



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 102844357 B

(45)授权公告日 2016.09.07

(21)申请号 201180019183.6

(22)申请日 2011.02.15

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 102844357 A

(43)申请公布日 2012.12.26

(30)优先权数据
61/304,752 2010.02.15 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2012.10.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/CA2011/000184 2011.02.15

(87)PCT国际申请的公布数据
W02011/097721 EN 2011.08.18

(73)专利权人 丽格诺新创有限公司
地址 加拿大不列颠哥伦比亚省

(72)发明人 亚历克斯·柏林

(74)专利代理机构 北京北翔知识产权代理有限公司 11285

代理人 王媛 钟守期

(51)Int.Cl.

C08H 7/00(2012.01)

C07G 1/00(2011.01)

D01F 9/17(2006.01)

(56)对比文件

EP 0224721 A1,1987.06.10,

WO 2009/028969 A1,2009.03.05,

US 2,977,352 A,1961.03.28,

US 2008/0262182 A1,2008.10.23,

许园.木质素碳纤维的制备与结构和性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术I辑》.2007,(第05期),第17-18页.

Akira Yokoyama等.用分解木材所得木质素制备碳纤维.《新型碳材料》.1991,(第二期),第20-22页.

查刘生.木质素基碳纤维的研制情况.《碳素》.1992,(第4期),第44-47页.

审查员 薛发珍

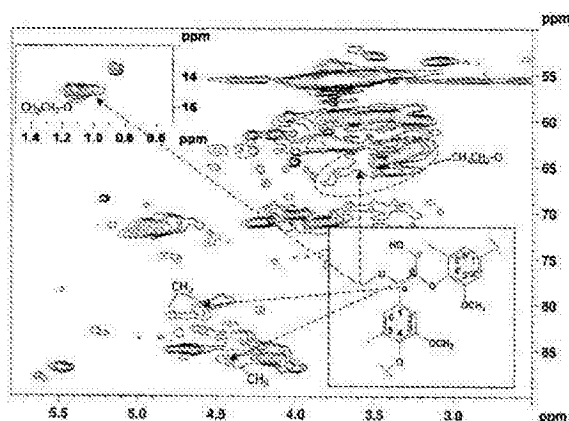
权利要求书1页 说明书13页 附图4页

(54)发明名称

含有木素衍生物的碳纤维组合物

(57)摘要

本发明提供具有特定碳含量和/或特定烷氧基含量的天然木素衍生物及其在碳纤维中的用途。



1. 一种木素衍生物,其在木素纤维素生物质的制浆过程中或制浆后直接回收,其中该木素衍生物的碳含量为64.5重量%以上,并且烷氧基含量为0.45mmol/g以上。

2. 权利要求1的木素衍生物,其中该衍生物的碳含量为66.5重量%以上。

3. 权利要求1的木素衍生物,其中该衍生物的碳含量为68.5重量%以上。

4. 权利要求1的木素衍生物,其中该衍生物的碳含量为69.5重量%以上。

5. 权利要求1的木素衍生物,其中该衍生物的烷氧基含量为0.6mmol/g以上。

6. 权利要求1的木素衍生物,其中该衍生物的乙氧基含量为0.45mmol/g以上。

7. 权利要求1的木素衍生物,其中该衍生物的乙氧基含量为0.6mmol/g以上。

8. 权利要求1的木素衍生物,其中该木素源自硬木生物质。

9. 权利要求1的木素衍生物,其中该木素源自软木生物质。

10. 权利要求1的木素衍生物,其中该木素源自一年生纤维生物质。

11. 权利要求1的木素衍生物,其中该木素源自包括杨属、桉属、金合欢属、或其结合/杂交种的生物质。

12. 权利要求1的木素衍生物,其中所述生物质包括美洲山杨、蓝桉、银荆、或其结合/杂交种。

13. 权利要求1的木素衍生物,其中该木素源自包括松树、云杉、或其结合/杂交种的生物质。

14. 权利要求1的木素衍生物,其中该木素源自包括辐射松、火炬松、白云杉、黑云杉、*Picea sitchensis*、及其结合/杂交种的生物质。

15. 权利要求1的木素衍生物,其中该木素源自包括小麦秸秆、甘蔗渣、玉米穗轴、或其结合/杂交种的生物质。

16. 一种硬木木素衍生物,其在木素纤维素生物质的制浆过程中或制浆后直接回收,其碳含量为67.5重量%至75.5重量%,并且其乙氧基含量为0.45mmol/g至1.4mmol/g。

17. 一种软木木素衍生物,其在木素纤维素生物质的制浆过程中或制浆后直接回收,其碳含量为66.5重量%至80.0重量%,并且其乙氧基含量为0.35mmol/g至1.4mmol/g。

18. 一种一年生纤维木素衍生物,其在木素纤维素生物质的制浆过程中或制浆后直接回收,其碳含量为64.5重量%至75.5重量%。

19. 权利要求18的一年生纤维木素衍生物,其烷氧基含量为0.25mmol/g至1.4mmol/g。

20. 一种碳纤维组合物,其含有权利要求1的木素衍生物。

21. 权利要求1的木素衍生物用于碳纤维的用途。

22. 一种制备碳纤维的方法,包括以下步骤

a. 收集生物质;

b. 提取权利要求1的木素衍生物并将木素衍生物纺成纤维;

c. 稳定该纤维;和

d. 碳化该纤维。

含有木素衍生物的碳纤维组合物

[0001] 本发明涉及从木素纤维素原料回收的天然木素衍生物,及其应用。更特别地,本发明涉及使用天然木素衍生物的组合物、用途和方法。

背景技术

[0002] 天然木素是包括所有植物生物质的完整成分的天然存在的无定形复杂交联有机大分子。不同的结构单元(例如,苯基丙烷单元)不以任何有规律的顺序彼此相连,在此意义上木素的化学结构是不规则的。已知天然木素包含许多两种被不同程度甲氧基化的一元木素醇(monolignol)单体(反式-松柏醇和反式-芥子醇)以及第三种非甲氧基化的一元木素醇(反式-对-香豆醇)。这些一元木素醇的各种结合物包括三个苯丙素(phenylpropanoid)结构的结构嵌段,即分别为愈创木基一元木素醇、丁香基一元木素醇和对羟苯基一元木素醇,所述苯丙素结构的结构嵌段通过特定连接而聚合形成天然木素大分子。

[0003] 在制浆过程中从木素纤维素生物质提取天然木素通常导致木素碎裂为许多不规则组分的混合物。此外,木素片段可与制浆过程中使用的任何化学品反应。因此,所产生的木素部分可以被称为木素衍生物和/或工业木质素。由于难以说明和表征这种分子的复杂混合物,木素衍生物通常按照所使用的木素纤维素植物材料以及它们由木素纤维素植物材料产生和回收的方法来描述,即硬木木素、软木木素、和一年生纤维木素。

[0004] 天然木素在制浆过程中部分解聚为木素片段,该木素片段在制浆液中溶解且随后从纤维素纸浆中分离。根据制浆方法,含有木素和多糖片段、以及提取物的后制浆液通常被称为“黑液”或“废液”。这种浆液通常被认为是副产物,除了回收蒸煮化学品之外,常规的做法是燃烧所述浆液以回收一些能量值。然而,也可以从这些浆液中沉淀和/或回收木素衍生物。用于将纤维素纸浆与其他木素纤维素成分分离的各类制浆方法产生在物理-化学、生物化学和结构性能方面非常不同的木素衍生物。

[0005] 考虑到木素衍生物可由可再生生物质资源得到,对于在某些工业方法中使用这些衍生物投入了关注。例如,US5,173,527推荐在酚醛树脂中使用木素-纤维素材料。由于木素的自由基清除性能,A.Gregorova等人推荐在聚丙烯中使用木素(A.Gregorova等人, Radical scavenging capacity of lignin and its effect on processing stabilization of virgin and recycled polypropylene, Journal of Applied Polymer Science 106-3(2007)第1626-1631页)。然而,经提取的木素衍生物——特别是在纸浆和纸张制造中所采用的传统制浆方法中所分离的那些——的大规模商业应用由于,例如,它们化学和功能特性的不相容性而受到限制。该不相容性可能是,例如由于原料供给以及具体的提取/产生/回收条件的变化。这些问题由于通过各种提取方法得到的木素衍生物分子结构的复杂性以及对经回收的木素衍生物的结构一致性和完整性进行可靠的常规分析的难度而进一步复杂化。

