



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107429071 B

(45)授权公告日 2020.05.22

(21)申请号 201680016164.0

(22)申请日 2016.03.17

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107429071 A

(43)申请公布日 2017.12.01

(30)优先权数据
2015-056278 2015.03.19 JP
2015-240084 2015.12.09 JP

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2017.09.15

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2016/058481 2016.03.17

(87)PCT国际申请的公布数据
W02016/148233 JA 2016.09.22

(73)专利权人 国立大学法人京都大学
地址 日本京都府
专利权人 地方独立行政法人京都市产业技

术研究所
日本制纸株式会社

(72)发明人 仙波健 伊藤彰浩 上坂贵宏
北川和男 中坪文明 矢野浩之

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 苗莹 金世煜

(51)Int.Cl.
C08L 101/00(2006.01)
C08L 1/08(2006.01)

(56)对比文件
CN 103534393 A, 2014.01.22,
CN 104245740 A, 2014.12.24,
CN 102834448 A, 2012.12.19,
US 2014073722 A1, 2014.03.13,
W0 2013133436 A1, 2013.09.12,

审查员 李椰

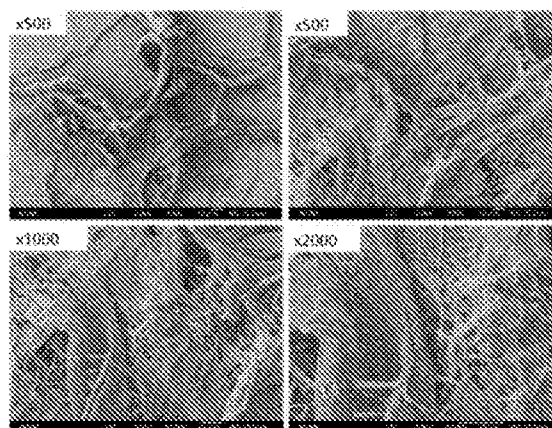
权利要求书3页 说明书67页 附图8页

(54)发明名称

含有化学修饰纤维素纳米纤维和热塑性树脂的纤维强化树脂组合物

(57)摘要

本发明的目的在于提供一种将分散性良好的纤维与容易分散该纤维的树脂适当地复合化而得到的纤维强化树脂组合物及其制造方法。更具体而言,其目的在于提供通过纤维与树脂的适当的复合而改良了物性的含有化学修饰CNF和热塑性树脂的纤维强化树脂组合物及其制造方法。上述纤维强化树脂组合物含有(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂,上述化学修饰CNF和热塑性树脂满足下述的条件:(a)(A)化学修饰CNF的溶度参数(SP_{cnf})与(B)热塑性树脂的溶度参数(SP_{pol})的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 为0.87~1.88的范围,并且,(b)(A)化学修饰CNF的结晶度为42.7%以上。



1. 一种纤维强化树脂组合物, 含有 (A) 化学修饰木质纤维素纳米纤维和 (B) 热塑性树脂,

所述化学修饰木质纤维素纳米纤维和热塑性树脂满足下述的条件:

(a) (A) 化学修饰木质纤维素纳米纤维的溶度参数 SP_{cnf} 与 (B) 热塑性树脂的溶度参数 SP_{pol} 的比率 R 即 SP_{cnf}/SP_{pol} 为 $0.87\sim 1.88$ 的范围, 并且, (b) (A) 化学修饰木质纤维素纳米纤维的结晶度为 $42.7\sim 78.8\%$,

所述 (A) 化学修饰木质纤维素纳米纤维的木质素含量为 $0.1\sim 40$ 质量%。

2. 根据权利要求1所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述条件 (a) 的比率 R 即 SP_{cnf}/SP_{pol} 为 $1.03\sim 1.88$ 的范围。

3. 根据权利要求1或2所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述条件 (b) 的 (A) 化学修饰木质纤维素纳米纤维的结晶度为 55.6% 以上。

4. 根据权利要求1或2所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述 (A) 化学修饰木质纤维素纳米纤维是构成纤维素纳米纤维的糖链的羟基的氢原子被烷酰基修饰而成的木质纤维素纳米纤维。

5. 根据权利要求3所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述 (A) 化学修饰木质纤维素纳米纤维是构成纤维素纳米纤维的糖链的羟基的氢原子被烷酰基修饰而成的木质纤维素纳米纤维。

6. 根据权利要求1或2所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述 (A) 化学修饰木质纤维素纳米纤维是构成木质纤维素纳米纤维的糖链的羟基的氢原子被乙酰基修饰而成的木质纤维素纳米纤维。

7. 根据权利要求3所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述 (A) 化学修饰木质纤维素纳米纤维是构成木质纤维素纳米纤维的糖链的羟基的氢原子被乙酰基修饰而成的木质纤维素纳米纤维。

8. 根据权利要求1或2所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述 (B) 热塑性树脂为选自聚酰胺、聚缩醛、聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚乳酸、聚乙烯、聚苯乙烯和ABS树脂中的至少1种树脂。

9. 根据权利要求3所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述 (B) 热塑性树脂为选自聚酰胺、聚缩醛、聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚乳酸、聚乙烯、聚苯乙烯和ABS树脂中的至少1种树脂。

10. 根据权利要求4所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述 (B) 热塑性树脂为选自聚酰胺、聚缩醛、聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚乳酸、聚乙烯、聚苯乙烯和ABS树脂中的至少1种树脂。

11. 根据权利要求5所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述 (B) 热塑性树脂为选自聚酰胺、聚缩醛、聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚乳酸、聚乙烯、聚苯乙烯和ABS树脂中的至少1种树脂。

12. 根据权利要求6所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述 (B) 热塑性树脂为选自聚酰胺、聚缩醛、聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚乳酸、聚乙烯、聚苯乙烯和ABS树脂中的至少1种树脂。

13. 根据权利要求7所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述 (B) 热塑性树脂为选自聚酰

胺、聚缩醛、聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚乳酸、聚乙烯、聚苯乙烯和ABS树脂中的至少1种树脂。

14. 根据权利要求1、5、7中任一项所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述(B)热塑性树脂为选自聚酰胺、聚缩醛和聚乳酸中的至少1种树脂, 所述条件(a)的比率R为1.03~1.32, 所述(b)的化学修饰木质纤维素纳米纤维的结晶度为55.6~78.8%。

15. 根据权利要求1、5、7中任一项所述的纤维强化树脂组合物, 其中, 所述(B)热塑性树脂为选自聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚乙烯和聚苯乙烯中的至少1种树脂, 所述条件(a)的比率R为1.21~1.88, 所述(b)的化学修饰木质纤维素纳米纤维的结晶度为42.7~78.8%。

16. 一种制造方法, 其特征在于, 是含有(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的纤维强化树脂组合物的制造方法, 包括下述的工序:

(1) 选定满足下述条件的(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的工序:

(a) (A)化学修饰木质纤维素纳米纤维的溶度参数 SP_{cnf} 与(B)热塑性树脂的溶度参数 SP_{pol} 的比率R即 SP_{cnf}/SP_{pol} 为0.87~1.88的范围, 并且, (b) (A)化学修饰木质纤维素纳米纤维的结晶度为42.7~78.8%, 所述(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维的木质素含量为0.1~40质量%,

(2) 配合所述工序(1)中选定的(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的工序, 以及

(3) 混炼所述工序(2)中配合的(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂, 得到树脂组合物的工序。

17. 一种制造方法, 其特征在于, 是含有(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的纤维强化树脂组合物的制造方法, 包括下述的工序:

(1) 选定成为满足下述条件的解纤处理后的(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维的(A1)化学修饰木质纸浆和(B)热塑性树脂的工序:

(a) (A)化学修饰木质纤维素纳米纤维的溶度参数 SP_{cnf} 与(B)热塑性树脂的溶度参数 SP_{pol} 的比率R即 SP_{cnf}/SP_{pol} 为0.87~1.88的范围, 并且, (b)化学修饰木质纤维素纳米纤维的结晶度为42.7~78.8%,

(2) 配合所述工序(1)中选定的(A1)化学修饰木质纸浆和(B)热塑性树脂的工序, 以及

(3) 混炼所述工序(2)中配合的(A1)化学修饰木质纸浆和(B)热塑性树脂, 同时将(A1)化学修饰木质纸浆解纤, 得到含有(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的树脂组合物的工序,

并且, 所述(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维的木质素含量为0.1~40质量%。

18. 一种制造方法, 其特征在于, 是含有(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的纤维强化树脂组合物的制造方法, 包括下述的工序:

(1) 选定(A1)化学修饰木质纸浆和(B)热塑性树脂的工序,

(2) 配合所述工序(1)中选定的(A1)化学修饰木质纸浆和(B)热塑性树脂的工序, 以及

(3) 混炼所述工序(2)中配合的(A1)化学修饰木质纸浆和(B)热塑性树脂, 同时将(A1)化学修饰木质纸浆解纤, 得到含有(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的树脂组合物的工序;

所述(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂满足下述条件:(a)(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维的溶度参数 SP_{cnf} 与(B)热塑性树脂的溶度参数 SP_{pol} 的比率 R 即 SP_{cnf}/SP_{pol} 为0.87~1.88的范围,并且,(b)化学修饰木质纤维素纳米纤维的结晶度为42.7~78.8%,所述(A)化学修饰木质纤维素纳米纤维的木质素含量为0.1~40质量%。

19.根据权利要求16~18中任一项所述的制造方法,其中,所述(a)的比率 R 即 SP_{cnf}/SP_{pol} 为1.03~1.82的范围。

20.一种(A2)乙酰化木质纤维素纳米纤维,结晶度为42.7~78.8%,糖链的羟基被乙酰基取代,其取代度为0.29~2.52,溶度参数 SP_{cnf} 为9.9~15,木质素含量为0.1~40质量%。

21.一种纤维强化树脂组合物,含有权利要求20所述的(A2)乙酰化木质纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂。

22.根据权利要求21所述的纤维强化树脂组合物,其中,相对于所述(B)热塑性树脂100质量份的所述(A2)乙酰化木质纤维素纳米纤维的含量为0.1~30质量份。

23.根据权利要求21或22所述的纤维强化树脂组合物,其中,所述(B)热塑性树脂为选自聚酰胺树脂、聚缩醛树脂、聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚乳酸、聚乙烯、聚苯乙烯、ABS树脂中的至少1种树脂。

24.一种制造方法,其特征在于,是含有(A2)乙酰化木质纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的纤维强化树脂组合物的制造方法,包括下述的工序:

(1)混炼含有(A3)乙酰化木质纤维素的(A4)纤维集合体和(B)热塑性树脂,同时将(A3)乙酰化木质纤维素解纤,得到含有(A2)乙酰化木质纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的树脂组合物的工序;

所述(A2)乙酰化木质纤维素纳米纤维的结晶度为42.7~78.8%,糖链的羟基被乙酰基取代,其取代度为0.29~2.52,溶度参数 SP_{cnf} 为9.9~15,木质素含量为0.1~40质量%。

含有化学修饰纤维素纳米纤维和热塑性树脂的纤维强化树脂组合物

技术领域

[0001] 本发明涉及含有化学修饰纤维素纳米纤维和热塑性树脂的纤维强化树脂组合物。

背景技术

[0002] 植物纤维的重量轻至钢铁的1/5程度,植物纤维的强度强至钢铁的5倍以上,并且,植物纤维的热膨胀为玻璃的1/50,具有低线热膨胀系数。另外,还有通过将植物纤维进行机械或者化学解纤处理而制造微纤化植物纤维(MFC)的技术。MFC是纤维直径100nm程度、纤维长度5 μ m程度以上、比表面积250m²/g程度的纤维。MFC与未解纤的植物纤维相比,具有高强度。

[0003] 但是,植物纤维所含的纤维素在其分子中每个重复单元具有3个羟基,植物纤维整体具有很多的羟基。其结果,在纤维素分子间氢键的凝聚力强。

[0004] 以往,公开了在将植物纤维或MFC与树脂复合化而得到植物纤维复合材料时,使植物纤维或MFC充分分散在树脂中的技术。专利文献1中,公开了含有具有伯氨基的高分子化合物、被马来酸酐改性的高分子化合物、微纤化植物纤维和聚烯烃的组合物。专利文献2中,公开了含有被烷基琥珀酸酐酯化的改性微纤化植物纤维和热塑性树脂的树脂组合物。专利文献3中,公开了含有纤维素纳米纤维(CNF)、热塑性树脂和非离子表面活性剂的分散液以及由该分散液得到的树脂组合物。

[0005] 如此地,对树脂中分散微细纤维素纤维的方法下了很大功夫,公开有被微细纤维素纤维强化的纤维强化复合树脂组合物。为了得到被改良的纤维强化树脂组合物,需要分散性良好的纤维与容易分散该纤维的树脂的适当组合。

[0006] 现有技术文献

[0007] 专利文献

[0008] 专利文献1:再公表专利W02011/049162A1

[0009] 专利文献2:日本公开专利公报特开2012-214563A

[0010] 专利文献3:日本公开专利公报特开2013-166818A

发明内容

[0011] 本发明的目的在于提供一种适当地复合化分散性良好的纤维与容易分散该纤维的树脂而成的纤维强化树脂组合物及其制造方法。更具体而言,其目的在于提供一种通过适当复合纤维与树脂的而改良了物性的含有化学修饰CNF和热塑性树脂的纤维强化树脂组合物及其制造方法。

[0012] 本发明人等对含有化学修饰纤维素纳米纤维和热塑性树脂的纤维强化树脂组合物进行了深入研究,结果得到了如下见解:通过适当地组合具有特定的溶度参数(SP)值(以下也记为“SP值”)和特定的结晶度的化学修饰CNF与具有特定的SP值的树脂,能够使树脂中的化学修饰CNF的分散性优异,得到改善了物性的纤维强化树脂组合物,从而完成了本发

明。

[0013] 本发明中使用的术语“纤维素纳米纤维”是指由纤维素构成的纳米纤维(纤维素纳米纤维)或/和由木质纤维素构成的纳米纤维(木质纤维素纳米纤维),有时也统称为“CNF”。

[0014] 有时也将CNF以与微纤化的纤维素纤维或/和微纤化的木质纤维素纤维相同意思使用。

[0015] “化学修饰纤维素纳米纤维”是指经过化学修饰的CNF或/和经过化学修饰的木质CNF,有时也统称为“化学修饰CNF”。

[0016] 本发明的树脂组合物中分散的化学修饰CNF的特征在于通过导入例如乙酰基等烷酰基代替构成纤维素的糖链的羟基的氢原子(即羟基被化学修饰),从而封锁纤维素分子的羟基,抑制纤维素分子的氢键合力,并且以特定的比例保持纤维素纤维本来具有的晶体结构。

[0017] 另外,本发明的特征点在于组合(复合化)这样的化学修饰CNF和具有特定的SP值的树脂。

[0018] 这样的本发明的特征是基于所获得的如下的见解的结果,即,通过改变对存在于纤维素纤维或者木质纤维素纤维表面的糖链的羟基进行化学修饰(例如取代成乙酰基等)的程度,能够控制SP值和纤维素纤维或者木质纤维素本来具有的结晶度,以及,对于这样控制了SP值和结晶度的化学修饰CNF而言,具有特定的SP值的纤维素与树脂的相容性提高等见解。

[0019] 本发明涉及下述的含有化学修饰CNF和热塑性树脂的纤维强化树脂组合物及其制造方法。

[0020] 项1.

[0021] 一种纤维强化树脂组合物,含有(A)化学修饰纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂,

[0022] 上述化学修饰纤维素纳米纤维和热塑性树脂满足下述条件:

[0023] (a) (A)化学修饰纤维素纳米纤维的溶度参数(SP_{cnf})与(B)热塑性树脂的溶度参数(SP_{pol})的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 为0.87~1.88的范围,并且,(b) (A)化学修饰纤维素纳米纤维的结晶度为42.7%以上。

[0024] 项2.

[0025] 根据上述项1所述的纤维强化树脂组合物,其中,上述条件(a)的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 为1.03~1.88的范围。

[0026] 项3.

[0027] 根据上述项1或2所述的纤维强化树脂组合物,其中,上述条件(b)的(A)化学修饰纤维素纳米纤维的结晶度为55.6%以上。

[0028] 项4.

[0029] 根据上述项1~3中任一项所述的纤维强化树脂组合物,其中,上述(A)化学修饰纤维素纳米纤维为构成纤维素纳米纤维的糖链的羟基被烷酰基修饰的纤维素纳米纤维。

[0030] 项5.

[0031] 根据上述项1~4中任一项所述的纤维强化树脂组合物,其中,上述(B)热塑性树脂为选自聚酰胺、聚缩醛、聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚乳酸、聚乙烯、聚苯乙烯和ABS树脂中的至少1种树脂。

[0032] 项6.

[0033] 根据上述项1~4中任一项所述的纤维强化树脂组合物,其中,上述(B)热塑性树脂为选自聚酰胺、聚缩醛和聚乳酸中的至少1种树脂,上述条件(a)的比率R为1.03~1.32,上述(b)的化学修饰纤维素纳米纤维的结晶度为55.6%以上。

[0034] 项7.

[0035] 根据上述项1~4中任一项所述的纤维强化树脂组合物,其中,上述(B)热塑性树脂为选自聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚乙烯和聚苯乙烯中的至少1种树脂,上述条件(a)的比率R为1.21~1.88,上述(b)的化学修饰纤维素纳米纤维的结晶度为42.7%以上。

[0036] 项8.

[0037] 根据上述项1~7中任一项所述的纤维强化树脂组合物,其中,上述(A)化学修饰纤维素纳米纤维为构成纤维素纳米纤维的糖链的羟基被乙酰基修饰的纤维素纳米纤维。

[0038] 项9.

[0039] 根据上述项1~8中任一项所述的纤维强化树脂组合物,其中,上述化学修饰纤维素纳米纤维和纤维素纳米纤维的纤维素为木质纤维素。

[0040] 项10.

[0041] 一种制造方法,是含有(A)化学修饰纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的纤维强化树脂组合物的制造方法,其特征在于,包括下述的工序:

[0042] (1)选定满足下述条件的(A)化学修饰纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的工序:

[0043] (a)(A)化学修饰纤维素纳米纤维的溶度参数(SP_{cnf})与(B)热塑性树脂的溶度参数(SP_{pol})的比率R(SP_{cnf}/SP_{pol})为0.87~1.88的范围,并且,(b)(A)化学修饰纤维素纳米纤维的结晶度为42.7%以上,

[0044] (2)配合上述工序(1)中选定的(A)化学修饰纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的工序,以及

[0045] (3)混炼上述工序(2)中配合的(A)化学修饰纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂,得到树脂组合物的工序。

[0046] 项11.

[0047] 一种制造方法,是含有(A)化学修饰纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的纤维强化树脂组合物的制造方法,其特征在于,包括下述的工序:

[0048] (1)选定成为满足下述条件的解纤处理后的(A)化学修饰纤维素纳米纤维的、(A1)化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂的工序:

[0049] (a)(A)化学修饰纤维素纳米纤维的溶度参数(SP_{cnf})与(B)热塑性树脂的溶度参数(SP_{pol})的比率R(SP_{cnf}/SP_{pol})为0.87~1.88的范围,并且,(b)化学修饰纤维素纳米纤维的结晶度为42.7%以上,

[0050] (2)配合上述工序(1)中选定的(A1)化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂的工序,以及

[0051] (3)混炼上述工序(2)中配合的(A1)化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂,同时将(A1)化学修饰纸浆解纤,得到含有(A)化学修饰纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的树脂组合物的工序。

[0052] 项12.

[0053] 一种制造方法,是含有(A)化学修饰纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的纤维强化

树脂组合物的制造方法,其特征在于,包括下述的工序:

[0054] (1) 选定(A1)化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂的工序,

[0055] (2) 配合上述工序(1)中选定的(A1)化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂的工序,以及

[0056] (3) 混炼上述工序(2)中配合的(A1)化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂,同时将(A1)化学修饰纸浆解纤,得到含有(A)化学修饰纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的树脂组合物的工序,

[0057] 上述(A)化学修饰纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂满足下述条件:(a) (A)化学修饰纤维素纳米纤维的溶度参数(SP_{cnf})与(B)热塑性树脂的溶度参数(SP_{pol})的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 为0.87~1.88的范围,并且,(b)化学修饰纤维素纳米纤维的结晶度为42.7%以上。

[0058] 项13.

[0059] 根据上述项10~12中任一项所述的制造方法,其中,上述(a)的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 为1.03~1.82的范围。

[0060] 项14.

[0061] 一种(A2)乙酰化纤维素纳米纤维,结晶度为42.7%以上,糖链的羟基被乙酰基取代,其取代度为0.29~2.52,溶度参数(SP_{cnf})为9.9~15。

[0062] 项15.

[0063] 一种纤维强化树脂组合物,含有上述项14所述的(A2)乙酰化纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂。

[0064] 项16.

[0065] 根据上述项15所述的纤维强化树脂组合物,其中,相对于上述(B)热塑性树脂100质量份的上述(A2)乙酰化纤维素纳米纤维的含量为0.1~30质量份。

[0066] 项17.

[0067] 根据上述项15或16所述的纤维强化树脂组合物,其中,上述(B)热塑性树脂为选自聚酰胺树脂、聚缩醛树脂、聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚乳酸、聚乙烯、聚苯乙烯、ABS树脂中的至少1种树脂。

[0068] 项18.

[0069] 根据上述项15或16所述的纤维强化树脂组合物,其中,上述乙酰化纤维素纳米纤维为乙酰化木质纤维素纳米纤维。

[0070] 项19.

[0071] 一种制造方法,是含有(A2)乙酰化纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的纤维强化树脂组合物的制造方法,其特征在于,包括下述的工序:

[0072] (1) 混炼含有(A3)乙酰化纤维素的(A4)纤维集合体和(B)热塑性树脂,同时将(A3)乙酰化纤维素解纤,得到含有(A2)乙酰化纤维素纳米纤维和(B)热塑性树脂的树脂组合物的工序,

[0073] 上述(A2)乙酰化纤维素纳米纤维的结晶度为42.7%以上,糖链的羟基被乙酰基取代,其取代度为0.29~2.52,溶度参数(SP_{cnf})为9.9~15。

[0074] 本发明的纤维强化树脂组合物中,通过使该组合物中的化学修饰CNF为构成CNF的糖链的表面的羟基被例如乙酰基等烷酰基等修饰(即化学修饰),从而抑制了由纤维素的氢键引起的自我凝聚。

[0075] 而且由于本发明的纤维强化树脂组合物是通过该基体成分(树脂)与化学修饰CNF的适当组合而构成的,所以树脂中的化学修饰CNF与树脂的亲性和高,树脂中的化学修饰CNF的分散性良好。其结果,本发明纤维强化树脂组合物发挥最佳的强度。

[0076] 例如,将含有10质量%化学修饰CNF的本发明的纤维强化树脂组合物和在与其相同的树脂中含有同量的无修饰CNF的纤维强化树脂组合物相比较,则在化学修饰CNF的溶度参数(SP_{cnf})与热塑性树脂的溶度参数(SP_{pol})的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 为0.87~1.88的范围内时,本发明的纤维强化树脂组合物的弹性率是含有无修饰CNF的纤维强化树脂组合物的弹性率的1.05倍以上。而且,还可以设计化学修饰CNF和树脂以在该比率R的范围内进一步发挥最佳的强度。

[0077] 本发明的纤维强化树脂组合物可以通过混炼化学修饰CNF和树脂来制造,但如果在将纸浆等纤维素纤维集合体进行化学修饰之后使其与树脂熔融混合,则在该工序中,纤维直径为数十~数百 μm 的化学修饰(例如,乙酰化等)纸浆在混炼的同时容易解纤成纤维直径为数十nm~数百nm的化学修饰CNF,能够容易地制造本发明的纤维强化树脂组合物。

[0078] 本发明中使用的化学修饰CNF还可以使用以乙酰化剂等低廉的化学修饰剂经过简便的操作进行化学修饰而得的化学修饰CNF。而且,本发明的纤维强化树脂组合物还可以通过最佳的树脂的组合容易地制造,因此成本低,实用化容易。而且,对于本发明的纤维强化树脂组合物而言,化学修饰CNF在树脂中的分散性良好,因此具有良好的特性。

[0079] 对于本发明的纤维强化树脂组合物而言,根据对存在于纤维素或者木质纤维素的羟基中的几个进行化学修饰(例如用乙酰基等修饰基取代),能够容易选定对各树脂具有最佳的溶度参数(SP)值的化学修饰CNF(乙酰化CNF等)将其用于制造纤维强化树脂组合物。

[0080] 对于本发明的纤维强化树脂组合物而言,通过使纤维素的结晶度保持在约42%以上,使其成为适当的溶度参数(SP)值,从而使化学修饰CNF的在树脂中的分散性变高,提高纤维素对树脂的加强效果,因此能够得到具有优异的力学特性的纤维强化复合材料。

[0081] 对于本发明的纤维强化树脂组合物而言,例如可以将聚酰胺6(PA6)、聚缩醛(聚甲醛,POM)、聚丙烯(PP)、马来酸酐改性聚丙烯(MAPP)等树脂(基体)与化学修饰(例如乙酰化等)纸浆进行熔融混炼,利用剪切应力进行解纤。该化学修饰纸浆被纳米纤维化,化学修饰CNF被良好地分散在树脂中。

[0082] 含有树脂和化学修饰CNF的本发明的纤维强化树脂组合物与仅有树脂的形态相比,弯曲弹性模量高。例如含有10质量%的化学修饰CNF时,PA6-化学修饰CNF中为2.2倍以上,POM-化学修饰CNF中为2.1倍以上,PP-化学修饰CNF中为1.2倍以上,MAPP-化学修饰CNF中为1.5倍以上的弯曲弹性模量。

[0083] 另外,本发明的含有树脂和化学修饰CNF的纤维强化树脂组合物的弯曲弹性模量与含有无修饰CNF的纤维强化树脂组合物相比较,弯曲弹性模量也高。例如含有10质量%的化学修饰CNF时,至少为1.1倍以上。具体而言,PA6-化学修饰CNF中为1.4倍以上,POM-化学修饰CNF中为1.5倍以上,PP-化学修饰CNF中为1.1倍以上,MAPP-化学修饰CNF中为1.1倍以上,PLA-化学修饰CNF中为1.1倍以上,PS-化学修饰CNF中为1.1倍以上,PE-化学修饰CNF中为1.3倍的弯曲弹性模量。应予说明,该弯曲弹性模量的倍率数值是四舍五入小数点后第二位的值。

