



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103194027 B

(45) 授权公告日 2014. 12. 10

(21) 申请号 201310106144. 0

CN 101481508 A, 2009. 07. 15,

(22) 申请日 2013. 03. 29

WO 2010042647 A2, 2010. 04. 15,

WO 2013009253 A1, 2013. 01. 17,

(73) 专利权人 东北林业大学

地址 150040 黑龙江省哈尔滨市香坊区和兴路 26 号

专利权人 刘志明

白露等. 聚乙烯醇 / 纳米纤维素复合膜的渗透汽化性能及结构表征. 《高等学校化学学报》. 2011, 第 32 卷 (第 4 期), 984-989.

唐丽荣等. 聚乙烯醇 / 纳米纤维素晶体复合膜热学性能. 《林业科学》. 2011, 第 47 卷 (第 11 期), 144-148.

(72) 发明人 刘志明 吴鹏 王海英

(74) 专利代理机构 哈尔滨市松花江专利商标事务所 23109

代理人 韩未洙

审查员 祝鹏

(51) Int. Cl.

C08L 29/04 (2006. 01)

C08L 97/00 (2006. 01)

C08L 1/02 (2006. 01)

C08L 33/26 (2006. 01)

C08K 5/053 (2006. 01)

C08J 5/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1369508 A, 2002. 09. 18,

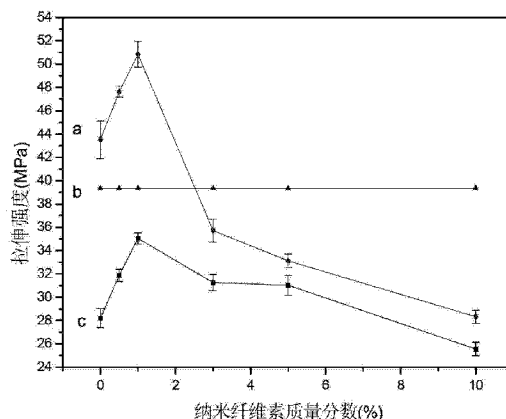
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法

(57) 摘要

一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 本发明涉及阻光材料的制备方法。本发明是要解决现有技术制备阻光材料所用的阻光剂种类单一的问题。方法: 一、提纯碱木质素; 二、制备纳米纤维素水溶胶; 三、共混; 四、制备纳米纤维素 / 木质素阻光膜。本发明将木质素作为阻光剂制备纳米纤维素 / 木质素阻光膜, 生物相容性好, 制备工艺简单, 易操作, 成本低, 稳定性好, 增加了阻光膜颜色, 改变了阻光材料颜色单一的现状。本发明用于制备纳米纤维素 / 木质素阻光膜。



1. 一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 其特征在于一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 按以下步骤进行制备:

一、在搅拌条件下, 将粗碱木质素溶于氢氧化钠溶液中, 再离心除去不溶物, 取上清液, 真空干燥后得到提纯的碱木质素, 其中氢氧化钠溶液的浓度为 0.1mol/L;

二、采用碱预处理硫酸酸解法制备纳米纤维素, 得到纳米纤维素直径为 10nm ~ 20nm、长度为 145nm ~ 155nm 的纤维素 II 型纳米纤维素水溶胶;

三、将步骤一制备的碱木质素、步骤二制备的纳米纤维素水溶胶、聚乙烯醇、去离子水、聚丙烯酰胺和甘油共混, 得到共混物, 其中碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 2 ~ 3 : 8 ~ 7, 聚丙烯酰胺的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 2%, 纳米纤维素水溶胶中纳米纤维素的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 0.5% ~ 10%, 甘油的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 10%, 纳米纤维素水溶胶和去离子水的总体积与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 200mL : 10g;

四、将步骤三得到的共混物在温度为 88°C ~ 92°C 的水浴中搅拌 2.8h ~ 3.2h, 再超声处理 8min ~ 15min, 然后在真空条件下除去气泡, 得到成膜液, 将成膜液在平整的聚四氟乙烯板上铺膜, 用刮板刮匀, 在室温下干燥 22h ~ 26h, 得到纳米纤维素 / 木质素阻光膜。

2. 根据权利要求 1 所述的一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 其特征在于步骤一中将 50g 粗碱木质素溶于 1000mL 浓度为 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液中。

