

[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 200810050978.3

[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 101319035A

[22] 申请日 2008.7.18

[21] 申请号 200810050978.3

[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

一种交联的二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种交联的二氧化碳-环氧丙烷共聚物的制备方法，把二氧化碳-环氧丙烷共聚物树脂100份，过氧化物0.05-1份，硅烷偶联剂1-10份，催化剂0.01-0.3份在密炼机中混合，密炼机中的温度在130-180℃，共混时间为3-10分钟，将共混后的树脂在150℃下热压成型后，在30-90℃的热水中交联4-96小时，得到一种交联的二氧化碳-环氧丙烷共聚物。所测得的凝胶含量为15-85%，力学性能范围如下：拉伸强度为30-45MPa，断裂伸长率3-8%。通过交联有效的拓展了二氧化碳-环氧丙烷共聚物的应用范围。

1、一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：使用的二氧化碳—环氧丙烷共聚物重均分子量为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；

按配比把二氧化碳—环氧丙烷共聚物、过氧化物、硅烷偶联剂和催化剂在密炼机中混合，物密炼机中的温度在130—180℃，共混时间为3—10分钟，将共混后的树脂在150℃下热压成型后，在30—90℃的热水中交联4—96小时，得到一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物。

一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物的制备方法

技术领域：

本发明涉及一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物的制备方法，属于高分子材料领域。

背景技术：

高分子材料作为一种新型材料以其综合性能优异、价格低廉、易加工成型等特性，已广泛渗透到国民经济的各个部分以及人民生活的各领域，获得了越来越广泛的应用。今天，世界各国的合成的高分子材料的年产量已经超过 1.4 亿吨，废弃塑料大约 4000 万 t/a，且每年正以惊人的速度增加。虽然高分子材料在今后发展中仍将继续起到非常有效的经济发展平台作用，然而事物总是有正反两个方面，在分子材料给人们带来便利，改善生活品质的同时，其使用后的大量塑料废弃物也在与日俱增，特别是一次性高分子包装材料，一部分随同生活垃圾进入城市固体废弃物处理系统，而另一部分随生活垃圾停留在裸露堆放或浅埋水平。由于大多数合成高分子材料耐腐蚀性较好，在自然界中难以分解，给人们赖以生存的自然环境造成了不可忽视的负面影响。

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。

合成二氧化碳—环氧丙烷共聚物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。二氧化碳在催化剂作用下，被活化到较高的程度时，与环氧化物发生共聚反应，生成二氧化碳—环氧丙烷共聚物，经过后处理，就得到二氧化碳树脂材料。通过二氧化碳—环氧丙烷共聚物的合成可将 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，二氧化碳—环氧丙烷共聚物的完全生物降解特性，用之代替非生物降解的普通塑料，可广泛应用于包装材料，餐饮用具，日用杂品，一次性医疗材料，手术缝合等方面。对于解决“白色污染”也有重要的意义

但是，二氧化碳—环氧丙烷共聚物是一类非结晶性高分子材料，并且其玻璃化转变温度只有 34℃ 左右，因此当温度超过其玻璃化转变温度后，制得的产品会出现变形，这在很大程度上限制了其广泛使用，

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，提供一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物的制备方法。

本发明制备方法如下：

使用的二氧化碳—环氧丙烷共聚物重均分子量为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；

按配比把二氧化碳—环氧丙烷共聚物、过氧化物、硅烷偶联剂和催化剂在密炼机中混合，物密炼机中的温度在130—180℃，共混时间为3—10分钟，将共混后的树脂在150℃下热压成型后，在30—90℃的热水中交联4—96小时，得到一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物。根据试样组成不同所测得的凝胶含量为15—85%，力学性能范

围如下：拉伸强度为 30-45MPa，断裂伸长率 3—8%。

本发明的交联方法得到的一种二氧化碳—环氧丙烷共聚物，交联后凝胶含量最高可达到 85%。力学性能范围如下：拉伸强度为 30-45MPa，断裂伸长率 3—8%。通过交联有效的拓展了二氧化碳—环氧丙烷共聚物的应用范围。

