



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104119660 B

(45)授权公告日 2016.08.31

(21)申请号 201410289421.0

C08J 5/18(2006.01)

(22)申请日 2014.06.25

(56)对比文件

(73)专利权人 内蒙古农业大学

地址 010010 内蒙古自治区呼和浩特市赛罕区昭乌达路306号

CN 102165013 A,2011.08.24,

CN 102977564 A,2013.03.20,

CN 103540111 A,2014.01.29,

(72)发明人 董同力嘎 吴佳鑫 云雪艳

审查员 谢松

(74)专利代理机构 北京君智知识产权代理事务所(普通合伙) 11305

代理人 吕世静

(51)Int.Cl.

C08L 69/00(2006.01)

C08L 67/02(2006.01)

C08L 67/04(2006.01)

C08K 5/17(2006.01)

B29C 47/92(2006.01)

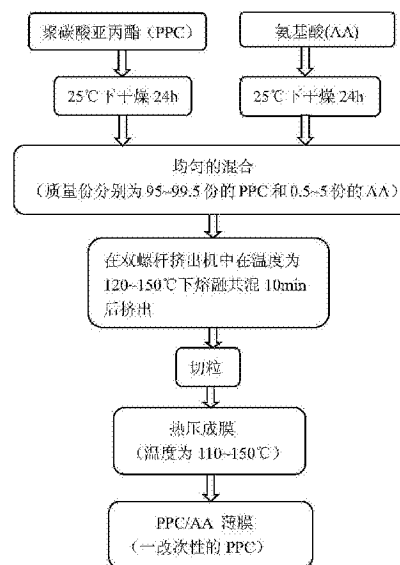
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54)发明名称

一种改性聚碳酸亚丙酯材料的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种改性聚碳酸亚丙酯材料的制备方法,对PPC进行了两次改性,第一次改性能组分:90~95份的聚碳酸亚丙酯、0.5~5份的氨基酸。第二次改性组分是:10.5~95份PPC/AA复合材料的颗粒与5~89.5份的聚乳酸或聚丁二酸丁二醇酯或聚己内酯。将混合物添加到双螺杆挤出机中熔融共混挤出造粒,而制得了复合材料。这两次改性的复合材料热稳定性和机械强度都远远超出了纯聚碳酸亚丙酯,使得聚碳酸亚丙酯经过改性以后加工性能得到了改善。这种方法工序简单、生产效率高、成本低并且对环境无污染,非常适合工业生产。



1. 一种改性聚碳酸亚丙酯材料的制备方法,其特征在于,该方法步骤如下:

步骤一、原料的干燥

将聚碳酸亚丙酯PPC、氨基酸AA和选自聚丁二酸丁二醇酯PBS、聚乳酸PLA或聚己内酯PCL的另一种可降解高分子材料置于真空干燥箱中干燥24h,温度为25℃,真空度为0.07~0.09MPa;

步骤二、一次共混挤出

按质量份数计算将95~99.5份PPC与0.5~5份AA进行均匀的混合,接着将混合后的原料置于转速为28r/min双螺杆挤出机中在120~150℃下熔融共混、密炼10min后挤出,然后对物料进行切粒,即获得了一次改性的PPC/AA复合材料的颗粒;

步骤三、二次共混挤出

按质量份数计算将10~90份PPC、0.5~5份AA、5~89.5份另一种可降解高分子材料进行均匀的混合,接着将混合后的原料在双螺杆挤出机中在120~190℃下熔融共混、密炼10min后挤出,然后对物料进行切粒,即获得了二次改性的PPC/AA/另一种可降解高分子材料复合材料;

步骤四、制膜:称取步骤二中得到的一次改性的PPC/AA复合材料3.5g,在温度条件为110~150℃热压机上热压成膜,即得到一次改性的聚碳酸亚丙酯复合膜;

称取步骤三中得到二次改性的PPC/AA/另一种可降解高分子材料复合材料3.5g,在温度条件为110~190℃热压机上热压成膜,即得到二次改性的聚碳酸亚丙酯复合膜。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,聚碳酸亚丙酯的数均分子量为60000~150000,玻璃化温度为19~23℃,屈服强度为15~20MPa。

3. 根据权利要求1中所述的方法,其特征在于,所述氨基酸为甘氨酸Gly、丙氨酸Ala、缬氨酸Val、亮氨酸Leu、异亮氨酸Ile、苯丙氨酸Phe、脯氨酸Pro、色氨酸Trp、丝氨酸Ser、酪氨酸Tyr、半胱氨酸Cys、甲硫氨酸Met、天冬酰胺Asn、谷氨酰胺Gln、苏氨酸Thr、天冬氨酸Asp、谷氨酸Glu、赖氨酸Lys、精氨酸Arg和组氨酸His中的至少一种。

4. 根据权利要求1中所述的方法,其特征在于,步骤三中所述熔融共混的过程如下:将所述混合后的原料自双螺杆挤出机的料斗下料,粒料分别经过一区、二区和三区到模头向外挤出成型;所述双螺杆挤出机各段温度控制如下:一区:120~170℃;二区:120~180℃;三区:120~190℃。

5. 根据权利要求1中所述的方法,其特征在于,步骤二、三所述的切粒直径为2~3mm,长度为3~4mm。

6. 根据权利要求1中所述的方法,其特征在于,步骤四中所述的一次改性的和二次改性聚碳酸亚丙酯复合膜热压成型的热压压力为20MPa,所述的复合膜的厚度为100~300μm。

