



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110799548 B

(45) 授权公告日 2022.09.06

(21) 申请号 201880029210.X

(22) 申请日 2018.05.04

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 110799548 A

(43) 申请公布日 2020.02.14

(30) 优先权数据
20175394 2017.05.05 FI

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2019.11.01

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/FI2018/050328 2018.05.04

(87) PCT国际申请的公布数据
W02018/202955 EN 2018.11.08

(73) 专利权人 贝图卢姆公司
地址 芬兰埃斯波

(72) 发明人 尼古劳斯·帕希马诺利斯

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限
责任公司 11240
专利代理师 李海霞

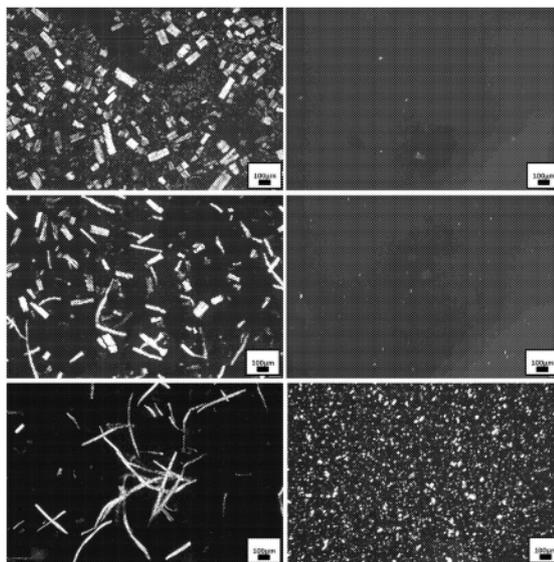
(51) Int.Cl.
C08B 3/00 (2006.01)
C08B 5/00 (2006.01)
C08B 5/14 (2006.01)

(56) 对比文件
US 2511229 A, 1950.06.13
CN 102947344 A, 2013.02.27
CN 1335856 A, 2002.02.13
CN 105189857 A, 2015.12.23
审查员 杨晓曦

权利要求书2页 说明书14页 附图4页

(54) 发明名称
纤维素衍生物

(57) 摘要
本说明书涉及纤维素浆的衍生化方法, 并涉及使用所述方法能够获得的产品。



1. 一种用于衍生化纤维素浆的方法,包括以下步骤:
 - a. 制备包含脲和至少一种衍生化试剂的反应介质,其条件是所述衍生化试剂不是氨磺酸;
 - b. 在包含与所述反应介质接触的纤维素浆的反应体系中进行所述至少一种衍生化试剂和所述纤维素浆之间的化学衍生化反应,所述纤维素浆包括硬木浆、软木浆或溶解浆;其中所述衍生化试剂与所述纤维素浆的脱水葡萄糖单元的摩尔比为大于0.5且小于8;和
 - c. 可选地纯化和/或回收衍生化纤维素产物。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中在以下反应体系中进行所述化学衍生化反应
 - 具有水含量0~20wt%的反应体系;或
 - 具有水含量10wt%~20wt%的反应体系。
3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中使用未经丝光处理,或经酶或机械预处理的纤维素浆制备所述反应体系。
4. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述衍生化试剂是硫酸化试剂,并且所述反应介质包含0~10wt%的水。
5. 根据权利要求4所述的方法,其中步骤a包括将硫酸溶解于水中并用碱将其至少部分中和,然后加入脲。
6. 根据权利要求4所述的方法,其中所述硫酸化试剂包括硫酸氢盐和可选的硫酸。
7. 根据权利要求4所述的方法,其中步骤c包括用水洗涤和将洗涤的产物原纤化。
8. 根据权利要求7所述的方法,包括漂白步骤,在原纤化之前或之后进行所述漂白步骤。
9. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述衍生化试剂是阳离子化试剂,并且所述反应介质包含10wt%~20wt%的水。
10. 根据权利要求1或2所述的方法,其中在步骤b之前或期间,将水去除至选自0~20wt%范围的水分含量。
11. 根据权利要求1或2所述的方法,其中通过将所述反应介质浸渍于所述纤维素浆中制备所述反应体系。
12. 根据权利要求1或2所述的方法,其中使用连续过程进行步骤a、b和c中至少之一。
13. 根据权利要求1或2所述的方法,其中脲与所述纤维素浆的脱水葡萄糖单元的摩尔比为0.01~8。
14. 根据权利要求1或2所述的方法,其中水与所述纤维素浆的脱水葡萄糖单元的摩尔比为0~20。
15. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述反应体系包括碱催化剂,所述碱催化剂与所述纤维素浆的脱水葡萄糖单元的摩尔比为0~20。
16. 根据权利要求1或2所述的方法,包括向所述反应体系中进一步提供选自以下各项的至少一种溶胀剂:离子液体;盐;深共晶溶剂;含有碳酰胺基序、过氧化碳酰胺基序、尿囊素基序、水化素基序、缩二脲、及其组合的化合物。
17. 根据权利要求1或2所述的方法,其中通过试剂的量和/或反应参数控制衍生化程度。

18. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述化学衍生化反应进行至0.05~2.5mmol/g的衍生化程度。

19. 根据权利要求1或2所述的方法,其中主要在纤维素浆基本原纤维的表面上非均相地进行所述化学衍生化反应。

20. 根据权利要求1或2所述的方法,包括增加衍生化程度或引入额外官能团的进一步的化学改性步骤。

21. 根据权利要求1或2所述的方法,包括选自阳离子化或硫酸化的进一步的化学改性步骤。

22. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述纤维素浆是包括实质纤维素浆的从任何合适的植物材料中提取的纤维素浆。

23. 根据权利要求1或2所述的方法,还包括用于获得衍生化纤维素纳米纤维或衍生化微原纤化纤维素的精制步骤。

24. 根据权利要求1或2所述的方法,还包括用于获得中稠度产物、高稠度产物、或干燥产物的干燥步骤。

25. 一种通过权利要求1~24中任一项所述的方法能够获得的衍生化纤维素产物,具有在100rpm的剪切速率下在1.0wt%的浓度下测量的至少10cP的布鲁克菲尔德粘度和/或在0.1wt%浓度下测量的小于1000NTU的浊度值。

26. 一种通过权利要求1~24中任一项所述的方法获得的衍生化纤维素产物,其中衍生化程度为0.05~2.5mmol/g。

27. 一种通过权利要求1~24中任一项所述的方法获得的衍生化纤维素产物,其中在1wt%浓度下测量的,所述衍生化纤维素产物在pH2~13、0~120℃的温度下是不溶于水的。

纤维素衍生物

技术领域

[0001] 本发明涉及生产衍生化纤维素 (derivatized cellulose) 的方法, 并涉及使用所述方法获得的衍生化纤维素产品。

背景技术

[0002] 化学衍生化的纤维素和衍生化的纤维素纳米纤维广泛用于各种应用, 例如, 用于材料科学, 水净化, 吸收剂, 催化剂载体, 离子交换材料, 肥料, 控释材料 (controlled release material) 中, 作为食品和/或饲料的粘合剂, 粘度调节剂 (viscosity modifier) 或食品补充剂等。通常而言, 纤维素的化学衍生化需要进行热、机械或化学预处理, 以丝光化 (mercerize) 或降低结晶度和允许在纤维素纤维内进行衍生化或使用大量过量试剂和/或有机溶剂以促进反应。以下专利代表了当前的技术水平。

[0003] US 20100274001, US 20130005957 和 US 9040681 描述了在无溶剂条件下对预处理的纤维素进行醚化处理。在这些方法中, 通过机械研磨过程降低了所述纤维素的结晶度。专利 US 4940785 描述了一种对粉末化的低结晶度纤维素进行阳离子化的半干法, 然而, 未见报道高于 0.158 的 DS 值和溶解度/分散性数据。近来, 专利 CN 103936930 描述了在高试剂进料的存在下使用水作为反应介质由经预处理的甘蔗渣髓 (bagasse pith) 获得的实质纤维素 (parenchymal cellulose) 的阳离子化。US 5731259 描述了使用大量过量的试剂和催化剂用环氧化合物醚化纤维素。

[0004] EP 0859011 描述了一种生产阳离子微原纤化纤维素 (cationic microfibrillated cellulose) 的方法, 然而, 该方法使用在水或有机溶剂介质中高度过量的试剂。对于微纤维的纤维素纳米晶体已经研究了多种类似的阳离子化体系 (Carbohydr. Polym. 2016 135 239-247; Carbohydr. Polym. 2012 89 1 163-170; Soft Matter 2008 4 2238-2244; Soft Matter 2013 92047-2055; Carbohydr Polym 2015, 131, 224-232)。在 EP 2428610 中描述了使用水作为反应介质的纤维素纳米晶体的阳离子化, 由于水解导致大量试剂损失。EP 0869011 描述了异丙醇或其他位阻醇作为碱预处理纤维素阳离子化的反应介质的用途。

[0005] 在 US6602994 中描述了使用有机溶剂或半干碱预处理的微原纤化纤维素的羧甲基化。另外, 专利 US 20150094464 描述了使用碱处理的绝未干燥的纤维素而无需额外水的纤维素的醚化。

