

● 综述 ●

电子束辐射技术在粘胶工业中的应用

周瑞敏 唐述祥

(上海大学射线应用研究所 上海 201800)

摘要 在粘胶纤维的陈化工艺中,纤维素分子的氧化裂解较难控制,而纤维素分子电子束辐射裂解的优点很明显。介绍了电子束辐射技术在粘胶纤维工业中应用的可行性,并从技术、工艺、经济 and 环境保护等方面讨论了用电子束辐射技术代替纤维素分子氧化裂解工艺的可行性。介绍了国外电子束技术用于粘胶生产的研究进展。

关键词 电子束,辐射,粘胶纤维,纸浆

中图分类号 0644.2, TQ340.41, TQ341⁺.1

1 粘胶纤维工业的概况

粘胶纤维工业是一个非常古老的产业,自 100 年前工业化后,其加工工艺几乎没有什么变化,一直沿袭至今。粘胶纤维所独有的吸水性、透气性和自然性正是现代生活所追求的目标,以致古老的粘胶纤维工业长盛不衰,平均年增长率达 2%—3%,最大达 5%—10%。1995 年统计,世界上 130 家粘胶纤维厂的产量达 302 万 t(占整个粘胶材料的 90%),产值达数百亿美元^[1]。我国的粘胶纤维工业是解放后建立起来的产业,50 年代末,60 年代初是我国粘胶纤维工业大发展的时期。1997 年统计,我国的粘胶纤维企业有 49 家,年产量已达 47 万 t,占世界粘胶纤维产量的百分之十几。尽管我国是粘胶纤维生产大国,但在世界上能排得上号的企业几乎没有,绝大部分企业的产量在 0.5—1.1 万 t 之间,2 万 t 以上的企业只有 5 家^[2]。这些小企业由于缺乏资金和技术,其生产工艺非常落后,特别是生产的工业废气、废水直接排入江河、大气,给环境造成极大的危害。随着环保要求的日益严格,给粘胶纤维生产造成巨大的压力。粘胶纤维工业对电子束辐射技术的需求也在这种背景下产生。

为了介绍电子束辐射技术在粘胶纤维工业中的应用,有必要对粘胶纤维生产工艺作简单说明,以此比较说明电子束辐照技术用于哪个生产阶段,及其技术的优势。

2 粘胶纤维的生产工艺

粘胶纤维的生产工序自 100 年前确立以来,至今没有任何实质性的改变。整个生产工艺流程为:碱化→陈化→磺酸盐化→催熟→纺丝。

2.1 碱化

纤维素分子在高浓度的 NaOH 溶液(18%—20%)中反应,形成碱纤维素($\text{Cell-OH} + \text{NaOH} \rightarrow \text{CellO}^- \text{Na}^+ + \text{H}_2\text{O}$)。碱化目的是使结构致密的纤维素材料溶胀,增加材料的表面积,增加材料对试剂的亲水性,增加材料中溶解氧的浓度。

国际原子能机构(CPR10045)资助

第一作者:周瑞敏,男,1947 年 11 月出生,1982 年毕业于上海科学技术大学高分子辐射化学专业,硕士学位,研究员

收稿日期:初稿 2001—01—16, 修回 2001—06—20

2.2 陈化

纤维素材料主要来源于木浆和棉浆(棉短绒浆),这类纤维素材料的平均聚合度很大,往往达 700—1200。如此高聚合度的材料不适合制造粘胶纤维。符合粘胶纤维制造工艺的纤维素聚合度是 250—300 左右。陈化的目的是降低纤维素分子量。碱纤维素在空气中,40—60℃ 的温度下反应一段时间(10h 左右)。在这段时间里,碱纤维素分子发生氧化裂解,使碱纤维素分子的聚合度下降至 250—300 左右。氧化过程需重金属离子催化,并产生过氧化中间体。该反应过程很复杂,难于控制,痕量杂质,如痕量金属离子会影响此过程。

2.3 磺酸盐化

该工艺的目的是破坏纤维素分子的氢键,把高浓度的 CS_2 (28%—36%) 加入无氧的陈化后的碱纤维素中,经过一系列复杂的反应,产生酯化纤维素 ($\text{Cell}-\text{O}^-\text{Na}^+ + \text{CS}_2 \rightarrow \text{Cell}-\text{O}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}^-\text{Na}^+$)。由于纤维素分子侧基存在一个体积庞大的磺酸酯基团,纤维素分子的氢键被破坏,磺酸酯化纤维素很快溶于稀碱溶液,形成粘胶。

