

纤维素增塑改性及其熔融纺丝技术研究进展

刘禹豪¹, 覃俊^{1,2}, 何勇¹

(1.四川省纺织科学研究院,四川成都610072;

2.高技术有机纤维四川省重点实验室,四川成都610072)

摘要:纤维素作为一种天然高分子,具有来源广泛、绿色环保等优点,用纤维素纤维替代现有化学纤维具有巨大的环保价值。传统的纤维素纤维生产技术能耗大,污废排放多。与之相比,熔融纺丝技术工艺简单,流程短,通过改性技术使纤维素获得热塑性,继而通过熔融纺丝制备纤维素纤维成为近些年的研究热点。介绍了国内外纤维素热塑性改性及其熔融纺丝技术的研究进展。

关键词:纤维素;热塑性改性;熔融纺丝

中图分类号:TS154.7

文献标识码:A

文章编号:1673-0356(2021)06-0001-05

纤维素是地球上最丰富、可再生、可生物降解的天然高分子资源。纤维素的发现可以追溯到1838年,当时Anselme Payen首次发现并分离了纤维素。时至今日,纤维素已得到了广泛研究^[1],包括其生物合成^[2-3]、结构分析^[4-5]、化学改性^[6]、纤维素材料的再生^[7]以及在各个领域的应用^[8]。纤维素是高分子科学基础上的关键研究课题之一。化石能源聚合物材料的兴起,使人们一度失去了对纤维素研究的热情。然而,环境问题和化石资源的枯竭再次引发了对纤维素材料研究及应用的热潮。

1 纤维素纤维应用现状

现如今,市场上已经商品化的纤维素纤维主要有黏胶纤维、铜氨纤维、醋酸纤维等,此类干湿法工艺加工方法生产流程长、能源消耗大、生产成本低、环境污染压力大。近些年来,日本东丽公司报道了以热塑性纤维素衍生物熔融纺丝的研究,为纤维素纤维的短流程、低污染利用提供了新的发展方向^[9]。

由于纤维素分子中含有大量的羟基(图1),易于在分子内及分子间形成氢键,这一特性使纤维素在高温分解而不熔融。因此,要实现纤维素类材料的熔融纺丝,首先要通过增塑改性赋予纤维素热塑性。综述了近几年相关工作者在纤维素热塑性改性及其熔融纺丝

方面的研究工作。

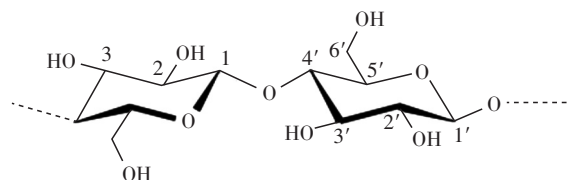


图1 纤维素结构图

2 纤维素衍生物

纤维素衍生物是以纤维素高分子中的羟基与化学试剂发生酯化或醚化反应后的生成物。按照反应生成物的结构特点可以将纤维素衍生物分为纤维素醚和纤维素酯及纤维素醚酯三大类。此外,还有醚酯混合衍生物。

2.1 纤维素醚

纤维素醚是纤维素衍生物中的一种,其制备机理是将通过NaOH处理后的纤维素与各种功能性前体如单氯甲烷、环氧乙烷、环氧丙烷等进行醚化反应,经处理去除反应副产物后得到纤维素醚。常见的纤维素醚有甲基纤维素、羧甲基纤维素、乙基纤维素、羟乙基纤维素、氰乙基纤维素、羟丙基纤维素和羟丙基甲基纤维素等。纤维素醚种类繁多,其在纺织、食品、造纸等轻工业领域已得到了广泛应用。纤维素醚作为纤维素衍生物中的一个大类,部分学者在其热塑性改性领域也做了少量研究。Pettignano等^[10]通过接枝疏水基团化学修饰羧甲基纤维素(CMC)。通过高温和非均相条件下酰胺化CMC制备了酰胺化的羧甲基纤维素。结果表明,使用半芳族胺可以制备具有热塑性行为的热稳定

