

中国科学院 应用化学研究所集刊

第二集

(纤维素化学专号 I)

科学出版社

中国科学院应用化学研究所集刊

第二集

纤维素化学专号 I

編輯者 中国科学院应用化学研究所

出版者 科 学 出 版 社

北京朝阳門大街 117 号
北京市书刊出版业营业许可证出字第 061 号

印刷者 中 国 科 学 院 印 刷 厂

总經售 新 华 书 店

1959 年 9 月第 一 版

书号：1889 字数：117,000

1959 年 9 月第一次印刷

开本：787×1092 1/16

(京) 0001—2,800

印张：5 插頁：2

統一书号：13031·1165

定 价： 0.77 元

前 言

随着我国社会主义建设的飞跃进展以及人民物质生活与文化生活的日益高涨，毫无疑问，纤维素化学工业在我国将有很大的发展。因此，充分利用我国极其丰富的农业副产物资源以满足人民生活上的需要，便成为从事这一方面的生产与科学研究工作人员的光荣职责。党从来就重视和支持这方面的研究工作，并对它的发展道路指出了正确的方向。几年来我们遵循着这个方向，着重对草类纤维制备纸浆与粘液纤维的过程进行了一些研究工作。过去的研究报告很少发表，已发表的也多限于内部刊物或者发行面不广的刊物上。大跃进以来，报告数量激增，为了及时交流经验，推广成果，报告的发表更属刻不容缓。因此，我们把过去没有发表的和发表刊物不易找到的与大跃进以来的报告都分类整理在一起，分为两个专号发表，专号 I 是关于粘液丝浆与粘液纤维，专号 II 是关于纸浆及其他。已经发表的而刊物发行比较普遍的报告仅列出题目索引附在集后，以便查阅，不再重复刊出。

我们的工作虽然在生产上起了或将起一定的作用，但存在的缺点还很多，尤其有许多工作是在很短促的时间内完成，做得还不够深入和不够细致，但这也正是反映了我们的工作水平，作为我们的鞭策。我们必须不断前进，同时也衷心希望同志们对我们的工作多提出一些宝贵意见！

中国科学院应用化学研究所第二研究室

1959年2月12日

中国科学院应用化学研究所集刊

第 二 集

纖維素化学专号 I

目 录

前言

关于利用草类纖維制造粘液絲漿問題·····	第二研究室(1)
強化預水解硫酸盐蒸煮制造反应能力优良的蔗渣粘液絲漿·····	第二研究室(10)
低粘度小麦稈粘液絲漿·····	第二研究室(14)
利用預水解硫酸盐法制造稻草粘液絲漿·····	第二研究室(16)
利用預水解提高棉絨漿的反应能力·····	高 洁(20)
用硝酸法从小麦稈制备粘液絲漿与粘液纖維的研究·····	唐学明(23)
利用提取糠醛后的小麦稈殘渣制造粘液絲漿及粘液絲的初步結果·····	唐学明(27)
簡化法制粘液·····	赵 斌 常凤眉(30)
小麦稈糠醛殘渣漿及其簡化法粘液絲的聚合度分布·····	常凤眉 赵 斌 黄爱月 张自成(34)
低粘度小麦稈漿制备粘液纖維·····	梁 鋒 沈文建 孙成芳 岑翼南(40)
利用溶胀性与接受性的測定研究三种不同纖維素的超分子結構·····	周杏茂 刘克靜(43)
几种草类粘液絲漿半纖維素的色譜分析·····	齐庆蕙 許淑貞 何 伟 陈东霖(49)
蔗渣人造絲漿的多相黃酸化·····	沈文建 孙成芳 欧阳均(55)
纖維素黃酸盐的安定衍生物·····	孙成芳 王朝鳳 欧阳均(61)
纖維素水分的容量法測定·····	刘克靜(68)
一些不同来源原料的粘液絲漿的多相水解的比較·····	刘鑫业 周杏茂 席与清(70)
附录: 中国科学院应用化学研究所 1950 至 1958 年纖維素化学方面已发表的 报告目录·····	(78)

关于利用草类纤维制造粘液丝浆问题

第二研究室*

工农业大跃进以来,全国各地大搞草类纤维粘液丝浆。不到半年功夫,已经用蔗渣、芦苇、小麦稈、大豆稈、竹子、棉絨、山荒草、蒲草、龙鬚草、棉稈、棉稈皮、小叶张以及稻草等十余种草类纤维为原料做成粘液丝浆。

为了满足人民在穿的方面日益增长的需要,有必要在我国迅速发展粘液纤维工业。我国木材蓄积量不大,不可能大量用木材制造粘液丝浆作为粘液纤维的原料。但是草类纤维却极为丰富^[1]。前人对于用草类纤维做粘液丝浆的研究做得不多。因此无论在生产实践上和科学理论上都存在着许多问题需要研究。最近我们在草类纤维制粘液丝浆方面做了一些工作,现在把得到的一些实验结果和发现的一些问题提出来讨论。有些问题还继续在研究解决中。

一、关于原料问题

几种草类纤维的原料化学成分列于表1中。

表1 几种草类纤维原料的化学组成

	脱髓蔗渣 (广东)	棉 絨 (北京)	小 麦 稈		大 豆 稈		芦 葦 (吉林)	稻 草 (辽阳)
			(牡丹江)	(长春)	(牡丹江)	(长春)		
全纤维素(%)	64.65	86.25	52.62	50.73	60.02	51.78	57.60	46.86
α -纤维素(%)	56.39 (容量法)	84.84	36.54	35.95	40.98	39.88	41.50	33.65
木质素(%)	20.56	—	23.78	21.96	18.06	19.60	19.98	19.47
苯乙醇抽出物(%)	1.73	1.50	4.44	5.17	2.71	5.18	4.19	4.57
灰分(%)	1.15	1.49	6.73	4.68	2.61	2.38	4.73	12.03
多缩戊糖(%)	23.84	—	—	—	—	—	30.68	—
糠醛产生量(%)	—	—	15.80	16.01	13.11	12.28	—	14.37