[0006] 已知碳纤维具有某些可使其用于许多应用中的机械和物理化学特性。例如,碳纤维可具有高的拉伸强度、低密度、低重量、和/或低的热膨胀。单股碳纤维可缠绕在一起形成纱,所述纱可以其自身使用或纺成织物。碳纤维纱也可与能缠绕或铸型的塑料树脂结合形

成复合材料,如碳纤维增强塑料。然而,虽然含有碳纤维的复合材料可比相似尺寸的钢材料具有某些优势,但由于制造碳纤维的高成本它们通常要昂贵得多。

[0007] 碳纤维通常通过聚合丙烯腈(聚丙烯腈)的碳化制造。聚丙烯腈通过多步骤的方法转化为碳纤维,其中第一步是将聚丙烯腈加热至300°C从而破坏氢键并加成氧分子从而产生防火稳定材料。随后将该新材料通过在惰性气体中加热至1,500°C至3,000°C而碳化,得到含有几乎100%碳的材料。所述经碳化的材料随后进行表面处理并用环氧树脂上胶以保护碳纤维。可以通过选择碳化温度来生产不同级别的碳纤维。例如,具有非常高的拉伸强度的碳纤维在1,500°C至2,000°C的温度下形成,具有高模数(即,更大弹性)的碳纤维通过在更高温度(例如,最高达3,000°C)下的碳化而生产。

[0008] 已经评估了将由硫酸盐制浆方法(即市售硫酸盐木素)和有机溶剂方法回收的木素衍生物用于生产低成本碳纤维的应用,该碳纤维可用于部分或完全替代由聚丙烯腈生产的碳纤维。例如,US3,461,082推荐了一种由碱性木素、硫代木素或木素磺酸盐制备碳化木素纤维的方法。J.F.Kadla等人推荐使用市售硫酸盐木素生产碳纤维(J.F.Kadla等,2002, Lignin-based carbon fibers for composite fiber applications, Carbon 36:1119-1124)。S.Kubo等人推荐使用乙酸有机溶剂木素生产碳纤维(S.Kubo等,1998, Preparation of Carbon Fibers from Softwood Lignin by Atmospheric Acetic Acid Pulping, Carbon 36:1119-1124)。令人遗憾地是,在这些体系的每一个中,由于需要纯化步骤来移除挥发物、灰分和颗粒,生产成本并没有显著降低。此外,纯化的木素需要加入共聚物和增塑剂来形成碳纤维。S.Kubo等人推荐使用Alcell®有机溶剂木素生产碳纤维(S.Kubo等, 2004, Poly(Ethylene Oxide)/Organosolv Lignin Blends: Relationship Between Thermal Properties, Chemical Structures, and Blend Behaviour, Macromolecules 37: 6904-6911)。然而,他们发现虽然少量Alcell®木素可提高聚(环氧乙烷)的结晶度,但引入多于25%的Alcell®木素却妨碍了结晶度和晶畴尺寸。其他研究者提出在碳纤维组合物中使用木素衍生物。参见,例如,US6,765,028、W02009/028969、US7,678,358、US5,344,921、US2010/0311943。

发明内容

[0009] 本发明提供适用于生产碳纤维的天然木素衍生物,其中天然木素衍生物具有特定烷氧基含量和/或特定碳含量。本发明的木素衍生物可具有可接受的可纺性能特征,适用于制备具有可接受的拉伸强度和可接受的弹性模数的碳纤维。

附图说明

[0010] 图1示出非乙酰化硬木木素衍生物的HSQC谱图(箭头指出对应于乙氧基的信号)。

[0011] 图2示出非乙酰化硬木木素衍生物的定量¹³C NMR谱图。

[0012] 图3示出乙酰化硬木木素衍生物的定量¹³C NMR谱图。

[0013] 图4示出生产碳纤维关键步骤的流程图。

具体实施方式

[0014] 本发明提供具有特定烷氧基含量和/或特定碳含量的天然木素衍生物。不希望围

于理论,认为具有更高烷氧基含量和/或碳含量的木素衍生物具有适用于制备碳纤维的可接受的可纺性能且得到的纤维可具有可接受的拉伸强度和可接受的弹性模数。因此,选择具有更高烷氧基含量和/或碳含量的天然木素衍生物可得到具有更优的性能特征的产品。

[0015] 本发明的天然木素衍生物的烷氧基含量为0.45mmol/g以上和/或碳含量为约64.5%以上。例如,烷氧基含量为约0.5mmol/g以上;约0.6mmol/g以上;约0.7mmol/g以上;约0.8mmol/g以上;约0.9mmol/g以上;约1mmol/g以上;约1.1mmol/g以上;约1.2mmol/g以上。本发明的木素衍生物的碳含量可为,例如,约65.0%以上;约66.0%以上;约67.0%以上;约68.0%以上;约69.0%以上。

[0016] 所述木素衍生物可含有任何合适的烷氧基团,如C₁-C₆烷氧基、C₁-C₄烷氧基、C₁-C₃烷氧基、甲氧基和/或乙氧基、乙氧基。本发明的木素衍生物的乙氧基含量可为约0.5mmol/g以上;约0.6mmol/g以上;约0.7mmol/g以上;约0.8mmol/g以上;约0.9mmol/g以上;约1mmol/g以上;约1.1mmol/g以上;约1.2mmol/g以上。本发明的木素衍生物的乙氧基含量可为,例如,约3.75mmol/g以下;3.5mmol/g以下;3.25mmol/g以下;3mmol/g以下;2.75mmol/g以下;2.5mmol/g以下;2.25mmol/g以下;2mmol/g以下;1.9mmol/g以下;1.8mmol/g以下;1.7mmol/g以下;1.6mmol/g以下;1.5mmol/g以下;1.4mmol/g以下;1.3mmol/g以下。

[0017] 烷氧基的定量可使用高分辨¹³C NMR谱进行。例如,乙氧基含量的定量可通过高分辨¹³C NMR谱进行。乙氧基的鉴定可通过2D NMRHSQC谱确定。2D NMR HSQC谱图可由配有具有反式结构的敏感低温冷却5毫米TCI梯度探针的Bruker 700MHz UltraShield Plus标准口径磁谱仪记录。采集参数如下:标准Bruker脉冲程序hsqcetgp,温度为298K,90°脉冲,1.1秒脉冲延迟(d1),采集时间为60毫秒。

[0018] 碳(C)含量的定量可通过使用合适元素分析设备的元素分析进行。例如,样品可以在Perkin-Elmer 2400系列元素分析仪中于975°C纯氧气环境下燃烧产生CO₂、H₂O、N₂和SO₂。在还原区于500°C下从该气体混合物中移除痕量元素。均匀的气体混合物在通过柱前取精确已知的体积、温度、和压力,在所述柱上组分气体分离并随后进行热导检测。

[0019] 本发明提供在木素纤维素生物质原料制浆过程中或之后回收的天然木素衍生物。所述纸浆可源自任何合适的木素纤维素原料,包括硬木、软木、一年生纤维、及其结合物。

[0020] 硬木原料包括金合欢属(*Acacia*)、缅甸属(*Afzelia*)、*Synsepalum duloificum*、合欢属(*Albizia*)、桦木科(*Alder*) (例如欧洲桤木(*Alnus glutinosa*)、红枝桤木(*Alnus rubra*))、苹果木(*Applewood*)、浆果鹃属(*Arbutus*)、桤树(*Ash*) (例如,黑白蜡树(*F.nigra*)、四棱蜡树(*F.quadrangulata*)、欧洲白蜡树(*F.excelsior*)、洋白蜡树(*F.pennsylvanica lanceolata*)、*F.latifolia*、*F.profunda*、美国桤木(*F.americana*))、杨柳科(*Aspen*) (例如大齿杨(*P.grandidentata*)、欧洲山杨(*P.tremula*)、美洲山杨(*P.tremuloides*))、澳大利亚红雪松属(红椿(*Toona ciliata*))、*Ayna* (尼日利亚两蕊苏木(*Distemonanthus benthamianus*))、木棉科(*Balsa*) (*Ochroma pyramidale*)、椴木树科(*Basswood*) (例如美洲铁杉(*T.americana*)、异叶铁杉(*T.heterophylla*))、山毛榉科(*Beech*) (例如欧洲水青冈(*F.sylvatica*)、美国水青冈(*F.grandifolia*))、桦木科(*Birch*) (例如*Betula populifolia*、岸黑桦(*B.nigra*)、北美白桦(*B.papyrifera*)、美加甜桦(*B.lenta*)、加拿大黄桦(*B.alleghaniensis*)、*B.lutea*、垂枝桦(*B.pendula*)、欧洲桦(*B.pubescens*))、黑豆(*Blackbean*)、黑木(*Blackwood*)、破布木(*Bocote*)、桤叶槭(*Boxelder*)、欧洲黄杨木

