

[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 200810051412.2

[51] Int. Cl.

C08L 67/02 (2006.01)

C08K 5/29 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

[43] 公开日 2009年4月8日

[11] 公开号 CN 101402783A

[51] Int. Cl. (续)

C08K 5/12 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 5/103 (2006.01)

C08J 9/10 (2006.01)

B29C 43/58 (2006.01)

B29C 35/08 (2006.01)

B29C 71/04 (2006.01)

B29B 7/28 (2006.01)

B29B 7/72 (2006.01)

[22] 申请日 2008.11.12

[21] 申请号 200810051412.2

[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 刘浩 韩常玉 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 8 页

[54] 发明名称

可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料及其制备方法。该泡沫塑料的构成为：聚丁二酸丁二醇酯数均分子量为 3 万至 10 万，其重量份数为 100，发泡剂重量份数为 1-20，助交联剂重量份数为 0.2-5，填料重量份数为 1-30；该泡沫塑料具有优异的物理性能，在使用后可完全生物降解；该泡沫塑料的制备方法为在聚丁二酸丁二醇酯中加入多功能团单体和化学发泡剂，经辐射交联后发泡，得到均匀、细密的可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料，其密度为 0.05-0.35g/cm³，压缩模量为 0.5-33 MPa，压缩强度为 0.29-8.7 Mpa。

1. 可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料, 其特征在于, 其成分组成及配比为: 聚丁二酸丁二醇酯数均分子量为 3 万至 10 万, 其重量份数为 100, 发泡剂重量份数为 1—20, 助交联剂重量份数为 0.2—5, 填料重量份数为 1—30;

所述的发泡剂为偶氮二甲酰胺、偶氮二甲酸二异丙酯、二偶氮苯胺、N,N-二亚硝基五次甲基四胺、N,N-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯、苯磺酰肼或 4,4'-氧代双苯磺酰肼;

所述的助交联剂为三烯丙基氰酸酯、三甲代烯丙基异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或三烯丙基苯三酸酯;

所述的填料为氧化锌、氧化钙、二氧化硅、氧化铝、蒙脱土、碳酸钙或硬酯酸锌。

2. 按照权利要求 1 的所述的可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料的制法, 其特征在于步骤和条件如下:

将原材料按配比在容器中混合均匀, 在密炼机或是开炼机上于 120°C—140°C 混炼 5 分钟;

然后, 将所得物料在热压机上于 120°C—130°C 模压成型, 成型后的片材在常温下进行辐射处理使物料交联, 辐射处理的辐照剂量为 10—500kGy;

辐射交联后的材料, 在油浴中或是在烘箱中于 150°C—200°C 进行自由发泡 2—5 分钟, 得到可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料。

可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料及其制备方法

技术领域

本发明涉及可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料及其制备方法，属于聚合物加工领域。

背景技术

聚丁二酸丁二醇酯于 20 世纪 90 年代进入材料研究领域，并迅速成为可广泛推广应用的通用型生物降解塑料研究热点材料之一。其合成原料来源既可以是石油资源，也可以通过生物资源发酵得到。聚丁二酸丁二醇酯具有和通用高分子塑料相近的性能，并且有独特的生物相容性和生物降解性。其耐热性能好，热变形温度和制品使用温度可以超过 100℃，是生物降解塑料材料中的佼佼者。

不论是以聚乙烯、聚苯乙烯，还是以聚氨酯为原料制得的泡沫塑料都具有质轻、省料、热导率低、隔热性能好、吸收冲击载荷、隔音性能好、比强度高这些性能，在包装行业发挥着巨大的作用。然而，这些泡沫塑料被使用后，因为泡沫体积大质量轻的特点，很难回收处理再次循环使用。丢弃到环境中，不仅影响市容和自然景观，并且因难降解，对生态环境还会造成巨大危害。

将聚丁二酸丁二醇酯制备成泡沫塑料，使之既具有泡沫塑料的特性，又具有生物降解特性。其制品消费后，在自然环境中可以被微生物降解，生成二氧化碳和水，可解决通用高分子塑料泡沫带来的白色

污染问题

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可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料及其制备方法。在加工过程中通过辐射引发聚丁二酸丁二醇酯交联，通过化学发泡方法，使聚丁二酸丁二醇酯交联后得到细密的可生物降解的泡沫塑料。

本发明提供可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料的成分组成及配比为：聚丁二酸丁二醇酯数均分子量为3万至10万，其重量份数为100，发泡剂重量份数为1—20，助交联剂重量份数为0.2—5，填料重量份数为1—30；

所述的发泡剂为偶氮二甲酰胺（AC）、偶氮二甲酸二异丙酯（DIPA）、二偶氮苯胺（DAB）、N,N-二亚硝基五次甲基四胺、N,N-二甲基-N,N'-二亚硝基对苯、苯磺酰肼（BSH）或4,4'-氧代双苯磺酰肼（OBSH）；

