



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109161177 B

(45) 授权公告日 2021.02.26

(21) 申请号 201810782164.2

(22) 申请日 2018.07.17

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109161177 A

(43) 申请公布日 2019.01.08

(73) 专利权人 中山大学
地址 510275 广东省广州市新港西路135号

(72) 发明人 孟跃中 蒋德功 王拴紧 肖敏

(74) 专利代理机构 广州市深研专利事务所(普
通合伙) 44229

代理人 姜若天

(51) Int. Cl.

C08L 69/00 (2006.01)

C08L 27/08 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104371296 A, 2015.02.25

CN 102786788 A, 2012.11.21

US 2005222327 A1, 2005.10.06

CN 102352095 A, 2012.02.15

审查员 刘雪娇

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料及其
制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料及其制备方法。由如下质量百分数的组分制成:聚甲基乙撑碳酸酯50-90份,聚偏二氯乙烯10-50份。所述制备方法是先将聚甲基乙撑碳酸酯提纯后和聚偏二氯乙烯按配方计量,然后再进行熔融共混后造粒。本发明的高阻隔材料具有优异的生物降解性、力学性能及阻隔性能,同时具有很好的结晶性能及加工热稳定性。可应用在对阻隔性能要求比较高的包装材料中。

1. 一种聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料,其特征在于:由如下质量百分数的组分制成:聚甲基乙撑碳酸酯50-90份,聚偏二氯乙烯10-50份;

所述聚甲基乙撑碳酸酯的数均分子量为30000-120000,初始分解温度为240-300℃,拉伸强度为10-50 MPa,断裂伸长率为500%-1500%,氧气透过率为 $2.0-3.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$;170℃,2.16kg下的熔融指数为20-45 g/10min;

所述聚偏二氯乙烯是由偏二氯乙烯和氯乙烯单体通过悬浮共聚合成的,氯乙烯的质量分数为3-20%;密度为 $1.60-2.10 \text{ g}/\text{cm}^3$,熔融温度为155-168℃,拉伸强度为15-20 MPa,断裂伸长率为100%-500%,氧气透过率为 $0.3-0.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot 24\text{h}$,初始分解温度为170-210℃;170℃,2.16kg下的熔融指数为4-7 g/10min。

2. 权利要求1所述聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 将聚甲基乙撑碳酸酯提纯除去残留的催化剂;

S2. 将S1得到的材料和聚偏二氯乙烯按配方计量后进行熔融共混;

S3. 将S2得到的材料进行造粒。

3. 根据权利要求2所述的聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料的制备方法,其特征在于,S1中采用溶液法进行提纯,通过盐酸去中和残留催化剂。

4. 根据权利要求2所述的聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料的制备方法,其特征在于,S2中熔融共混的温度范围为130-180℃,转速为50-200 rad/min。

5. 根据权利要求2所述的聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料的制备方法,其特征在于,S3中造粒的转速范围为300-1000 rad/min。

一种聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子改性和复合材料制备领域,尤其是涉及一种聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着塑料行业的发展及相关技术与设备的完善,塑料包装越来越成为化妆品包装行业的首选。塑料共挤出复合软管更是以其工艺简单、外观有光泽且易于印刷及一次成型等优点而得到了广泛的应用。目前常用的塑料共挤出复合软管结构为PE/热熔胶/EVOH/热熔胶/EVOH,其以EVOH作为阻隔材料。

[0003] 但EVOH价格昂贵、在自然环境下不可降解,过度使用会产生白色污染等问题。所以寻找一种具有良好加工性能及阻隔性能的包装材料极具现实意义。聚甲基乙撑碳酸酯(PPC)是由二氧化碳(CO₂)和环氧丙烷(PO)通过共聚反应生成的可完全生物降解的高分子阻隔材料,同时具有一定的热稳定性及力学强度。它的应用可以有效的减少白色污染,同时价格更加的低廉。但也需要对其进行改性来进一步提高其力学性能及阻隔性能。

[0004] 聚偏二氯乙烯(PVDC)力学强度高,阻隔性能卓越,具有很好的结晶性,并且价格低于EVOH。但其熔点与热分解温度接近,极大的限制了它的应用。

[0005] 本发明通过将少量PVDC加入到PPC中来制备阻隔性能优异且具有良好热加工性能的聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料。一方面提高了PPC的阻隔性能及结晶性能,另一方面拓宽了PVDC的应用。可应用在对阻隔性能要求比较高的环保包装材料中。

