[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl[7]
C08L 1/02
C08J 3/12

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03129263.1

[43] 公开日 2004 年 1 月 28 日

[11] 公开号 CN 1470552A

[22] 申请日 2003.6.16 [21] 申请号 03129263.1
[71] 申请人 东华大学
地址 200051 上海市延安西路 1882 号
[72] 发明人 朱美芳 邢 强 张 瑜 陈彦模 杜明珠
[74] 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司
代理人 罗大忱

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图 1 页

[54] 发明名称 一种纳米级纤维素颗粒的制备方法

[57] 摘要

本发明公开了一种纳米级纤维素颗粒的制备方法。包括如下步骤：将纤维素聚集体和抗氧化剂溶解于纤维素溶剂中，搅拌，获得纤维素悬浮液；将纤维素悬浮液加到含有分散剂的沉析溶剂中，搅拌乳化，获得含有纳米纤维素颗粒的乳化液。采用本发明的方法制备出的纳米纤维素悬浮液，其中纳米纤维素平均粒径在 50nm～200nm，粒径分布均匀，纳米级颗粒(粒径 < 100nm)占颗粒总数可高达 85%。本发明所采用的方法可以广泛用于各类纤维素聚集体制备纳米级纤维素颗粒。整个制备方法简便，制备过程属于物理过程，对环境没有污染。

ISSN1008-4274

1. 一种纳米级纤维素颗粒的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

（1）将纤维素聚集体和抗氧化剂溶解于纤维素溶剂中，搅拌，获得纤维素悬浮液；

（2）将纤维素悬浮液加到含有分散剂的沉析溶剂中，搅拌乳化，获得含有纳米纤维素颗粒的乳化液；

所述及的纤维素聚集体包括结晶纤维素、微晶纤维素、棉浆粕纤维素或木浆粕纤维素等中的一种；

所述及的纤维素溶剂是指可以溶解纤维素的各类溶剂，包括 N-甲基吗啉-N-氧化物/水溶液、氯化锂－二甲基乙酰胺溶液、二甲基亚砜－多聚甲醛溶液、氢氧化钠－硫脲溶液、氢氧化钠－尿素溶液、铜氨溶液或铜乙二胺溶液中的一种；

所述及的抗氧化剂包括没食子酸、磷酸盐、立体异构的酚类或温和的还原剂中的一种或一种以上；

所述及的分散剂为脂肪酸盐或烷基苯磺酸盐；

所述及的沉析溶剂为水或 C_1~C_3 的单元醇。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将纤维素聚集体和以每单位纤维素聚集体为基准计为 0.01～0.10 份的抗氧化剂溶解于纤维素溶剂中。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所说的磷酸盐包括磷酸钠或磷酸钾，所说的立体异构的酚类包括对苯二酚等，所说的温

和还原剂包括草酸或葡萄糖，所说的分散剂包括硬脂酸钙、硬脂酸钠或十二烷基苯磺酸钠。

4. 根据权利要求 2 所述的方法，其特征在于，沉析溶剂中分散剂的重量份数以每单位纤维素聚集体为基准计为 0.01～0.10 份。

5. 根据权利要求 4 所述的方法，其特征在于，沉析溶剂的用量以纤维素聚集体为基准计为 1000～1200 份。

6. 根据权利要求 1~5 任一项所述的方法，其特征在于，纤维素聚集体和抗氧化剂溶解于纤维素溶剂中的溶解温度为 80～120℃。

7. 根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，溶解在真空度> 0.05 Mpa 的条件下进行。

一种纳米级纤维素颗粒的制备方法

技术领域

本发明涉及有机纳米材料领域的制备领域，特别涉及纳米级纤维素颗粒的制备方法。

背景技术

纤维素是世界上最丰富的可生物降解、可再生的天然高分子材料。近年来，天然纤维素作为复合材料的增强相而正日益受到人们关注。由于天然纤维素密度小，使得其在机械加工过程中磨耗大大降低，具有相对较高的表面反应活性，且纤维素价格也较低，这些都是使纤维素具有吸引力的特性。同时，与无机填料填充体系相比较，纤维素填充的复合物通过燃烧分解，会降低环境污染。随着对纳米材料研究的不断深入，纳米纤维素在复合材料中的应用引起了众多学者的关注。有文献报道，纳米纤维素（尺寸 5 nm×150~300 nm）在高于基体 Tg 的温度时，能够给复合材料带来极大的增强效应，并且能够改善复合材料的热稳定性。随着纤维素填料的含量增加，材料的松弛模量持续增加，以纤维素填料含量为体系总重的 30%为例，松弛模量为基体松弛模量的 1000 倍。