[0006] 纤维素硫酸酯能够使用硫酸、三氧化硫、硫酸氯、氯磺酸等采用或不采用胺/酰胺的组合 (US4064342; US3528963; US3077373) 而获得。US 2511229 描述了与羧酸的酰胺 (脲) 结合的氨磺酸 (sulfamic acid) 的热处理方法。硫酸化的纤维素纳米晶体使用 65% 的硫酸水解处理进行生产, 并且 US 8710213 描述了一种组合纳米原纤化纤维素/纤维素纳米晶体的生产方法。近来, 使用基于氯化胆碱的深共晶溶剂体系 (choline chloride based deep eutectic solvent) 与各种酸的浆液获得了衍生化的纤维素纳米晶体 (Biomacromol 2016, 17, 3025-3032)。另外, 硫酸化纤维素纤维 (US 5522967)、纳米纤维素和纤维素纳米晶体由

氧化纤维素产生 (Cellulose 2008 15 489-496; Cellulose 2013 20 (2) 741-749)。硫酸/脲混合物已经用于弱化纤维素纤维并生产低聚物和糖 (US 5252117; US 4664717)。纤维素的有机酸酯早已为人所知, 并且已经充分论证。工业规模的乙酰化主要在乙酸为溶剂, 使用溶解木浆, 过量乙酸酐作为乙酰化剂、硫酸或高氯酸作为催化剂的乙酸法中完成 (Macromolecular Symposia, 208 (2004) 49-60)。US 20090111980 描述了使用各种活性酯进行酯化的有机催化方法。

[0007] 作为天然纤维素溶剂和纳米原纤化助剂, 已经描述了离子液体、磷酸、胺/DMSO、NMMO/H₂O、乙二胺铜 (Cellulose Chem. Technol. 2013 47 (3-4) 153-163; Cellulose Chem Technol 2014 47 (9-10) 671-679) 及其用于纳米原纤化的用途 (CA 2874414)。脲与碱和 LiCl/二甲基乙酰胺组合的水溶液已经证实会溶胀和溶解纤维素 (Macromol 2008 41 9345-9351; Cellulose 2013 20 (1) 97-103; Polymer 2003 44 4117-4126)。另外, 有人已提出了氯化胆碱-脲深共晶溶剂体系作为纤维素纳米原纤化的溶胀预处理 (Green Chem 2015 17 3401)。最近, 干脲/LiCl深共晶溶剂体系已被用作溶解浆琥珀酰化的溶胀衍生化反应介质 (GreenSusChem 2016 9 3074-3083)。使用二甲基脲/ZnCl₂溶剂体系已经获得了纤维素氨基甲酸酯, 然而, 使用了10倍过量的试剂 (GreenSusChem 2017 10 455-460)。

[0008] 然而, 现有技术的衍生化方法通常导致在水中形成凝胶结构, 这使得反应产物的纯化变得困难。当纳米原纤化纤维素进行衍生化时, 这是特别典型的问题。

[0009] 当前还没有使用能够使纤维素纤维溶胀和渗透至原纤维水平以促进衍生化的试剂对纤维素进行衍生化的干、半干或高固体通用方法。

发明内容

[0010] 本发明提供了一种无需纤维素预处理, 以高固体含量或甚至在完全干燥状态下衍生化纤维素浆的方法。该方法提高了反应效率并使进一步的工艺操作更容易。能够实现良性反应条件和减少催化剂/试剂的使用, 从而降低了试剂和纯化程序的成本。在某些实施方式中, 本发明利用了能够同时渗透/活化所述纤维素纤维并用作衍生化反应的试剂/催化剂的试剂。

[0011] 根据第一方面, 提供了一种纤维素衍生化的方法, 包括:

[0012] a. 制备包含脲和至少一种衍生化试剂的反应介质。

[0013] b. 在包含与所述反应介质接触的纤维素浆的反应体系中进行所述至少一种衍生化试剂和纤维素浆之间的化学衍生化反应; 和

[0014] c. 可选地纯化和/或回收所述衍生化的纤维素产物。

[0015] 根据第二方面, 提供了通过根据第一方面的所述方法能够获得的衍生化纤维素产物, 具有在100rpm剪切速率下以1.0wt%的浓度测得的至少10cP, 优选至少100cP的布鲁克菲尔德粘度 (Brookfield viscosity) 和/或在0.1wt%浓度下测得的小于1000NTU, 优选0.1~700NTU范围内的浊度值。

[0016] 根据第三方面, 提供了通过根据第一方面的所述方法获得的衍生化纤维素产物, 其中所述衍生化程度为0.05~2.5mmol/g, 优选0.1~1.5mmol/g, 最优选0.5~1.3mmol/g。

[0017] 根据第四方面, 提供了通过根据第一方面的所述方法获得的衍生化纤维素产物, 其中在1wt%浓度下测量的, 所述产物在0~120°C的温度下在pH 2~13下是不溶于水的。

[0018] 根据第五方面,提供了包含第三方面的所述衍生化纤维素产物的组合物。

[0019] 根据第六方面,提供了包含第三方面的所述衍生化纤维素产物的络合剂。在一个实施方式中,所述络合剂用于银或银盐络合。

[0020] 根据第七方面,提供了通过精制第二或第三方面的所述衍生化纤维素产物能够获得的精制衍生化纤维素产物。

[0021] 在一个实施方式中,本发明的以上方面以工业规模进行实施。

附图说明

[0022] 图1.纤维素硫酸酯进行均质化之前(左)和之后(右)的交叉偏振器(crossed polarizer)之间的光学显微镜图像。从上到下的样品:表2,条目SUL-1,SUL-2和SUL-4。比例尺100 μm 。

[0023] 图2.均质硫酸化纤维素的透射电子显微镜图像。从上到下,表2条目SUL-1、SUL-2和SUL-4。

[0024] 图3.玻璃小瓶中0.5wt%的均质硫酸化木浆的照片(样品表1,条目SUL-2),显示了当通过偏光镜针对LCD显示器的偏振光观察时的双折射。

[0025] 图4.均质硫酸化样品在漂白前后的透射电子显微镜图像(表1,条目7)。

具体实施方式

[0026] 用作原料的合适“纤维素浆(cellulose pulp)”可以从基于包含纤维素的任何植物材料、任何微生物纤维素或能够用于生产纤维素浆的任何纤维素原料源的任何纤维素原料获得。

[0027] 植物材料可以是任何木材衍生的或非木材衍生的植物材料。所述木材可以选自软木(SW)树,如云杉(spruce)、松树、冷杉(fir)、落叶松(larch)、道格拉斯冷杉(douglas-fir)和铁杉(hemlock),以及选自硬木(HW)树,如桦木(birch)、白杨(aspen)、杨木(poplar)、赤杨(alder)、桉树和阿拉伯树胶树(acacia),以及选自软木和硬木的混合物。所述非木材植物材料可以选自农业残留物、草和其他植物材料,如稻草、树叶、树皮、种子、外壳、花、蔬菜和水果,选自棉花、玉米、小麦、燕麦、黑麦、大麦、大米、亚麻(flax)、大麻(hemp)、马尼拉大麻(manilla hemp)、剑麻(sisal hemp)、黄麻(jute)、麻(ramie)、洋麻(kenaf)、甘蔗渣(bagasse)、竹和芦苇。

[0028] 所述含纤维素原料也可以源自产纤维素微生物,如从细菌发酵过程获得的材料。所述微生物可以选自醋杆菌属(Acetobacter),农杆菌属(Agrobacterium),根瘤菌属(Rhizobium),假单胞菌属(Pseudomonas)和产碱菌属(Alcaligenes),合适的是醋杆菌属,而特别合适的是木醋杆菌种(Acetobacter xylinum)或巴氏醋杆菌种(Acetobacter pasteurianus)。纤维素也可以获自藻类,例如,纤维素能够发现于绿藻、褐藻、大多数红藻和大多数金藻的结构壁中。

[0029] 所述术语“纤维素浆”还指的是通过化学、机械、热-机械或化学-热-机械制浆方法从任何含纤维素的原料中分离出来的纤维素纤维。具体而言,纤维素浆能够是植物来源,尤其是木材的浆(溶解浆(dissolving pulp),SW或HW浆)。

[0030] 所述术语“纤维素纳米纤维”或“微原纤化纤维素”是指直径处于亚微米范围内的

分离纤维素纤维和纤维束。纤维素纳米纤维的长度可以超过200nm,而所述数均纤维直径通常低于50nm。最小纤维素纳米纤维类似于所谓的基本原纤维(elementary fibrils),其直径通常为2~12nm。微原纤化纤维素通常是直径通常为7~200nm,长度为数微米的纤维素纳米纤维的支化,且经常聚结的组件。所述产物可以通过采用合适的设备,如精制机,研磨机,均化器,胶体磨机(colloider),摩擦研磨机,超声波发生器,流化器例如微流化器(microfluidizer)、大流化器(macrofluidizer)或流化器型均化器对衍生化纤维素浆进行机械崩解而获得。根据制造方法、原纤化程度和化学组成,这些等级具有不同的性能。所述等级的化学组成也有所不同。取决于所述原料来源,例如,HW相对于SW浆,所述最终NFC产物中会存在不同的多糖组成。通常而言,具有低衍生化程度的等级会具有较大的直径和较宽的原纤维尺寸分布,而高度衍生化的等级具有较小的直径和较窄的尺寸分布。

