

纺织新技术书库

# Lyocell 纤维

## 生产工艺及原理

Lyocell XIANWEI SHENGCHAN GONGYI JI YUANLI

赵庆章◎编著

NEW

TEXTILE




中国纺织出版社有限公司

国家一级出版社  
全国百佳图书出版单位

纺织新技术书库

# Lyocell 纤维生产工艺及原理

赵庆章 编著

 中国纺织出版社有限公司

## 内 容 提 要

本书详细介绍了 Lyocell 纤维发展的历史沿革、纤维素结构、NMMO 溶剂的性质、Lyocell 纤维用浆粕制备工艺及检测方法、Lyocell 纤维的制备工艺及溶剂回收、Lyocell 纤维的应用,着重介绍了 Lyocell 纤维生产工艺及影响因素,同时从技术经济的角度分析了 Lyocell 纤维发展所面临的问题与发展前景,并针对这些问题提出了相关建议。

本书可作为纺织院校的师生、纤维素纤维行业的工程技术人员了解 Lyocell 纤维生产工艺的参考书,也可为企业家在投资 Lyocell 纤维项目的决策中提供参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

Lyocell 纤维生产工艺及原理/赵庆章编著. --北京:中国纺织出版社有限公司,2020. 10  
(纺织新技术书库)  
ISBN 978-7-5180-7854-7

I. ①L… II. ①赵… III. ①纤维素纤维—生产工艺  
IV. ①TS102

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2020)第 171057 号

---

策划编辑:孔会云 责任编辑:沈 靖 责任校对:王惠莹  
责任印制:何 建

---

中国纺织出版社有限公司出版发行  
地址:北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码:100124  
销售电话:010—67004422 传真:010—87155801  
<http://www.c-textilep.com>  
中国纺织出版社天猫旗舰店  
官方微博 <http://weibo.com/2119887771>  
三河市宏盛印务有限公司印刷 各地新华书店经销  
2020 年 10 月第 1 版第 1 次印刷  
开本:710×1000 1/16 印张:7.75  
字数:135 千字 定价:88.00 元

---

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

# 前 言

2005年中国纺织科学研究院举行了一场关于“中国纺织科学研究院战略决策”的讨论。讨论期间回顾了中国纺织科学研究院自成立以来为纺织工业做出的多项有影响力的贡献,分析了研究院所面临的严峻形势,如何以超前的视野继续为解决行业发展的共性问题做出贡献、院属企业如何开辟新的发展领域等议题成为中国纺织科学研究院必须做出的重大抉择。此次讨论使大家的思路逐步清晰,我国高速发展的化纤业面临的挑战可以归结为资源和环境两大问题。首先是资源问题,90%以上的化纤产品以石油为原料,而石油资源的枯竭只是时间问题,我国的资源问题尤为突出。作为化纤生产大国,我国化纤产量已经达到全球产量的78%,同时,我国70%的石油依靠进口,因此,必须寻找可再生的纤维原料。其次是环境问题,黏胶纤维是化纤中的一个重要品种,其资源可再生,使用性能良好,但生产加工过程会产生严重的污染,这是其致命的缺陷。以可再生的树木、竹子和秸秆等为原料,以无毒无味的甲基氧化吗啉(NMMO)为溶剂生产的Lyocell(莱赛尔)纤维不仅解决了资源问题,而且其生产过程无污染,弃后可自然降解,产品还具有卓越的物理性能,有望从根本上解决纺织行业可持续发展的重大问题。因此,从长远看,研究和开发Lyocell纤维成为行业的不二选择。然而,Lyocell纤维生产工艺的复杂性令人生畏,全世界有多个国家对Lyocell纤维生产工艺进行了研究,却始终没有获得成功(报道称有33个国家660个企业或研究单位参与了相关的研究工作,其中不乏著名的大公司)。尽管由英国考陶尔兹(Courtaulds)公司(后被奥地利兰精公司兼并)开发的世界上第一条工业化生产线于1994年投入运行,但直到2015年仍然只有兰精公司独霸此项技术。

中国纺织科学研究院最早的研究工作始于1998年,但因种种原因于两年后中断。2005年的战略讨论确定了研究院科研工作的战略方向,在经历了短期的探索工作后,于2006年6月正式启动该项目,充分利用中国纺织科学研究院的综合优势,组建了一支工程化的研究队伍,明确了建成万吨生产线的目标。

在全体科技人员的积极努力下,项目组开发了一系列工艺技术和专用设备,打通了从溶胀、溶解到纺丝成型的整个工艺流程,用连续化生产工艺获得了溶剂法纤维素纤维。2008年9月23日,中国纺织工业协会(现中国纺织工业联合会)在北京组织了“绿色(Lyocell)纤维关键设备与工艺的工程化研究”的小试鉴定会。在小试进行的同时,中国纺织科学研究院从2006年就开始筹备千吨级中试基地的建设,2007年3月,中国纺织科学研究院、新乡化纤股份有限公司(简称新乡化纤)和郑州纺织机械有限公