收稿日期:2021-05-13

基金项目:四川省中央引导地方科技发展专项(2020ZYD041)

作者简介:刘禹豪(1995-),男,工程师,硕士,主要研究方向:功能性纤维及非织造材料,E-mail:321507874@qq.com。

的 CMC 衍生物,这一合成工艺为制备热塑性纤维素醚类材料提供了新的思路。

2.2 纤维素酯

纤维素酯化反应是通过有机/无机酸、酸酐、酰卤等与纤维素分子链上的羟基进行反应,从而取代纤维素分子中的羟基,使纤维素酯化。可分为无机酸酯和有机酸酯两种。无机酸酯中主要以硝酸纤维素酯和硫酸纤维素酯应用最为广泛。硝酸纤维素酯可用于制造炸药、清漆、衣服和薄膜等,被认为是高附加值产品。Santos 等^[11]研究了超声在增强利用微晶纤维素合成硝化纤维素中的应用。Kumarasinghe 等^[12]使用 Ag(CH₃CO₂)和硝化纤维在不使用任何还原剂的情况下原位制备具有银纳米颗粒(AgNP/NC)复合材料的硝化纤维。将合成的复合材料喷涂在玻璃基板上获得了 AgNPs/NC 膜,所制备的膜材料表现出了良好的抗菌活性。纤维素硫酸酯具有良好的水溶性、成膜性、生物相容性及生物降解性。这些特性使得硫酸纤维素酯在医疗、食品、膜科学等多个领域得到了广泛的应用^[13]。Guo 等^[14]以硫酸/乙醇溶液为磺化剂,以 Na₂SO₄ 为吸水剂,开发了一种改进的硫酸纤维素生产工艺。结果表明,使用这种改进的工艺可以生产 DS(0.28~0.77)和 η_{2%}(115~907)mPa·s 的硫酸纤维素酯产品。

有机纤维素酯种类繁多,主要有醋酸纤维素、醋酸丁酸纤维素、醋酸丙酸纤维素、高级脂肪酸纤维素等^[15]。这其中,以醋酸纤维素及醋酸丁酸纤维的应用最为广泛。工业上将二醋酸纤维素作为香烟过滤嘴的制作材料^[16]。张小叶等^[17]探究了利用静电纺丝方法对二醋酸纤维素纤维(CDA)进行纺丝的可纺性能。通过静电纺制备的膜材料成膜纤维细度均匀、表面光滑,未见颗粒状物质粘结,纤维膜保温效果好、透气性好。

3 纤维素的接枝改性

通过接枝改性获得纤维素接枝共聚物的方法已得到广泛研究,涉及在常规自由基聚合过程中直接从纤维素主链生长聚合物接枝。在化学引发剂活辐照条件下,自由基可以沿着纤维素主链自由生长^[18]。通过接枝改性可以在纤维素或纤维素衍生物分子链上引入不同基团,从而达到内部塑化的效果,是纤维素改性领域的一大热点^[19]。Daly 等^[20]首次报道了在均相条件下使用氮氧化物介导的接枝工艺合成纤维素基梳型共聚物的方法。首先将 Barton 碳酸盐(N-羟基吡啶-2-硫酮