2.4 催熟

磺酸酯化的粘胶粘度非常大。此时,磺酸酯化后的基团因动力学上的原因,处于 C(2) 和 C(3) 的位置上。通过催熟,磺酸酯基团能重新分配到更稳定的 C(6) 位置上,这样磺酸酯基团可以沿纤维素分子链更均匀地分配,使溶液粘度更低,有利于纺丝。

2.5 纺丝

在含有高浓度的硫酸,硫酸钠和硫酸锌的酸液中纺丝。酸中和粘胶中的碱,粘胶纤维素发生磺酸酯化的逆反应,纤维素凝固出来,并产生 CS_2 , H_2S 和其它废物。

3 电子束辐射技术在粘胶纤维制造中的应用和优势

3.1 纤维素聚合度的调节

纤维素与辐射的作用在 20 世纪初就被发现^[3]。50 年代,Englund 和 Jones 就认为,辐射加工技术是粘胶纤维生产中陈化工艺的潜在替代技术^[4]。Ueno 和 Laine 分别在 1972 年和 1987 年研究支持了这种预言^[5,6]。研究结果表明,辐射对纤维素分子聚合度的影响和粘胶生产中的陈化工艺对碱纤维素的影响相似。前者通过电子束或 γ 射线(它们对纤维素作用的效果相同^[7])辐射降解纤维素分子,后者是通过氧化裂解碱纤维素分子。尽管这两种工艺都使纤维素分子裂解,但因它们的反应机理不同,结果相差很大。许多研究表明,电子束和 γ 射线都能使纤维素分子裂解,而且纤维素聚合度的下降是辐射剂量的函数,可从数学上进行描述^[8,9]。我们的工作也说明这一点(见图 1)。

辐射剂量和纤维素聚合度在数学上的这种函数关系,使纤维素聚合度的调节变得非常容易,只要知道纤维素的初始聚合度就能定量地计算出获得所需聚合度纤维素所要的辐照剂量。而旧工艺很复杂,在一定温度(40—60℃)下数小时(国内工艺要保温 10h)反应,碱纤维素分子才能充分氧化裂解,且氧化裂解的过程很难控制。影响碱纤维素氧化裂解的因素很多,如氧的浓度、碱纤维素的表面积、反应温度、杂质和痕量金属离子等因素都能影响碱纤维素的陈化工艺参数。Stavtsov^[10]的研究结果表明(见图 2),辐照纤维素的分子量分布比辐照前要均匀。原因是纤维素的辐射裂解属无规裂解,电子束不仅能穿透纤维素分子的非晶区,还能穿透结晶区,不同相中的纤维素分子与射线作用几率是一样的。因分子量大的纤维素分子所占体积大,它与射线作用的几率也大,电子束或 γ 射线与纤维素分子作用的结果,使纤维素分子量分布变窄。

