



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108659135 B

(45)授权公告日 2020.09.01

(21)申请号 201810533570.5

(22)申请日 2018.05.29

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108659135 A

(43)申请公布日 2018.10.16

(73)专利权人 南京林业大学  
地址 210037 江苏省南京市龙蟠路159号

(72)发明人 王志国 陆颖昭 俞娟 范一民

(74)专利代理机构 南京申云知识产权代理事务  
所(普通合伙) 32274

代理人 邱兴天

(51)Int.Cl.

C08B 15/02(2006.01)

C08B 37/08(2006.01)

D21C 5/00(2006.01)

(56)对比文件

CN 105295070 A,2016.02.03

CN 104311675 A,2015.01.28

Lili Zhang et al.Dissolution of Lignocelluloses with a High Lignin Content in a N-Methylmorpholine-N-oxide Monohydrate Solvent System via Simple Glycerol-Swelling and Mechanical Pretreatments.《J. Agric. Food Chem.》.2017,第65卷(第44期),第9587-9594页.

审查员 朱文君

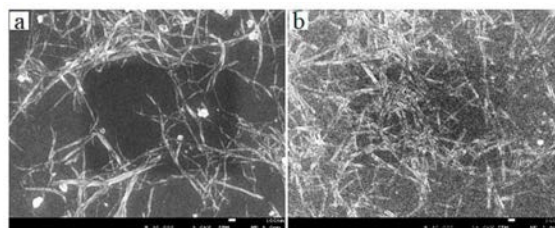
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,采用多元醇为润胀剂对纤维素或几丁质进行高温润胀,随后在机械搅拌下加入微量酸继续高温润胀,实现纤维素或几丁质在多元醇中协同酸充分润胀活化;将充分润胀活化的纤维素或几丁质置于机械研磨装置中进行深度研磨,使其进一步横向剥离,进而制得产品。本发明有效地将化学法和机械法结合起来,利用溶剂润胀协同酸润胀的共同作用与机械研磨剪切力相结合,实现纤维素纳米纤维和几丁质纳米纤维分散液的高效制备,具有产品得率高、酸用量低等显著特点,还具有条件温和、可操作性强等优势,为纤维素纳米纤维和几丁质纳米纤维大批量生产提供了实际可行的方法,具有工业化应用前景。



1. 一种纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将破碎的纤维素或几丁质加入多元醇溶液中进行加热润胀处理,得到纤维素或几丁质多元醇润胀混合物;

2) 取酸加入步骤1) 制备的纤维素或几丁质和多元醇润胀混合物中,并进行机械搅拌和加热润胀处理,得到充分润胀的纤维素或几丁质的多元醇润胀混合物;

3) 取碱加入步骤2) 制备的充分润胀的的纤维素或几丁质多元醇润胀混合物中使其中和至中性,然后经机械研磨装置进行深度研磨,制备获得纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液。

2. 根据权利要求1所述的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,其特征在于:步骤1) 中,所述纤维素为木材纤维素、草类纤维素、竹类纤维素、棉纤维素、麻类纤维素、微晶纤维素,所述几丁质为鱿鱼顶骨几丁质、蟹壳几丁质或虾壳几丁质。

3. 根据权利要求1所述的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,其特征在于:步骤1) 中,所述多元醇为丙二醇、丙三醇或丁三醇。

4. 根据权利要求1所述的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,其特征在于:步骤1) 中,纤维素或几丁质与多元醇的质量比为1:8-1:12。

5. 根据权利要求1所述的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,其特征在于:步骤1) 中,加热润胀处理温度为110-130℃,时间为2-4h。

6. 根据权利要求1所述的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,其特征在于:步骤2) 中,所述酸为硫酸、盐酸或磷酸,酸的用量为混合物总质量的0.32-1.28%。

7. 根据权利要求1所述的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,其特征在于:步骤2) 中,加热润胀处理温度为90-110℃,时间为1-3h。

8. 根据权利要求1所述的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,其特征在于:步骤3) 中,所述碱为氢氧化物、碳酸盐或氨水。

9. 根据权利要求1所述的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,其特征在于:步骤3) 中,机械研磨装置为胶体磨或超微粉碎仪,研磨时间为10-40min。

10. 根据权利要求1所述的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,其特征在于:步骤3) 中,纤维素纳米纤维和几丁质纳米纤维直径小于100nm。

## 一种纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于天然高分子纳米纤维制备领域,具体涉及一种利用多元醇协同酸充分润胀活化并结合机械研磨处理来制备高得率纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维的方法。

