



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107955363 A

(43)申请公布日 2018.04.24

(21)申请号 201711274832.2

(22)申请日 2017.12.06

(71)申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园  
区陕西科技大学

(72)发明人 马建中 罗宗武 周建华 闫凯  
张雷

(74)专利代理机构 西安西达专利代理有限责任  
公司 61202

代理人 刘华

(51)Int.Cl.

*C08L 75/04*(2006.01)

*C08L 1/02*(2006.01)

*C08K 3/22*(2006.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法及其产品

(57)摘要

本发明公开了一种ZnO@NCC纳米复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法:将碱源、胺类、锌源、纳米纤维素、水混合均匀,形成纳米纤维素的碱性溶液;于80~160℃进行水热反应,得到纳米复合粒子;将纳米复合粒子与生物基水性聚氨酯混合均匀。本发明还公开了利用该方法制备的改性水性聚氨酯,其质量配方包括:ZnO@NCC复合粒子1份、水性聚氨酯乳液10~100份;ZnO@NCC复合粒子由包含以下质量百分数组分的混合物反应得到:碱源5~15%、胺类6~20%、锌源4~25%、水35~84.9%、纳米纤维素0.1~5%。本发明改性方法简单,能提高抗紫外性、机械性能等。

1. 一种ZnO@NCC纳米复合粒子改性生物基水性聚氨酯的乳液的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1:将碱源、胺类、锌源、纳米纤维素、及水混合均匀,形成纳米纤维素的碱性溶液;

步骤2:将步骤1中的混合液于80~160℃进行水热反应,反应完全后,得到ZnO@NCC的纳米复合粒子;

步骤3:将步骤2中的得到ZnO@NCC的纳米复合粒子与生物基水性聚氨酯乳液混合均匀,得到稳定的ZnO@NCC纳米复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液。

2. 根据权利要求1所述的一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法,其特征在于,所述碱源包括氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钡、或其混合物。

3. 根据权利要求1所述的一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法,其特征在于,所述锌源包括氯化锌、硝酸锌、醋酸锌、硫酸锌、或其混合物。

4. 根据权利要求1所述的一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法,其特征在于,所述胺类包括氨水、六次甲基四胺、二乙醇胺、或其混合物。

5. 根据权利要求1所述的一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法,其特征在于,所述生物基水性聚氨酯乳液按照公开号为CN201710373705.1的专利得到。

6. 根据权利要求1所述的一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法,其特征在于,所述步骤2具体包括,将步骤1得到的混合液,装入水热反应釜中,80~160℃下反应6~14h。

7. 根据权利要求1所述的一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法,其特征在于,所述步骤2的水热反应完成后,离心洗涤,得到ZnO@NCC的复合粒子。

8. 根据权利要求1所述的一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法,其特征在于,所述步骤3具体包括:分别称取生物基水性聚氨酯乳液、及步骤2得到的ZnO@NCC复合粒子,将ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液混合在一起搅拌1h~6h,得到ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液。

9. 利用权利要求1~8任一项所述方法制备的ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯。

10. 根据权利要求9所述的一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液,其特征在于,由包括以下质量份数的组分的混合物制得:

ZnO@NCC复合粒子	1份
生物基水性聚氨酯乳液	10~100份;

其中,ZnO@NCC复合粒子由包括以下质量百分数的组分的混合物制得:

碱源	5~15%
胺类	6~20%
锌源	4~25%
水	35~84.9%
纳米纤维素	0.1~5%。

## 一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法及其产品

### 技术领域

[0001] 本发明涉及聚氨酯材料技术领域,特别涉及一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法及其产品。

