



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 111479959 A

(43)申请公布日 2020.07.31

(21)申请号 201880081502.8

(22)申请日 2018.12.20

(30)优先权数据

1751617-0 2017.12.21 SE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2020.06.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IB2018/060412 2018.12.20

(87)PCT国际申请的公布数据

WO2019/123357 EN 2019.06.27

(71)申请人 斯道拉恩索公司

地址 芬兰赫尔辛基

(72)发明人 G.昆哈 H.萨克塞尔

(74)专利代理机构 北京市柳沈律师事务所

11105

代理人 宋莉 詹承斌

(51)Int.Cl.

D01F 2/24(2006.01)

C08B 15/02(2006.01)

C08K 7/02(2006.01)

D01D 5/00(2006.01)

D21H 11/16(2006.01)

B82Y 40/00(2006.01)

C07C 45/00(2006.01)

C08B 15/10(2006.01)

C08L 1/04(2006.01)

权利要求书2页 说明书5页

(54)发明名称

微原纤化纤维素的丝

(57)摘要

提供了制备交联的微原纤化纤维素的纤维材料的方法。将二醛微原纤化纤维素纺制成纤维材料;所述纤维材料被预处理或后处理(通过降低pH)以提供二醛微原纤化纤维素之间的交联。还描述了纤维材料比如丝或毡,以及包含这样的材料的聚合物复合材料。

1. 制备交联的微原纤化纤维素的纤维材料的方法,所述方法包括以下步骤:
 - i. 将包含二醛微原纤化纤维素 (DA-MFC) 或由二醛微原纤化纤维素 (DA-MFC) 组成的纤维素组合物纺制成纤维材料;
 - ii. 将所述纤维材料的pH降低至pH 7或更低,以提供二醛微原纤化纤维素的交联。
2. 根据权利要求1所述的方法,适宜地在pH降低步骤的同时或之后还包括热处理所述纤维素材料的步骤。
3. 根据权利要求2所述的方法,其中所述热处理在60和200°C之间、优选70和120°C之间的温度下进行。
4. 根据权利要求2-3中任一项所述的方法,其中所述热处理以10和180分钟之间的时间进行。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中将pH降低至低于pH 6.5,适宜地低于pH 5,优选低于pH 4。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述纤维材料为丝。
7. 根据权利要求1-5中任一项所述的方法,其中所述纤维材料为毡。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述纤维素组合物额外地包含未改性的微原纤化纤维素。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述纤维素组合物额外地包含化学改性的微原纤化纤维素,比如例如磷酸化的MFC或TEMPO-MFC。
10. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述纤维素组合物包含超过25重量%、优选超过50重量%、比如例如超过75重量%的DA-MFC。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中交联在不存在任何额外的交联剂的情况下进行。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中纺制选自湿纺丝、静电纺丝和干纺丝,优选湿纺丝。
13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中所述二醛微原纤化纤维素 (DA-MFC) 通过如下获得:使纤维素浆纤维与高碘酸盐反应,以向纤维素浆纤维引入醛部分,并且随后将所述改性的纤维素浆纤维原纤化。
14. 根据权利要求2-13中任一项所述的方法,还包括在步骤ii之前或之后干燥所述纤维材料的步骤。
15. 纺制的毡或纺制的丝,其通过权利要求1-14中任一项的方法获得。
16. 纺制的毡或纺制的丝,其包含交联的二醛微原纤化纤维素。
17. 制备纺制的丝的幅材的方法,所述方法包括:根据权利要求1-4或6-13中任一项制备交联的二醛微原纤化纤维素的纺制的丝,和;铺置所述纺制的丝以提供幅材。
18. 包含纺制的丝的幅材,其中所述纺制的丝为根据权利要求15-16中任一项所述的纺制的丝。
19. 根据权利要求18所述的幅材,或从根据权利要求17所述的方法获得的纺制的丝的幅材,其中所述幅材包含额外的丝或纤维比如例如合成丝、木纤维或未改性的或其他改性的MFC的纺制的丝。
20. 根据权利要求18-19中任一项所述的幅材,其中所述幅材是织造的或非织造的。

