



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106749860 A

(43)申请公布日 2017.05.31

(21)申请号 201710058631.2

(22)申请日 2017.01.23

(71)申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央大学园区

(72)发明人 周建华 李艳南 马建中 石海娟

(74)专利代理机构 西安弘理专利事务所 61214

代理人 杨璐

(51)Int.Cl.

C08F 220/14(2006.01)

C08F 220/22(2006.01)

C08F 2/24(2006.01)

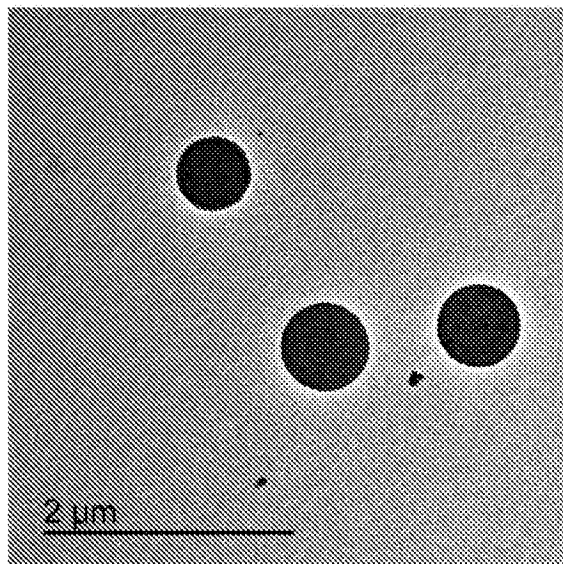
权利要求书2页 说明书5页 附图1页

### (54)发明名称

纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法

### (57)摘要

本发明公开的纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法:取两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素研磨成粉末;将得到的粉末均匀分散于去离子水中形成改性纳米纤维素分散液;将改性纳米纤维素分散液与混合单体混合形成混合物,将混合物混合乳化得到Pickering乳状液;将得到的Pickering乳状液添加到三口烧瓶中,将该三口烧瓶置于热水浴中并在搅拌和氩气保护下向三口烧瓶内加入引发剂水溶液,待三口烧瓶内的反应结束后冷却反应物,经过滤后得到纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液。本发明的制备方法,纳米纤维素的引入弥补了含氟聚丙烯酸酯乳液的不足,还避免了表面活性剂对乳胶膜性能的不利影响。



1. 纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法,其特征在于,具体按照以下步骤实施:

步骤1、取两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素并将其研磨成粉末,得到两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素粉末;

步骤2、将经步骤1得到的两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素粉末均匀分散于去离子水中,形成改性纳米纤维素分散液;

步骤3、将经步骤2得到的改性纳米纤维素分散液与混合单体混合,形成混合物;将形成的混合物置于超声波细胞粉碎机中混合乳化,得到Pickering乳状液;

步骤4、将经步骤3得到的Pickering乳状液添加到装有机械搅拌、回流冷凝管、导气管的三口烧瓶中;将该三口烧瓶置于热水浴中,并在机械搅拌和氩气保护条件下向三口烧瓶内加入引发剂水溶液,待三口烧瓶内的反应结束后冷却反应物,最后经过滤后得到纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液。

2. 根据权利要求1所述的纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法,其特征在于,在所述步骤1中:

两亲性嵌段共聚物中的亲水性嵌段为聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚N,N-二甲氨基乙酯;疏水性嵌段为聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸六氟丁酯或聚甲基丙烯酸六氟丁酯。

3. 根据权利要求1所述的纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法,其特征在于,所述步骤2具体按照以下步骤实施:

步骤2.1、按质量比为1:25~1000分别称取经步骤1得到的两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素粉末和去离子水;

步骤2.2、将步骤2.1中称取的两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素粉末和去离子水混合,形成混合液;

步骤2.3、将经步骤2.2得到的混合液置于功率为20%~50%的超声波细胞粉碎机中分散,得到颜色呈淡黄色的改性纳米纤维素分散液。

4. 根据权利要求1所述的纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法,其特征在于,所述步骤3具体按照以下步骤实施:

步骤3.1、按照质量比为2~60:1~3将经步骤2得到的改性纳米纤维素分散液与混合单体混合,形成混合物;

混合单体包括含氟单体和疏水性的丙烯酸酯类单体;

步骤3.2、将经步骤3.1得到的混合物置于功率为20%~50%的超声细胞粉碎机中混合乳化,得到稳定的Pickering乳状液。

5. 根据权利要求1所述的纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法,其特征在于,所述步骤4具体按照以下步骤实施:

步骤4.1、于室温条件下,将经步骤3得到的Pickering乳状液添加到装有机械搅拌、回流冷凝管、导气管的三口烧瓶中;

步骤4.2、将步骤4.1中的三口烧瓶置于水浴锅中,在机械搅拌速度为100r/min~250r/min条件下,通过导气管向三口烧瓶内通入氩气10min~30min,将水浴锅升温至70℃~85℃后于30min~90min内滴加完引发剂水溶液,待滴加完毕后,保温反应1h~4h,反应结束;

步骤4.3、经步骤4.2后,将三口烧瓶内的反应物冷却至室温;再用过滤装置,过滤掉其中的大块物质,得到的滤液为纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液。

6.根据权利要求5所述的纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法,其特征在于,所述过滤装置采用的是普通的纱布。

## 纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于复合乳液制备方法技术领域,具体涉及一种纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法。

### 背景技术

[0002] 含氟聚丙烯酸酯乳液在保持聚丙烯酸酯聚合物良好的成膜性、柔韧性和粘结性的基础上,同时具备含氟聚合物的化学惰性强、拒水拒油性和防污性等优点,被广泛地应用于纺织、皮革、造纸、涂料、建筑等领域。然而,在传统乳液聚合过程中,小分子乳化剂的使用会影响乳液的稳定性,降低乳胶膜的黏着力、拒水拒油性和防污性等性能。

[0003] Pickering乳液是指采用固体颗粒取代传统的表面活性剂稳定乳液体系的新型乳液。采用可聚合单体取代不可聚合的油相组成,进行纳米颗粒稳定的聚合反应,即为Pickering乳液聚合。与传统乳液聚合相比,Pickering乳液聚合不仅减少甚至避免了乳化剂的使用,降低了污染,还可以将聚合物和纳米粒子两种材料的优良性能结合起来。因此利用Pickering乳液聚合制备高分子复合材料已经成为研究的热点。目前,常用来作为Pickering乳化剂的主要是无机纳米颗粒,如:纳米二氧化硅、纳米二氧化钛等。以天然有机纳米粒子作为Pickering乳化剂进行Pickering乳液聚合的研究还鲜见报道。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法,将两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素作为Pickering乳化剂,加入含氟单体与丙烯酸酯类单体进行Pickering乳液聚合,纳米纤维素的引入弥补了含氟聚丙烯酸酯乳液的不足,还避免了表面活性剂对乳胶膜性能及环境的不利影响。

[0005] 本发明所采用的技术方案是,纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法,具体按照以下步骤实施:

[0006] 步骤1、取两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素并将其研磨成粉末,得到两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素粉末;

[0007] 步骤2、将经步骤1得到的两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素粉末均匀分散于去离子水中,形成改性纳米纤维素分散液;

[0008] 步骤3、将经步骤2得到的改性纳米纤维素分散液与混合单体混合,形成混合物;将形成的混合物置于超声波细胞粉碎机中混合乳化,得到Pickering乳状液;

[0009] 步骤4、将经步骤3得到的Pickering乳状液添加到装有机械搅拌、回流冷凝管、导气管的三口烧瓶中;将该三口烧瓶置于热水浴中,并在机械搅拌和氩气保护条件下向三口烧瓶内加入引发剂水溶液,待三口烧瓶内的反应结束后冷却反应物,最后经过滤后得到纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液。