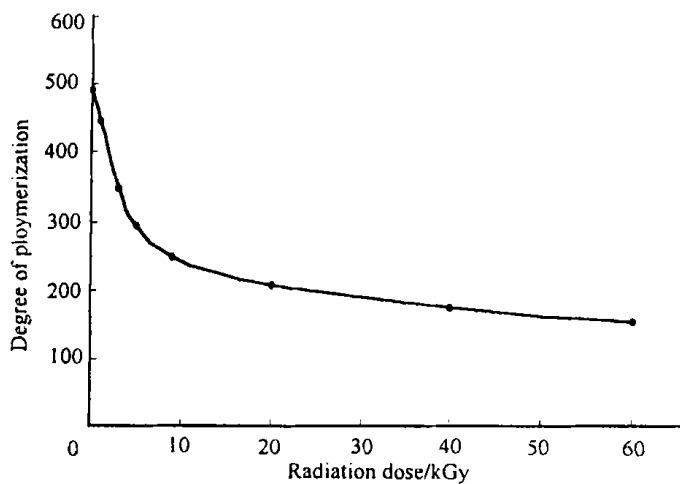


Fig.1 The relationship of cellulosic DP and radiation dose

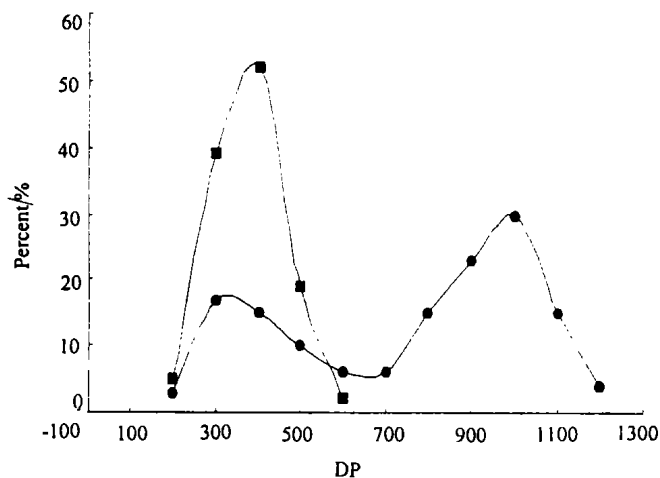


Fig.2 Distribution of cellulose molecular weight
○ Cellulose, ■ Irradiated cellulose

3.2 辐照纤维素的化学反应性

粘胶用纸浆纤维素的结晶度一般在 60%—70% 的范围内, 结晶区纤维素分子致密的排列, 使化学试剂分子很难进入结晶区。辐射加工技术可改善纤维素材料的化学反应性^[11]。辐射与纤维素作用时电子束能容易地进入结晶区, 与结晶区中的纤维素分子反应, 打开葡萄糖基的六元环, 产生醛、酮和酸等基团, 产生更小链的糖, 放出水、氢、CO₂ 和 CO 等裂解产物^[12]。葡萄糖基上的新生基团不具有纤维素分子上各种官能团的独特方向性, 而这种方向上的独特性是维持纤维素连续氢键网所必须的。辐解产物使纤维素结晶区产生局部的扭曲或缺陷, 导致结晶结构的破坏。许多研究都表明, 辐照纤维素的 X 衍射峰强度随辐照剂量的增加而降低。我们的研究也获得相同的结果(见图 3)。

辐照纤维素结晶区结构的缺陷对化学试剂的渗入无疑是有利的。研究结果也证明了这一点。在粘胶纤维生产中, 用适当辐照剂量辐照过的浆粕制造粘胶, 在磺酸盐化工艺中, CS₂ 的用量可降低 25%—33.3%, 在碱的用量上可降低 16.7% 或更多^[13, 14]。从这些结果可以看出, 辐照技术不仅可以替代陈化工艺, 而且有利于磺酸盐化工艺。

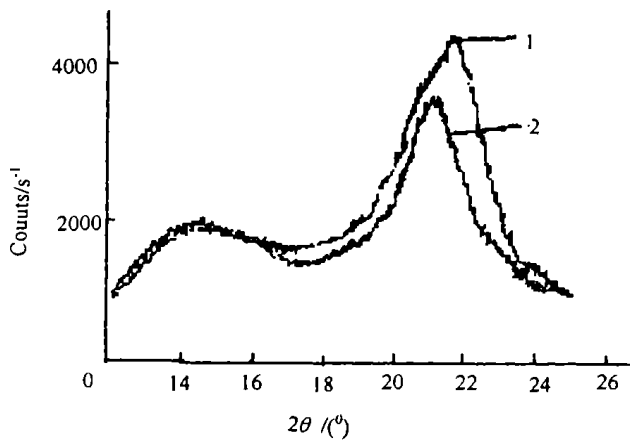


Fig.3 Effect of irradiation dose on crystalline of sulphite cellulose
1. $D=0\text{MGy}$, 2. $D=5\text{MGy}$

4 辐射后浆粕制得的粘胶性能

4.1 熟成度

通常刚溶解的粘胶是不能纺丝的,还必须经过熟成工艺。熟成度的大小决定于纺丝方法以及所生产纤维的性能。一般情况下,粘胶的熟成度和粘胶性能之间有如下关系:熟成度越高,凝固趋势上升,丝条牵伸能力提高,纤维截面裂开明显,纤维皮层变薄;熟成度太大,影响纤维成型(纤维卷曲,断头),产生乳白丝。