3. 根据权利要求 1 所述的一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 其特征在于步骤二中纳米纤维素水溶胶的浓度为 7.744g/L。

4. 根据权利要求 1 所述的一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 其特征在于步骤三中纳米纤维素水溶胶中纳米纤维素的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 0.6% ~ 8%。

5. 根据权利要求 4 所述的一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 其特征在于步骤三中纳米纤维素水溶胶中纳米纤维素的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 1%。

6. 根据权利要求 1 所述的一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 其特征在于步骤四中在温度为 90°C 的水浴中搅拌 3h。

7. 根据权利要求 1 所述的一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 其特征在于步骤四中超声处理 9min ~ 12min。

8. 根据权利要求 7 所述的一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 其特征在于步骤四中超声处理 10min。

9. 根据权利要求 1 所述的一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 其特征在于步骤四中在室温下干燥 24h。

10. 根据权利要求 1 所述的一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 其特征在于步骤四中纳米纤维素 / 木质素阻光膜的厚度为 0.06mm ~ 0.09mm。

一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及阻光材料的制备方法。

背景技术

[0002] 现有技术制备阻光材料的方法主要有两种：一是通过增加表面涂层或阻光膜的方法，工艺要求较高，造价昂贵，稳定性较差，另一种就是将阻光剂加入基材树脂中达到阻光效果，常用炭黑、二氧化钛等为阻光剂，阻光剂所制产品颜色单一，很难满足人们对产品外观审美要求。

发明内容

[0003] 本发明是要解决现有技术制备阻光材料所用的阻光剂种类单一的问题，而提供一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法。

[0004] 一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法，按以下步骤进行制备：

[0005] 一、在搅拌条件下，将粗碱木质素溶于氢氧化钠溶液中，再离心除去不溶物，取上清液，真空干燥后得到提纯的碱木质素，其中氢氧化钠溶液的浓度为 0.1mol/L；

[0006] 二、采用碱预处理硫酸酸解法制备纳米纤维素，得到纳米纤维素直径为 10nm ~ 20nm、长度为 145nm ~ 155nm 的纤维素 II 型纳米纤维素水溶胶；

[0007] 三、将步骤一制备的碱木质素、步骤二制备的纳米纤维素水溶胶、聚乙烯醇、去离子水、聚丙烯酰胺和甘油共混，得到共混物，其中碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 2 ~ 3 : 8 ~ 7，聚丙烯酰胺的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 2%，纳米纤维素水溶胶中纳米纤维素的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 0.5% ~ 10%，甘油的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 10%，纳米纤维素水溶胶和去离子水的总体积与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 200mL : 10g；

[0008] 四、将步骤三得到的共混物在温度为 88°C ~ 92°C 的水浴中搅拌 2.8h ~ 3.2h，再超声处理 8min ~ 15min，然后在真空条件下除去气泡，得到成膜液，将成膜液在平整的聚四氟乙烯板上铺膜，用刮板刮匀，在室温下干燥 22h ~ 26h，得到纳米纤维素 / 木质素阻光膜。

[0009] 本发明的有益效果是：纳米纤维素和木质素均具有生物降解性，本发明将木质素作为阻光剂制备纳米纤维素 / 木质素阻光膜，生物相容性好，制备工艺简单，易操作，成本低，稳定性好，增加了阻光膜颜色，改变了阻光材料颜色单一的现状。20% ~ 30% 碱木质素范围复合膜有较好的紫外阻隔作用，近乎达到全阻隔。

[0010] 本发明用于制备纳米纤维素 / 木质素阻光膜。

附图说明

[0011] 图 1 为对比实验一质量浓度分别为 1%、5%、10%、15% 和 30% 的碱木质素溶液进行对紫外可见光透光率的测试曲线图，其中曲线 a 代表 1%、曲线 b 代表 5%、曲线 c 代表 10%、曲线 d 代表 15%、曲线 e 代表 30%；

[0012] 图 2 为实施例一制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的拉伸强度曲线图, 其中曲线“a”为碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 2 : 8 制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的拉伸强度曲线, 曲线“b”为纯 PVA 膜的拉伸强度曲线, 曲线“c”为碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 3 : 7 制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的拉伸强度曲线;

