



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102791911 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 09

(21) 申请号 201180012402. 8

(22) 申请日 2011. 02. 25

(30) 优先权数据  
2010-049565 2010. 03. 05 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2012. 09. 04

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/JP2011/054325 2011. 02. 25

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02011/108461 JA 2011. 09. 09

(73) 专利权人 奥林巴斯株式会社  
地址 日本东京都

(72) 发明人 白水航平 志贺直仁 真柄敬  
小国康平 林莲贞

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127  
代理人 丁香兰 褚瑶杨

*CO8J 5/06*(2006. 01)

*CO8K 7/02*(2006. 01)

*CO8L 1/00*(2006. 01)

*CO8L 101/00*(2006. 01)

(56) 对比文件  
CN 1200128 A, 1998. 11. 25,  
CN 1200128 A, 1998. 11. 25,  
JP 特开 2009-144262 A, 2009. 07. 02,  
JP 特开 2009-179913 A, 2009. 08. 13,  
JP 2009203467 A, 2009. 09. 10,  
JP 特开 2005-506401 A, 2005. 03. 03,  
Tao Cai et al. Structure and Properties  
of Cellulose Fibers from Ionic Liquids.  
《Journal of Applied Polymer Science》. 2010,  
第 115 卷 (第 2 期), pages 1047-1053.

审查员 梁小玲

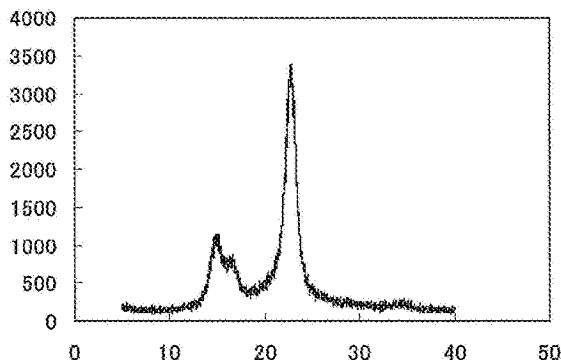
(51) Int. Cl.  
*D01F 2/00*(2006. 01)  
*CO8B 1/00*(2006. 01)  
*CO8B 3/00*(2006. 01)  
*CO8B 3/06*(2006. 01)  
*CO8B 11/00*(2006. 01)

权利要求书1页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称  
纤维素纳米纤维及其制造方法、复合树脂组合物、成型体

(57) 摘要

本发明是一种纤维素纳米纤维,其平均聚合度为 600 以上 3000 以下、长径比为 20~10000、平均直径为 1~800nm、X-射线衍射图谱中含有 I $\beta$  型结晶峰。



1. 一种纤维素纳米纤维,其特征在于,其平均聚合度在 600 以上 30000 以下、长径比为 20 ~ 10000、平均直径为 1 ~ 800nm、在 X- 射线衍射图谱中含有 I $\beta$  型结晶峰,所述的纤维素纳米纤维的羟基用修饰基团进行了化学修饰,所述纤维素纳米纤维在 SP 值为 8 ~ 13 的第一有机溶剂中饱和吸收率为 300 ~ 5000 质量%,

在离子液体中添加第二有机溶剂而获得的溶液中进行解纤处理,从而使得纤维素原料的晶体结构不被破坏,所述第二有机溶剂是选自 N,N- 二甲基乙酰胺、N,N- 二甲基甲酰胺、1- 甲基 -2- 吡咯烷酮、二甲基亚砷、乙腈、甲醇、乙醇中的任意一个以上溶剂。

2. 如权利要求 1 所述的纤维素纳米纤维,其中,所述 SP 值为 8 ~ 13 的第一有机溶剂为非水溶性溶剂。

3. 如权利要求 1 所述的纤维素纳米纤维,其中,羟基被所述修饰基团酯化或醚化。

4. 如权利要求 1 所述的纤维素纳米纤维,其中,所有的羟基中 10% 到 20% 的羟基被修饰基团进行了化学修饰。

5. 一种复合树脂组合物,其特征在于,在树脂中含有权利要求 1 所述的纤维素纳米纤维。

6. 如权利要求 5 所述的复合树脂组合物,其中,400 ~ 700nm 范围的平均光线透过率为 60% 以上。

7. 一种成型体,其特征在于,其是将权利要求 5 所述的复合树脂组合物成型得到的。

8. 一种成型体,其特征在于,其是将权利要求 6 所述的复合树脂组合物成型得到的。

9. 权利要求 1 所述的纤维素纳米纤维的制造方法,其特征在于,其是将纤维素原料在含有添加了第二有机溶剂的离子液体的溶液中进行解纤处理及化学修饰的方法,所述的纤维素纳米纤维的羟基用修饰基团进行了化学修饰,所述纤维素纳米纤维在 SP 值为 8 ~ 13 的第一有机溶剂中饱和吸收率为 300 ~ 5000 质量%。

