水中交联 48 小时，得到一种交联的聚丁二酸丁二醇酯。所测得的凝胶含量为 28%，力学性能如下：拉伸强度为 33Mpa，断裂伸长率 355%。