[0010] 本发明的特点还在于:

[0011] 在步骤1中:

[0012] 两亲性嵌段共聚物中的亲水性嵌段为聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚N,N-二甲氨基乙酯;疏水性嵌段为聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸六氟丁酯或聚甲基丙烯酸六氟丁酯。

[0013] 步骤2具体按照以下步骤实施:

[0014] 步骤2.1、按质量比为1:25~1000分别称取经步骤1得到的两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素粉末和去离子水;

[0015] 步骤2.2、将步骤2.1中称取的两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素粉末和去离子水混合,形成混合液;

[0016] 步骤2.3、将经步骤2.2得到的混合液置于功率为20%~50%的超声波细胞粉碎机中分散,得到颜色呈淡黄色的改性纳米纤维素分散液。

[0017] 步骤3具体按照以下步骤实施:

[0018] 步骤3.1、按照质量比为2~60:1~3将经步骤2得到的改性纳米纤维素分散液与混合单体混合,形成混合物;

[0019] 混合单体包括含氟单体和疏水性的丙烯酸酯类单体;

[0020] 步骤3.2、将经步骤3.1得到的混合物置于功率为20%~50%的超声细胞粉碎机中混合乳化,得到稳定的Pickering乳状液。

[0021] 步骤4具体按照以下步骤实施:

[0022] 步骤4.1、于室温条件下,将经步骤3得到的Pickering乳状液添加到装有机械搅拌、回流冷凝管、导气管的三口烧瓶中;

[0023] 步骤4.2、将步骤4.1中的三口烧瓶置于水浴锅中,在机械搅拌速度为100r/min~250r/min条件下,通过导气管向三口烧瓶内通入氩气10min~30min,将水浴锅升温至70℃~85℃后于30min~90min内滴加完引发剂水溶液,待滴加完毕后,保温反应1h~4h,反应结束;

[0024] 步骤4.3、经步骤4.2后,将三口烧瓶内的反应物冷却至室温;再用过滤装置,过滤掉其中的大块物质,得到的滤液为纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液。

[0025] 过滤装置采用的是普通的纱布。

[0026] 本发明的有益效果在于:

[0027] (1) 在本发明纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法中,采用经两亲性嵌段改性的纳米纤维素作为Pickering乳化剂,通过Pickering乳液聚合法制备得到的纳米纤维素/含氟无皂乳液稳定性好,乳胶粒粒径分布小,乳胶粒表面带正电荷。

[0028] (2) 本发明纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法具有安全环保的优点;在制备的过程中采用改性的纳米纤维素作为Pickering乳化剂代替小分子乳化剂,消除了小分子乳化剂对乳液及膜性能的影响,并将纳米纤维素和含氟聚丙烯酸酯聚合物的优异性能结合到一起,提高聚合物的性能。

[0029] (3) 在本发明纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法中,改性后的纳米纤维素(简称MCNC)在保持其原有的高纯度、较大的表面积、较高的杨氏模量、高结晶度及高透明性等性能的同时还具有两亲性;可以完全替代传统表面活性剂用于含氟聚丙烯酸酯乳液的合成;纳米纤维素的引入在一定程度上弥补了含氟聚丙烯酸酯乳液的不足,还避免了表面活性剂对乳胶膜性能及环境的不利影响。

## 附图说明

[0030] 图1是利用本发明的制备方法得到的纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的透射电镜图;

[0031] 图2是利用本发明的制备方法得到的纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液粒径及粒径分布图。

## 具体实施方式

[0032] 下面结合附图和具体实施方式对本发明进行详细说明。

[0033] 本发明纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法,具体按照以下步骤实施:

[0034] 步骤1、取两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素(MCNC)并将其研磨成粉末,得到两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素粉末;

[0035] 其中,两亲性嵌段共聚物中的亲水性嵌段为聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸或聚N,N-二甲氨基乙酯;疏水性嵌段为聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸六氟丁酯或聚甲基丙烯酸六氟丁酯。

