

# 再生纤维素纤维生产工艺综述

郑世睿,李倩倩,续 虎,徐仕霞

(山东金英利新材料科技股份有限公司,山东 潍坊 262700)

**摘要:**再生纤维素纤维是以自然界中不断再生的植物资源生产而来的纤维,是一种可持续发展的再生资源。近年来,大量的研究集中在传统再生纤维素纤维生产工艺的优化改进上,以及纤维素直接溶解生产再生纤维素纤维的新型溶剂及生产工艺的研究开发。全面介绍了6种纤维素纤维再生工艺,即黏胶纤维、醋酸纤维素、铜铵纤维、尿素溶剂法纤维、LiCl/DMAc纤维、离子液体纤维和lyocell工艺。

**关键词:**纤维素纤维;再生工艺;衍生;溶解

**中图分类号:**TS 154

**文献标志码:**A

**文章编号:**1673-0356(2023)07-0011-04

纤维素是人类可利用的最丰富、可生物降解、具有生物相容性,并且可再生的天然聚合物资源。由于聚酯纤维等合成纤维原料因石油日益匮乏,再生纤维素纤维越发引起人们的重视<sup>[1]</sup>。利用纤维素生产再生纤维素纤维的工艺有两类:即通过纤维素衍生再生的化学工艺和纤维素直接溶解的物理工艺,黏胶纤维和醋酸纤维为前者代表性工艺,以NMMO为溶剂的lyocell纤维是后者代表性工艺。由于再生纤维素纤维具有天然纤维的舒适性、透气性、光泽、柔软性、悬垂性等,市场对再生纤维素纤维的需求逐年增加。然而,纤维素再生过程仍存在一些问题,如纤维素溶解、溶剂选择和工艺参数调整等。因而,许多专家对再生纤维素纤维生产工艺的研究进行着深入探索。

## 1 纤维素衍生化再生纤维素纤维的化学工艺

在纤维素纤维再生的过程中,形成了纤维素的衍生物或复合物,如羟甲基纤维素、硝基纤维素、乙酸纤维素和黄原酸酯(黏胶)等。通过向纤维素中加入其他试剂并反应形成新的化学结构,该中间体化合物可被溶解,如碱纤维素、纤维素黄酸酯或乙酸盐衍生物等;然后,对中间体化合物进行中和再生得到再生纤维素纤维。然而,仅有醋酸纤维和黏胶纤维工艺实现了商业化,其他纤维素衍生物制备的纤维未实现规模化生产。

### 1.1 黏胶纤维

黏胶纤维生产工艺主要包括:浆粕与碱反应生成

碱纤维素,碱纤维素与CS<sub>2</sub>作用形成纤维素黄酸酯,溶解得纺丝溶液,过滤、脱泡、纺丝,精练、上油、烘干等,必须准确控制这些步骤才能生产出所需的产品。通过对一个或多个步骤中工艺参数变更,可以生成各种规格的黏胶纤维,因此,对黏胶工艺参数的影响及优化的研究一直在持续进行。徐元斌等<sup>[2]</sup>用乙醇处理水稻、小麦等植物果实得含蛋白溶液,将其添加到黏胶纺丝液中而制备的一种绿色纯天然的再生蛋白黏胶纤维。Yamane等<sup>[3]</sup>首先对木浆粕进行研磨,然后在饱和蒸汽下处理,最终通过黏胶工艺制得纤维素纳米纤维。马君志等<sup>[4]</sup>将氧化石墨烯(GO)作为协同阻燃剂加入到二新戊二醇二硫代焦磷酸酯基体中,通过湿法纺丝制备阻燃黏胶纤维。

尽管黏胶纤维已被广泛应用于家用纺织品、服装和工业纺织品等,其中包括涂层织物、传送带和汽车轮胎帘子线等,但该工艺在生产过程中会产生有毒有害的化学废物,造成环境污染。工艺中引入的硫以含硫化合物(CS<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、COS、SO<sub>2</sub>)的形式分散在废气、工艺浴、固体废物和产品本身中,此外生产中使用的硫酸锌,通过将金属锌与硫酸反应来制备,该化学物质对水生生物有毒;黏胶工厂的整体工艺废水具有较高的BOD、COD以及总固体和溶解固体。除此之外,黏胶-人造丝生产对劳动力的需求很高,并且需要更长的时间来制备原液(近48h),因此,仍需不断优化改进黏胶的溶解和再生工艺,或者开发一种替代的、无污染的纤维再生工艺。

