



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109651624 A

(43)申请公布日 2019.04.19

(21)申请号 201811523585.X *C08L 89/00*(2006.01)
(22)申请日 2018.12.13 *C08L 1/08*(2006.01)
(71)申请人 福建农林大学 *C08L 79/04*(2006.01)
地址 350002 福建省福州市仓山区上下店 *C08K 5/13*(2006.01)
路15号 *C08K 5/053*(2006.01)
C08B 15/06(2006.01)
(72)发明人 卢贝丽 林凤采 郭伟鸿 林强 *C08G 73/06*(2006.01)
黄彪 王梓 武羽岩 刘杏
洪碧云
(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限
公司 35100
代理人 蔡学俊
(51)Int.Cl.
C08J 3/075(2006.01)
C08L 5/12(2006.01)
C08L 29/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶的制备方法

(57)摘要

本发明属于生物质功能性高分子复合材料领域,具体涉及一种高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶的制备方法。利用溴代吡咯在碱性条件下与纳米纤维素上的羟基反应制备吡咯接枝的纳米纤维素,随后将吡咯接枝的纳米纤维素和高分子聚合物一起加入抗冻/热溶剂体系中,利用植物多酚使其在纳米纤维素和高分子聚合物之间形成多重氢键网络交联结构,最后滴加吡咯和 Fe^{3+} 溶液,形成导电聚合物网络。该植物多酚纳米纤维素导电水凝胶具有良好的抗菌性能、优异力学性能,在极端寒冷和炎热的条件下仍可以保持其各项优异性能。本发明工艺简单,绿色环保,操作简便,原料成本低廉易得,安全性高,经济价值高。

1. 一种高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶的制备方法,其特征在于:

先利用溴代吡咯在碱性条件下与纳米纤维素上的羟基反应制备吡咯接枝的纳米纤维素,随后将吡咯接枝的纳米纤维素和高分子聚合物一起加入抗冻/热溶剂体系中,利用资源丰富且价格低廉的植物多酚作为功能性添加剂,使其在纳米纤维素和高分子聚合物之间形成多重氢键网络交联结构;最后向复合体系滴加一定量的吡咯和 Fe^{3+} 溶液,使其与纳米纤维素表面接枝的吡咯形成导电聚合物网络。

2. 根据权利要求1所述的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶,其特征在於:具体制备步骤包括:

(1) 将纸浆纤维原料加入到硫酸溶液中,在一定温度和超声条件下制备得到纳米纤维素,经冷冻干燥后得到纳米纤维素粉末;

(2) 将纳米纤维素粉末于N,N-二甲基甲酰胺溶液,按比例加入溴代吡咯,同时加入NaOH,随后在室温下反应20h后离心纯化得到吡咯接枝纳米纤维素;

(3) 将高分子聚合物和吡咯接枝纳米纤维素按一定比例加入到抗冻/热溶剂体系中,加热至预设的温度后,保温搅拌至高分子聚合物完全溶解形成均一的悬浮液;再向混合溶液体系加入植物多酚,在一定温度下充分搅拌;最后向混合体系滴加吡咯和 Fe^{3+} 溶液;将混合物倒入模具冷却至室温静置交联12h后得到高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素高分子导电水凝胶。

3. 根据权利要求2所述的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶,其特征在於:步骤(1)中所述的纸浆纤维原料为竹浆、回收废纸浆、微晶纤维素、草浆、棉纤维、农林废弃物纤维原料中的任意一种,纸浆纤维和硫酸溶液的质量比为1:65,硫酸的质量浓度为50%–70%,超声处理时间为2.5 h,超声温度为65℃。

4. 根据权利要求2所述的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶,其特征在於:步骤(2)中所述的溴代吡咯为吡咯氮原子上的氢被溴代烷烃取代的化合物,具体包含了烷烃的碳原子数目在3–12之间的各类溴代烷烃中的任意一种。