草类纤维的特征是:

(一) 与针叶树鱼鳞松^[2]比较起来,一般草类纤维在化学组成上(见表1)有下列显著差别:

1. 多缩戊糖含量(或糠醛生成量)高。我国鱼鳞松的多缩戊糖含量在9~13%;而一般草类纤维如蔗渣、芦苇等的多缩戊糖含量高到20~30%。

2. 木质素较低,大都在20%左右。我国鱼鳞松则约含木质素28%。

• 报告整理者: 张自成同志。

3. 灰份多。蔗渣和大豆稈的灰份在 2% 左右, 芦苇和小麦稈的灰份在 4~7 % 之間, 稻草的灰份竟高达 12%。我国魚鱗松的灰分只有 0.2~0.4%。

草类纖維化学組成上的这些特点應該在利用它們制粘液絲漿时加以充分考虑。

(二) 由于产地和品种的不同, 同一原料的化学組成并不一致。

牡丹江产的土布其品种小麦稈含灰份 6.73%, 而长春地区产的小麦稈只含灰份 4.68%。牡丹江产滿仓金品种的大豆稈含全纖維素 60.02%; 而长春的大豆稈只含全纖維素 51.78%。虽是同一原料, 但存在着这种差別值得引起我們对选择原料的注意。

(三) 草类纖維的物理結構有着显著的不均一性。

蔗渣有外皮、髓和节; 芦苇有莖、节和鞘。部位不同, 纖維的化学組成出入很大, 以芦苇为例^[3]: α -纖維素含量: 莖为 45.67%, 节为 39.49%, 鞘为 32.36%; 灰份含量: 莖为 1.66%, 节为 2.11%, 鞘为 5.92%。因此, 在备料上要适当消除原料的物理結構的不均一性, 如蔗渣的脫髓、芦苇以及小麦稈的去节等。这对提高漿的純度和均匀性有重大意义。

草类纖維不仅在生理結構上有部位的差別带来的物理不均一性, 而且还存在着纖維形态結構的多样性。以蔗渣为例^[4], 它的纖維中有四种形态細胞——纖維、薄壁細胞(柔軟細胞)、导管与表皮細胞。曾經借篩分試驗观察到这种細胞形态的多样性影响到蔗渣粘液絲漿的均匀性^[4]。

(四) 原料的 α -纖維素含量与粘液絲漿的收率关系。

表 2 草类纖維原料 α -纖維素含量与粘液絲漿收率的关系

	稻草	小麦稈	大豆稈	棉 絨
原料 α -纖維素含量(%)	33.65	36.54	40.98	84.84
粘液絲漿的收率(%)	18	22~29	32	77~83

由表 2 所举的一些例子, 显然可以看出草类纖維原料含 α -纖維素量越高, 則粘液絲漿的收率越大。从經濟观点着眼, 虽然某些草类纖維, 如稻草, 也能制

得 α -纖維素含量等性質都达到指标的人造絲漿, 但由于收率过低, 除非合理利用水解液来弥补这个缺点, 单独用稻草做粘液絲漿, 实际意义是不大的。

二、关于制漿問題

对于含多縮戊糖和灰分高的草类纖維來說, 預水解硫酸盐法制粘液絲漿具有广泛的适应性。这里概括地敘述应用这种方法得到的一些主要結果:

(一) 預水解

在蔗渣方面, 我們曾經进行过預水解条件試驗, 发现用 165°C 水預水解 2 小时对原料中多縮戊糖的去除、纖維細胞壁的破坏和水解液还原糖的生成比較相宜^[5]。

水預水解条件变更在 165~170°C, 1~3 小时范围内, 适用于芦苇、大豆稈、小麦稈、蒲草和稻草等原料。預水解温度和压力曲綫如图 1 所示。但发现馬連草例

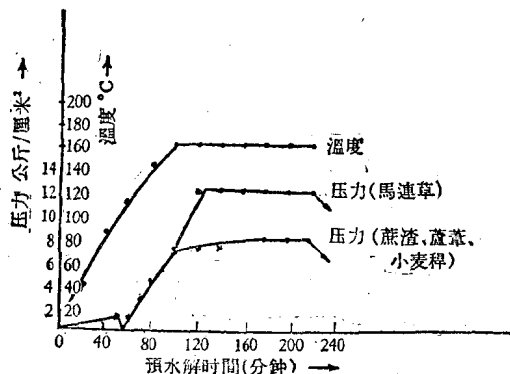


图 1 預水解升温曲綫

外。我們所用的馬連草試料略帶青色，在預水解時，溫度雖然仍和別的原料採用的一樣（165℃），但壓力反常。在達到最高預水解溫度時壓力突然從8千克/厘米²左右躍升到12.5千克/厘米²。其它原料在165℃水預水解時，壓力都穩定在8千克/厘米²。壓力反常是由于馬連草成熟不夠，在預水解時分解出大量氣體所致。水解後的馬連草也與其它原料不同，糖類回聚物很多，顏色深暗，纖維脆弱。由此可見用草類纖維制粘液絲漿，原料的成熟程度非常重要。