[0031] 所述“衍生化的纤维素产物(derivatised cellulose product)”是指已经经过化学改性以带有共价连接的附加官能团的纤维素浆。所述衍生化可以基于,例如,醚化或酯化,特别合适的衍生化是硫酸化和阳离子化。

[0032] 硫酸化定义为将 SO_3 基团引入有机化合物中以获得硫酸酯 C-OSO_3 构型的任何过程,其中所述氧与碳骨架相连。在醇基团硫酸化的情况下,通常使用氯磺酸、三氧化硫、硫酸或氨磺酸作为试剂。[《柯克-奥德默化学技术百科全书》第4版,2004年,第23卷,第83页(Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 4th edition,2004,Vol 23pp 83)]

[0033] 所述衍生化能够是非均相的,并主要定向于纤维素基本原纤维的表面上。这种非均相衍生化通常导致即使在高pH范围下也不溶于水的产物,即单个纤维素大分子不能与所述产物分离。在高度衍生化的情况下,甚至可能发生衍生化纤维素分子的完全溶解。在一个实施方式中,进行进一步的衍生化反应或化学改性反应从而提供可溶于或部分溶于水的衍生化纤维素产物。

[0034] 纤维素化学衍生化通常在所述反应期间伴随产物的泛黄和褐变,这是由在升高的温度,酸性、碱性或氧化条件下形成的发色团引起的,所述发色团可能是由纤维素和残留半纤维素降解为醌或共轭结构而形成的。这些以不饱和醛和酮为代表的富电子化合物能够通过强亲核试剂如由过氧化氢形成的过氧化氢阴离子转化为其非发色对应物。

[0035] 在一个实施方式中,在漂白,如用过氧化物或臭氧进行漂白之前进行化学衍生化。本发明漂白方法的一个优点是避免通常采用氯和二氧化氯漂白形成的有毒氯化物的形成。因此,洗涤步骤能够省略,这对于纤维素纳米纤维而言将是困难的。此外,本发明的漂白方法令人惊奇地适合于漂白衍生化的原纤化纤维素,并且避免了通常在使用氯基漂白剂时观察到的纳米纤维的显著降解。

[0036] 在一个实施方式中,所述方法包括其中监测衍生化纤维素的颜色并在所述颜色具有黄色或棕色色调时进行漂白的步骤。

[0037] 在一个实施方式中,所述衍生化反应是硫酸化,并且漂白用温和漂白剂如过氧化氢或臭氧进行实施。使用过氧化氢或臭氧的优点在于不需要洗涤所述漂白的硫酸化产物,因为所述反应产物是无毒的。在一个实施方式中,漂白在硫酸化之后和原纤化之前进行。在另一个实施方式中,漂白在原纤化之后进行。在另一个实施方式中,漂白在硫酸化和原纤化之后进行。

[0038] 在一个实施方式中,所述纤维素微原纤维和/或基本原纤维进行衍生化。在另一个

实施方式中,所述纤维素的基本原纤维的表面进行衍生化。在还有的另一个实施方式中,所述纤维素微原纤维和/或基本原纤维的表面上的衍生化程度高于所述基本原纤维内部的衍生化程度。

[0039] 本发明方法的优点在于它通过脲和可选使用的溶胀剂的作用选择性衍生化暴露于衍生化试剂的葡萄糖单元。这为所述获得的产物提供了与使用现有方法能够获得的衍生化纤维素不同的化学结构。因此,与现有的纤维素衍生物相比,本发明的衍生化纤维素产物在结构和性能上都是不同的。

[0040] 在一个实施方式中,所述反应介质由脲和至少一种衍生化试剂组成。

[0041] 在本发明方法的一个实施方式中,所述化学衍生化反应在以下反应体系中在纤维素浆上进行实施

[0042] 具有水含量0~20wt%的反应体系;或

[0043] 具有水含量10wt%~20wt%的反应体系。

[0044] 在本发明方法的一个实施方式中,所述反应体系使用未进行丝光化处理,或经酶或机械预处理的纤维素或纤维素浆制备。

[0045] 在本发明方法的一个实施方式中,所述反应体系使用结晶度堪比天然纤维素或堪比未经机械或酶预处理或丝光化处理的纤维素的纤维素或纤维素浆制备。

[0046] 在本发明方法的一个实施方式中,所述衍生化试剂是硫酸化试剂,所述反应介质,或所述反应体系,包含0~10wt%的水。

[0047] 在一个实施方式中,步骤a.包括将硫酸溶解于水中并用碱至少部分将其中和,然后加入脲。在一个实施方式中,所述碱是氨或NaOH。这具有分散于水中时保持所述产物的纤维结构的优点,从而有可能用水而不用有机溶剂洗涤产物。

[0048] 在一个实施方式中,所述硫酸化试剂包括作为氨、烷基胺、钠或其他碱性盐或其混合物的硫酸氢盐的中和硫酸。所述中和步骤也能够通过将硫酸与相应的硫酸盐混合而进行。任何所述组分的添加顺序没有特别限制。可选地,所述试剂介质不含水。

[0049] 在一个实施方式中,所述磺化试剂包含硫酸氢盐和可选的硫酸。

[0050] 在一个实施方式中,步骤c.包括用水洗涤,并且所述洗涤的产物进行原纤化。

[0051] 在一个实施方式中,该方法包括漂白步骤,其在原纤化之前或之后进行。

[0052] 在本发明方法的一个实施方式中,所述衍生化试剂是阳离子化试剂,所述反应介质,或所述反应体系,包含10wt%~20wt%的水。在一个进一步的实施方式中,所述反应介质或所述反应体系包含碱,如NaOH。

[0053] 在一个实施方式中,所述衍生化试剂是能够与纤维素表面反应的任何化学品。

[0054] 在一个实施方式中,不只一种衍生化试剂可选地与至少一种催化剂一起使用。

[0055] 在本发明方法的一个实施方式中,在所述步骤b之前或期间将水去除至选自0~20wt%的水分含量。

[0056] 在一个实施方式中,在添加所述反应介质之前,将水从所述反应体系中除去。

[0057] 在一个实施方式中,在添加所述反应介质之后,在所述衍生化反应开始之前将水从所述反应体系中除去。

[0058] 在一个实施方式中,在所述衍生化反应开始之前将水从所述反应体系中除去。

[0059] 在一个实施方式中,通过升高所述反应体系的温度开始所述衍生化反应。

[0060] 在本发明方法的一个实施方式中,所述反应体系通过将所述反应介质浸渍于所述纤维素或纤维素浆中而制备。在另一个实施方式中,所述纤维素是经过浸渍的纤维素薄片。

[0061] 在本发明方法的一个实施方式中,通过混合步骤a和步骤b中使用的所述组分同时进行步骤a和b。

[0062] 在本发明方法的实施方式中,使用连续过程进行所述步骤a、b和c中至少之一。

[0063] 在一个实施方式中,与纤维素的脱水葡萄糖单元相比,所述反应体系不包含过量的衍生生化试剂。

[0064] 在本发明方法的一个实施方式中,衍生生化试剂与纤维素或纤维素浆的脱水葡萄糖单元的摩尔比为0.01~8,优选0.1~2,最优选0.3~1.5。

[0065] 在本发明方法的一个实施方式中,脲与所述纤维素或纤维素浆的脱水葡萄糖单元的摩尔比为0.01~8,优选0.1~5,最优选0.3~3。

[0066] 在本发明方法的一个实施方式中,水与所述纤维素或纤维素浆的脱水葡萄糖单元的摩尔比为0~20,优选0.1~10,最优选3~7。

[0067] 在本发明方法的一个实施方式中,所述反应体系包括碱催化剂,所述碱催化剂与所述纤维素或纤维素浆的脱水葡萄糖单元的摩尔比为0~20,优选0.01~10,最优选0.05~2。

[0068] 在一个实施方式中,本发明方法还包括在所述反应介质和/或所述反应体系中提供至少一种选自以下的溶胀剂:离子液体;盐;深共晶溶剂(deep eutectic solvent);含有脲(碳酰胺,carbamide)基序、过氧化脲(过氧化碳酰胺,carbamide peroxide)基序、尿囊素(allantoin)基序、水化素(hydratoxin)基序、缩二脲(biuret)及其组合的化合物。

