

综 述

新溶剂法纤维素纤维的技术进展

骆 强, 陈功林, 徐纪刚, 李方全, 孙玉山

(中国纺织科学研究院, 生物源纤维制造技术国家重点实验室, 北京 100025)

摘要:传统的粘胶纤维存在源头污染问题, 有必要开发符合环保和资源可再生要求的新溶剂法纤维素纤维生产技术, 以作为未来纤维材料的大宗品种。在已开发的众多纤维素溶剂体系中, NMMO (*N*-甲基吗啉-*N*-氧化物) 溶剂体系已形成了规模化生产; 纤维素氨基甲酸酯、氢氧化钠或氢氧化锂/硫脲或锌酸钠或(和)尿素水溶液、离子液体溶剂体系的开发也取得了较大进展。以 NMMO 为代表的有机溶剂法纤维素纤维产业化工程技术中, 连续真空薄膜推进溶解技术具有对比优势; 纺丝技术均为干喷湿纺; 溶剂回收技术的发展方向是提浓过程的高效蒸发并结合其它节能技术; 原纤化控制技术在规模化生产中采用干燥前在线交联。

关键词: 新溶剂; 纤维素; 技术; 进展

纤维素分子链中的结构单元为葡萄糖, 大分子中含有大量的羟基与醚、苷键。纤维素的分子链结构决定了其固有的吸湿性、染色性、穿着舒适性和生物降解性。天然纤维素纤维有棉、麻纤维等, 主要为棉纤维。再生纤维素纤维有粘胶纤维、铜氨纤维、醋酸纤维(纤维素的醋酸酯衍生物纤维)等, 主要为粘胶纤维, 已有百年以上发展历史。

自上世纪中以来, 随着石油工业的飞速发展, 合成纤维以其优良的力学性能和低生产成本占据了纤维材料的主要市场, 但由于纤维素纤维不可替代的吸湿性和穿着舒适性, 形成了现今二者互补共存的局面。据预测, 到 2020 年世界纤维的总耗量为 7000 万吨, 受化纤原料(3500 万吨)和棉花(2000 万吨)产量的限制, 需要弥补 1500 万吨的纤维缺口。

《BP 世界能源统计 2006》指出:“以目前的开采速度计算, 全球石油储量可供生产 40 年, 天然气和煤炭则分别可以供应 65 年和 162 年。”以石油为基础原料的合成纤维工业正面临巨大挑战。自然界中纤维素的存量约为 7000 亿吨, 而且还在以每年 400 亿吨的速度再生, 它是地球上蕴藏量最丰富的天然可再生资源。棉、麻等纤维素纤维由于受土地、气候、水资源等限制不可能大量增加, 合成纤维主要原料石油属一次性化石资源, 终有枯竭之日, 而再生纤维素纤维的原料几乎可以从所有植物桔杆中获得, 可谓取之不尽、用之不竭, 因此, 发展再生纤维素纤维是提供纺织品原料的长远大计。

1 新溶剂法纤维素纤维开发的重要性

如前所述, 传统的再生纤维素纤维有粘胶纤维、醋酸纤维和铜氨纤维。

粘胶纤维的生产是一个包含化学反应的复杂过程。其溶解机理是首先将纤维素用强碱处理生成碱纤维素, 再与二硫化碳反应得到纤维素磺酸钠, 然后溶解于 NaOH 中, 在纺丝溶液挤出的同时, 中间化合物重新转化为纤维素^[1]。粘胶纤维可分为普通粘胶纤维和高湿模量粘胶纤维。高湿模量粘胶纤维克服了普通粘胶纤维湿强湿模量低、易皱、缩水率高等缺陷, 具有良好的物理机械性能和服用性能, 品种包括日本的 Polynosic、美国的 HWM、奥地利兰精公司的 Modal、我国的丽赛(Richel)和纽代尔(Newdal)纤维。2008 年, 世界粘胶纤维产量 254.49 万吨, 其中 80% 产于亚洲, 17% 产于欧洲。我国是粘胶纤维最大的生产国, 约占全球产量的 47%^[2]。

作者简介: 骆强, 女, 高级工程师, 主要从事新溶剂法纤维素纤维以及溶液纺丝的研究开发;

* 通讯联系人: E-mail: luociang0901@sohu.com

粘胶纤维生产技术的主要缺陷是在生产过程中放出 CS_2 和 H_2S 等有毒气体和含锌废水,对空气和水造成污染。如何提高废水处理的效率以及经济合理的废气处理方法是长期以来困扰粘胶纤维发展的主要问题。