的碳酸盐)固定在 HPC 主链上,然后在过量的 TEMPO 和 St 存在下辐照多糖衍生物(图 2),促进 Ste-TEMPO 加合物的形成。

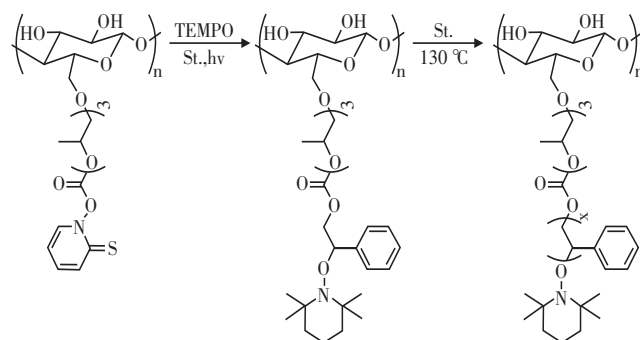


图 2 通过 NMP 反应制备聚苯乙烯接枝纤维素

通过 ATRP 技术接枝改性纤维素也是研究热点之一,Carlmark 等^[21]首次报道了通过 MA 的 ATRP 接枝共聚纤维素纤维(纸)的表面改性方法(图 3)。在此之后,中国专利 CN105803556A^[22]公开了一种可熔融纺丝的二醋酸纤维素接枝共聚物及其制备方法,该发明中将二醋酸纤维素和接枝物溶于溶剂中,加热溶解,得到混合溶液,然后加入催化剂反应,沉淀析出,干燥获得接枝物,通过改性使得二醋酸纤维素的分子间作用力有所降低,其熔点相应也有所降低,而分解点没有降低,使其具有可熔融纺丝性。

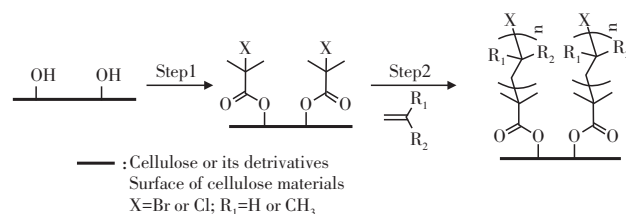


图 3 通过 ATRP 在纤维素、纤维素衍生物或纤维素材料表面上形成接枝共聚物的过程

4 纤维素及其衍生物的热塑性改性

纤维素及其衍生物本身已经具备一定的热塑性,但其熔融温度和热分解温度区间较小。同时,醋酸纤维素等分子链刚性强、分子间作用力大、分子链段的活动性差,这也使纤维素衍生物很难直接用于熔融加工,还需进一步进行增塑改性。常见报道的增塑方法主要包括低分子量增塑剂增塑、离子液体增塑及共混改性 3 种。

4.1 低分子量增塑剂改性

低分子量增塑剂改性就是通过向纤维素及其衍生物中加入低分子量的添加剂来达到提高纤维素及其衍

生物分子链段活性,降低其熔融温度,改善热塑性加工性能的目的。相关研究在国内外都有大量报道。Park等^[23]利用醋酸纤维素(CA)粉末、环保型柠檬酸三乙酯(TEC)增塑剂和有机改性的黏土制成了一种绿色环保的纳米复合材料,有效增强了醋酸纤维素材料的各项性能,扩大了该类材料的应用范围。张全平等^[24]研究了柠檬酸三正丁酯(TBC)、三醋酸甘油酯(GT)及增塑剂含量为25%的复合增塑体系中不同GT含量对醋酸纤维素(CA)流变性能和力学性能的影响。结果表明,随着添加量的增加,TBC和GT都能提高CA的熔体流动速率。通过2种增塑剂改性能够使CA获得较好的综合性能。金立维等^[25]采用三醋酸甘油酯(GT)、二醋酸甘油酯(GD)、柠檬酸三乙酯(TEC)、乙酰柠檬酸四丁酯(ATBC)4种环保型增塑剂对醋酸丙酸纤维素(CA/P)进行了共混改性,并探究了4种增塑剂对CAP共混膜的力学性能、耐水性能及热学性能的影响。研究表明,TEC的加入能降低膜的玻璃化转变温度,且玻璃化转变温度区间加宽,增塑剂的加入拓宽了CAP的可塑区间,有利于改善CAP的加工性能。

4.2 离子液体增塑

离子液体作为一种绿色环保溶剂,在过去20年里得到了快速发展,在绿色化学和高分子材料学领域得到了广泛研究^[26]。并且,离子液体的熔点一般低于100℃,同时具有极低的蒸气压、良好的热稳定性和化学稳定性等优良特性。同时,离子液体还可作为部分高分子材料增塑剂来使用。离子液体的这些特性,为其作为纤维素等天然高分子增塑剂提供了可能。

