



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105113035 A

(43) 申请公布日 2015. 12. 02

(21) 申请号 201510478820. 6

(22) 申请日 2015. 08. 06

(71) 申请人 北京林业大学

地址 100083 北京市海淀区清华东路 35 号

(72) 发明人 孙润仓 陈京环 王堃

(74) 专利代理机构 北京鼎佳达知识产权代理事
务所(普通合伙) 11348

代理人 王伟锋 刘铁生

(51) Int. Cl.

D01F 2/08(2006. 01)

D01F 2/22(2006. 01)

D01D 5/06(2006. 01)

D01D 5/04(2006. 01)

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

再生纤维及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种再生纤维的制备方法,包括如下步骤:(1) 制备竹粉;(2) 制备纺丝液:将所述竹粉溶解到温度为 150-185℃ 的溶剂中得到纺丝液,所述竹粉占所述竹粉和溶剂总质量的 5% -15%,所述溶剂为 1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐或 1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐和二甲基亚砜的混合液,所述混合液中 1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐的含量 $\geq 60\text{wt}\%$;(3) 纺丝:当所述竹粉质量 < 所述竹粉和溶剂总质量的 10% 时采用湿法纺丝,当所述竹粉质量 \geq 所述竹粉和溶剂总质量的 10% 时采用湿法纺丝或干湿法纺丝,得到初生纤维;(4) 将所述初生纤维制备成再生纤维。本发明还公开了一种再生纤维。本发明再生纤维的制备方法具有能利用竹茎全组分的优点。

1. 一种再生纤维的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 制备竹粉;

(2) 制备纺丝液:将所述竹粉溶解到温度为 150-185℃的溶剂中得到纺丝液,所述竹粉占所述竹粉和溶剂总质量的 5% -15%,所述溶剂为 1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐或 1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐和二甲基亚砷的混合液,所述混合液中 1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐的含量 $\geq 60\text{wt}\%$;

(3) 纺丝:当所述竹粉质量 $<$ 所述竹粉和溶剂总质量的 10%时采用湿法纺丝,当所述竹粉质量 \geq 所述竹粉和溶剂总质量的 10%时采用湿法纺丝或干湿法纺丝,得到初生纤维;

(4) 将所述初生纤维制备成再生纤维。

2. 根据权利要求 1 所述的再生纤维的制备方法,其特征在于,所述温度为 165-175℃。

3. 根据权利要求 1 所述的再生纤维的制备方法,其特征在于,所述溶解时间为 5-30min。

4. 根据权利要求 1 所述的再生纤维的制备方法,其特征在于,所述竹粉占所述竹粉和溶剂总质量的 8% -12%。

5. 根据权利要求 1 所述的再生纤维的制备方法,其特征在于,所述混合液中 1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐的含量 $\geq 80\text{wt}\%$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的再生纤维的制备方法,其特征在于,所述湿法纺丝的具体步骤为:所述纺丝液在 80-100℃下经过滤、真空脱泡后,置于纺丝装置中,由喷丝孔喷出后直接进入温度 20-60℃凝固浴中得到所述初生纤维,所述凝固浴为水或浓度 $\leq 20\text{wt}\%$ 的 1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐的水溶液。

7. 根据权利要求 1 所述的再生纤维的制备方法,其特征在于,所述干湿法纺丝具体步骤为:所述纺丝液在 80-100℃下经过滤、脱泡后,置于纺丝装置中,由喷丝孔喷出,所述喷丝头与凝固浴的间距为 5-10cm,即纺丝液由喷丝孔出来,经一段空气后,再进入凝固浴,所述凝固浴为水或浓度 $\leq 20\text{wt}\%$ 的 1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐的水溶液,温度为 20-60℃。

8. 一种再生纤维,其特征在于,所述再生纤维由权利要求 1-7 任意一种所述再生纤维的制备方法制备而得;所述再生纤维包含如下质量分数的组分:纤维素 30-70%,半纤维素 10-25%和木质素 10-35%。

再生纤维及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及化学纤维领域,具体涉及一种再生纤维及其制备方法。

