



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102080346 B

(45) 授权公告日 2011.12.28

(21) 申请号 201010559714.8

(22) 申请日 2010.11.25

(73) 专利权人 山东轻工业学院

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 靳丽强 秦梦华 傅英娟  
刘娜 李宗全

(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 21/18 (2006.01)

审查员 张亮

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

阳离子纳米微晶纤维素作为纸张增强剂的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种阳离子纳米微晶纤维素作为造纸增强剂的应用。所述的阳离子纳米微晶纤维素造纸增强剂是通过对植物纤维原料或纸浆进行酸处理或生物酶处理,得到纳米微晶纤维素,然后对纳米微晶纤维素进行阳离子改性得到的。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,向疏解好的浆料中加入本发明的阳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%,在低转速下搅拌 3~5min 后抄成纸张。阳离子纳米微晶纤维素作为造纸增强剂能提高纸浆纤维之间的结合力,从而提高纸张强度。

1. 一种阳离子纳米微晶纤维素作为造纸增强剂的应用,所述的阳离子纳米微晶纤维素是按以下方法制备的:

(1) 以漂白针叶木硫酸盐浆、漂白阔叶木硫酸盐浆、微晶纤维素或棉花为原料,采用下列酸水解法或生物酶水解法制备纳米微晶纤维素:

酸水解法:

将原料打碎,过 20 目筛,在 20℃-65℃下加入浓度 30-64wt% 的盐酸或 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 10-70 min,然后将悬浮液用 9-10 倍体积的去离子水稀释以终止反应;所得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,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 5-50 min;得到纳米微晶纤维素胶体悬浮液;或者,

生物酶水解法:

将原料打碎,过 20 目筛,原料放入锥形瓶中,向锥形瓶中加水,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 50-250 r/min,反应 24-72 h 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 20000~40000 IU/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;

(2)将步骤(1)制得的纳米微晶纤维素悬浮液稀释至质量浓度为 1-12%,置于装有冷凝装置的三口烧瓶中,随后加入氢氧化钠溶液,直到氢氧化钠在体系中的浓度达到 5-17wt%,室温下搅拌 30-90 min 后加入阳离子化试剂,所述阳离子化试剂是 3-氯-羟丙基三甲基氯化铵、3-氯-羟丙基三乙基氯化铵或 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵;在 50-120℃搅拌反应 2-6h,用 4~5 倍体积去离子水稀释 5 倍或直接冷却至 30℃以下以终止反应,离心分离、洗涤后,调节 pH 至 6.5~7.5,放入透析袋中,用去离子水透析 7-15 天,超声震荡处理 5-50min,得到阳离子改性的纳米微晶纤维素悬浮液。

2. 根据权利要求 1 所述的阳离子纳米微晶纤维素作为纸浆增强剂的应用,其特征在于步骤如下:

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上述的阳离子改性纳米微晶纤维素悬浮液,所述的阳离子改性纳米微晶纤维素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 所述的阳离子纳米微晶纤维素作为纸浆增强剂的应用,其特征在于步骤(1)酸水解法中使用的透析袋截留分子量为 12000-14000。

4. 根据权利要求 1 所述的阳离子纳米微晶纤维素作为纸浆增强剂的应用,其特征在于步骤(2)中阳离子化试剂是 3-氯-羟丙基三甲基氯化铵、3-氯-羟丙基三乙基氯化铵或 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵溶液质量浓度为 5-7%。

5. 根据权利要求 1 所述的阳离子纳米微晶纤维素作为纸浆增强剂的应用,其特征在于步骤(2)中加入的氢氧化钠溶液浓度为 20~30wt%。

## 阳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] 本发明涉及一种阳离子纳米微晶纤维素纸张增强剂的应用,属于造纸技术领域。

### (二) 背景技术

[0002] 在煤、石油和天然气等不可再生资源日益枯竭的现状下,充分开发利用可再生资源成为必然趋势。天然纤维素是地球上最丰富的生物质资源,是自然界中分布最广的生物高分子,它存在于各种各样的生物如植物、动物以及一些细菌等中。纳米微晶纤维素(Nanocrystalline cellulose, NCC)是从天然纤维中提取出的一种纳米级的纤维素,它不仅具有纳米颗粒的特征,还具有一些独特的强度和光学性能,有广阔的应用前景。