10. 如权利要求 2 所述的纤维素纳米纤维,其中,羟基被酯化或醚化。

11. 一种复合树脂组合物,其特征在于,在树脂中含有权利要求 2 所述的纤维素纳米纤维。

12. 一种成型体,其特征在于,其是将权利要求 11 所述的复合树脂组合物成型得到的。

## 纤维素纳米纤维及其制造方法、复合树脂组合物、成型体

### 技术领域：

[0001] 本发明主要涉及纤维素纳米纤维及其制造方法、复合树脂组合物、成型体。

[0002] 本申请要求 2010 年 03 月 05 日提交的日本国专利申请第 2010-049565 号申请的优先权,将其相关内容援用于此申请。

### 背景技术

[0003] 纤维素纳米纤维一直以来被用作高分子复合材料的增强材料。所述的纤维素纳米纤维通常是将浆料等的纤维素纤维通过机械剪断后得到的。

[0004] 例如,专利文献 1 公开了通过高压匀浆器处理纤维素浆料的水悬浮液而得到的微小纤维状纤维素。

[0005] 另外,专利文献 2 公开了将由细菌生产出的纤维素超微细纤维乙酰化所得到的乙酰纤维素超微细纤维。由细菌生产出的纤维素超微细纤维的质量平均聚合度为 1700 以上。因此,由细菌生产出的纤维素超微细纤维在杨氏模量和拉伸强度方面优异。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献 1 :日本特开 2000-17592 号公报

[0009] 专利文献 2 :日本特开平 9-291102 号公报

### 发明内容

[0010] 发明所要解决的课题

[0011] 但是,按照专利文献 1 所记载的方法,由于对纤维施加了机械的剪断力,所得到的微小纤维状纤维素的聚合度大概 200 左右,其结果是不能达到足够的机械强度。

[0012] 另外,专利文献 2 中记载的由细菌生产得到的纤维素纤维,由于其 I $\alpha$  型结晶成分比较多,所以其增强效果弱。

[0013] 本发明是基于上述问题而发明创造的,主要目的是提供增强效果优异的纤维素纳米纤维、及所述纤维素纳米纤维的制造方法、含有所述纤维素纳米纤维的复合树脂组合物、所述复合树脂组合物成型得到的成型体。

[0014] 解决课题的方法

[0015] (1) 本发明的纤维素纳米纤维的平均聚合度为 600 以上 30000 以下,长径比为 20 ~ 10000,平均直径为 1 ~ 800nm,在 X 射线衍射图谱中存在 I $\beta$  型结晶峰。(2) 本发明的纤维素纳米纤维优选其羟基经修饰基团化学修饰。(3) 本发明的纤维素纳米纤维优选其在 SP 值为 8 ~ 13 的有机溶剂中的饱和吸收率为 300 ~ 5000 质量 %。(4) 本发明的纤维素纳米纤维优选上述有机溶剂为非水溶性溶剂。(5) 本发明的纤维素纳米纤维优选羟基被所述修饰基团酯化或醚化。(6) 本发明的纤维素纳米纤维优选其所有的羟基中的 0.01% ~ 50% 的羟基被化学修饰了。(7) 本发明的复合树脂组合物在树脂中含有所述的纤维素纳米纤维。(8) 本发明的复合树脂组合物优选 400 ~ 700nm 范围的平均光线透过率为 60% 以上。

(9) 本发明的成型体由所述复合树脂组合物成型得到。(10) 本发明的纤维素纳米纤维的制造方法中,在含有离子液体的溶液中对纤维素原料进行解纤处理及化学修饰。

[0016] 发明的效果

[0017] 通过本发明,可以提供增强效果优异的纤维素纳米纤维、及所述纤维素纳米纤维的制造方法、含有所述纤维素纳米纤维的复合树脂组合物、和所述复合树脂组合物成型得到的成型体。

## 附图说明

[0018] [图 1] 示出本发明的纤维素纳米纤维的 X 射线衍射分析结果的图。

## 具体实施方式

[0019] 本发明的纤维素纳米纤维的平均聚合度为 600 以上 30000 以下。优选 600 以上 5000 以下,进一步优选为 800 以上 5000 以下。如果平均聚合度为 600 以上的话,则能够得到充分的增强效果。

