



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115073799 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202210884516.1

C08J 9/14 (2006.01)

(22) 申请日 2022.07.25

C08L 67/02 (2006.01)

C08K 7/18 (2006.01)

(71) 申请人 美瑞新材料创新中心(山东)有限公司

C08K 5/29 (2006.01)

C08G 63/20 (2006.01)

地址 265505 山东省烟台市中国(山东)自由贸易试验区烟台片区开发区台北北路46号2号楼5层

C08G 63/78 (2006.01)

C08G 63/91 (2006.01)

申请人 美瑞新材料股份有限公司

(72) 发明人 刘德富 孙颖涛 杨冲冲 宋红玮 张生

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限公司 37221

专利代理师 郑平

(51) Int.Cl.

C08J 9/18 (2006.01)

权利要求书1页 说明书9页

(54) 发明名称

一种可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法

(57) 摘要

本发明属于高分子材料领域,公开了一种可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法,主要包括高熔体强度和耐水解性优异的聚丁二酸丁二醇酯合成,以及采用本技术方案中的聚丁二酸丁二醇酯进行可发性PBS材料的制备。本发明通过在制备PBS过程中添加多官能度化合物参与缩聚反应提高其熔体强度,并添加硅微球作为成核剂同时提高PBS的疏水性能,在耐水解剂和抗氧剂的共同作用下保证其在后续与发泡剂浸渍及发泡过程保持优异性能,本技术方案实现了可发性PBS的制备,可以像EPS等材料一样应用于微孔发泡材料,且具有生物降解性。

1. 一种可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法,其特征在于,包括:

将丁二酸或丁二酸酐、1,4-丁二醇、官能度 ≥ 3 的多官能团化合物混合均匀,进行酯化反应,再加入催化剂在真空条件下,进行减压反应,得到分子量 $\geq 5000\text{g/mol}$ 的PBS;

将所述PBS与硅微球、耐水解剂、抗氧剂混合均匀,进行增粘反应、切粒,得到分子量 $\geq 10\text{万g/mol}$ 的PBS微粒;

或,将所述PBS与二异氰酸酯进行双螺杆挤出,并侧喂添加硅微球、耐水解剂、抗氧剂,切粒,得到分子量 $\geq 10\text{万g/mol}$ 的PBS微粒;

将所述PBS微粒在溶剂中分散均匀,加入发泡剂,在加压条件下进行浸渍处理,低温慢速出料、脱水、干燥,得到可发性的PBS产品。

2. 如权利要求1所述的可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法,其特征在于,所述官能度 ≥ 3 的多官能团化合物为官能度 ≥ 3 的醇或酸或酸酐,优选地,为三羟甲基丙烷、四羟甲基甲烷、均苯四甲酸酐、偏苯三酸酐、Meso-丁烷-四羧酸酐、二苯甲酮四甲酸二酐、均苯三甲酸、2-羟基丁二酸、3-羧基-3-羟基戊二酸中的至少一种;

或,所述官能度 ≥ 3 的多官能团化合物加入比例为所用丁二酸或丁二酸酐和丁二醇总质量的0.2-2%。

3. 如权利要求1所述的可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法,其特征在于,所述催化剂为锡类或钛酸酯类、锑类催化剂中的至少一种,加入比例为所用丁二酸或丁二酸酐质量的0.008-0.06%。

4. 如权利要求1所述的可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法,其特征在于,所述硅微球粒径为50-500微米,加入量为分子量 $\geq 5000\text{g/mol}$ 的PBS产物质量的3-8%。

5. 如权利要求1所述的可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法,其特征在于,所述耐水解剂为碳化二亚胺,具体为1-乙-3(3-二甲基丙胺)碳二亚胺、二环己基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐中的至少一种,加入量为分子量 $\geq 5000\text{g/mol}$ 的PBS产物质量的0.05-0.2%。

6. 如权利要求1所述的可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法,其特征在于,所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂中的至少一种,加入量为分子量 $\geq 5000\text{g/mol}$ 的PBS产物质量的0.3-1%。

7. 如权利要求1所述的可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法,其特征在于,所述发泡剂为C4-C6的脂族烃,优选地,为丁烷、正戊烷、异戊烷、环戊烷中的至少一种,发泡剂加入量为PBS微粒质量的5-10%。

8. 如权利要求1所述的可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法,其特征在于,浸渍处理的时间为3-6h,浸渍处理温度为75-95℃,压力为0.5-1.5Mpa,浸渍结束的出料温度 $< 40^\circ\text{C}$ 。

