



[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 93101825.0

[51]Int.Cl⁵

C08L 97/02

[43]公开日 1994 年 8 月 24 日

[22]申请日 93.2.19

[71]申请人 武汉大学

地址 430072湖北省武汉市珞珈山

[72]发明人 张俐娜 杨 光 严山红 刘海清

[74]专利代理机构 武汉大学专利事务所

代理人 余鼎章

C08J 5/18

说明书页数:

附图页数:

[54]发明名称 高抗水性高强度再生纤维素膜制备方法

[57]摘要

本发明公开了一种制备高抗水性高强度生物可降解膜的方法。以芦苇浆、麦杆浆或棉短绒浆为原料,采用新铜氨法通过中试设备制造再生纤维素膜。该法的特点是铜用量少(2~3%),再生纤维素溶解迅速。这种膜只用少量稀桐油交联后就具有优良的抗水性能和强韧性,干膜和湿膜的抗张强度分别为 $312\text{kg}/\text{cm}^2$ 和 $200\text{kg}/\text{cm}^2$,断裂伸长分别为 83% 和 88%。其力学性能优于聚乙烯膜,而且无毒、无害、耐低温。该膜埋在土壤中半年左右可被微生物完全降解掉,有利于环境保护,因此是理想的农用膜及包装膜材料。而且大规模工业化生产可创造显著的经济效益和较高的社会效益。

权 利 要 求 书

1. 一种天然高分子纤维素膜,采用新铜氨法制备生物可降解性再生纤维素膜,其特征在于:以造纸用的芦苇浆、麦杆浆或棉短绒浆为原料,按新铜氨法,使 α -纤维素与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、氨水混合搅拌,使纤维素易于溶解,经碱、酸二步凝固处理而成无色透明薄膜,再经拉伸取向、增塑、干燥、表面交联处理步骤,得到抗水、强韧性的再生纤维素膜;

2. 按权利要求1所述的新铜氨法,其特征在于:以粘均分子量 M_n 为 $5 \times 10^4 \sim 25 \times 10^4$ 的芦苇浆、麦杆浆或棉短绒为原料,在 10°C 以下,与活化后的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 和氨水(20—26%)混合溶解成深兰色透明液体;各组份重量百分比为:

α -纤维素	5~10%
铜	2~3%
氨	8~12%;

其余部分为水;

3. 按权利要求1所述的碱、酸二步凝固处理,其特征在于:纤维素溶液在碱、酸二步凝固浴中能在0.5~2分钟内凝固并再生成无色透明薄膜;在 $15 \sim 20^\circ\text{C}$ 下,使用的 NaOH 的浓度为10~15%,在 $20 \sim 25^\circ\text{C}$ 下,使用的 H_2SO_4 的浓度为5~8%;使用的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 需经用碱液活化后,再输入溶解槽;

4. 按权利要求1所述的提高纤维素膜抗水性和强韧性交联步骤,其特征在于:用稀桐油处理再生纤维素膜,稀桐油中需加入0.01~0.03%的催化剂CYCO;在 $80 \sim 100^\circ\text{C}$ 下,用稀桐油处理1~3分钟内可迅速交联形成极薄的防水层。

高抗水性高强度再生纤维素膜制备方法

目前塑料薄膜已成为人类社会用途广泛的物质,但是塑料废膜在自然界难以降解而造成环境污染,例如:农用地膜残留在土壤中阻碍毛细作用和破坏土壤物性,引起作物减产。各种塑料包装膜、购物袋用完丢弃后不仅污染环境而且经常引起陆地海洋动物误食而窒息死亡,焚烧又产生废气污染大气层……。为此,必须研究和开发生物可降解膜。植物纤维素是地球上最丰富的资源,利用各种纤维素浆生产生物可降解膜不仅原料充足、价廉而且可保护环境。

近十年再生纤维素膜的研制和开发进展较块。苏联(Su1047928,1983)、西德(DE3002438A1,1980)、日本(Polymer J. 16,857,1984)等均报导了用铜氨法制备再生纤维素丝和膜。中国专利(881030368 和 901092509)也公开了用铜氨法制备再生纤维素膜的方法。上述一些方法的不足之处是纤维素铜氨溶液中铜用量较高,这不仅不利于溶液凝固成膜,而且影响成本。此外,上述再生纤维素膜均不耐水,湿膜强度下降利害。另处,上述方法所使用的原料均采用棉短绒浆,这样,限制了原料来源。