草類纖維經過合適條件的預水解，多縮戊糖一般都能降到3—8%之間。預水解作用對去除多縮戊糖的效果是極其明顯的。

預水解的損失通常在30%左右。

水解液的酸度一般在pH 3~4之間。我們曾經對蔗渣水解液作過還原糖含量的分析（11.4克/升），從濃度來說，是適宜於培養飼料酵母的^[5]。

如果不考慮水解液還原糖的收率，採取強化預水解加劇纖維形態結構的破壞和纖維素大分子的裂構，對草類纖維粘液絲漿反應能力的提高是有利的。這一點我們已在試驗上得到証實^[6]。

（二）硫酸鹽蒸煮

我們在蔗渣方面作過一些硫酸鹽蒸煮的研究，結果見表3和圖2。

從表3和圖2可以看到，隨著硫酸鹽蒸煮全碱量從16% Na₂O 提高到32% Na₂O，未漂漿的收率從55.1%成直線下降到45.7%；未漂漿的硬度從高錳酸鉀價6.05降到3以下。

表3 水預水解165℃，2小時，硫酸鹽蒸煮蔗渣試驗結果

試驗編號	A	B	C	D	F
硫酸鹽蒸煮全碱量，%Na ₂ O (硫化度30%，蒸煮溫度170℃，蒸煮時間3小時)	16	19	22	25	32
未漂漿收率，%	55.1	53.2	51.4	49.9	45.7
未漂漿高錳酸鉀價	6.05	3.50	2.94	2.57	2.76

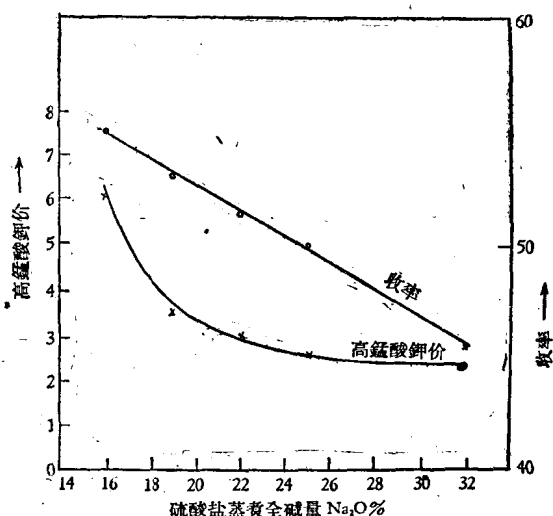


圖2 硫酸鹽蒸煮全碱量對未漂漿收率和硬度(高錳酸鉀價)的影響。

从图 3 A—E 可以看到硫酸盐蒸煮作用的增强有助于纤维形态结构的破坏。这对粘液纤维浆的均匀性和反应能力的提高有很大作用。预水解后采取强化硫酸盐蒸煮可以制得反应能力 90/11 (% CS₂/NaOH) 的草类纤维粘液纤维浆^[6]。

下列硫酸盐蒸煮条件对许多预水解过的草类纤维都很适宜：

全碱量	20~25% Na ₂ O
硫化度	30%
液比	10/1 毫升/克
蒸煮最高温度	170°C
升温时间	90 分钟
保温时间	3 小时

从表 4 可以看到一般草类纤维未漂浆的收率大概在 20~35% 之间。未漂浆的硬度介乎高锰酸钾价 2~10 之间。

表 4 预水解硫酸盐法草类纤维未漂浆的收率和硬度

	蔗 渣	小 麦 稈	大 豆 稈	蒲 草	稻 草
未漂浆收率, %	33	24.2	—	25.9	21
未漂浆高锰酸钾价	2.76	4.35	10.85	9.52	3.75

(三) 多段漂白

预水解硫酸盐法，草类纤维未漂浆采用氯化、碱处理、次氯酸盐氧化和酸处理四段漂白都很成功。未漂浆的硬度在高锰酸钾价 2~6 之间，氯化 and 次氯酸盐氧化两段所用的总氯量在 3% 以下都可以使白度达到 85% 以上。个别原料如蒲草，未漂浆的高锰酸钾价高至 9.52，四段漂白还嫌不够，白度仅能达到 81%。

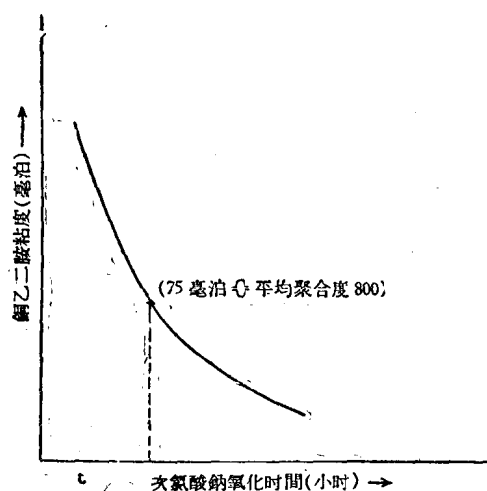


图 4 次氯酸钠氧化时间与漂白浆粘度的关系

预水解硫酸盐法草类纤维的未漂浆含 α-纤维素都在 90% 以上，因此我们认为氯化后采用 1% NaOH (对未漂浆重) 在 70°C 处理 1 小时就够了。不必象亚硫酸盐法用更高的温度碱精制。

在次氯酸盐氧化阶段，预先测定氧化时间和粘度曲线如图 4 用来控制粘液纤维浆的粘度是必要的。

用 pH 2~4 的亚硫酸或盐酸溶液处理漂白浆，除稻草和蒲草而外，实验室得到的一些草类纤维粘液纤维浆的灰份都在 0.29% 以内。酸处理还有助于粘液纤维浆的白度的改善和稳定。

