

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C08G 18/83

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 00114428.6

[43] 公开日 2001 年 9 月 26 日

[11] 公开号 CN 1314426A

[22] 申请日 2000.3.16 [21] 申请号 00114428.6

[71] 申请人 武汉大学

地址 430072 湖北省武汉市武昌珞珈山

[72] 发明人 张俐娜 黄 进

[74] 专利代理机构 武汉大学专利事务所

代理人 康俊明

权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 改性聚氨酯弹性体材料及其制备方法和用途

[57] 摘要

本发明公开了改性聚氨酯弹性体材料及其制备方法和用途。这种材料是将 硝化木质素、蓖麻油型聚氨酯、扩链剂 1,4-丁二醇溶于四氢呋喃后混和,在适当条件下固化得到的新型聚氨酯膜材料,其拉伸强度和断裂伸长率比改性前的 蓖麻油聚氨酯膜有明显提高。该材料具有类似橡胶的弹性特征,可完全恢复形变;此外还可生物降解。它的生产过程简单方便,可用作可生物降解的涂料或膜材料,适用于医药、日用、化工和环保等领域。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

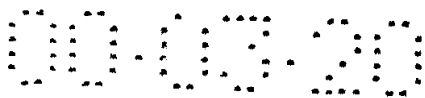
1. 一种改性聚氨酯弹性体材料，其特征在于：它是由异氰酸基和羟基的投料摩尔比为 2.0 的蓖麻油型聚氨酯预聚物、1,4-丁二醇和硝化木质素分别溶于四氢呋喃溶剂中，然后混合，在 15-40°C 下固化 6 ~ 8 小时所得，其中硝化木质素的质量分数为 1 ~ 6%。

2. 一种制备权利要求 1 所述的改性聚氨酯弹性体材料的方法，其特征在于：以四氢呋喃作溶剂分别配成质量分数为 28.6% 的异氰酸基和羟基的投料摩尔比为 2.0 的蓖麻油型聚氨酯预聚物、18.4% 的 1,4-丁二醇和 1.0 ~ 5.9% 的硝化木质素的溶液，然后按 1:1:1 的体积比混合，分别在 15-40°C 下固化 6 ~ 8 小时得到的产物即为含硝化木质素的蓖麻油型聚氨酯弹性体材料。

3. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于：所述硝化木质素的含氮量为 6.32%、重均分子量为 $0.5 \sim 2.0 \times 10^4$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的硝化木质素是由下述方法制备所得，其特征在于：将 20 克竹材碱木素和 35 mL 发烟硝酸混合后，滴加 22 mL 乙酸酐，于冰盐水中搅拌 12 ~ 18 小时，然后对反应得到的固体沉淀物反复用冰水洗涤并超离心沉降得到硝化木质素。

5. 权利要求 1 所述改性聚氨酯弹性体材料用作可生物降解涂料或膜材料。



说 明 书

改性聚氨酯弹性体材料及其制备方法和用途

本发明涉及一种改性聚氨酯弹性体材料及其制备方法和用途，具体地说是一种含少量硝化木质素的蓖麻油型聚氨酯弹性体材料及其制备方法和用途，属于功能高分子领域，也属于天然高分子领域。

木质素作为造纸工业的副产品大多被用作燃料，但其以无毒、低成本以及可生物降解的特点而被认为具有成为化学工业基本原料和制备可生物降解材料的潜力。迄今为止，利用木质素制备塑料（美国专利，4131573，1978）、树脂（加拿大专利，654728，1962）和胶粘剂（美国专利，3931072，1976；3886101，1974）等材料以及作为橡胶添加剂的研究（美国专利，2610954，1962；德国专利，1165844，1964）已取得了很大进展（*Progress in Polymer Science*, **17**, 611, 1992；*高分子通报*, **4**, 240, 1992）。但是这些研究大多针对木质素磺酸盐和牛皮纸木质素，而对我国南方的碱法制浆得到的副产品—碱木素的应用研究尚未见报道。互穿聚合物网络是高分子材料领域中改善材料性能的有力手段。环氧树脂-蓖麻油型聚氨酯接枝互穿聚合物网络材料随环氧树脂含量的增加，其材料的拉伸强度增大但断裂伸长率减小（*Journal of Applied Polymer Science*, **70**, 1649, 1998）；聚苯乙烯-蓖麻油聚氨酯互穿聚合物网络材料随聚苯乙烯含量的增加而逐渐显示聚苯乙烯的塑性（*Polymer Engineering and Science*, **18**, 200, 1978）。

