



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111019507 B

(45) 授权公告日 2021.06.25

(21) 申请号 201911413521.9

C09D 101/28 (2006.01)

(22) 申请日 2019.12.31

C08G 18/12 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C08G 18/66 (2006.01)

申请公布号 CN 111019507 A

C08G 18/44 (2006.01)

(43) 申请公布日 2020.04.17

C08G 18/34 (2006.01)

C08G 18/32 (2006.01)

(73) 专利权人 江南大学

(56) 对比文件

地址 214000 江苏省无锡市滨湖区蠡湖大道1800号

CN 105622891 A, 2016.06.01

CN 107823700 A, 2018.03.23

(72) 发明人 张胜文 田大为 陆俊 白绘宇 王玮 东为富

US 2006225612 A1, 2006.10.12

Xiaodong Cao 等. One-pot

(74) 专利代理机构 哈尔滨市阳光惠远知识产权代理有限公司 23211

polymerization, surface grafting, and processing of waterborne. 《Journal of Materials Chemistry》. 2009, 第19卷第7137-7145页.

代理人 彭素琴

审查员 杨姗姗

(51) Int. Cl.

C09D 175/04 (2006.01)

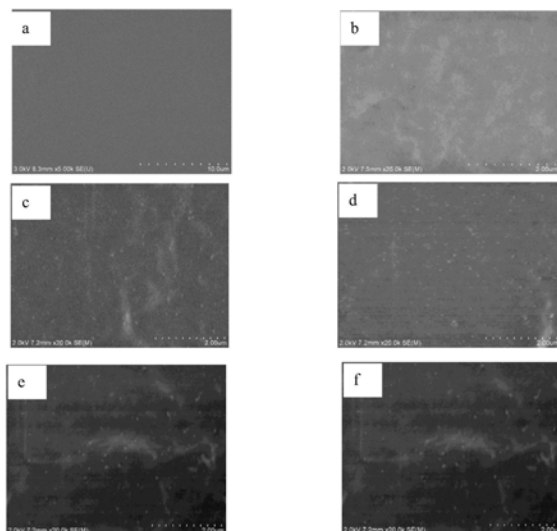
权利要求书1页 说明书8页 附图3页

(54) 发明名称

一种高强度水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液及制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种高强度水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液及制备方法,属于高分子材料改性技术领域。本发明通过混酸法制备羧基化纤维素,再使用1-乙基-(3-二甲基氨基丙基)(EDC)和N-羟基琥珀酰亚胺(NHS)对羧基化纤维素上的羧基进行活化,从而原位引入改性羧基化纤维素分散液,再以低聚物多元醇为软段,异氰酸酯化合物为硬段,制得水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液。本发明的水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液制备得到的膜力学性能优异,在涂料、胶粘剂、油墨、表面处理剂、弹性体、发泡材料、功能薄膜、食品包装等领域有较好的应用前景。



1. 一种水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 改性羧基化纤维素分散液的制备:在反应器中按配比加入1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐、N-羟基琥珀酰亚胺化合物和水后搅拌溶解;然后加入PBS缓冲液,再加入羧基化纤维素,于冰水浴下反应得到混合溶液;之后将混合溶液离心洗涤至上层清液为中性,得到改性后的羧基化纤维素;然后在冰水浴中采用超声细胞粉碎机将改性后的羧基化纤维素分散在水与N,N-二甲基甲酰胺DMF的混合溶剂中得到改性羧基化纤维素分散液;其中所述在水与DMF的混合溶剂中水与DMF的比例为(1-10):1;所述的1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐、N-羟基琥珀酰亚胺化合物、水、羧基化纤维素的质量比为1:(2-4):(20-40):(0.6-1.2);

(2) 水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液的制备:按配比在二异氰酸酯化合物中,滴加低聚物多元醇和催化剂,搅拌进行反应;滴加完毕后,加入亲水单体,继续搅拌,进行反应,之后用甲苯-二正丁胺法测定生成预聚体的异氰酸酯基-NCO含量,当预聚体内-NCO接近理论值时,降温,加入胺类化合物,继续搅拌,进行反应;反应结束后得到水性聚氨酯预聚体;然后调节粘度,将水性聚氨酯预聚体滴加入步骤(1)所述的改性羧基化纤维素分散液中,高速搅拌乳化后低速搅拌消泡;最后加入胺类扩链剂反应,反应结束即制得水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液;其中,所述的二异氰酸酯化合物、低聚物多元醇、催化剂、亲水单体、胺类化合物、改性羧基化纤维素分散液、胺类扩链剂用量比为(20-40):(30-50):(0.01-0.1):(3-7):(2-8):(1-10):(1-3)。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述的胺类扩链剂为乙二胺、水合肼、二乙烯二胺、三乙烯四胺中的一种或者一种以上。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述的预聚体-NCO理论含量范围为3%-6%。

4. 权利要求1-3任一所述的制备方法得到的水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液。

5. 权利要求4所述的水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液制备得到的水性聚氨酯/纤维素纳米复合膜或纳米复合涂层。

6. 一种包装材料,所述的包装材料的制备需要权利要求4所述的水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液。

7. 权利要求4所述的水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液在涂料、胶粘剂、油墨、表面处理剂、弹性体、发泡材料或功能薄膜中的应用。

一种高强度水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液及制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高强度水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液及制备方法,属于高分子材料改性技术领域。

背景技术

[0002] 水性聚氨酯(WPU)乳胶膜的力学性能(强度、模量)耐溶剂等方面还不能与传统的溶剂型聚氨酯相媲美,因而限制了水性聚氨酯的进一步广泛应用。水性聚氨酯/纳米复合体系将有机和纳米材料特性有机结合,是制备高性能水性聚氨酯功能材料非常有前途的方法。

