



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104387609 B

(45)授权公告日 2018.06.01

(21)申请号 201410664910.X

(22)申请日 2014.11.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104387609 A

(43)申请公布日 2015.03.04

(73)专利权人 中国林业科学研究院林产化学工业研究所

地址 210042 江苏省南京市玄武区锁金5村16号

(72)发明人 刘鹤 黄旭娟 王爱婷 商士斌 宋杰

(74)专利代理机构 南京天翼专利代理有限责任公司 32112

代理人 李建芳

(51)Int.Cl.

C08J 9/28(2006.01)

C08L 1/08(2006.01)

C08B 15/10(2006.01)

C08B 16/00(2006.01)

B01J 20/24(2006.01)

B01J 20/30(2006.01)

(56)对比文件

CN 102553545 A,2012.07.11,

CN 101445609 A,2009.06.03,

CN 1482143 A,2004.03.17,

WO 2004/092223 A1,2004.10.28,

WO 2012/146031 A1,2012.11.01,

审查员 张亨

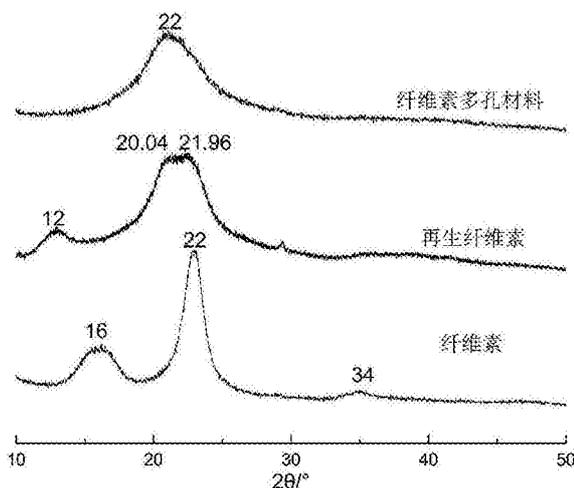
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种纤维素多孔吸附材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种纤维素多孔吸附材料的制备新方法,该方法将纤维素原料溶解在NaOH/尿素/H₂O溶剂体系中,形成纤维素溶液,再与二缩水甘油醚发生交联反应,经水洗纯化后干燥处理得到纤维素多孔吸附材料。与现有技术相比,该方法的突出优点包括:在强碱体系中交联,制得了稳定性好、弹性好、表面平整、完整度高、密度低、比表面积大、吸水性能高的纤维素多孔材料。



1. 一种纤维素多孔吸附材料的制备方法,其特征在于:包括顺序相接的如下步骤:

(1)、将纤维素原料溶解在NaOH/尿素/H₂O溶剂体系中,制备质量百分比浓度为3%~12%纤维素溶液,纤维素聚合度DP的范围为100~2000;

(2)、将步骤(1)所得的纤维素溶液中加入二缩水甘油醚,在0~80℃反应温度条件下反应0.1~20h,得到纤维素交联产物,二缩水甘油醚的质量用量为纤维素原料质量的1~20倍;

(3)、将步骤(2)所得的纤维素交联产物在稀酸溶液中再生,得到纤维素水凝胶;

(4)、将步骤(3)所得的纤维素水凝胶以去离子水洗涤纯化,调节成质量浓度为0.5%~3.5%的水凝胶后,经干燥处理得到纤维素多孔吸附材料;

所述纤维素吸附材料的密度为0.0139~0.105 g/cm³,比表面积为100~280m²/g,平均孔径为8~60nm,吸水倍数为32~50倍。

2. 如权利要求书1所述的纤维素多孔吸附材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述的纤维素原料为木材、棉花、棉短绒、麦草、稻草、芦苇、麻或桑皮的纤维素中的一种或两种以上任意比混合物。

3. 如权利要求书1或2所述的纤维素多孔吸附材料的制备方法,其特征在于:步骤(2)中所述的二缩水甘油醚为1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二环氧乙烷甲基醚、新戊二醇二缩水甘油醚或1,3-苯二酚二缩水甘油醚中的一种或两种以上任意比例混合物。