[0069] 在一个实施方式中,所述纤维素或所述纤维素浆的化学改性或衍生生化优选在至少一种能够同时渗透和/或活化纤维素纤维的溶胀剂的存在下进行。可选地,所述溶胀剂还充当衍生生化反应的试剂和/或催化剂。优选的溶胀剂是离子液体,盐,深共晶溶剂;含有脲基序、过氧化脲基序、尿囊素基序、水化素基序、缩二脲的化合物;与酰胺、二乙二苯基脲(carbamite)、吡啶、芳族胺、碱金属氢氧化物、亚砷、砷、咪唑鎓、吡啶鎓阳离子有关的化学结构;与 Cl^- 、 CF_3SO_3^- 、 CF_3CO_2^- 、 CH_3CO_2^- 、 HCOO^- 和 R_2PO_4^- 配对的阳离子;碳二亚胺(carbodiimide)和硫脲(thiocarbamide)类;能够破坏纤维素聚合物、原纤维和/或纤维之间氢键的化合物;通过卤素盐、酸性卤化物(acid halide),季铵阳离子和/或季磷阳离子与氢键合供体如脲、水、多元醇、糖、低聚糖、甘油、N-二甲基亚砷、N-甲基吗啉N氧化物和/或乙二醇的复合;和能够与和所述纤维素羟基反应的试剂组合使用的所述化合物和/或化学基团的组合和/或复合而获得的化合物。与纤维素羟基反应的试剂优选包括卤代烷,羧酸,酸,无机酸及其酯,环氧化物,内酰胺,环状化合物,环状酰胺,环状酯,环状醚,亚乙烯基类(vinylene),烯烃,炔烃,芳族化合物,酸酐(anhydride),酮,醛,碳酸酯,酯,过氧化物,亚胺,酰亚胺,氰酸酯,异氰酸酯,脘,硫醇,二硫化物,亚硫酸,磺酸,硫酸,硫氰酸酯,硫酮(thione),硫醛(thial),膦(phosphine),膦酸,磷酸酯,磷酸二酯,磷酸,硼酸,硼酸酯,次硼酸,次硼酸酯;与纤维素羟基反应和/或使其氧化的化学基团;和上述化合物的盐。

[0070] 在一个实施方式中,与纤维素羟基反应的溶胀化合物和试剂的施加按照中或高稠度施用。例如,纤维素薄片浸渍于包含合适的溶胀化合物和/或试剂的水溶液中。在溶胀之前和/或之后将所述纤维素薄片切碎,切割和/或研磨成更小的碎片,优选等尺寸的条。所述

浸渍的纤维素薄片在合适的条件下进行反应。在所述反应之前和/或期间,所述纤维素纤维发生溶胀或部分溶胀。在本公开的上下文中,“溶胀(swollen)”是指所述溶胀化合物在整个纤维素纤维网络中传播,即部分破坏纤维素原纤维、纤维和/或聚合物之间的氢键,尽管优选地保持所述原纤维结构完整。

[0071] 在一个实施方式中,所述溶胀会使所述原纤维的结构完整无损,即所述溶胀剂不破坏所述原纤维结构。

[0072] 在一个实施方式中,所述溶胀剂包括脲。在另一个实施方式中,使用另一种膨胀剂。

[0073] 在一个实施方式中,所述溶胀剂与纤维素单元的摩尔比为0.01~8,优选0.1~5,最优选0.3~3。

[0074] 在本发明方法的一个实施方式中,进行所述衍生化反应至所述纤维素产物的保水率(water retention)增加。

[0075] 在本发明方法的一个实施方式中,所述衍生化反应不是纤维素氨基甲酸酯(carbamate)反应和/或脲不是试剂或试剂前体。

[0076] 在本发明方法的一个实施方式中,所述衍生化程度由试剂的量和/或反应参数进行控制。

[0077] 在本发明方法的一个实施方式中,所述衍生化反应进行至0.05~2.5mmol/g,优选0.1~1.5mmol/g,最优选0.5~1.3mmol/g的衍生化程度。

[0078] 在一个实施方式中,所述纤维素浆是木浆,并且衍生化进行至至少0.2、1.3、1.4或1.7但不大于2.5mmol/g的DS。

[0079] 在本发明方法的一个实施方式中,所述衍生化反应主要在所述纤维素或纤维素浆基本原纤维的表面上非均相进行。

[0080] 在一个实施方式中,本发明方法包括优选选自酯化和醚化以增加衍生化程度或引入额外官能团的进一步化学改性步骤。

[0081] 在一个实施方式中,本发明方法包括优选选自酯化和醚化的进一步化学改性步骤。

[0082] 在一个实施方式中,本发明方法包括优选选自阳离子化或硫酸化的进一步化学改性步骤。

[0083] 在本发明方法的一个实施方式中,所述纤维素浆从包含纤维素的初级细胞壁(the primary cell wall)、次级细胞壁(the secondary cell wall)或初级和次级细胞壁两者的原料中提取。

[0084] 在本发明方法的一个实施方式中,所述纤维素浆是硬木浆或软木浆、溶解浆(dissolving pulp)或从包括实质(parenchymal,薄壁组织)纤维素浆的任何合适植物材料中提取的纤维素浆。

[0085] 在一个实施方式中,本发明方法还包括用于获得衍生化纤维素纳米纤维或衍生化微原纤化纤维素的精制步骤或原纤化步骤。

[0086] 精制或原纤化能够在低(低于5wt%干物质含量)、中(5wt%~15wt%干物质含量)或高稠度(consistency)(高于15wt%干物质含量)下完成。

[0087] 在一个实施方式中,所述纤维素衍生化物经过精制或原纤化以包含优选具有数均

直径2~100nm,更优选2~10nm的纤维素纳米纤维。

[0088] 衍生化后进行精制或原纤化的优点是所需试剂更少并能够避免形成凝胶。此外,与衍生化原纤化纤维素的现有技术方法相比,本发明采用纤维素浆而非纤维素纳米原纤维作为起始材料,这使得本发明方法在经济上更有效。

[0089] 在一个实施方式中,本发明方法还包括用于获得中等稠度产物、高稠度产物或干产物的干燥步骤。

[0090] 在本发明方法的一个实施方式中,使用了至少一种催化剂进行所述衍生化反应。

[0091] 在本发明方法的一个实施方式中,水用于衍生化反应中。

[0092] 在本发明方法的一个实施方式中,未使用选自脂族或芳族醇,醚,氯代溶剂,己烷,丙酮,甲苯,吡啶,DMF,DMA,DMSO,乳酸乙酯或其组合的任何有机溶剂作为所述衍生化反应中的溶剂或悬浮助剂。在另一个实施方式中,所述反应体系或所述反应介质不包含以上任何有机溶剂。

[0093] 在一个实施方式中,本发明方法使用连续过程、半连续过程或间歇过程进行实施。

[0094] 在本发明方法的一个实施方式中,在衍生化之前,未对所述纤维素如纤维素浆进行化学、酶促和/或机械预处理。

[0095] 在所述第一方面的一个实施方式中,水与纤维素单元的摩尔比为0~20,优选0.1~10,最优选3~7。

[0096] 在本公开内容的上下文中,精制的纤维素(Refined cellulose)是指使用本文描述的方法并包括精制步骤或原纤化步骤获得的纤维素纳米纤维。所述纳米纤维的纵横比通常很高;所述纳米纤维的长度可以大于一微米,所述数均直径通常小于200nm,如2~100nm。所述纳米纤维束的直径可能更大,但通常小于1 μ m。所述最小纳米纤维类似于所谓的基本原纤维(elementary fibril),其直径通常为2~12nm。在本文中,纤维素纳米纤维还指纳米晶体纤维素或纤维素纳米晶体,其长度通常处于亚微米范围内,通常低于600nm且直径低于50nm。精制的纤维素还可以包含其他多糖,如果胶,其含量例如取决于所使用的原料和加工方法。在本文所述的衍生化方法之后,可以使用适合于该目的的装置,例如,研磨机,粉碎机(comminutor),转子-定子混合机或研磨机如Ultra-Turrax(Masuko,Masuko Sangyo),转子-转子混合机或研磨机如Atrex型设备,均质机如GEA Niro-Soavi的Ariete型或Panda型,流化器,微流化器或宏流化器如Microfluidics的微流化器和/或超声崩解器从上述含纤维素原料中分离出精制的纤维素。

[0097] 所公开的纤维素衍生物、衍生化纤维素产物和精制的纤维素衍生物,以及包含纤维素衍生物的组合物,在结合或混合于其中时,能够改变物质组合物的流变性质。因此,本发明的纤维素衍生物可以用于改变和改进选自以下的一种或多种特性:物质组合物的粘度,抗微生物特性,悬浮液稳定性,凝胶对温度不敏感性,剪切可逆凝胶化,屈服应力和液体保持性。流变特性可以按照这种方式改变的物质组合物包括食品,药品,保健食品,个人护理产品,纤维,纸张,油漆,涂料和建筑组合物。更具体而言,合适的物质组合物包括口腔护理产品;表皮施用的乳霜或乳液,包括保湿,夜用,抗衰老或防晒霜或乳液(lotion);食品散布物(food spread),包括减脂、低脂或无脂食品散布物(例如,蛋黄酱(mayonnaise));和钻井和压裂流体。通过使用所述精制的纤维素衍生物或包含它的组合物,能够进一步改进流变特性的改性。

[0098] 所公开的纤维素衍生物和原纤化纤维素衍生物能够改变应用的上浆(sizing)、强度、比例控制(scale control)、排水、脱水、保持力、澄清度、成形、吸附性、成膜、膜形成和聚电解质络合。所公开的纤维素衍生物还能够改变乳液、分散体或泡沫体系的稳定性。所述稳定性能够通过使用所述精制的纤维素衍生物或包含它的组合物进一步改进。