### 1.2 醋酸纤维

醋酸纤维素是纤维素的乙酸酯,1923年塞拉尼斯首次实现规模化生产。醋酸纤维的制备大体分为两部

收稿日期:2023-04-23

第一作者:郑世睿(1979—),男,高级工程师,主要从事溶剂法纤维素纤维研究工作,E-mail:threezheng@aliyun.com。

分,首先是生产纤维所用的纤维素醋酸(又叫醋片)的制备:纤维素浆粕经过冰醋酸的活化处理,然后在浓硫酸催化剂的作用下与醋酸酐反应,生成纤维素三醋酸醋,三醋酸纤维素醋经部分皂化水解以后(即成熟),即得到二醋酸纤维素醋;然后将二醋片和三醋片分别溶解于不同的溶剂(丙酮等)中,制成纺丝原液,采用干法纺丝,从而得到醋酸纤维。

醋酸纤维与其他纤维材料搭配使用,制备织物、服装衬里和针织品等。醋酸纤维的多孔性和亲水性使其成为纺织、服装和香烟过滤嘴的首选材料,同时还被用作一般消费品的部分替代品,包括衬里、毛毡、室内装潢、地毯、雨伞和各种针织品等,以减少纤维/织物收缩,提高防皱性,并降低原材料成本。因此,目前的研究重点是扩大醋酸纤维的应用领域。

司祥平等<sup>[5]</sup>采用静电纺丝技术制备的醋酸纤维素纳米纤维具有优异的性能,介绍醋酸纳米纤维在空气过滤材料、生物医学过滤材料、金属离子吸附等过滤材料中的应用。Morabito等<sup>[6]</sup>对香烟的过滤段进行了改进,在醋酸纤维素过滤器的中间加入一段含有木炭颗粒的过滤芯,有效降低了烟雾中的羰基化合物、焦油和尼古丁等有害成分。Mehrabi等<sup>[7]</sup>将醋酸纤维素粉末和对乙酰氨基酚(A)或吗啡以5:1的重量比溶解在丙酮/二甲基甲酰胺混合物中来制备对乙酰氨基苯酚或吗啡负载的醋酸纤维素溶液,制备出以醋酸纤维素为表层,醋酸纤维素/药物为核心的用于药物递送的醋酸纤维素纳米纤维。Goel等<sup>[8]</sup>将25 mm醋酸纤维素过滤嘴从中间切成2块:嘴端(10 mm)和烟草端(15 mm),中间用一个中空管连接,空腔中填充有0~300 mg预称重的活性炭,剩余空间填充有玻璃珠(500~750 mL),以减少烟草烟雾中的许多有毒物质。

然而,醋酸纤维素纤维具有一些缺点,例如断裂强度低、耐磨性差和保温性差等,另外醋酸纤维织物受空气污染物影响容易变色。因此,对于实际应用,醋酸纤维素纤维需要与断裂强度高的其他纤维(如聚酯)结合使用,醋酸酯纤维的其他缺点包括耐久性低和聚集静电的倾向性高,为了弥补这些不足,醋酸盐通常经过化学改性或与其他纤维混合。

## 2 纤维素直接溶解生产再生纤维素纤维的物理工艺

在纤维素直接溶解生产再生纤维素纤维的过程中,纤维素直接溶解在有机溶剂中,而不形成中间化合

物,这是直接溶解过程和衍生过程之间的本质区别。直接溶解工艺包括铜铵法、LiCl/DMAc法、离子液体法和N-甲基吗啉氧化物(NMMO)溶剂法。

### 2.1 铜氨法

将氢氧化铜溶解于浓的氨水中,按下述反应生成了铜氨络合物 $\text{Cu}(\text{OH})_2 + 4\text{NH}_3 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2$ ,生成的铜氨络离子,被称为Schweizer's试剂,是二价的强碱;又可按下式进行解离 $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{OH})_2 = \text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+} + 2\text{OH}^-$ 。将纤维素溶解在铜氨溶液中形成纺丝液,溶液过滤除杂经纺丝组件挤出至凝固浴(稀酸、醇和浓甲酚溶液)中,经拉伸、水洗、上油、干燥等过程,生产出铜氨纤维,其中铜氨溶液经回收循环使用。