[0036] 步骤2、将经步骤1得到的两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素粉末均匀分散于去离子水中,形成改性纳米纤维素分散液,具体按照以下步骤实施:

[0037] 步骤2.1、按质量比为1:25~1000分别称取经步骤1得到的两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素粉末和去离子水;

[0038] 步骤2.2、将步骤2.1中称取的两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素粉末和去离子水混合,形成混合液;

[0039] 步骤2.3、将经步骤2.2得到的混合液置于功率为20%~50%的超声波细胞粉碎机中分散,得到颜色呈淡黄色的改性纳米纤维素分散液。

[0040] 步骤3、将经步骤2得到的改性纳米纤维素分散液与混合单体混合,形成混合物;将形成的混合物置于超声波细胞粉碎机中混合乳化,得到Pickering乳状液,具体按照以下步骤实施:

[0041] 步骤3.1、按照质量比为2~60:1~3将经步骤2得到的改性纳米纤维素分散液与混合单体混合,形成混合物;

[0042] 混合单体包括含氟单体和疏水性的丙烯酸酯类单体;其中,含氟单体为甲基丙烯酸2,2,2-三氟乙酯、丙烯酸六氟丁酯或甲基丙烯酸六氟丁酯等短氟链含氟单体,疏水性的丙烯酸酯类单体主要有丙烯酸甲酯或甲基丙烯酸甲酯;

[0043] 步骤3.2、将经步骤3.1得到的混合物置于功率为20%~50%的超声细胞粉碎机中混合乳化,得到稳定的Pickering乳状液。

[0044] 步骤4、将经步骤3得到的Pickering乳状液添加到装有机械搅拌、回流冷凝管、导气管的三口烧瓶中;将该三口烧瓶置于热水浴中,并在机械搅拌和氩气保护条件下向三口烧瓶内加入引发剂水溶液,待三口烧瓶内的反应结束后冷却反应物,最后经过滤后得到纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液,具体按照以下步骤实施:

[0045] 步骤4.1、于室温条件下,将经步骤3得到的Pickering乳状液添加到装有机械搅

拌、回流冷凝管、导气管的三口烧瓶中；

[0046] 步骤4.2、将步骤4.1中的三口烧瓶置于水浴锅中，在机械搅拌速度为100r/min~250r/min条件下，通过导气管向三口烧瓶内通入氩气10min~30min，将水浴锅升温至70℃~85℃后于30min~90min内滴加完引发剂水溶液，待滴加完毕后，保温反应1h~4h，反应结束；

[0047] 步骤4.3、经步骤4.2后，将三口烧瓶内的反应物冷却至室温；再用过滤装置，如：纱布，过滤掉其中的大块物质，得到的滤液为纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液；

[0048] 其中，引发剂可以为水溶性的过硫酸铵、过硫酸钾、偶氮二异丁醚盐酸盐、偶氮二异丁咪唑林盐酸盐、4,4-偶氮双(4-氰基戊酸)或2,2'-偶氮[2-(2-咪唑啉-2-基)丙烷]二盐酸盐；其用量占总体系质量的0.04wt%~0.35wt%。

[0049] 利用本发明纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液的制备方法制备得到的纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液，如图1所示，乳液粒子呈球形，平均粒径在450nm左右，并且分布均匀。如图2所示，经图2中粒度分析，所测结果为：512.9nm(PDI=0.247)，经TEM测得的胶束直径小于DLS测试的胶束直径，这是由于TEM测试的样品需要干燥，在干燥过程中，胶束收缩而使其尺寸小于溶液中的尺寸；并且经测试纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯乳液的Zeta电位为+43.8mV，这表明：乳胶粒表面带正电荷。这样，一方面，带有相同正电荷的胶粒之间具有较强的排斥力，能有效地阻止胶粒之间的源于引力或碰撞的团聚沉降，进而提高乳液的稳定性；另一方面，带有正电荷的乳胶粒子，更易于吸附在负电性基质，如：棉纤维表面并能提高整理效果，同时具有杀菌、清爽作用。

