



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104163943 B

(45)授权公告日 2017.05.10

(21)申请号 201410391281.8

C08K 3/26(2006.01)

(22)申请日 2014.08.08

C08K 3/22(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C08K 3/04(2006.01)

申请公布号 CN 104163943 A

C08K 7/24(2006.01)

(43)申请公布日 2014.11.26

审查员 周建海

(73)专利权人 华中科技大学

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路  
1037号

(72)发明人 解孝林 吴俊 郭亚 周兴平

(74)专利代理机构 华中科技大学专利中心

42201

代理人 曹葆青

(51)Int.Cl.

C08L 1/02(2006.01)

C08K 3/36(2006.01)

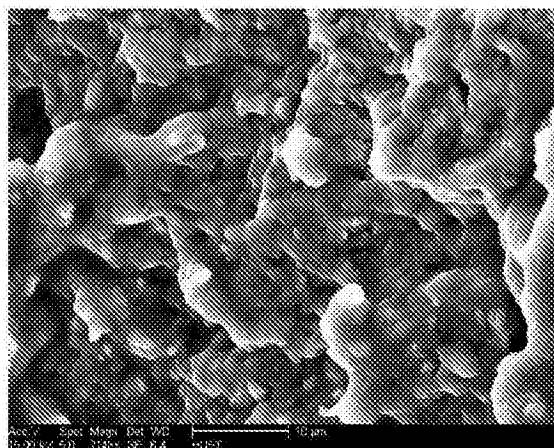
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种热塑性纤维素复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种热塑性纤维素复合材料及其制备方法,复合材料的组分及含量为:功能性填料在复合材料中的质量百分比含量为0.03~28.57%,离子液体在复合材料中的质量百分比含量为14.29~69.98%,余量为纤维素;离子液体作为增塑剂,能够破坏纤维素分子间氢键和增加自由体积,以实现纤维素的塑化。制备是以离子液体作为增塑剂实现纤维素的塑化,得到离子液体-纤维素基料,进而与功能性填料进行熔融复合的方法。热塑性纤维素复合材料不仅具有可以反复成型加工的特点,而且复合填料的选择和配比具有较大可调性。本发明与现有技术相比,具有工艺简单、生产效率高的优点,更适合工业化的生产方式,改善了以往纤维素材料加工手段与产品形式单一的缺陷,拓宽了纤维素材料的应用领域。



1. 一种热塑性纤维素复合材料的制备方法,该方法将离子液体与纤维素充分混合后进行混炼,得到离子液体-纤维素基料,其中,离子液体作为增塑剂对纤维素进行塑化,使纤维素能够被反复加工;再将离子液体-纤维素基料与功能性填料进行熔融共混,得到热塑性纤维素复合材料;其中,离子液体与纤维素的质量比为20/80~70/30;功能性填料的添加量为纤维素含量的20~50wt%;

该方法的具体实现步骤如下:

- 1) 在搅拌作用下,将离子液体与纤维素充分混合,制得纤维素预混物;
- 2) 将纤维素预混物置于混炼机中,在热剪切作用下混炼,制得离子液体-纤维素基料;
- 3) 向离子液体-纤维素基料中添加功能性填料,继续混炼,制得纤维素共混物母料;功能性填料添加量为功能性填料总量的5~50%;
- 4) 将步骤3)制得的纤维素共混物母料与剩余的功能性填料混合均匀后,再进行热机械加工成型,制得热塑性纤维素复合材料;

所述功能性填料为二氧化硅、碳酸钙、二氧化钛、石墨、碳纳米管中的一种。

2. 根据权利要求1所述一种热塑性纤维素复合材料的制备方法,其特征在于,所述纤维素为长度小于10毫米的天然纤维素,或粒径小于300微米的微晶纤维素粉末中的一种或几种,所述天然纤维素包括棉绒、木纤维、麻纤维、竹纤维,或粒径小于5毫米的秸秆、甘蔗渣、棉浆粕碎块。

3. 根据权利要求1或2所述一种热塑性纤维素复合材料的制备方法,其特征在于,所述离子液体为阴离子为氯离子、甲酸根、乙酸根的离子液体。

4. 根据权利要求1或2所述一种热塑性纤维素复合材料的制备方法,其特征在于,所述离子液体为1-丁基-3-甲基咪唑氯盐、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丙基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐中的一种或几种。

5. 根据权利要求1或2所述一种热塑性纤维素复合材料的制备方法,其特征在于,步骤2)所述混炼机为开炼机或密炼机;所述混炼温度为60~150℃。

6. 根据权利要求1或2所述一种热塑性纤维素复合材料的制备方法,其特征在于,步骤4)所述热机械加工成型采用包括双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、注塑机或平板硫化机在内的热成型设备;所述热机械加工成型温度为100~180℃。