[0013] 图 3 为实施例一制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的断裂伸长率曲线图, 其中曲线“a”为碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 2 : 8 制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的断裂伸长率曲线, 曲线“b”为纯 PVA 膜的断裂伸长率曲线, 曲线“c”为碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 3 : 7 制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的断裂伸长率曲线;

[0014] 图 4 为实施例一制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜 (碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 2 : 8) 的紫外可见光透光率曲线图, 其中曲线“a”为编号 m-0-20 的紫外可见光透光率曲线, 曲线“b”为编号 m-1-20 的紫外可见光透光率曲线, 曲线“c”为编号 m-2-20 的紫外可见光透光率曲线, 曲线“d”为编号 m-3-20 的紫外可见光透光率曲线, 曲线“e”为编号 m-4-20 的紫外可见光透光率曲线, 曲线“f”为编号 m-5-20 的紫外可见光透光率曲线, 曲线“g”为纯 PVA 膜的紫外可见光透光率曲线;

[0015] 图 5 为实施例一制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜 (碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 3 : 7) 的紫外可见光透光率曲线图, 其中曲线“a”为编号 m-0-30 的紫外可见光透光率曲线, 曲线“b”为编号 m-1-30 的紫外可见光透光率曲线, 曲线“c”为编号 m-2-30 的紫外可见光透光率曲线, 曲线“d”为编号 m-3-30 的紫外可见光透光率曲线, 曲线“e”为编号 m-4-30 的紫外可见光透光率曲线, 曲线“f”为编号 m-5-30 的紫外可见光透光率曲线, 曲线“g”为纯 PVA 膜的紫外可见光透光率曲线。

具体实施方式

[0016] 本发明技术方案不局限于以下所列举的具体实施方式, 还包括各具体实施方式之间的任意组合。

[0017] 具体实施方式一: 本实施方式一种纳米纤维素 / 木质素阻光膜的制备方法, 按以下步骤进行制备:

[0018] 一、在搅拌条件下, 将粗碱木质素溶于氢氧化钠溶液中, 再离心除去不溶物, 取上清液, 真空干燥后得到提纯的碱木质素, 其中氢氧化钠溶液的浓度为 0.1mol/L;

[0019] 二、采用碱预处理硫酸酸解法制备纳米纤维素, 得到纳米纤维素直径为 10nm ~ 20nm、长度为 145nm ~ 155nm 的纤维素 II 型纳米纤维素水溶胶;

[0020] 三、将步骤一制备的碱木质素、步骤二制备的纳米纤维素水溶胶、聚乙烯醇、去离子水、聚丙烯酰胺和甘油共混, 得到共混物, 其中碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 2 ~ 3 : 8 ~ 7, 聚丙烯酰胺的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 2%, 纳米纤维素水溶胶中纳米纤维素的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 0.5% ~ 10%, 甘油的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 10%, 纳米纤维素水溶胶和去离子水的总体积与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 200mL : 10g;

[0021] 四、将步骤三得到的共混物在温度为 88°C ~ 92°C 的水浴中搅拌 2.8h ~ 3.2h, 再超声处理 8min ~ 15min, 然后在真空条件下除去气泡, 得到成膜液, 将成膜液在平整的聚四氟乙烯板上铺膜, 用刮板刮匀, 在室温下干燥 22h ~ 26h, 得到纳米纤维素 / 木质素阻光膜。

[0022] 纳米纤维素和木质素均具有生物降解性,本实施方式将木质素作为阻光剂制备纳米纤维素/木质素阻光膜,生物相容性好,制备工艺简单,易操作,成本低,稳定性好,增加了阻光膜颜色,改变了阻光材料颜色单一的现状。20%~30%碱木质素范围复合膜有较好的紫外阻隔作用,近乎达到全阻隔。

[0023] 具体实施方式二:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤一中将 50g 粗碱木质素溶于 1000mL 浓度为 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液中。其它与具体实施方式一相同。

[0024] 具体实施方式三:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤二中纳米纤维素水溶胶的浓度为 7.744g/L。其它与具体实施方式一相同。

[0025] 具体实施方式四:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤三中纳米纤维素水溶胶中纳米纤维素的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 0.6%~8%。其它与具体实施方式一相同。