发明内容

[0006] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料及其制备方法

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 一种聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料,由如下质量百分数的组分制成:聚甲基乙撑碳酸酯50-90份,聚偏二氯乙烯10-50份。

[0009] 作为优选的,在上述的聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料中,所述聚甲基乙撑碳酸酯的数均分子量为30000-120000,初始分解温度为240-300℃,拉伸强度为10-50MPa,断裂伸长率为500%-1500%,氧气透过率为2.0-3.2cm³·mm/(m²·24h)。170℃,2.16kg下的熔融指数为20-45g/10min。

[0010] 作为优选的,在上述的聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料中,所述聚偏二氯乙烯是由偏二氯乙烯和氯乙烯单体通过悬浮共聚合成的,氯乙烯的质量分数为3-20%;密度为1.60-2.10g/cm³,熔融温度为155-168℃,拉伸强度为15-20MPa,断裂伸长率为100%-500%,氧气透过率为0.3-0.6cm³·mm/(m²·24h),初始分解温度为170-210℃。170℃,2.16kg下的熔融指数为4-7g/10min,同时价格更低,结晶度高,可做热收缩膜。通过将少量PVDC加入到PPC中来制备聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料。

- [0011] 上述聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料的制备方法包括以下步骤：
- [0012] S1. 将聚甲基乙撑碳酸酯提纯除去残留的催化剂；
- [0013] S2. 将S1得到的材料和聚偏二氯乙烯按配方计量后进行熔融共混；
- [0014] S3. 将S2得到的材料进行造粒。
- [0015] 进一步地，S1中采用溶液法进行提纯，通过盐酸去中和残留催化剂。
- [0016] 进一步地，S2中熔融共混的温度范围为130-170℃，转速为50-200rad/min。
- [0017] 进一步地，S3中转速范围为300-1000rad/min。
- [0018] 本发明的高阻隔材料拉伸强度为5-15MPa，氧气透过率为 $0.6-2.0\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ ，密度为 $1.20-1.90\text{g}/\text{cm}^3$ ；170℃下，熔融指数为5-15g/10min，热分解温度为210℃-290℃。其具有优异的生物降解性、力学性能及阻隔性能，同时具有很好的结晶性能及加工热稳定性。所述的高阻隔材料具有优异的生物降解性，同时具有很好的结晶性能，可应用在对阻隔性能要求比较高的环保包装材料中。
- [0019] 与现有技术相比，本发明具有以下有益效果：所述的聚甲基乙撑碳酸酯和聚偏二氯乙烯具有很好的相容性，少量PVDC加入到PPC中可以制备综合性能更好的复合材料。所述的聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料具有很好的可降解性能，相比EVOH可以很好的缓解白色污染问题。同时复合材料具有优异的阻隔性能、良好的力学强度及热稳定性，在提高了PPC的阻隔性能及力学强度的同时提高了PVDC的热稳定性。另外，聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料具有一定的结晶性能，可应用在对阻隔性能要求比较高的环保包装材料中。

具体实施方式

- [0020] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细描述，但具体实施例并不对本发明有任何形式的限定。
- [0021] 本发明采用的聚甲基乙撑碳酸酯的拉伸强度是依标准ASTMD638，在拉伸速度100mm/min、温度25℃、湿度50%RH条件下测定的。熔融指数是依标准ASTM D1238，在170℃、2.16kg的条件下测定的。氧气透过率是在23℃的恒定温度及0%的相对湿度条件下，根据ASTM D3985-05的标准来测定的。
- [0022] 实施例1：
- [0023] 称取数据分子量为30000，初始分解温度260℃，拉伸强度为5.43MPa，断裂伸长率为786%，密度为 $1.23\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔融指数为20.43g/10min，氧气透过率 $3.1\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 的聚甲基乙撑碳酸酯90份。
- [0024] 称取氯乙烯的质量分数为5%，熔融温度为155℃，初始分解温度170℃，拉伸强度为19.36MPa，断裂伸长率为260%，密度为 $1.68\text{g}/\text{cm}^3$ ，熔融指数为4.5g/10min，氧气透过率 $0.4\text{cm}^3 \cdot \text{mm}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$ 的聚偏二氯乙烯10份。
- [0025] 先将聚甲基乙撑碳酸酯溶解在氯仿中，而后用盐酸进行提纯。烘干后和聚偏二氯乙烯在温度为170℃、转速为200rad/min进行熔融共混。而后用转速为500rad/min的造粒机进行造粒。
- [0026] 将得到的聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料进行性能检测，检测结果如表1所示。
- [0027] 实施例2：
- [0028] 称取数据分子量为30000，初始分解温度260℃，拉伸强度为5.43MPa，断裂伸长率