## 一种热塑性纤维素复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料技术领域,涉及一种纤维材料及其制备方法,具体涉及一种以纤维素为基底的复合材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 纤维素是自然界中含量最丰富的天然高分子,具有优良的力学性能、生物相容性及可再生性,来源丰富,价格低廉,被认为是石油基合成聚合物材料最具潜力的替代物之一。纤维素材料的开发和应用,在应对石油危机、改善环境污染、实现社会经济可持续发展方面有着重大意义,

[0003] 通过引入功能性填料的纤维素复合材料,可以赋予纤维素材料更加优异、多样的性能。溶液加工是目前制备以纤维素为基底的复合材料的主要手段。专利文献CN103613790A、CN103552353A分别介绍了通过氢氧化钠-尿素溶解体系制备纤维素-硅酸镁铝复合材料和纤维素复合层压材料的方法,专利文献CN103225173A通过溶液混合、静电纺丝的方法制备了纤维素-纳米贪官复合纳米纤维膜,专利文献CN103170255A以离子液体为溶剂通过溶液浇铸制备了具有较高强度和热稳定性的二氧化硅-纤维素复合分离膜,专利文献CN102443180A介绍了溶剂法制备纤维素复合水凝胶的方法。

[0004] 与溶液法相比,熔融法制备复合材料具有能耗低、环境污染小、生产效率高等优点,是高分子复合材料更理想的制备方式。但纤维素分子结构中存在的大量羟基使其形成了强分子内和分子间氢键,导致纯纤维素的熔融温度高于其分解温度,无法进行熔融复合。

### 发明内容

[0005] 本发明针对目前纤维素材料无法融融复合的缺点,提供了一种可以通过熔融复合制备的热塑性纤维素复合材料及其制备方法。

[0006] 本发明提供一种热塑性纤维素复合材料,其特征是,它包括纤维素、离子液体和功能性填料,其中,功能性填料在复合材料中的质量百分比含量为0.03~28.57%,离子液体在复合材料中的质量百分比含量为14.29~69.98%,余量为纤维素;所述离子液体作为增塑剂,能够破坏纤维素分子间氢键和增加自由体积,以实现纤维素的塑化。

[0007] 本发明提供一种热塑性纤维素复合材料的制备方法,该方法将离子液体与纤维素充分混合后进行混炼,得到离子液体-纤维素基料,其中,离子液体作为增塑剂对纤维素进行塑化,使纤维素能够被反复加工;再将离子液体-纤维素基料与功能性填料进行熔融共混,得到热塑性纤维素复合材料;其中,离子液体与纤维素的质量比为20/80~70/30;功能性填料的添加量为纤维素含量的0.1~50wt%。

[0008] 在上述二个技术方案中,所述功能性填料可以为功能性填料为二氧化硅、碳酸钙、二氧化钛、石墨、碳纳米管中的一种。

[0009] 所述纤维素为长度小于10毫米的天然纤维素,或粒径小于300微米的微晶纤维素粉末中的一种或几种,所述天然纤维素包括棉绒、木纤维、麻纤维、竹纤维,或粒径小于5毫

米的秸秆、甘蔗渣、棉浆粕碎块。

[0010] 所述离子液体为阴离子为氯离子、甲酸根或乙酸根的离子液体,如采用1-丁基-3-甲基咪唑氯盐、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丙基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐中的一种或几种。

[0011] 上述制备方法可以采用如下具体实现步骤:

[0012] 1) 在搅拌作用下,将离子液体与纤维素充分混合,制得纤维素预混物;

[0013] 2) 将纤维素预混物置于混炼机中,在热剪切作用下混炼,制得离子液体-纤维素基料;

[0014] 3) 向离子液体-纤维素基料中添加功能性填料,继续混炼,制得纤维素共混物母料;功能性填料添加量为功能性填料总量的5~50%;

[0015] 4) 将步骤3) 制得的纤维素共混物母料与剩余的功能性填料混合均匀后,再进行热机械加工成型,制得热塑性纤维素复合材料。

[0016] 步骤2) 中所述混炼机为开炼机或密炼机;所述混炼温度为60~150℃,优选温度为90~130℃;步骤4) 中所述热机械加工成型采用包括双螺杆挤出机、单螺杆挤出机、注塑机或平板硫化机在内的热成型设备;所述熔融成型加工温度为60~180℃,优选温度为100~160℃。

[0017] 本发明提供的热塑性纤维素复合材料,具有可以反复成型加工的特点,而且共混组分的选择和配比具有较大可调性。本发明其制备方法,通过熔融方式制备热塑性纤维素复合材料。离子液体作为增塑剂,通过离子液体对纤维素分子间氢键的破坏和对自由体积的增加,在热机械作用下赋予纤维素分子链充分的运动能力,实现纤维素的塑化,使纤维素具备宏观上的可加工性。该方法所提供的产品具有可以反复成型加工的特点,而且共混组分的选择和配比具有较大可调性。本发明提供的热塑性纤维素复合材料及其制备方法与现有技术相比,具有工艺简单、生产效率高的特点,改善了以往热塑性纤维素复合材料制备手段、材料形式单一的缺陷,拓宽了纤维素材料的应用领域。

