

· 研究论文 ·

废旧棉再生浆粕分子量分布对其Lyocell纺丝及纤维力学性能的影响

姚响^{1,2} 刘洋^{1,2} 李浩^{1,2} 杨革生^{1,2} 张耀鹏^{1,2*}(东华大学¹纤维材料改性国家重点实验室²材料科学与工程学院 上海 201620)

摘要 为弄清再生浆粕的分子量分布特征对其Lyocell纺丝稳定性和纺制纤维性能的影响规律,本研究首先制备了8种不同聚合度的废旧棉再生浆粕原料,随后基于浆粕复配策略获得平均聚合度相当、分子量分布逐渐变宽的5种再生浆粕CRP 1#~CRP 5#(多分散指数PDI=3.54~5.34),进一步系统考察了浆粕分子量分布特征对其纺丝液流变行为、纺丝稳定性,以及对应纤维力学特性的影响.结果表明:当浆粕平均聚合度为558左右时,随着浆粕分子量分布的变宽,其纺丝液表观黏度逐渐下降,黏弹性转变点所对应的储存模量和损耗模量减小.纤维的综合力学性能在CRP 1#~CRP 3#(PDI=3.54~4.00)之间可获得较好的维持,当PDI增大到4.098(CRP 4#)之后则发生较为明显的下降.综合来看,在一定范围内适当增宽浆粕的分子量分布有利于降低纺丝液的黏度但不会显著影响纤维的综合力学性能.然而,当分子量分布过宽时,浆粕的纺丝稳定性会变差,纤维的综合力学性能也会明显下降.本研究有望为有效扩大废旧含棉织物原料及再生浆粕的利用范围,或是基于复配策略提升较高聚合度浆粕的可纺性、进而纺制高性能Lyocell纤维提供理论指导和实验依据.

关键词 废纺高值回收利用, 废旧棉再生浆粕, 分子量分布, Lyocell纤维, 浆粕复配纺丝

引用: 姚响, 刘洋, 李浩, 杨革生, 张耀鹏. 废旧棉再生浆粕分子量分布对其Lyocell纺丝及纤维力学性能的影响. 高分子学报, 2025, 56(1), 135-144

Citation: Yao, X.; Liu, Y.; Li, H.; Yang, G. S.; Zhang, Y. P. Effects of the molecular weight distribution of recycled cotton pulp on its lyocell spinning and fiber mechanical properties. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(1), 135-144

我国在全球纺织纤维领域的产业规模占据领先地位,所产生的废旧纺织品数量庞大,目前的年产量已超过 2.5×10^7 吨^[1].废旧纺织品的有效再利用对降碳减污和节约资源均具有重要作用,是建立健全绿色低碳经济体系的重要组成部分.目前,我国废旧纺织品的处理仍以填埋、焚烧或简单的物理回收利用为主,且回收再利用率不足25%^[2-5].焚烧和填埋等处理方法会带来明显环境污染,简单的物理回收经济效益较低^[6,7].

Lyocell纺丝是一种以N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)为纺丝溶剂,进一步基于湿法纺丝制备

Lyocell纤维(一种再生纤维素纤维)的技术.作为纤维素溶剂的NMMO无毒无害且可循环利用,其回收利用率高于99.5%.此类纤维生产过程环保无污染,且纤维综合性能优异、产品附加值高^[8-13].Lyocell纤维在当下的绿色低碳发展背景下具有巨大的发展潜力,因而其产能产线在近年来获得了快速增长^[13-17].2016年,中国纺织科学研究院与新乡白鹭化纤集团合资建设了年产1.5万吨的Lyocell纤维生产线,至此拉开国内规模化生产Lyocell纤维的序幕.截至2021年,国内建成的Lyocell纤维生产线规模已接近22万吨/

2024-07-17收稿, 2024-09-24录用, 2024-11-27网络出版; 中央高校基本科研业务费专项基金(基金号 2232024D-01)和国家重点研发计划(项目号 2020YFC1910303)资助.

* 通信联系人, E-mail: zyp@dhu.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24200; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7293

年^[18]. 而近几年报道规划的Lyocell纤维项目总产能已超过250万吨/年, 发展十分迅速^[18].

