



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101914277 A

(43) 申请公布日 2010.12.15

(21) 申请号 201010282101.4

(22) 申请日 2010.09.15

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 张会良 方建勇 刘南安 冉祥海  
韩常玉 边俊甲 庄宇刚 董丽松

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227  
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

C08K 5/092 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页

(54) 发明名称

完全生物降解高韧性聚丙撑碳酸酯组合物及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种聚丙撑碳酸酯组合物及其制备方法,该聚丙撑碳酸酯组合物包括:聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐,所述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐的重量比为 100 : 4 ~ 100 : 0.1 ~ 1。采用本发明提供聚丙撑碳酸酯组合物具有较高韧性,其断裂伸长率可达 1108%,同时材料具有较高的透明度,由于组合物中的聚丙撑碳酸酯和聚 1,2-丙二醇丁二酸酯均具有完全生物降解性,因此本发明提供的聚丙撑碳酸酯组合物在提高韧性、保持透明度的同时保证了组合物的完全生物降解性,进而使聚丙撑碳酸酯材料拥有更广阔的应用空间。

1. 一种聚丙撑碳酸酯组合物,其特征在于,包括:聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐,所述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐的重量比为 100 : 4 ~ 100 : 0.1 ~ 1。

2. 根据权利要求 1 所述的聚丙撑碳酸酯组合物,其特征在于,所述聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 30000 ~ 150000 道尔顿。

3. 根据权利要求 1 所述的聚丙撑碳酸酯组合物,其特征在于,所述聚 1,2-丙二醇丁二酸酯的数均分子量为 800 ~ 25000 道尔顿。

4. 根据权利要求 1 所述的聚丙撑碳酸酯组合物,其特征在于,所述聚 1,2-丙二醇丁二酸酯与聚丙撑碳酸酯的重量比为 10 ~ 60 : 100。

5. 根据权利要求 1 所述的聚丙撑碳酸酯聚合物,其特征在于,所述顺丁烯二酸酐与聚丙撑碳酸酯的重量比为 0.3 ~ 0.6 : 100。

6. 一种聚丙撑碳酸酯组合物的制备方法,其特征在于,包括:

将聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐混合后在 120℃ ~ 140℃ 进行塑炼,得到聚丙撑碳酸酯组合物,聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐的混合比例按重量计为 100 : 4 ~ 100 : 0.1 ~ 1。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 30000 ~ 150000 道尔顿。

8. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述聚 1,2-丙二醇丁二酸酯的数均分子量为 800 ~ 25000 道尔顿。

9. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,聚 1,2-丙二醇丁二酸酯与聚丙撑碳酸酯的混合比例按重量计为 10 ~ 60 : 100。

10. 根据权利要求 6 所述的制备方法,其特征在于,所述顺丁烯二酸酐与聚丙撑碳酸酯的重量比为 0.3 ~ 0.6 : 100。

## 完全生物降解高韧性聚丙撑碳酸酯组合物及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料改性领域,特别涉及一种完全生物降解高韧性聚丙撑碳酸酯组合物及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚丙撑碳酸酯 (Poly propylene carbonate), 又称聚碳酸亚丙酯, 它是二氧化碳和环氧丙烷的共聚物, 是一种环保型生物降解材料, 其最早由日本科学家井上祥平等合成 (Inoue, S., Koinuma, H., Tsuruta, T., J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed., 1969, 7, 287-292.), 并在我国首先实现了产业化。聚丙撑碳酸酯材料由于具有固定二氧化碳和可生物降解的特性因而在包装材料、纤维和非织造物以及医疗卫生领域有着广泛的应用前景。

[0003] 聚丙撑碳酸酯虽具有上述优点, 但是与通用塑料性比, 聚丙撑碳酸酯具有不结晶、玻璃化温度较低等特点, 导致该由共聚物形成的材料强度、韧性等力学性能较差, 从而限制了其在包装、食品、医药等领域的应用。