5. 根据权利要求2所述的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶,其特征在於:步骤(2)中所述的NaOH的加量为溴代吡咯质量的55–75wt%,溴代吡咯与纳米纤维素的质量比为6:2–5:3。

6. 根据权利要求2所述的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶,其特征在於:步骤(3)中所述的高分子聚合物为含有羟基或氨基的水溶性聚合物,具体为琼脂、聚乙烯醇、明胶中的任意一种。

7. 根据权利要求2所述的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶,其特征在於:步骤(3)中所述的植物多酚为茶多酚、鞣酸、没食子酸、单宁酸、苹果多酚、可可多酚中一种或多种。

8. 根据权利要求2所述的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶,其特征在於:步骤(3)中所述的抗冻/热溶剂体系为水/甘油,水/乙二醇,水/甘油/乙二醇中的任意一种;其中水和甘油的质量比例为10:90–90:10;水和乙二醇的质量比例为10:90–90:10;水/甘油/乙二醇的质量比为10:20:70–70:20:10。

9. 根据权利要求2所述的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶,其

特征在于:步骤(3)中各组分在导电水凝胶中的质量关系如下:按质量分数总和百分比计,植物多酚5%-30%,纳米纤维素2%-20%,高分子聚合物10%-20%,余量为抗冻/热溶剂。

10.根据权利要求2所述的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶,其特征在于:步骤(3)中的所述预设的温度依据所使用的溶剂和高分子聚合物的特性为40-90℃,保温搅拌时间为2-4h,加入植物多酚后的温度为40-90℃;步骤(3)中吡咯添加量为0.5%-5%, Fe^{3+} 溶液的浓度为0.5-2mol/L,添加量为5-15mL。

一种高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于生物质功能性高分子复合材料领域,具体涉及一种高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶的制备方法。

背景技术

[0002] 植物多酚是植物体内的复杂酚类次生代谢物,其分子结构鲜明的特点是具有多元酚羟基结构,常见的植物多酚有茶多酚、葡萄多酚、苹果多酚等。植物多酚类化合物含有的多元酚结构,使其具有一系列独特的化学性质,如清除自由基特性、消毒杀菌、抗氧化性、与蛋白质等结合、与多种金属离子及其化合物发生螯合反应等。同时,基于植物多酚中含有丰富的酚羟基,可以通过氢键、疏水键或者共价键与高分子化合物接枝、共聚或共混,所以也被广泛运用于多功能高分子复合材料中。

[0003] 纳米纤维素是纤维素经理化处理得到一种具有优异力学性能、质轻、高比表面积、可再生、可生物降解等特性的新型纳米材料。在非共价键作用中,氢键具有较高的强度、高度取向性及动态可逆性,广泛用于各种高分子体系。单个氢键的强度较弱,但多个氢键之间通过协同作用能够形成强度相当于共价键的结合能,从而组装成具有特殊结构的复合体系。纳米纤维素表面含有大量的羟基,可通过氢键作用力和植物多酚或含有羟基、氨基等高分子聚合物体系自组装形成具有一定柔韧性的三维网络结构的基体材料。传统的水凝胶处于过热或过冷的外界环境中,水分子都无法稳定存在于水凝胶材料中,在使用过程中预热容易挥发失去水分子导致水凝胶材料干瘪,预冷容易形成冰晶导致水凝胶材料被冻住,进而导致水凝胶其他性能的丢失而限制其运用。在抗冻/热溶剂体系中,由于抗冻剂中的甘油或乙二醇等有效成分可与水分子形成强烈的氢键作用,使水分子在低温下难以形成冰晶,在高温下难以挥发从而达到抗冻/热的效果。利用纳米纤维素和高分子聚合物在植物多酚作用下形成多重氢键结合作用,以及金属离子在各成分之间的配位键作用所形成的物理交联使复合水凝胶具备优异力学性能,纳米纤维素在复合水凝胶中不仅起到纳米填充物的增强效应,同时参与多重氢键网络和聚合物导电网络的形成中,赋予水凝胶高韧性和良好的导电性。抗冻/热溶剂体系使得水凝胶在极端寒冷和炎热的条件下仍可以保持其各项优异性能。本发明工艺简单,绿色环保,操作简便,原料成本低廉易得,安全性高,可以成为工业上生产性能优异、低碳、生态的多功能生物质复合材料的一种新技术。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶的制备方法。该植物多酚纳米纤维素导电水凝胶具有良好的抗菌性能。与现有技术中常用的化学交联剂相比,该技术完全靠多重氢键结构和金属离子配位键作用所形成的物理交联以及增强相纳米纤维素的分子桥偶联作用而使复合水凝胶具备优异力学性能,在极端寒冷和炎热的条件下仍可以保持其各项优异性能。本发明工艺简单,绿色环保,操作简便,

