

溶解浆纤维素纤维在 NaOH/添加剂水溶液中溶解效果的纤维质量分析

石 岩*, 赵姗姗, 吉宁宁, 王 芳, 张 萌

(天津商业大学包装工程系, 天津 300134)

摘要:目前商业溶解木浆纤维素纤维的聚合度多在 500~1800 左右, 这些浆粕的纤维素分子量具有多分散性。因此, 本文以不同特征的溶解浆为纤维素纤维原料, 结合纤维质量, 分析讨论了 NaOH 水溶液中具有氢键受体物质的添加对其溶解不均一纤维素物料的影响。结果表明, 与溶解纯纤维素不同, NaOH/添加剂水溶液对溶解浆纤维素纤维的溶解能力与浆纤维素纤维水溶液体系中纤维的粗度、纤维的刚硬程度和添加剂种类密切相关。混合添加剂的溶剂体系、添加少量氨基磺酸钠和环己基氨基磺酸钠的溶剂体系促进了较长纤维素纤维的溶解。

关键词:溶解浆; 纤维素; 氢氧化钠溶液; 溶解; 纤维分析

引言

作为一种水相非衍生化的纤维素溶剂, 氢氧化钠/添加剂水溶液体系因价格低廉、环境友好引起了众多研究者的兴趣^[1,2]。1998 年日本学者 Isogai 等^[3]首先用 8%~9% NaOH 溶液来溶解微晶纤维素, 经过冷冻-解冻-稀释等一系列过程得到了透明的溶液, 并提出微晶纤维素的溶解与纤维的结晶形态及结晶指数无关。但该溶剂仅能溶解经过蒸汽爆破处理的聚合度低于 250 的木浆纤维素, 不能溶解稍高聚合度的棉短绒浆等^[4]纤维素。在此基础上, 许多研究者通过尿素、硫脲、聚乙二醇、己内酰胺等物质的添加或混合添加^[5~13], 试验了不同浓度配比的氢氧化钠/添加剂水溶液体系的溶解能力。结果发现, 添加剂的存在使得纤维素在氢氧化钠水溶液中的溶胀作用增加, 直至溶解。7% NaOH/12% 尿素溶液^[14]、9.5% NaOH/4.5% 硫脲溶液^[15]、9% NaOH/1% PEG 溶液^[9]、7% NaOH/9% 尿素/9% 硫脲溶液^[7]、8% NaOH/8% 尿素/6.5% 硫脲溶液^[16]、6% NaOH/4% 尿素溶液^[17]等在低温对不同浓度的纤维素达到了较好的溶解效果。研究发现, 高结晶度的纤维素未必溶解度低, 溶解度增加是由于纤维素分子量的降低^[18,19], 即纤维素纤维长度的降低。最近, 我们研究发现, 添加少量具有 4 个氢键受体的氨基磺酸钠和环己基氨基磺酸钠到 7% NaOH 水溶液中对溶解浆纤维素纤维的溶解产生了促进作用。鉴于此, 本论文评价了溶解浆纤维素纤维在不同添加剂组成的 NaOH 水溶液中溶解后的纤维质量。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

WGT-S 透光率/雾度测定仪: 上海申光制造; 纤维质量分析仪 (L&W Fiber Tester-912): 瑞典 Lorentzen&Wettre 公司; DT-6 多头磁力搅拌器: 江苏省金坛市易辰仪器制造有限公司; 76-1 搅拌恒温玻璃水浴器: 常州国华电器有限公司; SHZ-DIII 循环水真空泵: 上海瑞兹仪器设备有限公司; L535-1 台式低速离心机: 长沙湘仪离心机仪器有限公司; FYL-YS-128 低温冰箱: 北京福意电器有限公司; 乌氏粘度计

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.012.007

收稿: 2016-05-31; 修回: 2016-09-27;

基金项目: 国家自然科学基金项目 (51403156); 天津市应用基础与前沿技术研究计划自然科学基金一般项目 (13JCYBJC38800);

作者简介: 石岩 (1975—), 女, 博士, 主要从事溶解浆纤维素纤维溶解的研究;

* 通讯联系人, E-mail: shyan@tjcu.edu.cn.