熟成度为 Hottenroth 度数,它定义为滴定时消耗的 NH_4Cl 溶液 mL 数。核度范围(纺丝胶):未熟成 $\geq 20\text{Ho}$ 度;熟成为 10Ho 度;过熟成 $\leq 5\text{Ho}$ 度。

因为在粘胶熟成度过程进行时,凝固能力随之增大,滴定时消耗 NH_4Cl 溶液也越来越少。对于正常的纺丝胶,熟成度应控制在 10Ho 度左右。我们用电子束辐照浆粕,辐照剂量为 10kGy ,此浆粕在 NaOH 、 CS_2 用量减少的情况下加工成粘胶,其熟成度也能到达 10Ho 度左右(见表 1)。

Tab.1 The aged index and viscosity of viscose

Radiation dose/kGy	NaOH/mL	CS ₂ /mL	Aged index, Ho	Viscosity/s·(15cm) ⁻¹
0	48	6	6.1	55
	48	8	18.0	27
	40	4	6.5	79
10	40	5	11.8	29
	40	6	16.0	22

4.2 粘度

粘胶在熟成过程中必须很好地控制熟成度外,还须控制其粘度。只有粘度适当的粘胶,纺丝时才具有一定的可纺性,粘度过高、过低均不利于纺丝。试验时,我们用未辐射和经过 10kGy 剂量辐照的浆粕,在不同 NaOH 和 CS_2 用量下,对粘胶的熟成度和粘度测定,结果也列于表 1。表 1 显示:辐射和未辐射浆粕所制得的粘胶,其熟成度和粘度与氢氧化钠和 CS_2 用量有关。辐射过的浆粕所用 NaOH 和 CS_2 的量要比未辐照浆粕少,就能得到合适的熟成度和粘度。 NaOH 和 CS_2 用量可分别降低 16.7%和 25%—33.3%,这对粘胶生产来说非常有利,不但可以

降低生产成本,而且排放到空气中的 CS₂ 量可以大大降低。文献[15]指出,对一个年产 6 万 t 的粘胶纤维厂来说,因采用纸浆的辐射裂解技术而节约的化学试剂等价值,每年可达数百万美金。

4.3 辐射前后浆粕的组成

我们研究了辐照前后浆粕的组成,浆粕辐照后 α-纤维素和水分的组成与辐照前几乎一样(见表 2),只是半纤维素的含量少许增加。在其它工艺中,半纤维素含量的增加比辐射法大。对浆粕辐照前后的组成、熟成度和粘度的研究可以看出,辐射对浆粕的组成不会产生很大的影响。浆粕经 10kGy 剂量的辐照,纤维素分子的聚合度降到 250,这是传统加工中陈化工艺要达到的要求,制成的粘胶的熟成度和粘度都符合粘胶纤维的加工要求,这也是辐射加工技术可以用于粘胶纤维工业的技术基础。

Tab.2 The component of paper pulp

Date	Pulp	Irradiated pulp
α-cellulose/%	84.6	83.5
Hemi-cellulose/%	6.4	7.5
Water/%	9.0	9.0
DP	500	250

5 电子束辐射在粘胶纤维工业中应用研究的进展

加拿大原子能公司于 1985 年成立了辐射应用组^[15]。该辐射应用组属下的生物质组专门研究纸浆的电子束辐射裂解技术。该组有分析纸浆辐照前后性能的设备,有实验室规模的粘胶纤维生产设备,有粘胶工业专用的标准测试设备。该组已用了 10 多年的时间,研究粘胶纤维用纸浆的电子束辐射降解技术及辐照纸浆制造粘胶纤维的工艺参数。在 1994—1997 年的 4 年中,生物质组与来自 19 个国家的 25 个纸浆厂和粘胶生产厂一起工作,在他们的生产工艺中开拓应用电子束辐射处理纸浆的技术。1995 年,欧洲的一个粘胶厂应用了 100t 电子束处理的纸浆,用于生产粘胶纤维。纸浆来自南非,纸浆在加拿大的 Vancouver 的 Iotron 工业公司中辐照,试验结果非常成功。1997 年该厂又用数百吨电子束处理的纸浆进行生产示范性试验。加拿大原子能公司为了使该技术市场化,和瑞典的一个专门生产和改造粘胶生产设备的一个工程公司 ING·A·Maurer S·A·一起进驻一个粘胶生产厂,开展进一步的开发工作。有鉴于此,1997 年在美国 New Jersey 州 Cranbury 进行了用几百吨辐照浆料(由 E-Beam Services Inc. 处理)的商业试验。经过近 10 年的大量实验室和工业试验,分析结果表明,在粘胶纤维生产工艺中,浆料的辐射处理有以下优点:1)大幅度降低了 CS₂、碱、酸、锌等用量,对一典型粘胶工厂每年可节约数百万美元;2)CS₂、H₂S 和锌的排放和污染大量减少,给环境带来很大好处;3)节约了污染物和排放物的处理费用;4)降低了生产成本;5)取消或缩短了繁琐的老化工序,简化了操作过程,提高了产量。

