

# 甘蔗渣浆制变性高湿模量纤维的研究

中国科学院广州化学研究所 广州化学纤维厂

王禄森 盘玲仙 袁金伦 高洁

甘蔗榨糖后的大量蔗渣，可做人造纤维的原料，而利用甘蔗渣浆粕制造高湿模量粘胶短纤维，对于增加纺织物新品种具有重要意义，看来是我国人造纤维工业发展方向之一。

普通粘胶纤维和富强纤维，在不同程度上都存在一些缺点。例如：普通粘胶纤维具有纺速高、服用性能好的优点，但强力和湿模量低，尺寸稳定性差，不耐碱，织物不够理想；富强纤维的强力高，尤其是湿强和湿模量，尺寸稳定性好，但是纺速低，勾结强力低，耐磨和耐折性能差，断裂伸长小，不适应与合成纤维混纺。

目前，高湿模量纤维有富强纤维和变性高湿模量纤维两种类型。变性高湿模量纤维的某些性能优于富强纤维和普通粘胶纤维。它的干、湿强力和湿模量虽然比富强纤维略低，但比普通粘胶纤维高，其湿模量与棉花差不多，同时纺速高于富纤，勾结强力和耐疲劳强度远比富强纤维高，纤维卷曲性好，手感柔和、松散，适应与合成纤维混纺，并能改善合成纤维混纺品的吸湿性，是一种很好的人造纤维新品种。

一九七四年我们开始用甘蔗渣浆粕（副品）研制变性高湿模量短纤维，至一九七七年十二月止，已完成四个阶段的实验室研究和一次60吨浆粕量的生产性试验，取得了初步的成效。实验室样品及生产性试验产品曾分别在广西绢纺所、广州第一棉纺织

厂、上海第十四棉纺织厂进行试纺试织，反映较好。

本研究采用平均聚合度为810~870，甲纤为91.06~92.55%的甘蔗渣浆粕作原料，经过浸渍、压榨、粉碎后，用44%（对甲纤）的二硫化碳进行黄酸化，溶解时加入3%（对甲纤）的三组分变性剂于粘胶中，制得粘胶的质量为盐值（NaCl）7.0—9.0，粘度80—100秒（落球粘度），酯化度43左右。然后在含有 $H_2SO_4$ 、 $ZnSO_4$ 、 $Na_2SO_4$ 和温度为 $40^\circ\sim 43^\circ C$ 的凝固浴以及含有 $H_2SO_4$ 、温度为 $96^\circ\sim 100^\circ C$ 的第二浴中进行抽伸纺丝。可得具有手感柔和，耐磨性能好，纤维卷曲性好，表面平滑呈蚕豆形皮芯结构的甘蔗渣高湿模量纤维。其纺丝速度可达44~48米/分，为富强纤维的二倍多，纤维品质指标为干强3.20~3.70克/旦，湿强2.20~2.66克/旦，勾强1.0~1.3克/旦，湿模量 $\geq 0.50$ 克/旦。

## 一、纺前粘胶盐值与一浴硫酸浓度的关系

在一定的盐值下，纺丝凝固浴（也称第一浴）的硫酸浓度高时，纤维表面发生较快的收缩，导致纤维表面不光滑，当硫酸的浓度低时，纤维表面收缩比较缓慢，表面就比较光滑。因此，凝固浴的硫酸浓度与粘胶的盐值同样存在着一定的关系。

表1 粘胶盐值与一浴硫酸和纤维质量的关系

编号	粘胶盐值 (NaCl)	一浴硫酸 (克/升)	纤维质量						
			纤度 (旦)	干强 (克/旦)	湿强 (克/旦)	匀强 (克/旦)	干伸 (%)	湿伸 (%)	湿模量 (克/旦)
1	7+	64.65	1.83	3.55	2.57	1.30	19.0	27.0	0.51
2	7.5-	65.89	1.66	3.84	2.85	1.43	20.7	24.6	0.57
3	7.5	65.81	1.90	3.70	2.56	1.17	16.9	28.3	0.56
4	8	66.80	1.84	3.17	2.27	1.27	19.3	26.9	0.48

