



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105542115 B

(45)授权公告日 2018.01.16

(21)申请号 201610044976.8

CO8G 18/12(2006.01)

(22)申请日 2016.01.22

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105542115 A

CN 104231279 A, 2014.12.24,

CN 104961227 A, 2015.10.07,

CN 105153434 A, 2015.12.16,

(43)申请公布日 2016.05.04

WO 2007095710 A1, 2007.08.30,

(73)专利权人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路
301号

许灿等.“从煤中提取腐殖酸的工艺研究”.
《沈阳化工大学学报》.2011,第25卷(第1期),第
35-38,52页.

(72)发明人 邱凤仙 赵振宇 戴玉婷 张涛

潘建明 杨冬亚

李威等.“近十年腐殖酸应用研究综述”.《腐
殖酸》.2006,(第03期),第3-8,30页.

牛育华等.“腐殖酸的研究进展”.《安徽农业
科学》.2008,第36卷(第11期),第4638-4639,
4651页.

(51)Int.Cl.

CO8G 18/75(2006.01)

CO8G 18/66(2006.01)

CO8G 18/64(2006.01)

CO8G 18/48(2006.01)

CO8G 18/34(2006.01)

审查员 廖杨

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

一种煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的
制备方法

(57)摘要

本发明属于高分子合成技术领域,涉及水性
聚氨酯乳液改性,尤其涉及煤基腐殖酸改性水性
聚氨酯复合材料的制备方法。一种煤基腐殖酸改
性水性聚氨酯的制备方法,利用改进碱溶酸析法
从煤中制得腐殖酸,然后将其溶解在N,N'-二甲
基甲酰胺中进行改性水性聚氨酯。本发明所公开
的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备
方法,利用改进碱溶酸析法制得腐殖酸改性聚氨
酯,制得的复合材料的乳液均一、稳定,固化膜具
有良好的力学性能,可在印刷、包装、家具、广告、
建材、船舶水线以上建筑物、船舱、钢结构金属支
架、仪器仪表、医疗设备、电机设备、小型金属零
件、仪表盘、地板、木材、纸张涂装、皮革、塑料、通
讯、航天、航空等众多领域应用。

1. 一种煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法, 利用改进碱溶酸析法从煤中制得腐殖酸, 然后将其溶解在N,N'-二甲基甲酰胺中进行改性水性聚氨酯, 其特征在于, 制备步骤如下:

A、在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计及加料装置的容器中, 加入异佛尔酮二异氰酸酯和用N,N'-二甲基甲酰胺溶解的腐殖酸溶液, 70~90℃反应1~4h;

B、接着加入聚醚多元醇NJ-220和二羟甲基丙酸, 滴加催化剂二丁基二月桂酸锡(T-12), 65~95℃反应1~4h;

C、将体系温度降至40℃, 加三乙胺中和0.5h, 得到预聚体;

D、向预聚体中加入以去离子水做为溶剂的乙二胺水溶液进行扩链及分散, 制得煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料;

其中, 所述的改进碱溶酸析法由煤中制得腐殖酸, 制备过程包括:

首先在反应容器中加入煤粉, 以固液比1g:5mL的比例加入1.5mol/L的HNO₃, 恒温水浴加热, 保持温度60℃, 磁力搅拌60min进行氧化预处理, 过滤得到预氧化的固体粉末; 然后按照固液比1g:10mL的比例向固体粉末加入1.5%的NaOH溶液, 60℃抽提60min, 过滤得到腐植酸钠溶液; 再向腐植酸钠溶液中加入盐酸调节pH值至1~2, 静置24h, 移去上层清液后将混合物离心, 用稀盐酸进行洗涤, 再用少量去离子水洗涤, 真空60℃干燥后研磨后即得。

2. 根据权利要求1所述的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法, 其特征在于, 制备步骤中各反应物质的质量分别为:

所述腐殖酸的用量为异佛尔酮二异氰酸酯、聚醚多元醇NJ-220和二羟甲基丙酸总质量的0.005~0.30%;

N,N'-二甲基甲酰胺的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的98.23~109.02%;

聚醚多元醇NJ-220的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的168.02~195.55%;

二羟甲基丙酸的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的16.13~19.74%;

T-12的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的0.44~0.62%;

三乙胺的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的12.47~14.33%;

乙二胺的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的12.94~14.34%;

去离子水的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的799.00~947.96%。

3. 根据权利要求1所述的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤A中, 80℃反应2h。

4. 根据权利要求1所述的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法, 其特征在于: 所述步骤B中, 80℃反应2h。

5. 根据权利要求2所述的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法, 其特征在于: 所述腐殖酸的用量为异佛尔酮二异氰酸酯、聚醚多元醇NJ-220和二羟甲基丙酸总质量的0.06%。

6. 根据权利要求2所述的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法, 其特征在于: N,N'-二甲基甲酰胺的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的103.33%。

7. 根据权利要求2所述的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法, 其特征在

于:聚醚多元醇NJ-220的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的180.83%。

8. 根据权利要求2所述的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法,其特征在于:二羟甲基丙酸的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的17.91%。

9. 根据权利要求2所述的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法,其特征在于:T-12的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的0.54%。

10. 根据权利要求2所述的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法,其特征在于:三乙胺的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的13.65%。

11. 根据权利要求2所述的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法,其特征在于:乙二胺的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的13.58%。

12. 根据权利要求2所述的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法,其特征在于:去离子水的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的874.45%。

一种煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子合成技术领域,涉及水性聚氨酯乳液改性,尤其涉及一种煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 聚氨酯(PU)是由多异氰酸酯、大分子聚酯多元醇或聚醚多元醇及小分子多元醇和多元胺类扩链剂加成聚合而成的聚合物。聚氨酯具有硬度大、耐磨损、柔韧性好、附着性能及保光保色性能优良等优点,且易于设计和加工,因而被广泛应用于涂料、胶黏剂、泡沫塑料、油墨及橡胶等领域。但聚氨酯存在耐冲击性能不佳、遇潮易起泡、耐酸碱性能差,耐热、耐水、抗静电等性能差,使其在某些领域的应用受到限制。

[0003] 腐植酸类物质是由动物、植物残体在微生物以及地球化学作用下分解和合成的一类天然有机高分子聚合物。地球上的腐植酸类物质的储量巨大,作为一种自然资源,广泛存在于土壤、湖泊、河流、海洋中。腐植酸类物质分子结构不同于其他天然高分子,不具有某种完整确定的化学结构和构象构型,是一类由分子量大小不同、结构组成不一致的高分子羟基芳香羧酸族类物质组成的复杂混合物,因而它具有多样性、复杂性、不均一的性质,导致腐植酸类物质的分析非常困难。腐植酸类物质含有酚羟基、醇羟基、羟基醌、烯醇基、磺酸基、胺基、醌基、半醌基、甲氧基和羧基等多种官能团,以及少量的氨基酸、维生素、酶类和多种微量元素,其主要组成元素是C、H、O、N和S。由于分子中具有多种活性官能团,使其具有酸性、亲水性、界面活性、阳离子交换能力、络合作用及吸附分散能力,因而腐植酸类物质在环保、石油开采、农林园艺、医药、分析化学、电池工业等领域等都具有广泛的应用。目前主要的研究成果为:

[0004] (1) 紫外光聚合法制备棉秆纤维素接枝丙烯酸-腐殖酸高吸水树脂及其性能,功能高分子学报,2014,27(2):224-230。报道了以丙烯酸(AA)、改性棉秆纤维素(MCSC)和腐殖酸(HA)为原料,2,2-二甲氧基-苯基甲酮为谱和扫描电镜对产物进行了表征引发剂,采用紫外光聚合法制备了降解性复合高吸水树脂(MCSC-g-PAA/HA)。研究了AA浓度、MCSC和HA的含量、反应时间和光引发剂的添加量等因素对该树脂溶胀性能的影响。结果表明,在优化条件下,所得树脂在蒸馏水和食盐水($\omega_{\text{NaCl}}=0.9\%$)的吸液率分别达到870g/g与94g/g。但是对改性复合材料的性能如粘度、表面张力以及树脂的硬度、抗拉伸强度等都未做研究。