9. 权利要求1-8任一项所述的方法制备的可发性聚丁二酸丁二醇酯。

10. 如权利要求9所述的可发性聚丁二酸丁二醇酯,其特征在于,所述可发性聚丁二酸丁二醇酯用于包装、飞机和汽车部件、保温绝缘、运动器材、建筑领域。

一种可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料合成领域,尤其涉及一种可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法。

背景技术

[0002] 公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

[0003] 高分子微孔发泡材料是一种基体中含有大量泡孔的聚合物/气体复合材料,高密度、小尺寸泡孔的存在可以显著降低塑料制品的重量,减少原料消耗和降低生产成本,因此发泡材料可广泛应用于包装、飞机和汽车部件、保温绝缘、运动器材、建筑等领域。传统的发泡材料,如发泡聚苯乙烯和发泡聚丙烯,因其均不可生物降解在使用时均存在突出的环境污染问题。随着当今社会对环境保护的日益重视,研发环境友好型的可生物降解的发泡材料已是当务之急。可生物降解高分子材料是指能够在自然的有氧和/或无氧环境中降解的高分子材料,其是作为替代传统塑料以解决传统塑料所造成的环境问题的重要解决方案。可生物降解高分子材料被环境中的微生物作为食物来获取能量而完全消化,材料中的元素经过微生物细胞内发生的生化反应而完全转化为类腐殖质并且对环境无害。其中,聚丁二酸丁二醇酯(PBS)是一种综合性能优异的生物可降解材料,其性能与聚乙烯相似,是发泡材料的理想选材,其发泡材料也将具有良好的应用前景。

[0004] 目前对于聚丁二酸丁二醇酯的发泡研究较少,主要因为常规聚丁二酸丁二醇酯的熔体强度偏低、易水解等问题发泡效果较差,已公开的技术资料一般是采用釜压发泡或者挤出发泡的方式直接制备已发泡膨胀的珠粒,但是由于聚丁二酸丁二醇酯本身熔体强度低、易水解、螺杆挤出过程存在进一步降解等问题,所得的发泡珠粒泡孔不均、发泡倍率和密度不稳定,并且已发泡的珠粒运输成本高且下游加工比较复杂,一般只能采用胶粘或蒸汽模压成型,不能适用于所有的应用场景。

[0005] 目前,对于聚丁二酸丁二醇酯的发泡研究基础是提高其熔体强度,专利CN101029167A中向PBS产品中加入过氧化物交联的同时,添加适量多官能单体如三烯丙基苯三酸酯、双烯丙基邻苯二甲酸酯等,提高过氧化物引发聚丁二酸丁二醇酯的交联效率,以改善聚丁二酸丁二醇酯熔体强度低和力学性能差等不足,但此种方法是将正常的PBS产品进一步交联改性,容易存在凝胶和双键残留影响耐候性的问题,并且未提及发泡方面的研究。专利CN101899200A公开了一种可生物降解聚酯发泡材料的制备方法,其也是采用采用过氧化物和多官能团单体作为引发剂和交联剂,对聚丁二酸丁二醇酯进行交联,从而有效地缓解其分子量的降低,并改善其熔体强度,然后采用化学发泡剂制备出发泡倍率较高的发泡材料。专利CN110498939B提供了长链支化型可生物降解聚酯组合物及其制备方法,其是向聚丁二酸丁二醇酯和聚乳酸中加入丙烯酸酯类单体作为敏化剂,然后再通过辐射的方法提高树脂的熔体强度,并通过超临界流体进行挤出发泡,其技术方案中对PBS的改性和辐

射处理工艺较复杂也容易出现凝胶,影响生物降解性,并且未进行可发性聚丁二酸丁二醇酯的研究。

发明内容

[0006] 为了解决上述问题,本发明提供了一种可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法,不仅提供在PBS合成过程改善其熔体强度、耐水解等性能的技术方案,而且提供基于此优化的PBS直接进行预发泡的技术方案,得到可发性的聚丁二酸丁二醇酯材料。

[0007] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0008] 本发明的第一个方面,提供了一种可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法,包括:

[0009] 将丁二酸或丁二酸酐、1,4-丁二醇、官能度 ≥ 3 的多官能团化合物混合均匀,进行酯化反应,再加入催化剂在真空条件下,进行减压反应,得到分子量 $\geq 5000\text{g/mol}$ 的PBS;

