



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108727753 B

(45) 授权公告日 2021.02.05

(21) 申请号 201810595884.8

(22) 申请日 2018.06.11

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108727753 A

(43) 申请公布日 2018.11.02

(73) 专利权人 中原工学院  
地址 451191 河南省郑州市新郑双湖经济  
技术开发区淮河路1号

(72) 发明人 张卓锐 蔺春蕾 张启 谢娟

(74) 专利代理机构 郑州优盾知识产权代理有限  
公司 41125

代理人 张真真 孙诗雨

(51) Int. Cl.

C08L 29/04 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08J 3/075 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1922363 A, 2007.02.28

CN 1944512 A, 2007.04.11

CN 103205076 A, 2013.07.17

CN 106751264 A, 2017.05.31

Shengjie Shi等. Facile preparation of hydrogen-bonded supramolecular polyvinyl alcohol-glycerol gels with excellent thermoplasticity and mechanical properties.《Polymer》.2017,

黄英. 三螺杆直接挤出原位成纤机理及微纤复合体系结构与性能的研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2018,

董珈豪等. 原位成纤技术研究进展.《现代化工》.2015,

审查员 李亚坤

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法

(57) 摘要

本发明属于水凝胶制备领域,特别是指一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法。本发明以丙三醇-水二元混合溶剂替代传统水凝胶中的单一水溶剂,以聚氨酯微纳米纤维为增强材料制备聚乙烯醇复合水凝胶。本发明的方法大大缩短的聚乙烯醇水凝胶的制备周期,并且制备的聚氨酯微纳米纤维/聚乙烯醇水凝胶具有力学性能优良、生物相容性好、可生物降解等优点。

1. 一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

(1) 聚乙烯醇的增塑改性:将聚乙烯醇和丙三醇投入混合机中,控制混合温度为 $50^{\circ}\text{C}$ - $70^{\circ}\text{C}$ ,混合均匀,加入双螺杆挤出机内在 $150^{\circ}\text{C}$ - $180^{\circ}\text{C}$ 条件下熔融共混造粒,得到增塑聚乙烯醇颗粒;

(2) 共混颗粒的制备:将增塑聚乙烯醇颗粒与聚氨酯投入到混合机中,于 $50^{\circ}\text{C}$ - $70^{\circ}\text{C}$ ,混合均匀,加入到双螺杆挤出机中,于 $170^{\circ}\text{C}$ - $190^{\circ}\text{C}$ 条件下熔融共混挤出,经牵引装置拉伸4-12倍,然后将拉伸过的共混挤出料切粒,得到共混颗粒;

(3) 复合水凝胶的制备:将共混颗粒加入到共混溶剂中,于 $80$ - $95^{\circ}\text{C}$ 条件下搅拌2-4小时,直到聚乙烯醇完全溶解,形成均匀溶液后倒入模具中室温冷却,得到热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶;

所述步骤(2)中增塑聚乙烯醇颗粒与聚氨酯质量比为(16-19):(1-4),聚氨酯为热塑性聚氨酯、热塑性聚氨酯为常规熔融纺丝用颗粒;

所述步骤(1)中聚乙烯醇和丙三醇的质量比为(5-7):(3-5),聚乙烯醇为PVA1799、PVA1797或二者的混合物;

所述步骤(3)中共混溶剂由去离子水和丙三醇组成,其中去离子水和丙三醇的质量比为1:1;

所述步骤(3)中共混颗粒与共混溶剂的质量比为(1-2):(8-9)。

## 一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于水凝胶制备领域,特别是指一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法。

### 背景技术

[0002] 水凝胶是一种功能高分子材料,由三维网络结构的高分子和充塞其网链间隙中的水分子介质构成。水凝胶柔软而富有弹性,可在水中溶胀,且能对外界微小的刺激产生显著的应答,具有智能性,故近年来引起了广泛研究。研究主要集中在新型水凝胶的制备及新的水凝胶应用领域。水凝胶应用广泛,可用作药物控制释放材料、组织填充材料、人工软骨、化学阀、调光材料、生物传感器、组织培养等。

[0003] 聚乙烯醇是一种由聚醋酸乙烯酯水解而成的,且分子链上含有大量极性羟基的水溶性聚合物。由于分子链易形成氢键,且其链结构对称规整,因此具有良好的成膜性、水溶性、乳化性和黏结性,又以其高弹性、化学稳定性、易于成型、可生物降解、无毒、无不良反应,以及与人体组织良好的相容性在生物医学各个方面得到了广泛的应用。聚乙烯醇水凝胶的制备按照交联的方法可分为物理交联和化学交联。化学交联剂法是采用化学交联剂使得PVA 分子间发生化学交联而形成凝胶,常用的交联剂有醛类、硼酸及环氧氯丙烷等,这些化学交联剂都具有一定的毒性。物理方法交联一般为重复冷冻-融化循环的方法,此方法通过高分子聚合物长链互相缠绕形成物理结合点,但是大部分天然水凝胶和合成凝胶仅在较低含水量时具有一定机械强度在较高含水量时强度显著下降易发生碎裂这使其实际应用受到极大限制。因此合成高强度凝胶已成为当下研究热点之一,近年来一些学者对于如何提高凝胶机械强度进行了大量研究。

