



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119855946 A

(43) 申请公布日 2025. 04. 18

(21) 申请号 202380065028.0

(22) 申请日 2023.10.11

(30) 优先权数据

2022-165457 2022.10.14 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.10

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/036859 2023.10.11

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/080299 JA 2024.04.18

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本

(72) 发明人 柿原佑亮 上原祐史 田中正信

小野大佳宏 盐见祥之

(74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事

务所(普通合伙) 11277

专利代理师 刘新宇 段然

(51) Int.Cl.

D01F 2/04 (2006.01)

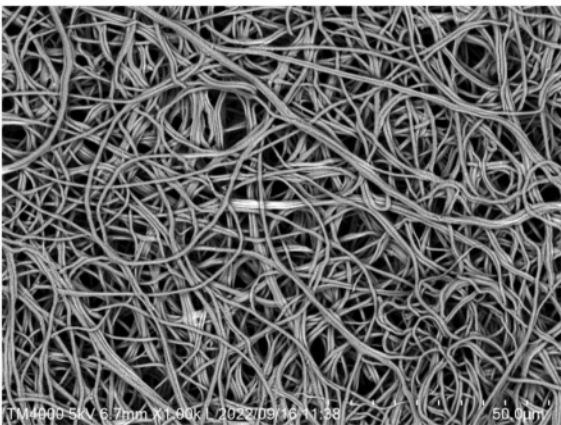
权利要求书1页 说明书22页 附图6页

(54) 发明名称

纤维素纤维及使用该纤维素纤维的制品

(57) 摘要

提供纤维素微纤维(纤维状纤维素)、包含该纤维素纤维的组合物、以及由该纤维素纤维形成的多孔体,该纤维素微纤维具有纤维素纳米纤维和粗大结构物这两者的比例低的均匀的纤维直径分布,能够广泛地用于各种用途。本发明涉及纤维素纤维,其中,通过电子显微镜观察的干燥状态下的平均纤维直径为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下,纤维直径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的纤维的比例为5%以下,并且粗大结构物的比例为3.0%以下,该粗大结构物的比例以通过光学自动分析测定的具有 $20\mu\text{m}$ 以上的Wet纤维直径的纤维的根数的比例作为指标。本发明涉及包含该纤维素纤维的组合物、以及由该纤维素纤维形成的多孔体。



1. 一种纤维素纤维,其中,通过电子显微镜观察的干燥状态下的平均纤维直径为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下,纤维直径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的纤维的比例为5%以下,并且粗大结构物的比例为3.0%以下,该粗大结构物的比例以通过光学自动分析测定的具有 $20\mu\text{m}$ 以上的Wet纤维直径的纤维的根数的比例作为指标。

2. 根据权利要求1所述的纤维素纤维,其中,Wet平均纤维直径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且小于 $10.0\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的纤维素纤维,其中,Wet平均纤维长为 $3000\mu\text{m}$ 以下。

4. 根据权利要求1或2所述的纤维素纤维,其中,纤维直径的变动系数为1.00以下。

5. 根据权利要求1或2所述的纤维素纤维,其中,纤维直径的聚集常数为5.0以下。

6. 根据权利要求1或2所述的纤维素纤维,其中,构成纤维素纤维的纤维素的晶体结构为II型。

7. 根据权利要求1或2所述的纤维素纤维,其中,构成纤维素纤维的纤维素的结晶度为30%以上且90%以下。

8. 一种组合物,其包含权利要求1或2所述的纤维素纤维。

9. 一种多孔体,其由权利要求1或2所述的纤维素纤维形成。

纤维素纤维及使用该纤维素纤维的制品

技术领域

[0001] 本发明涉及纤维素的纤维及使用该纤维素纤维的制品。

背景技术

[0002] 纤维素是地球上存在最多的碳水化合物,是源自天然且具有生物降解性的资源,被利用于各种工业领域。进而,受到近年来的SDGs(可持续的开发目标)的制定,期待作为环境负荷小的持续型资源。

[0003] 作为纤维素的有效利用方法之一,将纤维素微细化而成的纤维素纳米纤维受到关注。作为其利用方法,有树脂、橡胶等的填料、电子制品等的透明材料、光学材料的基材、过滤材料、食品、涂料、化妆品的添加剂、包装材料、阻气材料的基材、各种液体制品的粘度调节剂、分散稳定剂等各种用途,研究了与要求性能相应的纤维素纳米纤维。通过组合作为原料的纤维素种类的选择、物理性的微细化条件的选择、化学处理条件的选择等,可以得到具有各种形状、特性的纤维素原材料的纳米纤维。

[0004] 另一方面,纤维素纳米纤维的基于分子间力的聚集作用强,不仅容易发生因保存中的聚集导致的聚集块的产生、干燥时的牢固的氢键所伴随的聚集块的产生,而且容易发生因进行搅拌、混炼等时的纤维的互相缠绕导致的聚集块的产生等。进而,作为浆料处理时粘度变得过高,有时产生难以处理等问题。进而,微细化需要强力的机械处理、利用化学药品的处理,成本变高。从这些方面出发,在不需要纳米纤维的用途中,有时也以减弱了微细化的力的微纤维的形态利用。

[0005] 然而,若减弱微细化的力,则无法将原来的纤维素原料全部微细化,残留未粉碎部。若为了减少未粉碎部而增强微细化的力,则一部分纳米纤维化而产生聚集块。

[0006] 起因于这样的纳米纤维的聚集引起的聚集块、无法微细化的未破碎部是与具有一定范围的L/D的纤维结构大不相同的粗大结构物,根据用途会损害微纤维的本来的性能。

[0007] 例如,在以下的专利文献1中,对纤维素纳米纤维进行氧化处理后,与橡胶胶乳混合,得到填料-橡胶复合体。想要减少由于使胶乳为高粘度而得到的橡胶中的粗大结构物,但如实施例中记载的那样,橡胶母料中在干燥状态下含有相当量的10 μ m以上的粗大结构物。推测其原因在于起因于纳米纤维的聚集、缠绕引起的聚集块的产生。

[0008] 在以下的专利文献2中,使用半纤维素成分少的纤维素原料进行湿式粉碎,由此得到纤维素微纤维。纤维直径在湿式粉碎的条件下进行调整,但在利用粉碎的微细化中,无法避免纳米纤维化或未粉碎部的残留中的任一者或这两者,最终包含相当量的粗大结构物。作为平均纤维直径,算出50根的数均值,但对于成为聚集块的原因的纳米纤维的存在、未粉碎部的存在等没有进行评价。作为树脂中的纤维素纤维的分散性确认,确认了在干燥状态下最大直径为200 μ m以上的粗大结构物的有无,但没有对比其小的粗大结构物的有无进行评价。

[0009] 在以下的专利文献3中,预先对纤维素原料进行酶处理,将非晶区域分解后进行微细化,由此改善纤维的均质性、分散性,得到纤维素微纤维。纤维直径、纤维长、原纤维化率

通过精制机的处理次数进行调整,但即使是该处理方法,也无法避免纳米纤维化或未粉碎部的残留中的任一者或这两者,最终包含相当量的粗大结构物。

[0010] 作为解决该方法的问题,报告了添加表面活性剂等方法、进行溶剂置换除去水分后进行干燥的方法、对纤维素进行化学改性的方法等。在专利文献4中,与专利文献3相同,预先对纤维素原料进行酶处理,将非晶区域分解后进行微细化,由此得到纤维直径分布的变动系数为1.1以下的纤维素微纤维。为了得到微纤维而减弱了微细化处理的CNF-B的最大纤维直径为 $1.271\mu\text{m}$,观察到的100根中不包含聚集块、未破碎部,但最小纤维直径为 $0.022\mu\text{m}$,加入了相当量的纳米纤维化的部分。这样的微纤维如果不添加稳定剂、表面活性剂,则会在保存中产生因纳米纤维的聚集导致的聚集块、在搅拌中产生因纳米纤维的缠绕导致的聚集块,最终包含相当量的粗大结构物。

[0011] 在以下的专利文献5中,在纤维素纳米纤维中添加阳离子表面活性剂,在多元醇的存在下除去水分,同时用硅烷偶联剂进行疏水化,在橡胶成分中施加剪切力,由此虽然使用纳米纤维但得到没有 $1\mu\text{m}$ 以上的粗大结构物的复合材料。通过使用这样的特殊的方法,终于发挥作为填料的效果,但表面活性剂、硅烷偶联剂并非源自天然,进而由于它们的使用而阻碍纤维素的生物降解性。进而,不是用于与橡胶的复合化以外的用途的通用的技术,成本也变得非常高。

[0012] 作为得到不使用机械处理、化学处理的纤维素微纤维的方法,报告了将纤维素溶解于溶剂中进行湿式纺丝、静电纺丝的方法。在以下的专利文献6中,将纤维素溶解于铜氨溶液,进行流下张力纺丝,由此得到纤维素微纤维。若为该方法,则不会产生纳米纤维、未粉碎部的残留,另一方面,若在纺丝漏斗内进行充分的脱溶剂之前单丝彼此接触,则会产生纤维彼此牢固地结合而成的聚结纤维。进而,在进行利用硫酸的脱铜之前,脱溶剂不充分,因此在脱铜时在纤维间形成牢固的氢键,产生纤维彼此牢固结合而成的聚结纤维。这些聚结纤维也是粗大结构物的一种,根据用途会损害微纤维本来的性能。另外,为了用于纺纱,需要使单丝间具有某种程度的自粘接性,溶剂的脱铜在整流状态的硫酸浴中进行精练。在该方法中,在纺丝中产生的张力不松弛的状态下进行结构固定,因此得到的纤维其纤维素分子链的取向过度进行,容易原纤维化。容易原纤维化的丝在作为填料使用时,在混炼中产生纳米纤维,产生因聚集导致的聚集块。

[0013] 在以下的专利文献8中,降低溶解于铜氨溶液的纤维素浓度,进行流下张力纺丝,层叠在网状物上,由此得到由纤维素微纤维形成的非织造布。在该方法中,也会发生在漏斗内进行充分的脱溶剂之前的单丝彼此的接触、在脱铜时形成纤维间的牢固的氢键而产生聚结纤维。

[0014] 在以下的专利文献7中,通过将纤维素溶解于铜氨溶液并进行静电纺丝,得到纤维直径的CV值为 $11 \sim 30\%$ 、直径 $3.0\mu\text{m}$ 以上的颗粒状部分少的均匀的纤维素微纤维。若为该方法,则不会发生未粉碎部的残留,几乎不发生纤维素的取向,也不易原纤维化,因此即使使用作填料,混炼中也不易发生纳米纤维的产生。然而,静电纺丝难以进行凝固速度的微调整,有时在进行充分的脱溶剂之前到达收集器,产生纤维彼此牢固地结合而成的聚结纤维。另外,片中的颗粒状部分为片 $500\text{个}/\text{mm}^2$ 以下,若换算成重量单位,则存在相当量的颗粒状部分。进而,通过静电纺丝得到的纤维存在纤维素的取向低、用途受限、或者由于结晶度低而干燥时的聚集变强、或者生产率低等问题。

- [0015] 现有技术文献
- [0016] 专利文献
- [0017] 专利文献1:日本特开2020-55951号公报
- [0018] 专利文献2:日本特开2020-125417号公报
- [0019] 专利文献3:日本专利第6799565号公报
- [0020] 专利文献4:日本专利第6845510号公报
- [0021] 专利文献5:日本特开2021-14512号公报
- [0022] 专利文献6:日本专利第5584445号公报
- [0023] 专利文献7:日本专利第4871196号公报
- [0024] 专利文献8:日本专利第7101879号公报

