

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96197790.6

[45] 授权公告日 2002 年 5 月 1 日

[11] 授权公告号 CN 1083847C

[22] 申请日 1996.9.27 [24] 颁证日 2002.5.1

[21] 申请号 96197790.6

[30] 优先权

[32] 1995.9.29 [33] FR [31] 95/11688

[86] 国际申请 PCT/FR96/01508 1996.9.27

[87] 国际公布 WO97/12917 法 1997.4.10

[85] 进入国家阶段日期 1998.4.23

[73] 专利权人 罗狄亚化学公司

地址 法国库伯瓦

[72] 发明人 J-Y·卡瓦勒 H·萨茨 E·弗勒里

J-F·萨斯

[56] 参考文献

GB919053A 1963. 2. 20 C08B
WO9310172A 1993. 5. 27 _
WO9523824A 1995. 9. 8 C08J5/04

审查员 朱 芳

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事
务所

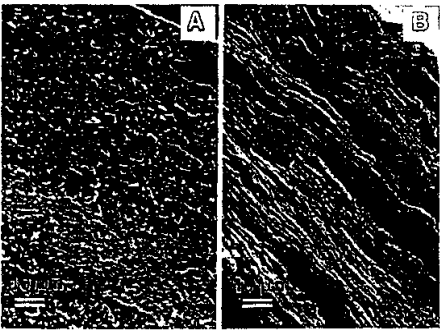
代理人 王 杰

权利要求书 1 页 说明书 10 页 附图页数 2 页

[54] 发明名称 表面改性的纤维素微纤维,其制备方法和在复合材料中作为填料的用途

[57] 摘要

公开了纤维素微纤维,尤其是用作复合材料中增强填料或结构化剂的纤维素微纤维,它们的制备方法和含有所述微纤维的复合材料。具体地说,所述微纤维是表面改性的纤维素微纤维,其 L/D 比大于 20,优选地大于 100,平均直径为 1-50nm,其中 L 表示微纤维的长度,而 D 表示平均直径。至少 25% 微纤维表面上存在的羟基官能团被至少一种有机化合物酯化,所述有机化合物包括至少一种能与纤维素的羟基发生反应的官能团。结果是当有机化合物是一种包括乙酰基的化合物例如乙酸时,所述微纤维被用作其中聚合基质为乙酸纤维素的材料中的增强填料。可将填充复合材料制成膜、模塑制品、纤维或纱线。



权 利 要 求 书

1. 表面改性的纤维素微纤维, 其 L/D 比大于 20, 平均直径 D 在 1 - 50nm 之间, L 表示微纤维的长度, 而 D 表示其平均直径, 其特征在于采用选自乙酸酐、丁酸酐、乙酰氯、丁酰氯和乙酸的有机化合物酯化至少 50% 存在于微纤维表面上的羟基官能团。

2. 权利要求 1 的微纤维, 其特征在于含有 20 - 1000 个平行排列的纤维素链。

3. 权利要求 1 或 2 的表面改性的纤维素微纤维的制备方法, 以通过纤维化含纤维素纤维材料获得的纤维素微纤维为原料, 其特征包括:

- 将纤维素微纤维分散在选自羧酸、脂肪族或芳族卤代或未卤代烃、极性非质子传递溶剂和乙醚的液体介质中,
- 向该分散液中加入一种选自乙酸、丙酸、丁酸、丙烯酸或甲基丙烯酸酐或卤化物和对应的酸的酯化剂、任选地选自硫酸、高氯酸、三氟乙酸和三氯乙酸以及吡啶的酯化反应催化剂和/或选自三氟乙酰和三氯乙酰的酯化反应活化剂,
- 在达到至少 50% 的酯化度后终止酯化反应,
- 从分散液中提取部分酯化的微纤维。