醋酸纤维是以醋酸纤维素酯为原料经纺丝而得纤维的俗称,分二醋酸纤维和三醋酸纤维两种。工业上制备醋酸纤维素时首先用冰醋酸对纤维素浆粕进行活化,活化后的浆粕在催化剂的作用下和醋酸酐发生乙酰化反应得到三醋酸纤维素,三醋酸纤维素在硫酸的催化下进行水解,降低取代度得到二醋酸纤维素。二醋酸纤维素溶于丙酮,经溶液纺丝得二醋酸纤维,应用于卷烟过滤嘴和纺织品,是醋酸纤维的主要品种。三醋酸纤维素溶于二氯甲烷,经溶液纺丝得三醋酸纤维,在醋酸纤维中所占份额较小。醋酸纤维的性能与真丝非常相似,光泽优雅、手感柔软、质轻、弹性好等。它的织物具有适度的吸湿性、速干性、良好的悬垂性、抗起球性和尺寸稳定性,而且污迹易脱落、易洗涤。醋酸纤维是纤维素纤维第二大品种,2008年,烟用醋酯丝束产量达 68.9 万吨,纺丝用醋酯长丝产量 12~13 万吨^[2]。

醋酸纤维的缺陷是强力相当低,干强只有 1.1~1.2 cN/dtex,这种低强力虽然并没有限制它在传统服装领域的应用,但由于变形、织造等后加工技术难度较大,无疑使它在纺织中的应用和推广受到了一定影响。而且醋酸纤维织物的耐用性能较差,所以其应用范围受到一定限制。

铜氨纤维的生产过程是将纤维素原料溶解在氢氧化铜或碱性铜盐的浓氨溶液内,配成纺丝液,在凝固浴中铜氨纤维素分子被化学物分解再生出纤维素,生成的水合纤维素经后加工即得到铜氨纤维。铜氨纤维的吸湿性、干强与普通粘胶纤维接近,湿强高于普通粘胶纤维,耐磨性、染色性也优于普通粘胶纤维。由于纤维细软、光泽适宜,常用于高档丝织或针织物^[3]。目前仅有意大利 Bemberg 公司和日本旭化成公司生产铜氨纤维,年产量约在 1.6 万吨,其中短纤维年产量约为 2000 t^[2]。

铜氨纤维技术的缺陷是铜和氨消耗量大,而且很难完全回收^[1],污染问题限制了其量的发展。

综上所述,传统再生纤维素的主要品种为粘胶纤维,粘胶纤维工业生产已有百余年历史,其工艺复杂,三废污染严重的课题始终是粘胶纤维研究和发展的关注中心。纤维业界经历了数十年的努力,到 20 世纪 60 年代末,伴随着合成纤维的发展,人们对粘胶纤维技术上的缺陷、三废治理的经济性以及持续发展的可行性有了一个实际的评估,全球纤维业界取得了认同,也从此开始了全球粘胶纤维工业的结构调整。众多厂家开始投入到纤维素新溶剂的研究与探索中。纵观全球纤维素纤维工业的变革,进入新世纪,美国、日本、英国、西班牙及原东欧独联体诸国,粘胶纤维企业设备拆除与调整基本完成^[3];而德国、奥地利传统的老粘胶纤维企业的海外布局及本土产品结构调整正进入实质性阶段。在此同时,我国的粘胶纤维产业近年来得到了迅速发展。应该看到的是,无论是粘胶纤维生产的整体技术还是废气处理的技术都出自发达国家,且粘胶纤维产量骤降也恰恰是这些国家,其中必有深层次的原因^[4]。

废气和废水处理技术是无奈之举,它不能从源头上解决环境污染的问题。从可持续发展战略角度,应当开展行业自律,避免产业无序发展和恶性竞争,尤其是提高技术水平,降低消耗,减少排放,切实治理“三废”污染,实施清洁生产和循环经济,确保行业的可持续发展^[5]。但是从企业生存与发展的角度,当生产的源头存在污染时,“三废”治理与降低生产成本之间存在先天的矛盾,这一矛盾使行业自律在市场竞争达到事关企业生存的激烈程度时经受严峻的考验。因此,开发从源头上消除污染,减排(提高溶剂回收率)与降低生产成本目标相一致的新溶剂法纤维素纤维生产技术势在必行,十分必要。

2 纤维素溶剂体系开发概况

目前再生纤维素纤维的制造技术虽然有溶液纺丝和熔融纺丝两种,但由于热塑性纤维素衍生物的熔融纺丝技术在产品性能和工艺成本方面尚未显示出大宗品种开发的前景,因此再生纤维素纤维的制造技术主要为溶液纺丝。