[0084] 纤维强化树脂组合物中化学修饰CNF对树脂的加强效果高。

附图说明

- [0085] 图1是作为原材料的NBKP的SEM照片。
- [0086] 图2是乙酰化NBKP (DS=0.88) 的SEM照片。
- [0087] 图3是添加了未处理NBKP的PA6 (No.PA6-15) 的X-CT图像。
- [0088] 图4是从添加了未处理NBKP的PA6 (No.PA6-15) 中提取PA6而得到的纤维素的SEM照片。
- [0089] 图5是添加了乙酰化NBKP的PA6 (No.PA6-216) 的X-CT图像。
- [0090] 图6是从添加了乙酰化NBKP的PA6 (No.PA6-216) 中提取PA6而得到的纤维素的SEM照片。
- [0091] 图7是从添加了未处理NBKP的POM (No.POM-148) 中提取POM而得到的纤维素的SEM照片。
- [0092] 图8是从添加了乙酰化NBKP的POM (No.POM-134) 中提取POM而得到的纤维素的SEM照片。
- [0093] 图9是从添加了低DS (DS=0.46) 乙酰化NBKP的POM (No.POM-129) 中提取POM而得到的纤维素的SEM照片。
- [0094] 图10是添加了低DS (DS=0.40) 乙酰化NBKP的POM (No.POM-128) 复合材料的透射式电子显微镜照片。
- [0095] 图11是添加了未处理NBKP的PP (No.PP-116) 的X-CT图像。
- [0096] 图12是从添加了未处理NBKP的PP (No.PP-116) 中提取PP而得到的纤维素的SEM照片。
- [0097] 图13是添加了乙酰化NBKP的PP (No.PP-367) 的X-CT图像。
- [0098] 图14是从添加了乙酰化NBKP的PP (No.PP-367) 中提取PP而得到的纤维素的SEM照片。
- [0099] 图15是添加了低DS (DS=0.46) 乙酰化NBKP的PP (No.PP-304) 的X-CT图像。
- [0100] 图16是从添加了低DS (DS=0.46) 乙酰化NBKP的PP (No.PP-304) 中提取PP而得到的纤维素的SEM照片。

具体实施方式

- [0101] 以下,对本发明的纤维强化树脂组合物进行详细说明。
- [0102] (1) 纤维强化树脂组合物
- [0103] 本发明的纤维强化树脂组合物含有 (A) 化学修饰纤维素纳米纤维 (化学修饰CNF) 和 (B) 热塑性树脂,
- [0104] 上述化学修饰CNF和热塑性树脂满足下述条件:
- [0105] (a) (A) 化学修饰CNF的溶度参数 (SP_{cnf}) 与 (B) 热塑性树脂的溶度参数 (SP_{pol}) 的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 为0.87~1.88的范围, 并且 (b) (A) 化学修饰CNF的结晶度为42.7%以上。
- [0106] 上述 (a) 的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 优选为1.03~1.88程度的范围, 更优选为1.03~1.82程度的范围。
- [0107] 纤维素分子的重复单元中存在3个羟基。本发明中, 根据对存在于纤维素分子中的羟基中的几个进行化学修饰 (例如用乙酰基等取代), 能够得到对各树脂具有最佳的溶度参

数(SP)值的化学修饰CNF(例如乙酰化CNF等)。通过该化学修饰处理,促进化学修饰CNF在本发明纤维强化树脂组合物的树脂中的分散性,提高化学修饰CNF对树脂的加强效果,能够得到具有优异的力学特性的CNF复合材料。

[0108] (1-1) (A) 化学修饰纤维素纳米纤维(化学修饰CNF)

[0109] 本发明的纤维强化树脂组合物含有(A)化学修饰CNF。

[0110] (A)化学修饰CNF的结晶度为42.7%以上。

[0111] 植物纤维(纤维素和木质纤维素)

[0112] 对于作为化学修饰CNF的原料使用的植物纤维,可举出由含有纤维素或/和木质纤维素的木材、竹、麻、黄麻、洋麻、棉、甜菜、农产品废弃物、布之类的天然植物原料得到的纤维。作为木材,例如,可举出西加云杉、日本柳杉、日本扁柏、桉树、金合欢树等,作为纸,可举出脱墨废纸、瓦楞纸废纸、杂志、复印用纸等,但不限于这些。植物纤维可以单独使用1种,也可以使用从它们中选择的2种以上。

[0113] 作为化学修饰CNF的原料,也可以使用木质纤维素。

[0114] 已知木质纤维素是构成植物的细胞壁的复合烃高分子,主要由多糖类的纤维素、半纤维素和作为芳香族高分子的木质素构成。

[0115] 参照例1:Review Article Conversion of Lignocellulosic Biomass to Nanocellulose:Structure and Chemical Process H.V.Lee,S.B.A.Hamid,and S.K.Zain,Scientific World Journal Volume 2014,Article ID 631013,20pages,
<http://dx.doi.org/10.1155/2014/631013>

[0116] 参照例2:New lignocellulose pretreatments using cellulose solvents:a review,Noppadon Sathitsuksanoh,Anthe George and Y-H Percival Zhang,J Chem Technol Biotechnol 2013;88:169-180

[0117] 本说明书中使用的“木质纤维素”的术语是指植物中天然存在的化学结构的木质纤维素或/和木质纤维素混合物、人工改变的木质纤维素或/和木质纤维素混合物。上述混合物例如是由天然的植物得到的木材、对木材进行机械式或/和化学式处理而得到的各种纸浆中含有的化学结构的木质纤维素或/和木质纤维素混合物。木质纤维素不限于天然存在的化学结构的木质纤维素,另外,木质纤维素中的木质素含量也没有限定。

[0118] 即,即便木质素成分的含量为微量,本发明中使用的木质纤维素、木素纸浆的术语也分别解释为木质纤维素、木素纸浆。

[0119] 木质纤维素的原料可以使用含有木质纤维素的纤维或者含有木质纤维素的纤维集合体。含有木质纤维素的纤维集合体除来自植物的纸浆、木粉、木片等以外,还包括所有形状的含有木质纤维素的纤维集合体。作为植物性原料,可以使用来自木材、竹、麻、黄麻、洋麻等植物的材料、甘蔗渣、稻草、甜菜渣等农产品废弃物等。可以将这些含有木质纤维素的植物性原料制成片状、粉状、纤维状等形状而使用。

[0120] 已知植物的细胞壁主要由木质纤维素构成。在植物细胞壁的微细结构中,通常约40根纤维素分子以氢键键合,通常形成宽度4~5nm程度的纤维素微纤丝(单CNF),数个纤维素微纤丝集合形成纤维素微纤维(纤维素微纤维束)。而且,半纤维素存在于纤维素微纤丝彼此的间隙、纤维素微纤丝的周围,木质素以填充到纤维素微纤丝彼此的状态存在。

[0121] 植物纤维、木质纤维素的制造原料的代表例为纸浆。纸浆是对来自木材等植物的

材料进行化学式或/和机械式处理而取出的其中含有的纤维。根据来自植物的材料的化学、生物化学处理程度,半纤维素和木质素的含量变低,成为以纤维素为主成分的纤维。

[0122] 作为制造纸浆用的木材,例如,可以使用西加云杉、日本柳杉、日本扁柏、桉树、金合欢树等。本发明的纤维强化树脂组合物中使用的化学修饰CNF的原料也可以使用例如脱墨废纸、瓦楞纸废纸、杂志、复印用纸等废纸。作为本发明的纤维强化树脂组合物中使用的化学修饰CNF的原料,也可以使用一种植物纤维或者组合使用二种以上的植物纤维。

[0123] 作为本发明的纤维强化树脂组合物中使用的化学修饰CNF的原料,可举出纸浆、将纸浆原纤化而得的原纤化纤维素和原纤化木质纤维素作为优选的原材料。纸浆含有木质纤维素,主要由纤维素、半纤维素、木质素构成。纸浆可以通过利用机械纸浆化法、化学纸浆化法或者机械纸浆化法与化学纸浆化法的组合对植物性原料进行处理而得到。机械纸浆化法是在残留有木质素的状态下利用研磨机、磨浆机等机械力进行纸浆化的方法。化学纸浆化法是使用化学试剂调整木质素的含量进行纸浆化的方法。

[0124] 作为机械纸浆(MP),可以使用磨木纸浆(GP)、木片磨木纸浆(RGP)、预热机械纸浆(TMP)、化学预热机械纸浆(CTMP)、漂白化学预热机械纸浆(BCTMP)等。

[0125] 作为通过机械纸浆化法和化学纸浆化法的组合制造的纸浆,可以使用化学机械纸浆(CMP)、化学磨木纸浆(CGP)、半化学纸浆(SCP)等。作为半化学纸浆(SCP),可以使用由亚硫酸盐法、冷碱法、牛皮纸浆制法、碱法等制造的纸浆。

[0126] 作为化学纸浆(CP),可以使用亚硫酸纸浆(SP)、碱法纸浆(AP)、牛皮纸浆(KP)、溶解用牛皮纸浆(DKP)等。

[0127] 以机械纸浆、化学纸浆等纸浆为主成分的脱墨废纸纸浆、瓦楞纸废纸纸浆、杂志废纸纸浆也可以作为化学修饰CNF的原料使用。

[0128] 根据需要,可以对这些原材料进行脱木质素或者漂白,调整该纸浆中的木质素量。

[0129] 作为本发明的纤维强化树脂组合物中使用的化学修饰CNF的原料,在这些纸浆中,特别优选来自纤维的强度强的针叶树的各种牛皮纸浆(针叶树未漂白牛皮纸浆(NUKP)、针叶树曝氧未漂白牛皮纸浆(NOKP)、针叶树漂白牛皮纸浆(NBKP))。

[0130] 使用纸浆时,只要是利用不完全除去来自植物原料的木质素而使木质素适当地存在于纸浆中的纸浆化法制造的纸浆就可无限制地使用。例如,优选将植物原料进行机械式纸浆化的机械纸浆化法。作为用于制造本发明的纤维强化树脂组合物中使用的化学修饰CNF的纸浆,优选使用磨木纸浆(GP)、木片磨木纸浆(RGP)、预热机械纸浆(TMP)、化学预热机械纸浆(CTMP)等机械纸浆(MP)。

[0131] 使用木质纤维素纤维作为本发明的纤维强化树脂组合物的原料时,关于木质纤维素纤维或者该纤维集合体(例如,木素纸浆)中的木质素的含有率,在这些原料中只要含有能够化学修饰的程度的木质素即可,其含量没有限定。从得到的化学修饰木质纤维素强度、热稳定性等观点考虑,木质素的含有率优选为1~40质量%程度,更优选为3~35质量%程度,进一步优选为5~35质量%程度。木质素含量的测定可以利用Klason法测定。

[0132] 与不含木质素的纤维素、纸浆相比,木质纤维素和木素纸浆的制造工序简单,从其原料(例如木材)得到的收率良好。另外,由于能够以少的能源制造,所以从成本的观点考虑有利,作为本发明的纤维强化树脂组合物的原料有用。

[0133] 作为将植物纤维解纤而制备CNF、微纤化木质纤维素(MFLC,在本说明书中也称为

木质纤维素纳米纤维(木质素CNF))的方法,可举出将纸浆等含有纤维素纤维的材料解纤的方法。作为解纤方法,例如,可以采用将含有纤维素纤维的材料的水悬浮液或者浆料利用磨浆机、高压均化器、研磨机、单轴或者多轴混炼机(优选双轴混炼机)、珠磨机等机械磨碎或者打浆而解纤的方法。根据需要,可以组合上述的解纤方法进行处理。作为这些解纤处理的方法,可以使用公知的解纤方法等。

[0134] 由于含有化学修饰纤维素纤维的材料(化学修饰纸浆或者化学修饰木质素纸浆等)与热塑性树脂一起在单轴或者多轴混炼机(优选多轴混炼机)中加热下对树脂进行熔融混炼时被解纤而发生纳米原纤化,能够在热塑性树脂中形成化学修饰CNF或/和化学修饰木质素CNF,所以对于制造本发明的纤维强化树脂组合物而言,这样将含有化学修饰纤维素纤维的材料在熔融热塑性树脂中解纤是有利的。

[0135] 以下,也将CNF和MFLC统称为CNF。

[0136] CNF是指对于含有纤维素纤维的材料(例如,木材纸浆等),将其纤维解开至纳米尺寸等级(解纤处理)的纤维素纳米纤维。CNF的纤维直径的平均值(纤维宽度)优选为4~200nm程度,纤维长度的平均值优选为5 μ m程度以上。CNF的纤维直径的平均值更优选为4~150nm程度,进一步优选为4~100nm程度。

[0137] 关于本发明中使用的化学修饰CNF的平均纤维长度和平均纤维直径各自优选的范围、更优选的范围,与上述CNF的这些范围相同。

[0138] 纤维直径、纤维长度可以使用Metso公司制的Kajaani纤维长度测定器测定。CNF和化学修饰CNF的纤维直径的平均值(平均纤维直径)和纤维长度的平均值(平均纤维长度)是作为对电子显微镜的视野内的CNF或者化学修饰CNF的至少50根以上进行测定时的平均值求出的。

[0139] 通过用扫描式电子显微镜(SEM)观察纤维,也可以观察纤维的解纤改善状态。

[0140] 应予说明,只要实现本发明的目的(例如,化学修饰CNF/或者化学修饰木质素CNF强化组合物的弯曲弹性模量相对于未修饰CNF/或者未修饰木质素CNF强化组合物的弯曲弹性模量显示1.1倍以上的弹性模量),即便含有解纤不充分、纤维直径比上述的化学修饰CNF大的化学修饰纤维素纤维/或者化学修饰木质纤维素纤维,这样的纤维强化组合物也包含在本发明中。

[0141] 化学修饰CNF的比表面积优选为70~300m²/g程度,更优选为70~250m²/g程度,进一步优选为100~200m²/g程度。通过增加化学修饰CNF的比表面积,从而与树脂(基体)组合而形成组合物时,能够增大接触面积,能够提高树脂成型材料的强度。另外,化学修饰CNF在树脂组合物的树脂中不凝聚,能够提高树脂成型材料的强度。

[0142] 化学修饰

[0143] 对于纤维强化树脂组合物含有的化学修饰CNF(含有化学修饰MFLC)而言,根据所使用的树脂,存在于CNF的表面的羟基被疏水化。

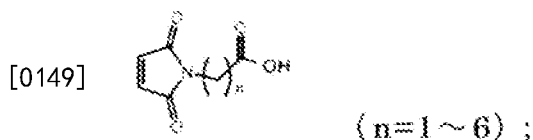
[0144] 作为化学修饰CNF,例如,可以使用如下物质:通过酰基、烷基的修饰使存在于纳米纤维表面的羟基疏水化的疏水化CNF;通过具有氨基的硅烷偶联剂、缩水甘油基三烷基卤化铵或其卤代醇型化合物等的修饰将存在于纳米纤维表面的羟基进行阳离子改性的改性CNF;通过利用琥珀酸酐、烷基或者烯基琥珀酸酐这样的环状酸酐的单酯化,利用具有羧基的硅烷偶联剂的修饰等,将存在于纳米纤维表面的羟基进行阴离子改性的改性CNF等。

[0145] 其中,由于构成CNF的糖链的羟基被烷酰基修饰的CNF(烷酰基修饰CNF)的制造容易,所以优选作为本发明中使用的化学修饰CNF。化学修饰CNF更优选为构成CNF的糖链的羟基被低级烷酰基修饰的CNF(低级烷酰基修饰CNF)。

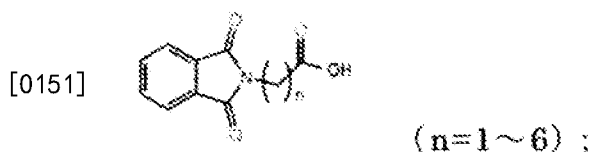
[0146] 此外,从制造的容易性和制造成本的观点考虑,本发明中使用的化学修饰CNF更优选为构成CNF的糖链的羟基被乙酰基修饰的CNF(也记为Ac-CNF)。

[0147] 本发明中,化学修饰CNF可以通过将上述的CNF进行化学修饰,或者将化学修饰纸浆或者化学修饰纤维素等纤维集合体用公知的解纤方法进行解纤而得到。另外制造其与树脂(基体材料,后述)的复合体时,也可以将树脂和化学修饰纸浆或者化学修饰纤维素等纤维集合体进行混炼,利用混炼中的剪切力在树脂内将其进行微纤化。

[0148] 对于化学修饰CNF,优选纤维素和半纤维素的至少一种(含有木质纤维素)中存在的羟基(即,糖链的羟基)被从选自饱和脂肪酸、不饱和羧酸、单不饱和脂肪酸、二不饱和脂肪酸、三不饱和脂肪酸、四不饱和脂肪酸、五不饱和脂肪酸、六不饱和脂肪酸、芳香族羧酸、二羧酸、氨基酸、马来酰亚胺化合物:



[0150] 邻苯二甲酰亚胺化合物:



[0152] 中的至少一种化合物的羧基除去氢原子的残基取代。

[0153] 即,对于化学修饰CNF,优选纤维素和木质纤维素的糖链的羟基被从上述羧酸的羧基中除去羟基的残基(酰基)酰化。

[0154] 作为上述的饱和脂肪酸,优选甲酸、乙酸、丙酸、丁酸、戊酸、新戊酸、己酸、庚酸、辛酸、壬酸、癸酸、十一烷酸、月桂酸、十三烷酸、肉豆蔻酸、十五烷酸、棕榈酸、十七烷酸、硬脂酸、十九烷酸、花生酸等。

[0155] 作为上述的不饱和羧酸,优选丙烯酸、甲基丙烯酸等。

[0156] 作为单不饱和脂肪酸,优选巴豆酸、肉豆蔻油酸、棕榈油酸、油酸、蓖麻油酸等。

[0157] 作为上述的二不饱和脂肪酸,优选山梨酸、亚油酸、二十碳烯酸等。

[0158] 作为上述的三不饱和脂肪酸,优选亚麻酸、松油酸、桐酸等。

[0159] 作为上述的四不饱和脂肪酸,优选选自十八碳四烯酸和花生四烯酸等。

[0160] 作为五不饱和脂肪酸,优选伯色五烯酸(bosseopentaenoic acid)、二十碳五烯酸等。

[0161] 作为上述的六不饱和脂肪酸,优选二十二碳六烯酸、尼生酸等。

[0162] 作为芳香族羧酸,优选苯甲酸、邻苯二甲酸、间苯二甲酸、对苯二甲酸、水杨酸、没食子酸(3,4,5-三羟基苯甲酸)、肉桂酸(3-苯基丙-2-烯酸)等。

[0163] 作为上述的二羧酸,优选草酸、丙二酸、琥珀酸、戊二酸、己二酸、富马酸、马来酸等。

[0164] 作为上述的氨基酸,优选甘氨酸、 β -丙氨酸、 ϵ -氨基己酸(6-氨基己酸)等。

[0165] 在被上述的各种羧酸修饰的化学修饰CNF中,从容易制造的观点考虑,本发明中使用的化学修饰CNF优选为构成CNF的糖链的羟基被低级烷酰基修饰的CNF(构成CNF的糖链的羟基被低级烷酰基化的CNF,称为低级烷酰基化CNF,与构成CNF的糖链的羟基被低级烷酰氧基取代的化学结构的CNF相当)。

[0166] 被从支链烷基羧酸(例如,新戊酸、3,5,5-三甲基己酸等)、环式烷烃羧酸(环己烷羧酸、叔丁基环己烷羧酸等)和取代或非取代苯氧基烷基羧酸(苯氧基乙酸、1,1,3,3-四甲基丁基苯氧基乙酸、苧烷苯氧基乙酸、苧烷苯氧基己酸等)的羧基中除去羟基的残基(酰基)酰化的CNF和木质素CNF,即便对于树脂(特别是PP、PE等烯烃系的SP值低的树脂)其加强效果也大,可有利地使用。

[0167] 此外,从制造的容易性和制造成本的观点考虑,本发明中使用的化学修饰CNF更优选为构成CNF的糖链的羟基被乙酰基修饰的CNF(构成CNF的糖链的羟基被乙酰化的化学修饰CNF、也记为Ac-CNF。)

[0168] 对于本发明中使用的化学修饰CNF,优选在尽量保持原料纤维素或/和木质纤维素纤维中存在的纤维素的晶体结构的状态下原料中的纤维素和半纤维素的羟基(糖链羟基)被酰化。即,对于本发明中使用的化学修饰CNF,优选以不破坏原料纤维素或/和木质纤维素纤维中存在的纤维素晶体结构的方式将原料纤维的表面本来存在的羟基,例如纤维素的羟基、半纤维素的羟基等进行酰化。通过该化学修饰处理,能够得到具有CNF本来的优异力学特性的化学修饰CNF,并且促进化学修饰CNF在树脂中的分散性,提高化学修饰CNF对树脂的加强效果。

[0169] 优选使原料悬浮在能够溶胀原料纤维(CNF或者纸浆)的无水非质子性极性溶剂,例如N-甲基吡咯烷酮、N,N-二甲基甲酰胺中,利用上述羧酸的酸酐或者酰氯在碱的存在下进行上述酰化反应。作为该酰化反应中使用的碱,优选吡啶、N,N-二甲基苯胺、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸钾等。

[0170] 优选该酰化反应例如在室温 $\sim 100^{\circ}\text{C}$ 下边搅拌边进行。

[0171] 对本发明中使用的化学修饰CNF的糖链羟基的酰化度(也表述为DS。有时也称为取代度或者修饰度)进行说明。

[0172] 通过酰化反应得到的化学修饰CNF的糖链羟基的酰化度(修饰度、DS)优选为0.05 ~ 2.5 程度,更优选为0.1 ~ 1.7 程度,进一步优选为0.15 ~ 1.5 程度。取代度(DS)的最大值取决于CNF的糖链羟基量,为2.7程度。通过将取代度(DS)设定在0.05 ~ 2.5 程度,得到具有适当的结晶度和SP值的化学修饰CNF。例如,对于乙酰化CNF而言,优选的DS为0.29 ~ 2.52 ,对于该范围的DS,结晶度能够保持在42.7%程度以上。

[0173] 取代度(DS)可以通过元素分析、中和滴定法、FT-IR、二维NMR(^1H 和 ^{13}C -NMR)等各种分析方法来分析。

[0174] 化学修饰CNF的结晶度

[0175] 纤维强化树脂组合物含有的化学修饰CNF的结晶度为42.7%程度以上。

[0176] 优选化学修饰CNF具有结晶度为42.7%左右以上的高结晶度,其晶体型优选具有纤维素I型晶体。上述“结晶度”是指全部纤维素中的晶体(主要为纤维素I型晶体)的存在比。化学修饰CNF的结晶度(优选纤维素I型的结晶)依次优选为50%左右以上,更优选为

55%左右以上,更优选为55.6%左右以上,进一步优选为60%左右以上,更进一步优选为69.5%左右以上。

[0177] 化学修饰CNF的结晶度的上限一般为80%左右。化学修饰CNF维持纤维素I型的晶体结构,呈现高强度、低热膨胀这样的性能。

[0178] 在晶体中纤维素I型晶体结构例如为如朝仓书店发行的“纤维素的辞典”新版第一次印刷第81~86页或者第93~99页记载的晶体结构,绝大多数的天然纤维素为纤维素I型晶体结构。与此相对,不是纤维素I型晶体结构而是例如纤维素II、III、IV型结构的纤维素纤维是由具有纤维素I型晶体结构的纤维素衍生而来的。其中I型晶体结构与其它的结构相比,晶体弹性模量高。

[0179] 如果晶体结构为I型结晶,则在形成CNF和树脂(基体材料)的复合材料时,能够得到低线膨胀系数且高弹性模量的复合材料。

[0180] 可以由如下特征来鉴定化学修饰CNF的CNF为I型晶体结构,即在通过其广角X射线衍射图像测定得到的衍射分布中,在 $2\theta=14\sim 17^\circ$ 附近和 $2\theta=22\sim 23^\circ$ 附近这两个位置具有典型的峰。

[0181] 纤维素的聚合度以天然纤维素来讲为500~10000左右,以再生纤维素来讲为200~800左右。对于纤维素而言,通过 β -1,4键直线延伸的纤维素形成几根的束,靠分子内或分子间的氢键固定,形成了伸直链的晶体。通过X射线衍射或固体NMR进行解析而明确了在纤维素的晶体存在很多晶形,但天然纤维素的晶形仅为I型。通过X射线衍射等,推测纤维素中的晶体区域的比率在木材纸浆中约为50~60%,细菌纤维素比其高,约为70%左右。由于纤维素为伸直链晶体,所以不仅弹性模量高,还显示出钢铁的5倍的强度,玻璃的1/50以下的线热膨胀系数。

[0182] (1-2) (B) 热塑性树脂

[0183] 本发明的纤维强化树脂组合物除含有(A)化学修饰CNF以外,还含有(B)热塑性树脂。使用该纤维强化树脂组合物,可以制作强度优异的成型体。

[0184] 本发明的纤维强化树脂组合物含有酰化纤维素纳米纤维(酰化CNF)作为(A)化学修饰CNF,并且,从制造法和成本的观点考虑,优选含有低级烷酰基纤维素纳米纤维(低级烷酰基CNF),更优选含有乙酰化纤维素纳米纤维(乙酰化CNF)。

[0185] 作为热塑性树脂,可优选使用聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚偏二氯乙烯、氟树脂、(甲基)丙烯酸系树脂、聚酰胺树脂(尼龙树脂、PA)、聚酯、聚乳酸树脂、聚乳酸和聚酯共聚树脂、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)、聚碳酸酯、聚苯醚、(热塑性)聚氨酯、聚缩醛(POM)、乙烯基醚树脂、聚砒系树脂、纤维素系树脂(例如三乙酰化纤维素、二乙酰化纤维素)等热塑性树脂。

[0186] 氟树脂

[0187] 可优选使用四氯乙烯、六氟丙烯、氯三氟乙烯、偏氟乙烯、氟乙烯、全氟烷基乙烯基醚等的均聚物或者共聚物。

[0188] (甲基)丙烯酸系树脂

[0189] 可优选使用(甲基)丙烯酸、(甲基)丙烯腈、(甲基)丙烯酸酯、(甲基)丙烯酰胺类等的均聚物或者共聚物。应予说明,该说明书中,“(甲基)丙烯酰基”是指“丙烯酰基和/或甲基丙烯酰基”。作为(甲基)丙烯酸,可举出丙烯酸或者甲基丙烯酸。

[0190] 作为(甲基)丙烯腈,可举出丙烯腈或者甲基丙烯腈。

[0191] 作为(甲基)丙烯酸酯,可举出(甲基)丙烯酸烷基酯、具有环烷基的(甲基)丙烯酸系单体、(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯等。

[0192] 作为(甲基)丙烯酸烷基酯,可举出(甲基)丙烯酸甲酯、(甲基)丙烯酸乙酯、(甲基)丙烯酸丁酯、(甲基)丙烯酸2-乙基己酯、(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸苄酯、(甲基)丙烯酸月桂酯、(甲基)丙烯酸硬脂酸酯、(甲基)丙烯酸羟基乙酯等。

[0193] 作为具有环烷基的(甲基)丙烯酸系单体,可举出(甲基)丙烯酸环己酯、(甲基)丙烯酸异冰片酯等。

[0194] 作为(甲基)丙烯酸烷氧基烷基酯,可举出(甲基)丙烯酸2-甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-乙氧基乙酯、(甲基)丙烯酸2-丁氧基乙酯等。

[0195] 作为(甲基)丙烯酰胺类,可举出(甲基)丙烯酰胺、N-甲基(甲基)丙烯酰胺、N-乙基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二甲基(甲基)丙烯酰胺、N,N-二乙基(甲基)丙烯酰胺、N-异丙基(甲基)丙烯酰胺、N-叔辛基(甲基)丙烯酰胺等的N取代(甲基)丙烯酰胺等以及这些(甲基)丙烯酸系树脂的共聚物。