铜氨纤维比黏胶纤维具有更高的断裂强度和更低的断裂伸长率,因此,铜氨纤维在针织和梭织服装、室内装饰和装饰织物中得到了广泛应用。近来,铜氨纤维常用于纤维素生物质的解聚、螺旋纤维和非织造布的制备等<sup>[9]</sup>。但由于铜氨纤维的产业投入大以及所使用的化学品具有一定的危险性,例如,氢氧化钠和硫酸都具有腐蚀性,在处理过程中需要小心谨慎,氨水具有腐蚀性与挥发性,暴露在空气中会导致眼睛、鼻子、喉咙和呼吸道灼伤。由于这些与健康相关的环境问题和昂贵的生产成本,铜氨纤维生产工艺近年来并没有太大的发展。

### 2.2 LiCl/DMAc法

首先将纤维素活化预处理,用溶剂交换法(将纤维素在室温下依次浸入 $\text{H}_2\text{O}$ 、甲醇或丙酮、DMAc进行溶胀和溶剂交换)和热N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)活化法(将纤维素加入150℃的DMAc或LiCl/DMAc中活化一定时间)2种<sup>[10]</sup>。活化后的纤维素加入一定浓度的LiCl/DMAc体系中,在85~100℃下溶解4~6 h生成纺丝溶液,不同来源的纤维素对LiCl浓度要求不同,如棉纤维素、硬木纤维素和软木纤维素要达到完全溶解,LiCl浓度至少为8%;随后纺丝液经过纺丝组件将纤维细流喷入凝固浴中,再生制备出纤维素纤维。

LiCl/DMAc工艺的优点在于,它不会导致任何热失控反应,不需要添加剂或专用设备,而且LiCl/DMAc可回收循环使用,具有高回收率<sup>[11]</sup>。由于LiCl/DMAc工艺易于实施以及上述诸多优点,许多科研工作者更喜欢使用该工艺进行各种来源的浆粕的应

用研究。例如,该工艺已被用来研究木纤维素和天然麦草材料的溶解度、膜制备和水凝胶膜制备等<sup>[12]</sup>。

然而,LiCl/DMAc法的缺点是纤维素在溶解前必须先“活化”预处理,导致生产成本升高、效率下降。此外,DMAc与LiCl结合也具有剧毒、腐蚀性和挥发性,导致引发安全健康和环境保护相关问题,因此,到目前为止,它还没有商业化。

### 2.3 尿素溶剂法

将氢氧化钠/尿素/水溶液冷却到零下10~12℃,然后加入一定量的纤维素,搅拌并保持溶液的温度直到纤维素完全溶解,得到透明的纤维素溶液,再缓慢升温到0~5℃,保持温度,纤维素溶液经过滤、脱泡后成为纺丝溶液,纺丝液经含硫酸和硫酸钠的凝固浴湿法纺丝得到纤维素纤维<sup>[13]</sup>。

溶解体系的组成是:氢氧化钠/尿素/水=7:12:81(wt%),完成溶解的溶液中纤维素含量为4~5wt%。采用尿素溶剂法生产纤维素纤维,工艺流程简单,纤维素溶解快,整个流程只需约12h<sup>[14]</sup>。尽管纤维素在尿素溶剂体系的溶解过程简单,但溶解机理复杂、工艺控制要求精准,因此,到目前为止,它还没有商业化。

### 2.4 离子液体(ILs)法

离子液体由体积较大的阳离子和尺寸较小的阴离子组成,阳离子包括1-丁基-3-甲基咪唑<sup>+</sup>、1-乙基-3-甲基咪唑<sup>+</sup>等,阴离子包括Cl<sup>-</sup>、Br<sup>-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>、BF<sub>4</sub><sup>-</sup>、PF<sub>6</sub><sup>-</sup>等,其中,有许多离子液体可以有效溶解纤维<sup>[15]</sup>。

