

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶



[12] 发明专利申请公开说明书

C08J 5/18

C08L 1/00

[21] 申请号 95118161.0

[43]公开日 1997年5月14日

[11] 公开号 CN 1149594A

[22]申请日 95.11.7

[71]申请人 武汉大学

地址 430072湖北省武汉市珞珈山

[72]发明人 张俐娜 杨光 刘海清

严山红 龚平

[74]专利代理机构 武汉大学专利事务所

代理人 余鼎章

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 利用甘蔗渣和麦秆浆制备再生纤维素防水膜

[57]摘要

本发明公开了一类利用甘蔗渣浆和麦秆浆两种原料制备再生纤维素防水膜的方法。按铜氨法制备再生纤维素膜经增塑、干燥后用可降解性的低分子量聚氨酯和不饱和聚酯混合涂料在膜两面涂布，固化交联得到防水膜。该膜耐水性优良，在水中浸泡1小时后其强度仍保持85%以上，膜浸泡24小时再晾干后其收缩率在4%以内，水汽渗透量在0.01(g/cm²·day)以下。该膜可取代非降解性塑料膜用于生物可降解性要求很高的场合，如地膜、植种膜、育苗袋等。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1. 一种利用甘蔗渣和麦杆浆制备再生纤维素防水膜的方法,其特征在于:本发明首次用甘蔗渣浆和麦杆浆按铜氨法制再生纤维素膜,膜经增塑、干燥后用聚氨酯予聚物和丙烯酸酯-苯乙烯多元共聚物混合涂料对再生纤维素膜作防水处理后,获得耐水性优良的防水膜;

2. 按权利要求 1 所述的用甘蔗渣浆和麦杆浆为原料按铜氨法制备再生纤维素防水膜,其特征在于:本发明所用的两种原料的 α -纤维素含量分别为 83%和 72%,粘均分子量为 12.6×10^4 和 11.1×10^4 ;

3. 按权利要求 1 所述的用甘蔗渣浆和麦杆浆为原料按铜氨法制备再生纤维素防水膜,其特征在于:聚氨酯予聚物和丙烯酸酯-苯乙烯共聚物混合涂料对再生纤维素膜进行防水处理的配方由三羟甲基丙烷与甲苯二异氰酸酯合成的聚氨酯予聚物与丙烯酸酯-苯乙烯共聚物的重量比为 7:3~8:2;由蓖麻油与甲苯二异氰酸酯合成的聚氨酯予聚物与丙烯酸酯-苯乙烯共聚物的重量比为 9:1~10:1,添加 20%左右聚醚二醇,制得与纤维素结合力很强的防水膜;

4. 按权利要求 1 所述的用甘蔗渣浆和麦杆浆按铜氨法制备再生纤维素防水膜,其特征在于:再生纤维素膜防水处理是采用加入 N,N-二甲基乙醇胺后,聚氨酯予聚物和丙烯酸酯-苯乙烯共聚物的混合涂料在纤维素膜表面可迅速固化,其固化时间为 2~5min(在 80℃下)。

说明书

利用甘蔗渣和麦杆浆制备再生纤维素防水膜

本发明公开了一类利用甘蔗渣和麦杆浆制备再生纤维素防水膜的方法,它属于高分子化学技术领域,也属于涂料化学技术领域,其国际专利分类号分别为 C08 和 C09。

世界上合成高分子各种产品的年产量已超过一亿吨。这些以石油产品为原料的高分子材料不仅因难以自然降解而污染环境,而且面临日益枯竭的石油资源,其原料受到严重威胁。针对以上问题的对策之一是大力研究和开发天然高分子材料。纤维素是最丰富的天然高分子,但是为保护森林资源,木材纤维素开发受到一定限制。为此,开发利用农业废弃物甘蔗渣和麦杆生产的纤维素浆制备生物可降解性再生纤维素膜,这样不仅原料丰富、价廉,利于节约有限的石油资源,而且可保护环境。