[0099] 所公开的化学改性纤维素可以进一步用于制造,例如,纸和纸制品,阻燃材料和制品,生物医学产品,家庭和个人护理产品,净水产品,油漆产品,建筑材料和制品,食品和饲料制品以在生产中改进上浆,强度,比例控制,排水,脱水,保留,澄清,成形,吸附性,成膜,膜形成和聚电解质络合中的至少之一。原纤化纤维素特别优选用于该方法。

[0100] 在一个实施方式中,所述衍生化的纤维素产物用作吸附剂或超吸附剂。

[0101] 所公开的衍生化纤维素产物可以在以下一种或多种的存在下使用:胶状二氧化硅;胶状铝改性二氧化硅;胶状粘土,含有羧酸官能团、羟基、阳离子基团、胺以及其他极性和非极性官能团的淀粉衍生物;含有羧酸官能团、羟基、胺以及其他极性和非极性官能团的瓜尔胶衍生物;含有羧酸官能团、羟基、胺以及其他极性和非极性官能团的天然树胶或衍生化的天然树胶;含有羧酸官能团、羟基、胺以及其他极性和非极性官能团的聚合物、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸酯、聚甲基丙烯酸酯和聚苯乙烯类;和其组合。根据本发明的精制纤维素特别优选用于该方法。所述化学品和/或组分能够在精制之前或之后添加到所公开的纤维素组合物中。

[0102] 在一个实施方式中,在该方法中使用的所述纤维素存在于含纤维素的原料中。在另一个实施方式中,所述原料的干物质包含至少18%的纤维素,更优选至少50%的纤维素,最优选至少90%的纤维素。

[0103] 本发明的所述衍生化纤维素产物能够以低、中、高或干稠度应用。本文中,所述干稠度优选为粉末、丸粒或颗粒形式。在一个实施方式中,所述衍生化反应在选自-50~300℃;优选30~200℃;最优选50~150℃的温度下进行。在一个实施方式中,在通过从反应体系中除去水达到所述反应体系的所需水分含量之后,通过升高所述反应体系的温度开始所述衍生化反应。

[0104] 在一个实施方式中,使用了纤维素薄片,最初通过使用所述反应介质浸渍所述纤维素薄片而制备所述反应体系,并首先将所述浸渍的纤维素薄片冷却至低于20℃,随后加热至20℃和/或更高。通过使用此方法,更容易实现对反应动力学的精确控制。在另一个实施方式中,首先在低于20℃的温度下制备所述反应体系,并加热至20℃或更高以开始所述反应。

[0105] 在一个实施方式中,所述合适的反应条件是 10^{-3} mBar~100bar。

[0106] 在一个实施方式中,使用了纤维素薄片并将所述浸渍的纤维素薄片干燥,即,选择性地除水。

[0107] 在一个实施方式中,所述衍生化反应在选自1~14的pH值下进行实施。

[0108] 在一个实施方式中,反应后将所述化学改性的纤维素化合物用水或合适的溶剂和/或溶液洗涤以冲洗掉不希望的化学品、副产物、溶胀化合物、未反应试剂、游离小分子化合物、游离低聚化合物、游离聚合化合物、游离胶状化合物。

[0109] 在一个实施方式中,所述衍生化反应是硫酸化,并且在原纤化之前将所述衍生化的纤维素用水洗涤。当使用部分中和的硫酸试剂时,大多数所述纤维素材料在衍生化反应

后仍处于宏观形式 ($>20\mu\text{m}$), 所述衍生化反应容许利用水代替有机溶剂如醇作为洗涤液。

[0110] 在一个实施方式中, 使用至少一种溶剂浓缩所述衍生化的纤维素产物或精制的衍生化纤维素。

[0111] 所公开的方法能够作为间歇法、连续或半连续法; 最优选连续法完成。

[0112] 在一个实施方式中, 所述精制的衍生化纤维素产物或衍生化纤维素产物进一步浓缩并随后干燥。所得干燥的纤维素样品能够通过加水和可选的混合进行再水化。

[0113] 在一个实施方式中, 所述化学改性的精制或未精制的纤维素以凝胶状悬浮液, 糊剂, 颗粒, 丸粒和/或粉末的形式添加至合适的应用中。

[0114] 在一个实施方式中, 所述化学改性的精制或未精制的纤维素能够以0.01%~100%的干物质含量添加至合适的应用中。

[0115] 所述精制或未精制的化学改性纤维素能够形成凝胶状分散体或悬浮液, 即失去天然纤维结构。这种包含纤维素、试剂和可选的催化剂的材料能够湿法加工成确定的形式, 如粒料, 然后将其在, 例如, 转鼓式干燥机, 浮床干燥机或类似的常规设备中进一步加工以将所述水含量减少到所需水平。

[0116] 在一个实施方式中, 所述纤维在衍生化之后保留其天然纤维结构。

[0117] 在一个实施方式中, 通过根据第一方面的所述方法获得衍生化纤维素产物, 其中所述衍生化度为0.05~2.5mmol/g, 优选0.1~1.5mmol/g, 最优选0.5~1.3mmol/g。

[0118] 实施例

[0119] 提供以下实施例用于举例说明本发明的各个方面。它们并非旨在限制本发明, 本发明由所附权利要求书限定。

[0120] 实施例1: 衍生化纤维素的表征

[0121] 通过用0.01M AgNO_3 电导滴定氯离子测定阳离子样品的DS, 通常用蒸馏水将40g的0.5%均质阳离子纤维素悬浮液稀释至250mL。通过加入1~5mL的0.01M AgNO_3 溶液在恒定搅拌下进行所述滴定, 并在1分钟后记录电导率。进行所述滴定直至达到电导率最小值, 并且在通过该最小值后记录至少5次 AgNO_3 添加。所述最小点代表所述样品中氯离子的总量, 由电导率趋势线的上升和下降交点计算。

[0122] 使用0.01M HCl通过pH滴定法测定磷酸化样品的DS, 通常而言, 用蒸馏水将30~40g的0.5%~1%均质样品悬浮液稀释至150mL。通过添加0.5~1mL的0.01M HCl溶液在恒定搅拌下进行滴定, 并在0.5~1分钟后测定所述pH。进行所述滴定直至达到1~3的pH。根据克服碱性较低的磷酸钠基团之一的缓冲作用所需的HCl消耗量进行计算所述DS。

[0123] 纳米原纤化: 所述样品稀释至0.5%, 并在500Bar下均质化 (PandaPlus) 四次。

[0124] 通过装有叶片几何形状 (V-72或V-73) 的布鲁克菲尔德 (Brookfield) DV3T粘度计 (Brookfield Engineering Laboratories, Middleboro, 美国) 测量所述原纤化样品的粘度。在0.5或1.0wt%下对于50和100rpm的剪切速率测量所述样品。所有悬浮液通过高剪切混合 (17000rpm, 3次10秒, 在250mL烧杯中间隔时间为20秒的停留时间) 稀释至所需的干物质含量, 并通过真空脱气。

[0125] 使用Hach 2100P浊度计从0.5或1.0%脱气的纳米原纤化衍生化纤维素测量浊度。

[0126] 实施例2: 溶解浆纤维素的阳离子化

[0127] 使用溶胀剂结合阳离子化试剂进行所述阳离子化。称出脲小球 (6.0g) (99%)、缩

水甘油基三甲基氯化铵溶液(10.1g) (73%活性环氧树脂)和水(2.5g)并搅拌直至形成溶液。加入NaOH(0.5g) (50wt%),并将18.8g所获得的溶液浸渍于溶解浆薄片(10.2g) (Borregaard Ice-Bear P Aceta)中以获得纤维素(34.5%)、GTMA(25.0%)、脲(20.3%)、NaOH(0.9%)和水(19.3%)的反应组合物。所述溶胀/反应在40°C的密闭聚乙烯袋中进行3天。最后,将所述衍生化的纤维素悬浮于蒸馏水中,并通过反复过滤进行洗涤。然后通过高压均质化将所述样品进行纳米原纤化。

[0128] 表1列出了通过该方法进行阳离子化的所选实验条件。在不使用脲或脲量不足时完成的实验会产生不均质的衍生化作用,并且反应效率相对较低,需要使用更多的试剂进料。该方法的另一个重要方面是容易洗涤所述阳离子化的纤维素,因为即使在DS=0.25时也保持所述纤维形态,使得过滤洗涤成为可能。