离子液体法再生纤维素纤维的流程为:粉碎后的纤维素浆粕与离子液体混合,在真空、加热、搅拌下溶解,得到纤维素纺丝液;纺丝液经过滤除杂后,采用干喷湿纺工艺制备纤维,在凝固浴中成型的纤维经水洗、上油、烘干得成品纤维;其中凝固浴液及水洗液经收集、净化、浓缩的离子液体,循环利用<sup>[16]</sup>。

由于离子液体体系具有高热稳定性和化学稳定性、不易燃性以及与许多其他溶剂系统的互溶性,以及对纤维素的高效溶解,因此,离子液体在纤维素新工艺及技术开发中越来越受到人们的关注。但工业化应用上,需要克服与纤维素溶解、高黏度纤维素原液纺丝和溶剂回收有关难题,这些问题直接影响基于离子液体的纤维的生产成本。目前,仅有中试规模的试验型工厂,未实现规模化推广应用。

### 2.5 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)溶剂法

该工艺是利用N-甲基吗啉-N-氧化物的一水化合物可以与纤维素上的羟基结合成氢键,进而是纤维素溶解。工艺过程为:首先将纤维素浆粕和NMMO水溶液混合,并添加适量的抗氧化剂、络合剂等<sup>[17]</sup>,在真空、加热、搅拌下纤维素逐渐溶解形成纺丝液;纺丝液经干喷湿纺,纺丝细流在拉伸状态下于凝固浴中固化成型,纤维经水洗、上油、烘干等得lyocell纤维;将含NMMO的凝固浴排放液、纤维水洗液等回收、除杂、浓缩,溶剂回收率高达99%以上。整个生产系统形成闭环回收再循环系统,没有废料排放,对环境无污染。

然而lyocell纤维生产过程中存在一些副反应并形成相应的副产物<sup>[18]</sup>,导致纤维素降解、所得纤维产品暂时或永久变色、产品性能下降、NMMO分解、热稳定剂消耗增加。此外,lyocell纤维在潮湿状态下会发生原纤化,这将导致纺织品容易产生起毛起球现象,影响美观。

近年来,lyocell纤维的研究主要集中在新型稳定剂开发,异形截面lyocell纤维、阻燃lyocell纤维、抗菌lyocell纤维等差别化功能化新产品开发,偏振显微镜下的未溶解纤维素分析、激光衍射下的纤维是粒度分析和PSD振荡流变仪下的掺杂流变学等检验分析方法的开发等。

## 3 结束语

再生纤维素纤维作为原料可自然再生、产品可生物降解的纤维产品,具有天然绿色可持续的属性。随着人们消费理念的提高,再生纤维素纤维将越来越受到人们的青睐。而作为再生纤维素纤维的生产工艺也应被人们所熟悉,以了解其生产过程是否低碳环保。上述7种生产工艺中已产业化的有黏胶纤维、醋酸纤维、铜氨纤维和NMMO溶剂法生产的lyocell纤维,传统黏胶纤维产量最大,不过因环保问题其在欧美发达国家已经停产,在国内其污染排放也得到有效控制,要达到完全控制仍需努力;醋酸纤维主要应用于香烟过滤嘴,要扩大其在服装、家纺等领域的应用,物理性能指标急需提升;铜氨纤维生产工艺受健康安全及环保影响,产能难以扩大;绿色环保的lyocell纤维近年来发展迅速,从保定天鹅2014年实现产业化突破到目前,国内产能已超过40万t。LiCl/DMAc法、尿素溶剂法和离子液体法三者未实现商业化,仍需研究开发。