[0003] 纳米纤维素以植物纤维为原料,是一种质轻、环境友好、可生物降解的天然高分子材料,具有许多优良性能,如高强度、高结晶度、高亲水性、高透明性、高杨氏模量等,如何提高纳米纤维素在水性聚氨酯中的分散性与相容性成为水性聚氨酯/纳米纤维素复合材料需解决的问题。

[0004] 针对于此,通常将纳米纤维素分散于DMF中与水性聚氨酯共混,或在预聚体合成阶段通过原位法引入到水性聚氨酯体系中。《材料化学杂志》(Journal of Materials Chemistry 2009, 19, 7137-7145)提到:在水性聚氨酯原位合成阶段引入纳米纤维素,得到水性聚氨酯/纳米纤维素复合乳液,虽然有效提高了水性聚氨酯的力学性能与模量,但是水性聚氨酯的应变大幅降低;《功能涂料进展》(Progress in Organic Coatings 125(2018) 207-214)提到:将纳米纤维素先分散在聚醚多元醇中,然后将纳米纤维素引入到WPU体系中,纳米纤维素仅通过氢键作用分散在WPU中,对WPU的力学性能提高并不明显。

发明内容

[0005] 为了解决上述至少一个问题,本发明提供了一种高强度水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液及制备方法。本发明采用混酸法改性纤维素制备羧基化纤维素,并使用1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐和N-羟基琥珀酰亚胺(EDC/NHS)进一步活化羧基,在水性聚氨酯中原位引入羧基化纤维素。经过通过该方法制得水性聚氨酯/羧基化纤维素纳米复合乳液、纳米复合膜与纳米复合涂层,纳米纤维素的引入有效提高了水性聚氨酯乳胶膜的拉伸强度和杨氏模量,即力学性能。本发明的水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液在涂料、胶粘剂、油墨、表面处理剂、弹性体、发泡材料、功能薄膜等领域有较好的应用前景。

[0006] 本发明的第一个目的是提供一种水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 改性羧基化纤维素分散液的制备:在反应器中按配比加入1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐、N-羟基琥珀酰亚胺化合物和水后搅拌溶解;然后加入PBS缓冲液,再加入羧基化纤维素,于冰水浴下反应得到混合溶液;之后将混合溶液离心洗涤至上层清液为中性,得到改性后的羧基化纤维素;然后在冰水浴中采用超声细胞粉碎机将改性后的羧基化纤维素分散在水与N,N-二甲基甲酰胺DMF的混合溶剂中得到改性羧基化纳米纤维

素分散液；

[0008] (2) 水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液的制备：按配比在二异氰酸酯化合物中，滴加低聚物多元醇和催化剂，搅拌进行反应；滴加完毕后，加入亲水单体，继续搅拌，进行反应；之后用甲苯-二正丁胺法测定生成预聚体的异氰酸酯基-NCO含量，当预聚体内接近-NCO接近理论值时，降温，加入胺类化合物，继续搅拌，进行反应；反应结束后得到水性聚氨酯预聚体；然后调节粘度，将水性聚氨酯预聚体滴加入步骤(1)所述的改性羧基化纤维素分散液中，高速搅拌乳化后低速搅拌消泡；最后加入胺类扩链剂反应，制得水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液。

[0009] 在一种实施方式中，步骤(1)所述的1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐、N-羟基琥珀酰亚胺化合物、水、羧基化纤维素的质量比为1:(2-4):(20-40):(0.6-1.2)。

[0010] 在一种实施方式中，步骤(1)所述的冰水浴中反应的时间为24h。

[0011] 在一种实施方式中，步骤(1)所述的改性羧基化纤维素分散液浓度为1-5mg/mL。

[0012] 在一种实施方式中，步骤(1)所述在水与DMF的混合溶剂中水与DMF的比例为(1-10):1。

[0013] 在一种实施方式中，步骤(1)所述PBS缓冲液与羧基化纤维素的质量比为200:1。

[0014] 在一种实施方式中，步骤(1)所述的羧基化纤维素采用混酸法制备得到。

[0015] 在一种实施方式中，步骤(1)所述的羧基化纤维素的制备具体为：取适量浓硫酸和浓硝酸，加水稀释后按6:4的比例混合，在120℃的反应条件下，按配比将纤维素和混酸加入到搅拌器中，搅拌4-5h(搅拌速度为200~400rpm)，观察搅拌器上部瓶壁呈现黄褐色时终止反应；静置1h，将上层混酸清液倒出，下层纤维素用水重新分散并离心洗涤至中性，透析一周以除去内部离子；之后将纤维素在冰水浴下采用超声细胞粉碎机进行分散处理得到羧基化纤维素。

[0016] 在一种实施方式中，所述的稀释具体：浓硫酸稀释之后的浓度为6mol/L，浓硝酸稀释之后的浓度为4mol/L。

[0017] 在一种实施方式中，所述的纤维素、硫酸溶液和硝酸溶液的质量比为4:12:8。

[0018] 在一种实施方式中，所述的下层纤维素用水重新分散时，纤维素的分散浓度为1-5mg/mL。

[0019] 在一种实施方式中，所述的离心具体为：离心速度为8000-10000rpm，离心时间为10min。

[0020] 在一种实施方式中，步骤(1)所述的N-羟基琥珀酰亚胺化合物为N-羟基琥珀酰亚胺或N-羟基琥珀酰亚胺磺酸盐中的一种或者一种以上。

[0021] 在一种实施方式中，步骤(1)中加入水使1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐和N-羟基琥珀酰亚胺化合物充分溶解。