(0.9~1.0mm);杭州市拱墅区凯英仪器经营部。进口针叶木溶解浆(DP=1520,纤维素含量 97.34%,结晶度 85.0%);日本 Okito 株式会社;阔叶木溶解浆(DP=800,纤维素含量 $\geq 92\%$,结晶度 86.4%)、竹溶解浆(DP=650,纤维素含量 $\geq 92\%$,结晶度 77.2%)均购自河南慧宁贸易有限责任公司;氢氧化钠、尿素、硫脲、盐酸均为分析纯;天津市化学试剂公司生产;氨基磺酸钠纯度 98%;天津希恩思生化科技有限公司;环己基氨基磺酸钠,高纯 $\geq 99\%$;上海源叶生物科技有限公司;蒸馏水。

1.2 实验方法

1.2.1 溶解浆纤维素纤维在水中润胀能力的观察 在样品瓶中放入称好的相当于绝干浆重量 0.2g 的溶解浆,加蒸馏水到 10mL 充分搅拌润胀 2h,借助 50mL 水将纤维水悬浮液全部倒入带磨砂玻璃珠的玻璃瓶中,剧烈摇晃 10min 左右,把玻璃瓶中的纤维悬浮液全部转移到测试用的 400mL 烧杯里以进行纤维质量分析。

1.2.2 NaOH/添加剂水溶液的配制 首先配制三种代表性的氢氧化钠水溶液溶剂体系:7%NaOH/12%尿素溶液、9.5%NaOH/4.5%硫脲溶液和 8%NaOH/8%尿素/6.5%硫脲溶液。此外为了对比添加剂的作用,配制无添加剂的 7%NaOH 水溶液^[20];基于我们前期的实验发现选择性地配制 7%NaOH/0.1%氨基磺酸钠水溶液体系和 7%NaOH/0.4%环己基氨基磺酸钠水溶液体系。

1.2.3 不同溶解浆纤维素纤维的溶解实验 按照 2%(wt)称量溶解浆和加入纤维素溶剂。然后经过搅拌-冷冻-解冻-搅拌一系列过程获得溶解浆纤维素纤维溶解体系。

1.2.4 透光率的测定 先将蒸馏水装于玻璃液槽内,作为标准参比样品置于透光率测试仪样品台上测量标准溶液的透光率。再将解冻后的溶解浆纤维素纤维溶解体系摇匀后倒入干净的玻璃液槽内,置于样品台上测量试样的透光率,试样的透光率与标准溶液的透光率的比值即为该溶解体系的透光率,记下数据。重复测试取平均值。

1.2.5 纤维素溶液粘度的测定 先将解冻搅拌均匀的溶解浆纤维素溶解体系转移到 50mL 离心管中进行离心(转速 4000r/min,设定时间 10min)。然后用移液枪贴着管壁缓慢吸取将离心管中的上层清液移取到乌氏粘度计中进行粘度测试(以流经粘度计测量球上下两个刻度线的时间来表示),重复三次取平均值。

1.2.6 溶解浆纤维素纤维溶解后纤维质量分析 取 1.2.3 中相当于绝干浆重量 0.2g 的溶解浆溶解液 10mL,用稀盐酸调至中性后借助 50mL 水将溶解液全部倒入带磨砂玻璃珠的玻璃瓶中,剧烈摇晃 10min 左右。把玻璃瓶中的溶解液全部转移到测试用的 400mL 烧杯里以进行纤维质量分析(同 1.2.1)。