4. 根据权利要求 3 的方法, 其特征在于通过离心过滤、冷冻干燥、过滤或沉淀从分散液中提取表面改性的微纤维。

5. 权利要求 1 或 2 的纤维素微纤维作为复合材料中的增强填料或结构化剂的用途。

6. 含有基质和至少一种增强填料或结构化剂的复合材料, 其特征至少一部分增强填料或结构化剂由权利要求 1 或 2 的纤维素微纤维组成。

7. 权利要求 6 的材料, 其特征在于所述基质选自纤维素酯和生物降解聚合物。

8. 权利要求 6 或 7 的材料, 其特征在于所述生物降解聚合物为多羟基丁酸酯和多羟基戊酸酯。

9. 权利要求 6 或 7 的材料, 其特征在于所述基质是乙酸纤维素。

说明书

表面改性的纤维素微纤维，其制备方法和 在复合材料中作为填料的用途

本发明涉及尤其用作复合材料的增强填料或结构化剂的纤维素微纤维。

更具体地说，本发明涉及表面改性的纤维素微纤维，其制备方法和它们作为复合材料增强填料或结构化剂的用途。

使用纤维例如玻璃、塑料或碳纤维作为复合材料的增强填料或结构化剂属于公知技术。也有人提出使用各种来源的纤维素纤维作为增强填料。因此，欧洲专利 EP0200409 公开了细菌源纤维素纤维作为热固性物质增强剂的用途。国际专利申请 W093/10172 公开了天然纤维素微纤维作为热固性树脂增强填料的用途。在 J. Appl. Pol. Sc., 第 45 卷, 第 1667 - 1677 页 (1992) 中公开的 P. Gatenholm 等人题为“生物降解天然复合材料”的文章也公开了天然的并因此是可生物降解的纤维例如纤维素纤维作为由生物降解聚合物例如多羟基丁酸酯或多羟基戊酸酯组成的复合材料增强填料的用途。

但是，使用这类填料所遇到的一个问题是难以确保填料在复合材料中很好地分散。尤其是在使用纤维素纤维作为由热塑性树脂基质的填料时会观察到填料的附聚现象。填料在复合材料基质中的分散性差严重地影响了其机械特性。为了改善纤维的分散性，有人已经提出化学改性或水解纤维素纤维。但是，为了获得其特性由增强填料改进的材料，需要加入大量的纤维。如果将微纤维适当地分散在该材料中，那么使用微纤维就能改进用少量填料增强的材料的特性。这种分散常常难以实现。

为了克服这些缺陷，本发明提出了表面改性的纤维素微纤维和这种微纤维的制备方法。本发明的产品保留了纤维素的固有特性，原因是所述微纤维仍然是由未改性纤维素链排列而成。然而，它们具有含有化学物种的表面，其性质根据欲增强的基质而确定，目的是使纤维素微纤维与其中分散有所述纤维的基质化学相容。

为了实现该目的，本发明提出了表面改性的纤维素微纤维，其 L/D 比值大于 20，优选大于 100，并且其平均直径为 1 - 50nm（L 表示微纤维的长度，D 表示其平均直径）。这些微纤维的特征是存在于其表面上的至少 25 % 的羟基官能团数与至少一种有机化合物发生酯化反应，所述有机化合物含有至少一种能与纤维素的羟基发生反应的官能团。在本文的剩余部分将该有机化合物称为酯化有机化合物。优选地，酯化反应的百分率至少达 50 %。

来自酯化有机化合物的被结合到微纤维表面上的有机基团确保了纤维素微纤维与其中分散有该微纤维的基质之间的相容性。

因此，在本发明的优选实施方案中，如下文所述，当酯化有机化合物基团是乙酰基时，表面改性的微纤维尤其与乙酸纤维素相容，并且有利地可被用作乙酸纤维素基复合材料的增强填料。

纤维素微纤维可以是任何来源的物质，例如植物、细菌、动物、霉菌或变形虫源物质，优选植物、细菌或动物源物质。

作为纤维素的动物源实例，可以提及的是被囊属动物。

纤维素植物源可以是木材、棉花、亚麻、苧麻、某些海藻类、黄麻、农产食品业的废物等。

微纤维可以用上述纤维素源通过已知方法获得。因此，作为实例，通过用浓氢氧化钠溶液处理木材以除去木质素，然后通过在水介质中均化分离微纤维而获得纤维素微纤维。微纤维通常由 20 - 1000 个平行排列的纤维素链组成。