[0022] 在一种实施方式中，步骤(1)所述的PBS缓冲液的制备方法为：磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)与磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)分别溶解于水中，制得浓度为0.2mol/L的溶液，将磷酸氢二钠缓慢滴加到磷酸氢二钠中并调节pH，得到pH为5.5的混合溶液，即PBS缓冲液。

[0023] 在一种实施方式中，所述的步骤(2)具体为：按配比在二异氰酸酯化合物中，滴加低聚物多元醇和催化剂，滴加完后在50℃反应1-2h，然后逐渐升温至60℃；加入亲水单体，在此温度下进行反应6-8h；用甲苯-二正丁胺法测定生成预聚体的异氰酸酯基(NCO)含

量,当接近NCO理论值时,将反应温度降低到25℃;加入胺类化合物,60℃反应1-2h;然后调节粘度,将其滴加入改性羧基化纤维素分散液中,高速搅拌乳化1h后低速搅拌0.5h消泡;最后加入胺类扩链剂反应1h,反应结束之后制得水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液。

[0024] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的胺类化合物为三乙胺、氨水、三乙醇胺、二甲基乙醇胺中的一种或者一种以上。

[0025] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的催化剂为二月桂酸二丁基锡。

[0026] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的二异氰酸酯化合物、低聚物多元醇、催化剂、亲水单体、胺类化合物、改性羧基化纤维素分散液、胺类扩链剂用量比为(20-40):(30-50):(0.01-0.1):(3-7):(2-8):(1-10):(1-3)。

[0027] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的-NCO理论范围为3%-6%。

[0028] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的粘度范围为4-6MPa.s。

[0029] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的胺类扩链剂为乙二胺、水合肼、二乙烯二胺,三乙烯四胺中的一种或者一种以上。

[0030] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的二异氰酸酯化合物选用2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、二苯基甲烷4,4'-二异氰酸酯、甲基环己基二异氰酸酯、2,2,4-三甲基己二异氰酸酯中的一种或者一种以上。

[0031] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的低聚物多元醇为聚乙二醇、聚丙二醇、聚四氢呋喃二醇、聚己内酯多元醇、聚碳酸酯二醇、聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯二醇、聚己二酸乙二醇酯二醇、聚己二酸丁二醇酯二醇、聚对苯二甲酸乙二醇酯二醇、聚对苯二甲酸丁二醇酯二醇、 α, ω -二羟基聚二甲基硅氧烷、二羟基聚二苯基硅氧烷、二羟基聚三氟丙基甲基硅氧烷中一种或一种以上,分子量范围为400-10000。

[0032] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的亲水单体选用二羟甲基丙酸,二羟甲基丁酸,1,2-二羟基-3-丙磺酸钠中的一种或者一种以上。

[0033] 在一种实施方式中,步骤(2)中所述的高速搅拌乳化时间为1h,搅拌速度为800rpm;后低速搅拌消泡的时间为0.5h,搅拌速度为300rpm。

[0034] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的搅拌的速度为200-400rpm。

[0035] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液的固含量为5%-20%。

[0036] 在一种实施方式中,步骤(2)所述的水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液中纤维素的含量为纯水性聚氨酯预聚合物用量的1wt%-50wt%。

[0037] 本发明的第二个目的是本发明的制备方法得到的水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液。

[0038] 本发明的第三个目的是本发明得到的水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液制备得到的水性聚氨酯/纤维素纳米复合膜或纳米复合涂层。

[0039] 在一种实施方式中,将本发明的纳米复合乳液移入玻璃模具中,干燥即得纳米复合膜。

[0040] 在一种实施方式中,所述的涂膜速度为3-5cm/s。

[0041] 本发明的第四个目的是提供一种包装材料,所述的包装材料的制备需要本发明所述的水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液。

[0042] 在一种实施方式中,所述的包装材料为食品包装材料或者医药包装材料。

[0043] 本发明的第五个目的是本发明的水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液在涂料、胶粘剂、油墨、表面处理剂、弹性体、发泡材料或功能薄膜中的应用。

[0044] 本发明的有益效果:

[0045] (1) 本发明对纤维素进行羧基化改性,引入亲水的羧基极性基团,在对羧基化纤维素进行改性后,其分散效果好,其分散液可稳定存在2个月以上;乳液制备方法工艺简单,反应易于控制,重复性好。

[0046] (2) 本发明将水性聚氨酯预聚体添加到改性纤维素分散液中,其可通过化学或物理作用和改性纤维素结合,使乳液得以稳定、均匀的分散。由于纤维素本身具有极高的刚性,表面众多的基团可以使其与聚氨酯之间具有较强的相互作用,使二者紧密结合,可以大幅提高水性聚氨酯的力学性能、耐溶剂性能,其力学性能较纯WPU提高103%。

附图说明

[0047] 图1为实施例1的水性聚氨酯膜和实施例4中的不同改性羧基化纤维素添加量的水性聚氨酯/纳米纤维素复合膜断面的SEM图;(a)为实施例1的水性聚氨酯膜的SEM图;(b)为1%改性羧基化纤维素;(c)为3%改性羧基化纤维素;(d)为5%改性羧基化纤维素;(e)为7%改性羧基化纤维素;(f)为10%改性羧基化纤维素。