### 背景技术

[0002] 纤维素是植物细胞壁中的骨架结构,来源广泛且储量丰富。纤维素是由 $\beta$ -D吡喃型葡萄糖通过1-4糖苷键连接而成的线型高分子多糖。纤维素具备可降解、无污染且力学性能优良等特性,因而具有较大的利用前景。几丁质主要来自于昆虫或甲壳类动物,在自然界中的储量仅次于纤维素。几丁质生物亲和性好,衍生物种类多,在工、农、医等多个方面均有较广阔的应用。相比于天然纤维素和天然几丁质,纤维素纳米纤维和几丁质纳米纤维拥有高比表面积、低密度、高反应活性、更为优良的力学性能等特点,目前广泛应用于复合材料、食品包装、生物医药等方面。

[0003] 化学法和机械法是常见的纤维素纳米纤维的制备方法。Bondeson D等利用质量分数为63.5%的硫酸对微晶纤维素进行水解处理制备得到直径约为10nm的纤维素纳米晶须。硫酸水解法所制备的纳米纤维素多为晶须状,长径比较低且得率仅为30%左右。并且,大量高浓度硫酸的使用对设备防腐及环境保护造成了较大压力。Chakraborty A等发现利用转速高达125000转的PTI磨高压打浆设备处理漂白浆料可制备纤维素纳米纤维。但仅采用机械法制备纳米纤维使其制备过程耗能较高且获得的纤维素纳米纤维粒径分布不均一。传统的几丁质纳米纤维的制备方法包括“由下而上”法和“低尺度化”。Zhong等将几丁质原料分别溶解于六氟异丙醇和氯化锂/二甲基乙酰胺溶液中,随后分别制备了直径3nm和10nm的几丁质纳米纤维。但溶解过程破坏了几丁质原料的结晶度。Morin A等利用硫酸水解蠕虫Riftia制备得到长径比高达120的几丁质晶须,但几丁质纳米纤维的得率损失较大。

[0004] 目前,越来越多的研究关注于化学与机械相结合的方法来制备纤维素和几丁质纳米纤维。中国专利CN101509209A利用硫酸水解及微波辐射相结合的方法制备了短棒状且直径约为10nm的纤维素纳米纤维,但制备过程中所使用的硫酸浓度较高,且废液处理较为繁琐。中国专利CN105839440A介绍了一种以蔗渣为原料,经氢氧化钠溶液碱性降解、过氧化氢溶液氧化以及超声协同处理制备纤维素纳米纤维的方法,但过程比较繁琐。Tsuguyuki S等利用TEMPO氧化结合机械处理的方式制备直径仅为3-4nm且长径比较高的纤维素纳米纤维,但其制备工艺复杂且成本较高。中国专利CN106220867A介绍了一种将几丁质原料进行TEMPO氧化后使其具有负电性,再经机械处理制备负电性几丁质纳米纤维分散液的方法。制得的几丁质纳米纤维分散液可进一步制备水凝胶或气凝胶。但制备工艺较为复杂。

[0005] 综上所述,现有的纤维素和几丁质纳米纤维制备方法主要存在化学品污染、处理工艺复杂、价格昂贵等问题,故寻求一种高效、可操作性强、经济环保且产品得率高的纤维素和几丁质纳米纤维的制备方法仍然是非常必要的。

## 发明内容

[0006] 发明目的:针对传统的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维制造方法酸水解法中使用大量的高浓度酸及机械制备法中能耗较大的技术缺陷,本发明的目的是提供一种纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,利用多元醇协同酸充分润胀活化并结合机械研磨处理来制备高得率纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维,具有产品得率高、酸用量低的显著特点,同时具有条件温和、可操作性强、产品长径比高、经济环保等特点。

[0007] 技术方案:为了实现上述发明目的,本发明采用的技术方案为:

[0008] 一种纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 1) 将破碎的纤维素或几丁质加入多元醇溶液中进行加热润胀处理,得到纤维素或几丁质多元醇润胀混合物;

[0010] 2) 取酸加入步骤1) 制备的纤维素或几丁质和多元醇润胀混合物中,并进行机械搅拌和加热润胀处理,得到充分润胀的纤维素或几丁质的多元醇润胀混合物;

[0011] 3) 取碱加入步骤2) 制备的充分润胀的的纤维素或几丁质多元醇润胀混合物中使其中和至中性,然后经机械研磨装置进行深度研磨,制备获得纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液。

[0012] 步骤1) 中,所述纤维素为木材纤维素、草类纤维素、竹类纤维素、棉纤维素、麻类纤维素、微晶纤维素,所述几丁质为鱿鱼顶骨几丁质、蟹壳几丁质或虾壳几丁质。