(Boxwood)、巴西木(Brazilwood)、古夷布提木(Bubinga)、七叶树科(Buckeye)(例如欧洲七叶树(*Aesculus hippocastanum*)、光叶七叶树(*Aesculus glabra*)、*Aesculus flava*/黄花七叶树(*Aesculus octandra*))、胡桃木(Butternut)、梓树属(*Catalpa*)、蔷薇科(Cherry)(例如野黑樱桃(*Prunus serotina*)、*Prunus pennsylvanica*、欧洲甜樱桃(*Prunus avium*))、野苹果木(Crabwood)、山毛榉科(Chestnut)、角瓣木(Coachwood)、黄檀木(Cocobolo)、软木斛(Corkwood)、三角叶杨(Cottonwood)(例如小叶杨(*Populus balsamifera*)、美洲黑杨(*Populus deltoides*)、*Populus sargentii*、异叶杨(*Populus heterophylla*))、黄瓜树(Cucumbertree)、山茱萸科(Dogwood)(例如北美山茱萸(*Cornus florida*)、*Cornus nuttallii*)、柿科(Ebony)(例如*Diospyros kurzii*、*Diospyros melanida*、非洲柿(*Diospyros crassiflora*))、榆科(Elm)(例如美国榆(*Ulmus americana*)、英国榆(*Ulmus procera*)、宽果长序榆(*Ulmus thomasi*)、*Ulmus rubra*、山榆(*Ulmus glabra*))、桃金娘科(Eucalyptus)、绿心硬木树(Greenheart)、Grenadilla、桃金娘科(Gum)(例如多花蓝果树(*Nyssa sylvatica*)、蓝桉(*Eucalyptus globulus*)、胶皮枫香树(*Liquidambar styraciflua*)、水蓝果树(*Nyssa aquatica*))、胡桃科(Hickory)(例如毛山核桃(*Carya alba*)、光叶山核桃(*Carya glabra*)、粗皮山核桃(*Carya ovata*)、条裂山核桃(*Carya laciniata*))、桦木科(Hornbeam)、桦木科(Hophornbeam)、重蚁木(**Ipê**)、绿柄桑(Iroko)、桦木科(Ironwood)(例如平滑叶娑罗双(*Bangkirai*)、美洲鹅耳枥(*Carpinus caroliniana*)、木麻黄(*Casuarina equisetifolia*)、*Choricbangarpia subargentea*、*Copaifera* spp.、坤甸铁樟(*Eusideroxylon zwageri*)、愈疮木(*Guajacum officinale*)、*Guajacum sanctum*、香坡垒(*Hopea odorata*)、重蚁木(Ipe)、*Krugiodendron ferreum*、*Lyonothamnus lyonii*(*L.floribundus*)、铁力木(*Mesua ferrea*)、木樨榄属(*Olea* spp.)、腺荚豆(*Olneya tesota*)、美洲铁木(*Ostrya virginiana*)、波斯铁木(*Parrotia persica*)、齿叶蚁木(*Tabebuia serratifolia*))、紫葳科(Jacarandá)、李叶苏木(Jotoba)、单球悬铃木(Lacewood)、樟科(Laurel)、西非榄仁树(Limba)、蒺藜科(Lignum vitae)、豆科(Locust)(例如刺槐(*Robinia pseudacacia*)、三刺皂荚(*Gleditsia triacanthos*))、桃心花木(Mahogany)、槭树科(Maple)(例如糖槭(*Acer saccharum*)、黑槭(*Acer nigrum*)、桤叶槭(*Acer negundo*)、红花槭(*Acer rubrum*)、银白槭(*Acer saccharinum*)、桐叶槭(*Acer pseudoplatanus*))、龙脑香科(Meranti)、Mpingo、山毛榉科(Oak)(例如*Quercus macrocarpa*、白栎(*Quercus alba*)、*Quercus stellata*、*Quercus bicolor*、弗吉尼亚栎(*Quercus virginiana*)、*Quercus michauxii*、*Quercus prinus*、*Quercus muhlenbergii*、峡谷栎(*Quercus chrysolepis*)、*Quercus lyrata*、夏栎(*Quercus robur*)、无梗花栎(*Quercus petraea*)、北美红栎(*Quercus rubra*)、黄栎(*Quercus velutina*)、月桂叶栎(*Quercus laurifolia*)、*Quercus falcata*、黑栎(*Quercus nigra*)、柳叶栎(*Quercus phellos*)、*Quercus texana*)、非洲轻木(Obeche)、奥克榄(Okoumé)、Oregon Myrtle、加利福尼亚月桂(California Bay Laurel)、蔷薇科(Pear)、杨柳科(Poplar)(例如小叶杨(*P.balsamifera*)、黑杨(*P.nigra*)、杂种杨(Hybrid Poplar)(加杨(*Populus* × *canadensis*))、瑞香科(Ramin)、北美圆柏(Red cedar)、豆科(Rosewood)、娑罗双树(Sal)、豆科(Sandalwood)、樟科(Sassafras)、豆科(Satinwood)、银桦树(Silky Oak)、银荆(Silver Wattle)、蛇纹树(Snakewood)、杜鹃花科(Sourwood)、西班牙香椿(Spanish

cedar)、美国悬铃木(American sycamore)、马鞭草科(Teak)、胡桃科(Walnut)(例如黑胡桃(Juglans nigra)、胡桃(Juglans regia))、杨柳科(Willow)(例如黑柳(Salix nigra)、白柳(Salix alba))、黄杨(Yellow poplar)(北美鹅掌楸(Liriodendron tulipifera))、禾本科(Bamboo)、棕榈(Palmwood)、及其结合/杂交种。

[0021] 例如,本发明的硬木原料可选自金合欢属、杨柳科、山毛榉科、桃金娘科、槭树科、桦木科、桃金娘科、山毛榉科、杨柳科及其结合/杂交种。本发明的硬木原料可选自杨属(Populus spp.)(例如美洲山杨(Populus tremuloides))、桉属(Eucalyptus spp.)(例如蓝桉(Eucalyptus globulus))、金合欢属(Acacia spp.)(例如银荆(Acacia dealbata))及其结合/杂交种。

[0022] 本发明提供源自硬木生物质的木素衍生物,其中该衍生物的乙氧基含量为0.45mmol/g至约1.4mmol/g;约0.5mmol/g至约1.3mmol/g;约0.6mmol/g至约1.2mmol/g;和/或碳含量为约67.5%至约75.5%;约68.0%至约72.5%。

[0023] 软木原料包括南洋杉科(Araucaria)(例如南洋杉(A.cunninghamii)、窄叶南洋杉(A.angustifolia)、智利南洋杉(A.araucana))、软木雪松(softwood Cedar)(例如北美圆柏(Juniperus virginiana)、北美乔柏(Thuja plicata)、北美香柏(Thuja occidentalis)、美国尖叶扁柏(Chamaecyparis thyoides)、阿拉斯加黄杉(Callitropsis nootkatensis))、柏科(Cypress)(例如扁柏(Chamaecyparis)、Cupressus Taxodium、绿干柏(Cupressus arizonica)、落羽杉(Taxodium distichum)、台湾扁柏(Chamaecyparis obtusa)、美国扁柏(Chamaecyparis lawsoniana)、地中海柏木(Cupressus sempervirens))、落基山脉道格拉斯冷杉(Rocky Mountain Douglas fir)、欧洲紫杉(European Yew)、松科(Fir)(例如香脂冷杉(Abies balsamea)、欧洲冷杉(Abies alba)、高大冷杉(Abies procera)、温哥华冷杉(Abies amabilis))、松科(Hemlock)(例如加拿大铁杉(Tsuga canadensis)、大果铁杉(Tsuga mertensiana)、异叶铁杉(Tsuga heterophylla))、南洋杉科(Kauri)、日本榿树(Kaya)、松科(Larch)(例如欧洲落叶松(Larix decidua)、日本落叶松(Larix kaempferi)、北美落叶松(Larix laricina)、美国西部落叶松(Larix occidentalis))、松科(Pine)(例如欧洲黑松(Pinus nigra)、北美短叶松(Pinus banksiana)、扭叶松(Pinus contorta)、辐射松(Pinus radiata)、西黄松(Pinus ponderosa)、多脂松(Pinus resinosa)、欧洲赤松(Pinus sylvestris)、北美乔松(Pinus strobus)、加州山松(Pinus monticola)、糖松(Pinus lambertiana)、火炬松(Pinus taeda)、长叶松(Pinus palustris)、刚松(Pinus rigida)、萌芽松(Pinus echinata))、杉科(Redwood)、罗汉松科(Rimu)、松科(Spruce)(例如欧洲云杉(Picea abies)、黑云杉(Picea mariana)、Picea rubens、Picea sitchensis、白云杉(Picea glauca))、日本雪松(Sugi)、及其结合/杂交种。