目前文献中已报道的制备纳米级纤维素颗粒的方法主要是水解法。文献 Alain Dufresne ，Jean-Yves Cavaille，William Helbert，Polymer，Composite , 1997, Vol. 18 No. 2，198- 209，将经蒸汽爆破制备麦管纤维素，再经硫酸水解处理制备出纳米麦管纤维素(须晶尺寸 5 nm×150~300

nm）稳定分散体系。麦管首先在亚硫酸钠水溶液中水解，使木质素膨胀，从而降低在热处理中的降解。再经过蒸汽爆破处理，除去大部分木质素和半纤维素。（方法是在一定的蒸汽压力下，将纤维素原材料放置在反应容器内，存放一定时间后，将蒸汽迅速释放）。蒸汽爆破后的麦管纤维素（占水中固体成分重量的 20%）在强力机械搅拌下，在沸腾的氢氧化纳（2%）溶液中洗涤数次，约 4 个小时。在每次清洗之间，悬浮体系用蒸馏水漂洗。将纤维素漂洗直到呈白色。然后将纤维素用奶酪布挤压，重新分散在蒸馏水中，形成纤维素含水悬浮体系。纤维素（5wt%）含水悬浮体系首先经硫酸水解，将硫酸缓慢加入到保存在冰中的含水悬浮体系中，硫酸占体系总重的 65%，然后将体系在室温下强力搅拌 1 小时。搅拌结束后，用相同体积的水稀释，并连续离心洗涤，直到能够观察到浑浊物在表面形成。然后将体系用蒸馏水渗析，直到体系成中性。

以上文献报道所制备的纳米纤维素制备工艺中需要采用强酸对纤维素进行水解,对环境存在一定的污染，且制备过程复杂，通用性不强。

发明内容

本发明需要解决的技术问题是公开一种纳米级纤维素颗粒的制备方法，以克服现有技术存在的工艺中需要采用强酸对纤维素进行水解，对环境存在一定的污染，且制备过程复杂，通用性不强等缺点。

本发明的技术构思是这样的：

发明人设想通过“分子分散和可控沉析”两个步骤制备纳米纤维素颗粒，可获得平均粒径为 50~200 纳米的纳米纤维素颗粒，同时可避

免现有技术所存在的一系列缺陷。

本发明的方法包括如下步骤：

（1）将重量份数为 1～6 份的纤维素聚集体和以每单位纤维素聚集体为基准，重量份数为 0.01～0.10 份的抗氧化剂溶解于纤维素溶剂 50~200 份中，以 500～2000 转/分钟的速度搅拌，获得纤维素悬浮液，适宜的溶解温度为 80～120℃，最好在真空度> 0.05 Mpa 的条件下进行搅拌溶解；

（2）将纤维素悬浮液加到含有分散剂的沉析溶剂中，以 3000～15000 转/分钟的速度搅拌乳化，获得含有纳米纤维素颗粒的乳化液，并可采用常规的方法从乳化液收集纳米纤维素颗粒。

按照本发明，沉析溶剂中分散剂的重量份数以每单位纤维素聚集体为基准计为 0.01～0.10 份；

按照本发明，沉析溶剂的适宜的用量以纤维素聚集体为基准计为 1000～1200 份。

所述及的纤维素聚集体包括结晶纤维素、微晶纤维素、棉浆粕纤维素或木浆粕纤维素等中的一种，可采用市售产品；

所述及的纤维素溶剂是指能够溶解纤维素聚集体的各种溶剂，如：N-甲基吗啉-N-氧化物/水溶液、氯化锂－二甲基乙酰胺溶液、二甲基亚砜－多聚甲醛溶液、氢氧化钠－硫脲溶液、氢氧化钠－尿素溶液、铜氨溶液或铜乙二胺溶液等纤维素溶剂；其中，N-甲基吗啉-N-氧化物/水溶液可采用市售产品，如德国巴斯夫公司生产的纤维素溶剂，简称 NMMO 溶液；氯化锂－二甲基乙酰胺（LiCl-DMAc）溶液可按照文献