已开发的纤维素溶剂体系有多种,并且有不同的分类方法,如可分为非衍生化溶剂和衍生化溶剂、水相溶剂和非水相溶剂、有机溶剂和无机溶剂等^[6]。

按衍生和非衍生化溶剂划分,现有溶剂体系中多聚甲醛/三甲基亚砜体系,该体系是纤维素的一种优

良无降解的溶剂体系,其溶解机理为多聚甲醛受热分解产生的甲醛与纤维素的羟基反应生成羟甲基纤维素,羟甲基纤维素能溶解在二甲基亚砷中;四氧化二氮/二甲基甲酰胺体系,四氧化二氮与纤维素反应生成亚硝酸酯中间衍生物而溶于二甲基甲酰胺中;氢氧化钠/二硫化碳体系;氨基甲酸酯体系等,这些体系的溶解过程均基于有衍生物形成,故这些溶剂体系称为衍生化溶剂,而其它在溶解过程中没有形成衍生物的称为非衍生化溶剂^[1]。

按水相溶剂和非水相溶剂划分,现有溶剂体系中无机酸类,如浓磷酸、浓硫酸和三氟醋酸以及它们的混合物;路易斯酸类如氯化锌、氯化锂、硫氰酸盐、碘化物和溴化物;无机碱类如氢氧化钠、联胺、锌酸钠、氢氧化钠或氢氧化锂/硫脲或锌酸钠或(和)尿素复合体系、铜氨溶液体系等;有机碱类如季铵碱和胺氧化物(以 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物 NMMO 为代表)的水体系纤维素溶剂为水相溶剂,其它为非水相溶剂。

按有机溶剂和无机溶剂划分,有机溶剂体系包括多聚甲醛/二甲基亚砷体系;四氧化二氮/二甲基甲酰胺体系;二甲基亚砷/四乙基氯化铵体系;氯化锂/二甲基乙酰胺体系;胺氧化物体系(尤其是 NMMO);离子液体溶剂体系等。无机溶剂体系包括氢氧化钠/水体系;氢氧化钠或氢氧化锂/硫脲或锌酸钠或(和)尿素复合体系;氨/硫氰酸铵体系;质子酸(如磷酸)、路易斯酸(如氯化锌)体系等。

上述已开发的多种纤维素溶剂体系中,除了传统的粘胶纤维、醋酸纤维、铜氨纤维外,只有 Lyocell 纤维(NMMO 胺氧化物溶剂体系)形成了规模化生产。其它溶剂体系有的因为种种原因没能得到长足发展,有的尚处于研究开发阶段,成为研究开发热点的主要有氢氧化钠或氢氧化锂/硫脲或锌酸钠或(和)尿素水溶液、离子液体、纤维素氨基甲酸酯溶剂体系。

2.1 Lyocell 纤维

Lyocell 纤维是上世纪 90 年代发展起来的一种新型的再生纤维素纤维,它是通过将天然纤维素原料(浆粕)直接溶解在 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(简称 NMMO)和水的混合溶剂中,进行特殊纺丝制得的,因而又称为新溶剂法纤维素纤维。Lyocell 纤维由国际人造纤维和合成纤维标准化局(BISF)命名,其中 Lyo 由希腊文 Lyein 而来,意为溶解,cell 取自英文 cellulose,意为纤维素^[7]。

Lyocell 纤维的化学结构与粘胶纤维基本相同,除了具有天然纤维本身的特性如吸湿性、透气性、舒适性、光泽性、可染色性和可生物降解性外,还具有合成纤维的高强度的优点,其强度与涤纶接近,远高于棉和普通的粘胶,有利于染整处理,适用于多种染料,上染率高。它还具有良好的强伸特性,适宜与其它天然纤维或合成纤维混纺。还能经受剧烈的机械和化学处理,使织物有仿丝、棉、麻、毛等各种手感。在服用方面,舒适吸湿、保水性好、湿强、湿模高、热稳定性好、经久耐用,可通过控制原纤化技术得到不同风格的产品。此种纤维集合成纤维与天然纤维的优点于一身,代表了未来纺织服装原料的发展方向。

这种新型溶剂法纤维素纤维的生产工艺是一种不经过化学反应生产纤维素纤维的新工艺,采用封闭式的溶解、纺丝、溶剂回收工艺流程,整个生产工艺流程不到粘胶的一半。不仅原料为天然原料,产品经使用后可生物降解,而且生产过程溶剂几乎全部回收,可重复利用。由于 NMMO 是一种不会导致变异的绿色溶剂,生产过程对环境无危害。因此, Lyocell 纤维的生产工艺过程对环境无任何污染,符合环保要求,有利于环境保护和可持续发展,被誉为“21 世纪的绿色环保纤维”^[8]见表 1。

Lyocell 纤维的主要生产商为奥地利兰精公司,商品名为 TENCEL® (天丝),生产厂区分三处:本土的 Heiligenkreuz、英国的 Grimsby 和美国阿拉巴马州的 Mobile。2007 年其总产能 13 万吨/年,2008 年本土厂区扩增 1 万吨,总产能 14 万吨/年,2009 年计划本土厂区再扩增 1 万吨,同时对英国的厂区实施生产线改造。其它生产商如德国的 TITK、韩国晓星株式会社、中国上海里奥纤维企业发展有限公司、印度 Birla Viscose 公司等产能合计不足 1 万吨/年。