[0024] 例如,可在本文中使用的软木原料包括雪松、冷杉、松树、云杉、及其结合/杂交种。本发明的软木原料可选自火炬松(loblolly pine)(火炬松)、辐射松、北美短叶松、云杉(例如白、内、黑)、道格拉斯冷杉、欧洲赤松、欧洲云杉、及其结合/杂交种。本发明的软木原料可选自松树(例如辐射松、火炬松)、云杉、及其结合/杂交种。

[0025] 本发明提供源自软木生物质的木素衍生物,其中该衍生物的乙氧基含量为约0.35mmol/g至约1.4mmol/g;约0.45mmol/g至约1.3mmol/g;约0.5mmol/g至约1.2mmol/g;约

0.6mmol/g至约1.1mmol/g;和/或碳含量为约66.5%至约80.0%;约67.0%至约75.5%;约67.5%至约73.5%。

[0026] 一年生纤维原料包括源自一年生植物的生物质,该一年生植物在一个生长季完成其生长并因此必须每年种植。一年生纤维的实例包括:亚麻、禾谷类蒿秆(小麦、大麦、燕麦)、甘蔗渣、稻草、玉米秸秆、玉米穗轴、大麻、果浆、苜蓿草、柳枝稷,及其结合/杂交种。工业残留物如玉米穗轴、玉米纤维、干酒糟(distillers'dried grains)、果皮、种子等也可认为是一年生纤维,因为它们通常源自一年生纤维生物质,如食用农作物和水果。例如,一年生纤维原料可选自小麦秸秆、玉米秸秆、玉米穗轴、甘蔗渣、及其结合/杂交种。

[0027] 本发明提供源自一年生纤维生物质的木素衍生物,其中该衍生物的烷氧基含量(例如乙氧基含量)为约0.25mmol/g至约1.4mmol/g;约0.35mmol/g至约1.3mmol/g;约0.45mmol/g至约1.2mmol/g;约0.5mmol/g至约1.1mmol/g;和/或碳含量为64.5%至约75.5%;约65.0%至约72.5%;约65.5%至约70.5%。

[0028] 天然木素衍生物随着用于将天然木素与纤维素和其他生物质成分分离的方法类型而改变。在本文中可以使用任何合适的方法,但是应该注意硫酸盐法制浆、亚硫酸盐法制浆和ASAM有机溶剂制浆将产生含有大量有机结合硫的天然木素衍生物,所述有机结合硫将使它们不适于某些应用。

[0029] 有机溶剂法(如**Alcell®**方法)可用于从生物质中分离高纯度木素衍生物和其他有用的材料而不会过度改变或破坏天然木素的结构单元。因此这种方法可以用于使构成生物质的所有成分的价值最大化。**Alcell®**法的记载可见于美国专利4,764,596(在本文中以引用的方式纳入)。该方法通常包括在一定条件下主要用乙醇/水溶剂溶液来制浆或预处理纤维生物质,所述条件包括(a)60%乙醇/40%水,(b)温度为约180°C至约210°C,(c)压力为约20atm至约35atm,以及(d)加工时间为5-120分钟。天然木素衍生物从天然木素分馏进入制浆液,该制浆液也接收溶解的半纤维素、其他碳水化合物和其他提取物,如树脂、有机酸、苯酚、和单宁。含有所述经分馏的天然木素衍生物和其他源自纤维生物质原料的提取物的有机溶剂制浆液通常被称为“黑液”。由有机溶剂制浆法释放的有机酸和提取物显著酸化黑液至约5以下的pH水平。从制浆过程中制得的纤维素纸浆中分离后,天然木素的衍生物通过减压并随后用冷水闪蒸而从黑液中回收,所述闪蒸将导致经分馏的天然木素衍生物沉淀,从而使它们可通过标准固体/液体分离方法回收。多种例如美国专利7,465,791和PCT专利申请公开W02007/129921的公开记载了为了提高生物精制过程中从纤维生物质原料中回收的经分馏的天然木素衍生物的收率而对**Alcell**有机溶剂法的改进。对**Alcell**有机溶剂法条件的改进包括:(a)将制浆液中乙醇浓度调整至选自35%-85%(w/w)乙醇范围内的数值,(b)将温度调整至选自100°C至350°C范围内的数值,(c)将压力调整至选自5atm至35atm范围内的数值,(d)将加工时间调整至20分钟至约2小时或更长范围内的持续时间,(e)将液体与木材的比例调整为3:1至15:1或更高,(f)如果使用碱性催化剂将蒸煮液的pH调整为1至6.5或更高的范围内。

[0030] 本发明提供了生产天然木素衍生物的方法,所述方法包括:

[0031] (a)用有机溶剂/水溶液对纤维生物质原料进行制浆,

[0032] (b)将纤维素纸浆或经预处理的基材从所述制浆液或预处理溶液中分离,

[0033] (c)回收天然木素衍生物。

[0034] 所述有机溶剂可选自短链伯和仲醇,如甲醇、乙醇、丙醇及其结合物。例如所述溶剂可以是乙醇。所述液体溶液可包括约20重量%以上、约30重量%以上、约50重量%以上、约60重量%以上、约70重量%以上的乙醇。

[0035] 所述方法的步骤(a)可在约100°C以上、或约120°C以上、或约140°C以上、或约160°C以上、或约170°C以上、或约180°C以上的温度进行。该方法可在约300°C以下、或约280°C以下、或约260°C以下、或约240°C以下、或约220°C以下、或约210°C以下、或约205°C以下、或约200°C以下的温度进行。

[0036] 所述方法的步骤(a)可在约5atm以上、或约10atm以上、或约15atm以上、或约20atm以上、或约25atm以上、或约30atm以上的压力进行。该方法可在约150atm以下、或约125atm以下、或约115atm以下、或约100atm以下、或约90atm以下、或约80atm以下的压力进行。

[0037] 纤维生物质可用步骤(a)的溶剂溶液处理约1分钟以上、约5分钟以上、约10分钟以上、约15分钟以上、约30分钟以上的时间。纤维生物质可在其操作温度下用步骤(a)的溶剂溶液处理约360分钟以下、约300分钟以下、约240分钟以下、约180分钟以下、约120分钟以下的时间。

[0038] 制浆液的pH可以为,例如,约1至约6,或约1.5至约5.5。

[0039] 本发明提供一种制备烷氧基含量为0.45mmol/g以上和/或碳含量为64.5%以上的木素衍生物的方法,所述方法包括:

[0040] a)在容器中用有机溶剂/水溶剂溶液将纤维生物质原料制浆或预处理形成浆液,其中:

[0041] i.该溶液含有约30重量%以上的有机溶剂;以及

[0042] ii.浆液的pH为约1至约6;

[0043] b)将浆液加热至约100°C以上;

[0044] c)保持高温1分钟以上的时间;

[0045] d)将纤维素浆与浆液分离;

[0046] e)回收天然木素衍生物。

[0047] 本发明提供一种制备烷氧基含量为0.45mmol/g以上的硬木木素衍生物的方法,所述方法包括:

[0048] a)在容器中用有机溶剂/水溶剂溶液将含硬木生物质的纤维原料制浆或预处理形成浆液,其中:

[0049] i.该溶液含有约30重量%以上的有机溶剂;以及

[0050] ii.浆液的pH为约1至约6;

[0051] b)将浆液加热至约100°C以上;

[0052] c)保持高温1分钟以上的时间;

[0053] d)将纤维素浆与浆液分离;

[0054] e)回收天然木素衍生物。

[0055] 本发明提供一种制备烷氧基含量为0.35mmol/g以上的软木木素衍生物的方法,所述方法包括:

[0056] a)在容器中用有机溶剂/水溶剂溶液将含软木生物质的纤维原料制浆或预处理形成浆液,其中:

[0057] i. 该溶液含有约30重量%以上的有机溶剂;以及

[0058] ii. 浆液的pH为约1至约6;

