



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107383212 B

(45)授权公告日 2019.04.09

(21)申请号 201710667227.5

(22)申请日 2017.08.07

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107383212 A

(43)申请公布日 2017.11.24

(73)专利权人 武汉大学
地址 430072 湖北省武汉市武昌区珞珈山
武汉大学

(72)发明人 周金平 喻丽莎

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 42222
代理人 彭劲松

(51)Int.Cl.
C08B 15/05(2006.01)

(56)对比文件

CN 103756006 A,2014.04.30,全文.

CN 105566673 A,2016.05.11,全文.

Marcia de Oliveira Taipina 等.Surface modification of cotton nanocrystals with a silane agent.《Cellulose》.2012,第20卷第217-226页.

王钰等.纳米纤丝化纤维素制备及硅烷化改性.《生物质化学工程》.2015,第49卷(第2期),第17-20页.

审查员 高晓薇

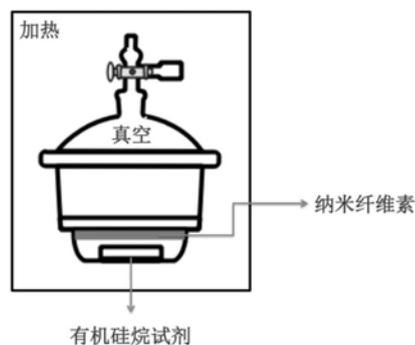
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种纳米纤维素的疏水改性方法

(57)摘要

本发明公开了一种纳米纤维素的疏水改性方法。将纳米纤维素置于干燥器中,于干燥器底部放置一小型敞口容器,其中加入5~10 mL硅烷化试剂,将干燥器抽成真空状态,放入烘箱中加热一段时间即得到疏水改性的纳米纤维素材料。该法充分利用化学气相沉积方法,通过原位反应一步法直接制备得到疏水改性的纳米纤维素,可选用的硅烷化试剂种类广泛,无溶剂污染、无须复杂的后处理过程,并且可保持材料原有的优良性质。本发明制备工艺简单,无环境污染,成本低;所制备的疏水改性纳米纤维素安全可生物降解,可用于化工、食品、环保、纺织、分离等领域。



1. 一种纳米纤维素的疏水改性方法,其特征在于,将纳米纤维素材料置于干燥器中,于干燥器底部放置一小型敞口容器,其中加入5~10 mL有机硅烷化试剂,将干燥器抽成真空状态,放入烘箱中加热,加热温度为40 - 120℃,加热时间为20 min - 24 h,即得到疏水性纳米纤维素材料;所述有机硅烷化试剂为六甲基二硅氮烷、甲基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、全氟辛基三乙氧基硅烷。

2. 根据权利要求1所述的纳米纤维素的疏水改性方法,其特征在于,所述纳米纤维素材料包括纤维素纳米晶体、纤维素纳米纤维、细菌纤维素、纳米竹纤维。

一种纳米纤维素的疏水改性方法

技术领域

[0001] 本发明涉及天然高分子科学与材料领域,特别涉及一种纳米纤维素的疏水改性方法。

背景技术

[0002] 数千年来,纤维素以木材、植物纤维等形式应用在能源、材料、建筑、服装等领域,是工业化生产中可持续材料的关键来源,例如利用黏胶工艺生产人造纤维和长丝,以及通过大量生产纤维素酯和醚制备涂料、食品、药物等新型材料。随着科学技术的发展,在纳米尺寸范围操控纤维素分子,制备出具有优异功能的新纳米材料成为纤维素科学的前沿领域。