国际原子能机构对该项目也非常重视,于 1999 年在亚太地区成立了一个有关“粘胶纤维工业应用电子束辐射技术”的地区合作研究计划。1999 年有两位专家访问了几个亚太国家。国际原子能机构于 2000 年 10 月在印度孟买举行“粘胶纤维工业应用电子束辐射技术”的亚太地区研讨会^[16],希望亚太地区(是个粘胶纤维生产大区)国家的粘胶纤维厂推广纸浆的电子束辐照处理技术,以降低成本,减少污染。在研讨会上,各参加国报道了各国家有关粘胶纤维工

业的状况,加拿大原子能公司的 Stepanik T M 博士详细介绍了他们公司的研究课题。

参 考 文 献

- 1 Struzyk H. Chem Fibres Int, 1996, **46**;265—267
- 2 徐宝妍. 人造纤维, 1998, **6**;20—22
XU B Y. Viscose Rayon, 1998, **6**;20—22
- 3 Shoeplfle C S, Connell L H. Ind Eng Chem, 1929, **21**;529—532
- 4 Englund B E, Jones J W. German Patent 1151494, 1957
- 5 Ueno T, Murakami M, Imamura R. Japan Tappi, 1972, **26**;164—172
- 6 Laine J E, Haukkoara E, Oraviita P *et al.* Lenzinger Ber, 1987, **62**;54—57
- 7 Imamura R, Ueno T. Japan Tappi, 1971, **25**;121—127
- 8 Erahov B G, Isakora O V, Matyushkina E P *et al.* High Energy Chem, 1986, **20**;112—116
- 9 Horio M, Imamura R, Mizukami H. Bull Inst Chem Res Kyoto Univ, 1963, **41**;17—38
- 10 Stavtsov A K. Possibilities of using radiat modif cellul in viscose Produc. Chem Fibres Int, 1996, **46**;92—94
- 11 Fischer K, Geldborg W, Makromol Chem Makromol Symp, 1987, **12**;303—322
- 12 Phillips G O. Cellulose chemistry and its application, UK, Chapter 12, 1985, 290—311
- 13 Rajagopa S, Stopanik *et al.* Presented at Challenges in Cellulosic Man—Made Fibers, May 30—June 3, 1994, Stukholm Sweden
- 14 Stepanik T M. IMPELA NEWS 1, Number, 2, 1995
- 15 Stepanik T M, Rajagopa S, Ewing D *et al.* Phys Chem, 1998, **52**(1—6); 505—509
- 16 IAEA/RCA Training Workshop on electron Treatment of Paper Pulp For Viscose Rayon Industry, 23—27 October 2000, Mumbai, India

APPLICATION OF ELECTRON BEAM RADIATION TECHNOLOGY IN VISCOSE RAYON INDUSTRY

ZHOU Ruimin TANG Shuxiong

(Shanghai Applied Radiation Institute, Shanghai University, Shanghai 201800)

ABSTRACT A feasibility of applying electron beam radiation technology in viscose rayon industry was introduced in this paper. It was difficulty to control the oxidation degradation of cellulose molecule in aging process of viscose rayon industry. The advantages of electron beam radiation degradation of cellulose were also related. A feasibility of electron beam radiation technology instead of oxidation degradation of cellulose was discussed on technology, process, economy and environment protection. And the development of the investigation of electron beam technology sued in viscose rayon in abroad was introduced.

KEYWORDS Electron Beam, Radiation, Viscose Rayon, Paper Pulp

CLC 0644.2, TQ340.41, TQ341⁺.1