



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102080343 B

(45) 授权公告日 2013. 05. 29

(21) 申请号 201010559787. 7

CN 1341663 A, 2002. 03. 27,

(22) 申请日 2010. 11. 25

CN 1470532 A, 2004. 01. 28,

(73) 专利权人 山东轻工业学院

审查员 高蓓蓓

地址 250014 山东省济南市历下区解放东路  
58 号

(72) 发明人 徐清华 李宗全 刘娜 秦梦华  
傅英娟

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限  
公司 37219

代理人 周慰曾

(51) Int. Cl.

D21H 17/63 (2006. 01)

D21H 17/25 (2006. 01)

D21H 21/18 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 1334272 A, 2002. 02. 06,

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

阴离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种阴离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用,所述的阴离子纳米微晶纤维素是以纸浆、微晶纤维素或棉花为原料,采用酸水解法或生物酶水解法制备纳米微晶纤维素;将制得的纳米微晶纤维素悬浮液加入阴离子改性试剂溶液,在 10-100r/min 低转数下磁力搅拌 1-30min 后,在流动的去离子水里透析 5-10 天,得到阴离子改性的纳米微晶纤维素胶体悬浮液。向疏解好的浆料中加入 0.1% -10% 的阴离子改性纳米微晶纤维素悬浮液,在低转速下搅拌后抄成纸张,该纸张增强剂具有很好的生物相容性与生物可降解性,纸张增强效果好。

1. 一种阴离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用,所述的阴离子纳米微晶纤维素按以下方法制得的:

(1) 以漂白针叶木硫酸盐浆、漂白阔叶木硫酸盐浆、微晶纤维素 (MCC) 或棉花为原料,采用酸水解法或生物酶水解法制备纳米微晶纤维素胶体悬浮液;

(2) 将质量浓度 1-10% 的阴离子改性试剂溶液调至 pH 值 11-14 为溶液 A,所述阴离子改性试剂是硼酸、苯硼酸、硼酸钠或硼酸钾;

(3) 将步骤 (1) 制得的纳米微晶纤维素胶体悬浮液配置成质量浓度 1-10% 的溶液 B,然后将步骤 (2) 制得的溶液 A 与上述溶液 B 按 (9 ~ 1) : 1 体积比混合,在 10-100r/min 低转速下磁力搅拌 1-30min 后,在流动的去离子水里透析 5-10 天,得到阴离子改性的纳米微晶纤维素胶体悬浮液。

2. 根据权利要求 1 所述的阴离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用,其特征在于方法如下:称取一定量的纸浆,加水稀释至浆浓 0.1-2.0wt%,用纸浆疏解器疏解 6000 转;向疏解好的浆料中加入所述的阴离子改性纳米微晶纤维素胶体悬浮液,悬浮液用量为绝干纸浆质量的 0.1% -10%,在 600-800rpm 低转速下搅拌 3 ~ 5min 后抄成纸张。

3. 根据权利要求 1 所述的阴离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用,其特征在于步骤 (1) 中的酸水解法和生物酶水解法是:

酸水解法:将原料打碎,过 20 目筛,在 20℃ -65℃ 下加入浓度 30-64wt% 的硫酸,使酸与原料的体积质量比 (5 ~ 15) : 1,单位毫升比克,原料浆以绝干料计;搅拌下,反应 10-70min,然后将悬浮液用去离子水稀释 10 倍终止反应;产物用去离子水反复离心冲洗至 pH 值 5.0 ~ 5.5;将得到产物放入透析袋中,透析袋截留分子量为 12000-14000;用流动的去离子水透析至恒定 pH 值;透析后的悬浮液在冰水浴中进行超声波振荡处理 5-50min;为避免产物因热聚集,超声波振荡器处理在冰水浴中进行;得到纳米微晶纤维素胶体悬浮液;或

生物酶水解法:将原料粉碎,过 20 目筛,取粉碎后的原料放入锥形瓶中,向锥形瓶中加入水,再加入缓冲液调节溶液的 pH 值到 6-7,加入纤维素酶,每克绝干原料加入纤维素酶 5000 ~ 80000IU,置于摇床中,调温度到 40-60℃,振荡速度为 50-250r/min,反应 24-72h 使纤维素发生酶解;反应结束后,取出样品,离心分离,得到纳米微晶纤维素胶体悬浮液;所述纤维素酶为和氏璧生物技术有限公司生产的中性纤维素酶,其滤纸酶活 20000 ~ 40000IU/g;所述缓冲液是磷酸盐缓冲溶液,取磷酸二氢钠 1.74g,磷酸氢二钠 2.7g,氯化钠 1.7g,加水溶解成 400ml 的溶液配制而成。