司(简称郑纺机)签署了联合攻关协议(后因种种原因郑纺机退出了协议)。中国纺织科学研究院以小试成果为基础,对工艺和设备进行了工程化放大,2010年5月完成了千吨级 Lyocell 纤维中试生产线的安装和调试,并于当年10月打通了全工艺流程,又经过近两年不断的试验和改造,终于在2012年7月13日实现了千吨生产线的全负荷运行。2012年9月18日,中国纺织科学研究院和新乡化纤共同承担的千吨级 Lyocell 纤维产业化成套技术的研究和开发项目通过了中国纺织工业联合会的鉴定。千吨级项目不仅为研究积累了大量的工程数据,也对工艺流程和设备进行了大幅度的改造和优化,为万吨生产线的设计和制造奠定了基础。

2014年12月11日,中国纺织科学研究院、新乡化纤股份有限公司和甘肃蓝科石化高新装备股份有限公司三方共同签订了溶剂法再生纤维素纤维项目合作意向书;2015年6月,中国纺织科学研究院绿色纤维股份公司成立;2015年10月19日,年产3万吨 Lyocell 纤维生产线项目在新乡破土动工;2016年12月20日,一期项目一次性投料试车成功,并于2017年7月达到设计生产能力,产品质量达到了预定的要求;2017年8月29日,项目通过了中国纺织工业联合会的技术鉴定;2018年12月22日,二期项目开车成功;2019年起,单线产能3万吨的生产线投入正常运行。目前,单线产能为6万吨的三期项目正在紧张地建设中。至此,我国成为现今世界上第二个拥有该项技术的国家,它不仅是一整套具有自主知识产权的技术,且多项技术都处于国际先进水平。工业化生产线的投产为我国化纤工业的转型发展添上了浓墨重彩的一笔。

利用中国纺织科学研究院自主开发及保定天鹅股份有限公司、山东英利实业有限公司等企业从国外引进的技术,我国建成了多条 Lyocell 纤维生产线,为 Lyocell 纤维的下一步发展奠定了基础。然而,一个新的化纤品种的发展需要有一个循序渐进的过程,更需要遵循市场发展的客观规律。Lyocell 纤维虽有其独特的优势,但仍然存在投资大、能耗高的缺点,现阶段 Lyocell 纤维在性价比上尚不具有很强的竞争力。因此,其产能的增长速度必须控制在合理的范围内,目前多地争相上马的 Lyocell 纤维项目已经出现了令人担忧的局面。为了便于读者更深入地了解这个行业,特编写了本书,希望读者能够通过这些材料了解项目的现状和面临的问题。

由于作者水平有限,编写过程中难免存在错误与不足之处,敬请读者批评指正。

赵庆章  
2020年5月

# 目 录

第 1 章 Lyocell 纤维发展的历史沿革 .....	1
1.1 国外 Lyocell 纤维的发展概况 .....	1
1.2 我国 Lyocell 纤维的发展概况 .....	3
参考文献 .....	6
第 2 章 纤维素的结构与性能 .....	7
2.1 纤维素的基本结构 .....	7
2.2 纤维素的聚集态结构 .....	8
2.3 纤维素的化学反应 .....	11
2.3.1 黏胶纤维 .....	12
2.3.2 醋酯纤维 .....	13
2.3.3 硝化纤维 .....	13
2.3.4 纤维素醚 .....	14
2.3.5 Lyocell 纤维的抗原纤化处理 .....	15
参考文献 .....	16
第 3 章 Lyocell 纤维用浆粕的生产方法及主要性能指标 .....	17
3.1 植物纤维的主要成分及其化学结构 .....	17
3.2 溶解浆的制备工艺 .....	20
3.2.1 亚硫酸盐法 .....	21
3.2.2 预水解硫酸盐法 .....	21
3.3 Lyocell 纤维用浆粕性能的检测方法及修订建议 .....	22
3.3.1 纤维素含量检测方法的修订建议 .....	23
3.3.2 浆粕浸渍性与溶解性的检测方法及修订建议 .....	27
3.3.3 铜、铝等金属含量的检测方法及修订建议 .....	29
3.3.4 纤维素中有机物杂质含量的检测方法及修订建议 .....	32
3.3.5 Lyocell 纤维质量的检测方法及修订建议 .....	32
参考文献 .....	34
第 4 章 纤维素在 NMMO 溶液中的溶解机理 .....	35
4.1 Lyocell 纤维的溶剂——NMMO .....	35
4.2 NMMO/H <sub>2</sub> O 溶液和纤维素/NMMO·H <sub>2</sub> O 溶液的熔点 .....	38