三、关于浆的质量问题

几种预水解硫酸盐法草类纤维粘液纤维浆的性质列于表 5 中。

表5 几种草类纤维粘液丝浆的性质

	蔗渣粘 液絲漿 (E)	蔗渣粘 液絲漿 (F)	芦葦粘 液絲漿	小麦稈 粘液絲 漿	小麦稈粘液 絲漿 (中間試驗)	大豆稈 粘液絲 漿	大豆稈粘液 絲漿 (中間試驗)	蒲草粘 液絲漿	稻草粘 液絲漿
α -纖維素, %	93.15	91.21	97.07	86.95	88.99	88.20	89.72	93.05	92.88
糠醛生成量, %	1.93	2.89	1.83	2.63	4.17	2.75	2.73	2.32	2.26
木质素, %	0.06	0.15	0.54	0.52	1.75	0.95	0.17	0.77	1.68
油脂, %	0.38	0.14	0.72	0.36	0.56	0.64	0.33	1.16	0.39
灰份, %	0.15	0.14	0.24	0.25	1.08	0.15	0.45	0.61	1.17
0.5%銅乙二胺粘度(毫泊)	49.8	39.4	135	35.3	67.6	31.4	45.9	48.9	77.8
聚合度	613	504	1770	455	756	400	575	607	823
白度, %	86	89	95	86	86	90	89	81	77
反应能力 (% CS_2/NaOH)	90/11	90/11	—	90/11	110/11	—	90/11	—	110/11

1. 由表5所列的数据可以看出草类纤维粘液丝浆在化学组成方面,一般來說,并不比由木材例如魚鳞松制得的粘液丝浆来得逊色。 α -纖維素达到90%左右。糠醛生成量在5%以下。木质素不超过1%。油脂大都在0.7%以内。灰份(稻草和蒲草例外)低于0.29%(中間試驗的几种草类纤维粘液丝浆,由于用水没有经过净化,它们的灰份和木质素含量都比实验室得到的结果高。这是值得工业生产时注意的)。

某些草类纤维粘液丝浆中的多糖成分和氧化官能团已经得到一些研究结果,将另行报告^[7,8]。

2. 我們采用0.5%銅乙二胺粘度来反映草类纤维粘液丝浆的纖維素平均聚合度。

据文献記載,粘液丝浆的銅乙二胺粘度应在20~120毫泊之間^[9]。根据我們的經驗,与木浆一样,适合于經典方法制粘液絲的預水解硫酸盐法的草类纤维粘液丝浆的銅乙二胺粘度应该控制在75毫泊左右,即相当于平均聚合度800左右。粘度在这范围内的草类纤维粘液丝浆容易获得合乎指标110/11(% CS_2/NaOH)的反应能力。

我們发现強化預水解和硫酸盐蒸煮可以制得反应能力异常好的草类纤维粘液丝浆^[6]。这种浆的銅乙二胺粘度在30~50毫泊,相当于平均聚合度400~600。它们的 α -纖維素含量仍在90%左右。利用这种浆的纖維素平均聚合度低的这一特点,可以在制造粘液絲过程中省掉或縮短老化。我們在紡絲方面做了試驗,証明这是完全可能的。

关于草类纤维粘液丝浆的聚合度分布特征正在进行研究中。

3. 草类纤维粘液丝浆的反应能力。

我們曾經用簡化克勞狄茲-貝尔林的殘渣法对預水解苛性鈉法蔗渣粘液絲漿的反应能力作了一系列的研究^[11]。但是没有直接考察蔗渣粘液絲漿的粘液过滤行为。关于草类纤维粘液絲漿的粘液过滤性問題一直很少被人研究。这是一个很重要的問題。最近我們采用ГОСТ 5982-51 拟訂的直接标誌粘液过滤性的反应能力方法测定了几种草类纤维粘液絲漿的反应能力,其結果列于表5中。这些数据証实了用預水解硫酸盐法可以制得反应能力良好的草类纤维粘液絲漿。高粘度的小麦稈和稻草粘液絲漿的反应能力达到110/11(% CS_2/NaOH)(ГОСТ 5982-51 規訂指标为 $\leq 110/11$ % CS_2/NaOH);低粘度的蔗渣、小麦稈和大豆稈粘液絲漿的反应能力超过进口的芬兰粘液絲(木)漿,达到90/11(% CS_2/NaOH)。

草类纤维粘液絲漿有这样好的反应能力是出乎意料的。原因何在尚值得探討。

近年来发表了不少研究粘液絲(木)漿反应能力的論文,意見很不統一,到目前为止,

认为对粘液絲浆反应能力有影响的因素有:(1)纖維形态結構,(2)化学組成(半纖維素,灰份和油脂),(3)聚合度分布,(4)纖維大小,以及(5)纖維素大分子間存在着某种鍵。苏联 Роговин 教授曾分析过这些因素^[12]。

我們过去研究蔗渣粘液絲浆反应能力时曾指出纖維細胞壁的破坏程度决定蔗渣粘液絲浆的反应能力^[11]。例如从图 5A 和 5B 可以明显地看到,反应能力 90/11(%CS₂/NaOH)的蔗渣粘液絲浆用銅氨溶液(含 Cu 4.5 克/升, NH₃ 67.3 克/升)处理时,纖維全部溶胀得很好,証明纖維的形态結構已經充分受到破坏(图 5A);反应能力 150/11(%CS₂/NaOH)的蔗渣粘液絲浆經同样处理,一部分纖維不起溶胀作用(图 5B),証明这一部分纖維的形态結構沒有受到有效损坏。这个理論应用到魚鱗松、香枫、杉板皮、小麦稈、芦葦、稻草以及蒲草等粘液絲浆上似乎都能解释反应能力現象。例如蒲草粘液絲浆的反应能力很坏,用銅氨溶液溶胀的纖維产生許多小球(图 5C),纖維形态結構破坏的情况显然很差。

