



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113929973 B

(45) 授权公告日 2022.09.16

(21) 申请号 202111496966.5

(22) 申请日 2021.12.09

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 113929973 A

(43) 申请公布日 2022.01.14

(73) 专利权人 北京理工大学  
地址 100089 北京市海淀区中关村南大街5号

专利权人 中国林业科学研究院木材工业研究所  
北京北方世纪纤维素技术开发有限公司

(72) 发明人 吕少一 邵自强 刘燕华 喻姝娴

(74) 专利代理机构 重庆飞思明珠专利代理事务所(普通合伙) 50228

专利代理师 龚端

(51) Int. Cl.

C08L 1/04 (2006.01)

C08L 1/28 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08L 23/12 (2006.01)

C08J 9/12 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 105153438 A, 2015.12.16

CN 108727753 A, 2018.11.02

CN 104479342 A, 2015.04.01

US 2017015822 A1, 2017.01.19

US 2010144962 A1, 2010.06.10

JP 6256644 B1, 2018.01.10

WO 2010018808 A1, 2010.02.18

US 2017037155 A1, 2017.02.09

CN 111019326 A, 2020.04.17

WO 2020142793 A1, 2020.07.09

李凯. 新型三维纳米孔纤维素凝胶/聚合物纳米复合材料的构建及其结构与性能.《中国博士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2017, 孟晓宇等. 纤维素纳米晶/热塑性聚氨酯复合材料的性能研究.《聚氨酯工业》.2017, (第04期),

Wei Fang et al..Preparation of Cellulose/MWCNTs/TPU Micro-foam Composites.《AIP Conference Proceedings》.2019,

审查员 李林飞

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

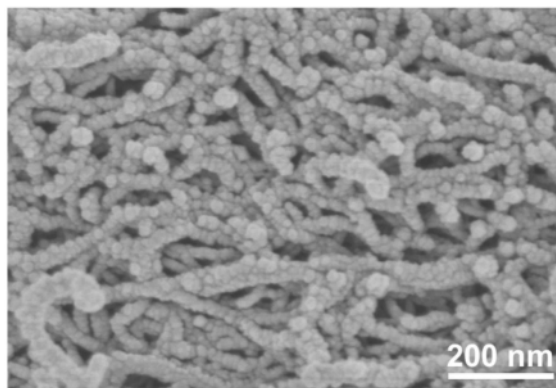
(54) 发明名称

一种纳米纤维素塑料添加剂、轻量化聚丙烯材料及制备方法

(57) 摘要

一种纳米纤维素塑料添加剂,采用包括以下步骤制备:1)配置纳米纤维素水分散液,配置无机盐水溶液;2)纳米纤维素水分散液经雾化得到液滴,自然沉降到无机盐水溶液中,且搅拌,得到含有纳米纤维素水凝胶微粒的水分散液;3)纳米纤维素水凝胶微粒经乙醇进行水置换,得到纳米纤维素乙醇凝胶微粒;4)纳米纤维素乙醇凝胶微粒经丙酮进行乙醇置换,得到纳米纤维素丙酮凝胶微粒;5)纳米纤维素丙酮凝胶微粒加入TPU丙酮溶液中,且搅拌,得到TPU复合纳米纤维素丙酮

凝胶微粒;6)TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒经超临界干燥处理,得到纳米纤维素塑料添加剂,制备过程简单、方便,可显著提高聚丙烯材料的拉伸强度和韧性,且降低聚丙烯材料的密度。



1. 一种纳米纤维素塑料添加剂,其特征在于,采用包括以下步骤制备:

1) 配置纳米纤维素水分散液,配置无机盐水溶液,备用,所述纳米纤维素为阴离子型纳米纤维素纤丝和/或阴离子型纳米纤维素晶体,纳米纤维素的Zeta电位是-20~-60mV,所述无机盐为氯化钙、氯化铝、氯化镁、氯化铵的任一种或几种;

2) 纳米纤维素水分散液经雾化得到液滴,自然沉降到无机盐水溶液中,且搅拌,得到含有纳米纤维素水凝胶微粒的水分散液;

3) 步骤2)的纳米纤维素水凝胶微粒经乙醇进行水置换,得到纳米纤维素乙醇凝胶微粒;

4) 步骤3)的纳米纤维素乙醇凝胶微粒经丙酮进行乙醇置换,得到纳米纤维素丙酮凝胶微粒;

5) 将步骤4)的纳米纤维素丙酮凝胶微粒加入TPU丙酮溶液中,且搅拌,得到TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒;