[0004] 目前两种或多种聚合物相复合已日益成为新的生物材料的发展方向,复合材料往往拥有单一聚合物材料所不具备的优良性能。由于纳米材料独特的尺寸效应和界面效应,其在电子学、光学、机械学、生物学等领域展现出巨大的潜力。当纤维的直径小到亚微米或纳米量级时,纤维就表现出一系列奇异的特性,如:具有极大比表面积大,导致表面能和活性增大,从而产生了表面效应、量子尺寸效应、小尺寸效应等。另外,纳米纤维在柔性及力学性能等方面也具有惊人特性。由于纳米纤维在多方面表现出了特异性和多领域中的应用,越来越多的研究者开始关注和研究纳米纤维。纳米复合凝胶是将纳米尺寸分散在水凝胶中形成的复合材料。因为它不仅保持了纳米材料本身的功能性质,而且还将明显改善水凝胶的物理机械性能、热稳定性。专利201210282637.5公布了一种纳米纤维素/聚乙烯醇凝胶复合材料,它首先制备纳米纤维素,然后将其与聚乙烯醇溶液共混,将共混冷冻12小时,取出后室温解冻12小时,冻融循环六次,得到复合水凝胶,这种方法工艺复杂,不利于工业化生产。

[0005] 聚氨酯是结构中含有重复的氨基甲酸酯基(-NHCO-)的聚合物的总称,可以通过设计软硬段的比例对其物理、化学性质进行比较大的调整。热塑性聚氨酯(TPU)材料具有优异的力学强度、高弹性、耐磨性、润滑性、耐疲劳性、生物相容性、可加工性等而被广泛应用于

生物医学领域,以及良好的生物相容性和抗凝血性能,被称为“理想的生物材料”。原位成纤是一种在加工过程中,两种热力学不相容且具有不同熔点的聚合物在其熔点以上的温度下拉伸,分散相在拉伸流场和剪切流场的共同作用下形成具有一定长径比的微纤,原位形成一种纤维增强材料的方法。本发明利用原位成纤技术制备聚氨酯微纳米纤维增强聚乙烯醇水凝胶,这种方法未见国内外文献报道。

## 发明内容

[0006] 本发明提出一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法,解决了聚乙烯醇水凝胶制备周期长且机械强度低的问题。本发明以丙三醇-水二元混合溶剂替代传统水凝胶中的单一水溶剂,以聚氨酯微纳米纤维为增强材料制备聚乙烯醇复合水凝胶。本发明的方法大大缩短的聚乙烯醇水凝胶的制备周期,并且制备的聚氨酯微纳米纤维/聚乙烯醇水凝胶具有力学性能优良、生物相容性好、可生物降解等优点。

[0007] 本发明的技术方案是这样实现的:

[0008] 一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法,包括以下步骤(以质量份数计):

[0009] (1) 聚乙烯醇的增塑改性:将聚乙烯醇50-70份,丙三醇30-50份,投入到高速混合机中,控制混合温度在50℃-70℃,混合均匀;采用常规方法在150℃-180℃用双螺杆挤出机熔融共混并造粒,得到增塑聚乙烯醇颗粒;

[0010] (2) 共混颗粒的制备:将步骤(1)得到的增塑聚乙烯醇80-95份与聚氨酯5-20份投入到高速混合机中,控制混合温度在50℃-70℃,混合均匀;在170℃-190℃用双螺杆挤出机熔融共混挤出,同时通过牵引装备进行4-12倍拉伸,然后将拉伸过的共混料条切粒得共混颗粒;

[0011] (3) 复合水凝胶的制备:将步骤(2)得到的共混颗粒加入到由去离子水和丙三醇共同组成的共混溶剂中,其中共混颗粒10-20份,去离子水40-45份,丙三醇40-45份,去离子水与丙三醇的质量比为1:1;在80℃-95℃温度下搅拌2-4小时直到聚乙烯醇完全溶解形成均匀溶液,然后将溶液倒入模具中冷却得到聚氨酯微纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶。

[0012] 本发明所使用聚乙烯醇选自PVA1799(聚合度1700,醇解度99%)及PVA1797(聚合度1700,醇解度97%)或是它们的混合物;所使用的聚氨酯为常规熔融纺丝用颗粒。

