



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115028973 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 09

(21) 申请号 202110237551.X

(22) 申请日 2021.03.03

(71) 申请人 中国科学院宁波材料技术与工程研究所

地址 315201 浙江省宁波市镇海区庄市大道519号

(72) 发明人 马中森 陆贻超 宋亚男 路丹 张亚杰

(74) 专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32256

专利代理师 王锋

(51) Int. Cl.

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 5/1535 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

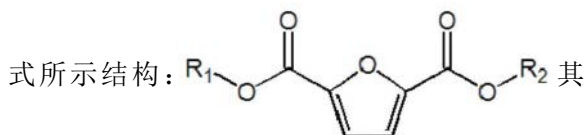
权利要求书1页 说明书10页 附图2页

(54) 发明名称

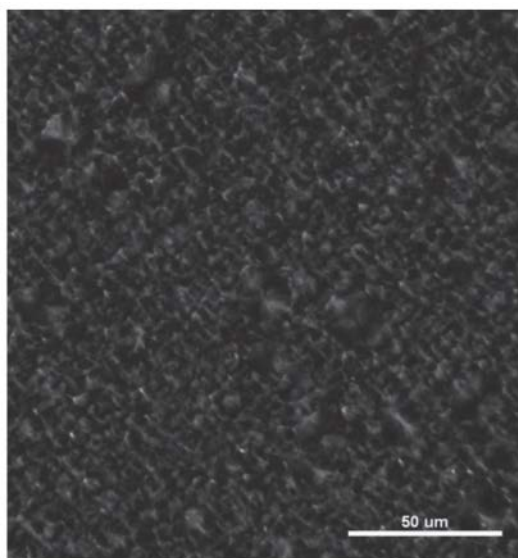
一种促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂及其应用

(57) 摘要

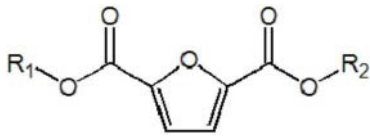
本发明公开了一种促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂及其应用。所述生物基助剂包括2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物(D_nF),其优选具有下



中R₁、R₂选自具有直链或支链结构的C₁~C₁₂烷基,并且R₁、R₂为相同或不同结构。本发明的生物基助剂可以与成核剂协效作用,并有效提升聚乳酸晶体生长速率,缩短结晶时间,同时提高聚乳酸结晶度,改善聚乳酸结晶性能,以及,本发明的所述生物基助剂还具有低碳环保、无毒等优势,在聚乳酸注塑、吹塑等领域有良好应用前景。

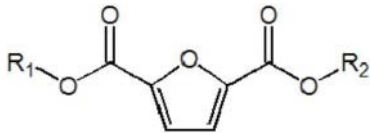


1. 一种促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂,其特征在于:所述生物基助剂包括2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物,并具有下式所示结构:



其中 R_1 、 R_2 独立的选自 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基。

2. 一类2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物作为促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂的用途;优选的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物的结构如下式所示:



其中 R_1 、 R_2 独立的选自 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基。

3. 如权利要求2所述的用途,其特征在于还包括:至少将所述生物基助剂、成核剂与聚乳酸熔融共混后制成聚乳酸制品;优选的,所述生物基助剂的用量为聚乳酸质量的0.1~15%;优选的,所述成核剂的用量为聚乳酸质量的0.1~10%;优选的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物与成核剂的总用量为聚乳酸质量的0.1~20%;优选的,所述成核剂包括无机成核剂,所述无机成核剂包括滑石粉、蒙脱土、埃洛石、碳酸钙、碳酸镁中的任意一种或多种的组合。

4. 一种应用于制备聚乳酸制品的组合物,其特征在于包括聚乳酸、权利要求1所述的促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂以及成核剂;其中,所述生物基助剂的用量为聚乳酸质量的0.1~15%,所述成核剂的用量为聚乳酸质量的0.1~10%;优选的,所述生物基助剂与成核剂的总用量为聚乳酸质量的0.1~20%;优选的,所述成核剂包括无机成核剂,所述无机成核剂包括滑石粉、蒙脱土、埃洛石、碳酸钙、碳酸镁中的任意一种或多种的组合。

5. 一种聚乳酸制品的制备方法,其特征在于包括:至少将权利要求1所述的促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂、成核剂与聚乳酸熔融共混,从而制得聚乳酸制品;优选的,所述成核剂的用量为聚乳酸质量的0.1~10%;优选的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物与成核剂的总用量为聚乳酸质量的0.1~15%;优选的,所述成核剂包括无机成核剂,所述无机成核剂包括滑石粉、蒙脱土、埃洛石、碳酸钙、碳酸镁中的任意一种或多种的组合。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于具体包括:将所述生物基助剂、成核剂和聚乳酸熔融共混得到聚乳酸初成品,之后经过加工结晶成型过程得到聚乳酸制品。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于具体包括:将所述生物基助剂、成核剂和聚乳酸熔融共混后冷却结晶、定型,直接得到聚乳酸制品。