[0003] 纳米纤维素有许多优良性能,如高纯度、高聚合度、高结晶度、高杨氏模量、高强度、超精细结构和高透明性等。特别是由于其具有高的比表面积且表面具有大量羟基,常作为高吸水材料。基于此,我们希望对其进行疏水改性,得到疏水性的纳米纤维素,扩展其应用。文献(Angew. Chem. 2013, 125, 2997 -3001)通过热解法由细菌纤维素制备得到疏水性碳纳米纤维气凝胶,可以用于吸收各种类型的有机溶剂和油,吸收能力可以达到原始气凝胶重量的310倍,但此方法要求较高的热解温度,且在氩气氛中进行,对实验条件要求较为苛刻。文献(ACS Appl. Mater. Interfaces 2015, 7, 7373-7381)首先将细菌纤维素气凝胶浸入液态三甲基硅烷中,在液相进行表面改性,然后进行冷冻干燥,获得疏水性细菌纤维素气凝胶,水/空气接触角高达 146.5° ,可以吸收各种有机溶剂和油。文献(ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 34115-34122)首先将三氯乙烯基硅烷通过原位缩聚将透明多孔的硅氧烷纳米丝修饰到纳米纤维素膜上,使得膜表面具有纳米尺度的粗糙度和反应性乙烯基,再通过光引发“烯-硫醇点击反应”用烷基、全氟烷基硫醇进一步改性,制备出超疏水性纳米纤维素膜。文献(ACS Appl. Mater. Interfaces 2016, 8, 2732-2740)在水性介质中使用疏水性苯乙烯、丙烯酸单体、纤维素纳米纤维一锅法将亲水性纤维素表面原位转化为疏水性材料,再经过冷冻干燥得到纤维素纳米纤维气凝胶。以上已报道的几种制备疏水性纤维素材料的方法,通过共混、液相化学改性、表面涂层、热降解等方式来实现,步骤繁琐,条件苛刻,并且难以保留材料原本的优良性质,后处理工艺复杂,制备成本较高,难以实现规模化生产。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术中存在的问题,本发明提供一种充分利用化学气相沉积法,采用原位一步反应制备疏水性纳米纤维素材料的方法,其制备工艺简单,无环境污染,可根据需要选择硅烷化试剂且成本低。

[0005] 本发明实现上述目的的技术方案如下:

[0006] 第一方面,提供一种纳米纤维素的疏水改性方法,将纳米纤维素材料置于干燥器中,于干燥器底部放置一小型敞口容器,其中加入5~10 mL有机硅烷化试剂,将干燥器抽成

真空状态,放入烘箱中加热,加热温度为40 - 120℃,加热时间为20 min - 24 h,即得到疏水性纳米纤维素材料。

[0007] 优选地,所述有机硅烷化试剂为六甲基二硅氮烷、甲基三甲氧基硅烷、十二烷基三甲氧基硅烷、全氟辛基三乙氧基硅烷等有机硅烷试剂。

[0008] 优选地,所述纳米纤维素材料包括纤维素纳米晶体、纤维素纳米纤维、细菌纤维素、纳米竹纤维。

[0009] 根据上述的技术方案,其制备原理为纤维素的结构中含有丰富的羟基,可以发生与羟基有关的一系列衍生化反应,通过真空加热使有机硅烷试剂气化,使纤维素材料完全暴露在硅烷试剂气氛下,充分接触,与固体表面的羟基缩聚形成疏水的硅烷涂层,进而得到疏水性纳米纤维素材料。

[0010] 本发明具有如下技术效果:

[0011] 1、本发明制备得到疏水改性纳米纤维素膜的水接触角可达到 $90^{\circ} \sim 145^{\circ}$ 。

[0012] 2、本发明制备工艺简单,无环境污染,操作简单,所制备的纳米纤维素疏水性较好,成本低,可用于化工、食品、日用化妆品、环保、纺织、医用等领域。

附图说明

[0013] 图1为本发明所述的装置。

[0014] 图2为本发明实施例1制备得到的纤维素纳米晶体(a)以及改性后纤维素纳米晶体(b)的水接触角照片。

[0015] 图3为本发明实施例1制备得到的纤维素纳米晶体选择性吸收水和三氯甲烷的照片。

[0016] 图4为本发明实施例3制备得到的纤维素纳米晶体(a)以及改性后纤维素纳米晶体(b)的水接触角照片。

[0017] 图5为本发明实施例6制备得到的纤维素纳米晶体(a)以及改性后纤维素纳米晶体(b)的水接触角照片。

[0018] 图6为本发明实施例7制备得到的纤维素纳米晶体薄膜(a)以及改性后纤维素纳米晶体薄膜(b)的水接触角照片。

[0019] 图7为本发明实施例9制备得到的细菌纤维素(a)以及改性后细菌纤维素(b)的水接触角照片。

[0020] 图8为本发明实施例9制备得到的改性后细菌纤维素选择性吸收水和三氯甲烷的照片。

[0021] 图9为本发明实施例10制备得到的细菌纤维素(a)以及改性后细菌纤维素(b)的水接触角照片。

[0022] 图10为本发明实施例11制备得到的细菌纤维素(a)以及改性后细菌纤维素(b)的水接触角照片。

[0023] 图11为本发明实施例12制备得到的竹纤维(a)以及改性后竹纤维(b)的水接触角照片。

具体实施方式

[0024] 通过以下详细说明结合附图可以进一步理解本发明的特点和优点。所提供的实施例仅是对本发明方法的说明，而不以任何方式限制本发明揭示的其余内容。

[0025] 【实施例1】

[0026] 纤维素纳米晶体按照传统的硫酸水解纤维素的方法制备，并通过冷冻干燥仪干燥得到。将纤维素纳米晶体置于干燥器中，于干燥器底部放置一小型培养皿，其中加入5 mL六甲基二硅氮烷，将干燥器抽成真空状态，放入75℃烘箱加热2小时，取出冷却至室温即得到疏水性纤维素纳晶，其水/空气接触角为121°，如图2所示。本发明所述的装置如图1所示。

[0027] 图3为本发明实施例1制备得到的纤维素纳米晶体选择性吸收水和三氯甲烷的照片。从图中可以看到，经过改性后的纤维素纳米晶体对水的亲和性大大降低，而对有机溶剂具有很好的吸收性。

[0028] 【实施例2】

[0029] 纤维素纳米晶体按照传统的硫酸水解纤维素的方法制备，并通过冷冻干燥仪干燥得到。将纤维素纳米晶体置于干燥器中，于干燥器底部放置一小型培养皿，其中加入5 mL六甲基二硅氮烷，将干燥器抽成真空状态，放入75℃烘箱加热2小时，取出冷却至室温即得到疏水性纤维素纳晶气凝胶，其水/空气接触角为125°。

[0030] 【实施例3】

[0031] 纤维素纳米晶体按照传统的硫酸水解纤维素的方法制备，并通过冷冻干燥仪干燥得到。将纤维素纳米晶体置于干燥器中，于干燥器底部放置一小型培养皿，其中加入5 mL甲基三甲氧基硅烷，将干燥器抽成真空状态，放入75℃烘箱加热2小时，取出冷却至室温即得到疏水性纤维素纳晶，其水/空气接触角为132°，如图4所示。

[0032] 【实施例4】

[0033] 纤维素纳米晶体按照传统的硫酸水解纤维素的方法制备，并通过冷冻干燥仪干燥得到。将纤维素纳米晶体置于干燥器中，于干燥器底部放置一小型培养皿，其中加入5 mL甲基三甲氧基硅烷，将干燥器抽成真空状态，放入40℃烘箱加热24小时，取出冷却至室温即得到疏水性纤维素纳晶，其水/空气接触角为145°。

[0034] 【实施例5】

[0035] 纤维素纳米晶体按照传统的硫酸水解纤维素的方法制备，并通过冷冻干燥仪干燥得到。将纤维素纳米晶体置于干燥器中，于干燥器底部放置一小型培养皿，其中加入5 mL甲基三甲氧基硅烷，将干燥器抽成真空状态，放入100℃烘箱加热20 min，取出冷却至室温即得到疏水性纤维素纳晶，其水/空气接触角为118°。

[0036] 【实施例6】

[0037] 纤维素纳米晶体按照传统的硫酸水解纤维素的方法制备，并通过冷冻干燥仪干燥得到。将纤维素纳米晶体置于干燥器中，于干燥器底部放置一小型培养皿，其中加入5 mL十二烷基三甲氧基硅烷，将干燥器抽成真空状态，放入100℃烘箱加热30 min，取出冷却至室温即得到疏水性纤维素纳晶，其水/空气接触角为125°，如图5所示。

[0038] 【实施例7】

[0039] 纤维素纳米晶体通过传统的硫酸水解纤维素的方法制备，取3 ml 2 wt%纤维素纳晶悬浮液超声倒入培养皿中，放入烘箱得到纤维素纳晶薄膜。将此薄膜置于干燥器中，于