21. 包含根据权利要求15-16中任一项所述的纺制的纤维材料的聚合物复合材料。
22. 提供聚合物复合材料的方法,所述方法包括:根据权利要求1-14中任一项制备交联的微原纤化纤维素的纤维材料,和;将所述纤维材料与聚合物基质共混以形成聚合物复合材料。

微原纤化纤维素的丝

[0001] 提供了提供交联的微原纤化纤维素的丝的方法,以及交联的二醛微原纤化纤维素的纺制的丝。还描述了包含所述丝的产品。这样的丝呈现出期望的性质,例如强度(特别是湿强度)。

背景技术

[0002] 微原纤化纤维素(MFC)包括部分或完全原纤化的纤维素或木质纤维素纤维。释放的原纤维的直径小于100nm,而实际的原纤维直径或粒度分布和/或纵横比(长度/宽度)取决于来源和制造方法。最小的原纤维被称为基础原纤维(初级原纤维)并且直径约为2-4nm(参见例如Chinga-Carrasco,G.,Nanoscale research letters 2011,6:417),而常见的是聚集形式的基础原纤维(其也被定义为微原纤维)是在制造MFC时获得的主要产品,例如通过使用延长的精磨过程或压降分解过程制造(参见Fengel,D.,Tappi J.,March 1970,Vol 53,No.3.)。取决于来源和制造方法,原纤维的长度可在约1至大于10微米内变化。粗MFC级可含有相当大部分的原纤化纤维,即来自管胞(纤维素纤维)的突出原纤维,以及一定量的从管胞(纤维素纤维)释放的原纤维。

[0003] MFC有不同的首字母缩略词,例如纤维素微原纤维、原纤化纤维素、纳米原纤化纤维素、原纤维聚集体、纳米级纤维素原纤维、纤维素纳米纤维、纤维素纳米原纤维、纤维素微纤维、纤维素原纤维、微原纤状纤维素、微原纤维聚集体和纤维素微原纤维聚集体。MFC的特征还可在于各种物理或物理化学性质,例如大的表面积或其在分散在水中时在低固体(1-5重量%)下形成凝胶状材料的能力。

[0004] MFC呈现出有用的化学和机械性质。MFC的化学表面改性具有改进MFC自身性质的潜力,以及改进从MFC纺制的丝的性质,例如机械强度、吸水性和弹性/柔性。

[0005] 在近期的综述文章中,Lundahl等Ind.Eng.Chem.Res.,2017,56(1),pp 8-19提供了对将MFC纺制成丝的方法的概述。除其他事项外,从纺制TEMPO-氧化的MFC而获得的丝显示比从未经处理的MFC纺制的丝更弱。

[0006] 普通化学改性的MFC(尤其是如果其由带电的(charged)MFC组成)额外的问题在于在与未改性的MFC相比时,由于其化学品用量(化学载荷(电荷)),其吸水性得到提高,并且可在与水接触时开始失去完整性。因此可能难以取得在湿条件下的良好的机械强度。

[0007] 该技术领域中的其他文献包括US4,256,111和US6,027,536。

[0008] 因此仍需要改进从MFC纺制的丝的性质;特别是,(湿)强度。适宜地,在不使用外部改性剂比如交联剂的情况下,可以直接的方式实现改进。

发明内容

[0009] 本发明人已发现可从纺制二醛微原纤化纤维素(DA-MFC)得到具有期望的强度,特别是湿强度的纤维材料(例如丝或幅材)。

[0010] 因此提供了制备交联的微原纤化纤维素的纤维材料(例如丝或毡)的方法,所述方法包括以下步骤:

[0011] i. 将包含二醛微原纤化纤维素 (DA-MFC) 或由二醛微原纤化纤维素 (DA-MFC) 组成的纤维素组合物成型为纤维材料;

[0012] ii. 将所述纤维材料的pH降低至pH 7或更低, 以提供二醛微原纤化纤维素的交联。

[0013] 还提供了通过本文中描述的方法获得的纺制的纤维材料, 所述纤维材料为纺制的毡或纺制的丝。另外, 提供交联的二醛微原纤化纤维素的纺制的纤维材料, 其为纺制的毡或纺制的丝。还提供了含有这样的纺制的丝的幅材, 如包含该纺制的纤维材料的聚合物复合材料。“纺制的毡”意指——与纺制单根的丝不同——可直接纺制由丝制得的互联的结构(体)。

