



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102212257 A

(43) 申请公布日 2011. 10. 12

(21) 申请号 201110088642. 8

C08K 9/12(2006. 01)

(22) 申请日 2011. 04. 11

C08K 5/5317(2006. 01)

(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 韩立晶 韩常玉 董丽松

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务
所 22210

代理人 张伟

(51) Int. Cl.

C08L 67/04(2006. 01)

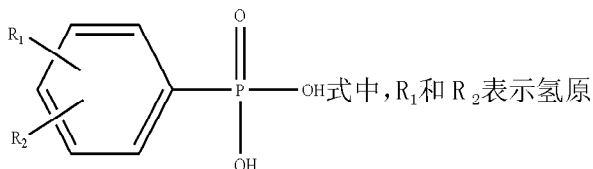
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 2 页

(54) 发明名称

一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂及其制备方法

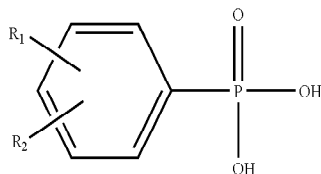
(57) 摘要

本发明公开了一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂及其制备方法。所述的成核剂的成分配方为：碳酸钙和苯基磷酸的重量比为 5 ~ 40 : 1；苯基磷酸和碳酸钙反应生成的苯基磷酸钙作为活性成分负载在碳酸钙表面；所述苯基磷酸结构式为：



子、碳原子数为 1~10 的烷基、碳原子数为 1~10 的烷氧羰基, R_1 和 R_2 相同或不同。该成核剂使苯基磷酸钙高度分散在碳酸钙表面形成有效的成核点增加,从而提高成核效率并且对聚乳酸起到增强增韧的作用,避免了非负载成核剂造成聚乳酸韧性差的问题,有利于聚乳酸的广泛应用。该成核剂制备方法简单,苯基磷酸的用量少,成本显著降低。

1. 一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂,其特征在于,其成分配方为:碳酸钙和苯基膦酸的重量比为 5 ~ 40 : 1;苯基膦酸和碳酸钙反应生成的苯基磷酸钙作为活性成分负载在碳酸钙表面;所述苯基膦酸结构式为:



式中, R_1 和 R_2 表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧羰基, R_1 和 R_2 相同或不同。

2. 如权利要求 1 所述的一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂的制备方法,其特征在于,其步骤如下:在反应釜中,将碳酸钙分散于丙酮或氯仿中,再加入苯基膦酸,碳酸钙和苯基膦酸的重量比为 5 ~ 40 : 1,在室温下搅拌 4h,然后离心分离,过滤得到白色沉淀;将沉淀物用丙酮或氯仿洗涤,除净未反应的苯基膦酸,干燥沉淀物;苯基膦酸和碳酸钙反应生成的苯基磷酸钙作为活性成分负载在碳酸钙表面,得到碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂;所述碳酸钙粒径大小任意;所述的有机溶剂为丙酮或氯仿。

3. 如权利要求 2 所述的一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂的制备方法,其特征在于,所述的碳酸钙纳米级碳酸钙。

4. 如权利要求 2 所述的一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂的制备方法,其特征在于所述的有机溶剂为丙酮。

一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚乳酸的结晶成核剂,尤其涉及一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂及其制备方法,属于生物降解高分子材料技术领域。

背景技术

[0002] 聚乳酸 (PLA) 是一种热塑性脂肪族聚脂。由于它来源于可再生的植物资源,具有良好的生物相容性和生物降解性、较高的力学强度和模量、高度透明性和可加工性,因此聚乳酸被认为是石油基塑料的理想替代品,将其应用于通用塑料领域,在减少环境污染和节省石油资源等方面具有十分重要的意义,目前已引起了人们广泛的关注。

[0003] 虽然近年来聚乳酸基塑料产品已经逐渐在市场上出现,然而,聚乳酸的结晶速度慢,尤其是通过注塑成型加工时,不得不提高注塑模具温度、延长注件在模具内的保留时间,以使其达到一定的结晶度和强度,但是该方法成型周期长,形成的球晶尺寸较大,这将导致制件透明性不好和易脆性断裂。