[0059] b) 将浆液加热至约100°C以上;

[0060] c) 保持高温1分钟以上的时间;

[0061] d) 将纤维素浆与浆液分离;

[0062] e) 回收天然木素衍生物。

[0063] 本发明提供一种制备烷氧基含量为0.25mmol/g以上的一年生纤维木素衍生物的方法,所述方法包括:

[0064] a) 在容器中用有机溶剂/水溶剂溶液将含一年生纤维生物质的纤维原料制浆或预处理形成浆液,其中:

[0065] i. 该溶液含有约30重量%以上的有机溶剂;以及

[0066] ii. 浆液的pH为约1至约5.5;

[0067] b) 将浆液加热至约100°C以上;

[0068] c) 保持高温和高压1分钟以上的时间;

[0069] d) 将纤维素浆与浆液分离;

[0070] e) 回收天然木素衍生物。

[0071] 本文的天然木素衍生物可引入碳纤维中。图4示出使用本发明的衍生物制备碳纤维的方法的一个实施方案的流程图。

[0072] 可将木素样品置于合适的配有喷丝板的热混合挤压机中。示例的合适喷丝板是1/32英寸喷丝板。这种设备在约130°C至约300°C范围内的温度下通常具有最大缠绕速率约74m*min⁻¹。其他用于将木素纺成纤维的合适设备是例如带有单孔喷嘴的熔融纺丝机。当配有0.30mm孔径的喷嘴时,这种设备在约130°C至约300°C范围内的温度下通常具有缠绕速率约140-250m*min⁻¹。如此由本发明的天然木素衍生物生产的纤维可在碳化前进行稳定。合适的稳定方法是将纤维逐渐加热至250°C并随后在该温度下保持一段时间。经热稳定的纤维可随后在约1000°C至约3000°C范围内的温度下在惰性气氛中碳化。

[0073] 在纤维挤出前,天然木素衍生物可与聚丙烯腈或其他相容聚合物混合。木素衍生物可占该混合物的约25%以上;约30%以上;约35%以上;约40%以上;约45%以上;约50%以上。含有聚丙烯腈或其他相容聚合物和木素衍生物的混合物的纤维可随后进行热稳定化和碳化。

[0074] 含有本发明的天然木素衍生物或聚丙烯腈或其他相容聚合物和本发明的木素衍生物的混合物的碳纤维可用于强化含有聚合物的复合材料。它们也可用于强化非聚合材料。这种纤维也可以纺成织物和纺织品。

[0075] 可预期本说明书中讨论的任何实施方案可以相对于本发明任何其他实施方案、方法、组合物或方面实现或结合,反之亦然。

[0076] 除非另外指出,所有本文使用的技术和科学术语具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同含义。除非另外指出,本文涉及的所有专利、申请、公开的申请和其他出版物均以引用方式全文纳入。如果本文中提出的定义与以引用方式纳入本文的专利、申请、公开的申请和其他出版物提出的定义相反或不一致,以本文中提出的定义为准,而非以引用方式纳入本文的定义。在本文中引用参考文献不应被解释为或看作为承认这些参考

文献就是本发明的现有技术。

[0077] 在说明书中使用实施例(包括术语的实例)仅是说明目的且并非意在限制本发明实施方案的范围和含义。数字范围包括界定所述范围的数字。在说明书中,词语“含有”用作开放式术语,基本等同于短语“包括,但不限于”,且词语“包含”具有相应含义。

[0078] 本发明包括基本如上文所述且参考实施例和附图描述的所有实施方案、改进方案和变形方案。对本领域技术人员而言显而易见的是,可在不背离权利要求所定义的本发明范围的前提下做出多种变形方案和改进方案。这种改进方案的实例包括为了以基本相同的方式获得相同的结果而将本发明任何方面用已知等同物替代。

[0079] 本发明将在下述实施例中进一步说明。然而,应理解这些实施例仅仅是说明目的,且不应被用于以任何方式限制本发明的范围。

[0080] 实施例

[0081] 实施例1:从硬木原料中回收木素衍生物

[0082] 硬木原料木片由(1)生长于加拿大不列颠哥伦比亚省的白杨(美洲山杨(*P.tremuloides*));(2)生长于智利的金合欢(银荆(*A.dealbata*));(3)生长于智利的桉树(亮果桉(*E.nitens*))制得。每种原料的三个样品使用酸催化乙醇有机溶剂制浆法单独制浆,其中对每个样品使用不同的制浆条件(表1、2和3)。

[0083] 表1:6:1浆液与木材比例下白杨木片样品的制浆条件。

	样品#	pH	时间 分钟	温度 °C	乙醇 %	OEt mmol/g	碳 %
[0084]	1	2.26	63	190	47	0.59	68.33
	2	2.06	27	193	51	0.61	69.64
	2	2.03	104	197	68	0.69	71.14

[0085] 表2:6:1浆液与木材比例下金合欢木片样品的制浆条件。

	样品#	pH	时间 分钟	温度 °C	乙醇 %	OEt mmol/g	碳 %
[0086]	4	2.11	114	195	43	0.45	68.16
	5	2.00	67	194	58	0.67	68.21
	6	2.01	104	197	68	0.76	69.35

[0087] 表3:6:1浆液与木材比例下桉树木片样品的制浆条件。

	样品#	pH	时间 分钟	温度 °C	乙醇 %	OEt mmol/g	碳 %
[0088]	7	2.01	65	196	60	0.65	68.13
	8	1.88	104	197	68	0.64	69.00

[0089] 对于每个木片样品,通过以下方法制备指定浓度的乙醇制浆溶剂:首先用水部分

稀释乙醇,随后加入适当量的硫酸得到目标最终酸度。最后用水进一步稀释乙醇溶液得到目标乙醇浓度。

[0090] 每个纤维生物物质样品的初始木素含量使用记载于National Renewable Energy Laboratory(NREL)Technical Report标题为“Determination of Structural Carbohydrates and Lignin in Biomass”-Laboratory Analytical Procedure(TP-510-42618(2008年4月25日))的方法测定。随后,向压力容器((2L或7L Parr反应器(Parr Instrument Company,Moline,IL,USA))加入纤维生物物质样品((100-700g odw片)后,以6:1的浆液:木材比例将经pH调节的基于乙醇的制浆溶剂加入容器。随后将该容器加压并升至表1-3所列的目标温度(分别为白杨、金合欢、桉树)。随后将生物物质样品“蒸煮”指定的一段时间,随后,停止制浆过程。制浆后,将压力容器的内容物转移至液压20吨手动压力机(Airco,China)。首先在压力机中挤压成浆材料以挤出浆液,从而将浆液与固体分离。随后将挤出的浆液通过粗丝网过滤以将挤出的木片残渣与浆液流分离。接下来,通过精细过滤纸(Whatman N°1)过滤而从浆液流中分离出细颗粒。回收的细颗粒代表在制浆的生物物质冷却过程中从浆液中提取和自沉淀出的木素衍生物。颗粒状木素在本文中称为自沉淀的木素衍生物(即“SPL”)。仍然残留在过滤的浆液中的溶解木素衍生物通过用冷水稀释而沉淀。用冷水稀释而沉淀的木素衍生物称为沉淀木素或“PL”。在测定SPL和PL木素衍生物的干重后,相对于制浆前初始生物物质样品测定的总的原生木素(酸不溶木素和酸溶木素的总和)值来测定每种木素衍生物的相对收率。

[0091] 木素样品通过以下步骤乙酰化。首先,称量300mg样品加入BuchiMultivapor P-12管并在真空烘箱中于40°C干燥过夜。从烘箱中取出后,用衬有金属箔的帽将各管(stube)密封以防止干燥的样品吸收水分。向各样品中加入1.5mL吡啶和1.5mL乙酸酐。通过涡旋混合机混合管中内容物直至木素完全溶解。将密封的样品管在通风橱中放置最少两天从而使乙酰化反应进行至完全。在该阶段结束时,将15mL乙醇加入各样品,随后在50°C下Multivapor P-12中在最大可达到真空度下旋转蒸发。进行九次连续的旋转蒸发步骤,每次加入丙酮(~1-2mL以溶解管中任何固体木素)和乙醇(15mL,如前)而进行。一旦所有的乙酸酐和乙酸被移除,向管中加入2mL丙酮以溶解样品。将溶液通过玻璃移液管转移至标记的闪烁管并再用0.5-1.0mL丙酮清洗管,该丙酮也转移至闪烁管。向闪烁管中的木素溶液中加入2.0-3.0mL超纯水(nanopure water),随后混合,从而使木素从溶液中沉淀出。将该管在真空烘箱中于40°C下干燥。木素样品干燥为多孔固体,其随后研磨为精细粉末。随后进行加入1.0mL超纯水和干燥两步以移除痕量的夹带丙酮。