2 结果与讨论

2.1 不同溶解浆纤维素纤维在水中润胀能力的比较

由于细小纤维的存在不利于数均长度对纤维真实长度的反映,因而选质均长度表示纤维的平均长度。一般来说长纤维上具有较多的氢键结合点。扭结指数的大小可表征纤维细胞壁受损产生生硬的转折程度。纤维粗度的大小可表征纤维的润胀程度或细小纤维结合的程度。由图 1 和表 1 可见,三种溶解浆中阔叶木溶解浆短小纤维最多,纤维平均长度较小,长度集中在 0.2mm~1.0mm,纤维长度分布窄;针叶木溶解浆和竹溶解浆纤维长度分布范围比较宽,长纤维含量都较低,两者纤维平均长度都较长,前者纤维最长约 4.5mm,后者纤维最长约 7.5mm。针叶木溶解浆细小纤维含量较低,而竹溶解浆细小纤维含量最高。竹溶解浆纤维的扭结指数最小,表明竹溶解浆纤维直而刚硬;针叶木溶解浆纤维的扭结指数最大,表明针叶木溶解浆纤维柔软易扭曲。平均纤维宽度最大的溶解浆,纤维的粗度也是最大的。针叶木溶解浆的纤维粗度最大,竹溶解浆次之,阔叶木溶解浆最小。这些数值说明,针叶木溶解浆润胀性能最好,竹溶解浆次之,阔叶木溶解浆润胀性能最差。

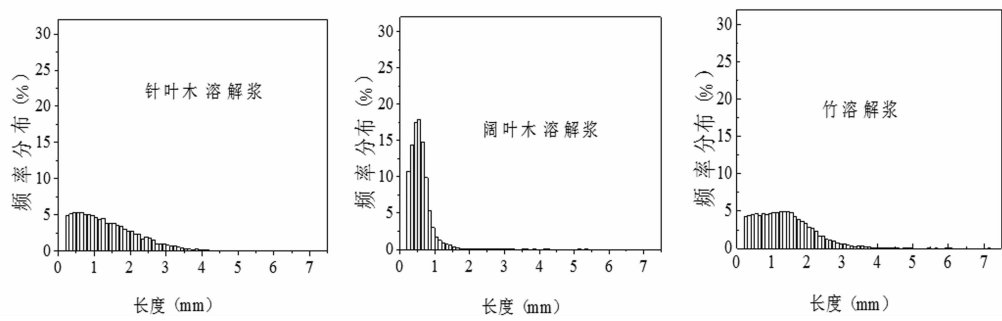


图 1 不同溶解浆纤维素纤维在水中的纤维长度频率分布

Figure 1 Fiber length frequency distribution of different dissolving pulp cellulose fibers in water

表 1 三种溶解浆在水中的纤维参数

Table 1 Fiber parameter of three dissolving pulps

溶剂种类	0.2~7.5mm 质均 长度 L_w /(mm)	纤维质均 宽度/(μm)	0.0~0.2mm 数均细小 纤维含量/%	扭结指数/(mm^{-1})	粗度/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1}$)
针叶木溶解浆	1.496	37.2	23.2	0.937	206.1
阔叶木溶解浆	0.587	18.2	39.9	0.713	53.6
竹溶解浆	1.490	21.3	61.6	0.588	106.7

2.2 三种溶解浆纤维素纤维在不同溶剂中溶解效果的对比

尽管不同溶解浆在几种溶剂中都未能完全溶解而形成了悬浮液,但基于溶解生成的纤维素溶液粘度的大小(如图 2 所示),几种溶剂对针叶木溶解浆的溶解能力排序为:8%NaOH/8%尿素/6.5%硫脲水溶液>7%NaOH/0.1%氨基磺酸钠水溶液>7%NaOH/0.4%环己基氨基磺酸钠水溶液>7%NaOH/12%尿素水溶液(7%NaOH 水溶液)>9.5%NaOH/4.5%硫脲水溶液;几种溶剂对阔叶木溶解浆的溶解能力排序为:8%NaOH/8%尿素/6.5%硫脲水溶液>7%NaOH/0.1%氨基磺酸钠水溶液>7%NaOH/0.4%环己基氨基磺酸钠水溶液>7%NaOH/12%尿素水溶液>7%NaOH 水溶液>9.5%NaOH/4.5%硫脲水溶液;几种溶剂对竹溶解浆的溶解能力排序为:8%NaOH/8%尿素/6.5%硫脲水溶液>7%NaOH/0.4%环己基氨基磺酸钠水溶液>7%NaOH/0.1%氨基磺酸钠水溶液>7%NaOH/12%尿素水溶液>9.5%NaOH/4.5%硫脲水溶液>7%NaOH 水溶液。这说明混合添加剂的溶剂体系、添加少量氨基磺酸钠和环己基氨基磺酸钠的溶剂体系均可促进较长纤维素纤维的溶解。