4. 如权利要求书1或2所述的纤维素多孔吸附材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述的稀酸溶液为硫酸、盐酸、硝酸、磷酸或乙酸稀溶液的一种或两种以上任意比例的混合溶液;其中,稀酸的浓度为0~1mol/L。

5. 如权利要求书1或2所述的纤维素多孔吸附材料的制备方法,其特征在于:步骤(3)中所述的再生的温度为20~70℃,再生时间为20~90min。

6. 如权利要求书1或2所述的纤维素多孔吸附材料的制备方法,其特征在于:步骤(4)中所述的干燥为冷冻干燥或超临界CO₂干燥。

7. 如权利要求书1或2所述的纤维素多孔吸附材料的制备方法,其特征在于:步骤(1)中NaOH/尿素/H₂O溶剂体系中,NaOH/尿素/H₂O三种物质的质量比为(6~11%):(7~14%):(78~85%),纤维素原料溶解之前先将NaOH/尿素/H₂O溶剂体系预冷至-6~-14℃,纤维素原料的溶解时间为0.5~3h。

一种纤维素多孔吸附材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料的合成领域,具体涉及一种纤维素多孔吸附材料的制备方法。

背景技术

[0002] 高分子多孔吸附材料,具有良好的吸附性能,在诸多领域中得到广泛应用。传统的高分子吸附材料的化学组成为聚氨酯、聚苯乙烯等石化产品。随着石化资源在地球上的储量日益减少,人类对环境保护和可持续发展意识的提高,以可再生的生物质资源为原料,安全、高效的生产生物质基多孔吸附材料成为研究热点。

[0003] 纤维素是世界上最丰富的生物质资源之一,且具有良好的物理化学性能,废弃后可降解,利用纤维素替代传统的石化产品来生产新型材料已受到重视。然而,纤维素存在结晶区,这使得纤维素很难溶于一般的有机溶剂,阻碍了其潜在的应用研究。将纤维素溶解在特定的溶剂中,可以改变纤维素分子原有的聚集形态,提高纤维素反应的可及度,使纤维素易于化学改性,制备新型纤维素材料。

[0004] 纤维素的常用溶剂有铜氨溶液、N-甲基吗啉-N-氧化物、氯化锂/二甲基乙酰胺体系、离子液体等,这些溶剂存在各自的优缺点。氢氧化钠/尿素/水溶剂体系是近年来开发的一种较为绿色溶解纤维素的新方法(专利CN101037479B),在溶液体系中氢氧化钠与纤维素反应生成碱纤维素,从而进一步溶解在氢氧化钠/尿素/水溶剂体系中。采用氢氧化钠/尿素/水溶剂体系,专利CN102875836B公开了一种纤维素泡沫的制备方法,该方法将纤维素溶于氢氧化钠/尿素/水溶剂体系,将制备的纤维素溶液置于模具中,经再生、冻干处理,获得了一系列密度为 $0.129\sim 0.387\text{g}/\text{cm}^3$,平均孔径为 $78\sim 3600\text{nm}$ 的纤维素泡沫材料;专利CN102504327B公开了一种利用剑麻废弃物麻糠和麻头废弃物为原料制备纤维素海绵的方法,将纤维素原料溶于氢氧化钠/尿素/水溶剂体系中,以硫酸钠为成孔剂,在硫酸和硫酸钠混合浴中再生,制备纤维素海绵。上述纤维素泡沫材料都是利用破坏纤维素、氢氧化钠和尿素三者形成的包合物,使纤维素分子之间二次形成氢键,通过分子间氢键和分子间作用力二次堆积成纤维素多孔材料,存在稳定性差、质硬等缺陷,且在制备过程中还需用到成孔剂等助剂。

发明内容

[0005] 为了克服现有技术中纤维素泡沫材料质硬、稳定性差、制备复杂等缺陷,本发明提供一种纤维素多孔吸附材料的制备方法。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明所采用的技术方案如下:

[0007] 一种纤维素多孔吸附材料的制备方法,包括顺序相接的如下步骤:

[0008] (1)、将纤维素原料溶解在NaOH/尿素/ H_2O 溶剂体系中,制备质量百分比浓度为3%~12%纤维素溶液;