### 背景技术

[0002] 随着石化资源的逐渐枯竭,人们逐渐将目光聚焦到可再生资源的利用。胍胶取自瓜尔豆的内胚乳,分子链上含有大量羟基,可以替代部分石化资源多元醇。水性聚氨酯(WPU)是以水为分散介质的环境友好材料,具有无毒和不易燃烧等特点,被广泛应用于皮革、涂料、纺织等领域。然而,WPU在制备过程中,分子链上引入了亲水基团,此外大多数水性聚氨酯都为线性结构,故此其胶膜的强度较低。WPU在皮革涂饰、墙体涂料等应用方面,其抗紫外线能力相对薄弱。因此水性聚氨酯乳液在力学性能和抗紫外方面急需提高,若将胍胶引入到聚氨酯主链上,制备出生物基聚氨酯乳液,则能提高其力学性能。

[0003] 纳米纤维素(NCC),是由天然植物纤维经水解得到一种纳米级别的纤维素。长度在10-1000nm、直径在5-20nm,具有高比表面积、低密度和高模量、可再生、可生物降解等性能。纳米氧化锌(ZnO)颗粒尺寸大小为1~100nm,具有良好的紫外屏蔽性能。本研究以NCC为模板,生长ZnO制备得到ZnO@NCC复合粒子,将其物理共混引入到生物基水性聚氨酯乳液中。可以赋予聚氨酯更好的抗紫外性、机械性能,进一步扩大其应用范围。

### 发明内容

[0004] 为了克服现有技术的上述不足,本发明的目的在于提供一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法。得到的复合乳液具有优异的抗紫外线性能、机械性能等。

[0005] 为了实现上述目的,本发明所采用的技术方案是,一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法,具体包括以下步骤:

步骤1:将碱源、胺类、锌源、纳米纤维素、水混合均匀,形成纳米纤维素的碱性溶液;

步骤2:将步骤1中的混合物装入水热反应釜中,保温反应一段时间,离心洗涤得到ZnO@NCC的复合粒子。

[0006] 步骤3:将步骤2中的得到ZnO@NCC的纳米复合粒子与生物基水性聚氨酯(专利号:CN201710373705.1)混合均匀,得到稳定的ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液。

[0007] 本发明的特点还在于:

步骤1具体按照以下方法实施:

将碱源5~15%,胺类6~20%,锌源4~25%、水35~84.9%,纳米纤维素0.1~5%,以上各组分质量含量的总和为100%。将其装入烧杯中,搅拌均匀。

[0008] 碱源为氢氧化钠、氢氧化钾或氢氧化钡中的一种或其组份混合物;

锌源为氯化锌、硝酸锌、醋酸锌、硫酸锌的一种或其组份的混合物;

胺类为氨水、六次甲基四胺或二乙醇胺的一种或其组份的混合物;

步骤2具体按照以下方法实施：

将经步骤1得到的混合物，装入水热反应釜中，80~160℃下反应6~14h，离心洗涤得到ZnO@NCC的复合粒子。

[0009] 步骤3具体按照以下方法实施：

步骤3.1：按照质量比1:10~100分别称取经步骤2得到的ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液：

步骤3.2：将经步骤3.1的ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液混合在一起搅拌1h~6h，得到ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液。

[0010] 本发明的有益效果：

(1) 本发明选用的复合粒子是自制的ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法，改性方法简单；

(2) 本发明一种ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液的方法，通过在生物基水性聚氨酯中添加ZnO@NCC复合粒子，能进一步提高材料的抗紫外性、机械性能等。

## 具体实施方式

[0011] 下面结合实施例对本发明作进一步阐述，但是本发明不局限于以下实施例。

[0012] 实施例1

取氢氧化钠5g作为碱源、取工业氨水6g作为胺类，并称量醋酸锌5g、纳米纤维素0.1g，加水至混合物总质量100g，搅拌1h，至原料混合均匀，得到纳

米纤维素碱性溶液。对前述纳米纤维素碱性溶液进行水热反应，反应温度80℃，反应时间14h，分离、洗涤、干燥产物，得到ZnO@NCC的复合粒子。按照质量

按照质量比为1:10分别称取ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液，将称取的ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液混合均匀搅拌1h，得到ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液。