[0196] 聚酯

[0197] 可优选使用芳香族聚酯、脂肪族聚酯、不饱和聚酯等。

[0198] 作为芳香族聚酯,可举出乙二醇、丙二醇、1,4-丁二醇等后述的二醇类与对苯二甲酸等芳香族二羧酸的共聚物。

[0199] 作为脂肪族聚酯,可举出后述的二醇类与琥珀酸、戊酸等脂肪族二羧酸的共聚物,乙醇酸、乳酸等羟基羧酸的均聚物或者共聚物,后述的二醇类、脂肪族二羧酸和上述羟基羧酸的共聚物等。

[0200] 作为不饱和聚酯,可举出后述的二醇类、马来酸酐等不饱和二羧酸、和根据需要与苯乙烯等乙烯基单体的共聚物。

[0201] 聚碳酸酯

[0202] 可优选使用双酚A或其衍生物的双酚类与光气或者二碳酸苯酯的反应物。

[0203] 聚砜树脂

[0204] 可优选使用4,4'-二氯二苯砜、双酚A等的共聚物。

[0205] 聚苯硫醚

[0206] 可优选使用对二氯苯、硫化钠等的共聚物。

[0207] 聚氨酯

[0208] 可优选使用二异氰酸酯类与二醇类的共聚物。

[0209] 作为二异氰酸酯类,可举出二环己基甲烷二异氰酸酯、1,6-六亚甲基二异氰酸酯、异佛尔酮二异氰酸酯、1,3-亚环己基二异氰酸酯、1,4-亚环己基二异氰酸酯、2,4-甲苯二异氰酸酯、2,6-甲苯二异氰酸酯、4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯、2,2'-二苯基甲烷二异氰酸酯等。

[0210] 作为二醇类,可举出乙二醇、丙二醇、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、新戊二醇、二乙二醇、三亚甲基二醇、三乙二醇、四乙二醇、二丙二醇、三丙二醇、环己烷二甲醇等较低分子量的二醇,聚酯二醇、聚醚二醇、聚碳酸酯二醇等。

[0211] 酰胺系树脂(聚酰胺树脂)

[0212] 可优选使用尼龙66(聚酰胺66、PA66)、尼龙6(聚酰胺6、PA6)、尼龙11(聚酰胺11、PA11)、尼龙12(聚酰胺12、PA12)、尼龙46(聚酰胺46、PA46)、尼龙610(聚酰胺610、PA610)、尼龙612(聚酰胺612、PA612)等脂肪族酰胺系树脂,由苯二胺等芳香族二胺和对苯二酰氯、间苯二酰氯等芳香族二羧酸或其衍生物构成的芳香族聚酰胺等。

[0213] 聚缩醛

[0214] 可优选使用三噁烷、甲醛、环氧乙烷等的聚合物和共聚物。

[0215] 这些热塑性树脂可以单独使用,也可以作为2种以上的混合树脂使用。

[0216] 在上述热塑性树脂中,从力学特性、耐热性、表面平滑性和外观优异这样的观点考虑,优选选自聚酰胺、聚缩醛、聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯、聚乙烯、聚乳酸、聚乳酸和聚酯共聚树脂、ABS树脂和聚苯乙烯中的至少1种树脂。

[0217] 分子结构内具有极性高的酰胺键的聚酰胺树脂(PA),从与纤维素系材料的亲和性高这样的理由出发,优选使用PA6(ϵ -己内酰胺的开环聚合物)、PA66(聚己二酰己二胺)、PA11(对十一内酰胺进行开环缩聚而得的聚酰胺)、PA12(对十二内酰胺进行开环缩聚而得的聚酰胺)等以及聚酰胺共聚树脂等。

[0218] 此外,优选作为结构部件具有通用性的聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE,特别是高密度聚乙烯:HDPE)以及与此等通用性聚烯烃相容性高的马来酸酐改性聚丙烯。

[0219] (1-3) (A) 化学修饰CNF的 SP_{cnf} 与(B)热塑性树脂的 SP_{pol} 的关系

[0220] 对于本发明的纤维强化树脂组合物而言,(A)化学修饰CNF的溶解度参数(SP_{cnf})与(B)热塑性树脂的溶解度参数(SP_{pol})的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 为0.87~1.88左右,优选为1.03~1.88的范围,更优选为1.03~1.82左右的范围。

[0221] 在本发明的纤维强化树脂组合物中,作为(B)热塑性树脂,可优选使用聚酰胺(PA)、聚缩醛(POM)、聚乳酸(PLA)或者其混合树脂,此时比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 优选为1.04~1.32左右,化学修饰CNF的结晶度优选为69.5%左右以上。

[0222] 另一方面,在本发明的纤维强化树脂组合物中,也可以使用极性比上述的热塑性树脂低的热塑性树脂(即 SP_{pol} 小),例如,聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)、马来酸酐改性聚丙烯(MAPP)、聚苯乙烯(PS)。此时,化学修饰CNF的 SP_{cnf} 与热塑性树脂的 SP_{pol} 的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 优选为1.21~1.88左右,更优选为1.21~1.82,化学修饰CNF的结晶度优选为42.7%以上。

[0223] 在本发明纤维强化树脂组合物中,作为通用性的(B)热塑性树脂,例如,优选使用聚丙烯(PP)、聚乙烯(PE)等烯烃系树脂和与这些烯烃系树脂相容性好的改性聚烯烃,例如,马来酸酐改性聚丙烯(MAPP),此时,化学修饰CNF的 SP_{cnf} 与热塑性树脂的 SP_{pol} 的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 优选为1.21~1.88左右,更优选为1.21~1.82左右,化学修饰CNF的结晶度优选为42.7%左右以上。

[0224] 这样,通过选定(A)化学修饰CNF的 SP_{cnf} 与(B)热塑性树脂的 SP_{pol} 的关系,得到纤维强化组合物的理想组合和其力学特性被最佳改善的纤维强化组合物。

[0225] 应予说明,主要由实施例的Ac化CNF的 SP_{cnf} 与6种热塑性树脂(PA6、POM、PP、MAPP、PLA、PS)的各 SP_{pol} 的关系表示了(A)化学修饰CNF的 SP_{cnf} 与(B)热塑性树脂的 SP_{pol} 的关系的实例,但即便使用与其不同的被其它的修饰基修饰的CNF,例如,丙酰化CNF、豆蔻酰化CNF等

各种烷酰基化CNF时,通过选定与上述规定的比率 $R(SP_{\text{cnf}}/SP_{\text{pol}})$ 一致的丙酰化CNF等各种烷酰基化CNF和热塑性树脂的组合,能够选定适合的化学修饰CNF和适合的树脂的组合,制造化学修饰CNF和热可塑树脂最佳组合的纤维强化树脂。

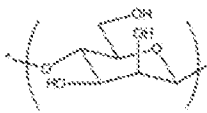
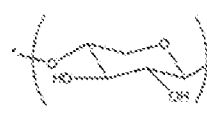
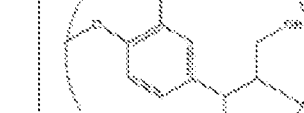
[0226] (A) 化学修饰CNF的溶度参数(SP_{cnf})

[0227] $<$ 溶度参数(SP ,单位 $(\text{cal}/\text{cm}^3)^{1/2}$) (基于Fedors算法) $>$ 乙酰化NBKP (Ac-NBKP) 的 SP 值算出方法

[0228] 对于乙酰化NBKP,采用文献记载的纤维素和二乙酸纤维素的 SP 值,使纤维素的 $DS=0$,二乙酸纤维素的 $DS=2$ 而进行线性近似,由此算出各 DS 的乙酰化纤维素的 SP 值。通过Fedors的 SP 值算出方法验证算出和使用的 SP 值的妥当性。

[0229] 其结果,通过上述线性近似得到的乙酰化纤维素的 SP 值与通过Fedors的计算方法得到的计算值相差在 $\pm 10\%$ 以内,因此认为是妥当的值。

[0230] 乙酰化木素纸浆(LP)的 SP 值算出方法

[0231]	 纤维素 (Cel) $C_6H_{10}O_5$ Mw162 $SP(OH): 17.6$ $SP(OAc): 11.1$	 甘露聚糖 (Man) $C_6H_{10}O_5$ Mw162 $SP(OH): 17.6$ $SP(OAc): 11.1$	 木聚糖 (Xyl) $C_5H_8O_4$ Mw132 $SP(OH): 16.5$ $SP(OAc): 11.6$	 木质素 (Lig) $\beta-O-4$ 结构 $C_{10}H_{12}O_4$ Mw196 $SP(OH): 13.6$ $SP(OAc): 10.6$
--------	---	--	---	---

[0232] 以下对木素纸浆进行说明。作为木素纸浆的一个例子,举出下例进行说明,即,在 150°C 下将磨木纸浆(GP)进行1小时蒸煮处理而得的木素纸浆150-1(GP150-1)的组成以摩尔比计大致由纤维素(Cel):66%、半纤维素(HCel):12%(甘露聚糖(Man):7%和木聚糖(Xyl):5%)和木质素(Lig):22%构成。

[0233] 假定该木质素在本发明中仅由 $\beta-O-4$ 型木质素构成。如果其被乙酰化则变成乙酰化木质素,木素纸浆的最大 DS 为2.73。该木质素含有2个羟基,木质素的 DS 最大为2。

[0234] 同样地在 150°C 下将磨木纸浆(GP)进行3小时蒸煮处理而得的木素纸浆150-3的情况下,含有3个羟基的纤维素和半纤维素为87.4%(质量%),含有2个羟基的木质素为12.6%(质量%),因此木素纸浆的最大 DS 为2.87。

[0235] 将木素纸浆(150-3)含有的纤维素、半纤维素和木质素的各成分的质量分数换算成摩尔分数,估算各自含有的各原子和各原子团的摩尔数。然后,采用每1摩尔的蒸发能量和每1摩尔的体积,通过Fedors的 SP 值算出方法,能够算出木素纸浆的 SP 值。

[0236] 姑且说明将木素纸浆(LP)(150-1:在 150°C 蒸煮处理1小时)进行乙酰化处理的情况。

[0237] 然后,对木素纸浆(乙酰化度(修饰度)为0.88($DS=0.88$))的情况的 SP 的算出方法进行说明。

[0238] 该 DS 值(0.88)以木素纸浆含有的纤维素为基础,乙酰基含量(g/mol)为 $0.88\text{mol}/162\text{g}$ (纤维素的 g/mol)。

[0239] 考虑到纤维素、半纤维素和木质素的存在比(摩尔比),木素纸浆的平均分子量(g/mol)为 $162 \times 0.66 (\text{Cel}) + \text{HCel} [162 \times 0.07 (\text{Man}) + 147 \times 0.05 (\text{Xyl})] + 196 \times 0.22 (\text{Lig}) = 168.2$ 。

[0240] 因此,LP (150-1) 的DS为 $0.88 \times 168.73 / 162 = 0.92$ 。

[0241] SP (LP150-1-OH) 为 $17.6 \times 0.73 (\text{Cel} + \text{Man}) + 16.5 \times 0.05 (\text{Xyl}) + 13.6 \times 0.22 (\text{Lig}) = 16.62$, ca. 16.6。

[0242] SP (LP150-1-OAC) 为 $11.1 \times 0.73 (\text{Cel} + \text{Man}) + 11.1 \times 0.05 (\text{Xyl}) + 10.6 \times 0.22 (\text{Lig}) = 10.99$, ca. 11.0。

[0243] SP (LP150-1-OAC) 的DS为 $3 \times 0.73 (\text{Cel} + \text{Man}) + 2 \times 0.05 (\text{Xyl}) + 2 \times 0.22 (\text{Lig}) = 2.73$ 。

[0244] SP (LP150-1-OAC, DS=0.88) 的SP为 $-((16.6 - 11.0) / 2.73) \times 0.92 + 16.6 = 14.713$, ca. 14.7。

[0245] 基于上述算出方法,若用通式表示DS=d的乙酰化木素纸浆的SP值(Y)的计算式则如下。

[0246] $Y = \{ -(a-b)/c \} * d + a$

[0247] (式中*表示乘法(multiplication)的运算符号。

[0248] a、b、c、d各自为以下的意思)

[0249] a: 无修饰木素纸浆(LP-OH)的SP值

[0250] $= \text{SP}_{\text{cel}}$ (纤维素的SP值) * (Cel+Man)

[0251] $+ \text{SP}_{\text{xy1}}$ (木聚糖的SP值) * (Xyl)

[0252] $+ \text{SP}_{\text{lig}}$ (木质素的SP值) * (Lig)

[0253] b: 全部羟基被乙酰化的木素纸浆(LP-OAC)的SP值

[0254] $= \text{SP}_{\text{celac3}}$ (三乙酸纤维素的SP值) * (Cel+Man) $+ \text{SP}_{\text{xy1ac}}$ (二乙酸木聚糖的SP值) * (Xyl)

[0255] $+ \text{SP}_{\text{ligac}}$ (二乙酸木质素的SP值) * (Lig)

[0256] c: (全部羟基被乙酰化的木素纸浆的DS)

[0257] $= 3 * (\text{Cel}) + 3 * (\text{Man}) + 2 * (\text{Xyl}) + 2 * (\text{Lig})$

[0258] 这里, (Cel)、(Man)、(Xyl)、(Lig) 分别表示木素纸浆中的纤维素、甘露聚糖、木聚糖、木质素的摩尔分数。

[0259] d: (乙酰度(由滴定法求出的DS值,表述为ds)的情况的木质纤维素的DS) $= \text{ds} * (\text{木素纸浆重复单元的平均式量}) / (\text{纤维素重复单元的式量})$

[0260] 在上述中, SP_{cel} (纤维素的SP值) 采用文献值(实用聚合物合金设计,井出文雄著,工业调查会,首版,1996年9月1日发行第19页)。

[0261] $\text{SP}_{\text{celac3}}$ (三乙酸纤维素的SP值) 采用 SP_{cel} (纤维素的SP值,文献值) 和 $\text{SP}_{\text{celac2}}$ (二乙酸纤维素的SP值,文献值) 求出。

[0262] 即, SP_{cel} 值 (DS=0)、 $\text{SP}_{\text{celac2}}$ (DS=2) 的关系在以这些SP值为纵轴、以此时的DS为横轴作图而得的一次函数上,求出一函数,将DS=3时的值作为 $\text{SP}_{\text{celac3}}$ (三乙酸纤维素的SP值) 求出。

[0263] SP_{xy} (木聚糖的SP值)、 SP_{lig} (木质素的SP值)、 SP_{xy1ac} (二乙酸木聚糖的SP值) 和

SP_{Iigac} (二乙酸木质素的SP值) 基于Fedors的方法 (Robert F.Fedors, Polymer Engineering and Science, February, 1974, vol.14, No.2, 147-154) 算出。

[0264] 应予说明, 在Fwdors的计算中纤维素、甘露聚糖、木聚糖和木质素的羟基的 Δ_{ei} (蒸发能量)、 Δ_{vi} (摩尔体积) 全部采用仲羟基的值。

[0265] 即便假定半纤维素中含有的甘露聚糖 (Man) 和木聚糖 (Xyl) 为等摩尔, 实用上也没有问题, 因此可以如此算出。

[0266] 另外, 对于木质素含有率小于1质量%的木质纤维素, 即便忽略木质素 (即便将木质素含量设为0进行计算), 实质上也没有特别问题。

[0267] 而且, 纤维素和葡甘露聚糖的合计含量为92质量%以上且木质素含量为0.5质量%以下的木质纤维素的SP值、乙酰化木质纤维素的SP值可以通过假定该木质纤维素的成分全部仅由纤维素构成而采用上述的纤维素的SP文献值、二乙酸纤维素的SP文献值来算出SP。

[0268] 化学修饰CNF的溶度参数 (SP_{cnf}) 的最佳范围取决于与化学修饰CNF复合的树脂 (基体) 的溶度参数 (SP_{pol}), 但优选为9.9~15左右。相对于树脂 (基体) 的溶度参数 (SP_{pol}) 为11~13左右的亲水性树脂, 化学修饰CNF的溶度参数 (SP_{cnf}) 的最佳范围更优选为11.5~15。

[0269] 相对于树脂 (基体) 的溶度参数 (SP_{pol}) 为8~9左右的疏水性的树脂, 化学修饰CNF的溶度参数 (SP_{cnf}) 的最佳范围为9.9~15左右。

[0270] 总之, 优选化学修饰CNF的溶度参数 (SP_{cnf}) 根据树脂 (基体) 的溶度参数SP_{pol}来决定, 优选使化学修饰CNF的溶度参数 (SP_{cnf}) 与树脂的溶度参数 (SP_{pol}) 的比率R (SP_{cnf}/SP_{pol}) 在0.87~1.88左右的范围。

[0271] 比率R (SP_{cnf}/SP_{pol}) 更优选为1.03~1.88左右的范围, 进一步优选为1.03~1.82左右的范围。

[0272] 比率R为该范围时, 具有化学修饰CNF在树脂 (基体) 中的分散性提高, 含有化学修饰CNF的树脂组合物的强度提高这样的效果。

[0273] (B) 热塑性树脂的溶度参数 (SP_{pol})

[0274] 热塑性树脂的溶度参数 (SP_{pol}) 值可以参考井出文雄著“实用聚合物合金设计” (工业调查会, 首版, 1996年9月1日发行) 记载的SP值。代表性热塑性树脂的SP值如下所述。

材料名	SP (cal/cm ³) ^{1/2}
尼龙6 (PA6)	11.6~12.7
聚甲醛 (聚缩醛、POM)	11.1
聚丙烯 (PP)	8.1
纤维素	15.65
二乙酸纤维素	10.9~11.35

[0276] 在该文献中, 对于由数值的范围表示SP值的材料的SP值, 将该数值范围的平均值作为该材料的SP值在本申请发明中使用。例如, 对于尼龙6 (PA6) 的文献SP值11.6~12.7, 将11.6和12.7的平均值12.2 (在小数点以后2位四舍五入) 作为尼龙6 (PA6) 的SP值而使用。

[0277] 纤维强化树脂复合体中使用的热塑性树脂的选定由使用它的纤维强化复合体的用途来决定。而且, 热塑性树脂的溶度参数 (SP_{pol}) 的范围是树脂固有的。

[0278] 例如, 多用于发动机盖、歧管等汽车部件、家电部件等的聚酰胺类的溶度参数

(SP_{po1}) 为12~13左右, 尼龙6 (PA6) 的 SP_{po1} 为12.2。多用于要求强度的电气电子产品的外装·壳体·机构部件类的聚缩醛 (POM) 的 SP_{po1} 为11.1左右。另一方面, 比重小、疏水性、在汽车部件、家电部件、包装膜、食品容器等通用的聚丙烯 (PP) 的 SP_{po1} 为8.1左右, 为了提高PP、聚乙烯 (PE) 等疏水性聚烯烃的粘接性、分散性而使用的马来酸酐改性聚丙烯 (MAPP) 的 SP_{po1} 为8.2左右。对应这样的 SP_{po1} , 选定具有比率 $R (SP_{cnf}/SP_{po1})$ 为1.03~1.32左右的 SP_{cnf} 的化学修饰CNF来制造本发明的纤维强化树脂组合物。

[0279] (A) SP_{cnf} 与(B) SP_{po1} 的比率 $R (SP_{cnf}/SP_{po1})$

[0280] 在本发明的纤维强化树脂组合物中 (A) SP_{cnf} 与 SP_{po1} 的比率 $R (SP_{cnf}/SP_{po1})$ 为0.87~1.88左右的范围, 优选为1.03~1.88的范围, 更优选为1.03~1.82左右的范围。在该数值(1.03~1.82)的范围内, 更优选热塑性树脂的 SP_{po1} 大时 $R (SP_{cnf}/SP_{po1})$ 小, SP_{po1} 小时 $R (SP_{cnf}/SP_{po1})$ 大。

[0281] 例如, 使用聚酰胺 (PA6, $SP_{po1}=12.2$)、聚缩醛 (POM, $SP_{po1}=11.1$)、聚乳酸或者其混合树脂时, 比率 $R (SP_{cnf}/SP_{po1})$ 优选为1.03~1.32。

[0282] 另一方面, 使用 SP_{po1} 小的例如聚丙烯 (PP, $SP_{po1}=8.1$)、马来酸酐改性聚丙烯 (MAPP, $SP_{po1}=8.2$) 或者其混合树脂时, 比率 $R (SP_{cnf}/SP_{po1})$ 优选为1.21~1.82。由此, 具有化学修饰CNF在树脂(基体)中的分散性提高, 含有化学修饰CNF的树脂组合物的强度提高这样的效果。

[0283] 具体而言, 使用聚酰胺 (PA6, $SP=12.2$) 作为热塑性树脂时, 优选 $DS=0.29\sim1.17$ 左右、 $SP=14.2\sim13.0$ 左右、结晶度69.5%左右以上的乙酰化纤维素, 更优选 $DS=0.46\sim0.88$ 左右、 $SP=14.6\sim13.7$ 左右、结晶度72.1%左右以上的乙酰化纤维素, 通过添加这些乙酰化纤维素, 能够得到良好的弯曲特性。

[0284] 使用聚缩醛 (POM, $SP=11.1$) 作为热塑性树脂时, 优选 $DS=0.46\sim1.84$ 左右、 $SP=14.6\sim11.5$ 左右、结晶度55.6%左右以上的乙酰化纤维素, 更优选 $DS=0.64\sim1.17$ 左右、 $SP=14.2\sim13.0$ 左右、结晶度69.5%左右以上的乙酰化纤维素, 通过添加这些乙酰化纤维素, 能够得到良好的弯曲特性。

[0285] 使用聚丙烯 (PP, $SP=8.1$) 作为热塑性树脂时, 优选 $DS=0.46$ 左右以上, 更优选 $DS=1.84$ 左右以上, 认为在 $DS=2.52$ 左右以上具有峰, 结晶度不影响。

[0286] 使用马来酸酐改性聚丙烯 (MAPP, $SP_{po1}=8.2$) 作为热塑性树脂时, 优选 $DS=0.32\sim2.52$ 左右、 $SP=15.0\sim9.90$ 左右、结晶度42.7%左右以上的乙酰化纤维素, 更优选 $DS=0.88\sim1.57$ 左右、 $SP=13.7\sim12.1$ 左右、结晶度55.6%左右以上的乙酰化纤维素, 通过添加这些乙酰化纤维素, 能够得到良好的弯曲特性。

[0287] 使用聚乳酸 (PLA, $SP_{po1}=11.4$) 作为热塑性树脂时, 优选 $DS=0.32\sim2.52$ 左右、 $SP=15.0\sim9.9$ 左右、结晶度42.7%左右以上的乙酰化纤维素。更优选 $DS=0.32\sim1.57$ 左右、 $SP=15.0\sim12.1$ 左右、结晶度55.6%左右以上的乙酰化纤维素。通过添加这些乙酰化纤维素, 能够得到良好的弯曲特性。

[0288] 使用聚乙烯 (PE, $SP=8.0$) 时, 优选 $DS=0.30\sim2.02$ 左右、 $SP=15.0\sim11.1$ 左右、结晶度42.7%左右以上的乙酰化纤维素。能够得到良好的弯曲特性。

[0289] 使用聚苯乙烯 (PS, $SP=8.85$) 时, 优选 $DS=0.30\sim2.02$ 左右、 $SP=15.0\sim11.0$ 左右、结晶度42.7%左右以上的乙酰化纤维素。能够得到良好的弯曲特性。

[0290] 使用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS树脂)时,根据丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物的共聚比SP值发生变动,因此不能一概而论,但优选 $DS=0.30\sim 1.57$ 左右、 $SP=15.0\sim 12.1$ 左右、结晶度 55.6% 左右以上的乙酰化纤维素。能够得到良好的弯曲特性。

[0291] 对于聚酰胺(PA6)、聚缩醛(POM)等极性材料而言,由于其SP高,所以通过达到 $DS=1.2$ 左右的乙酰化处理,与纤维素的相容性充分提高,通过将纤维素的结晶度保持在 70% 左右以上,也就是将纤维素纤维的强度保持在高的状态,能够得到更高弯曲特性的材料。

[0292] 对于聚丙烯(PP)等非极性材料而言,由于其SP低,所以结晶度高且纤维强度高的 $DS=1.0$ 左右的乙酰化纤维素的界面强度过低,成为不充分的弯曲特性。对于乙酰化NBKP/PP复合材料,可以说即便结晶度下降也需要成为高DS。即优选使用高乙酰化纤维素。

[0293] (1-4) 纤维强化树脂组合物的配合组成

[0294] 本发明的纤维强化树脂组合物含有(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂。

[0295] 纤维强化树脂组合物中的(A)化学修饰CNF的含有比例相对于热塑性树脂(B)100质量份优选为 $1\sim 300$ 质量份左右,更优选为 $1\sim 200$ 质量份左右,进一步优选为 $1\sim 100$ 质量份左右。纤维强化树脂组合物中的(A)化学修饰CNF(优选为乙酰化CNF)的含有比例优选为 $0.1\sim 30$ 质量份左右。

[0296] 通过向(B)热塑性树脂中配合(A)化学修饰CNF,能够得到力学特性、耐热性、表面平滑性和外观优异的纤维强化树脂组合物。

[0297] (A)化学修饰CNF与植物纤维同样地轻型,具有强度,具有低线热膨胀系数。即便组合物含有(A)化学修饰CNF,组合物也与通用的塑料同样地具有加热则容易软化成型,冷却则再次固化的性质(热塑性),能够呈现良好的加工性。

[0298] 本发明的纤维强化树脂组合物中,除上述(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂以外,可以配合例如相容剂、表面活性剂、淀粉类、海藻酸等多糖类,明胶、动物胶、酪蛋白等天然蛋白质,丹宁、沸石、陶瓷、金属粉末等无机化合物,着色剂、增塑剂、香料、颜料、流动调整剂、流平剂、导电剂、防静电剂、紫外线吸收剂、紫外线分散剂、除臭剂等添加剂。作为任意的添加剂的含有比例,在不损害本发明的效果的范围可以适当地含有。

[0299] 由于本发明的纤维强化树脂组合物含有(A)化学修饰CNF,所以能够抑制(A)化学修饰CNF彼此利用氢键凝聚。因此,在(A)化学修饰CNF和热塑性树脂(基体材料)的混合工序中,抑制(A)化学修饰CNF彼此的凝聚,(A)化学修饰CNF在热塑性树脂中均匀分散,能够得到力学特性、耐热性、表面平滑性和外观优异的含有(A)化学修饰CNF的纤维强化树脂组合物。

[0300] 本发明的含有(A)化学修饰CNF的纤维强化树脂组合物在力学特性上能够平衡良好地提高弯曲试验等的静态特性和冲击试验等的动态特性。

[0301] (1-5) 化学修饰CNF的结晶度的优选方式

[0302] 纤维强化树脂组合物含有的化学修饰CNF优选为(A2)乙酰化纤维素纳米纤维(乙酰化CNF)。

[0303] 优选乙酰化CNF的结晶度为 42.7% 左右以上,糖链的羟基被乙酰基取代,其取代度为 $0.29\sim 2.52$ 左右,溶度参数(SP_{cnf})为 $9.9\sim 15$ 左右。

