

[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 200910067229.6

[51] Int. Cl.

*C08L 51/06 (2006.01)*

*C08L 53/00 (2006.01)*

*C08L 23/08 (2006.01)*

*C08L 23/16 (2006.01)*

*C08J 3/28 (2006.01)*

*C07D 211/46 (2006.01)*

[43] 公开日 2009年12月16日

[11] 公开号 CN 101602877A

[22] 申请日 2009.7.6

[21] 申请号 200910067229.6

[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 李敏 殷敬华 栾世方

[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3页 说明书9页

### [54] 发明名称

一种抗辐照老化聚丙烯合金的制备方法

### [57] 摘要

本发明提供了一种抗辐照老化聚丙烯合金制备方法。通过反应挤出方法在聚丙烯分子链上接枝反应型受阻胺类稳定剂，以提高其合金辐照灭菌后材料的抗老化性能。用反应接枝法制备抗辐照老化聚丙烯合金具有稳定剂分散均匀、不易析出、抗老化性能持久等优点。该类抗辐照老化聚丙烯合金制备方法简单、对环境无污染、易于实现大规模连续生产。本发明制备的抗辐照老化聚丙烯合金可用于医疗输注器械、食品包装和药品包装等领域，在采用辐照灭菌方法灭菌后及一年储存期内，产品的断裂伸长率降低小于50%，拉伸强度降低小于2MPa，黄度指数增加小于1。因此该类抗辐照老化聚丙烯具有很强的抗辐照老化性能。

1、一种抗辐照老化聚丙烯合金制备的方法，其特征在于按照下述步骤和条件制备：

第一步：反应型受阻胺稳定剂的制备

将酸酐、哌啶醇和溶剂加入带有搅拌器和温度计的反应器中，机械搅拌使其混合均匀，升温至 40-70°C 进行酯化反应，反应时间为 15-90 分钟，反应完成后，将反应物倒入氯仿和饱和食盐水混合液中，并移到分液漏斗中振荡使之分层，除去未反应的酸酐，将下层相应减压蒸馏除去氯仿和溶剂，得到白色固体为反应型受阻胺稳定剂；所述的反应型受阻胺稳定剂为单（2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶醇基）顺丁烯二酸酯、单（1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶醇基）顺丁烯二酸酯或它们的共混物；

所述的酸酐为顺丁烯二酸酐，顺丁烯二酸酐与哌啶醇的摩尔比为 1.2-1.5:1；

所述的哌啶醇为 2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇、1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇中的一种；

所述的溶剂为苯、甲苯、二甲苯或它们的混合物，溶剂与哌啶醇的摩尔比为 4-8:1；

所述的氯仿和饱和食盐水的体积比为：2-4:1；

第二步：聚丙烯树脂的预辐照

采用电子加速器或钴源对聚丙烯树脂进行预辐照处理，辐照剂量为 5-30kGy，制备带有大分子过氧化物的预辐照聚丙烯；

### 第三步：接枝受阻胺类稳定剂的聚丙烯树脂的制备

称取配方用量的聚丙烯、反应型受阻胺稳定剂、预辐照聚丙烯进行机械混合后，加入双螺杆挤出机中反应挤出接枝，制备接枝受阻胺类稳定剂的聚丙烯树脂；

所述的聚丙烯为均聚聚丙烯、乙烯-丙烯无规共聚物或它们的混合物，其中乙烯-丙烯无规共聚物中乙烯含量为 1-15wt%，均聚聚丙烯的熔体流动速率 0.5-20g/10min，乙烯-丙烯无规共聚物的熔体流动速率为 0.5-20g/10min；

所述的反应型受阻胺稳定剂用量为聚丙烯重量的 0.2-2%，预辐照聚丙烯的用量为聚丙烯重量的 5-30%；

所述的双螺杆挤出机为同向啮合型双螺杆挤出机，长径比为 40-48，机筒配有多个独立加热单元和多个排气孔，能独立控制反应各个阶段的温度；

所述的反应挤出接枝温度 170-220℃，螺杆转速 10-200rpm，物料停留时间 3-8 分钟；

### 第四步：抗辐照老化聚丙烯合金的制备

将第三步制备的接枝受阻胺类稳定剂的聚丙烯树脂与热塑性弹性体机械混合后，加入双螺杆挤出机中熔融共混，制备抗辐照老化聚丙烯合金；

所述的热塑性弹性体为苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SEBS)、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SEPS)、苯乙烯-乙烯/丙烯嵌段共聚物(SEP)、乙烯-辛烯共聚物(POE)、乙丙橡胶(EPM)

或它们的共混物,所述的热塑性弹性体熔体流动速率为 1-10g/10min, 所述的热塑性弹性体用量为接枝受阻胺类稳定剂的聚丙烯树脂重量的 5-20%;