原料成本低廉易得,安全性高,经济价值高。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

本发明首先利用溴代吡咯在碱性条件下与纳米纤维素上的羟基反应制备吡咯接枝的纳米纤维素,随后将吡咯接枝的纳米纤维素和高分子聚合物一起加入抗冻/热溶剂体系中,利用资源丰富且价格低廉的植物多酚作为功能性添加剂,使其在纳米纤维素和高分子聚合物之间形成多重氢键网络交联结构。最后向复合体系滴加一定量的吡咯和 Fe^{3+} 溶液,使其与纳米纤维素表面接枝的吡咯形成导电聚合物网络。

[0006] 其中 Fe^{3+} 催化吡咯聚合后能够和植物多酚上的多元酚羟基和纳米纤维素或高分子聚合物表面上的羟基形成金属离子配位键作用,进一步增强复合水凝胶的力学性能和动态自恢复性能。表面接枝吡咯的纳米纤维素参与了聚吡咯导电网络的形成,由此得到性能更为稳定的聚吡咯导电网络,为复合水凝胶提供良好的导电性。

[0007] 抗冻/热溶剂体系中,由于抗冻剂中的甘油或乙二醇等有效成分可与水分子形成强烈的氢键作用,使水分子在低温下难以形成冰晶,在高温下难以挥发从而达到抗冻/热的效果,使复合水凝胶在复杂的外界环境(-50°C - 70°C)下仍然能够保持其高韧性,可恢复性和导电性。

[0008] 一种高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶,其制备步骤如下:

(1) 将纸浆纤维原料加入到硫酸溶液中,在一定温度和超声条件下制备得到纳米纤维素,经冷冻干燥后得到纳米纤维素粉末。

[0009] (2) 将纳米纤维素粉末于N,N-二甲基甲酰胺溶液,按比例加入溴代吡咯,同时加入NaOH,随后在室温下反应20h后离心纯化得到吡咯接枝纳米纤维素。

[0010] (3) 将高分子聚合物和吡咯接枝纳米纤维素按一定比例加入到抗冻/热溶剂体系中,加热至预设的温度后,保温搅拌至高分子聚合物完全溶解形成均一的悬浮液。再向混合溶液体系加入一定量的植物多酚,在一定温度下充分搅拌使其在纳米纤维素和纳米纤维素之间形成多重氢键交联网络。最后向混合体系滴加一定量的吡咯和 Fe^{3+} 溶液,吡咯在 Fe^{3+} 催化作用下与纳米纤维素表面接枝的吡咯形成导电聚合物网络,赋予水凝胶导电性。将混合物倒入模具冷却至室温静置交联12h后即可得到基于多重氢键和 Fe^{3+} 离子配位键协同作用下的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素高分子导电水凝胶。此时,纳米纤维素和高分子聚合物在植物多酚多羟基结构的作用下形成多重氢键结构以及二者之间的 Fe^{3+} 离子配位键作用,使体系中的纳米纤维素形成“自适应结构”,产生“叠加和协同”作用从而有效提复合材料各项性能。抗冻/热溶剂体系使得水凝胶在极端寒冷和炎热的条件下仍可以保持其各项优异性能。