8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于具体包括:先将所述生物基助剂与成核剂混合,之后再与聚乳酸熔融共混。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于具体包括:先将所述生物基助剂与成核剂加热混合,之后再与聚乳酸熔融共混,所述加热混合的温度为30~120℃。

10. 由权利要求5-9中任一项所述方法制备的聚乳酸制品。

一种促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于制备聚乳酸制品的助剂,具体涉及一类2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物作为协同成核剂促使聚乳酸快速结晶的助剂及其应用,属于高分子结晶成核助剂领域。

背景技术

[0002] 石油基塑料制品如聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯等材料的广泛应用,对生态环境、人类健康等造成了极大的污染。绿色的生物基高分子材料越来越受到人们青睐。其中,聚乳酸类聚合物因热塑性好、可生物降解、原料来源丰富且可再生,所以得到广泛的关注。聚乳酸在食品、医药、农业、包装业、工程材料等领域具有广阔的应用前景。

[0003] 尽管聚乳酸原料已经实现了产业化,但改性应用领域仍存在一些技术问题,其中结晶速率慢是最为突出的问题之一。由于聚乳酸结晶速率慢,在注塑等一些加工成型过程中结晶度低,甚至几乎不结晶,使制品热变形温度较低,58~70℃就会发生热变形,而延长结晶时间又会增加加工时间,从而降低生产效率。因此,添加成核剂成为常用一种促进聚乳酸结晶的方法,成核剂可以降低聚乳酸成核时所需的表面自由能垒,提高成核密度,从而起到细化晶粒尺寸、加快结晶速率、提高制品热稳定性和拉伸强度等性能的作用。但是成核剂添加过多时会使聚乳酸透明度降低,也会增加其脆性,影响力学性能,且添加成核剂后结晶时间虽然缩短,但仍达不到理想的加工时间和更高的结晶度,因此,仍然需要研究更有效的聚乳酸快速结晶方法。

[0004] 尽管通过成核剂改性和添加聚乳酸结晶助剂可以进一步提升成核结晶速率,但大部分改性剂和聚乳酸结晶助剂为非生物基来源,有的还有生态毒性,不适用于食品、医药、包装、农业等需要大量使用聚乳酸制品的领域,不符合绿色发展的理念,因此全生物基的助剂更有应用前景。2,5-呋喃二甲酸二酯(DnF)作为全生物基化合物,具有良好的生态友好和环保性,目前报道其应用于对聚乳酸力学性能和透明度等特性的改进,但是其应用于改善聚乳酸结晶性能的报道还未见到。因此用2,5-呋喃二甲酸二酯作为协同成核剂促进聚乳酸快速结晶的助剂是一种新的用途,也是缩短聚乳酸结晶时间的新方法。

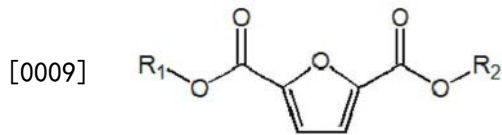
发明内容

[0005] 本发明的主要目的在于提供一种促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂及其应用,以克服现有技术中的不足。

[0006] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0007] 本发明实施例提供了一种促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂,其包括2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物(D_nF)。

[0008] 进一步的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物的结构如下式所示:

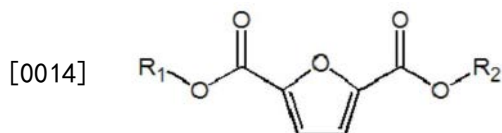


[0010] 其中 R_1 、 R_2 独立的选自 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基。

[0011] 更进一步的, R_1 、 R_2 可以是相同结构,也可为不同结构。

[0012] 更进一步的, R_1 、 R_2 可以是直链结构,也可以是支链结构。

[0013] 本发明实施例还提供了一类2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物作为促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂的用途。进一步的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物的结构如下式所示:



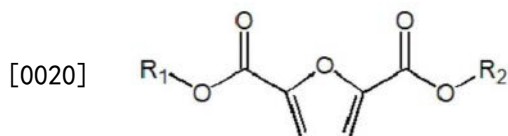
[0015] 其中 R_1 、 R_2 独立的选自 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基。更进一步的, R_1 、 R_2 可以是相同结构,也可为不同结构。更进一步的, R_1 、 R_2 可以是直链结构,也可以是支链结构。

[0016] 本发明实施例还提供了一种应用于制备聚乳酸制品的组合物,其包括聚乳酸、所述的生物基助剂以及成核剂。

[0017] 本发明实施例还提供了一种聚乳酸制品的制备方法,其包括:至少将所述的生物基助剂与聚乳酸熔融共混,从而制得聚乳酸制品。

[0018] 在一些实施方式中,所述的制备方法还包括:至少将所述生物基助剂、成核剂与聚乳酸熔融共混,从而制得聚乳酸制品。

[0019] 进一步的,所述的生物基助剂包括2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物,其优选具有下式所示结构:



[0021] 其中 R_1 、 R_2 独立的选自 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基。更进一步的, R_1 、 R_2 可以是相同结构,也可为不同结构。更进一步的, R_1 、 R_2 可以是直链结构,也可以是支链结构。

[0022] 较之现有技术,本发明实施例通过采用2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物,特别是式(1)所示化合物作为促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂,其来源广泛,为生物基化合物,安全环保,且能够大幅提升聚乳酸晶体生长速率,尤其是与成核剂协效使用时,可以极大地提高聚乳酸的结晶速率和结晶度,进一步地缩短结晶时间,改善聚乳酸的加工性能,因此在聚乳酸注塑、吹塑等领域中有良好应用前景。

附图说明

[0023] 图1是对比例1中在120℃结晶完全后的聚乳酸制品的偏光显微图;

[0024] 图2是对比例6中在120℃结晶完全后的聚乳酸制品的偏光显微图;

[0025] 图3是对比例2中在120℃结晶完全后的聚乳酸制品的偏光显微图;

[0026] 图4是对比例2中添加聚乳酸质量的1%滑石粉后在120℃结晶完全后的聚乳酸制

品的偏光显微图。

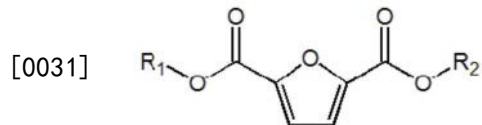
具体实施方式

[0027] 如前所述,鉴于现有技术的不足,本案发明人经长期研究和大量实践,得以提出本发明的技术方案,其主要是提供了一种促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂,利用该生物基助剂与成核剂协效使用后能加快聚乳酸结晶速率,缩短聚乳酸结晶时间和提高结晶度,从而有效解决了现有技术中聚乳酸结晶速度慢、结晶度低等问题。

[0028] 通过以下具体实施方式将更完整地理解本发明。本文中揭示本发明的详细实施例;然而,应理解,所揭示的实施例仅具本发明的示范性,本发明可以各种形式来体现。因此,本文中所揭示的特定功能细节不应解释为具有限制性,而是仅解释为权利要求书的基础且解释为用于教导所属领域的技术人员在事实上任何适当详细实施例中以不同方式采用本发明的代表性基础。

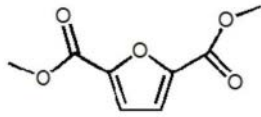
[0029] 本发明实施例的一个方面提供的一种促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂包括2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物(DnF)。其中,2,5-呋喃二甲酸二酯(DnF)作为全生物基化合物,具有良好的生态友好和环保性,但在本发明被提出之前,DnF主要应用于改进聚乳酸力学性能和透明度等特性。本案发明人在实践中意外发现,2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物还可以应用于改善聚乳酸结晶性能,特别是应用2,5-呋喃二甲酸二酯协同成核剂能够促进聚乳酸快速结晶,并大幅缩短聚乳酸结晶时间,这非常令人惊喜。

[0030] 进一步的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物的结构如下式所示:



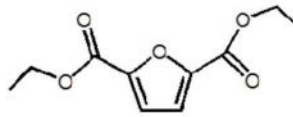
[0032] 其中 R_1 、 R_2 为独立的选自 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基。 R_1 、 R_2 可以是相同结构,也可为不同结构。 R_1 、 R_2 可以是直链结构,也可以是支链结构。

[0033] 更进一步的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物可以选自但不限于下列化合物中的一种或多种:



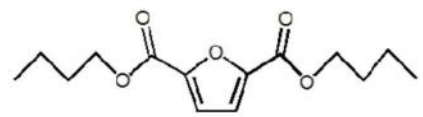
2,5-呋喃二甲酸二甲酯

式 1



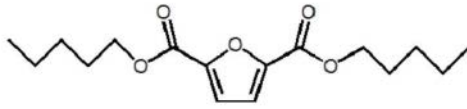
2,5-呋喃二甲酸二乙酯

式 2



2,5-呋喃二甲酸二丁酯

式 3



2,5-呋喃二甲酸二戊酯

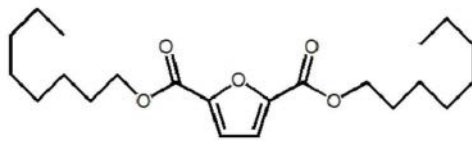
式 4



2,5-呋喃二甲酸二己酯

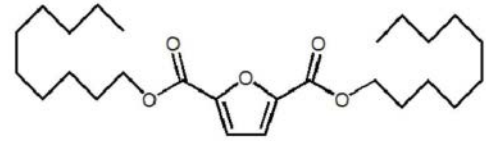
式 5

[0034]