[0304] 相对于聚丙烯、马来酸酐改性聚丙烯这种极性低的基体和聚酰胺、聚缩醛这种极性基体,优选乙酰化CNF的结晶度为 42.7% 左右以上,取代度(DS)为 $0.29\sim 2.52$ 左右,溶度参数(SP_{cnf})为 $9.9\sim 15.0$ 左右。

[0305] 其中,相对于作为极性聚合物的聚酰胺、聚缩醛,优选乙酰化CNF的结晶度55.6%左右以上,取代度(DS)为0.29~1.84左右,溶度参数(SP_{cnf})为11.5~15.0左右。

[0306] 另外,上述乙酰化CNF可以耐受与200℃以上的高熔点树脂的熔融混炼和反复的熔融混炼。

[0307] 在纤维强化树脂组合物中,使用极性树脂(聚酰胺树脂、聚缩醛树脂)作为(B)热塑性树脂时,优选使用结晶度为65%左右以上、取代度(DS)为0.4~1.2左右、溶度参数(SP_{cnf})为12~15左右的化学修饰CNF。作为能够制备该化学修饰CNF的原料纸浆,优选使用NBKP。

[0308] 在纤维强化树脂组合物中,使用非极性树脂(聚丙烯,PP)作为(B)热塑性树脂时,优选使用结晶度为40%左右以上、取代度(DS)为1.2左右以上、溶度参数(SP_{cnf})为8~12左右的化学修饰CNF。作为能够制备该化学修饰CNF的原料纸浆,优选使用NBKP。

[0309] (2) 纤维强化树脂组合物的制造方法

[0310] 纤维强化树脂组合物可以通过将(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂(基体材料)混合而制作。进一步可以通过将其纤维强化树脂组合物进行成型而制作成型体。

[0311] 本发明的纤维强化树脂组合物可以将化学修饰CNF和树脂混炼而制造,但也可以使用混炼机等,将化学修饰纸浆(会变成化学修饰CNF的物质)和(B)热塑性树脂混炼,并将它们复合化而制造。凭借该混炼中的剪切应力,化学修饰纸浆进行原纤化,能够得到(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂的均匀混合组合物。

[0312] 纤维强化树脂组合物中的(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂的含量如上所述。

[0313] 混合(A)化学修饰CNF或者化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂时,可以在室温下不加热两种成分而混合并其后加热,也可以一边加热一边混合。加热时,混合的温度可以根据使用的(B)热塑性树脂来调整。

[0314] 加热设定温度优选为热塑性树脂供应商推荐的最低加工温度(PA6为225~240℃, POM为170℃~190℃, PP和MAPP为160~180℃)~比该推荐加工温度高20℃的温度的范围。通过将混合温度设定在该温度范围,能够均匀地混合(A)化学修饰CNF或者化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂。

[0315] 作为混合方法,优选采用如下方法进行混合,即利用Bench Roll、班伯里密炼机、捏合机、行星式混合器等混炼机进行混炼的方法;利用搅拌叶片混合的方法;利用公转·自转方式的搅拌机混合的方法等。

[0316] 在纤维强化树脂组合物的制造方法中,通过向构成CNF的糖链的羟基导入(化学修饰)例如乙酰基等低级烷酰基,抑制纤维素的氢键。由此,在化学修饰(乙酰化等)纤维素和树脂的熔融混合工序中,纤维直径为数十~数百 μm 的化学修饰(乙酰化等)纸浆可以解纤成纤维直径为数十nm~数百nm的化学修饰CNF。由于该乙酰化等化学修饰处理成本低,处理的简便性优异,因此容易实用化。也就是说,通过该化学修饰处理,促进化学修饰纤维素纤维在树脂中的分散性,解纤(纳米纤维化)也得到促进。

[0317] 本发明中,通过使用根据存在于纤维素分子的羟基中的几个进行化学修饰(用乙酰基等取代)而使其相对于各树脂具有最佳的SP值的化学修饰CNF(乙酰化CNF等),能够得到纤维强化树脂组合物。对于纤维强化树脂组合物,通过将纤维素的结晶度保持在42%左右以上,设为适当的SP值,从而使纤维素在树脂中的分散性高,提高纤维素对树脂的加强效果,能够得到具有优异的力学特性的CNF复合材料。

[0318] 在制造方法中,将混炼处理、混合处理也称为“复合化”。

[0319] 本发明的纤维强化树脂组合物的制造方法的特征在于,上述纤维强化树脂组合物含有(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂,该制造方法包括下述的工序:

[0320] (1)选定满足下述条件的(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂的工序:

[0321] (a) (A)化学修饰CNF的溶度参数(SP_{cnf})与(B)热塑性树脂的溶度参数(SP_{pol})的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 为0.87~1.88的范围,并且,(b) (A)化学修饰CNF的结晶度为42.7%以上,

[0322] (2)配合上述工序(1)中选定的(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂的工序,以及

[0323] (3)将上述工序(2)中配合的(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂进行混炼,得到树脂组合物的工序。

[0324] 上述(a)的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 优选为1.03~1.88左右的范围,更优选为1.03~1.82左右的范围。

[0325] 在本制造工序中,可以将为了本发明的纤维强化树脂组合物制备和制作的CNF和市售的未改性CNF直接进行化学改性而使用。也就是说可以对各种状态的CNF进行化学修饰并与热塑性树脂复合化。

[0326] 另外通过考虑比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$,能够制作高性能的CNF强化热塑性树脂组合物。

[0327] 本发明的纤维强化树脂组合物的制造方法的特征在于,上述纤维强化树脂组合物含有(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂,该制造方法包括下述的工序:

[0328] (1)选定成为满足下述条件的解纤处理后的(A)化学修饰CNF的(A1)化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂的工序:

[0329] (a) (A)化学修饰CNF的溶度参数(SP_{cnf})与(B)热塑性树脂的溶度参数(SP_{pol})的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 为0.87~1.88的范围,并且,(b)化学修饰CNF的结晶度为42.7%以上,

[0330] (2)配合上述工序(1)中选定的(A1)化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂的工序,和

[0331] (3)将上述工序(2)中配合的(A1)化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂进行混炼,同时将(A1)化学修饰纸浆解纤,得到含有(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂的树脂组合物的工序。

[0332] 上述(a)的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 优选为1.03~1.88左右的范围,更优选为1.03~1.82左右的范围。

[0333] 本发明的纤维强化树脂组合物的制造方法的特征在于,上述纤维强化树脂组合物含有(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂,该制造方法包括下述的工序:

[0334] (1)选定(A1)化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂的工序,

[0335] (2)配合上述工序(1)中选定的(A1)化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂的工序,和

[0336] (3)将上述工序(2)中配合的(A1)化学修饰纸浆和(B)热塑性树脂进行混炼,同时将(A1)化学修饰纸浆解纤,得到含有(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂的树脂组合物的工序,

[0337] 上述(A)化学修饰CNF和(B)热塑性树脂满足下述条件:(a) (A)化学修饰CNF的溶度参数(SP_{cnf})与(B)热塑性树脂的溶度参数(SP_{pol})的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 为0.87~1.88的范围,并且,(b)化学修饰CNF的结晶度为42.7%以上。

[0338] 上述(a)的比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$ 优选为1.03~1.88左右的范围,更优选为1.03~1.82左右的范围。

[0339] 一般CNF的制造是利用高压均化器等对纸浆等机械式解纤而进行。但是,由于使用纸浆的低浓度的浆料和设备高价且大型等,使得由此制造的CNF价高。

[0340] 在本制造工序中,对未解纤的纸浆进行化学修饰,利用与树脂复合化时的加热熔融混合机的剪切应力一边与树脂复合化一边进行解纤,因此能够实现制造费用的低成本化,得到分散了损伤更少的CNF的高性能的纤维强化树脂组合物。

[0341] 另外通过考虑比率 $R(SP_{cnf}/SP_{pol})$,能够制作高性能的CNF强化热塑性树脂组合物。

[0342] 本发明的纤维强化树脂组合物的制造方法的特征在于,上述纤维强化树脂组合物含有(A2)乙酰化CNF和(B)热塑性树脂,该制造方法包括下述的工序:

[0343] (1)将含有(A3)乙酰化纤维素的(A4)纤维集合体和(B)热塑性树脂进行混炼,同时将(A3)乙酰化纤维素进行解纤,得到含有(A2)乙酰化CNF和(B)热塑性树脂的树脂组合物的工序,

[0344] 上述(A2)乙酰化CNF的结晶度为42.7%以上,糖链的羟基被乙酰基取代,其取代度为0.29~2.52,溶度参数(SP_{cnf})为9.9~15。

[0345] 一般CNF的制造是利用高压均化器等对纸浆等进行机械式解纤而进行的。但是,由于使用纸浆的低浓度的浆料和设备高价且大型等,使得由此制造的CNF价高。

[0346] 在本制造工序中,对未解纤的纸浆进行化学修饰,利用与树脂复合化时的加热熔融混合机的剪切应力一边与树脂复合化一边进行解纤,因此能够实现制造费用的低成本化,得到分散了损伤更少的CNF的高性能的纤维强化树脂组合物。

[0347] 另外,通过控制乙酰基的取代度和溶度参数,从而非极性到极性的基体都能够应对。

[0348] (3)使用纤维强化树脂组合物的成型材料和成型体(成型材料和成型体)

[0349] 使用本发明的纤维强化树脂组合物,能够制造成型材料和成型体(成型材料和成型体)。作为成型体的形状,可举出膜状、片状、板状、颗粒状、粉末状、立体结构等各种形状等的各种形状的成型体。作为成型方法,可以使用模具成型、注射成型、挤出成型、中空成型、发泡成型等。

[0350] 成型体(成形体)除了在使用含有植物纤维的基体成型物(成形物)的纤维强化塑料领域中使用以外,还可以在要求热塑性和机械强度(拉伸强度等)的领域中使用。

[0351] 可以有效用作汽车、电车、船舶、飞机等运输设备的内饰部件、外饰部件、结构部件等;电脑、电视、电话、钟表等电气产品等的壳体、结构部件、内部部件等;移动电话等的移动通信机器等的筐体、结构部件、内部部件等;便携音乐播放设备、影像播放设备、印刷设备、复印设备、运动器材等的壳体、结构部件、内部部件等;建筑材料;文具等办公设备等、容器、集装箱等。

[0352] 在化学修饰CNF和树脂的混合工序中,不发生化学修饰CNF彼此的凝聚,化学修饰CNF在树脂中均匀分散,因此能够得到力学特性、耐热性、表面平滑性、外观等优异的含有化学修饰CNF的树脂组合物和成型体。并且,树脂组合物在力学特性上能够平衡良好地提高弯曲试验等的静态特性和冲击试验等的动态特性。另外,树脂组合物在耐热性方面能够实现载荷下挠曲温度的数十℃提高。另外,对于由树脂组合物得到的最终成型品,不产生化学修饰CNF的凝聚块,表面平滑性和外观优异。

[0353] 实施例

[0354] 以下,举出实施例和比较例对本发明进行更详细地说明。但本发明不限于这些实施例。

[0355] 在实施例中,纸浆、化学修饰纸浆、化学修饰CNF、热塑性树脂等的成分含量表示质量%。

[0356] I. 试验方法

[0357] 下述所示的实施例和比较例等中使用的试验方法如下。

[0358] (1) 木质素的定量方法(硫酸法)

[0359] 将玻璃纤维滤纸(GA55)在110℃烘箱中干燥至恒量,在干燥器内放冷后,计量。精确称量在110℃绝对干燥的试样(约0.2g),放入50mL容积的管中。加入72%浓硫酸3mL,一边以内容物变均匀的方式用玻璃棒适当地弄碎一边将管放入30℃的温水中保温1小时。接下来,将管内容物和蒸馏水84g注入到三角烧瓶中进行混合后,在高压釜中,在120℃反应1小时。放冷后,用玻璃纤维滤纸过滤内容物而滤出不溶物,用200mL的蒸馏水清洗。在110℃烘箱中干燥至恒量使其干燥后计量。

[0360] (2) 纤维素和半纤维素的定量方法(糖分析)

[0361] 将玻璃纤维滤纸(GA55)在110℃烘箱中干燥至恒量,在干燥器内放冷后,计量。精确称量在110℃绝对干燥的试样(约0.2g),放入50mL容积的管中。加入72%浓硫酸3mL,一边以内容物变均匀的方式用玻璃棒适当地弄碎一边将管放入30℃的温水中保温1小时。接下来,加入管内容物和蒸馏水84g并定量地注入到三角烧瓶中进行混合后,将混合物1.0mL放入耐压试验管中,作为内部标准,加入0.2%肌醇溶液100μL。使用移液管加入72%浓硫酸(7.5μL),在高压釜中在120℃下反应1小时。放冷后,用超纯水稀释反应液100μL,供于Thermo Fisher Scientific公司制离子色谱仪分析,对试样所含的糖成分进行分析。

[0362] (3) 纤维素、半纤维素羟基的化学修饰度(DS)的测定方法

[0363] (3-1) 返滴定方法

[0364] 以下以乙酰化的试样为例对纤维素、半纤维素和木质纤维素的羟基被酰化(酯化)的试样的DS测定方法进行说明。其它的酰化的情况也同样。

[0365] 准备、称量和水解

[0366] 将试样干燥,并正确称量0.5g(A)。向其中加入乙醇75mL、0.5N的NaOH 50mL(0.025mol)(B),搅拌3~4小时。将其过滤、水洗、干燥,进行滤纸上的试样的FTIR测定,确认了基于酯键的羰基的吸收峰消失,即,确认了酯键已水解。将滤液用于下述的返滴定。

[0367] 返滴定

[0368] 滤液中存在水解的结果产生的乙酸钠盐和过量添加的NaOH。使用1N的HCl和酚酞进行该NaOH的中和滴定。

[0369] 通过下述式算出纤维素的重复单元的摩尔数(D)。

[0370] • $0.025\text{mol}(B) - (\text{中和使用的HCl的摩尔数}) = \text{与纤维素等的羟基进行酯键合的乙酰基的摩尔数}(C)$

[0371] • $(\text{纤维素重复单元分子量}162 \times \text{纤维素重复单元的摩尔数}(\text{未知}(D))) + (\text{乙酰基的分子量}43 \times (C)) = \text{称量的试样}0.5\text{g}(A)$

[0372] 通过 • $DS = (C) / (D)$ 算出DS。

[0373] (3-2) 利用红外线(IR)吸收光谱测定DS的方法

[0374] 酯化纤维素/木质纤维素的DS也可以通过测定红外线(IR)吸收光谱而求出。如果纤维素/木质纤维素被酯化则在 1733cm^{-1} 附近出现来自酯羰基($\text{C}=\text{O}$)的强吸收带,首先作成以该吸收带的强度(面积)为横轴,以上述由返滴定法求出的DS的值为横轴绘制的检量线。然后,对于试样的DS值,测定吸收带的强度,由该值和检量线求出试样的DS。由此能够迅速且简便地测定DS。

[0375] (4) 纤维素等的结晶度的测定

[0376] 使用机器型号Rigaku ultraX18HF(Rigaku株式会社制),基于木质素科学实验手册4.微细结构(1)利用X射线的结构解析(P198-202)中记载的方法,测定试样(经磨浆机处理纸浆和其化学修饰物)的广角X射线衍射,求出试样的结晶度。X射线为 $\text{CuK}\alpha$ 射线,以 $30\text{kV}/200\text{mA}$ 的输出测定 $2\theta=5\sim 40^\circ$ 。

[0377] II. 原料(纸浆)的制备

[0378] (1) 经磨浆机处理来自针叶树的漂白牛皮纸浆(NBKP)的制备

[0379] 使针叶树漂白牛皮纸浆(NBKP,购入商:Oji Holdings株式会社)的浆料(纸浆浆料浓度3质量%的水悬浮液)通过单盘磨浆机(相川铁工株式会社制),通过反复磨浆机处理进行解纤处理直至加拿大标准游离度(CSF)值成为50mL。

[0380] 用扫描式电子显微镜(SEM)观察纤维,结构也观察到直径为亚微米级的纤维,处处可见具有直径数 $10\sim$ 数 $100\mu\text{m}$ 的粗大纤维直径的纤维。

[0381] (2) 经磨浆机处理来自针叶树的未漂白针叶树林纸浆(NUKP)的制备

[0382] 使针叶树未漂白牛皮纸浆(NUKP,购入商:日本制纸株式会社)的浆料(纸浆浆料浓度3质量%的水悬浮液)通过单盘磨浆机(相川铁工株式会社制),通过反复磨浆机处理进行解纤直至加拿大标准游离度(CSF)值成为50mL。

[0383] 用扫描式电子显微镜(SEM)观察纤维,其结果虽然观察到了直径为亚微米级的纤维,但也观察到了不少具有数十 $\sim$ 数百 μm 的粗大纤维直径的纤维。

[0384] (3) 经磨浆机处理含有木质纤维素的纸浆(木素纸浆,LP):GP-150-1的制备

[0385] 对于针叶树研磨机处理纸浆(GP,购入商:日本制纸株式会社),以相对于纸浆1g药液为20g($0.8\text{M}-\text{NaOH}$, $0.2\text{M}-\text{Na}_2\text{S}$)的方式,在高压釜中, 150°C 下反应1小时而得到纸浆浆料。

[0386] 使得到的浆料(纸浆浆料浓度3质量%的水悬浮液)通过单盘磨浆机(相川铁工株式会社制),通过反复磨浆机处理进行解纤直至加拿大标准游离度(CSF)值成为50mL。

[0387] 用扫描式电子显微镜(SEM)观察纤维,其结果虽然观察到了直径为亚微米级的纤维,但也观察到了大量具有数十 $\sim$ 数百 μm 的粗大纤维直径的纤维。

[0388] (4) 经磨浆机处理含有木质纤维素的纸浆(木素纸浆(LP)GP(150-3)的制备

[0389] 对于针叶树研磨机处理纸浆(GP,购入商:日本制纸株式会社),以相对于纸浆1g药液为20g($0.8\text{M}-\text{NaOH}$, $0.2\text{M}-\text{Na}_2\text{S}$)的方式,在高压釜中,在 150°C 反应3小时而得到纸浆浆料。

[0390] 使得到的浆料(纸浆浆料浓度3质量%的水悬浮液)通过单盘磨浆机(相川铁工株式会社制),通过反复磨浆机处理进行解纤直至加拿大标准游离度(CSF)值成为50mL。

[0391] 用扫描式电子显微镜(SEM)观察纤维,其结果虽然观察到了直径为亚微米级的纤维,但也观察到了大量具有数十 $\sim$ 数百 μm 的粗大纤维直径的纤维。

[0392] III. 纸浆/木素纸浆的乙酰化、其与各种树脂的复合化

[0393] (1) 纤维素的乙酰化和与树脂的复合化

[0394] (1-1) 材料的组成和乙酰化处理

[0395] 使用具有表1所示的组成的来自针叶树的漂白牛皮纸浆(NBKP)(具体的制备方法如上所述)。主成分为纤维素(84.3质量%),剩余成分由半纤维素、果胶性多糖和极少木质素构成。

[0396] 另外,使用含有木质纤维素的纸浆(木素纸浆,LP)。将其组成示于表2。使用的是将来自针叶树的未漂白牛皮纸浆(NUKP)、磨木纸浆(GP)在温度150℃下蒸煮1小时或3小时进行磨浆机处理而得到的GP150-1-a、GP150-3和GP150-3-a。GP150-1-a是通过与上述的原料(纸浆)的制备项中记载的GP150-1同样的操作制备的。

[0397] GP150-3和GP150-3-a是在与上述的原料(纸浆)的制备项中记载的GP150-3同样的处理条件下进行蒸煮处理和磨浆机处理,但示出了因批次不同所致的成分的变化。

[0398] 表1 使用的NBKP的成分组成

[0399]

成分	质量%
纤维素	84.3
葡甘露聚糖	7.9
木聚糖	6.9
阿拉伯聚糖	0.5
半乳聚糖	0.3
木质素	0.1

[0400] 表2 使用的木素纸浆的成分组成

[0401]

样品	原料组成(质量%)		
	纤维素	半纤维素	木质素
蒸煮条件			
GP150-3	78.4%	9.4%	12.2%
NUKP	90.1%	6.8%	3.1%
GP150-1-a	72.4%	7.2%	20.4%
GP150-3-a	82.5%	7.2%	10.3%

[0402] 表3和表4中示出乙酰化纸浆和乙酰化木素纸浆的合成步骤。

[0403] 通过使乙酸酐、碳酸钾的添加量、反应温度和反应时间变化而得到不同的DS(纤维素重复单元含有的3个或者β-0-4型木质素含有的2个羟基的取代程度)=0.29~2.64的乙酰化NBKP和乙酰化木素纸浆。

[0404] DS是通过滴定向乙酰化NBKP和乙酰化木素纸浆中添加碱将酯键水解而产生的乙酸量而算出的。

[0405] 表3 乙酰化处理步骤

[0406]

1	使NBKP或木素纸浆分散于N-甲基吡咯烷酮。
2	加入表4所示的摩尔当量的乙酸酐和碳酸钾,在表4所示的反应时间和反应温度下进行搅拌。
3	清洗得到的乙酰化NBKP,通过滴定测定纤维素羟基的取代度(DS)。

[0407] 表4 乙酰化NBKP和乙酰化木素纸浆的合成条件

[0408]

DS	乙酸酐 (mol)	碳酸钾 (mol)	反应温度 (°C)	反应时间 (分)
NBKP				
0.29	0.38	0	80	120
0.30	0.26	0.15	80	90
0.32	0.38	0	80	120
0.41	0.38	0.30	80	90
0.46	0.76	0	80	180
0.56	1.14	0	80	180
0.64	0.76	0	90	180
0.86	0.83	0.30	80	195
0.87	0.76	0.30	80	90
0.88	0.76	0.30	80	90
1.17	1.14	0.45	80	90
1.47	1.87	0.70	80	175
1.57	1.8	0.70	80	100
1.84	2.50	0.90	80	90
2.02	3.00	1.40	80	90
2.52	3.50	1.20	80	60
2.64	3.5	1.2	80	90
木素纸浆 (NUKP)				
0.41	0.38	0.30	80	90
0.61	0.68	0.30	80	90
0.85	1.00	0.50	80	165
木素纸浆 (GP150-1-a)				
0.42	0.36	0.30	80	90
0.56	1.14	0	85	180
0.97	1.15	0.60	80	180
木素纸浆 (GP150-3-a)				
0.45	0.38	0.30	80	90
0.56	0.63	0.30	80	145
0.60	0.63	0.30	80	135
0.62	0.58	0.30	80	210
0.75 (GP150-3)	1.33	0	80	240
0.95	1.20	0.60	80	90

[0409] (1-2) 乙酰化NBKP/树脂和木素纸浆/树脂的复合化

[0410] 基体树脂使用市售的聚酰胺6 (PA6, Unitika株式会社制的NYRON RESIN)、聚缩醛 (POM, Mitsubishi Engineering-Plastics株式会社制 (Iupital))、聚丙烯 (PP, Japan Polypropylene株式会社制 (NOVATEC PP))、被马来酸酐改性的聚丙烯 (MAPP, 东洋纺株式会社公司制 (TOYO-TAC H1000))、聚乳酸 (PLA, 三井化学株式会社制 (Lacea))、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS, 日本A&L株式会社制 (Kralastic)) 和聚苯乙烯 (PS, PS日本株式会社制 (PSJ聚苯乙烯)) 和聚乙烯 (PE, Asahi Kasei Chemicals株式会社公司制 (Santac))。

[0411] 表5中示出各树脂的特性(MI:熔融指数)。

[0412] 乙酰化NBKP与PA6、POM、PP、MAPP、PLA、ABS、PS和PE复合化。乙酰化木素纸浆与PA6、POM、PP和MAPP复合化。将乙酰化NBKP或者乙酰化木素纸浆和树脂投入双轴挤出机进行熔融混炼。

[0413] 关于熔融混炼温度,PA6中为215℃,将POM、PP、MAPP和PLA调整为170℃,将ABS和PS调整为195℃,将PE调整为140℃。

[0414] 表5 各树脂的特性

树脂种类	熔点(℃)	MI (g/10min)
聚酰胺6 (PA6)	222	300
聚缩醛 (POM)	166	27
聚丙烯 (PP)	164	40
马来酸酐改性PP (MAPP)	—	100
聚乳酸 (PLA)	162	8
丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS)	非晶性	29
聚苯乙烯 (PS)	非晶性	7~8
聚乙烯 (PE)	129	12

[0416] (2) 评价

[0417] (2-1) 乙酰化NBKP的热重分析测定

[0418] 通过热重测定对得到的几个乙酰化NBKP的热分解特性进行评价。测定是在氮气气氛下以温度范围为110~600℃、升温速度为10℃/min进行的。

[0419] (2-2) 乙酰化NBKP的结晶度测定

[0420] 通过广角X射线衍射测定算出得到的几个乙酰化NBKP和乙酰化木素纸浆的结晶度。

[0421] X射线为CuK α 射线,以30kV/200mA的输出,测定 $2\theta=5\sim40^\circ$ 。

[0422] (2-3) 乙酰化NBKP/树脂复合材料的弯曲试验和Izod冲击试验

[0423] 对得到的乙酰化NBKP/树脂复合材料和乙酰化木素纸浆/树脂复合材料进行3点弯曲试验。以试验条件:弯曲速度10mm/min、支点间距离64mm进行。

[0424] 对得到的乙酰化NBKP/树脂复合材料和乙酰化木素纸浆/树脂复合材料进行Izod冲击试验。在试验片中央部插入深度2mm的V缺口,利用容量2.75J的锤子进行打击。

[0425] (2-4) 乙酰化NBKP/树脂复合材料内的乙酰化纤维素的分散状态的观察

[0426] 观察分散于得到的几个乙酰化NBKP/树脂复合材料的乙酰化纤维素的分散状态。观察是通过X射线计算机断层扫描(X-CT:分辨率1.3 μ m,由一边为1mm的立方体表示)和将基体树脂溶剂提取而得到的纤维的电子显微镜(SEM)观察来进行。

[0427] (3) 结果和考察

[0428] (3-1) 乙酰化NBKP的耐热性

[0429] 表6中示出通过得到的几个乙酰化NBKP的热重测定得到的1%质量减少温度。

[0430] 在复合材料化中,例如将PA6在215℃、将POM和PP在170℃的高设定温度下进行熔融混炼,但在螺杆的混炼区域,因剪切发热变成比设定温度高数十℃以上的温度。由于纤维素暴露在这样的条件下,所以乙酰化纸浆的热重减少特性是重要的。

[0431] 特别是如果微量的分解物作为异物存在于树脂中则发生着色,大幅损害特性,因此微量重量减少区域的观测是重要的。因此这里测量1%质量减少温度。

[0432] 可知随着DS变大,乙酰化NBKP的耐热性提高,被赋予了熔融混炼中的耐热性。

[0433] 表6 乙酰化NBKP的特性

DS	1%质量减少 温度(°C)	结晶度 (%)
NBKP		
0	243.0	77.4
0.29	—	—
0.30	—	—
0.32	—	—
0.41	—	—
0.46	254.7	73.3
0.56	268.0	—
0.64	273.6	—
0.86	—	—
0.87	—	—
0.88	248.0	72.4
1.17	276.4	69.5
1.47	—	—
1.57	—	—
1.84	293.8	55.6
2.02	—	—
2.52	282.5	42.7
2.64	—	—