然后按照可以控制微纤维酯化度的方法用酯化介质处理这些微纤维。

因此，按照本发明的一个实施方案，将微纤维分散在液体介质中。这种液体既不能溶解该纤维素，也不会对纤维素微纤维的结构产生影响。

作为合适的液体，可以提及的是羧酸、脂族或芳族卤代或非卤代烃、极性非质子传递溶剂和乙醚。无水或“冰”醋酸是优选的介质。

在分散微纤维后，向介质中加入酯化有机化合物或酯化剂，优选地是与酯化催化剂和/或酯化活化剂一起加入。

作为酯化剂，可以提及的是例如羧酸和羧酸酐或含饱和或不饱和烃基并且可以含有杂原子的酰卤。

优选地，烃基具有 1-20 个碳原子并且选自例如甲基、乙基、丁基、丙基、乙烯基和脂肪链。

可被提及的适用酯化剂为选自乙酸、丙酸、丁酸、丙烯酸、甲基丙烯酸酐或卤化物和其相应的酸的有机化合物。

作为用于本发明的优选酯化剂，可以提及的是例如乙酸酐、丁酸酐、乙酰氯、丁酰氯和乙酸。

适用于本发明的酯化催化剂是酸性催化剂，例如无机或有机酸，例如硫酸、高氯酸、三氟乙酸和三氯乙酸，或碱性催化剂，例如叔胺如吡啶。

可以提及的纤维素酯化反应活化剂是例如三氟乙酸酐和三氯乙酸酐。

在确定的时间内进行酯化反应以便使微纤维表面上存在的羟基进行酯化。例如通过添加使酯化剂失活的化合物(优选地是水)或通过冷却和/或稀释介质使酯化反应骤冷终止。

通过任何合适的装置尤其是通过冷冻干燥、离心过滤、过滤或沉淀从介质中提取出部分酯化的微纤维。然后最好将它们洗涤并干燥。

按照本发明，微纤维表面上具有烃基，使得它们可分散在材料中，而这种材料可被用来形成各种制品例如模制部件、膜、纤维、线、棒或薄片。

加入表面改性的纤维素微纤维能够改进这些材料的机械性能。它们作为增强填料的用途也是本发明的目的。

按照本发明，还可将微纤维用作材料例如涂料和清漆的结构化填料。

用本发明微纤维增强或结构化的材料(也被称为复合材料)也是本发明的目的。

作为可以用本发明微纤维增强的材料，可以提及的是例如纤维素酯如乙酸纤维素、生物降解聚合物例如多羟基丁酸酯、羟基戊酸酯以及在涂料中使用的树脂、粘合剂和油墨。

对本发明微纤维的表面改性使得它们能在增强填料和基质之间获得极好的相容性。如在用由乙酸酯基团表面改性的微纤维增强的乙酸纤维素的实施例中，这种相容性使得它们可获得半透明和甚至是透明的复合材料。另外，它们使得微纤维很好地分散在基质中。

本发明微纤维可以以各种用量存在于复合材料中，例如相对于基质而言其用量可以在几个重量百分比到 200% (重量) 的范围内改变。

可以按照将填料掺入到基质中的已知方法将本发明微纤维分散到复合材料的基质中。

本发明的一个优选方法是将微纤维分散在形成复合材料基质的材料的溶液中，然后在形成溶液后蒸发掉溶剂，制得有形制品。也可将微纤维以分散在液体中的形式加入到基质形成材料的溶液中，所述的液体最好与用于基质的溶剂相同。

另一个优选的方法是将微纤维加入到熔融状态下的材料中。

下面仅供举例说明的实施例和附图，使本发明的其它细节和优点更显而易见，其中：

图 1 表示对乙酸和水混合物中的胶棉制成乙酸纤维素膜的断裂所作的扫描电子显微镜图：图 A 对应于未加填料的膜，图 B 对应于加入 7 %（重量）未乙酰化动物纤维素微晶的膜，和

图 2 表示对乙酸和水混合物中的胶棉制成乙酸纤维素膜的断裂所作的扫描电子显微镜图：图 A 对应于未加填料的膜，图 B 对应于加入 7 %（重量）本发明乙酰化动物纤维素微晶的膜。

实施例 1

按照如下描述的方法用被囊动物属的海生动物壳：*Halocynthia roretzi*, *Microcosmus Fulcatus* 和 *Halocynthia aurantium* 来制备纤维素微纤维。

先粗洗壳，然后将它们切成小块并用氢氧化钠和氯化钠溶液连续处理将其漂白。接着通过使漂白的壳块通过混合器而使其碎裂到蒸馏水中形成悬浮液。

用蒸馏水将获得的碎片悬浮液稀释到约 1 %（质量）的浓度。通过在 80 °C 下用 65 %（重量）硫酸水解纤维素微纤维 30 分钟，使其碎裂成长度更短的单根分离的微纤维。这些碎裂的单根微纤维通常被称之为微晶。在下文中将使用该术语。