[0004] 为了提升聚丙撑碳酸酯的力学性能, 特别是提升聚丙撑碳酸酯的韧性, 现有技术多是采用多组分共混改性的方法, 例如: 申请号为 200710055513 的中国专利文献公开了一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物与聚丁二酸丁二醇酯 (PBS) 的共混物, 此种方法是使用 PBS 对 PPC 进行增韧改性, 提高了 PPC 的力学性能和热稳定性。又如: 将 PPC 与甘油塑化的淀粉共混, 利用热塑性淀粉提高 PPC 的力学性能及热稳定性 (Carbohydrate Polymers, 2008, 71: 229-234)。现有技术中还有将硅烷偶联剂 KH570 处理后的羟基磷灰石 (HA) 与 PPC 共混制备 PPC/HA 复合材料, 用以提升 PPC 韧性 (中国塑料, 2006, 20(2): 61-64)。但是采用上述方法对 PPC 进行共混改性后, 由于组合物中多相结构的出现, 一般难以保持 PPC 原有的透明性, 并且由于其他组分的加入, 也对共混后材料的生物降解性造成影响。

[0005] 因此, 需要提供一种高透明性且可完全生物降解的高韧性聚丙撑碳酸酯组合物, 进而扩大聚丙撑碳酸酯材料的应用范围。

### 发明内容

[0006] 本发明解决的技术问题在于提供一种聚丙撑碳酸酯组合物及其制备方法, 该聚丙撑碳酸酯组合物不仅韧性较高, 而且具有完全生物降解性和高透明度。

[0007] 有鉴于此, 本发明提供一种聚丙撑碳酸酯组合物, 包括: 1、一种聚丙撑碳酸酯组合物, 其特征在于, 包括: 聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐, 所述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐的重量比为 100 : 4 ~ 100 : 0.1 ~ 1。

[0008] 优选的, 所述聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 30000 ~ 150000 道尔顿。

[0009] 优选的, 所述聚 1,2-丙二醇丁二酸酯的数均分子量为 800 ~ 25000 道尔顿。

[0010] 优选的, 所述聚 1,2-丙二醇丁二酸酯与聚丙撑碳酸酯的重量比为 10 ~ 60 : 100。

[0011] 优选的, 所述顺丁烯二酸酐与聚丙撑碳酸酯的重量比为 0.3 ~ 0.6 : 100。

[0012] 相应的, 本发明还提供一种聚丙撑碳酸酯组合物的制备方法, 包括:

[0013] 将聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐混合后在 120℃~140℃进行塑炼,得到聚丙撑碳酸酯组合物,聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐的混合比例按重量计为 100 : 4 ~ 100 : 0.1 ~ 1。

[0014] 优选的,所述聚丙撑碳酸酯的数均分子量为 30000 ~ 150000 道尔顿。

[0015] 优选的,所述聚 1,2-丙二醇丁二酸酯的数均分子量为 800 ~ 25000 道尔顿。

[0016] 优选的,聚 1,2-丙二醇丁二酸酯与聚丙撑碳酸酯的混合比例按重量计为 10 ~ 60 : 100。

[0017] 优选的,所述顺丁烯二酸酐与聚丙撑碳酸酯的重量比为 0.3 ~ 0.6 : 100。

[0018] 本发明提供一种聚丙撑碳酸酯组合物及其制备方法,该组合物包括聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐。组合物中聚 1,2-丙二醇丁二酸酯是一种脂肪族聚酯,脂肪族聚酯分子上支链少,分子链柔性好,使用其作为改性剂加入原料中可以提高聚丙撑碳酸酯的柔韧性;同时,聚 1,2-丙二醇丁二酸酯与也聚丙撑碳酸酯同为透明材料,且其与聚丙撑碳酸酯的折光指数相近,因而将其与聚丙撑碳酸酯共混后的材料仍可保持较高的透明度;并且,聚 1,2-丙二醇丁二酸酯是一种可完全生物降解的化合物,因此,使用聚 1,2-丙二醇丁二酸酯作为聚丙撑碳酸酯的增塑剂可在提高聚丙撑碳酸酯韧性的同时不影响材料原有的透明性和完全生物降解性。

[0019] 此外,组合物中顺丁烯二酸酐可与聚丙撑碳酸酯的活性环氧端基反应,从而达到对聚丙撑碳酸酯的封端效果,阻止聚丙撑碳酸酯在共混加工过程发生降解,提高材料的热稳定性。相对于现有的聚丙撑碳酸酯组合物,本发明提供的聚丙撑碳酸酯组合物的断裂伸长率可达 1108%,同时材料具有较高透明度和完全生物降解性,进而扩展了聚丙撑碳酸酯材料的应用空间。