从表1可见粘胶盐值与一浴硫酸浓度的互相配合关系对纤维质量有较大的影响。实

验得出，它们之间的关系以表2所列的配合为好。

表2 粘胶盐值与一浴硫酸之间的关系

盐值	6+	6.5	7~7+	7.5	8
硫酸(克/升)	61~62	63~64	64.5~66.0	65.5~66.5	67.5

从上述条件中，一般认为，盐值低些可纺性能较好。可认为粘胶中的少量变性剂与一浴中的锌起协同作用，延缓了纤维的凝固再生，在盐值低和适当的酸数量下，使纤维缓慢地凝固收缩，形成一定的纤维表面结构。但是盐值过低时会导致粘胶凝固较快而不均，使纤维强力不匀率偏高。我们认为盐值以6.5~8，配合表2的硫酸浓度较合适，可纺性，纤维质量均较好。

## 二、二浴硫酸锌的含量对纤维质量的影响

二浴硫酸锌的含量对纤维质量影响较大，随着硫酸锌含量的增加，丝条剩余酯化度就增加，含硫量也随着提高，丝条的白度下降，脆性提高，纤度上升。当二浴的硫酸锌含量为10克/升及20克/升时，纤维的纤度分别增加3.31%和5.96%，干、湿强力以无硫酸锌的最高。因此，要得到好的纤维质量，对二浴的硫酸锌应控制越少越好。另一方面，二浴的温度要高于95°C，同时保持一定的硫

酸含量。如果硫酸含量低，影响纤维黄酸酯完全分解再生，对纤维质量是不利的。

## 三、变性剂的组合与用量对纤维质量的影响

我们曾对变性剂的选择进行过初步的探讨。现总结固定1.5%聚乙二醇和0.5%AC<sub>1</sub>胺的条件下研究第三种变性剂（二乙胺或二甲胺）的用量对纤维质量的影响。通过试验和从表3可知，(1)粘胶中无二乙胺或二甲胺的纤维强力与加入二乙胺0.5~1.0%的纤维强力相比，大致相同，手感柔软，纺丝顺利。但从纤维的外观看，落丝和后处理后纤维的卷曲性、光泽性较有第三种变性剂的差。(2)由于粘胶中存在二甲胺，在纺丝过程中丝条发生严重收缩，导致纤维的纤度、伸度大于在相同条件下纺制出来的纤维。(3)在相同的吐胶量和牵伸分配下，加入变性剂二甲胺的纤维湿强高于加入变性剂二乙胺的纤维，而湿模量则相对稍低。同时，在相同的纺丝条件下，有二乙胺的粘胶

表3 变性剂组合和用量对纤维质量的影响

编 号	变 性 剂		纤 维 质 量				
	二 乙 胺 (%)	二 甲 胺 (%)	纤 度 (旦)	湿 强 (克/旦)	湿 伸 (%)	干 强 (克/旦)	湿 模 量 (克/旦)
5	0	0	1.57	2.83	18.9	4.03	0.71
6	0.5	0	1.49	2.87	18.4	4.16	0.76
7	1.0	0	1.58	2.91	18.4	3.89	0.71
8	0	0.3	1.63	3.14	22.6	3.95	0.61
9	0	0.5	1.62	3.22	21.5	3.79	0.61
10	0	1.0	1.64	3.12	20.9	3.71	0.68

注：表3为1100孔喷头纺丝，湿模量为抽测平均值，其他为3~5批平均值。

可做较大的牵伸，对提高纺速有利，而存在二甲胺的则总牵伸率提高似有困难。(4)加入二甲胺纺制的丝条其松散性、手感、光泽均较加入二乙胺的差，但卷曲性好。(5)第三种变性剂是否采用在上述范围内对强力影响不大，因此可按产品的要求选用或不用。