过滤回收所述微晶并用水进行洗涤。通过机械搅拌再将滤饼分散在蒸馏水中，然后进行超声波处理。由此制得纤维素微晶的含水分散液。

接着按照本发明用乙酸酐部分酯化作为水分散液回收的纤维素微晶，从而获得表面改性的微晶。

酯化（乙酰化）方法如下进行：

将作为水分散液回收的纤维素微晶重新悬浮在 100 % 乙酸中。为了达到该目的，在第一个阶段通过在旋转蒸发器上蒸馏逐渐用乙酸置换水（水浴温度 $<40^{\circ}\text{C}$ ）。当介质的乙酸含量已经达到足够的浓度时，失稳和絮凝分散液。然后离心分离微晶。通过连续的离心分离和用 100 % 乙酸进行稀释操作，水含量达到约 0.2 %（质量）（采用 Karl-Fisher Metrohm 库仑计，型号 684，用无隔膜电池对上清液进行测定）。由此获得在称为反应溶剂的乙酸中的纤维素微晶的絮凝分散液。

用 100g 100 % 乙酸稀释 50g 这种分散液（纤维素含量：0.23 %（质量）），在搅拌（700rpm）下使其升至 60°C 。然后加入 380 μl 在 4.6 %（质量）乙酸中的硫酸溶液，用需要量的乙酸酐中和痕量的水。5 分钟后，加入由 5ml 98 % 乙酸酐和 5ml 100 % 乙酸组成的混合物。在乙酰化 5 分钟后，纤维素微晶重新分散在反应介质中。在反应开始时存在的絮凝物消失。在偏振光下可以观察到双折射区域（微晶的液晶特性）。然后在冰水浴上冷却反应介质。随后加入 25ml 80 %（质量）的乙酸水溶液以便消耗掉残余的乙酸酐，由此终止微晶的乙酰化反应。

通过冷冻干燥从反应介质中分离出乙酰化微晶。然后通过渗析出水将它们纯化。在渗析后，通过冷冻干燥使它们干燥。

这些微晶具有如下特性：

$$L/D = 100$$

$$D = 10\text{nm}$$

表面羟基的乙酰化比率 = 100 %

乙酰化比率通过红外分光光度计测定。

用这些乙酰化微晶按照下面的方法制备增强乙酸纤维素膜：

通过剧烈搅拌将 200mg 冷冻干燥的乙酰化微晶分散在 100g 纯度为 99.5 % 的丙酮中，接着进行声处理。

通过将 10g 由 Rhone-Poulenc Tubize Plastics 公司销售的乙酸纤维素溶解在 90g 99.5 % 丙酮中而制备在丙酮中的乙酸纤维素胶棉。

通过将预定量的纤维素微晶的丙酮分散液混合在 10g 乙酸纤维素胶棉中，将混合物倒入直径为 10cm 的玻璃胶囊中来制备增强乙酸纤维素膜。在

室温下蒸发掉溶剂，然后在 45℃ 的空气中进行干燥。从而用各种重量浓度的乙酰化微晶制得厚度为约 100 μ m 的膜，其用量取决于所加入的丙酮分散液的量。

为了比较起见，在乙酰化之前，按照下列方法用获得的微晶制备增强的乙酸纤维素膜。

通过蒸发掉水使酯化前通过处理被囊动物壳获得的微晶分散液浓缩。然后加入 100 % 的乙酸。得到含有 0.2 % (重量) 微晶的 50 % 乙酸分散液。

将这种分散液按预定量加入在 100 % 乙酸中的 5 % (质量) 乙酸纤维素胶棉中。按照上述方法制备膜。在 45℃ 下通过干燥蒸发掉乙酸后，膜厚为约 100 μ m。