大豆稈粘液絲浆用銅氨溶液溶胀时,纖維并不发生显著的溶胀現象(图 5D),但是大豆稈粘液絲浆的反应能力却很好。大豆稈粘液絲浆与低粘度的蔗渣的粘液絲浆一样都具有特別好的反应能力,这些浆的 α -纖維素含量都在 88% 以上,这一点說明浆中纖維素低分子部分不多;而这些浆的平均聚合度都在 500 左右,与一般平均聚合度 800 的粘液絲浆比較起来,这些浆的聚合度分布无疑是更均匀的。从这几个低粘度粘液絲浆所具有的共同特征来看,可以认为这些浆具有良好反应能力是和它們具有比較均匀的聚合度分布分不开的。

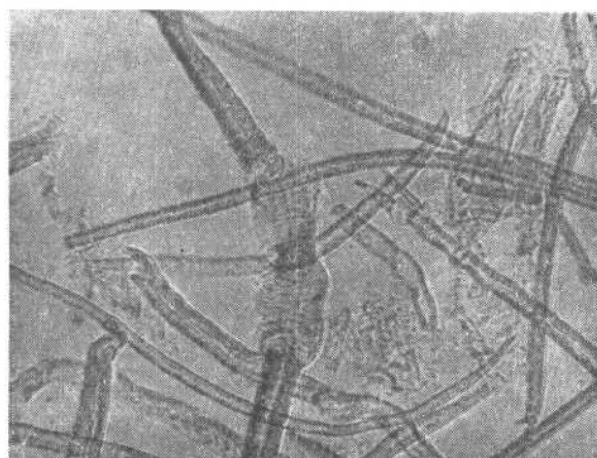
我們曾經得到过从化学組成并不能解释蔗渣粘液絲浆反应能力的实验数据^[10]。最近在硝酸法小麦稈粘液絲浆上又有一点补充。硝酸法小麦稈粘液絲浆的灰份含量高达 1.17%,而反应能力却能达到 90/11(%CS₂/NaOH)。足見灰份含量并不是粘液絲浆反应能力好坏的根源。

研究蔗渣粘液絲浆反应能力时,借篩分試驗曾經觀察到大纖維却比薄壁細胞纖維的反应能力差^[11]。

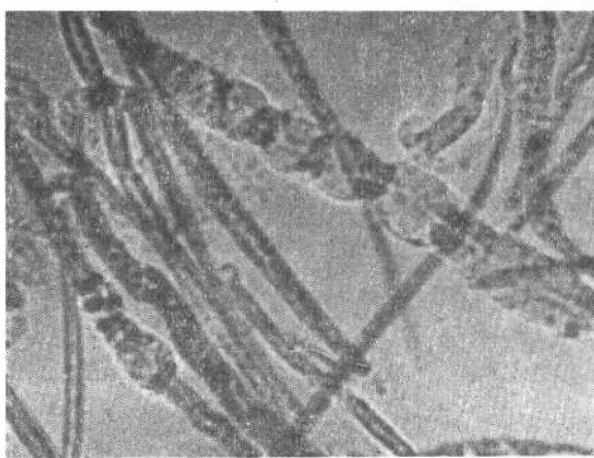
棉絨粘液絲浆的反应能力很难达到和粘液絲(木)浆一样^[13]。从棉絨粘液絲浆含 α -纖維素量高这个角度来看,低分子部分少而高分子部分可能多。这种聚合度分布的特殊性对棉絨粘液絲浆反应能力的恶化有一定的关系。棉絨粘液絲浆用銅氨溶液处理时,溶胀現象并不显著,不起念珠状的球(图 5E)。从图 5E 仔細观察,可以看到每根棉絨纖維中微纖維排列得十分匀整,与反应能力好的粘液絲木浆的情形完全不一样(图 5F)。因此,我們认为棉絨浆反应能力差,除聚合度分布是一个因素外,与纖維的超分子結構有关(纖維素大分子排列的匀整性)^[8],正象 Роговин 教授所指出的纖維素大分子間存在着某种鍵影响到反应能力^[12]。这一点尚待进一步研究。

綜上所述,影响草类纖維粘液絲浆的反应能力因素是很复杂的,还不可能单独用一个因素来解释草类纖維粘液絲浆的反应能力。

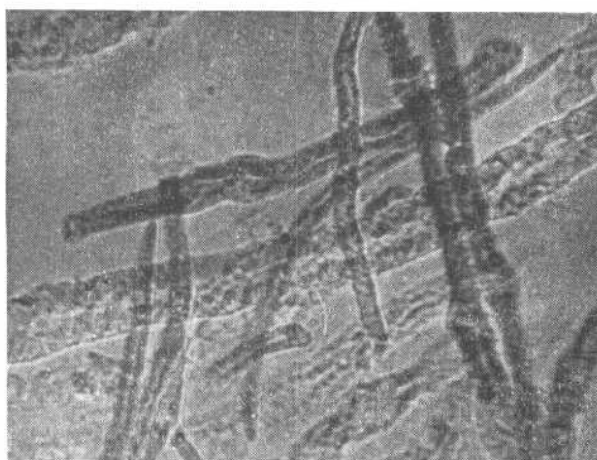
从草类纖維粘液絲浆的性質来估价,蔗渣、小麦稈和大豆稈作为粘液絲原料應該是問題不大了。蒲草和稻草虽有缺点,但也存在着可能性。我們應該破除“只有木材魚鱗松才能做粘液絲浆”的迷信,大搞草类纖維粘液絲浆,紡出多种多样的草类纖維粘液絲为我国六亿人民穿衣服服务。