2.2 纤维素氨基甲酸酯法

纤维素氨基甲酸酯法是利用纤维素与尿素反应生成纤维素氨基甲酸酯(CC)的方法,CC 能溶解在 9%的 NaOH 溶液中形成稳定溶液,该溶液经喷丝孔挤出再经 H₂SO₄ 及弱碱凝固浴凝固,可形成再生纤维^[10],所得纤维素的干强度为 1.3~2.6 cN/dtex,湿强度 0.4~0.9 cN/dtex,干伸长率 8%~27%,湿伸长率 10%~27%,湿模量 3~20 cN/dtex,保水率 110%。

表 1 Lyocell 纤维与其它纤维的物理性能比较^[9]

Table 1 Comparison of the physical performances of lyocell fiber with other fiber

物理性能指标	粘胶纤维	高湿模量粘胶纤维	棉纤维	聚酯纤维	Lyocell 纤维
线密度/dtex	1.7	1.7	/	1.7	1.7
强度/cN·dtex ⁻¹	2.2~2.6	3.4~3.6	2.0~2.4	4.0~5.2	3.7~4.2
断裂伸长率/%	20~25	13~15	7~9	44~45	14~16
湿态强度/cN·dtex ⁻¹	1.0~1.5	1.9~2.1	2.6~3.0	4.0~5.2	3.4~3.8
湿态伸长率/%	25~30	13~15	12~14	44~45	16~18
湿态模量(5%伸长)/cN·dtex ⁻¹	5.0	11.0	10.0~27.0	/	27.0
回潮率/%	13	12.5	8	0.5	11.5
保水率/%	90	90	50	3	65

上世纪 30 年代, Hill 和 Jacobeen 首先报道了 CC 的研究成果。此后, 芬兰的 Neste OY Kulloo 公司开发了 CC 的工业化生产工艺, 并与 Kemira 公司合作开发出了 CC 短纤维“Cellca”。该工艺使用液氨作为浸润剂, 极大地增加了生产能耗, 导致生产成本过高, 致使 Neste 公司最终停止了对“Cellca”的生产^[6]。近年来, 国内外许多科研机构重新致力于 CC 工艺的研发并取得了许多新的进展, 如国内武汉大学张俐娜研究组开发了一种微波加热合成纤维素氨基甲酸酯的技术, 其方法是首先将纤维素浸泡在尿素水溶液中, 使其充分吸附尿素, 并过滤、干燥得到纤维素/尿素的均匀混合物, 然后将纤维素/尿素混合物通过微波加热反应制得纤维素氨基甲酸酯, 所得产物与-10~5℃范围内在 6~10%(wt)NaOH 水溶液中具有 良好的溶解性^[12]。

2.3 氢氧化钠/硫脲, 氢氧化钠/尿素水溶液溶剂体系

2000 年, 武汉大学张俐娜研究组发现 6%(wt)NaOH/4%(wt) 尿素水溶液或 1.5 mol/L NaOH/0.65 mol/L 硫脲水溶液对纤维素有一定的溶解能力。2004 年, 通过改变溶剂的配方及工艺条件, 直接快速溶解了纤维素, 同样, 用氢氧化锂可以替代氢氧化钠, 用锌酸钠可以替代硫脲。先配置 7%氢氧化钠/12%尿素的水溶液, 或者 9.5%氢氧化钠/4.5%硫脲水溶, 将溶剂在冰箱中冷却至-10℃左右, 然后将纤维素分散在其中, 在室温下高速搅拌数分钟即可溶解, 得到透明的纤维素溶液^[13]。之后, 东华大学的研究人员也进行了该溶剂体系的溶解-纺丝工艺研究。目前已形成了不同复配组合的氢氧化钠/硫脲或氢氧化钠/尿素水溶液溶剂体系。该溶剂体系的优点在于溶剂便宜易得, 毒性很低, 经二步凝固浴法制得纤维的干态断裂强度可达 1.6~2.3CN/dtex, 已接近普通粘胶纤维的水平^[14]。

2.4 离子液体溶剂体系

2002 年, Rogers 教授的研究团队通过大量的研究, 发现包括 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(1-butyl-3-methylimidazolium chloride, [C₄mim]Cl)在内的一系列离子液体均可以溶解纤维素, 这为人们多年来致力于寻找一种无毒、不挥发、溶解能力强、易回收的纤维素溶剂提供了可能。为此, Rogers 获得 2005 年美国 总统绿色化学挑战奖。^[6]