4. 根据权利要求 1 所述的阴离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用,其特征在于步骤 (2) 中阴离子改性试剂是硼酸或苯硼酸,溶液质量浓度为 4-6%。

5. 根据权利要求 1 所述的阴离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用,其特征在于步骤 (3) 中溶液 A 与溶液 B 按 (5 ~ 3) : 1 体积比混合。

## 阴离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用

### （一）技术领域

[0001] 本发明涉及一种阴离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用方法,属于制浆造纸领域。

### （二）背景技术

[0002] 新技术开发和可持续发展的迫切需要,使全球化学品生产商开发绿色化学品的热情持续升温。造纸行业面临着巨大的资源与环境压力,以生物质制备造纸化学品及利用生物资源进行生物和化学改性制备新材料,是未来纸业发展的方向。天然纤维是自然界中分布最广的生物高分子。酸水解或纤维素酶水解纤维素纤维能够得到纳米微晶纤维素(nanocrystalline cellulose, NCC),这进一步扩大了纤维素在材料领域的使用。

[0003] 随着消费水平的不断提高,人们对纸张档次及质量的要求也越来越高,纸张强度的提高显得越来越重要。如何提高纸张的强度,满足人们对低定量、高档次纸张的需求迫在眉睫。纸张强度的提高可以通过打浆、提高长纤维的配比和使用增强剂来实现。通过打浆和提高长纤维配比来提高纸的强度存在较多缺点,如动力消耗大、纤维滤水性低、纸张孔隙度减少、挺度下降、撕裂度变弱等。但使用增强剂来提高纸的强度则不存在上述问题。造纸工业中,造纸增强剂的使用一般采用内部加添和外部涂饰法。一般来说,成纸强度受浆料纤维本身强度和纤维之间或与涂层之间结合强度及面积的影响较大,而纤维纸浆的结合则是纸张产生强大的主要原因。干增强剂分子的结构特点是含有多羟基、胺基或羧基的高分子聚合物,这是与纤维素分子间形成氢键结合的基础,是增强剂的起作用的主要原因。

[0004] 然而,一般的水溶性造纸增强剂对纸张的增强作用受到其在纤维表面吸附量的限制,对纤维间分子水平结合面积的提高有限。为此,近年来发展了各种新型的增强技术来提高增强剂在纤维表面的吸附量,提高纤维间的有效接触面积,以进一步提高对纸张的增强幅度。纳米纤维增强技术就是一个很好的新型增强技术。其中 NCC 由于具有巨大的比表面积,况且表面含有丰富的羟基和羧基,若将其加入纸浆中,其与纸浆纤维能够紧密的结合,从而提高了纸浆纤维之间的结合力,所以 NCC 在制浆造纸中作为增强剂有很好的发展前景。随着对 NCC 研究的深入,NCC 改性的研究也在进行。对 NCC 进行阴离子改性,提高其表面的羟基和羧基的含量,可以进一步提高其纸张增强性能。

### （三）发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供一种阴离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种阴离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用,所述的阴离子纳米微晶纤维素按以下方法制得的:

[0008] (1) 以漂白针叶木硫酸盐浆、漂白阔叶木硫酸盐浆、微晶纤维素(MCC)或棉花为原料,采用酸水解法或生物酶水解法制备纳米微晶纤维素;

[0009] (2) 将质量浓度 1-10% 的阴离子改性试剂溶液调至 pH 值 11-14 为溶液 A, 所述阴离子改性试剂是硼酸、苯硼酸、硼酸钠或硼酸钾。

[0010] (3) 将步骤 (1) 制得的纳米微晶纤维素悬浮液配置成质量浓度 1-10% 的溶液 B, 然后, 将步骤 (2) 制得的溶液 A 与溶液 B 按 (9 ~ 1) : 1 体积比混合, 在 10-100r/min 低转速下磁力搅拌 1-30min 后, 在流动的去离子水里透析 5-10 天, 得到阴离子改性的纳米微晶纤维素胶体悬浮液。