由图 2 发现纤维素纤维溶解体系的透光率大小与纤维素溶液粘度的大小并不一致。例如,图 2(1)中的 9.5%NaOH/4.5%硫脲纤维素溶解体系的透光率比 7%NaOH/12%尿素纤维素溶解体系的透光率大,而前者获得的纤维素溶液的粘度小于后者,可能是由于前者的溶解体系含有较少的细小纤维(见表 2),因而溶解体系的透光率较高。

2.3 三种溶解浆纤维素纤维溶解后纤维质量分析

2.3.1 针叶木溶解浆在不同添加剂的 NaOH 水溶液中溶解后纤维长度分布 由图 3 和表 2 可见,经溶剂冷冻溶解后,虽然 7%NaOH 溶液和 7%NaOH/12%尿素水溶液溶解体系的纤维平均长度、宽度和粗度差不多,但前者的细小纤维含量最高,说明经 7%NaOH 溶剂溶解后短小纤维占绝大比例,且存在部分未溶的长纤维。而尿素的添加使纤维逐级降解形成更短纤维溶解消失。硫脲的添加使长纤维降解形成更多细小纤维,然后溶解主要是细小纤维的溶解,结果相当多的可溶解的细小纤维再生后聚集成假的“细小纤维束”。溶解效果最好的 8%NaOH/8%尿素/6.5%硫脲溶液使纤维逐级降解形成更短纤维溶解消失,但仍存在少量长纤维。这表明尿素作为氢键受体更容易进入较长纤维分子的结晶区内。添加少量氨

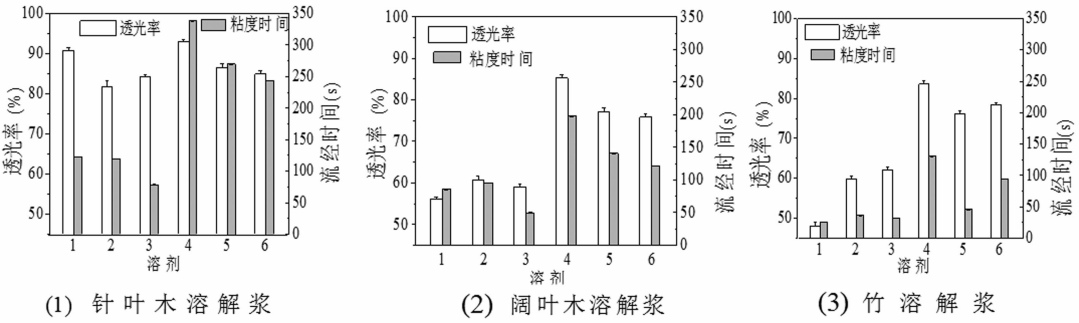


图 2 三种溶解浆在不同溶剂中的溶解情况

1~7%NaOH 水溶液,2~7%NaOH/12%尿素水溶液,3~9.5%NaOH/4.5%硫脲水溶液,4~8% NaOH/8%尿素/6.5%硫脲水溶液,5~7% NaOH/0.1%氨基磺酸钠水溶液,6~7%NaOH/0.4%环己基氨基磺酸钠水溶液

Figure 2 Dissolution of three dissolving pulps in different solvent

1~7%NaOH aqueous solution,2~7%NaOH/12%urea aqueous solution,3~9.5%NaOH/4.5% thiourea aqueous solution,4~8% NaOH/8%urea/6.5%thiourea aqueous solution,5~7% NaOH/0.1% sodium sulfamate aqueous solution,6~7%NaOH/0.4% sodium cyclamate aqueous solution