## 具体实施方式

[0020] 为了进一步理解本发明,下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述,但是应当理解,这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点,而不是对本发明权利要求的限制。

[0021] 本发明实施例公开了一种聚丙撑碳酸酯组合物,包括:聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐,其中,聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐的重量比为 100 : 4 ~ 100 : 0.1 ~ 1。

[0022] 上述聚丙撑碳酸酯组合物中,聚 1,2-丙二醇丁二酸酯作为增塑剂提高材料的韧性。聚 1,2-丙二醇丁二酸酯是一种脂肪族聚酯,脂肪族聚酯分子上支链少,分子链柔性好,使用其作为改性剂加入原料中可以提高聚丙撑碳酸酯的柔韧性,并且,聚 1,2-丙二醇丁二酸酯与聚丙撑碳酸酯具有较好的相容性,本发明可通过调整聚 1,2-丙二醇丁二酸酯的含量调控聚丙撑碳酸酯的加工流动性;另外,聚 1,2-丙二醇丁二酸酯也是一种透明材料且与聚丙撑碳酸酯的折光指数相近,因而将其与聚丙撑碳酸酯共混后的材料仍可保持较高的透明度;同时,聚 1,2-丙二醇丁二酸酯是一种可完全生物降解的化合物,因而将其与聚丙撑碳酸酯共混后的材料仍可完全生物降解。因此,使用聚 1,2-丙二醇丁二酸酯作为聚丙撑碳酸酯的增塑剂可在提高聚丙撑碳酸酯韧性的同时不影响材料原有的透明性和完全生物降解性。

[0023] 聚 1,2-丙二醇丁二酸酯与聚丙撑碳酸酯的重量比为 4 ~ 100 : 100, 优选为 10 ~ 60 : 100。本发明中优选数均分子量为 30000 ~ 150000 道尔顿的聚丙撑碳酸酯和数均分子量为 800 ~ 25000 道尔顿的聚 1,2-丙二醇丁二酸酯。聚丙撑碳酸酯数均分子量过高则其粘度过大, 增加与聚 1,2-丙二醇丁二酸酯共混的难度, 分子量过低则其拉伸强度、断裂伸长率等力学性能大大降低; 分子量过高的聚 1,2-丙二醇丁二酸酯粘度过大, 加工时难以与聚丙撑碳酸酯共混, 并降低组合物的断裂伸长率, 分子量过低则不能赋予组合物较高的抗冲击强度。

[0024] 由于聚丙撑碳酸酯是由二氧化碳和环氧丙烷经聚合制得, 其含有活性环氧端基, 热稳定性较差, 组合物中加入顺丁烯二酸酐后, 顺丁烯二酸酐可与聚丙撑碳酸酯的活性环氧端基反应, 从而达到对聚丙撑碳酸酯的封端效果, 阻止聚丙撑碳酸酯在共混加工过程发生降解, 提高材料的热稳定性。顺丁烯二酸酐与聚丙撑碳酸酯的重量比为 0.1 ~ 1 : 100, 优选为 0.3 ~ 0.6 : 100, 顺丁烯二酸酐含量过高则会降低组合物的抗冲击强度和断裂伸长率。

[0025] 本发明还提供一种上述聚丙撑碳酸酯组合物的制备方法, 包括:

[0026] 将聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐混合后在 120°C ~ 140°C 进行塑炼, 得到聚丙撑碳酸酯组合物, 聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐的混合比例按重量计为 100 : 4 ~ 100 : 0.1 ~ 1。

[0027] 对于塑炼的方法本发明优选采用密炼机共混塑炼, 密炼温度设为 120°C ~ 140°C, 优选设为 125°C ~ 140°C, 转速优选设为 50rpm ~ 120rpm, 密炼时间优选为 5 分钟 ~ 10 分钟, 挤出造粒后得到聚丙撑碳酸酯组合物。

[0028] 为了进一步理解本发明, 下面结合实施例对本发明提供的聚丙撑碳酸酯组合及其制备方法进行描述。以下实施例中的聚丙撑碳酸酯均由内蒙古蒙西高新技术集团有限公司提供, 顺丁烯二酸酐均由淄博嘉周化工有限公司提供; 以下实施例中拉伸性能是 GB/T 1010.3-2006 的标准进行测试的; 透光率是以厚度为 0.04mm 的材料进行的测试, 密炼机为德国产 Haake Rheomix 600 转矩流变仪。