发明内容

[0025] 发明要解决的问题

[0026] 鉴于前述的现有技术的水平,本发明的目的在于提供一种纤维素微纤维(纤维状纤维素),其具有纤维素纳米纤维和粗大结构物这两者的比例低的均匀的纤维直径分布,能够广泛地用于各种用途。

[0027] 用于解决问题的方案

[0028] 本发明人等为了解决上述课题进行了深入研究并反复进行了实验,结果发现,产生粗大结构物的原因在于纳米纤维化的纤维素的聚集、原料纤维素的未粉碎部的残留、纤维彼此的牢固的粘接。出乎意料地发现,通过将它们控制在一定量以下,无需进行化学物质的添加、纤维素的改性,就能够得到粗大结构物少的纤维直径一致的纤维素微纤维(纤维状纤维素集合体),从而完成了本发明。

[0029] 即,本发明如下所述。

[0030] [1]一种纤维素纤维,其中,通过电子显微镜观察的干燥状态下的平均纤维直径为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下,纤维直径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的纤维的比例为5%以下,并且粗大结构物的比例为3.0%以下,该粗大结构物的比例以通过光学自动分析测定的具有 $20\mu\text{m}$ 以上的Wet纤维直径的纤维的根数的比例作为指标。

[0031] [2]根据前述[1]所述的纤维素纤维,其中,Wet平均纤维直径为 $1.0\mu\text{m}$ 以上且小于 $10.0\mu\text{m}$ 。

[0032] [3]根据前述[1]或[2]所述的纤维素纤维,其中,Wet平均纤维长为 $3000\mu\text{m}$ 以下。

[0033] [4]根据前述[1]~[3]中任一项所述的纤维素纤维,其中,纤维直径的变动系数为1.00以下。

[0034] [5]根据前述[1]~[4]中任一项所述的纤维素纤维,其中,纤维直径的聚集常数为5.0以下。

[0035] [6]根据前述[1]~[5]中任一项所述的纤维素纤维,其中,构成纤维素纤维的纤维素的晶体结构为II型。

[0036] [7]根据前述[1]~[6]中任一项所述的纤维素纤维,其中,构成纤维的纤维素的结晶度为30%以上且90%以下。

[0037] [8]一种组合物,其包含前述[1]~[7]中任一项所述的纤维素纤维。

[0038] [9]一种多孔体,其由前述[1]~[7]中任一项所述的纤维素纤维形成。

[0039] 发明的效果

[0040] 本发明的纤维素纤维不进行化学物质的添加、纤维素的改性,为粗大结构物少的均匀的纤维素微纤维(纤维状纤维素集合体),因此能够在用于增强树脂、橡胶的填料、过滤器等的多孔体的基材等各种用途中通用地使用。

附图说明

[0041] 图1是实施例1中得到的纤维素纤维的SEM图像。

[0042] 图2是比较例1中得到的纤维素纤维的SEM图像。

[0043] 图3是比较例7中得到的纤维素纤维的SEM图像。

[0044] 图4是由实施例1的纤维素纤维制备的多孔片表面的SEM图像。

[0045] 图5是由比较例7的纤维素纤维制备的多孔片表面的SEM图像。

[0046] 图6是复合有实施例1的纤维素纤维的纤维素纤维-橡胶复合体的拉伸断裂面的SEM-EDX图像。

[0047] 图7是复合有比较例6的纤维素纤维的纤维素纤维-橡胶复合体的拉伸断裂面的SEM-EDX图像。

[0048] 图8是比较例4中得到的纤维素纤维的SEM图像。

[0049] 图9是比较例8中得到的纤维素纤维的SEM图像。

[0050] 图10是由比较例4的纤维素纤维制备的多孔片表面的SEM图像。

[0051] 图11是复合有实施例1-3的纤维素纤维的纤维素纤维-橡胶复合体的拉伸断裂面的SEM-EDX图像。

具体实施方式

[0052] 以下,对本发明的实施方式进行详细说明。

[0053] 本发明的一个实施方式为一种纤维素纤维,其中,通过电子显微镜观察的干燥状态下的平均纤维直径为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下,纤维直径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的纤维的比例为5%以下,并且粗大结构物的比例为3.0%以下,该粗大结构物的比例以通过光学自动分析测定的具有 $20\mu\text{m}$ 以上的Wet纤维直径的纤维的根数的比例作为指标。

[0054] [纤维素纤维]

[0055] 在本说明书中,术语“纤维素纤维”是指包含纤维状纤维素的结构体(集合体),其制造方法没有特别限定,可列举出将纤维素原料利用物理性的力微细化的方法、利用化学性的力微细化的方法、溶解于溶剂而成形为纤维状的方法等。另外,也可以将它们组合。为了进一步减少成为粗大结构物的原因的纤维素纳米纤维、原料的未破碎部分,优选为将纤维素原料溶解于溶剂并成形为纤维状的方法。通过溶解于溶剂,也能够利用过滤、离心分离来除去微小异物。

[0056] 本说明书中,纤维素纤维的术语“纤维直径”是指在纤维素干燥的状态下测定的值,“平均纤维直径”是指指数均值。在干燥状态下进行测定的方法有多种,可以根据纤维直径进行选择。如后所述,在实施例中使用电子显微镜进行测定。

[0057] 本实施方式的纤维素纤维不仅在干燥状态下进行评价,在湿润状态下也进行评

价。在使用电子显微镜等的干燥状态下的评价中,难以区分原本聚集的纤维和干燥时聚集的纤维。另外,结果也根据测定的场所而变化。进而,在干燥状态下能够测定的根数存在极限,仅评价平均值时具有某种程度的准确性,但难以评价分布。在湿润状态下评价的结果是将纤维直径表述为“Wet纤维直径”,将平均纤维直径表述为“Wet平均纤维直径”,与在干燥状态下评价的结果进行区别。需要说明的是,由于纤维素纤维在水中溶胀,因此“Wet纤维直径”大于“纤维直径”。

[0058] 作为在湿润状态下进行评价的方法,有各种方法,从能够区别纤维直径和纤维长的方面考虑,优选为显微镜、显微镜、光学自动分析法,可以根据纤维直径进行选择。如后所述,在实施例中使用光学自动分析法进行测定。

[0059] 本实施方式的纤维素纤维的“纤维直径”的“平均纤维直径”为 $0.3\mu\text{m}$ 以上且 $3.0\mu\text{m}$ 以下。平均纤维直径为 $0.3\mu\text{m}$ 以上时,能够抑制保存中的因分子间力等导致的纤维的聚集、搅拌时的因缠绕导致的聚集、干燥时的因氢键导致的聚集等。平均纤维直径优选为 $0.4\mu\text{m}$ 以上,更优选为 $0.5\mu\text{m}$ 以上,进一步优选为 $0.7\mu\text{m}$ 以上。另一方面,若平均纤维直径为 $3.0\mu\text{m}$ 以下,则每单位重量的纤维根数变多,因此具有作为填料的添加效果提高、制成多孔体时的比表面积增大等效果。平均纤维直径优选为 $2.5\mu\text{m}$ 以下,更优选为 $2.0\mu\text{m}$ 以下,进一步优选为 $1.5\mu\text{m}$ 以下,最优选为 $1.0\mu\text{m}$ 以下。

[0060] 本实施方式的纤维素纤维的“纤维直径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的纤维的比例”为5%以下。通过使纤维直径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的纳米纤维的量为5%以下,不仅能够抑制保存中的纤维的聚集、搅拌时的因缠绕导致的聚集、干燥时的因氢键导致的聚集,而且还能够抑制因粘度的上升导致的操作性的恶化。“纤维直径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的比例”优选为4%以下,更优选为3%以下,进一步优选为2%以下,特别优选为1%以下,最优选为0%。

[0061] 本说明书中,术语“纤维素纳米纤维”是指纤维直径小于 $0.1\mu\text{m}$ 的纤维素纤维。另外,术语“纤维素微纤维”是指纤维直径为 $0.1\mu\text{m}$ 以上且小于 $9.7\mu\text{m}$ 的纤维素纤维。

[0062] 本说明书中,术语“粗大结构物”如后所述,是指结构物的与长边正交的短边的最大宽度在湿润状态下为 $20.0\mu\text{m}$ 以上的结构物。粗大结构物不仅包括因纳米纤维的聚集、纤维的缠绕所导致的聚集块、纤维彼此牢固地粘接而成的聚结纤维等小于 $20.0\mu\text{m}$ 的结构物的集合体、纤维素原料的未粉碎部的残留、粗纤维等原本大于 $20.0\mu\text{m}$ 的结构物等纤维素的块,还包括纤维素原料中所含的异物等。使用湿润状态下的测定结果的理由在于,干燥状态下的评价无法区别原本聚集还是干燥时聚集。进而也是因为湿润状态下的测定容易增多测定数,能够进行准确的分布的评价。虽然也取决于纤维素纤维的制备方法、晶体结构,但通过减少湿润状态下为 $20.0\mu\text{m}$ 以上的结构物,能够减少干燥状态下为约 $10.0\mu\text{m}$ 以上的结构物。

[0063] 本实施方式的纤维素纤维的后述的“粗大结构物的比例”为3.0%以下。若粗大结构物为3.0%以下,则能够期待减少用作填料时的缺陷、减少用作多孔体的基材时的缺陷、增加纤维根数所带来的功能改善等效果。“粗大结构物的比例”优选为2.0%以下,更优选为1.0%以下,进一步优选为0.5%以下。“粗大结构物的比例”优选更小,但从生产效率的观点出发,优选为0.1%以上。

[0064] 本实施方式的纤维素纤维的“纤维直径的变动系数”优选为1.00以下。纤维直径的变动系数为1.00以下的纤维直径均匀的纤维,因细纤维的切断引起的功能降低、因粗纤维引起的缺陷发生少,在各种用途中容易发挥所期望的性能,另外,在因物理性的冲击进行短

纤维化时能够使纤维长均匀。“纤维直径的变动系数”优选为0.70以下,更优选为0.50以下,进一步优选为0.40以下,特别优选为0.30以下,最优选为0.20以下。“纤维直径的变动系数”优选更小,但从生产效率的观点出发,优选为0.05以上。

[0065] 本实施方式的纤维素纤维的后述的“Wet平均纤维直径”优选为1.0 μm 以上且10.0 μm 以下。通过使Wet平均纤维直径为1.0 μm 以上,能够抑制保存中的纤维的聚集、搅拌时的因缠绕导致的聚集、干燥时的因氢键导致的聚集等。“Wet平均纤维直径”优选为1.3 μm 以上,特别优选为1.7 μm 以上。另一方面,Wet平均纤维直径”为10.0 μm 以下时,每单位重量的纤维根数增多,因此具有作为填料的添加效果提高、制成多孔体时的比表面积增大等效果。“Wet平均纤维直径”优选为8.3 μm 以下,更优选为6.7 μm 以下,进一步优选为5.0 μm 以下,特别优选为3.3 μm 以下。

[0066] 本说明书中,术语“聚集常数”是表示纤维素纤维的聚集程度的指标,通过下述式定义。

[0067] 聚集常数 = (Wet平均纤维直径 $\div$ 平均纤维直径)