背景技术

[0002] 再生纤维素纤维已广泛应用于人们日常生活和工业生产方面。目前已经工业化生产的再生纤维素纤维有:粘胶纤维、铜氨纤维、莱赛尔纤维等。粘胶纤维是碱纤维素与二硫化碳反应生成纤维素磺酸酯,再经溶解、再生制备的,生产过程包括碱化、压榨、粉碎、老成、黄化、溶解、熟成、过滤、脱泡、纺丝、水洗、脱硫、酸洗、上油、干燥等工序,工艺过程复杂,并且在生产过程中会释放出 CS_2 和 H_2S 等有毒气体和含重金属的废水,对大气和水造成严重污染。铜氨纤维是以铜氨溶液为溶剂,经溶解、喷丝、凝固、脱铜、酸洗、干燥等工序得到的纤维,在其生产过程中必须隔绝空气,否则纤维素会发生剧烈的氧化降解,另外铜氨溶液消耗量大,回收困难,生产成本低,且污染严重,腐蚀设备,因此该工艺并没有得到进一步的发展。莱赛尔纤维是以 N-甲基氧化吗啉(简称 NMMO)的水合物为溶剂制备的再生纤维素纤维,生产中的整个循环系统需要全封闭,增加了运行成本,限制了纺丝速度的提升和产品的多样化发展,原因是整在全封闭条件下会发生副反应并形成副产物,导致纤维素降解、纤维永久或临时性变色、产品性能下降、NMMO 明显分解、稳定剂用量增加、热失控反应等。为此,研究者们正在努力寻找更加环境友好的纤维素溶剂。

[0003] 目前已发现的新型纤维素溶剂有多种,但应用于制备再生纤维素纤维方面的溶剂主要有两种,一种是氢氧化钠与添加剂(如尿素、硫脲、氧化锌、聚乙二醇等)组成的复合体系,另一种是离子液体溶剂体系(如 1-丁基-3-甲基咪唑氯化物、1-烯丙基-3-甲基咪唑氯化物、1-乙基-3-甲基咪唑氯化物、1-丁基-3-甲基咪唑醋酸盐、1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐等)。氢氧化钠/添加剂体系溶解纤维素时需要低温环境(如 $-13^{\circ}C$ $-0^{\circ}C$),该体系的溶解能力有限,只能溶解聚合度(DP)较低(如 $DP < 600$)的纤维素原料,且所得纺丝液中纤维素的浓度一般低于 6wt%。因此,由该体系制得的再生纤维素纤维的强度较低,严重制约了该溶剂体系的工业化进程。而离子液体体系对纤维素具有良好的溶解能力,可以溶解高聚合度($DP > 1000$)的纤维素原料,并能制备高浓度(纤维素浓度范围 5% -20wt%)的纺丝液,因此具有良好的工业化应用前景。制备再生纤维素纤维的原料主要是高 α -纤维素含量(一般在 90%以上)的棉短绒浆或溶解木浆。这两种浆粕受产地和生长周期的影响较大,在我国出现了供给紧张的问题,长期以来主要依赖于国外进口。

[0004] 我国是竹材大国,且竹材的生长周期短,其组成与木材相似,因此,采用竹材制备再生纤维素纤维的研究越来越多。竹茎主要由纤维素、半纤维素和木质素组成,现有溶剂和技术只能溶解纤维素,不能溶解木质素和半纤维素,为了保证纤维素的溶解和再生纤维产品的质量,原料一般都需要经过蒸煮、漂白等化学处理脱除其中的半纤维素和木质素,处理过程中需要消耗大量的水和能量,并产生废液、废气等,给环境带来巨大压力。而且,脱除的半纤维素和木质素大多随废液排出或丢弃、燃烧,未被有价值地利用。因此,如何使新型溶剂溶解竹材中的全部组分、降低生产成本和减少污染成为目前制备再生纤维研究的重点。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种再生纤维制备方法,实现了竹茎全组分的充分利用,缩短了竹粉溶解时间,该方法具有工艺简单、对环境无污染的优点。

[0006] 本发明还提供了一种再生纤维,具有良好的拉伸强度和断裂伸长率。

[0007] 一种再生纤维的制备方法,包括如下步骤:

[0008] (1) 制备竹粉;

[0009] (2) 制备纺丝液:将所述竹粉溶解到温度为 150-185℃ 的溶剂中得到纺丝液,所述竹粉占所述竹粉和溶剂总质量的 5% -15%,所述溶剂为 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐或 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐和二甲基亚砷的混合液,所述混合液中 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐的含量 $\geq 60\text{wt}\%$;