McCormick C. L., US Patent 4,278,790, 1981 报道的方法进行制备，二甲基亚砜－多聚甲醛溶液可按照文献：何春菊，纤维素溶液在 PF/DMSO 溶剂体系流变性能的研究，人造纤维，1998，Vol.28 No.5: 1~4, 8 公开的方法进行制备，氢氧化钠－硫脲溶液可按照文献：张俐娜，阮东，高山俊，纤维素在 NaOH/硫脲水溶液中的溶解和再生，2001 年全国高分子学术论文报告会论文集（下册）：i－28 公开的方法进行制备，氢氧化钠－尿素溶液可以按照中国专利申请号 00114486.3 的方法进行制备、铜氨溶液或铜乙二胺溶液等其它纤维素溶剂可按照相应文献报道进行配置。

所述及的抗氧化剂包括没食子酸，磷酸盐如磷酸钠、磷酸盐钾等、立体异构的酚类如对苯二酚等，温和的还原剂如草酸，葡萄糖等中的一种或一种以上，优选没食子酸、磷酸钠、对苯二酚或草酸中的一种；

所述及的分散剂包括脂肪酸盐或烷基苯磺酸盐，优选硬脂酸盐，如硬脂酸钙、硬脂酸钠或十二烷基苯磺酸钠等中的一种；

所述及的沉析溶剂包括水或 C_1~C_3 的单元醇，优选水或无水乙醇。

采用上述方法制备出的纳米纤维素悬浮液，其中纳米纤维素平均粒径在 50 nm～200 nm，粒径分布均匀，纳米级颗粒（粒径< 100 nm）占颗粒总数可高达 85%。

本发明所采用的方法可以广泛用于各类纤维素聚集体制备纳米级纤维素颗粒，制备所需原料都为通用化学试剂，相互之间具有很强的取代性。所用纤维素聚集体和化学试剂的差别及比例的变化只对最后产物的平均粒径及分布产生影响，但都可以制备出纳米纤维素颗粒。本过程选用纤维素溶剂 N-甲基吗啉-N-氧化物（NMMO）/水溶液等，是环境友好的无毒的有机溶剂，可回收重复利用。整个制备方法简便，

制备过程属于物理过程，对环境没有污染。

附图说明

图 1 为纳米纤维素颗粒的电镜照片。

图 2 为本发明另一种纳米纤维素颗粒的电镜照片。

具体实施方式：

实施例 1

原料配比：

用途	原料	来源	重量(份)
纤维素聚集体	结晶纤维素	日本进口	4
纤维素溶剂	N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)/水溶液	德国巴斯夫，工业级	100
抗氧化剂	没食子酸	上海化学试剂公司，分析纯	0.04
分散剂	硬脂酸钙	国产，工业级	0.04
沉析溶剂	蒸馏水	—	1100

试验步骤：

将结晶纤维素，N-甲基吗啉-N-氧化物/水溶液，没食子酸按上述比例置于三颈烧瓶中，在 95℃的恒温油浴中加热，保持体系真空度在 0.1 Mpa，高速搅拌（500 rpm），待纤维素溶解，呈透明淡黄色溶液。

将硬酯酸钙与蒸馏水按比例配制沉析溶液，倒入高剪切混合乳化机的容器中，开动乳化机（6000 rpm），同时将纤维素悬浮液缓慢、均匀地滴加到沉淀溶液中，滴加完毕后，继续高速搅拌 5 min，然后倒入烧杯中备用，体系为透明淡黄色的悬浮液，其中纤维素颗粒平均粒径 86.18 nm，纳米级颗粒（粒径< 100 nm）占颗粒总数的 67.7%。其电镜照片如图 1。

实施例 2

原料配比：

用途	原料	来源	重量(份)
纤维素聚集体	微晶纤维素	湖州展望化学药业有限公司	2
纤维素溶剂	N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)/水溶液	德国巴斯夫，工业级	100
抗氧化剂	磷酸盐（磷酸钠）	上海化学试剂公司，分析纯	0.06
分散剂	硬脂酸钙	国产，工业级	0.10
沉析溶剂	蒸馏水	—	1000