[0020] 常规的纤维素纳米纤维是通过将纤维素纤维原料实施匀浆化处理等机械剪断而得到的。所以,常规的纤维素纳米纤维的聚合度低,不能得到充分的增强效果。另外,所述的机械剪断对纤维素纤维原料带来很大的损害。因此,得到的纤维素纳米纤维的强度、长径比低。根据下述的本发明的纤维素纳米纤维的制造方法,由于没有对纤维素纤维原料造成损害,所以容易制得聚合度为 600 以上的纤维素纳米纤维。

[0021] 为了得到充分的增强效果,本发明的纤维素纳米纤维的长径比为 20 ~ 10000,优选 20 ~ 2000。在本说明书及权利要求书中,“长径比”指的是纤维素纳米纤维的平均纤维长度和平均直径的比(平均纤维长度/平均直径)。如上所述,根据本发明的纤维素纳米纤维的制造方法,没有对纤维素纤维原料造成损害,因此能够得到平均纤维长度较长、长径比为 20 以上的纤维素纳米纤维。另外,长径比为 10000 以下的纤维素纳米纤维的成型性高。

[0022] 本发明的纤维素纳米纤维的平均直径为 1 ~ 800nm,优选 1 ~ 300nm,进一步优选 1 ~ 100nm。如果制造平均直径为 1nm 以上的纤维素纳米纤维,能够把制造成本控制的很低。如果制造平均直径为 800nm 以下的纤维素纳米纤维,能够抑制长径比的降低。因此结果是,本发明的纤维素纳米纤维既便宜又能够得到充分的增强效果。

[0023] 对于本发明的纤维素纳米纤维,在 X 射线衍射图谱中有 I $\beta$  型的结晶峰。纤维素 I 型是 I $\alpha$  型结晶和 I $\beta$  型结晶的复合结晶。来自于木棉等高等植物的纤维素中,相比于 I $\alpha$  型结晶,I $\beta$  型结晶的含量更多。对于细菌纤维素来说,则是相对于 I $\beta$  型结晶,I $\alpha$  型结晶的含量更多。本发明的纤维素纳米纤维是使用木材等得到的,所以其主要含有 I $\beta$  型结晶。

[0024] 因此,如图 1 所示,本发明的纤维素纳米纤维在 X 射线衍射图谱中显示出了 I $\beta$  型结晶特有的图案。

[0025] 另外,由于主要含有 I $\beta$  型结晶,相比于 I $\alpha$  型结晶含量较多的细菌纤维素,本发明的纤维素纳米纤维的增强效果更加优异。

[0026] 为了提高其功能性,也可对本发明的纤维素纳米纤维进行化学修饰。为了将纤维素纳米纤维用于复合材料,优选用修饰基团对所述纤维素纳米纤维表面存在的羟基进行化

学修饰,减少所述羟基的数量。通过这种方法,能够减少纤维素纳米纤维之间产生的氢键的数量,防止纤维素纳米纤维彼此之间较强的粘连。其结果是,纤维素纳米纤维在高分子材料中容易分散,能够与该高分子材料形成良好的界面结合。另外,本发明的纤维素纳米纤维通过化学修饰而具有耐热性。因此,通过将化学修饰后的本发明的纤维素纳米纤维材料混入到其他材料中,可以使得其他材料具有耐热性。

[0027] 所述纤维素纳米纤维中所有的羟基中被修饰基团化学修饰的羟基的比例优选为 0.01% ~ 50%,进一步优选为 10% ~ 20%。

[0028] 所述的化学修饰是和羟基进行反应的修饰即可。由于能够简便高效进行化学修饰,所以优选纤维素纳米纤维的酯化或醚化。

[0029] 作为醚化剂,优选氯甲烷、氯乙烷等卤代烷;碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等碳酸二烷基酯;硫酸二甲酯、硫酸二乙酯等硫酸二烷基酯;环氧乙烷、环氧丙烷等环氧烷烃等。另外,醚化不仅只限于通过所述醚化剂所致的烷基醚化,也可优选基于溴化苄等所致的醚化或硅醚化,例如,作为硅醚化剂,可举例 n-丁氧基三甲基硅烷、叔丁氧基三甲基硅烷、仲丁氧基三甲基硅烷、异丁氧基三甲基硅烷、乙氧基三乙基硅烷、辛基二甲基乙氧基硅烷、环己氧基三甲基硅烷等烷氧基硅烷;丁氧基聚二甲基硅氧烷等烷氧基硅氧烷;六甲基二硅氮烷、四甲基二硅氮烷、二苯基四甲基二硅氮烷等硅氮烷。另外,也可使用三甲基硅烷氯化物、二苯基丁基氯化物等硅烷卤代物;叔丁基二甲基甲硅烷基三氟甲烷磺酸盐等甲硅烷基三氟甲烷磺酸盐。