[0005] (2) 新型腐殖酸吸附树脂合成及其对Fe(III)吸附效应的研究,腐殖酸,2013,1:5-8。报道了以天然腐殖酸为原料,丙烯酸和二乙醇胺为接枝共聚单体合成了具有吸附性能的新型腐殖酸-丙烯酸二乙醇胺树脂(PHAE),探讨了吸附温度、时间、pH值、 Fe^{3+} 初始浓度、树脂投加量对水中微量 Fe^{3+} 吸附效应的影响。结果表明水溶液中 Fe^{3+} 浓度为50mg/L、pH为5、温度为30℃时,按2g/L投加PHHA树脂,吸附平衡时吸附量可达5.26mg/g, Fe^{3+} 的去除率达89.65%。

[0006] (3) 葡萄糖改性水性聚氨酯的合成及性能研究,安徽大学,2014年硕士学位论文。报道采用自然界广泛存在的葡萄糖(Glc)为交联改性剂,对水性聚氨酯进行交联改性,制备

出一系列的葡萄糖改性聚氨酯材料,研究了葡萄糖的加入对耐水性、抗拉伸强度、硬度等性能的影响。结果表明,随着葡萄糖含量的增加,胶膜耐水性得到提高,耐热性能得到提高,胶膜的硬度和力学性能也显著提高。

发明内容

[0007] 针对上述现有技术中存在的不足,本发明公开了一种煤基腐殖酸改性水性聚氨酯的制备方法。

[0008] 一种煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法,利用改进碱溶酸析法从煤中制得腐殖酸,然后将其溶解在N,N'-二甲基甲酰胺中进行改性水性聚氨酯,制备步骤如下:

[0009] A、在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计及加料装置的容器中,加入异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和用N,N'-二甲基甲酰胺溶解的腐殖酸溶液,70~90℃反应1~4h,优选80℃反应2h;

[0010] B、接着加入聚醚多元醇NJ-220和二羟甲基丙酸(DMPA),滴加催化剂二丁基二月桂酸锡(T-12),65~95℃反应1~4h,优选80℃反应2h;

[0011] C、将体系温度降至40℃,加三乙胺中和0.5h,得到预聚体;

[0012] D、向预聚体中加入以去离子水做为溶剂的乙二胺水溶液进行扩链及分散,制得煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料;

[0013] 其中,本发明所述的改进碱溶酸析法由煤中制得腐殖酸,制备过程包括:

[0014] 首先在反应容器中加入煤粉,以固液比1g:5mL的比例加入1.5mol/L的HNO₃,恒温水浴加热,保持温度60℃,磁力搅拌60min进行氧化预处理,过滤得到预氧化的固体粉末;然后按照固液比1g:10mL的比例向固体粉末加入1.5%的NaOH溶液,60℃抽提60min,过滤得到腐植酸钠溶液;再向腐植酸钠溶液中加入盐酸调节pH值至1~2,静置24h,移去上层清液后将混合物离心,用稀盐酸进行洗涤,再用少量去离子水洗涤,真空60℃干燥后研磨后即得。

[0015] 本发明所公开的制备步骤中各反应物质的质量分别为:

[0016] 所述腐殖酸的用量为异佛尔酮二异氰酸酯、聚醚多元醇NJ-210和二羟甲基丙酸总质量的0.005~0.30%,优选0.06%;

[0017] N,N'-二甲基甲酰胺的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的98.23~109.02%,优选103.33%;