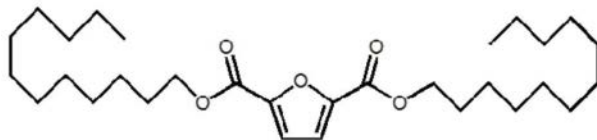
2,5-呋喃二甲酸二辛酯

式 6



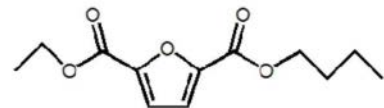
2,5-呋喃二甲酸二癸酯

式 7



2,5-呋喃二甲酸二月桂酯

式 8



呋喃-2,5-二羧酸乙酯丁酯

式 9

[0035]



呋喃-2,5-二甲酸己酯异癸酯

式 10

[0036] 本发明实施例的另一个方面提供了一类2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物作为促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂的用途。进一步的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物的结构如前所示,例如可以选自式1~式10中所示的任意一种或多种化合物,本发明仅列出部分用于实施例的化合物结构式,还有一些隶属本发明的结构式未列出。

[0037] 在一些实施方式中,所述的用途包括:至少将所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物中的一种或多种、成核剂与聚乳酸熔融共混后制成聚乳酸制品。

[0038] 进一步的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物的用量为聚乳酸树脂质量的0.1~15%。

[0039] 进一步的,所述成核剂的用量为聚乳酸质量的0.1~10%。

[0040] 进一步的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物与成核剂的总用量为聚乳酸质量的

0.1~20%。

[0041] 进一步的,所述成核剂包括无机成核剂。所述无机成核剂包括滑石粉、蒙脱土、埃洛石、碳酸钙、碳酸镁中的任意一种或多种的组合,但不限于此。

[0042] 进一步的,所述熔融共混的温度在250℃以下,更优选为160~190℃。

[0043] 本发明实施例的另一个方面提供了一种应用于制备聚乳酸制品的组合物,其包括聚乳酸、所述生物基助剂以及成核剂。

[0044] 进一步的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物、成核剂的用量分别为聚乳酸质量的0.1~15%、0.1~10%。

[0045] 进一步的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物与成核剂的总用量为聚乳酸质量的0.1~15%。

[0046] 进一步的,所述成核剂包括无机成核剂。所述无机成核剂包括滑石粉、蒙脱土、埃洛石、碳酸钙、碳酸镁中的任意一种或多种的组合,但不限于此。

[0047] 本发明实施例的另一个方面提供了一种聚乳酸制品的制备方法,其包括:至少将所述促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂与聚乳酸熔融共混后制成聚乳酸制品。

[0048] 在一些实施方式中,所述的制备方法包括:至少将所述促进聚乳酸快速结晶的生物基助剂、成核剂与聚乳酸熔融共混,从而制得聚乳酸制品。

[0049] 进一步的,所述熔融共混的温度在250℃以下,更优选为160~190℃。

[0050] 进一步的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物与成核剂的总用量为聚乳酸质量的0.1~15%。

[0051] 进一步的,所述成核剂的用量为聚乳酸质量的0.1~10%。

[0052] 进一步的,所述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物与成核剂的总用量为聚乳酸质量的0.1~20%。

[0053] 进一步的,所述成核剂包括无机成核剂。所述无机成核剂包括滑石粉、蒙脱土、埃洛石、碳酸钙、碳酸镁中的任意一种或多种的组合,但不限于此。

[0054] 在一些实施方式中,所述的制备方法具体包括:将所述生物基助剂、成核剂和聚乳酸熔融共混得到聚乳酸母粒、切片等原料,之后经过加工结晶成型过程得到聚乳酸制品。

[0055] 在一些实施方式中,所述的制备方法具体包括:将所述生物基助剂、成核剂和聚乳酸熔融共混后冷却结晶、定型,直接得到聚乳酸制品。

[0056] 在一些实施方式中,所述的制备方法具体包括:先将生物基助剂与成核剂直接混合或者加热混合,之后再与聚乳酸熔融共混。

[0057] 进一步的,所述加热混合的温度为30~120℃。

[0058] 本发明以上实施例提供的所述生物基助剂、成核剂与聚乳酸熔融共混后结晶,可极大地加快晶体成核速率,并同时提升晶体生长速率,缩短聚乳酸结晶时间,并提高结晶度。

[0059] 进一步的,本发明以上实施例所提供的技术方案的原理可能在于:利用2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物小分子(例如式1-式10所示化合物)在与聚乳酸熔体共混后,可以插入到聚乳酸分子链之间,削弱聚乳酸分子链间的引力,降低分子链间的缠结,增加聚乳酸分子链的移动可能,一方面可以降低聚乳酸的结晶温度;另一方面,在结晶成核剂存在的情况下,可以促进聚乳酸分子链快速规整排列,缩短结晶时间。与一些聚酯类和非芳香族酯类助

剂不同的是,2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物分子间可以形成氢键,其排布形式和两条脂肪链的展开方式能更有效地降低聚乳酸分子链间的缠结,从而使聚乳酸分子链更易于移动,快速结晶形成规则的晶球。