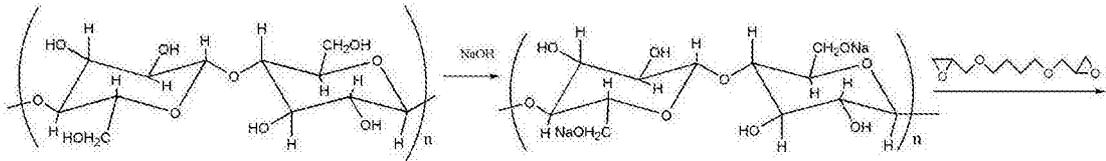
[0009] (2)、将步骤(1)所得的纤维素溶液中加入二缩水甘油醚,在 $0\sim 80^\circ\text{C}$ 反应温度条件下反应 $0.1\sim 20\text{h}$,得到纤维素交联产物;

[0010] (3)、将步骤(2)所得的纤维素交联产物在稀酸溶液中再生,得到纤维素水凝胶;

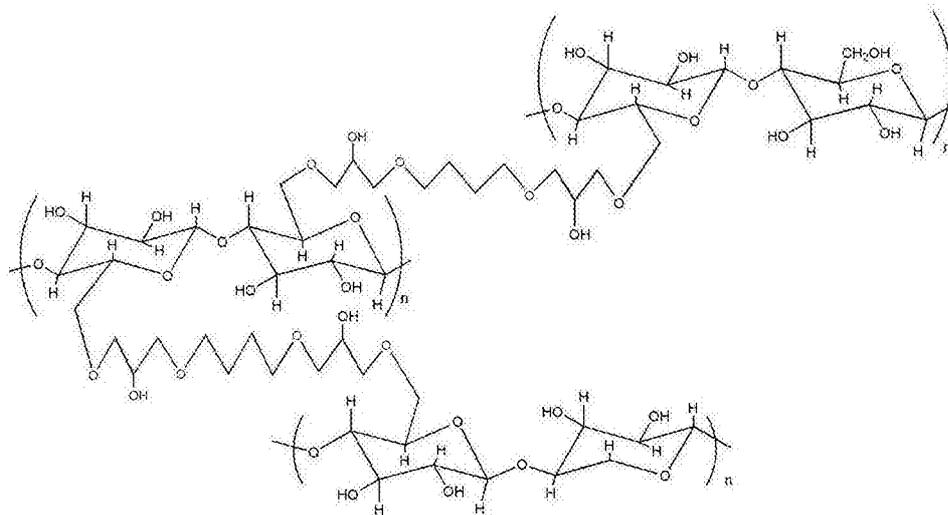
[0011] (4)、将步骤(3)所得的纤维素水凝胶以去离子水洗涤纯化,调节成质量浓度为0.5%~3.5%的水凝胶后,经干燥处理得到纤维素多孔吸附材料。

[0012] 申请人经研究发现,在纤维素溶液中加入交联剂,通过化学反应使纤维素分子间发生交联作用形成纤维素凝胶,不仅可以提高纤维素分子聚集体的稳定性和重现性,还能够通过交联剂引入柔性或刚性基团,改善纤维素多孔材料的性能;本申请打破了传统思维,在强碱体系中交联,制得了稳定性好、弹性好、表面平整、完整度高、密度低、比表面积大、吸水性能高的纤维素多孔材料。

[0013] 本申请反应机理如下:



[0014]



[0015] 步骤(1)中所述的纤维素原料为木材、棉花、棉短绒、麦草、稻草、芦苇、麻或桑皮的纤维素中的一种或两种以上任意比混合物;所述纤维素聚合度DP的范围为100~2000。这样不仅保证了原料的价廉易得,而且进一步保证了所得产品的稳定性和柔性。

[0016] 步骤(2)中所述的二缩水甘油醚为乙二醇二缩水甘油醚、1,4-丁二醇二缩水甘油醚、1,6-己二醇二缩水甘油醚、聚乙二醇二环氧乙烷甲基醚、新戊二醇二缩水甘油醚或1,3-苯二酚二缩水甘油醚中的一种或两种以上任意比例混合物。这样进一步保证了所得产品的弹性、表面平整性、低密度性和高吸水性能。