[0435] ※-未测定

[0436] (3-2) 乙酰化NBKP和乙酰化木素纸浆的结晶度

[0437] 纤维素为结晶性材料,因结晶度,对树脂的加强性大幅不同。

[0438] 表6中示出几个DS的乙酰化NBKP的结晶度。

[0439] 表7中示出几个DS的乙酰化木素纸浆的结晶度。

[0440] 表7 乙酰化木素纸浆的特性

[0441]

DS	结晶度 (%)
木素纸浆(NUKP)	
0	78.3
0.41	75.0
0.61	76.7
0.85	74.4
木素纸浆(GP150-1-a)	
0	78.7
0.42	75.5
0.56	—
0.97	73.1
木素纸浆(GP150-3-a)	
0	83.1
0.45	78.8
0.56	—
0.60	—
0.62	78
0.75 (GP150-3)	—
0.95	75.4

[0442] ※-未测定

[0443] 在表6中,作为初始原料的未处理NBKP (DS=0) 的结晶度为77.4%。与此相对,乙酰化NBKP在DS=1.17时缓慢下降至69.5%,但在DS升高的DS=1.84时急剧下降至55.6%。

[0444] 如此确认了DS越高,结晶度越低,在DS=1.17~1.84的区域以上其变得特别明显。

[0445] 在表7中,NUKP的结晶度为78.3%,伴随乙酰化的DS值的增加,结晶度下降,在DS 0.85时为74.4%。

[0446] GP150-1-a的结晶度为78.7%,伴随乙酰化的DS值的增加,结晶度下降,在DS0.97时为73.1%。GP150-3-a的结晶度为83.1%,伴随乙酰化的DS值的增加,结晶度下降,在DS0.95时为75.4%。

[0447] 对于木素纸浆,在直至DS1.0左右为止,也观察到与NBKP几乎同样的结晶度和伴随乙酰化的DS增加带来的结晶度的下降。

[0448] (3-3) 乙酰化NBKP/树脂复合材料的弯曲试验和Izod冲击试验

[0449] (3-3-1) 乙酰化NBKP和乙酰化木素纸浆的DS对力学特性产生的影响

[0450] 总结各基体树脂复合材料的DS和力学特性的关系。将纤维素成分和半纤维素成分的合计添加量均设为10质量%。

[0451] 在以下的表中,为了方便,对于未处理纤维、乙酰化纤维,将纤维量均记载为10质量%。

[0452] PA6基体

[0453] 将PA6树脂(聚酰胺)基体复合材料的力学特性示于表8和表9。

[0454] 表8是添加了NBKP的材料特性。

[0455] 表9是添加了木素纸浆的材料特性。

[0456] 对于NBKP强化PA6材料(表8),在弯曲弹性模量和弯曲强度上观察到大的提高。DS=0.64的乙酰化NBKP添加复合材料(No.PA6-225)的弯曲弹性模量为5430MPa,显示为纯PA6(No.PA6)的2.5倍、添加未处理NBKP的PA6(No.PA6-15)的1.6倍的值。

[0457] DS=0.46的乙酰化NBKP添加复合材料(No.PA6-216)的弯曲强度为159MPa,显示为纯PA6(No.PA6)的1.8倍、添加未处理NBKP的PA6(No.PA6-15)的1.4倍的值。

[0458] 对于Izod冲击强度,在DS=0.46(No.216)~DS=0.88(No.PA6-205)的DS区域,得到与纯PA6(No.PA6)同等的耐冲击性。

[0459] 如此,对于PA6/NBKP复合材料,可知在DS=0.46~0.88的低DS区域,得到弯曲弹性模量、弯曲强度和耐冲击性优异的乙酰化纤维素复合材料。

[0460] 表8 DS对力学特性产生的影响1-1

[0461] PA6基体复合材料(添加NBKP)的力学特性

[0462]

No.	材料组成	DS	弯曲弹性模量(MPa)	弯曲强度(MPa)	Izod冲击强度(kJ/m ²)
PA6	PA6	0	2220	91.2	3.13
PA6-15	未处理 NBKP/PA6 =10/90	0	3450	117	2.58
PA6-241	乙酰化NBKP/PA6 =10/90	0.29	4910	152	2.78
PA6-216		0.46	5330	159	2.94
PA6-226		0.56	5340	157	2.72
PA6-225		0.64	5430	154	2.96
PA6-205		0.88	5140	151	3.08
PA6-230		1.17	4800	144	2.85
PA6-238		1.84	3630	114	2.74

[0463] 对于木素纸浆强化PA6材料(表9),在弯曲弹性模量和弯曲强度上观察到大的提高。对于NUKP强化材料,DS0.41的添加乙酰化NUKP的复合材料(No.PA6-263)的弯曲弹性模量为5110MPa,显示为纯PA6(No.PA6)的2.3倍、添加未处理NUKP的PA6(No.PA6-265)的1.3倍的值。

[0464] DS=0.41的添加乙酰化NUKP的复合材料(No.PA6-263)的弯曲强度为154MPa,显示为纯PA6(No.PA6)的1.7倍、添加未处理NUKP的PA6(No.PA6-265)的1.2倍的值。对于Izod冲击强度,在DS=0.41(No.263)时,得到与纯PA6(No.PA6)同等以上的耐冲击性。

[0465] 对于GP(150-1)强化材料,DS=0.42的添加乙酰化GP(150-1)的复合材料(No.PA6-270)的弯曲弹性模量为5000MPa,显示为纯PA6(No.PA6)的2.3倍、添加未处理GP(150-1)的PA6(No.PA6-269)的1.3倍的值。

[0466] DS=0.42的添加乙酰化GP(150-1)的复合材料(No.PA6-270)的弯曲强度为150MPa,显示为纯PA6(No.PA6)的1.7倍、添加未处理GP(150-1)的PA6(No.PA6-269)的1.1~1.2倍的值。对于Izod冲击强度,在DS=0.56(No.240)时,得到与纯PA6(No.PA6)同等的耐冲击性。

[0467] 对于GP(150-3)强化材料,DS=0.57的添加乙酰化GP(150-3)的复合材料(No.PA6-237)的弯曲弹性模量为5380MPa,显示为纯PA6(No.PA6)的2.4倍、添加未处理GP(150-3)的

PA6 (No. PA6-266) 的1.4倍的值。

[0468] DS=0.57的添加乙酰化GP (150-3) 的复合材料 (No. PA6-237) 的弯曲强度为161MPa, 显示为纯PA6 (No. PA6) 的1.8倍、添加未处理GP (150-3) 的PA6 (No. PA6-266) 的1.3倍的值。对于Izod冲击强度, 在DS=0.62 (No. 268) 时, 得到与纯PA6 (No. PA6) 同等以上的耐冲击性。

[0469] 表9 DS对力学特性产生的影响1-2

[0470] PA6基体复合材料 (添加木素纸浆) 的力学特性

[0471]

No.	材料组成	DS	弯曲弹性模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击强度 (kJ/m ²)
PA6	PA6	0	2220	91.2	3.13
PA6-265	未处理 NUKP/PA6 =10/90	0	3850	130	3.28
PA6-263	乙酰化 NUKP/PA6 =10/90	0.41	5110	154	3.28
PA6-264		0.61	4970	150	2.47
PA6-271		0.85	4600	141	2.12
PA6-269	未处理GP(150-1-a)/PA6 =10/90	0	3990	132	3.06
PA6-270	乙酰化 GP(150-1-a)/PA6 =10/90	0.42	5000	150	2.87
PA6-240		0.56	4780	149	3.09
PA6-272		0.97	4380	139	2.25
PA6-266	未处理GP(150-3-a)/PA6 =10/90	0	3950	127	3.60
PA6-267	乙酰化 GP(150-3-a)/PA6 =10/90	0.45	5090	151	3.29
PA6-268		0.62	4990	149	3.47
PA6-237 (GP150-3)		0.75	5380	161	2.95
PA6-273		0.95	4350	136	2.15

[0472] POM基体

[0473] 将聚缩醛树脂 (POM) 基体复合材料的力学特性示于表10。

[0474] 对于弯曲弹性模量和弯曲强度, 观察到大的提高。DS=1.17的添加乙酰化NBKP的复合材料 (No. POM-134) 的弯曲弹性模量为5590MPa, 显示为纯POM (No. POM) 的2.5倍、添加未处理NBKP的POM (No. POM-148) 的1.8倍的值。

[0475] 同样地DS=1.17的添加乙酰化NBKP的复合材料 (No. POM-134) 的弯曲强度为129MPa, 显示为纯POM (No. POM) 的1.7倍、添加未处理NBKP的POM (No. POM-148) 的1.4倍的值。

[0476] 关于Izod冲击强度, 针对纯POM, 看到大概1kJ/m²左右的下降, 与添加未处理NBKP的POM (No. POM-148) 相比, 下降率得到抑制。

[0477] DS=0.75的添加乙酰化木素纸浆 (GP150-3) 的复合材料 (No. POM-138) 的弯曲弹性模量为5100MPa, 弯曲强度为128MPa, 显示了高的加强效果。与DS=1.17的添加乙酰化NBKP的No. POM134相比较, 弹性模量下降10%左右。

[0478] 如此, 对于POM基体树脂NBKP复合材料, 可知在DS1.17左右的区域得到弯曲弹性模量、弯曲强度和耐冲击性优异的乙酰化纤维素复合材料, 另外木素纸浆中也得到高的加强

效果。

[0479] 表10 DS对力学特性产生的影响2

[0480] POM基体复合材料的力学特性

[0481]

No.	材料组成	DS	弯曲弹性 模量(MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击 强度(kJ/m ²)
POM	POM	0	2290	77.7	5.38
POM-148	未处理 NBKP/POM =10/90	0	3220	93	2.54
POM-129	乙酰化 NBKP/POM =10/90	0.46	5170	122	4.18
POM-132		0.64	5260	128	3.53
POM-134		1.17	5590	129	3.35
POM-142		1.84	4700	119	4.14
POM-138	乙酰化木素纸浆 (GP150-3)/POM=10/90	0.75	5100	128	3.31

[0482] PP基体

[0483] 将聚丙烯(PP)基体复合材料的力学特性示于表11。

[0484] 对于弯曲弹性模量和弯曲强度,观察到有一定的提高。

[0485] 对于PP基体而言,通过比较纯PP(No. PP)和添加未处理NBKP的材料(PP-116)可知,纤维素带来的加强程度低。然而,通过将更高DS的乙酰化NBKP作为加强材料,能够提高弯曲弹性模量和弯曲强度。

[0486] 另外对于耐冲击性,因DS=0.46的添加乙酰化处理NBKP的复合材料(No. PP-304)成为纯PP(No. PP)的2倍。

[0487] DS=0.6的添加乙酰化木素纸浆[GP(150-3)]的复合材料(No. PP-450)的弯曲弹性模量为2620MPa,弯曲强度为66MPa,显示了加强效果。

[0488] 如此可知,将疏水性高的PP作为基体时,通过提高DS,弯曲特性得到提高,在DS=0.46左右的低DS时耐冲击性提高,另外木素纸浆中也得到加强效果。

[0489] 表11 DS对力学特性产生的影响3

[0490] PP树脂基体复合材料的力学特性

[0491]

No.	材料组成	DS	弯曲弹性 模量(MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击 强度(kJ/m ²)
PP	PP	0	2140	58	1.52
PP-116	未处理 NBKP/PP =10/90	0	2260	58.4	1.99
PP-304	乙酰化 NBKP/PP =10/90	0.46	2460	60.5	3.05
PP-367		1.84	2670	66.3	1.91
PP-381		2.52	2800	67.1	1.98
PP-450	乙酰化 GP(150-3-a) /PP=10/90	0.6	2620	66.0	2.68

[0492] MAPP基体

[0493] 将马来酸酐改性PP(MAPP)基体复合材料的力学特性示于表12。

[0494] 对于弯曲弹性模量和弯曲强度,观察到大的提高。 $DS=0.88$ 的添加乙酰化NBKP的复合材料(No.PP-382)的弯曲弹性模量为3070MPa,显示为纯MAPP(No.MAPP)的1.8倍、添加未处理NBKP的MAPP(No.PP-309)的1.3倍的值。

[0495] 同样地 $DS=0.88$ 的添加乙酰化NBKP的复合材料(No.PP-382)的弯曲强度为76.3MPa,显示为纯MAPP(No.MAPP)的1.5倍、添加未处理NBKP的MAPP(No.PP-309)的1.3倍的值。

[0496] 对于Izod冲击强度,相对于纯MAPP为同等以上的值。

[0497] $DS=0.56$ 的添加乙酰化木素纸浆[GP(150-3-a)]的复合材料(No.PP-451)的弯曲弹性模量为2730MPa,弯曲强度为70.2MPa,显示了加强效果。

[0498] 表12 DS对力学特性产生的影响4

[0499] MAPP树脂基体复合材料的力学特性

No.	材料组成	DS	弯曲弹性模量(MPa)	弯曲强度(MPa)	Izod冲击强度(kJ/m ²)
MAPP	MAPP	0	1670	50.2	1.55
PP-309	未处理 NBKP/MAPP =10/90	0	2310	60.3	1.90
[0500] PP-383	乙酰化 NBKP/MAPP =10/90	0.32	2760	68.4	1.99
PP-382		0.88	3070	76.3	2.14
PP-384		1.57	2890	71.2	1.92
PP-385		2.52	2570	64	2.09
PP-451	乙酰化 GP(150-3-a) /MAPP=10/90	0.56	2730	70.2	2.88

[0501] PLA基体

[0502] 将聚乳酸(PLA)基体复合材料的力学特性示于表13。

[0503] 对于弯曲弹性模量和弯曲强度,观察到大的提高。 $DS=0.88$ 的添加乙酰化NBKP的复合材料(No.PLA-2)的弯曲弹性模量为6400MPa,显示为纯PLA(No.PLA-5)的1.9倍、添加未处理NBKP的PLA(No.PLA-6)的1.5倍的值。

[0504] 同样地 $DS=0.88$ 的添加乙酰化NBKP的复合材料(No.PLA-2)的弯曲强度为119MPa,显示为纯PLA(No.PLA-5)的1.1倍、添加未处理NBKP的PLA(No.PLA-6)的1.2~1.3倍的值。

[0505] 对于Izod冲击强度,相对于纯PLA为同等以上的值。

[0506] 表13 DS对力学特性产生的影响5

[0507] PLA树脂基体复合材料的力学特性

[0508]

No.	材料组成	DS	弯曲弹性 模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击 强度 (kJ/m ²)
PLA-5	PLA	0	3410	108	2.41
PLA-6	未处理 NBKP/PLA =10/90	0	4250	95.7	2.81
PLA-1	乙酰化 NBKP/MAPP =10/90	0.32	5600	117	2.48
PLA-2		0.88	6400	119	2.69
PLA-3		1.57	5590	118	2.26
PLA-4		2.52	4680	113	2.59

[0509] ABS基体

[0510] 将丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物 (ABS) 基体复合材料的力学特性示于表14。

[0511] 对于弯曲弹性模量和弯曲强度, 观察到大的提高。DS=0.87的添加乙酰化NBKP的复合材料 (No. ABS-70) 的弯曲弹性模量为3780MPa, 显示为纯ABS (No. ABS) 的1.9倍、添加未处理NBKP的ABS (No. ABS-63) 的1.4倍的值。

[0512] 同样地DS=0.87的添加乙酰化NBKP的复合材料 (No. ABS-70) 的弯曲强度为87.3MPa, 显示为纯ABS (No. ABS) 的1.4倍、添加未处理NBKP的ABS (No. ABS-63) 的1.2倍的值。

[0513] 表14 DS对力学特性产生的影响6

[0514] ABS树脂基体复合材料的力学特性

[0515]

No.	材料组成	DS	弯曲弹性 模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击 强度 (kJ/m ²)
ABS	ABS	0	1970	62.6	21.7
ABS-63	未处理 NBKP/ABS =10/90	0	2730	71.1	3.39
ABS-69	乙酰化 NBKP/ABS =10/90	0.30	2950	75.4	3.41
ABS-70		0.87	3780	87.3	2.83
ABS-71		1.57	3630	87.6	2.82
ABS-72		2.64	3160	87.6	3.14

[0516] PS基体

[0517] 将聚苯乙烯 (PS) 基体复合材料的力学特性示于表15。

[0518] 对于弯曲弹性模量, 观察到大的提高。DS=0.86的添加乙酰化NBKP的复合材料 (No. PS-3) 的弯曲弹性模量为4110MPa, 显示为纯PS (No. PS) 的1.3~1.4倍、添加未处理NBKP的PS (No. PS-1) 的1.2倍的值。

[0519] 表15 DS对力学特性产生的影响7

[0520] PS树脂基体复合材料的力学特性

[0521]

No.	材料组成	DS	弯曲弹性模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击强度 (kJ/m ²)
PS	PS	0	3100	95.2	1.66
PS-1	未处理 NBKP/PS =10/90	0	3530	28.8	1.78
PS-2	乙酰化NBKP/PS =10/90	0.30	3980	55.6	2.00
PS-3		0.86	4110	63.7	2.22
PS-4		1.47	4090	66.3	1.96
PS-5		2.02	3940	64.6	1.52

[0522] PE基体

[0523] 将聚乙烯 (PE) 基体复合材料的力学特性示于表16。

[0524] 对于弯曲弹性模量和弯曲强度,观察到大的提高。DS=0.86的添加乙酰化NBKP的复合材料 (No. PE-184) 的弯曲弹性模量为2390MPa,显示为纯PE (No. PE) 的2.2倍、添加未处理NBKP的PE (No. PE-182) 的1.5倍的值。

[0525] 同样地DS=0.86的添加乙酰化NBKP的复合材料 (No. PE-184) 的弯曲强度为42.4MPa,显示为纯PE (No. PE) 的1.8倍、添加未处理NBKP的PE (No. PE-182) 的1.4倍的值。

[0526] 表16 DS对力学特性产生的影响8

[0527] PE树脂基体复合材料的力学特性

[0528]

No.	材料组成	DS	弯曲弹性模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击强度 (kJ/m ²)
PE	PE	0	1100	24.0	3.49
PE-182	未处理 NBKP/PE =10/90	0	1620	30.2	2.85
PE-183	乙酰化NBKP/PE =10/90	0.30	2210	39.1	3.02
PE-184		0.86	2390	42.4	3.10
PE-185		1.47	2230	41.1	3.38
PE-186		2.02	2090	39.9	3.10

[0529] (3-3-2) 乙酰化NBKP的添加量对复合材料的力学特性产生的影响

[0530] 使乙酰化NBKP的添加量在1~10质量%变化,评价其力学特性。这里对加强效果特别高的PA6和POM基体进行研究。

[0531] PA6基体

[0532] 将PA6树脂基体复合材料的力学特性示于表17。

[0533] 关于弯曲弹性模量,在添加了1、3、5、10质量%的未处理NBKP的材料 (No. PA6-242、-243、-244、-15) 中,与纯PA6 (No. PA6) 相比较分别有120、310、410、1230MPa程度的提高。对于添加了1、3、5、10质量%的乙酰化NBKP的材料 (No. PA6-234、-235、-236、-226), 分别观察到310、820、1410、3120MPa的大的提高。

[0534] 关于弯曲强度,在添加了1、3、5、10质量%的未处理NBKP的材料 (No. PA6-242、-243、-244、-15) 中,与纯PA6 (No. PA6) 相比较,分别有4.6、8.3、9.8、25.8MPa程度的提高。添加了1、3、5、10质量%的乙酰化NBKP的材料 (No. PA6-234、-235、-236、-226) 中分别有9.8、20.8、33.8、65.8MPa的大的提高。

[0535] 表17 乙酰化纤维素的添加量对力学特性产生的影响1

[0536] PA6树脂基体复合材料的力学特性

[0537]

No.	材料组成	纤维量 (质量%)	弯曲弹性 模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击 强度 (kJ/m ²)	DS
PA6	纯PA6	0	2220	91.2	3.13	0
PA6-242	未处理NBKP/PA6 =1/99	1	2340	95.8	2.87	
PA6-243	未处理NBKP/PA6 =3/97	3	2530	99.5	2.42	
PA6-244	未处理NBKP/PA6 =5/95	5	2630	101	2.34	
PA6-15	未处理NBKP/PA6 =10/90	10	3450	117	2.58	
PA6-234	Ac-NBKP/PA6 =1/99	1	2530	101	3.54	0.56
PA6-235	Ac-NBKP/PA6 =3/97	3	3040	112	2.86	
PA6-236	Ac-NBKP/PA6 =5/95	5	3630	125	2.98	
PA6-226	Ac-NBKP/PA6 =10/90	10	5340	157	2.72	

[0538] POM基体

[0539] 将POM树脂基体复合材料的力学特性示于表18。

[0540] 关于弯曲弹性模量,在添加了1、3、5、10质量%的未处理NBKP的材料(No.POM-149、-150、-151、-148)中,与纯POM(No.POM)相比较,分别有80、310、450、930MPa程度的提高。对于添加了1、3、5、10质量%的乙酰化NBKP的材料(No.POM-128-1、-128-2、-128-3、-129),分别观察到410、1060、1760、2880MPa的大的提高。

[0541] 关于弯曲强度,在添加了1、3、5、10质量%的未处理NBKP的材料(No.POM-149、-150、-151、-148)中,与纯POM(No.POM)相比较,分别有2.3、6.1、8.7、15.3MPa程度的提高。对于添加了1、3、5、10质量%的乙酰化NBKP的材料(No.POM-128-1、-128-2、-128-3、-129),分别观察到12.5、28.3、39.3、44.3MPa的大的提高。

[0542] 对于耐冲击性,添加乙酰化NBKP的材料显示了比未处理NBKP高的值。

[0543] 表18 乙酰化纤维素的添加量对力学特性产生的影响2

[0544] POM树脂基体复合材料的力学特性

[0545]

No.	材料组成	纤维量 (质量%)	弯曲弹性 模量(MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击 强度(kJ/m ²)	DS
POM	纯 POM	0	2290	77.7	5.38	0
POM149	未处理 NBKP/POM =1/99	1	2370	79.3	4.41	
POM150	未处理 NBKP/POM =3/97	3	2600	83.8	3.85	
POM151	未处理 NBKP/POM =5/95	5	2740	86.4	3.32	
POM-148	未处理 NBKP/POM =10/90	10	3220	93	2.54	
POM-128-1	Ac-NBKP/POM =1/99	1	2700	90.2	4.55	0.41
POM-128-2	Ac-NBKP/POM =3/97	3	3350	108	4.4	
POM-128-3	Ac-NBKP/POM =5/95	5	4050	117	4.47	
POM-129	Ac-NBKP/POM =10/90	10	5170	122	4.18	0.46

[0546] 根据以上的PA6和POM的结果可知,与现有的纤维素系复合材料相比,本乙酰化NBKP强化复合材料为优异的材料,以极少量的添加量就能够有效地进行加强。

[0547] (3-3-3) 乙酰化NBKP/树脂复合材料的混炼次数对力学特性产生的影响

[0548] 进行乙酰化纤维素材料的循环特性的评价。这里对加强效果特别高的PA6和POM基体测定由反复成型加工(混炼次数)带来的物性变化。

[0549] PA6基体

[0550] 将PA6树脂基体复合材料的力学特性示于表19。

[0551] 混炼在215℃下进行2次。

[0552] 弯曲弹性模量在第一次混炼(No. PA6-220-1)中为5120MPa,在第二次混炼(No. PA6-220-2)中为4780MPa,发生了下降。下降率为6.60%,其为与Toray株式会社的玻璃纤维30质量%强化PA6同等的下降率。

[0553] 弯曲强度在第一次混炼(No. PA6-220-1)中为154MPa,在第二次混炼(No. PA6-220-2)中为150MPa,发生了下降。下降率为2.60%,其比Toray株式会社的玻璃纤维30质量%强化PA6的下降率约5%还小。

[0554] Izod冲击强度在第一次混炼(No. PA6-220-1)中为3.41kJ/m²,在第二次混炼(No. PA6-220-2)中为3.60kJ/m²,没有大的变化。Toray株式会社的玻璃纤维30质量%强化PA6的下降率约为20%。但是,由于新品原料的冲击特性非常良,所以无法比较。

[0555]

表19 乙酰化纤维素添加复合材料的反复成型加工对力学特性产生的影响1
PA6树脂基体复合材料的力学特性

No.	树脂组成	混炼 次数	弯曲弹性模量		弯曲强度		Izod冲击强度		DS
			MPa	下降率 (%)	MPa	下降率 (%)	kJ/m ²	下降率 (%)	
PA6	纯PA6	0	2220		91.2		3.13		-
PA6-15	NBKP/PA6 =10/90	1	3450	-	117	-	2.58	-	0
PA6-220-1	Ac-NBKP/PA6	1	5120	-	154	-	3.41	-	
PA6-220-2	=10/90	2	4780	-8.60%	150	-2.60	3.60	+5.57	0.46

[0556] POM基体

[0557] 将POM树脂基体复合材料的力学特性示于表20。

[0558] 混炼在170℃下进行3次。

[0559] 弯曲弹性模量在第一次混炼 (No. POM129) 中为5170MPa, 在第二次混炼 (No. POM130) 中为5270MPa, 在第三次混炼 (No. POM131) 中为5290MPa, 得到了提高。提高率从第一次→第二次、第一次→第三次均为约2%。

[0560] 弯曲强度在第一次混炼 (No. POM129) 中为122MPa, 在第二次混炼 (No. POM130) 中为117MPa, 在第三次混炼 (No. POM131) 为120MPa, 恒定。

[0561] Izod冲击强度在第一次混炼 (POM129) 中为4.18kJ/m², 在第二次混炼 (No. POM130) 中为4.70kJ/m², 在第三次混炼 (No. POM131) 中为4.95kJ/m², 得到了提高。第三次提高至与纯 POM (No. POM) 同等的冲击强度。

[0562]

表20 乙酰化纤维素添加复合材料的反复成型加工对力学特性产生的影响2
POM树脂基体复合材料的力学特性

No.	树脂组成	混炼 次数	弯曲弹性模量		弯曲强度		Izod冲击强度		DS
			MPa	下降率 (%)	MPa	下降率 (%)	kJ/m ²	下降率 (%)	
POM	纯POM	0	2290		77.7		5.38		
POM-148	NBKP/POM =10/90	1	3220	-	93	-	2.54	-	0
POM129	Ac-NBKP/POM =10/90	1	5170	-	122	-	4.18	-	0.48
POM130		2	5270	+1.93	117	-4.10	4.70	+12.4	
POM131		3	5290	+2.32	120	-1.64	4.95	+18.4	