为786%，密度为1.23g/cm³，熔融指数为20.43g/10min，氧气透过率3.1cm³·mm/(m²·24h)的聚甲基乙撑碳酸酯80份。

[0029] 称取氯乙烯的质量分数为5%，熔融温度为155℃，初始分解温度170℃，拉伸强度为19.36MPa，断裂伸长率为260%，密度为1.68g/cm³，熔融指数为4.5g/10min，氧气透过率0.4cm³·mm/(m²·24h)的聚偏二氯乙烯20份。

[0030] 先将聚甲基乙撑碳酸酯溶解在氯仿中，而后用盐酸进行提纯。烘干后和聚偏二氯乙烯在温度为170℃、转速为180rad/min进行熔融共混。而后用转速为420rad/min的造粒机进行造粒。

[0031] 将得到的聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料进行性能检测，检测结果如表1所示。

[0032] 实施例3：

[0033] 称取数据分子量为30000，初始分解温度260℃，拉伸强度为5.43MPa，断裂伸长率为786%，密度为1.23g/cm³，熔融指数为20.43g/10min，氧气透过率3.1cm³·mm/(m²·24h)的聚甲基乙撑碳酸酯70份。

[0034] 称取氯乙烯的质量分数为5%，熔融温度为155℃，初始分解温度170℃，拉伸强度为19.36MPa，断裂伸长率为260%，密度为1.68g/cm³，熔融指数为4.5g/10min，氧气透过率0.4cm³·mm/(m²·24h)的聚偏二氯乙烯30份。

[0035] 先将聚甲基乙撑碳酸酯溶解在氯仿中，而后用盐酸进行提纯。烘干后和聚偏二氯乙烯在温度为165℃、转速为150rad/min进行熔融共混。而后用转速为360rad/min的造粒机进行造粒。

[0036] 将得到的聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料进行性能检测，检测结果如表1所示。

[0037] 实施例4：

[0038] 称取数据分子量为30000，初始分解温度260℃，拉伸强度为5.43MPa，断裂伸长率为786%，密度为1.23g/cm³，熔融指数为20.43g/10min，氧气透过率3.1cm³·mm/(m²·24h)的聚甲基乙撑碳酸酯60份。

[0039] 称取氯乙烯的质量分数为5%，熔融温度为155℃，初始分解温度170℃，拉伸强度为19.36MPa，断裂伸长率为260%，密度为1.68g/cm³，熔融指数为4.5g/10min，氧气透过率0.4cm³·mm/(m²·24h)的聚偏二氯乙烯40份。

[0040] 先将聚甲基乙撑碳酸酯溶解在氯仿中，而后用盐酸进行提纯。烘干后和聚偏二氯乙烯在温度为160℃、转速为120rad/min进行熔融共混。而后用转速为300rad/min的造粒机进行造粒。

[0041] 将得到的聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料进行性能检测，检测结果如表1所示。

[0042] 表1、实施例1-4的实验结果

编号	配方	密度 (g/cm ³)	拉伸 强度(MPa)	断裂伸 长率(%)	分解 温度(°C)	MFR (g/10min)	氧气透过率 (cm ³ ·μm/(m ² 24h))
[0043] 实例 1	PPC/10PVDC	1.28	9.52	625	242	14.35	1.7
实例 2	PPC/20PVDC	1.27	9.66	592	230	12.64	1.6
实例 3	PPC/30PVDC	1.42	10.93	477	226	12.42	0.8
实例 4	PPC/40PVDC	1.36	12.19	117	211	10.24	1.2

[0044] 从上述实施例的实验结果可知：

[0045] 少量PVDC加入到PPC中熔融共混而成的复合材料，综合性能更优。复合材料一方面有效提高了PPC的氧气透过率、密度及拉伸强度。同时对PVDC的热加工性能也有改进。另外本发明的聚甲基乙撑碳酸酯基高阻隔材料具有很好的完全可降解性及结晶性。