[0013] 步骤1) 中,所述多元醇为丙二醇、丙三醇或丁三醇。

[0014] 步骤1) 中,纤维素或几丁质与多元醇的质量比为1:8-1:12。

[0015] 步骤1) 中,加热润胀处理温度为110-130℃,时间为2-4h。

[0016] 步骤2) 中,所述酸为硫酸、盐酸或磷酸,酸的用量为混合物总质量的0.32-1.28%。

[0017] 步骤2) 中,加热润胀处理温度为90-110℃,时间为1-3h。

[0018] 步骤3) 中,所述碱为氢氧化物、碳酸盐或氨水。

[0019] 步骤3) 中,机械研磨装置为胶体磨或超微粉碎仪,研磨时间为10-40min。

[0020] 步骤3) 中,纤维素纳米纤维和几丁质纳米纤维直径小于100nm。

[0021] 有益效果:与现有技术相比,本发明的显著优点在于:

[0022] 1) 本发明所提供的多元醇与酸协同润胀并结合机械研磨制备纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的方法,制备得到的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维得率较高,接近90%,长径比高且粒径分布均一。

[0023] 2) 本发明所采用酸的添加量极低仅为总体系的0.32-1.28%,有效地减轻了设备防腐及环境保护的压力;机械研磨时间较短,极大地节约了能耗,降低了制备成本;所采用的方法操作简单可行,易于实现工业化。

## 附图说明

[0024] 图1是制备得到的纤维素纳米纤维和几丁质纳米纤维的SEM图,图中,a.纤维素纳米纤维,b.几丁质纳米纤维;

[0025] 图2是不同酸润胀下制备得到的纤维素纳米纤维的SEM图,图中,a.0.64%硫酸,b.1.28%盐酸,c.1.28%磷酸;

[0026] 图3是不同酸润胀下制备得到的纤维素纳米纤维和几丁质纳米纤维的得率图。

## 具体实施方式

[0027] 下面将结合本发明实施例中的附图,技术工艺步骤,具体实施条件和材料,对本发明实施例中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。

[0028] 用于本发明的多元醇可为丙二醇、丙三醇或丁三醇等,以下实施例中多元醇选用丙三醇对本发明进行说明。

### [0029] 实施例1

[0030] 取3g绝干木材纤维素,经疏解机疏解至棉絮状;将纤维素与丙三醇以固液比(g/mL)为1:10混合均匀,在120℃油浴加热润胀3h;在润胀后的纤维素与丙三醇中加入相对于体系总质量0.64%的硫酸(72%w/w);将混合物在100℃油浴加热润胀2h并机械搅拌,机械搅拌的转速为70r/min,获得酸性丙三醇润胀的纤维素混合物;缓慢滴加氢氧化钠溶液将体系pH值调节到7左右;将中性混合物加入胶体磨研磨40min,获得纤维素纳米纤维丙三醇分散液。

### [0031] 实施例2

[0032] 纤维素纳米纤维的制备,方法同实施例1,其中,实施例1中,木材纤维素采用草类纤维素、竹类纤维素、棉纤维素、麻类纤维素或微晶纤维素任一种替代。

[0033] 依据本发明所提供的方法,上述酸试剂为硫酸,但本发明所提供的可用作该体系的酸不局限于此,下面分别以盐酸(13%w/w)、磷酸(85%w/w)为酸试剂的实例作以说明。实例中所用的原料为木材纤维素。

### [0034] 实施例3

[0035] 取3g绝干木材纤维素,经疏解机疏解至棉絮状;将纤维素与丙三醇以固液比(g/mL)为1:10混合均匀,在120℃油浴加热润胀3h;在润胀后的纤维素中加入相对于体系总质量1.28%的盐酸;将混合物在100℃油浴加热润胀2h并机械搅拌,机械搅拌的转速为70r/min,获得酸性丙三醇润胀的纤维素混合物;缓慢滴加氢氧化钠溶液将体系pH值调节到7左右;将中性混合液经胶体磨研磨40min,制得纤维素纳米纤维丙三醇分散液。