## 附图说明

[0018] 图1为实施例1制备的复合材料的断面形貌。

[0019] 图2为实施例2制备的复合材料的拉伸强度。

[0020] 图3为实施例2制备的复合材料的杨氏模量。

## 具体实施方式

[0021] 下面结合附图对本发明的具体实施方式作进一步说明。在此需要说明的是,对于这些实施方式的说明用于帮助理解本发明,但并不构成对本发明的限定。此外,下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0022] 实施例1:

[0023] 将60克棉短绒与40克1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐混合搅拌,得到表观均一的泥状预混物。将所得预混物置于开炼机上,升温至130℃并稳定10分钟后开始混炼,5分钟后得到纤维素含量为60wt%的均一1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐-纤维素基料。随后在开炼机上分别加入9克碳酸钙粉末,继续混炼5分钟后,再次加入9克碳酸钙粉末,混炼10分钟。然后将所得

材料放入5cm×7cm×0.1cm模具中,置于平板硫化机中,在100℃、20MPa下热压成型,即得1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐与纤维素质量比为60/40,碳酸钙填料含量为纤维素质量30%的复合材料。

[0024] 实施例2:

[0025] 将60克棉短绒与40克1-丁基-3-甲基咪唑氯盐混合搅拌,得到表观均一的泥状预混物。将所得预混物置于开炼机上,升温至130℃并稳定10分钟后开始混炼,5分钟后分别得到纤维素含量为60wt%的1-丁基-3-甲基咪唑氯盐-纤维素基料。随后在开炼机上分别加入3克、6克、9克碳酸钙粉末,继续混炼5分钟后,再次分别加入3克、6克、9克碳酸钙粉末,混炼10分钟。然后将所得材料放入5cm×7cm×0.1cm模具中,置于平板硫化机中,在100℃、20MPa下热压成型,即得1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐与纤维素质量比分别为60/40,碳酸钙填料含量为纤维素质量10%、20%、30%的复合材料。

[0026] 实施例3:

[0027] 将木纤维、竹纤维、麻纤维切碎后混合,取160克和1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐与1-丙基-3-甲基咪唑醋酸盐质量比为1:1的混合物40克搅拌,得到表观均一的泥状预混物。将所得预混物置于开炼机,升温至150℃并稳定10分钟后开始混炼。5分钟后分别得到纤维素含量为80wt%的离子液体-纤维素基料。随后加入4克二氧化硅粉末,混炼5分钟后,再次加入76克二氧化硅粉末,混炼10分钟。然后将所得材料放入5cm×7cm×0.1cm模具中,置于平板硫化机中,在160℃、30MPa下热压成型,即得离子液体与纤维素质量比分别为20/80,二氧化硅填料含量为纤维素质量50wt%的复合材料。

[0028] 实施例4:

[0029] 将木纤维、竹纤维、麻纤维切碎后混合,取30克和1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐与1-丙基-3-甲基咪唑醋酸盐质量比为1:1的混合物70克混合搅拌,得到表观均一的泥状预混物。将所得预混物置于开炼机,升温至150℃并稳定10分钟后开始混炼。5分钟后分别得到纤维素含量为70wt%的离子液体-纤维素基料。随后加入0.01克碳纳米管混炼5分钟后,再次加入0.02克碳纳米管,混炼5分钟。然后将所得材料放入5cm×7cm×0.1cm模具中,置于平板硫化机中,在60℃、25MPa下热压成型,即得离子液体与纤维素质量比分别为70/30,碳纳米管含量为纤维素质量0.1wt%的复合材料。

[0030] 实施例5

[0031] 将450克秸秆碎块、甘蔗渣的混合物与300克的1-丁基-3-甲基咪唑氯盐经初步搅拌后放入高速混合机中进一步混合,确保离子液体被充分、均匀的吸附。将所得预混物置于密炼机中,升温至60℃并稳定10分钟后开始混炼,转速为45r/min。20分钟后分别得到纤维素含量为60wt%的1-丁基-3-甲基咪唑氯盐-纤维素基料。随后加入100克二氧化钛,混炼20分钟后破碎,与280克二氧化钛粉末混匀后加入长径比35的双螺杆挤出机喂料口。挤出机喂料段、熔融段、计量段及机头温度分别为130℃、150℃、160℃、165℃,螺杆转速25r/min,以空气为冷却介质,破碎造粒后得1-丁基-3-甲基咪唑氯盐与纤维素质量比为40/60,二氧化钛填料含量为纤维素质量40%的复合材料。