## 一种改性聚碳酸亚丙酯材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料加工领域,特别涉及一种改性聚碳酸亚丙酯材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 二氧化碳在自然界中分布广泛,主要存在于大气及水中,他在自然界中循环,但伴随着工业化进程的加快,二氧化碳的排放量越来越多,目前已不能形成良性循环。据统计,目前全世界每年因燃烧化石及农业生产过程产生的二氧化碳导致每年大气中净增90亿吨,导致大气中的二氧化碳的浓度每年增加1.9ppm,使之成为气候变暖的主要来源。

[0003] 另一方面,目前使用的合成高分子材料大多以石油或天然气为原料合成,该类资源日趋短缺;另一方面,它们多不可降解,会造成“白色污染”。因此,可降解高分子材料的研究与开发越来越受到人们的重视。

[0004] 二氧化碳脂肪族碳酸酯(APC)是由二氧化碳和环氧化物共聚而成的类新型高分子材料,因其合成过程可消耗二氧化碳和产物的可降解性而近年来各国科学家竞相研究的焦点。聚碳酸亚丙酯(PPC)是二氧化碳脂肪族聚碳酸亚丙酯中最具应用潜力的一种高分子材料,是通过CO<sub>2</sub>和环氧丙烷(PO)单体通过共聚和反应而合成的。是完全可降解材料之一。因此,作为一种绿色环境友好材料,PPC吸引了越来越多的关注。但是由于机械强度低和容易热分解等原因使得PPC的应用收到了诸多的限制。因此,为了使PPC具有实用性,并作为一种可代替不可降解材料如聚乙烯材料,对PPC进行改性就成为必须的工作。

[0005] 由于PPC中含有近一半的二氧化碳链段,工业化后的PPC价格低廉。另一方面,PPC的合成使得二氧化碳得到固化而不是排放到大气中,PPC也被认为是一种“绿色材料”大量的PPC合成将对缓解污染中最严重的问题—二氧化碳的排放而导致的“温室效应”有积极作用。目前日本,美国、中国等国家已相继建成数百至数千吨工业化生产装置,一些更大规模的装置也开始规划建设。20世纪90年代初我国开始开展脂肪族聚碳酸酯研究,2004年内蒙古建成3000t/a生产装置,随后,江苏、吉林、河南、海南等地也相继开始建设脂肪族聚碳酸酯生产装置。目前我国在脂肪族聚碳酸酯开发和生产方面处于时间领先地位。但对PPC应用方面的报道多集中于作为功能材料方面。由于PPC不能结晶,主链含有氧原子,链段柔软,机械强度差,玻璃化转变温度低等因素是其应用范围受到限制。目前通过改性来拓宽PPC的应用范围成为研究的热点。常见的改性方法有共聚改性与共混改性。PPC改性主要有溶剂共混和熔融共混两种改性形式,由于溶剂共混程序复杂,成本较高,目前只限于实验室研究用。熔融共混是目前塑料改性最普遍的一种方法,通过机械共混可直接研究PPC的加工与应用性能。

[0006] 目前,通过熔融共混法来提高PPC性能的研究已经成为热门,庞素娟等人通过采用熔融共混法将PPC与CS共混改性,结果表明,共混物的5%分解温度较纯PPC提高了51~59℃。虽然材料的拉伸强度由纯PPC的4.7MPa上升至12.5MPa,但是仍没有达到塑料薄膜国标中要求的17Mpa。M.Z.Pang等人将PPC与PBS通过双螺杆挤出机熔融共混制得PPC/PBS复合

膜,实验结果表明,与纯PPC相比复合材料的热降解温度提高了30~60℃。但是PPC与PBS直接共混相容性不好,制得的材料性能不够稳定。Meijun Yao等人引入马来酸酐(MA)作为反应的稳定剂,通过熔融共混挤出制得了PPC/MA混合物。热重分析结果表明,PPC的热降解温度提高了140℃,材料的拉伸强度从3MPa提高到了27MPa。但是MA对人体有害,粉尘吸入后会引起咽喉炎、哮喘等呼吸道疾病。PPC与PLA熔融共混改性已有相关报道,沈阳化工学院富禄翔等利用机械共混法将PLA与PPC按不同比例在转矩流变仪中机械共混(150,8min),制备了完全生物降解PLA/PPC合金材料。实验的结果表明PPC的加入赋予了PLA/PPC提下很好的韧性,断裂伸长率由原来的2%提高到了23.8%,其拉伸强度变化不大,熔体粘度随着PPC的加入逐渐增大。中山大学采用熔融共混研究了PPC/PVA/EVOH(50/25/25)共混材料的力学、热学及加工性能。结果表明,拉伸强度由原来的21.3Mpa提高了39.8Mpa,脆性较大。通过熔融指数测试,其流动性能变差,属于挤出级。热稳定性明显提高,相对于纯PPC树脂,PPC/PVA/EVOH共混复合材料的5%分解温度提高了15℃。周庆海等以十六烷基溴化铵(HTAB)有机改性蒙脱土,采用熔融插层法制备了插层絮凝型PPC/有机化蒙脱土(OMMT)复合材料,OMMT的加入有利于改善PPC的力学性能,尤其对提高材料的杨氏模量十分有效。当复合材料中w(OMMT)=5%时,复合材料的综合性能最好,杨氏模量较纯PPC树脂大幅度提高了61.8%,热分解温度提高了32.3℃。