[0011] 步骤(1)中所述的纸浆纤维原料为竹浆、回收废纸浆、微晶纤维素、草浆、棉纤维、农林废弃物纤维原料中的一种,纸浆纤维和硫酸溶液的质量比为1:65,硫酸的质量浓度为50%-70%,超声处理时间为2.5 h,超声温度为 65°C 。

[0012] 步骤(2)中所述的溴代吡咯为吡咯氮原子上的氢被溴代烷烃取代的化合物,具体包含了烷烃的碳原子数目在3-12之间的各类溴代烷烃中的任意一种。

[0013] 步骤(2)中所述的NaOH的加量为溴代吡咯质量的55-75wt%,溴代吡咯与纳米纤维素的质量比为6:2-5:3。

[0014] 步骤(3)中所述的高分子聚合物为含有羟基或氨基的水溶性聚合物,进一步地,具

体为琼脂、聚乙烯醇、明胶中的任意一种。

[0015] 步骤(3)中所述的植物多酚为茶多酚、鞣酸、没食子酸、单宁酸、苹果多酚、可可多酚中一种或多种。

[0016] 步骤(3)中所述的抗冻/热溶剂体系为水/甘油,水/乙二醇,水/甘油/乙二醇中的任意一种。其中水和甘油的质量比例为10:90--90:10;水和乙二醇的质量比例为10:90--90:10;水/甘油/乙二醇的质量比为10:20:70—70:20:10。

[0017] 步骤(3)中各组分在导电水凝胶中的质量关系如下:按质量分数总和百分比计,植物多酚5%—30%,纳米纤维素3%—30%,高分子聚合物10%—20%,余量为抗冻/热溶剂。

[0018] 步骤(3)中的所述预设的温度依据所使用的溶剂和高分子聚合物的特性为40—90℃,保温搅拌时间为2—4h。

[0019] 步骤(3)中吡咯添加量为0.5%—5%, Fe^{3+} 溶液的浓度为0.5—2mol/L,添加量为5—15mL。

[0020] 本发明的显著优点在于:

(1)利用我国资源丰富的林产品——植物多酚作为功能性添加剂加入导电水凝胶体系,植物多酚是一种具有多酚羟基结构的化合物,其分子结构上的酚羟基可与纳米纤维上的羟基或高分子上的羰基、氨基、羧基等形成多重氢键结构,从而起到交联剂的作用。

[0021] (2)表面接枝吡咯的纳米纤维素不仅起到纳米填充材料的增强作用,同时参与了聚吡咯导电网络的形成中,由此得到性能更为稳定的聚吡咯导电网络,为复合水凝胶提供良好的导电性。

[0022] (3) Fe^{3+} 催化吡咯聚合后能够和植物多酚上的多元酚羟基和纳米纤维素或高分子聚合物表面上的羟基形成金属离子配位键作用,进一步增强复合水凝胶的力学性能和动态自恢复性能。

[0023] (4)抗冻/热溶剂体系中,由于抗冻剂中的甘油或乙二醇等有效成分可与水分子形成强烈的氢键作用,使水分子在低温下难以形成冰晶,在高温下难以挥发从而达到抗冻/热的效果,使复合水凝胶在复杂的外界环境(-50℃—70℃)下仍然能够保持其高韧性,可恢复性和导电性。抗冻/热溶剂体系使得水凝胶在极端寒冷和炎热的条件下仍可以保持其各项优异性能。

[0024] (5)此外,多元酚结构赋予植物多酚一系列独特的化学性质,如具有抗氧化、清除体内自由基、抗癌抗肿瘤、消毒杀菌、除臭等多种生理活性,因此,该植物多酚纳米纤维素导电水凝胶同时具有良好的抗菌性能。

