

Lyocell 纤维生产用纤维素溶胀工艺的研究

李 婷

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

摘 要 从纤维素溶液质量、制备稳定性、纤维性能、生产经济性等角度出发,结合激光粒度仪、偏光显微镜、旋转流变仪、离子色谱、纤维强度仪等结果分析,对纤维素的不同溶胀工艺进行了研究。结果表明:新型 Lyocell 纤维生产用的纤维素溶胀工艺不仅溶胀效果好,利于溶液的均匀高质量制备,而且制备流程简单化、节能化、安全化、低成本,更适用于高效低耗工业化生产。

关键词 纤维素溶胀, *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物, 纤维素溶液质量, 高效低耗

Research on swelling of cellulose for the production of Lyocell fiber

Li Ting

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

Abstract The difference of two swelling processes of cellulose on the property of cellulose solution, the preparation stability, the property of fibers and economy perspective were studied. Laser particle size analyzer, polarizing microscope, Rheometer, ion chromatography, tensile and fineness tester of fibre were used to investigate the differences. The results indicated that the new swelling process showed advantages in not only the swelling effect and high quality of solution, but also the energy saving, safety, low cost and simplifying the preparation. The new swelling process which was high efficiency and low energy consumption was more suitable for the industrial production.

Key words cellulose swelling, *N*-methylmorpholine-*N*-oxide (NMMO), solution quality, high efficiency low energy consumption

Lyocell 纤维由于兼具棉纤维的舒适性、粘胶纤维的悬垂性和色彩鲜艳性、真丝的柔软手感、生产过程绿色无污染等优点,成为广受关注的一种绿色纤维。它是由纤维素直接溶解于 *N*-甲基吗啉-*N*-氧化物(NMMO)/水体系所得的纤维素溶液经干喷湿法纺制而成^[1-4]。为了得到高质量的纤维素溶液,纤维素在溶解前需进行充分溶胀。NMMO/水体系对纤维素的溶胀效果直接关系到纤维素溶液的质量、纺丝的稳定性和最终纤维产品的性能,溶胀工艺技术是否节能直接关系到生产经济效益^[5-6]。

现有技术中,多采用引入酶等活化处理后的浆粕与高浓度的 NMMO/水体系进行混合溶胀,再经过真空脱水溶解成纤维素溶液^[7-9]。此技术在一定程度上利于纤维素溶液的均匀制备,减少了凝胶粒子的产生,但是活化浆粕引入了大量水分,存在重复蒸发的反复能耗问题;浆粕活化需要一整套专用设

备,设备和工艺流程略显繁琐,而且高浓度溶剂在蒸发、储存、输送中均存在一定的安全风险。

本研究通过对纤维素混合溶胀工艺进行分析,从纤维素溶液质量、制备稳定性、纤维性能和生产经济性的角度出发,研究出一种低能耗的 Lyocell 纤维生产用纤维素溶胀技术。采用较低浓度的 NMMO 水溶液和纤维素浆粕直接高温机械啮合混合溶胀,消除了高浓溶剂的安全风险;浆粕无需任何额外处理,避免了反复耗能问题,大幅度减少了设备投资,使整个溶液制备流程简单化;预溶液溶胀效果更好,溶解脱水过程更缓和,利于纤维素溶液的均匀高质量制备。

1 实验部分

1.1 原料

木浆[聚合度(*DP*) = 550, α 纤维素含量为

95.5%],美国 Buckeye 公司;N-甲基吗啉-N-氧化物水溶液(NMMO,质量分数为50%),印度 AMINES & PLASTICIZERS 公司,使用前蒸馏至所需质量分数;没食子酸异丙酯、羟胺(质量分数为50%),BASF 公司。

现有技术中,浆粕溶胀前需进行活化处理,采用酶、碱等物质对纤维素浆粕进行处理,添加比例为0.3%~0.6%(wt,质量分数,下同),活化 pH=5.5,温度为40~60℃,活化时间40~60min,活化终止 pH=10~13;再经粉碎机、压榨机等处理得到投料所需纤维素。