[0007] 塑料制品的典型生产过程大体上是由配合塑炼、成型等基本步骤组成。这一过程中,聚合物、助剂、加工设备三个主要的物质条件,缺一不可。助剂不仅在加工过程中可以改善聚合物的工艺性能,影响加工条件,提高加工效率,而且可以改进制品性能,提高他们的使用价值和寿命。助剂的类别和品种比聚合物多得多,通过各种助剂适当配合,可以赋予聚合物多种多样的性能,达到聚合物改性,助剂与聚合物配合,是聚合物加工应用技术的重要方面。几乎所有聚合物都需要助剂,但各种聚合物对助剂的依赖程序是不同的。一般来说,橡胶和热塑性塑料所使用的助剂,品种和数量比较多。多数助剂的用量都比较小,通常一种助剂的用量约为聚合物质量的百分之几到千分之几。也有几类助剂用量比较大,达到十份到数十份(在塑料工业中,助剂的用量以“份”计,即100质量份数树脂或生胶所使用的助剂质量份数)之多,如增塑剂、补强剂、阻燃剂、抗冲击剂等,助剂的用量虽然小,但起的作用却很显著,甚至可以使某些性能有较大缺陷或加工很困难而几乎失去实用价值的聚合物变成宝贵的材料。总之助剂和聚合物的关系是相互依存的关系。聚合物的研究和生产先与助剂,但只有在具备适当的助剂和加工技术的条件下,它们才有广泛用途。

[0008] 热稳定剂是能防止聚合物在加工、使用和贮存过程中因受热而发生降解、交联、变色和老化,已达到延长使用时间和保护质量的目的。目前应用较为广泛的热稳定剂如:碱式铅盐、金属皂、有机锡、亚磷酸酯、环氧化物。本专利所采用氨基酸作为PPC的热稳定剂。

[0009] 氨基酸是组成蛋白质的基本单位。氨基酸的结构中有“氨基”(-NH<sub>2</sub>基,一种碱),也有“羧基”(-COOH基,一种酸)。由于所有的氨基酸均具有氨基和羧基的化学结构,故在既能发生酸性反应,又能发生碱性反应,被认为两性物质。已知组成蛋白质的氨基酸有20多种,按其化学结构分为脂肪族氨基酸、芳香族氨基酸、含硫氨基酸等,有些氨基酸可以在体内合成,称为非必需氨基酸,包括丙氨酸、精氨酸、天门冬氨酸、天门冬酰胺、半胱氨酸、胱氨酸、谷氨酸、谷氨酰胺、甘氨酸、脯氨酸、丝氨酸和酪氨酸等。有些氨基酸不能在人体内合成,或合成速度不能满足机体正常的生理需要,而必须从食物中获得,称为必需氨基酸。而不能在

体内合成的氨基酸,称为非必须氨基酸。

[0010] 我们将对PPC进行两次改性,一次改性是通过向聚碳酸亚丙酯(PPC)中加入氨基酸(AA),制得PPC/AA复合材料,从而提高聚碳酸亚丙酯(PPC)热稳定性和机械强度。二次改性是通过向PPC和AA的混合物中再次加入另一种可降解材料高分子材料(PBS、PLA和PCL中的一种),从而再次提高聚碳酸亚丙酯(PPC)的热稳定性和机械强度。

## 发明内容

[0011] 为解决上述现有技术存在的问题,本发明的目的在于提供一种改性聚碳酸亚丙酯材料的制备方法。对聚碳酸亚丙酯进行了两次改性,这两次改性的复合材料热稳定性和机械强度都远远超出了纯聚碳酸亚丙酯,使得聚碳酸亚丙酯经过改性以后加工性能得到了改善。这种方法工序简单、生产效率高、成本低并且对环境无污染,非常适合工业生产。

[0012] 为达到上述目的,本发明的技术方案为:

[0013] 一种改性聚碳酸亚丙酯材料的制备方法,该方法步骤如下:

[0014] 步骤一、原料的干燥

[0015] 将聚碳酸亚丙酯(PPC)、氨基酸(AA)和另一种可降解高分子材料置于真空干燥箱中干燥24h,温度为25℃,真空度为0.07~0.09MPa;

[0016] 步骤二、一次共混挤出

[0017] 按份数计算将若干份的PPC与AA进行均匀的混合,接着将混合后的原料置于转速为28r/min双螺杆挤出机中在120~150℃下熔融共混、密炼10min后挤出,然后对物料进行切粒,即获得了一次改性的PPC/AA复合材料;

[0018] 步骤三、二次共混挤出

[0019] 将PPC、AA、另一种可降解高分子材料进行均匀的混合,接着将混合后的原料在双螺杆挤出机中在120~190℃下熔融共混、密炼10min后挤出,然后对物料进行切粒,即获得了二次改性的PPC/AA/另一种可降解高分子材料复合材料;

[0020] 步骤四、制膜:称取步骤二中得到的一次改性的PPC/AA复合材料3.5g,在温度条件为110~150℃热压机上热压成膜,即得到一次改性的聚碳酸亚丙酯复合膜;

[0021] 称取步骤3中得到二次改性的PPC/AA/另一种可降解高分子材料复合材料3.5g,在温度条件为110~190℃热压机上热压成膜,即得到二次改性的聚碳酸亚丙酯复合膜。

[0022] 进一步的,步骤二中PPC与AA质量份分别为95~99.5份和0.5~5份,步骤三中PPC、AA、另一种高分子材料质量份分别为10~90份、0.5~5份和5~89.5份。

[0023] 进一步的,聚碳酸亚丙酯数均分子量为60000~150000,玻璃化温度为19~23℃,屈服强度为15~20MPa。

[0024] 进一步的,所述氨基酸为甘氨酸(Gly)、丙氨酸(Ala)、缬氨酸(Val)、亮氨酸(Leu)、异亮氨酸(Ile)、苯丙氨酸(Phe)、脯氨酸(Pro)、色氨酸(Trp)、丝氨酸(Ser)、酪氨酸(Tyr)、半胱氨酸(Cys)、甲硫氨酸(Met)、天冬酰胺(Asn)、谷氨酰胺(Gln)、苏氨酸(Thr)、天冬氨酸(Asp)、谷氨酸(Glu)、赖氨酸(Lys)、精氨酸(Arg)和组氨酸(His)中的至少一种。