按照如下方法测定膜特性。

机械特性

采用冲击机和液压机将增强膜切割成哑铃状试样，其加工长度为 19mm，宽度为 4mm 和厚度为 0.1mm。在 25℃ 下装有饱和硝酸镁水溶液 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 的干燥器中将这此试样放置 4 天。在该温度下，饱和盐水溶液上方的湿度为 53 %。机械试验是在配有 100N 电池的英斯特郎 4301 张力试验仪上进行的。使用具有齿形夹爪的气动夹具以防止试验期间试样滑动。测定是在空调室内 (恒温 25℃，50 % 湿度) 进行的。将变形率调节到 $8.8 \times 10^{-4} \text{ 秒}^{-1}$ ，并将爪之间的初始长度调节到 25mm。对于各种制备材料，对 6 个试样进行张力试验。

张力试验测定在发生明显变形情况下材料的机械性能。根据恒定变形率的加载过程，对所述材料施加张力直到断裂为止。在该试验过程中，记录施加到试样上的力 F 和伸长 Δl 。

根据公式计算应力 σ ：

$$\sigma = F/S$$

式中 S 表示试样的横截面积。

如果我们假定材料以恒定的体积变形并且是均匀地变形，那么试样的横截面积由下式得出：

$$S = S_0 \times l_0/l$$

式中 S_0 和 l_0 表示试样横截面积和长度的初始值。

此外, 变形 ϵ 由下式确定

$$\epsilon = \ln (l/l_0) \cong \Delta l/l_0$$

弹性模量 E (或杨式模量) 由应力/变形曲线起点处的斜率得出.

填料分布

通过在市售的商品名为 Nanoplast FB101 的蜜胺树脂中加入少量片状增强膜来观察微晶在复合材料中的分布情况. 采用金刚石刀将制成的块沿着与膜平面垂直的切割面以 35° 的角度切割. 将得到的厚度在 50 - 90nm 之间的横截面转移到涂覆有碳膜的铜栅极上. 采用透射电子显微镜观察这些薄片.

用扫描场发射显微镜观察在液氮中造成的膜断裂来评估复合材料的组织.

乙酰化微晶增强的膜与非乙酰化微晶增强的膜相比更具透明性.

此外, 图 1 和 2 示出的具有乙酰化微晶的膜和具有未乙酰化微晶的膜分别在液氮中断裂的观察结果表明后一种膜由水平片层构成.

相反, 用乙酰化微晶增强的膜是均匀的并且填料在基质中的分散性很好.

在下面的表 I 中示出了各种膜的机械特性.

表 I

% 填料	具有乙酰化微晶的膜			具有未乙酰化微晶的膜		
	E (GPa)	σ (MPa)	断裂伸长 (%)	E (GPa)	σ (MPa)	断裂伸长 (%)
0	2.8	72.5	12	2.8	73	12
1	3	73	11	3.1	73	5
2	3.7	83	10	3.15	80	6
5	4.05	100	9	3.25	93	5
7	4.2	106	9	3.5	97	4

E = 弹性模量

σ = 断裂应力

实施例 2

按照如下的方法用棉绒纤维制备纤维素微晶:

向 1 升蒸馏水中加入 20g 棉绒纤维并在 30 - 40 °C 下在韦林氏“市售拌合器”混合器中分散 10 分钟。在孔隙率 2 的烧结体(孔直径为 40 - 90 μ m)上排干磨碎的材料。加入 280 ml 65 % (重量) 在冰水浴上预冷到约 5 °C (目的是避免介质过分变黄) 的硫酸。将混合物装在 500 ml 配有有效机械搅拌器的园底烧瓶中并将它们转移到 75 °C 的油浴中。以这种方式保持 30 分钟, 在此期间内烧瓶的温度达到 70 °C。在用 250 ml 蒸馏水稀释后, 通过连续的离心过滤用蒸馏水洗涤微晶。在循环 3 - 4 次后, 上清液保持浑浊。然后渗析离心过滤管的内含物 2 天。接着用超声波 (Branson 声处理器, 型号 B 12) 处理 20 分钟以获得稳定的棉纤维素微晶的水分散液。制剂的产率为约 60 %。

为了乙酰化上述制得的棉微晶, 必须将它们分散在冰醋酸中。通过在旋转式汽化器中蒸馏用乙酸置换水获得分散液或悬浮液。当分散液发生失稳和絮凝时停止加入乙酸。于是, 通过离心过滤分离出微晶。通过连续的离心过滤操作(用 100 % 乙酸稀释)来降低其残余水含量, 使其降低到 0.2% (重量)。获得在纯乙酸中的絮凝微晶分散液。

按照如下步骤乙酰化棉纤维素微晶:

在搅拌下使 50g 分散在冰醋酸中的微晶分散液(纤维素含量: 1.4 % (质量)) 升温至 45 °C。加入用于中和痕量水的 0.11g 96 % 硫酸和适量乙酸酐的混合物, 然后加入 4.5g 100 % 乙酸。5 分钟后, 加入由 1.86g 98 % 乙酸酐和 3.60g 100 % 乙酸组成的混合物。在乙酰化 7 分钟后, 在冰水浴中冷却反应介质。加入 15ml 80 % (重量) 的乙酸水溶液以消耗掉残余的乙酸酐, 由此终止微晶的乙酰化反应。

通过冷冻干燥从反应介质中分离出乙酰化微晶, 使它们渗析出水并通过冷冻干燥进行最后的干燥。

微晶具有如下特性:

$$L/D = 20 - 100$$

$$D = 2 - 5\text{nm}$$

表面羟基的乙酰化度 = 约 50 %

按照实施例 1 描述的方法通过将乙酰化棉微晶的丙酮分散液与丙酮中的乙酸纤维素胶棉混合而制备乙酸纤维素膜。

杨式模量从未增强乙酸纤维素膜的 2.8G Pa 增加到含有 20 % (重量) 乙酰化棉微晶膜的 3.8G Pa 和具有 25 % 填料的 4.4G Pa。

另一方面, 断裂应力降低。由棉微晶的低 L/D 比可解释这种现象。

实施例 3

重复实施例 2, 但是采用薄壁组织的纤维素微纤维作为纤维素源。通过机械均化已经除去半纤维素和果胶的薄壁组织的细胞壁获得微纤维。

在室温下乙酰化薄壁组织的纤维素微纤维。向 11.2g 100 % 乙酸和 11.2g 99 % 三氯乙酸酐的混合物中加入 70g 微纤维的乙酸分散液 (纤维素含量: 0.4% (质量))。在搅拌下使混合物升温至 50 °C。终止反应的时刻依据所需乙酰化度而定。例如, 应该在 $t = 4$ 天的时间终止反应以获得 35 % 乙酰化的微纤维。在所选择的瞬间, 通过加入过量的含水 (80 %) 乙酸终止反应。

通过冷冻干燥分离乙酰化薄壁组织的微纤维并在 80 °C 进行真空干燥。

所获得的微纤维具有下列特性:

L/D: 3000 - 5000

D: 2 - 3nm

表面的乙酰化度: 约 57 %

按照实施例 2 描述的步骤制备用乙酰化薄壁组织的微纤维增强的乙酸纤维素膜。

在如下的表 II 中示出了膜的机械特性:

表 II

% 填料	具有乙酰化微晶的膜			具有未乙酰化微晶的膜		
	E (GPa)	σ (MPa)	断裂伸长 (%)	E (GPa)	σ (MPa)	断裂伸长 (%)
0	2.8	79	12	2.8	79	12
2	3.4	86	11	4.5	91	4
5	3.5	87	11	—	—	—
7	3.8	90	10	—	—	—
10	4.3	95	9	—	—	—

E = 弹性模量

σ = 断裂应力

实施例 4：纤维素微晶分散液

可将用硫酸漂白和切碎后获得的纤维素微晶分散在水中。同样地，可将薄壁组织的微纤维分散在水中，这是因为在它们的表面上携带了充填的果胶残余物。这些分散液是稳定的，原因是它们能使微晶或微纤维具有液晶特性。但是，这些微晶不能分散在诸如丙酮或乙酸的有机溶剂中。

相反，本发明表面改性的微晶可分散在丙酮或乙酸中。这种分散性在乙酰化微晶的情况下可通过在其表面上存在的乙酰基得到解释，这些基团使得微晶与有机介质相容。当将乙酰化微晶分散在丙酮中时这种微晶具有液晶特性。