[0013] 本发明的有益效果在于:

[0014] 一、本发明以首先以聚氨酯和经过增塑的聚乙烯醇为原料,通过双螺杆挤出、拉伸制备以PVA为基体,TPU为分散相的复合材料,在此过程中由于受到连续相施加的剪切、拉伸等作用,TPU在PVA基体中形成原位微纤;然后将TPU/PVA复合材料置于丙三醇-水二元混合溶剂加热溶解并制备TPU/PVA复合水凝胶,在此过程中PVA溶解于混合溶剂而TPU不溶解,这使分散相TPU的微纳米纤维结构得以保持而达到原位增强的目的。

[0015] 二、本发明制备的水凝胶中的聚乙烯醇与聚氨酯之间有氢键作用,增加了两者之间的相容性,可以使聚氨酯微纤在聚乙烯醇基体中分散均匀,而且微纤直径可以达到纳米级别,有效的提高了聚乙烯醇的机械性能。

[0016] 三、本发明以丙三醇-水二元混合溶剂替代传统水凝胶中的单一水溶剂,相对于传统的冷冻-解冻循环法,本发明只需通过自然冷却的方式即可制得高强度聚乙烯醇复合水

凝胶,可以显著缩短制备时间,提高生产效率;同时,混合凝胶网络中的丙三醇与水之间强大的氢键作用使水分子牢固地锚定在聚合物网络中,使得该醇/水混合凝胶具有长期稳定性。

### 具体实施方式

[0017] 下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有付出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

#### [0018] 实施例1

[0019] 本实施例的一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[0020] 将650克聚乙烯醇(PVA1797),350克丙三醇,投入到高速混合机中,控制混合温度在60℃,混合均匀;采用常规方法在170℃用双螺杆挤出机熔融共混并造粒,得到增塑聚乙烯醇颗粒。取800克增塑聚乙烯醇与200克聚氨酯投入到高速混合机中,控制混合温度在70℃,混合均匀;在190℃用双螺杆挤出机熔融共混挤出,同时通过牵引装备进行12倍拉伸,然后将拉伸过的共混料条切粒。取50克共混颗粒加入到由100克去离子水和100克丙三醇共同组成的共混溶剂中,在95℃温度下搅拌2小时直到聚乙烯醇完全溶解形成均匀溶液,然后将溶液倒入模具中冷却得到热塑性聚氨酯微纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶。此水凝胶的拉伸强度为3.4MPa,断裂伸长率为450%。

#### [0021] 实施例2

[0022] 本实施例的一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[0023] 本实施例的一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[0024] 将500克聚乙烯醇(PVA1799),500克丙三醇,投入到高速混合机中,控制混合温度在70℃,混合均匀;采用常规方法在160℃用双螺杆挤出机熔融共混并造粒,得到增塑聚乙烯醇颗粒。取950克增塑聚乙烯醇与50克聚氨酯投入到高速混合机中,控制混合温度在70℃,混合均匀;在170℃用双螺杆挤出机熔融共混挤出,同时通过牵引装备进行4倍拉伸,然后将拉伸过的共混料条切粒。取50克共混颗粒加入到由100克去离子水和100克丙三醇共同组成的共混溶剂中,在80℃温度下搅拌4小时直到聚乙烯醇完全溶解形成均匀溶液,然后将溶液倒入模具中冷却得到热塑性聚氨酯微纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶。此水凝胶的拉伸强度为2.5MPa,断裂伸长率为630%。

#### [0025] 实施例3

[0026] 本实施例的一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[0027] 将700克聚乙烯醇(PVA1799),300克丙三醇,投入到高速混合机中,控制混合温度在70℃,混合均匀;采用常规方法在180℃用双螺杆挤出机熔融共混并造粒,得到增塑聚乙烯醇颗粒。取900克增塑聚乙烯醇与100克聚氨酯投入到高速混合机中,控制混合温度在70

℃,混合均匀;在180℃用双螺杆挤出机熔融共混挤出,同时通过牵引装备进行6倍拉伸,然后将拉伸过的共混料条切粒。取50克共混颗粒加入到由225克去离子水和225克丙三醇共同组成的共混溶剂中,在90℃温度下搅拌3小时直到聚乙烯醇完全溶解形成均匀溶液,然后将溶液倒入模具中冷却得到热塑性聚氨酯微纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶。此水凝胶的拉伸强度为2.9MPa,断裂伸长率为540%。