所述的双螺杆挤出机为同向啮合型双螺杆挤出机,长径比为 40-48,机筒配有多个独立加热单元和多个排气孔,能独立控制反应各个阶段的温度;

所述的熔融共混温度为 180—210℃,螺杆转速 10-200rpm,物料停留时间 2-6 分钟。

## 一种抗辐照老化聚丙烯合金的制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种抗辐照老化聚丙烯合金制备的方法。

### 背景技术

聚丙烯合金兼具聚丙烯的高强度和普通共聚物的低温韧性,广泛地应用于医疗器械、药品包装等领域。然而,聚丙烯合金的抗辐照性能差,辐照灭菌后,会发生力学性能下降和变色现象。且随着储存时间的增加,聚丙烯合金的降解会持续发展,甚至失去使用价值。这大大限制了医用聚丙烯合金采用高效、快速且环保的辐照灭菌方法。

目前,改善聚丙烯抗辐射老化性主要是通过聚丙烯中加入各种稳定剂来实现。专利 US 4666959 公开了在聚丙烯中加入受阻胺光稳定剂、亚磷酸酯和受阻酚抗氧剂提高了聚丙烯抗辐照性。专利 US 4888369 报道了在窄分子量分布聚丙烯中加入受阻胺光稳定剂、亚磷酸酯和受阻酚抗氧剂制备抗辐照聚丙烯的方法。然而在聚丙烯中加入受阻酚抗氧剂存在的问题是辐照后受阻酚抗氧剂形成了共轭双键,使聚丙烯制品颜色发黄。专利 CN 96197212.2 叙述了由 50-99%的聚丙烯和 1-50%的聚乙烯共混,加入受阻胺稳定剂、辅助抗氧剂和成核剂制备出抗辐照透明聚丙烯的方法。专利 WO 056661 介绍了将受阻胺光稳定剂和胺氧化物或羟胺加入到聚丙烯中,得到抗辐照聚丙烯。专利 CN 94104270.7 公开了在聚丙烯中加入含磷防老剂,酚类防老剂,胺类防老剂制备出抗高能辐射聚丙烯。

上述专利都是在聚丙烯中物理共混不同类型的稳定剂，其缺点是稳定剂和聚丙烯相容性不好、分散不均匀，加工过程中易挥发，使用过程中会从聚丙烯制品中析出，进而污染制品。

为了提高聚丙烯的抗辐照老化性能，克服物理共混方法存在的稳定剂分散不均匀、易于挥发和析出以及溶液接枝法存在的对环境污染严重和不易加工的问题，直接将稳定剂其接枝到聚丙烯分子链上，制备抗辐照老化聚丙烯树脂是最佳选择。目前，未见将稳定剂接枝到聚丙烯上制备抗辐照老化聚丙烯树脂技术公开，也未见抗辐照老化聚丙烯合金制备的报道。

## 发明内容

为了提高聚丙烯合金的辐照稳定性，克服其辐照灭菌后，力学性能下降、变色以及储存过程中降解的问题，本发明的目的在于提供一种制备抗辐照老化聚丙烯合金的方法，通过反应挤出在聚丙烯上接枝反应型受阻胺类稳定剂，然后将其与热塑性弹性体熔融共混制备抗辐照老化聚丙烯合金。

一种抗辐照老化聚丙烯合金制备的方法，其特征在于按照下述步骤和条件制备：

### 第一步：反应型受阻胺稳定剂的制备

将酸酐、哌啶醇和溶剂加入带有搅拌器和温度计的反应器中，机械搅拌使其混合均匀，升温至 40-70°C 进行酯化反应，反应时间为 15-90 分钟，反应完成后，将反应物倒入氯仿和饱和食盐水混合液中，并移到分液漏斗中振荡使之分层，除去未反应的酸酐，将下层相应减

压蒸馏除去氯仿和溶剂，得到白色固体为反应型受阻胺稳定剂；所述的反应型受阻胺稳定剂为单（2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶醇基）顺丁烯二酸酯、单（1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶醇基）顺丁烯二酸酯或它们的共混物；

所述的酸酐为顺丁烯二酸酐，顺丁烯二酸酐与哌啶醇的摩尔比为1.2-1.5:1；

所述的哌啶醇为2, 2, 6, 6-四甲基哌啶醇、1, 2, 2, 6, 6-五甲基哌啶醇中的一种；

所述的溶剂为苯、甲苯、二甲苯或它们的混合物，溶剂与哌啶醇的摩尔比为4-8:1；

所述的氯仿和饱和食盐水的体积比为：2-4:1；

第二步：聚丙烯树脂的预辐照

采用电子加速器或钴源对聚丙烯树脂进行预辐照处理，辐照剂量为5-30kGy，制备带有大分子过氧化物的预辐照聚丙烯；

第三步：接枝受阻胺类稳定剂的聚丙烯树脂的制备

称取配方用量的聚丙烯、反应型受阻胺稳定剂、预辐照聚丙烯进行机械混合后，加入双螺杆挤出机中反应挤出接枝，制备接枝受阻胺类稳定剂的聚丙烯树脂；

所述的聚丙烯为均聚聚丙烯、乙烯-丙烯无规共聚物或它们的混合物，其中乙烯-丙烯无规共聚物中乙烯含量为1-15wt%，均聚聚丙烯的熔体流动速率0.5-20g/10min，乙烯-丙烯无规共聚物的熔体流动速率为0.5-20g/10min；