[0068] 纤维直径小于0.1 μm 的纳米纤维多的纤维素纤维在SEM那样的局部观察中看起来是纤维分散的,但实际上纤维的一部分未粉碎,或者通过氢键形成网络结构。这样的纤维素纤维的Wet纤维直径有变大的倾向。另外,在SEM中看起来是独立的纤维重叠,但实际上纤维彼此牢固地结合而成的聚结纤维较多的纤维素纤维也存在Wet纤维直径变大的倾向。

[0069] 本实施方式的纤维素纤维直径的“聚集常数”优选为5.0以下。通过使聚集常数为5.0以下,能够期待减少用作填料时的缺陷、减少用作多孔体的基材时的缺陷、增加纤维根数所带来的功能改善等效果。“聚集常数”更优选为4.0以下,进一步优选为3.0以下,特别优选为2.5以下。“聚集常数”优选更小,但从生产效率的观点出发,优选为1.0以上,更优选为1.5以上。

[0070] 本实施方式的纤维素纤维的“Wet纤维直径的变动系数”优选为1.00以下。Wet纤维直径的变动系数为1.00以下的纤维直径均匀的纤维,因细纤维的切断引起的功能降低、因粗纤维引起的缺陷发生少,在各种用途中容易发挥所期望的性能,另外,在因物理性的冲击进行短纤维化时能够使纤维长均匀。“Wet纤维直径的变动系数”优选为0.90以下,更优选为0.80以下,进一步优选为0.70以下,特别优选为0.60以下,最优选为0.50以下。“Wet纤维直径的变动系数”优选更小,但从生产效率的观点出发,优选为0.20以上。

[0071] 本实施方式的纤维素纤维的“晶体结构(晶型)”没有特别限定,可以使用I型、II型、III型、IV型的各种纤维素。另外,本发明的纤维素纤维的“结晶度”也没有特别限定,可以使用任意结晶度的纤维素纤维。在湿润状态下进行纤维长的调整时,优选为能够以较弱的力切断纤维且容易变得均匀的II型晶体结构。

[0072] 本实施方式的纤维素纤维的“结晶度”优选为30%以上且90%以下。若结晶度为一定以上,则能够减少干燥时的聚集,纤维素纤维的强度也变高,因此结晶度优选为30%以上,更优选为40%以上,特别优选为50%以上。另一方面,若结晶度为一定以下,则用作填料时的分散性改善,或用作多孔体的基材时纤维彼此在交点结合而基材强度变高,因此结晶度优选为90%以下,更优选为80%以下,进一步优选为70%以下。需要说明的是,纤维素的结晶度提出了几种计算方法,在本实施方式中,是指通过Segal法算出的结晶度。

[0073] 本实施方式的纤维素纤维的截面形状没有特别限定,可以使用圆形、异形、不定形

等各种截面形状的纤维,表面可以被原纤维化。从用于填料时的增强效果、将多孔体用于过滤器时的修补效果出发,优选为圆截面。另外,在使用纤维素纤维作为填料时,为了抑制纤维的脱落,优选表面被原纤维化。

[0074] 本实施方式的纤维素纤维的“纤维长”和“Wet纤维长”可以调整为任意的长度。在使用使纤维素溶解于溶剂并形成纤维状的方法的情况下,可以以非常长的长纤维的状态得到,也可以通过将得到的长纤维切断而以短纤维的状态得到。在以短纤维的状态利用时,可以根据用途选择纤维长、Wet纤维长。需要说明的是,本发明中的“平均纤维长”和“Wet平均纤维长”表示长度加权平均纤维长。

[0075] 将本实施方式的纤维素纤维用于填料用途时的“Wet平均纤维长”优选为20 μm 以上且3000 μm 以下。若Wet平均纤维长为一定以上,则即使施加应力,纤维也不易脱落,增强效果变高,因此更优选为30 μm 以上,进一步优选为40 μm 以上,特别优选为50 μm 以上。另一方面,若Wet平均纤维长为一定以下,则纤维根数增加,从而增强效果提高,而且也能够抑制混炼中的因纤维的缠绕导致的粗大结构物产生,因此更优选为1000 μm 以下,进一步优选为800 μm 以下,更进一步优选为600 μm 以下,特别优选为400 μm 以下。

[0076] 将本实施方式的纤维素纤维用于多孔体的基材时的“Wet平均纤维长”优选为50 μm 以上且3000 μm 以下。若Wet平均纤维长为一定以上,则即使发生干燥时的干燥收缩,也能够保持纤维彼此的交织而维持多孔结构,因此更优选为100 μm 以上,进一步优选为200 μm 以上。另一方面,若Wet平均纤维长为一定以下,则能够抑制纤维的缠绕,因此更优选为2000 μm 以下,进一步优选为1000 μm 以下,特别优选为800 μm 以下。

[0077] 本实施方式的纤维素纤维的“Wet纤维长的变动系数”优选为1.00以下。Wet纤维长的变动系数为1.00以下的纤维长均匀的纤维能够抑制因纤维缠绕而产生聚集块。其结果,在用于各种用途时能够发挥所期望的性能。“Wet纤维长的变动系数”更优选为0.90以下,进一步优选为0.80以下,特别优选为0.70以下,最优选为0.60以下。“Wet纤维长的变动系数”优选更小,但从生产效率的观点出发,优选为0.05以上。

[0078] 本实施方式的纤维素纤维还能够使纤维直径和纤维长这两者均匀化,通过使两者均匀化,能够有效地发挥在各种用途中使用纤维的效果。“Wet纤维直径的变动系数”和“Wet纤维长的变动系数”这两者均优选为1.00以下。优选两者均为0.90以下,更优选两者均为0.80以下,进一步优选两者均为0.70以下,特别优选两者均为0.60以下,特别优选两者均为0.50以下。“Wet纤维直径的变动系数”和“Wet纤维长的变动系数”这两者均优选更小,但从生产效率的观点出发,优选为0.05以上。

[0079] 本实施方式的纤维素纤维也可以使其羟基的一部分反应而制成纤维素衍生物,可以根据需要的功能导入任意的取代基。为了维持纤维素的生物降解性,优选为不引起纤维素的疏水化的取代基,取代度优选为0.30以下,更优选为0.20以下,特别优选为0.10以下,特别优选为0.05以下。为了维持纤维素的生物降解速度、使分解后的环境影响也良好,优选不将纤维素衍生物化而直接使用。

[0080] 本实施方式的纤维素纤维可以根据需要以分散于水中而成的水溶液的形式使用,另外,可以加入表面活性剂、无机盐、水溶性聚合物等来使用,根据需要,可以加入与水相容的其他液体,也可以分散于非水系的溶剂中。当然也可以与其他纤维、颗粒、填料等固体成分混合。添加表面活性剂时,从使纤维素的生物降解性、分解后的环境影响良好的方面考

虑,优选为阴离子系、两性、非离子系,其使用量优选为10重量%以下。更优选为3重量%以下,进一步优选为1重量%以下,特别优选为0.1重量%以下,最优选不添加表面活性剂。

[0081] 本实施方式的纤维素纤维可以根据需要以干燥的固体状态使用。为了抑制干燥时的聚集,可以进行冷冻干燥、溶剂置换干燥、溶剂置换冷冻干燥、超临界干燥等。可以添加表面活性剂、无机盐、油剂等,也可以利用纤维素的羟基制成纤维素衍生物。

[0082] [纤维素纤维的制造方法]

[0083] 以下,记载本发明的纤维素纤维的制造方法的一例。本实施方式并不限定于该制造方法。

[0084] 纤维素原料没有特别限定,可以选择各种原料。可列举出例如木材浆粕、非木材浆粕、棉、棉绒等棉系浆粕、海鞘、海藻等的纤维素、回收浆粕、再循环纤维素等。另外,也可以将它们多种混合使用。其中,从纯度高的方面出发,优选为棉、棉绒浆粕,特别优选为棉绒。

[0085] 溶解纤维素时的溶剂没有特别限定,可以选择公知的各种溶剂。可列举出例如铜氨溶液、粘胶溶液、特定浓度的酸或碱、氯化锌等无机盐水溶液、N-甲基吗啉N-氧化物、各种离子液体等。其中,从能够调整凝固速度、容易使纤维直径变细、能够调整原纤维化等观点出发,优选铜氨作为溶剂。

[0086] 使纤维素溶解于溶剂并形成纤维状的方法也没有特别限定,可以使用各种纺丝方法。可列举出例如:从开设有许多孔(hole)的纺丝喷嘴挤出溶液,与进行脱溶剂的凝固液一起在漏斗内流动而进行凝固的流下张力纺丝;在空气中喷出一次而进行拉伸后利用凝固液进行凝固的气隙纺丝;在空气下进行拉伸和脱溶剂的干式纺丝;利用高速的空气流进行拉伸和凝固的熔喷纺丝;对溶液赋予电荷而利用电的排斥进行细化和集积的静电纺丝等。其中,优选为能够控制纤维素的取向的流下张力纺丝、气隙纺丝、熔喷纺丝,特别优选为能够实现纤维直径的均匀化、即使纤维直径变细、纤维也不易断裂、能够抑制纤维彼此的牢固的粘接的流下张力纺丝。

[0087] 以下,以将纤维素溶解于铜氨溶液并进行流下张力纺丝的情况为例进行说明。

[0088] 将纤维素溶解于铜氨溶液的浓度可以任意选择。虽然也取决于溶解的纤维素的聚合度,但优选为1~20重量%。另外,优选在使纤维素溶解后,进行过滤器过滤、离心分离等,除去异物、未溶解物。如果浓度为一定以上,则原液粘度变高,漏斗内的断头得到抑制,因此可得到拉伸变得均匀的效果、在进行充分的脱溶剂之前不易发生与其他纤维接触而单丝彼此牢固地结合的效果,得到的纤维的纤维直径变得均匀。另外,得到的纤维的单丝强度也改善。

[0089] 将纤维素溶解于铜氨溶液的浓度更优选为2重量%以上,进一步优选为3重量%以上,特别优选为4重量%以上。另外,如果浓度为一定以下,则容易拉伸,从而能够使纤维直径变细,另外,通过对原液进行过滤、离心分离,从而容易除去异物。将纤维素溶解于铜氨溶液的浓度更优选为9重量%以下,进一步优选为8重量%以下,特别优选为7重量%以下。另外,氨浓度优选为10重量%以下,更优选为9重量%以下,进一步优选为8重量%以下。如果在该范围内,则不易产生凝固不均,能够抑制纤维彼此牢固地结合。

[0090] 喷出溶解液的喷嘴可以使用任意形状的喷嘴。作为孔(hole)数,优选为10~2000。如果孔(hole)数为2000以下,则能够使凝固的内外差产生在一定的范围内,均匀的纤维直径变得均匀。另外,通过使凝固液的流量为一定以下,能够对漏斗内的流动进行整流,能够

