

用 MMNO/DMSO 二元溶剂纺制纤维素纤维的研究

王 勇

(四川联合大学)

【摘要】 用 N-甲基吗啉-N-氧化物(MMNO)/二甲基亚砜(DMSO)有机溶剂体系溶解纤维素浆粕制成纺丝溶液,以水为凝固浴,采用标准湿法纺丝工艺制得新型纤维素纤维,其综合物理性能优于普通粘胶纤维。

在许多日用品中水合纤维素纤维是不能被替代的。目前纤维素化学纤维主要工业方法是粘胶法,粘胶法向环境排放大量的废液废气,工艺流程长且较复杂。因此采用新的纤维素溶剂方法制取粘胶纤维(Solvent Spun Rayon)并取代粘胶法日益受到重视^[1,2]。N-甲基吗啉-N-氧化物(MMNO)是纤维素最有效的直接溶剂之一,用甲基吗啉氧化物生产水合纤维具有广阔的应用前景。本文用 MMNO/DMSO 二元质子惰性溶剂体系制成纺丝溶液,采用常规湿法纺丝工艺,制得综合物理机械指标优于普通粘胶纤维的新型纤维素纤维,同时分析了 MMNO/DMSO-水的溶剂-凝固剂体系纤维的性能及其结构特征。

一、实验部分

原料纤维素采用 DP 为 470~570 的工业用棉绒浆,使用前经干燥处理;N-甲基吗啉-N-氧化物室温下为结晶固体,通常以各种水合物形式存在,溶解纤维素所用的溶剂是 MMNO 的一水合物(含水 13.3%),熔点 74℃。二甲基亚砜(DMSO)为化学纯试剂。

浆粕的溶解在有加热介质的密闭的溶解釜内进行。在 70~80℃ 下按一定比例将 MMNO 和 DMSO 混合澄清后,将经干燥处理的浆粕浸入溶剂中,静置 30~45min,然后开动搅拌,借助显微镜跟踪观察溶解情况,直至形成均匀透明的纺丝溶液,溶解温度控制在 90~110℃。纺丝液浓度为 9%(wt.),密度为 1.13~1.14g/cm³。

纺丝试验在小型湿法纺丝机上进行,喷丝头采用 0.08mm,500 孔的金属钛喷丝头,纺丝速率控制在 10~25m/min。凝固介质为水,塑化拉伸在热水浴中进行,使纤维脱溶剂化,再经充分水洗、上油、烘干后得纤维。溶剂通过热浓缩方法回收再用。

用日本理学 D/max-rB 型广角 X 射线衍射仪(WAXD)测定纤维的结晶结构。结晶度 X_c 按 Segal 法^[3]计算 $X_c = 100 [I(002) - I_{am}] / I(002)$

式中: $I(002)$ 和 I_{am} 分别为 002 面衍射强度和 $2\theta = 16^\circ$ 时无定形衍射强度。采用 Scherrer 公式,可由衍射峰的半高峰 β 计算晶粒尺寸: $D = 0.9\lambda / \beta \cdot \cos\theta$, $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ 。

在 YG-001 型纤维强力仪上测定纤维的强度、模量和断裂伸长。

二、结果与讨论

N-甲基吗啉-N-氧化物对于纤维素有很强的溶解能力,溶解过程是通过断裂纤维素分子间的氢键而进行。研究表明用 MMNO 可制造高聚合度纤维素溶液浓度 40% 以上,且能溶解各种浆粕,包括 α -纤维素含量较低的纸浆粕。从工艺的观点看,采用纯 MMNO 的高浓度纤维素纺丝溶液最有利。但是,用这种溶液成形时,由于溶液弹性的急剧增加使纺线细流呈现明显的不稳定流动^[4],且喷出液流的模口膨胀大,容易相互粘连。同时,MMNO 要扩散到浆粕内部常常很慢,以至出现“灰包”块。因此,我们在 MMNO 中配入一定比例的 DMSO 组成