[0029] 聚 1,2-丙二醇丁二酸酯均由中国科学院长春应用化学研究所提供, 以下实施例中使用的聚 1,2-丙二醇丁二酸酯均是由如下方法制备的:

[0030] 以 1,2-丙二醇与丁二酸或丁二酸酐在催化剂作用下缩聚反应制备, 通过控制反应温度、反应时间和压力获得不同数均分子量的聚 1,2-丙二醇丁二酸酯。

[0031] 实施例 1

[0032] 1、按重量称取如下组分:

[0033] 聚丙撑碳酸酯 100g

[0034] 数均分子量为 800 的聚 1,2-丙二醇丁二酸酯 4g

[0035] 顺丁烯二酸酐 0.3g

[0036] 2、将上述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐依次加入密炼机中, 设定密炼机温度为 140°C, 转速为 60rpm, 密炼 5 分钟后得到聚丙撑碳酸酯组合物, 测定聚丙撑碳酸酯组合物的拉伸强度、断裂伸长率和透光率, 测试结果列于表 1。

[0037] 实施例 2

[0038] 1、按重量称取如下组分:

[0039]	聚丙撑碳酸酯	100g
[0040]	数均分子量为 800 的聚 1,2-丙二醇丁二酸酯	8g
[0041]	顺丁烯二酸酐	0.1g

[0042] 2、将上述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐依次加入密炼机中,设定密炼机温度为 140℃,转速为 50rpm,密炼 5 分钟后得到聚丙撑碳酸酯组合物,测定聚丙撑碳酸酯组合物的拉伸强度、断裂伸长率和透光率,测试结果列于表 1。

[0043] 实施例 3

[0044] 1、按重量称取如下组分:

[0045]	聚丙撑碳酸酯	100g
[0046]	数均分子量为 3000 的聚 1,2-丙二醇丁二酸酯	12g
[0047]	顺丁烯二酸酐	1g

[0048] 2、将上述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐依次加入密炼机中,设定密炼机温度为 140℃,转速为 100rpm,密炼 5 分钟后得到聚丙撑碳酸酯组合物,测定聚丙撑碳酸酯组合物的拉伸强度、断裂伸长率和透光率,测试结果列于表 1。

[0049] 实施例 4

[0050] 1、按重量称取如下组分:

[0051]	聚丙撑碳酸酯	100g
[0052]	数均分子量为 3000 的聚 1,2-丙二醇丁二酸酯	16g
[0053]	顺丁烯二酸酐	0.3g

[0054] 2、将上述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐依次加入密炼机中,设定密炼机温度为 140℃,转速为 100rpm,密炼 5 分钟后得到聚丙撑碳酸酯组合物,测定聚丙撑碳酸酯组合物的拉伸强度、断裂伸长率和透光率,测试结果列于表 1。

[0055] 实施例 5

[0056] 1、按重量称取如下组分:

[0057]	聚丙撑碳酸酯	100g
[0058]	数均分子量为 2.5 万的聚 1,2-丙二醇丁二酸酯	20g
[0059]	顺丁烯二酸酐	0.6g

[0060] 2、将上述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐依次加入密炼机中,设定密炼机温度为 140℃,转速为 120rpm,密炼 5 分钟后得到聚丙撑碳酸酯组合物,测定聚丙撑碳酸酯组合物的拉伸强度、断裂伸长率和透光率,测试结果列于表 1。

[0061] 实施例 6

[0062] 1、按重量称取如下组分:

[0063]	聚丙撑碳酸酯	100g
[0064]	数均分子量为 3000 的聚 1,2-丙二醇丁二酸酯	24g
[0065]	顺丁烯二酸酐	0.3g

[0066] 2、将上述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2-丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐依次加入密炼机中,设定密炼机温度为 130℃,转速为 120rpm,密炼 8 分钟后得到聚丙撑碳酸酯组合物,测定聚丙撑碳酸酯组合物的拉伸强度、断裂伸长率和透光率,测试结果列于表 1。

