



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105175746 B

(45)授权公告日 2017.07.18

(21)申请号 201510459307.2

(22)申请日 2015.07.29

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 105175746 A

(43)申请公布日 2015.12.23

(73)专利权人 广东省微生物研究所  
地址 510070 广东省广州市先烈中路100号

(72)发明人 陈铭杰 施庆珊

(74)专利代理机构 广州科粤专利商标代理有限公司 44001

代理人 朱聪聪 刘明星

(51)Int.Cl.  
C08H 7/00(2012.01)

(56)对比文件

CN 102311550 A,2012.01.11,  
CN 102898529 A,2013.01.30,  
WO 2011001127 A1,2011.01.06,  
CN 102050952 A,2011.05.11,  
CN 102964605 A,2013.03.13,

审查员 丛丽晓

权利要求书1页 说明书3页

(54)发明名称

一种木质纤维均相转酯化改性方法

(57)摘要

本发明公开一种木质纤维均相转酯化改性方法。将木质纤维溶解于离子液体中,加入转酯化试剂与木质纤维进行反应,经沉淀、洗涤、过滤、烘干得到酯化改性木质纤维。本发明方法具有反应条件温和、工艺简单、改性效率高、改性程度容易控制,无需催化剂、产物分离容易,反应无酸副产物生成,不会导致木质纤维组分的降解,采用的离子溶液可回收重复使用、木质纤维取代度容易控制等特点,具有很强的实用性与经济前景。

1. 一种木质纤维均相转酯化改性方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1)、将木质纤维溶解于离子液体中,木质纤维在离子液体中质量分数为0.1~20%,得到木质纤维溶液;

(2)、将转酯化试剂加入到步骤(1)的木质纤维溶液中,转酯化试剂质量与木质纤维质量比为0.1:1~20:1,进行转酯化改性处理;

(3)、将步骤(2)的反应溶液倒入沉淀剂中,控制沉淀剂体积与反应溶液的质量比为5:1~50:1,收集沉淀,洗涤、过滤、烘干得到均相酯化改性木质纤维。

2. 根据权利要求1所述的木质纤维均相转酯化改性方法,其特征在于,步骤(1)所述的溶解,溶解温度为50~170℃,溶解时间为0.2~48h。

3. 根据权利要求1所述的木质纤维均相转酯化改性方法,其特征在于,步骤(2)所述的转酯化改性处理,反应温度为30~110℃,反应时间为0.5~4h。

4. 根据权利要求1所述的木质纤维均相转酯化改性方法,其特征在于,所述的木质纤维为桉木、杨木、松木、竹子、甘蔗渣、稻草、玉米秆或麦秆中的一种或多种。

5. 根据权利要求1所述的木质纤维均相转酯化改性方法,其特征在于,所述的离子液体为1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑甲酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑甲酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑丙酸盐或1-丁基-3-甲基咪唑丙酸盐中的一种或多种。

6. 根据权利要求1所述的木质纤维均相转酯化改性方法,其特征在于,所述的转酯化试剂为醋酸乙烯酯、醋酸异丙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的木质纤维均相转酯化改性方法,其特征在于,所述的沉淀剂为水、甲醇、乙醇或异丙醇中的一种或其混合液。

## 一种木质纤维均相转酯化改性方法

### 技术领域：

[0001] 本发明属于木质纤维生物质转化技术领域，尤其涉及木质纤维的化学改性方法，具体涉及一种木质纤维均相转酯化改性方法。

### 背景技术：

[0002] 自古以来，木质纤维一直作为工程材料应用于建筑、家具等行业。然而由于木质纤维细胞壁结构复杂，只能通过刨、钉、锯等方式简单加工，难以通过现代化技术加工成型；此外，木质纤维具有不耐腐蚀、容易降解的等缺点，限制了木质纤维的高值化开发利用。

[0003] 化学改性是对木质纤维高值化利用的一种重要途径。通过化学改性，可以有效的改善木质纤维的尺寸稳定性、耐腐蚀性、疏水性等性能。有研究表明，化学改性的木质纤维能够溶解于常规有机溶剂中，拓宽了木质纤维的加工方式。