[0025] 进一步的,所述的另一种可降解高分子材料为:聚丁二酸丁二醇酯(PBS);聚乳酸(PLA);聚己内酯(PCL)中的一种。

[0026] 进一步的,步骤二和步骤三中所述熔融共混的过程如下:将所述混合后的原料自

双螺杆挤出机的料斗下料,粒料分别经过一区;二区和三区到模头向外挤出成型;

[0027] 所述双螺杆挤出机各段温度和模头温度控制如下:一区:120~170℃;二区:120~180℃;三区:120~190℃。

[0028] 进一步的,步骤二、三所述的切粒直径为2~3mm,长度为3~4mm。

[0029] 进一步的,步骤四中所述的一次改性的和二次改性聚碳酸亚丙酯复合薄膜热压成型的热压压力为20MPa所述的复合薄膜的厚度为100~300μm。

[0030] 相对于现有技术,本发明的有益效果为:

[0031] (1)本发明所采用的原料及加工助剂都是无毒无害的材料,且加工的过程中不会产生有毒有害的物质。

[0032] (2)本发明中所制作出的两种材料都是完全生物可降解材料,在自然界经过掩埋等处理都能被降解为二氧化碳和水。

[0033] (3)本发明所采用的原料之间具有良好的相容性不会产生相分离现象。

[0034] (4)PPC与氨基酸熔融共混后,氨基酸分子上的氨基和羧基集团,与PPC的酯基、端羟基等极性基团发生较强的氢键缔合作用,阻碍了PPC大分子链的热运动,同时也阻碍了PPC端羟基反咬所致的“解拉链”式热降解。PPC和AA与另一种可降解高分子材料(包括PBS、PLA和PCL)熔融共混后,由于另一种可降解高分子材料(包括PBS、PLA和PCL)的机械强度高于PPC,所以它的加入提高了PPC的力学性能。

## 附图说明

[0035] 图1为本发明对聚碳酸亚丙酯一次改性技术流程图。

[0036] 图2为本发明对聚碳酸亚丙酯二次改性技术流程图。

[0037] 图3PPC/5%Asp复合材料的热重分析测试。

[0038] 图4PPC薄膜和PPC/Asp复合薄膜应力-应变曲线。

[0039] 注:图中PPCM表示未经双螺杆挤出的PPC,PPCW表示经过双螺杆挤出的PPC。

[0040] 图5常温下PPC/Asp/PBS复合薄膜应力-应变曲线。

[0041] 注:图中PPCW表示经过双螺杆挤出的PPC。

## 具体实施方式

[0042] 下面结合附图及具体实施例对本发明方案做进一步详细描述:

[0043] 如图1-2所示,一种改性聚碳酸亚丙酯材料的制备方法,该方法步骤如下:

[0044] 步骤一、原料的干燥

[0045] 将聚碳酸亚丙酯(PPC)、氨基酸(AA)和另一种可降解高分子材料置于真空干燥箱中干燥24h,温度为25℃,真空度为0.07~0.09MPa;

[0046] 步骤二、一次共混挤出

[0047] 按份数计算将若干份的PPC与AA进行均匀的混合,接着将混合后的原料置于转速为28r/min双螺杆挤出机中在120~150℃下熔融共混、密炼10min后挤出,然后对物料进行切粒,即获得了一次改性的PPC/AA复合材料;

[0048] 步骤三、二次共混挤出

[0049] 将PPC、AA、另一种可降解高分子材料进行均匀的混合,接着将混合后的原料在双

螺杆挤出机中在120~190℃下熔融共混、密炼10min后挤出,然后对物料进行切粒,即获得了二次改性的PPC/AA/另一种可降解高分子材料复合材料;

[0050] 步骤四、制膜:称取步骤二中得到的一次改性的PPC/AA复合材料3.5g,在温度条件为110~150℃热压机上热压成膜,即得到一次改性的聚碳酸亚丙酯复合膜;

[0051] 称取步骤3中得到二次改性的PPC/AA/另一种可降解高分子材料复合材料3.5g,在温度条件为110~190℃热压机上热压成膜,即得到二次改性的聚碳酸亚丙酯复合膜。

[0052] 进一步的,步骤二中PPC与AA质量份分别为95~99.5份和0.5~5份,步骤三中PPC、AA、另一种高分子材料质量份分别为10~90份、0.5~5份、5~89.5份。

[0053] 进一步的,PPC数均分子量为60000~150000,玻璃化温度为19~23℃,屈服强度为15~20MPa。

[0054] 进一步的,所述氨基酸为甘氨酸(Gly)、丙氨酸(Ala)、缬氨酸(Val)、亮氨酸(Leu)、异亮氨酸(Ile)、苯丙氨酸(Phe)、脯氨酸(Pro)、色氨酸(Trp)、丝氨酸(Ser)、酪氨酸(Tyr)、半胱氨酸(Cys)、甲硫氨酸(Met)、天冬酰胺(Asn)、谷氨酰胺(Gln)、苏氨酸(Thr)、天冬氨酸(Asp)、谷氨酸(Glu)、赖氨酸(Lys)、精氨酸(Arg)和组氨酸(His)中的至少一种。

[0055] 进一步的,所述的另一种可降解高分子材料为:聚丁二酸丁二醇酯(PBS);聚乳酸(PLA);聚己内酯(PCL)中的一种。

[0056] 进一步的,步骤二和步骤三中所述熔融共混的过程如下:将所述混合后的原料自双螺杆挤出机的料斗下料,粒料分别经过一区;二区和三区到模头向外挤出成型;