[0092] 以目标质量200mg称取非乙酰化和乙酰化木素样品加入经标记的2.0mL螺丝帽玻璃管并随后在40°C真空烘箱中干燥过夜。当从烘箱取出时,立刻盖上所述管并密封以确保样品干燥。将所述管放置于抽真空干燥器中冷却至室温,其后记录重量。通过称量1,3,5-三噁烷和乙酰丙酮铬加入管中并分别以333.3mg/mL和50mg/mL的浓度溶解于d6-二甲亚砜来制备内标储液。向各木素样品管中加入600μL d6-二甲亚砜并将该管于40°C下置于热混合机中并于1400rpm下混合直到木素完全溶解。比其他更难溶解并在热混合机中需要更长时间或甚至涡旋混合。将60μL等分的预先制备的储液加入各样品并持续混合很短一段时间从而得到均匀溶液。将样品从热混合机中取出并冷却至室温,随后将550μL转移至经标记的NMR管。

[0093] 使用约30%样品的DMSO-d₆溶液于300K在配有冷冻探针的Bruker 700MHz光谱仪上记录NMR谱图。化学位移参照TMS(0.0ppm)。为保证更精确的基线,尤其是在羰基区(215-185ppm),谱图记录间隔240-(-40)ppm。针对定量¹³C-NMR提供以下条件:

[0094] 1. 逆门检测

[0095] 2. 90° 脉冲

[0096] 3. 通过加入乙酰丙酮铬(III)实现所有核的完全弛豫;使用1.2s采集时间和1.7s弛豫延迟。

[0097] 所述谱图进行傅里叶变换、调整相位,使用TMS信号作为参照(0ppm)校准并通过使用多项式函数校正基线。基线校正使用以下待调整至零的间隔参照而实现:

[0098] (220-215ppm)-(185-182ppm)-(97-92ppm)-(5-(-20)ppm)。没有其他区域强制为0。定量¹³C NMR谱图信号基于2D HSQC NMR和已知数据库进行归属。基线校正后使用内标(IS)(三噁烷)的面积作为参照对光谱积分。每个谱图(如所述)处理至少两次以确保定量的良好重现性。特定部分的定量计算如下进行:

[0099] 对于非乙酰化木素: $X(\text{mmol/g 木素}) = I_X \cdot m_{IS} / (30m_{Lig} \cdot I_{IS}) \cdot 1000$

[0100] 对于乙酰化木素: $X(\text{mmol/g 木素}) = I_X \cdot m_{IS} / (30m_{Lig} \cdot I_{IS} - 42 \cdot I_{OHtotal} \cdot m_{IS}) \cdot 1000$

[0101] 其中X是特定部分的含量; I_X 、 I_{IS} 和 $I_{OHtotal}$ 相应地是特定部分、内标和总OH基的共振值; m_{Lig} 和 m_{IS} 是木素和内标的质量。OEt基团的数值由乙酰化和非改性(非乙酰化)二者的谱图计算。数据示于表1-3。碳(C)含量的定量通过在975°C下Perkin-Elmer 2400系列元素分析仪的纯氧气环境中燃烧测定。数据示于表1-3。

[0102] 实施例2: 从软木原料回收木素衍生物。

[0103] 软木原料片由(1)生长于不列颠哥伦比亚省的杂交云杉树、(2)生长于智利的辐射松、和(3)生长于美国东南部的火炬松制备。每种原料的三个样品使用酸催化乙醇制浆法单独制浆,其中对每个样品使用不同的制浆条件(表4、5和6)。

[0104] 表4: 6:1浆液与木材比例下杂交云杉树木片样品的制浆条件。

	样品#	pH	时间 分钟	温度 °C	乙醇 %	OEt mmol/g	碳 %
[0105]	9	2.88	60	182	62	0.97	67.51
	10	1.72	34	168	43	0.56	68.71
	11	2.60	84	184	76	1.34	70.17

[0106] 表5: 6:1浆液与木材比例下辐射松木片样品的制浆条件。

	样品#	pH	时间 分钟	温度 °C	乙醇 %	OEt mmol/g	碳 %
[0107]	12	1.73	34	168	43	0.54	67.62
	13	1.92	33	179	57	0.67	69.13
	14	2.04	58	191	46	0.58	70.58

[0108] 表6:6:1浆液与木材比例下火炬松木片样品的制浆条件。

	样品#	pH	时间 分钟	温度 °C	乙醇 %	OEt mmol/g	碳 %
[0109]	15	2.99	86	186	47	0.65	69.55
	16	2.80	61	188	67	0.94	71.09
	17	2.01	43	189	61	0.61	72.50

[0110] 对于每个木片样品,通过以下方法制备指定浓度的乙醇制浆溶剂:首先用水部分稀释乙醇,随后加入适当量的硫酸得到目标最终酸度。最后用水进一步稀释乙醇溶液得到目标乙醇浓度。

[0111] 每个原始纤维生物物质样品的木素含量使用NREL方法(NREL/TP-510-42618(2008年4月))测定。随后,向压力容器((2L或7L Parr反应器(Parr Instrument Company, Moline, IL, USA))加入纤维生物物质样品((100-700g odw片)后,以6:1的浆液:木材比例将经pH调节的基于乙醇的制浆溶剂加入容器。随后将该容器加压并升至表8-10所列的目标温度(分别为云杉、辐射松、火炬松)。随后将生物物质样品“蒸煮”指定的一段时间,随后,停止制浆过程。制浆后,将压力容器的内容物转移至液压20吨手动压力机(Airco, China)。首先在压力机中挤压成浆材料以挤出浆液,从而将浆液与固体分离。随后将挤出的浆液通过粗丝网过滤以将挤出的木片残渣与浆液流分离。接下来,通过精细过滤纸(Whatman N°1)过滤而从浆液流中分离出细颗粒。回收的细颗粒代表在制浆的生物物质冷却过程中从浆液中提取和自沉淀出的木素衍生物。颗粒状木素在本文中称为自沉淀的木素衍生物(即“SPL”)。仍然残留在过滤的浆液中的溶解木素衍生物通过用冷水稀释而沉淀。用冷水稀释而沉淀的木素衍生物称为沉淀木素或“PL”。在测定SPL和PL木素衍生物的干重后,相对于制浆前初始生物物质样品测定的总的木素含量(酸不溶加上酸溶木素)来测定每种木素衍生物的相对收率。

[0112] 木素衍生物样品的乙氧基含量和碳含量如实施例1中所述进行测定,并示于表4-6。

[0113] 实施例3:从一年生纤维原料回收木素衍生物

[0114] 两组一年生纤维原料由(1)产自欧洲的玉米穗轴、(2)由巴西生长和加工的甘蔗制造的甘蔗渣、以及(3)加拿大阿尔伯塔省生产的小麦秸秆制备。每种原料的三个样品使用酸催化乙醇制浆法单独制浆,其中对每个样品使用不同的制浆条件(表7、8和9)。

[0115] 表7:6:1浆液与木材比例下小麦秸秆样品的制浆条件。

	样品#	pH	时间 分钟	温度 °C	乙醇 %	OEt mmol/g	碳 %
[0116]	18	2.45	79	178	49	0.45	65.61
	19	1.85	70	185	47	0.53	67.04
[0117]	20	2.86	90	195	41	0.41	68.36

[0118] 表8:6:1浆液与木材比例下甘蔗渣样品的制浆条件。

	样品#	pH	时间 分钟	温度 °C	乙醇 %	OEt mmol/g	碳 %
[0119]	21	2.92	88	171	73	0.64	65.74
	22	2.10	28	171	46	0.72	67.63
	23	2.19	61	178	66	0.69	69.51

[0120] 表9:6:1浆液与木材比例下玉米穗轴样品的制浆条件。

	样品#	pH	时间 分钟	温度 °C	乙醇 %	OEt mmol/g	碳 %
[0121]	24	2.14	87	181	66	0.53	65.57
	25	1.85	42	179	51	0.55	66.25
	26	2.18	100	190	67	0.54	66.83