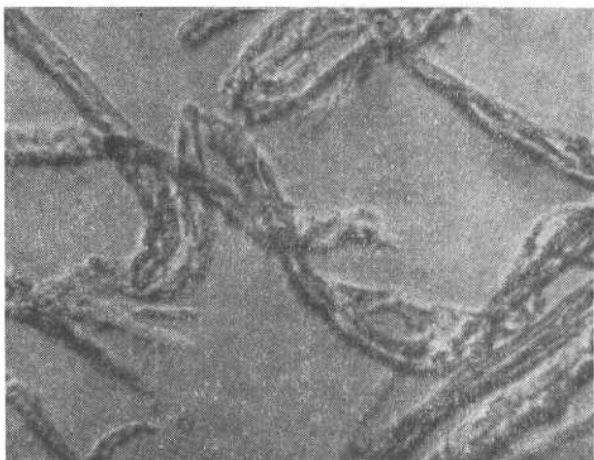
3 A



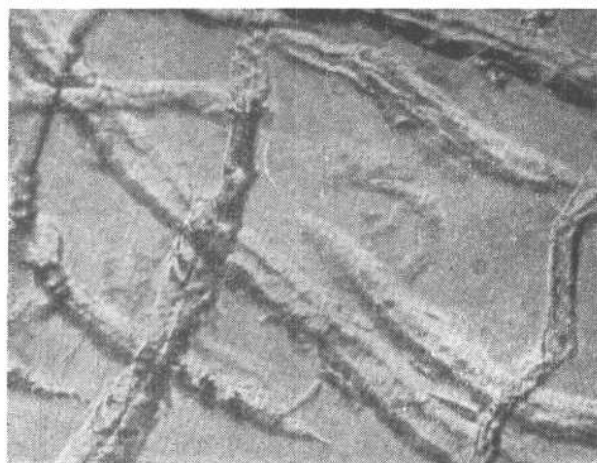
3 B



3 C



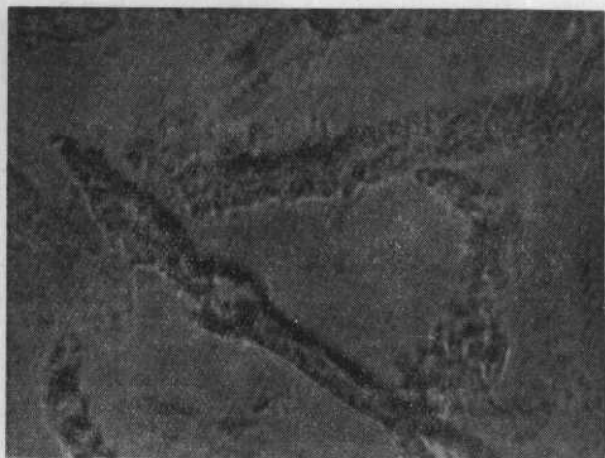
3 D



3 E

图 3A—E 不同全碱量蒸煮的预水解硫酸盐漂白
蔗渣浆用 Schweizer 试剂(含 Cu 4.5 克/升;
 NH_3 67.3 克/升)
溶胀的纤维形状。(放大 275 倍)

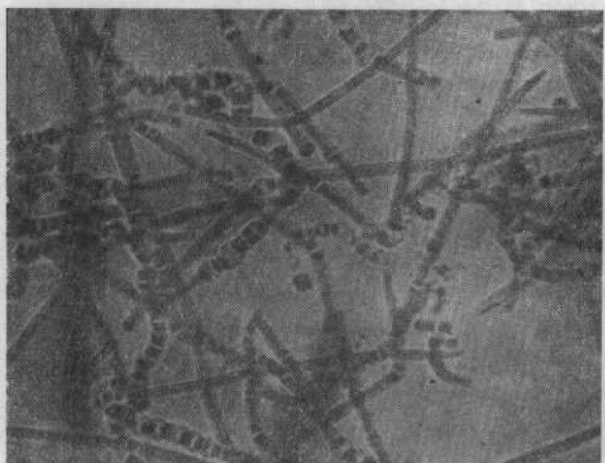
- 3A——蒸煮全碱量 16% Na_2O .
- 3B——蒸煮全碱量 19% Na_2O .
- 3C——蒸煮全碱量 22% Na_2O .
- 3D——蒸煮全碱量 25% Na_2O .
- 3E——蒸煮全碱量 32% Na_2O .



5 A



5 B



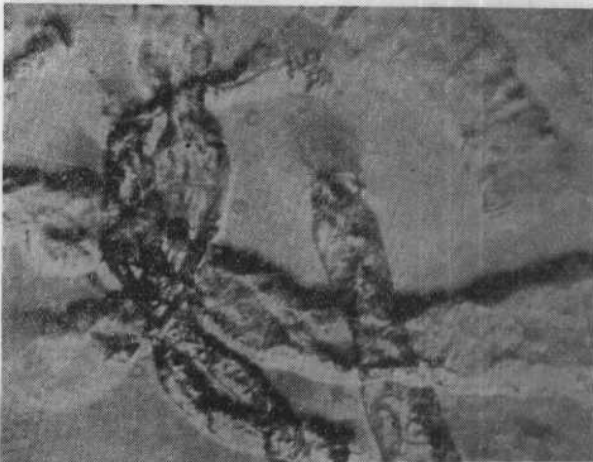
5 C



5 D



5 E



5 F

图 5 A—F 草类纤维粘液丝浆用 Schweizer 试剂 (含 Cu 4.5 克/升, NH_3 67.3 克/升) 溶解的纤维形状。(放大 275 倍)

5A——蔗渣粘液丝浆, 反应能力 90/11% CS_2/NaOH .