#### 四、牵伸分配

牵伸分配对纺丝性能及纤维质量有影响，恰当的牵伸分配不但能使纺丝过程顺利，并且可提高纤维质量，提高纺丝速度。在研究过程中，考虑到不同纺丝机台的特点，在保持高纺速的前提下，可采取不同的牵伸方式。国外生产高湿模量纤维的机台是第二浴在纺丝机中间成扇形，这种机台是在第二浴内进行抽伸，它的优点是各喷头的丝条出第一浴后同时进入第二浴进行抽伸，保持酯化度在一定要求的范围内，丝条在抽伸时比较均匀，有利于大分子取向，提高纤维强力。我国目前的纺丝机属长条形，如果在第二浴进行抽伸就不大适应，因为丝条由各喷头出来到第二浴前的行程长短不一致，导致丝条进入第二浴前的剩余脂化度不均一，在第二浴内拉伸大时，将造成牵伸困难和断丝现象，影响纤维质量。所以这种类型的机台以采用

浴外和浴内二段牵伸的方式较为合适，这样也可保持机台的使用周期。

##### 1. 负牵伸率

纺制变性高湿模量纤维的粘胶，其特点是加入少量的变性剂。因此，纤维成形时特别重要的是应在负的牵伸率情况下进行，方能获得变性高湿模量纤维特有的结构和良好的纤维质量。

在试验过程中，我们曾进行过略有正牵伸率为4.8%的试验，但可纺性差，断丝，纺速低，纤维质量也低；当负牵伸率采用14.78%时，上述情况有好转，但纤维质量也不高；当负牵伸率采用50%时，效果显著，它比负牵伸率为40%的湿强力高10%左右。

以上情况说明，拉伸力与成纤溶液的内聚力有一定的关系。如果拉伸力超过成纤溶液的内聚力时，丝条就发生断裂，可纺性能差，纤维质量不理想。

表4 负牵伸率对纤维强力的影响

编 号	负 牵 伸 率 (%)	总 牵 伸 率 (%)	纤 维 质 量		
			纤 度 (旦)	湿 强 (克/旦)	湿 伸 (%)
11	39.6	175.9	1.52	2.05	26.9
	50.9	179.0	1.72	2.39	26.4
12	40.2	169.3	1.48	2.64	23.9
	51.2	172.5	1.85	2.85	24.6
13	39.8	169.2	1.63	2.16	24.2
	50.7	172.5	1.83	2.40	31.0

## 2. 牵伸方式

由于我国的纺丝机台与国外有别,难以适应在第二浴内一次完成抽伸。因此我们采取空气中(即浴外)和第二浴内二段抽伸方式进行试验。结果纺制出的纤维样品的横截面、

表观及纤维质量等和在第二浴内一次完成抽伸者比较,未发现有明显的差异。这为我们采取二段抽伸和合理利用现有设备提供了可能,但是空气中牵伸率和第二浴内牵伸率的大小却对可纺性和纤维质量有影响(见表5)。

表5 浴内外牵伸率的变化对纤维质量的影响

编号	浴外牵伸率(%)	第二浴内牵伸率(%)	纤维物理性能					
			纤度(旦)	湿强(克/旦)	湿伸(%)	干强(克/旦)	干伸(%)	勾强(克/旦)
14	47.8~55.8	59.6~73.6	1.50	3.03	17.9	4.05	13.4	0.82
15	54.1~62.2	53.1~66.4	1.49	3.03	17.6	4.15	12.8	0.82
16	68.3~77.2	33.5~40.0	1.52	3.07	17.1	4.15	13.2	0.94
17	77.7~94.4	21.7~27.7	1.58	2.75	18.4	3.89	14.8	0.95