有效分离并利用废旧纯棉或涤棉混纺织物等废旧纺织品中的棉组分制备再生浆粕, 进一步开展再生纤维素纤维的制备是实现其循环利用的重要途径. 所述浆粕制备对应纤维的技术路线主要有黏胶法和新型溶剂法. 唐山三友集团和赛得利(中国)均已实现了废旧棉黏胶纤维的量产^[19]. 然而, 黏胶纤维工艺环境污染相对较大. 再生纤维素纤维绿色加工技术的研发集中于NMMO/水、低温碱/尿素水溶液和离子液体等新型清洁溶剂体系方面. 对比而言, Lyocell工艺成熟度最高, 且纤维综合性能优异. 奥地利Lenzing公司利用废旧棉再生浆粕与商用木浆混合的方式实现了废旧棉再生Lyocell纤维REFIBRA™的纺制, 但其所使用的消费后废旧棉浆粕的比例仅为10%^[20]. 其中的Lyocell纺丝利用策略既解决了废旧纺织品的回收利用问题, 又能基于绿色工艺得到高附加值纤维产品, 近年来快速受到研究与关注^[21-24]. 作为原材料的废旧含棉纺织品来源广泛, 对应的生产工艺、经历的使用和流通过程均具有明显差异. 这会导致制备出的废旧棉再生浆粕在不同批次间出现较大的聚合度和分子量分布参数波动. 这也正是前述研究^[20]使用再生浆粕比例不高的原因所在. 为有效拓展废旧棉再生浆粕利用范围, 姚响^[25]等也开发了基于分子量调控的浆粕复配纺丝利用策. 然而, 此种复配方案同样也会带来浆粕分子量分布的显著改变. 已有部分研究报道表明分子量分布对聚合物材料的加工性能具有明显影响^[26-30]. 通常而言, 平均分子量相当的情况下适当提升聚合物的分子量分布利于其进一步的加工成型^[28], 而过宽的分子量分布则会带来不利影响. 例如: 在聚丙烯的熔融纺丝过程中, 研究者发现过宽的分子量分布将使其熔体黏度随加工条件变化较为敏感, 丝条质量不稳定, 同时也容易出现熔体破裂和拉伸共振现象, 继而导致纤维性能变差^[29,30]. 为了更有效地扩大废旧棉再生浆粕的利用范围并对其复配纺丝策略进行高效指导, 研究再生浆粕的分子量分布对纺丝稳定性和纺制纤维力学特征等关键性能的影响规律是很有必要的. 本研究基于多种不同聚合度废旧棉再生浆粕的制备及其复配设计制备了平均聚合度相当(≈ 588)、

分子量分布不同(多分散指数PDI=3.54~5.34)的一系列废旧棉再生浆粕. 进一步选用此类模型浆粕材料全面考察了再生浆粕的分子量分布对其纺丝液的流变行为、Lyocell纺丝稳定性及所制得纤维力学性能的影响. 所述研究不仅可用于有效指导再生浆粕的生产, 还可用于复配纺丝策略的开发进而有效扩大废旧纺织品原料的利用范围, 从而为加快废旧含棉织物的高值利用及其绿色低碳循环发展提供帮助.

1 实验部分

1.1 实验材料

没食子酸丙酯(PG)、浓硫酸(H_2SO_4)、乙二醇四乙酸二钠(EDTA)、30%过氧化氢(H_2O_2)、氢氧化钠(NaOH), 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 铜乙二醇溶液, 分析纯, 中国制浆造纸研究院; 硫酸镁, 分析纯, 萨恩化学技术(上海)有限公司; 脂肪醇聚乙烯醚, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 六偏磷酸钠(SHMP), 分析纯, 阿达玛斯贝塔(上海)化学试剂有限公司; 硅酸钠, 分析纯, 文冬(上海)化工有限公司; 50%的NMMO, 印度Aminese & Plasticizers公司; *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAc)、二甲基亚砷(DMSO)、1-丁基-3-甲基咪唑乙酸盐(BmimAc), 分析纯, 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司; 废旧纯棉织物、废旧涤棉织物, 郑州成林纺织有限公司.

1.2 废旧棉再生浆粕的制备

选用废旧涤棉混纺织物或纯棉织物为原料, 借助课题组前期发展的烧碱蒸煮制浆策略制备不同聚合度的废旧棉再生浆粕, 具体工艺流程和设备参见文献^[24]. 本文中8种不同聚合度的废旧棉再生浆粕(RP 1#~RP 8#)的蒸煮温度、用碱量和蒸煮时间参数详见表1. 其中RP 1#~RP 4#所用原料为废旧涤棉混纺织物, RP 5#~RP 8#所用原料为废旧纯棉织物. 蒸煮完毕后依据文献^[24]方案做进一步的去金属离子和漂白处理, 随后烘干得到备用的废旧棉再生浆粕RP 1#~RP 8#.