[0003] NCC在纳米复合材料中应用,作为填料具有无机填料无法比拟的优点,具有种类多样、可再生、密度小、强度和杨氏模量高、低能量损耗、低价格、加工性能优异、易于接枝和再循环等优点。NCC在纳米复合材料领域中作为新型的、天然可降解的增强剂的应用,已经得到了深入的研究,并取得了重大进展。

[0004] 纸张强度和纤维间结合强度的大小有关,而纤维间结合的强度与结合部内形成的氢键、共价键的数量和质量直接相关。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。由于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。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。造纸增强剂的种类很多,包括合成聚合物造纸助剂,如聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、聚氧化乙烯(PEO)、聚乙烯亚胺(PEI)等;改性淀粉系列助剂,如阳离子淀粉、阴离子淀粉、两性淀粉、非离子型淀粉、淀粉的接枝共聚物等;纤维素、甲壳素衍生物及植物胶类助剂。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。NCC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进行阳离子化改性,发现改性产物的粒径和尺寸没有发生大的变化,而带正电的NCC不仅可以与纤维素纤维形成氢键,而且可以通过电荷中和机理和纤维素之间形成键合,从而使纸张强度有较大幅度的提高。

### (三) 发明内容

[0005] 针对现有技术的不足,本发明提供一种阳离子纳米微晶纤维素作为造纸增强剂的应用,能提高纸浆纤维之间的结合力,从而提高纸张强度。

[0006] 所述的阳离子纳米微晶纤维素造纸增强剂是通过对植物纤维原料或纸浆进行酸

处理或生物酶处理,得到纳米微晶纤维素,然后对纳米微晶纤维素进行阳离子改性得到的。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种阳离子纳米微晶纤维素作为造纸增强剂的应用,所述的阳离子纳米微晶纤维素是按以下方法制备的:

[0009] (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,采用下列酸水解法或生物酶水解法制备纳米微晶纤维素:

[0010] 酸水解法:

[0011] 将原料打碎,过20目筛,在20℃-65℃下加入浓度30-64wt%的盐酸或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,原料以绝干料计;搅拌下,反应10-70min,然后将悬浮液用9-10倍体积的去离子水稀释以终止反应。所得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,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。得到纳米微晶纤维素胶体悬浮液。或者,

[0012] 生物酶水解法:

[0013] 将原料打碎,过20目筛,原料放入锥形瓶中,向锥形瓶中加水,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。

[0014] 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。

[0015] (2) 将步骤(1)制得的纳米微晶纤维素悬浮液稀释至质量浓度为1-12%,置于装有冷凝装置的三口烧瓶中,随后加入氢氧化钠溶液,直到氢氧化钠在体系中的浓度达到5-17wt%,室温下搅拌30-90min后加入阳离子化试剂;在50-120℃搅拌反应2-6h,用4~5倍体积去离子水稀释或直接冷却至30℃以下以终止反应,离心分离、洗涤后,调节pH至6.5~7.5,放入透析袋中,用去离子水透析7-15天,超声震荡处理5-50min,得到阳离子改性的纳米微晶纤维素悬浮液,即为阳离子增强剂。

[0016] 优选的,上述步骤(1)酸水解法中使用的透析袋截留分子量为12000-14000。

[0017] 优选的,上述步骤(2)中阳离子化试剂是3-氯-羟丙基三甲基氯化铵(CHTMAC)、3-氯-羟丙基三乙基氯化铵(CTA)或2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(ETA),溶液质量浓度为5-7%。

[0018] 优选的,上述步骤(2)中加入的氢氧化钠溶液浓度为20~30wt%。

[0019] 优选的,上述步骤(2)中pH调节剂选自盐酸或硫酸。

[0020] 根据本发明,阳离子纳米微晶纤维素作为纸浆增强剂的应用,方法如下:

[0021] 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阳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。

[0022] 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)。

[0023] 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。有关测定数据将结合实施例的具体产品进一步加以说明。

[0024] 本发明的技术特点及优良效果如下:

[0025] 利用自然界分布最广的纤维素制备的纳米微晶纤维素,是一种生物质绿色化学品,具有很好的生物相容性与生物可降解性。其尺寸在纳米范围内,表面含有丰富的羟基和羧基,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。而阳离子纳米微晶纤维素不仅可以与纤维素纤维形成氢键,而且可以通过电荷中和机理和纤维素之间形成键合,从而使纸张强度有较大幅度的提高。

#### (四) 具体实施方式

[0026] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,但不限于此。

[0027] 实施例 1:

[0028] (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)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。

[0029] (2) 将 100mL 6%质量浓度的纳米微晶纤维素悬浮液置于装有冷凝装置的三口烧瓶中,随后加入质量浓度 20%的浓氢氧化钠溶液,使氢氧化钠在体系中的质量浓度达到 7%,室温下搅拌 30min 后加入 3-氯-羟丙基三甲基氯化铵 5.5g,在 80℃下搅拌反应 50min 后,冷却至 25℃终止反应,离心分离洗涤后,用盐酸调节 pH 至 7,用截留分子量 12000 ~ 14000 的透析袋透析 15 天,超声震荡,得到阳离子改性的纳米微晶纤维素悬浮液。

[0030] 应用:

[0031] 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 0.2%(对绝干浆料)的阳离子纳米微晶纤维素悬浮液,在 700rpm 低转速下搅拌 3min 后,用 PTI 抄片器(瑞典 BTG 公司产)进行纸页的抄造与烘干。

[0032] 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 1.48km 和 2.71mN·m<sup>2</sup>/g,与对照浆相比,分别提高了 11.1%和 29%。

[0033] 实施例 2:

[0034] (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。

[0035] 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。

[0036] (2) 以步骤(1)制得的纳米微晶纤维素配制质量浓度为6%的纳米微晶纤维素悬浮液,取100mL置于装有冷凝装置的三口烧瓶中,随后加入质量浓度20%的浓氢氧化钠溶液,使氢氧化钠浓度达到7wt%,室温下搅拌30min后加入5.5g 3-氯-羟丙基三甲基氯化铵,在85℃下搅拌反应60min,冷却至28℃终止反应,离心分离洗涤后,用盐酸调节pH至7左右,用截留分子量12000~14000的透析袋透析15天,超声震荡,得到阳离子改性的纳米微晶纤维素悬浮液。

[0037] 应用:

[0038] 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2.5%(对绝干浆)的阳离子纳米微晶纤维素悬浮液,在700rpm低转速下搅拌3min后,用PTI抄片器进行纸页的抄造与烘干。

[0039] 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2.10km和2.85mN·m<sup>2</sup>/g,与对照浆相比,分别提高了18.9%和21.5%。

[0040] 实施例3:

[0041] 如实施例1所述,所不同的是原料为漂白针叶木硫酸盐浆。

[0042] 实施例4:

[0043] 如实施例1所述,所不同的是原料为微晶纤维素(MCC)。

[0044] 实施例5

[0045] 如实施例1所述,所不同的是在步骤(2)中使用3-氯-羟丙基三乙基氯化铵进行阳离子改性。

[0046] 实施例6:

[0047] 如实施例1所述,所不同的是步骤(2)中2,3-环氧丙基三甲基氯化铵进行阳离子改性。

[0048] 实施例7:

[0049] 如实施例2所述,所不同的是原料为漂白针叶木硫酸盐浆。

[0050] 实施例8:

[0051] 如实施例2所述,所不同的是原料为微晶纤维素。

[0052] 实施例9:如实施例2所述,所不同的是在步骤(2)使用3-氯-羟丙基三乙基氯化铵(CTA)进行阳离子改性。