注:本表为1100孔喷头纺丝,物理性能为5~6批平均值。

从表5看出,编号14、15、16纤维强力较高,纺丝顺利,纤维表观、手感、光泽都好,而编号17纤维强力相对较低,可纺性差。即使总牵伸率降到116.2%也没有改善可纺性。这可认为由于浴外在较大的牵伸下,分子取向较高,超过了应有的拉伸极限,开始产生了丝条断裂现象,如果在第二浴内再进行牵伸时,牵伸率虽不高,也导致断丝,影响纤维质量。所以,选择浴内外牵伸率时,应注意浴外部分不宜过大,一般以47~68%为宜。

## 3. 总牵伸率

众所周知,在纤维成形过程中,为了使纤维有较高的取向度,提高成品纤维的各项物理机械性能指标,就要提高总牵伸率,以利于结晶的增长。因为刚从喷头喷出来的粘胶在纺丝浴中的组分作用下,虽然没有拉伸,但是它受到喷头孔径的作用,纤维分子得到微小的取向,而取向很低,还属于混乱的网状组织(图1a)。经过浴外牵伸(图1b)和第二浴内牵伸(图1c)后,纤维的网状结构发生了变化。在一定范围内总牵伸率愈大,纤维的取向度愈高,物理机械性能指标越好。

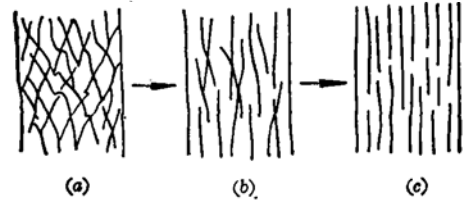


图1 纤维取向示意图

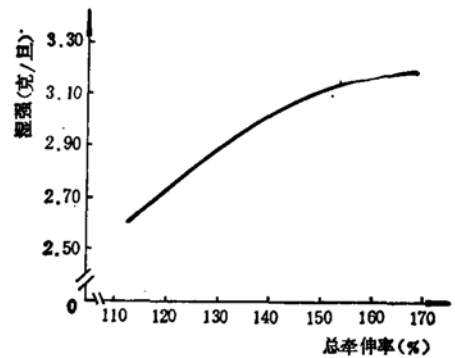


图2 总牵伸率与湿强关系

从图2可见,在其他纺丝条件完全相同的条件下,变化第二浴内的牵伸率从而提高总牵伸率时,纤维的湿强力随着总牵伸率的提高而增加。

通过本工艺路线的多次试验,证实这条路线可行,纺丝正常,丝条柔软、松散、卷曲、光泽等良好,纤维物理机械性能指标平均可达到:纤度1.80(旦),干强3.72(克/旦),

湿强2.66(克/旦), 湿强/干强71.5%, 勾强1.29克/旦, 干伸19.6%, 湿伸25.9%, 湿模量0.52克/旦。

纤维的平均聚合度、双折射、耐疲劳强度以及在6.5%氢氧化钠溶液中的溶解度列于表6。

表6 几种纤维性能对比

纤维性能 品种	纤度 (旦)	干强 (克/旦)	湿强 (克/旦)	湿强/ 干强 (%)	勾强 (克/旦)	干伸 (%)	湿伸 (%)	湿模量 (克/旦)	平均聚合度	双折射	疲劳强度 (次)	碱溶度 (%)
12000 孔甘蔗渣变性高湿模量纤维实验室样品	1.87	3.72	2.66	71.5	1.29	19.6	25.9	0.52	525	0.0324	16500	9
1100 孔甘蔗渣变性高湿模量纤维实验室样品	1.47	4.04	2.84	70.3	0.89	18.0	19.5	0.82	529	0.0336	—	—
1100 孔甘蔗渣富纤样品※	1.72	3.81	2.84	74.5	0.61	15.6	17.8	1.10	628	0.0382	650	6
木浆普纤样品 (广州化纤厂)	1.65	2.64	1.30	49.2	0.79	18.6	—	0.25	323	0.0266	6400	16
12000 孔普通棉浆高湿模量纤维样品	1.74	4.18	2.88	68.9	1.19	15.3	19.5	0.71	—	0.0335	—	—
国外高湿模量纤维※※	—	3.50 ~6.00	2.50 ~4.60	71.4 ~76.6	0.70 ~3.0	8.0 ~18.0	15.0 ~22.0	0.45 ~1.25	—	—	—	—
国外富纤※※ (波里诺西克)	—	3.50 ~6.50	2.70 ~4.50	77.1 ~69.2	0.70 ~1.20	6.0 ~12.0	11.0 ~14.0	1.00 ~3.50	—	—	—	—
美国改性高湿模量纤维样品(进口)	1.61	3.65	2.62	71.8	1.37	18.4	25.8	0.52	—	—	—	—
美国高卷曲高湿模量纤维样品(进口)	1.51	3.40	2.30	67.7	0.75	10.3	18.5	—	—	—	—	—
棉花	—	2.00 ~6.00	3.60 ~6.50	66.7 ~92.3	1.00 ~2.00	7.0 ~12.0	13	0.35 ~0.75	—	—	—	—