[0026] 具体实施方式五:本实施方式与具体实施方式一至四之一不同的是:步骤三中纳米纤维素水溶胶中纳米纤维素的质量与碱木质素和聚乙烯醇的总质量比为 1%。其它与具体实施方式一至四之一相同。

[0027] 具体实施方式六:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤四中在温度为 90℃的水浴中搅拌 3h。其它与具体实施方式一相同。

[0028] 具体实施方式七:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤四中超声处理 9min~12min。其它与具体实施方式一相同。

[0029] 具体实施方式八:本实施方式与具体实施方式一至七之一不同的是:步骤四中超声处理 10min。其它与具体实施方式一至七之一相同。

[0030] 具体实施方式九:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤四中在室温下干燥 24h。其它与具体实施方式一相同。

[0031] 具体实施方式十:本实施方式与具体实施方式一不同的是:步骤四中纳米纤维素/木质素阻光膜的厚度为 0.06mm~0.09mm。其它与具体实施方式一相同。

[0032] 采用以下实施例和对比实验验证本发明的有益效果:

[0033] 对比实验一:

[0034] 将质量浓度分别为 1%、5%、10%、15%和 30%的碱木质素溶液进行对紫外可见光透光率的测试,测试结果如图 1 所示,其中曲线 a 代表 1%、曲线 b 代表 5%、曲线 c 代表 10%、曲线 d 代表 15%、曲线 e 代表 30%。

[0035] 实施例一:

[0036] 本实施例纳米纤维素/木质素阻光膜的制备方法,按以下步骤进行制备:

[0037] 一、在搅拌条件下,将 50g 粗碱木质素溶于 1000mL 浓度为 0.1mol/L 的氢氧化钠溶液中,再离心除去不溶物,取上清液,真空干燥后得到提纯的碱木质素,其中氢氧化钠溶液的浓度为 0.1mol/L;

[0038] 二、采用碱预处理硫酸酸解法制备纳米纤维素,得到纳米纤维素直径为 10nm~20nm、长度为 150nm 的纤维素 II 型纳米纤维素水溶胶;

[0039] 三、将步骤一制备的碱木质素(Alkali lignin)、步骤二制备的纳米纤维素水溶胶(NCC)、聚乙烯醇(PVA)、去离子水(water)、聚丙烯酰胺(PAM)和甘油(Glycerin)按照表 1 的配比共混,得到共混物;

[0040] 四、将步骤三得到的共混物在温度为 90℃ 的水浴中搅拌 3h,再超声处理 10min,然后在真空条件下除去气泡,得到成膜液,将成膜液在平整的聚四氟乙烯板上铺膜,用刮板刮匀,在室温下干燥 24h,得到纳米纤维素 / 木质素阻光膜。

[0041] 上述步骤二中纳米纤维素水溶胶的浓度为 7.744g/L。

[0042] 本实施例制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的力学性能测试结果如表 2 所示。

[0043] 本实施例制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的拉伸强度曲线图如图 2 所示,其中曲线“a”为碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 2 : 8 制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的拉伸强度曲线,曲线“b”为纯 PVA 膜的拉伸强度曲线,曲线“c”为碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 3 : 7 制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的拉伸强度曲线。

[0044] 本实施例制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的断裂伸长率曲线图如图 3 所示,其中曲线“a”为碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 2 : 8 制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的断裂伸长率曲线,曲线“b”为纯 PVA 膜的断裂伸长率曲线,曲线“c”为碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 3 : 7 制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜的断裂伸长率曲线。

[0045] 本实施例制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜 (碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 2 : 8) 的紫外可见光透光率曲线图如图 4 所示,其中曲线“a”为编号 m-0-20 的紫外可见光透光率曲线,曲线“b”为编号 m-1-20 的紫外可见光透光率曲线,曲线“c”为编号 m-2-20 的紫外可见光透光率曲线,曲线“d”为编号 m-3-20 的紫外可见光透光率曲线,曲线“e”为编号 m-4-20 的紫外可见光透光率曲线,曲线“f”为编号 m-5-20 的紫外可见光透光率曲线,曲线“g”为纯 PVA 膜的紫外可见光透光率曲线。