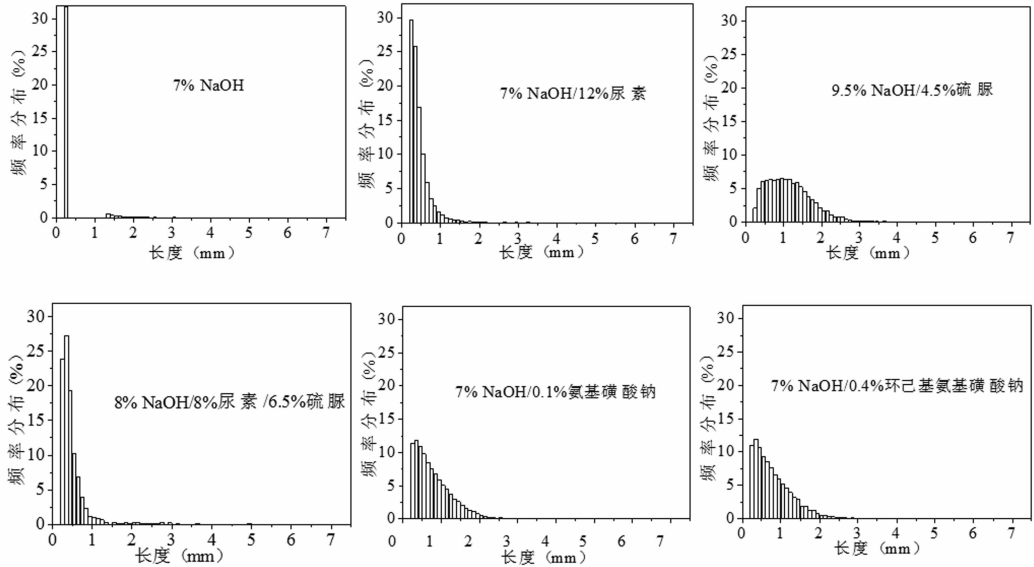


图 3 针叶木溶解浆纤维素纤维溶解后纤维长度频率分布

Figure 3 Fiber length frequency distribution of softwood dissolving pulp cellulose fibers after dissolution

基磺酸钠和环己基氨基磺酸钠的溶剂使长纤维裂解成中等长度纤维,短小纤维含量较低,表明二者的添加更加有利于较长纤维分子的溶解或降解,环己基的空间效应更利于它作为氢键受体的发挥。

2.3.2 阔叶木溶解浆在不同添加剂的 NaOH 水溶液中溶解后纤维长度分布 由图 4 和表 3 可见,经溶剂冷冻溶解后,不论哪种溶剂,纤维平均长度相差不大,但纤维宽度变化较大,无添加剂的 7%NaOH 溶解体系的细小纤维含量仍是最大。8%NaOH/8%尿素/6.5%硫脲溶解体系的纤维宽度最大溶解能力最强。总之,纤维长度分布越窄的纤维素纤维溶解后的纤维参数受添加剂影响较小。

2.3.3 竹溶解浆在不同添加剂的 NaOH 水溶液中溶解后纤维长度分布 由图 5 和表 4 可见,经溶剂冷冻溶解后,8% NaOH/8%尿素/6.5%硫脲溶解体系、添加氨基磺酸钠和环己基氨基磺酸钠的溶解体系的纤维宽度都大于 7%NaOH/12%尿素溶解体系和 9.5%NaOH/4.5%硫脲溶解体系的纤维宽度。结合

表 2 针叶木溶解浆在不同添加剂的 NaOH 水溶液中溶解后纤维参数

添加剂种类	0.2~7.5mm 质均	纤维质均	0.0~0.2mm 数均	扭结指数/	粗度/
	长度 $L_w/(mm)$	宽度/ (μm)	细小纤维含量/%	(mm^{-1})	$(\mu g \cdot m^{-1})$
无	0.453	54.7	48.3	1.006	262.5
尿素	0.452	55.0	17.8	1.070	278.0
硫脲	1.153	60.8	3.8	1.160	355.2
尿素/硫脲	0.496	68.6	37.6	1.166	410.6
氨基磺酸钠	0.787	45.5	22.8	1.102	244.8
环己基氨基磺酸钠	0.796	46.3	22.6	1.171	270.2