6) 步骤5)的TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒经超临界干燥处理,得到纳米纤维素塑料添加剂。

2. 根据权利要求1所述的纳米纤维素塑料添加剂,其特征在于,步骤1)所述纳米纤维素水分散液的浓度为0.1-10wt%。

3. 根据权利要求1所述的纳米纤维素塑料添加剂,其特征在于,步骤1)所述无机盐水溶液的浓度为0.1-10wt%。

4. 根据权利要求1所述的纳米纤维素塑料添加剂,其特征在于,步骤2)所述雾化,为超声波雾化,液滴的粒径为5-200 $\mu\text{m}$ ,所述搅拌的速度为1-100rpm,且自然沉降完毕后,继续搅拌0.5-5h,纳米纤维素水凝胶微粒的粒径为10-500 $\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求1所述的纳米纤维素塑料添加剂,其特征在于,步骤3)乙醇进行水置换2-3次,步骤4)丙酮进行乙醇置换2-3次。

6. 根据权利要求1所述的纳米纤维素塑料添加剂,其特征在于,步骤5)所述TPU丙酮溶液的浓度为0.5-2wt%,所述TPU的断裂伸长率为400-800%,所述搅拌的速度为1-100rpm,且加入完毕后,继续搅拌0.5-5h。

7. 根据权利要求1所述的纳米纤维素塑料添加剂,其特征在于,步骤6)所述超临界干燥为超临界CO<sub>2</sub>干燥,CO<sub>2</sub>的流速为10-40g/min,温度为40-60 $^{\circ}\text{C}$ ,压力为10-15MPa,时间为1-5h。

8. 一种轻量化聚丙烯材料,其特征在于,包括聚丙烯颗粒料和权利要求1-7任一所述纳米纤维素塑料添加剂,通过挤塑得到。

9. 根据权利要求8所述的轻量化聚丙烯材料,其特征在于,聚丙烯颗粒料和纳米纤维素塑料添加剂的干重比为9-99。

## 一种纳米纤维素塑料添加剂、轻量化聚丙烯材料及制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及材料领域,特别涉及一种纳米纤维素塑料添加剂、轻量化聚丙烯材料及制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚丙烯(PP)是由丙烯单体聚合而成的一种高分子聚合物,属于热塑性树脂,是五大通用合成树脂之一。纳米纤维素作为一种高刚性、高强度的纤维状材料,在聚丙烯基复合材料中做增强相具有较大的应用潜质。纳米纤维素主要通过形成氢键、逾渗网络、链缠结以及促进结晶等方式来增强聚丙烯基复合材料的相关性能。纳米纤维素的引入使得聚丙烯的强度、模量、热稳定性和热膨胀性等都得到了明显的改善,拓宽了聚丙烯的应用领域。

[0003] 专利文献CN113150450A、CN112724512A、CN109354764A、CN111218124A均使用了纳米纤维素作来增强聚丙烯,纳米纤维素增强后的聚丙烯,拉伸强度得到明显的改善。但由于纳米纤维素属于刚性粒子,经过纳米纤维素增强的聚丙烯,拉伸和弯曲强度增幅明显,韧性增加不明显,甚至在一定添加量下导致韧性下降。利用热塑性弹性体填充聚丙烯,可改善基体韧性,但是导致刚性强度大幅度损失。

[0004] 在轻量化方面,对聚丙烯在内的聚烯烃树脂进行轻量化的方法有,1)通过交联在树脂内部形成微孔结构;2)添加轻量化材料,如碳纤维增强聚烯烃、纤维素增强聚烯烃、纳米纤维素增强聚烯烃等。相比玻璃纤维和无机填料增强聚丙烯,纳米纤维素可以降低聚丙烯复合材料的密度,但是降低的程度有限。

[0005] 因此,本领域亟需一种更好的纳米纤维素增强增韧同时轻量化聚丙烯的制备方法。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的之一是针对现有技术的不足,提供一种纳米纤维素塑料添加剂,其制备过程简单、方便,可显著提高聚丙烯材料的拉伸强度和韧性,且降低聚丙烯材料的密度。

[0007] 本发明的目的之二是提供一种轻量化聚丙烯材料,与普通聚丙烯材料相比,其拉伸强度、韧性大幅提升,且密度降低,可有效满足聚丙烯材料的使用需求。

[0008] 实现本发明目的之一的技术方案是:一种纳米纤维素塑料添加剂,采用包括以下步骤制备:

[0009] 1)配置纳米纤维素水分散液,配置无机盐水溶液,备用;

[0010] 2)纳米纤维素水分散液经雾化得到液滴,自然沉降到无机盐水溶液中,且搅拌,得到含有纳米纤维素水凝胶微粒的水分散液;

[0011] 3)步骤2)的纳米纤维素水凝胶微粒经乙醇进行水置换,得到纳米纤维素乙醇凝胶微粒;

[0012] 4)步骤3)的纳米纤维素乙醇凝胶微粒经丙酮进行乙醇置换,得到纳米纤维素丙酮

凝胶微粒；

[0013] 5) 将步骤4)的纳米纤维素丙酮凝胶微粒加入TPU丙酮溶液中，且搅拌，得到TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒；

[0014] 6) 步骤5)的TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒经超临界干燥处理，得到纳米纤维素塑料添加剂。

[0015] 进一步的，步骤1)所述纳米纤维素为阴离子型纳米纤维素纤丝和/或阴离子型纳米纤维素晶体，纳米纤维素的Zeta电位是-20~-60mV，纳米纤维素水分散液的浓度为0.1-10wt%。

[0016] 进一步的，步骤1)所述无机盐为氯化钙、氯化铝、氯化镁、氯化铵的任一种或几种，无机盐水溶液的浓度为0.1-10wt%。

[0017] 进一步的，步骤2)所述雾化，为超声波雾化，液滴的粒径为5-200 $\mu\text{m}$ ，所述搅拌的速度为1-100rpm，且自然沉降完毕后，继续搅拌0.5-5h，纳米纤维素水凝胶微粒的粒径为10-500 $\mu\text{m}$ 。

[0018] 优选的，步骤3)乙醇进行水置换2-3次，步骤4)丙酮进行乙醇置换2-3次。

[0019] 进一步的，步骤5)所述TPU丙酮溶液的浓度为0.5-2wt%，所述TPU的断裂伸长率为400-800%，所述搅拌的速度为1-100rpm，且加入完毕后，继续搅拌0.5-5h。

[0020] 进一步的，步骤6)所述超临界干燥为超临界 $\text{CO}_2$ 干燥， $\text{CO}_2$ 的流速为10-40g/min，温度为40-60 $^{\circ}\text{C}$ ，压力为10-15MPa，时间为1-5h。

[0021] 实现本发明目的之二的技术方案是：一种轻量化聚丙烯材料，包括聚丙烯颗粒料和任一上述纳米纤维素塑料添加剂，通过挤塑得到。

[0022] 优选的，聚丙烯颗粒料和纳米纤维素塑料添加剂的干重比为9-99。

[0023] 采用上述技术方案具有以下有益效果：

[0024] 1、本发明记载的纳米纤维素塑料添加剂，通过雾化、无机盐交联和超临界干燥得到TPU(热塑性聚氨酯弹性体橡胶)复合的纳米纤维素气凝胶微粒，这种气凝胶微粒具有纳米级的多孔结构，孔隙率高(>99%)、密度低(<10mg/cm<sup>3</sup>)，且其表面附着一层弹性和韧性优良的TPU，与聚丙烯材料复合时，可有效降低挤塑得到的聚丙烯材料的密度至0.85-0.99g/cm<sup>3</sup>，且显著提高聚丙烯材料的拉伸强度，达到30-60MPa以上，此外，通过添加剂表面的弹性体TPU和多孔结构配合消耗吸收外界冲击载荷，还可有效提高聚丙烯材料的韧性，使聚丙烯材料的断裂伸长率达到30-80%以上。

[0025] 2、本发明利用阴离子型纳米纤维素纤丝和/或阴离子型纳米纤维素晶体制备水分散液，且限定纳米纤维素的Zeta电位是-20~-60mV，阴离子型纳米纤维素自身带有负电荷，可以与钙盐、铝盐、镁盐、铵盐等正电荷无机盐发生物理交联形成凝胶，若采用阳离子型纳米纤维素则无法与正电荷无机盐发生交联形成凝胶。采用氯化钙、氯化铝、氯化镁、氯化铵的任一种或几种作为无机盐水溶液的溶质，氯化钙、氯化铝、氯化镁、氯化铵均为二价或三价盐，可与阴离子型纳米纤维素形成凝胶，而一价盐则不可以。通过控制无机盐水溶液的浓度为0.1-10wt%，与纳米纤维素水分散液的浓度相适应，使得凝胶的交联强度更强。