[0060] 更进一步的,所述生物基助剂与成核剂协效使用,可以加快成核速率和结晶速率,以及还可以提升其力学性能和热学性能。其中,所述成核剂优选为无机成核剂,其安全环保、与生物基助剂协同用于生物基树脂,更加绿色环保。

[0061] 更进一步的,所述生物基助剂的用量为聚乳酸的0.1~15wt%,无机成核剂的用量为聚乳酸的0.1~10wt%。其中,该生物基助剂复配无机成核剂后可显著提升聚乳酸的成核速率和成核量,加快非均相结晶速率,因此该生物基助剂的添加量可适当减少,无机成核剂所占比例不宜过多,以免影响聚乳酸的透明度和力学性能,故而优选将该生物基助剂和成核剂的总用量控制为聚乳酸的0.1~20wt%。

[0062] 进一步的,所述生物基助剂可以通过熔融共混方式与聚乳酸及成核剂进行混合。

[0063] 在一些较为具体的实施方案中,所述生物基助剂、成核剂、聚乳酸可以先通过熔融共混的方式先做成母粒、切片等原材料,再经过热加工结晶成型过程得到聚乳酸制品。

[0064] 在一些较为具体的实施方案中,也可以将所述生物基助剂、成核剂、聚乳酸直接熔融共混后冷却结晶、定型,直接得到聚乳酸制品。

[0065] 在一些较为具体的实施方案中,可以将所述生物基助剂、成核剂预先搅拌混合或者在30~110℃加热混合。因为常温下前述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物为固体,随着温度的升高,2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物会逐渐熔化,会与成核剂更好的混合,有利于聚乳酸异相成核后的分子链快速排列,增快结晶速度。

[0066] 本发明以上实施例采用前述2,5-呋喃二甲酸二酯类化合物作为生物基助剂,其原料来源广泛,生态毒性低,安全、环保,与无机成核协效使用时,可以有效地提高聚乳酸成核速率,提升晶体生长速率结晶速率,缩短结晶时间,改善聚乳酸加工性能。进一步的,利用所述生物基助剂和成核剂协效使用,生产聚乳酸制品,其工艺简单,操作简便,成本低廉,安全环保,易于工业化应用,应用前景广阔。

[0067] 下面结合若干优选实施例对本发明的技术方案做进一步详细说明。如下实施例所应用的2,5-呋喃二甲酸二酯类生物基助剂均由贝欧斯生物科技有限公司提供,纯度为>99%,结构式如式1~式10,生物基助剂、成核剂与聚乳酸混合的方法采用的是熔融共混法,熔融混合的温度不超过250℃,优选为160~190℃。另外,若非特别说明,则如下实施例中所涉及各类原料、设备均可以从市场途径获取,以及,所涉及的加工方法、表征方法也都是本领域已知的。

[0068] 显然,所描述的实施例仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0069] 实施例1~6

[0070] 参照表1,将不同2,5-呋喃二甲酸二酯生物基助剂混合0.1份滑石粉加入到100份聚乳酸中,进行双螺杆挤出,得到改性聚乳酸样品,其中聚乳酸为100份(如下若非特别说明,均指重量份),生物基助剂为1~15份(即,用量为聚乳酸的1~15wt%)。

[0071] 实施例7~9

[0072] 参照表1,将2,5-呋喃二甲酸二己酯混合0.1份滑石粉与聚乳酸进行双螺杆挤出,得到聚乳酸改性样品,其中聚乳酸为100份(如下若非特别说明,均指重量份),生物基助剂为1~15份(即,用量为聚乳酸的1~15wt%)。

[0073] 实施例10~15

[0074] 参照表1,将不同2,5-呋喃二甲酸二酯生物基助剂混合0.1份滑石粉与聚乳酸进行双螺杆挤出,生物基助剂得到聚乳酸改性样品,其中聚乳酸为100份(如下若非特别说明,均指重量份),生物基助剂为1~15份(即,用量为聚乳酸的1~15wt%)。

[0075] 实施例16~18

[0076] 参照表1,将2,5-呋喃二甲酸二月桂酯混合0.1份滑石粉与聚乳酸进行双螺杆挤出,得到聚乳酸改性样品,其中聚乳酸为100份(如下若非特别说明,均指重量份),生物基助剂为1~15份(即,用量为聚乳酸的1~15wt%)。

[0077] 对比例1~4

[0078] 对比例1作为对照实验,除了聚乳酸本身之外无任何添加剂;对比例2为只添加5wt%的生物基助剂作为对照;对比例3为只添加10wt%的生物基助剂作为对照;对比例4为不添加生物基助剂且只添加0.1份滑石粉,其他均与实施例1~18相同。

[0079] 取对比例1以及实施例1~18所得到的改性聚乳酸样品分别进行不同测试。一份样品于200℃熔融3min后骤冷至120℃结晶30min,采用示差扫描量热法(DSC)测试其等温结晶性能,经计算得到半结晶时间(s);另取一份样品,采用DSC直接测试其结晶度(%)。结果如表1所示:

[0080] 表1

[0081]

对比/实施例	生物基助剂	生物基助剂占聚乳酸比例	半结晶时间 (s)	结晶度 (%)
对比例 1	无	-	145	5.2
对比例 2	2,5-呋喃二甲酸二辛酯	5wt%	144	5.9
对比例 3	2,5-呋喃二甲酸二月桂酯	10wt%	143	6.3
对比例 4	无	/	68.5	5.7
实施例 1	2,5-呋喃二甲酸二甲酯	1wt%	60.4	6.6
实施例 2	2,5-呋喃二甲酸二甲酯	5wt%	54.7	10.5
实施例 3	2,5-呋喃二甲酸二甲酯	15wt%	47.2	18.1
实施例 4	2,5-呋喃二甲酸二丁酯	1wt%	57.6	6.9
实施例 5	2,5-呋喃二甲酸二丁酯	5wt%	52.8	12.2
实施例 6	2,5-呋喃二甲酸二丁酯	15wt%	45.7	19.8
实施例 7	2,5-呋喃二甲酸二己酯	1wt%	56.7	7.2
实施例 8	2,5-呋喃二甲酸二己酯	5wt%	51.9	12.8

[0082]	实施例 9	2,5-呋喃二甲酸二己酯	15wt%	44.5	20.6
	实施例 10	2,5-呋喃二甲酸二辛酯	1wt%	55.4	7.8
	实施例 11	2,5-呋喃二甲酸二辛酯	5wt%	51.0	13.3
	实施例 12	2,5-呋喃二甲酸二辛酯	15wt%	43.7	21.3
	实施例 13	呋喃-2,5-二甲酸己酯异癸酯	1wt%	54.2	8.4
	实施例 14	呋喃-2,5-二甲酸己酯异癸酯	5wt%	49.8	14.3
	实施例 15	呋喃-2,5-二甲酸己酯异癸酯	15wt%	42.5	22.4
	实施例 16	2,5-呋喃二甲酸二月桂酯	1wt%	52.5	8.9
	实施例 17	2,5-呋喃二甲酸二月桂酯	5wt%	48.38	14.9
	实施例 18	2,5-呋喃二甲酸二月桂酯	15wt%	41.5	23.1

[0083] 注：表1中半结晶时间、结晶度相关数据为多批次样品经多次测试所获结果的平均值。

[0084] 实施例19~25参照表2,将2,5-呋喃二甲酸二癸酯作为生物基助剂,以滑石粉或蒙脱土为成核剂,按不同的比例与聚乳酸进行双螺杆挤出熔融共混,混合条件及结晶测试条件均与实施例1~18相同。但在实施例23~25中,在熔融共混前,预先将生物基助剂与成核剂分别于30℃、65℃、120℃加热混合。

[0085] 对比例5~8参照表2,对比例5~8作为对照实验,除了没有投加生物基助剂之外,以及添加0.1~10wt%的滑石粉、1wt%蒙脱土为成核剂进行聚乳酸改性以外,其他条件与实施例19~21相同。

[0086] 实施例19~28及对照例2~5最终所获产品的表征结果可以参阅表2。

[0087] 表2

对比/实施例	聚乳酸	生物基助剂	成核剂	半结晶时间(s)	结晶度(%)
对比例 5	100 份	无	0.1 份滑石粉	68.5	5.7
对比例 6	100 份	无	1 份滑石粉	51.2	5.9
对比例 7	100 份	无	10 份滑石粉	46.8	6.9
对比例 8	100 份	无	1 份蒙脱土	52.6	6.1
[0088]	实施例 19	0.1 份 2,5-呋喃二甲酸二癸酯	10 份滑石粉	42.6	15.8
	实施例 20	1 份 2,5-呋喃二甲酸二癸酯	2 份滑石粉	31.6	25.8
	实施例 21	15 份 2,5-呋喃二甲酸二癸酯	0.1 份滑石粉	42.8	22.8
	实施例 22	15 份 2,5-呋喃二甲酸二癸酯	5 份滑石粉	28.5	38.5
	实施例 23	5 份 2,5-呋喃二甲酸二癸酯	1 份蒙脱土	31.1	31.8
	实施例 24	15 份 2,5-呋喃二甲酸二癸酯	0.1 份蒙脱土	43.2	22.5
[0089]	实施例 25	0.1 份 2,5-呋喃二甲酸二癸酯	10 份蒙脱土	42.5	16.1
	实施例 26	0.1 份呋喃-2,5-二羧酸乙酯丁酯	10 份蒙脱土	45.1	18.6
	实施例 27	5 份呋喃-2,5-二羧酸乙酯丁酯	1 份蒙脱土	36.8	20.1
	实施例 28	15 份呋喃-2,5-二羧酸乙酯丁酯	0.1 份蒙脱土	45.7	18.4