试验步骤：

将微晶纤维素，N-甲基吗啉-N-氧化物/水溶液，磷酸钠按上述比例置于三颈烧瓶中，在 85℃的恒温油浴中加热，保持体系真空度在 0.1 Mpa，高速搅拌，待纤维素溶解，呈透明淡黄色溶液。

将硬脂酸钙与蒸馏水按比例配制成沉淀溶液，倒入高剪切混合乳化机的容器中，开动乳化机（4000 rpm），同时将纤维素悬浮液缓慢、均匀地滴加到无水乙醇溶液中，滴加完毕后，继续高速搅拌 5 min，然后倒入烧杯中备用，体系为透明淡黄色的悬浮液。其中，纤维素颗粒出平均粒径 67.1 nm，纳米级颗粒（粒径< 100 nm）占颗粒总数的 84.7 %。其电镜照片如图 2。

实施例 3

原料配比：

用途	原料	来源	重量(份)
纤维素聚集体	微晶纤维素	湖州展望化学药业有限公司	5
纤维素溶剂	N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)/水溶液	德国巴斯夫，工业级	100
抗氧化剂	没食子酸	上海化学试剂公司，分析纯	0.35
分散剂	十二烷基苯磺酸钠	国产，工业级	0.45
沉析溶剂	蒸馏水	—	1200

试验步骤：

将微晶纤维素，N-甲基吗啉-N-氧化物/水溶液，没食子酸按上述比例置于三颈烧瓶中，在95℃的恒温油浴中加热，保持体系真空度在0.05 MPa，高速搅拌，待纤维素溶解，呈透明淡黄色溶液。

将十二烷基苯磺酸钠与无水乙醇按比例配制成沉淀溶液，倒入高剪切混合乳化机的容器中，开动乳化机（7000 rpm），同时将纤维素悬浮液缓慢、均匀地滴加到无水乙醇溶液中，滴加完毕后，继续高速搅拌5 min，然后倒入烧杯中备用，体系为透明淡黄色的悬浮液。其中，纤维素颗粒平均粒径74.5 nm，纳米级颗粒（粒径< 100 nm）占颗粒总数的77.7%。

实施例4

原料配比：

用途	原料	来源	重量(份)
纤维素聚集体	棉浆粕纤维素	奉贤浆粕厂	2
纤维素溶剂	氯化锂－二甲基乙酰胺溶液	采用文献方法进行制备	100
抗氧化剂	对苯二酚	市售	0.14
分散剂	十二烷基苯磺酸钠	市售	0.20
沉析溶剂	无水乙醇	市售	1100

试验步骤：

将棉浆粕纤维素，氯化锂－二甲基乙酰胺（LiCl－DMAc）溶液，对苯二酚按上述比例置于三颈烧瓶中，在115℃的恒温油浴中加热，保持体系真空度在0.1 MPa，高速搅拌，待纤维素溶解，呈透明淡黄色溶液。

将十二烷基苯磺酸钠与无水乙醇按比例配制成沉淀溶液，倒入高剪切混合乳化机的容器中，开动乳化机（13000 rpm），同时将纤维素

悬浮液缓慢、均匀地滴加到无水乙醇溶液中，滴加完毕后，继续高速搅拌 5 min，然后倒入烧杯中备用，体系为透明淡黄色的悬浮液。制备出平均粒径 172.3 nm，纳米级颗粒（粒径< 100 nm）占颗粒总数的 35.6 %。

实施例 5

原料配比：

用途	原料	来源	重量(份)
纤维素聚集体	木浆粕纤维素	美国进口	2
纤维素溶剂	二甲基亚砜－多聚甲醛溶液	采用文献方法进行制备	100
抗氧化剂	没食子酸	上海化学试剂公司，分析纯	0.20
分散剂	硬脂酸钠	市售	0.18
沉析溶剂	无水乙醇	市售	1100

试验步骤：

将木浆粕纤维素，二甲基亚砜－多聚甲醛溶液，没食子酸按上述比例置于三颈烧瓶中，在 100℃的恒温油浴中加热，保持体系真空度在 0.1 MPa，高速搅拌，待纤维素溶解，呈透明淡黄色溶液。