所述的反应型受阻胺稳定剂用量为聚丙烯重量的 0.2-2%，预辐照聚丙烯的用量为聚丙烯重量的 5-30%；

所述的双螺杆挤出机为同向啮合型双螺杆挤出机，长径比为 40-48，机筒配有多个独立加热单元和多个排气孔，能独立控制反应各个阶段的温度；

所述的反应挤出接枝温度 170-220℃，螺杆转速 10-200rpm，物料停留时间 3-8 分钟；

#### 第四步：抗辐照老化聚丙烯合金的制备

将第三步制备的接枝受阻胺类稳定剂的聚丙烯树脂与热塑性弹性体机械混合后，加入双螺杆挤出机中熔融共混，制备抗辐照老化聚丙烯合金；

所述的热塑性弹性体为苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SEBS)、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SEPS)、苯乙烯-乙烯/丙烯嵌段共聚物 (SEP)、乙烯-辛烯共聚物 (POE)、乙丙橡胶 (EPM) 或它们的共混物，所述的热塑性弹性体熔体流动速率为 1-10g/10min，所述的热塑性弹性体用量为接枝受阻胺类稳定剂的聚丙烯树脂重量的 5-20%；

所述的双螺杆挤出机为同向啮合型双螺杆挤出机，长径比为 40-48，机筒配有多个独立加热单元和多个排气孔，能独立控制反应各个阶段的温度；

所述的熔融共混温度为 180-210℃，螺杆转速 10-200rpm，物料停留时间 2-6 分钟。



**有益效果:** 通过反应挤出方法在聚丙烯分子链上接枝反应型受阻胺类稳定剂, 以提高其合金辐照灭菌后材料的抗老化性能。用反应接枝法制备抗辐照老化聚丙烯合金具有稳定剂分散均匀、不易析出、抗老化性能持久等优点。该类抗辐照老化聚丙烯合金制备方法简单、对环境无污染、易于实现大规模连续生产。本发明制备的抗辐照老化聚丙烯合金可用于医疗输注器械、食品包装和药品包装等领域, 在采用辐照灭菌方法灭菌后及一年储存期内, 产品的断裂伸长率降低小于 50%, 拉伸强度降低小于 2MPa, 黄度指数增加小于 1。因此该类抗辐照老化聚丙烯具有很强的抗辐照老化性能。

## 具体实施方式

### 实施例 1

将顺丁烯二酸酐 0.12mol、2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶醇 0.1mol 和甲苯 60ml 加入装有搅拌器和温度计的三口瓶中, 机械搅拌使其混合均匀。升温到 50°C 进行酯化反应, 在该温度下搅拌 30 分钟, 反应完成。将反应物倒入氯仿和饱和食盐水混合液中, 氯仿与饱和食盐水的体积比为 3:1, 然后将含有反应物的氯仿和饱和食盐水溶液移到分液漏斗中振荡使之分层, 除去未反应的顺丁烯二酸酐。将下层相应减压蒸馏除去氯仿和甲苯。得到的白色固体为单(2, 2, 6, 6-四甲基-4-哌啶醇基)顺丁烯二酸酯(TPM)。

### 实施例 2

将顺丁烯二酸酐 0.15mol、1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶醇 0.1mol 和二甲苯 80ml 加入装有搅拌器和温度计的三口瓶中, 机械搅拌使其

混合均匀。升温到 60℃ 进行酯化反应，在该温度下搅拌 60 分钟，反应完成。将反应物倒入氯仿和饱和食盐水混合液中，氯仿与饱和食盐水的体积比为 2.5:1，然后将含有反应物的氯仿和饱和食盐水溶液移到分液漏斗中振荡使之分层，除去未反应的顺丁烯二酸酐。将下层相应减压蒸馏除去氯仿和二甲苯。得到的白色固体为单（1, 2, 2, 6, 6-五甲基-4-哌啶醇基）顺丁烯二酸酯（MPM）。