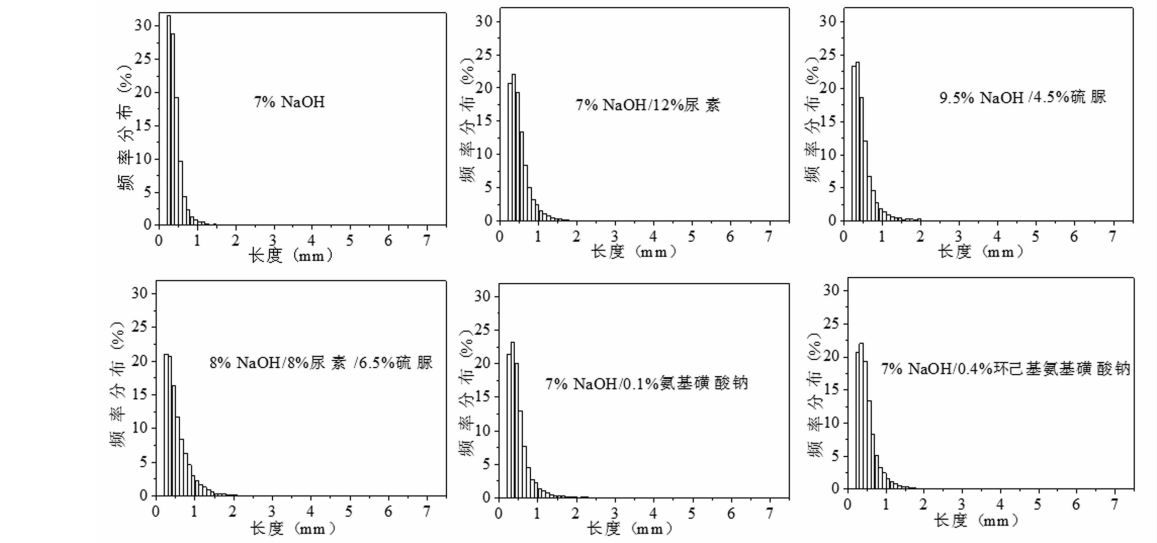


图 4 阔叶木溶解浆纤维素纤维溶解后纤维长度频率分布

Figure 4 Fiber length frequency distribution of hardwood dissolving pulp cellulose fibers after dissolution

表 3 阔叶木溶解浆在不同添加剂的 NaOH 水溶液中溶解后纤维参数

添加剂种类	0.2~7.5mm 质均	纤维质均	0.0~0.2mm 数均	扭结指数/	粗度/
	长度 $L_w/(mm)$	宽度/ (μm)	细小纤维含量/%	(mm^{-1})	$(\mu g \cdot m^{-1})$
无	0.409	22.8	81.6	0.973	85.4
尿素	0.504	23.8	59.7	0.968	101.1
硫脲	0.500	22.9	68.3	0.923	119.4
尿素/硫脲	0.535	65.2	44.0	1.229	277.4
氨基磺酸钠	0.516	21.7	57.4	1.009	102.8
环己基氨基磺酸钠	0.496	20.3	64.4	0.932	102.5

2.2 中测得的溶解效果似乎共同验证了 2 个都具有 4 个氢键受体的添加剂氨基磺酸钠和环己基氨基磺酸钠的添加改善了竹溶解浆纤维素纤维的溶解。表明合适添加剂的选择,使得微细纤维横向溶胀充分,使得水合钠离子更易进入原细纤维破坏纤维素晶区大分子间的结合力,从而使纤维素溶解。