离子液体具有结构可设计性, 可以根据需要调整其阴阳离子结构, 得到性能更加优良的离子液体。2003 年, 任强等在离子液体的阳离子结构中引入带有不饱和和双键的烯丙基, 制备了 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(1-allyl-3-methylimidazolium chloride, [Amim]Cl)室温离子液体, 在同样的溶解条件下, [Amim]Cl 对纤维素的溶解性能明显优于[C₄mim]Cl。2008 年, Fukaya 等发现, 阴离子为甲基膦酸酯盐的二烷基咪唑室温离子液体对纤维素具有更加优良的溶解性能^[15]。

德国巴斯夫公司与德国邓肯道夫纺织化学和化学纤维研究所、图林根纺织和塑料研究所合作, 进行了调整离子液体阴阳离子结构的研究, 表 2 给出了 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐(BMIMCl)与 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(EMIMAc)两种离子液体的综合性能对比。

表 2 两种离子液体的综合性能比较

Table 2 A comparison of comprehensive properties of the tow Ionic liquids

	BMIMCl	EMIMAc
溶液中纤维素浓度	~20%(wt)	>20%(wt)
急性口服毒性	50<LD ₅₀ <300mg/kg Toxic	LD ₅₀ >2000mg/kg Non-harmful
熔点	70℃	<-20℃
腐蚀性	强烈	轻微
80℃下的粘度	147mPa·S	10mPa·S
纺丝原液稳定性(纤维素水解)	水解	未水解

对比结果表明,EMIMAc 的综合性能优于 BMIMCl,其溶解性能更好,室温下呈液态,纺丝原液稳定、粘度适中,与水高度相溶,无腐蚀性、无毒性、易回收,溶解过程允许高达 10%(wt)的水存在,化学性质稳定且呈中性。由于溶解-纺丝-溶剂回收原则上可形成密闭循环系统,纤维及其它生产过程中产生的少量固形物,(如开停车废料、过滤杂质和溶剂回收过程絮凝物等),经充分水洗后,干燥过程中损失的水分由多道水洗过程的最后一道给予补充,每一道水洗的循环水进入前一级水洗,最终自凝固浴进入溶剂回收工段,离子液体的不挥发特性可使溶剂回收工段水分蒸发浓缩过程中离子液体的损失和对外排放减少到最低限度。

表 3 给出了德国图林根纺织和塑料研究所的研究人员对 NMMO 和不同离子液体(IL)溶剂体系的对比溶解-纺丝实验研究结果。

表 3 NMMO 和不同 ILs 纤维素溶液(DP=569)的纺丝实验与纤维性能^[16]

Table 3 Spinning trials of cellulose solutions (DP=569) in NMMO (monohydrate) and in ILs (ionic liquids) and resulted fiber data

编号	1	2	3	4	5	6
溶液和纺丝参数						
纤维素浓度/%	13.5	13.6	15.8	13.2	18.9	19.6
溶剂	NMMO (单水合物)	BMIMCl	EMIMCl	BMIMAc	BMIMAc	EMIMAc
摩尔比	1/7.7	1/5.9	1/5.9	1/5.4	1/3.5	1/3.9
零切粘度(85℃)/(Pa·S)	9914	47540	24900	9690	63630	30560
喷丝孔直径/ μm	90	100	90	90	90	90
气隙/mm	40	80	55	60	70	40
纺丝温度/℃	94	116	99	90	98	99
纤维性能						
纤度/dtex	1.49	1.46	1.84	1.67	1.64	1.76
强度(标准条件)/(cN·dtex ⁻¹)	4.36	5.34	5.31	4.41	4.86	4.56
强度比/%	84.4	85.4	86.8	75.1	86.0	89.0
伸长(标准条件)/%	16.7	13.1	12.9	15.5	12.9	11.2
钩接强度 cN/dtex)	2.03	3.31	2.95	2.21	2.51	1.99
弹性模量(0.5~0.7%)/(cN·dtex ⁻¹)	94.2	68.2	90.3	71.2	71.5	68.2
湿态模量/(cN·dtex ⁻¹)	19.3	31.3	30.7	18.8	27.7	27.1
湿摩擦试验(次数)	23	61	37	17	22	24
保水率/%	70.1	64.6	68.2	79.3	71.4	68.1

东华大学邵惠丽研究组以 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐([EMIM]Ac)和 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐([BMIM]Cl)两种咪唑型离子液体为溶剂,研究比较了它们对纤维素的溶解性能及其溶液的纺丝加工性能。结果发现:两种离子液体均能在一定条件下溶解纤维素,但[EMIM]Ac 较[BMIM]Cl 对纤维素具有更低的溶解温度和更快的溶解速率。从流变分析还发现:纤维素/[EMIM]Ac 溶液与纤维素/[BMIM]Cl 溶液均为切力变稀流体,相同条件下纤维素/[EMIM]Ac 溶液的黏度远低于纤维素/[BMIM]Cl 溶液,使其可在相对低的温度下纺丝。此外,GPC 分析结果表明:纤维素在用[EMIM]Ac 溶解及纺丝过程中降解程度较小,而用[BMIM]Cl 进行溶解纺丝时,降解作用则较明显。对纤维结构与力学性能的分析结果进一步表明:与相同喷头拉伸比下制得的[EMIM]Ac 法再生纤维素纤维相比,[BMIM]Cl 法再生纤维素纤维的聚集态结构相对较完善,结晶度与取向度更高些,从而使其力学性能也相对较好^[17]。