[0026] 3、本发明通过限定先制备纳米纤维素的水凝胶微粒，然后利用乙醇进行水置换，然后利用丙酮进行乙醇置换，得到纳米纤维素丙酮凝胶微粒，最后与TPU丙酮溶液混合，得到TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒。采用先乙醇置换而后丙酮置换是为了避免水凝胶微

粒发生明显的结构塌陷,其原因是:乙醇具有羟基,与纳米纤维素具有一定的相容性,先用乙醇置换可使水凝胶颗粒结构保持得更完整;随后用丙酮置换是为了更好的与同样为丙酮溶剂的TPU溶液混合,使TPU更好的附着在纳米纤维素的表面。若更改置换顺序或省略某一置换步骤,均会导致最终得到纳米纤维素塑料添加剂的结构不稳定,无法用于聚丙烯的轻量化制备。

[0027] 4、本发明通过控制纳米纤维素水分散液的雾化形成的液滴的粒径为5-200 $\mu\text{m}$ ,这一粒径范围的液滴可在无机盐水溶液中形成更稳定的凝胶颗粒,从而使最终形成的纳米纤维素塑料添加剂具有更好的微观结构,更易于与塑料混合。

[0028] 5、本发明记载的轻量化聚丙烯材料,利用聚丙烯颗粒作为原料,添加制备得到的纳米纤维素塑料添加剂,且控制两者的干重比为9-99,若添加量太少,起不到增强、增韧和降低密度的效果,若添加量太大,会影响后续聚丙烯材料的加工性能,且成本也会相应提高,性价比下降。

[0029] 经申请人试验验证,本发明制备得到的轻量化聚丙烯材料,其拉伸强度达到30-60MPa以上,断裂伸长率达到30-80%以上,密度为0.85-0.99g/cm<sup>3</sup>。

## 附图说明

[0030] 图1为本发明实施例1得到的纳米纤维素塑料添加剂的扫描显微镜图。

## 具体实施方式

[0031] 本发明中,所用的纳米纤维素由北京北方世纪纤维素技术开发有限公司提供,纯度99%;所用的TPU购买于万华化学公司;聚丙烯购买于燕山石化公司。醇、丙酮、氯化钙、氯化铝、氯化镁、氯化铵均为化学纯。

[0032] 实施例1

[0033] 1) 在容器A中配置质量分数为0.5%的羧基化纳米纤维素纤丝水分散液,其Zate电位值为-46.5mV;在容器B中配置质量分数为2%的氯化钙水溶液。

[0034] 2) 将羧基化纳米纤维素纤丝水分散液经超声波雾化喷嘴喷出后,产生雾化粒径为50~150 $\mu\text{m}$ 的水雾液滴,水雾液滴自然沉降到容器B中的氯化钙水溶液中,并保持容器B中氯化钙水溶液的搅拌速度为5rpm,水雾沉积完后继续搅拌1h,最终在氯化钙水溶液中得到粒径为50~300 $\mu\text{m}$ 的纳米纤维素水凝胶微粒。

[0035] 3) 将得到的纳米纤维素水凝胶微粒先用无水乙醇进行水分置换2~3次得到纳米纤维素乙醇凝胶微粒,再用丙酮中进行乙醇置换2~3次,得到纳米纤维素丙酮凝胶微粒。最后将纳米纤维素丙酮凝胶微粒置于质量分数为1%的热塑性聚氨酯弹性体橡胶TPU的丙酮溶液中,搅拌速度为10rpm下保持2h,得到TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒;所用的热塑性聚氨酯弹性体橡胶TPU断裂伸长率为680%。

[0036] 4) 将上述步骤得到的TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒进行超临界CO<sub>2</sub>干燥。超临界CO<sub>2</sub>干燥条件为:CO<sub>2</sub>流速为10g/min,温度为50℃,压力是12Mpa,时间为3h,得到纳米纤维素塑料添加剂。将聚丙烯颗粒与纳米纤维素塑料添加剂按照干重比例为24进行双螺杆挤出,即得到纳米纤维素气凝胶增强增韧轻量化聚丙烯材料。

