

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
D01F 2/00 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 03800487.9

[45] 授权公告日 2007 年 4 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1309886C

[22] 申请日 2003.10.24 [21] 申请号 03800487.9
[30] 优先权
[32] 2003.6.30 [33] KR [31] 10-2003-0043254
[32] 2003.6.30 [33] KR [31] 10-2003-0043255
[32] 2003.7.25 [33] KR [31] 10-2003-0051410
[32] 2003.7.25 [33] KR [31] 10-2003-0051411
[86] 国际申请 PCT/KR2003/002250 2003.10.24
[87] 国际公布 WO2005/001174 英 2005.1.6
[85] 进入国家阶段日期 2003.12.19
[73] 专利权人 株式会社晓星
地址 韩国京畿道
[72] 发明人 权益铉 崔秀明 王英洙 金圣龙
崔在植 李泰政 韩石钟 金明佑
[56] 参考文献
US-4880469 1989.11.14

审查员 高德洪
[74] 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司
代理人 丁香兰

权利要求书 2 页 说明书 14 页 附图 2 页

[54] 发明名称

溶于 N-甲基吗啉-N-氧化物的纤维素溶液
及使用该溶液的纤维素纤维的制造方法

[57] 摘要

本发明涉及在较低温下呈均质的纤维素溶液的制造方法,具体地说,所述方法是在液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物(以下称“NMMO”)溶剂中溶解少量的纤维素粉末或聚乙烯醇以降低 NMMO 的固化温度,然后向挤出机中投入所得的 NMMO 溶液和纤维素粉末,再将其在挤出机内混合、溶胀和溶解。

1. 纤维素溶液的制造方法,其特征为,所述制造方法包括以下步骤:
(A)在水分含量为 10~20 重量%的液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)中溶解 0.01~3 重量%的纤维素粉末或 0.1~10 重量%的聚乙烯醇,制成溶有纤维素或聚乙烯醇的 NMMO 溶液;以及(B)向带螺杆的挤出机投入所述 NMMO 溶液和纤维素粉末,然后使该混合物在所述挤出机中分散、混合、剪切、捏和、溶解并进行测量,制成溶胀化且均质化的纤维素溶液。

2. 如权利要求 1 所述的纤维素溶液的制造方法,其特征为,所述步骤(A)中 NMMO 只溶解 0.01~3 重量%的纤维素粉末,此时投入的纤维素粉末的粒径小于 5000 μm 。

3. 如权利要求 1 所述的纤维素溶液的制造方法,其特征为,所述步骤(A)中 NMMO 只溶解聚乙烯醇,此时投入的聚乙烯醇的聚合度为 500~6000,皂化度为 80~99.9%。

4. 如权利要求 1 所述的纤维素溶液的制造方法,其特征为,所述步骤(A)中 NMMO 溶液的水分含量为该 NMMO 溶液总重量的 10~18 重量%。

5. 如权利要求 1 所述的纤维素溶液的制造方法,其特征为,在所述步骤(B)中,连续制造纤维素溶液而不在所述挤出机上安装额外的水分蒸发器。

6. 如权利要求 1 所述的纤维素溶液的制造方法,其特征为,所述步骤(B)投入的纤维素粉末的粒径小于 5000 μm 。

7. 如权利要求 1 所述的纤维素溶液的制造方法,其特征为,所述步骤(B)中,由挤出机内混合、溶胀和溶解得到的最终纤维素溶液中纤维素的含量为该纤维素溶液总重量的 3~20 重量%。

8. 如权利要求 1 所述的纤维素溶液的制造方法,其特征为,在将所述溶有少量纤维素的 NMMO 溶液注入挤出机时,所述溶液温度保持在 40 $^{\circ}\text{C}$ ~90 $^{\circ}\text{C}$ 。

9. 如权利要求 1 所述的纤维素溶液的制造方法,其特征为,所述步骤(B)中,由所述 NMMO 溶液和纤维素粉末制造溶胀化且均质化的纤维素溶液过程中使用的挤出机采用双轴式挤出机,而且该双轴式挤出机具有 3~16 个套筒或 L/D(长径比)为 12~64 的螺杆。

10. 如权利要求 8 所述的纤维素溶液的制造方法,其特征为所述双轴式挤出机工作时的温度维持在 30℃~110℃。

11. 如权利要求 1 所述的纤维素溶液的制造方法,其特征为,在所述步骤(A)或(B)中,采用混有其他聚合物的纤维素粉末。

12. 由权利要求 1 所述的方法制造的纤维素溶液,其特征为,用偏光显微镜观察所述纤维素溶液时,载玻片上 5×5mm² 的面积内未溶解颗粒的个数小于 20。

13. 纤维素纤维的制造方法,其特征为,所述方法包括以下步骤:(A)在水分含量为 10~20 重量%的液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)溶剂中溶解 0.01~3 重量%的纤维素粉末或 0.01~3 重量%的聚乙烯醇,制造溶有纤维素或聚乙烯醇的 NMMO 溶液;(B)向带螺杆的挤出机中投入所述 NMMO 溶液和纤维素粉末,然后将所得混合物在所述挤出机中分散、混合、剪切、捏和、溶解并进行测定,由此制造溶胀化且均质化的纤维素溶液;

(C)将所述纤维素溶液通过纺丝机的喷丝头纺丝后,再使其穿过空气层和凝固浴进行固化,从而得到复丝;