[0030] 作为酯化剂,可以举出含有杂原子亦可的羧酸、羧酸酐、羧酰卤化物等。所述的酯化剂中,优选乙酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸及他们的衍生物,进一步优选乙酸、乙酸酐、丁酸酐。

[0031] 另外,醚化、酯化中,为了提高对树脂的分散性,优选烷基醚化、烷基硅烷化、烷基酯化。

[0032] 对于所述的修饰后的本发明的纤维素纳米纤维,优选其对溶解性参数(以下为 SP 值)为 8 ~ 13 的有机溶剂的饱和吸收率为 300 ~ 5000 质量%。分散在为所述 SP 值的有机溶剂的纤维素纳米纤维,与亲油性树脂的亲合性高,增强效果也高。

[0033] 作为 SP 值为 8 ~ 13 的有机溶剂,可以举出乙酸、乙酸乙酯、乙酸丁酯、乙酸异丁酯、乙酸异丙酯、甲基丙基酮、甲基异丙基酮、二甲苯、甲苯、苯、乙苯、邻苯二甲酸二丁酯、丙酮、异丙醇、乙腈、二甲基甲酰胺、乙醇、四氢呋喃、甲基乙基酮、环己烷、四氯化碳、氯仿、二氯化甲烷、二硫化碳、吡啶、n-己醇、环己醇、n-丁醇、硝基甲烷等为例。

[0034] 作为所述的有机溶剂,进一步优选二甲苯、甲苯、苯、乙苯、二氯甲烷、环己烷、四氯化碳、二氯化甲烷、乙酸乙酯、二硫化碳、环己醇、硝基甲烷等非水溶性溶剂(任何比例下都不与 25 度的水混溶的溶剂)。也就是说,如所述那样化学修饰后的本发明的纤维素纳米纤维可以在非水溶性溶剂中分散。因此,相对于以往的纤维素纳米纤维在亲油性树脂中难分散的问题,如所述那样化学修饰后的本发明的纤维素纳米纤维能够容易地分散在亲油性树脂里。

[0035] 作为所述的亲油性树脂,优选难溶于水且作为需要具有耐水性的工业用材料而被广泛使用的物质。所述亲油性树脂可以为热塑性树脂和热固性树脂的任意一方。具体地说,可以列举植物性来源的树脂、以二氧化碳为原料的树脂、ABS 树脂、聚乙烯、聚丙烯等烃基树

脂、苯乙烯树脂、乙烯基树脂、丙烯酸树脂、酰胺树脂、缩醛树脂、碳酸酯树脂、聚氨酯树脂、环氧树脂、酰亚胺树脂、尿素树脂、有机硅树脂、酚类树脂、三聚氰胺树脂、酯类树脂、丙烯酸树脂、酰胺树脂、氟树脂、苯乙烯树脂、工程塑料等。另外,作为工程塑料,优选聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二酯、聚碳酸酯、聚缩醛、改性聚苯醚、改性聚亚苯基醚、聚苯硫醚、聚醚醚酮、聚醚砜、聚砜、聚酰胺酰亚胺、聚醚酰亚胺、聚酰亚胺、聚芳酯、聚烯丙基醚腈等。另外,还可以将所述树脂中两种以上树脂混合。而且,所述树脂中,由于冲击强度较强,所以聚碳酸酯较好。

[0036] 作为聚碳酸酯,可使用常用的聚碳酸酯。例如,优选通过芳香族二羟基化合物和碳酸酯前体的反应所制造的芳香族聚碳酸酯。

[0037] 作为芳香族二羟基化合物,可以举出 2,2-双(4-羟基苯基)丙烷(双酚 A)、双(4-羟基苯基)甲烷、1,1-双(4-羟基苯基)乙烷、2,2-双(4-羟基-3,5-二甲基苯基)丙烷、4,4'-二羟基联苯、双(4-羟基苯基)环烷烃、双(4-羟基苯基)硫醚、双(4-羟基苯基)砜、双(4-羟基苯基)亚砜、双(4-羟基苯基)醚、双(4-羟基苯基)酮等。

[0038] 作为聚碳酸酯的前体,可以举出酰卤、羧酸酯、卤甲酸酯等。具体的说,有光气、2 元苯酚的二卤甲酸酯、碳酸二苯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯等。

[0039] 作为聚碳酸酯,其可以是不含芳香族的聚碳酸酯。作为不含芳香族的聚碳酸酯,可以举出脂环式聚碳酸酯或脂肪族聚碳酸酯等。所述的聚碳酸酯树脂可以是直链或支链的。聚碳酸酯树脂可以是所述芳香族二羟基化合物和聚碳酸酯前体聚合得到的聚合物以及与其他聚合物形成的共聚物。