[0046] 本实施例制备的纳米纤维素 / 木质素阻光膜 (碱木质素与聚乙烯醇的质量比为 3 : 7) 的紫外可见光透光率曲线图如图 5 所示,其中曲线“a”为编号 m-0-30 的紫外可见光透光率曲线,曲线“b”为编号 m-1-30 的紫外可见光透光率曲线,曲线“c”为编号 m-2-30 的紫外可见光透光率曲线,曲线“d”为编号 m-3-30 的紫外可见光透光率曲线,曲线“e”为编号 m-4-30 的紫外可见光透光率曲线,曲线“f”为编号 m-5-30 的紫外可见光透光率曲线,曲线“g”为纯 PVA 膜的紫外可见光透光率曲线。

[0047] 表 1 原料配比

[0048]

编号	PVA/g	碱木质素/g	甘油/g	聚丙烯酰胺/g	纳米纤维素/g	V(NCC) /mL	V(water) /mL	膜厚 度 /mm
m-0-20	8	2	1	0.2	0	0.00	200.00	0.073
m-1-20	8	2	1	0.2	0.05	6.46	193.54	0.071
m-2-20	8	2	1	0.2	0.1	12.91	187.09	0.073
m-3-20	8	2	1	0.2	0.3	38.74	161.26	0.074
m-4-20	8	2	1	0.2	0.5	64.57	135.43	0.074
m-5-20	8	2	1	0.2	1	129.13	70.87	0.072
m-0-30	7	3	1	0.2	0	0.00	200.00	0.081
m-1-30	7	3	1	0.2	0.05	6.46	193.54	0.075
m-2-30	7	3	1	0.2	0.1	12.91	187.09	0.077
m-3-30	7	3	1	0.2	0.3	38.74	161.26	0.067
m-4-30	7	3	1	0.2	0.5	64.57	135.43	0.073
m-5-30	7	3	1	0.2	1	129.13	70.87	0.079
纯 PVA 膜								0.080

[0049] 表 2 力学性能

[0050]

编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
m-0-20	43.52±1.62	202.8±5.6
m-1-20	47.64±0.48	170.3±2.3
m-2-20	50.85±1.11	133.5±3.5
m-3-20	35.72±0.99	76.1±1.8
m-4-20	33.11±0.59	63.1±1.7
m-5-20	28.32±0.55	17.15±0.8
m-0-30	28.21±0.80	173.6±3.0
m-1-30	31.86±0.54	81.1±1.1
m-2-30	35.06±0.47	52.1±1.5
m-3-30	31.25±0.71	31.6±0.5
m-4-30	31.02±0.83	18.4±0.9
m-5-30	25.55±0.57	7.2±0.4
纯 PVA 膜	39.35±0.62	301.0±3.5

[0051] 从图 1~图 5 可知 15%~30%浓度的碱木质素溶液对 200nm~800nm 波长的光波具有良好的吸收和阻碍作用。当碱木质素含量减少时对近紫外光和蓝紫光同样有良好的吸收和阻隔作用。如果选择 20%的碱木质素,拉伸强度和断裂伸长率会有一些的提高。强度可能接近纯 PVA 膜,同时保持较好的阻光性,但阻光性应该会有一些的下降。从图 2 可知,纳米纤维素浓度低于 2%时对 20%和 30%碱木质素填充膜的拉伸强度有明显的提高,当添加量为 1%时达到最大值,其中 20%碱木素填充复合膜的拉伸强度较纯 PVA 膜提高了 29.22%,30%的碱木素填充复合膜的能达到纯 PVA 膜强度的 89.10%,但可以多替代 10%的原料聚乙烯;从图 3 可知,添加碱木质素和 NCC 都会使膜的断裂伸长率有所降低,但在 1%NCC 和 20%碱木素断裂伸长率仍然有 133.5%;从图 4 和图 5 可知,20%~30%碱木质素范围复合膜有较好的紫外阻隔作用,近乎达到全阻隔。