(D)将所得的复丝洗净、干燥、上油处理并卷绕。

14. 由权利要求 13 所述的方法制造的纤维素纤维,所述纤维素纤维具有如下物理性质:

(1)干燥状态下的强度: 5~10g/d、(2)干燥弹性率: 200~400g/d、(3)湿润状态下的强度: 4~10g/d、(4)原纤维化指数: 小于 5。

15. 采用如权利要求 14 所述的纤维素纤维制得的轮胎帘布。

溶于 N-甲基吗啉-N-氧化物的纤维素溶液 及使用该溶液的纤维素纤维的制造方法

技术领域

本发明涉及纤维素溶液的制造方法，所述纤维素溶液在较低温度下为均质，更具体地说，本发明涉及较低温度下呈均质的纤维素溶液的制造方法，其中通过将少量纤维素粉末或聚乙烯醇溶解在液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物(以下称作“NMMO”)中形成溶液，然后将所得溶液和纤维素粉末投入挤出机，再在挤出机内将其混合、溶胀和溶解。

由所述纤维素溶液制造的纤维机械强度和尺寸稳定性优异，可以有效的作为产业用单丝纤维或例如轮胎和皮带等橡胶制品的增强材料来使用。

纤维素具有良好的化学吸引力，但因为其具有由纤维素分子主链的分子间或分子内的强氢键形成的晶体结构，所以很难溶解在普通溶剂中。NMMO 是可以通过破坏该晶体结构而溶解纤维素的溶剂，因而已被广泛应用。

背景技术

使用 NMMO 作为溶剂的纤维素纤维的制造工艺是可以回用全部已用溶剂的无公害工艺，该工艺制造的例如纤维和薄膜等成品具有高机械强度，因而该工艺已广泛用于制造例如薄膜或纤维纤维素制品。与此有关，美国专利 3447935 等文献已公开了所述工艺。

美国专利 4142913、4144080、4196282 和 4246221 中，公开了制造纤维的一种方法，该方法是使纤维素在含水小于 50%的 NMMO 水溶液中溶胀，然后减压蒸馏除去所得的 NMMO 水溶液中的水份，从而制得纺丝原液，再通过将其挤出而制得纤维。

但是这些方法从溶解到喷丝需要较长时间，所以容易由于热分解而

导致由所述方法制得的纤维的物理性质受损。

另外，因为这些方法能量消耗大，所以导致其生产成本过高。

PCT 国际公开 WO94/06530 公开了利用薄膜蒸馏装置除去水分以制造纤维素溶液的方法。但是，该方法存在装置复杂，生产效率太低而无法制造高粘度纤维素溶液等缺点。

另外，美国专利 4221574 公开了一种制造纤维的方法，该方法以含水 5~15 重量%的液态叔胺氧化物作为溶剂，使纤维素片在 65~95℃溶胀，然后将其搅拌、加热后进行纺丝。

但该方法中，因在浆粕片的表面形成薄膜，所以不能得到均质的纤维素溶液。

另外，美国专利 4416698 公开了用挤出机搅拌固态 NMMO(非液态)和纤维素浆粕再将其纺丝的方法。但该方法使用了两种粉末，所以溶液常有大量未溶解的粉末颗粒，因而该方法不适用于大规模生产。

另外，PCT 国际公开号 WO1997/47790 公开了一种制造纤维的方法，该方法是将替代纤维素浆粕片的原纤维型纤维素粉末和温度为 50~130℃且水分含量为 5~20 重量%的高浓度 NMMO 水溶液投入双螺杆挤出机，然后将其混合、溶解后进行纺丝。

但该方法存在一些缺点，因为在其纺丝过程中，所得溶液里存在大量未溶解的粉末颗粒和杂质，因而必须频繁更换用于除去所述不溶物的过滤装置。过滤装置的更换过于频繁导致其生产成本过高。而且残留于溶液中的大量未溶解粉末颗粒使得无法得到均质的纤维素溶液，由此损害了所得纤维的物理性能和化学性能。

美国专利 4416698 和 PCT 国际公开 WO1997/47790 公开了通过在挤出机内进行混合、溶胀(ペースト)、溶解以制造纤维素溶液的方法，但是该方法存在不能使纤维素充分溶解的缺点。

发明内容

鉴于所述问题和缺点，本发明的目的在于提供制造在较低温度下呈均质的纤维素溶液的方法，该方法通过在液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物

(NMMO)中溶解 0.01~3 重量%的纤维素粉末以降低 NMMO 的固化温度。因此可以在较低的温度下将液态 NMMO 注入挤出机。由此,通过在较低温度下使纤维素粉末和 NMMO 溶液平稳地溶胀以防止在纤维素粉末的表面形成薄膜,从而使得有可能在广泛的工艺温度范围内实施该方法,并可制得较低温度下呈均质的纤维素溶液。

本发明的另一个目的在于通过使用所述在较低温度下呈均质的纤维素溶液,减少纺丝时纤维素在挤出机内的热分解,从而提供柔性和强度优异的纤维素纤维。

为了完成所述目的,本发明提供了制造纤维素溶液的一种方法,所述方法包括以下步骤:(A)在液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)溶剂中溶解 0.01~3 重量%的纤维素粉末,从而制得溶有纤维素的 NMMO 溶液;以及(B)向带螺杆的挤出机投入所述溶有纤维素的 NMMO 溶液和纤维素粉末,以便在挤出机中将其分散、混合、剪切、捏和、溶解并进行测量,从而制得溶胀化且均质化的纤维素溶液。