[0040] 所述的聚碳酸酯树脂可以用以往已知的方法制造。比如,作为以往已知的方法,可以举出界面聚合法、熔融酯交换法、吡啶法等各种方法。

[0041] 作为在本发明的复合树脂组合物中树脂的种类,除了上述列举的亲油性树脂以外,也可以使用亲水性树脂。例如,未修饰的纤维素纳米纤维、用磺酸基、羧酸基、或者是他们的盐等亲水性官能基团化学修饰后的纤维素纳米纤维在亲水性树脂中的分散性好,这些物质适合使用。作为亲水性的树脂,可以举出聚乙烯醇、亲水化处理后的树脂。其中,聚乙烯醇价格低廉,纤维素纳米纤维的分散性也好,所以聚乙烯醇是特别优选的。

[0042] 另外,本发明的复合树脂组合物中还可进一步添加填充剂、阻燃助剂、阻燃剂、抗氧化剂、脱模剂、着色剂、分散剂等添加剂。

[0043] 作为填充剂,可使用碳纤维、玻璃纤维、粘土、二氧化钛、二氧化硅、滑石、碳酸钙、钛酸钾、云母、蒙脱石、硫酸钡、中空球填充物、粒珠填充物、碳纳米管等。

[0044] 作为阻燃剂,可使用卤素系阻燃剂、氮系阻燃剂、金属氢氧化物、磷系阻燃剂、有机碱金属盐、有机碱土金属盐、有机硅系阻燃剂、可膨胀石墨等。

[0045] 作为阻燃助剂,可使用聚氟烯烃、氧化铈等。

[0046] 作为抗氧化剂,可使用磷系抗氧化剂、酚类抗氧化剂等。

[0047] 作为脱模剂,可以举出高级醇、羧酸酯、聚烯烃蜡和聚亚烷基乙二醇等。

[0048] 作为着色剂,可使用酞菁蓝、炭黑等任意着色剂。

[0049] 作为分散剂,只要是能使纤维素纳米纤维能分散在树脂中的物质即可,例如可以举出阴离子性、阳离子性、非离子性及两性的表面活性剂、高分子型分散剂及表面活性剂和高分子型分散剂合用。

[0050] 由于本发明的纤维素纳米纤维在树脂中的分散性优异,所以含有所述纤维素纳米纤维的本发明的复合树脂组合物的透明性也很优异。对于含有 2 质量%纤维素纳米纤维且厚度为 20  $\mu\text{m}$  的复合树脂组合物,优选其在 400 ~ 700nm 范围的平均光线透过率为 60% 以上,进一步优选 70% 以上,特别优选为 80% 以上。所述平均光线透过率为 60% 以上时,能保持透明性度,所以适合使用在对透明性有要求的用途。

[0051] 另外,对于含有所述化学修饰后的纤维素纳米纤维的复合树脂组合物来说,不会使其光线透过率,并且能够降低吸水性,提高耐热性。

[0052] 此时,本发明的复合树脂组合物里含有其他添加物时,可以选择不易降低其透明性的物质。

[0053] 本发明的成型体是由所述复合树脂组合物成型得到的。本发明的成型体因为含有纤维素纳米纤维,所以其强度、耐热性方面也是优异的。对所述成型体没有特殊限定,可以用于医疗器械、音响器械等。所述成型体特别适合用于对强度有要求的相机用成型体、镜框等。

[0054] 在本发明的纤维素纳米纤维的制造方法中,通过将纤维素原料在含有离子液体的溶液中进行解纤处理及化学修饰来制造所述的纤维素纳米纤维。

[0055] 作为所述的纤维素原料,对其没有特别限制。比如,作为所述纤维素原料,可使用棉、麻等天然纤维素原料;牛皮纸浆、亚硫酸盐纸浆等木材化学处理纸浆;半化学纸浆、废纸或者及其再生纸浆等。特别是从成本、品质、及对环境的影响等角度来考虑,优选木材化学处理纸浆。

[0056] 对于所述纤维素原料的形状没有特殊限制。但是,从处理的难易程度及溶剂的浸透促进角度来看,优选将所述纤维素原料适宜的粉碎后再使用。

[0057] 所述的含有离子液体的溶液(以下称为处理液)为含有如下化学式表示的离子液体和有机溶剂的溶剂。

[0058] [化学式 1]

[0059]