本发明的目的是提供一种改性的聚氨酯弹性体材料—含硝化木质素的蓖麻油型聚氨酯弹性体材料及其制备方法和用途，这种改性聚氨酯弹性体材料的拉伸强度、断裂伸长率等力学性能应比改性前有明显提高，并可用作可生物降解的防水性涂料和膜材料。

为实现上述目的，本发明所采用的技术方案如下：

一种改性聚氨酯弹性体材料，它是将异氰酸基（-NCO）和羟基（-OH）的投料摩尔比为 2.0 的蓖麻油型聚氨酯预聚物、1,4-丁二醇和含氮量 6.32%、重均分子量 $0.5 \sim 2.0 \times 10^4$ 的硝化木质素分别溶解于四氢呋喃溶剂中，然后混合，分别在 15-40°C 下固化 6 ~ 8 小时而得到，其中的硝化木质素的质量分数（硝化木质素与材料总质量的比）为 1 ~ 6%。

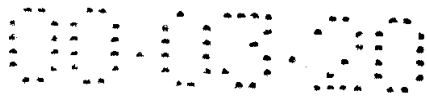
一种制备上述改性的聚氨酯弹性体材料的方法：以四氢呋喃作溶剂分别配成质量分数为 28.6% 的异氰酸基 (-NCO) 和羟基 (-OH) 的投料摩尔比为 2.0 的蓖麻油型聚氨酯预聚物、18.4% 的 1,4-丁二醇和 1.0 ~ 5.9% 的硝化木质素的溶液，然后按 1:1:1 的体积比混合，分别在 15-40°C 下固化 6 ~ 8 小时制得含硝化木质素（质量分数为 1 ~ 6%）的聚氨酯膜，即含硝化木质素的蓖麻油型聚氨酯弹性体材料。

根据本发明的技术方案，所述的硝化木质素的制备方法为：将 20 克竹材碱木素（造纸工业的副产品）和 35 mL 发烟硝酸混合后，滴加 22 mL 乙酸酐，于冰盐水浴中搅拌 12 ~ 18 小时，然后对反应得到的固体沉淀物反复用冰水洗涤并超离心沉降得到中性的、含氮量 6.32%、重均分子量 $0.5 \sim 2.0 \times 10^4$ 的硝化木质素；它在乙酸乙酯和四氢呋喃中有良好溶解性。

根据本发明的技术方案，蓖麻油型聚氨酯预聚物的制备参照 L. H. Sperling 的方法 (*Macromolecules*, **12**, 360, 1979)。蓖麻油在 100°C、20 mmHg 的压力下脱水一小时，甲苯二异氰酸酯使用前重蒸。将蓖麻油缓慢地滴加入甲苯二异氰酸酯在 40°C 下搅拌反应 2 小时。蓖麻油与甲苯二异氰酸酯的质量比为 57:29，折算得到异氰酸基 (-NCO) 和羟基 (-OH) 的投料摩尔比为 2.0。

本发明的改性聚氨酯弹性体材料具有优良的力学性能，并可生物降解。因此，这种材料可用作质优价廉、可生物降解、无污染的绿色涂料和膜材料，也可作为新的弹性材料用于医药、日用、化工及环保等领域。

本发明的改性聚氨酯弹性体材料是在合成制备时引入了少量硝化木质素，通过接枝交联反应使改性后的材料比原来的蓖麻油型聚氨酯的拉伸强度和断裂伸长率等力学性能均增加了近一倍，表明硝化木质素对聚氨酯材料的增强和增韧作用极为有效；红外光谱、透射电镜等结果证明材料中硝化木质素与蓖麻油型聚氨酯间发生了接枝反应，同时分子间存在较强的氢键而使热稳定性提高。材料呈现良好的相容性以及两种分子间网络明显增加，由此引起强度和弹性的提高。得到的材料具有类似橡胶的弹性，其拉伸形变可完全恢复。此外该材料还具有可生物降解性，可用作防水性绿色涂料组分或可生物降解的功能膜材料而用于绿色化工领域。本发明利用碱木素这种价廉、丰富、可生物降解的造纸工业的副产品作为制备改性聚氨酯弹性体材料的原料之一，既达到了同时增加材料拉伸强度和断裂伸长率等力学性能的目的，又提高了碱木素使用的经济附加值。因此该发明的科技含量高，具有易开发利用和利废为宝的特点。



本发明以发烟硝酸和乙酸酐为硝化试剂，与竹材碱木素反应制得硝化木质素，并首次制得含硝化木质素的蓖麻油型聚氨酯涂料或膜材料。少量硝化木质素具有很强的反应活性，它与蓖麻油型聚氨酯反应形成分子间交联网络，从而使其强度和弹性大大提高。应特别指出的是得到的材料拉伸强度和断裂伸长率同时增加了近一倍，并且呈现橡胶的应力应变特征。因此该发明有显著的技术进步。