天津工业大学程博闻研究组研究了纤维素在混配离子液体 *N*-甲基-*N*-烯丙基吗啉氯盐[AMMor]Cl/3-甲基-1-烯丙基咪唑氯盐[AMIM]Cl 中的溶解性能,结果表明,[AMMor]Cl/[AMIM]Cl 混配溶剂能有效溶解天然纤维素,且在相同条件下,溶解能力要优于离子液体[AMIM]Cl^[18]。东华大学王华平研究组重点开展了不同离子液体的溶解-纺丝-溶剂回收工艺的研究^[19]。

近年来还有研究者将离子液体应用于木质素和纤维素的分离。马若冲等采用一定浓度的 BMIMCl 离子液体水溶液(20%~80%),控制反应温度和时间,实现了木质素和纤维素的分离^[20]。刘振等采用离子液体 A 溶解半纤维素,得主要成分为纤维素和木质素的固形物,再用离子液体 B 溶解纤维素,得木质素固形物^[21]。

3 以 NMMO 为代表的有机溶剂法纤维素纤维产业化工程技术

3.1 溶解技术

纺丝过程的第一步是要将纤维素浆粕在一定的溶剂比例和温度下制成无气泡的溶液(纺丝原液)。Lyocell 纤维的制造过程是利用了纤维素纤维只能在特定的 NMMO/H₂O 比例下才能溶解的特点,通常为了有利于纤维的浸润,溶解开始时体系有过量的水,随后,在温度和真空作用下逐步去除水分,直至到达合适的 NMMO/H₂O 比例。

国内外 Lyocell 纤维溶解技术可以归结为间歇釜式溶解、连续双螺杆挤压机溶解、连续真空全混合推进溶解、连续真空薄膜推进溶解等四种。溶解工序的难点在于物料的输送、计量(高粘度,易产生液固分离)和溶解过程的精确控制。纺丝技术基本都采用了干喷湿纺的路线,没有本质区别,其难点在于高粘物料的多孔喷丝组件、干喷段冷却系统等的设计制造。因此,彼此之间的区别主要产生在溶解技术环节上。

3.1.1 间歇釜式溶解 将含过量水的 NMMO/H₂O 混合溶剂(NMMO 为 60%~80%)、助剂与纤维素原料浆粕(溶解后固含量 10%~20%)投入溶解釜中,经加热、搅拌、抽真空完成浸渍、混合、溶胀、脱水、脱泡溶解(溶解后 NMMO 约占 NMMO/H₂O 的 87%)的原液制备过程。这一工艺的特点是设备简单,易于操作。其缺点是:(1) 由于物料的粘度大,传热差,水分在真空下汽化脱除时吸热易造成物料在径向的温度梯度,而且随反应器尺寸的增大而加剧,物料均匀性差;(2) 由于仅靠上层液面脱水脱泡,其溶解过程缓慢,液层厚,物料粘度高,气泡不易脱出;(3) 纤维素纺丝液对温度和停留时间敏感,因此,后期出釜与初期出釜的纺丝原液质量差异大。上述原因决定了间歇式溶解工艺只能适于小型工艺试验和基础性探索研究,而不适于工业化生产。

3.1.2 连续双螺杆挤出机溶解 韩国科学技术研究院和韩国晓星株式会社开发了连续双螺杆挤出机溶解技术,它以 87%的 NMMO/H₂O 混合溶剂直接溶解高度粉碎的纤维素浆粕。该方法首先要实现浆粕的高度粉碎,其次要解决混合溶剂熔点高易导致溶胀过快形成白芯、易吸潮而导致溶解不良的问题。其相应措施包括将混合溶剂形成过冷液态或固态,或添加其它物质以降低混合溶剂的熔点以及设备的密封和防潮等。其特点是易于实现精确计量和连续化操作,溶解时无需脱水系统。缺点是由于浸润不充分易产生白芯,导致溶液中凝胶粒子过多;其次是单元设备的产能低^[4]。

3.1.3 连续真空全混合推进溶解 由瑞士 LIST 公司生产的连续真空全混合推进溶解装置是将含过量

水的 NMMO 混合溶剂、助剂、纤维素浆粕直接加入到设备中在推进中实现混合,同时,在真空和温度作用下蒸发水份,最终形成无泡真溶液。其设备的特点是腔体内物料容积比螺杆挤压机大得多,无搅拌死角的设计使其具有良好的混合效果,设备采取了在中心轴和动、静搅拌叶内都通加热油的办法,有良好的传热效果,使其单机生产能力远大于双螺杆工艺,可实施连续化运行,特殊的加热系统使物料温度较均一,从而有利于提高产品质量。该装置的缺点是结构复杂,加工难度大,制造成本高,脱泡表面积较小,停留时间较长,在线物料持有量大,安全隐患较大,进一步放大除成本因素外还将面临设备加工问题^[4]。