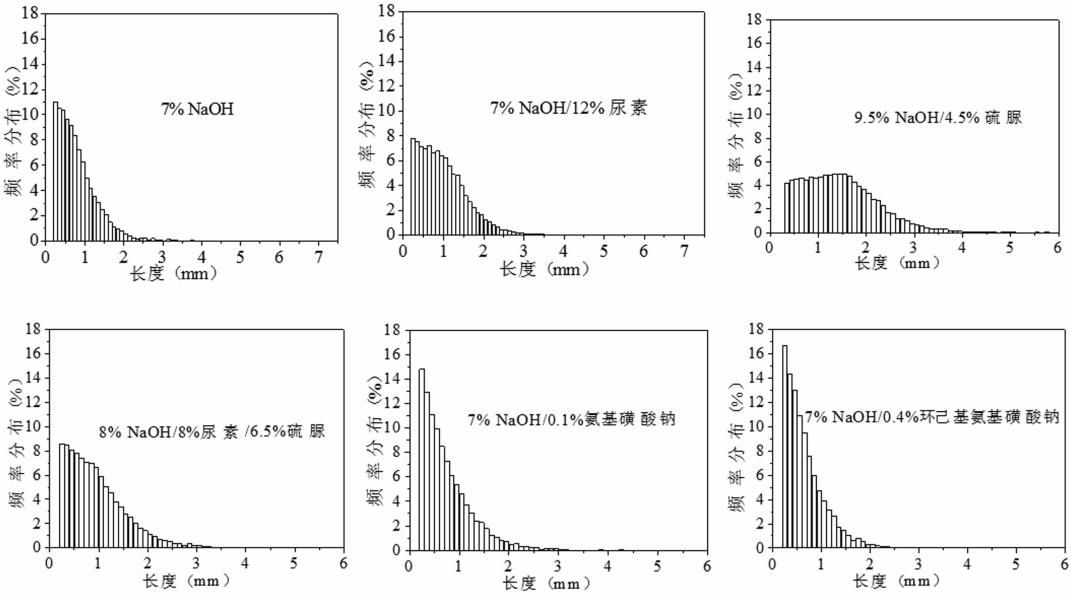


图 5 竹溶解浆纤维素纤维溶解后纤维长度频率分布

Figure 5 Fiber length frequency distribution of bamboo dissolving pulp cellulose fibers after dissolution

表 4 竹溶解浆在在不同添加剂的 NaOH 水溶液中溶解后纤维参数

Table 4 Fiber parameter of bamboo dissolving pulp after dissolution in NaOH aqueous solution with different additives

	0.2~7.5mm 质均 长度 L_w /(mm)	纤维质均 宽度/ (μm)	0.0~0.2mm 数均 细小纤维含量/%	扭结指数/ (mm^{-1})	粗度/ $(\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-1})$
无	0.809	39.8	60.3	1.464	140.7
尿素	1.002	29.6	63.5	1.362	135.2
硫脲	1.367	20.1	52.7	1.088	130.8
尿素/硫脲	0.957	38.5	43.5	1.361	161.2
氨基磺酸钠	0.747	33.4	73.5	1.312	45.9
环己基氨基磺酸钠	0.660	35.1	68.2	1.403	114.1

3 结论

(1) 不同浆纤维素部分溶解的悬浮体系的透光率的大小并不能评价溶剂对不同浆纤维素纤维的溶解能力,用乌氏粘度计测得的纤维素溶液粘度的大小真实地反映了溶剂体系对不同浆纤维素纤维的溶解能力;

(2) 聚合度大的针叶木溶解浆易于溶解,聚合度小的竹溶解浆难于溶解。纤维素纤维长度的降低反映了其溶解效果。此外,溶解效果也与浆纤维素纤维水溶液体系中纤维的粗度和纤维的刚硬程度有关。纤维素纤维水溶液体系中,纤维的粗度越大,该浆纤维的润胀性能最好,在纤维素溶剂中的溶解效果最好。润胀性能较好,但纤维刚硬的浆在纤维素溶剂中的溶解效果也会变差;

(3) 从溶解后的纤维分布来看,不论哪种溶解浆纤维素纤维在添加氨基磺酸钠和环己基氨基磺酸钠的溶解体系中的纤维分布都呈现阶梯状分布;