[0129] 表1. 溶解浆阳离子化的条件。以0.5%和V-73喷丝头(spinneret)测定浊度和粘度

条目	温度	时间	碱 /AG		脲 /A		H2O/AG		DS (titr)	Eff (%)	浆收率 (%)	均质化后浊度	Brookfield	
			U	U	GU	U	在 50rpm 下 (cP)	在 10rpm 下 (cP)						
CP-69	40	3 天	0,2	0,8	0	16,3	0,06	8	97	>1000	2536	8828		
CP-65B	40	3 天	0,2	0,7	0,6	4,5	0,07	11	104	819	ND	ND		
CP-68	40	3 天	0,2	0,8	2,7	7,7	0,09	11	95	305	7693	28090		
CP-70	-20 至 40	5 天	0,2	0,7	2,6	7,2	0,1	13	97	54	9619	35900		
CP-67B	-20 至 40	3 天	0,1	0,4	1,4	4,0	0,09	22	90	325	ND	ND		
CP-64A	40	3 天	0,1	0,4	1,4	4,2	0,08	19	90	327	6495	24290		
CP-64B	80	5h	0,1	0,4	1,4	4,2	0,07	17	91	613	4515	17660		
CP-64C	110	45 min	0,1	0,4	1,4	4,2	0,07	17	87	-	-	-		
CP-75	40	6 天	0,2	1,1	4	8,4	0,14	12	93	54	EE	44670		
CP-78	40	6 天	0,2	1,6	4	10,5	0,16	10	94	47	8164	30120		
CP-74	40	6 天	0,2	1,2	2,7	8,8	0,14	12	92	47	9940	37180		
CP-76	40	6 天	0,1	1,2	2,7	8,4	0,23	20	90	25	8111	29960		
CP-77	40	6 天	0,1	1,6	3,7	10,0	0,25	16	91	8	7779	28890		
CP-82	80	5h	0,1	1,5	0	9,3	0,24	16	89	146	8592	34720		
CP-88	80	5h	0,1	0,8	2,7	7,4	0,11	14	92	204	6056	23110		
CP-89	80	5h	0,1	0,8	1,6	7,3	0,12	15	92	140	6720	26640		
CP-90	80	5h	0,1	0,4	1,6	10,7	0,03	9	97	>1000	188,7	588,3		
CP-83	40	3 天	0,1	1,5	0,0	9,3	0,25	17	90	13	6581	25890		
CP-84	40	3 天	0,1	0,4	2,7	10,5	0,05	12	97	>1000	390,7	1310		
CP-85	40	3 天	0,1	0,4	2,7	7,9	0,05	14	94	>1000	1043	3719		
CP-86	40	3 天	0,1	0,8	2,7	7,3	0,15	19	94	32	7362	28890		
CP-91	40	3 天	0,1	0,5	1,4	4,8	0,12	24	96	88	5853	22900		
CP-92	40	3 天	0,1	1,5	0,0	5,1	0,06	4	90		未均质化			
CP-93	40	3 天	0,1	1,5	0,0	6,7	0,19	13	88	>1000	1883	7330		
CP-94	40	3 天	0,1	0,8	1,6	5,0	0,18	24	93	14	5618	24770		

[0131] 实施例3:实质纤维素的阳离子化

[0132] 所述衍生化反应按实施例1进行,用甜菜浆代替溶解浆。所述衍生化溶液通过捏合而混合于所述浆中,挤出成粒状并干燥至水分含量20%~30%。然后使所述反应在40°C下进行3天以获得阳离子性实质细胞(parenchymal cell)纤维素。

[0133] 实施例4:溶解浆纤维素的硫酸化

[0134] 小心地将硫酸(9.0g) (96%)溶于5mL蒸馏水中。加入脲小球(11.0g) (99%)并搅拌直至形成溶液。将23g所得溶液浸泡至木浆薄片(10g)中,并在室温下干燥过夜以获得纤维素(34.0%)、硫酸(27.6%)、脲(35.1%)和水(3.2%)的组合物。所述获得的薄片在对流烘箱中150°C下加热15分钟。所述获得的衍生化纤维素用丙酮/水2:1洗涤两次,用丙酮/水/NaOH pH=12洗涤一次,再用丙酮/水2:1洗涤两次,最后分散于蒸馏水中并采用高压均质化法进行原纤化以获得硫酸化纤维素纳米晶体的无色透明悬浮液。

[0135] 硫酸在不使用脲时仅产生焦化降解产物。该实施例证实了脲/硫酸混合物以高稠度溶胀和衍生化纤维素纤维的能力。

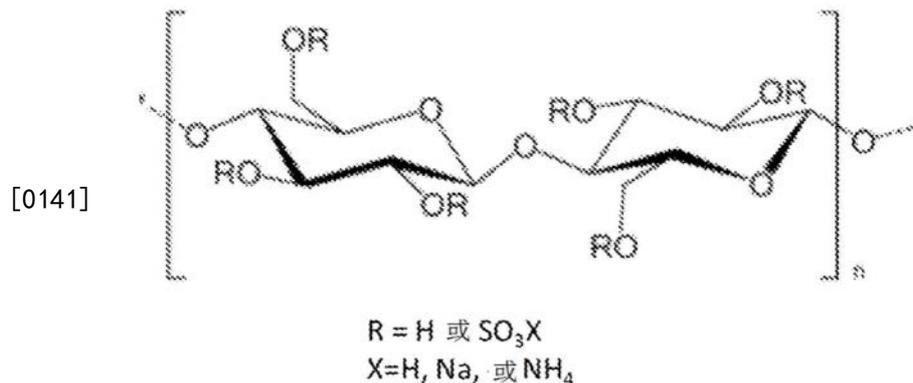
[0136] 实施例5:实质纤维素的硫酸化

[0137] 所述衍生化反应按实施例4进行,用甜菜浆代替溶解浆。所述衍生化溶液通过捏合而混合于所述浆中,挤出成粒状并干燥至水分含量3%~10%。然后使所述反应在150℃下进行15分钟以获得硫酸化的实质细胞纤维素。

[0138] 实施例6:溶解浆纤维素的硫酸化

[0139] 用蒸馏水(样品SUL-1)稀释硫酸。在单独的样品(SUL-2,SUL-3,SUL-4)中,稀释后用NaOH或氨溶液至少部分中和。加入脲丸并搅拌直至形成溶液。所述获得的溶液浸入木浆薄片,并在室温下干燥直至水分含量低于2wt%以获得表2中所列的试剂比率。然后将所述材料在对流烘箱中以所需温度和时间加热以获得纤维素硫酸酯(方案1)。所述获得的衍生化纤维素用乙醇/水2:1洗涤3次,并最后分散于蒸馏水中,并采用高压均质法进行原纤化。

[0140] 所述硫酸化样品的衍生化程度通过硫酸酯在HCl溶液中的水解以重量法测定。简而言之,在50mL falcon管中精确称量1g 30wt%~35wt%的硫酸化浆,然后添加30mL 12% HCl溶液并盖紧瓶盖。剧烈摇动所述样品以分散浆,然后在室温下水解4天。然后将所述样品以4500rpm的速度离心10分钟,收集所述分离的水,并转移到称重过的50mL falcon管中。然后加入1.0g八水合氢氧化钡,并剧烈搅拌5分钟,并静置2小时。所述沉淀物通过以4500rpm离心10分钟而收集,并弃去所述水。用蒸馏水将所述沉淀物洗涤一次/离心,并最后在105℃下干燥过夜。由沉淀的硫酸钡的重量计算硫酸酯的量。



[0142] 方案1.所产生的纤维素硫酸酯的化学结构。

[0143] 以试剂摩尔比脲/H₂SO₄/AGU 2:1:1(表1,条目SUL-1)完成反应,产生的纤维素硫酸酯在水中溶胀成凝胶状。在均质化之前,该样品在水中的光学显微镜图像(图1)显示出溶胀的破碎纤维,伴有大量尺寸小于20μm的崩解结构。均质后,获得仅在电子显微镜下可见的实体(entity),具有厚度范围5~50nm,长度50~500nm(图2)。当分散于水中时,该材料的粘度和浊度也较低(表2)。

[0144] 值得注意的是,所述反应后分散于水中时,用NaOH或氨水对硫酸进行部分中和(表1,SUL-2,SUL-3和SUL-4条目)保留了纤维素浆的纤维结构,因此所述洗涤步骤能够用水通过过滤而不是使用有机溶剂完成。另外,降低所述H₂SO₄/脱水葡萄糖(AGU)的摩尔比对均质化后形成的纤维素实体的尺寸有影响。图1显示了均质化前后样品的光学显微镜图像。在进行机械处理之前,采用NaOH/脲/H₂SO₄/AGU=1:1:1:1的所述硫酸化纤维素(表1,条目SUL-2)具有溶胀纤维外观,平均长度超过20μm,然而,在均质化后,所述实体仅电子显微镜可见,厚度和长度分别处于5~50nm和50~500nm范围内。此外,在交叉偏振器(crossed polarizers)中能够观察到手性向列结构(chiral nematic structure)(图3)。在H₂SO₄/AGU

=0.5 (表2, 条目SUL-4) 下, 能够观察到5nm~100 μ m范围内的颗粒 (图1和图2)。这些均质化材料的性能列于表3中。

[0145] 表2. 木浆硫酸化的反应条件和试剂摩尔比

条目	纤维素浆	反应温度 ($^{\circ}$ C)	反应时间 (min)	脲 / H ₂ SO ₄ (mol/mol)	NaOH/ H ₂ SO ₄ (mol/mol)	NH ₃ / H ₂ SO ₄ (mol/mol)	H ₂ SO ₄ / AGU (mol/mol)	产物收率	衍生化程度 (mmol/g)
[0146] SUL-1	溶解浆	150	15	2.1	-	-	1.0	134 %	1.7
SUL-2	纸张级	110	1000	1.0	1.0	-	1.0	122 %	1.4
SUL-3	纸张级	160	15	1.0	-	1.0	1.0	128 %	1.3
SUL-4	纸张级	110	1000	1.0	1.0	-	0.5	96 %	0.2