[0010] (3) 纺丝:当所述竹粉质量 < 所述竹粉和溶剂总质量的 10% 时采用湿法纺丝,当所述竹粉质量 \geq 所述竹粉和溶剂总质量的 10% 时采用湿法纺丝或干湿法纺丝,得到初生纤维;

[0011] (4) 将所述初生纤维制备成再生纤维。

[0012] 进一步的,所述温度为 165-175℃。

[0013] 进一步的,所述溶解时间为 5-30min。

[0014] 进一步的,所述竹粉占所述竹粉和溶剂总质量的 8% -12%。

[0015] 进一步的,所述混合液中 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐的含量 $\geq 80\text{wt}\%$ 。

[0016] 进一步的,所述湿法纺丝的具体步骤为:所述纺丝液在 80-100℃ 下经过滤、真空脱泡后,置于纺丝装置中,由喷丝孔喷出后直接进入温度为 20-60℃ 凝固浴中得到所述初生纤维,所述凝固浴为水或浓度 $\leq 20\text{wt}\%$ 的 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐的水溶液。

[0017] 进一步的,所述干湿法纺丝具体步骤为:所述纺丝液在 80-100℃ 下经过滤、脱泡后,置于纺丝装置中,由喷丝孔喷出,所述喷丝头与凝固浴的间距为 5-10cm,即纺丝液由喷丝孔出来,经一段空气后,再进入凝固浴,所述凝固浴为水或浓度 $\leq 20\text{wt}\%$ 的 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐的水溶液,温度为 20-60℃。

[0018] 一种再生纤维,包含如下质量分数的组分:纤维素 30-70%,半纤维素 10-25% 和木质素 10-35%。

[0019] 本发明与现有技术相比,具有如下优点和有益效果:

[0020] 1、采用竹茎为原料,原料来源广泛,竹茎溶解前只需经过简单的物理粉碎过程,无需经过蒸煮、漂白等化学处理脱除其中的半纤维素和木质素,避免了溶解浆制备过程中的环境污染问题并且节省了能源;所得再生纤维几乎保留了原天然竹茎中的全部组分,实现了竹茎的全组分充分利用。

[0021] 2、采用 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐/二甲基亚砷复合溶剂体系,溶解温度高于木质素玻璃态转化温度(约 150℃),缩短了溶解时间,减少了纤维素的降解。同时,二甲基亚砷能够促进溶解,降低纺丝液的粘度;溶解及后续的再生过程中,没有毒害物质产生,符合绿色生产的要求。

[0022] 3、本发明申请中的再生纤维木质素和半纤维素含量高,且具有良好的拉伸强度和断裂伸长率(拉伸强度为 1.5-4.5cN/dtex,断裂伸长率为 10-25%)。

具体实施方式

[0023] 下面结合具体实施例对本发明作进一步详细描述,但不作为对本发明的限定。

[0024] 实施例 1

[0025] 一种再生纤维的制备方法,包括如下步骤:

[0026] (1) 将毛竹竹茎切成长约 3-5cm、宽约 0.5-1cm 的小条,小条的尺寸过小会费时费力,过大则会造成干燥效果不好,占用空间大,粉碎操作不容易进行;干燥后用粉碎机将其粉碎,并过 80 目筛,得到竹粉;

[0027] (2) 将由 15.3kg 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐和 1.7kg 二甲基亚砷组成的混合液加热至 185℃,由于二甲基亚砷的沸点为 189℃,因此温度不能过高,二甲基亚砷可以促进竹茎的溶解,在剧烈搅拌下加入 3kg 竹粉,继续搅拌 20min,搅拌时间过短会使纺丝液不均匀,得到纺丝液,浓度为 15wt%;

[0028] (3) 所得纺丝液在 100℃下依次通过 200 目和 400 目的筛网,并真空脱泡;将脱泡后的纺丝液置于纺丝装置中,由喷丝孔喷出,喷丝孔与凝固浴之间的空气间隙为 10cm,此时纺丝液浓度较高,可以进行干湿法纺丝,与湿法纺丝相比,干湿法纺丝可以使再生纤维的强度增强,凝固浴由纯水组成,节省成本,凝固浴温度为 20℃,制得初生纤维;