[0011] 上述步骤 (1) 中的酸水解法和生物酶水解法可按本领域的现有技术, 本发明提供以下优选方案:

[0012] 酸水解法: 将原料打碎, 过 20 目筛, 在 20°C -65°C 下加入浓度 30-64wt% 的盐酸或浓度 30-64wt% 的硫酸, 使酸与原料的体积质量比 (5 ~ 15) : 1, 单位毫升比克, 原料浆以绝干料计; 搅拌下, 反应 10-70min, 然后将悬浮液用去离子水稀释 10 倍终止反应。产物用去离子水反复离心冲洗至 pH 值 5.0 ~ 5.5。将得到产物放入透析袋中, 透析袋截留分子量为 12000-14000。用流动的去离子水透析至恒定 pH 值。透析后的悬浮液在冰水浴中进行超声波振荡处理 5-50min。为避免产物因热聚集, 超声波振荡器处理在冰水浴中进行。得到纳米微晶纤维素胶体悬浮液。

[0013] 生物酶水解法: 将原料粉碎, 过 20 目筛, 取粉碎后的原料放入锥形瓶中, 向锥形瓶中加入水, 再加入缓冲液调节溶液的 pH 值到 6-7, 加入纤维素酶, 每克绝干原料加入纤维素酶 5000 ~ 80000IU, 置于摇床中, 调温度到 40-60°C, 振荡速度为 50-250r/min, 反应 24-72h 使纤维素发生酶解。反应结束后, 取出样品, 离心分离, 得到纳米微晶纤维素胶体悬浮液。所述纤维素酶为和氏璧生物技术有限公司生产的中性纤维素酶, 其滤纸酶活 20000 ~ 40000IU/g。所述缓冲液是磷酸盐缓冲溶液, 取磷酸二氢钠 1.74g, 磷酸氢二钠 2.7g, 氯化钠 1.7g, 加水溶解成 400ml 的溶液配制而成。

[0014] 优选的, 上述步骤 (2) 中阴离子改性试剂是硼酸或苯硼酸, 溶液质量浓度为 4-6%。

[0015] 优选的, 上述步骤 (3) 中溶液 A 与溶液 B 按 (5 ~ 3) : 1 体积比混合。

[0016] 根据本发明, 所述的阴离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用, 方法如下:

[0017] 称取一定量的纸浆, 加水稀释至浆浓 0.1-2.0wt%, 用纸浆疏解器疏解 6000 转。向疏解好的浆料中加入本发明的阴离子改性纳米微晶纤维素悬浮液, 悬浮液用量为绝干纸浆质量的 0.1% -10%, 在 600-800rpm 低转速下搅拌 3 ~ 5min 后抄成纸张。

[0018] 纸浆疏解器为本领域常规设备, 市场有售。例如, 标准疏解器 3L (上海首力贸易有限公司, 型号 T6737); H158 型纸浆疏解器 (Messemer Company, England)。

[0019] 将烘干后的纸页放在温度低于 40°C, 相对湿度不大于 35% 的环境中, 预处理 24h, 然后进行抗张强度, 撕裂度的测定。有关测定数据将结合实施例的具体产品进一步加以说明。

[0020] 本发明的技术特点及优良效果如下:

[0021] 以生物质制备造纸化学品及利用生物资源进行生物和化学改性制备新材料, 是未来纸业发展的方向。本发明将阴离子改性纳米微晶纤维素用于纸张增强, 具有很好的生物相容性与生物可降解性。该增强剂尺寸在纳米范围内, 比表面积大, 改性后表面羟基与羧基含量提高, 纸张增强效果较好。

#### (四) 具体实施方式

[0022] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,但不限于此。

[0023] 实施例 1:

[0024] 阴离子改性纳米微晶纤维素的制备:

[0025] (1) 用粉碎机将漂白阔叶木浆粉碎,过 20 目筛,以绝干浆料 20g 计取。在 45℃ 下加质量浓度 64% 的硫酸 170ml (酸浆比 8.5, ml/g) 和混合,在机械搅拌作用下进行反应,反应 30min 时间后将悬浮液用去离子水稀释 10 倍来终止反应。产物用去离子水反复离心冲洗至 pH 值为 5.0。将离心后的沉淀物放入透析袋(截留分子量 12000-14000)中,用流动的去离子水透析若干天至恒定 pH 值。透析后的悬浮液用超声波振荡器处理 10min,为避免产物因热聚集,处理在冰水浴中进行。