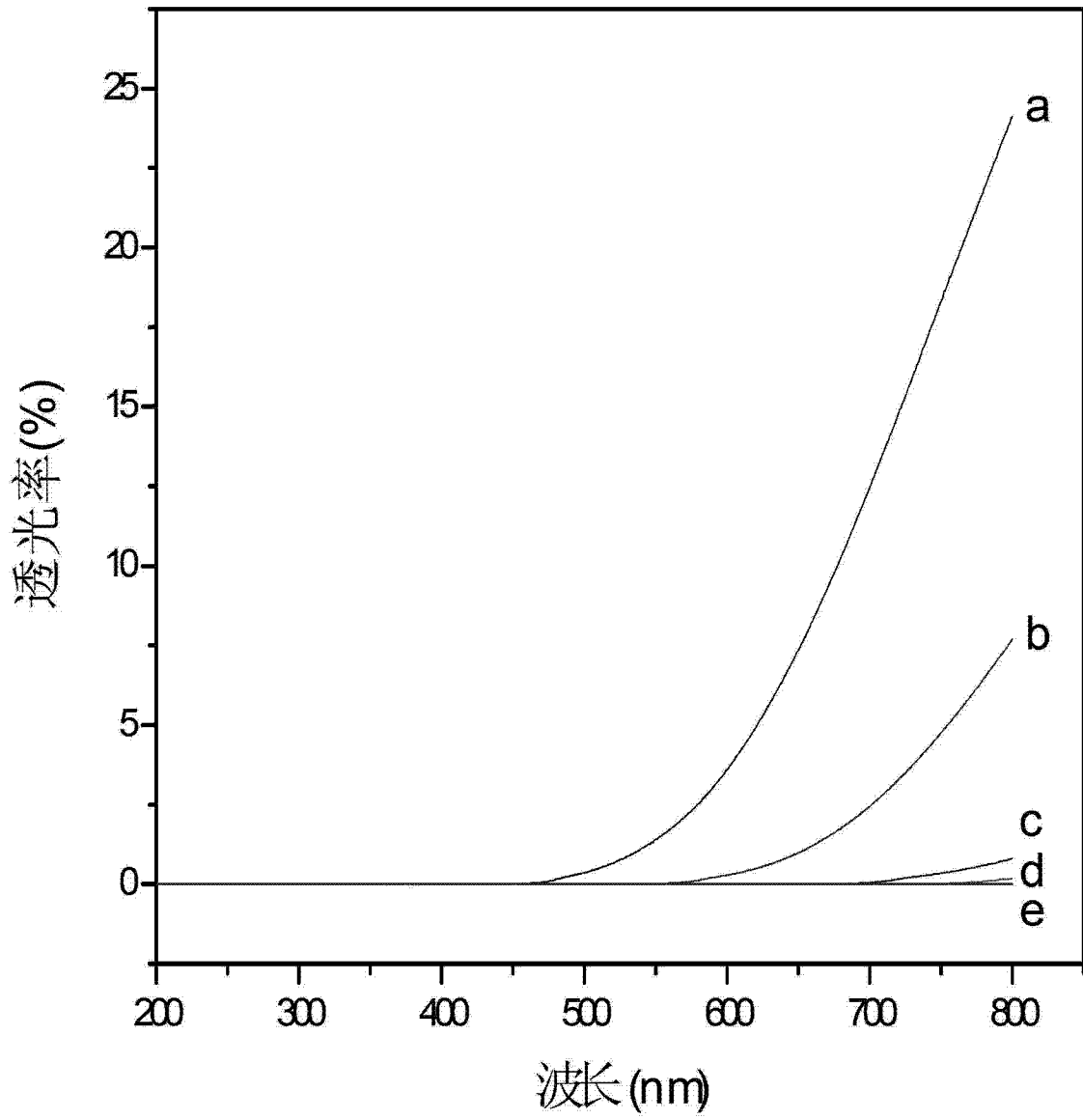


图 1

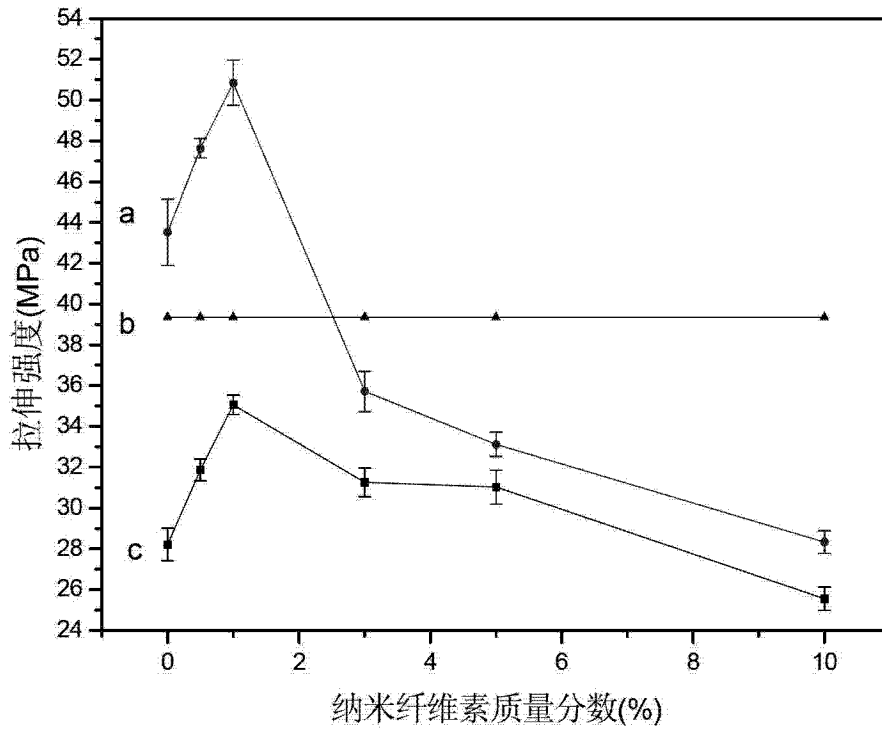