[0014] 本发明的进一步的方面在下文中和从属权利要求中提供。

具体实施方式

[0015] 在第一方面中, 本发明提供了制备交联的微原纤化纤维素 (MFC) 的纤维材料的方法。本文中所使用的术语“纤维材料”包括毡和丝, 优选丝。

[0016] 在本专利申请的上下文中, 微原纤化纤维素 (MFC) 或所谓的纤维素微原纤维 (CMF) 应意指至少一个维度小于100nm的纳米尺度的纤维素颗粒纤维或原纤维。MFC包括部分或完全原纤化的纤维素或木质纤维素纤维。纤维素纤维优选原纤化至这样的程度, 即, 在用BET方法对冷冻干燥的材料进行测定时, 使得所形成的MFC的最终比表面积为约1至约300m²/g, 比如1至200m²/g或更优选50-200m²/g。

[0017] 存在制造MFC的各种方法, 例如单次或多次精磨, 预水解然后是精磨或高剪切分解或原纤维的释放。通常需要一个或若干个预处理步骤, 以使MFC制造既节能又可持续。因此, 待供应的纸浆的纤维素纤维可进行酶法或化学预处理, 例如以降低半纤维素或木质素的量。纤维素纤维可在原纤化之前进行化学改性, 其中纤维素分子含有除了在原始纤维素中所发现的之外(或更多)的官能团。这些基团尤其包括羧甲基(CMC)、醛和/或羧基(通过N-氧基介导的氧化获得的纤维素, 例如“TEMPO”)或季铵(阳离子纤维素)。在以上述方法之一中进行改性或氧化后, 更容易将纤维分解成MFC或NFC。

[0018] 纳米原纤状纤维素可含有一些半纤维素; 量取决于植物来源。经预处理的纤维例如水解的、预溶胀的或氧化的纤维素原料的机械分解用合适的设备进行, 例如精磨机, 研磨机, 均化器, 胶体排出装置(colloider), 摩擦研磨机, 超声波超声仪, 单螺杆或双螺杆挤出机, 流化器如微流化器、宏观流化器或流化剂型均化器。取决于MFC制造方法, 产品还可含有细粒或纳米结晶纤维素或例如在木质纤维或造纸过程中存在的其他化学品。该产品还可含有各种量的未被有效地原纤化的微米尺寸的纤维颗粒。

[0019] MFC可由木质纤维素纤维制备, 包括硬木或软木纤维两者。其还可由微生物来源、农业纤维如麦草浆、竹子、甘蔗渣或其他非木质纤维来源制成。其优选由纸浆制成, 包括来自原始纤维的纸浆, 例如, 机械、化学和/或热机械纸浆。其还可由损纸或再生纸制成。

[0020] 上述MFC的定义包括但不限于在纤维素纳米或微原纤维(CMF)上提出的TAPPI标准W13021, 其定义了含有多个基础原纤维的纤维素纳米纤维材料, 其具有结晶和无定形区域两者, 具有高纵横比, 宽度为5-30nm并且纵横比通常大于50。

[0021] 二醛微原纤化纤维素 (DA-MFC) 典型地通过使纤维素与氧化试剂比如高碘酸盐反应而获得。在高碘酸盐氧化期间, 纤维素的脱水葡萄糖 (AGU) 单元的C2-C3键发生选择性断