所述的助交联剂为三烯丙基氰酸酯、三甲代烯丙基异氰脲酸酯、三羟甲基丙烷三丙烯酸酯、三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯或三烯丙基苯三酸酯；

所述的填料为氧化锌、氧化钙、二氧化硅、氧化铝、蒙脱土、碳酸钙或硬酯酸锌。

本发明提供的可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料的制备方法，其步骤和条件如下：

将原材料按配比在容器中混合均匀，在密炼机或是开炼机上于

120℃—140℃混炼 5 分钟；

然后，将所得物料在热压机上于 120℃—130℃模压成型，成型后的片材在常温下进行辐射处理使物料交联，辐射处理的辐照剂量为 10—500kGy；

辐射交联后的材料，在油浴中或是在烘箱中于 150℃—200℃进行自由发泡 2—5 分钟，得到可生物降解的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料。

用此方法可以制备泡孔细密，力学性能良好的不同发泡倍率的聚丁二酸丁二醇酯泡沫塑料。经生物降解实验，可完全降解。

具体实施方式

以下将通过表示本发明的实例来进一步详细的说明本发明，但是本发明并不局限于这些例子。在实例中均以重量份计。

实施例 1 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 4 万）、0.2 份三烯丙基氰酸酯、3 份 AC 发泡剂、1 份滑石粉，在密炼机内 130℃下混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃压成片材后，对样品进行 20kGy 剂量辐射后在 200℃下发泡。得到的泡沫塑料的密度为 0.30g/cm³。力学性能：压缩模量为 23MPa，压缩强度为 8.20MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 2 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 4 万）、0.5 份三甲代烯丙基异氰脲酸酯、4 份 AC 发泡剂、1 份碳酸钙在密炼机内 130℃下混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃压成片材，进行 20kGy 剂量辐射处理后在 200℃下发泡。得到的泡沫塑料的密度为 0.20

g/cm³，力学性能：压缩模量为 7.1MPa，压缩强度为 3.97MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 3 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 4 万）、5 份三烯丙基氰酸酯、10 份 OBSH 发泡剂、5 份二氧化硅在密炼机内 130℃下混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃下压成片材，进行 50kGy 剂量辐射处理后在 160℃下发泡。得到的泡沫塑料的密度为 0.25 g/cm³，力学性能：压缩模量为 10MPa，压缩强度为 3.54MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 4 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 4 万）、1 份三烯丙基苯三酸酯、10 份 AC 发泡剂、2 份碳酸钙在密炼机内 130℃下混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃下压成片材，经 10kGy 剂量辐射处理后在 200℃下进行发泡。得到的泡沫塑料的密度为 0.15 g/cm³，力学性能：压缩模量为 6.2MPa，压缩强度为 1.83MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 5 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 5 万）、1 份三甲代烯丙基异氰脲酸酯、5 份 DIPA 发泡剂、1 份二氧化硅在开炼机内 130℃下混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃下压成片材，经 20kGy 剂量辐射处理后在 180℃下发泡 4 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.28g/cm³。力学性能：压缩模量为 23MPa，压缩强度为 7.90MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 6 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 5 万）、0.8 份三烯丙基氰酸酯、5 份 AC 发泡剂、3 份氧化锌在密炼机内 130℃下