4.3 纤维素/ <i>N</i> -甲基氧化吗啉/水的三元相图 .....	41
4.4 溶解机理 .....	42
参考文献 .....	45
<b>第5章 Lyocell 纤维的制备工艺及影响因素</b> .....	<b>46</b>
5.1 Lyocell 纤维制备的工艺流程 .....	47
5.1.1 湿法溶胀—薄膜溶解—干喷湿纺工艺 .....	47
5.1.2 干法溶胀—薄膜溶解—干喷湿纺工艺 .....	49
5.1.3 直接溶解—干喷湿纺工艺 .....	49
5.1.4 几种工艺路线的比较 .....	50
5.2 溶胀工艺及其影响因素 .....	52
5.2.1 溶剂浓度对溶胀工艺的影响 .....	52
5.2.2 温度对溶胀工艺的影响 .....	55
5.2.3 时间对溶胀工艺的影响 .....	57
5.2.4 纤维结构对溶胀工艺的影响 .....	58
5.3 溶解工艺及其影响因素 .....	61
5.3.1 各类溶解设备的结构与特点 .....	61
5.3.2 温度对溶解工艺的影响 .....	68
5.3.3 纺丝溶液的质量控制要点 .....	69
5.4 纺丝工艺及其影响因素 .....	71
5.4.1 Lyocell 纤维纺丝溶液的流变性 .....	72
5.4.2 喷丝板的设计 .....	76
5.4.3 纺丝速度对 Lyocell 纤维结晶度和取向度的影响 .....	81
5.4.4 气隙长度、吹风湿度及吹风温度对纤维性能的影响 .....	82
5.4.5 凝固浴条件对纤维性能的影响 .....	85
5.5 后处理 .....	88
参考文献 .....	89
<b>第6章 溶剂回收</b> .....	<b>91</b>
6.1 絮凝 .....	91
6.2 离子交换 .....	92
6.3 蒸发 .....	93
6.3.1 多效蒸发的特点 .....	93
6.3.2 MVR 蒸发的特点 .....	96
6.3.3 MVR 工艺的优点 .....	97
参考文献 .....	98

---

<b>第 7 章 Lyocell 纤维的性能及应用</b> .....	99
7.1 Lyocell 纤维的物理性能 .....	99
7.2 Lyocell 纤维的应用 .....	102
参考文献 .....	103
<b>第 8 章 Lyocell 纤维发展的前景展望</b> .....	104
8.1 影响 Lyocell 纤维发展的主要因素 .....	104
8.1.1 过高的纤维制造成本 .....	104
8.1.2 有限的市场需求总量 .....	105
8.1.3 Lyocell 纤维替代黏胶纤维所面临的问题 .....	106
8.1.4 来自其他纤维品种的冲击 .....	110
8.2 健康发展 Lyocell 纤维的建议 .....	111
8.2.1 打造规模化专用设备制造企业 .....	111
8.2.2 优化生产工艺和设备 .....	112
8.2.3 建立从原料到产品的产业链 .....	114
参考文献 .....	115

# 第 1 章 Lyocell 纤维发展的历史沿革

早在 1939 年,美国 Enka 公司的 C. C. McCoursley、J. K. Varga、N. E. Franks 和 R. N. Amstrong 等就成功地以纤维素为原料,以 NMMO 水溶液为溶剂,经溶解、纺丝,在凝固浴中获得了纤维素丝条,打通了以 NMMO 为溶剂制备纤维素纤维的工艺流程。但由于当时溶剂价格昂贵,又没有找到一种合理的溶剂回收方法,最终这项技术被搁置下来。

1976 年,位于荷兰的 Akzo Nobel 公司和 Enka Obern Burg 研究所重新开始以 NMMO 为溶剂的纤维素纤维生产工艺的研究,最终取得了良好的结果,并于 1980 年申请了该项技术和产品的专利。1994 年,Akzo Nobel 和 Enka Obern Burg 公司合并,成立了 Akzo Nobel 公司。其后,该项专利分别转让给了英国的考陶尔兹(Courtaulds)公司及奥地利兰精(Lenzing)公司(考陶尔兹公司后被兰精公司兼并)。

1989 年,国际化学纤维标准化局(International Bureau Man-Made Fibres, BISFA)正式命名用该方法生产的纤维为“Lyocell”,其中“Lyo”来源于希腊文的“Lyein”,意为溶解,“Cell”则是取自英文纤维素“Cellulose”的字头,二者合起来的“Lyocell”意为用溶剂法生产的纤维素纤维。因此,Lyocell 特指以 NMMO 为溶剂生产的纤维素纤维<sup>[1]</sup>。