[0048] 图2为实施例1的水性聚氨酯膜和实施例4中的不同改性羧基化纤维素含量的水性聚氨酯复合膜的应力-应变曲线。

[0049] 图3为实施例1的水性聚氨酯膜、实施例4中5%冰水浴下改性羧基化纤维素添加量的水性聚氨酯/纳米纤维素复合膜和对照例1所制备的5%室温下改性羧基化纤维素添加量的水性聚氨酯/纳米纤维素复合膜的应力-应变曲线。

[0050] 图4为实施例5和对照例2的水性聚氨酯/纤维素纳米复合膜的应力-应变曲线。

[0051] 图5为实施例2的分散在不同介质中的改性纳米纤维素的数码照片。

具体实施方式

[0052] 以下对本发明的优选实施例进行说明,应当理解实施例是为了更好地解释本发明,不用于限制本发明。

[0053] 扫描电子显微镜(SEM)测试:将纳米复合膜用液氮进行低温脆断,采用日本日立株式会社的S-4800型扫描电子显微镜观察复合膜断裂面的微观结构及纳米纤维素在水性聚氨酯中的分散性。

[0054] 拉伸性能测试:将复合膜裁成哑铃状样条,有效长度50 mm,宽度4 mm,通过万能试验机测试,拉伸速率为100 mm/min,测试温度25 °C,重复三组以上平行实验取其平均值。

[0055] 实施例1

[0056] 水性聚氨酯(WPU)乳液及膜的制备方法,具体如下:

[0057] 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的1000mL四颈烧瓶中加入25.1g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),室温下一边搅拌一边用滴液漏斗滴加70.0g聚碳酸酯多元(PCDL2000)和0.15g催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL),滴加速度控制在1.5h内,滴加完毕后在50°C反应2h;然后升温至60°C,加入4.96g二羟甲基丙酸(DMPA),反应6h,通过甲苯-二正丁胺反滴定

法测定反应程度,直到测定NCO基团含量达到理论值;然后向聚氨酯预聚体中加入2.10g的三乙胺,反应1.5h;向体系中滴加去离子水进行乳化得到乳液;将纳米复合乳液移入玻璃模具中,干燥即得水性聚氨酯膜,标记为WPU。

[0058] 实施例2(不同介质:水、DMF、水和N,N-二甲基甲酰胺)

[0059] 不同介质中改性羧基化纳米纤维素分散液的制备方法,具体如下:

[0060] 取适量浓硫酸和浓硝酸,加水稀释后,浓硫酸的浓度为6mol/L,浓硝酸的浓度为4mol/L,按6:4的重量比例混合,在120℃的反应条件下,按纤维素和硫酸溶液、硝酸溶液按照质量比为4:12:8加入到三口烧瓶中,搅拌5h,观察烧瓶上部瓶壁呈现黄褐色时终止反应;静置1h,将上层混酸清液倒出,下层纤维素用水重新分散(分散浓度为2mg/mL)并离心洗涤至中性,透析一周以除去内部离子,得到羧基化纤维素;然后在冰水浴中采用超声细胞粉碎机将羧基化纤维素分散在水中得到羧基化纤维素分散液,浓度为2mg/mL。

[0061] 将上述制备的羧基化纤维素分散液取出200mL(2mg/mL)备用,在三口烧瓶中加入1g 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,4g N-羟基琥珀酰亚胺化合物、40mL水,搅拌使1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐和N-羟基琥珀酰亚胺化合物充分溶解。

[0062] 另取磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)与磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)制得浓度为0.2mol/L的溶液,将磷酸氢二钠缓慢滴加到磷酸二氢钠中并调节pH,得到pH为5.5的混合溶液,即PBS缓冲液。

[0063] 将80gPBS缓冲液加入到三口烧瓶中,再加入200mL上述制备的羧基化纤维素分散液(2mg/mL),于冰水浴下反应24h;离心洗涤至上层清液为中性;冰水浴中采用超声细胞粉碎机将其分别分散在水、DMF、水和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的混合溶剂中(水和DMF的比例为1:1),得到分散在不同介质中的改性羧基化纳米纤维素分散液,具体的分散情况如图5所示。

[0064] 实施例3(冰水浴、常温反应)

[0065] 不同制备工艺改性羧基化纳米纤维素分散液的制备方法,具体如下:

[0066] 取适量浓硫酸和浓硝酸,加水稀释后,浓硫酸的浓度为6mol/L,浓硝酸的浓度为4mol/L,按6:4的比例混合,在120℃的反应条件下,按纤维素和硫酸溶液、硝酸溶液按照质量比为4:12:8加入到三口烧瓶中,搅拌5h,观察烧瓶上部瓶壁呈现黄褐色时终止反应;静置1h,将上层混酸清液倒出,下层纤维素用水重新分散(分散浓度为2mg/mL)并离心洗涤至中性,透析一周以除去内部离子,得到羧基化纤维素;然后在冰水浴中采用超声细胞粉碎机将羧基化纤维素分散在水中得到羧基化纤维素分散液。

[0067] 将上述制备的羧基化纤维素分散液取出200mL(2mg/mL)备用,在三口烧瓶中加入1g 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐,4g N-羟基琥珀酰亚胺化合物、40mL水,搅拌使1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐和N-羟基琥珀酰亚胺化合物充分溶解。

[0068] 另取磷酸二氢钠(NaH_2PO_4)与磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)制得浓度为0.2mol/L的溶液,将磷酸氢二钠缓慢滴加到磷酸二氢钠中并调节pH,得到pH为5.5的混合溶液(PBS缓冲液)。

[0069] 将80gPBS缓冲液加入到三口烧瓶中,再加入200mL上述制备的羧基化纤维素分散液(2mg/mL),于冰水浴下或常温下反应24h;离心洗涤至上层清液为中性,冰水浴中采用超声细胞粉碎机将其分别分散在水和N,N-二甲基甲酰胺(DMF)的混合溶剂中(水和DMF的比例为1:1),得到不同制备工艺制得的改性羧基化纳米纤维素分散液。