张金明等^[27]从溶解纤维素的离子液体、纤维素溶解机理与溶液性质、以离子液体制备再生纤维素材料和以离子液体为介质合成纤维素衍生物4个方面详细介绍了其团队在此领域的研究进展,对离子液体溶解和纤维素加工方面的研究进展做了较为全面的总结。刘娜等^[28]以离子液体1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIMBF₄)为二醋酸纤维素(CDA)增塑剂,在抗氧化剂1010和亚磷酸三苯酯(TPPi)存在时熔融挤出造粒制备纺丝切片,进而熔融纺丝制备二醋酸纤维。研究了熔融挤出温度对CDA分子量的影响,以及熔融纺丝前后CDA化学结构和热性能的变化;进一步研究了二醋酸纤维的形貌以及牵伸对二醋酸纤维力学性质与结晶度的影响。王心航等^[29]以1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(IL)为醋酸丁酸纤维素(CAB)的增塑剂进行了熔

融纺丝,结果表明IL对CAB具有优异的增塑效果;被IL增塑后,CAB的熔体流动性得到大幅提高,从而拓宽了熔融纺丝的加工窗口,提升了纺丝速度,CAB熔体的可纺性得到了很大提高。

4.3 共混改性

共混改性即通过物理或化学方法在纤维素衍生物中引入其他聚合物,达到改善纤维素类材料加工性能的目的。

Yhsfoka等^[30]用二盐基酸酐和单环氧作增塑剂,在熔融过程中和醋酸纤维素反应,从而达到增塑效果。但是在熔融加工过程中,低聚物在成型过程不稳定,易于从纤维内部流到表面,从而影响产物的机械性能。刘好花等^[31]采用聚乙二醇(PEG)作为增塑剂,对二醋酸纤维素(CDA)共混改性并进行熔融纺丝,研究了改性后的CDA及其纤维的结构与性能。结果表明:经PEG改性后,CDA的结构及晶型没有变化,CDA的熔点降低,由220℃降至190℃,而热失重5%时的温度仍然为300~310℃;改性后的CDA纤维的断裂强度随PEG含量增加而降低,断裂伸长率则随之提高,适宜的PEG质量分数为25%;PEG的加入增加了CDA可稳定熔融纺丝的温度区间,提高了CDA的可纺性。中国专利CN110698624A^[32]公布了一种热塑性纤维素接枝聚氨酯的制备方法,将纤维素/聚乙二醇凝胶与二异氰酸酯在惰性气体环境下加热充分搅拌,制得粗产物,粗产物经洗涤得到热塑性纤维素接枝聚氨酯。制备得到能够熔融加工的热塑性纤维素接枝聚氨酯,且其熔融温度低、柔韧性好、透明度高。中国专利CN107936187B^[33]公开了一种接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物及制备方法。该混合物包含一种热塑性纤维素、微生物合成聚酯、反应性单体和引发剂,目的是为了解决现有技术中热塑性纤维素低温加工过程中黏度高、加工工艺受限的技术问题。

传统的共混改性虽然可以在一定程度上改善材料性能,但仍存在共混体系相容性不佳、增塑剂析出和分解等问题。

5 纤维素及其衍生物熔融纺丝

以纤维素及其衍生物为原料的纤维素熔融纺丝技术在国内外多有研究,这其中,日本东丽公司在早些年就已经开发出了纤维素纤维,商品名为“弗莱斯”。国内关于熔融纺纤维素纤维的研究主要在东华大学、天

津工业大学等科研院所。

中国专利 CN110003533A^[34]公布了一种醋酸纤维素复合材料及其应用,所述复合材料通过低玻璃化转变温度的纤维素衍生物与醋酸纤维素共混,实现了无外加小分子增塑剂的条件下,醋酸纤维素基材料的直接熔融加工。该发明采用纤维素衍生物进行增塑,其具有和醋酸纤维素相同的分子主链结构,二者具有良好的界面相容性,所制备的复合材料具有高模量、良好的尺寸稳定性和耐溶剂性,具有广泛的应用前景。中国专利 CN111718425A^[35]公开了一种可熔融加工的纤维素酯及其制备方法与应用,通过乙酰化反应制备得到纤维素酯,所制备的纤维素酯可通过热压、注塑或熔融纺丝等热塑加工方式,且在加工过程中无需添加其他增塑剂及助剂。