干燥器底部放置一小型培养皿,其中加入5 mL六甲基二硅氮烷,将干燥器抽成真空状态,放入75℃烘箱加热2小时,取出冷却至室温即得到疏水改性纤维素纳晶薄膜,其水/空气接触角为93°,如图6所示。

[0040] 【实施例8】

[0041] 取体积 $1 \times 3 \times 3$ cm²体积大小的细菌纤维素,通过冷冻干燥得到细菌纤维素。将其置于干燥器中,于干燥器底部放置一小型培养皿,其中加入5 mL六甲基二硅氮烷,将干燥器抽成真空状态,放入75℃烘箱加热2小时,取出冷却至室温即得到疏水性细菌纤维素,其水/空气接触角为112°。

[0042] 【实施例9】

[0043] 取体积 $1 \times 3 \times 3$ cm²体积大小的细菌纤维素,通过冷冻干燥得到细菌纤维素。将其置于干燥器中,于干燥器底部放置一小型培养皿,其中加入5 mL六甲基二硅氮烷,将干燥器抽成真空状态,放入75℃烘箱加热5小时,取出冷却至室温即得到疏水性细菌纤维素,其水/空气接触角为129°,如图7所示。

[0044] 图8为本发明实施例9制备得到的改性后细菌纤维素选择性吸收水和三氯甲烷的照片。从图中可以看到,经过改性后的细菌纤维素对水的亲和性大大降低,而对有机溶剂具有很好的吸收性。

[0045] 【实施例10】

[0046] 取体积 $1 \times 3 \times 3$ cm²体积大小的细菌纤维素,通过冷冻干燥得到细菌纤维素。将其置于干燥器中,于干燥器底部放置一小型培养皿,其中加入5 mL十二烷基三甲氧基硅烷,将干燥器抽成真空状态,放入100℃烘箱加热2小时,取出冷却至室温即得到疏水性细菌纤维素,其水/空气接触角为136°。如图9所示

[0047] 【实施例11】

[0048] 取体积 $1 \times 3 \times 3$ cm²体积大小的细菌纤维素,通过冷冻干燥得到细菌纤维。将其置于干燥器中,于干燥器底部放置一小型培养皿,其中加入5 mL全氟辛基三乙氧基硅烷,将干燥器抽成真空状态,放入100℃烘箱加热2小时,取出冷却至室温即得到疏水性细菌纤维素,其水/空气接触角为133°。如图10所示

[0049] 【实施例12】

[0050] 取10 mL 2 wt% 纳米竹纤维分散液超声10 min,倒入减压抽滤漏斗中,漏斗上放上孔径为0.22 μm 的滤膜,打开水泵进行抽滤,经过0.5h连同滤膜取下抽好的竹纤维膜,在室温下放置24h,揭下来即可得到纳米竹纤维薄膜。将此薄膜置于干燥器中,于干燥器底部放置一小型培养皿,其中加入5 mL六甲基二硅氮烷,将干燥器抽成真空状态,放入70℃烘箱加热2小时,取出冷却至室温即得到疏水改性纳米竹纤维薄膜。其接触角为110°,如图11所示。

[0051] 【实施例13】

[0052] 取50 mL 2 wt% 纳米竹纤维分散液冷冻干燥得到干燥的纳米竹纤维,将其置于干燥器中。在干燥器底部放置一小型培养皿,其中加入5 mL六甲基二硅氮烷,将干燥器抽成真空状态,放入70℃烘箱加热2小时,取出冷却至室温即得到疏水改性纳米竹纤维粉末。其接触角为130°。