[0057] 所述双螺杆挤出机各段温度和模头温度控制如下:一区:120~170℃;二区:120~180℃;三区:120~190℃。

[0058] 进一步的,步骤二、三所述的切粒直径为2~3mm,长度为3~4mm。

[0059] 进一步的,步骤四中所述的一次改性的和二次改性聚碳酸亚丙酯复合薄膜热压成型的热压压力为20MPa所述的复合薄膜的厚度为100~300μm。

[0060] 实施例1:一种改性聚碳酸亚丙酯材料的制备方法,按重量份数计算,先将95份PPC和5份Asp进行均匀的混合,然后将混合后的物料加入双螺杆挤出机中以120℃的温度条件下进行熔融共混、密炼并挤出造粒,获得一次改性的PPC材料即PPC/Asp复合材料。称取一次改性的复合材料3.5g,在温度条件为110℃热压机上热压成膜,即得到一次改性的聚碳酸亚丙酯复合膜;

[0061] 实施例2:将50份PPC和5份Asp与45份PBS在均匀的混合后,加入双螺杆挤出机中以120℃温度条件下进行熔融共混、密炼并挤出造粒,即获得了二次改性的PPC材料即PPC/Asp/PBS复合材料。称取二次改性的复合材料3.5g,在温度条件为110℃热压机上热压成膜,即得到二次改性的聚碳酸亚丙酯复合膜。

[0062] 实施例3:一种改性聚碳酸亚丙酯材料的制备,按重量份数计算,先将98份PPC和2份Ala进行均匀的混合,然后将混合后的物料加入双螺杆挤出机中以120℃的温度条件下进行熔融共混、密炼并挤出造粒,获得一次改性的PPC材料即PPC/Ala复合材料,称取一次改性的复合材料3.5g,在温度条件为110℃热压机上热压成膜,即得到一次改性的聚碳酸亚丙酯复合膜;

[0063] 实施例4:将60份PPC和2份Ala与38份PLA在均匀的混合后,加入双螺杆挤出机中以190℃温度条件下进行熔融共混、密炼并挤出造粒,即获得了二次改性的PPC材料即PPC/

Ala/PLA复合材料。称取二次改性的复合材料3.5g,在温度条件为190℃热压机上热压成膜,即得到二次改性的聚碳酸亚丙酯复合膜。

[0064] 实施例5:一种改性聚碳酸亚丙酯材料的制备,按重量份数计算,先将98份PPC和2份Glu在进行均匀混合,然后将混合后的物料加入双螺杆挤出机中以130℃的温度条件下进行熔融共混、密炼并挤出造粒,获得一次改性的PPC材料即PPC/Glu复合材料,称取一次改性的复合材料3.5g,在温度条件为140℃热压机上热压成膜,即得到一次改性的聚碳酸亚丙酯复合膜。

[0065] 实施例6:将40份PPC和2份Glu与48份的PCL在混合机中混合后,加入双螺杆挤出机中以130℃温度条件下进行熔融共混、密炼并挤出造粒,即获得了二次改性的PPC材料即PPC/Glu/PCL复合材料。称取二次改性的复合材料3.5g,在温度条件为150℃热压机上热压成膜,即得到二次改性的聚碳酸亚丙酯复合膜。

[0066] 试验例

[0067] 为了验证本发明的技术效果,选取了其中氨基酸的一种天冬氨酸(ASP)以及高分子材料中的一种聚丁二酸丁二醇酯(PBS)作为与聚碳酸亚丙酯(PPC)共混的原料作为实验室里进行了如下的实验:

[0068] 表1 PPC/Asp的配比和温度

[0069]

	120℃	130℃	140℃	150℃
PPC				
PPC/0.5%Asp				
PPC/2%Asp				
PPC/5%Asp				

[0070] 通过表1不同温度不同混合比例条件下制备一次改性的PPC即PPC/Asp复合材料。对各个样品进行了热稳定性和机械性能的测定

[0071] 表2 PPC、Asp和PBS的配比

组号	PPC	Asp	PBS
1	90	2	8
2	80	2	18
3	70	2	28
4	60	2	38
5	50	2	48
6	40	2	58
7	30	2	68
8	20	2	78
9	10	2	88

[0072]

[0073]



[0074] 按照表2的配方将2% Asp与PPC、PBS以不同比例熔融共混,从而的到了PPC/2% Asp/PBS的复合材料即对PPC的二次改性。对各个样品进行了热稳定剂和机械性能的测试。

[0075] 实验数据

[0076] 一、热稳性测试

[0077] 1、PPC和PPC/Asp玻璃化转变温度测试

[0078] 表3 PPC/Asp复合材料玻璃化转变温度 $T_g$ ( $^{\circ}\text{C}$ )

[0079]

	120 $^{\circ}\text{C}$	130 $^{\circ}\text{C}$	140 $^{\circ}\text{C}$	150 $^{\circ}\text{C}$
PPC	7.4	-15.4	-	-
PPC/0.5%Asp	20.3	18.8	13.4	-2.8
PPC/2%Asp	24.3	24.6	23.8	23.0
PPC/5%Asp	25.5	24.4	24.7	24.5

[0080] 注:直接热压的纯PPC  $T_g=22.58^{\circ}\text{C}$ 。表中“-”所表示的样品未被测量。

[0081] 玻璃化转变温度是反应高分子材料热稳定性的指标之一。因为PPC玻璃化转变温度( $T_g$ )较低且接近室温,使得PPC在室温下就发生玻璃化转变而发生松弛现象,导致不能PPC被应用。经过挤出的纯PPC膜的玻璃化转变温度 $T_g$ 降低为7.4 $^{\circ}\text{C}$ ,但是随着Asp的添加量的增加 $T_g$ 不断的提高,当Asp的含量达到5%时,复合膜的玻璃化转变温度达到了25.5 $^{\circ}\text{C}$ 与直接热压的纯PPC相比提高了3 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0082] 2、PPC/5%Asp复合材料的热重分析测试