5C——蒲草粘液丝浆.

5E——棉绒粘液丝浆.

5B——蔗渣粘液丝浆, 反应能力 150/11% CS_2/NaOH .

5D——大豆秆粘液丝浆, 反应能力 90/11% CS_2/NaOH .

5F——芬兰粘液丝(木)浆, 反应能力 110/11% CS_2/NaOH .

参 考 文 献

- [1] 宋乃德, 红旗, 3, 22 (1958).
- [2] 中国科学院应用化学研究所, 造纸工业, 4, 31 (1958).
- [3] 中国科学院应用化学研究所, 造纸技术, 10, 29 (1957).
- [4] 中国科学院应用化学研究所, 造纸工业, 2, 13 (1953).
- [5] 中国科学院应用化学研究所, 造纸工业, 11, 8 (1957).
- [6] 中国科学院应用化学研究所第二研究室, 本集, 10 页.
- [7] 齐庆蕙、许淑贞、何伟、陈东霖, 本集, 49 页.
- [8] 刘鑫业、周杏茂、席与清, 本集, 69 页.
- [9] C. W. Tasker and C. E. Libby, Tappi, 29, 49 (1946).
- [10] 张自成、李之工, 科学通报 18, 566 (1957).
中国科学院应用化学研究所, 造纸工业, 12, 21 (1957); 1, 21 (1958).
- [11] 中国科学院应用化学研究所, 造纸工业, 2, 13 (1958); 3, 41 (1958).
- [12] З. А. Роговин, Бум. Пром. 7, 2 (1957).
- [13] 方柏容, 棉絨制輪胎纖維研究工作報告 (1958 年 11 月塑料与化学纖維研究工作報告会資料).
(本工作起迄日期 自 1958 年 7 月至 12 月)

強化預水解硫酸鹽蒸餾製造反應能力 優良的蔗渣粘液絲漿

第二研究室*

我們曾經用預水解苛性鈉法制得化學組成、粘度和白度等性質完全符合要求的蔗渣粘液絲漿^[1]。這種漿的反應能力用簡化克勞狄茲-貝林殘渣法測定的結果雖不算差^[2]，但不及芬蘭粘液絲(木)漿^[3]。當時也觀察到預水解作用對蔗渣粘液絲漿的反應能力有重大影響^[1,2]，但考慮到加強預水解會加劇水解液還原糖的破壞作用，降低副產物收率，因此沒有進一步研究。

從提高漿的反應能力着眼，強化預水解可能是一個有效的途徑。

其次，漿的反應能力與硫酸鹽蒸餾的程度可能有很大關係，未見文獻闡明。

最近我們曾用預水解硫酸鹽法制得一種低粘度和反應能力非常好的大豆稈粘液絲漿^[4]。這種漿在製造粘液絲過程中可以省去礆老化步驟，直接製成粘液來紡絲^[5]。這一結果啟發我們用強化預水解硫酸鹽蒸餾來製造低粘度和反應能力優良的蔗渣粘液絲漿。