## 1.1 国外 Lyocell 纤维的发展概况

英国考陶尔兹公司是最早开发 Lyocell 纤维生产技术的企业。1984 年该公司在英国的格里姆斯比(Grimsby)建成了中试装置,1987 年从 Akzo Nobel 购进了 Lyocell 纤维生产的专利许可,并于 1988 年建成 2000 吨/年的半工业化 Lyocell 纤维生产装置。1992 年 12 月考陶尔兹公司投资 9000 万美元在美国亚拉巴马州(Alabama)的莫比尔(Mobile)开始建设世界上第一条年产 1.8 万吨的 Lyocell 纤维生产线,该线于 1994 年正式投产。1996 年考陶尔兹公司又投资 1.4 亿美元建设了年产 2.5 万吨的第二条生产线。其产品的商品名为 Tencel(天丝)。1998 年考陶尔兹公司在英国格里姆斯比投资 1.2 亿英镑开始兴建年产 4.2 万吨的 Tencel 短纤维厂。1998 年 7 月 Akzo Nobel 公司收购考陶尔兹公司 65% 的股份,在荷兰成立 Acordis 公司,成为当时世界上最大的 Lyocell 纤维生产商。1999 年 Akzo Nobel 又将其纤维生产线(Acordis 公司)出售给 CVC Capital Partners 集团,由该集团下属的荷兰公司 Corsadi BV 负责运行 Acordis 的纤

维业务,后发展为 Tencel 集团公司(包括在美国的两条生产线)。

奥地利兰精公司是世界上几大黏胶纤维生产企业之一,20 世纪 80 年代初为解决黏胶纤维污染的问题,开始研究替代溶剂(先后研究了 3 种溶剂),1986 年,兰精公司从 Akzo Nobel 买下 5 项 NMMO 法制备纤维素纤维的基本专利,1990 年 8 月,建成兰精试验工厂,1997 年 7 月 2 日位于海利根克罗伊茨(Heilingenkreuz)的年产 1.2 万吨生产线投产,商品名为 Lenzing Lyocell。2000 年 1 月又将 1.2 万吨/年的生产线扩产至 2 万吨/年。2004 年 2 月,投资 3600 万欧元的第二条生产线投入运行,产能为 2 万吨/年,至此,兰精公司在海利根克罗伊茨的产能达到 4 万吨/年。

2004 年 5 月 4 日,兰精公司收购了 Tencel 集团公司,成为世界上 Lyocell 纤维的唯一供应者,总产能达到 12 万吨/年。

2004 年后, Lyocell 纤维因为生产成本等原因,经历了发展迟缓的 10 年,但对于 Lyocell 纤维的研究始终没有停止,其关注点在于如何降低生产成本,增加单线产能是其采取的主要手段。因此,兰精公司在此期间进行了大量的扩产改造,为更大的单线规模生产线作技术储备和尝试。2007 年,兰精公司将在海利根克罗伊茨 4 万吨/年总产能扩大到 5 万吨/年,改造于 2008 年完成;2010 年,又将总产能 5 万吨/年进一步扩大到 6 万吨/年;同年投资 3000 万欧元,将美国莫比尔的 4 万吨/年产能扩产至 5 万吨/年。将英国的生产线改成专门生产抗原纤化的 A-100。在大量的技术改造基础上,兰精公司于 2012 年 6 月在奥地利兰精地区开始建设单线 6.7 万吨/年的生产线(实际投资 1.5 亿欧元,使每吨纤维投资降低到 2200 欧元,不含公用工程)。该生产线于 2014 年,正式投产,使 Lyocell 纤维的单线产能有了大幅度的提高。

2017 年 3 月,兰精公司又投资 1 亿欧元用于扩能改造,共新增产能 3.5 万吨/年,其中奥地利海利根克罗伊茨 2.5 万吨(7000 万欧元)和兰精 1 万吨(3000 万欧元)。项目于 2018 年投产。2017 年兰精公司曾计划在美国莫比尔兴建 9 万吨生产线,投资 2.93 亿美元(合 2.75 亿欧元,吨纤维投资为 3055 欧元),后因种种原因项目未能如期进行。同时在泰国 Prachinburi 304 工业园建设 10 万吨/年的 Lyocell 纤维工厂,2018 年动工,2020 年底投产<sup>[2]</sup>。Lyocell 纤维迎来了前所未有的高速发展阶段。

在 Lyocell 纤维长丝生产方面,1997 年 Akzo Nobel 和兰精公司合资在德国奥伯恩堡(Obermburg)建成 100 吨/年的长丝生产线,取名 Newcell,1999 年扩产至 5000 吨/年。2017 年兰精公司投资 3000 万欧元开始建设长丝 Luxe 中试生产线,现已投入运行。

此外,印度博拉公司对 Lyocell 纤维的研究已经有很长的历史,2007 年建成 5000 吨/年的生产线(最初采用的是 LIST 溶解工艺,后改为薄膜蒸发器溶解工艺),现已具有 2 万吨/年的生产能力,商品名称为 Birla Excel;韩国 Hanil 合成纤维公司采用纤维素粉末与高浓度 NMMO 直接在双螺杆溶解的工艺路线,2002 年建成 2000 吨/年的生产线,商品名称为 Cocel,该工艺未见在韩国实现工业化生产的报道,有报道称我国某公