[0004] 过去对木质纤维化学改性主要是采用非均相改性技术。非均相改性中，产物分离容易，但是反应试剂仅能停留在木质纤维的非晶区，而无法进入晶区，导致反应效率低下、反应分布不均匀。采用非均相化学改性技术，木质纤维组分中，只有木质素和部分的半纤维素参与反应，而纤维素则几乎不会参与反应。

[0005] 近年来，研究人员开发了木质纤维的均相化学改性技术，能够有效的克服非均相改性的反应效率低下、反应分布不均匀等缺点。但是目前开发的均相改性技术中，根据酯化试剂的不同，产生相应的酸作为副产物。酸的生成回导致木质纤维组分的严重降解，导致改性得率低下。

[0006] 采用转酯化改性技术，不会产生相应的酸作为副产物，可以有效的克服木质纤维降解的问题。然而，通常情况下，木质纤维的转酯化改性需要加入催化剂。反应完成后，催化剂难以分离，残留于木质纤维之中，影响木质纤维产品的使用。对木质纤维在无催化剂条件下进行转酯化改性技术还有待开发。

### 发明内容：

[0007] 本发明目的在于针对现有技术的不足，提供一种木质纤维均相转酯化改性方法，该方法利用离子液体作为溶剂，在无需添加任何催化剂情况下，实现木质纤维的均相转酯化改性。

[0008] 本发明的木质纤维均相转酯化改性方法，其特征在于，包括以下步骤：

[0009] (1)、将木质纤维溶解于离子液体中，木质纤维在离子液体中质量分数为0.1~20%，得到木质纤维溶液；

[0010] (2)、将转酯化试剂加入到步骤(1)的木质纤维溶液中，转酯化试剂质量与木质纤维质量比为0.1:1~20:1，进行转酯化改性处理；

[0011] (3)、将步骤(2)的反应溶液倒入沉淀剂中，控制沉淀剂体积与反应溶液的质量比为5:1~50:1，收集沉淀，洗涤、过滤、烘干得到均相酯化改性木质纤维。

[0012] 步骤(1)所述的溶解，优选，溶解温度为50~170℃，溶解时间为0.2~48h。

[0013] 步骤(2)所述的转酯化改性处理,优选,反应温度为30~110℃,反应时间为0.5~4h。

[0014] 所述的木质纤维,优选为桉木、杨木、松木、竹子、甘蔗渣、稻草、玉米秆或麦秆中的一种或多种。

[0015] 所述的离子液体,优选为1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑甲酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑甲酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑丙酸盐或1-丁基-3-甲基咪唑丙酸盐中的一种或多种。

[0016] 所述的转酯化试剂,优选为醋酸乙烯酯、醋酸异丙烯酯、丙酸乙烯酯、丁酸乙烯酯、戊酸乙烯酯、苯甲酸乙烯酯、辛酸乙烯酯、月桂酸乙烯酯中的一种或多种。

[0017] 所述的沉淀剂,优选为水、甲醇、乙醇或异丙醇中的一种或其混合液。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0019] 1、本发明的木质纤维改性方法工艺简单,改性条件温和,改性效率高,改性程度容易控制;

[0020] 2、本发明的木质纤维改性方法,无需添加任何催化剂,产物分离容易;

[0021] 3、本发明的木质纤维改性方法,无酸性副产物产生,不会导致木质纤维组分的降解;

[0022] 4、本发明的木质纤维改性方法,采用的离子液体容易回收,可循环利用。

#### 具体实施方式:

[0023] 以下实施例是对本发明的进一步说明,而不是对本发明的限制。

[0024] 实施例1:

[0025] 本实施例的木质纤维采用稻草,木质纤维均相转酯化改性方法如下:

[0026] (1)、将稻草溶解于1-乙基-3-甲基咪唑甲酸盐中,稻草在1-乙基-3-甲基咪唑甲酸盐中的质量分数为0.1%,控制溶解温度为50℃、溶解时间为48h,得到稻草溶液;