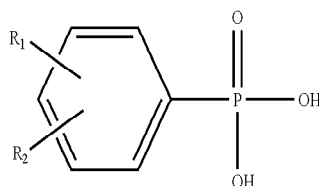
[0004] 为了拓宽聚乳酸的应用范围,提高结晶速度和结晶度,改善成型加工性和耐热性,在聚乳酸中加入结晶成核剂是一种非常有效的方法。成核剂作为结晶性聚合物的晶核,在促进晶体的生长、细化晶体尺寸的同时,发挥着提高聚合物的结晶速度的作用。目前聚乳酸的结晶成核剂主要包括无机成核剂和有机成核剂两类,其中无机成核剂有滑石粉、蒙脱土、乳酸钙等 (Li HB, Huneault MA, Polymer 48 :6855, 2007), 这类成核剂与聚乳酸的相容性差,在聚合物中易团聚和分散不均匀,结晶效率低,添加量多还会影响材料的其它性能。有机成核剂如低分子量脂肪族胺,含有长碳链的脂肪酸金属盐以及含有苯环的膦酸、亚磷酸等的金属盐。中国专利 (申请号 :200580010634.4 ;200810162837.0) 公开了磷化合物的金属盐作为聚乳酸的成核剂,有效的提高了聚乳酸的结晶速度、耐热性,使其成型加工性优异。然而,这类含磷化合物的金属盐与聚乳酸的相容性也较差,易团聚,分散不均匀,效率不高,用量较大,成本较高,这些都将限制它们的应用。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有技术的不足,提供一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂。该成核剂成核效率高、用量少、成本低和制备方法简单。

[0006] 一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂的成分配方为 :碳酸钙和苯基膦酸的重量比为 5 ~ 40 : 1 ;苯基膦酸和碳酸钙反应生成的苯基磷酸钙 (PPCA) 作为活性成分负载在碳酸钙表面 ;所述苯基膦酸结构式为 :

[0007]



[0008] 式中, R_1 和 R_2 表示氢原子、碳原子数为 1 ~ 10 的烷基、碳原子数为 1 ~ 10 的烷氧羰基, R_1 和 R_2 相同或不同。

[0009] 一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂的制备方法如下: 在反应釜中, 将碳酸钙分散于丙酮或氯仿中, 优选丙酮, 再加入苯基膦酸, 碳酸钙和苯基膦酸的重量比为 5 ~ 40 : 1, 在室温下搅拌 4h, 然后离心分离, 过滤得到白色沉淀; 将沉淀物用丙酮或氯仿洗涤, 除净未反应的苯基膦酸, 干燥沉淀物; 苯基膦酸和碳酸钙反应生成的苯基磷酸钙 (PPCA) 作为活性成分负载在碳酸钙表面, 得到碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂; 所述碳酸钙粒径大小任意, 优选纳米级碳酸钙。

[0010] 本发明的负载聚乳酸结晶成核剂以高比表面积的碳酸钙作为载体, 采用简单混合的方法将苯基膦酸分散在碳酸钙的表面, 利用苯基膦酸与碳酸钙的化学反应生成含磷化合物金属盐苯基磷酸钙, 生成的苯基磷酸钙分散在碳酸钙的表面形成有效的聚乳酸结晶成核剂。由于生成的苯基磷酸钙在碳酸钙表面的高度分散, 且仅在碳酸钙表面形成大量有效的成核点, 从而实现减少苯基膦酸的用量, 降低成本, 提高成核效率的目的。

[0011] 一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂的用法如下:

[0012] 将本发明制备的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂和聚乳酸按重量比 1 : 100 ~ 5 : 100 的比例, 加入到密炼机中, 在 180°C, 50 转 / 分钟的条件混合 5-8 分钟, 混合后的样品直接在室温空气状态下冷却, 得到聚乳酸结晶品。

[0013] 取得到的聚乳酸结晶品, 切割成小块作为待测样品进行 DSC 测定: 聚乳酸结晶品的待测样品在氮气保护下, 以 50°C / min 从室温升到 190°C, 停留 2min 消除热历史, 然后以 10°C / min 降温至 0°C, 最后二次升温, 以 10°C / min 从 0°C 升温至 190°C。测试的结果如图 3 和图 4 所示。

[0014] 发明效果: 1. 本发明的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂以碳酸钙作为载体, 使苯基膦酸与碳酸钙反应生成的苯基磷酸钙高度分散在碳酸钙表面, 形成的有效成核点增加, 从而提高了成核剂的成核效率;