1.2 纤维素预溶液的制备

纤维素预溶液的制备过程即为纤维素浆粕的溶胀过程,选用新型溶胀工艺所制纤维样品为样1,定义为采用溶胀工艺1;现有技术所用溶胀工艺所制纤维样品为样2,定义为采用溶胀工艺2,Lyocell 纤维制备工艺流程见图1。

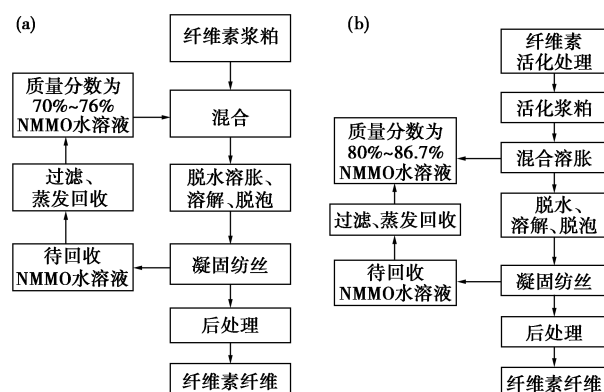


图1 Lyocell 纤维制备工艺流程图

[(a)溶胀工艺1;(b)溶胀工艺2]

样1的预溶液制备:选用无需任何额外处理的纤维素浆粕,DP=550,质量分数为11%,与质量分数为70%~76%(选定73%)的NMMO水溶液直接混合,加入稳定剂,通过高温机械作用均匀混合后,在一定程度上真空脱水得到纤维素预溶液1,见图1(a)。

样2的预溶液制备:选用活化处理后的纤维素浆粕,DP=523,质量分数为11%,与质量分数为80%~86.7%(选定83.5%)的NMMO水溶液混合,加入稳定剂,通过机械作用均匀混合得到纤维素预溶液2,见图1(b)。

1.3 Lyocell 纤维的制备

纤维素溶液:将1.2所制纤维素预溶液(预溶液1、预溶液2)分别经过溶解设备,在真空条件下搅拌脱水溶解脱泡,温度为90~110℃,直至制得均匀、

无泡的纤维素溶液(纤维素溶液1、纤维素溶液2)。

Lyocell 纤维:采用干喷湿法纺丝,所得纤维素溶液分别过滤、换热后,进入纺丝机,经喷丝组件挤出,空气冷却后,进入质量分数为20%的凝固浴中凝固成型,再经过水洗等后道工序制得 Lyocell 纤维(样1、样2),工艺条件完全相同。

1.4 测试方法

采用乌氏黏度计通过铜氨溶液法^[10]测定纤维素浆粕聚合度;选用热台偏光显微镜(OLYMPUS BX51型,日本奥林巴斯公司)对两个样品的纤维素溶解状态进行观察,无不溶物和纤维片段的亮点即为溶解完全;选用流变仪(HAAKE MARS III型,旋转头选用P35/TiL平板),对两个样品的纤维素溶液进行流变分析,形成纺丝溶液的黏度-剪切曲线^[11-12],测试温度为90℃;选用激光粒度仪(HELOS/BR-OM型,德国SYMPATE公司)对两种工艺下所制纤维素溶液进行粒径分析,扫描范围为0.4~200μm;采用离子色谱仪(930 Compact IC Flex系列,Metrohm公司)对两种工艺下所制纤维素溶液进行分析,以溶液内吗啉百分含量来说明纤维素溶液内溶剂分解程度;选用纤维细度仪(XD-1型)和纤维强伸度仪(XQ-1C型),依据国家标准GB-T 14337,测定所制纤维样品的力学性能。