图 2

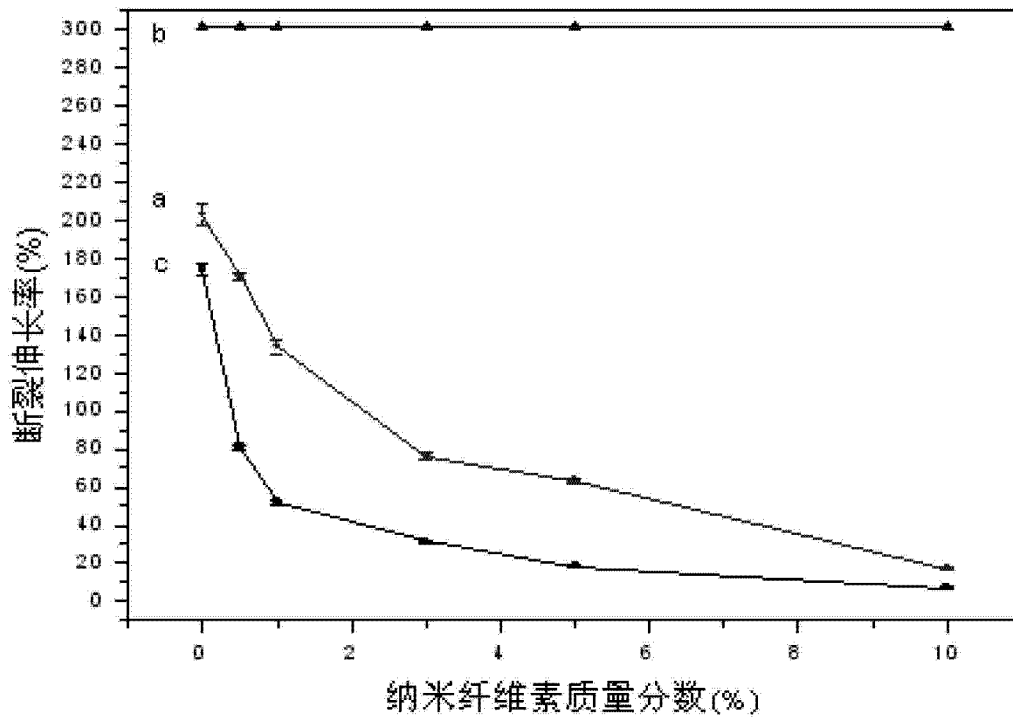


图 3