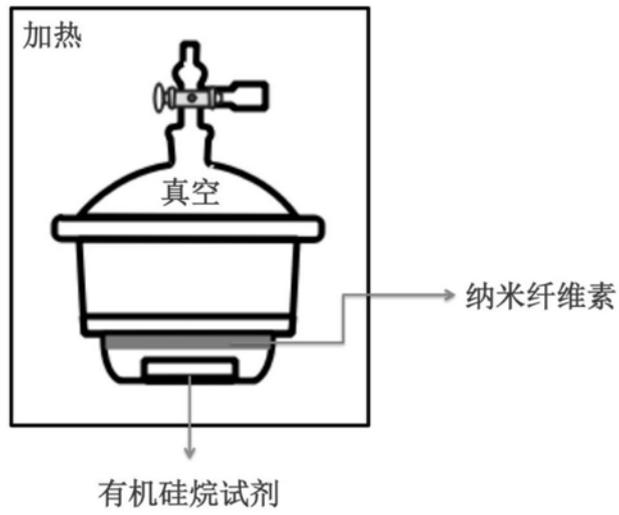


图1

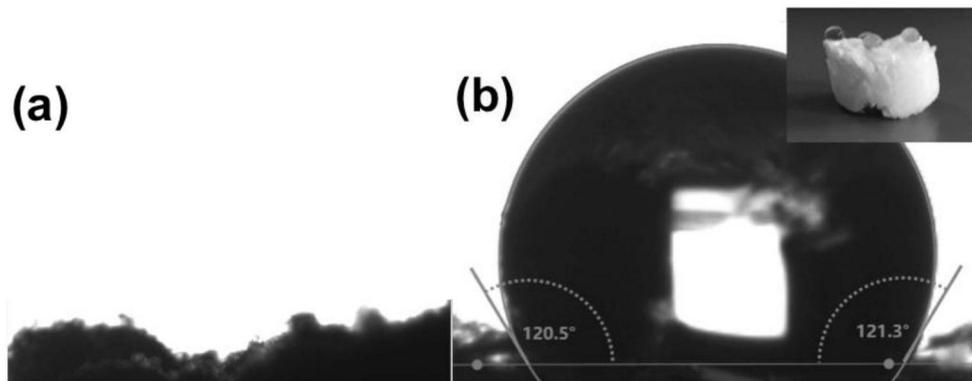


图2

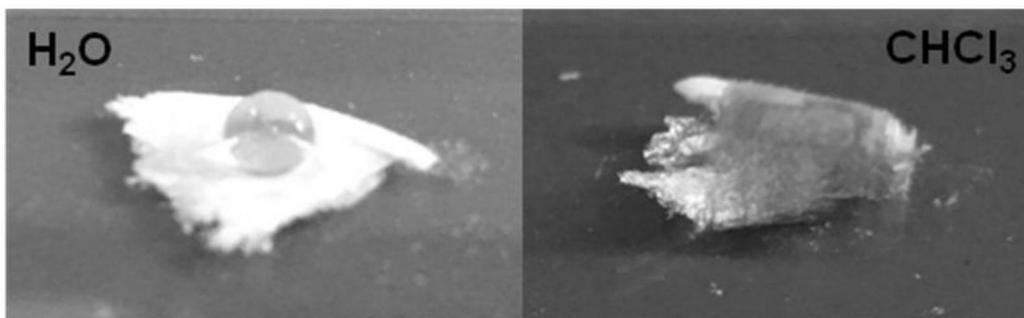


图3

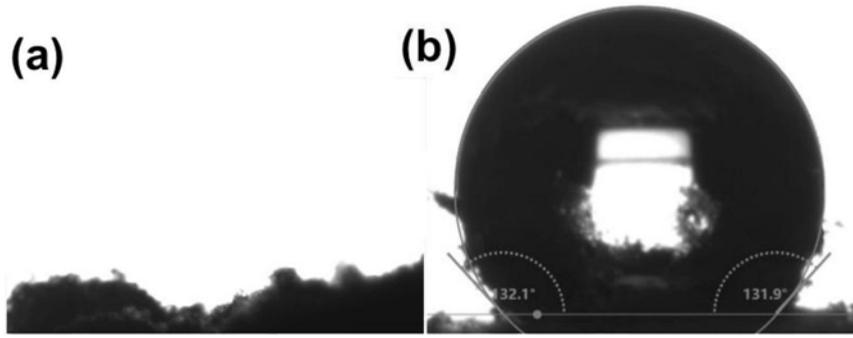