[0067] 实施例 7

[0068] 1、按重量称取如下组分：

[0069]	聚丙撑碳酸酯	100g
[0070]	数均分子量为 800 的聚 1,2- 丙二醇丁二酸酯	32g
[0071]	顺丁烯二酸酐	0.3g

[0072] 2、将上述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2- 丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐依次加入密炼机中,设定密炼机温度为 130℃,转速为 120rpm,密炼 8 分钟后得到聚丙撑碳酸酯组合物,测定聚丙撑碳酸酯组合物的拉伸强度、断裂伸长率和透光率,测试结果列于表 1。

[0073] 实施例 8

[0074] 1、按重量称取如下组分：

[0075]	聚丙撑碳酸酯	100g
[0076]	数均分子量为 3000 的聚 1,2- 丙二醇丁二酸酯	40g
[0077]	顺丁烯二酸酐	0.3g

[0078] 2、将上述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2- 丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐依次加入密炼机中,设定密炼机温度为 130℃,转速为 120rpm,密炼 5 分钟后得到聚丙撑碳酸酯组合物,测定聚丙撑碳酸酯组合物的拉伸强度、断裂伸长率和透光率,测试结果列于表 1。

[0079] 实施例 9

[0080] 1、按重量称取如下组分：

[0081]	聚丙撑碳酸酯	100g
[0082]	数均分子量为 800 的聚 1,2- 丙二醇丁二酸酯	72g
[0083]	顺丁烯二酸酐	0.3g

[0084] 2、将上述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2- 丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐依次加入密炼机中,设定密炼机温度为 130℃,转速为 120rpm,密炼 8 分钟后得到聚丙撑碳酸酯组合物,测定聚丙撑碳酸酯组合物的拉伸强度、断裂伸长率和透光率,测试结果列于表 1。

[0085] 实施例 10

[0086] 1、按重量称取如下组分：

[0087]	聚丙撑碳酸酯	100g
[0088]	数均分子量为 3000 的聚 1,2- 丙二醇丁二酸酯	100g
[0089]	顺丁烯二酸酐	0.8g

[0090] 2、将上述聚丙撑碳酸酯、聚 1,2- 丙二醇丁二酸酯和顺丁烯二酸酐依次加入密炼机中,设定密炼机温度为 120℃,转速为 120rpm,密炼 5 分钟后得到聚丙撑碳酸酯组合物,测定聚丙撑碳酸酯组合物的拉伸强度、断裂伸长率和透光率,测试结果列于表 1。

[0091] 比较例 1

[0092] 1、按重量称取如下组分：

[0093]	聚丙撑碳酸酯	100g
[0094]	数均分子量为 3000 的聚丁二酸丁二醇酯	45g
[0095]	抗氧化剂 1010	1.5g

[0096] 2、将上述聚丙撑碳酸酯、抗氧化剂 1010 和聚丁二酸丁二醇酯依次加入密炼机中,设定密炼机温度为 120℃,转速为 120rpm,密炼 10 分钟后将密炼产品在 140℃热压成型,得到聚丙撑碳酸酯组合物,测定聚丙撑碳酸酯组合物的拉伸强度、断裂伸长率和透光率,测试结

果列于表 1。

[0097] 表 1 拉伸强度、断裂伸长率和透光率测试结果

[0098]

测试项目	拉伸强度	断裂伸长率	透光率
实施例 1	21.6MPa	641%	86.6%
实施例 2	19.8MPa	1023%	86.1%
实施例 3	17.5MPa	1035%	85.7 %
实施例 4	16.6MPa	958%	85.1%
实施例 5	16.9MPa	1080%	84.6%
实施例 6	13.6MPa	999%	84.0%
实施例 7	12.0MPa	1056%	83.2%
实施例 8	10.6MPa	948%	82.6%
实施例 9	9.9MPa	1108%	82.0%
实施例 10	8.7MPa	1012%	81.4%
比较例 1	31.9MPa	11.5%	58%

[0099] 由上述结果可知,采用本发明提供聚丙撑碳酸酯组合物具有较高韧性,其断裂伸长率可达 1108%,同时材料具有较高的透明度,由于组合物中的聚丙撑碳酸酯和聚 1,2-丙二醇丁二酸酯均具有完全生物降解性,因此本发明提供的聚丙撑碳酸酯组合物在提高韧性、保持透明度的同时保证了组合物的完全生物降解性,进而使聚丙撑碳酸酯材料拥有更广阔的应用空间。

[0100] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0101] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。