另外,在所述步骤(B)中,优选在挤出机不安装额外的水分蒸发器的前提下,连续制造纤维素溶液。

另外,所述步骤(A)或(B)中采用的纤维素粉末的粒径优选小于 5000 μm 。

另外,所述步骤(B)中,由挤出机内混合、溶胀和溶解得到的最终纤维素溶液中的纤维素含量优选为该纤维素溶液总重量的 3~20 重量%。

另外,所述步骤(A)的 NMMO 溶液中水分含量优选为该 NMMO 溶液总重量的 10~18 重量%。

另外,所述步骤(B)中,在将溶有少量纤维素的 NMMO 溶液注入挤出机时,优选其溶液温度保持在 40 $^{\circ}\text{C}$ ~90 $^{\circ}\text{C}$ 。

另外,所述步骤(B)中,由 NMMO 溶液和纤维素粉末制造溶胀化且均质化的纤维素溶液过程中使用的挤出机优选采用双轴型挤出机,并优选该挤出机具有 3~16 个套筒或 L/D(长径比)为 12~64 的螺杆。

另外,优选所述挤出机工作时的温度维持在 30 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 。

另外,优选所述挤出机工作时的轴旋转速度为 100rpm~1,200rpm。

另外,在所述步骤(A)或(B)中,优选使用混有其他聚合物的纤维素粉末。

依照本发明中制造均质纤维素溶液的方法,通过先溶解少量的可以溶解于液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)溶剂的聚合物以代替纤维素粉末(浆粕),可降低 NMMO 溶液的固化温度。本发明中优选的聚合物是聚乙烯醇。

本发明中,可以通过在液态浓缩 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)溶剂中先溶解 0.1~10 重量%的聚乙烯醇以降低 NMMO 溶液的固化温度。

通过在液态浓缩 NMMO 溶剂中溶解少量聚乙烯醇,可降低 NMMO 溶液的固化温度,因此可以在较低温度下向挤出机中注入液态 NMMO。因此,通过使纤维素粉末和 NMMO 溶液在较低温度下平稳地溶胀以防止在纤维素粉末的表面上形成薄膜,可制得在较低温度下呈均质的纤维素溶液。

另外,通过纺丝时使用较低温度下呈均质的纤维素溶液以减少挤出机内高温时的热降解,可制得具有良好的柔性和机械强度纤维素制品特别是纤维,所得的纤维内含有少量的聚乙烯醇,并具有良好的抗原纤化性能和优异的粘着性。

另外,优选所述聚乙烯醇的聚合度为 500~6000,皂化度为 80~99.9%。

附图说明

结合以下的详细描述与相应的附图,可以更充分地理解本发明的其他目的和优点,所述的附图是:

图 1 是用于说明制造较低温度下呈均质的纤维素溶液的方法的实施方案的框图,其中所述的纤维素溶液是通过将少量纤维素粉末溶于 NMMO 溶剂而制得的。

图 2 是用于说明制造较低温度下呈均质的纤维素溶液的方法的实施方案的框图,其中所述的纤维素溶液是通过将少量聚乙烯醇溶于 NMMO 溶剂而制得的。

图3是说明NMMO溶液的固化温度随纤维素浆粕浓度而变化的曲线图。

图4是说明NMMO溶液的固化温度随聚乙烯醇浓度而变化的曲线图。

具体实施方式

本发明的纤维素溶液制造方法的特征为，所述方法包括以下步骤：
(A)在液态浓缩N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)溶剂中溶解0.01~3重量%的纤维素粉末以制得溶有纤维素的NMMO溶液；以及(B)向带螺杆的挤出机中投入所述溶有纤维素的NMMO溶液和纤维素粉末，然后使该混合物在所述挤出机中分散、混合、剪切、捏和、溶解并进行测量，从而制得溶胀化且均质化的纤维素溶液。

另外，本发明的纤维素溶液制造方法的特征为，所述方法包括以下步骤：
(A)在液态浓缩N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)溶剂中溶解0.1~10重量%的聚乙烯醇，从而制得溶有聚乙烯醇的NMMO溶液；以及(B)向挤出机中投入所述溶有聚乙烯醇的NMMO溶液和纤维素粉末，然后使该混合物在挤出机内混合、溶胀和溶解，从而制得纤维素溶液。

另外，在所述步骤(B)中，优选在挤出机不安装额外的水分蒸发器的前提下，连续制造纤维素溶液。

另外，所述步骤(A)或(B)中采用的纤维素粉末的粒径优选小于5000 μm ，更优选小于500 μm 。

另外，在步骤(A)将0.1~10重量%的聚乙烯醇溶于所述液态浓缩N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)溶剂以制得含聚乙烯醇的NMMO溶液的过程中，优选所用聚乙烯醇的聚合度为500~6000，其皂化度为80~99.9%。

另外，所述步骤(B)中，由挤出机内混合、溶胀和溶解得到的最终纤维素溶液的纤维素含量优选为该纤维素溶液总重量的3~20重量%。

另外，所述步骤(A)的NMMO溶液中的水分含量优选为该NMMO溶液总重量的10~18重量%。

另外，所述(B)步骤中，在将溶有少量纤维素的NMMO溶液注入挤出机时，优选其溶液温度保持在40℃~90℃。

另外, 所述步骤(B)中, 由 NMMO 溶液和纤维素粉末制造溶胀化且均质化的纤维素溶液过程中使用的挤出机优选采用双轴式挤出机, 并优选该双轴式挤出机具有 3~16 个套筒或 L/D 为 12~64 的螺杆。