图4

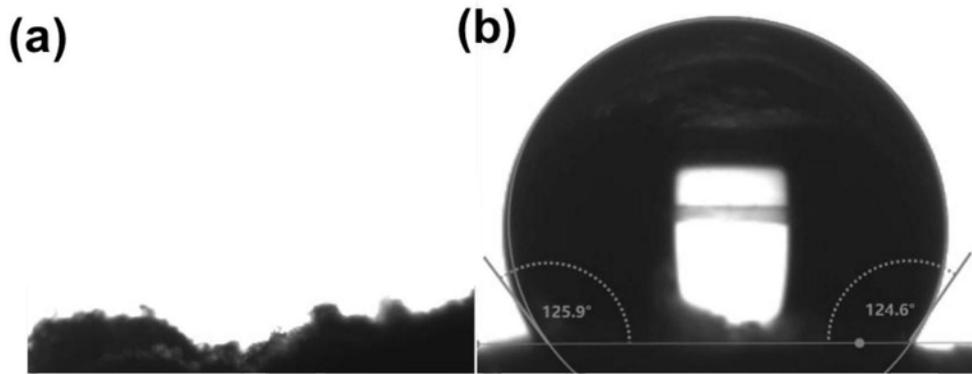


图5

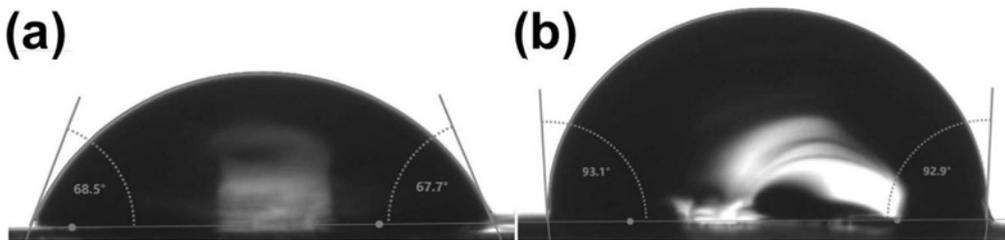


图6

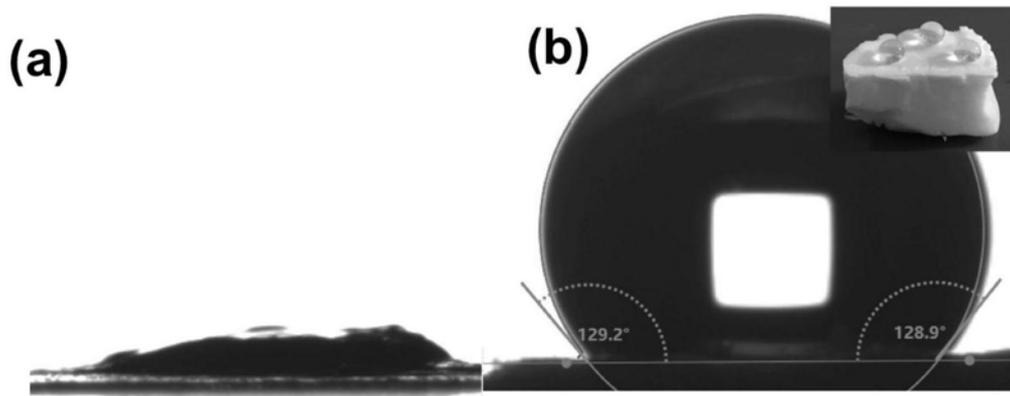


图7