[0017] 步骤(2)中所述的二缩水甘油醚的质量用量为纤维素原料质量的1~20倍。这样进一步保证了所得产品的弹性。

[0018] 步骤(3)中所述的稀酸溶液为硫酸、盐酸、硝酸、磷酸或乙酸稀溶液的一种或两种以上任意比例的混合溶液;其中,稀酸的浓度为0~1mol/L。这样进一步确保了所得产品的比表面积和平均孔径。

[0019] 步骤(3)中所述的再生的温度为20~70℃,再生时间为20~90min。这样进一步确保了所得产品的弹性。

[0020] 步骤(4)中所述的干燥为冷冻干燥和超临界CO₂干燥方法中的任意一种。这样进一步确保了所得产品的质量。

[0021] 优选,所述纤维素吸附材料的密度为0.0139~0.105g/cm³,比表面积为100~280m²/g,平均孔径8~60nm,吸水倍数为20~50倍。

[0022] 优选,步骤(1)中NaOH/尿素/H₂O溶剂体系中,NaOH/尿素/H₂O三种物质的质量比为(6~11%):(7~14%):(78~85%),纤维素原料溶解之前先将NaOH/尿素/H₂O溶剂体系预冷至-6~-14℃,纤维素原料的溶解时间为0.5~3h。

[0023] 本发明未提及的技术均为现有技术。

[0024] 本发明以天然纤维素为原料,以价格低廉、绿色环保的氢氧化钠/尿素/水溶剂体系为纤维素溶剂,以二缩水甘油醚为交联剂,使纤维素在氢氧化钠/尿素/水溶剂体系中发生交联凝胶化反应,经纯化干燥处理,制备纤维素多孔吸附材料,过程中无需添加成孔剂等助剂;所得纤维素多孔吸附材料表面平整、完整度高,具有良好的稳定性、较低的密度、较大的比表面积和较高的吸水性能;所得纤维素多孔吸附材料因其性能优良、使用方便、无毒无污染、安全环保、环境友好,从而可广泛应用。

附图说明

[0025] 图1为实施例1及对比例所得纤维素多孔吸附材料的XRD图。

[0026] 图2为实施例1及对比例所得纤维素多孔吸附材料的热重图。

[0027] 图中,纤维素指纤维素原料,再生纤维素指对比例所得纤维素泡沫制品,纤维素多孔材料指实施例1所得纤维素多孔吸附材料。

具体实施方式

[0028] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0029] 实施一

[0030] 将100g质量比为NaOH/尿素/H₂O=7.5/13/79.5溶剂体系预冷至-8℃,称取7g微晶纤维素(聚合度DP为180)加入到溶剂体系中搅拌溶解2h,得到纤维素溶液,量取30g交联剂新戊二醇二缩水甘油醚滴加到上述体系中,80℃反应0.5h至凝胶。将所得纤维素交联凝胶倒入0.5mol/L的硫酸溶液里中和30℃下再生30min,以去离子水洗涤纯化,于液氮中快速冷冻,经冷冻干燥,得到纤维素多孔吸附材料。其密度为0.0152g/cm³,比表面积为135m²/g,平均孔径为30nm,吸水倍数为40,受压后可恢复形变。

[0031] 由图1可看出:纤维素原料的特征峰出现在衍射角为16°,22°和34°的峰位处,表现出典型的纤维素I型结晶结构;再生纤维素的晶型结构明显发生改变,在12°低角度附近只有1个结晶峰,20~22°之间为两个衍射峰,由纤维素I型晶型结构转变为纤维素II型晶型结构;纤维素多孔材料在20~22°之间存在一较宽的衍射峰,且总体衍射强度大幅度下降,呈非晶态结构。

[0032] 由图2可看出:纤维素多孔材料的热分解温度高于再生纤维素的热分解温度,其热稳定性优于再生纤维素的热稳定性。

[0033] 实施二

[0034] 将100g质量比为NaOH/尿素/H₂O=9/10/81溶剂体系预冷至-14℃,称取6g棉短绒纤维素(聚合度DP为1000)和5克云杉浆纤维素(聚合度DP为500)加入到溶剂体系中搅拌溶解2.5h,得到纤维素溶液。量取60g交联剂1,4-丁二醇二缩水甘油醚滴加到上述体系中,40℃反应2.5h至凝胶。将纤维素交联凝胶倒入去离子水里40℃下再生60min,以去离子水洗涤纯化,于液氮中快速冷冻,经冷冻干燥,得到纤维素多孔吸附材料。其密度为0.0243g/cm³,比表面积为250m²/g,平均孔径为10nm,吸水倍数为32,受压后可恢复形变。