司引进了该项技术并建成 5000 吨的生产线;位于梅季希(Mytichi)地区的俄罗斯研究院也建有实验线,商品名称为 Orcel;此外,日本也开展了对 Lyocell 纤维的研究。但是以上这些对 Lyocell 纤维开展研究的国家(除印度博拉公司外)至今未能实现规模化生产。从而也可以看出,要掌握 Lyocell 纤维成套生产技术的难度之大。

## 1.2 我国 Lyocell 纤维的发展概况

1987 年,成都科技大学最先开始了 NMMO 溶剂法纤维素纤维小试研究,并于同年被列入“八五”科技攻关滚动项目,该项目由成都科技大学牵头,在宜宾化纤厂建设了 50 吨/年的试验装置。

东华大学于 1994 年开始 Lyocell 纤维的实验室研究。1997 年下半年成立 Lyocell 纤维的研究开发中心,进行了大量的基础理论研究工作。

1998 年 3 月,在中国纺织工业协会(现中国纺织工业联合会)领导下,集中优势力量,组织了由中国纺织科学研究院、中国纺织大学(现东华大学)和纺织科技开发中心三家合作的科研队伍,在中国纺织科学研究院建立纺丝实验线,对溶液制备、喷丝组件、凝固成形等问题进行了基础研究(俗称 983 项目),后该项目因为经费等问题被迫停止。

1999 年 6 月,东华大学在上海市科委和上海纺织控股集团的支持下,承担了上海市科技攻关重点项目“年产 100 吨莱赛尔纤维的国产化工艺和设备的研究”。立项后半年建成了一条年产 100 吨 Lyocell 纤维的小试生产线,采用的是全混式溶解工艺(LIST)。其后东华大学与上海纺织控股集团、德国 TITK 研究所进行产学研合作,启动了千吨级 Lyocell 纤维的半工业化生产技术的研究。项目于 2001 年被列入国家“十五”高技术产业化新材料专项,2004 年 10 月被列入上海市首批 29 个科教兴市重大产业攻关项目,2004 年上海纺织控股集团、北京高新公司和上海大盛公司共同斥资 1.4 亿元,组建了上海里奥企业发展有限公司,并以“高技术产业化新材料”课题名启动了 1000 吨/年的 Lyocell 纤维产业化项目。2006 年 2 月生产线全线贯通,2007 年通过项目验收。这个样板厂由德国 TITK 研究所技术专家提供基础设计,浆粕溶解设备由瑞士 LIST 公司提供,纺丝设备由德国苏拉集团纽马格公司提供。在其后较长的时间里,上海里奥企业发展有限公司生产 Lyocell 竹纤维,产品销往日本,其商品名为里奥竹。

恒天集团保定天鹅股份有限公司是最早涉及 Lyocell 纤维产业化的企业之一。2002 年 6 月 20 日,国家经济贸易委员会下发了国经贸投[2002]414 号文“《关于审批保定天鹅股份有限公司新溶剂法纤维素短纤维建设工作可行性研究报告请示》的通

知”<sup>[3]</sup>。年产 3 万吨新溶剂法纤维素短纤维项目得到国家批准。2003 年 3 月 28 日保定天鹅股份有限公司与德国吉玛公司在石家庄河北会堂签订了 3 万吨/年溶剂法纤维素短纤维技术改造项目成套设备引进合同(该项目又称 Lyocell 纤维国债项目)。但由于当年欧元汇率变化过大,致使投资预算大幅增加,原本有意贷款的中国农业银行权衡风险后举步不前,使国家贴息和贷款没有得到有效落实而导致项目被迫终止。2010 年,保定天鹅股份有限公司重新启动溶剂法纤维素短纤维技术改造项目,并于 2010 年 5 月 5 日与奥地利 One-A 公司在保定签署了年产 3 万吨 Lyocell 短纤维技术改造项目技术转让协议和 EES 合同。该项目总投资 13.8 亿元,分 A、B 两条生产线,每条生产线年产 1.5 万吨 Lyocell 短纤维。2014 年 1 月 5 日,A 线试运行成功,并于 2016 年 1 月 21 日通过项目鉴定。2015 年纤维进入市场推广,注册了“天鹅莱赛尔®”和“元丝®”商标,现市场通用商标为“元丝®”,其产品分为普通型 Lyocell 和交联型 Lyocell(低原纤化)两大系列。2015 年 10 月 10 日,保定天鹅股份有限公司与保定市顺平县政府就年产 6 万吨 Lyocell 项目举行签约仪式,该项目总投资 25 亿元,建设年产 6 万吨溶剂法纤维素短纤维生产线及配套设施。