[0083] 如图3、热重分析分析测试是为了检测高分子材料经过不断加热后的失重程度,是反应高分子材料的热稳定性的指标之一。从图中可以发现经过Asp对PPC的改性之后与纯PPC相比热降解温度提高了40~50 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0084] 3、PPC/Asp/PBS玻璃化转变温度测试

[0085] 表4 PPC/Asp的玻璃化转变温度

[0086]

样品名称	玻璃化转变温度 $T_g$ / $^{\circ}\text{C}$
PPC	22.6
PPC/2%Asp	24.3
PPC/2%Asp/10%PBS	31.5

[0087]	PPC/2%Asp/20%PBS	31.2
	PPC/2%Asp/30%PBS	34.5
	PPC/2%Asp/40%PBS	36.3
	PPC/2%Asp/50%PBS	37.6
	PPC/2%Asp/60%PBS	38.8
	PPC/2%Asp/70%PBS	39.5
	PPC/2%Asp/80%PBS	41.0
	PPC/2%Asp/90%PBS	41.7

[0088] 从表4中可以看出直接热压PPC玻璃化转变温度只有22.6℃,当只加入2%的Asp时,玻璃化转变温度上升到24.3℃,当再加入10%PBS后玻璃化转变温度上升的31.5℃,随着PBS的含量的不断升高复合材料的玻璃化转变温度也不断升高。说明PBS的加入在PPC/Asp复合材料的基础上对PPC的热稳定剂有了再次的提高。

[0089] 二、机械性能测试

[0090] 1、PPC/Asp拉伸性能测试

[0091] 为了证明Asp对PPC机械性能提高的效果选取了120℃下熔融共挤出而制作出的PPC/5%Asp复合膜、PPC/2%Asp复合膜、PPC/0.5%Asp复合膜和经过挤出的纯PPC(PPCM)膜,和为未经双螺杆及出而直接热压制得的PPC膜(PPCW)进行了薄膜拉伸实验的到应力-应变曲线并进行了对比。

[0092] 如图4所示,从图中可以看出经过双螺杆挤出PPC薄膜(PPCM)力学性能较差屈服强度只有0.6MPa,当加入0.5%的Asp屈服强度较大幅度提高到了13.6MPa,并且随着Asp的添加量的增加而不断提高,当Asp的含量为5%时,复合膜的屈服强度最高达到22.1MPa。未经双螺杆挤出的PPC薄膜(PPCW)屈服强度为17.2MPa高于经过双螺杆挤出的出PPC薄膜(PPCM)的屈服强度但是低于Asp添加量在2~5%的PPC/Asp复合膜的屈服强度。说明Asp的加入起到了提高PPC机械强度的作用。

[0093] 2、PPC/Asp/PBS复合膜拉伸性能测试

[0094] 表5 PPC/Asp/PBS复合膜的常温下力学性能测试

[0095]	材料	屈服强度/MPa	杨氏模量/MPa
	纯 PPC	17.2	823.6
	PPC/2%Asp/10%PBS	32.9	1732.6
	PPC/2%Asp/20%PBS	32.6	1569.3

[0096]	PPC/2%Asp/30%PBS	31.4	1348.6
	PPC/2%Asp/40%PBS	27.9	1130.2
	PPC/2%Asp/50%PBS	26.6	929.0
	PPC/2%Asp/60%PBS	26.7	719.0
	PPC/2%Asp/70%PBS	24.1	535.6
	PPC/2%Asp/80%PBS	27.8	425.8
	PPC/2%Asp/90%PBS	24.3	354.9

[0097] 表6 PPC/Asp/PBS复合膜的40℃下力学性能测试

[0098]

材料	屈服强度/MPa	杨氏模量/MPa
纯PPC	2.1	3.1
PPC/2%Asp/10%PBS	4.1	5.9
PPC/2%Asp/20%PBS	6.0	12.0
PPC/2%Asp/30%PBS	8.7	30.7
PPC/2%Asp/40%PBS	12.1	42.7
PPC/2%Asp/50%PBS	12.1	70.1
PPC/2%Asp/60%PBS	13.0	101.7
PPC/2%Asp/70%PBS	12.4	143.8
PPC/2%Asp/80%PBS	13.1	172.7
PPC/2%Asp/90%PBS	15.1	195.8

[0099] 通过表5、表6、图5可以得知,纯PPC薄膜的力学性能不理想,屈服强度较低,常温条件下,在PPC中加入2%Asp和10%PBS后,屈服强度达到最高,随着PBS添加量的增多,PPC的屈服强度不断降低,而40℃条件下,随着PBS的含量的增多,PPC的屈服强度不断升高,综合分析得出,Asp和PBS的加入,使得PPC机械强度得到提高且能在较高的温度下也能保持一定的机械强度,PPC的力学性能得到了改善,具有良好的强度和刚性拓宽了PPC的应用的温度范围。

[0100] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何不经过创造性劳动想到的变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应该以权利要求书所限定的保护范围为准。