[0070] 实施例4(不同含量的改性纤维素添加量)

[0071] 水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液及复合膜的制备方法,具体如下:

[0072] 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的1000mL四颈烧瓶中加入25.1g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),室温下一边搅拌(搅拌速度为300rpm)一边用滴液漏斗滴加70.0g聚碳酸酯多元醇(PCD2000)和0.15g催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL),滴加速度控制在1.5h内,滴加完毕后在50℃反应2h;然后升温至60℃,加入4.96g二羟甲基丙酸(DMPA),反应6h,通过甲苯-二正丁胺反滴定法测定反应程度,直到测定内预聚体-NCO基团含量达到理论值;然后向水性聚氨酯预聚体中加入2.10g的三乙胺,反应1.5h;适当调节粘度(粘度为4 MPa.s)将其滴加引入不同含量的冰水浴下改性的羧基化纤维素分散液(5 mg/mL)中,具体含量设置如表1所示,高速搅拌反应1h得到水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液;将纳米复合乳液移入玻璃模具中,干燥即得水性聚氨酯/纤维素纳米复合膜,根据改性羧基化纤维素的添加量的不同,将其标记为WPU/CCNC-NHS(X%),其中X%的值分别为1%,3%,5%,7%,10%,对应于改性纳米纤维素在水性聚氨酯预聚体中所占的质量比。

[0073] 表1为实施例4中不同改性纳米纤维素添加量的WPU纳米复合膜的力学性能数据,从表中可以看出随着改性纳米纤维素的添加,WPU复合膜的应力与模量显著上升,在5%添加量时达到最佳,应力提高103%,模量提高392%;证明改性纳米纤维素的加入可以有效的提高WPU的力学性能;

[0074] 表1实施例4中不同改性纳米纤维素添加量的WPU纳米复合膜的力学性能数据

[0075]

改性纳米纤维素添加量(wt%)	应变(%)	应力(Mpa)	模量(Mpa)
0	787.3	30	12.55
1	758.4	32.32	18.92
3	842.4	33.6	27.56
5	758.4	60.7	61.87
7	809.1	40.5	50.58
10	778.2	34.7	54.74

[0076] 实施例5(反应结束前加入扩链剂)

[0077] 水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液及复合膜的制备方法,具体为:

[0078] 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的1000mL四颈烧瓶中加入25.1g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),室温下一边搅拌(搅拌速度为300rpm)一边用滴液漏斗滴加70.0g聚碳酸酯多元醇(PCD2000)和0.15g催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL),滴加速度控制在1.5h内,滴加完毕后在50℃反应2h;然后升温至60℃,加入4.96g二羟甲基丙酸(DMPA),反应6h,通过甲苯-二正丁胺反滴定法测定反应程度,直到测定内预聚体-NCO基团含量达到理论值;然后向水性聚氨酯预聚体中加入2.10g的三乙胺,反应1.5h;适当调节粘度(粘度为4 MPa.s)将其滴加引入200 mL的冰水浴下改性的羧基化纤维素分散液(5 mg/mL)中,高速搅拌反应1h(转速为1200rpm)然后加入0.21g乙二胺扩链剂,反应1 h后将转速降低消泡(转速为300rpm),得到水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液得到乳液;将纳米复合乳液移入玻璃模具中,干燥即得水性聚氨酯/纤维素纳米复合膜。根据乙二胺加入的时间,将其标记为WPU/CCNC-NHS-EDA(结束前)。

[0079] 对照例1(常温)

[0080] 水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液及复合膜的制备方法,具体如下:

[0081] 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的1000mL四颈烧瓶中加入25.1g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),室温下一边搅拌(搅拌速度为300rpm)一边用滴液漏斗滴加70.0g聚碳酸酯多元醇(PCD2000)和0.15g催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL),滴加速度控制在1.5h内,滴加完毕后在50℃反应2h;然后升温至60℃,加入4.96g二羟甲基丙酸(DMPA),反应6h,通过甲苯-二正丁胺反滴定法测定反应程度,直到测定内预聚体-NCO基团含量达到理论值;然后向水性聚氨酯预聚体中加入2.10g的三乙胺,反应1.5h;适当调节粘度(粘度为4 MPa.s)将其滴加引入200 mL的实施例3中常温下改性的羧基化纤维素分散液(5mg/mL)中,高速搅拌反应1h得到水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液;将纳米复合乳液移入玻璃模具中,干燥制得水性聚氨酯/纤维素纳米复合膜。根据改性条件的不同,将其标记为WPU/CCNC-NHS-室温下。

[0082] 对照例2(反应结束之后加入胺类扩链剂)

[0083] 在装有搅拌器、温度计和回流冷凝管的1000mL四颈烧瓶中加入25.1g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),室温下一边搅拌(搅拌速度为200~400rpm)一边用滴液漏斗滴加70.0g聚碳酸酯多元醇(PCD2000)和0.15g催化剂二月桂酸二丁基锡(DBTDL),滴加速度控制在1.5h内,滴加完毕后在50℃反应2h;然后升温至60℃,加入4.96g二羟甲基丙酸(DMPA),反应6h,通过甲苯-二正丁胺反滴定法测定反应程度,直到测定内预聚体-NCO基团含量达到理论值;然后向水性聚氨酯预聚体中加入2.10g的三乙胺,反应1.5h;适当调节粘度(粘度为4 MPa.s),将其滴加引入200 mL的冰水浴下改性的羧基化纤维素分散液(5 mg/mL)中,高速搅拌反应1h(转速为1200rpm);然后将转速降低消泡(转速为300rpm),最后加入0.21g乙二胺扩链剂,反应1 h后得到水性聚氨酯/纤维素纳米复合乳液得到乳液;将纳米复合乳液移入玻璃模具中,干燥即得纳米复合膜。根据乙二胺加入的时间,将其标记为WPU/CCNC-NHS-EDA(结束后)。