抑制在进行充分的脱溶剂之前纤维彼此接触。孔(hole)数更优选为1500以下,进一步优选为1000以下,特别优选为500以下。从生产率的观点出发,孔(hole)数更优选为50以上。另外,作为孔(hole)直径,优选为0.05~0.50mm。如果孔(hole)直径为0.05mm以上,则生产率高,能够赋予充分的拉伸,能够提高纤维素纤维的强度。另外,能够使溶解液的喷出速度为一定以下,能够抑制溶解液在凝固液中晃动,能够抑制在进行充分的脱溶剂之前纤维彼此接触。孔(hole)直径更优选为0.08mm以上,进一步优选为0.10mm以上。另一方面,如果孔(hole)直径为0.50以下,则从喷丝头喷出的溶液能够取一定的距离,能够抑制在进行充分的脱溶剂之前纤维彼此接触,另外,能够抑制施加过度的拉伸,纤维素纤维不易原纤维化,能够抑制因物理性的冲击进行短纤维化时、混炼时产生细纤维。孔(hole)直径更优选为0.40mm以下,进一步优选为0.30mm以下。进而,从相邻的孔(hole)的端部到端部的孔(hole)间距离优选为0.60~2.00mm。如果孔(hole)间距离为0.60mm以上,则即使溶解液在凝固液中稍微晃动,也能够抑制纤维彼此接触。另外,喷丝头在同心圆上、多列上配置孔(hole),因此从最外层的孔(hole)喷出的溶解液与新鲜的凝固液接触,但从内层的孔(hole)喷出的溶解液有可能产生凝固不均。如果孔(hole)间距离为0.60mm以上,则凝固液容易向内层扩散,能够抑制从内层的孔(hole)喷出的溶解液的凝固不均,结果能够抑制在进行充分的脱溶剂之前纤维彼此接触。孔(hole)间距离更优选为0.80mm以上,进一步优选为1.0mm以上。

[0091] 凝固液只要是能够进行脱氨的液体,则其种类不限,但从经济性和安全性的观点出发,优选使用调整了温度的水。为了得到平均纤维直径细的纤维素纤维,需要降低纺丝水温度进行拉伸,但有时从内层的孔喷出的溶解液的凝固变得不充分。在该状态下进行脱铜时,在纤维间形成牢固的氢键。因此,优选首先以低纺丝水温度进行拉伸和凝固,然后以高纺丝水温度完成从内层的孔喷出的溶解液的凝固。

[0092] 在漏斗内进行脱氨,形成纤维后,进行脱铜的方法可任意选择。可列举出例如:向漏斗内加入酸的方法、从漏斗出来后向酸浴中喷出的方法、从漏斗出来后变向而使原丝(日文:青糸)浸渍于酸浴中的方法、向原丝中滴加酸的方法、接在网状物上后喷淋酸的方法、接在槽中后以间歇式添加酸的方法等。通过在施加于丝的张力低的状态下进行脱铜,纤维素纤维不易原纤维化。另外,容易对纤维间的酸进行液体更新,脱铜效率改善,能够得到残留铜、残留硫酸少的纤维素纤维。在本实施方式的纤维素纤维的制造方法中,使用了从漏斗出来后利用网状物接受而使张力松弛后喷淋硫酸的方法、和通过向从漏斗出来后变向的原丝喷淋硫酸来抑制张力上升的方法。另一方面,在利用如静电纺丝那样纤维素的拉伸不充分的方法进行脱氨时,通过施加一定程度的张力进行脱铜,能够提高得到的纤维素纤维的强度。

[0093] 使用酸进行脱铜后除去酸的方法可以任意选择。由于在除去酸时纤维也细,因此纤维间的液体难以更新,因此优选为容易进行液体更新的方法。在本实施方式的纤维素纤维的制造方法中,反复进行利用温水的水洗,除去硫酸。

[0094] 纤维素纤维优选残留铜和残留硫酸少。如果它们高,则有干燥时的纤维的聚集、保存中的强度降低、生物降解性速度降低等影响。

[0095] 在使纤维素纤维干燥的情况下,其方法可以任意选择。例如,可以进行加热干燥、减压干燥、风干、冷冻干燥、溶剂置换干燥、超临界干燥或它们的组合。为了在干燥时抑制聚集,也可以赋予油剂。

[0096] 纤维素纤维的纤维直径可以通过溶解的纤维素的浓度、喷出溶解液的喷嘴直径、漏斗形状、基于凝固液的温度、组成和流量的组合的拉伸比率等任意调整。

[0097] 作为对纤维素纤维的纤维长进行调整的方法,可以根据所需的纤维长而使用各种各样的方法,可列举出利用刀具切断纤维的方法、对纤维施加物理性的冲击从而进行短纤维化的方法。

[0098] 作为利用刀具切断纤维素纤维的方法的例子,可列举出旋转切刀、闸刀式切刀、切碎机等。另外,此时可以在使纤维素纤维干燥的状态下进行,也可以在湿润的状态下进行,还可以在悬浮于水、有机溶剂的状态下进行。也可以事先进行化学处理、热处理。使用刀具切断的方法容易使纤维长恒定,但能够缩短的纤维长存在极限。

[0099] 作为利用物理性的冲击进行短纤维化的方法的例子,可列举出混合机、均化器、球磨机、打浆机、盘磨机、研磨机、高压均化器等。利用物理性的冲击进行短纤维化的方法能够缩短纤维长,但所得到的纤维的纤维长容易产生一定的分布。特别是在利用物理性的力使天然的纤维素微细化的情况下,由于产生纤维直径的分布,因此较细而容易被切断的部分和较粗而难以被切断的部分混在一起,因此容易产生纤维长的分布。另一方面,本申请的纤维素的纤维直径均匀,因此能够在某种程度上抑制纤维长分布的扩展。另外,在利用物理性的冲击进行短纤维化时,不是从长纤维突然进行短纤维化,而是预先利用刀具切断成一定的长度后施加物理性的冲击,由此能够进一步抑制纤维长分布的扩展。另外,通过在短纤维化后进行利用过滤器的过滤、分级,也能够将纤维长变得过短的纤维除去,或者将纤维长仍然长的残留的纤维除去。

[0100] 在利用物理性的冲击进行短纤维化时,若使冲击过强,则发生纤维的原纤维化、割断,纤维直径的分布变宽。换言之,对纤维施加物理性的冲击的目的在于缩短纤维长、剥离纤维彼此以较弱的力结合而成的附着纤维,而不是减小纤维直径。想要使纤维长非常短的情况下,根据需要,为了抑制纤维的原纤维化,优选与抑制纤维素的取向、降低纤维素的聚合度等方法组合。

[0101] [纤维素纤维的用途]

[0102] 本实施方式的纤维素纤维可以用于在树脂、橡胶中添加的填料、可以在过滤器、吸附材料、吸音材料、绝热材料等中利用的多孔体、涂布剂、人工皮革的基材、液态制品的防沉降剂等。纳米纤维和粗大结构物这两者少的纤维素纤维不进行表面活性剂的添加、纤维素的疏水化,就能够得到作为填料的均匀分散、均匀的多孔体。

[0103] 以下,记载将本实施方式的纤维素纤维用作多孔体时的一例。当然,本发明不限于此。使用本实施方式的纤维素纤维制成多孔体时,可以单独使用纤维素纤维,也可以与其他纤维素纤维、其他原材料纤维混合使用,还可以与其他多孔体层叠。以下,记载由纤维素纤维单独形成多孔体时的一例。需要说明的是,使用纤维素纤维形成多孔体时,不进行表面活性剂、孔径保持剂的添加、纤维素的疏水化等,通过最简易的加热干燥实施片化,评价纤维素纤维的形状对多孔体的形成造成的影响。

[0104] 由纤维素纤维形成多孔体的方法没有特别限定,可以使用公知的各种方法。可列举出例如气流成网法、水刺法、针刺法、抄纸法、化学粘合法、冷冻干燥法等。从通过简易的方法得到均质的多孔体的方面考虑,优选为抄纸法。

[0105] 进行抄纸时使纤维素纤维悬浮的液体优选为纤维素不聚集的液体。从分散性的观

点出发,优选为水,但从干燥效率、抑制干燥时的聚集的观点出发,还优选为甲醇、乙醇、异丙醇、叔丁醇等醇类、丙酮、甲乙酮等酮类、二乙醚等醚类等。当然也可以将这些液体以任意的比率混合使用。

[0106] 进行抄纸后使其干燥的方法没有特别限定,纤维素纤维的晶体结构为II型时,优选在200℃以下的温度下进行,更优选为190℃以下,进一步优选为180℃以下。

[0107] 在以下的实施例中,使用得到的纤维素纤维片,实施作为多孔体的性能评价。

[0108] 以下,记载将本实施方式的纤维素纤维用作填料时的一例。当然,本实施方式并不限于此。在将本实施方式的纤维素纤维用作填料的情况下,其混合的对象没有特别限定,可以用作各种树脂、橡胶的填料。以下,记载将天然橡胶胶乳与纤维素纤维混合而制备母料,进行混炼后,进行硫化和热压成型,由此得到纤维素纤维与橡胶的复合体的例子。需要说明的是,在以下的实施例中,在将纤维素纤维与橡胶复合化时,不进行纤维素纤维的溶剂置换、冷冻干燥、表面活性剂、多元醇的添加、纤维素的疏水化、其他填料的添加等,利用简易的方法实施复合化,评价纤维素纤维的形状对复合化造成的影响。

[0109] 纤维素纤维与天然橡胶胶乳的混合可以以干燥状态加入纤维素纤维,也可以以悬浮于水、有机溶剂的浆料状态加入。为了使纤维素纤维更均匀地分散,优选以浆料状态加入。纤维素纤维与天然橡胶胶乳的混合优选使用自转公转型混合机。使得到的悬浮有天然橡胶胶乳和纤维素纤维的水溶液干燥,制作母料。

[0110] 母料中的纤维素浓度优选为1.0~20.0重量%以上。由于分散性高、水存在化而难以形成网络结构,因此纤维素浓度低时,干燥中纤维素纤维沉降,得到的母料的均匀性变差。母料中的纤维素浓度的下限更优选为1.5重量%以上,进一步优选为2.0重量%以上。

[0111] 将得到的母料混炼时的方法可以使用公知的方法。可列举出例如班伯里密炼机、开炼机。将母料混炼后,加入硬脂酸、氧化锌、硫、硫化促进剂,进一步进行混炼。根据需要也可以添加炭黑等。进而,其后通过进行热压和冷却加压来进行硫化和成型,得到纤维素纤维与橡胶的复合体。纤维素纤维的晶体结构为II型时,进行一系列操作的温度优选为200℃以下,更优选为190℃以下,进一步优选为180℃以下。将得到的复合体冲裁成哑铃型,实施复合体的评价。

[0112] 本实施方式的纤维素纤维具有在堆肥中、土壤中、海洋中降解的生物降解性。特别是海洋中的生物降解由于微生物少且温度也难以上升而难以降解,因此为了加快海洋中的降解速度,纤维素优选不进行疏水改性。另外,考虑到降解物的安全性,优选不添加表面活性剂、与各种用途相应的添加剂。

[0113] 实施例

[0114] 以下,通过实施例、比较例对本发明进行具体说明,但本发明并不限于这些实施例。另外,没有特别记载的全部操作在温度23℃、相对湿度55%RH的环境下进行。

[0115] 首先,对实施例、比较例中使用的各种测定方法进行说明。

[0116] [平均纤维直径]

[0117] 将纤维素纤维相对于纯水的固体成分浓度调整为0.10~0.01重量%,通过离心分离使纤维素纤维沉降,进行用乙醇再悬浮的操作3次,溶剂置换为乙醇。进一步通过离心分离使纤维素纤维沉降,进行用叔丁醇再悬浮的操作3次,溶剂置换为叔丁醇。溶剂置换后进行冷冻干燥,用钨进行蒸镀,制成观察试样。对于该试样,根据纤维直径以1000倍、10000倍、