[0035] 实施三

[0036] 将100g质量比为NaOH/尿素/H₂O=10/8/82溶剂体系预冷至-10℃,称取4g木浆粕纤维素(聚合度DP为1130)加入到溶剂体系中搅拌溶解1.5h,得到纤维素溶液。量取10g交联剂1,6-己二醇二缩水甘油醚滴加到上述体系中,60℃反应1.5h至凝胶。将纤维素交联凝胶倒入0.2mol/L的乙酸和0.1mol/L的HNO₃混合溶液里中和40℃下再生40min,以去离子水洗涤纯化,于液氮中快速冷冻,经冷冻干燥,得到纤维素多孔吸附材料。其密度为0.0358g/cm³,比表面积为210m²/g,平均孔径为50nm,吸水倍数为36,受压后可恢复形变。

[0037] 实施四

[0038] 将100g质量比为NaOH/尿素/H₂O=6/14/80溶剂体系预冷至-12℃,称取9g纸浆纤维素(聚合度DP为710)加入到溶剂体系中搅拌溶解1h,得到纤维素溶液。量取20g交联剂1,3-苯二酚二缩水甘油醚与30g聚乙二醇二环氧乙烷甲基醚混合物滴加到上述体系中,30℃反应6h至凝胶。将纤维素交联凝胶倒入0.4mol/L的磷酸溶液里中和30℃下再生80min,以去离子水洗涤纯化,以超临界CO₂干燥,得到纤维素多孔吸附材料。其密度为0.0140g/cm³,比表面积为180m²/g,平均孔径为40nm,吸水倍数为48,受压后可恢复形变。

[0039] 对比例

[0040] 专利CN 102875836 B公开了一种形态密度可控的纤维素泡沫材料制备方法及其产品,方法如下:配制400g的NaOH/尿素/H₂O溶液,其中NaOH/尿素/H₂O=7/12/81wt%,预冷到-12℃,立即加入5wt%的纤维素,超声搅拌1h,得到纤维素溶液。将所得到的纤维素溶液置于模具中,于70℃的烘箱中处理24h,纤维素溶液凝胶化后,置于蒸馏水中浸泡,直到体系的PH=7。将中性纤维素水凝胶置于50℃的真空烘箱中干燥8h,将其在液氮中进行低温快速冻结后,再置于-50℃的冷冻干燥机中干燥2天,最终获得纤维素泡沫制品。其密度为0.209g/cm³,比表面积为45m²/g,平均孔径为415nm,吸水倍数为10,受压后不可恢复形变。

[0041] 表1各例所得产品的性能表

[0042]

	热稳定性	密度	比表面积	平均孔径	吸水倍数	形变恢复性
单位	℃	g/cm ³	m ² /g	nm	g/g	/
实施例 1	295	0.0152	135	30	40	较软、可恢复

[0043]

实施例 2	303	0.0243	250	10	32	较软、可恢复
实施例 3	310	0.0358	210	50	36	较软、可恢复
实施例 4	298	0.0140	180	40	48	较软、可恢复
对比例	245	0.209	45	415	10	较硬、易碎、 不可恢复

[0044] 测试方法:

[0045] 所述纤维素多孔材料样品的热力学性能采用热重分析 (Netzsch TG209F1Iris型, Netzsch公司, 德国) 研究, 测试条件为: 温度范围为20℃~700℃, 升温速率为10℃/min, 载气为高纯氮气, 气体流量为60mL/min。从附图2可以看出纤维素多孔材料比再生纤维素的初始分解温度高, 热稳定性能好。

[0046] 所述纤维素多孔材料的密度测试方法: 将冷冻干燥后的纤维素多孔材料用电子天平称重, 并用游标卡尺测出规则形状纤维素多孔材料的尺寸 (每个尺寸测三个数据, 取其平均值), 计算体积进而求得密度。由表1可明显看出, 本申请各实施例用纤维素与二缩水甘油醚反应后制备的纤维素多孔材料的密度远远低于对比例所得的再生的纤维素的密度。

