

Studies on the Manufacturing Process and the Characterization of Dope from Direct Soluble Cellulose

吳佳龍、

E-mail: 8812463@mail.dyu.edu.tw

ABSTRACT

The material of this experiment was freshness pulp. We milled pulp instead of tearing pulp by hand in the pulp pretreatment process. The dope behaviors and manufacturing dope process which used N-methyl morpholine N-oxide (NMMO) as solvent were investigated in this experiment. The difference of the swelling effect were discussed at various wt% NMMO solvent. Our objects were to raise the concentration of pulp in dope. By the heating of slurry in a oil bath at 130 instead of heating in a vacuum oven, we also studied the phase behavior of the dope with POM to understand dope properties. Experiment results showed that, the pulp concentration in dope was raised to 26wt% by means of milling treatment and heating in oil bath. Also there was the significant results between H₂O/NMMO concentrations change and swelling effect. Hence we used high solvent concentration for the further studies. In the mean time we found that N-methyl caprolactam (NMC) can served as an additive to reduced dope viscose. Finally, we analysis the result by experiment design and statistic analysis method. We found that dope with lower water content showed lower viscosity. We also found a mesomorphpic behavior in dope when the pulp concentrations higher than 22wt%. The oriented films which manufactured from a mesomorphpic dope interesting showed a unusual tensile strength.

Keywords : cellulose ; film ; dope ; viscose ; mesophase ; Liquid Crystal Polymer ; NMMO ; SAS

Table of Contents

封面內頁 簽名頁 授權書 iii 簽署人須知 iv 中文摘要 v 英文摘要 vi 誌謝 vii 目錄 viii 圖目錄 xii 表目錄 xiv 第一章 緒論 1 第二章 文獻回顧 3 2.1 前言 3 2.2 纖維之分類 4 2.3 纖維素纖維 5 2.3-1 纖維素之構造 5 2.3-2 纖維素之化學性質 5 2.3-3 纖維素纖維 8 2.4 纖維素纖維製法的發展 8 2.4-1 衍生溶劑之發展沿革 8 2.4-2 非衍生溶劑之探討 13 2.5 液晶現象的探討 20 2.5-1 液晶現象簡介 20 2.5-2 液晶高分子的分子配列方式 21 2.5-3 液晶高分子的化學結構 23 2.5-4 液晶高分子與一般高分子加工前後的結構差異 23 2.5-5 液晶高分子的應用 23 2.5-6 世上最豐富有機物-Cellulose亦能形成液晶高分子 26 2.6 聚合度之測定方法 28 2.6-1 特性黏度法 30 2.6-2 凝膠滲透層析法 31 2.7 薄膜之加工 34 2.7-1 溶液燒鑄法 34 2.7-2 膠模熔壓製造法 36 2.7-3 特殊纖維素纖維加工法 36 2.8 薄膜之抗張強度 36 第三章 纖維素溶劑法之膠液製程研究 39 3.1 前言 39 3.2 儀器與藥品 40 3.2-1 使用儀器 40 3.2-2 原料與藥品 41 3.3 溶劑法纖維素薄膜之製程 41 3.4 研究方法 42 3.4-1 紙漿預處理 42 3.4-2 紙漿分析 43 3.4-3 纖維膨潤 47 3.4-4 纖維溶解 47 3.4-5 薄膜製作 49 3.5 結果與討論 50 3.5-1 紙漿預處理 50 3.5-2 紙漿聚合度分析 51 3.5-3 纖維膨潤 53 3.5-4 纖維溶解 53 3.5-5 薄膜製作 58 3.6 結論 59 第四章 纖維素溶劑法之膠液特性研究 61 4.1 前言 61 4.2 儀器與藥品 62 4.2-1 儀器 62 4.2-2 藥品 63 4.3 研究方法 63 4.3-1 液晶現象的觀察 63 4.3-2 回應曲面實驗設計 64 4.3-3 膠液黏度的測定 66 4.3-4 薄膜成品的聚合度測定 66 4.3-5 薄膜的拉力強度測試 66 4.3-6 成品TGA測試 69 4.3-7 成品DSC測試 69 4.4 結果與討論 70 4.4-1 液晶現象的觀察 70 4.4-2 膠液黏度的測定 70 4.4-3 薄膜成品的聚合度分析 77 4.4-4 薄膜的拉力強度測試 82 4.4-5 成品TGA測試 91 4.4-6 成品DSC測試 91 4.5 結論 94 第五章 結論與未來展望 95 5.1 結論 95 5.2 未來展望 95 參考文獻 97 圖2-1 近年纖維素薄膜製品的出口概況 6 圖2-2 近年纖維素薄膜製品的進口概況 6 圖2-3 纖維素之分子構造 7 圖2-4 纖維素之結晶構造 7 圖2-5 溶劑NMMO的分子結構 16 圖2-6 纖維素-NMMO-水之三相圖 18 圖2-7 結晶與液晶的分子配列模式 22 圖2-8 液晶高分子與普通高分子結晶在成形加工過程所顯示的分子構造差異性 24 圖2-9 KEVLAR的分子排列構造 25 圖2-10 深海油井台固定所使用阿拉米德(Aramid)索與鋼索的差異性 27 圖2-11 A、B、C三種纖維素在膠液中的組成(濃度)對黏度的關係 29 圖2-12 凝膠滲透層析技術(GPC) 33 圖2-13 膠膜溶液澆鑄之實驗室用展佈裝置 35 圖2-14 聚合物澆鑄工作台 35 圖2-15 聚合物熔態擠壓法之操作程序 37 圖2-16 纖維素纖維之特殊加工法 37 圖2-17 薄膜之抗張測試法 38 圖3-1 纖維素薄膜之製程 42 圖3-2 王研式黏度計 46 圖3-3 NMC (N-methyl caprolactam)的結構 49 圖3-4 不同的溶劑濃度下纖維膨潤比和膨潤時間的關係 54 圖3-5 IRGANOX 245的結構 56 圖3-6 IRGANOX 1010的結構 56 圖3-7 IRGANOX 168的結構 57 圖4-1 Analyzer的安裝 65 圖4-2 Polarizer的安裝 65 圖4-3 十五組實驗變成與軸心點等距離的三度空間座標圖 67 圖4-4 物性測定儀 68 圖4-5 無偏光鏡片下的膠液溶解區塊 71 圖4-6 在偏光鏡片呈90度角下的膠液溶解區塊(同上) 71 圖4-7 NMC = 0、2.5、5.0 wt% (vis.) 75 圖4-8 pulp = 20、23、26 wt% (vis.) 76 圖4-9 m.r. = 0.5、0.75、1.0 (vis.) 78 圖4-10 m.r. = 0.5、0.75、1.0 (D.P.) 81 圖4-11 pulp = 20、23、26 wt% (D.P.) 83 圖4-12 NMC = 0、2.5、5.0 wt% (D.P.) 84 圖4-13 m.r. = .5、0.75、1.0 (Fd) 88 圖4-14 pulp = 20、23、26 wt% (Fd) 89 圖4-15 NMC = 0、2.5、5.0 wt% (Fd) 90 圖4-16 南非短纖的TGA測試圖 92 圖4-17 南非短纖的DSC測試圖 93 圖4-18 film4的DSC測試圖 93 表2-1 溶劑法纖維素纖維發展史 16 表2-2 特性黏度/分子量數[] = KMa