2 结果与讨论

2.1 纤维素溶胀工艺对纤维素溶液质量的影响

通过纤维素溶解情况、溶液黏度特性、溶液粒径尺寸及分布来表征纤维素溶液的质量。

为了表征所制纤维素溶液的溶解状态,对不同纤维素溶胀工艺下所制纤维素溶液进行偏光显微镜观察,纤维素溶液1和纤维素溶液2中均无不溶物,说明两种溶胀工艺均可制得完全溶解的纤维素溶液。

为了表征所制纤维素溶液的黏度特性,对不同溶胀工艺下所制纤维素溶液进行流变测试,结果见图2。由图可知,纤维素溶液1的表观黏度大于纤维素溶液2的表观黏度,剪切变稀效果更明显,这是

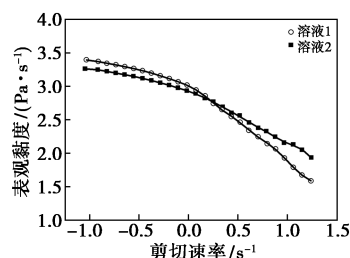


图2 不同纤维素溶液的表观黏度-剪切流变图

由纤维素聚合度差异导致的,此差异来源于溶胀工艺所需浆粕是否需要活化。由此,经溶胀工艺1所制的纤维素溶液1表观黏度大。

为了表征所制纤维素溶液的粒径及分布情况,对不同纤维素溶胀工艺下所制纤维素溶液进行激光粒度测试,结果见图3,粒度图具体分析数据见表1。

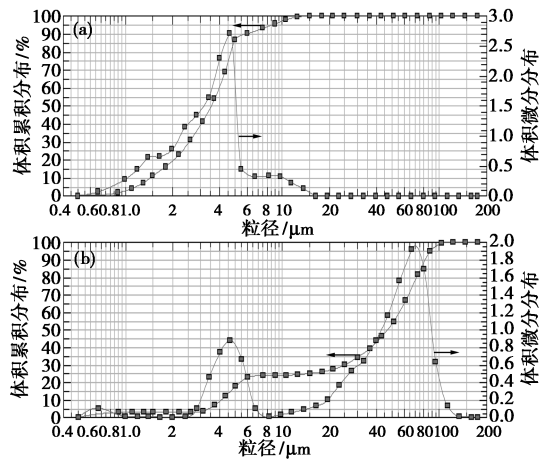


图3 纤维素溶液1(a)和纤维素溶液2(b)的粒度图

表1 两种纤维素溶液的粒度数据表

样品	粒径尺寸/ μm	粒径分布主要范围/ (μm , D10%~D90%)	中粒径/ μm	平均粒 径/ μm
纤维素溶液1	0.5~15	1.45~6.05	3.52	3.79
纤维素溶液2	0.5~1.1 2.6~147	4.08~82.2	46.77	44.26

由图3和表1可知,纤维素溶液1中粒子的中粒径为 $3.52\mu\text{m}$,平均粒径为 $3.79\mu\text{m}$,说明溶液粒径尺寸较小;粒径分布主要范围为 $1.45\sim 6.05\mu\text{m}$,可见粒径分布窄。纤维素溶液2中粒径为 $46.77\mu\text{m}$,平均粒径为 $44.26\mu\text{m}$,说明溶液粒径尺寸较大;粒径分布主要范围为 $4.08\sim 82.2\mu\text{m}$,可见粒径分布宽。

溶液中粒子的粒径尺寸及分布可表征溶液的均一性,粒径尺寸越小,分布越窄则表明溶液的均一性越优异;当粒子尺寸偏大,分布较宽时,说明溶液均一性较差;当均一性过差时会影响纺丝稳定性,在拉伸倍数较大时会出现断丝。

综上可知,经溶胀工艺1所制的纤维素溶液1质量较好,均一性更优异。

这是由于高浓溶剂可溶胀纤维素,外部溶胀后阻碍内部溶胀,在混合过程中极易出现溶胀效果的不均匀性;溶胀工艺1的制备过程,解决了高浓纤维素溶液制备过程中混合均匀与溶胀充分之间的矛