6 结语

纤维素是地球上最丰富的可再生生物质资源,传统的黏胶纤维、铜氨纤维等生产工艺复杂、流程长、污染严重。若能通过熔融纺丝技术对纤维素及其衍生物材料进行加工生产,可以极大改善环境污染问题,并扩大纤维素纤维的应用领域,具有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] KRASSIG H A. Cellulose: Structure, accessibility, and reactivity[M]. Gordon and Breach Science, 1993.
- [2] SANI A, DAHMAN Y. Improvements in the production of bacterial synthesized biocellulose nanofibres using different culture methods[J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2010, 85(2):151-164.
- [3] MUTWIL M, DEBOLT S, PERSSON S. Cellulose synthesis: A complex complex[J]. Current Opinion in Plant Biology, 2008, 11(3):252-257.
- [4] SULLIVAN A. Cellulose: The structure slowly unravels [J]. Cellulose, 1997, 4(3):173-207.
- [5] LIU R, YU H, HUANG Y. Structure and morphology of cellulose in wheat straw[J]. Cellulose, 2005, 12(1):25-34.
- [6] ROY D, SEMSARILAR M, GUTHRIE J T, *et al.* ChemInform abstract: Cellulose modification by polymer grafting: A Review[J]. Chemical Society Reviews, 2009, 38(7):2 046-2 064.
- [7] PARK T J, JUNG Y J, CHOI S W, *et al.* Native chitosan/cellulose composite fibers from an ionic liquid via electrospinning[J]. Macromolecular Research, 2011, 19(3):213-215.
- [8] KLEMM D, SCHUMANN D, KRAMER F, *et al.* Nanocelluloses as innovative polymers in research and application[J]. Advances in Polymer Science, 2006, 205(1):49-96.
- [9] 吴仁. 日本东丽公司开发出熔融纺丝热可塑性纤维素纤维“弗莱斯”[J]. 人造纤维, 2012, 42(2):38.
- [10] PETTIGNANO A, CHARLOT A, FLEURY E. Solvent-free synthesis of amidated carboxymethyl cellulose derivatives: Effect on the thermal properties [J]. Polymers, 2019, 11(7):1 227.
- [11] SANTOS D, IOP G D, BIZZI C A, *et al.* A single step ultrasound-assisted nitrocellulose synthesis from microcrystalline cellulose[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2021, 72(4):105 453.
- [12] KUMARASINGHE K G U, SILVA W C H, FERNANDO M D A, *et al.* One-pot reducing agent-free synthesis of silver nanoparticles/nitrocellulose composite surface coating with antimicrobial and antibiofilm activities [J]. BioMed Research International, 2021, 2021(376):1-16.
- [13] 蒋革, 杨铭, 唐川. 纤维素硫酸酯制备研究进展[J]. 功能材料, 2019, 50(7):7 035-7 039.
- [14] CHEN G, ZHANG B, ZHAO J, *et al.* Improved process for the production of cellulose sulfate using sulfuric acid/ethanol solution[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 95(1):332-337.
- [15] 梅洁, 陈家杨, 欧义芳. 醋酸纤维素的现状与发展趋势[J]. 纤维素科学与技术, 1999, 7(4):56-62.
- [16] 杨小佩. 离子液体催化纤维素乙酰化制备醋酸纤维素的研究[D]. 上海:华东理工大学, 2015.
- [17] 张小叶, 何斌, 武世锋, 等. 二醋酸纤维素纤维(CDA)静电纺丝可纺性研究[J]. 纺织科技进展, 2020, (3):24-27.
- [18] CHAUHAN G S, DHIMAN S, SHARMA R K, *et al.* Polymers from renewable resources: A study in the kinetics of K2S2O8: FAS initiated graft copolymerization of styrene onto cellulose extracted from pine needles [J]. Journal of Polymer Materials, 2001, 18(3):267-278.
- [19] KANG H, LIU R, HUANG Y. Graft modification of cellulose: Methods, properties and applications [J]. Polymer, 2015, 70:1-16.
- [20] DALY W H, EVENSON T S, IACONO S T, *et al.* Recent developments in cellulose grafting chemistry utilizing Barton ester intermediates and nitroxide mediation [J]. Macromolecular Symposia, 2001, 174(1):155-164.