30000倍中的任一倍率利用电子显微镜进行观察。具体而言,在观察图像画2根对角线,任意画1根通过对角线的交点的直线,目视计测与该1根直线交错的25根纤维的宽度。改变观察场所,放大其他场所,进行相同的计测,观察共计4处,由总计100根纤维的宽度计算平均值,作为平均纤维直径。

[0118] 但是,在通过目视计测纤维的宽度时2根以上的纤维附着,在图像的视野内没有分开的部分的情况下,视为在试样调整的阶段附着,作为不同的纤维计测各自的纤维的宽度。

[0119] [纤维直径的变动系数(CV)]

[0120] 计算在平均纤维直径的测定中计测的100根计测值的标准偏差,利用下式算出:

[0121] 纤维直径的变动系数 = $\{(\text{纤维直径的标准偏差}) \div (\text{平均纤维直径})\}$ 。

[0122] [纳米纤维的比例]

[0123] 根据平均纤维直径的测定中计测的100根的计测值,利用下式求出纳米纤维的比例(%):

[0124] 纳米纤维的比例(%) = $\{(\text{纤维直径小于} 0.10\mu\text{m 的根数}) \div 100\} \times 100$ 。

[0125] [Wet平均纤维直径]

[0126] Wet平均纤维直径的测定采用光学自动分析,使用VALMET公司制的Fiber Image Analyzer“Valmet FS5”。但是,纤维直径过细的纤维由于分辨率的关系而无法测定,因此无法进行准确的测定。用电子显微镜测定的平均纤维直径为 $0.3\mu\text{m}$ 以下的纤维素纤维记载为参考值。

[0127] 使用“Valmet FS5”将纤维素纤维相对于纯水的固体成分浓度自动调整为 $0.005 \sim 0.0005$ 重量%的范围,放入塑料烧杯中300cc,在放入烧杯中的状态下用浴式超声波分散机分散1分钟后,设置于Valmet FS5,如下设定各种参数,进行测定。

[0128] Minimum fiber length[mm]:0

[0129] Maximum fiber length[mm]:7.6

[0130] Minimum fiber width[μm]:0

[0131] Maximum fiber width[μm]:20

[0132] Fiber width calculation:1.All fibers

[0133] Images per analysis:2000

[0134] Analysis mode:1.normal

[0135] Image noise level[%]:3

[0136] 采用得到的测定结果的Fiber width(单位: μm)作为Wet平均纤维直径。

[0137] 但是,在纤维素纤维相对于纯水的固体成分浓度为 $0.005 \sim 0.0005$ 重量%的范围内,在通过光学自动分析无法测定Wet平均纤维直径的情况下,使固体成分浓度从 0.005 重量%每次增加 0.005 重量%,以 0.010 重量%、 0.015 重量%、 0.020 重量%、 0.025 重量%的方式改变浓度来测定Wet平均纤维直径,在浓度过高而无法测定的情况下进行自动调整,将即使浓度改变也成为恒定数值的数值设为Wet平均纤维直径。

[0138] [Wet纤维直径的变动系数]

[0139] 根据Valmet FS5的测定结果,计算Wet纤维直径的标准偏差,利用下式求出Wet纤维直径的变动系数:

[0140] Wet纤维直径的变动系数 = $\{(\text{Wet纤维直径的标准偏差}) \div (\text{Wet平均纤维直径})\}$ 。

[0141] [Wet平均纤维长]

[0142] 根据Valmet FS5的测定结果,使用长度加权平均纤维长 $L_c(1)$ (单位:mm),利用下式计算Wet平均纤维长:

[0143] $\text{Wet平均纤维长}(\mu\text{m}) = L_c(1) \times 1000$ 。

[0144] 但是,在纤维素纤维相对于纯水的固体成分浓度为0.005~0.0005重量%的范围内,在通过光学自动分析无法测定Wet平均纤维长的情况下,使固体成分浓度从0.005重量%每次增加0.005重量%,以0.010重量%、0.015重量%、0.020重量%、0.025重量%的方式改变浓度来测定Wet平均纤维长,在浓度过高而无法测定的情况下进行自动调整,将即使浓度改变也成为恒定数值的数值设为Wet平均纤维长。

[0145] [Wet纤维长的变动系数]

[0146] 根据Valmet FS5的测定结果,计算长度加权平均纤维长的标准偏差,利用下式计算Wet纤维长的变动系数:

[0147] $\text{Wet纤维长的变动系数} = \{(\text{Wet纤维长的标准偏差}) \div (\text{Wet平均纤维长})\}$ 。

[0148] [粗大结构物的比例(%)]

[0149] 根据Valmet FS5的测定结果,使用测定根数Fiber count (单位:根),利用下式计算粗大结构物的比例(%):

[0150] $\text{粗大结构物的比例}(\%) = \{(\text{Wet纤维直径为}20\mu\text{m以上的纤维的根数}) \div (\text{Fiber count})\} \times 100$ 。

[0151] 其中,测定根数为1000根以上。

[0152] [纤维直径的聚集常数]

[0153] 利用下式计算纤维直径的聚集常数:

[0154] $\text{纤维直径的聚集常数} = (\text{Wet平均纤维直径}) \div (\text{平均纤维直径})$ 。

[0155] [结晶度]

[0156] 使用X射线衍射装置(Rigaku制RINT2200)对平均纤维直径的测定中得到的干燥纤维素纤维进行测定,根据得到的强度曲线,利用由Seagal等人提出的下式计算结晶度(%):

[0157] $\text{结晶度}(\%) = \{(\text{200面的衍射强度}) - (\text{非晶部的衍射强度})\} \div (\text{200面的衍射强度}) \times 100$ 。

[0158] [多孔体的制备]

[0159] 准备相对于纯水的纤维素纤维浓度为0.10重量%的水悬浮液,将纤维素制的滤纸放置于布氏漏斗,一边以压力0.01MPa进行减压一边过滤悬浮液以使纤维素量为 40g/m^2 ,由此除去水分,将得到的纤维素纤维与滤纸的层叠片在 110°C 下干燥1小时,干燥后将纤维素纤维层从滤纸剥离,得到纤维素纤维片。

[0160] [片外观评价]

[0161] 切出得到的纤维素纤维片的一部分,用钹进行蒸镀,作为观察试样。以200倍的倍率利用电子显微镜观察该试样。

[0162] 用电子显微镜放大3处,按照以下的评价基准评价表面的多孔结构是否被破坏。

[0163] “×”:在大致全部的部位孔被压坏

[0164] “△”:在一部分部位孔被压坏

[0165] “○”:在大致全部的部位孔得到维持。

[0166] 进而,按照以下的基准评价在表面是否以干燥状态存在10 μ m以上的粗大结构物。

[0167] “×”:3张全部存在粗大结构物

[0168] “△”:3张中1~2张中存在粗大结构物

[0169] “○”:3张全部不存在粗大结构物。

[0170] [透气阻力的测定]

[0171] 对于得到的纤维素纤维片,按照JIS-P8117,测定每10 μ m膜厚的透气阻力(单位:秒/100cc)。需要说明的是,空气未通过的片记载为“不可测定”。

[0172] [纤维素纤维-橡胶复合体的制备]

[0173] 准备相对于纯水的纤维素纤维浓度为5.0重量%的水悬浮液,相对于固体成分浓度60.0重量%的天然橡胶胶乳,以天然橡胶:纤维素纤维=20:1的重量比率进行添加。将得到的混合液用自转公转式搅拌机搅拌,将得到的湿式母料薄薄地展开于特氟龙(注册商标)板上,在50℃下干燥48小时,进一步用真空干燥机干燥3小时,得到母料。

[0174] 将得到的母料使用LABO PLASTOMILL在50℃、20rpm下预混炼5分钟后,以相对于每100g母料为0.5g硬脂酸、6.0g氧化锌、3.5g硫、0.7g硫化促进剂的比率投入,进一步在50℃、40rpm下混炼10分钟,由此进行混炼,得到块状的复合体。对得到的复合体使用加热油压机,在150℃、30MPa下热压8分钟,进一步在20℃、10MPa下冷却压制5分钟,得到厚度约2mm的片状的纤维素纤维-橡胶复合体。

[0175] [拉伸试验]

[0176] 将得到的纤维素纤维-橡胶复合体冲裁成哑铃形状,按照JIS-K6215,测定100%应力(单位:MPa)、拉伸强度(单位:MPa)、断裂伸长率(单位:%)。作为比较对象的空白(Blank),制备不含纤维素纤维的橡胶组合物,将其100%应力、拉伸强度、断裂伸长率的数字设为1.00进行比较。全部试验进行5次,将其平均值用于试验结果。

[0177] [断裂面的粗大结构物的评价]

[0178] 采集拉伸试验后的断裂面,用钹进行蒸镀,作为观察试样。以500倍的倍率用SEM-EDX观察该试样,用碳原子和氧原子进行映射,按照以下的评价基准评价在断裂面是否以干燥状态存在10 μ m以上的粗大结构物。

[0179] “×”:5张全部存在粗大结构物

[0180] “△”:5张中1~4张中存在粗大结构物

[0181] “○”:5张全部不存在粗大结构物。

[0182] [海洋生物降解性评价]

[0183] 将得到的纤维素纤维以ASTM D6691为参考放入海水中,测定28天纤维素降解时消耗的氧量,评价降解速度。以相同定时并行地评价作为基准物质的微晶纤维素的降解速度,28天后,如果以基准物质对比计显示出90%以上的降解,则判断为具有充分速度的海洋生物降解。纤维素纤维、基准物质均以n=2进行评价,采用平均值作为结果。

[0184] [纤维素纤维的制备]

[0185] [实施例1]

[0186] 使棉绒浆粕溶解于铜氨溶液中,制备纤维素浓度5.0重量%、铜浓度1.8重量%、氨浓度5.5重量%的铜氨纤维素溶液,用平均孔径5 μ m的烧结过滤器过滤,除去异物。

[0187] 作为纺丝喷嘴,从具有孔径0.3mm、孔数180、孔间距离1.1mm的喷出孔的喷丝头,在

20℃的温水中喷出铜氨纤维素溶液,通过流下张力纺丝法进行拉伸和脱氨,制成原丝,一边使50℃的温水在设置于距漏斗出口20cm下部的半圆状的倾斜槽中流动,一边接受原丝和温水,注入到塑料网状物,由此将原丝和温水分离。在该原丝中通过喷淋注入10重量%的硫酸,充分地进行脱铜,然后喷淋纯水,充分地清洗硫酸,得到湿润状态的连续的纤维素纤维。

[0188] 将得到的连续的纤维素纤维在纯水中稀释,制备纤维素浓度为1.0重量%的水悬浮液,在混合机(AS ONE Corporation制X-TREME MILL, MX-1200XT)中加入500ml,处理5分钟,制备短纤维化的纤维素纤维。

[0189] [实施例2]

[0190] 除了使铜氨纤维素溶液的氨浓度为8.0重量%以外,与实施例1同样地制备短纤维化的纤维素纤维。

[0191] [实施例3]

[0192] 除了使铜氨纤维素溶液的纤维素浓度为4.0重量%、铜浓度为1.4重量%以外,与实施例2同样地制备短纤维化的纤维素纤维。

[0193] [实施例4]