(4) 虽然受溶解生成的纤维素溶液再生成纤维素纤维的影响,添加剂的加入阻碍了长纤维不断以细小纤维形式的剥离溶解。纤维长度分布越窄的阔叶木溶解浆纤维素纤维溶解后的纤维参数受添加剂种

类的影响较小；

(5) 与溶解纯纤维素不同,NaOH/添加剂水溶液对溶解浆纤维素纤维的溶解能力与浆种类和添加剂种类密切相关。添加少量氨基磺酸钠和环己基氨基磺酸钠的溶剂体系似乎更加有利于竹溶解浆纤维素纤维的溶解。

参考文献：

[1] 吕昂,张俐娜. 高分子学报, 2007,10: 937~943.

[2] 高延东,周梦怡.造纸科学与技术,2013,32(4):38~43.

[3] Isogai A, Atalla R H. Cellulose, 1998, 5: 309~319.

[4] 张俐娜,阮东,金惠明,邓靖平,周金平,陈辉. 中国发明专利 CN, 1544515A. 2004-11.

[5] Jin H, Zha C X, Gu L X. Carbohydr Res, 2007, 342(6):851~858.

[6] 金华进,顾利霞.中国发明专利,CN1699442. 2005-11-23.

[7] 王怀芳,朱平,张传杰.合成纤维,2008, 7:28~32.

[8] 赵地顺,李贺,刘猛帅,付林林,张娟. 高等学校化学学报, 2011, 32(7):1629~1633.

[9] Yan L F, Gao Z J. Cellulose, 2008, 15:789~796.

[10] 孙海燕. 江苏纺织, 2014(3):35~37.

[11] 李荣超,郭宪英.科学技术与工程,2011,11(10):1671~1815.

[12] 查纯喜.上海:东华大学硕士学位论文. 2007:13~24.

[13] 李贺.河北科技大学硕士学位论文, 2012:10~19.

[14] 张俐娜,蔡杰. 中国发明专利 C08L, 1557864. 2004-12-29.

[15] 张俐娜,阮东. 全国高分子学术论文报告会. 北京:中国学术期刊电子杂志出版社, 2005 年 10 月 9-13 日: 594.

[16] Zhang S, Wang W C, Li F X, Yu J Y. Cellulose Chem Technol, 2013,47(9/10):671~679.

[17] 吕阳成,吴影新. 清华大学学报:自然科学版, 2007, 47(9):1503~1506.

[18] Wang Y. PhD Thesis,US: Georgia Institute of Technology, 2008, 12:1~133.

[19] Wang Y, Zhao Y L, Deng Y L. Carbohydr Polym, 2008, 72(1): 178~184.

[20] Moigne N L, Navard P. Cellulose, 2010, 17:31~45.

Quality Analysis of Dissolving Pulp Cellulose Fibers in NaOH/Additives Aqueous Solution

SHI Yan* , ZHAO Shan-shan, JI Ning-ning, WANG Fang, ZHANG Meng

(Department of Packaging Engineering , Tianjin University of Commerce , Tianjin 300134, China)

Abstract:At present, degree of polymerization of commercial dissolving wood pulp cellulose fibers is about 500~1800, and their molecular weight has polydispersity. Therefore, dissolving pulp with different characteristics was selected as cellulose fiber raw material, and effect of addition of hydrogen bond acceptor in NaOH aqueous solution on dissolving heterogeneous cellulose material was discussed in this paper, combined with fiber quality analysis. The results showed that dissolving capacity of NaOH/additives aqueous solution to dissolving pulp cellulose fibers is closely related to coarseness of pulp cellulose fibres in aqueous solution, rigid degree of fiber and types of additives, different from dissolving pure cellulose. And dissolution of longer cellulose fibers was improved in solvents with mixed additives, a small amount of sodium sulfamate, and sodium cyclamate.

Key words:Dissolving pulp; Cellulose; NaOH aqueous solution; Dissolution; Fiber analysis