[0563] 根据以上的PA6和POM的结果,得到有关乙酰化NBKP的循环性的观点。

[0564] 对于PA6基体,通过混炼温度高的反复成型加工(熔融混炼等),与通常的NBKP相比,乙酰化NBKP提高耐热性,但劣化。

[0565] 与此相对,对于POM基体,由于混炼温度低,所以耐热性提高的乙酰化NBKP几乎没有劣化,相反通过反复成型加工而提高解纤性,弯曲弹性模量和耐冲击性提高。

[0566] 属于通用的加强纤维的玻璃纤维(GF)和碳纤维(CF)与树脂的复合材料,在循环加工时纤维断裂,发生纤维的短纤维化,一般只能为梯级回收再生(cascade recycling,在低品质用途的利用)。

[0567] 与其相对,本乙酰化纤维素纤维在POM等的成型温度区域以下的聚丙烯、聚乙烯、聚苯乙烯、ABS、热塑性弹性体、其它低熔点树脂材料中,本乙酰化NBKP成为可耐受反复的成型加工的循环性优异的素材。

[0568] (3-4) 乙酰化纤维素的分散状态的观察

[0569] 图1表示作为原材料的NBKP的SEM照片。

[0570] 图2表示将作为原材料的NBKP乙酰化而得的乙酰化NBKP (DS=0.88) 的SEM照片。

[0571] 对于NBKP,也观察到直径为亚微米级的纤维,但存在很多具有直径数十~数百 μm 的粗大纤维直径的纤维。

[0572] 乙酰化NBKP与NBKP相比进一步进行了解纤,但也存在数十 μm 以上的粗大纤维。

[0573] PA6基体

[0574] 图3表示添加未处理NBKP的PA6 (No. PA6-15) 的X-CT图像。图4表示从该添加未处理NBKP的PA6中提取PA6而得到的纤维素的SEM照片。

[0575] 图5表示添加乙酰化NBKP的PA6 (No. PA6-216) 的X-CT图像。图6表示从该添加乙酰化NBKP的PA6中提取PA6而得到的纤维素的SEM照片。

[0576] 在X-CT图像中,与未处理NBKP相比乙酰化纤维素的以 μm 单位存在的纤维的轮廓不清晰,观察到很多与分辨率(1.3 μm)同等的白色霾状的分散。在X-CT中无法确认1.3 μm 以下的纤维素。

[0577] 在SEM照片中,对于添加未处理NBKP的PA6 (No. PA6-15),看到很多数十 μm 的粗度的纤维,亚微米、数十nm级别的纤维素少。

[0578] 与此相对,对于添加乙酰化NBKP的PA6 (No. PA6-216),可见不少3 μm 左右的纤维素,但其大多是以数十~数百nm的乙酰化CNF的形式分散。

[0579] POM基体

[0580] 由于POM与纤维素的密度差小,所以在X-CT摄像中,POM基体与纤维素的对比度差小,难以辨别纤维素。

[0581] 因此仅实施了SEM观察。

[0582] 图7表示从添加未处理NBKP的POM (No. POM-148) 中提取POM而得到的纤维素的SEM照片。

[0583] 图8表示从添加乙酰化NBKP的POM (No. POM-134) 中提取POM而得到的纤维素的SEM照片。

[0584] 对于添加未处理NBKP的POM (No. POM-148),观察到很多数十 μm 以上的粗大纤维块。

[0585] 另一方面,对于添加乙酰化NBKP的POM (No. POM-134, DS=1.17),得到树脂不是以纤维状而是以凝胶状溶胀的提取物。其观察照片也是树脂状,POM没有被完全提取。

[0586] 认为这是由于乙酰化进行而存在于纤维素表面的很多乙酰基与POM相互作用使得POM难以从纤维上提取。放大观察提取物的龟裂部分,则发现存在与上述添加乙酰化NBKP的PA6 (No. PA6-216) 同等以下的微细纤维。

[0587] 图9表示从低DS (DS=0.46) 添加乙酰化NBKP的POM (No. POM-129) 中提取POM而得到的纤维素的SEM照片。

[0588] 此时,几乎完全提取了POM,可以判断出乙酰化NBKP与POM的相容性不那么高。

[0589] 图10表示添加低DS (DS=0.40) 乙酰化NBKP的POM (No. POM-128) 复合材料的透射式电子显微镜照片。虽然与POM的相容性不是DS1.17的乙酰化纤维素那样高,但在低DS=0.40中也观察到在纤维素纤维束内浸入POM的样子,其纤维直径为数nm。

[0590] PP基体

[0591] 图11表示添加未处理NBKP的PP (No. PP-116) 的X-CT图像。

[0592] 图12表示从该添加未处理NBKP的PP中提取PP而得到的纤维素的SEM照片。

[0593] 图13表示添加高DS (DS=1.84) 乙酰化NBKP的PP (No. PP-367) 的X-CT图像。

[0594] 图14表示从该添加乙酰化NBKP的PP中提取PP而得到的纤维素的SEM照片。

[0595] 在X-CT图像中,与未处理NBKP相比,乙酰化纤维素的以 μm 单位存在的纤维的轮廓不明显,分散有更微细的纤维素。

[0596] 对于SEM照片,在添加未处理NBKP的PP (No. PP-116) 中,存在数十 μm 的粗大纤维和数 μm 以上的正在进行解纤的纤维。但是正在进行解纤的纤维的纤维长度明显下降,变短纤维化。

[0597] 图15表示添加低DS (DS=0.46) 乙酰化NBKP的PP (No. PP-304) 的X-CT图像。图16表示从该添加低DS乙酰化NBKP的PP中提取PP而得到的纤维素的SEM照片。

[0598] 在添加高DS (DS=1.84) 乙酰化NBKP的PP (No. PP-367) 中,观察到数百 $\text{nm} \sim 1\mu\text{m}$ 左右的纤维占很多,其纤维长度与添加未处理NBKP的PP (No. PP-116)、图15和图16所示的添加低DS (DS=0.46) 乙酰化NBKP的PP (No. PP-304) 相比明显长。

[0599] 根据以上的结果,得出结论:可以说与未处理NBKP相比较,乙酰化NBKP容易被利用双轴挤出机进行的熔融混炼时的剪切所分解,在树脂中纳米分散化,其分散尺寸有一部分达到分子复合材料的区域。

[0600] 另外得知在与疏水性高的PP的复合化中,通过进一步提高乙酰度 (DS),提高疏水性,物性得到提高,这表明相容性越高,在熔融混炼工序中的解纤性越高,防止纤维断裂。

[0601] (3-5) 乙酰化纤维素与树脂材料的相容化

[0602] 表21~表33中示出添加乙酰化纤维素的树脂复合材料的总括表。

[0603] 示出了乙酰化纤维素的DS、溶度参数 (SP) 结晶度和各树脂的弯曲特性的峰区域。另外,也记载了各树脂的SP。

[0604] 在表21~表28中,乙酰化NBKP的DS (x) 与SP (y) 的关系式为 $y = -2.3x + 15.7$ 。

[0605] 乙酰化纤维素的SP值由文献值的纤维素和二乙酰化纤维素的SP值通过直线近似算出。结晶度通过对各纤维素加压使其片化,利用广角X射线散射法算出。树脂SP引用井出文雄著实用聚合物合金设计 (出版社:株式会社工业调查会,1996年出版)。树脂SP以SP值的范围被记载时,使用上限值和下限值的平均值作为该树脂的SP,求出上述的AcCNF的DS (x) 和SP (y) 的关系式。

[0606] 对于上述文献 (井出文雄著) 中没有记载的树脂的SP (MAPP的SP),基于Fedors的方法 (Robert F. Fedors, Polymer Engineering and Science, February, 1974, vol. 14, No. 2 147-154) 算出而求得。另外PLA的SP值采用日本特开2011-231285记载的值。

[0607] 在表25~表28中,以未修饰NBKP-树脂组合物为基准,将表21~表24的物性值表示为指数。

[0608] 在表29~表31中,乙酰化木素纸浆的SP值基于Fedors的方法 (Robert F. Fedors, Polymer Engineering and Science, February, 1974, vol. 14, No. 2 147-154) 算出而求得 (参照上述“乙酰化木素纸浆 (LP) 的SP值算出方法”)。

[0609] 在表31中,以未修饰木素纸浆-树脂组合物为基准,将表29的PA6强化材料的数值表示为指数。

[0610] 表32总结了表25~表28。

[0611] 表33总结了表31。

[0612]

表21 PA6和POM基体材料/NBKP的DS、SP和物性值

乙酰化 NBKP			纤维状态			基体: PA6(SP=12.2)				基体: POM(SP=11.1)			
DS	SP	结晶度 (%)	纤维状态			AcONSP /树脂SP	弯曲弹性模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击强度 (kJ/m ²)	AcONSP /树脂SP	弯曲弹性模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击强度 (kJ/m ²)
0	15.7	77.4	低DS 高结晶度			1.29	3450	117	2.58	1.41	3220	93	2.54
0.29	15.0	74.7				1.23	4910	152	2.78	1.35	—	—	—
0.30	15.0	—				1.23	—	—	—	1.35	—	—	—
0.32	15.0	—				1.23	—	—	—	1.35	—	—	—
0.41	14.8	—				1.21	—	—	—	1.33	—	—	—
0.46	14.6	73.3	中DS 高结晶度			1.20	5330	159	2.94	1.32	5170	122	4.18
0.56	14.4	73.2				1.18	5340	157	2.72	1.30	—	—	—
0.64	14.2	73.1				1.17	5430	154	2.96	1.28	5260	128	3.53
0.86	13.7	—				1.12	—	—	—	1.23	—	—	—
0.87	13.7	—				1.12	—	—	—	1.23	—	—	—
0.88	13.7	72.1	高DS 中结晶度			1.12	5140	151	3.08	1.23	—	—	—
1.17	13.0	69.5				1.07	4800	144	2.85	1.17	5590	129	3.35
1.47	12.3	—				1.01	—	—	—	1.11	—	—	—
1.57	12.1	—				0.99	—	—	—	1.09	—	—	—
1.84	11.5	55.6				0.94	3630	114	2.74	1.03	4700	119	4.14
2.02	11.1	—	高DS 低结晶度			0.91	—	—	—	1.00	—	—	—
2.52	9.9	42.7				0.81	—	—	—	0.89	—	—	—
2.64	9.6	—				0.79	—	—	—	0.86	—	—	—

[0613]

表22 PP和MAPP基体材料/NBKP的DS、SP和物性值

乙酰化 NBKP			基体:PP(SP=8.1)				基体:MAPP(SP=8.2)				
DS	SP	结晶度 (%)	纤维状态	AcCNSP /树脂SP	弯曲弹性模量(MPa)	弯曲强度(MPa)	Izod冲击强度 (kJ/m²)	AcCNSP /树脂SP	弯曲弹性模量(MPa)	弯曲强度(MPa)	Izod冲击强度 (kJ/m²)
0	15.7	77.4	低DS 高结晶度	1.94	2260	58.4	1.99	1.91	2310	60.3	1.90
0.29	15.0	74.7		1.86	—	—	—	1.83	—	—	—
0.30	15.0	—		1.86	—	—	—	1.83	—	—	—
0.32	15.0	—		1.85	—	—	—	1.82	2760	68.4	1.99
0.41	14.8	—	中DS 高结晶度	1.83	—	—	—	1.80	—	—	—
0.46	14.6	73.3		1.81	2460	60.5	3.05	1.79	—	—	—
0.56	14.4	73.2		1.78	—	—	—	1.76	—	—	—
0.64	14.2	73.1		1.76	—	—	—	1.74	—	—	—
0.86	13.7	—	高DS 中结晶度	1.69	—	—	—	1.67	—	—	—
0.87	13.7	—		1.69	—	—	—	1.67	—	—	—
0.88	13.7	72.1		1.69	—	—	—	1.67	3070	76.3	2.14
1.17	13.0	69.5		1.61	—	—	—	1.59	—	—	—
1.47	12.3	—	高DS 低结晶度	1.52	—	—	—	1.50	—	—	—
1.57	12.1	—		1.49	—	—	—	1.47	2890	71.2	1.92
1.84	11.5	55.6		1.42	2670	66.3	1.91	1.40	—	—	—
2.02	11.1	—		1.37	—	—	—	1.35	—	—	—
2.52	9.9	42.7	低DS 低结晶度	1.22	2800	67.10	1.98	1.21	2570	64.00	2.09
2.64	9.6	—		1.19	—	—	—	1.17	—	—	—

[0614]

表23 PLA和ABS基体材料/NBKPP的DS、SP和物性值

乙酰化NBKP			基体:PLA(SP=114)				基体:ABS(SP不明)				
DS	SP	结晶度 (%)	纤维状态	AcONSP /树脂SP	弯曲弹性 模量(MPa)	弯曲 强度(MPa)	Izod冲击 强度(kJ/m²)	AcONSP /树脂SP	弯曲弹性 模量(MPa)	弯曲 强度(MPa)	Izod冲击 强度(kJ/m²)
0	15.7	77.4	低DS 高结晶度	1.38	4250	95.7	2.81	—	2730	71.1	3.39
0.29	15.0	74.7		1.32	—	—	—	—	—	—	—
0.30	15.0	—		1.32	—	—	—	—	2950	75.4	3.41
0.32	15.0	—		1.32	5600	117	2.48	—	—	—	—
0.41	14.8	—	中DS 高结晶度	1.30	—	—	—	—	—	—	—
0.46	14.6	73.3		1.28	—	—	—	—	—	—	—
0.56	14.4	73.2		1.26	—	—	—	—	—	—	—
0.64	14.2	73.1		1.25	—	—	—	—	—	—	—
0.86	13.7	—	高DS 中结晶度	1.20	—	—	—	—	—	—	—
0.87	13.7	—		1.20	—	—	—	—	3780	87.3	2.83
0.88	13.7	72.1		1.20	6400	119	2.69	—	—	—	—
1.17	13.0	69.5		1.14	—	—	—	—	—	—	—
1.47	12.3	—	高DS 低结晶度	1.08	—	—	—	—	—	—	—
1.57	12.1	—		1.06	5590	118	2.26	—	3630	87.6	2.82
1.84	11.5	55.6		1.01	—	—	—	—	—	—	—
2.02	11.1	—		0.97	—	—	—	—	—	—	—
2.52	9.9	42.7	低结晶度	0.87	4680	113	2.59	—	—	—	—
2.64	9.6	—		0.84	—	—	—	—	3160	87.6	3.14

[0615]

表24 PS和PE基体材料/NBKP的DS、SP和物性值

乙酰化NBKP			基体:PS(SP=885)				基体:PE(SP=800)				
DS	SP	结晶度 (%)	纤维状态	AcCNSP /树脂SP	弯曲弹性 模量(MPa)	弯曲 强度(MPa)	Izod冲击 强度(kJ/m ²)	AcCNSP /树脂SP	弯曲弹性 模量(MPa)	弯曲 强度(MPa)	Izod冲击 强度(kJ/m ²)
0	15.7	77.4	低DS 高结晶度	1.77	3530	28.8	1.78	1.96	1620	30.2	2.85
0.29	15.0	74.7		1.69	—	—	—	1.88	—	—	—
0.30	15.0	—		1.69	3980	55.6	2.00	1.88	2210	39.1	3.02
0.32	15.0	—		1.69	—	—	—	1.88	—	—	—
0.41	14.8	—	中DS 高结晶度	1.67	—	—	—	1.85	—	—	—
0.46	14.6	73.3		1.65	—	—	—	1.83	—	—	—
0.56	14.4	73.2		1.63	—	—	—	1.80	—	—	—
0.64	14.2	73.1		1.60	—	—	—	1.78	—	—	—
0.86	13.7	—	高DS 中结晶度	1.55	4110	63.7	2.22	1.71	2390	42.4	3.10
0.87	13.7	—		1.55	—	—	—	1.71	—	—	—
0.88	13.7	72.1		1.55	—	—	—	1.71	—	—	—
1.17	13.0	69.5		1.47	—	—	—	1.63	—	—	—
1.47	12.3	—	高DS 低结晶度	1.39	4090	66.3	1.96	1.54	2230	41.1	3.38
1.57	12.1	—		1.37	—	—	—	1.51	—	—	—
1.84	11.5	55.6		1.30	—	—	—	1.44	—	—	—
2.02	11.1	—		1.25	3940	64.6	1.52	1.39	2090	39.9	3.10
2.52	9.9	42.7		1.12	—	—	—	1.24	—	—	—
2.64	9.6	—		1.08	—	—	—	1.20	—	—	—

[0616]

表25 以PA6和POM基体中的NBKP/树脂组合物为基准的指数表示

指数表示				基体: PA6(SP=122)				基体: POM(SP=11.1)			
DS	SP	结晶度 (%)	纤维状态	AcCNSP / 树脂 SP	弯曲弹性模量 (指数)	弯曲强度 (指数)	Izod冲击强度 (指数)	AcCNSP / 树脂 SP	弯曲弹性模量 (指数)	弯曲强度 (指数)	Izod冲击强度 (指数)
0	15.7	77.4	低 DS 高结晶度	1.29	1.00	1.00	1.00	1.41	1.00	1.00	1.00
0.29	15.0	74.7		1.23	1.42	1.30	1.08	1.35	—	—	—
0.30	15.0	—		1.23	—	—	—	1.35	—	—	—
0.32	15.0	—		1.23	—	—	—	1.35	—	—	—
0.41	14.8	—	中 DS 高结晶度	1.21	—	—	—	1.33	—	—	—
0.46	14.6	73.3		1.20	1.54	1.36	1.14	1.32	1.61	1.31	1.65
0.56	14.4	73.2		1.18	1.55	1.34	1.05	1.30	—	—	—
0.64	14.2	73.1		1.17	1.57	1.32	1.15	1.28	1.63	1.38	1.39
0.86	13.7	—	高 DS 中结晶度	1.12	—	—	—	1.23	—	—	—
0.87	13.7	—		1.12	—	—	—	1.23	—	—	—
0.88	13.7	72.1		1.12	1.49	1.29	1.19	1.23	—	—	—
1.17	13.0	69.5		1.07	1.39	1.23	1.10	1.17	1.74	1.39	3.35
1.47	12.3	—	高 DS 低结晶度	1.01	—	—	—	1.11	—	—	—
1.57	12.1	—		0.99	—	—	—	1.09	—	—	—
1.84	11.5	55.6		0.94	1.05	0.97	1.06	1.03	1.46	1.28	1.63
2.02	11.1	—		0.91	—	—	—	1.00	—	—	—
2.52	9.9	42.7		0.81	—	—	—	0.89	—	—	—
2.64	9.6	—		0.79	—	—	—	0.86	—	—	—

[0617]

表26 以PP和MAPP基体中的NBKP/树脂组合物为基准的指数表示

指数表示				基体:PP(SP=8.1)				基体:MAPP(SP=8.2)			
DS	SP	结晶度 (%)	纤维状态	AcCNSP /树脂 SP	弯曲弹性 模量(指数)	弯曲强度 (指数)	Izod冲击强度 (指数)	AcCNSP /树脂 SP	弯曲弹性 模量(指数)	弯曲强度 (指数)	Izod冲击强度 (指数)
0	15.7	77.4	低 DS 高结晶度	1.94	1.00	1.00	1.00	1.91	1.00	1.00	1.00
0.29	15.0	74.7		1.86	—	—	—	1.83	—	—	—
0.30	15.0	—		1.86	—	—	—	1.83	—	—	—
0.32	15.0	—		1.85	—	—	—	1.82	1.19	1.13	1.05
0.41	14.8	—	中 DS 高结晶度	1.83	—	—	—	1.80	—	—	—
0.46	14.6	73.3		1.81	1.09	1.04	1.53	1.79	—	—	—
0.56	14.4	73.2		1.78	—	—	—	1.76	—	—	—
0.64	14.2	73.1		1.76	—	—	—	1.74	—	—	—
0.86	13.7	—	高 DS 中结晶度	1.69	—	—	—	1.37	—	—	—
0.87	13.7	—		1.69	—	—	—	1.67	—	—	—
0.88	13.7	72.1		1.69	—	—	—	1.67	1.33	1.27	1.13
1.17	13.0	69.5		1.61	—	—	—	1.59	—	—	—
1.47	12.3	—	高 DS 低结晶度	1.52	—	—	—	1.50	—	—	—
1.57	12.1	—		1.49	—	—	—	1.47	1.25	1.18	1.01
1.84	11.5	55.6		1.42	1.18	1.14	0.96	1.40	—	—	—
2.02	11.1	—		1.37	—	—	—	1.35	—	—	—
2.52	9.9	42.7		1.22	1.24	1.15	0.99	1.21	1.11	1.06	1.10
2.64	9.6	—		1.19	—	—	—	1.17	—	—	—

[0618]

表27 以PLA和ABS基体中的NBKP/树脂组合物为基准的指数表示

指数表示			基体:PLA(SP=11.4)					基体:ABS(SP 不明)				
DS	SP	结晶度 (%)	纤维状态	AcCNSP /树脂 SP	弯曲弹性 模量(指数)	弯曲强度 (指数)	冲击强度 (指数)	AcCNSP /树脂 SP	弯曲弹性 模量(指数)	弯曲强度 (指数)	冲击强度 (指数)	
0	15.7	77.4	低 DS 高结晶度	1.38	1.00	1.00	1.00	—	1.00	1.00	1.00	
0.29	15.0	74.7		1.32	—	—	—	—	—	—	—	
0.30	15.0	—		1.32	—	—	—	—	1.08	1.06	1.01	
0.32	15.0	—		1.32	1.32	1.22	0.88	—	—	—	—	
0.41	14.8	—		1.30	—	—	—	—	—	—	—	
0.46	14.6	73.3	中 DS 高结晶度	1.28	—	—	—	—	—	—	—	
0.56	14.4	73.2		1.26	—	—	—	—	—	—	—	
0.64	14.2	73.1		1.25	—	—	—	—	—	—	—	
0.86	13.7	—		1.20	—	—	—	—	—	—	—	
0.87	13.7	—		1.20	—	—	—	—	1.38	1.23	0.83	
0.88	13.7	72.1	高 DS 中结晶度	1.20	1.51	1.24	0.96	—	—	—	—	
1.17	13.0	69.5		1.14	—	—	—	—	—	—	—	
1.47	12.3	—		1.08	—	—	—	—	—	—	—	
1.57	12.1	—		1.06	1.32	1.23	0.80	—	1.33	1.23	0.83	
1.84	11.5	55.6		1.01	—	—	—	—	—	—	—	
2.02	11.1	—	高 DS 低结晶度	0.97	—	—	—	—	—	—	—	
2.52	9.9	42.7		0.87	1.10	1.18	0.92	—	—	—	—	
2.64	9.6	—		0.84	—	—	—	—	1.16	1.23	0.93	

[0619]

表28 以PS和PE基体中的NBKP/树脂组合物为基准的指数表示

指数表示			基体:PS(SP=8.85)					基体:PE(SP=8.00)				
DS	SP	结晶度 (%)	纤维状态	AcCNSP /树脂 SP	弯曲弹性 模量 (指数)	弯曲强度 (指数)	Izod冲击 强度 (指数)	AcCNSP /树脂 SP	弯曲弹性 模量 (指数)	弯曲强度 (指数)	Izod冲击 强度 (指数)	
0	15.7	77.4	低DS 高结晶度	1.77	1.00	1.00	1.00	1.96	1.00	1.00	1.00	
0.29	15.0	74.7		1.69	—	—	—	1.88	—	—	—	
0.30	15.0	—		1.69	1.13	1.93	1.12	1.88	1.36	1.29	1.06	
0.32	15.0	—		1.69	—	—	—	1.88	—	—	—	
0.41	14.8	—		1.67	—	—	—	1.85	—	—	—	
0.46	14.6	73.3	中DS 高结晶度	1.65	—	—	—	1.83	—	—	—	
0.56	14.4	73.2		1.63	—	—	—	1.80	—	—	—	
0.64	14.2	73.1		1.60	—	—	—	1.78	—	—	—	
0.86	13.7	—		1.55	1.16	2.21	1.25	1.71	1.38	1.23	0.83	
0.87	13.7	—		1.55	—	—	—	1.71	—	—	—	
0.88	13.7	72.1	高DS 中结晶度	1.55	—	—	—	1.71	—	—	—	
1.17	13.0	69.5		1.47	—	—	—	1.63	—	—	—	
1.47	12.3	—		1.39	1.16	2.30	1.10	1.54	1.38	1.36	1.19	
1.57	12.1	—		1.37	—	—	—	1.51	—	—	—	
1.84	11.5	55.6		1.30	—	—	—	1.44	—	—	—	
2.02	11.1	—	高DS 低结晶度	1.25	1.12	2.24	0.853	1.39	1.29	1.32	1.09	
2.52	9.9	42.7		1.12	—	—	—	1.24	—	—	—	
2.64	9.6	—		1.08	—	—	—	1.20	—	—	—	

[0620]

表29 PA6和POM基体材料/木素纸浆的DS、SP和物性值

乙酰化木素纸浆 NUKP				基体: PA6(SP=12.2)				基体: POM(SP=11.1)			
DS	SP	结晶度 (%)	纤维状态	AcCNSP /树脂SP	弯曲弹性模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击强度 (kJ/m ²)	AcCNSP /树脂SP	弯曲弹性模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击强度 (kJ/m ²)
0	15.6	78.3	低 DS	1.28	3850	130	3.28				
0.41	14.7	75.0	高结晶度	1.20	5110	154	3.28				
0.61	14.2	76.7	中 DS	1.16	4970	150	2.47				
0.85	13.7	74.4	高结晶度	1.12	4600	141	2.12				
乙酰化木素纸浆 GP(150-1)											
0	15.3	78.7	低 DS	1.25	3990	132	3.06				
0.42	14.4	75.5	高结晶度	1.18	5000	150	2.87				
0.56	14.1	—	中 DS	1.16	4790	149	3.09				
0.97	13.2	73.1	高结晶度	1.08	4380	139	2.25				
乙酰化木素纸浆 GP(150-3-a)											
0	15.5	83.1	低 DS	1.27	3950	127	3.60				
0.45	14.5	78.8	高结晶度	1.19	5090	151	3.29				
0.56	14.3	—		1.17	—	—	—				
0.60	14.2	—		1.16	—	—	—				
0.62	14.1	78.0	中 DS	1.16	4990	149	3.47				
0.75 (150-3)	13.8	—	高结晶度	1.13	5380	161	2.95	1.24	5100	128	3.31
0.95	13.4	75.4		1.10	4350	136	2.15				

※没有数据

[0621]

表30 PP和MAPP基体材料/木素纸浆的DS、SP和物性值

乙酰化木素纸浆 NUKP				基体:PP(SP=8.1)				基体:MAPP(SP=8.2)			
DS	SP	结晶度 (%)	纤维状态	AcCNSP /树脂SP	弯曲弹性模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击强度 (kJ/m²)	AcCNSP /树脂SP	弯曲弹性模量 (MPa)	弯曲强度 (MPa)	Izod冲击强度 (kJ/m²)
0	15.8	78.3	低 DS	—	—	—	—	—	—	—	—
0.41	14.7	75.0	高结晶度								
0.61	14.2	76.7	中 DS								
0.85	13.7	74.4	高结晶度								
乙酰化木素纸浆 GP(150-1)											
0	15.3	78.7	低 DS	—	—	—	—	—	—	—	—
0.42	14.4	75.5	高结晶度								
0.56	14.1	—	中 DS								
0.97	13.2	73.1	高结晶度								
乙酰化木素纸浆 GP(150-3-a)											
0	15.5	83.1	低 DS	—	—	—	—	—	—	—	—
0.45	14.5	78.8	高结晶度								
0.58	14.3	—	中 DS								
0.60	14.2	—									
0.62	14.1	78.0									
0.75 (150-3)	13.8	—		高结晶度							
0.95	13.4	75.4		1.75	2620	66.0	2.68	1.74	2730	70.2	2.88