### 实施例 3-6

采用电子加速器对均聚聚丙烯（iPP）进行预辐照处理，辐照剂量列于表 1 中，制备带有大分子过氧化物的预辐照聚丙烯。

将均聚聚丙烯、乙烯-丙烯无规共聚物或它们的共混物、TPM、MPM 或它们的混合物、预辐照聚丙烯进行反应挤出接枝，制得抗辐照老化聚丙烯树脂。反应挤出接枝温度为 200℃，螺杆转速为 80rpm，物料停留时间为 3min。抗辐照老化聚丙烯材料配比见表 1。所用的均聚聚丙烯熔体流动速率为 2.0g/10min，所用的乙烯-丙烯无规共聚物熔体流动速率为 3.0g/10min，其断裂伸长率、拉伸强度、黄度指数变化列于表 2 中。

将制备的接枝受阻胺类稳定剂的聚丙烯树脂与热塑性弹性体机械混合后，加入双螺杆挤出机中熔融共混，制备抗辐照老化聚丙烯合金。

### 实施例 7-10

实施例 7、8、9 和 10 为分别将对应实施例 3、4、5 和 6 中制备的抗辐照聚丙烯树脂与苯乙烯-乙烯/丁烯-苯乙烯三嵌段共聚物

(SEBS)、苯乙烯-乙烯/丙烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SEPS)、苯乙烯-乙烯/丙烯嵌段共聚物(SEP)、乙烯-辛烯共聚物(POE)、乙丙橡胶(EPM)或它们的共混物机械混合后,加入到双螺杆中熔融共混挤出,得到抗辐照老化聚丙烯合金。熔融共混挤出温度为 190°C,螺杆转速为 60rpm,物料停留时间为 2min。抗辐照老化聚丙烯合金材料配比见表 3。所用的 SEBS 熔体流动速率为 4g/10min,所用的 SEPS 熔体流动速率为 2g/10min,所用的 SEP 熔体流动速率为 3g/10min,所用的 POE 熔体流动速率为 2.5g/10min,所用的 EPM 熔体流动速率为 5g/10min。用钴源对制备的抗辐照老化聚丙烯合金进行医用辐照灭菌,辐照剂量为 25kGy (医用辐照灭菌剂量)。制备的抗辐照老化聚丙烯合金辐照灭菌前和辐照灭菌后不同储存期的断裂伸长率、拉伸强度、黄度指数变化列于表 4 中。

实施例 7-10 制备的抗辐照老化聚丙烯合金与抗辐照老化聚丙烯相比,韧性提高。实施例 7-10 制备的抗辐照老化聚丙烯辐照灭菌后及一年储存期内,产品的断裂伸长率降低小于 50%,拉伸强度降低小于 2MPa,黄度指数增加小于 1。可见,实施例 7-10 制备的抗辐照老化聚丙烯合金具有极强的抗辐照老化性能。

表 1

实施例 配方及条件	3	4	5	6
预辐照剂量 (KGy)	5	15	10	20
预辐照聚丙烯 (g)	100	100	100	100
均聚聚丙烯 (g)	500	—	200	—

共聚聚丙烯(g)	—	500	300	500
TPM(g)	2	—	2	2
MPM(g)	—	5	—	3

表 2

实施例	3	4	5	6
物理性能				
断裂伸长率 (%)	570	540	560	530
拉伸强度 (MPa)	32.0	32.6	33.5	32.6
黄度指数	1.0	0.8	1.2	1.4

表 3

实施例	7	8	9	10
配方及条件				
抗辐照聚丙烯树脂 (g)	500	500	500	500
SEBS (g)	15	—	—	65
SEPS (g)	15	20	55	35
SEP (g)	—	15	—	—
POE (g)	—	15	—	—
EPM (g)	—	—	20	—

表 4

实施例	7	8	9	10
物理性能				
辐照灭菌前				

断裂伸长率 (%)	600	620	590	630
拉伸强度 (MPa)	30.0	30.6	28.5	29.6
黄度指数	1.0	0.8	1.2	1.4
辐照灭菌后 (剂量 25kGy)				
断裂伸长率 (%)	590	610	585	620
拉伸强度 (MPa)	29.5	28.7	28.0	29.0
黄度指数	1.2	1.0	1.3	1.5
储存一个月				
断裂伸长率 (%)	580	600	580	610
拉伸强度 (MPa)	28.2	28.0	28.0	28.5
黄度指数	1.4	1.8	2.0	2.1
储存三个月				
断裂伸长率 (%)	575	590	570	600
拉伸强度 (MPa)	27.9	27.5	27.0	28.0
黄度指数	1.4	1.8	1.9	2.0
储存六个月				
断裂伸长率 (%)	570	580	565	590
拉伸强度 (MPa)	27.0	26.5	26.0	27.0
黄度指数	1.2	1.7	1.9	2.0
储存十二个月				
断裂伸长率 (%)	560	570	550	580
拉伸强度 (MPa)	26.5	26.0	25.5	27.0
黄度指数	1.2	1.7	1.9	2.0