[0037] 制备得到的纳米纤维素塑料添加剂的扫描显微镜图如图1所示。可见,纳米纤维素

塑料添加剂具有纳米级的多孔结构,高孔隙率,且其微观结构表面附着了一层弹性和韧性优良的热塑性聚氨酯弹性体橡胶TPU。所制备的纳米纤维素气凝胶增强增韧轻量化聚丙烯材料,参考GB/T1040-2006测量得到其拉伸强度为46.3Mpa,断裂伸长率为50.3%。参考GB/T1033-2010测量得到其密度为0.91。作为对比,不含添加剂的聚丙烯材料,参考GB/T1040-2006测量得到其拉伸强度为37.8Mpa,断裂伸长率为44.6%。参考GB/T1033-2010测量得到其密度为0.94。可见,经过TPU复合纳米纤维素气凝胶微粒增强增韧轻量化后的聚丙烯材料,拉伸强度和断裂伸长率均得到提升,密度有一定的下降。

[0038] 实施例2:

[0039] 1) 在容器A中配置质量分数为1%的酸解法纳米纤维素晶体水分散液,其Zate电位值为-40.2mV;在容器B中配置质量分数为1%的氯化铝水溶液。

[0040] 2) 将酸解法纳米纤维素晶体水分散液经超声波雾化喷嘴喷出后,产生雾化粒径为10~100 $\mu$ m的水雾液滴;将水雾液滴自然沉降到容器B中的氯化铝水溶液中,并保持容器B中氯化铝水溶液的搅拌速度为10rpm,水雾沉积完后继续搅拌1h,最终在氯化铝水溶液中得到粒径为20~200 $\mu$ m的纳米纤维素水凝胶微粒。

[0041] 3) 将得到的纳米纤维素水凝胶微粒先用无水乙醇进行水分置换2~3次得到纳米纤维素乙醇凝胶微粒,再用丙酮中进行乙醇置换2~3次,得到纳米纤维素丙酮凝胶微粒。最后将纳米纤维素丙酮凝胶微粒置于质量分数为1%的热塑性聚氨酯弹性体橡胶TPU的丙酮溶液中,搅拌速度为15rpm下保持3h,得到TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒;所用的热塑性聚氨酯弹性体橡胶TPU断裂伸长率为550%。

[0042] 4) 将上述步骤得到的TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒进行超临界CO<sub>2</sub>干燥。超临界CO<sub>2</sub>干燥条件为:CO<sub>2</sub>流速为20g/min,温度为50℃,压力是12Mpa,时间为2h。超临界干燥之后得到纳米纤维素塑料添加剂。将聚丙烯颗粒与纳米纤维素塑料添加剂按照干重比例为24进行双螺杆挤出,即得到纳米纤维素气凝胶增强增韧轻量化聚丙烯材料。

[0043] 所制备的纳米纤维素气凝胶增强增韧轻量化聚丙烯材料,参考GB/T1040-2006测量得到其拉伸强度为48.2Mpa,断裂伸长率为49.2%。参考GB/T1033-2010测量得到其密度为0.92。

[0044] 实施例3:

[0045] 1) 在容器A中配置质量分数为1%的羧基化纳米纤维素纤丝和酸解法纳米纤维素晶体二者混合(干重比为1)的水分散液,其Zate电位值为-44.8mV;在容器B中配置质量分数为1.5%的氯化铵水溶液。

[0046] 2) 将水分散液经超声波雾化喷嘴喷出后,产生雾化粒径为30~150 $\mu$ m的水雾液滴;将水雾液滴自然沉降到容器B中的氯化铵水溶液中,并保持容器B中氯化铵水溶液的搅拌速度为5rpm,水雾沉积完后继续搅拌1.5h,最终在氯化铵水溶液中得到粒径为100~400 $\mu$ m的纳米纤维素水凝胶微粒。

[0047] 3) 将得到的纳米纤维素水凝胶微粒先用无水乙醇进行水分置换2~3次得到纳米纤维素乙醇凝胶微粒,再用丙酮中进行乙醇置换2~3次,得到纳米纤维素丙酮凝胶微粒。最后将纳米纤维素丙酮凝胶微粒置于质量分数为1.5%的热塑性聚氨酯弹性体橡胶TPU的丙酮溶液中,搅拌速度为20rpm下保持2h,得到TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒;所用的热塑性聚氨酯弹性体橡胶TPU断裂伸长率为520%。

[0048] 4) 将上述步骤得到的TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒进行超临界CO<sub>2</sub>干燥。超临界CO<sub>2</sub>干燥条件为:CO<sub>2</sub>流速为30g/min,温度为45℃,压力是14Mpa,时间为1h。超临界干燥之后得到纳米纤维素塑料添加剂。将聚丙烯颗粒与纳米纤维素塑料添加剂按照干重比例为15进行双螺杆挤出,即得到纳米纤维素气凝胶增强增韧轻量化聚丙烯材料。