[0010] 将所述PBS与硅微球、耐水解剂、抗氧剂混合均匀,进行增粘反应、切粒,得到分子量 $\geq 10\text{万g/mol}$ 的PBS微粒;

[0011] 或,将所述PBS与二异氰酸酯进行双螺杆挤出,并侧喂添加硅微球、耐水解剂、抗氧剂,切粒,得到分子量 $\geq 10\text{万g/mol}$ 的PBS微粒;

[0012] 将所述PBS微粒在溶剂中分散均匀,加入发泡剂,在加压条件下进行浸渍处理,慢速出料、脱水、干燥,得到可发性的PBS产品。

[0013] 本发明开发了一种可发性聚丁二酸丁二醇酯,可以采用EPS的设备发泡模制,可以在各种形状的模具中模塑成特定类型的泡沫,并且在丢弃的情况下,泡沫塑料可以被土壤微生物分解,可作为环境友好的泡沫塑料使用。

[0014] 本发明的第二个方面,提供了上述的方法制备的可发性聚丁二酸丁二醇酯。

[0015] 本发明提供一种在合成PBS时即改进其熔体强度、耐水解性等性能,并实现可发性PBS的制备,使其能像EPS等一样广泛使用,作为环保的泡沫塑料替代不可降解的EPS等材料。

[0016] 本发明的第三个方面,提供了上述的可发性聚丁二酸丁二醇酯在泡沫塑料中的应用。

[0017] 本发明的有益效果

[0018] (1) 本发明在聚丁二酸丁二醇酯聚合过程中加入多官能团化合物、硅微球、耐水解剂等组分,多官能团化合物和硅微球配合可提高多官能团化合物的添加量,显著优化熔体强度和结晶,且不出凝胶,即在PBS聚合生产过程就提高了所得PBS产品的熔体强度和熔体粘弹性、耐水解性,不像现有技术中需要再对PBS产品进行共混挤出实现过氧化物交联或辐照交联,减少了后段改性工艺且避免了后段工艺中对PBS产品分子量、熔体粘度、凝胶等的影响。

[0019] (2) 本发明采用浸渍工艺制备可发性聚丁二酸丁二醇酯,所得产品为含有发泡剂组分的PBS产品,可像普通PBS树脂产品一样进行运输,不增加运输成本,下游加工适用性强,不像现有的PBS发泡珠粒一样已完成高倍率发泡,运输成本高且下游加工复杂,一般只能采用胶粘或蒸汽模压成型,不能适用于所有的应用场景。

[0020] (3) 本发明制备的可发性聚丁二酸丁二醇酯可以采用EPS的设备发泡模制,可以在各种形状的模具中模塑成特定类型的泡沫,并且在丢弃的情况下,泡沫塑料可以被土壤微

生物分解,可作为环境友好的泡沫塑料使用。

[0021] (4) 本发明的操作简单、成本低、具有普适性,易于规模化生产。

具体实施方式

[0022] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明,本发明使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解相同含义。

[0023] 一种可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备方法,包括:

[0024] (1) 高熔体强度聚丁二酸丁二醇酯的合成:将丁二酸或丁二酸酐、1,4-丁二醇、官能度 ≥ 3 的多官能团化合物,按醇酸摩尔比例为1.1-1.5比例进行投料反应,在催化剂作用下进行酯化缩聚得到分子量 $\geq 5000\text{g/mol}$ 的PBS,然后在增粘反应釜中加入硅微球、耐水解剂、抗氧剂组分,继续高真空增粘反应达到预期粘度并经切粒得到分子量 $\geq 10\text{万g/mol}$ 的PBS微粒,或者将分子量 $\geq 5000\text{g/mol}$ 的PBS与二异氰酸酯进行双螺杆反应挤出增粘,同时侧喂添加硅微球、耐水解剂、抗氧剂组分,二异氰酸酯加入比例为分子量 $\geq 5000\text{g/mol}$ 的PBS的2-5%质量分数,反应挤出增粘至预期粘度,经水下切粒得到分子量 $\geq 10\text{万g/mol}$ 的PBS微粒。

[0025] (2) 可发性聚丁二酸丁二醇酯的制备:将步骤(1)中所得的PBS微粒,加入预先装有水的反应釜中,升温至75-95℃高速搅拌分散,然后计量加入发泡剂进行浸渍处理,将发泡剂浸渍入PBS颗粒中,降温至40℃以下,PBS颗粒实现对发泡剂的包裹束缚,进行慢速出料,然后经过离心脱水和低温热气流干燥得到可发性的PBS产品。