32 表3-1 四種新鮮紙漿的聚合度測試 52 表3-2 南非短纖經打散後的聚合度衰退率 52 表3-3 在90 °C下經過十小時烘乾結果 52
表3-4 經不同濃度的溶劑及澎潤時間下觀察纖維和原先為的寬度比 54 表3-5 各種配方下的纖維溶解時間 58 表4-1 利用STATGRAF所設計出的15組實驗配方 67 表4-2 各配方及其液晶相變化溫度 72 表4-3各配方及其黏度值 73 表4-4 SAS程式的程序語法 73 表4-5 理論黏度最小值的配方 74 表4-6 理論黏度最大值的配方 74 表4-7各配方及其聚合度 79 表4-8 欲求得最大聚合度的程序語法 79 表4-9 聚合度最大值的配方 80 表4-10 各配方及其薄膜拉力強度 85 表4-11 欲求得最大拉力強度的程序語法 85 表4-12 薄膜拉力強度最大值的配方 86 表4-13 十五組配方的裂解溫度 92

REFERENCES

1. 小林伸吉, 1993, 纖維學會雜誌, p48、548。
2. 中田一郎, 堀文一, 1991, 液晶製法與應用, 復漢出版社, 台南, p18。
3. 王三郎, 1994, 應用微生物學, 高立出版社, 台北, p422-423。
4. 王敏泰, 1975, 紡織纖維學, 中華書局, p98、134、144、172。
5. 紡拓會產業發展組, 1998, "新嫫縈加工動向", 紡織月刊, 紡拓會, 第24期。
6. 洪哲穎, 1992, 回應曲面實驗設計法在微生物酵素生產上之應用, 化工, 39(2), p3-18。
7. 范啟明, 1983, 現代聚合物化學, 東華書局, 台北。
8. 郭建志, 1992, 高分子的高科技應用, 高立出版社, 台北。
9. 陳燕玲, 扭轉纖維素產品逆勢的Lyocell纖維, 紡織速報, 3(12)。
10. 游振宗, 1989, 天然纖維素纖維, 超級科技圖書, 台北。
11. 楊思廉, 甘炳陽, 賴義成, 戴瑞益, 王東源, 1993, "工業化學概論" 五洲出版社, 台北。
12. 賴春朵, 1998, 溶劑法纖維素薄膜之製程與特性探討, 大葉大學碩士論文。
13. 劉榮魁, 1996, 精緻纖維素纖維-Tencel之紡紗技術探討, 紡織中心 期刊, 6(2)。
14. 劉熾章, 1990, 纖維理化, 新學識文教出版:128~129。
15. 羅振芳講, 谷雲川, 林勝傑譯, 1976, 由纖維素製成合成聚合物之單體化合物, 中華林學季刊, 9(3):91-98。
16. CNS, 13393, 紙漿相對黏度試驗法(王研法), 中央標準局。