



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104099794 A

(43) 申请公布日 2014. 10. 15

(21) 申请号 201310121457. 3

(22) 申请日 2013. 04. 09

(71) 申请人 金东纸业(江苏)股份有限公司
地址 212132 江苏省镇江市大港兴港东路 8
号

(72) 发明人 马朴 刘翔飞 秦昀昌 王仁荣

(74) 专利代理机构 深圳市威世博知识产权代理
事务所(普通合伙) 44280
代理人 何青瓦

(51) Int. Cl.
D21C 5/00(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

制备纳米纤维素的方法

(57) 摘要

一种制备纳米纤维素的方法,其包括如下步骤:提供植物纤维浆;向该植物纤维浆中添加半纤维素酶进行预处理,该半纤维素酶的用量为植物纤维绝干质量的 10-10000ppm;对半纤维素酶处理后的植物纤维浆进行打浆/磨浆处理至游离度达到小于等于 50ml;对打浆后的植物纤维进行纳米化处理,制得纳米纤维素溶液。本发明使用半纤维素酶进行预处理,半纤维素酶有选择性地高效脱除植物纤维细胞壁中的半纤维素,可以有效促进植物纤维细胞壁的润胀,不但有效降低了能耗,且不会给环境带来任何负担,极为环保。

1. 一种制备纳米纤维素的方法,其包括如下步骤:
提供植物纤维浆;
向该植物纤维浆中添加半纤维酶进行预处理,该半纤维酶的用量为植物纤维绝干质量的 10-10000ppm;
对半纤维酶处理后的植物纤维浆进行打浆 / 磨浆处理至游离度达到小于等于 50ml;
对打浆后的植物纤维进行纳米化处理,制得纳米纤维素溶液。
2. 如权利要求 1 所述的制备纳米纤维素的方法,其特征在于:该植物纤维浆为硫酸盐针叶木浆、硫酸盐阔叶木浆、麦草化学浆、或废纸浆。
3. 如权利要求 1 所述的制备纳米纤维素的方法,其特征在于:该半纤维素酶选自木聚糖酶、甘露聚糖酶、半乳聚糖酶中的一种或几种。
4. 如权利要求 3 所述的制备纳米纤维素的方法,其特征在于:该木聚糖酶包括有内切 β -1, 4-D 木聚糖酶、外切 β -1, 4-D 木聚糖酶、和 β -木糖甘酶。
5. 如权利要求 1 所述的制备纳米纤维素的方法,其特征在于:该半纤维酶的用量为植物纤维绝干质量的 500-5000ppm。
6. 如权利要求 1 所述的制备纳米纤维素的方法,其特征在于:添加半纤维酶对植物纤维进行预处理时,植物纤维浆的温度控制为 0-80°C, pH 值范围为 4-11,植物纤维浆的浆浓度为 0.1%-20%,处理时间为 10-240 分钟。
7. 如权利要求 5 所述的制备纳米纤维素的方法,其特征在于:添加半纤维酶对植物纤维进行预处理时,植物纤维浆的温度控制为 40-60°C, pH 值范围为 6-9,植物纤维浆的浆浓度为 3-8%,处理时间为 90-120 分钟。
8. 如权利要求 1 所述的制备纳米纤维素的方法,其特征在于:纳米化处理步骤使用的设备为高压均质机、微流化器、或超声波处理器的一种或几种。

制备纳米纤维素的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种制备纳米纤维素的方法。

背景技术

[0002] 纳米纤维素纤维是指横截面为纳米尺寸的纤维,其横截面直径一般小于100nm。纳米纤维素具有较大的比表面积和较高的机械强度性能,具有与天然植物纤维不同的性质,在膜材料、食品、药品、纳米复合材料及造纸工业有广泛的应用前景。目前制备纳米纤维素的方法中,化学法需要用强酸水解,对反应设备要求高,同时需要消耗大量的酸,酸的回收处理困难,且得率很低;采用物理法制备纳米纤维素能耗非常高,价格昂贵,且制备出的纳米纤维素粒径分别宽,成膜性能很差。目前采用TEMPO催化氧化预处理,随后利用机械力制备纳米纤维素的方法可制备出尺寸均一的纳米纤维材料,但该方法需要使用卤素化合物作为氧化剂,废水的处理较为复杂。

发明内容

[0003] 有鉴于此,有必要提供一种制备纳米纤维素的方法,该方法能耗低且环保。

[0004] 一种制备纳米纤维素的方法,其包括如下步骤:

[0005] 提供植物纤维浆;

[0006] 向该植物纤维浆中添加半纤维素酶进行预处理,该半纤维素酶的用量为植物纤维绝干质量的10-10000ppm;

[0007] 对半纤维素酶处理后的植物纤维浆进行打浆/磨浆处理至游离度达到小于等于50ml;

[0008] 对打浆后的植物纤维进行纳米化处理,制得纳米纤维素溶液。

[0009] 本发明使用半纤维素酶进行预处理,半纤维素酶有选择性地高效脱除植物纤维细胞壁中的半纤维素,可以有效促进植物纤维细胞壁的润胀,不但有效降低了能耗,且不会给环境带来任何负担,极为环保。半纤维素酶预处理反应高效,对纤维的降解缓和,相比化学法和TEMPO处理法,得率非常高。与纤维素酶预处理相比,半纤维素酶对半纤维素进行温和降解,对纤维素大分子的降解要较纤维素缓和的多,更容易获得聚合度高、自身强度高、成膜强度更佳的纳米纤维素。

具体实施方式

[0010] 一种制备纳米纤维素的方法,其包括如下步骤:

[0011] (1) 提供一定量植物纤维浆。该植物纤维浆可为硫酸盐针叶木浆、硫酸盐阔叶木浆、麦草化学浆、废纸浆,优选硫酸盐针叶木浆和硫酸盐阔叶木浆。

[0012] (2) 向该植物纤维浆中添加半纤维素酶进行预处理,该半纤维素酶的用量为植物纤维绝干质量的10-10000ppm,优选为植物纤维绝干质量的500-5000ppm。

[0013] 半纤维素酶对植物纤维的半纤维素具有分解作用。常用的半纤维素酶包括有木聚糖

酶、甘露聚糖酶、和半乳聚糖酶。本案中只要使用对植物纤维的半纤维素具有分解作用的半纤维素酶即可。因此,本案中的半纤维素酶可选自木聚糖酶、甘露聚糖酶、半乳聚糖酶以及其他的半纤维素酶中的一种或一种以上。

[0014] 本案中的半纤维素酶优选使用木聚糖酶。该木聚糖酶包括有内切 β -1,4-D 木聚糖酶、外切 β -1,4-D 木聚糖酶、 β -木糖甘酶,本案中优选使用内切 β -1,4-D 木聚糖酶。

[0015] 添加半纤维素酶后可对植物纤维浆加以搅拌以促进半纤维素酶与植物纤维的接触和反应活性。不同于纤维素酶,半纤维素酶优先选择性作用于植物纤维中的半纤维素,为水或其它溶剂渗透进入植物纤维细胞壁提供了孔道,有利于细胞壁的润胀和微纤维的剥离。此外,由于对纤维素大分子未有破坏作用,制备出的纳米纤维素具有更好的强度和杨氏模量。

[0016] 添加半纤维素酶对植物纤维浆进行预处理时,植物纤维浆的温度控制为 0-80℃,优选为 40-60℃;pH 值范围为 4-11,优选为 6-9;植物纤维浆的浆浓为 0.1%-20%,优选为 3-8%;处理时间为 10-240 分钟,优选 90-120 分钟。pH 和温度主要影响半纤维素酶的酶活,在本案中列举的 pH 范围和温度范围下,半纤维素酶具有较高的酶活,从而有较好的预处理效果。植物纤维浆的浆浓主要是根据设备和生产效率决定,本案中列举的浆浓范围内适合于发挥设备的处理效能。处理时间主要是控制半纤维素酶与浆料的作用效果,太短的时间无法与所有纤维进行充分接触反应,过长的时间浪费时间,降低效能。

[0017] (3) 对半纤维素酶处理后的植物纤维浆进行打浆 / 磨浆处理至游离度达到小于等于 50ml。

[0018] (4) 利用纳米化设备,对打浆后的植物纤维浆进行纳米化处理,即得到透明均一的纳米纤维素溶液。该纳米化设备可为高压均质机、微流化器、或超声波处理器的一种,几种纳米化设备混合使用亦可获得纳米均一的纳米纤维素溶液。

[0019] 本发明的方法制得的纳米纤维素尺寸均一,且聚合度高、自身强度高、成膜强度佳。本发明使用半纤维素酶进行预处理,半纤维素酶有选择性地高效脱除植物纤维细胞壁中的半纤维素,可以有效促进植物纤维细胞壁的润胀,不但有效降低了能耗,且不会给环境带来任何负担,极为环保。半纤维素酶预处理反应高效,对纤维的降解缓和,相比化学法和 TEMPO 处理法,得率非常高。与纤维素酶预处理相比,半纤维素酶对半纤维素进行温和降解,对纤维素大分子的降解要缓和的多,更容易获得聚合度高、自身强度高、成膜强度更佳的纳米纤维素。