[0032] 实施例7:

[0033] 取200棉短绒浆粕与200克1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐混合搅拌,使离子液体被均匀、充分的吸附。将所得预混物置于密炼机中,升温置90℃并稳定10分钟后开始混炼,转速

为45r/min。20分钟后得到纤维素含量为50wt%的均一1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐-纤维素基料。然后加入5克石墨,继续混炼10分钟,再次加入5克石墨,混炼20分钟,将所得材料破碎。将所得材料加入注塑机中注射成型,料筒温度180℃,得到1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐与纤维素质量比为40/60,石墨填料含量为纤维素质量5%的复合样条。

[0034] 以上所述为本发明的较佳实施例而已,但本发明不应该局限于该实施例和附图所公开的内容。所以凡是不脱离本发明所公开的精神下完成的等效或修改,都落入本发明保护的范围。

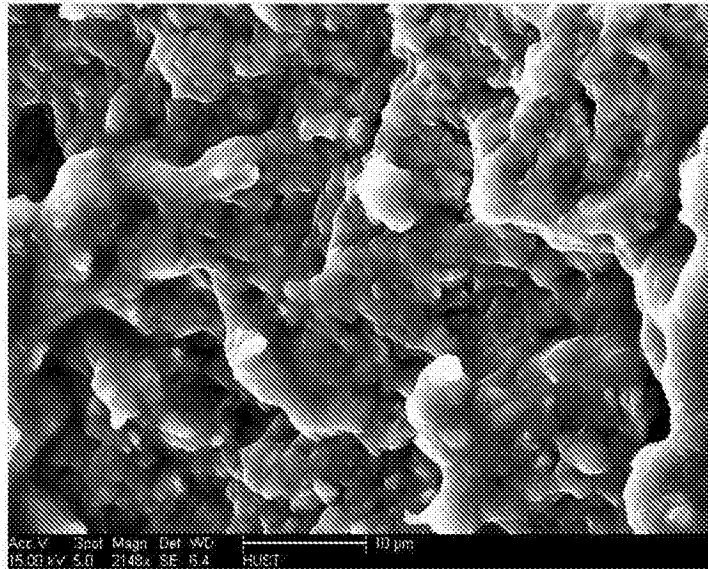


图1

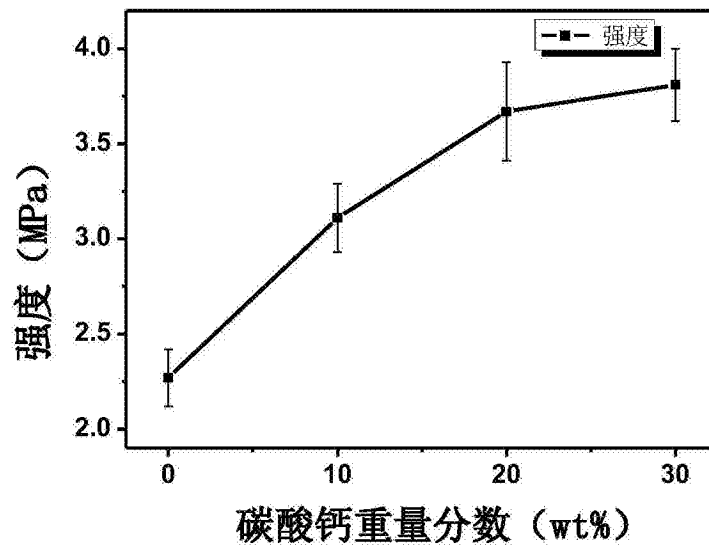


图2

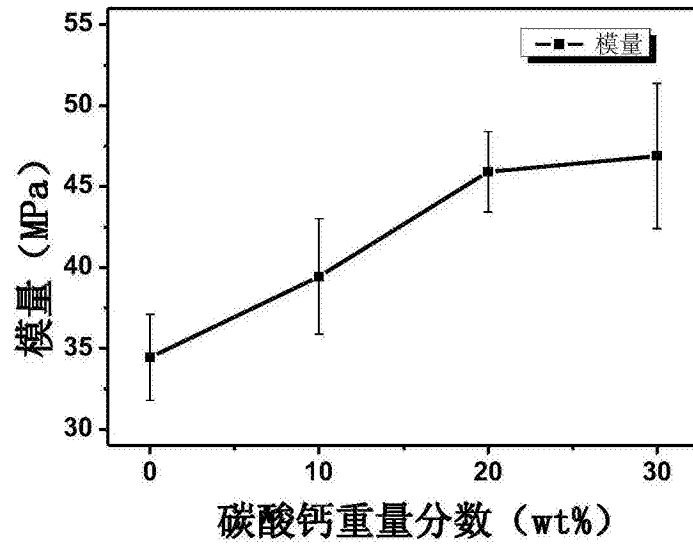


图3