[0084] 表2为实施例5和对照例2中加入乙二胺后水性聚氨酯/纤维素纳米复合膜的拉伸性能检测结果。从表2可以看出,无论是反应结束前后加入乙二胺都会对WPU的模量与应力有所增加,但是在反应结束前加会在改性后纳米纤维素引入的基础上进一步提高WPU的力学性能,相较于纯WPU,在反应结束前引入乙二胺的WPU复合膜应力提高了149%,模量提高了1030%;说明在反应结束前引入乙二胺会进一步提高WPU复合膜的力学性能。

[0085] 表2 实施例5和对照例2中加入乙二胺后水性聚氨酯/纤维素纳米复合膜的拉伸性能检测结果

类别	应变(%)	应力(Mpa)	模量(Mpa)
WPU	787.3	30	12.55
WPU/CCNC-NHS	758.4	60.7	61.87
WPU/CCNC-NHS-EDA(结束前)	578.1	74.7	142.35
WPU/CCNC-NHS-EDA(结束后)	600.1	54.4	82.47

[0087] 表3为实施例4中5%冰水浴下改性羧基化纤维素添加量的水性聚氨酯/纳米纤维素复合膜和对照例1中5%室温下改性羧基化纤维素添加量的水性聚氨酯/纳米纤维素复合膜得到的水性聚氨酯/纤维素纳米复合膜的拉伸性能,其中WPU/CCNC-NHS-室温下为对照例1反应得到的复合膜,从表中可以看出,实施例4中冰水浴下得到的WPU复合膜的性能更好,而未加冰水浴的反应条件所得到的WPU复合膜性能较差。

[0088] 表3

[0089]	类别	应变 (%)	应力 (Mpa)	模量 (Mpa)
	WPU	787.3	30	12.55
	WPU/CCNC-NHS	758.4	60.7	61.87
	WPU/CCNC-NHS-室温下	817.4	32.2	21.77

[0090] 图1为实施例1的水性聚氨酯膜和实施例4中的不同改性羧基化纤维素含量的水性聚氨酯复合膜的SEM图。图1a为实施例1中纯WPU膜的断面SEM图,从图中可以看出:纯WPU的断面较为光滑平整;图1b~图1f分别为添加不同含量的改性后纳米纤维素的WPU复合膜,从图中可以看出:低含量下,改性后纳米纤维素在WPU基质上均匀分散,相容性较好,此阶段WPU复合膜的力学性能显著提高。随着改性后纳米纤维素加入量的提高,改性后纳米纤维素出现团聚现象,对应着力学性能的下降。

[0091] 图2为实施例1的水性聚氨酯膜和实施例4中的不同改性羧基化纤维素含量的水性聚氨酯复合膜的应力-应变曲线。从图2可以看出,随着改性纳米纤维素的加入,水性聚氨酯/纳米纤维素复合膜的力学性能得到大幅提高,在5%时达到最佳,应力提高103%,模量提高390%,且应变并未出现较大减小,证明了改性后纳米纤维素的引入对水性聚氨酯力学性能具有较大的提升。

[0092] 图3为实施例1的水性聚氨酯膜、实施例4和对照例1所制备的水性聚氨酯/纤维素纳米复合膜的应力-应变曲线。从图3可以看出在冰水浴下对纳米纤维素改性具有更好效果,室温下改性其力学性能较纯净水性聚氨酯膜并未提升,证明了冰水浴反应条件对改性的重要性。

[0093] 图4为实施例5和对照例2中加入乙二胺后水性聚氨酯/纤维素纳米复合膜的应力-应变曲线。从图4可以看出,无论是反应结束前后加入乙二胺都会对WPU的模量与应力有所增加,但是在反应结束前加会在改性后纳米纤维素引入的基础上进一步提高WPU的力学性能,相较于纯WPU,在反应结束前引入乙二胺的WPU复合膜应力提高了149%,模量提高了1030%;说明在反应结束前引入乙二胺会进一步提高WPU复合膜的力学性能。

[0094] 图5为实施例2的分散在不同介质中的改性纳米纤维素的数码照片。从图5可以看出,在不同的分散介质中改性纤维素具有不同的分散情况。其中分别在水、DMF中分散的改性纤维素由于团聚导致沉淀,而在水和DMF的混合溶剂中则分散均匀。说明改性纳米纤维素在水和DMF的混合溶剂中分散最好。

[0095] 虽然本发明已以较佳实施例公开如上,但其并非用以限定本发明,任何熟悉此技术的人,在不脱离本发明的精神和范围内,都可做各种的改动与修饰,因此本发明的保护范围应该以权利要求书所界定的为准。