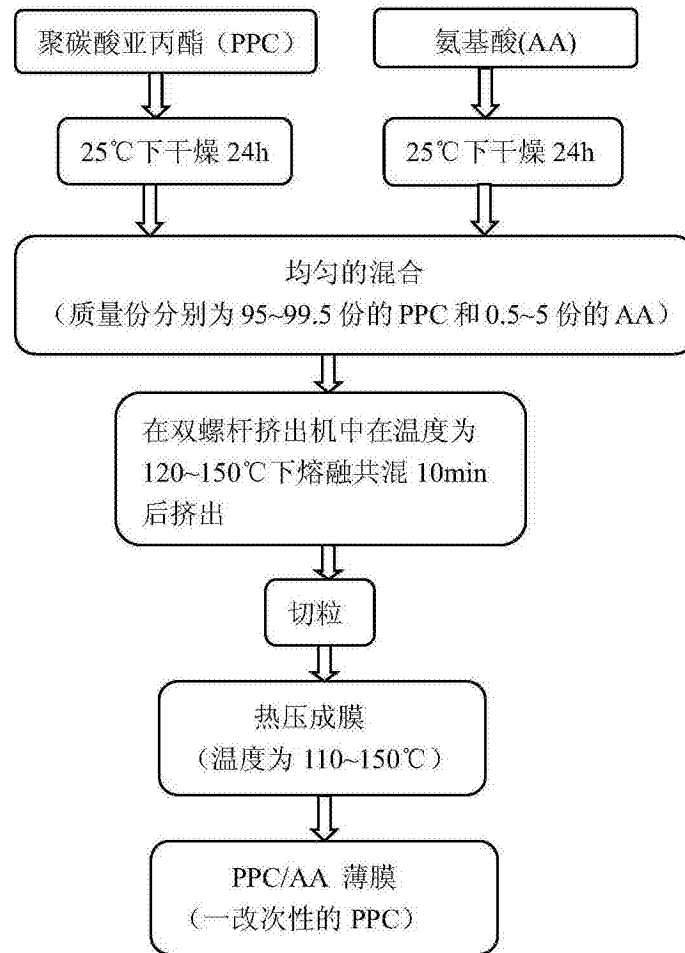


图1

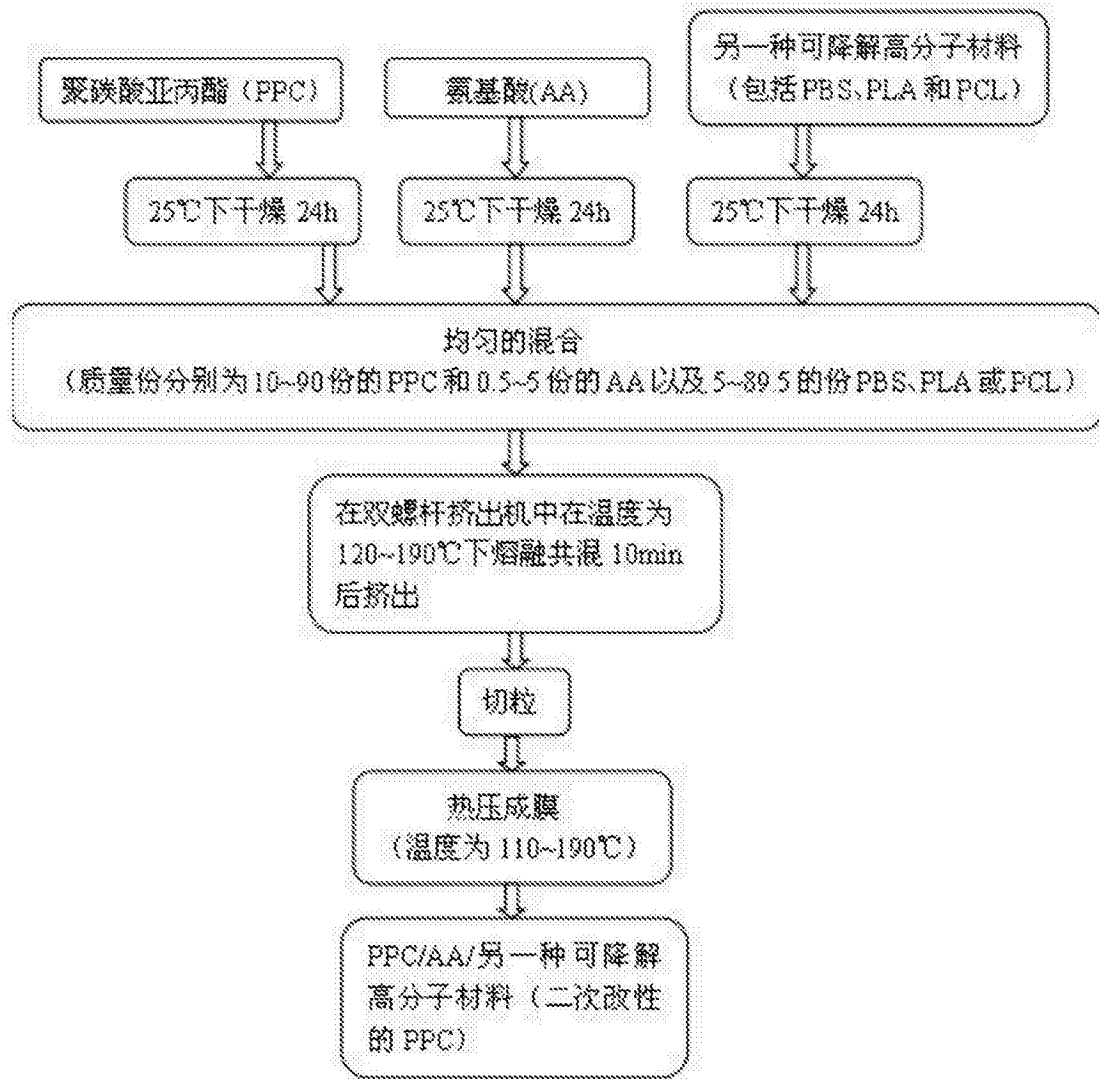


图2

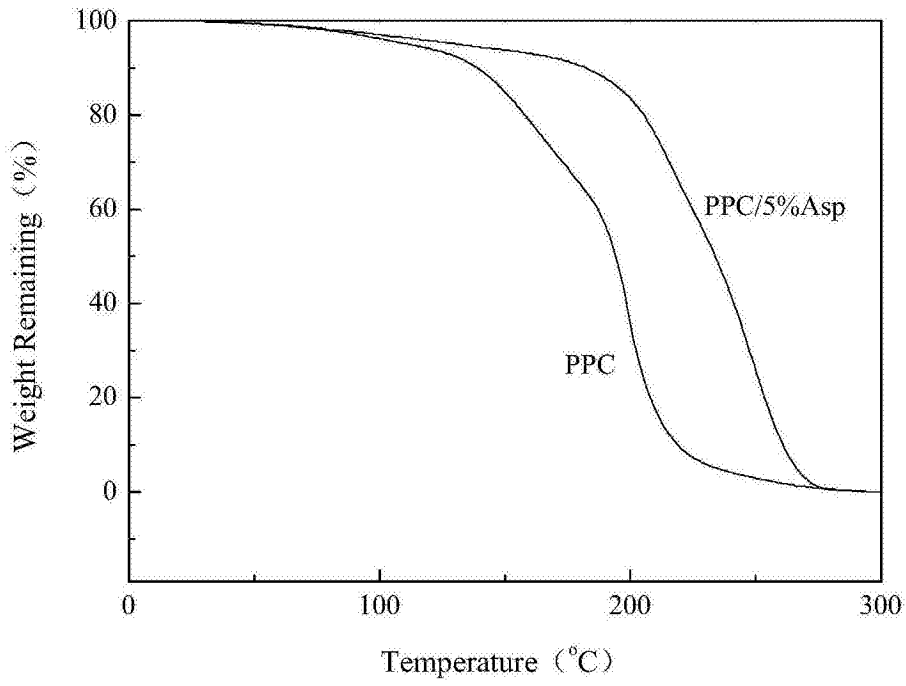