裂,其中C2-和C3-OH部分同时氧化为醛部分。以此方式,可交联的官能团(醛基团)被引入到纤维素中。

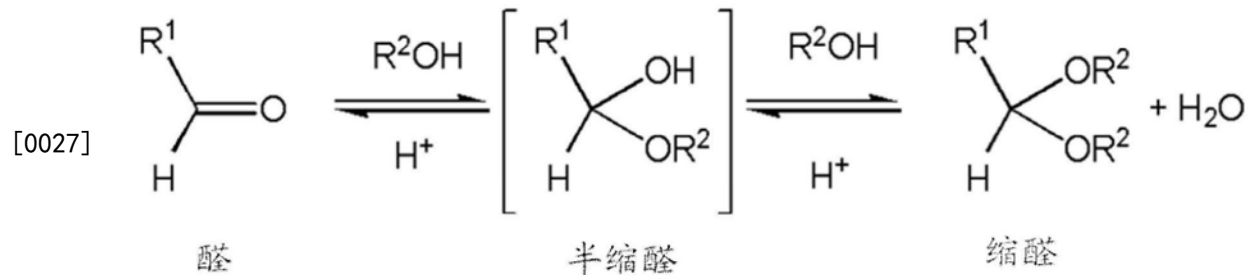
[0022] 一种特别的方法涉及提供纤维素浆纤维在水中的悬浮体,和用高碘酸钠氧化所述水悬浮体中的纤维素纤维。也可使用在C2和C3位选择性氧化纤维素的其他化学品,比如高碘酸。氧化之后,使用任意已知的原纤化工艺将氧化的纸浆纤维原纤化为DA-MFC。

[0023] 在该方法的第一一般步骤中,将包含二醛微原纤化纤维素(DA-MFC)或由二醛微原纤化纤维素(DA-MFC)组成的纤维素组合物纺制成纤维材料。纤维材料可为丝或幅材。

[0024] 在纤维素组合物为由DA-MFC组成的情况中,该组合物中不存在除DA-MFC之外的组分。在纤维素组合物包含DA-MFC的情况中,该组合物中可存在除了DA-MFC之外的组分。然而,纤维素组合物适宜地包含大于25重量%、优选大于50重量%、比如例如大于75重量%的DA-MFC。在一个优选的实施方式中,包含DA-MFC的纤维素组合物可额外包含未改性的(天然)MFC。适宜地,纤维素组合物因此由DA-MFC和MFC组成。替代地或另外地,包含DA-MFC的纤维素组合物可额外包含化学改性的微原纤化纤维素,比如例如磷酸化的MFC或TEMPO-MFC(即用2,2,6,6-四甲基哌啶-1-基)氧基(oxidanyl)氧化的MFC)。对于幅材,纤维素组合物的额外的组分可包括天然或合成丝或天然或合成的短纤维。如果获得坚硬的幅材,可包括一种或多种增塑剂。

[0025] 在该方法的第二一般步骤中,将来自第一步骤的纤维材料的pH降低以提供二醛微原纤化纤维素的交联。在纺制该材料之前或之后将纤维材料的pH降低。将纤维材料的pH降低至pH 7或更低。可将pH降低至低于pH 6.5,适宜地低于pH 5,优选低于pH 4。通过添加任意适宜的酸或缓冲物而适宜地进行pH的降低。

[0026] 使二醛纤维素暴露于中性或酸性pH产生半缩醛或缩醛基团。缩醛基团比半缩醛更稳定,并且它们的形成处于可逆平衡。如此,交联在二醛部分和纤维素组合物的其他组分之间直接形成。



[0028] 交联适宜地在没有使用任何额外的交联剂的情况下进行;即交联在醛部分和纤维素组合物的其他组分之间直接形成。

[0029] 去除水有助于形成缩醛,以避免缩醛转化回醛。提高温度可有助于去除水;因此本发明的方法可额外地包括适宜地与pH降低步骤同时的热处理所述纤维素材料的步骤。热处理适宜地在30至200℃之间的温度、优选60-200℃的温度、例如在70和120℃之间的温度下进行。这样的温度不仅足以促进交联,还限制了MFC的潜在的分解。热处理适宜地以10至180分钟之间的时间进行,这取决于所使用的温度和待热处理的材料的初始固含量。热处理可在烘箱中进行,但也可使用其他热处理方法。

[0030] 纤维材料优选为丝。用于从MFC纺制丝的一般方法描述在例如Lundahl等, Ind. Eng. Chem. Res., 2017, 56(1), pp 8-19中。适宜的纺制方法可选自湿纺丝、静电纺丝和