[0027] (2)、将醋酸乙烯酯加入到稻草溶液中,醋酸乙烯酯质量与稻草质量比为20:1,控制反应温度为110℃、反应时间为0.5h,进行转酯化改性处理;

[0028] (3)、将步骤(2)的反应溶液倒入水中,控制水体积与1-乙基-3-甲基咪唑甲酸盐质量比为5:1,收集沉淀,洗涤、过滤、烘干得到均相酯化改性稻草。

[0029] 转酯化改性后,稻草的质量增加百分比是18.6%。

[0030] 实施例2:

[0031] 本实施例的木质纤维采用甘蔗渣,木质纤维均相转酯化改性方法如下:

[0032] (1)、将甘蔗渣溶解于1-丁基-3-甲基咪唑丙酸盐中,甘蔗渣在1-丁基-3-甲基咪唑丙酸盐中的质量分数为20%,控制溶解温度为170℃、溶解时间为0.2h,得到甘蔗渣溶液;

[0033] (2)、将醋酸异丙烯酯加入到甘蔗渣溶液中,醋酸异丙烯酯质量与甘蔗渣质量比为0.1:1,控制反应温度为30℃、反应时间为4h,进行均相转酯化改性处理;

[0034] (3)、将步骤(2)的反应溶液倒入甲醇/水(体积比为1:1)中,控制甲醇/水体积与1-丁基-3-甲基咪唑丙酸盐质量比为50:1,收集沉淀,洗涤、过滤、烘干得到酯化改性甘蔗渣。

[0035] 转酯化改性后,甘蔗渣的质量增加百分比是1.94%。

[0036] 实施例3:

[0037] 本实施例的木质纤维采用桉木,木质纤维均相转酯化改性方法如下:

[0038] (1)、将桉木溶解于1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐中,桉木在1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐中的质量分数为5%,控制溶解温度为110℃、溶解时间为10h,得到桉木溶液;

[0039] (2)、将醋酸乙烯酯加入到桉木溶液中,醋酸乙烯酯质量与桉木质量比为5:1,控制反应温度为70℃、反应时间为2h,进行转酯化改性处理;

[0040] (3)、将步骤(2)的反应溶液倒入乙醇中,控制乙醇体积与1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐质量比为20:1,收集沉淀,洗涤、过滤、烘干得到均相酯化改性桉木。

[0041] 转酯化改性后,桉木的质量增加百分比是22.5%。

[0042] 实施例4:

[0043] 本实施例的木质纤维采用松木,木质纤维均相转酯化改性方法如下:

[0044] (1)、将松木溶解于1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐中,松木在1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐中质量分数为5%,控制溶解温度为110℃、溶解时间为10h,得到松木溶液;

[0045] (2)、将苯甲酸乙烯酯加入到松木溶液中,苯甲酸乙烯酯质量与松木质量比为5:1,控制反应温度为70℃、反应时间为2h,进行转酯化改性处理;

[0046] (3)、将步骤(2)的反应溶液倒入异丙醇中,控制异丙醇体积与1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐质量比为20:1,收集沉淀,洗涤、过滤、烘干得到酯化改性松木。

[0047] 转酯化改性后,松木的质量增加百分比是67.6%。

[0048] 实施例5:

[0049] 本实施例的木质纤维采用竹子,木质纤维均相转酯化改性方法如下:

[0050] (1)、将竹子溶解于1-乙基-3-甲基咪唑丙酸盐中,竹子在1-乙基-3-甲基咪唑丙酸盐中的质量分数为5%,控制溶解温度为110℃、溶解时间为10h,得到竹子溶液;

[0051] (2)、将月桂酸乙烯酯加入到竹子溶液中,月桂酸乙烯酯质量与竹子质量比为5:1,控制反应温度为70℃、反应时间为2h,进行转酯化改性处理;

[0052] (3)、将反应溶液倒入异丙醇中,控制异丙醇体积与1-乙基-3-甲基咪唑丙酸盐质量比为20:1,收集沉淀,洗涤、过滤、烘干得到酯化改性竹子。

[0053] 转酯化改性后,竹子的质量增加百分比是86.5%。