[0015] 2. 本发明的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂以碳酸钙作为载体, 苯基膦酸的使用量仅为碳酸钙的 1/5 甚至 1/40, 且制得的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂只需添加聚乳酸的小于 5% 的量就可以达到显著的成核效果, 明显减少了苯基膦酸的用量, 从而实现了成核剂成本的显著降低。

[0016] 3. 本发明的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂以碳酸钙作为载体, 对聚乳酸还会起到增强增韧的作用, 避免了非负载成核剂造成聚乳酸韧性差的问题, 有利于聚乳酸的广泛应用。

[0017] 4. 本发明的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂, 制备工艺简单, 所用的碳酸钙成本低廉。

附图说明

[0018] 图 1 为苯基膦酸 (PPOA) 和碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂 NA5 的 DSC 图。

[0019] 图 2 为纳米碳酸钙 (nano-CaCO₃)、苯基膦酸 (PPOA) 与纳米碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂 NA5 的红外光谱图。

[0020] 图 3 为采用 nano-CaCO₃ 与 PPOA 不同重量比制备的负载成核剂成核聚乳酸的

10°C /min 降温结晶 DSC 曲线图。

[0021] 图 4 为采用 nano-CaCO₃ 与 PPOA 不同重量比制备的负载成核剂成核聚乳酸的 10°C /min 升温熔融 DSC 曲线图。

[0022] NA5, NA10, NA20, NA40 分别为 nano-CaCO₃ 与 PPOA 的重量比为 5 : 1, 10 : 1, 20 : 1, 40 : 1 混合反应后制得的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂。

具体实施方式

[0023] 实施例 1 在反应釜中,将纳米碳酸钙分散于丙酮或氯仿中,再分别与苯基膦酸按下述的比例 5 : 1、10 : 1、20 : 1 和 40 : 1 混合,在室温下搅拌反应 4h,然后离心分离,过滤得到白色沉淀;将沉淀物分别用丙酮或氯仿洗涤,除净未反应的苯基膦酸,干燥沉淀物,苯基膦酸和碳酸钙反应生成的苯基膦酸钙 (PPCA) 作为活性成分负载在碳酸钙表面,分别得到碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂。

[0024] 图 1 和图 2 显示苯基膦酸和纳米碳酸钙反应生成了苯基膦酸钙并负载在纳米碳酸钙表面的负载型成核剂。

[0025] 一种碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂的用法如下:

[0026] 将本发明制备的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂和商品牌号为 Natureworks4032D 聚乳酸,按重量比 1 : 100 ~ 5 : 100 的比例,加入到密炼机中,在 180°C,50 转 / 分钟条件下混合 5-8 分钟,混合后的样品直接在室温空气状态下冷却,得到聚乳酸结晶品。

[0027] 取得到的聚乳酸结晶品,切割成小块作为待测样品进行 DSC 测定:聚乳酸结晶品的待测样品在氮气保护下,以 50°C /min 从室温升到 190°C,停留 2min 消除热历史,然后以 10°C /min 降温至 0°C,最后二次升温,以 10°C /min 从 0°C 升温至 190°C。测试的结果如图 3 和图 4 所示。

[0028] 由图 3 和图 4 可以看出,纯的聚乳酸在 10°C /min 降温过程中没有结晶,二次升温过程中出现冷结晶;添加 5% 的上述负载型成核剂,降温过程中出现明显的结晶峰,且二次升温没有冷结晶,表明本发明制备的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂的加入成核效果很好,显著促进了聚乳酸的结晶。

[0029] 实施例 2 本发明实施例 1 制备的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂与纳米碳酸钙、苯基膦酸钙作为成核剂进行对比,对聚乳酸的成核能力进行示差扫描量热法 (DSC) 检测。

[0030] DSC 的测试方法是:在氮气保护下,以 50°C /min 从室温升到 190°C,停留 2min 消除热历史,然后以 45°C /min 快速降温至等温结晶温度,此处等温结晶温度设为 130°C 和 140°C,在 130°C 和 140°C 分别等温结晶,测试半结晶时间 $t_{0.5}$ 。测试结果如表 1。

[0031] 从表 1 可以得出结论:虽然纳米碳酸钙和苯基膦酸钙均对聚乳酸起到了成核作用,显著降低了半结晶时间,但与本发明制备的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂相比,在含有相同的成核活性组分,且含量相近时,添加本发明制备的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂的样品半结晶时间最短,例如,在 130°C 等温结晶时,向 PLA 中添加 1.0% PPCA 的样品等温半结晶时间为 1.5min,而添加本发明制备的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂,当其成核活性组分 PPCA 为 0.75% 时,其等温半结晶时间仅为 0.92min。