的二元质子惰性体系。DMSO 的加入,可减少溶液的弹性,降低纺丝液浓度,使纺丝细流流动稳定、均匀;同时 DMSO 对纤维素有溶胀作用,这样也可缩短溶解工序的时间。

纤维素/MMNO/DMSO 纺丝体系采用水为凝固介质,随着纺丝的进行,凝固浴中溶剂含量的增加,将对纤维的物理力学性能产生一定的影响,当混合溶剂含量>30%(wt.)时,纤维发生粘接形成并丝,喷丝头也易堵塞,所得纤维的物理性能将有所下降。因此,凝固浴采用循环水形式,以保证溶剂含量<30%。

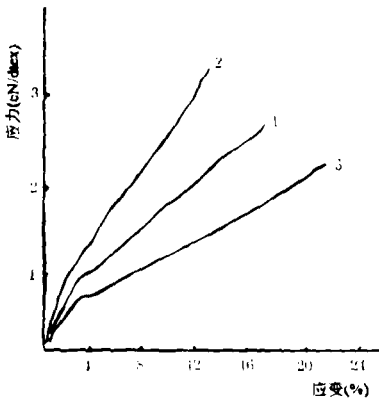


图1 三种纤维的应力-应变曲线的比较

1—MMNO/DMSO 纤维; 2—HWM 型纤维; 3—普通粘胶纤维。

溶剂纤维综合物理机械指标相当于粘胶丝的水平,有些指标如湿模量、断裂强度甚至还超过粘胶丝。能容易地纺得具有高湿模量的纤维而无需使用锌或其他添加剂,而这在粘胶法纺丝中却是必不可

表1 三种纤维素的物理性能比较

性能	MMNO/DMSO	GR	HWM
纤度(dtex)	2.01	1.78	1.93
干强(cN/dtex)	2.38	2.15	3.12
湿强(cN/dtex)	1.61	1.52	2.18
干伸(%)	16.5	21.5	11.3
湿伸(%)	20.8	26.4	14.6
湿模量(cN/dtex)	0.89	0.32	1.26

少的。尤其是MMNO/DMSO 纤维的断裂伸长有了较大的改善,达到了16.5%,克服了非水溶剂体系纤维素纤维延伸度小的缺点^[5]。它的应力应变曲线见图1。

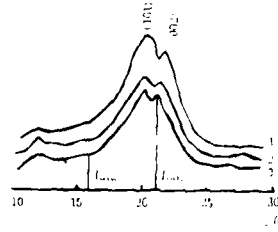


图2 三种纤维的广角X射线衍射曲线

1—MMNO/DMSO 纤维; 2—HWM 型纤维; 3—普通粘胶纤维。

101面和002面,未发现纤维I、N衍射峰。从表2可以看出,MMNO/DMSO 纤维具有与粘胶纤维相似的结晶度和晶粒尺寸,在 $\theta=6.2^\circ$ 处的衍射峰很弱,表明纤维中尚未形成较长的微晶片,这也是MMNO/DMSO 纤维形变性能改善的主要原因。

表2 三种纤维素纤维的结晶结构参数比较

样品	结晶度(%)		晶粒尺寸(Å)	
	密度法*	X光法	D(002)	D(101)
MMNO/DMSO	60.8	66.4	31.2	32.4
GR	58.5	63.7	29.1	33.0
HWM	63.1	69.3	34.7	35.8

* 纤维素I晶体的密度为1.583g/cm³,无定形的密度为1.45g/cm³。

参 考 资 料

[1] D. M. Macdonald; 《ACS. Symposium Series》,58,25(1977).
 [2] A. Kamide et al;《Polym. J.》12,521(1980).
 [3] L. Segal et al;《Text. Res. J》,29,693(1959).
 [4] B. B. Pomohob et al;《Хим. волокна》,2,19 (1991).
 [5]《纺织学报》,1994, No. 3, P24.