[0029] (4) 凝固成型的初生纤维再经多次水洗、牵伸、干燥、整理、收集后,得到再生毛竹纤维。

[0030] 本实施例再生纤维的制备方法可以将竹茎全物质进行溶解,实现了竹茎的全部利用,减少了再生纤维制备过程中的环境污染和原材料的浪费,再生毛竹纤维的拉伸强度为 4.5cN/dtex,断裂伸长率为 15.3%。

[0031] 实施例 2

[0032] (1) 将慈竹竹茎切成长约 3-5cm、宽约 0.5-1cm 的小条,干燥后用粉碎机将其粉碎,并过 60 目筛,得到竹粉,目数过低将造成竹粉颗粒过大,不利于后续溶解;

[0033] (2) 将由 7.2kg 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐和 1.8kg 二甲基亚砷组成的混合液加热至 175℃,在剧烈搅拌下加入 1kg 竹粉,继续搅拌 18min,得到纺丝液,浓度为 10wt%;

[0034] (3) 所得纺丝液在 90℃下依次通过 200 目和 400 目的筛网,并真空脱泡。将脱泡后的纺丝液置于纺丝装置中,由喷丝孔喷出,喷丝孔与凝固浴之间的空气间隙为 5cm,凝固浴由水/1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐的浓度为 5wt%)组成的凝固浴中,凝固浴温度为 60℃,制得初生纤维;

[0035] (4) 凝固成型的初生纤维再经多次水洗、牵伸、干燥、整理、收集后,得到再生慈竹纤维。

[0036] 本实施例再生纤维的制备方法可以将竹茎全物质进行溶解,实现了竹茎的全部利用,减少了再生纤维制备过程中的环境污染和原材料的浪费,该再生慈竹纤维的拉伸强度为 3.1cN/dtex,断裂伸长率为 20.8%。

[0037] 实施例 3

[0038] (1) 将楠竹竹茎切成长约 3-5cm、宽约 0.5-1cm 的小条,干燥后用粉碎机将其粉碎,并过 80 目筛,得到竹粉;

[0039] (2) 将由 6.44kg 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐和 2.76kg 二甲基亚砷组成的混合液

加热至 165℃,在剧烈搅拌下加入 0.8kg 竹粉,继续搅拌 23min,得到纺丝液,浓度为 8wt% ;
[0040] (3) 所得纺丝液在 90℃下依次通过 200 目和 400 目的筛网,并真空脱泡。将脱泡后的纺丝液置于纺丝装置中,由喷丝孔喷出,直接进入由水 /1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐 (1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐的浓度为 5wt%) 组成的凝固浴中,凝固浴温度为 30℃,制得初生纤维 ;

[0041] (4) 凝固成型的初生纤维再经多次水洗、牵伸、干燥、整理、收集后,得到再生慈竹纤维。

[0042] 本实施例再生纤维的制备方法可以将竹茎全物质进行溶解,实现了竹茎的全部利用,减少了再生纤维制备过程中的环境污染和原材料的浪费,该再生慈竹纤维的拉伸强度为 2.9cN/dtex,断裂伸长率为 17.6%。

[0043] 实施例 4

[0044] (1) 将芦竹竹茎切成长约 3-5cm、宽约 0.5-1cm 的小条,干燥后用粉碎机将其粉碎,并过 80 目筛,得到竹粉 ;

[0045] (2) 将由 5.7kg 1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐和 3.8kg 二甲基亚砷组成的混合液加热至 150℃,温度过低会造成溶解时间过长而造成原料的降解,在剧烈搅拌下加入 0.5kg 竹粉,继续搅拌 5min,得到纺丝液,浓度为 5wt% ;

[0046] (3) 所得纺丝液在 80℃下依次通过 200 目和 400 目的筛网,并真空脱泡。将脱泡后的纺丝液置于纺丝装置中,由喷丝孔喷出,直接进入由纯水组成的凝固浴中,纺丝液浓度过低,不能进行干湿法纺丝,凝固浴温度为 20℃,制得初生纤维 ;