[0032] 本发明制备的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂的成核效果明显优于单纯的苯基膦酸钙。另外,在聚乳酸半结晶时间相同时,所需本发明制备的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂

的成核活性组分最少。例如,在等温半结晶时间为 1.5min 时,PPCA 的添加量为 1.0%,而本发明制备的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂所含的成核活性组分 PPCA 仅需 0.096%,即在相同成核效果下,本发明制备的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂所含的 PPCA 很少,仅为 PPCA 成核剂的 9.6%,大大降低了成核剂的成本。以上这些说明本发明制备的碳酸钙负载聚乳酸结晶成核剂的成核效果最好,明显促进了聚乳酸的结晶。

[0033] 表 1 含不同成核剂的聚乳酸分别在 130 和 140℃ 等温结晶半结晶时间

样品	成核活性组分含量 (%)	$t_{0.5}$ (min)	
		130 °C	140 °C
PLA	0	29	71
PLA/1.0%PPCA	1.0	1.5	4.9
PLA/2.0%PPCA	2.0	1.0	4.6
PLA/1.0%CaCO ₃	1.0	8.8	47
PLA/3.0%CaCO ₃	3.0	9.1	51
PLA/5.0%CaCO ₃	5.0	11	47
[0034] PLA/1.0%NA5	0.15	1.2	8.8
PLA/3.0%NA5	0.45	1.0	6.2
PLA/5.0%NA5	0.75	0.92	4.4
PLA/1.0%NA10	0.076	1.8	9.7
PLA/3.0%NA10	0.23	0.96	7.6
PLA/5.0%NA10	0.38	0.95	8.1
PLA/1.0%NA20	0.032	1.8	20
PLA/3.0%NA20	0.096	1.5	12
PLA/5.0%NA20	0.16	1.3	10
PLA/1.0%NA40	0.023	1.7	24
PLA/3.0%NA40	0.069	1.6	16
PLA/5.0%NA40	0.12	1.6	11