[0050] 实施例1

[0051] 取两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素(MCNC)并将其研磨成粉末，得到两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素粉末；

[0052] 按质量比为1:1000分别称取两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素粉末和去离子水；将称取的两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素粉末和去离子水混合，形成混合液；将得到的混合液置于功率为20%的超声波细胞粉碎机中分散，得到颜色呈淡黄色的改性纳米纤维素分散液；

[0053] 按照质量比为9:1将改性纳米纤维素分散液与混合单体混合，形成混合物；将混合物置于功率为20%的超声细胞粉碎机中混合乳化，得到稳定的Pickering乳状液；

[0054] 于室温条件下，将Pickering乳状液添加到装有机械搅拌、回流冷凝管、导气管的三口烧瓶中；将三口烧瓶置于水浴锅中，在机械搅拌速度为150r/min条件下，通过导气管向三口烧瓶内通入氩气30min，将水浴锅升温至85℃后于30min内滴加完引发剂水溶液，待滴加完毕后，保温反应4h，反应结束；将三口烧瓶内的反应物冷却至室温；再用纱布过滤掉其中的大块物质，得到的滤液为纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液。

[0055] 实施例2

[0056] 取两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素(MCNC)并将其研磨成粉末，得到两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素粉末；

[0057] 按质量比为1:500分别称取两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素粉末和去离子水；将称取的两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素粉末和去离子水混合，形成混合液；将得到的混合液置于功率为30%的超声波细胞粉碎机中分散，得到颜色呈淡黄色的改性纳米纤维

素分散液；

[0058] 按照质量比为7:3将改性纳米纤维素分散液与混合单体混合,形成混合物;将混合物置于功率为30%的超声细胞粉碎机中混合乳化,得到稳定的Pickering乳状液;

[0059] 于室温条件下,将Pickering乳状液添加到装有机械搅拌、回流冷凝管、导气管的三口烧瓶中;将三口烧瓶置于水浴锅中,在机械搅拌速度为250r/min条件下,通过导气管向三口烧瓶内通入氩气20min,将水浴锅升温至80℃后于45min内滴加完引发剂水溶液,待滴加完毕后,保温反应3h,反应结束;将三口烧瓶内的反应物冷却至室温;再用纱布过滤掉其中的大块物质,得到的滤液为纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液。

[0060] 实施例3

[0061] 取两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素(MCNC)并将其研磨成粉末,得到两亲性嵌段共聚物改性纳米纤维素粉末;

[0062] 按质量比为1:100分别称取两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素粉末和去离子水;将称取的两亲性嵌段共聚物改性的纳米纤维素粉末和去离子水混合,形成混合液;将到的混合液置于功率为50%的超声波细胞粉碎机中分散,得到颜色呈淡黄色的改性纳米纤维素分散液;

[0063] 按照质量比为8.5:1.5将改性纳米纤维素分散液与混合单体混合,形成混合物;将混合物置于功率为50%的超声细胞粉碎机中混合乳化,得到稳定的Pickering乳状液;

[0064] 于室温条件下,将Pickering乳状液添加到装有机械搅拌、回流冷凝管、导气管的三口烧瓶中;将三口烧瓶置于水浴锅中,在机械搅拌速度为200r/min条件下,通过导气管向三口烧瓶内通入氩气10min,将水浴锅升温至70℃后于90min内滴加完引发剂水溶液,待滴加完毕后,保温反应1h,反应结束;将三口烧瓶内的反应物冷却至室温;再用纱布过滤掉其中的大块物质,得到的滤液为纳米纤维素/含氟聚丙烯酸酯复合乳液。