[0026] 在一些实施例中,步骤(1)中所述官能度 ≥ 3 的多官能团化合物为官能度 ≥ 3 的醇或酸或酸酐,具体为三羟甲基丙烷、四羟甲基甲烷、均苯四甲酸酐、偏苯三酸酐、Meso-丁烷-四羧酸酐、二苯甲酮四甲酸二酐、均苯三甲酸、2-羟基丁二酸、3-羧基-3-羟基戊二酸中的至少一种。

[0027] 在一些实施例中,步骤(1)中所述官能度 ≥ 3 的多官能团化合物加入比例为所用丁二酸或丁二酸酐和丁二醇总量的0.2-2%质量比例。

[0028] 在一些实施例中,步骤(1)中所述催化剂为锡类或钛酸酯类、锑类催化剂中的至少一种,加入比例为所用丁二酸或丁二酸酐的0.008-0.06%质量比例。

[0029] 在一些实施例中,步骤(1)中所述硅微球粒径为50-500微米,加入量为分子量 $\geq 5000\text{g/mol}$ 的PBS产物的3-8%质量分数;所述耐水解剂为碳化二亚胺,具体为1-乙-3(3-二甲基丙胺)碳二亚胺、二环己基碳二亚胺、二异丙基碳二亚胺、1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐中的至少一种,加入量为分子量 $\geq 5000\text{g/mol}$ 的PBS产物的0.05-0.2%质量分数;所述抗氧剂为受阻酚类抗氧剂中的一种,加入量为分子量 $\geq 5000\text{g/mol}$ 的PBS产物的0.3-1%质量分数。

[0030] 在一些实施例中,步骤(1)中所述分子量 $\geq 10\text{万g/mol}$ 的PBS微粒粒重为5-15mg。

[0031] 在一些实施例中,步骤(2)中所述发泡剂为C4-C6的脂族烃,具体为丁烷、正戊烷、异戊烷、环戊烷中的至少一种,发泡剂加入量为PBS微粒的5-10%质量分数。

[0032] 在一些实施例中,步骤(2)中所述PBS在反应釜中与发泡剂浸渍处理的时间为3-6h,浸渍处理温度为75-95℃,压力为0.5-1.5Mpa,浸渍结束的出料温度 $< 40^\circ\text{C}$ 。在一些实施

例中,步骤(2)中所述PBS在反应釜中与发泡剂浸渍处理的压力为0.5-1.5Mpa。

[0033] 上述的可发性聚丁二酸丁二醇酯在微孔发泡材料领域的应用。

[0034] 下面结合具体的实施例,对本发明做进一步的详细说明,应该指出,所述具体实施例是对本发明的解释而不是限定。

[0035] 实施例1:

[0036] 向反应釜中加入1,4-丁二醇458kg,氮气保护下搅拌升温,加入丁二酸500kg,均苯四甲酸酐9.5kg,升温至225℃进行酯化反应5h,加入催化剂单丁基氧化锡140g,抽真空至10kpa进行减压反应4h,取样测试物料的羟酸值,羟值为19.8mgKOH/g,酸值为0.4mgKOH/g,分子量为5554g/mol,将所得物料输送至增粘反应釜,温度为235℃,加入粒径为80微米的硅微球28kg,二环己基碳二亚胺1kg,1076抗氧剂5kg,搅拌均匀后继续抽真空至1kpa以下进行减压反应3h,然后进行水下冷却切粒,控制所得PBS微粒的粒重为5-6mg。将PBS微粒制样进行分子量、凝胶含量、熔体强度、储能模量、熔融指数等测试,数据见表1。

[0037] 取上述PBS微粒200kg加入装有水的反应釜中,升温至80℃高速搅拌分散,然后计量加入发泡剂正戊烷15kg,保压至0.8Mpa进行浸渍处理5h,将发泡剂浸渍入PBS颗粒中,降温至30℃,PBS颗粒实现对发泡剂的包裹束缚,进行慢速出料,然后经过离心脱水和低温热气流干燥得到可发性的PBS产品,将所得产品采用EPS的加工模具发泡模制,评估发泡后密度、泡孔尺寸和生物降解性能,具体数据见表2。

[0038] 实施例2:

[0039] 向反应釜中加入1,4-丁二醇458kg,氮气保护下搅拌升温,加入丁二酸500kg,均苯四甲酸酐9.5kg,升温至225℃进行酯化反应5h,加入催化剂单丁基氧化锡140g,抽真空至10kpa进行减压反应4h,取样测试物料的羟酸值,羟值为19.5mgKOH/g,酸值为0.32mgKOH/g,分子量为5753g/mol,将上述所得物料取600kg采用计量泵和流量计输送至双螺杆挤出机的浇注口,同时计量加入1,6-六亚甲基二异氰酸酯17.5kg,双螺杆挤出机反应区温度为190-210℃,降温区120-160℃,在第一排气口采用失重称侧喂加入粒径为80微米的硅微球28kg,二环己基碳二亚胺1kg,1076抗氧剂5kg,经过双螺杆挤出机反应挤出后进行水下冷却切粒,控制所得PBS微粒的粒重为5-6mg。将PBS微粒制样进行分子量、凝胶含量、熔体强度、储能模量、熔融指数等测试,数据见表1。

[0040] 取上述PBS微粒200kg加入装有水的反应釜中,升温至80℃高速搅拌分散,然后计量加入发泡剂正戊烷15kg,保压至0.8Mpa进行浸渍处理5h,将发泡剂浸渍入PBS颗粒中,降温至30℃,PBS颗粒实现对发泡剂的包裹束缚,进行慢速出料,然后经过离心脱水和低温热气流干燥得到可发性的PBS产品,将所得产品采用EPS的加工模具发泡模制,评估发泡后密度、泡孔尺寸和生物降解性能,具体数据见表2。

[0041] 实施例3:

[0042] 向反应釜中加入1,4-丁二醇520kg,氮气保护下搅拌升温,加入丁二酸酐500kg,三羟甲基丙烷12kg,升温至220℃进行酯化反应5h,加入催化剂钛酸四丁酯90g,抽真空至10kpa进行减压反应5h,取样测试物料的羟酸值,羟值为15.8mgKOH/g,酸值为0.42mgKOH/g,分子量为6925g/mol,将所得物料输送至增粘反应釜,温度为240℃,加入粒径为150微米的硅微球35kg,二异丙基碳二亚胺3kg,1010抗氧剂5.5kg,搅拌均匀后继续抽真空至500pa以下进行减压反应3h,然后进行水下冷却切粒,控制所得PBS微粒的粒重为8-9mg。将PBS微粒

制样进行分子量、凝胶含量、熔体强度、储能模量、熔融指数等测试,数据见表1。

[0043] 取上述PBS微粒200kg加入装有水的反应釜中,升温至85℃高速搅拌分散,然后计量加入发泡剂丁烷16kg,保压至1.0Mpa进行浸渍处理5h,将发泡剂浸渍入PBS颗粒中,降温至26℃,PBS颗粒实现对发泡剂的包裹束缚,进行慢速出料,然后经过离心脱水和低温热气流干燥得到可发性的PBS产品,将所得产品采用EPS的加工模具发泡模制,评估发泡后密度、泡孔尺寸和生物降解性能,具体数据见表2。

[0044] 实施例4:

[0045] 向反应釜中加入1,4-丁二醇450kg,氮气保护下搅拌升温,加入丁二酸500kg,四羟甲基甲烷6.5kg,升温至225℃进行酯化反应4h,加入催化剂钛酸四异丙酯150g,抽真空至10kpa进行减压反应5h,取样测试物料的羟酸值,羟值为13.9mgKOH/g,酸值为0.22mgKOH/g,分子量为8014g/mol,将上述所得物料取600kg采用计量泵和流量计输送至双螺杆挤出机的浇注口,同时计量加入二苯基甲烷二异氰酸酯18.7kg,双螺杆挤出机反应区温度为180-200℃,降温区120-160℃,在第一排气口采用失重称侧喂加入粒径为200微米的硅微球40kg,二环己基碳二亚胺0.8kg,1098抗氧剂4.5kg,经过双螺杆挤出机反应挤出后进行水下冷却切粒,控制所得PBS微粒的粒重为10-11mg。将PBS微粒制样进行分子量、凝胶含量、熔体强度、储能模量、熔融指数等测试,数据见表1。