[0020] 下面通过具体实施例对本发明做进一步的说明。

[0021] 对比例 1

[0022] 360g 绝干的漂白硫酸盐针叶木浆加水疏解至 4% 的浆浓,在 2kg 打浆压力下打浆 420 分钟至游离度 70ml。利用高压均质机在 90MPa 压力下处理该纤维 22pass 得到均一透明的纳米纤维素溶液。

[0023] 该纳米纤维素溶液在聚四氟乙烯平板上成膜,该膜的拉伸强度为 192MPa。

[0024] 对比例 2

[0025] 360g 绝干的漂白硫酸盐针叶木浆加水疏解至 4% 的浆浓,调整 pH 值为 6.5,置于 55℃ 水浴锅中,30 分钟后加入 1000ppm 酶活为 500ECU/g 的纤维素酶处理 120 分钟,随后在 2kg 打浆压力下打浆 270 分钟至游离度 55ml。利用高压均质机在 90MPa 压力下处理该纤维

17pass 得到均一透明的纳米纤维素溶液。

[0026] 该纳米纤维素溶液在聚四氟乙烯平板上成膜,该膜的拉伸强度为 164MPa。

[0027] 实施例 1

[0028] 360g 绝干的漂白硫酸盐针叶木浆加水疏解至 4% 的浆浓,调整 pH 值为 8.0,置于 57℃ 水浴锅中,30 分钟后加入 10ppm 酶活为 1000AXU/g 的内切 β -1,4-D 木聚糖酶处理 120 分钟,随后在 2kg 打浆压力下打浆 360 分钟至游离度 50ml。利用高压均质机在 90MPa 压力下处理该纤维 18pass 得到均一透明的纳米纤维素溶液。

[0029] 该纳米纤维素溶液在聚四氟乙烯平板上成膜,该膜的拉伸强度为 186MPa。

[0030] 实施例 2

[0031] 360g 绝干的漂白硫酸盐针叶木浆加水疏解至 4% 的浆浓,调整 pH 值为 8.0,置于 57℃ 水浴锅中,30 分钟后加入 1000ppm 酶活为 1000AXU/g 的内切 β -1,4-D 木聚糖酶处理 120 分钟,随后在 2kg 打浆压力下打浆 300 分钟至游离度 60ml。利用高压均质机在 90MPa 压力下处理该纤维 16pass 得到均一透明的纳米纤维素溶液。

[0032] 该纳米纤维素溶液在聚四氟乙烯平板上成膜,该膜的拉伸强度为 183MPa。

[0033] 实施例 3

[0034] 360g 绝干的漂白硫酸盐针叶木浆加水疏解至 4% 的浆浓,调整 pH 值为 8.0,置于 57℃ 水浴锅中,30 分钟后加入 5000ppm 酶活为 1000AXU/g 的内切 β -1,4-D 木聚糖酶处理 120 分钟,随后在 2kg 打浆压力下打浆 270 分钟至游离度 55ml。利用高压均质机在 90MPa 压力下处理该纤维 14pass 得到均一透明的纳米纤维素溶液。

[0035] 注:实施例 1-3 中使用的 AXU/g 的内切 β -1,4-D 木聚糖酶均为诺维信公司生产,使用过程中选用的是该公司提供的较佳酶处理条件,pH 优选 6-9、处理温度优选 40-60℃,处理时间优选 90-120min,此条件为该酶的较佳处理条件。

[0036] 该纳米纤维素溶液在在聚四氟乙烯平板上成膜,该膜的拉伸强度为 178MPa。与对比例 1 未使用酶进行预处理制得的纳米纤维素相比,实施例 1-3 的打浆时间和纳米化 pass 数显著降低,说明打浆能耗和纳米化能耗显著降低。

[0037] 与对比例 2 使用纤维素酶进行预处理制得的纳米纤维素相比,实施例 1-3 的成膜拉伸强度显著提升。

[0038] 另外,本领域技术人员还可在本发明权利要求公开的范围和精神内做其它形式和细节上的各种修改、添加和替换。当然,这些依据本发明精神所做的各种修改、添加和替换等变化,都应包含在本发明所要求保护的范围之内。