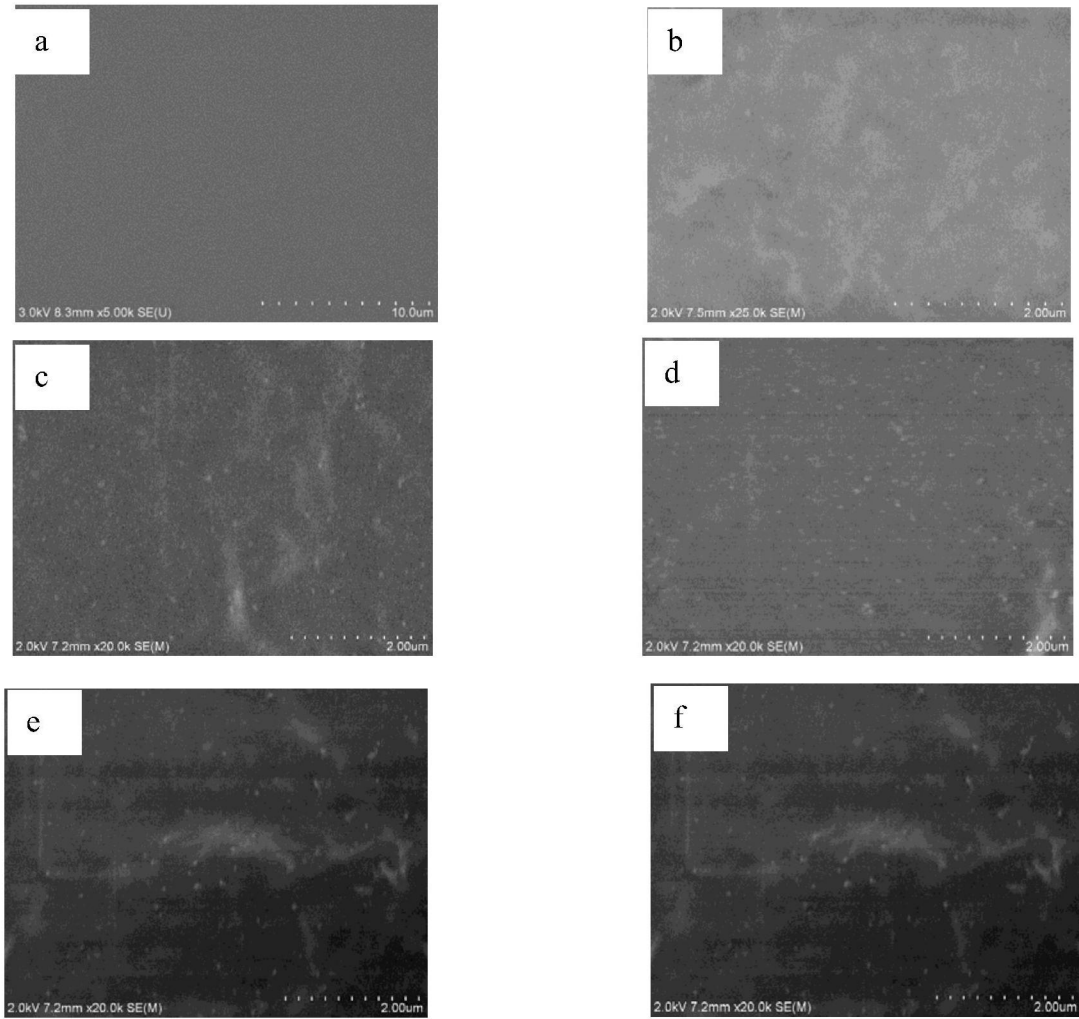


图1

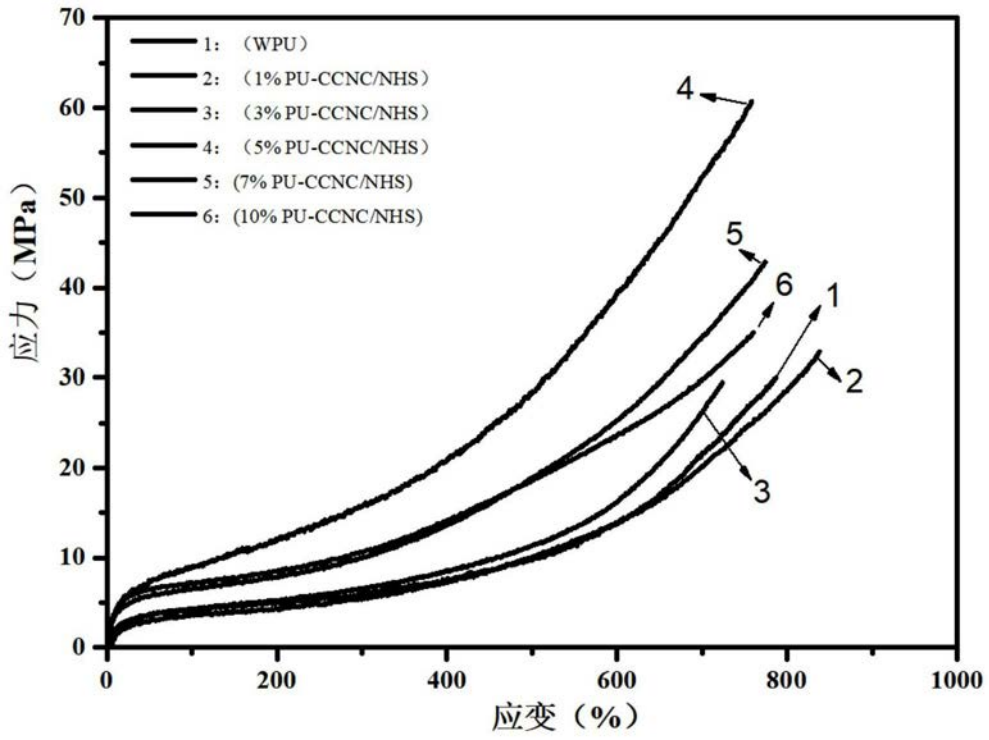


图2