一、實驗方法

1. 試料

本試驗所用的脫髓蔗渣承制漿造紙研究所供給。

2. 預水解和硫酸鹽蒸餾

每次處理用含有 1000 克絕干料的試料在 15 升立式轉動不銹鋼蒸餾鍋內進行。該鍋用電加熱，溫度可以自動控制。

3. 多段漂白

多段漂白系採取氯化、礆處理、次氯酸鹽氧化和酸處理四個步驟。

4. 分析方法

反應能力系用 TOCT 5982-51 規定的方法測定，以便得到的結果直接說明蔗渣粘液絲漿的粘液過濾行為好壞。

粘度是以 0.5% 漿的銅乙二胺溶液用奧野式粘度計在氮氣層下測定。

其它項目所用的分析方法與以前報告相同^[1]。

二、實驗結果與討論

強化預水解硫酸鹽蒸餾制漿試驗結果列於表 1 中。

* 報告整理者：張自成同志。

表 1 强化預水解硫酸盐蒸煮制浆試驗結果

試 驗 編 号	E——強化預水解	F——強化硫酸盐蒸煮
水預水解条件		
液比, 毫升/克	10 / 1	10 / 1
預水解最高溫度, °C	165	165
升溫時間, 分	90	81
保溫時間, 分	180	120
水解蔗渣收率, %	71	72
硫酸盐蒸煮条件		
全碱量, % Na_2O	22	32
硫化度, %	30	30
液比, 毫升/克	10 / 1	10 / 1
蒸煮最高溫度, °C	170	170
升溫時間, 分	73	80
恆溫時間, 分	180	180
未漂浆收率%(对水解蔗渣重)	45.4	45.7
未漂浆高錳酸鉀价	2.48	2.76
多段漂白条件		
1. 氯化		
浆浓度, %	3	3
用氯量, % (对未漂浆重)	1.5	1.0
溫度	室溫	室溫
時間(分)	60	60
2. 碱处理		
浆浓度, %	3	3
用碱量, % NaOH (对未漂浆重)	1	1
溫度, °C	70	70
時間, 分	60	60
3. 次氯酸钠氧化		
浆浓度, %	3	3
有效氯用量(对未漂浆重)	0.75	0.75
溫度, °C	32	32
pH	9附近	9附近
時間, 小时	8	8
4. 酸处理		
浆浓度, %	3	3
pH (盐酸溶液)	2	2
溫度	室溫	室溫
時間, 分	30	30
漂白浆收率, %(对未漂浆重)	—	95.3
漂白浆性質		
α -纖維素含量, %	93.15	91.21
糖醛产生量, %	1.93	2.89
木質素, %	0.06	0.15
油脂, %	0.38	0.14
灰份, %	0.15	0.14
白度, %	86	89
粘度 (0.5 %纖維銅乙二胺溶液, 毫泊)	49.8	39.4
聚合度	613	504
反应能力, % CS_2/NaOH	90/11	90/11

关于蔗渣預水解条件問題以前已有报告^[1]。我們曾經选择 165℃ 水預水解 2 小时为最适条件。这里所說的強化預水解是将預水解時間再延长 1 小时；而強化硫酸盐蒸煮則是将蒸煮时所用的全碱量从 20—22% Na_2O 提高到 32% Na_2O 。目的是借助于水解作用或蒸煮作用来裂构蔗渣纖維素大分子以便制得低粘度的蔗渣粘液絲浆。

从表 1 試驗結果来看，这个目的是达到的。強化預水解和強化硫酸盐蒸煮的漂白蔗渣浆的粘度为 49.8 和 39.4 毫泊。通常聚合度 800 的标准粘液絲浆的銅乙二胺粘度大概在 75 毫泊左右。因此強化預水解和強化硫酸盐蒸煮的蔗渣粘液絲浆应属于低粘度之列。

这两个浆的特征之一是粘度虽低，但 α -纖維素含量却均在 90% 以上，不比高粘度蔗渣粘液絲浆的 α -纖維含量低^[1]。从这一点可以推测低粘度蔗渣粘液絲浆比高粘度蔗渣粘液絲浆会具有比較均匀的聚合度分布。

这两个浆的特征之二是反应能力特別高。用 FOCT 5982-51 規定方法測得的結果，反应能力都达到 90/11% CS_2/NaOH (指标要求小于 110/11% CS_2/NaOH)。这一結果指出用这两种浆制备的粘液会有良好的过滤性。

这两个浆的其它性質也都满足粘液絲浆的需要。

強化預水解和強化硫酸盐蒸煮的漂白蔗渣浆的收率据估算为去髓蔗渣 30%，不算低。

从图 1A 和图 1B 来看，強化預水解的蔗渣粘液絲浆的纖維形态結構的破坏情况不如



A. 強化預水解 (水 165°C, 3 小时), 硫酸盐蒸煮 (全碱 22% Na_2O , 硫化度 30%, 170°C, 3 小时)



B. 預水解 (水 165°C, 2 小时), 強化硫酸盐蒸煮 (全碱 32% Na_2O , 硫化度 30%, 170°C, 3 小时)



C. 預水解 (同 B) 硫酸盐蒸煮 (全碱 16% Na_2O , 其余同 B)

图 1A, 1B, 1C 預水解硫酸盐法蔗渣粘液絲浆用 Schweizer 試剂 (含 Cu 4.5 克/升; NH_3 67.3 克/升) 溶胀的纖維形状

強化硫酸盐蒸煮的来得均匀。过去发表的文献都強調預水解破坏纖維細胞壁，而忽視硫酸盐蒸煮在这方面所起的作用^[4]。显然，这种观点有一些片面性。从图 1B 和 1C 可以看出，預水解条件相同，但是硫酸盐蒸煮条件不同，制得的漂白蔗渣浆的形态結構破坏情况就不一样。都是用 165℃ 水預水解 2 小时的蔗渣，用全碱量 16% Na_2O 进行硫酸盐蒸煮，得到的漂白蔗渣浆的纖維形态結構破坏甚差 (图 1C)；而用全碱量 32% Na_2O 进行硫酸盐蒸煮，則得到的漂白浆的纖維形态結構破坏得十分均匀 (图 1B)。由此可見在預水解硫酸盐法制造粘液絲浆过程中，硫酸盐蒸煮对纖維形态結構破坏的补充作用是值得注意的。強化預水解和強化硫酸盐蒸煮的低粘度蔗渣粘液絲浆具有相等良好的反应能力也說明了預水解和硫酸盐蒸煮的相輔相成的作用。

有效能高的废液回收設備的工厂，可以考虑采取預水解強化硫酸盐蒸煮的途径制造

蔗渣粘液絲漿。

用強化預水解硫酸盐蒸煮制造的蔗渣粘液絲漿由于粘度低可以在制造粘液絲时縮短或省略老化过程。

关于低粘度和高粘度蔗渣粘液絲漿分子結構上的差异,我們正在研究中。

参 考 文 献

- [1] 中国科学院应用化学研究所, 造纸工业, 11, 8 (1957).
- [2] 张自成、李之工, 科学通报, 18, 566 (1957).
- [3] 中国科学院应用化学研究所, 造纸工业, 3, 41 (1958).
- [4] 中国科学院应用化学研究所, 化工設計参考資料, 4, 31 (1958).
- [5] 同上, 4, 38 (1958).
- [6] H. Haas, E. Buttenberg and D. Teves, Tappi, 35, 116 (1952).

(本工作起迄日期 自1958年7月1日至10月1日)