另外, 优选所述挤出机工作时的温度维持在 30℃~110℃。

另外, 优选所述挤出机工作时的轴旋转速度为 100rpm~1,200rpm。

另外, 在所述步骤(A)或(B)中, 优选使用混有其他聚合物的纤维素粉末。

下面参照附图对本发明进行具体说明。

图 1 和图 2 是本发明的实施例, 所述附图是用于说明制造较低温度下呈均质的纤维素溶液的方法的实施方案的框图, 其中所述的纤维素溶液是通过将少量纤维素粉末或聚乙烯醇溶于 NMMO 溶剂而制得的。

图 1、图 2 中, 将所用的纤维素粉末 2a、2b 用带有刮刀的粉碎机进行彻底粉碎, 从而得到粒径为小于 5000 μm 的颗粒, 更优选其粒径小于 500 μm 。

如果所述粒径超过 5000 μm , 则在捏和机或挤出机 4 内的所述粉末将难以均匀地分散和溶胀。

首先, 将粒径小于 5000 μm 的少量纤维素粉末 2a 溶于液态浓缩的 NMMO 溶剂 1 中。

图 1 中, 纤维素粉末 2a 相对液态浓缩 NMMO 溶剂 1 的含量为 0.01~5 重量%, 更优选该含量为 0.01~3 重量%。

此时, 如果纤维素粉末 2a 的含量小于 0.01 重量%, 则纤维素粉末将不能得到充分地溶胀。而当所述含量超过 3 重量%时, 会导致 NMMO 溶液 3 的粘度过高而难以将所述 NMMO 溶液注入挤出机 4。

另外, 本发明中, 采用常规方法浓缩浓度为 50 重量%的 NMMO 溶液, 从而制得含水 10~20 重量%的液态浓缩 NMMO 1。如将所述 NMMO 溶剂浓缩至水分含量小于 10%, 则会增加费用, 因而是 not 经济的。而所述水分含量超过 20%时, 所述 NMMO 溶剂的溶解性太差。

将溶有少量的纤维素粉末 2a 的 NMMO 溶液 3 和纤维素粉末 2b 连续投入温度保持在 65~105℃的挤出机 4 中, 然后在挤出机 4 内进行混合、

溶胀和溶解，从而制得均质纤维素溶液。

所述溶有少量的纤维素粉末 2a 的 NMMO 溶液 3 可以通过齿轮泵或螺旋式供料机注入挤出机 4。另外，优选通过螺旋式供料机将纤维素粉末 2b 导入到挤出机 4 内。

根据所用纤维素粉末的聚合度，所述挤出机 4 内混合、溶胀和溶解的纤维素溶液中的纤维素粉末 2a 的含量占液态浓缩 NMMO 1 的 3~20 重量%，更优选占其 9~14 重量%。

此时，如果纤维素粉末 2a 的含量小于 3 重量%，则不能完全达到纤维的物化性能。而所述纤维素粉末含量超过 20 重量%时，该纤维素粉末很难在液态浓缩 NMMO 溶剂 1 中溶解，所以不能得到均质溶液。

另外，本发明中，所述步骤(B)中用于制造较低温度下呈均质的纤维素溶液的挤出机 4 优选采用双轴型挤出机。优选所述双轴型挤出机具备 3~16 个套筒或 L/D 为 12~64 的螺杆。套筒少于 3 个或螺杆的 L/D 小于 12 时，纤维素溶液通过套筒的时间过短以至于会产生未溶解的粉末颗粒。而套筒超过 16 个或螺杆的 L/D 超过 64 时，挤出机的螺杆可能会因承受过多的应力而变形。

另外，本发明中，所述步骤(A)或(B)中，纤维素粉末 2a、2b 可以和其他聚合物或添加剂混合使用。可作为所述聚合物使用的物质有聚乙烯醇、聚乙烯、聚乙二醇或聚甲基丙烯酸甲酯等，可作为添加剂使用的物质有增稠剂、二氧化钛、二氧化硅、碳或氯化铵等。

图 2 中，聚乙烯醇 2 的含量占液态浓缩 NMMO 1 的 0.1~10 重量%，更优选为 0.5~3 重量%。

此时，如果聚乙烯醇 2 的含量小于 0.1 重量%，则其将不能有助于降低 NMMO 的固化温度以促进所述纤维素粉末的溶胀。而当其含量超过 10 重量%时，不能在 NMMO 溶液 3 中均匀溶解。

另外，本发明使用的聚乙烯醇 2 的聚合度为 500~6000，更优选其聚合度为 1000~4000。此时，如果聚乙烯醇 2 的聚合度小于 500，则其对由此所得的纤维的物化性能的影响太小。而所述聚合度超过 6000 时，可能会降低 NMMO 1 和纤维素 4 的溶解性。并且，本发明所用的聚乙烯

醇的皂化度为 80~99.9%，更优选为 90~99.5%。此时，如果皂化度小于 80%，则不能影响纤维素的抗原纤化作用。而皂化度超过 99.5%时，可能或多或少地降低纤维素溶液的粘度稳定性。