[0018] 聚醚多元醇NJ-220的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的168.02~195.55%,优选180.83%;

[0019] 二羟甲基丙酸的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的16.13~19.74%,优选17.91%;

[0020] T-12的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的0.44~0.62%,优选0.54%;

[0021] 三乙胺的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的12.47~14.33%,优选13.65%;

[0022] 乙二胺的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的12.94~14.34%,优选13.58%;

[0023] 去离子水的用量为腐殖酸和异佛尔酮二异氰酸酯总质量的799.00~947.96%，优选874.45%。

[0024] 本发明的较优实施例中，进一步可将所制得的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料乳液倒至聚四氟乙烯成膜盘上，30℃真空干燥24h后升温至60℃干燥24h得到煤基腐殖酸改性水性聚氨酯固化膜。

[0025] 本发明对所制得的水性腐殖酸/聚氨酯-乳液的粘度、粒径、表面张力和固化膜的力学性能等做了测定。

[0026] 本发明所用的氢氧化钠、浓硝酸、盐酸、二丁基二月桂酸锡(T-12)、N,N-二甲基甲酰胺、乙二胺(EDA)和三乙胺(TEA)，国药集团化学试剂有限公司；聚醚多元醇NJ-220，句容市宁武化工有限公司；二羟甲基丙酸(DMPA)，上海溶溶化工有限公司；异佛二酮二异氰酸酯(IPDI)，瑞士PERSTOP公司。

[0027] 有益效果

[0028] 本发明所公开的煤基腐殖酸改性水性聚氨酯复合材料的制备方法，利用改进碱溶酸析法制得腐殖酸改性聚氨酯，制得的复合材料的乳液均一、稳定，固化膜具有良好的力学性能，可在印刷、包装、家具、广告、建材、船舶水线以上建筑物、船壳、船舱、钢结构金属支架、桥梁、高架铁塔、井架、仪器仪表、医疗设备、电机设备、小型金属零件、仪表盘、地板、木材、纸张涂装、皮革、塑料、家电、电子、通讯、航天、航空等众多领域应用。

具体实施方式

[0029] 下面结合实例对本发明进行详细说明，以使本领域技术人员更好地理解本发明，但本发明并不局限于以下实例。

[0030] 改进碱溶酸析法制得腐殖酸的制备步骤包括：

[0031] 在烧杯中加入10g煤粉，根据固液比1:5加入50mL的1.5mol/L的HNO₃，恒温水浴加热，保持温度在60℃，磁力搅拌60min进行氧化预处理，过滤得到预氧化的固体粉末；

[0032] 向粉末中加入100mL的1.5%的NaOH抽提液，60℃抽提60min，过滤得到腐植酸钠溶液；

[0033] 向腐植酸钠溶液中加入盐酸调节pH值至1~2，静置24h，移去上层清液后对混合物进行离心，用稀盐酸进行洗涤，再用少量去离子水洗涤，真空60℃干燥后研磨，得到腐殖酸粉末。

[0034] 实施例1

[0035] 在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计及加料装置的500mL四口瓶中，加入3.868g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和用3.8g N,N'-二甲基甲酰胺溶液超声分散的含0.0006g腐殖酸溶液，90℃反应1h，接着加入6.5g聚醚多元醇NJ-220和0.7335g二羟甲基丙酸(DMPA)，滴加0.020g催化剂T-12，65℃反应3h；降温至40℃加入三乙胺0.545g中和0.5h，然后滴加以去离子水做为溶剂的乙二胺水溶液进行扩链、分散，其中乙二胺0.505g，去离子水30.91g，高速搅拌30min，制得水性腐殖酸/聚氨酯乳液(HA-WPU-1)。

[0036] 实施例2

[0037] 在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计及加料装置的500mL四口瓶中，加入5.775g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和用6.3g N,N'-二甲基甲酰胺溶液超声分散的含0.0037g腐殖酸