干纺丝。用于二醛微原纤化纤维素的优选的纺制方法为湿纺丝,因为进行湿纺丝的凝结浴自身就可为酸性介质。在此情况中,同时进行凝结和pH调整。纤维材料也可为毡。

[0031] 该方法的一般步骤(纺制,其之前是降低pH或之后是降低pH)可在不存在任何中间(intervening)方法步骤的情况下进行。替代地,可在纺制步骤和pH降低步骤之间进行一个或多个中间方法步骤。

[0032] 如果需要水合的纤维材料,可在pH降低步骤之后进行进一步的用水来水合所述纤维材料的步骤。

[0033] 本发明的一般方法可用于提供交联的二醛微原纤化纤维素的纺制的丝。纺制的丝可进而用于制备纺制的丝的幅材,通过铺置所述纺制的丝以提供幅材。因此本发明提供了包含纺制的丝的幅材,其中所述纺制的丝如本文中所述。

[0034] 该幅材可包括额外的丝或纤维,比如例如合成的丝、木纤维或未改性MFC或其他类型的改性MFC的纺制丝。该幅材可为织造的或非织造的。该幅材可为空气铺置、熔喷或纺制铺置的非织造幅材。

[0035] 本发明还提供了纺制的毡或纺制的丝,优选纺制的丝,其通过本文中所描述的方法获得。额外提供的是交联的二醛微原纤化纤维素的纺制的毡或纺制的丝。MFC纳米原纤维之间存在的交联可通过光谱方法确定,例如¹³C NMR。

[0036] 与从天然MFC或其他级别的MFC纺制的丝相比,该纺制的纤维材料可具有对普通聚合物基质(例如聚烯烃)的改进的相容性。因此,提供了聚合物复合材料,其包含本文中所描述的纺制的纤维材料。还提供了提供聚合物复合材料的方法,所述方法包括:制备根据本发明的交联的微原纤化纤维素的纤维材料,和;将所述纤维材料与聚合物基质共混以形成聚合物复合材料。本领域技术人员知晓构建聚合物基质,以及将纤维材料引入到这样的基质中的标准方法。

[0037] 实施例

[0038] 1. DA-MFC+天然MFC混合物的干纺丝

[0039] pH的影响

[0040] 材料:

[0041] DA-MFC+天然MFC (DA-MFC/MFC=60%/40%);氧化度 (DA-MFC) =40%;pH=4.4;~1重量%

[0042] 实验:

[0043] 用0.1M HCl或0.1M NaOH调节DA-MFC/MFC分散体的pH以获得以下pH:2.5,7.2和10.6。

[0044] 然后通过离心浓缩分散体(Sigma 2-16KL离心机;在4350rpm下10分钟;不间断)。对于所有样品而言,最终固含量为约2重量%,例外是pH 10.6的样品,使用该方式对其浓缩更为困难(最终固含量1.2重量%)。

[0045] 使用20毫升的无针头塑料注射器直接将经浓缩的处于不同pH的DA-MFC/MFC分散体纺制在塑料培养皿(Petri dishes)上。产生了单根丝。

[0046] 将纺制的丝被留下在环境条件(约25℃)下干燥。

[0047] 在干燥时,手动评估干态和湿态的丝的强度。在后一情况中,在测试前将丝浸入水中约40s。

[0048] 观察:

[0049] -在挤出时,pH 10.6的DA-MFC/MFC形成了更厚的丝,可能是由于更低的固含量。在干燥时,丝强烈地附着至培养皿并且不可能使它们脱离。为了试图使丝脱离而向培养皿添加水,但它们变软并且最终分解。

[0050] -在干燥时所有的丝都变平,可能是由于相对低的固含量。

[0051] -在将丝浸入水中时,没有观察到显著的溶胀,可能是由于与天然MFC相比时,DA-MFC亲水性较低的贡献。

[0052] -按照手动评估,机械强度(干态和湿态这两者)按以下顺序升高:

[0053] (pH=10.6的DA-MFC/MFC) < pH=7.2的DA-MFC/MFC < pH=4.4的DA-MFC/MFC < pH=2.5的DA-MFC/MFC

[0054] 因此,来自pH 2.5的DA-MFC的丝是强度最高的,这表明它们具有更高程度的交联。