本发明中，如图 2 所示，连续将溶有少量聚乙烯醇 2 的 NMMO 溶液 3 和纤维素粉末 4 投入温度保持在 65~105℃的挤出机 5 中，然后在挤出机 5 内进行混合、溶胀和溶解，从而制得均质纤维素溶液。

所述溶有少量聚乙烯醇 2 的 NMMO 溶液 3 可以通过齿轮泵或螺旋式供料机注入挤出机 5。另外，优选用螺旋式供料机向挤出机 5 中导入纤维素粉末 4。

根据所用纤维素粉末的聚合度，所述挤出机 5 内混合、溶胀和溶解的纤维素溶液中的纤维素粉末 4 的含量，占液态浓缩 NMMO 1 的 5~20 重量%，更优选占其 9~14 重量%。

图 3 是说明 NMMO 溶液的固化温度随纤维素浆粕浓度而变化的曲线图。如该图所示，只需溶解少量纤维素(约 0.1~6 重量%)即可使 NMMO 的固化温度从 75℃锐减到 30℃。

图 4 是说明 NMMO 溶液的固化温度随聚乙烯醇浓度而变化的曲线图。如该图所示，只需溶解少量聚乙烯醇(约 0.1~6 重量%)即可使 NMMO 的固化温度从 75℃锐减到 50℃。

如上所述，通过本发明，在液态浓缩 NMMO 1 中溶解少量的纤维素粉末 2a 或聚乙烯醇 2 以降低 NMMO 溶液 3 的固化温度，可以在较低的温度下将 NMMO 溶液 3 注入挤出机 5。因此，通过在较低温度下使纤维素粉末 4 和 NMMO 溶液 3 平稳地溶胀以防止在纤维素粉末的表面形成薄膜，可以在广泛的工艺温度范围内实施所述方法，并可制得较低温度下呈均质的纤维素溶液。

下面基于实施例更具体地说明本发明，但应当理解的是，这些实施例仅用于解释，而不是对本发明的范围的限制。实施例中灵活使用如下的评价方法和测定方法。

(a) 纤维素溶液的均质性

按如下所述进行对本发明制造的纤维素粉末溶解性的评价。在反应

槽内将 12 重量%纤维素粉末溶于 NMMO 一水合物, 用偏光显微镜观察计算放有样品的载玻片上 $5 \times 5 \text{mm}^2$ 的面积内残留(未溶解)颗粒的个数。

(b)重均聚合度(DP_w)

按如下方法测定溶解的纤维素的特性粘度[IV]。根据 ASTM D539-51T 制成 0.5M 浓度为 0.1~0.6g/dl 的铜乙二胺氢氧化物溶液, 用乌式粘度计在 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 进行测定。

根据浓度, 通过外推算法由比粘度算得固有粘度, 再将固有粘度代入 Mark-Hauwink 公式中, 求出聚合度。

$$[\text{IV}] = 0.98 \times 10^{-2} \text{DP}_w^{0.9}$$

(c)按如下所述测定本发明制造的纤维的物化性能。

干燥状态下的强度: 107°C 下干燥 2 小时后, 测定其强度(g/d)。

湿润状态下的强度: 25°C 、65RH(相对湿度)下, 放置 24 小时调湿, 然后测定其强度(g/d)。

(d)原纤维评价

按下述方法对原纤维化指数(F.I.)进行评价。

根据原纤维化增加程度排列纤维样品。

测定各样品纤维的标准长度, 根据标准长度计算原纤维数, 测定各原纤维长度, 计算平均原纤维长度, 然后, 以原纤维数乘上平均原纤维长度得到的值作为对应各纤维的原纤维化指数, 进行评价。

具有所述各原纤维化指数中最高值的纤维是原纤维化程度最大的纤维, 将该原纤维化指数除以 10 而得到的数作为自愿数。

将完全没有原纤维化的纤维记做原纤维化指数为 0 的纤维, 根据上述所得的自愿数, 在 1~10 范围内排列其他纤维。

(实施例 1)

将重均聚合度为 1000 的纤维素片装入带有 100 目过滤器的粉碎机中, 进行粉碎, 从而制得粒径小于 $500\mu\text{m}$ 的纤维素粉末, 将所述纤维素粉末溶解在 NMMO 中, 从而制得纤维素含量为 1 重量%的 NMMO 溶液。

用齿轮泵以 6900g/h (克/小时)的速度, 将溶有 1 重量%的所述纤维素的 NMMO 溶液注入内部温度保持在 78°C 的挤出机 4 中; 用螺旋式供料

机以 853g/h 的速度, 将所述纤维素粉末投入所述挤出机中。操纵挤出机使所述 NMMO 溶液和纤维素粉末在挤出机的溶胀区域滞留 0.1~3 分钟, 以便使纤维素粉末和 NMMO 溶液充分溶胀。然后在挤出机溶解区域各个部件的温度保持在 90~95℃ 的同时, 以 200rpm 的速度开动螺杆, 从而通过挤出机的喷嘴将完全溶解的溶液挤出。

所得的溶液浓度为 11 重量%, 该溶液中不含有未溶解的纤维素颗粒, 溶液呈均质状态, 所述溶液中纤维素的聚合度为 945。

(实施例 2)