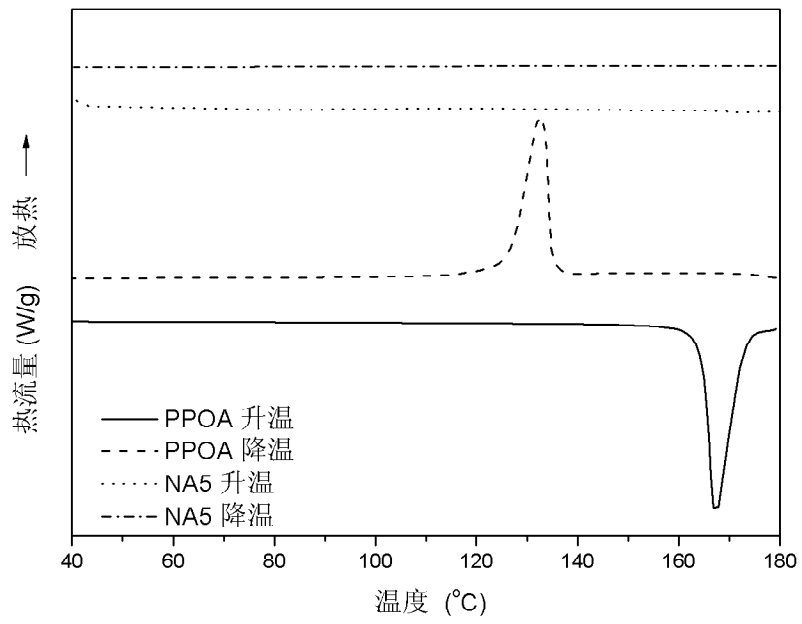


图 1

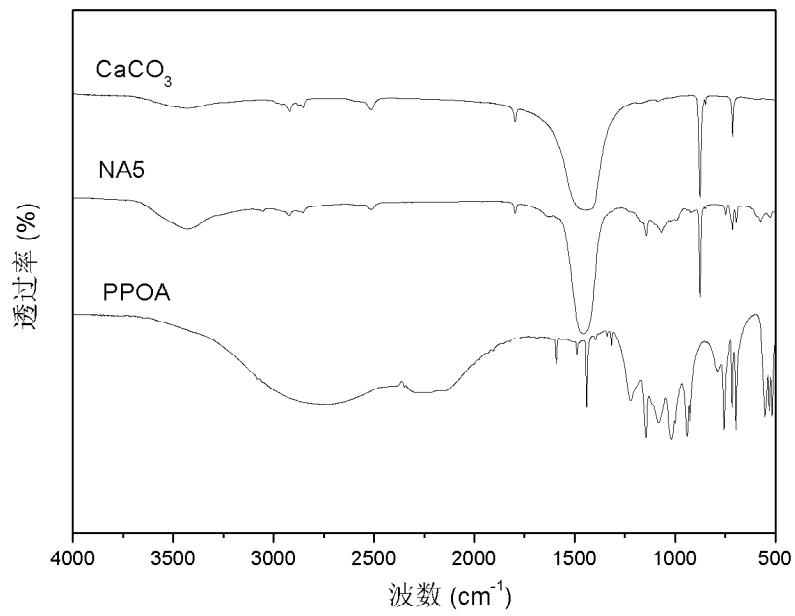


图 2

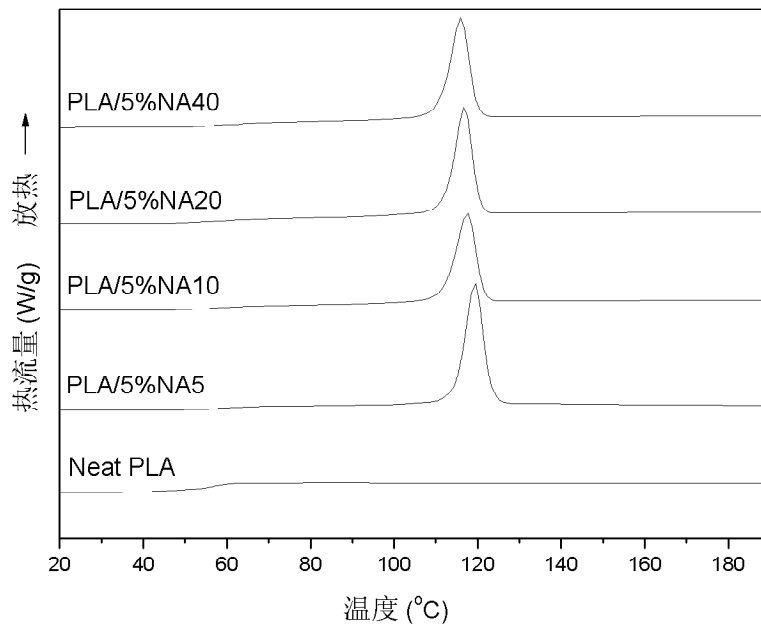


图 3

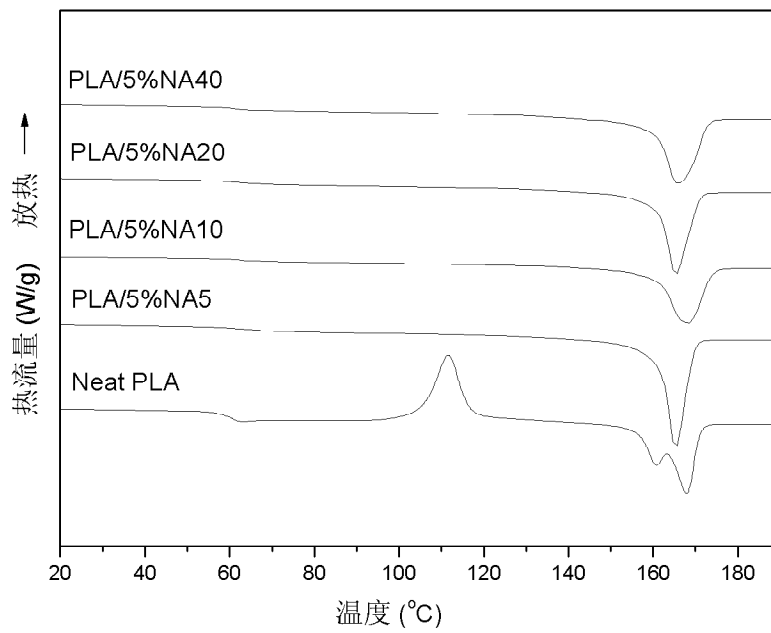


图 4