[0622]

表31 以PA6基体中的木素纸浆/树脂组合物为基体的指数表示

乙酰化木素纸浆 NUKP				基体: PA6(SP=12.2)			
DS	SP	结晶度 (%)	纤维状态	AcCNSP /树脂 SP	弯曲弹性模量 (指数)	弯曲强度 (指数)	Izod冲击强度 (指数)
0	15.6	78.3	低 DS	1.28	1.00	1.00	1.00
0.41	14.7	75.0	高结晶度	1.20	1.33	1.18	1.00
0.61	14.2	76.7	中 DS	1.16	1.29	1.15	0.75
0.85	13.7	74.4	高结晶度	1.12	1.19	1.08	0.55
乙酰化木素纸浆 GP(150-1)							
0	15.3	78.7	低 DS	1.25	1.00	1.00	1.00
0.42	14.4	75.5	高结晶度	1.18	1.25	1.14	0.94
0.56	14.1	—	中 DS	1.16	1.20	1.13	1.01
0.97	13.2	73.1	高结晶度	1.08	1.10	1.05	0.74
乙酰化木素纸浆 GP(150-3-a)							
0	15.5	83.1	低 DS	1.27	1.00	1.00	1.00
0.45	14.5	78.8	高结晶度	1.19	1.29	1.19	0.91
0.56	14.3	—	中 DS 高结晶度	1.17	—	—	—
0.60	14.2	—		1.16	—	—	—
0.62	14.1	78.0		1.16	1.26	1.17	0.96
0.75 (150-3)	13.8	—		1.13	1.36	1.27	0.82
0.95	13.4	75.4		1.10	1.10	1.07	0.60

[0623]

表32 添加乙酰化NBKP的树脂复合材料的总结

乙酰化纤维素				各树脂基体的弯曲特性峰领域				
DS	SP	结晶度	纤维状态	PA6	POM	PP	MAPP	PLA
0	15.7	77.4	低 DS 高结晶度	SP=12.2	SP=11.1	SP=8.10	SP=8.20	SP=11.4
0.29	15.0	74.7						
0.30	15.0	—						
0.32	15.0	—						↑
0.41	14.8	—						↓
0.46	14.6	73.3	中 DS 高结晶度	↑				↓
0.56	14.4	73.2		↓				↓
0.64	14.2	73.1		↓	↑		↑	↓
0.86	13.7	—		↓	↓		↓	↓
0.87	13.7	—		↓	↓		↓	↓
0.88	13.7	72.1	高 DS 中结晶度	↓	↓		↓	↓
1.17	13.0	69.5						↓
1.47	12.3	—						↓
1.57	12.1	—	高 DS 低结晶度					↓
1.84	11.5	55.6						
2.02	11.1	—						
2.52	9.9	42.7				↑		
2.64	9.6	—				↓		

—：没有数据 ABS因SP值不明而没有记载。

[0624]

表33 添加乙酰化木素纸浆的树脂复合材料的总结

乙酰化木素纸浆 NUKP					基体的弯曲特性峰领域	
DS	SP	结晶度	纤维状态		PA6	
0	15.6	78.3	低DS		SP=12.2	
0.41	14.7	75.0	高结晶度			↑
0.61	14.2	78.7	中DS			↓
0.85	13.7	74.4	高结晶度			
乙酰化木素纸浆 GP(150-1)						
0	15.3	78.7	低DS			
0.42	14.4	75.5	高结晶度			↑
0.56	14.1	—	中DS			↓
0.97	13.2	73.1	高结晶度			
乙酰化木素纸浆 GP(150-1)						
0	15.5	83.1	低DS			↑
0.45	14.5	78.8	高结晶度			↓
0.58	14.3	—				↓
0.60	14.2	—				↓
0.62	14.1	78.0	中DS			↓
0.75(150-3)	13.8	—	高结晶度			↓
0.95	13.4	75.4				

[0625] 对于NBKP, SP最高的PA6 (SP=12.2) 通过添加DS=0.46~0.88左右、SP=14.6~13.7左右、结晶度72.1%左右以上的乙酰化NBKP而得到最高的弯曲特性。

[0626] 接着SP高的PLA (SP=11.4) 通过添加DS=0.32~1.57左右、SP=15.7~0.32左右、结晶度55.6%左右以上的乙酰化NBKP而得到高的弯曲特性。

[0627] 接着SP高的POM (SP=11.1) 通过添加DS=0.64~1.17左右、SP=14.2~13.0左右、结晶度69.5%左右以上的乙酰化纤维素而得到最高的弯曲特性。

[0628] 而且SP最低的PP (SP=8.1) 在DS=2.52左右以上具有峰, 结晶度没有受影响。

[0629] 另外, MAPP (SP=8.2) 通过添加DS=0.64~1.17左右、SP=14.2~13.0左右、结晶度55.6%左右以上的乙酰化纤维素而得到最高的弯曲特性。

[0630] 综上所述, 对于PA6、POM、PLA这种极性材料, 因直至DS=1.2左右的乙酰化处理而与纤维素的相容性充分提高, 通过将纤维素的结晶度保持在约70%左右以上, 也就是说将纤维素纤维的强度保持在高的状态而能够得到最高弯曲特性的材料。

[0631] 由于非极性材料PP的SP低, 所以结晶度高、纤维强度高的直至DS1.0左右的乙酰化纤维素中界面强度过低而成为不充分的弯曲特性。可以说对于乙酰化NBKP/PP复合材料, 即便结晶度下降也需要成为高DS。

[0632] 对于其它的非极性材料PS和PE, 没有发现明确的弯曲特性的DS的峰值。

[0633] 另一方面, 添加木素纸浆 (NUKP, GP150-1, GP150-3a) 的PA6的趋势也同样, 通过添加DS=0.41-0.75左右、SP=13.8~14.7左右、结晶度75.0%左右以上的乙酰化木素纸浆得

到更高的弯曲特性。POM也为同样的趋势,在 $DS=0.75$ 、 $SP=13.8$ 的乙酰化NUKP中得到高的弯曲特性。

[0634] 可以说如果PP不使用高DS的乙酰化木素纸浆,则难以得到高的弯曲特性。

[0635] IV. 含有酰化NUKP的聚丙烯 (PP) 组合物的制备及其强度试验

[0636] (1) 酰化NUKP的制备

[0637] 在具备搅拌叶片的四口1L烧瓶中投入上述“经磨浆机处理来自针叶树的未漂白针叶树林纸浆的制备”中得到的纸浆浆料 (NUKP) (相当于NUKP固体成分5g的量)。加入N-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 500mL、甲苯250mL,进行搅拌使NUKP分散在NMP/甲苯中。

[0638] 安装冷却器,在氮气氛下,将分散液加热至 150°C ,将分散液中含有的水分与甲苯一起馏去。其后将分散液冷却至 40°C ,添加吡啶15mL (相对于NUKP羟基为约2当量)、肉豆蔻酰氯 (改性剂,酯化试剂):16.2mL (相对于NUKP羟基为约1当量)。通过红外线吸收光谱逐次测定 (注) 生成的酯基的增加而追踪反应,在氮气氛下反应90分钟。

[0639] (注):逐次地取出少量反应悬浮液混合物,加入乙醇,进行离心分离而得到沉淀物。用乙醇对其进行清洗干燥、粉碎,通过测定红外线 (IR) 吸收光谱能够追踪生成物的酯基的取代度 (DS) 的变化。酯基的DS由下述式算出。

[0640] $DS=0.0113X-0.0122$

[0641] (X为 1733cm^{-1} 附近的酯羰基的吸收峰面积。光谱是将 1315cm^{-1} 的值用1标准化)

[0642] 用200mL的乙醇稀释反应悬浮液,以7000rpm进行20分钟离心分离,除去上清液,取出沉淀物。在上述的操作 (添加乙醇、分散、离心分离、上清液除去) 中将溶剂乙醇变成丙酮进行同样的操作,进一步将溶剂的丙酮变成NMP反复进行2次同样的操作,得到豆蔻酰化NUKP的浆料。

[0643] 通过与上述同样的操作,制备如下表 (表34) 所示的各种被修饰基修饰的NUKP (酰化NUKP)。

[0644] 将反应条件和得到的酰化NUKP示于表34。

[0645] 表34的酰化NUKP的结晶度的说明

[0646] 没有测定这些酰化NUKP的结晶度,但认为是70%附近的值。其理由如下。

[0647] 没有乙酰化的 (即, $DS=0$ 的) 纸浆和木素纸浆的结晶度分别为NBKP:77.4%、NUKP:78.3%、GP150-1-a:78.7%、GP150-3-a:83.1%,大致在77~83%的范围 (参照上述表6和表7)。

[0648] 另一方面,DS为0.4~0.6的乙酰化纸浆和乙酰化木素纸浆的结晶度分别为乙酰化NBKP ($DS=0.46$):73.3%、乙酰化NUKP ($DS=0.61$):76.7%、乙酰化GP150-1-a ($DS=0.42$):75.5%、乙酰化GP150-3-a ($DS=0.62$):78%,结晶度大致为73~78%的范围 (参照上述表6、表7)。

[0649] 如此,认为如果利用本发明中使用的酰化方法进行乙酰化则纸浆和木素纸浆的结晶度下降若干,但在 $DS=0.4\sim0.6$ 附近时其下降小,因此无论纸浆的木质素含量为多少,纸浆纤维表面的纤维素和木质纤维素被修饰。

[0650] 豆蔻酰化NBKP ($DS=0.42$) 的结晶度为68%。

[0651] 已知将纤维素纤维表面酰化时,无论酰基的种类 (乙酰基、丁酰基、戊酰基) 如何,其结晶度都没有大的变化 (M.Balardo等, Surface Chemical Modification of

NaturalCellulose Fibers,J.Appl Polym Sci,83,38-45 (2002))。

[0652] 由此认为表34的NUKP的结晶度也与酰基的种类无关,是70%附近的值。

[0653]

表34 酰化NUKP的制造条件

CNF 修饰基团	酯化试剂	反应条件	取代度
苄烷苯氧基乙酰基	苄烷苯氧基乙酰氯	室温2小时	0.57
苄烷苯氧基己酰基	苄烷苯氧基己酰氯	60℃5小时	0.45
1,1,3,3-四甲基丁基苯氧基乙酰基	1,1,3,3-四甲基丁基苯氧基乙酰氯	室温1小时	0.52
苯氧基乙酰基	苯氧基乙酰氯	室温1小时	0.57
3,5,5-三甲基己酰基	3,5,5-三甲基己酰氯	室温5小时	0.47
肉豆蔻酰基	肉豆蔻酰氯	40℃5小时	0.48

[0654] 各种酰化NUKP的SP计算

[0655] (i) 首先,酰化纤维素的SP值如下求出。

[0656] $DS=X$ 的酰化纤维素的SP(Y) = $-(a-b)X/2+a$

[0657] a:纤维素的SP值(文献值 $15.65\text{cal/cm}^3)^{1/2}$)

[0658] b:DS=2的酰化纤维素的SP

[0659] = (利用Fedors法求出的二乙酸纤维素的SP值) × (修正系数) 修正系数 = (二乙酸纤维素的SP文献值11.13)

[0660] ÷ (利用Fedors法求出的二乙酸纤维素的SP值12.41)

[0661] (ii) SP_{xy1} (木聚糖的SP值)、 SP_{lig} (木质素的SP值)、 $SP_{xy1\text{酰基}}$ (二乙酸木聚糖的SP值)和 SP_{ligac} (二乙酸木质素的SP值)分别基于Fedors的方法(Robert F.Fedors,Polymer Engineering and Science,February,1974,vol.14,No.2,147-154)算出。

[0662] (iii) 采用上述的数据,用上述的“乙酰化木素纸浆(LP)的SP值算出方法”项中记载的方法算出各种酰化NUKP的SP值。

[0663] (2) 含有化学修饰NUKP的树脂(聚丙烯)组合物的制造

[0664] 将上述肉豆蔻酰基NUKP浆料(含有固体成分15g)在TRIMIX(株式会社井上制作所)中在减压下进行搅拌,干燥。加入聚丙烯(PP)树脂(Japan Polypropylene株式会社制的NOVATEC MA-04A)135g,以全部固体量成为150g的方式以下述条件进行混炼、造粒而得到树脂组合物。

[0665] 树脂组合物中的肉豆蔻酰基NUKP的含有率为10质量%。

[0666] • 混炼装置:Technovel公司制“TWX-15型”

[0667] • 混炼条件:温度=180℃

[0668] 喷出=600g/H

[0669] 螺杆转速=200rpm

[0670] 树脂成型体的制造

[0671] 以下述的注射成型条件对上述得到的树脂组合物进行注射成型,制作试验片(含有肉豆蔻酰基NUKP的PP成型体)。

[0672] • 注射成型机:日精树脂公司制“NP7型”

[0673] • 成型条件:成型温度=190℃

[0674] 模具温度=40℃

[0675] 注射率=50cm³/秒

[0676] 强度试验

[0677] 对得到的试验片使用电气机械式万能试验机(Instron公司制),使试验速度为1.5mm/分钟测定弹性模量和拉伸强度(负载传感器5kN)。此时,使支点间距离为4.5cm。

[0678] 对于上述的其它酰化NUKP,也同样地制备含有酰化NUKP的聚丙烯组合物和试验片,测定其弹性模量和拉伸强度。将测定结果示于表35。

[0679]

表35 含有酰化NUKP的聚丙烯（PP）组合物的强度试验结果

组合物中的 纤维/PP组成比 (质量比)	NUKP修饰基团 (酰基)	酰化 DS	PP、NUKP或者 酰化NUKP的SP		比率R (纤维的SP/ 树脂的SP) 比	树脂复合 体拉伸 弹性模量 (MPa)	树脂复合 体拉伸 强度 (MPa)
			(cal/cm ²) ^{1/2}				
PP单独			8.1			183	41.5
NUKP/PP=10/90	无	0	15.6	1.93	1.93	220	36.9
	苄烷苯氧基乙酰基	0.57	13.96	1.72	1.72	352	47.9
	苄烷苯氧基乙酰基	0.48	14.13	1.74	1.74	330	39.6
	1,1,3,3-四甲基 丁基苯氧基乙酰基	0.52	13.98	1.73	1.73	316	44.8
	苯氧基乙酰基	0.62	14.22	1.76	1.76	237	40.7
酰化 NUKP /PP =10/90	3,5,5-三甲基乙酰基	0.47	14.03	1.73	1.73	279	47.9
	肉豆蔻酰基	0.48	14.00	1.73	1.73	250	48.6

- [0680] (3) 酰化NUKP在树脂中的解纤性
- [0681] 使用X射线CT扫描仪 (SKYSCAN制, SKYSCAN1172) 观察含有NUKP的PP成型体。
- [0682] 在含有酰化NUKP的PP成型体的X-CT图像中, 越为弹性模量大的物质, 以μm单位存在的纤维的轮廓不清楚, 观察到白色霾状的图像。即, 可以说在与PP树脂的混炼中酰化NUKP进行解纤而发生微纤化。

[0683] 为了进一步定量地考察解纤性,在X射线CT扫描仪的图像的截面中,求出亮度为40以上且其大小为50像素(1像素:0.72微米)以上的部分的%,将其平均(N=300)设为纤维凝聚部%,作为解纤性的指标(该值越小,解纤越进行,发生微纤化)。

[0684] 将含有酰化NUKP的PP成型体的凝聚部%示于表36。

[0685] 另外,以PP单独成型体或者含有未修饰NUKP的PP成型体的弹性为基准,将表35的含有酰化NUKP的成型体的弹性模量的数值表示为指数示于表36。进一步将各个酰化NUKP的溶度参数与聚丙烯(PP)的溶度参数(SP:8.1(cal/cm³)^{1/2})的比率R(酰化NUKP的SP/PP的SP)也一并记在表36中。

[0686]

表36 含有酰化NUKP的聚丙烯(PP)组合物的弹性模量增加率和组合物的纤维凝聚部(%)

PP组合物中的 纤维组成 (质量比)	NUKP修饰基团 (酰基)	比率R (酰化NUKP的 SP/PP的SP)	树脂复合体 拉伸弹性模量		弹性模量 增加率 (PP基准 的指数)	弹性模量 增加率 (含有未修饰 NUKP的PP基准 的指数)	纤维凝聚部 (%)
			(MPa)				
PP单独 NUKP/PP=10/90			1.83	1			
	无	1.93	2.20	1.21	1	7.94	
酰化NUKP /PP =10/90	苄氧基乙酰基	1.72	3.52	1.92	1.60	1.61	
	苄氧基乙酰基	1.74	3.30	1.80	1.50	1.30	
	1,1,3,3-四甲基丁 基氧基乙酰基	1.73	3.16	1.73	1.44	2.01	
	苯氧基乙酰基	1.76	2.37	1.30	1.08	5.32	
	3,5,5-三甲基乙酰基	1.73	2.79	1.52	1.27	2.12	
	肉豆蔻酰基	1.73	2.50	1.37	1.14	0.61	

[0687] 在评价的样品中豆蔻酰化NUKP的解纤性最高,接下来依次是苧烷苯氧基己酰基NUKP、苧烷苯氧基乙酰基NUKP、1,1,3,3-四甲基丁基苯氧基乙酰基NUKP、3,5,5-三甲基己酰基NUKP。而且可以说苯氧基乙酰基NUKP的解纤性最低。可以说此时约95%被解纤至纤维宽度约700nm以下。

[0688] 表36中示出了:在比率R(酰化NUKP的SP/PP的SP)为1.72~1.76时,任意的含有酰化NUKP的PP成型体的弹性模量与PP单独成型体的弹性模量相比增大至约1.3~1.9倍,与含有未修饰NUKP的PP成型体的弹性模量相比,增大至约1.1~1.6倍。

[0689] (4) 含有乙酰化NUKP的HDE组合物、PS组合物和ABS组合物的制备及其强度

[0690] 使用与上述同样地制备的乙酰化NUKP(AcNUKP,DS:0.41,结晶度约75%),用与上述同样的方法制备含有乙酰化NUKP的高密度聚乙烯(HDPE)树脂(旭化成株式会社制,商品名Santac HD)、通用聚苯乙烯(GPPS,Toyo Engineering株式会社制,商品名PSJ聚苯乙烯)或者丙烯腈·丁二烯·苯乙烯树脂(ABS,旭化成株式会社制,商品名STYLAC ABS)组合物,制备试验片。

[0691] 对该试验片使用电气机械式万能试验机(Instron公司制)并采用与上述同样的方法测定拉伸弹性模量和拉伸强度。将结果示于表37。

[0692]

表37 含有乙酰化 (Ac化) NUKP的树脂 (HDPE、PS、ABS) 的强度试验结果

组合物中的 纤维含有率 (质量%)	纤维 (NUKP)			HDPE组合物 (HDPE的SP=8.0(cal/cm ³) ^{1/2})		
	Ac化	纤维结晶度 (%)	纤维SP值	纤维SP /树脂SP	弹性模量 (拉伸)MPa	强度(拉伸) MPa
0	***	***	***	***	0.82	23.4
10	0	78.3	15.3	1.91	1.52	28.4
	0.41	75	14.7	1.84	2.18	37.8

组合物中的 纤维含有率 (质量%)	PS组合物 (PS的SP=8.85(cal/cm ³) ^{1/2})			ABS组合物 (ABS的SP=11.2(cal/cm ³) ^{1/2})		
	纤维SP /树脂SP	弹性模量 (拉伸)MPa	强度(拉伸) MPa	纤维SP /树脂SP	弹性模量 (拉伸)MPa	强度(拉伸) MPa
0	***	3.13	59.4	***	2.45	51.3
10	1.73	3.58	56.6	1.37	3.05	52.3
	1.66	3.99	49.8	1.31	3.83	67.7

[0693] (5) 含有乙酰化NUKP的树脂的弹性模量的增加和树脂SP与乙酰化NUKP的SP之比的关系

[0694] 表38中示出NUKP和乙酰化NUKP (Ds:0.41) 的SP值、相对于其的树脂 (HDPE、PS和ABS) 的各个SP值的比值、含有乙酰化NUKP的各树脂的弹性模量的增加率。相对于树脂单独的弹性模量的含有各种纤维的组合物的弹性模量的增加率 (a)、相对于含有未修饰NUKP的树脂组合物的弹性模量的含有乙酰化NUKP的组合物的弹性模量的增加率 (b)。

[0695] 对于任意的树脂组合物,在纤维 (乙酰化NUKP) SP/树脂SP之比为1.31~1.84时,相对于含有没有化学修饰的NUKP的树脂组合物的弹性模量,含有乙酰化NUKP的组合物的弹性模量为1.1倍以上。

[0696]

表38 含有乙酰化（Ac化）NUKP的树脂（HDPE、PS、ABS）组合物的酰基NUKP的弹性模量增加

树脂组合物中 的纤维含有率 (质量%)	纤维 (NUKP)		(纤维SP) / (HDPE的SP) 比	含有AcNUKP的HDPE组合物 的弹性模量增加率	
	Ac化DS	结晶度(%) SP值		(a)HDPE 单独基准	(b)含有未修饰 NUKP的HDPE基准
0 (树脂单体)				1	
10	0	78.3	1.91	1.85	1
	0.41	75	1.84	2.66	1.43

树脂组合物中 的纤维含有率 (质量%)	(纤维SP) / (PS的SP) 比		含有AcNUKP的PS组合物 的弹性模量增加率		(纤维SP) / (ABS的SP) 比		含有AcNUKP的ABS组合物 的弹性模量增加率	
	(a)PS 单独基准	(b)含有未修饰 NUKP的PS基准					(a)ABS 单独基准	(b)含有未修饰 NUKP的ABS基准
0 (树脂单体)		1					1	
10	1.73	1.14	1	1.37	1.24	1	1.24	1
	1.66	1.27	1.11	1.31	1.56	1.56	1.56	1.26

(注) ABS树脂 [丙烯腈/丁二烯/苯乙烯=26/14/60 (质量比)]
[旭化成工业株式会社制、商品名STYLAC ABS]的SP值为11.2。
采用聚丙烯腈、聚丁二烯、聚苯乙烯的SP值，
以上述成分的质量比26/14/60的比例进行比例分配而算出的值
(日本特开6-220332，申请人：旭化成工业)。

[0697] V. 参考例1

[0698] 含有酰化NBKP的高密度聚乙烯 (HDPE) 组合物的制备及其强度试验

[0699] (1) 酰化NBKP-0的制备

[0700] 使不含木质素的针叶树漂白牛皮纸浆 (化学组成纤维素80质量%、葡甘露聚糖:12质量%、木聚糖:6质量%、阿拉伯聚糖/半乳聚糖:2质量%、木质素:0质量%，为了与上述的含有木质素的NBKP区别，将其称为“NBKP-0”) 的浆料 (浆料浓度:2质量%) 通过单盘磨机 (熊谷理机工业株式会社制)，进行反复磨浆机处理直至加拿大标准游离度 (CSF) 成为100mL以下。

[0701] 向上述磨浆机处理后的NBKP-0 (固体成分150g) 中添加水，制备纸浆浆料浓度0.75

质量%的水悬浮液。对得到的浆料使用珠磨机(NVM-2, AIMEX株式会社制)进行机械式的解纤处理(氧化锆珠直径1mm, 珠填充量70%, 转速2000rpm, 处理次数2次), 得到NBKP-0纳米原纤的浆料。使用离心分离机(Kokusan株式会社制)将其浓缩, 制备浓度20质量%的NBKP-0纳米原纤浆料。

[0702] 向具备搅拌叶片的四口1L烧瓶中投入NBKP-0纳米原纤浆料(固体成分5g)。加入N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 500mL和甲苯250mL, 进行搅拌, 使NBKP-0纳米原纤分散在NMP/甲苯中。

[0703] 安装冷却器, 在氮气氛下, 将分散液加热至150℃, 将分散液中含有的水分与甲苯一起馏去。其后将分散液冷却至40℃, 添加吡啶15mL(相对于NBKP-0的羟基为2当量)、肉豆蔻酰氯(改性剂, 酯化试剂): 16.2mL(相对于NBKP-0的羟基为1当量), 在氮气氛下反应120分钟, 得到化学修饰NBKP-0纳米原纤(豆蔻酰化NBKP-0纳米原纤)。

[0704] 通过红外线吸收光谱逐次测定生成物的酯基的取代度(DS)而追踪反应, 在DS达到0.4左右的时刻, 此时, 在90分钟后用200mL的乙醇稀释反应悬浮液, 以7000rpm进行20分钟离心分离, 除去上清液, 取出沉淀物。将上述的操作(添加乙醇、分散、离心分离和上清液除去)的乙醇变成丙酮重复进行操作。进一步将丙酮变成NMP重复操作2次, 得到酯化NBKP-0纳米原纤浆料。

[0705] 通过与上述同样的操作制备被各种修饰基修饰的NBKP-0纳米原纤(酰化NBKP-0纳米原纤)。

[0706] 将反应条件和得到的酰化NBKP-0纳米原纤示于表39。

[0707] 豆蔻酰化NBKP-0(DS=0.42)的结晶度为68%。没有测定其它的酰化NBKP-0的结晶度, 但基于与对上述酰化NBKP-0叙述的理由同样的理由, 认为它们的结晶度为70%左右的值。

[0708]

表39 酰化NBKP-0纳米原纤的制造条件和取代度(DS)

NBKP-0纳米原纤 的修饰基团	酯化试剂	反应条件	取代度 (DS)
乙酰基	乙酸酐	80°C 5 小时	0.41
新戊酰基	新戊酰氯	60°C 10 小时	0.39
肉豆蔻酰基	肉豆蔻酰氯	25°C 2 小时	0.42
硬脂酰基	硬脂酰氯	25°C 2 小时	0.41
环己基羧基	环己甲酰氯	40°C 3 小时	0.42
4-叔丁基环己基羧基	4-叔丁基环己甲酰氯	60°C 3 小时	0.44

[0709] (2) 酰化NBKP-0的SP计算

[0710] NBKP-0的构成成分如上所述:纤维素80质量%、葡甘露聚糖12质量%、木聚糖6质量%、阿拉伯聚糖/半乳聚糖2质量%。

[0711] 葡甘露聚糖糖链的重复单元的化学式($-C_6H_{10}O_5-$)与纤维素的相同,该化学式的比例为整体的92%。而且,其它的含有糖糖链也具有与纤维素类似结构的重复单元。

[0712] 由此,NBKP-0的SP使用纤维素的SP值(文献值)。

[0713] 酰化NBKP-0的SP值如下求出。

[0714] $DS = X$ 的酰化纤维素的SP(Y) $= -(a-b)X/2 + a$

[0715] a:纤维素的SP值(文献值 15.65 cal/cm^3)^{1/2})