[0047] 所述纤维素多孔材料的比表面积及平均孔径的测试方法: 将制备的纤维素多孔材料在一定温度下脱气十二小时后, 参照GB/T19587-2004方法进行氮气吸附-脱附实验, 选择全自动比表面积及物理吸附分析仪 (ASAP2020M型, 美国麦克仪器公司) 比表面积及平均孔径分析仪。利用BET方法计算分析比表面积及平均孔径。

[0048] 所述纤维素多孔材料的吸水性能测试方法: 将干燥的纤维素多孔材料称重 (m_1) 后浸入装有蒸馏水的烧杯中, 于室温下吸水至试样恒重 (m_2) 后, 吸水倍数 (Q) 按照公式1-1计算。每个多孔材料的吸水倍数测5次, 取平均值为最终吸水倍数。

$$[0049] \quad Q = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \quad \text{公式1-1}$$

[0050] 本申请各实施例所得的纤维素多孔材料较软有弹性, 在横向及纵向方向上受力后发生形变, 力撤消后纤维素多孔材料横向及纵向的形变恢复原状。

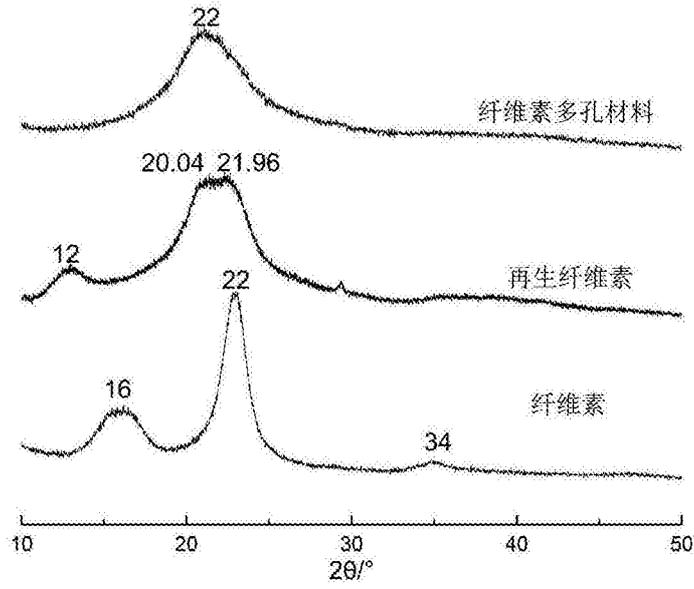


图1

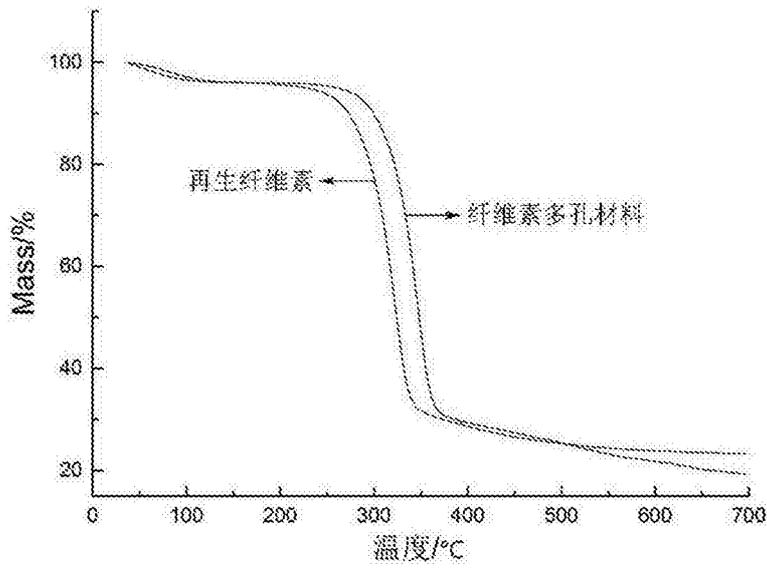


图2