中国纺织科学研究院于 2006 年重启中断多年的 983 项目,组建了一支由多专业背景技术人员,以产业化为目标的工程化研究队伍,在工艺研究的基础上,开发了适合于 NMMO 溶剂法纤维素制备所需的一系列设备。2008 年 9 月通过了由中国纺织工业协会组织的“绿色(Lyocell)纤维关键设备与工艺的工程化研究”(10 吨级/年连续化)小试科技成果鉴定,获得了从溶液制备、纺丝到溶剂回收整套装置的工程化设计参数。2009 年 3 月,中国纺织科学研究院(提供工艺软件包)、新乡化纤股份有限公司(提供场地和公用工程)和郑州纺织机械有限公司(提供溶剂回收技术)签订了三方合作协议,启动了千吨级 Lyocell 纤维国产化生产线的建设,后郑纺机因种种原因退出。2009 年中国纺织科学研究院与新乡化纤合作,以 10 吨级/年连续化 NMMO 溶剂法纤维素纤维制备工艺为基础,对专用设备进行了工程化放大,开发建成了一条千吨级 NMMO 溶剂法准工业化试验生产线,2012 年 9 月 18 日,中国纺织科学研究院和新乡化纤共同承担的千吨级 Lyocell 纤维产业化成套技术的研究和开发项目通过了中国纺织工业联合会组织的技术鉴定。2014 年 12 月 11 日,中国纺织科学研究院、新乡化纤和甘肃蓝科石化高新装备股份有限公司三方共同签订了溶剂法再生纤维素纤维项目合作意向书,并于 2015 年 6 月组建了中国纺织科学研究院绿色纤维股份公司,利用中国纺织科学研究院自主研发的成套工程化技术,于 2015 年 10 月 19 日(奠基仪式)开始在新乡建设 3 万吨生产线,2016 年 12 月 20 日,万吨线一期一次性投料试车成功,并于 2017 年 7 月达到设计生产能力,产品质量达到了预定的要求。2017 年 8 月 29 日,项目通过了中国纺织工业联合会的技术鉴定。2018 年 12 月 22 日,二期项目开车成功,2019 年起,单线产能 3 万吨生产线投入正常运行。目前,单线产能为 6 万吨的三期项目正在紧张地

建设中,将在 2020 年投入运行。

山东英利实业有限公司创建于 2010 年,是一家集纤维及制品开发、生产、销售为一体的科技型企业,其中山东嘉成赛尔新材料有限公司从事 Lyocell 纤维的生产。2012 年 11 月 15 日,山东英利实业有限公司与奥地利 One-A 公司就 3 万吨/年 Lyocell 纤维项目进行了签约,总投资 10.2 亿元(人民币),建设内容包括两条 1.5 万吨/年的 Lyocell 纤维生产线。2015 年 4 月 16 日,A 线 1.5 万吨生产线开车成功。其后,项目 B 线的设计部署及工程建设工作全面展开。山东英利实业有限公司的 Lyocell 纤维注册商标为“瑛赛尔®”,现已进入市场销售。

湖北新阳特种纤维股份有限公司成立于 2002 年 10 月,是国内主要的醋酯纤维束生产、出口企业之一,具有年产 12000 吨醋酯纤维束的生产能力。2017 年该公司开始 Lyocell 纤维的研究和生产,公司投资 1.4 亿元引进韩国双螺杆溶解技术,在当阳市金桥工业园区建设了一条年产 2500 吨环保型新溶剂法纤维素纤维(Lyocell)实验生产线,该生产线于 2019 年 3 月开车试产成功。该项目原计划总投资 18.3 亿元,建设 20 条年产 5000 吨莱赛尔纤维素纤维生产线,建设时间为五年,分四期进行,项目全部建成投产后,可达到年产 10 万吨莱赛尔纤维素纤维的生产能力。据推测这一规划是基于韩国双螺杆溶解技术。其后,2018 年 4 月又有消息报称,湖北金环绿色纤维有限公司与奥地利 One-A 公司签订了意向合作协议,总投资 23.85 亿元,建设年产 10 万吨 Lyocell 纤维的生产线,因此,10 万吨规划项目应该是采用了 One-A 公司提供的湿法溶胀、薄膜蒸发、干喷湿纺的技术路线,该技术与早期提供给保定天鹅股份有限公司和山东英利实业有限公司的技术相同。项目于 2019 年初开始,一期计划 4 万吨/年,2020 年上半年投产。公司长远规划将总产能扩展到 20 万吨/年。

福建宏远集团曾经参与了 Lyocell 纤维的工业化开发,2008 年 11 月 22 日,福建省科技厅组织召开的福建省科技重大专项专题“新溶剂法再生竹纤维纺织材料的研发”项目 300 吨/年中试通过验收。2009 年 8 月,福建宏远集团年产 5000 吨新溶剂法再生竹纤维纺织材料的生产线投产。该 Lyocell 纤维制备技术由中国科学院化学研究所和福建宏远集团有限公司等企业联合攻关完成,被福建省列入重大科技专项。2014 年 8 月 1 日,福建宏远集团承担的中央投资重点产业振兴和技术改造专项“5000 吨/年新溶剂法竹纤维短纤产业化”项目通过竣工验收<sup>[4]</sup>,但未见有相关产品在市场上销售。