图3

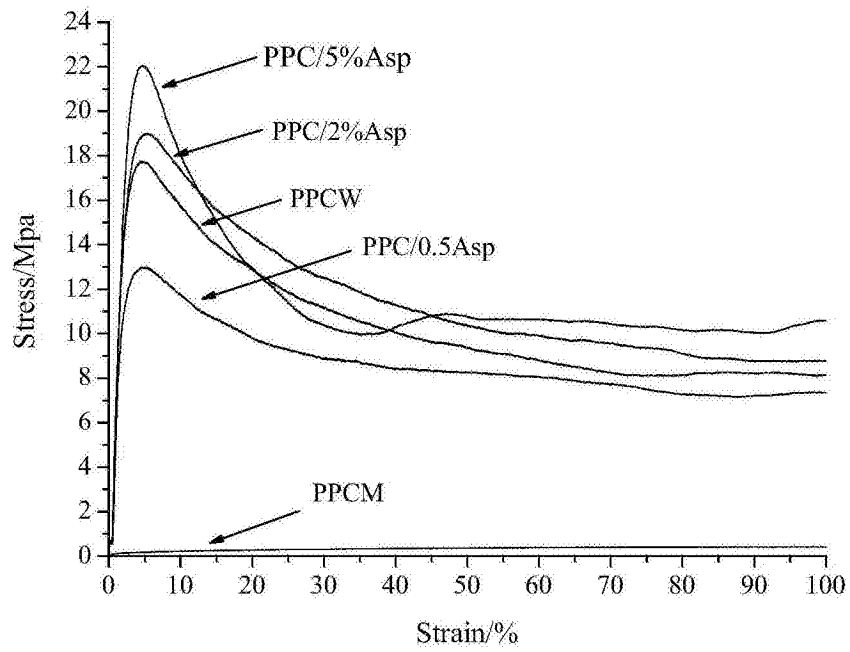


图4

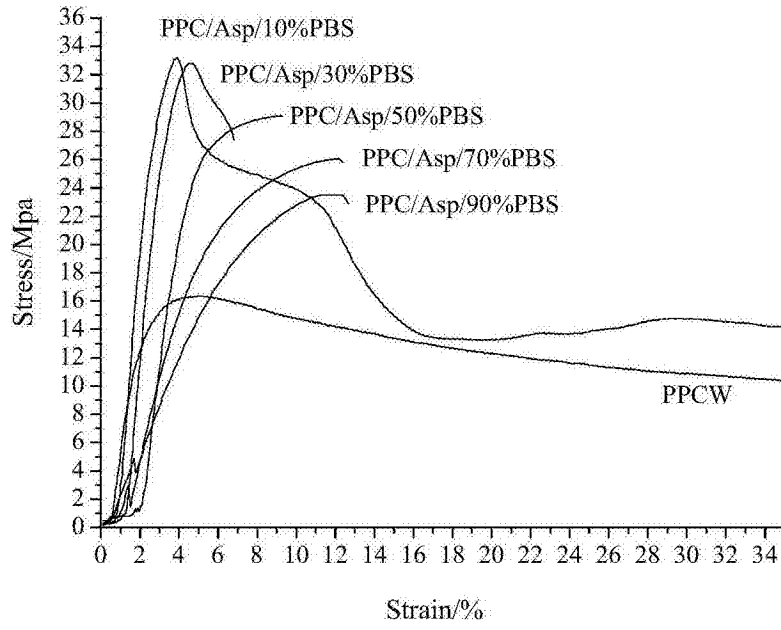


图5