[0013] 实施例2

取氢氧化钡5g作为碱源，取尿素6g作为胺类，并称量醋酸锌5g、纳米纤维素0.15g，加水至混合物总质量100g，搅拌2h，至原料混合均匀，得到纳米纤维素碱性溶液。对前述纳米纤维素碱性溶液进行水热反应，反应温度100℃，反应时间12h，分离、洗涤、干燥产物，得到ZnO@NCC的复合粒子。按照质量比为1:20分别称取ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液，将称取的ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液混合均匀搅拌2h，得到ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液。

[0014] 实施例3

取氢氧化钠5g作为碱源，取尿素6g和六次甲基四胺3g作为胺类，并称量硝酸锌8g、纳米纤维素0.15g，加水至混合物总质量100g，搅拌2h，至原料混合均匀，得到纳米纤维素碱性溶液。对前述纳米纤维素碱性溶液进行水热反应，反应温度100℃，反应时间14h，分离、洗涤、干燥产物，得到ZnO@NCC的复合粒子。按照质量比为1:50分别称取ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液，将称取的ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液混合均匀搅拌2h，得到ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液。

[0015] 实施例4

取氢氧化钠10g作为碱源,取尿素6g和六次甲基四胺7g作为胺类,并称量氯化锌15g、纳米纤维素2g,加水至混合物总质量100g,搅拌2h,至原料混合均匀,得到纳米纤维素碱性溶液。对前述纳米纤维素碱性溶液进行水热反应,反应温度120℃,反应时间10h,分离、洗涤、干燥产物,得到ZnO@NCC的复合粒子。按照质量比为1:60分别称取ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液,将称取的ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液混合均匀搅拌2h,得到ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液。

#### [0016] 实施例5

取氢氧化钠15g作为碱源,取尿素6g和二乙醇胺14g作为胺类,并称量硫酸锌25g、纳米纤维素5g,加水至混合物总质量100g,搅拌2h,至原料混合均匀,得到纳米纤维素碱性溶液。对前述纳米纤维素碱性溶液进行水热反应,反应温度160℃,反应时间7h,分离、洗涤、干燥产物,得到ZnO@NCC的复合粒子。按照质量比为1:70分别称取ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液,将称取的ZnO@NCC复合粒子和生物基水性聚氨酯乳液混合均匀搅拌2h,得到ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液。

#### [0017] 实施例6

以未改性的生物基水性聚氨酯乳液为空白样,在同样的测试条件下与实施例1~3的样品进行乳液外观、冻融稳定性、贮存稳定性、薄膜外观、力学性能、抗紫外性能等性能进行评价,得到表1结果。表1为实施例1~3改性后的生物基水性聚氨酯乳液及未改性生物基水性聚氨酯乳液性能测试结果。

表 1

样品编号	实施例 1	实施例 2	实施例 3	空白样
乳液外观	乳白色	浅乳白色	乳白色	乳白色
冻融稳定性	一般	良好	良好	良好
贮存稳定性	良好	良好	良好	良好
薄膜外观	较均匀透明	均匀透明	均匀透明	均匀透明
拉伸强度 /MPa	10.7	16.6	12.3	8.8
断裂伸长率 /%	300.5	612.1	422.5	756
抗紫外效果	在 200~400nm 有明显吸收	在 200~400nm 有明显吸收	在 200~400nm 有明显吸收	无明显吸收

[0018] 表1数据显示,本发明制备的ZnO@NCC复合粒子改性生物基水性聚氨酯乳液,相较于空白乳液力学性能提高、抗紫外性能。其中,实施例2的样品的拉伸强度较空白样提高了88.6%,实施例2的样品的断裂伸长率较空白样降低了44.2%;实施例1~3均对紫外线表现出了一定的吸收效果。以上结果显示,本发明通过在水性聚氨酯中添加ZnO@NCC纳米复合粒子,进一步提高材料的抗紫外性和机械性能等性能。