近年,有关可降解性纤维素膜的研究开发的新进展主要有纤维素/壳聚糖复合膜(JP 平 2—127486;《Ind. Eng. Chem. Res.》1991,30,788);纤维素/聚氨酯共混膜(Eur. Pat. EP447041);聚乳酸涂布防水纸(JP 平 4—334448);纤维素-二异氰酸酯接枝共聚物(《J. Macromol. Chem.》1981,A16,473)等。先前,我们申请的发明专利已公开了用铜氨法制备再生纤维素膜以及用稀释桐油处理制得抗水性膜的方法(CN1061608. A;88103036. 8)。

本发明的目的是:利用甘蔗渣浆和麦杆浆两种原料制备再生纤维素膜,并且采用可降解性的低分子量聚氨酯和不饱和聚酯混合涂料在膜两面涂布使之固化交联以进一步提高膜的防水性、尺寸稳定性和强度。

为实现本发明目的所采取的技术措施是:所用甘蔗渣和麦杆两种浆料的 α -纤维素含量分别为 83%和 72%,粘均分子量 M_n 为 12.6×10^4 和 11.1×10^4 。按上述公开的铜氨法制备出无色透明的再生纤维素膜,经增塑、晾干后再作防水处理。用甲苯二异氰酸酯与蓖麻油或三羟甲基丙烷合成予聚物,再将它与丙烯酸酯-苯乙烯共聚物按适当重量比混合并用乙酸乙酯稀释 5~15 倍,然后加入 0.1% N,N-二甲基乙醇胺。将该混合涂料均匀涂在再生纤维素膜两面,在 80℃ 下烘 2~5 分钟即可固化交联得到防水膜。聚氨酯防水层重量占纤

纤维素膜的 10~15%。

本发明的关键技术是聚氨酯予聚物的粘度控制,予聚物和不饱和聚酯(丙烯酸酯-苯乙烯共聚物)的组成配比以及固化温度和时间的控制。以上因素对聚氨酯防水层的致密度以及它与纤维素膜表面产生氢键和化学键接合有十分重要的影响。

本发明与已知技术相比较有实质性不同,而且有显著进步。本发明首次利用甘蔗渣浆为原料用铜氨法制再生纤维素膜。用聚氨酯予聚物和丙烯酸酯-苯乙烯多元共聚物混合对再生纤维素膜作防水处理使膜的防水性和尺寸稳定性比稀释桐油处理的膜有明显提高。本发明的膜水汽渗透量(P)和浸水后尺寸收缩率(St)均比桐油处理的膜减少一半以上,且在水中浸泡后膜强度比它提高 20%左右。由于较低分子量的聚氨酯和不饱和聚酯具有可生物降解性(《高分子》[日],1990,39,280),而且它们仅占可完全生物降解的再生纤维素膜的 10~15%,因此本发明的膜仍可保留良好的生物可降解性。该类膜埋在土壤中可被微生物分解掉,对土地、海洋和大气无污染。由此认为它们可取代非降解性塑料膜用于那些生物可降解性十分重要的场合,例如地膜、植种膜、育苗袋等。此外,本发明所用稀释剂为乙酸乙酯,它无毒无害并可通过蒸发、冷凝而回收循环使用。

附表说明:

表 1 是防水膜和未经防水处理膜的抗张强度(σ_b)、水汽渗透量(P)和收缩率(St)的比较。

实施例 1:

按铜氨法制备再生纤维素膜,经 5%甘油增塑 10min 后贴在玻璃板上晾干待用。聚氨酯予聚物的制备方法如下:将 100g 经纯化和干燥过的蓖麻油和 59g 甲苯二异氰酸酯置于烧瓶中,在室温下搅拌 1h 即得到予聚物,密封保存。不饱和聚酯的制备方法是:将 55g 乙酸乙酯置于烧瓶中加热至沸腾,搅拌下加入 BPO,并缓慢滴加丙烯酸酯-苯乙烯混合单体(甲基丙烯酸甲酯:丙烯酸丁酯:丙烯酸:苯乙烯=1:3:0.3:1)共 54g。在 3h 内滴加完后再迴流 3h,冷却后加入乙酸乙酯使涂料固含量为 30%~40%。将 1g 予聚物、1g 35%的丙烯酸酯-苯乙烯共聚物和 1g 市售 S01—17 液置于烧杯中搅拌均匀后,用 12g 乙酸乙酯稀释,然后加入 0.1% N,N—二甲基乙醇胺。立即将该混合涂料均匀涂在再生纤维素膜两面,在 80℃下烘 5 分钟左右即可固化交联制得无色透明的

防水膜。该膜与未作防水处理的膜、稀桐油处理的膜的抗张强度 σ_b (干态和湿态下), 水汽渗透量 P 以及膜浸泡 24 小时再晾干后的收缩率 St 均列于表 1。

实施例 2:

再生纤维素膜和丙烯酸酯-苯乙烯共聚物的制备方法同于实施例 1。聚氨酯予聚物的制备方法如下: 将 30g 经脱水后的三羟甲基丙烷和 150g 环己酮置于 500ml 三口烧瓶中, 在室温下搅拌使之完全溶解, 再将 116g 甲苯二异氰酸酯缓慢滴加到该溶液中并控制其温度在 40℃ 以下保持 1h。然后加热到 60℃ 反应 2h, 85~90℃ 反应 5 小时即制得予聚物。将 5g 予聚物, 1g 35% 丙烯酸酯-苯乙烯共聚物溶液和 1.5g 聚醚二醇置于烧杯中搅拌均匀后用 40g 乙酸乙酯稀释, 然后加入 0.1% N,N-二甲基乙醇胺。将该混合涂料立即均匀涂在再生纤维素膜两面, 在 80℃ 下烘 2~3min 即固化交联制得无色透明的防水膜。该膜和未处理膜的各项性能指标均列于表 1。结果示出本发明膜耐水性优良, 在水中浸泡后其抗张强度仍保持 85% 以上, 收缩率减少到 4% 以下, 水汽渗透量在 0.01(g/cm²·day) 以内。

表 1 防水膜和未经防水处理膜、稀桐油处理膜的抗张强度 (σ_b)、水汽渗透量(P)和收缩率(St)

试 膜	原料及处理方法	σ_b (kg/cm ²)		P (g/cm ² ·day)	St (%)
		干	湿		
防水处理膜	1 麦秆浆, 本发明	349	305	0.008	3.7
	2 甘蔗渣浆, 本发明	400	387	0.010	3.5
	3 棉短绒浆, 稀桐油	312	200	0.020	8.0
未处理膜	1 麦秆浆	334	121	0.029	11
	2 甘蔗渣浆	361	132	0.028	10

发明专利证书

发明名称: 利用甘蔗渣和麦秆制备高活性纤维蛋白水凝胶

发明人: 曾朝晖; 杨光; 刘海洋; 严山红; 周平

专利号: ZL 92 1 18161.0 国际专利分类号: C08J 5/18

专利申请日: 1992 年 11 月 7 日

专利权人: 武汉大学

该发明已由本局依照中华人民共和国专利法进行
审查, 决定授予专利权。

第 1 页(共 1 页)

证书号 第 81254 号



该发明已由本局依照专利法进行审查, 决定于 2000 年 11 月
11 日授予专利权。决定本证书并在专利登记簿上予以登记。专利
权自公告之日起生效。

本专利的专利期限为二十年, 自申请日起算。专利权人应当
依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。缴纳本专利的年费的期限是
每年 11 月 7 日前一个月。未按规定缴纳年费的, 专利权自
应当缴纳年费期限之日起终止。

专利证书记载的登记事项的法律状态, 专利权的转让、继承、
质押、无效、终止和专利权人的姓名或名称、国籍、居住或者营业
所记载在专利登记簿上。

专利号 92118161.0

局长 姜颖