混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃下压成片材，经 20kGy 剂量辐射处理交联后在 200℃下发泡 5 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.35g/cm³。力学性能：压缩模量为 27MPa，压缩强度为 8.70MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 7 100 份聚丁二酸丁二醇酯(数均分子量为 5 万)、0.2 份三烯丙基氰酸酯、20 份 AC 发泡剂、4 份氧化锌、2 份硬脂酸锌在密炼机内 130℃下混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃下压成片材，经 50kGy 剂量辐射处理后在 180℃下发泡 5 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.06g/cm³。力学性能：压缩模量为 1.2MPa，压缩强度为 0.42MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 8 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 6 万）、0.2 份三烯丙基氰酸酯、5 份 AC 发泡剂、1 份氧化锌在密炼机内 130℃下混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃下压成片材，经 50kGy 剂量辐射处理照后在 190℃下发泡 4 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.09g/cm³。力学性能：压缩模量为 1.5MPa，压缩强度为 0.81MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 9 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 6 万）、3 份三烯丙基苯三酸酯、3 份 C 发泡剂、2 份氧化锌、2.5 份硬脂酸锌在密炼机内 130℃下混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃下压成片材，经 100kGy 剂量辐射处理后在 200℃下发泡 5 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.16g/cm³。力学性能：压缩模量为 5.7MPa，压缩强度为 1.5MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 10 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 6 万）、0.3 份三烯丙基氰酸酯、4 份 OBSH 发泡剂、1 份二氧化硅在开炼机内 130℃ 下混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃ 下压成片材，经 200kGy 剂量辐射处理后在 160℃ 下发泡 5 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.20g/cm³。力学性能：压缩模量为 6.9MPa，压缩强度为 2.8MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 11 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 8 万）、0.3 份三烯丙基氰酸酯、3 份 AC 发泡剂、1 份硬脂酸锌在密炼机内 120℃ 下混炼 5 分钟。得到的混合物在 120℃ 下压成片材，经 500kGy 剂量辐射处理后在 180℃ 进行交联发泡 5 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.12g/cm³。力学性能：压缩模量为 2.9MPa，压缩强度为 1.2MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 12 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 8 万）、0.5 份三甲代烯丙基异氰脲酸酯、2 份 AC 发泡剂、0.5 份氧化锌在密炼机内 130℃ 下混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃ 下压成片材，经 20kGy 剂量辐射交联后在 200℃ 下发泡 4 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.21g/cm³。力学性能：压缩模量为 6.2MPa，压缩强度为 4.1MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 13 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 8 万）、1 份三甲代烯丙基异氰脲酸酯、5 份 AC 发泡剂、1 份氧化锌在密炼机内 130℃ 下混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃ 下压成片材，经 20kGy 剂量辐射交联后在 200℃ 下发泡 4 分钟。得到的泡沫塑料的密度为

0.09g/cm³。力学性能：压缩模量为 2.3MPa，压缩强度为 0.81MPa。

生物降解实验，可完全降解。

实施例 14 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 8 万）、0.5 份三甲代烯丙基异氰脲酸酯、6 份 AC 发泡剂、1.5 份氧化锌在密炼机内 130℃下混炼 5 分钟。得到的混合物在 130℃下压成片材，经 50kGy 剂量辐射交联后在 200℃下发泡 4 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.05g/cm³。力学性能：压缩模量为 0.5MPa，压缩强度为 0.29MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 15 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 10 万）、0.5 份三甲代烯丙基异氰脲酸酯、2 份 AC 发泡剂、0.4 份氧化锌、5 份碳酸钙在密炼机内 130℃下混炼 4 分钟。得到的混合物在 130℃下压成片材，经 20kGy 剂量辐射处理后在 190℃下发泡 5 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.27g/cm³。力学性能：压缩模量为 8.2MPa，压缩强度为 6.1MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 16 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 10 万）、0.3 份三烯丙基苯三酸酯、2 份 AC 发泡剂、0.4 份氧化锌、10 份碳酸钙在密炼机内 130℃下混炼 4 分钟。得到的混合物在 130℃下压成片材，经 100kGy 剂量辐射处理后在 200℃下发泡 5 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.30g/cm³。力学性能：压缩模量为 13.7MPa，压缩强度为 7.8MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 17 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 10 万）、0.3 份三烯丙基苯三酸酯、2 份 AC 发泡剂、0.4 份氧化锌、20 份碳酸

钙在密炼机内 130℃下混炼 4 分钟。得到的混合物在 130℃下压成片材，经 100kGy 剂量辐射处理后在 200℃下发泡 5 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.35g/cm³。力学性能：压缩模量为 19.3MPa，压缩强度为 8.2MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 18 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 10 万）、0.3 份三烯丙基苯三酸酯、2 份 AC 发泡剂、0.4 份氧化锌、30 份碳酸钙在密炼机内 130℃下混炼 4 分钟。得到的混合物在 130℃下压成片材，经 100kGy 剂量辐射处理后在 200℃下发泡 5 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.32g/cm³。力学性能：压缩模量为 19.6MPa，压缩强度为 8.5MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 19 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 10 万）、0.1 份三烯丙基氰酸酯、3 份 AC 发泡剂、1 份硬脂酸锌、5 份蒙脱土在密炼机内 120℃下混炼 5 分钟。得到的混合物在 120℃下压成片材，经 200kGy 剂量辐射处理后在 200℃进行交联发泡 5 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.17g/cm³。力学性能：压缩模量为 3.4MPa，压缩强度为 1.5MPa。生物降解实验，可完全降解。

实施例 20 100 份聚丁二酸丁二醇酯（数均分子量为 10 万）、0.1 份三羟甲基丙烷三甲基丙烯酸酯、3 份 AC 发泡剂、1 份硬脂酸锌、5 份二氧化硅在密炼机内 120℃下混炼 5 分钟。得到的混合物在 120℃下压成片材，经 500kGy 剂量辐射处理后在 200℃进行交联发泡 5 分钟。得到的泡沫塑料的密度为 0.19g/cm³。力学性能：压缩模量为 3.9 MPa，压缩强度为 1.8MPa。生物降解实验，可完全降解。