[0147] 表3. 在不同浓度下测得的均质化纤维素硫酸酯悬浮液的布鲁克菲尔德 (Brookfield) 粘度和浊度。

样品	测量浓度 (wt-%)	Brookfield	
		粘度在 50 RPM (cP) 下	浊度 (NTU)
[0148] SUL-1	1	Fluid	19
SUL-2	1	700	81
SUL-2	2	6500	148
SUL-4	2	1700	>1000

[0149] 该实施例证明了通过调节硫酸中和度和试剂/AGU比率, 均质化纤维素硫酸酯的粘度和粒径的可控性。该反应能够以不同的温度和时间进行, 从而获得高纤维素收率和衍生化程度, 并且所述反应工艺设备的设置简单且试剂成本低。此外, 该实施例证实, 硫酸氢盐, 如硫酸氢钠或硫酸氢铵能够用作试剂, 从而减少脲进料和氨废物。部分中和还保留了所述纤维素浆的纤维结构, 因此在洗涤步骤中能够避免有机溶剂。

[0150] 实施例7: 纤维素衍生物的漂白

[0151] 通过向纤维素衍生物水悬浮液中加入NaOH溶液并通过捏合混合将pH调节至10~11进行漂白实验。加入浓H₂O₂, 并随后混合至所述悬浮液中。然后使所述样品在室温下反应24小时或在80 $^{\circ}$ C下反应1小时。对通过先前实施例中描述的方法生产的均质和非均质纤维素硫酸酯样品都进行了测试。

[0152] 表4呈现了漂白实验和条件的所选实施例。H₂O₂漂白对未均质化和均质化样品均有效, 尽管与未原纤维化相比, 所述原纤维化样品在较低过氧化物负荷下看起来漂白更有效。还应注意的是, 过氧化物处理能够用于同时漂白和降低原纤维化样品粘度。在漂白之前或之后, 均质化纤维素硫酸酯样品的透射电镜 (图4) 未见明显变化。

[0153] 表4. 未均质化和均质化的纤维素硫酸酯样品的漂白条件。

条目	均质化 纤维素硫酸酯的类型	纤维素 (%)	H ₂ O ₂ (%)	NaOH (%)	温度 (°C)	时间 (h)	效果
1	未均质化	6	0.3	0.03	22	24	橙色
2	未均质化	6	0.5	0.03	22	24	淡黄色
3	未均质化	6	1.0	0.03	22	24	淡黄色
[0154] 4	均质化	4.5	0.2	0.03	22	24	黄色
5	均质化	4.5	0.4	0.03	22	24	淡黄色
6	均质化	4.5	0.55	0.03	22	24	微黄色
7	均质化	4.5	0.74	0.03	22	24	无色
8	均质化	4.5	0.30	0.03	80	1	淡黄色
9	均质化	4.5	0.50	0.03	80	1	微黄色
10	均质化	4.5	0.78	0.03	80	1	无色

[0155] 该实施例证实,过氧化氢能够有效漂白纤维素硫酸酯,并能够在纳米原纤化之前或之后使用。如果需要,漂白后不需要额外的洗涤步骤。此外,能够通过过氧化物处理降低所述纳米原纤化衍生物的粘度。

[0156] 前面已经举例说明了本发明的不同的非约束性实例方面和实施方式。以上实施方式仅用于阐释可以在本发明的实现中利用的所选方面或步骤。仅参考本发明的某些方面可以提出一些实施方式。应当理解的是,所述实施方式也可以应用于其他方面。可以形成所述实施方式和所述方面的任何合适组合。