[0025] (6)与现有技术中常用的化学交联剂相比,本发明完全靠多重氢键结构和金属离子配位键作用所形成的物理交联以及增强相纳米纤维素的分子桥偶联作用而使复合水凝胶具备优异力学性能,纳米纤维素在复合水凝胶中不仅起到纳米填充物的增强效应,同时参与多重氢键网络和聚合物导电网络的形成中,赋予水凝胶高韧性和良好的导电性。

[0026] (7)本发明工艺简单,绿色环保,操作简便,原料成本低廉易得,安全性高,可以成为工业上生产性能优异、低碳、生态的多功能生物质复合材料的一种新技术。

具体实施方式

[0027] 为进一步公开而不是限制本发明,以下结合实例对本发明作进一步的详细说明。

[0028] 实施例1

(1) 按料液比为1:65,将竹浆纤维原料加入到55wt%硫酸溶液中,在65℃条件下超声2.5h制备得到纳米纤维素,经冷冻干燥后得到纳米纤维素粉末。

[0029] (2)取10g纳米纤维素粉末于500 mL的N,N-二甲基甲酰胺溶液,加入30g溴甲基吡咯,同时加入20g NaOH,随后在室温下反应20h后离心纯化得到吡咯接枝纳米纤维素。

[0030] (3)将30 g琼脂溶于150g水/甘油体系(按质量比,水:甘油=1:1)后加入15.0g吡咯接枝的纳米纤维素粉末,加热至60℃后,向混合体系加入20.0 g的茶多酚,在90℃下保温搅拌至琼脂完全溶解形成均一的悬浮液,将混合物加入5.0 g吡咯和10mL 2mol/L的Fe³⁺溶液,搅拌均匀后将混合溶液倒入成型模具中,室温下交联12h后得到基于多重氢键和金属离子配位键协同作用的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素/琼脂导电水凝胶。

[0031] 实施例2

(1)按料液比为1:65,将回收废纸浆纤维原料加入到60wt%硫酸溶液中,在65℃条件下超声2.5h制备得到纳米纤维素,经冷冻干燥后得到纳米纤维素粉末。

[0032] (2)取15g纳米纤维素粉末于500 mL的N,N-二甲基甲酰胺溶液,加入40g的1-(5-溴戊基)吡咯,同时加入30g NaOH,随后在室温下反应20h后离心纯化得到吡咯接枝纳米纤维素。

[0033] (3)将20 g聚乙烯醇溶于120g水/乙二醇体系(按质量比,水:乙二醇=1:5)后加入10.0g吡咯接枝的纳米纤维素粉末,加热至90℃后,向混合体系加入30.0 g的可可多酚,在90℃下保温搅拌至聚乙烯醇完全溶解形成均一的悬浮液,将混合物加入4.0 g吡咯和15mL 1.5mol/L的Fe³⁺溶液,搅拌均匀后将混合溶液倒入成型模具中,室温下交联12h后得到基于多重氢键和金属离子配位键协同作用的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素/聚乙烯醇导电水凝胶。

[0034] 实施例3

(1)按料液比为1:50,将微晶纤维素原料加入到70wt%硫酸溶液中,在65℃条件下超声2.5h制备得到纳米纤维素,经冷冻干燥后得到纳米纤维素粉末。

[0035] (2)取15g纳米纤维素粉末于500 mL的N,N-二甲基甲酰胺溶液,加入30g的1-(10-溴癸基)吡咯,同时加入25g NaOH,随后在室温下反应20h后离心纯化得到吡咯接枝纳米纤维素。

[0036] (3)将20 g明胶溶于130g水/甘油体系(按质量比,水:甘油=1:4)后加入15.0g吡咯接枝的纳米纤维素粉末,加热至50℃后,向混合体系加入40.0 g的单宁酸,在90℃下保温搅拌至明胶完全溶解形成均一的悬浮液,将混合物加入10.0 g吡咯和15mL 2mol/L的Fe³⁺溶液,搅拌均匀后将混合溶液倒入成型模具中,室温下交联12h后得到基于多重氢键和金属离子配位键协同作用的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素/明胶导电水凝胶。