[0122] 对于每个生物质样品,通过以下方法制备指定浓度的乙醇制浆溶剂:首先用水部分稀释乙醇,随后加入适当量的硫酸得到目标最终酸度。最后用水进一步稀释乙醇溶液得到目标乙醇浓度。

[0123] 每个纤维生物样品样本的初始木素含量使用NREL方法(NREL/TP-510-42618(2008年4月))测定。随后,向压力容器((2L或7L Parr反应器(Parr Instrument Company, Moline, IL, USA))加入纤维生物质样品((100-700g odw片)后,以6:1的浆液:木材比例将经pH调节的基于乙醇的制浆溶剂加入容器。随后将该容器加压并升至表14-15所列的目标温度(分别为甘蔗渣、玉米穗轴)。随后将生物质样品“蒸煮”指定的一段时间,随后,停止制浆过程。制浆后,将压力容器的内容物转移至液压20吨手动压力机(Airco, China)。首先在压力机中挤压成浆材料以挤出浆液,从而将浆液与固体分离。随后将挤出的浆液通过粗丝网过滤以将挤出的木片残渣与浆液流分离。接下来,通过精细过滤纸(Whatman N°1)过滤而从浆液流中分离出细颗粒。回收的细颗粒代表在制浆的生物物质冷却过程中从浆液中提取和自沉淀出的木素衍生物。颗粒状木素在本文中称为自沉淀的木素衍生物(即“SPL”)。仍然残留在过滤的浆液中的溶解木素衍生物通过用冷水稀释而沉淀。用冷水稀释而沉淀的木素衍生物称为沉淀木素或“PL”。在测定SPL和PL木素衍生物的干重后,相对于制浆前初始生物质样品测定的总的木素(酸不溶木素加上酸溶木素的总和)值来测定每种木素衍生物的相对收率。

[0124] 木素衍生物样品的乙氧基含量和碳含量如实施例1中所述进行测定,并示于表4-6。

[0125] 本公开提供木素衍生物的制备方法和化学性能描述,所述木素衍生物具有增强的可纺性、得到的碳纤维具有改善的拉伸强度和弹性模数测量的加工性能。本公开的木素衍生物可纺成木素纤维并随后以超过45%的收率、高于388-550MPa的拉伸强度,和超过30-60GPa的弹性模数碳化为碳纤维。将这些木素衍生物纺成木素纤维的可纺性可超过100m/分钟。