### [0036] 实施例4

[0037] 纤维素纳米纤维的制备,方法同实施例3,其中,实施例3中,1.28%的盐酸采用1.28%的磷酸替代。

### [0038] 实施例5

[0039] 纤维素纳米纤维的制备,方法同实施例3,其中,实施例3中,木材纤维素采用草类纤维素、竹类纤维素、棉纤维素、麻类纤维素或微晶纤维素任一种替代。

### [0040] 实施例6

[0041] 取3g绝干木材纤维素,经疏解机疏解至棉絮状;将纤维素与丙三醇以固液比(g/mL)为1:12混合均匀,在110℃油浴加热润胀4h;在润胀后的纤维素中加入相对于体系总质量0.64%的硫酸;将混合物在110℃油浴加热润胀1h并机械搅拌,机械搅拌的转速为70r/min,获得酸性丙三醇润胀的纤维素混合物;缓慢滴加氢氧化钠溶液将体系pH值调节到7左右;将中性混合液经超微粉碎机研磨10min,制得纤维素纳米纤维丙三醇分散液。

### [0042] 实施例7

[0043] 取3g绝干木材纤维素,经疏解机疏解至棉絮状;将纤维素与丙三醇以固液比(g/mL)为1:8混合均匀,在130℃油浴加热润胀2h;在润胀后的纤维素中加入相对于体系总质量0.32%的硫酸;将混合物在90℃油浴加热润胀3h并机械搅拌,机械搅拌的转速为70r/min,获得酸性丙三醇润胀的纤维素混合物;缓慢滴加氢氧化钠溶液将体系pH值调节到7左右;将中性混合液经胶体磨研磨40min,制得纤维素纳米纤维丙三醇分散液。

[0044] 依据本发明所提供的方法,上述原料为木材纤维素,但本发明所提供的可用作该体系的原料不局限于此,下面分别以鱿鱼顶骨几丁质、蟹壳几丁质、虾壳几丁质为原料的实例作以说明。实例中所用的酸试剂为硫酸。

[0045] 实施例8

[0046] 取3g绝干纯化后蟹壳几丁质,经疏解机疏解至棉絮状;将几丁质与丙三醇以固液比(g/mL)为1:8混合均匀,在130℃油浴加热润胀2h;在润胀后的几丁质中加入相对于体系总质量1.28%的硫酸;将混合物在90℃油浴加热润胀3h并机械搅拌,机械搅拌的转速为70r/min,获得酸性丙三醇润胀的几丁质混合物;缓慢滴加氢氧化钠溶液将体系pH值调节到7左右;将中性混合液经胶体磨研磨40min,制得几丁质纳米纤维丙三醇分散液。

[0047] 实施例9

[0048] 取3g绝干纯化后虾壳几丁质,经疏解机疏解至棉絮状;将几丁质与丙三醇以固液比(g/mL)为1:8混合均匀,在130℃油浴加热润胀2h;在润胀后的几丁质中加入相对于体系总质量0.64%的硫酸;将混合物在90℃油浴加热润胀3h并机械搅拌,机械搅拌的转速为70r/min,获得酸性丙三醇润胀的几丁质混合物;缓慢滴加氢氧化钠溶液将体系pH值调节到7左右;将中性混合液经胶体磨研磨40min,制得几丁质纳米纤维丙三醇分散液。

[0049] 实施例10

[0050] 取3g绝干纯化后鱿鱼顶骨几丁质,经疏解机疏解至棉絮状;将几丁质与丙三醇以固液比(g/mL)为1:8混合均匀,在130℃油浴加热润胀2h;在润胀后的几丁质中加入相对于体系总质量0.32%的硫酸;将混合物在90℃油浴加热润胀3h并机械搅拌,机械搅拌的转速为70r/min,获得酸性丙三醇润胀的几丁质混合物;缓慢滴加氢氧化钠溶液将体系pH值调节到7左右;将中性混合液经胶体磨研磨40min,制得几丁质纳米纤维丙三醇分散液。

[0051] 将实施例1-10制备得到的纤维素纳米纤维和几丁质纳米纤维丙三醇分散液经透析后除去丙三醇,制得纤维素纳米纤维和几丁质纳米纤维的水分散液,计算其得率并进行形态表征。

[0052] 对实施例1、8中的产物进行微观形态表征,图1是所制备得到的纤维素纳米纤维和几丁质纳米纤维的SEM图(a.纤维素纳米纤维的SEM图,b.几丁质纳米纤维的SEM图)。由图1可知,纤维素或几丁质原料经丙三醇及微量酸共同润胀处理并结合机械处理,均可成功制备直径为数十纳米( $<100\text{nm}$ ),长度为数微米的高的长径比纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维。表明本发明所提供的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法适用于多种原料,且制备得到的纳米纤维尺寸粒径分布较均一。