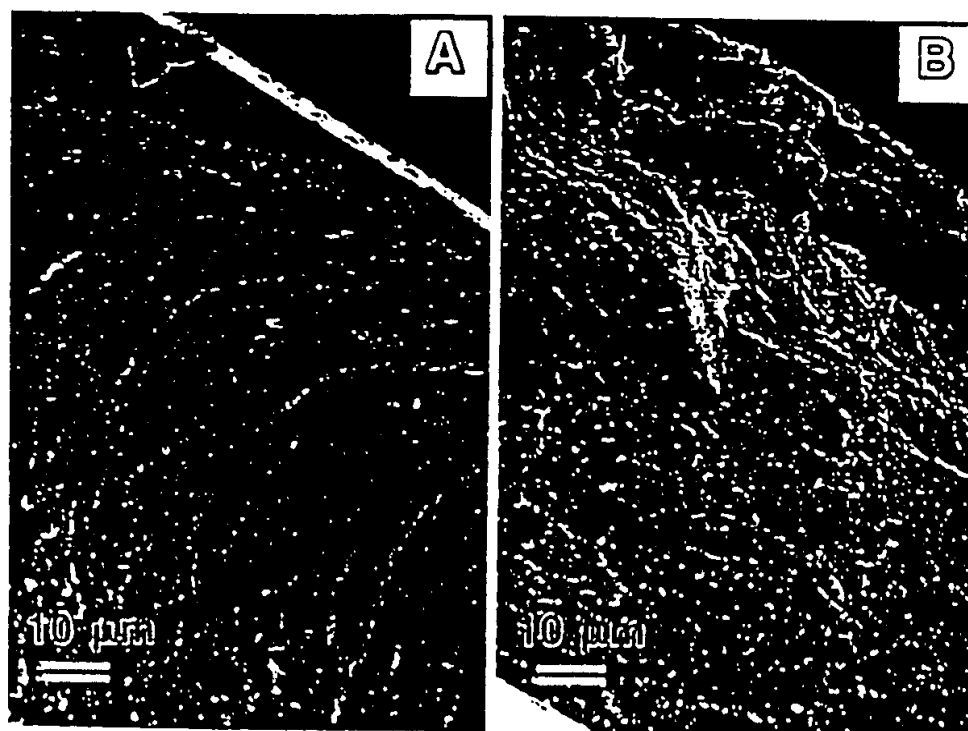


图 1

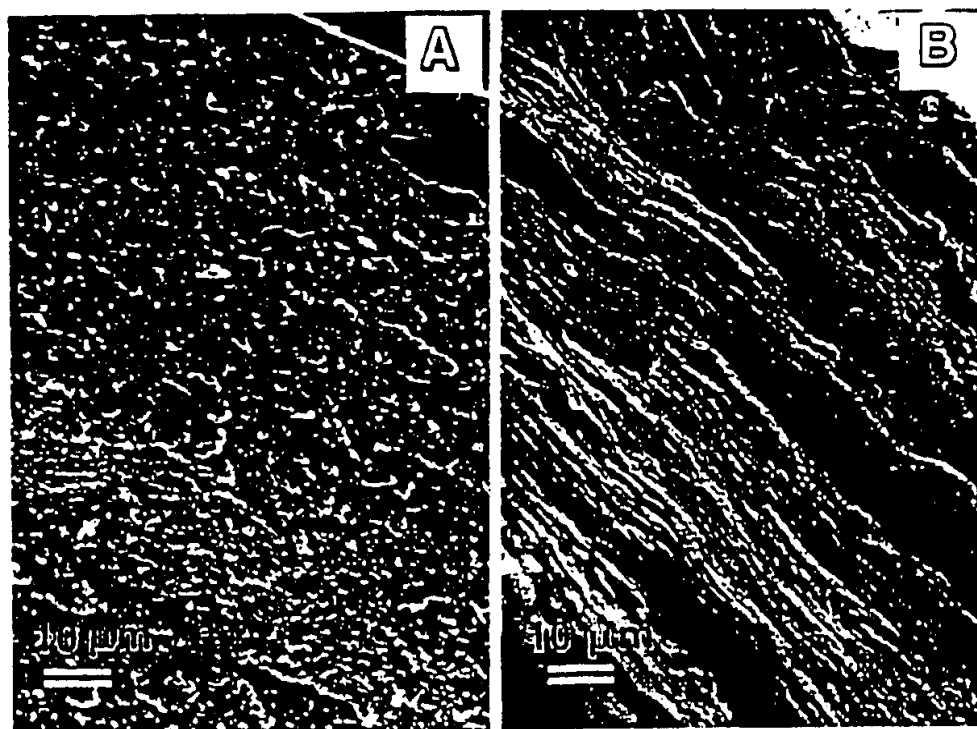


图 2