[0049] 所制备的纳米纤维素气凝胶增强增韧轻量化聚丙烯材料,参考GB/T1040-2006测量得到其拉伸强度为56.4Mpa,断裂伸长率为47.1%。参考GB/T1033-2010测量得到其密度为0.89。

[0050] 实施例4:

[0051] 1) 在容器A中配置质量分数为2%的酸解法纳米纤维素晶体水分散液,其Zate电位值为-38.9mV;在容器B中配置质量分数为2%的氯化镁水溶液。

[0052] 2) 将酸解法纳米纤维素晶体水分散液经超声波雾化喷嘴喷出后,产生雾化粒径为80~200μm的水雾液滴;将水雾液滴自然沉降到容器B中的氯化镁水溶液中,并保持容器B中氯化镁水溶液的搅拌速度为5rpm,水雾沉积完后继续搅拌1h,最终在氯化镁水溶液中得到粒径为150~500μm的纳米纤维素水凝胶微粒。

[0053] 3) 将得到的纳米纤维素水凝胶微粒先用无水乙醇进行水分置换2~3次得到纳米纤维素乙醇凝胶微粒,再用丙酮中进行乙醇置换2~3次,得到纳米纤维素丙酮凝胶微粒。最后将纳米纤维素丙酮凝胶微粒置于质量分数为1.5%的热塑性聚氨酯弹性体橡胶TPU的丙酮溶液中,搅拌速度为30rpm下保持3h,得到TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒;所用的热塑性聚氨酯弹性体橡胶TPU断裂伸长率为680%。

[0054] 4) 将上述步骤得到的TPU复合纳米纤维素丙酮凝胶微粒进行超临界CO<sub>2</sub>干燥。超临界CO<sub>2</sub>干燥条件为:CO<sub>2</sub>流速为10g/min,温度为55℃,压力是10Mpa,时间为4h。超临界干燥之后得到纳米纤维素塑料添加剂。将聚丙烯颗粒与纳米纤维素塑料添加剂按照干重比例为32进行双螺杆挤出,即得到纳米纤维素气凝胶增强增韧轻量化聚丙烯材料。

[0055] 所制备的纳米纤维素气凝胶增强增韧轻量化聚丙烯材料,参考GB/T1040-2006测量得到其拉伸强度为43.8Mpa,断裂伸长率为46.5%。参考GB/T1033-2010测量得到其密度为0.95。

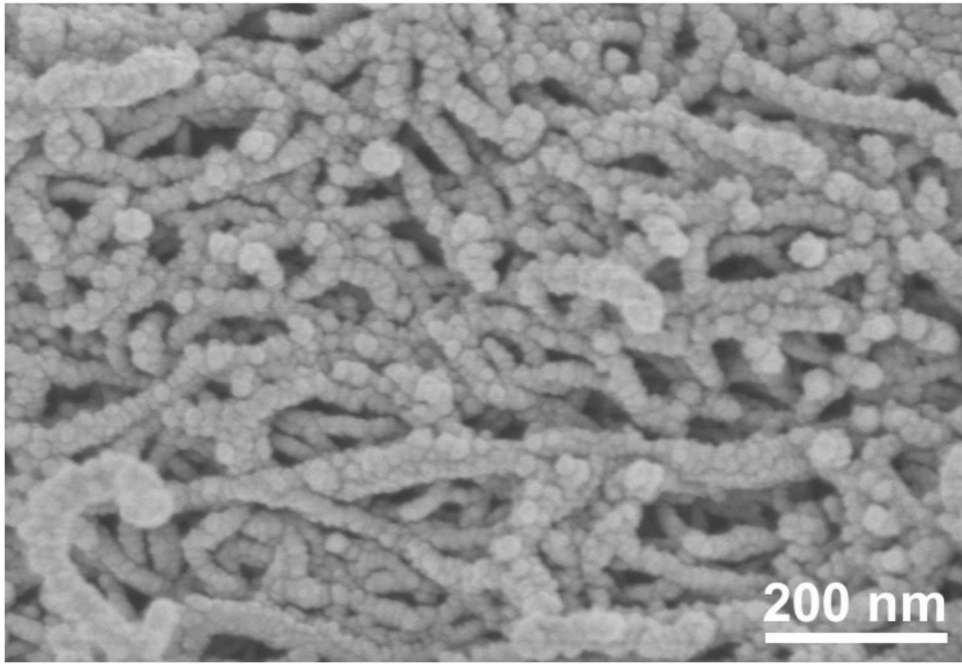


图1