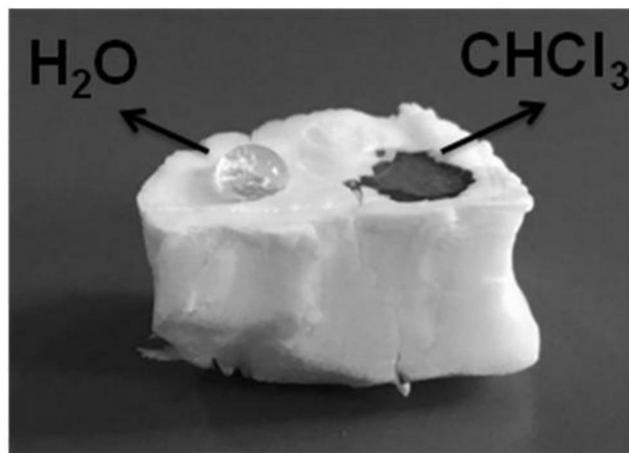


图8

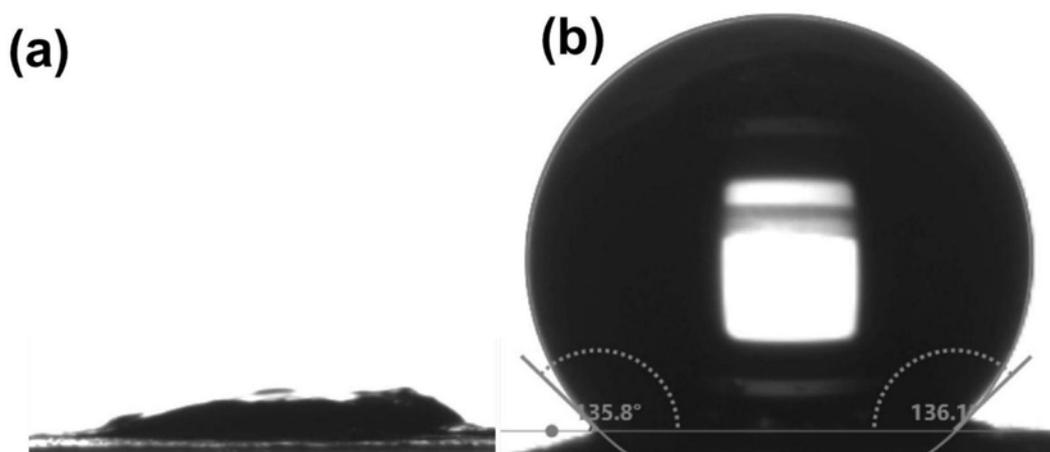


图9

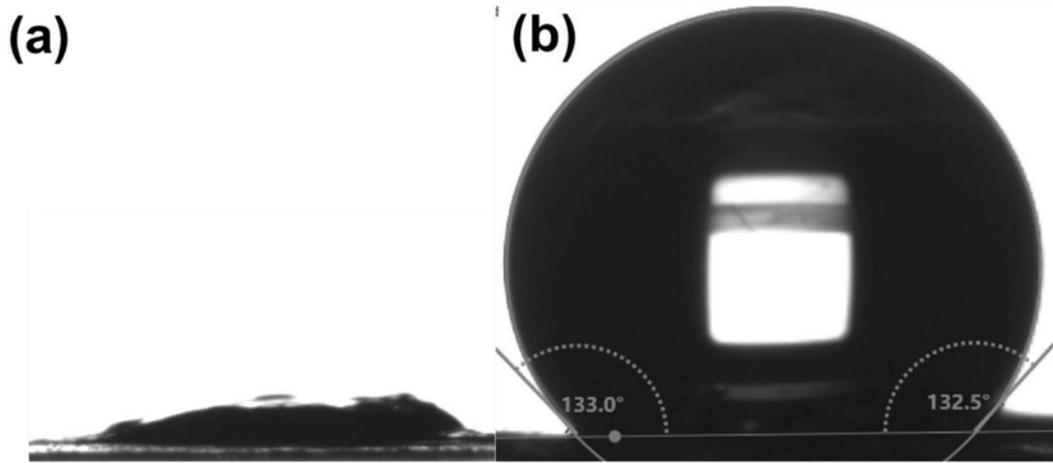


图10

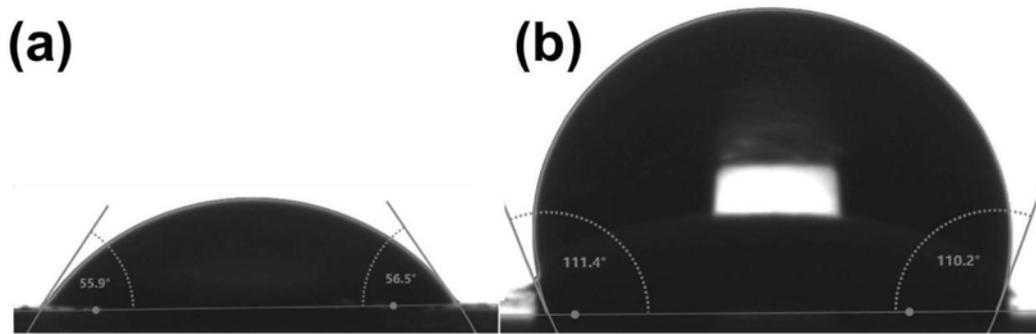


图11