[0047] (4) 凝固成型的初生纤维再经多次水洗、牵伸、干燥、整理、收集后,得到再生毛竹纤维。

[0048] 本实施例再生纤维的制备方法可以将竹茎全物质进行溶解,实现了竹茎的全部利用,减少了再生纤维制备过程中的环境污染和原材料的浪费,该再生毛竹纤维的拉伸强度为 2.2cN/dtex,断裂伸长率为 25%。

[0049] 实施例 5

[0050] (1) 将芦竹竹茎切成长约 3-5cm、宽约 0.5-1cm 的小条,干燥后用粉碎机将其粉碎,并过 40 目筛,目数过小会造成竹粉粒径太大,不利于溶解,得到竹粉 ;

[0051] (2) 将 8.8kg 1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐加热至 175℃,温度过低会造成溶解时间过长而造成原料的降解,在剧烈搅拌下加入 1.2kg 竹粉,继续搅拌 30min,得到纺丝液,浓度为 8wt% ;

[0052] (3) 所得纺丝液在 80℃下依次通过 200 目和 400 目的筛网,并真空脱泡。将脱泡后的纺丝液置于纺丝装置中,由喷丝孔喷出,直接进入由水 /1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐 (1- 乙基 -3- 甲基咪唑醋酸盐的浓度为 20wt%) 组成的凝固浴,凝固浴温度为 20℃,制得初生纤维 ;

[0053] (4) 凝固成型的初生纤维再经多次水洗、牵伸、干燥、整理、收集后,得到再生毛竹纤维。

[0054] 本实施例再生纤维的制备方法可以将竹茎全物质进行溶解,实现了竹茎的全部利用,减少了再生纤维制备过程中的环境污染和原材料的浪费,该再生毛竹纤维的拉伸强度为 1.5cN/dtex,断裂伸长率为 10%。

[0055] 实施例 6

[0056] (1) 将芦竹竹茎切成长约 3-5cm、宽约 0.5-1cm 的小条,干燥后用粉碎机将其粉碎,并过 200 目筛,目数太大会造成竹粉的浪费,太小则会影响后期的溶解,得到竹粉;

[0057] (2) 将由 5.52kg 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐和 3.68kg 二甲基亚砷组成的混合液加热至 185°C,温度过低会造成溶解时间过长而造成原料的降解,在剧烈搅拌下加入 0.8kg 竹粉,继续搅拌 5min,得到纺丝液,浓度为 12wt%;

[0058] (3) 所得纺丝液在 90°C 下依次通过 200 目和 400 目的筛网,并真空脱泡。将脱泡后的纺丝液置于纺丝装置中,由喷丝孔喷出,喷丝孔与凝固浴之间的空气间隙为 10cm,凝固浴由水/1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐(1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐的浓度为 15wt%)组成,纺丝液浓度 $\geq 10\text{wt}\%$ 时可以进行湿法纺丝也可以进行干湿法纺丝,但是干湿法纺丝比湿法纺丝得到的再生纤维的拉伸强度和断裂伸长率较高,凝固浴温度为 40°C,制得初生纤维;

[0059] (4) 凝固成型的初生纤维再经多次水洗、牵伸、干燥、整理、收集后,得到再生毛竹纤维。

[0060] 本实施例再生纤维的制备方法可以将竹茎全物质进行溶解,实现了竹茎的全部利用,减少了再生纤维制备过程中的环境污染和原材料的浪费,该再生毛竹纤维的拉伸强度为 1.9cN/dtex,断裂伸长率为 11.2%。

[0061] 以上实施例制备出的再生纤维中含有如下质量分数的组分:纤维素 30-70%,半纤维素 10-25%和木质素 10-35%,再生纤维中还含有一些加工工序中不可避免的杂质成分。

[0062] 以上实施例中的纺丝液在进入凝固浴后制得初生纤维后,可以回收 1-乙基-3-甲基咪唑醋酸盐和二甲基亚砷,回收方法一般采用真空旋转蒸发和冷凝的方法,本领域技术人员也可以根据需要进行其他常用的回收方法,回收的溶剂没有有毒物质,可以进行循环使用。

[0063] 以上实施例仅为本发明的示例性实施例,不用于限制本发明,本发明的保护范围由权利要求书限定。本领域技术人员可以在本发明的实质和保护范围内,对本发明做出各种修改或等同替换,这种修改或等同替换也应视为落在本发明的保护范围内。