溶液,70℃反应3h,接着加入11.3g聚醚多元醇NJ-220和1.141g二羟甲基丙酸(DMPA),滴加0.032g催化剂T-12,95℃反应1h;降温至40℃加入三乙胺0.828g中和0.5h,然后滴加以去离子水做为溶剂的乙二胺水溶液进行扩链、分散,其中乙二胺0.748g,去离子水54.78g,高速搅拌30min,制得水性腐殖酸/聚氨酯乳液(HA-WPU-2)。

[0038] 实施例3

[0039] 在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计及加料装置的500mL四口瓶中,加入4.637g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和用4.8g N,N'-二甲基甲酰胺溶液超声分散的含0.0083g腐殖酸溶液,80℃反应2h,接着加入8.4g聚醚多元醇NJ-220和0.832g二羟甲基丙酸(DMPA),滴加0.025g催化剂T-12,80℃反应2h;降温至40℃加入三乙胺0.634g中和0.5h,然后滴加以去离子水做为溶剂的乙二胺水溶液进行扩链、分散,其中乙二胺0.631g,去离子水40.62g,高速搅拌30min,制得水性腐殖酸/聚氨酯乳液(HA-WPU-3)。

[0040] 实施例4

[0041] 在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计及加料装置的500mL四口瓶中,加入9.284g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和用9.9g N,N'-二甲基甲酰胺溶液超声分散的含0.0271g腐殖酸溶液,80℃反应3h,接着加入16.3g聚醚多元醇NJ-220和1.564g二羟甲基丙酸(DMPA),滴加0.058g催化剂T-12,70℃反应2h;降温至40℃加入三乙胺1.161g中和0.5h,然后滴加以去离子水做为溶剂的乙二胺水溶液进行扩链、分散,其中乙二胺1.294g,去离子水83.35g,高速搅拌30min,制得水性腐殖酸/聚氨酯乳液(HA-WPU-4)。

[0042] 实施例5

[0043] 在装有搅拌器、回流冷凝管、温度计及加料装置的500mL四口瓶中,加入7.721g异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)和用7.9g N,N'-二甲基甲酰胺溶液超声分散的含0.0699g腐殖酸溶液,70℃反应4h,接着加入14.3g聚醚多元醇NJ-220和1.257g二羟甲基丙酸(DMPA),滴加0.034g催化剂T-12,85℃反应4h;降温至40℃加入三乙胺1.016g中和0.5h,然后滴加以去离子水做为溶剂的乙二胺水溶液进行扩链、分散,其中乙二胺1.117g,去离子水66.73g,高速搅拌30min,制得水性腐殖酸/聚氨酯乳液(HA-WPU-5)。

[0044] 测定制得水性氧化石墨烯/聚(氨酯-丙烯酸酯)乳液的粘度、粒径、表面张力和固化膜的力学性能,结果如下表1所示。

[0045] 表1

[0046]

样品	HA-WPU-1	HA-WPU-2	HA-WPU-3	HA-WPU-4	HA-WPU-5
粘度(Pa·s)	0.010	0.009	0.007	0.010	0.012
邵氏硬度	88	91	96	94	90
抗拉强度(MPa)	10.17	11.33	15.24	12.12	9.24

[0047] 结果表明,本发明所制备的水性腐殖酸/聚氨酯乳液均一、稳定,固化膜具有较好的力学性能,可在印刷、包装、家具、广告、建材、船舶水线以上建筑物、船壳、船舱、钢结构金属支架、桥梁、高架铁塔、井架、仪器仪表、医疗设备、电机设备、小型金属零件、仪表盘、地板、木材、纸张涂装、皮革、塑料、家电、电子、通讯、航天、航空等众多领域应用。

[0048] 以上所述仅为本发明的实施例,并非因此限制本发明的专利范围,凡是利用本发明说明书所作的等效结构或等效流程变换,或直接或间接运用在其他相关的技术领域,均

同理包括在本发明的专利保护范围内。