将硬脂酸钠与无水乙醇按比例配制成沉淀溶液，倒入高剪切混合乳化机的容器中，开动乳化机（11000 rpm），同时将纤维素悬浮液缓慢、均匀地滴加到无水乙醇溶液中，滴加完毕后，继续高速搅拌 5 min，然后倒入烧杯中备用，体系为透明淡黄色的悬浮液。纳米纤维颗粒平均粒径 146.0 nm，纳米级颗粒（粒径< 100 nm）占颗粒总数的 40.7%。

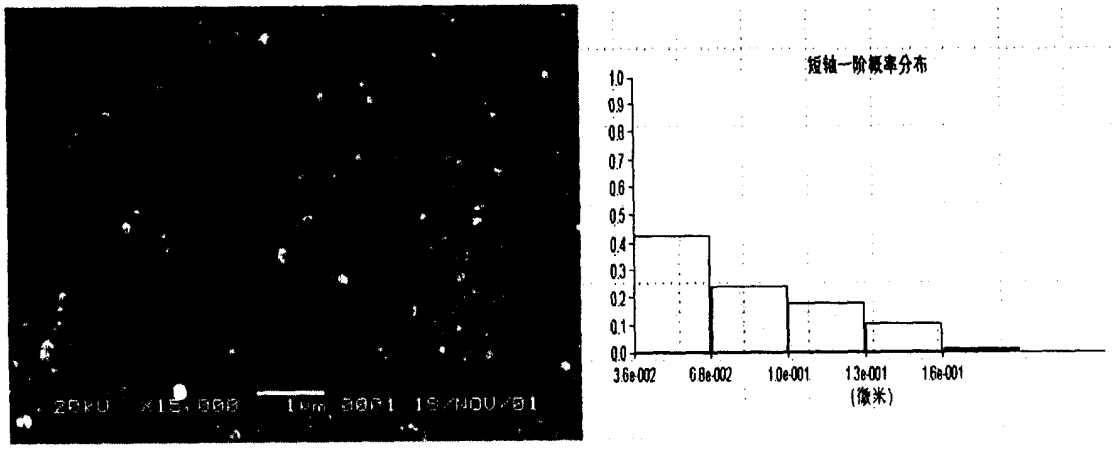

短轴一阶概率分布
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
3.6e-002
6.8e-002
1.0e-001
1.3e-001
1.6e-001
(微米)

图 1

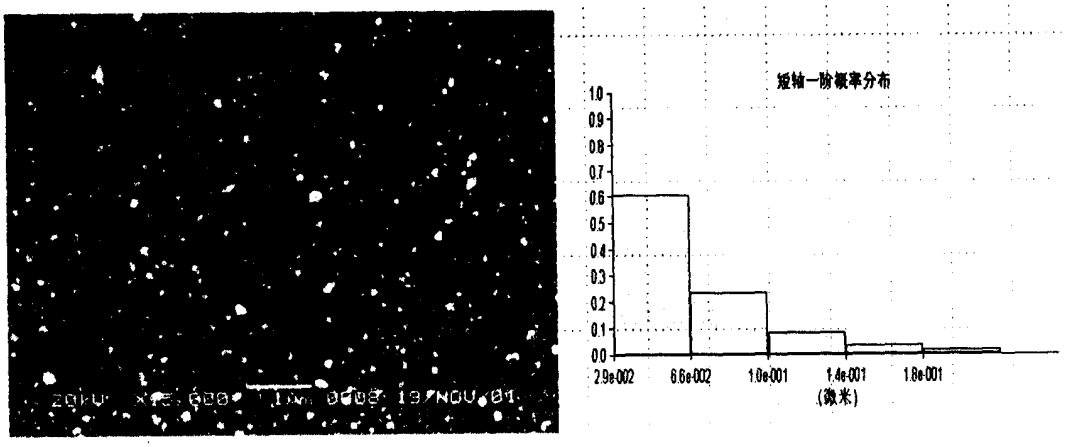

短轴一阶概率分布
1.0
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
2.9e-002
6.6e-002
1.0e-001
1.4e-001
1.8e-001
(微米)

图 2