将重均聚合度为 1000 的纤维素片装入带有 100 目过滤器的粉碎机中, 进行粉碎, 从而制得粒径小于 500 μ m 的纤维素粉末, 将所述纤维素粉末溶解在 NMMO 中, 从而制得纤维素含量为 2 重量% 的 NMMO 溶液。用齿轮泵以 6900g/h 的速度, 将溶有 2 重量% 的所述纤维素的 NMMO 溶液注入内部温度保持在 78℃ 的挤出机 4 中; 用螺旋式供料机以 853g/h 的速度, 将纤维素粉末投入所述挤出机中。操纵挤出机使所述 NMMO 溶液和纤维素粉末在挤出机的溶胀区域滞留 0.5~3 分钟, 以便使纤维素粉末和 NMMO 溶液充分溶胀。然后在挤出机溶解区域各个部件的温度保持在 90~95℃ 的同时, 以 200rpm 的速度开动螺杆, 从而通过挤出机的喷嘴将溶解的溶液挤出。

所得的溶液浓度为 11 重量%, 该溶液中不含有未溶解的纤维素颗粒, 溶液呈均质状态, 所述溶液中纤维素的聚合度为 930。

(实施例 3)

仅将挤出机内溶解区域的温度改为 100℃, 其他方法与实施例 1 相同, 由此制得溶液。

所得溶液中没有发现明显的未溶解的纤维素颗粒。所述溶液中纤维素的聚合度为 900。

(实施例 4)

将重均聚合度为 1000 的纤维素片装入带有 100 目过滤器的粉碎机中, 进行粉碎, 从而制得粒径小于 500 μ m 的纤维素粉末, 将所述纤维素粉末溶解在 NMMO 中, 从而制得纤维素含量为 1 重量% 的 NMMO 溶液。

将溶有 1 重量%纤维素的 NMMO 溶液和所述纤维素粉末投入双螺杆式挤出机中，制造最终浓度为 11 重量%的纤维素溶液。

在将所述双螺杆式挤出机的溶解区域各个部件的温度保持在 95℃的同时，以 200rpm 的速度开动双螺杆式挤出机的螺杆，从而通过挤出机的喷嘴将完全溶解的溶液挤出。

挤出的溶液中没有发现明显的未溶解的纤维素颗粒。所述溶液中纤维素的聚合度为 870。

(比较例 1)

用粉碎机将重均聚合度为 1000 的纤维素粉碎成粒径小于 500μm 的粉末。在维持双螺杆式挤出机各部件的温度为 95℃的同时，将得到的纤维素粉末和 89℃的液态 NMMO(1 水合物)立刻投入双螺杆式挤出机中进行溶解，然后将完全溶解的溶液通过挤出机的喷嘴挤出。

所得溶液浓度为 11 重量%。利用偏光显微镜观察溶液时，发现存在粒径为 50~100μm 的未溶解颗粒。所述纤维素聚合度为 740。

表1

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	比较例 1
评价未溶解颗粒 ¹⁾	0	0	19	10	27
干燥状态下的强度(g/d)	7.5	7.6	6.9	7.1	4.4
干燥状态下的弹性率(g/d)	310	298	267	273	190
湿润状态下的强度(g/d)	5.9	5.7	5.4	5.3	3.7
原纤维化指数	1	1	1	1	7

1) 5×5mm² 面积内未溶解颗粒的个数

(实施例 5)

将重均聚合度为 1700 且皂化度为 99.5%的聚乙烯醇溶解在 NMMO 中，从而制得聚乙烯醇含量为 1 重量%的 NMMO 溶液。

) 用齿轮泵以 6900g/h 的速度，将溶有 1 重量%的所述聚乙烯醇的

NMMO 溶液先注入到内部温度保持在 78℃ 的双螺杆式挤出机中。用带有 100 目过滤器的粉碎机将重均聚合度为 1200 的纤维素片粉碎成粒径小于 500 μm 的纤维素粉末，然后用螺旋式供料机以 853g/h 的速度，将所述纤维素粉末注入到所述双螺杆式挤出机中。同时，将溶有 1 重量%聚乙烯醇的液态 NMMO 溶液注入温度保持在 74℃ 的挤出机中。使纤维素粉末在纤维素溶胀区域滞留 8~10 分钟，以使其充分溶胀。然后，在挤出机溶解区域各部件的温度保持在 90~95℃ 的同时，以 200rpm 的速度开动螺杆从而通过挤出机的喷嘴将完全溶解的溶液挤出。

所得的溶液浓度为 11 重量%，该溶液中不含有未溶解的纤维素颗粒，溶液呈均质状态，所述溶液中纤维素的聚合度为 945。

(实施例 6)

将重均聚合度为 1700 且皂化度为 99.5% 的聚乙烯醇溶解在 NMMO 中，从而制得聚乙烯醇含量为 2 重量% 的 NMMO 溶液。

用齿轮泵以 6900g/h 的速度，将溶有 2 重量% 的所述聚乙烯醇的 NMMO 溶液先注进双螺杆式挤出机的顶部，所述双螺杆式挤出机的内部温度保持在 75℃。用带有 100 目过滤器的粉碎机将重均聚合度为 1200 的纤维素片粉碎成粒径小于 500 μm 的纤维素粉末，然后用螺旋式供料机以 853g/h 的速度，将所述纤维素粉末注入到所述双螺杆式挤出机中。使纤维素粉磨在纤维素溶胀区域滞留 0.5~3 分钟，以使其充分溶胀。然后，在挤出机溶解区域各部件的温度保持在 90~95℃ 的同时，以 200rpm 的速度开动螺杆，从而通过挤出机的喷嘴将完全溶解的溶液挤出。