[0046] 取上述PBS微粒200kg加入装有水的反应釜中,升温至90℃高速搅拌分散,然后计量加入发泡剂异戊烷13kg,保压至1.1Mpa进行浸渍处理4h,将发泡剂浸渍入PBS颗粒中,降温至30℃,PBS颗粒实现对发泡剂的包裹束缚,进行慢速出料,然后经过离心脱水和低温热气流干燥得到可发性的PBS产品,将所得产品采用EPS的加工模具发泡模制,评估发泡后密度、泡孔尺寸和生物降解性能,具体数据见表2。

[0047] 实施例5:

[0048] 向反应釜中加入1,4-丁二醇458kg,氮气保护下搅拌升温,加入丁二酸500kg,3-羧基-3-羟基戊二酸12.3kg,升温至225℃进行酯化反应5h,加入催化剂三氧化二锑200g,抽真空至8kpa进行减压反应4h,取样测试物料的羟酸值,羟值为14.8mgKOH/g,酸值为0.3mgKOH/g,分子量为7480g/mol,将所得物料输送至增粘反应釜,温度为235℃,加入粒径为80微米的硅微球40kg,二环己基碳二亚胺1kg,1024抗氧剂5kg,搅拌均匀后继续抽真空至1kpa以下进行减压反应3h,然后进行水下冷却切粒,控制所得PBS微粒的粒重为5-6mg。将PBS微粒制样进行分子量、凝胶含量、熔体强度、储能模量、熔融指数等测试,数据见表1。

[0049] 取上述PBS微粒200kg加入装有水的反应釜中,升温至92℃高速搅拌分散,然后计量加入发泡剂环戊烷19kg,保压至1.25Mpa进行浸渍处理3.5h,将发泡剂浸渍入PBS颗粒中,降温至25℃,PBS颗粒实现对发泡剂的包裹束缚,进行慢速出料,然后经过离心脱水和低温热气流干燥得到可发性的PBS产品,将所得产品采用EPS的加工模具发泡模制,评估发泡后密度、泡孔尺寸和生物降解性能,具体数据见表2。

[0050] 实施例6:

[0051] 向反应釜中加入1,4-丁二醇458kg,氮气保护下搅拌升温,加入丁二酸500kg,二苯甲酮四甲酸二酐16.1kg,升温至225℃进行酯化反应5h,加入催化剂单丁基氧化锡100g、钛酸四丁酯100g,抽真空至6kpa进行减压反应4h,取样测试物料的羟酸值,羟值为12.1mgKOH/g,酸值为0.18mgKOH/g,分子量为9196g/mol,将所得物料输送至增粘反应釜,温度为235℃,

加入粒径为300微米的硅微球50kg,二环己基碳二亚胺0.9kg,1076抗氧剂5.2kg,搅拌均匀后继续抽真空至1kpa以下进行减压反应3h,然后进行水下冷却切粒,控制所得PBS微粒的粒重为6-7mg。将PBS微粒制样进行分子量、凝胶含量、熔体强度、储能模量、熔融指数等测试,数据见表1。

[0052] 取上述PBS微粒200kg加入装有水的反应釜中,升温至85℃高速搅拌分散,然后计量加入发泡剂正戊烷16kg,保压至1.0Mpa进行浸渍处理5h,将发泡剂浸渍入PBS颗粒中,降温至28℃,PBS颗粒实现对发泡剂的包裹束缚,进行慢速出料,然后经过离心脱水和低温热气流干燥得到可发性的PBS产品,将所得产品采用EPS的加工模具发泡模制,评估发泡后密度、泡孔尺寸和生物降解性能,具体数据见表2。

[0053] 对比例1:

[0054] 向反应釜中加入1,4-丁二醇458kg,氮气保护下搅拌升温,加入丁二酸500kg,升温至225℃进行酯化反应5h,加入催化剂单丁基氧化锡100g、钛酸四丁酯100g,抽真空至6kpa进行减压反应4h,取样测试物料的羟酸值,羟值为13.0mgKOH/g,酸值为0.25mgKOH/g,分子量为8467g/mol,将所得物料输送至增粘反应釜,温度为235℃,加入1076抗氧剂5.2kg,搅拌均匀后继续抽真空至1kpa以下进行减压反应3h,然后进行水下冷却切粒,控制所得PBS微粒的粒重为6-7mg。将PBS微粒制样进行分子量、凝胶含量、熔体强度、储能模量、熔融指数等测试,数据见表1。