[0037] 实施例4

(1)按料液比为1:50,将棉花纤维原料加入到55wt%硫酸溶液中,在65℃条件下超声2.5h制备得到纳米纤维素,经冷冻干燥后得到纳米纤维素粉末。

[0038] (2)取20g纳米纤维素粉末于500 mL的N,N-二甲基甲酰胺溶液,加入50g的1-(4-溴丁基)吡咯,同时加入30g NaOH,随后在室温下反应20h后离心纯化得到吡咯接枝纳米纤维素。

[0039] (3)将20 g琼脂溶于130g水/乙二醇体系(按质量比,水:乙二醇=1:2)后加入10.0g吡咯接枝的纳米纤维素粉末,加热至60℃后,向混合体系加入40.0 g的鞣酸,在60℃下保温搅拌至琼脂完全溶解形成均一的悬浮液,将混合物加入4.0 g吡咯和15mL 1.5mol/L的 Fe^{3+} 溶液,搅拌均匀后将混合溶液倒入成型模具中,室温下交联12h后得到基于多重氢键和金属离子配位键协同作用的高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素/琼脂导电水凝胶。

[0040] 表1 不同高韧性抗冻/抗热/抗菌植物多酚纳米纤维素导电水凝胶性能检测

样品	拉伸强度 (MPa)	拉伸应变 (%)	压缩强度 (MPa)	导电性 ($S \cdot cm^{-1}$)	抑菌率(%)	
					大肠杆菌	葡萄球菌
实施例1	0.9	357.2	2.1	8.3×10^{-3}	53.6	61.4
实施例2	3.7	1324.9	3.4	4.7×10^{-3}	63.4	53.8
实施例3	1.3	593.4	2.7	6.3×10^{-3}	48.7	59.3
实施例4	0.7	427.5	1.7	2.7×10^{-3}	57.3	63.5

本发明还考察了植物多酚添加量对抗冻/热导电水凝胶机械性能的影响。分别考察了植物多酚添加量为5wt%, 15wt%, 25wt%, 35wt%, 45wt%时对抗冻/热导电水凝胶力学性能的影响,结果表明,在植物多酚各个添加量的条件下,导电水凝胶的各项力学性能均有显著的提高,当添加量为25wt%-35wt%之间时,拉伸强度可达0.6-3.0 MPa,导电水凝胶的拉伸应变可达400%-700%,压缩强度和压缩模量可达1.5-2MPa,因此优选的植物多酚添加量为25wt%-30wt%。

[0041] 本发明考察了纳米纤维素加量对抗冻/热导电水凝胶各项性能的影响。分别考察了纳米纤维素添加量为5wt%, 10wt%, 15wt%, 20wt%, 25wt%, 30wt%, 35wt%, 40wt%时对导电水凝胶力学性能的影响。结果表明,在各个添加量的条件下,导电水凝胶的力学性能均能显著的提高,当添加量为20wt%-30wt%之间时,拉伸强度可达0.8-3.8MPa,导电水凝胶的拉伸应变可达的500%-800%,压缩强度和压缩模量可达2-3.5MPa,因此优选的纳米纤维素加量为25wt%-35wt%。

[0042] 本发明考察了吡咯加量对抗冻/热导电水凝胶导电性的影响。分别考察了吡咯添加量为0.5wt%, 1wt%, 2wt%, 3.0wt%, 3.5wt%, 4.0wt%, 4.5wt%, 5.0wt%时对水凝胶导电性的影响。结果表明,在各个添加量的条件下,导电水凝胶的导电性能均能显著的提高,当添加量为3.0wt%-4.0wt%之间时,导电性可达 2×10^{-3} - 9×10^{-3} S/cm,因此优选的吡咯添加量为3.0wt%-4.0wt%。

[0043] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。