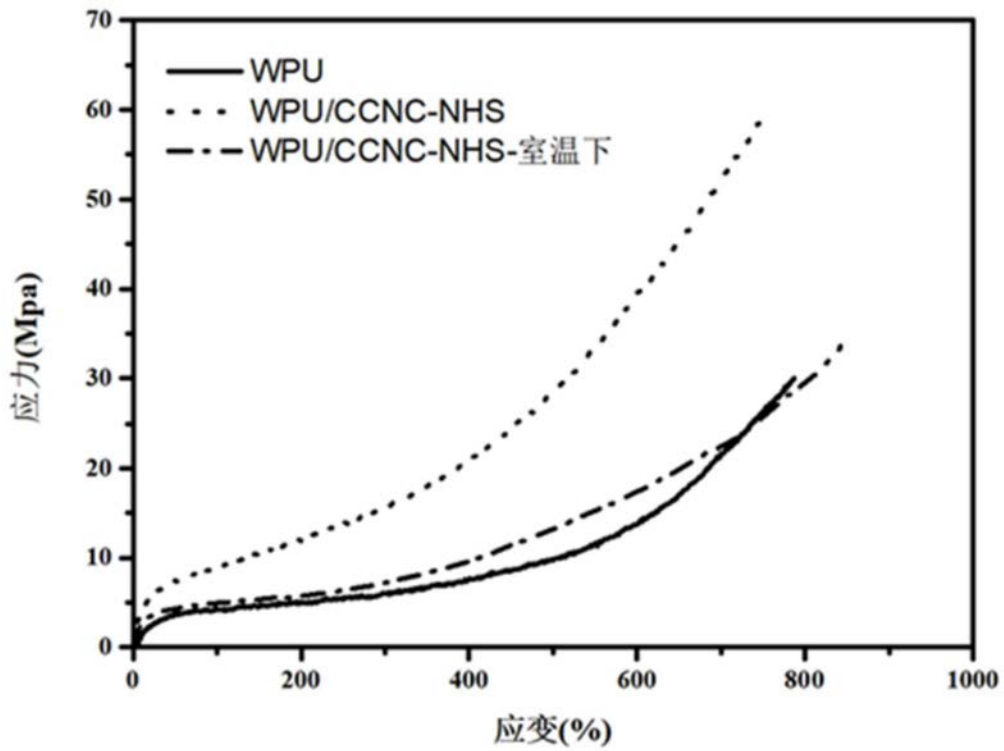


图3

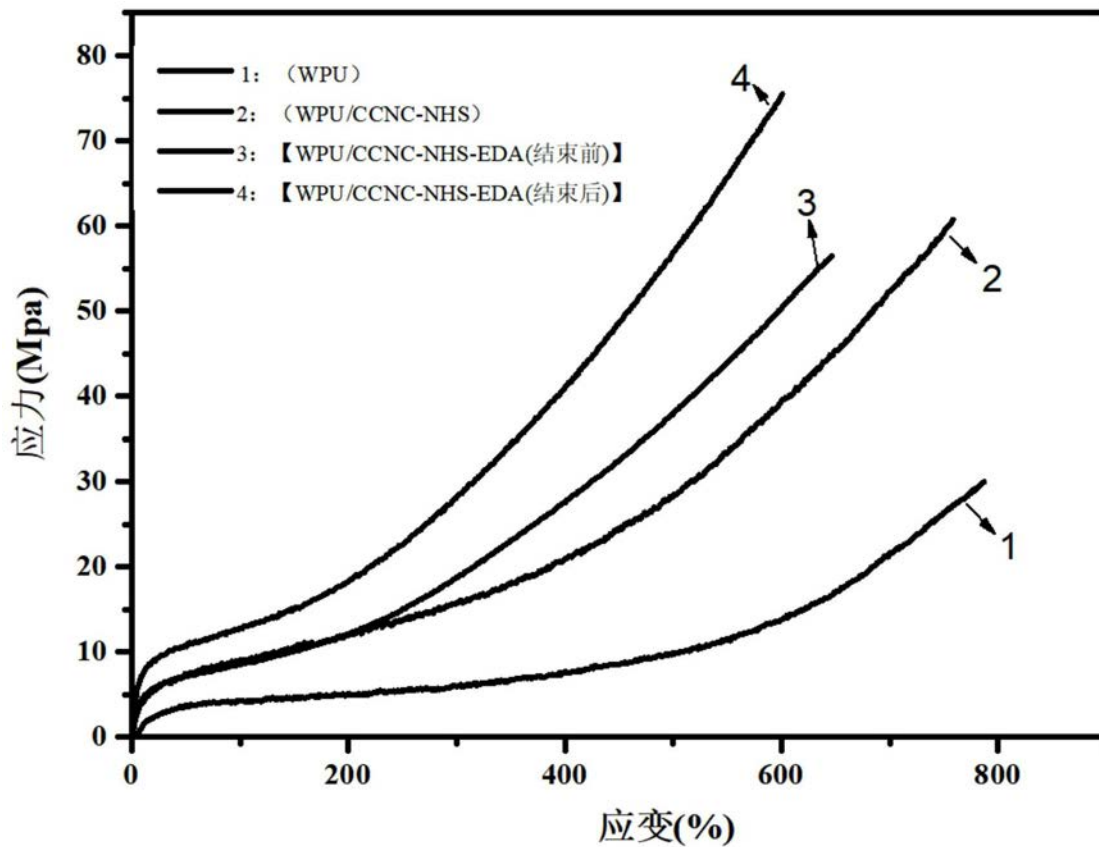


图4



图5