我国台湾聚隆股份有限公司投入了 1.8 亿新台币,对 Lyocell 长丝进行长期的研究,建成年产 40 吨的长丝中试生产线,取名 Acell。

曾经参与过 Lyocell 纤维产业化开发的还有江苏新民纺织科技股份有限公司,该公司拟与江苏丝绸集团有限公司共同出资设立江苏新民苏豪新材料有限公司,欲投资 10 亿元建年产 3 万吨溶剂法纤维素纤维项目。

## 参考文献

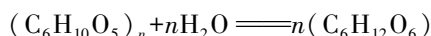
- [1] KOCH P A. Lyocell Fiber ( Alternative regenerated cellulose fibers) [J]. Chemical Fibers International, 1997, 47(1): 298-304.
- [2] Annual reports 1999—2019 [EB/OL]. <https://www.lenzing.com/investors/publications>.
- [3] 保定天鹅股份有限公司对外投资公告[EB/OL]. [http://quotes.money.163.com/f10/ggmx\\_000687\\_559658.html](http://quotes.money.163.com/f10/ggmx_000687_559658.html).
- [4] 加快新产品开发步伐, 助推工艺转型升级 [EB/OL]. <http://roll.sohu.com/20130621/n379447667.shtml>.

## 第 2 章 纤维素的结构与性能

纤维素是广泛存在于自然界动植物中的天然高分子,它是植物细胞壁的主要成分,也是海洋生物的外膜的组成部分。据测算,世界现存的纤维素量高达万亿吨,每年新生成的纤维素为 1000 亿~1500 亿吨。纤维素有众多的用途,它不仅广泛用于纺织行业,还可用作食品添加剂及其多种工业生产的原材料。纤维素可谓取之不尽,用之不竭,是人类最宝贵的天然可再生资源之一。

### 2.1 纤维素的基本结构

纤维素分子是由葡萄糖通过  $\beta$ -1,4 糖苷键连接起来的链状高分子,当纤维素与无机酸作用发生水解反应时,最终可以得到接近理论量的 D-葡萄糖。



纤维素的分子式为  $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ,其中  $n$  为葡萄糖基的数量,称为聚合度(DP),纤维素的分子量范围为 50000~2500000(相当于 300~15000 个葡萄糖基)。葡萄糖有两种基本的立体构型。由五个碳与一个氧原子构成了一个平面的六元环,碳 1 和碳 4 分别处于六元环中,饱和碳具有正四面体的构型,碳 1 和碳 4 的两个  $\sigma$  键分别用于构成六元环,另两个  $\sigma$  键分别与氢和羟基相连,对于六元环的平面而言,与碳 1 和碳 4 相连的羟基可以处在平面的同一侧,也可以不在同一侧。当碳 1、碳 4 位上的羟基处于葡萄糖环的同一侧时,该结构称为  $\alpha$ -D 葡萄糖;相反,当碳 1、碳 4 位上的羟基不在同一侧时,则称为  $\beta$ -D 葡萄糖(图 2-1)。

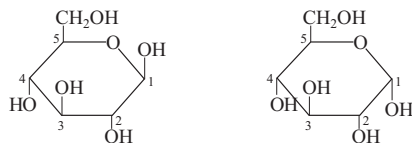


图 2-1  $\beta$ -D 葡萄糖(左)  
和  $\alpha$ -D 葡萄糖(右)

D 和 L 则来自葡萄糖分子立体结构上的差异,饱和碳原子的四个共价键与 4 个原子或原子团相连接时,碳原子处于正四面体的中心,当与其相连的四个基团不相同,便会产生镜像异构。葡萄糖分子中存在 4 个不对称碳原子,因此,有 16 个镜像异构体,即 8 个 D 型和 8 个 L 型。D 和 L 取自英文 Dextrorotatory 和 Levorotatory 的字头,表示右旋和左旋。通常人们都是以 D 型和 L 型的 3 碳糖甘油醛为标准来确定葡萄糖的构型。在投影结构图中,当 3 碳糖甘油醛中与末端相连的伯醇碳原子邻接的不对称碳

原子上的羟基位于右边时,定为 D 型;位于左边时,定为 L 型。同样,开链结构的葡萄糖上与末端相连的伯醇碳原子邻接的不对称碳 5 原子上的羟基位于右边时,定为 D 型;位于左边时,则为 L 型(图 2-2)。纤维素则是由  $\beta$ -D 葡萄糖组成。