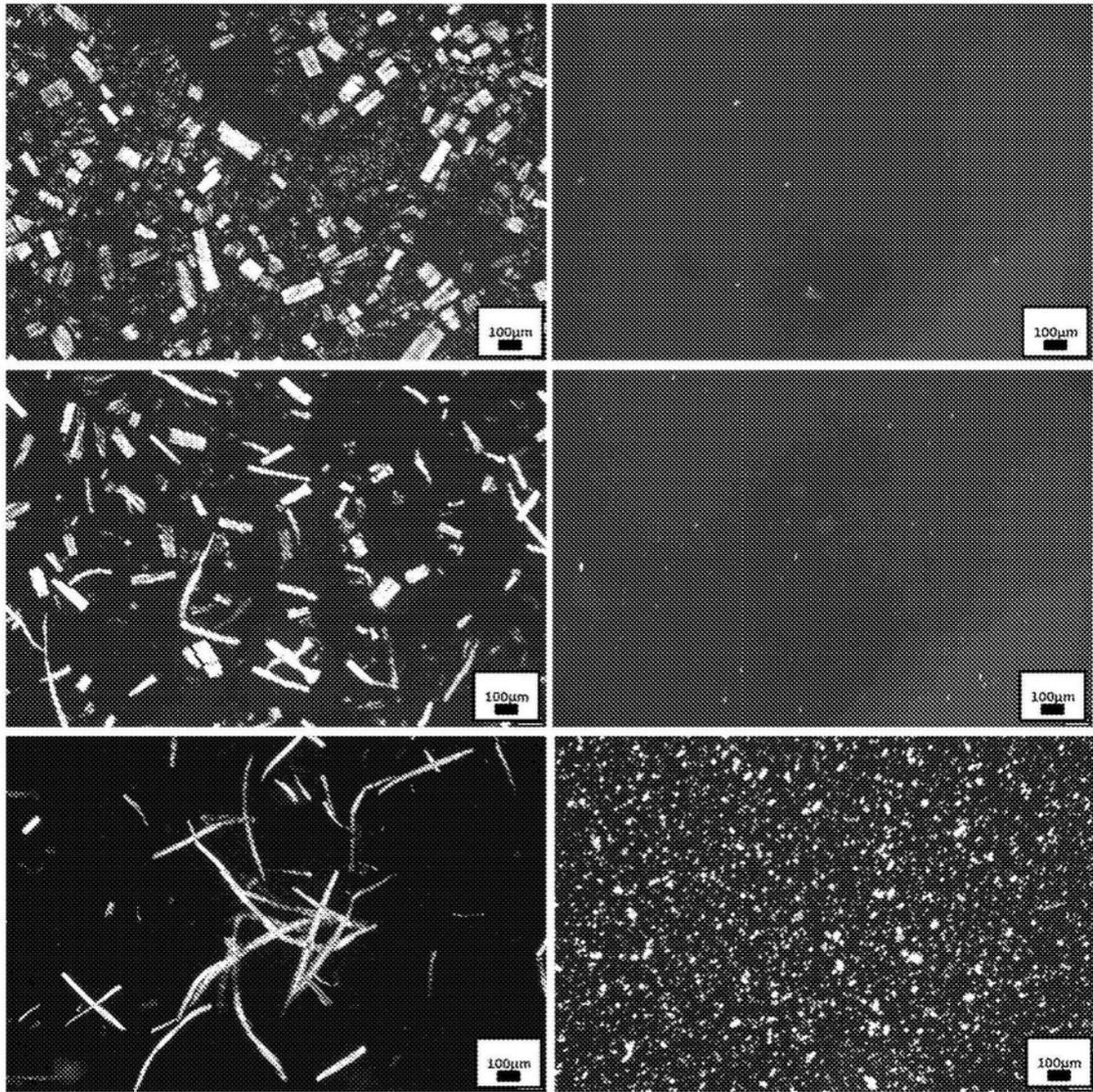


图1

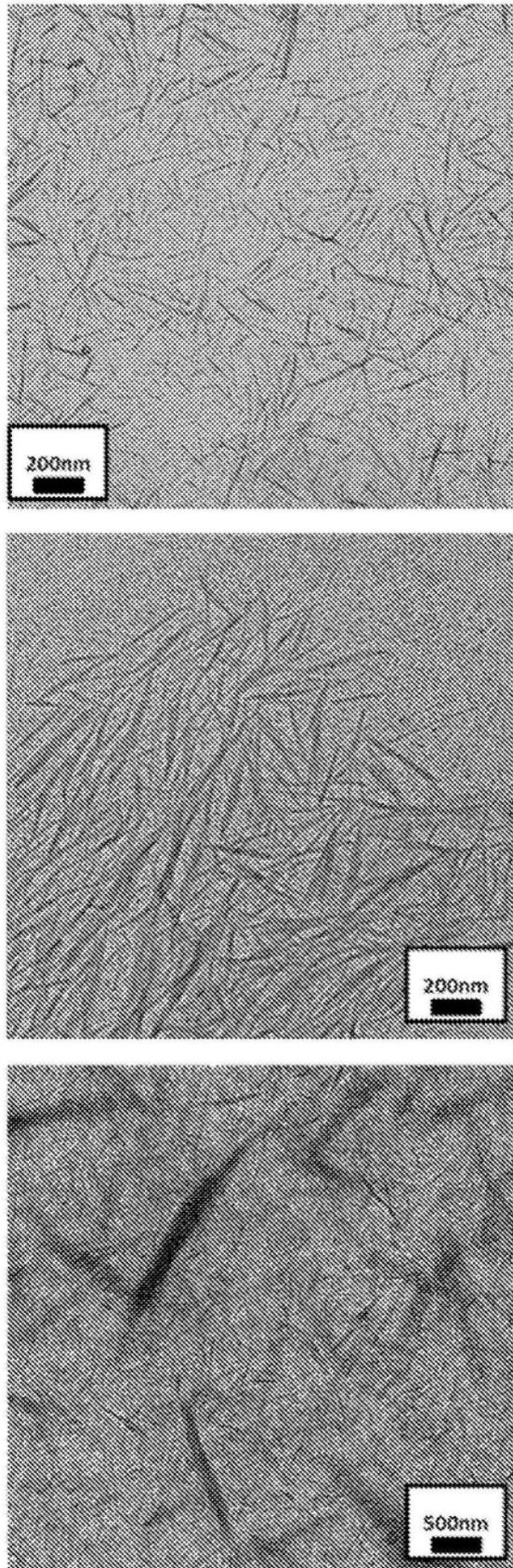


图2

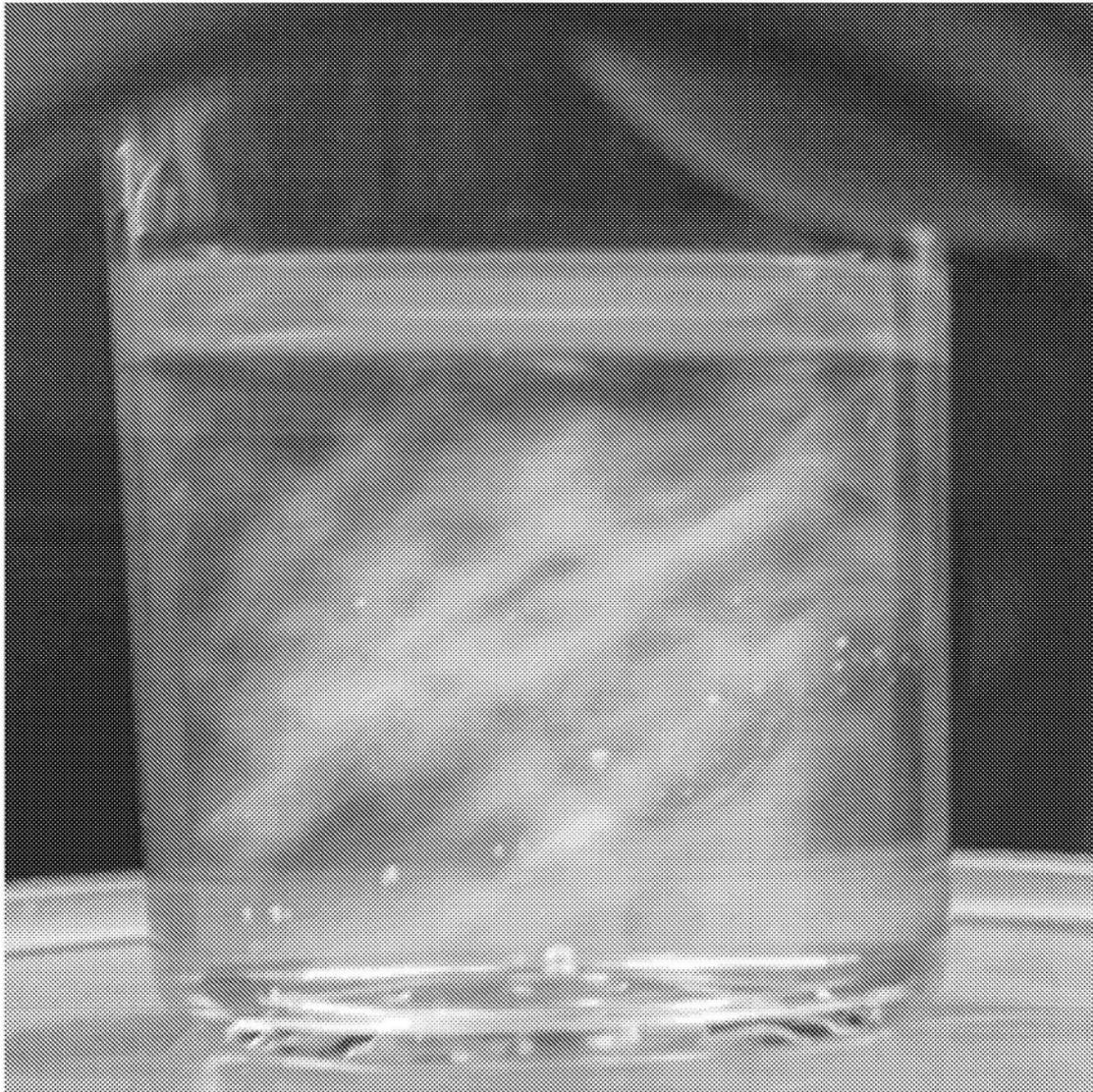


图3

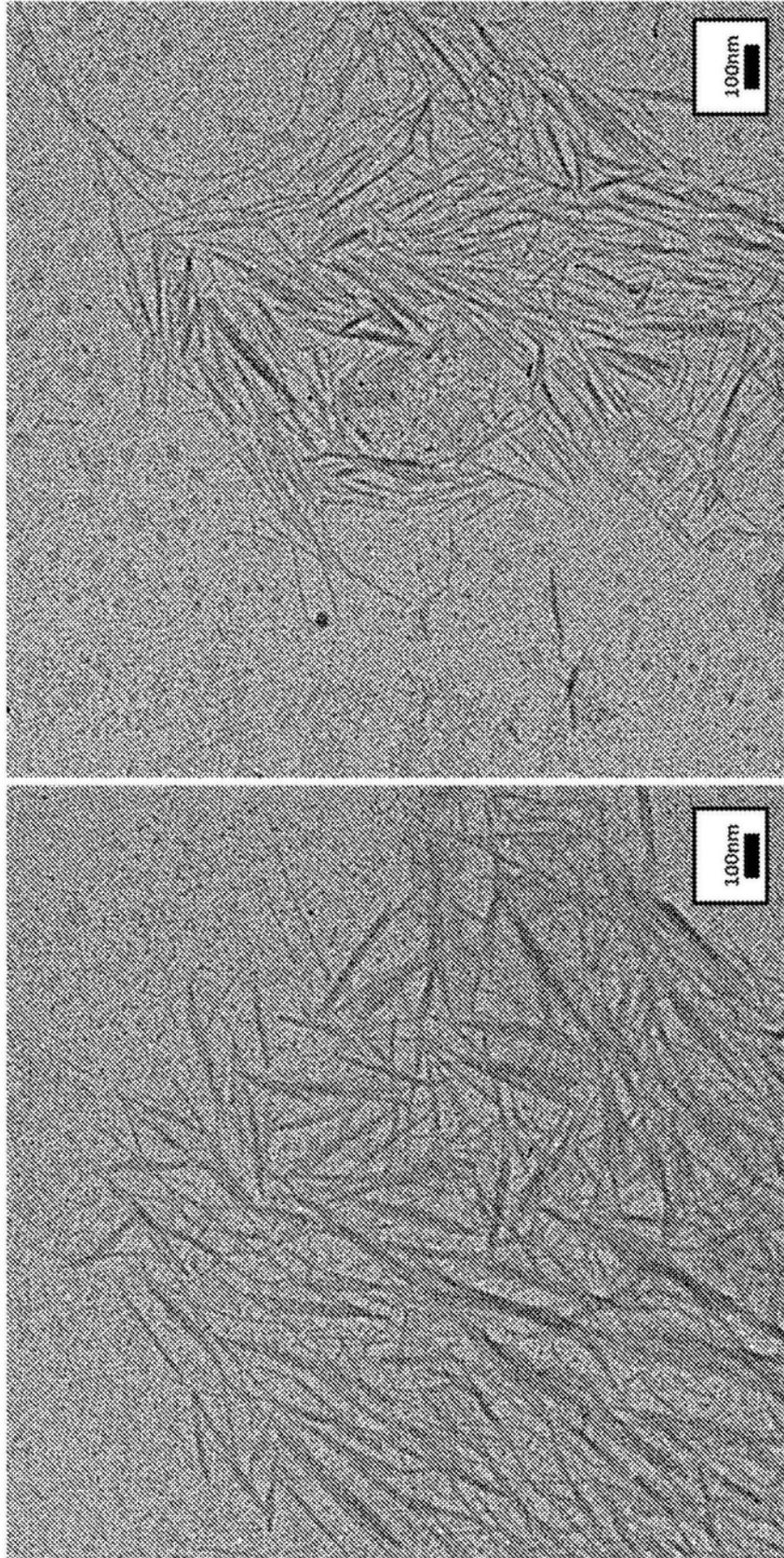


图4