盾,采用低浓溶剂和纤维素混合均匀后,再脱水进行溶胀,从而保证了更均质和充分的溶胀效果,益于后续均一溶解。

2.2 纤维素溶胀工艺对制备稳定性的影响

可以通过 NMMO 溶剂的稳定性、纤维素溶液的稳定性和纺丝过程的稳定性来说明纤维素纤维制备过程的稳定性。

2.2.1 NMMO 溶剂的稳定性

NMMO 水溶液的浓度越高,生产储存和使用的温度越高,回收蒸发所需温度越高,蒸发过程耗能和条件越苛刻,NMMO 越不稳定且生产和使用过程越危险。因此,从 NMMO 溶剂的稳定性看,采用 NMMO 水溶液浓度低的溶胀工艺1更具有生产稳定性和安全性。

2.2.2 纤维素溶液的稳定性

经溶胀工艺1的制备流程a与经溶胀工艺2的制备流程b相比,制备流程a避免了制备过程中反复耗能的问题,大幅度减少了设备投资,使整个流程简单化,体系温度偏低,制备周期较短,这都有益于纤维素溶液及溶剂的稳定性。

通过纤维素溶液内吗啉(M)含量的变化来表征稳定性,对不同溶胀工艺所制溶液进行离子色谱分析,结果见图4。由图可知,纤维素溶液1内M含量为 0.021% (wt,质量分数,下同),纤维素溶液2内M含量为 0.056% ;由此可知,经溶胀工艺1所制纤维素溶液1的稳定性会更好。

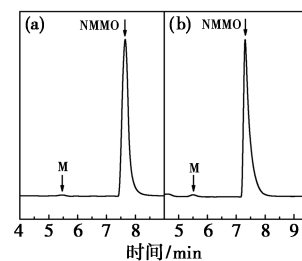


图4 不同溶胀工艺所制纤维素溶液的离子色谱图

(a:纤维素溶液1;b:纤维素溶液2)

因此,从纤维素溶液的稳定性看,采用 NMMO 水溶液浓度低的溶胀工艺1更具有生产稳定性和安全性。

2.2.3 纺丝过程的稳定性

在相同纺丝工艺条件下,纤维素溶液的质量决定着纺丝过程的稳定性,质量好的溶液纺丝过程更稳定。由2.1实验结果和后续纺丝情况可知,经溶胀工艺1所制的纤维素溶液1溶液质量更好,均一性更优异,所以,样1纺丝会更稳定。

2.3 纤维素溶胀工艺对纤维性能的影响

对经不同溶胀工艺流程所制 Lyocell 纤维(样 1、样 2)进行力学性能测试,结果见表 2。

表 2 纺丝情况表

序号	拉伸强度/ (cN·dtex ⁻¹)		线密度/dtex		纺丝过程稳定性
	平均值	变异 系数/%	平均值	变异 系数/%	
样 1	4.03	4.58	1.42	3.02	无断丝、纺丝稳定
样 2	3.81	11.34	1.42	9.36	偶有断丝、纺丝较稳定

由表可知,经不同溶胀工艺流程所制纤维的纤度无差异,但样 2 线密度变异系数较大;样 1 拉伸强度优于样 2,变异系数较小。这是由于线密度取决于纺丝条件,与纤维素溶液质量无关;但纤维素溶液 1 的黏度高于纤维素溶液 2,在相同纺丝条件下,样 1 的力学强度会更优异;纤维素溶液 1 质量较好,纺丝稳定,所形成的纤维性能差异小。

因此,相同纺丝条件下,样 1 的力学强度和均一性均优于样 2。

2.4 纤维素溶胀工艺对生产经济性的影响

对比分析溶胀工艺 1 对应的工艺流程 a 与溶胀工艺 2 对应的工艺流程 b,生产经济性结果见表 3。由表可知,以生产 1t 纤维计,溶胀工艺 1 对应的工艺流程 a 更简易,总成本更低,经济性更强。

表 3 生产经济性表(以生产 1t 纤维计)