国内有上海里奥纤维企业发展有限公司采用连续真空全混合推进溶解技术建立了 Lyocell 纤维生产线。

3.1.4 连续真空薄膜推进溶解 目前实现大规模产业化的连续溶解装置,以奥地利兰精公司的连续真空薄膜推进溶解装置为代表,它是将含过量水的 NMMO 混合溶剂、助剂、纤维素浆粕制成浆粥后,在薄膜蒸发器中刮延成膜,在温度和真空作用下迅速形成无泡真溶液。该工艺的特点是设备结构相对简单,制造成本低。薄膜蒸发器具有脱挥面积大,效率高,物料形成溶液时间短的特点,它不仅减少了纤维素的降解,而且也大大降低了溶剂分解的可能性,体系中持料量少,有利于安全生产。薄膜蒸发器的高效也带来了较大的单元设备生产能力,有利于规模化生产。其缺点是设备的设计和工艺的控制具有很高的难度,需要进行深入的研究。因此,薄膜蒸发器刮板的结构、排布、检测及控制方案都是工程化研究需要解决的问题^[4]。

国内有中国纺织科学研究院采用连续真空薄膜推进溶解技术建立了 Lyocell 纤维试验线。

3.2 纺丝技术

由于纺丝液具有高达上百万厘泊的溶体粘度,其溶液的输送和分配都需要有与之相适应的喷丝组件、喷丝板和溶体管道的设计。传统的溶液纺丝或熔融喷丝组件都满足不了工艺要求。干喷湿纺丝技术路线既可提高生产效率,又可提高纤维性能,但同时又增加了凝固成形的难度。由于 NMMO 溶剂法纤维素纤维必须在很短的空气间隙内完成其牵伸过程,纤维的喷头拉伸和冷却工艺的控制显得尤为重要,为达到适当的冷却效果,其所需气隙吹风速度是常规熔融纺丝侧吹风速的数倍乃至数十倍,工程化的研究除了要研究特殊的纺丝箱体、组件和大容量的喷丝板外,还需解决与喷丝部位相匹配的气隙吹风设备和高风速吹风条件下风场的均一性^[4]。

3.3 溶剂回收

溶剂回收率的高低是产业化成败的关键。为提高溶剂回收率,首先要尽可能减少生产过程中 NMMO 的分解,采用较低的工艺温度和减少物料在高温下的停留时间是最有效的措施,可从源头上减少溶剂的损耗,是进行设备选型的重要依据。其次是在设备的设计上要求尽可能减少跑冒滴漏。产业化的溶剂回收还需考虑能源的合理利用,溶液纺丝中纺丝液的含固量通常较低,纤维素纤维的纺丝过程也如此,通常纤维素的含量在 10%~15% 左右,这意味着需要有大量的溶剂回收。回收液除絮凝离子交换等工序外,要将待回收的稀溶液提浓到工艺要求的浓度,提浓的过程需要消耗大量的能源,它构成了生产成本的重要部分,因此利用高效蒸发器并结合其它技术将是溶剂回收的方向^[4]。

近年来,国内已有通过膜浓缩(膜元件为反渗透膜或纳滤膜元件或该两种元件的组合)-减压蒸发(闪蒸、降膜蒸发或升膜蒸发中一种或其任意组合)-刮膜蒸发(活动刮板式刮膜蒸发器)多种浓缩技术相结合进行离子液体溶剂回收的专利技术报道^[22, 23]。

3.4 原纤化控制和利用

目前已实现规模化生产的原纤化控制技术是对未曾干燥的纤维实施在线交联后处理。TENCEL® LF 抗原纤化纤维应用二氯羟基三嗪联剂,适于强碱性环境的应用场合。TENCEL® A100 应用 1,3,5-三丙烯酰六氢三嗪交联剂,适于酸性环境的应用场合^[24]。

通过利用或控制原纤化可以制造出式样繁多的不同风格织物,从麂皮般外观到桃皮绒手感表面,从柔滑的丝绸感织物到休闲的牛仔布料。Lyocell 纤维的原纤化特性还特别适于具有优异湿度调节功能的填料用途和无纺布用途。

4 展望

我国以 NMMO 为溶剂的纤维素纤维工艺的研究始于 1987 年,成都科技大学最先开始了 NMMO 溶剂法纤维素纤维的小试研究。目前,上海里奥纤维企业发展有限公司、中国纺织科学研究院、中国科学院、东华大学、武汉大学、湖北化纤集团有限公司、江苏海安龙马绿色纤维公司、福建宏远集团有限公司、新乡化纤股份有限公司、山东海龙股份有限公司等单位都正在开展或参与溶剂法纤维素纤维的工程化研究工作^[4]。

