[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C08B 1/00 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510100343.6

[43] 公开日 2006 年 3 月 22 日

[11] 公开号 CN 1749278A

[22] 申请日 2005.10.20

[21] 申请号 200510100343.6

[71] 申请人 中山大学

地址 510275 广东省广州市新港西路 135 号

[72] 发明人 许家瑞 桂红星

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称

用氯气氧化降解制备纳米微晶纤维素的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用氯气氧化降解纤维素制备纳米微晶纤维素的方法。 先将天然植物纤维进行前处理，除去纤维中的非纤维素成分；然后按纤维：NaOH 溶液 = 1：40 ~ 60 质量比的浴比，将经前处理的纤维加到 5 ~ 15wt% 的 NaOH 溶液中，通入氯气至体系 pH 值为 6 ~ 8，反应完成后静置 12 ~ 24h；然后按 NaOH 的用量加入 5 ~ 15wt% 的稀盐酸，静置，取下层的纳米微晶纤维素用去离子水反复漂洗，用超声波处理 20 ~ 30min，即得到稳定、均匀分散的白色纳米微晶纤维素水溶胶。 本方法简便易行，所得纳米微晶纤维素大小分布均匀，为 10 ~ 20nm 的球状颗粒。 该材料在提高纤维素衍生物及纤维素功能化产品的质量、新型纳米复合材料的制备等方面具有很好的应用前景。

1. 一种用氯气氧化降解制备纳米微晶纤维素的方法，其特征是具体步骤为：

(1). 天然纤维的前处理：将天然植物纤维用机械粉碎，然后用常规的碱法、亚硫酸盐法或有机溶剂法进行前处理，除去纤维中的非纤维素成分；

(2). 天然纤维素的氧化降解：按纤维与 NaOH 溶液浴比 1：40～1：60 质量比的比例，将经过前处理的纤维加到浓度 5~15 wt%的 NaOH 溶液中，通入氯气至体系的 pH 值为 6~8，反应完成后静置 12～24h；

(3). 纳米微晶纤维素的后处理：按步骤(2)的 NaOH 的摩尔量，在反应后的体系中加入浓度 5～15wt%的稀盐酸，置换出纤维素上的 Na^+离子，静置，取下层的纳米微晶纤维素用去离子水反复漂洗，用超声波处理 20~30min，即得到稳定、均匀分散的白色纳米微晶纤维素水溶胶。

2. 按照权利要求 1 所述的方法，其特征是步骤(1)中采用碱法对天然纤维进行前处理，按纤维与 NaOH 溶液 1：20～1：40 质量比的浴比，将纤维用浓度 8～15wt%的 NaOH 溶液碱煮 0.5～1 h，再用浓度 5～15wt%的稀盐酸中和过量的 NaOH 并置换出纤维素上的 Na^+离子，然后用去离子水反复漂洗，抽滤，烘干。

用氯气氧化降解制备纳米微晶纤维素的方法

技术领域

本发明涉及一种用氯气氧化降解纤维素制备纳米微晶纤维素的方法。

背景技术

纤维素是自然界中大量存在且可以不断再生的资源，在石油资源日趋枯竭的今天，纤维素的开发利用日益受到人们的关注和重视。纤维素由于分子链间、分子链内存在大量的氢键作用，使纤维素具有较高的结晶度，这就使纤维素在进行化学改性、功能化改性时，反应试剂很难渗透到其晶区内部，反应往往仅发生在纤维素的非晶区及晶区的表面，这种反应的不均一性导致纤维素衍生物、功能化产品的质量降低。因此，目前纤维素产量的约 70%用于纺织和造纸，仅约 30%用于纤维素衍生物及功能材料。微晶纤维素、超微细纤维素虽能在一定程度上增加纤维素的反应活性，但仍存在反应不均匀的现象。纳米微晶纤维素粒子尺寸极小，表面活性极大，可大大提高纤维素的反应性能及化学反应的均匀性，提高纤维素衍生物、功能化产品的质量，拓展其用途。

目前制取纳米微晶纤维素的方法仅有丁恩勇等提出的酸或混和酸水解法，但用该方法处理某些纤维（如剑麻纤维、椰衣纤维、木粉纤维等）时，所得的纳米微晶纤维素色泽较暗；用氯气氧化降解纤维素制备纳米微晶纤维素的方法，由于次氯酸钠的漂白作用，所得的纳米微晶纤维素都非常光亮、洁白。

发明内容

本发明的目的是提供一种用氯气氧化降解纤维素制备纳米微晶纤维素的新方法。

本发明方法包括天然纤维的前处理、天然纤维素的氧化降解、纳米微晶纤维素的后处理等三部分，具体方法步骤如下：

(1). 天然纤维的前处理：将天然植物纤维（例如黄麻、苎麻、木粉、剑麻、椰衣纤维、菠萝叶纤维等）用机械粉碎，然后用常规的碱法、亚硫酸盐法或有机溶剂法等方法进行前处理，除去纤维中的非纤维素成分（如果胶、木质素、半纤维素等）。