[0090] 很明显的,可以看到,当控制2,5-呋喃二甲酸二癸酯和呋喃-2,5-二羧酸乙酯丁酯的用量为聚乳酸的0.1~15wt%,成核剂的用量为聚乳酸的0.1~10wt%,且生物基助剂和成核剂的总量不超过聚乳酸的20wt%,可以不同程度地缩短改性聚乳酸的成核结晶时间,并提高结晶度。

[0091] 实施例29~34参照表3,将两种生物基助剂混合,以蒙脱土、滑石粉为成核剂对聚乳酸改性,按不同的比例与聚乳酸进行双螺杆挤出熔融共混,取实施例29~34所得到的改性聚乳酸样品分别进行不同测试。一份样品于110℃冷结晶30min,采用示差扫描量热法(DSC)测试其等温结晶性能,经计算得到半结晶时间(s);另取一份样品,采用DSC直接测试其结晶度(%)。该实施例29~34最终所获产品的表征结果可以参阅表3。

[0092] 表3

实施例	聚乳酸	生物基助剂	成核剂	半结晶时间 (s)	结晶度 (%)
实施例 29	100 份	1 份 2,5-呋喃二甲酸二甲酯+ 3 份 2,5-呋喃二甲酸二辛酯	0.1 份蒙脱土	41.7	16.5
实施例 30	100 份	1 份 2,5-呋喃二甲酸二甲酯+ 3 份 2,5-呋喃二甲酸二辛酯	2 份蒙脱土	28.9	32.9
实施例 31	100 份	0.1 份 2,5-呋喃二甲酸二甲酯+ 0.1 份 2,5-呋喃二甲酸二辛酯	10 份蒙脱土	43.6	16.5
实施例 32	100 份	2 份 2,5-呋喃二甲酸二甲酯+ 2 份 2,5-呋喃二甲酸二辛酯	1 份滑石粉	29.7	35.6
实施例 33	100 份	0.1 份 2,5-呋喃二甲酸二戊酯+ 0.1 份 2,5-呋喃二甲酸二癸酯	10 份蒙脱土	42.8	17.8
实施例 34	100 份	1 份 2,5-呋喃二甲酸二乙酯+ 2 份 2,5-呋喃二甲酸二月桂酯	1 份蒙脱土	30.4	34.2

[0093] 另外,图1-图4分别示出了对比例1、对比例6、对比例2和对比例2添加1wt%滑石粉后在120℃结晶完全的聚乳酸制品的偏光显微图。纯PLA由于分子链运动能力不足,没有形成非常完整的球晶结构。而随着生物基助剂的加入,提高了PLA分子链运动能力,同样结晶时间内可形成更大更完整的球晶。在PLA中加入滑石粉后,球晶尺寸大幅减小且不规则,这是因为大量异相晶核存在,提高了成核密度,但因为PLA分子链运动能力不足,来不及规则排列,形成了尺寸较小且不规则的球晶。在PLA/滑石粉体系中加入生物基助剂后,球晶尺寸增加,密度有所降低,这可以进一步证明,生物基助剂的加入更有利于晶球的快速生长,提高了结晶速率,缩短了结晶时间,比单独添加成核剂有更好的效果。

[0094] 本发明的各方面、实施例、特征及实例应视为在所有方面为说明性的且不打算限制本发明,本发明的范围仅由权利要求书界定。在不背离所主张的本发明的精神及范围的情况下,所属领域的技术人员将明了其它实施例、修改及使用。

[0095] 在本发明案中标题及章节的使用不意味着限制本发明;每一章节可应用于本发明的任何方面、实施例或特征。

[0096] 在本发明案通篇中,在将组合物描述为具有、包含或包括特定组分之处或者在将过程描述为具有、包含或包括特定过程步骤之处,预期本发明教导的组合物也基本上由所

叙述组分组成或由所叙述组分组成,且本发明教示的过程也基本上由所叙述过程步骤组成或由所叙述过程步骤组组成。

[0098] 除非另外具体陈述,否则术语“包含(include、includes、including)”、“具有(have、has或having)”的使用通常应理解为开放式的且不具限制性。

[0099] 应理解,各步骤的次序或执行特定动作的次序并非十分重要,只要本发明教示保持可操作即可。此外,可同时进行两个或两个以上步骤或动作。

[0100] 此外,本案发明人还参照前述实施例,以本说明书述及的其它除藻剂组成、操作方法、藻种类别、水体条件等进行了试验,并均获得了较为理想的结果。

[0101] 尽管已参考说明性实施例描述了本发明,但所属领域的技术人员将理解,在不背离本发明的精神及范围的情况下可做出各种其它改变、省略及/或添加且可用实质等效物替代所述实施例的元件。另外,可在不背离本发明的范围的情况下做出许多修改以使特定情形或材料适应本发明的教示。因此,本文并不打算将本发明限制于用于执行本发明的所揭示特定实施例,而是打算使本发明将包含归属于所附权利要求书的范围内的所有实施例。此外,除非具体陈述,否则术语第一、第二等的任何使用不表示任何次序或重要性,而是使用术语第一、第二等来区分一个元素与另一元素。