具体实施方式

实施例 1. 取重均分子量为 5 万的二氧化碳—环氧丙烷共聚物重量份数 100 份，过氧化苯甲酰(BPO) 重量份数 0.05 份，乙烯基三甲氧基硅烷重量份数 1 份，二月桂酸二丁酯锡重量份数 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 150℃下热压成型后，在 30℃的热水中交联 4 小时，得到一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物。所测得的凝胶含量为 15%，力学性能如下：拉伸强度为 30MPa，断裂伸长率 3%。

实施例 2. 取重均分子量为 20 万的二氧化碳—环氧丙烷共聚物重量份数 100 份，过氧化二异丙苯(DCP) 重量份数 1 份，乙烯基三乙氧基硅烷重量份数 10 份，乙酸亚锡重量份数 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 150℃下热压成型后，在 90℃的热水中交联 96 小时，得到一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物。所测得的凝胶含量为 85%，力学性能如下：拉伸强度为 45MPa，断裂伸长率 8%。

实施例 3. 取重均分子量为 8 万的二氧化碳—环氧丙烷共聚物重量份数 100 份，二叔丁基过氧化物 (DTBP) 重量份数 0.8 份，乙烯

基三(β-甲氧基乙氧基)硅烷重量份数 5 份, 二辛酸二丁酯锡重量份数 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 150℃下热压成型后, 在 40℃的热水中交联 72 小时, 得到一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物。所测得的凝胶含量为 60%, 力学性能如下: 拉伸强度为 36Mpa, 断裂伸长率 5%。

实施例 4. 取重均分子量为 16 万的二氧化碳—环氧丙烷共聚物重量份数 100 份, 过氧化叔丁基异丙苯重量份数 0.7 份, 乙烯基三乙氧基硅烷重量份数 8 份, 辛酸二丁酯锡重量份数 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 150℃下热压成型后, 在 50℃的热水中交联 48 小时, 得到一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物。所测得的凝胶含量为 50%, 力学性能如下: 拉伸强度为 35Mpa, 断裂伸长率 7%。

实施例 5. 取重均分子量为 10 万的二氧化碳—环氧丙烷共聚物重量份数 100 份, 1,1-双(叔丁基过氧基)-3,3,5-三甲基环己烷重量份数 0.7 份, 乙烯基三乙氧基硅烷重量份数 8 份, 辛酸二丁酯锡重量份数 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 150℃下热压成型后, 在 60℃的热水中交联 72 小时, 得到一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物。所测得的凝胶含量为 33%, 力学性能如下: 拉伸强度为 40Mpa, 断裂伸长率 8%。

实施例 6. 取重均分子量为 15 万的二氧化碳—环氧丙烷共聚物

重量份数 100 份, (2,5-二甲基-2,5 二叔丁基)过氧基己烷重量份数 0.7 份, 乙烯基三乙氧基硅烷重量份数 8 份, 辛酸二丁酯锡重量份数 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 150℃下热压成型后, 在 70℃的热水中交联 72 小时, 得到一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物。所测得的凝胶含量为 67%, 力学性能如下: 拉伸强度为 36Mpa, 断裂伸长率 6%。

实施例 7. 取重均分子量为 15 万的二氧化碳—环氧丙烷共聚物重量份数 100 份, (2,5-二甲基-2,5 二叔丁基)过氧基己烷重量份数 0.7 份, 乙烯基三乙氧基硅烷重量份数 5 份, 辛酸二丁酯锡重量份数 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 150℃下热压成型后, 在 50℃的热水中交联 48 小时, 得到一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物。所测得的凝胶含量为 32%, 力学性能如下: 拉伸强度为 41Mpa, 断裂伸长率 6%。

实施例 8. 取重均分子量为 15 万的二氧化碳—环氧丙烷共聚物重量份数 100 份, 2,4-二氯过氧化苯甲酰重量份数 0.7 份, 乙烯基三乙氧基硅烷重量份数 5 份, 辛酸二丁酯锡重量份数 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 150℃下热压成型后, 在 50℃的热水中交联 48 小时, 得到一种交联的二氧化碳—环氧丙烷共聚物。所测得的凝胶含量为 19%, 力学性能如下: 拉伸强度为 44Mpa, 断裂伸长率 5%