※——为淋浴法样品

※※——引自《Cellulose and Cellulose Derivatives》, Part V, Edited by N. M. Bikales, Wiley-Interscience (1971)。

实验室纺制变性高湿模量纤维的横截面和富纤、普纤的比较见图3。

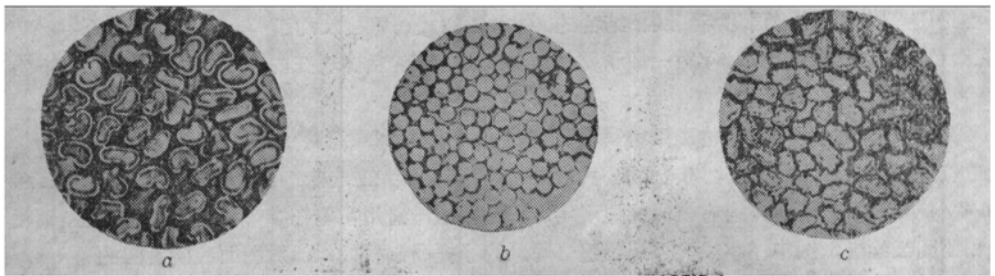


图3 三种粘胶纤维横截面

a-变性高湿模量纤维; b-富强纤维; c-普通粘胶纤维。

由表6、图3和经耐湿磨试验可看出, 蔗渣变性高湿模量纤维的性能可达到国外报道的同类纤维的性能范围指标, 它与富纤、普

纤比较具有独特的性格。变性高湿模量纤维横截面边缘平滑呈蚕豆形皮芯结构, 平均聚合度、双折射和碱溶性介于富纤、普纤之间,

接近富纤。变性高湿模量纤维有优越的耐湿磨性能，富纤湿磨一小时已起毛，普纤已有裂口，而变性高湿模量纤维经 1.5 小时湿磨后仍保持光滑的边缘；二小时后富纤已失去原形，普纤也已断裂，而变性高湿模量纤维才开始磨损。并且变性高湿模量纤维的疲劳强度远高于富纤和普纤，其干、湿强度介于富纤二等品与一等品之间，湿强与干强之比为 71%，与富纤差不多，湿模量  $\geq 0.50$  克/旦，低于富纤，为普纤的二倍，勾强为富纤的二倍以上，是普纤的一倍多。

### 参 考 资 料

- [1] 广东省化学研究所编：《化学通讯》，1976 年，第二期，11—31；
- [2] 《高湿模量纤维的研究》，第三、四报，（未发表）；
- [3] 《Cellulose and Cellulose Derivatives》，Part V, Edited by N. M. Bikales, Wiley-Interscience, 1971；
- [4] 上海纺织工学院化纤教研组：《高湿模量短纤维的特点》。

---

参加本研究工作的还有：王春林、阮文烈、熊建华、邵世烈、颜少琼、赵岳荣、苑学竞等同志，谨附笔致谢。