[0055] 取上述PBS微粒200kg加入装有水的反应釜中,升温至85℃高速搅拌分散,然后计量加入发泡剂正戊烷16kg,保压至1.0Mpa进行浸渍处理5h,将发泡剂浸渍入PBS颗粒中,降温至28℃,PBS颗粒实现对发泡剂的包裹束缚,进行慢速出料,然后经过离心脱水和低温热气流干燥得到可发性的PBS产品,将所得产品采用EPS的加工模具发泡模制,评估发泡后密度、泡孔尺寸和生物降解性能,具体数据见表2。

[0056] 对比例2

[0057] 向反应釜中加入1,4-丁二醇458kg,氮气保护下搅拌升温,加入丁二酸500kg,二苯甲酮四甲酸二酐16.1kg,升温至225℃进行酯化反应5h,加入催化剂单丁基氧化锡100g、钛酸四丁酯100g,抽真空至6kpa进行减压反应4h,取样测试物料的羟酸值,羟值为12.3mgKOH/g,酸值为0.2mgKOH/g,分子量为8976g/mol,将所得物料输送至增粘反应釜,温度为235℃,加入二环己基碳二亚胺0.9kg,1076抗氧剂5.2kg,搅拌均匀后继续抽真空至1kpa以下进行减压反应3h,然后进行水下冷却切粒,控制所得PBS微粒的粒重为6-7mg。将PBS微粒制样进行分子量、凝胶含量、熔体强度、储能模量、熔融指数等测试,数据见表1。

[0058] 取上述PBS微粒200kg加入装有水的反应釜中,升温至85℃高速搅拌分散,然后计量加入发泡剂正戊烷16kg,保压至1.0Mpa进行浸渍处理5h,将发泡剂浸渍入PBS颗粒中,降温至28℃,PBS颗粒实现对发泡剂的包裹束缚,进行慢速出料,然后经过离心脱水和低温热气流干燥得到可发性的PBS产品,将所得产品采用EPS的加工模具发泡模制,评估发泡后密度、泡孔尺寸和生物降解性能,具体数据见表2。

[0059] 对比例3

[0060] 采用市售的PBS,产品牌号TH803S进行交联改性,具体步骤如下,将PBS原料80℃烘干6h后,将500kgPBS与1kg过氧化苯甲酰混合,将物料混合均匀后加入双螺杆挤出机中进行交联改性,挤出温度180-195℃,经抽粒后得到交联改性PBS产品,取样测试子量、凝胶含量、

熔体强度、储能模量、熔融指数等。

[0061] 取上述PBS颗粒200kg加入装有水的反应釜中,升温至85℃高速搅拌分散,然后计量加入发泡剂正戊烷16kg,保压至1.0Mpa进行浸渍处理5h,将发泡剂浸渍入PBS颗粒中,降温至28℃,PBS颗粒实现对发泡剂的包裹束缚,进行慢速出料,然后经过离心脱水和低温热气流干燥得到可发性的PBS产品,将所得产品采用EPS的加工模具发泡模制,评估发泡后密度、泡孔尺寸和生物降解性能,具体数据见表2。

[0062] 对比例4

[0063] 采用市售的PBS,产品牌号TH803S进行强化辐射交联改性,具体步骤如下,将PBS原料80℃烘干6h后,将500kgPBS与2.5kg三烯丙基异氰脲酸酯混合,将物料混合均匀后加入双螺杆挤出机中进行共混改性,挤出温度180-195℃,经抽粒后得到改性的PBS产品,然后将此PBS产品装与PE袋中,充入氮气保护后用封口机封口,封好的样品在Co⁶⁰源下进行辐射交联,辐射剂量为10kGy,将强化辐射交联改性的PBS产品取样测试子量、凝胶含量、熔体强度、储能模量、熔融指数等。

[0064] 取上述PBS颗粒200kg加入装有水的反应釜中,升温至85℃高速搅拌分散,然后计量加入发泡剂正戊烷16kg,保压至1.0Mpa进行浸渍处理5h,将发泡剂浸渍入PBS颗粒中,降温至28℃,PBS颗粒实现对发泡剂的包裹束缚,进行慢速出料,然后经过离心脱水和低温热气流干燥得到可发性的PBS产品,将所得产品采用EPS的加工模具发泡模制,评估发泡后密度、泡孔尺寸和生物降解性能,具体数据见表2。