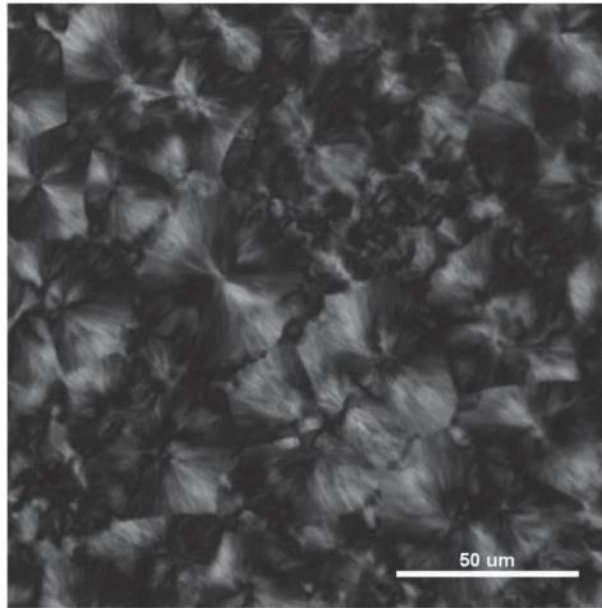


图1

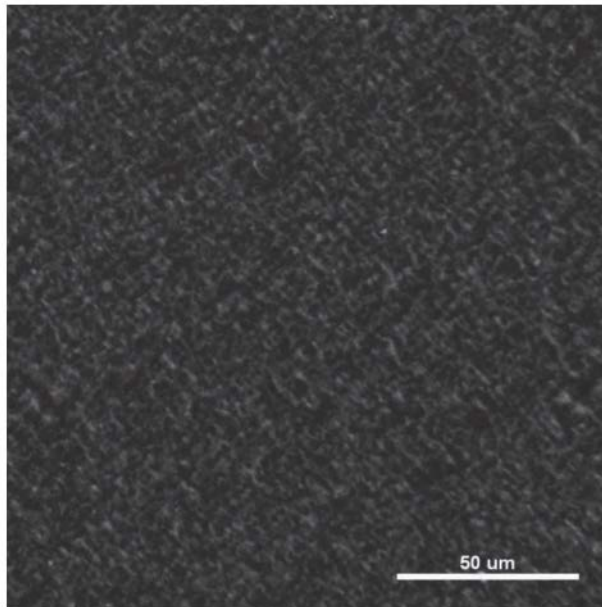


图2

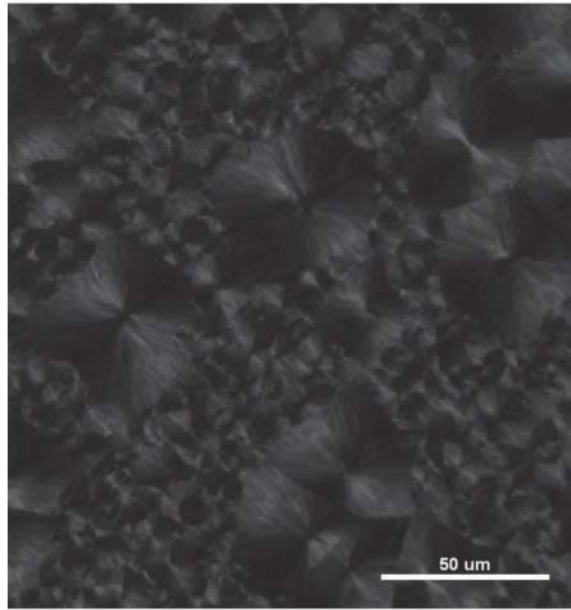


图3

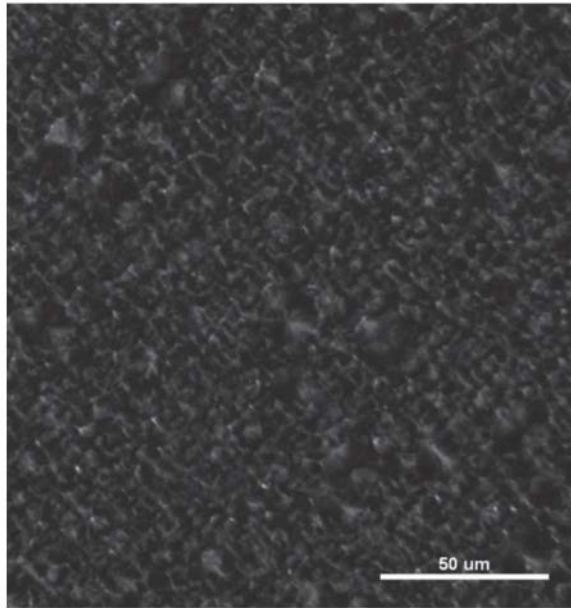


图4