## 参考文献:

- [1] CHAVAN RB, PATRA AK. Review article: development and processing of lyocell[J]. *Indian J Fibre Text Res*, 2004, 29: 483-492.
- [2] 徐元斌, 邱纯利, 马峰刚, 等. 一种新型植物蛋白黏胶纤维制备方法: CN106350896A[P]. 2016-08-29.
- [3] YAMANE C, ABE K, SATHO M, et al. Dissolution of cellulose nanofibres in aqueous sodium hydroxide solution [J]. *Nordic Pulp & Paper Research Journal*, 2015, 30: 92-98.
- [4] MA J, WANG D, FU. Preparation and properties of flame-retardant viscose fiber/dithiopyrophosphate incorporated with graphene oxide [J]. *Journal of Textile Research*, 2020, 41(3): 15-19.
- [5] SI X, ZHANG S, CHEN Y, et al. The research development of cellulose acetate fibre and cellulose acetate nanofiber used as filtering materials [J]. *Key Eng Mater*, 2015, 671: 279-284.
- [6] MORABITO JA, HOLMAN MR, DING YS, et al. The use of charcoal in modified cigarette filters for mainstream smoke carbonyl reduction [J]. *Regul Toxicol Pharmacol*, 2017, 86: 117-127.
- [7] MEHRABI F, SHAMSPUR T, MOSTAFAVI A, et al. Synthesis of cellulose acetate nanofibres and its application in the release of some drugs [J]. *Nanomed Res J*, 2017, 2: 199-207.
- [8] GOEL R, BITZER ZT, REILLY SM, et al. Effect of charcoal in cigarette filters on free radicals in mainstream smoke [J]. *Chem Res Toxicol*, 2018, 31: 745-751.
- [9] JIA B, YU L, FU F, et al. Preparation of helical fibres from cellulose-cuprammonium solution based on liquid rope coiling [J]. *RSC Adv*, 2014, 4: 9112-9117.
- [10] RAMOS LA, MORGADO DL, GESSNER F, et al. A physical organic chemistry approach to dissolution of cellulose: effects of cellulose mercerization on its properties and on the kinetics of its decrystallization [J]. *Arkivoc*, 2011, 7: 416-425.
- [11] DUCHEMIN BJ-C. Structure, property and processing relationships of all-cellulose composites [D]. University of Canterbury, 2008.
- [12] NAKASONE K, IKEMATSU S, KOBAYASHI T. Biocompatibility evaluation of cellulose hydrogel film regenerated from sugar cane bagasse waste and its in vivo behavior in mice [J]. *Ind Eng Chem Res*, 2016, 55: 30-37.
- [13] CAI J, ZHANG L. Unique gelation behavior of cellulose in NaOH/urea aqueous solution [J]. *Biomacromolecules*, 2006, 71: 183-189.
- [14] ZHANG L, LI H, JIN H, et al. Novel fibers prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 2517: 1558-1562.
- [15] DERECSKEI B, DERECSKEI-KOVACS A. Molecular dynamic studies of the compatibility of some cellulose derivatives with selected ionic liquids [J]. *Mol Simul*, 2006, 32: 109-115.
- [16] CAO Y, WU J, ZHANG J, et al. Room temperature ionic liquids RTILs: a new and versatile platform for cellulose processing and derivatization [J]. *Chem Eng J*, 2009, 147: 13-21.
- [17] 王越飞. 兰精 Lyocell 纤维素化学纤维 [J]. *人造纤维*, 1996(4): 24-29.
- [18] ROSENAU T, POTTHAST A, KOSMA P. The chemistry of side reactions and byproduct formation in the system NMMO/water/cellulose [J]. *Progress in Polymer Science*, 2001, 26(9): 1763-1837.

## Overview of the Manufacturing Process Used in Regenerated Cellulose Fibers

ZHENG Shirui, LI Qianqian, XU Hu, XU Shixia

(Shandong Jinyingli New Material Technology Company Ltd, Weifang 262700, China)

**Abstract:** Regenerated cellulose fiber is produced from continuously regenerated plant resources in nature, which is a sustainable renewable resource. With the increasing scarcity of petroleum resources, regenerated cellulose fibers have attracted increasing attention due to their excellent performance and renewability. In recent years, a large amount of research has focused on the optimization and improvement of traditional regenerated cellulose fiber production processes, as well as the research and development of new solvents and production processes for directly dissolving cellulose to produce regenerated cellulose fibers. This review comprehensively introduces seven cellulose fiber regeneration processes of namely viscose, cellulose acetate, cuprammonium, NaOH/urea, LiCl/DMAc, ionic liquid and lyocell.

**Key words:** cellulose fiber; regenerated process; derive from; dissolution