[0053] 对实施例1、3、4中的产物进行微观形态表征,图2是不同酸润胀所制备得到的纤维素纳米纤维的SEM图(a.0.64%硫酸,b.1.28%盐酸,c.1.28%磷酸)。由图2可知,在硫酸、盐酸和磷酸分别作为酸试剂的情况下,均可成功制备直径接近100nm,长度数微米的高的长径比纤维素纳米纤维。表明本发明所提供的纤维素纳米纤维的制备方法可适用于多种酸试剂

条件,且制备得到的纳米纤维尺寸粒径分布较均一。

[0054] 对实施例1、3、4、8中的产物进行得率分析。图3为不同酸润胀下所制备得到的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维的得率。由图3可知,在不同酸作为酸试剂、不同原料的情况下,纤维素微纳纤维或几丁质微纳纤维的得率均接近90%。表明本发明所提供的纤维素纳米纤维或几丁质纳米纤维分散液的制备方法,所得产物较高,为纤维素纳米纤维和几丁质纳米纤维大批量生产提供了实际可行的方法,具有工业化应用前景。

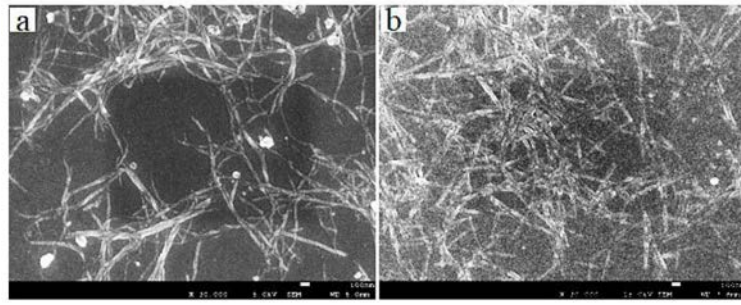


图1

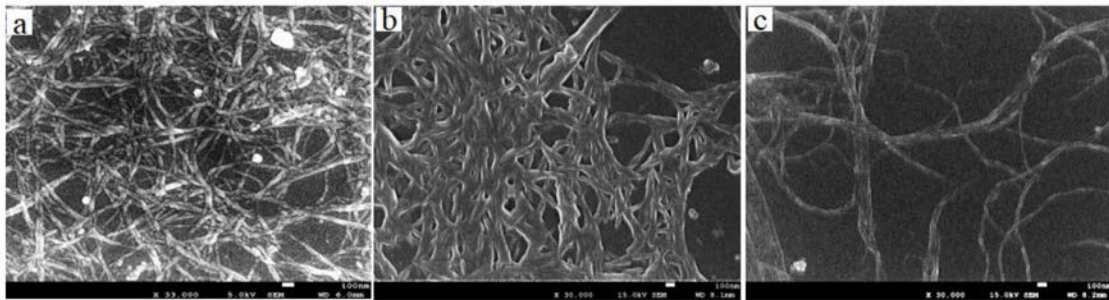


图2

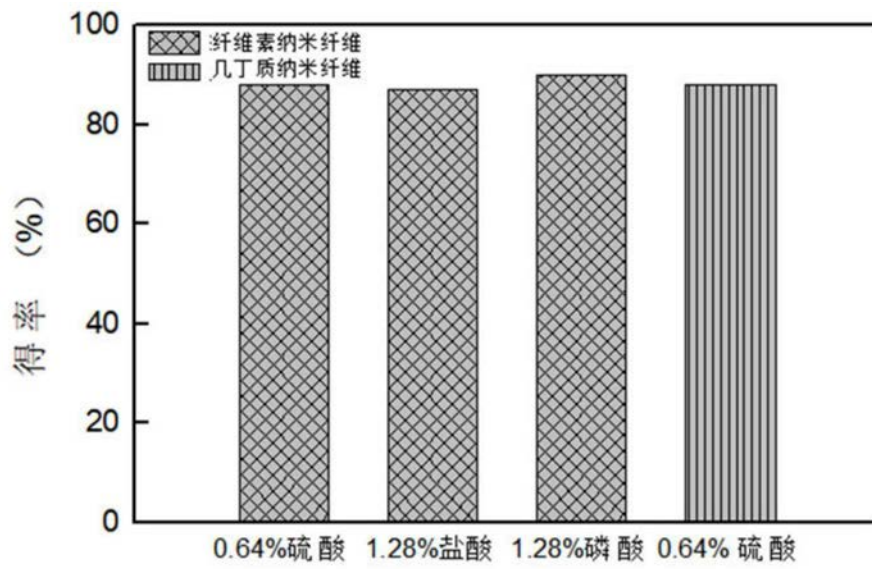


图3