[0716] b:DS=2的酰化纤维素的SP

[0717] $= (\text{利用Fedors法求出的二乙酸纤维素的SP值}) \times (\text{修正系数})$ 修正系数 $= (\text{二乙酸纤维素的SP文献值} 11.13) \div (\text{利用Fedors法求出的二乙酸纤维素的SP值} 12.41)$

[0718] (3) 含有酰化NBKP-0纳米原纤的树脂(高密度聚乙烯)组合物的制造

[0719] 将上述豆蔻酰化NBKP-0纳米原纤的浆料(含有固体成分15g)在TRIMIX(株式会社井上制作所制)中在减压下进行搅拌,干燥。加入高密度聚乙烯(HDPE)树脂(旭化成株式会社制Santac HD)135g(全部固体量为150g),以下述条件进行混炼、造粒而得到树脂组合物。

[0720] 树脂组合物中的肉豆蔻酰基NBKP-0纳米原纤的含有率为10质量%。

[0721] • 混炼装置:Technovel公司制“TWX-15型”

[0722] • 混炼条件:温度=140℃

[0723] 喷出=600g/H

[0724] 螺杆转速=200rpm

[0725] 树脂组合物成型体的制造

[0726] 以下述的注射成型条件对上述中得到的树脂组合物进行注射成型,得到哑铃型的树脂成型体(强度试验用试验片,厚度1mm)。

[0727] • 注射成型机:日精树脂公司制“NP7型”

[0728] • 成型条件:成型温度=160℃

[0729] 模具温度=40℃

[0730] 注射率=50cm³/秒

[0731] 强度试验

[0732] 对得到的试验片使用电气机械式万能试验机(Instron公司制),使试验速度为1.5mm/分钟,测定弹性模量和拉伸强度(负载传感器5kN)。

[0733] 此时,使支点间距离为4.5cm。

[0734] 对上述的其它酰化NBKP-0纳米原纤同样地制备含有酰化NBKP-0纳米原纤的树脂组合物和试验片,测定其弹性模量和拉伸强度。

[0735] 将测定结果示于表40。

[0736]

表40 含有酰化NBKP-0纳米原纤的HDPE组合物的强度试验结果

试样	酰化 DS	弹性 模量 (GPa)	拉伸强度 (MPa)
HDPE	...	0.82	23.4
含有未修饰NBKP-0纳米原纤 的HDPE组合物	0	1.47	34.2
含有乙酰基NBKP-0纳米原纤 的HDPE组合物	0.41	1.69	39.6
含有新戊酰基NBKP-0纳米原纤 的HDPE组合物	0.39	2.97	51.2
含有肉豆蔻基NBKP-0纳米原纤 的HDPE组合物	0.42	2.25	50.4
含有硬脂酰基NBKP-0纳米原纤 的HDPE组合物	0.41	1.94	48.1
含有环己基羧基NBKP-0纳米原纤 的HDPE组合物	0.42	2.46	47.2
含有4-叔丁基环己基羧基NBKP-0纳米 原纤的HDPE组合物	0.44	2.74	48.2

[0737] 含有酰化NBKP-0纳米原纤的树脂 (HDPE) 的弹性模量的增加和树脂 (HDPE) SP与酰化NBKP-0纳米原纤的SP之比的关系

[0738] 表41中示出各种酰化NBKP-0的SP值、相对于树脂 (HDPE) 的酰化NBKP-0的SP值比 (表中, 表示为纤维SP/树脂SP)、弹性模量的增加率 (含有各酰化NBKP-0的组合物的弹性模量相对于HDPE的弹性模量的增加率 (a)、含有各酰化NBKP-0的组合物的弹性模量相对于含有未修饰NBKP-0的HDPE组合物的弹性模量的增加率 (b))。

[0739] 如表41, 如果使用纤维SP/树脂 (HDPE) SP之比为1.76~1.84的酰化NBKP-0, 则含有它的HDPE组合物的弹性模量, 与HDPE单独的弹性模量、含有未修饰NBKP-0的HDPE组合物的弹性模量相比, 分别上升至2倍以上、1.15倍以上。

[0740]

表41 含有酰化NBKP-0的HDPE组合物的弹性模量增加

试样	酰化 DS	纤维 (酰化NBKP-0) 的SP(cal/cm ²) ^{ps}	纤维SP /树脂SP 的比	弹性模量		
				弹性 模量 (GPa)	增加率 (a) (HDPE单独基准)	增加率 (b) (含有未修饰 纤维的 HDPE基准)
HDPE(SP=3.0)	...	...	...	0.82	1	...
含有未修饰NBKP-0 的HDPE组合物	0	15.7	1.96	1.47	1.79	1
含有乙酰基NBKP-0 的HDPE组合物	0.41	14.7	1.84	1.89	2.06	1.15
含有新戊酰基NBKP-0 的HDPE组合物	0.39	14.5	1.81	2.97	3.62	2.02
含有肉豆蔻基NBKP-0 的HDPE组合物	0.42	14.2	1.78	2.25	2.74	1.53
含有硬脂酰基NBKP-0 的HDPE组合物	0.41	14.2	1.78	1.94	2.37	1.32
含有环己基羧基NBKP-0 的HDPE组合物	0.42	14.5	1.81	2.46	3.00	1.67
含有4-叔丁基环己基羧基 NBKP-0的HDPE组合物	0.44	14.1	1.76	2.74	3.34	1.86

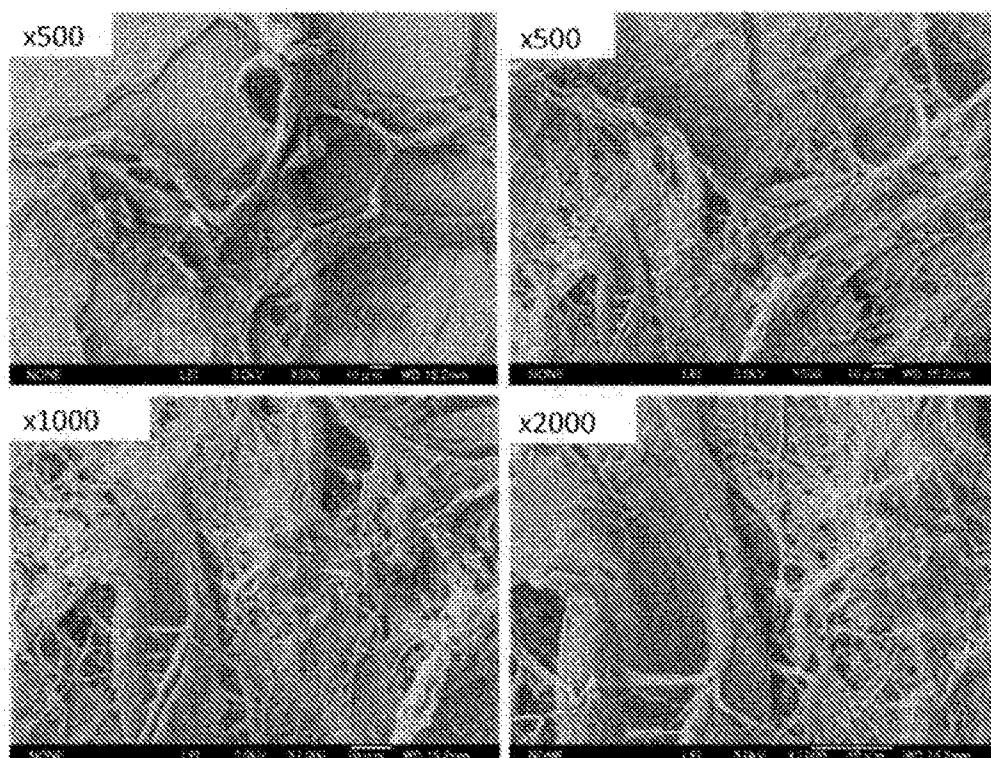


图1

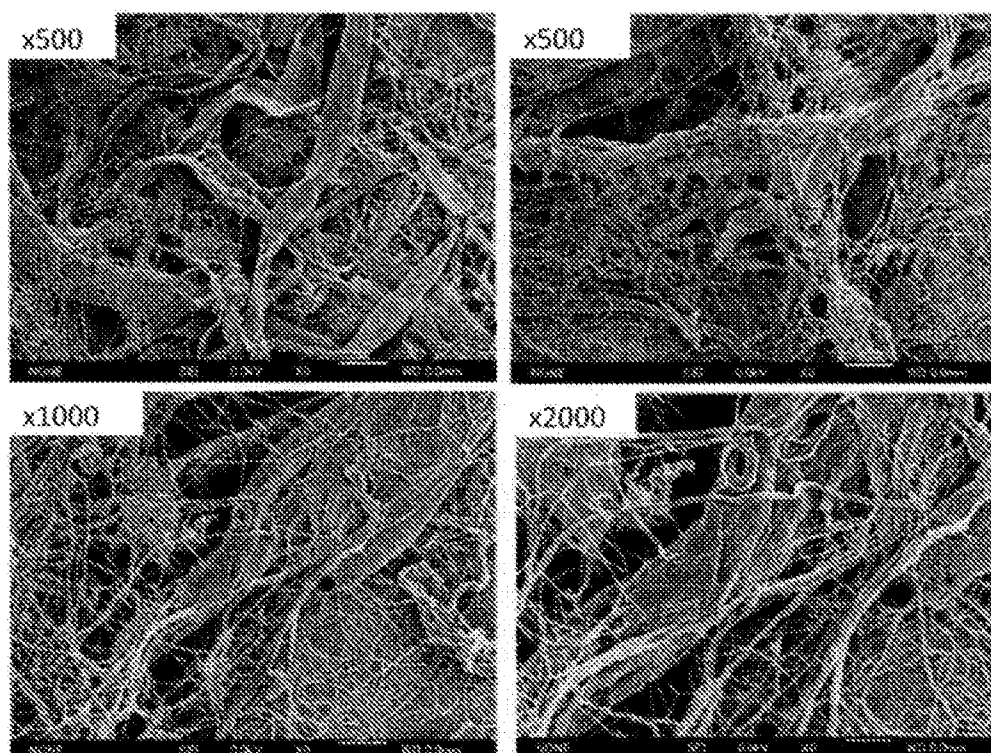


图2

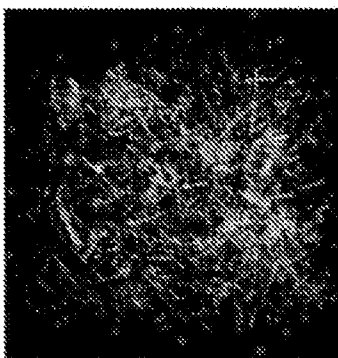


图3

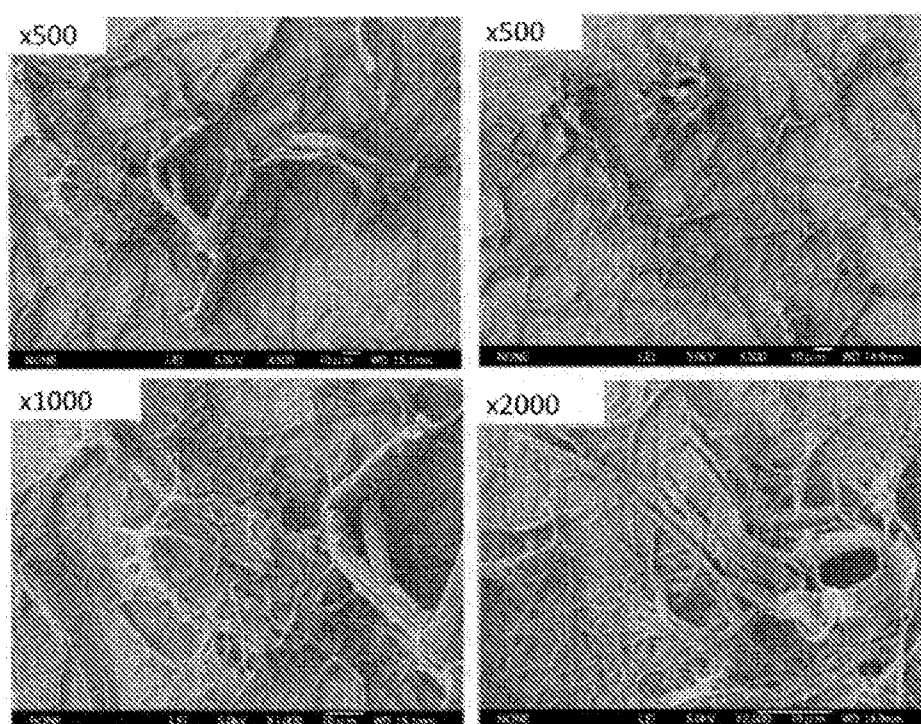


图4

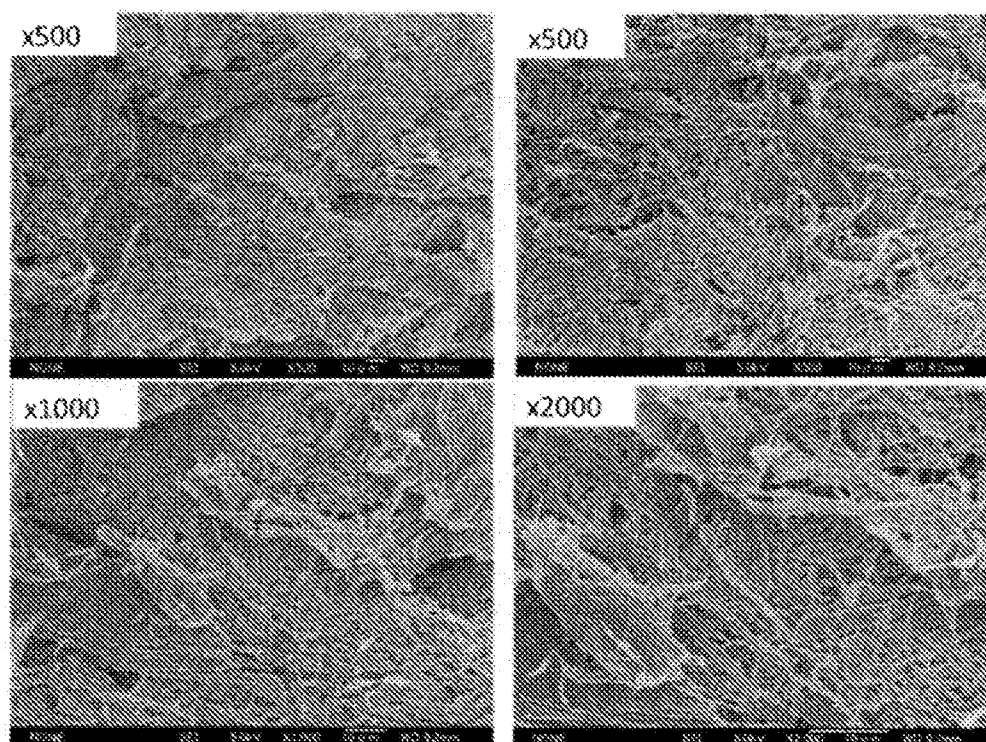


图7

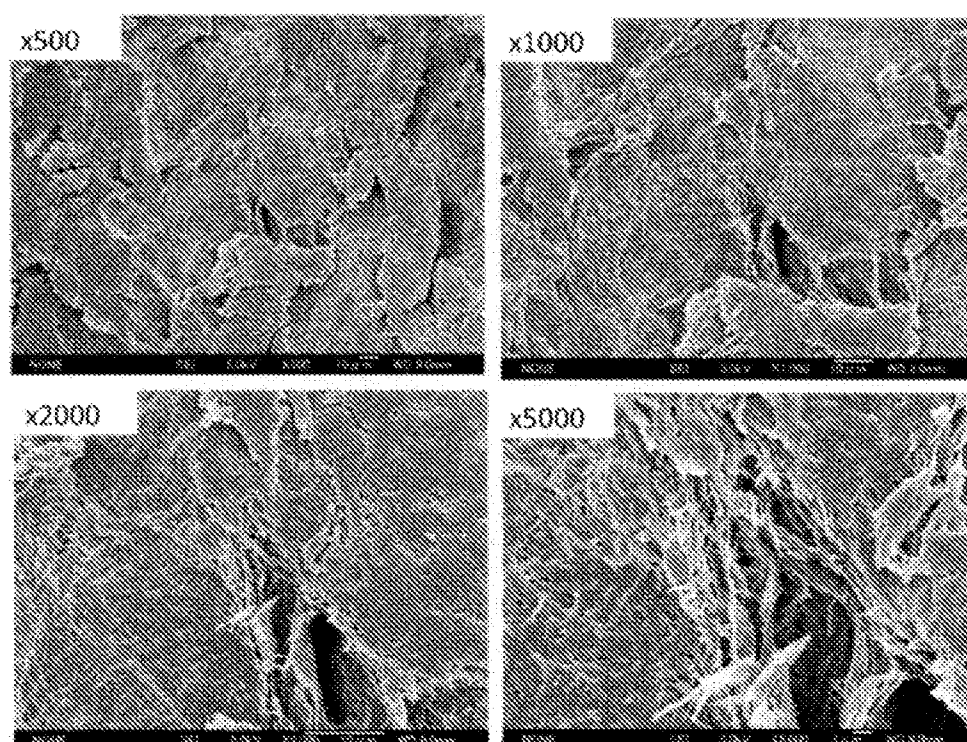


图8

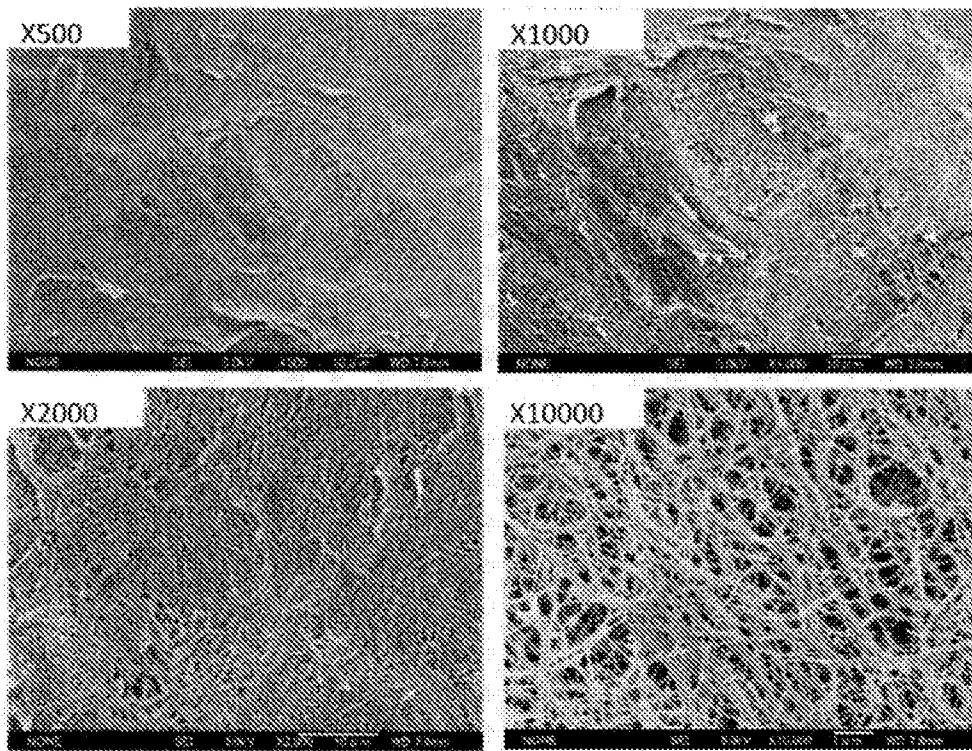


图9

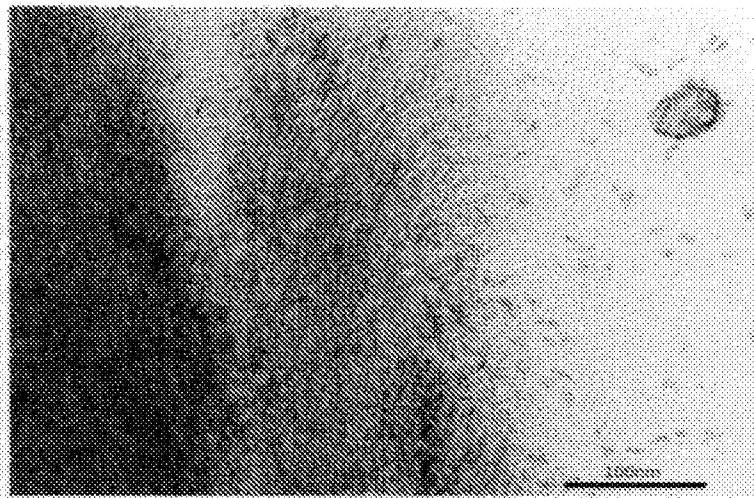


图10

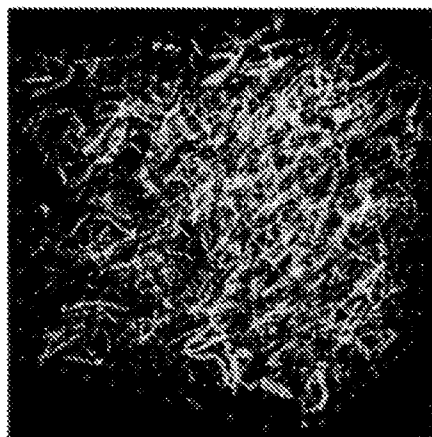


图11

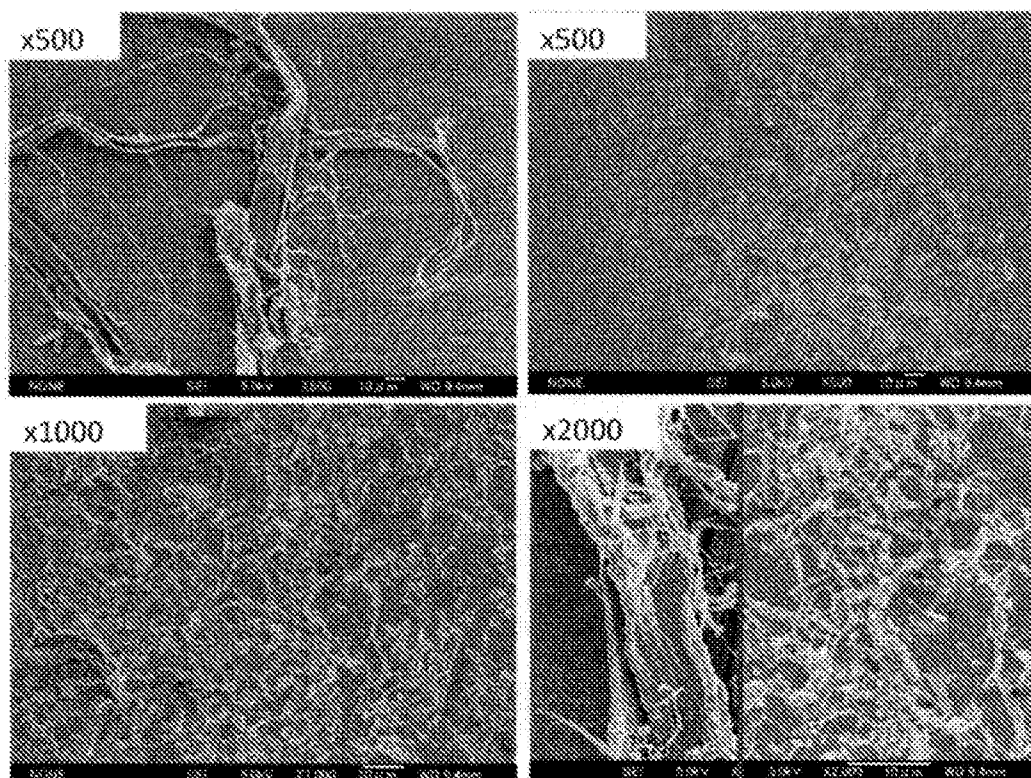


图12

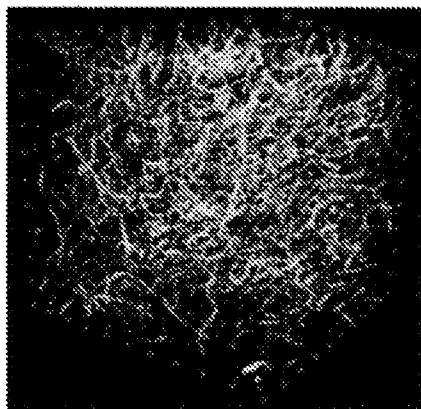


图15

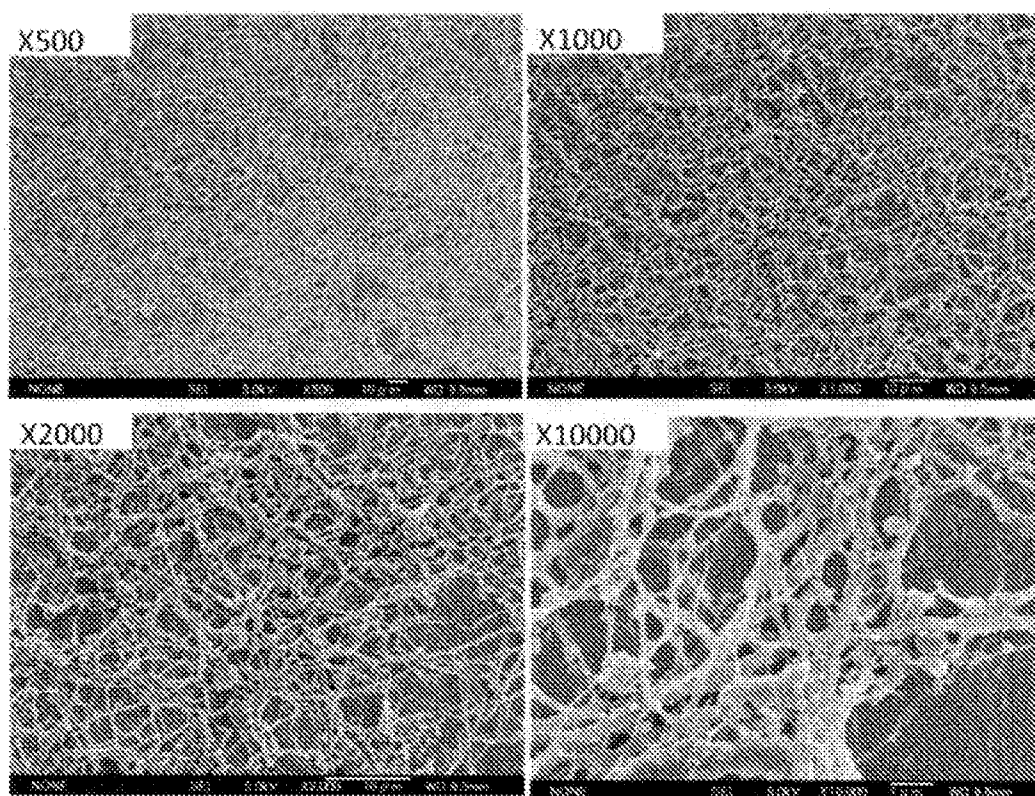


图16