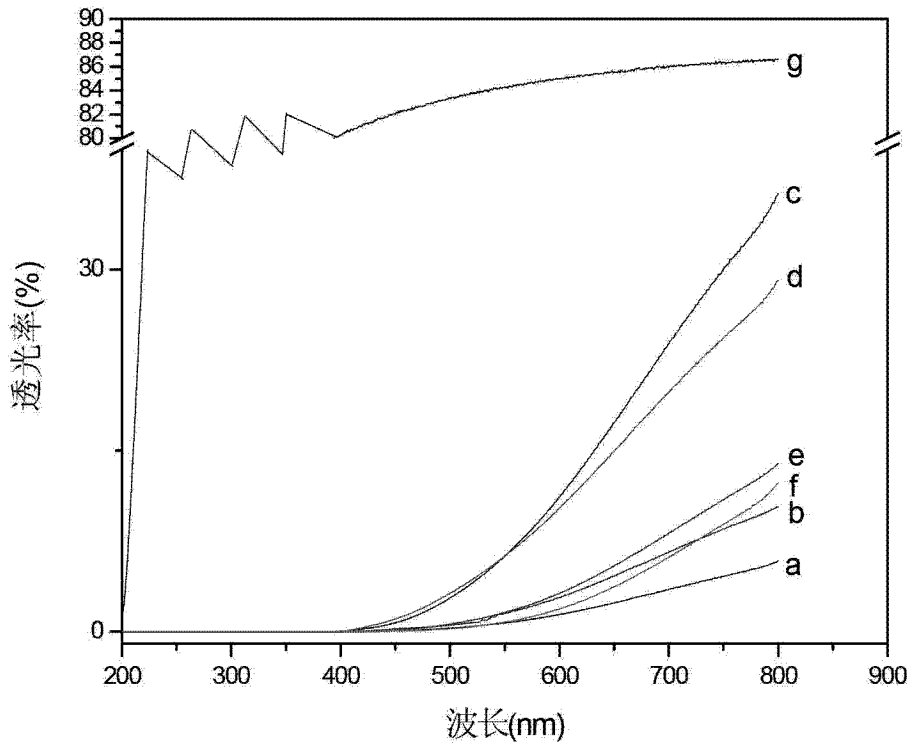


图 4

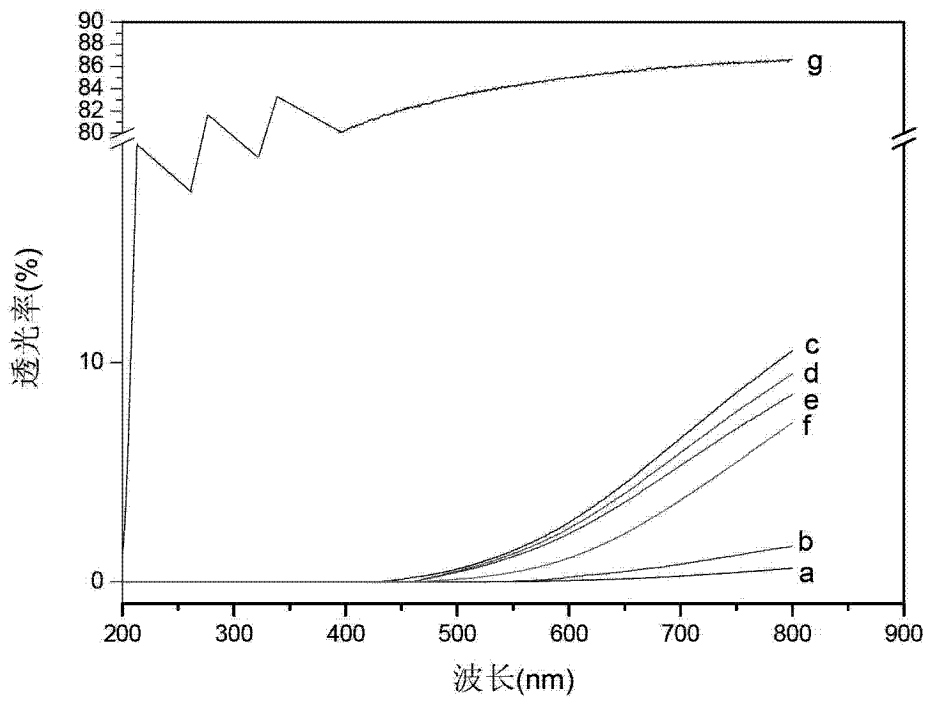


图 5