所得溶液浓度为 11 重量%，该溶液中不含有未溶解的纤维素颗粒，溶液呈均质状态，所述溶液中纤维素的聚合度为 980。

(实施例 7)

按与实施例 6 相同的方法制造溶液，不同之处在于所用的聚乙烯醇的聚合度为 2500，皂化度为 99%。所得溶液浓度为 11 重量%，不含有未溶解的纤维素颗粒，该溶液呈均质状态，所述溶液中纤维素的聚合度为 950。

(比较例 2)

用粉碎机将重均聚合度为 1200 的纤维素粉碎成粒径小于 500 μm 的粉末, 在双螺杆挤出机各部件的温度保持在 95 $^{\circ}\text{C}$ 的同时, 立刻将该粉末和 89 $^{\circ}\text{C}$ 的液态 NMMO(1 水化物)投入所述双螺杆挤出机, 然后将完全溶解的溶液通过喷嘴挤出。

所得溶液的浓度为 11 重量%, 用偏光显微镜观察溶液时, 发现存在粒径为 50~100 μm 的未溶解颗粒。所述纤维素的聚合度为 740。

表 2

	实施例 5	实施例 6	实施例 7	比较例 2
评价未溶解成分 ¹⁾	0	0	0	27
干燥状态下的强度(g/d)	7.5	7.7	7.3	4.4
干燥状态下的弹性率(g/d)	310	298	267	182
湿润状态下的强度(g/d)	5.1	5.7	5.4	3.7
原纤维化指数	1	1	1	7

1) 5 $\times$ 5mm² 面积内未溶解颗粒的个数

本发明提供了一种制造在较低温度下呈均质的纤维素溶液的方法, 该方法通过在液态浓缩 NMMO 溶剂中溶解少量纤维素粉末或聚乙烯醇来降低 NMMO 的固化温度。因此可以在较低温度下将液态 NMMO 注入挤出机。因此通过在较低温度下使纤维素粉末和 NMMO 溶液平稳地溶胀以避免在纤维素粉末的表面形成薄膜, 从而使得有可能在广泛的工艺温度范围内实施该方法, 并可制得较低温度下呈均质的纤维素溶液。

另外, 通过纺丝时使用低温均质的纤维素溶液以减少挤出机内高温时的热降解, 可以得到具有良好的柔软性和强度的纤维素纤维。

在液态浓缩 NMMO 中所得的纤维含有少量聚乙烯醇, 并具有良好的抗原纤化性能和优异的粘着力。

本发明还提供了热降解最小化的均质纤维素溶液。使用所述纤维素

溶液可以制造纤维、单丝、薄膜或管状物等纤维素制品。更具体地说，由本发明的热降解最小化的均质纤维素溶液制造的纤维具有优异的强度和尺寸稳定性，可以有效作为产业用单丝纤维或例如轮胎或皮带等橡胶制品的增强材料来使用。