以下结合具体的实施例对本发明的技术方案作进一步的说明：

实施例 1

将 20 克竹材碱木素和 35 mL 发烟硝酸混合后滴加 22.5 mL 乙酸酐，于冰盐水浴中不断搅拌 18 小时，然后将反应得到的固体沉淀物反复用冰水洗涤并超离心沉降得到中性的、含氮量 6.32%、重均分子量 1.1×10^4 的硝化木质素；其在乙酸乙酯和四氢呋喃中有良好溶解性。

蓖麻油在 100°C、20 mmHg 的压力下脱水一小时，甲苯二异氰酸酯使用前重蒸。将蓖麻油缓慢地滴加入甲苯二异氰酸酯在 40°C 下搅拌反应 2 小时。蓖麻油与甲苯二异氰酸酯的质量比为 57:29，折算得到异氰酸基（-NCO）和羟基（-OH）的投料摩尔比为 2.0。

以四氢呋喃作溶剂分别配成质量分数为 28.6% 的蓖麻油型聚氨酯预聚物、18.4% 的 1,4-丁二醇和 1.4% 的硝化木质素的溶液，然后按 1:1:1 的体积比混合，通过流涎法在四氟乙烯板上制得含硝化木质素（质量分数为 1.4%）的聚氨酯膜，固化温度为 $20 \pm 2^\circ\text{C}$ ，固化时间 8 小时。该膜的力学性能比比较例 1 得到的膜增加了近一倍。

实施例 2

含硝化木质素（质量分数为 2.9%）的聚氨酯膜的制备方法同实施例 1，仅加入硝化木质素—四氢呋喃溶液的质量分数为 2.8%。该膜的拉伸强度和断裂伸长率较实施例 1 得到的材料均有所提高。

实施例 3

按照实施例 1 原料配比和方法在 $35 \pm 2^\circ\text{C}$ 下固化 6 小时得到的聚氨酯膜的拉伸强度与实施例 1 得到的膜相当但断裂伸长率减小，与比较例 2 相比力学性能有明显提高。

实施例 4

按照实施例 2 原料配比和方法在 $35 \pm 2^\circ\text{C}$ 下固化 6 小时得到的聚氨酯膜。

与实施例 2 得到的膜相比，该膜的拉伸强度相当且断裂伸长率有所提高；与实施例 3 得到的膜相比，该膜的拉伸强度和断裂伸长率均有明显提高。特别是其断裂伸长率比较例 1 和 2 得到的膜增加了一倍多。

实施例 5

含硝化木质素（质量分数为 5.5%）的聚氨酯膜的制备方法同实施例 1，仅加入硝化木质素—四氢呋喃溶液的质量分数为 5.4%且固化温度为 $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，固化时间 6 小时。该材料拉伸强度与实施例 3 得到的膜相当，但断裂伸长率有所提高。

比较例 1

按实施例 1 的方法制得蓖麻油型聚氨酯预聚物。以四氢呋喃作溶剂分别配成质量分数为 28.6%的蓖麻油型聚氨酯预聚物和 18.4%的 1,4-丁二醇，然后按 1:1 的体积比混合，通过流涎法在四氟乙烯板上制得蓖麻油型聚氨酯膜，固化温度为 $20\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，固化时间 8 小时。

比较例 2

同比较例 1 的方法制得蓖麻油型聚氨酯膜，但固化温度为 $35\pm 2^{\circ}\text{C}$ ，固化时间 6 小时。

附表 1 硝化木质素—蓖麻油型聚氨酯膜的力学性能

	特征		力学性质	
	硝化木质素含量	反应温度	σ_b / MPa	$\varepsilon_b / \%$
比较例 1	0	$20\pm 2^{\circ}\text{C}$	11.73	126
实施例 1	1.4%	$20\pm 2^{\circ}\text{C}$	20.80	211
实施例 2	2.9%	$20\pm 2^{\circ}\text{C}$	22.85	239
比较例 2	0	$35\pm 2^{\circ}\text{C}$	14.15	106
实施例 3	1.4%	$35\pm 2^{\circ}\text{C}$	20.07	164
实施例 4	2.9%	$35\pm 2^{\circ}\text{C}$	22.90	258
实施例 5	5.5%	$35\pm 2^{\circ}\text{C}$	19.88	215

注：力学性能测试参照中华人民共和国国家标准 GB4456-84 在深圳 SANS 测试仪器公司的 CMT6503 仪器上测得，拉伸速度为 100 mm/min。