[0194] 除了使铜氨纤维素溶液的氨浓度为4.5重量%以外,与实施例1同样地制备短纤维化的纤维素纤维。

[0195] [实施例5]

[0196] 除了使铜氨纤维素溶液的纤维素浓度为7.0重量%、铜浓度为2.5重量%以外,与实施例4同样地制备短纤维化的纤维素纤维。

[0197] [实施例6]

[0198] 使用实施例1中得到的短纤维化的纤维素纤维,使用高压均化器(ニア・ソロビ公司制NS015H)在操作压力100MPa下实施5次微细化处理,制备短纤维化的纤维素纤维。

[0199] [实施例7]

[0200] 将实施例1中得到的短纤维化的纤维素纤维以纤维素浓度成为0.1重量%的方式悬浮于10重量%的硫酸中,加热至70℃并用磁力搅拌器搅拌30分钟,用纯水清洗硫酸,得到进行了易原纤维化处理的纤维素纤维。将得到的纤维素纤维与实施例7同样地用高压均化器处理,制备短纤维化的纤维素纤维。

[0201] [实施例8]

[0202] 使铜氨纤维素溶液的纤维素浓度为7.0重量%、铜浓度为2.5重量%,在氧气氛下搅拌整夜使纤维素的聚合度降低,与实施例1同样地制备连续的纤维素纤维,然后与实施例6同样地用高压均化器进行微细化处理,制备短纤维化的纤维素纤维。

[0203] [实施例9]

[0204] 作为纺丝喷嘴,使用具有孔径0.3mm、孔数800、孔间距离1.1mm的喷出孔的喷丝头,对从漏斗出口出来的原丝进行变向,施加50℃的温水,利用轧辊进行速度调整,由此形成降低了原丝的张力的状态,利用喷嘴向沿横向空走的原丝滴加10重量%的硫酸,由此进行脱铜,然后在纯水沿对流流动的浴中浸渍丝,由此清洗硫酸,得到卷绕为筒纱的纤维素纤维。使用将许多切断刃呈放射状地以1mm间距配置而成的旋转切刀,将所得到的卷绕为筒纱的纤维素纤维切断,制备短纤维化的纤维素纤维。

[0205] 需要说明的是,用指尖触摸变向而沿横向空走的原丝时,丝的表面光滑,暗示单丝

彼此未牢固地结合。

[0206] [实施例10]

[0207] 使用实施例9中得到的短纤维化纤维素纤维,利用与实施例6同样的方法,用高压均化器进行处理,制备短纤维化纤维素纤维。

[0208] [实施例11]

[0209] 使用实施例2中得到的短纤维化的纤维素纤维,使用高压均化器(ニア・ソロビ公司制NS015H)在操作压力50MPa下实施5次微细化处理,制备短纤维化的纤维素纤维。

[0210] [比较例1]

[0211] 参考专利文献6,制备纤维素浓度为8.0重量%、铜浓度为2.9重量%、氨浓度为7.0重量%的纤维素铜氨溶液,使用具有孔径0.6mm、孔数2430、孔间距离1.4mm的喷出孔的喷丝头进行流下张力纺丝,形成原丝,对从漏斗出口出来的原丝进行变向,使用与丝同方向的整流状态的精练浴,用硫酸进行再生,之后与实施例1同样地在网状物上清洗硫酸,用混合机进行短纤维化,制备短纤维化的纤维素纤维。

[0212] 需要说明的是,用指尖触摸变向而沿横向空走的原丝时,与实施例9不同,具有凹凸不平的触感,暗示了单丝彼此牢固地结合。

[0213] [比较例2]

[0214] 使用比较例1中得到的纤维素纤维,利用与实施例6同样的方法,用高压均化器进行处理,制备短纤维化纤维素纤维。

[0215] [比较例3]

[0216] 除了使铜氨纤维素溶液的纤维素浓度为10.0重量%、铜浓度为3.6重量%以外,与比较例1同样地制备短纤维化的纤维素纤维。

[0217] [比较例4]

[0218] 参考专利文献7,制备纤维素浓度为3.5重量%、铜浓度为1.3重量%、氨浓度为18.0重量%、PEG500000浓度为0.5重量%、聚氧乙烯月桂基醚浓度为0.1重量%的纤维素铜氨溶液,用平均孔径5 μ m的烧结过滤器进行过滤,除去异物。使用内径0.41mm的金属喷嘴实施静电纺丝,用硫酸进行脱铜,从收集器分离纤维素纤维,用纯水清洗硫酸、PEG、表面活性剂,与实施例1同样地用混合机进行短纤维化,制备短纤维化的纤维素纤维。

[0219] [比较例5]

[0220] 使用一般的纤维素纳米纤维(SUGINO MACHINE LIMITED制、生物质纳米纤维“BiNF-i-s”WFO-100)。

[0221] [比较例6]

[0222] 将棉绒浆粕用于纤维素原料,用pH=13的苛性钠水溶液在微细化前进行碱处理,使用高压均化器(ニア・ソロビ公司制NS015H)在操作压力100MPa下实施5次微细化处理,制备短纤维化纤维素纤维。

[0223] [比较例7]

[0224] 除了使高压均化器的操作压力为50MPa以外,与比较例6同样地制备短纤维化的纤维素纤维。

[0225] [比较例8]

[0226] 参考专利文献8,从具有孔径0.07mm、孔数2430、孔间距离0.67mm(相当于孔密度

180.9个/cm²)的喷出孔的喷丝头,在20℃的温水中喷出铜氨纤维素溶液,通过流下张力纺丝法进行拉伸和脱氨,制成原丝,用塑料网状物接受原丝和纺丝水,除此以外,与实施例1同样地制备短纤维化的纤维素纤维。需要说明的是,观察漏斗内的情况时,由于丝晃动而丝彼此接触,暗示了成为纤维彼此聚结的状态。

[0227] [纤维素纤维的评价]

[0228] 实施实施例1~11、比较例1~8的纤维素纤维的SEM观察、光学自动分析。需要说明的是,比较例5的纤维在干燥状态下测定的纤维直径为0.1μm以下的比例为99%,在湿润状态下测定的Wet纤维直径为20μm以上的粗大结构物的比例为1.4%。这是因为,虽然合计超过100%,但在用电子显微镜放大极少一部分的测定中,有时在测定视野中不包含粗大结构物。另外,在将极少一部分放大的图像中看起来独立的纤维也有时在图像的看不到的部分连接。比较例5的纤维的平均纤维直径小于0.3μm,因此光学自动分析的结果作为参考值在数值右上记载*标记。在实施例1、实施例6、比较例1、比较例4~7中,实施X射线衍射测定。将实施例1、比较例1、比较例4、比较例7、比较例8的SEM图像分别示于图1、图2、图8、图3、图9。将评价结果的总结示于以下的表1。

[0229] [表1]

[0230]

【表 1】

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7	比较例 8
平均纤维直径	(um)	1.0	0.5	0.3	2.0	2.9	0.9	0.8	1.0	1.1	0.5	2.9	2.1	4.5	0.4	0.1	0.3	1.3	0.6
纤维直径小于0.1um的纤维的比例	(%)	0	0	0	0	0	0	4	0	0	0	0	11	0	0	99	72	7	0
粗大结构物的比例	(%)	0.2	0	0	0.4	0.8	0	0	0	0	0	8.0	1.5	0.9	4.3	1.4	2.3	5.5	7.2
纤维直径的变动系数	(-)	0.15	0.15	0.18	0.12	0.09	0.12	0.28	0.21	0.13	0.14	0.21	0.89	0.08	0.12	0.41	1.09	0.59	0.31
Wet平均纤维直径	(um)	2.3	1.5	1.1	3.9	5.6	2.2	1.5	1.7	2.4	1.4	5.1	6.3	6.1	1.4	3.1*	3.2	5.7	2.5
纤维直径的聚集常数	(-)	2.2	2.9	3.4	2.0	1.9	2.4	1.9	2.1	2.4	2.8	1.8	3.0	1.4	3.5	44.3*	10.6	4.4	4.2
晶体结构	(-)	II型	-	-	-	-	II型	-	-	-	-	II型	-	-	-	I型	I型	I型	II型
结晶度	(%)	65	-	-	-	-	63	-	-	-	-	62	-	-	29	73	71	79	67
Wet纤维直径的变动系数	(-)	0.51	0.61	0.68	0.50	0.31	0.41	0.78	0.81	0.59	0.45	0.81	1.11	0.29	0.51	125*	1.21	1.15	0.99
Wet平均纤维长	(um)	235	173	121	279	300	53	31	15	1046	210	311	156	501	99	38*	50	68	361
Wet纤维长的变动系数	(-)	0.75	0.64	0.61	0.81	0.84	0.48	0.72	0.41	0.15	0.49	0.95	0.98	0.71	0.82	0.72*	0.80	1.05	1.02

[0231] 由图1~3、8、9及表1可知,实施例1~10中得到的纤维素纤维在平均纤维直径的方面为微纤维,但纳米纤维的比例小,因此为纤维直径的聚集常数小的稳定性高的纤维,进而粗大结构物的比例也小,为纤维直径的变动系数小的均匀的纤维。另外,如实施例1~5那

样,通过调整纺丝条件等,能够自由地控制纤维直径,如实施例6~10那样,通过调整微细化条件,能够在维持纤维直径的状态下也自由地控制纤维长。

[0232] 与此相反,即使使用相同的湿式纺丝法,通过现有的纺丝方法得到的比较例1、4、8的纤维中,粗大结构物也存在一定量。在比较例1的纤维素纤维中,在刚纺丝后的阶段、纤维素纤维彼此牢固地结合,如比较例2中那样,即使进行破碎处理,粗大结构物也残留一定量,由于原纤维化而产生纳米纤维。比较例8的纤维素纤维也与比较例1同样地在刚纺丝后的阶段、纤维素纤维彼此牢固地结合。另外,在比较例4的纤维素纤维中,只要用SEM观察,就无法判断纤维彼此是否牢固地结合,直径为 $3\mu\text{m}$ 以上的颗粒状部分在视野内也只能看到极少,但如果用光学自动分析进行评价,则粗大结构物存在一定量。另外,如比较例5~7那样,在通过物理或化学处理将天然纤维素微细化而成的纤维中,存在一定量的纳米纤维化的部分和粗大结构物。

[0233] [作为过滤器基材的性能评价]

[0234] 使用实施例1~6及比较例4~7中得到的纤维素纤维,制备单位面积重量 $40\text{g}/\text{m}^2$ 的纤维素纤维片,实施作为过滤器基材的评价。将由实施例1、比较例4、比较例7得到的纤维素纤维片的SEM图像分别示于图4、图10、图5。将评价结果的总结示于以下的图。

[0235] [表2]

[0236]

【表 2】

透气阻力 表面致密化部分的有无 表面的粗大结构物的有无			实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
	(s/100cc)		2,013	3,612	5,623	1,102	261	11,679	4998	不可测定	不可测定	9,872
	(目视评价)		○	○	△	○	○	△	○	×	×	△
		(目视评价)	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×

[0237] 由图4和5可知,在实施例1的纤维素纤维中,即使通过加热干燥进行干燥,也维持了纤维间的间隙,得到均匀的多孔体的片。与此相反,在比较例7的纤维素纤维中,存在纳米纤维,纤维长也短,纤维间的间隙因干燥时的收缩而被填埋,得到的片不是均匀的多孔结