如采用碱法进行前处理，可按纤维与 NaOH 溶液 1：20～1：40 的浴比(质量比)，将纤维用浓度 8～15wt%的 NaOH 溶液碱煮 0.5～1 h，再用浓度 5～15wt%的稀盐酸中和过量的 NaOH 并置换出纤维素上的 Na^+离子，然后用去离子水反复漂洗，抽滤，烘干。

(2). 天然纤维素的氧化降解：按纤维与 NaOH 溶液浴比 1：40～1：60(质量比) 的比例，将经过前处理的纤维加到浓度 5~15 wt%的 NaOH 溶液中，通入氯气（Cl_2），并控制

氯气通入量，使体系的 pH 值为 6~8；此时，氯气与 NaOH 反应生成的次氯酸钠与纤维素剧烈反应，将纤维素氧化降解成 10~20nm、球状的纳米微晶纤维素；反应完成后静置 12～24h。

(3). 纳米微晶纤维素的后处理：按步骤(2)的 NaOH 的摩尔量，在反应后的体系中加入浓度 5～15wt%的稀盐酸，置换出纤维素上的 Na^+离子，静置，取下层的纳米微晶纤维素用去离子水反复漂洗，用超声波处理 20~30min，即得到的稳定、均匀分散的白色纳米微晶纤维素水溶胶。

本发明方法简便易行，所得纳米微晶纤维素色泽洁白，大小分布均匀，为 10~20nm 的球状颗粒。该材料在提高纤维素衍生物及纤维素功能化产品的质量、新型纳米复合材料的制备等方面具有很好的应用前景。

具体实施方式

实施例 1

称取 50g 经机械粉碎的剑麻纤维（或椰衣纤维、菠萝叶纤维等），用 10wt%NaOH 溶液（纤维与碱液质量比为 1：20）碱煮 1h，冷却后加入 1000mL 10wt%的稀盐酸中和过量的 NaOH 并置换出纤维素上的 Na^+离子；静置、取下层纤维用去离子水洗涤 3 次、抽滤、干燥。称取 10g 上述经前处理的纤维，加入 400g 15wt%NaOH 溶液，通氯气至体系 pH 值为 6，反应完成后静置 12h，加入 547.5 mL 10wt%的稀盐酸，静置，将下层纳米纤维素微晶用去离子水漂洗 5~6 次，用超声波处理 30min，即可得白色的、平均直径 10~20nm 的球状纳米微晶纤维素的水溶胶产品。

实施例 2

称取 50g 的木粉纤维（或苎麻、黄麻纤维等），用 10wt%NaOH 溶液（纤维与碱液质量比为 1：20）碱煮 0.5h，冷却后加入 1000mL 10wt%的稀盐酸中和过量的 NaOH 并置换出纤维素上的 Na^+离子；静置、取下层纤维用去离子水洗涤 3 次、抽滤、干燥。称取 10g 上述经前处理的纤维，加入 600g 5wt%NaOH 溶液，通氯气至体系 pH 值为 8，反应完成后静置 12h，加入 273.75 mL 10wt%的稀盐酸，静置，将下层纳米纤维素微晶用去离子水漂洗 5~6 次，用超声波处理 30min，即可得洁白的、平均直径 10~20nm 的球状纳米微晶纤维素的水溶胶产品。

实施例 3

称取 10g 上述实施例 1 经碱法前处理的剑麻纤维（或椰衣纤维、菠萝叶纤维等），加入 600g 5wt%NaOH 溶液，通氯气至体系 pH 值为 8，反应后静置 18h，加入 273.75 mL 10wt%的稀盐酸，静置，将下层纳米纤维素微晶用去离子水漂洗 5~6 次，用超声波处理 30min，即可得产品。

实施例 4

称取 10g 上述实施例 1 经碱法前处理的剑麻纤维（或椰衣纤维、菠萝叶纤维等），加入 500g 10wt%NaOH 溶液，通氯气至体系 pH 值为 8，反应后静置 24h，加入 456.25 mL 10wt%的稀盐酸，静置，将下层纳米纤维素微晶用去离子水漂洗 5~6 次，用超声波处理 30min，即可得产品。

实施例 5

称取 10g 上述实施例 2 经碱法前处理的木粉纤维（或苎麻、黄麻纤维等），加入 400g 15wt%NaOH 溶液，通氯气至体系 pH 值为 6，反应后静置 18h，加入 547.5 mL 10wt%的稀盐酸，静置，将下层纳米纤维素微晶用去离子水漂洗 5~6 次，用超声波处理 30min，即可得产品。

实施例 6

称取 10g 上述实施例 2 经碱法前处理的木粉纤维（或苎麻、黄麻纤维等），加入 500g 10 wt%NaOH 溶液，通氯气至体系 pH 值为 8，反应后静置 12h，加入 456.25 mL 10 wt%的稀盐酸，静置，将下层纳米纤维素微晶用去离子水漂洗 5~6 次，用超声波处理 30min，即可得产品。