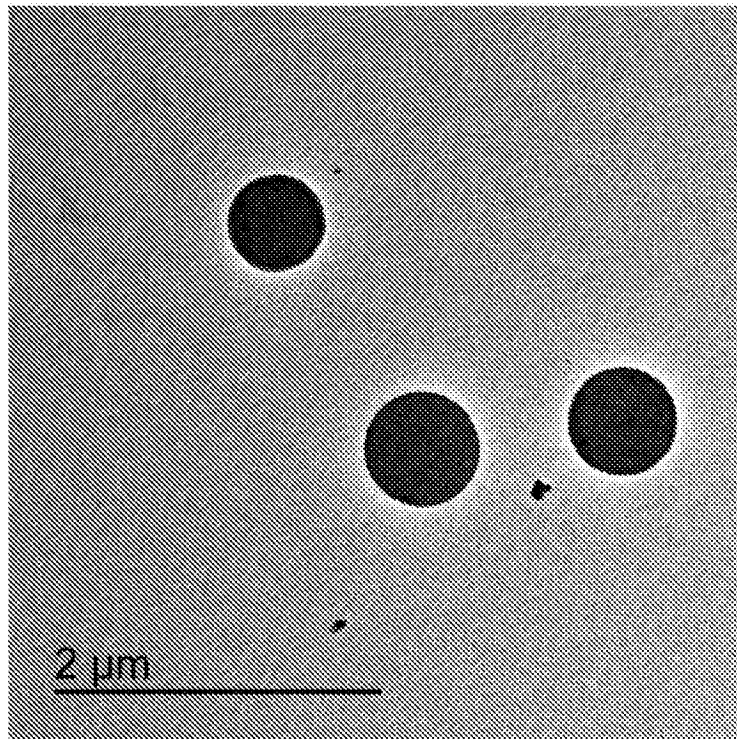


图1

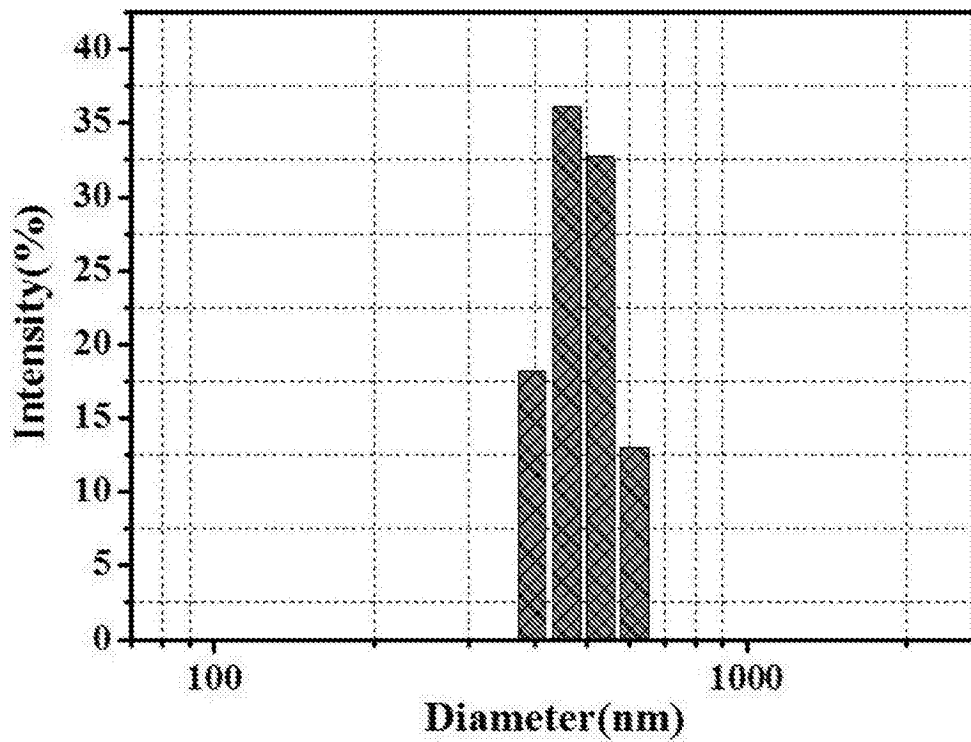


图2