[0060] 式中,  $R_1$  是碳原子数为 1 ~ 4 的烷基,  $R_2$  是碳原子数为 1 ~ 4 的烷基或者是烯丙基。X 为卤素、类卤素、碳原子数为 1 ~ 4 的羧酸根、或者是硫氰酸根。

[0061] 作为所述的离子液体,可以举出氯化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓、溴化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓、氯化 1-烯丙基-3-甲基咪唑鎓、溴化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓、溴化 1-丙基-3-甲基咪唑鎓。

[0062] 也可以只用离子液体对纤维原料进行解纤处理。但是,由于其溶解力太高,所以存在将纤维原料溶解到微细纤维的程度的可能性,这种情况下,优选在所述离子溶液中添加有机溶剂后使用。

[0063] 添加的有机溶剂的种类方面,考虑其与离子液体的相容性、和纤维素或者甲壳素材料的亲和性、混合溶剂的溶解性、粘度等来适当选择即可。特别优选使用 N,N-二甲基乙酰胺、N,N-二甲基甲酰胺、1-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基亚砜、乙腈、甲醇、乙醇中的任意一个以上溶剂。通过共存这些有机溶剂,离子液体向纤维素的微细纤维间的浸透得到促进,可

防止离子液体对微细纤维的晶体结构的破坏。

[0064] 所述处理液中的离子液体的含量与纤维素原料、离子液体、有机溶剂的种类有关，因此对含量适当调整即可。从膨胀、溶解能力的角度考虑，所述处理液中的离子液体的含量优选为 20 质量 % 以上，使用溶解力高的有机溶剂时，所述处理液中的离子液体的含量进一步优选为 30 质量 % 以上，在使用甲醇等溶解力低的有机溶剂时，所述处理液中的离子液体的含量特别优选为 50 质量 % 以上。

[0065] 纤维素原料相对所述处理液的添加量优选在 0.5 ~ 30 质量 % 范围。从经济的效率角度考虑，纤维素原料相对所述处理液的添加量优选为 0.5 质量 % 以上，进一步优选 1 质量 % 以上。另外，从解纤度的均一性的角度出发，纤维素原料相对所述处理液的添加量优选为 30 质量 % 以下，进一步优选为 20 质量 % 以下。

[0066] 处理温度方面，选择适合纤维素原料发生溶胀，微细纤维间的结合物发生软化·溶解的温度即可。所述处理温度通常可为 20 ~ 120℃。

[0067] 所述处理温度为 20℃ 以上时，从处理速度及处理液的粘度角度考虑，解纤的效果不会降低。所述处理温度为 120℃ 以下时，所述微细纤维间的结合物也不会发生过度软化溶解的情况。因此，所述处理温度为 20 ~ 120℃ 时，可保证纤维素纳米纤维的收率。

[0068] 在本发明的纤维素纳米纤维的制造方法中，在所述处理液中进行解纤处理后，进行化学修饰。作为化学修饰，优选上述的醚化、酯化、硅烷化。

[0069] 根据本发明的纤维素纳米纤维的制造方法，不会对纤维带来损害，因此可制得以往不存在的聚合度为 600 以上的纤维素纳米纤维。

[0070] 实施例

[0071] 下面，通过实施例及比较例进一步对本发明进行具体说明。但是，本发明并不限于以下的实施例。

[0072] (实施例 1)

[0073] 用剪刀将滤纸切成 3mm 大小的方形后，取 2g 放入到 200ml 的烧瓶中，然后将 50ml N,N-二甲基乙酰胺和 60g 离子液体氯化 1-丁基-3-甲基咪唑鎓加入到所述烧瓶中，搅拌。之后，过滤所述烧瓶内的物质，得到纤维素纳米纤维。进一步，将得到的纤维素纳米纤维洗净后，使其分散在蒸馏水里，和聚乙烯醇水溶液混合。然后将其成型为薄膜，使其干燥，得到含有纤维素纳米纤维的聚乙烯醇复合树脂组合物。这时得到的纤维素纳米纤维的修饰率为 0%。

[0074] (实施例 2)

[0075] 将实施例 1 中得到纤维素纳米纤维用乙酸酐（酯化剂）进行乙酰化，得到乙酰化纤维素纳米纤维。这时得到的纤维素纳米纤维的修饰率为 10%。下一步，将预先溶解在二氯甲烷中的聚碳酸酯和这种乙酰化纤维素纳米纤维在二氯甲烷中混合，使其干燥后，得到含有纤维素纳米纤维的聚碳酸酯复合树脂组合物。

[0076] (实施例 3)

[0077] 除了将乙酸酐的量变为实施例 2 中的 2 倍以外，其余按与实施例 2 一样的顺序方法制得含有纤维素纳米纤维的聚碳酸酯复合树脂组合物。此时得到的纤维素纳米纤维的修饰率为 18%。