[0026] (2) 将质量浓度 5% 的硼酸溶液调至 pH 值 13,为溶液 A1。

[0027] (3) 将步骤(1)制得的纳米微晶纤维素悬浮液配置成质量浓度 4% 的溶液 B1,然后将溶液 A1 与溶液 B1 按体积比 5 : 1 混合。在低转数 30r/min 下磁力搅拌 10min 后,得到阴离子改性纳米微晶纤维素。

[0028] 阴离子改性纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用:

[0029] 称取一定量的漂白化学热磨机械浆(BCTMP),加入水稀释至 1.0% 的浆浓后,用 H158 型纸浆疏解器(Messemer Company, England)疏解 6000 转。向疏解好的浆料中加入 0.5% (对绝干浆)的阴离子改性纳米微晶纤维素悬浮液,在低转速下搅拌 3min 后,用 PTI 抄片器(瑞典 BTG 公司产,下同)进行纸页的抄造与烘干。

[0030] 将烘干后的纸页放在温度低于 40℃,相对湿度不大于 35% 的环境中,预处理 24h,然后进行抗张强度,撕裂度的测定。测量得到裂断长与撕裂指数分别为 1.51km 和 2.57mN · m<sup>2</sup>/g,与对照浆相比,分别提高了 11.3% 和 23.6%。

[0031] 实施例 2:

[0032] (1) 准确称取 MCC 6g 放入锥形瓶中,向锥形瓶中加入所需量(使最终混合液的总体积为 200ml)的水,再加入 2ml 缓冲液调节溶液的 pH 值到 6-7,随后加入纤维素酶,纤维素酶用量为 20000IU/g 绝干原料,置于摇床中,调温度到 50℃,振荡速度为 126r/min,反应 48h 使纤维素发生酶解。反应结束后,取出样品,离心分离。

[0033] 所用纤维素酶是和氏璧生物技术有限公司产售的中性纤维素酶,其滤纸酶活 20000 ~ 40000IU/g。

[0034] (2) 将质量浓度 5% 的硼酸溶液调至 pH 值 13,为溶液 A2。

[0035] (3) 将步骤(1)制得的纳米微晶纤维素悬浮液配置成质量浓度 4% 的溶液 B2,然后将溶液 A2 与溶液 B2 按体积比 5 : 1 混合,在低转数 50r/min 下磁力搅拌 10min 后,得到阴离子纳米纤维素微晶。

[0036] 阴离子改性纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用:

[0037] 称取一定量的废新闻纸浆,加入水稀释至 0.8% 的浆浓后,用 H158 型纸浆疏解器(Messemer Company, England)疏解 6000 转。向疏解好的浆料中加入 0.2% (对绝干浆)的阴离子改性纳米微晶纤维素悬浮液,在低转速下搅拌 3min 后,用 PTI 抄片器进行纸页的抄造与烘干。

[0038] 将烘干后的纸页放在温度低于 40℃,相对湿度不大于 35%的环境中,预处理 24h,然后进行抗张强度,撕裂度的测定。测量得到裂断长与撕裂指数分别为 2.16km 和 2.87mN·m<sup>2</sup>/g,与对照浆相比,分别提高了 22.3%和 21.6%。

[0039] 实施例 3:

[0040] 如实施例 1 所述,所不同的是原料为漂白针叶木硫酸盐浆。

[0041] 实施例 4:

[0042] 如实施例 1 所述,所不同的是原料为微晶纤维素 (MCC)。

[0043] 实施例 5

[0044] 如实施例 1 所述,所不同的是在步骤 (2) 中使用苯硼酸进行阴离子改性。

[0045] 实施例 6:

[0046] 如实施例 1 所述,所不同的是步骤 (2) 中使用硼酸钠进行阴离子改性。

[0047] 实施例 7:

[0048] 如实施例 2 所述,所不同的是原料为漂白针叶木硫酸盐浆。

[0049] 实施例 8:

[0050] 如实施例 2 所述,所不同的是原料为微晶纤维素。

[0051] 实施例 9:如实施例 2 所述,所不同的是在步骤 (2) 使用苯硼酸进行阴离子改性。