我国对于溶剂法纤维素纤维生产工艺的研究和开发已有多年历史,无论是在基础研究和工程放大上都取得了一定的进展,为实现产业化奠定了较好的基础。目前我国正处在新溶剂法纤维素纤维工程化研究的关键时刻,需要从国家层面上,集中资金和人力开展全方位的合作,联合攻关,高度重视工程化的研究,大力建立关键装备的生产基地,以成功开发具有我国特色的溶剂法纤维素纤维生产技术。

参考文献:

- [1] 李琳,赵帅,胡红旗. 纤维素科学与技术,2009,17(2):69~75.
- [2] 芦长椿. 合成纤维,2010,2:6~11.
- [3] 赵永霞. 纺织导报,2008,11:37~42.
- [4] 赵庆章. 纺织导报,2009,10:72~74.
- [5] 胡发祥,翁重. 纺织导报,2008,11:45~46.
- [6] 吕昂,张俐娜. 高分子学报,2007,10:937~944.
- [7] 董金勇,杨萍. 中国纤检,2004,11:40~42.
- [8] 姚桂珍. 江苏纺织,2006,10:25~27.
- [9] 武红艳,林其凌. 纺织科学研究,1999,1:25~33.
- [10] 刘雁红,赵铮,刘常金,郑焕兰,杨婷. 纤维素科学与技术,2009,17(4):59~66.
- [11] H·P·Fink 等著,宋曲一,戴飞,刘杰,王宇安译,李理校. 国外纺织技术,2002,7:3~14.
- [12] 周金平,郭义,张俐娜. CN,101597336A. 2009 年 12 月 9 日.
- [13] 张俐娜,周金平,蔡杰,茅源,阮东,陈辉,金慧明,祝胜琦,王友春,李春涛. CN,1702201A,2005 年 11 月 30 日.
- [14] 俞建勇,李发学,张帅,付昌飞,顾利霞. CN,101429682A,2009 年 5 月 13 日.
- [15] 刘传富,张爱萍,李维英,孙润仓. 化学进展,2009,21(9):1800~1806.
- [16] Birgit Kusan., Chritoph Michels, Frank Meister. Cellulose, 2008, 15: 59~66.
- [17] 郭清华,蔡涛,张慧慧,邵慧丽,胡学超. 合成纤维 SFC, 2009, 4: 20~25.
- [18] 王美龄,臧洪俊,蔡白雪,程博闻. 高等学校化学学报, 2009, 30(7): 1469~1472.
- [19] 程凌燕,朱天祥,刘葳葳,张玉梅,王华平,郁铭芳. 合成纤维 SFC, 2008, 4: 9~13.
- [20] 马英冲,魏立刚,李坤兰,王少君,余加祐,李银铃. CN, 101580522A, 2009 年 11 月 18 日.
- [21] 刘振,王建吉,尹卫平,杨敏. CN, 101298620A, 2008 年 11 月 5 日.
- [22] 逢奉建,刘建华,马君志,李琳,马峰刚,姜明亮. CN, 101503866A, 2009 年 8 月 12 日.
- [23] 武进,王三元,张军,王东兴,何嘉松,魏广信. CN, 101224933A, 2008 年 7 月 23 日.
- [24] 叶金兴. 现代纺织技术,2006,2:61~63.

Technological Progress of New Solvent Process Regenerated Cellulose Fibers

LUO Qiang, CHEN Gong-lin, XU Ji-gang, LI Fang-quan, SUN Yu-shan

(*China Textile Academy, State Key Laboratory of Biobased Fiber Manufacturing
Technology, Beijing 100025, China*)

Abstract: There are headstream pollution problems for the traditional viscose fiber production process, so it is necessary to develop the new solvent process for regenerated cellulose fiber, to be as a staple variety of future fiber materials. In the multitudinous developed solvent systems for cellulose, the solvent system of NMMO (N-methylmorpholine-N-oxide) has been applied into large scale industrial production; the developments of cellulose carbamate, sodium hydroxide or lithium hydroxide/thiourea or sodium zincate or (and) urea/water solution, ionic liquid systems have also made remarkable progresses. In the industrialization technologies of organic solvent process of regenerated cellulose fibers represented by NMMO process, the continuous dissolving technology of film evaporation pushed forward in vacuum has comparison advantages; for spinning method it is all the dry-jet wet-spinning; the development direction for solvent recovery technology is high efficiency evaporation combined with other energy saving technologies in concentration process; the on-line crosslinking technologies before drying are adopted in large scale productions for the control of fibrillation.

Key words: New solvent; Cellulose; Technological; Progress