[0078] (实施例 4)

[0079] 除了加入六甲基二硅氮烷（硅醚化剂）代替乙酸酐以外，其余按与实施例 2 一样的顺序方法制得含有纤维素纳米纤维的聚碳酸酯复合树脂组合物。此时得到的纤维素纳米纤维的修饰率为 15%。

[0080] （比较例 1）

[0081] 除了使用将椰果（株式会社 FUJICCO 生产，平均聚合度：3000 以上，平均长径比：1000 以上，平均直径：70nm）干燥后得到的细菌纤维素以外，其余按与实施例 2 一样的顺序方法制得含有纤维素纳米纤维的聚碳酸酯复合树脂组合物。

[0082] （比较例 2）

[0083] 除了使用微晶纤维素（MERCK 株式会社生产，平均聚合度：250，平均长径比：10，直径：1 ~ 10  $\mu$  m 均存在）以外，其余按与实施例 2 一样的顺序方法制得含有纤维素纳米纤维的聚碳酸酯复合树脂组合物。

[0084] 通过以下的试验方法对各实施例以及各比较例的成型体进行测定，将结果列于表 1。

[0085] （1）平均聚合度

[0086] 根据日本高分子学会编的《高分子材料试验法 2》p. 267，共立出版（1965）所记载的酮乙二胺法进行测定。

[0087] （2）长径比和平均直径

[0088] 纤维素纳米纤维的数均纤维直径和数均长度由 SEM 解析来进行评价。

[0089] 具体地说，将纤维素纳米纤维分散液浇注在晶片上进行 SEM 观察，对于得到的每 1 张图像，读取 20 根以上的纤维的纤维直径和长度的值。对至少 3 张不同区域的图像进行观察，得到至少 30 根的纤维直径和长度的信息。

[0090] 由按照以上方法得到的纤维直径和长度的数据，可以算出数均纤维直径和数均长度，然后通过数均长度和数均纤维直径的比算出长径比。长径比为 20 以上 10000 以下时判定为○，不是 20 以上 10000 以下时判定为×。

[0091] （3）晶体结构分析（XRD）

[0092] 使用粉末 X-射线衍射仪 Rigaku Ultima IV 对纤维素纳米纤维的晶体结构进行分析。X-射线衍射图谱中，显示 I $\beta$  型晶体特有的图案时判定为○；除此以外的情况判定为△。另外，在实施例及比较例中，上述纤维素纳米纤维的晶体结构为 I $\beta$  型的晶体型时标记为○，不是 I $\beta$  型的晶体型时标记为×。

[0093] （4）羟基的修饰率 A1

[0094] 羟基的修饰率由通过元素分析得到的碳、氢、氧的元素比例来算出。

[0095] （5）饱和吸收率 R

[0096] 首先，将一定重量（W1）的纤维素纳米纤维分散于二氯甲烷（SP 值为 9.7）中，调制成 2wt% 的分散液。然后，把所述分散液放入离心分离瓶中，以 4500G 进行 30 分钟离心分离，然后除去离心分离后的所述分离液的上部透明的溶剂层，测量下部凝胶层的重量（W2）。由上面结果，通过以下公式算出饱和吸收率。

[0097]  $R=W2/W1 \times 100\%$

[0098] 实施例 3 中，以乙酸乙酯（SP 值为 9.1）、二氯甲烷（SP 值为 9.7）两种溶剂进行了评价。此时，对于乙酸乙酯，饱和吸收率为 1200 质量 %；对于二氯甲烷，饱和吸收率为 1500

质量 %。

[0099] 饱和吸收率在 300 以上 5000 质量 % 以下时判定为○,不是 300 以上 5000 质量 % 以下时判定为△。

[0100] (6) 饱和平均光线透过率

[0101] 制备厚度为 20 μm、含有 2wt% 纤维素纳米纤维的树脂膜,使用株式会社岛津制作所生产的 UV3600 型仪器对 600nm 处的透过率进行测定,目测纤维素纳米纤维和树脂没有混合时判定为 ×。

[0102] [表 1]

[0103]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
聚合度	800	800	800	600	3000	250
长径比	106	100	95	103	1000	10
平均直径 (nm)	100	100	100	100	70	1000
晶体型	○	○	○	○	×	○
修饰率 (%)	0	10	18	15	0	0
饱和吸收率	△	○	○	○	△	△
XRD	○	○	○	○	△	○
平均光线透过率 (%)	60	80	80	80	×	×