构。

[0238] 进而,由表2可知,在由比较例5、6中得到的纳米纤维的比例多的纤维素纤维制备的片中,纤维间的间隙被填埋至无法测定透气阻力的程度,不能说是多孔结构。另外,在纤维长较短的比较例5、6的纤维素纤维中,在干燥时纤维彼此的交织解开,容易填埋纤维间的间隙。由图10可知,由粗大结构物多的比较例4、7的纤维素纤维制备的片在片中含有粗大结构物,容易产生针孔、强度降低等缺陷。

[0239] [作为橡胶组合物的填料的性能评价1]

[0240] 使用实施例1~8、11及比较例4~7中得到的纤维素纤维,制备纤维素纤维-橡胶复合体,实施作为填料的评价。将实施例1和比较例6的断裂面的SEM-EDX图像分别示于图6、图7。将评价结果的总结示于以下的表3。

[0241] [表3]

[0242]

		【表 3】														
		空白		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 11	比较例 4	比较例 5	比较例 6	比较例 7
相对于橡胶的 纤维素纤维量	(wt%)	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	100%应力 (相对于空白)	1.00	3.35	3.82	4.11	3.29	2.81	4.04	3.55	2.69	5.09	2.99	3.76	8.03	3.12	
	拉伸强度 (相对于空白)	1.00	1.17	1.21	1.14	1.15	1.16	1.19	1.20	1.10	1.23	0.77	0.91	0.90	0.85	
	断裂伸长率 (相对于空白)	1.00	0.99	1.01	0.99	0.95	0.94	1.00	1.01	1.00	0.98	0.84	0.92	0.85	0.87	
断裂面的粗大结构物有无 (目视评价)		○	△	△	○	△	△	○	○	○	○	×	△	△	△	×

[0243] 由图6和7可知,由实施例1的纤维素纤维得到的纤维素纤维-橡胶复合体的断裂面

的纤维素纤维的分散良好,与此相对,由比较例6的存在粗大结构物的纤维素纤维得到的复合体的断裂面随处可见纤维素的块。

[0244] 进而,由表3可知,由实施例1~8、11的纤维素纤维得到的纤维素纤维-橡胶复合体的断裂伸长率未降低,拉伸强度改善,且具有一定的纤维长,因此与包含I型纤维素的配混剂同样地也能够改善100%应力。另一方面,由比较例4~7的存在粗大结构物的纤维素纤维得到的复合体的断裂伸长率容易降低,容易引起拉伸强度的降低。

[0245] [作为橡胶组合物的填料的性能评价2]

[0246] 使用实施例1中得到的纤维素纤维,将相对于橡胶的纤维素纤维量变更为3重量%和10重量%,制备纤维素纤维-橡胶复合体,实施作为填料的评价。将实施例1-3的断裂面的SEM-EDX图像示于图11。将评价结果的总结示于以下的表4。

[0247] [表4]

[0248] 【表4】

[0249]			空白	实施例 1 - 2	实施例 1 - 3
	相对于橡胶的 纤维素纤维量	(wt%)	0	3	10
	100%应力（相对于空白）	(-)	1.00	2.94	6.62
	拉伸强度（相对于空白）	(-)	1.00	1.10	1.01
	断裂伸长率（相对于空白）	(-)	1.00	1.04	0.92
	断裂面的粗大结构物有无	(目视评价)	○	○	△

[0250] 由图11可知,实施例1的纤维素纤维即使增加配混量也能够维持良好的纤维素纤维的分散。另外,由表4可知,即使配混10重量%的纤维素纤维,也能够维持拉伸强度,根据配合量改善100%应力。

[0251] [海洋生物降解性的评价]

[0252] 使用实施例1中得到的纤维素纤维,评价海洋生物降解性。28天后的降解度与基准物质相比为93%,可以确认海洋中的生物降解也充分快。

[0253] 产业上的可利用性

[0254] 本发明的纤维素纤维不进行化学物质的添加、纤维素的改性,为粗大结构物少的均匀的纤维素微纤维(纤维状纤维素集合体),因此能够在用于增强树脂、橡胶的填料、过滤器等的多孔体的基材等各种用途中通用地使用。另外,本发明的纤维素纤维也能够适合用于吸附材料、吸音材料、绝热材料等的多孔体的材料、电子制品等的透明材料、光学材料的基材、食品、涂料、化妆品的添加剂、包装材料、阻气材料的基材、液体制品的粘度调节剂、分散稳定剂、人工皮革的基材、使用合成纤维、纤维素纤维的服装用途等。