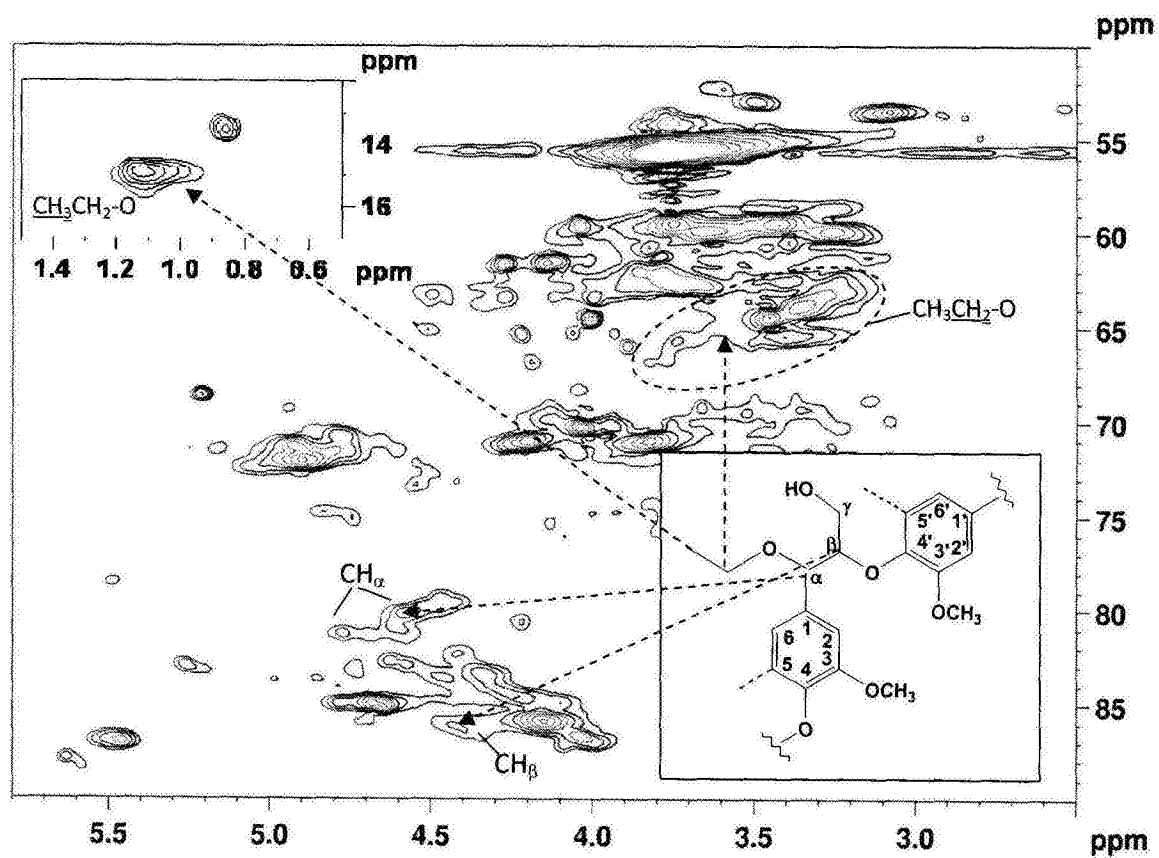


图1

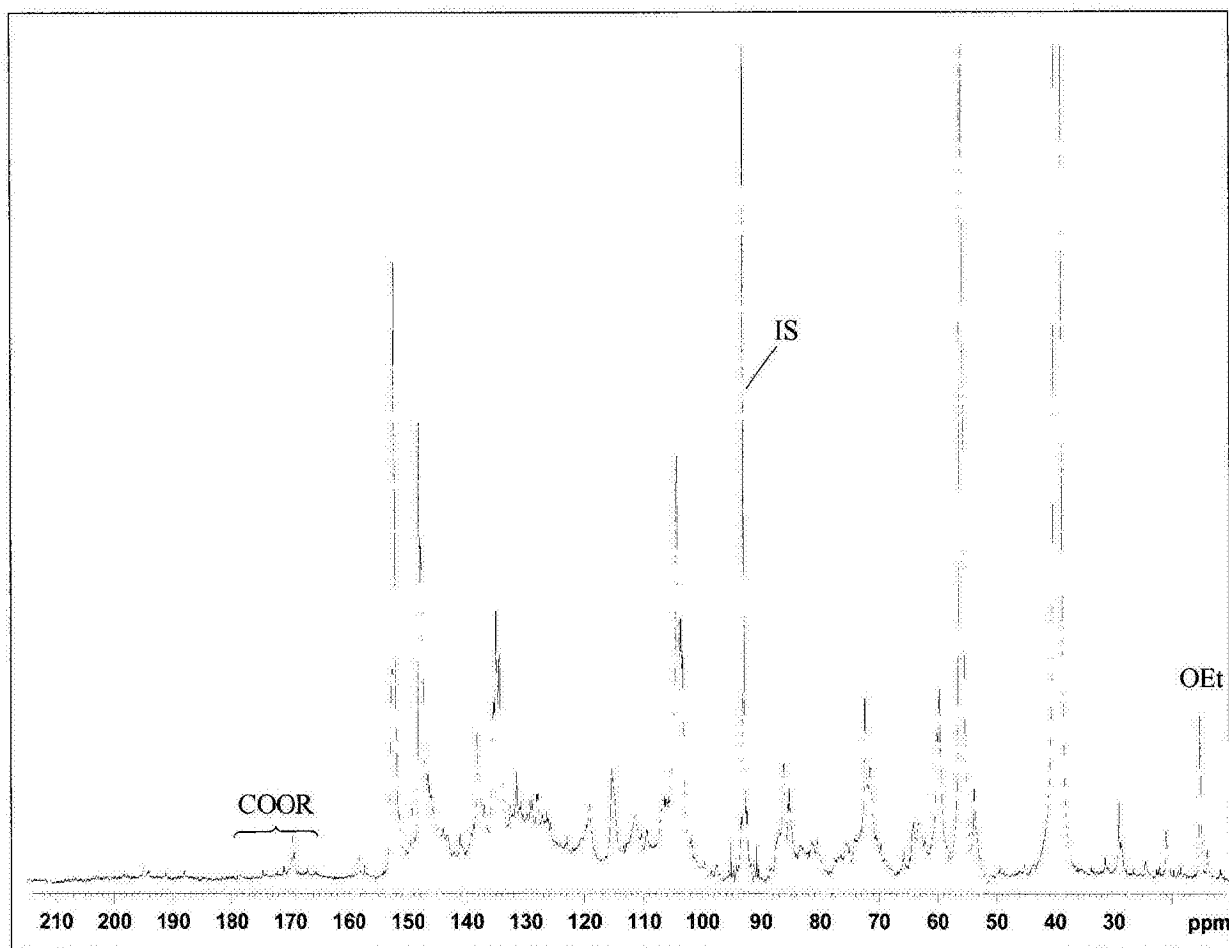


图2

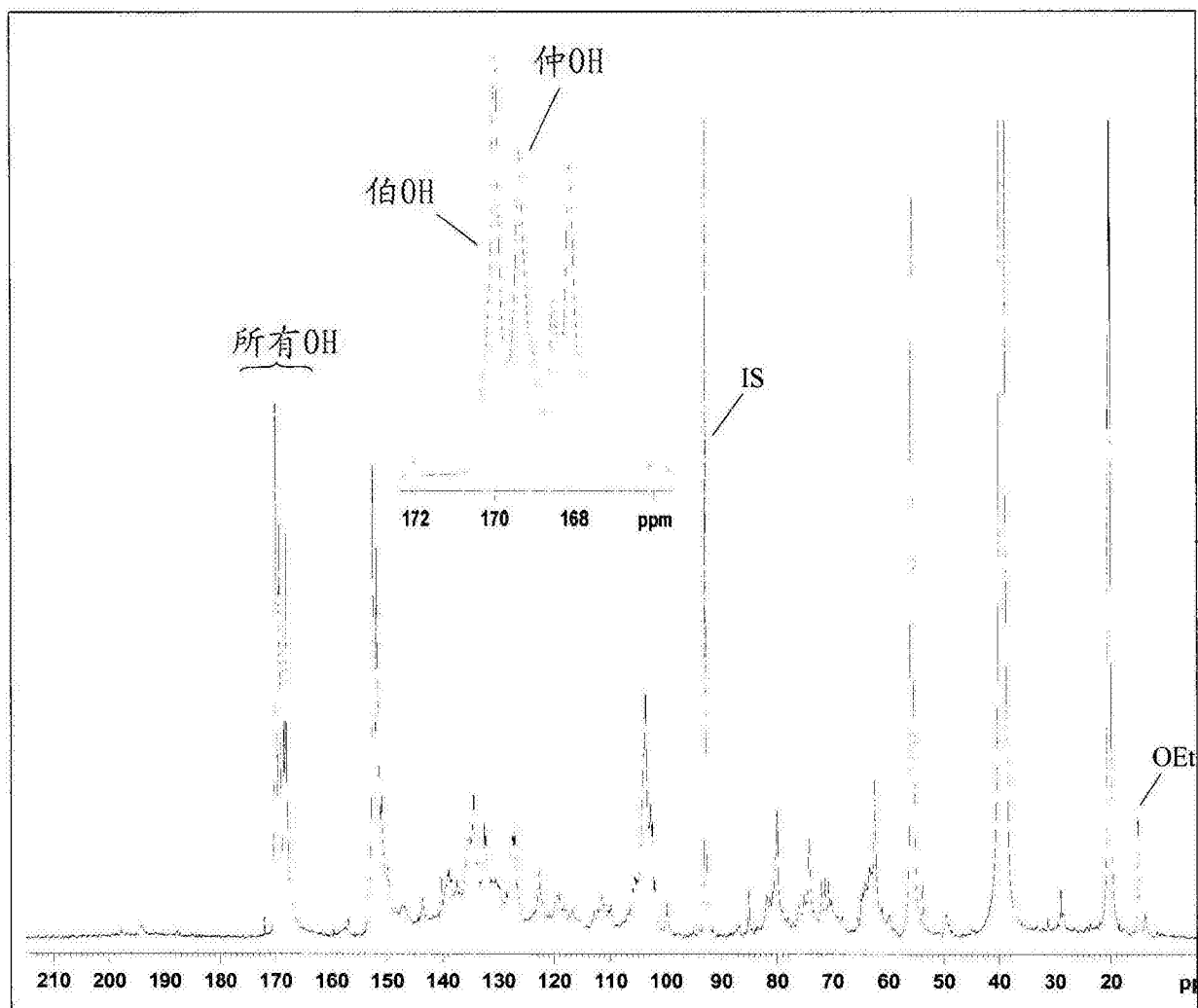


图3

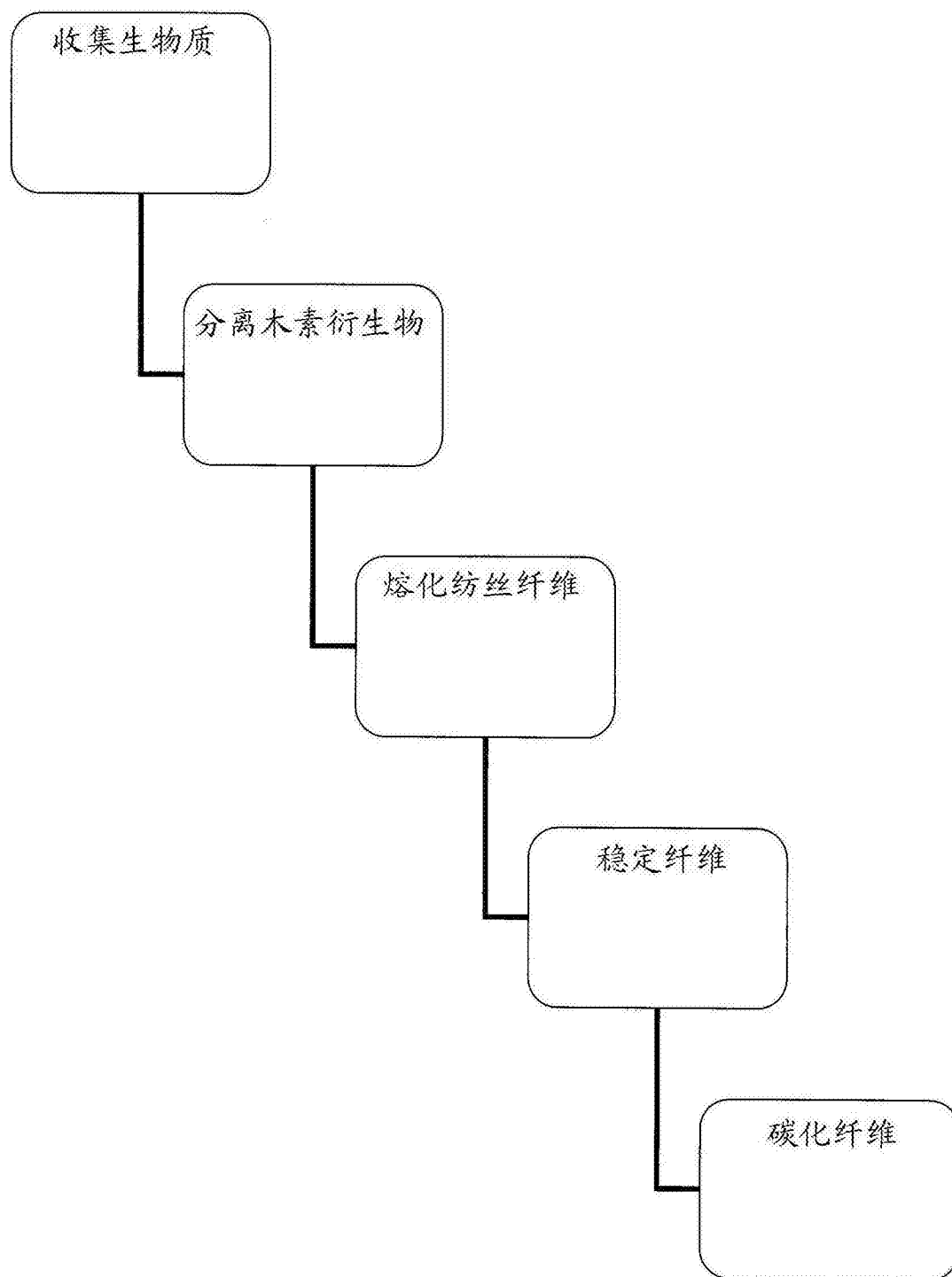


图4