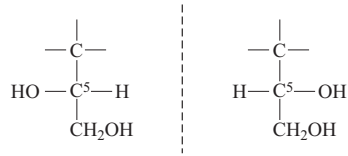


图 2-2 L-型葡萄糖(左)和 D-型葡萄糖(右)

由于内旋转的作用,分子中原子的几何排列会不断发生变化,进而产生了各种内旋转异构体,异构体的数量取决于各种异构体的能量,能量越低存在的概率越大。纤维素分子链的最稳定构象是两个  $\beta$ -D 葡萄糖基平面呈  $180^\circ$ ,并通过苷键连接组成纤维素的最基本晶格单元,即通常认为的椅式结构,如图 2-3、图 2-4 所示。

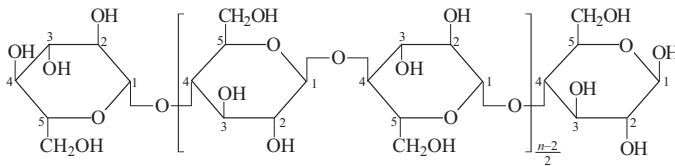


图 2-3 纤维素纤维的结构式

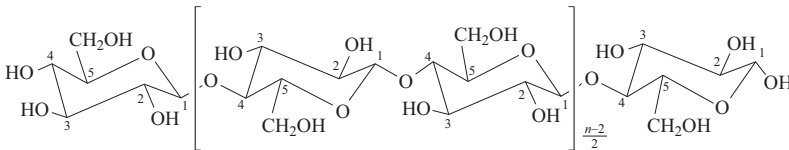


图 2-4 纤维素纤维的椅式构型

## 2.2 纤维素的聚集态结构

与其他天然聚合物比较,纤维素分子的重复单元简单而均一,没有支链结构,使其易于向长度方向伸展,加上葡萄糖环上有多个羟基,十分有利于形成分子内和分子间的氢键。人们对纤维素的立体结构进行了大量的研究,通过射线 X 衍射等手段确立了纤维素的晶体结构,通常认为纤维素的“单元晶胞”属于单斜晶系,具有边长  $a \neq b \neq c$  和晶轴夹角  $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$  的特征。其晶胞参数为: $a = 8.35 \text{ \AA}$ 、 $b = 10.3 \text{ \AA}$ 、 $c = 7.9 \text{ \AA}$  和  $\beta = 84^\circ$ 。其晶态结构如图 2-5 所示。

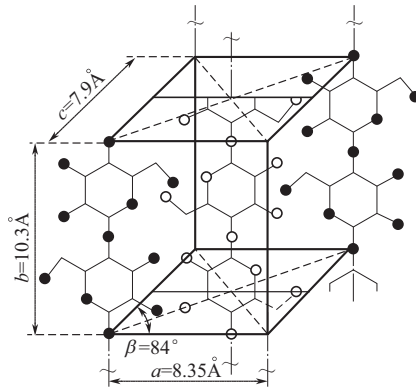


图 2-5 纤维素纤维的晶态结构

X 射线衍射获得的信息实际上反映的是具有一定规律排列的原子的位置,纤维素分子占据了晶体单元的四个角和一条中心线,每一个边上含有一个纤维素的链单位(晶胞),即两个葡萄糖基,并反转  $180^\circ$  连接。这种晶型结构也被称为纤维素 I。除了纤维素 I 之外,迄今已经发现了五种不同结构的变体,称为纤维素 I、纤维素 II、纤维素 III、纤维素 IV、纤维素 V。它们的 X 射线衍射图各具特征,并且 X 射线衍射强度各不相同。各种纤维素的晶胞参数见表 2-1。

表 2-1 各种纤维素的晶胞参数

纤维种类	晶胞参数			
	$a$	$b$	$c$	$\beta$
纤维素 I	8.35Å	10.3Å	7.9Å	$84^\circ$
纤维素 II	8.10Å	10.3Å	9.1Å	$62^\circ$
纤维素 III	7.74Å	10.3Å	9.9Å	$58^\circ$
纤维素 IV	8.11Å	10.3Å	7.9Å	$90^\circ$
纤维素 V	8.11Å	10.3Å	7.9Å	$90^\circ$

人们常把纤维素 I 称为天然纤维素,而将其他几种称为人造纤维素,因为纤维素 I 在各种不同条件下可以演变为其他几种纤维素晶体。例如,纤维素 I 在氢氧化钠作用下,可以获得纤维素 II;纤维素 I 和液态氨作用可以得到纤维素 III;纤维素 I 在高于  $200^\circ\text{C}$  温度下可以获得纤维素 IV 等。相反,人们不能从其他几种纤维素中获得纤维素 I。

纤维素纤维的几种变体都来自于纤维素 I,它们的分子链结构和重复距离几乎相同,其区别在于晶胞大小和形式、链的构象和堆砌形式。在一定条件下,结晶变体间可