[0104] 如表 1 所示,本发明的成型体在平均光线透过率方面优异。并且,与比较例 1 ~ 2 相比,本发明的纤维素纳米纤维的羟基经化学修饰后的实施例 2 ~ 4 的饱和吸收率优越。

[0105] 通过以下的试验方法对各实施例以及各对比例的成型体进行测定,将结果列于表 2。

[0106] (1) 成型性

[0107] 使得到的含有纤维素纳米纤维的复合树脂组合物热融后进行成型,目测判断其成型状态。成型性良好时判定为○,成型性不好时判定为 ×。

[0108] (2) 热线膨胀率

[0109] 使用株式会社 RIGAKU 生产的 Thermo plus TMA8310 型仪器,在具有 5℃ / 分的加热速度的空气气氛中测定 100℃ ~ 180℃ 之间的热线膨胀率。试验样品的大小为 20mm(长) × 5mm(宽)。先进行从室温 ~ Tg 温度范围内的进行第一次运行,然后冷却到室温,进行第二次运行。通过其结果,按照以下公式计算线膨胀率。

[0110] 热线膨胀率 = (180℃ 时的长 - 40℃ 时的长) / 40℃ 时的长 × 100 - 100

[0111] 热线膨胀率为 5% 以上时判定为○,不到 5% 时判定为 ×。

[0112] [表 2]

[0113]

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1	比较例 2
成型体	○	○	○	○	×	○
热线膨胀率	○	○	○	○	○	×

[0114] 如表 2 所示,与比较例相比,实施例中得到的本发明的成型体具有优异的成型性和热线膨胀率。

[0115] 产业上利用的可能性

[0116] 根据本发明,可以提供增强效果优异的纤维素纳米纤维、及制造所述纤维素纳米纤维的方法、含有所述纤维素纳米纤维的复合树脂组合物、所述复合树脂组合物成型得到

的成型体。

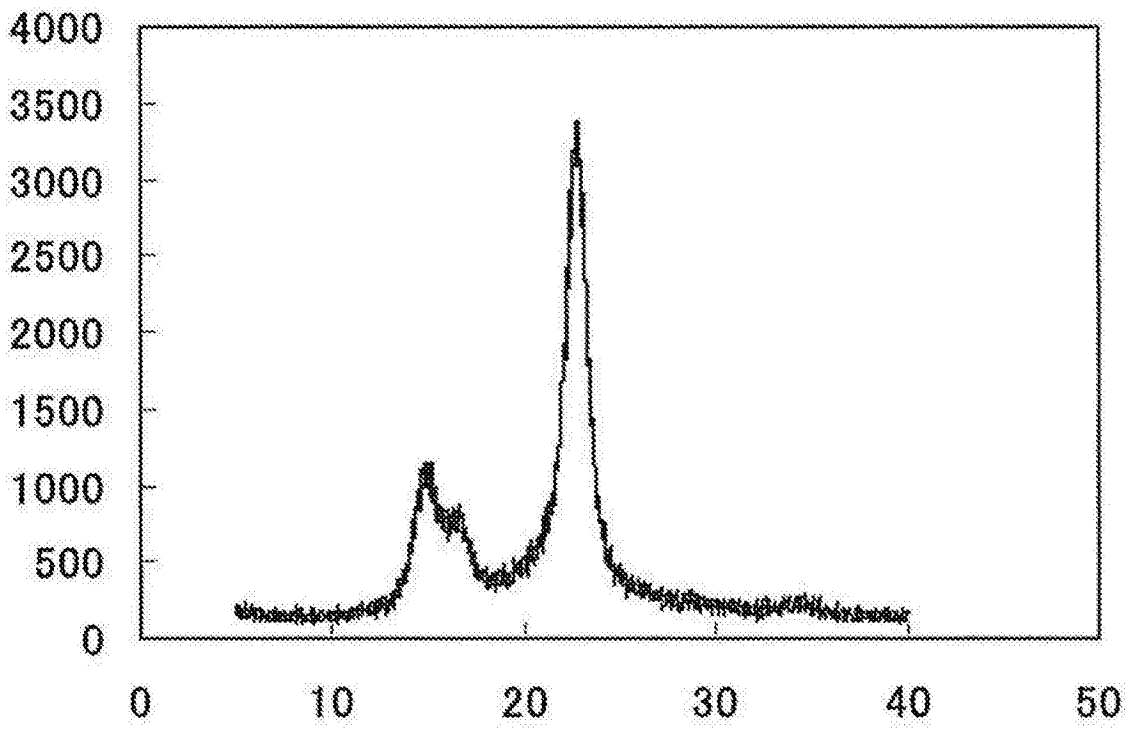


图 1