[0065] 对比例5

[0066] 向反应釜中加入1,4-丁二醇458kg,氮气保护下搅拌升温,加入丁二酸500kg,二苯甲酮四甲酸二酐16.1kg,升温至225℃进行酯化反应5h,加入催化剂单丁基氧化锡100g、钛酸四丁酯100g,抽真空至6kpa进行减压反应4h,取样测试物料的羟酸值,羟值为12.1mgKOH/g,酸值为0.18mgKOH/g,分子量为9196g/mol,将所得物料输送至增粘反应釜,温度为235℃,加入粒径为300微米的硅微球50kg,二环己基碳二亚胺0.9kg,1076抗氧剂5.2kg,搅拌均匀后继续抽真空至1kpa以下进行减压反应3h,然后进行水下冷却切粒,控制所得PBS微粒的粒重为6-7mg。将PBS微粒制样进行分子量、凝胶含量、熔体强度、储能模量、熔融指数等测试,数据见表1。

[0067] 取上述PBS微粒200kg加入装有水的反应釜中,升温至100℃高速搅拌分散,然后计量加入发泡剂正戊烷16kg,保压至1.0Mpa进行浸渍处理5h,将发泡剂浸渍入PBS颗粒中,降温至60℃,,然后经过离心脱水和低温热气流干燥得到可发性的PBS产品,所得产品已有一定发泡倍率,将所得产品采用EPS的加工模具发泡模制,因初期已有一定发泡倍率,加工时不好操作,发泡模制后的产品不规整,同样对发泡后密度、泡孔尺寸和生物降解性能进行了评估,具体数据见表2。

[0068] 表1上述各实施例所得PBS产品性能数据

[0069]

项目	分子量	100°C水解测试 1 周后分子量	凝胶含量	熔体强度	储能模量	熔融指数
单位	g/mol	g/mol	%	Pa · S	Pa	g/10min
实施例 1	16.5 万	14.3 万	0.44	1.52	8508	7.23
实施例 2	18.3 万	17.1 万	0.50	1.57	9200	6.15
实施例 3	19.1 万	16.9 万	0.62	1.64	9413	6.01
实施例 4	18.8 万	16.5 万	0.42	1.55	9286	6.22
实施例 5	17.9 万	16.1 万	0.74	1.78	9709	6.34
实施例 6	18.4 万	15.8 万	0.81	1.85	9815	5.68
对比例 1	12.3 万	7.2 万	0.11	0.51	450	13.85
对比例 2	14.6 万	10.8 万	2.41	1.79	9764	7.88
对比例 3	19.2 万	12.1 万	3.18	2.08	9702	3.44
对比例 4	19.7 万	10.8 万	13.85	2.63	9984	2.09

[0070]

对比例 5	18.5 万	15.7 万	0.84	1.82	9799	5.98
-------	--------	--------	------	------	------	------

[0071]

表2上述各实施例所得可发性PBS经发泡模制后的性能数据

[0072]

项目	表观密度	发泡倍率	泡孔尺寸	泡孔密度	生物分解率(180天)
单位	g/cm ³	-	μm	×10 ⁷ 个/cm ³	%
实施例1	0.124	9.96	35.87	12.45	91
实施例2	0.124	9.98	36.41	12.73	93
实施例3	0.080	15.34	33.81	15.68	91
实施例4	0.094	13.19	34.65	13.64	92
实施例5	0.056	21.81	30.16	19.30	92
实施例6	0.073	16.83	35.21	20.35	91
对比例1	0.154	8.05	49.17	1.36	93
对比例2	0.148	8.33	29.07	20.45	92
对比例3	0.165	7.51	22.53	19.87	84
对比例4	0.176	7.02	18.30	20.11	78
对比例5	0.080	15.45	41.36	2.98	92

[0073]

由表1和表2数据可见,基于本发明技术方案可以得到高熔体强度、低凝胶含量和耐水解性能优异的PBS材料,更适于进行浸渍发泡制备可发性PBS,所得可发性PBS经发泡模制后可以制备高发泡倍率和泡孔状态优异的发泡材料,不会出现像对比例1中因熔体强度低等性能差导致发泡后泡孔易塌陷、合并,使得发泡剂逸散,造成发泡倍率低、泡孔密度低,影响发泡材料的性能,也不会出现像对比例3和4中现有通过交联的方式提高PBS熔体强度,虽熔体强度有明显提升,但是凝胶含量高,凝胶网络限制泡孔的增长,导致泡孔尺寸显著降低和发泡倍率降低。除此之外,对本发明中实施例6所得的PBS发泡材料采用堆肥方式进行生物降解评估,180天生物分解率均可大于90%,具有优异的生物降解性。

[0074]

以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技

术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。