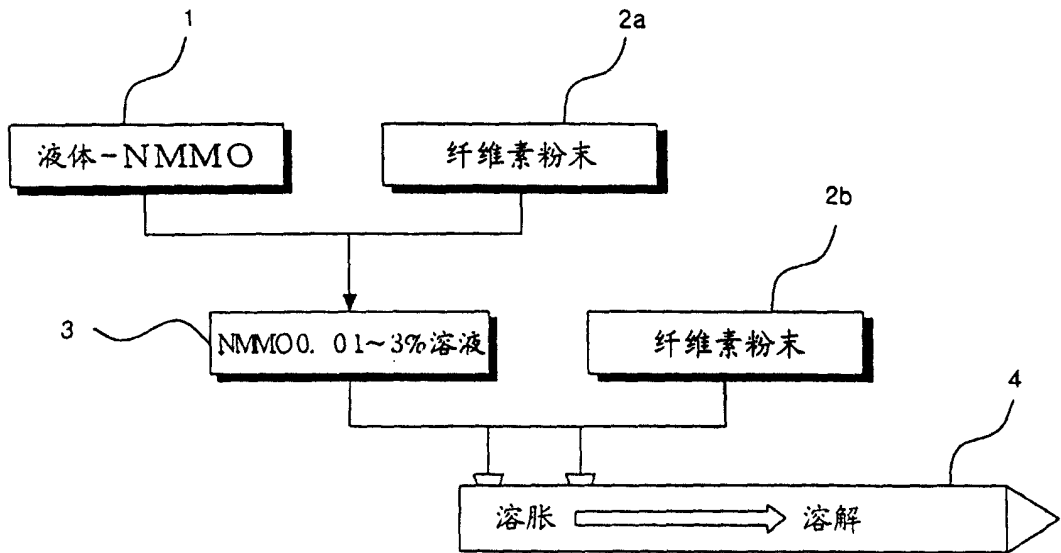


图 1

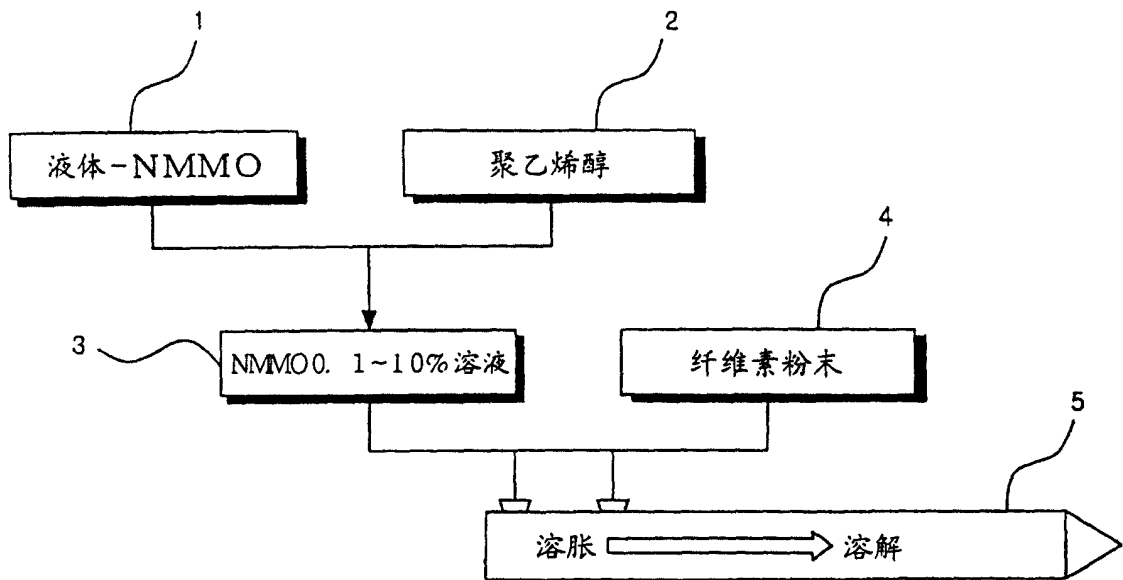


图 2

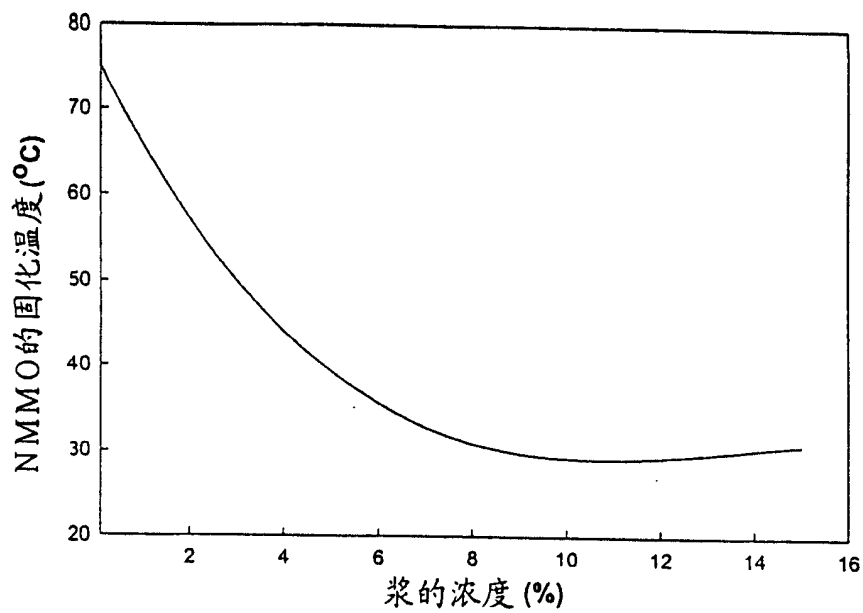


图 3

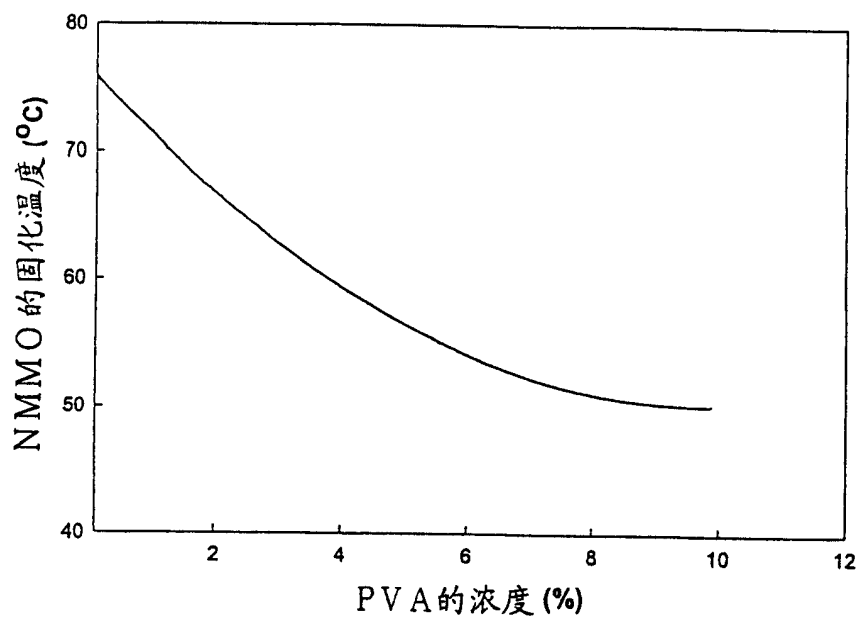


图 4