序号	工艺流程 a	工艺流程 b
循环溶剂质量分数/%	70~76	80~86.7
稳定剂添加量	少	多
储存、使用、蒸发温度	低	高
活化用水量和减少污水量/t	0	约 6
回收蒸发水量/t	25.05~25.84	26.3~26.98
能耗统计	仅以回收溶剂所需蒸汽量来算: 流程 a 比流程 b 节省 1.5t 蒸汽	
流程评价	流程简易、 总成本低	流程较复杂、 总成本高

3 结论

(1)提出了一种新型 Lyocell 纤维生产用的纤维素溶胀工艺,采用无需任何额外处理的纤维素浆粕与质量分数较低(约 70%~76%)的 NMMO 水溶液直接混合,后经高温机械作用脱水溶胀。

(2)新型 Lyocell 纤维生产用的纤维素溶胀工艺与现有溶胀工艺技术(经活化处理浆粕与高质量分数 80%~86.7%的 NMMO 水溶液混合溶胀)相比:从纤维素溶液质量看,均可制得完全溶解的纤维素溶液,但新型溶胀工艺所制纤维素溶液质量较好,均一性更优异。从制备稳定性看,基于 NMMO 溶剂的稳定性、纤维素溶液的稳定性及纺丝过程稳定性的分析,新型溶胀工艺更具有生产稳定性和安全性。从纤维成品性能看,新型溶胀工艺所制纤维的力学强度和均一性均更优异。从生产经济性看,新型溶胀工艺流程总成本更低,更具经济性。

(3)新型 Lyocell 纤维生产用的纤维素溶胀工艺不仅溶胀效果好,利于溶液的均匀高质量制备,而且制备流程简单化、节能化、安全化、低成本,更加适于高效低耗的工业化生产。

参考文献

- [1] Perepelkin K E. Lyocell fibres based on direct dissolution of cellulose in *n*-methylmorpholine-*n*-oxide: development and prospects[J]. Fibre Chem, 2007, 39(2): 163-172.
- [2] 张建磊,张胜靖,李龙.再生纤维素纤维的研究进展[J].合成纤维工业, 2010, 33(5): 49.
- [3] Rosenau T, Potthast A, Sixta H, et al. The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/cellulose (Lyocell process) [J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26: 1763-1837.
- [4] Loleva M M, Goikhman A S, Bandurayan S I, et al. Characteristics of the interaction of cellulose with *N*-methylmorpholine-*N*-oxide[J]. Vysokomol Soedni Ser B, 1983, 25(11): 803-804.
- [5] Cuculo J A, Hanson S M, Wilson A V. Direct solvents for cellulose[J]. International Fibers Journal, 1993, 4: 50-57.
- [6] Diener A, Raouzeos G. Continuous dissolution process of cellulose in NMMO[J]. Chemical Fibers International, 1999, 49: 40-42.
- [7] 许虎,徐鸣凤,徐纪刚,等.纤维素在 NMMO 水溶液中的溶胀行为研究[J].合成纤维工业, 2013, 36(1): 38-41.
- [8] Chaudemanche Cyril, Navard Patrick. Swelling and dissolution mechanisms of regenerated Lyocell cellulose fibers[J]. Cellulose, 2011, 18(1): 1-15.
- [9] 姜琨. Lyocell 纤维活化工艺探讨[J].合成纤维, 2015, 44(8): 12-14.
- [10] 中华人民共和国工业和信息化部. FZ/T50010.3-2011 粘胶纤维用浆粕粘度的测定[S]. 北京: 中国标准出版社, 2011, 7-17.
- [11] 吴翠玲, 李新平, 秦胜利, 等. 纤维素/NMMO·H₂O 溶液体系流变性能的研究[J]. 纤维素科学与技术, 2005, 13(1): 34-38.
- [12] 张松洁, 邵惠丽, 胡学超. 纤维素/NMMO/水溶液流变性能的研究[J]. 合成纤维, 2003, 32(6): 13-17.

收稿日期: 2017-01-22