本发明的目的是制备抗水性高强度再生纤维素膜、并不断降低成本。

实现本发明的目的所采取的措施是以造纸用的芦苇浆、麦杆浆或棉短绒浆为原料,这些浆料的 α -纤维素含量为80~95%。 α -纤维素与 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 、氨水(20~26%)在0~10℃下混合、搅拌后迅速生成纤维素铜氨络合物,从而使纤维素溶解,变成深兰色透明溶液。各组分的重量百分比如下:

α -纤维素	5—10%
铜	2—3%
氨	8—12%
水	其余部分

本发明的关键是用碱液活化 $\text{Cu}(\text{OH})_2$,可大大提高其效率,使纤维素易于溶解,而且可使铜用量降低到3%以下。过去的专利报导铜含量最低为3.2%,最高达4.4%。这样制得的纤维素溶液,在碱、酸二步凝固浴(10~15%NaOH水溶液,15~20℃;5~8% H_2SO_4 水溶液,20~25℃)中能在0.5~2分钟内凝固并再生成无色透明薄膜,再经拉伸取向、增塑、干燥(50~70℃)后用少许稀桐油(含0.01—0.03% 催化剂CYCO)处理,并在80~100℃下经过1~3分钟即

可交联。

本发明与已知技术相比有实质性差别,且具有明显的实质性进步。本发明以造纸用芦苇浆、麦杆浆或棉短绒浆为原料,其粘均分子量 M_n 为 $5 \times 10^4 \sim 25 \times 10^4$, 采用新铜氨法通过中试设备制造出抗水性、高强度再生纤维素膜,在水中浸泡后仍保持优良的力学性能,而且又具有生物可降解性特点,是理想的农膜和包装膜,同时,本发明方法可采用各种植物纤维或农业废弃物制的纤维素浆,原料丰富且价廉。这类膜不仅力学性能优于聚乙烯膜,且无毒、无害,又能耐低温,即使被动物误食后,也无害,并可被消化掉。

由于本发明的膜生产过程所用的化工原料均可回收,投入工业化生产(如生产规模 2000 吨/年以上),则具有显著的经济效益(8000 元/吨)和较高的社会效益。

实施例:

在低于 10°C 的溶解槽内加入 5kg 纤维素($M_n=16 \times 10^4$), 2.6kg 活化的 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 及 31kg 氨水(其中 NH_3 为 7.4kg)搅拌五小时,溶解 4 小时以上,再加 20kg 软水稀释,并搅拌 1 小时,这样制得的溶液再通过 80 目镍铬网过滤,然后在真空罐中脱泡 40 小时。纤维素溶液从磨口喷出后,在以下凝固液中进行二步浴凝固膜成型: 10%NaOH 水溶液, 20°C ; 5% H_2SO_4 , 25°C 。成型速度为 28 米/分钟,膜经过拉伸取向,增塑、干燥后再用少量稀桐油处理并在 80°C 下交联。这种膜具有优良的抗水性、强度和柔性,其干膜和用水浸泡的湿膜的抗张强度分别为 $312\text{kg}/\text{cm}^2$ 和 $200\text{kg}/\text{cm}^2$; 断裂伸长分别为 83%和 88%; 撕裂强度为 $97\text{kg}/\text{cm}^2$ 。而且,膜埋在土壤中 3 个月左右就变成碎片,半年左右被微生物完全分解掉。

发明专利证书

发明专利证书

发明名称: 高拉水性高强度再生纤维增强膜

发明人: 张树德; 潘光; 严山红; 刘瑞清

专利号: ZL 93 1 01825.0 国际专利分类号: D01F 2/04

专利申请日: 1993 年 2 月 19 日

专利权人: 武汉大学

该发明已由本局依照中华人民共和国专利法进行
审查, 决定授予专利权。

证书号 第 50623 号



本發明已由本局依照專利法進行審查, 決定于 1993 年 4 月
21 日授予專利權, 確定本證書於本專利登記簿上予以登記, 專利
權自公告確定之日起生效。

本專利的專利權期限為二十年, 自申請日起算, 專利權人在
我國專利法及其實施細則規定繳納年費, 繳納本專利年費的期限是
每年 3 月 19 日前一個月內, 未繳納規定繳納年費的, 專利權自
應繳納年費期限之日起終止。

專利證書記載專利登記時的法律狀況, 專利權的轉讓、繼承、
讓與、光顧、終止和專利權人的姓名或名稱、國籍、地址變更等事
項均載入專利登記簿上。

專利号: 93101825.0

局長 姜穎