#### [0028] 实施例4

[0029] 本实施例的一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[0030] 将600克聚乙烯醇(PVA1797),400克丙三醇,投入到高速混合机中,控制混合温度在50℃,混合均匀;采用常规方法在170℃用双螺杆挤出机熔融共混并造粒,得到增塑聚乙烯醇颗粒。取850克增塑聚乙烯醇与150克聚氨酯投入到高速混合机中,控制混合温度在50℃,混合均匀;在180℃用双螺杆挤出机熔融共混挤出,同时通过牵引装备进行10倍拉伸,然后将拉伸过的共混料条切粒。取50克共混颗粒加入到由100克去离子水和100克丙三醇共同组成的共混溶剂中,在95℃温度下搅拌2小时直到聚乙烯醇完全溶解形成均匀溶液,然后将溶液倒入模具中冷却得到热塑性聚氨酯微纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶。此水凝胶的拉伸强度为4.0MPa,断裂伸长率为490%。

#### [0031] 实施例5

[0032] 本实施例的一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[0033] 将550克聚乙烯醇(PVA1799),450克丙三醇,投入到高速混合机中,控制混合温度在60℃,混合均匀;采用常规方法在150℃用双螺杆挤出机熔融共混并造粒,得到增塑聚乙烯醇颗粒。取875克增塑聚乙烯醇与125克聚氨酯投入到高速混合机中,控制混合温度在70℃,混合均匀;在180℃用双螺杆挤出机熔融共混挤出,同时通过牵引装备进行7倍拉伸,然后将拉伸过的共混料条切粒。取60克共混颗粒加入到由170克去离子水和170克丙三醇共同组成的共混溶剂中,在90℃温度下搅拌3小时直到聚乙烯醇完全溶解形成均匀溶液,然后将溶液倒入模具中冷却得到热塑性聚氨酯微纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶。此水凝胶的拉伸强度为2.9 MPa,断裂伸长率为560%。

#### [0034] 实施例6

[0035] 本实施例的一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[0036] 将300克聚乙烯醇(PVA1797),将300克聚乙烯醇(PVA1799),400克丙三醇,投入到高速混合机中,控制混合温度在70℃,混合均匀;采用常规方法在165℃用双螺杆挤出机熔融共混并造粒,得到增塑聚乙烯醇颗粒。取850克增塑聚乙烯醇与150克聚氨酯投入到高速混合机中,控制混合温度在70℃,混合均匀;在180℃用双螺杆挤出机熔融共混挤出,同时通过牵引装备进行8倍拉伸,然后将拉伸过的共混料条切粒。取60克共混颗粒加入到由140克去离子水和140克丙三醇共同组成的共混溶剂中,在95℃温度下搅拌3小时直到聚乙烯醇完全溶解形成均匀溶液,然后将溶液倒入模具中冷却得到热塑性聚氨酯微纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶。此水凝胶的拉伸强度为4.1MPa,断裂伸长率为450%。

#### [0037] 实施例7

[0038] 本实施例的一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[0039] 将650克聚乙烯醇(PVA1797),350克丙三醇,投入到高速混合机中,控制混合温度在70℃,混合均匀;采用常规方法在175℃用双螺杆挤出机熔融共混并造粒,得到增塑聚乙烯醇颗粒。取925克增塑聚乙烯醇与75克聚氨酯投入到高速混合机中,控制混合温度在70℃,混合均匀;在190℃用双螺杆挤出机熔融共混挤出,同时通过牵引装备进行9倍拉伸,然后将拉伸过的共混料条切粒。取60克共混颗粒加入到由120克去离子水和120克丙三醇共同组成的共混溶剂中,在95℃温度下搅拌2小时直到聚乙烯醇完全溶解形成均匀溶液,然后将溶液倒入模具中冷却得到热塑性聚氨酯微纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶。此水凝胶的拉伸强度为4.6MPa,断裂伸长率为380%。

[0040] 实施例8

[0041] 本实施例的一种热塑性聚氨酯纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶的制备方法,包括以下步骤:

[0042] 将500克聚乙烯醇(PVA1799),500克丙三醇,投入到高速混合机中,控制混合温度在70℃,混合均匀;采用常规方法在160℃用双螺杆挤出机熔融共混并造粒,得到增塑聚乙烯醇颗粒。取820克增塑聚乙烯醇与180克聚氨酯投入到高速混合机中,控制混合温度在70℃,混合均匀;在170℃用双螺杆挤出机熔融共混挤出,同时通过牵引装备进行9倍拉伸,然后将拉伸过的共混料条切粒。取30克共混颗粒加入到由100克去离子水和100克丙三醇共同组成的共混溶剂中,在80℃温度下搅拌3.5小时直到聚乙烯醇完全溶解形成均匀溶液,然后将溶液倒入模具中冷却得到热塑性聚氨酯微纳米纤维/聚乙烯醇复合水凝胶。此水凝胶的拉伸强度为3.2MPa,断裂伸长率为530%。

[0043] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。