- [21] MALMSTROM E, CARLMARK A, SOFIA S. Atom transfer radical polymerization from cellulose fibers[J]. *Polymer Preprints*, 2002, 43(2):57-58.
- [22] 吴德群,徐海玲,吴飞飞,等.一种可熔融纺丝的二醋酸纤维素接枝共聚物及其制备方法:CN105803556A[P]. 2016-07-27.
- [23] PARK H M, MISRA M, DRZAL L T, *et al.* "Green" nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: Effect of eco-friendly triethyl citrate plasticizer[J]. *Biomacromolecules*, 2004, 5(6):2 281-2 288.
- [24] 张全平,肖望东,戴文利.柠檬酸三正丁酯与三醋酸甘油酯增塑醋酸纤维素的研究[J].*中国塑料*, 2011, 25(3):43-48.
- [25] 金立维,王春鹏,储富祥.醋酸丙酸纤维素的增塑研究[C]//第九届中国林业青年学术年会论文摘要集,2010.
- [26] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOBREY J D, *et al.* Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. *Green Chemistry*, 2002, 124:4 947-4 975.
- [27] 张金明,武进,余坚,等.以离子液体为介质的纤维素加工与功能化[J].*高分子学报*, 2017, (7):1 058-1 072.
- [28] 刘娜,李智星,陈仕艳,等.熔纺用离子液体增塑二醋酸纤维素结构与性能研究[J].*毛纺科技*, 2018, 46(9):1-4.
- [29] 王心航,王燕萍,夏于旻,等.离子液体增塑熔纺制备醋酸丁酸纤维素纤维[J].*东华大学学报(自然科学版)*, 2017, 43(6):779-784.
- [30] YOSHIOKA M, MIYAZAKI T, SHIRAISHI N. Plasticization of cellulose derivatives by reactive plasticizers I. Plasticization of cellulose acetate by kneading reaction using dibasic acid anhydrides and monoepoxides[J]. *Journal of the Japan Wood Research Society*, 1996, 42(4):406-416.
- [31] 刘好花,崔莉,郭丹丹,等.二醋酸纤维素的增塑改性及熔融纺丝研究[J].*合成纤维工业*, 2011, 34(5):23-25.
- [32] 杨鸣波,侯德发,刘正英,等.一种热塑性纤维素接枝聚氨酯的制备方法:CN110698624B[P]. 2020-07-31.
- [33] 詹姆斯·洪学·王,周炳,贾钦.接枝改性的热塑性纤维素与微生物合成聚酯共混物及制备方法 CN107936187B[P]. 2021-03-26.
- [34] 张金明,许如梦,张军.一种醋酸纤维素复合材料及其应用:CN110003533A[P]. 2019-07-12.
- [35] 张金明,陈张彦,张军.一种可熔融加工的纤维素酯及其制备方法与应用:CN111718425A[P]. 2020-09-29.

Research Progress of Cellulose Plasticization and Melt Spinning

LIU Yu-hao¹, QIN Jun^{1,2}, HE Yong¹

(1.Sichuan Textile Science Research Institute, Chengdu 610072, China;

2.Key Laboratory of High-tech Organic Fiber of Sichuan Province, Chengdu 610072, China)

Abstract: As a natural polymer, cellulose had the advantages of a wide range of sources and environmental protection. Substituting cellulose fibers for existing chemical fibers had great environmental value. Traditional cellulose fiber production technology consumed a lot of energy and emitted a lot of waste. In contrast, melt spinning technology had simple process and short process. The modification technology could make cellulose obtain thermoplasticity, and then the preparation of cellulose fiber by melt spinning had become a research hot spot in recent years. The research progress of cellulose thermoplastic modification and its melt spinning technology at home and abroad in recent years was introduced.

Key words: cellulose; thermoplastic modification; melt spinning

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志!

邮发代号:62-284
海外发行代号:DK51021