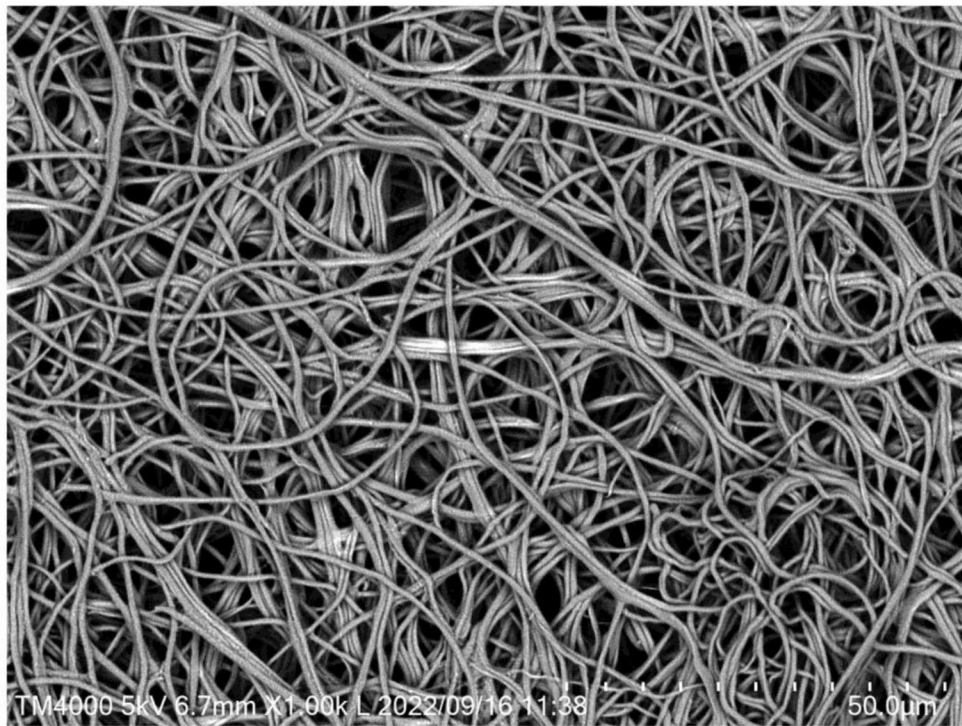


图1



图2

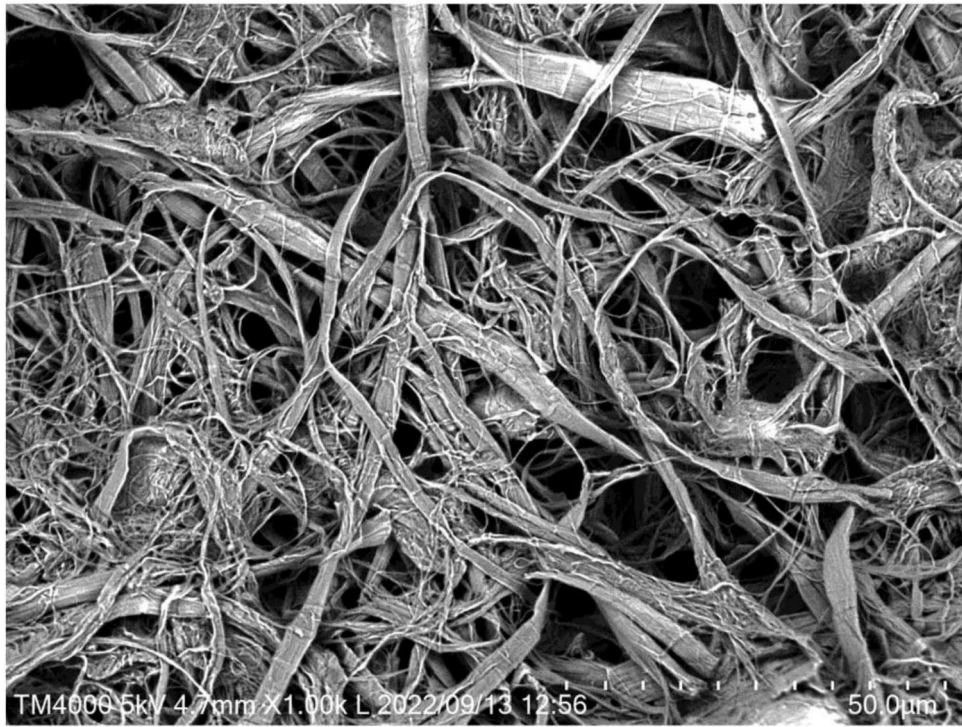


图3



图4



图5

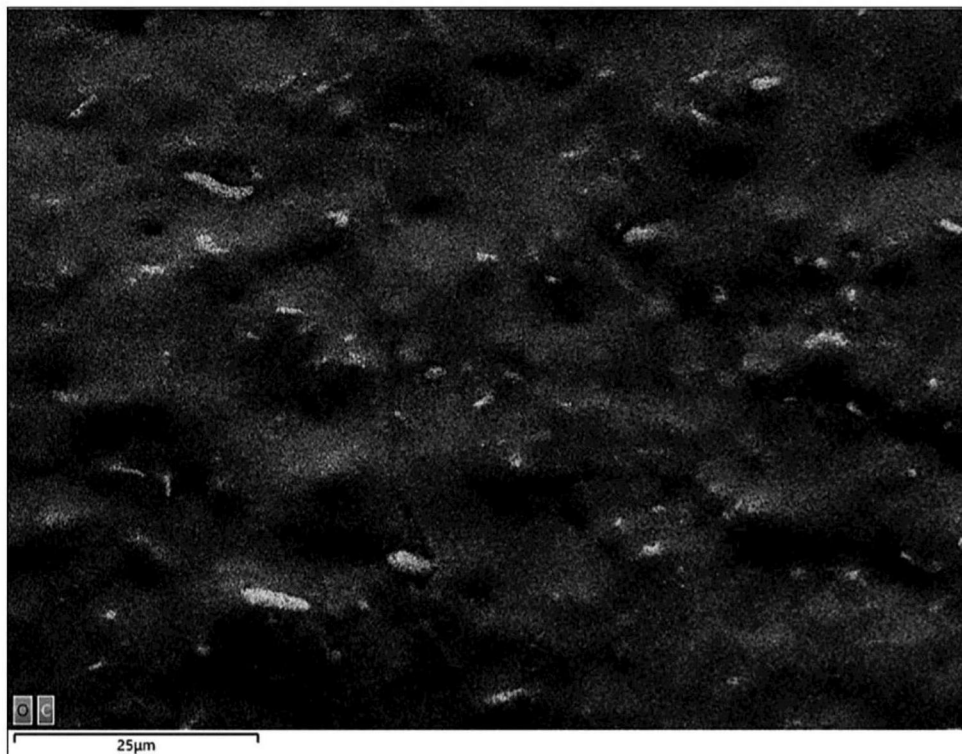


图6

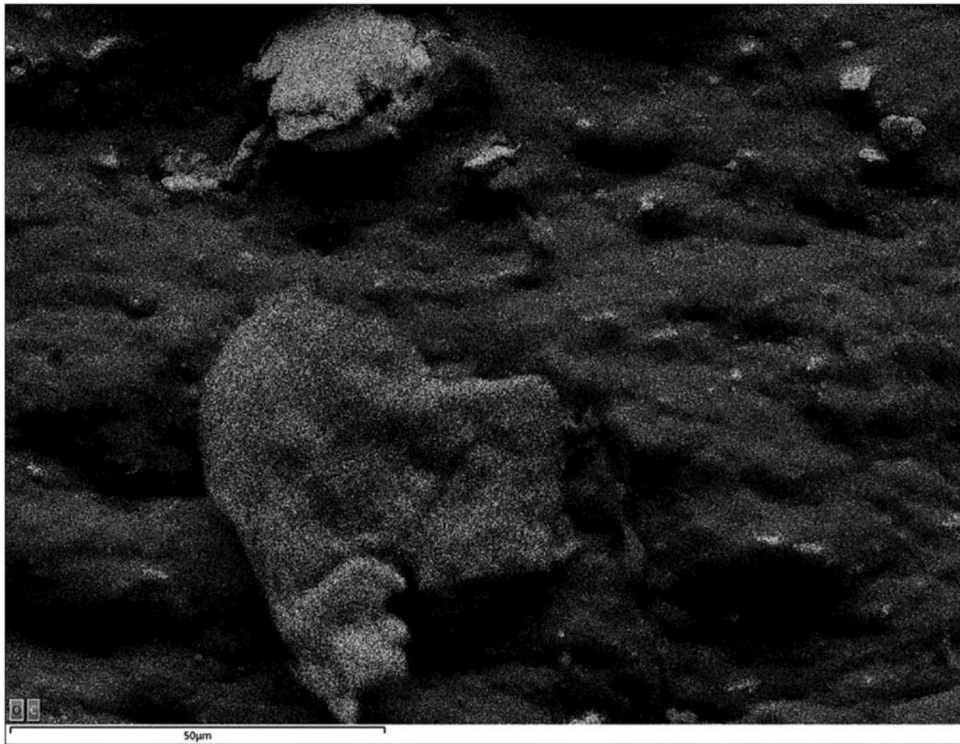


图7

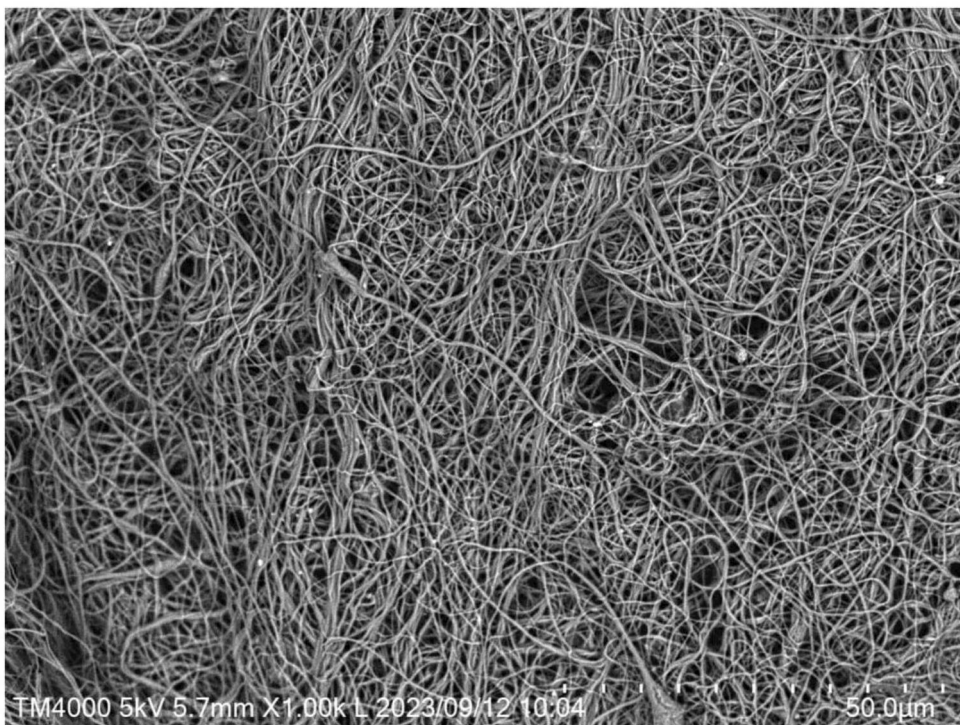


图8

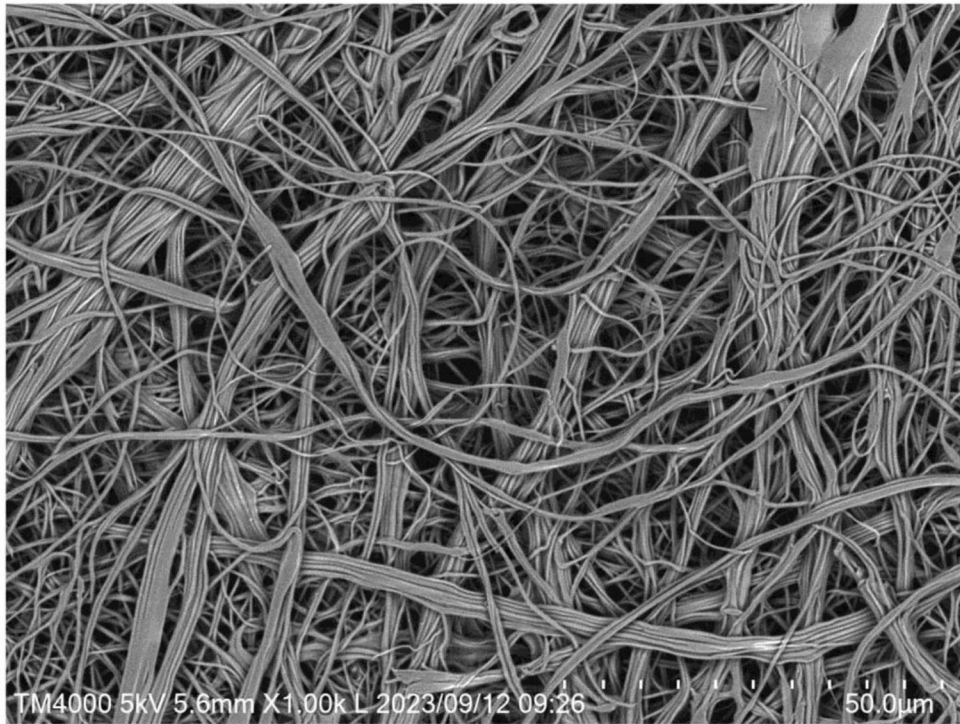


图9

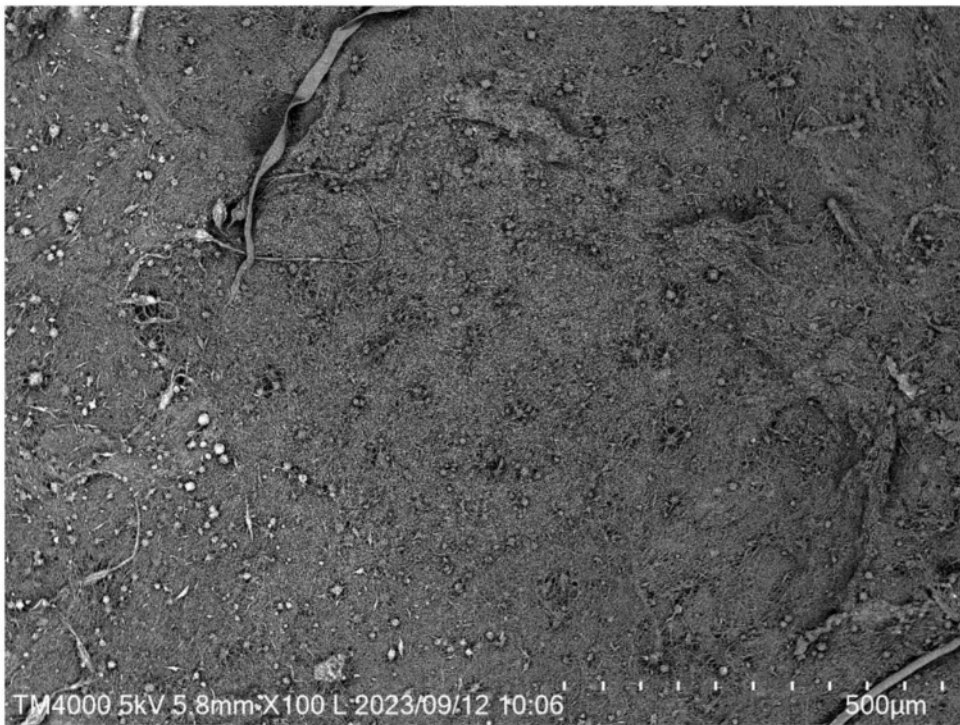


图10

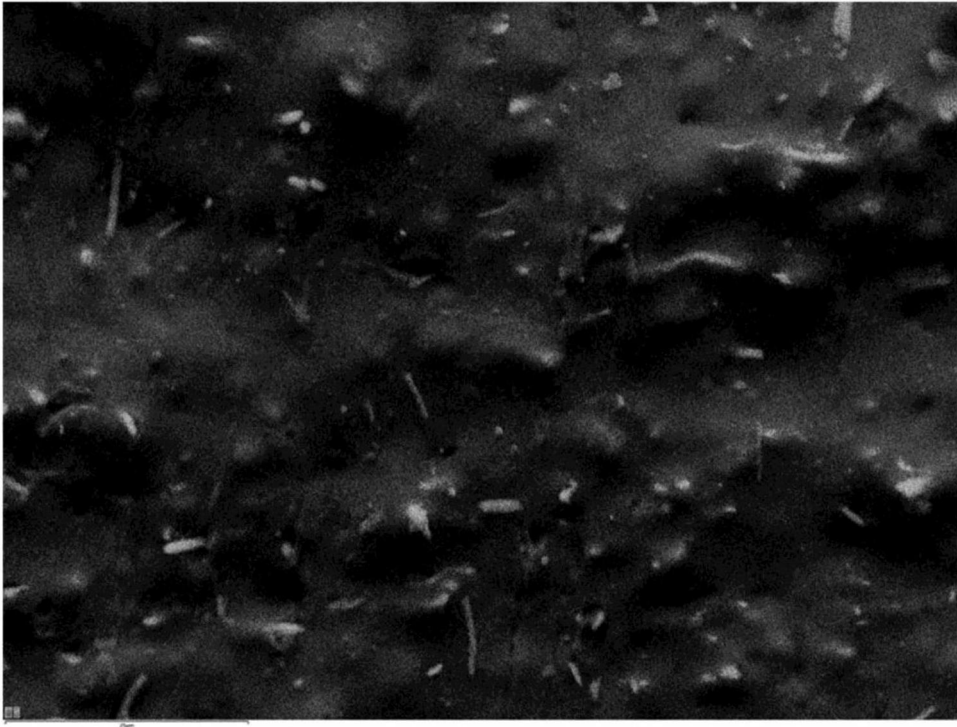


图11