1.3 废旧棉再生浆粕的聚合度表征

浆粕聚合度测试参照标准FZT 50010.3-2011执行, 具体测试方法如下: 粉碎待测浆粕, 计算绝干质量后将浆粕加入55 mL的溶解瓶中, 随后

Table 1 Cooking conditions of the indicated recycled pulps (RP) from cotton contained waste textiles.

Pulp codes	Cooking temperature (°C)	Alkali dosage (%)	Cooking time (h)
RP 1#	170	50	3
RP 2#	165	60	2.5
RP 3#	165	50	2.5
RP 4#	165	40	2.5
RP 5#	165	35	2.5
RP 6#	165	30	2
RP 7#	155	15	1.5
RP 8#	155	10	1

依次加入 0.1 g 薄铜片、25 mL 去离子水和 25 mL 铜乙二醇溶液，并加入玻璃球排除瓶内空气。摇晃 5~8 min 使其充分溶解，再放入 25 °C 恒温水浴中保温，并在该温度下测试其从毛细管仪中的流出时间。进一步参考标准(FZ/T 50010.3-2011)中的计算公式获得浆粕的黏均聚合度 DP。

1.4 不同分子量分布再生浆粕的复配方案设计

本研究设计利用浆粕复配的策略来有效调控废旧棉浆粕的分子量分布。为尽量排除浆粕聚合度的影响，还需满足所复配浆粕的平均聚合度相当。基于 1.3 节中废旧棉再生浆粕 RP 1#~RP 8# 聚合度的测定，选用聚合度为 588 的 RP 4# 为基准，进一步通过“相对较低聚合度浆粕”与“相对较高聚合度浆粕”的合理复配来获得平均聚合度均接近 RP 4# (DP558)、但分子量分布不同的复配浆粕 CRP 1#~CRP 5#。具体复配方案见表 2，其中 CRP 1# 浆粕全部由 RP 4# 组成，其理论分子量分布最窄；CRP 5# 浆粕由 54.5% 的 RP 1#、30% 的 RP 4# 和 15.5% 的 RP 8# 复配而成，其理论分子量

Table 2 The composition and proportion of each compound recycled pulps.

Pulp code	Theoretical DP value	Composition and proportion
CRP 1#	558	100% RP 4#
CRP 2#	558	47% RP 3#+53% RP 5#
CRP 3#	558	42.7% RP 2#+25% RP 4#+32.3% RP 6#
CRP 4#	558	58% RP 2#+30% RP 4#+12% RP 7#
CRP 5#	558	54.5% RP 1#+30% RP 4#+15.5% RP 8#

分布最宽。

1.5 复配浆粕分子量及分子量分布的测定

按照表 2 配比复配相关浆粕，进一步借助球磨机(XQM-2L 型，上海精密仪器)使其均匀混合。具体操作如下：称取约 2 g 绝干质量的复配浆粕并将其置于氧化锆材质的球磨罐中，随后加入 20 g 去离子水，同时加入样品质量 36 倍的氧化锆球磨珠；在 25 Hz 的球磨频率下球磨 10 min；球磨后将样品用去离子水冲洗下来，随后烘干备用。

浆粕混合均匀后，进一步利用凝胶渗透色谱法(GPC)测定复配浆粕的分子量及其分布^[31,32]。步骤简述如下：将 20 mg 复配浆粕添加到 1 g BmimAc/DMSO (1/1, 质量比)溶剂中，在室温下利用磁力搅拌器搅拌促使纤维素完全溶解(0.5~2 h)，后加入 9 g DMAc 继续搅拌 0.5 h，以获得 0.2 wt% 的纤维素溶液。溶液过滤后，用 GPC 设备(e2695, Waters)测试复配浆粕的分子量及其分布，流动相为 BmimAc/DMSO/DMAc (1/1/18, W/W/W)。色谱柱和检测器的温度设置为 40 °C，纤维素溶液的注射体积为 20 μL，流速为 0.5~1.0 mL/min。

1.6 复配浆粕纺丝液流变性能表征

使用 87 wt% 的 NMMO 水溶液溶解对应的复配浆粕，获得 11 wt% 的浆粕溶液。进一步借助流变仪(HAAKE RS150L，哈克公司)测定浆粕溶液在 90 °C 下(模拟纺丝条件)的剪切流变行为。具体测试时，使用 C35/1° 锥板进行测量，底板与锥板中心距离为 0.052 mm。测试剪切速率 $\dot{\gamma}$ 设定为 0.01~100 s⁻¹。测试角频率 ω 设置为 0.1~1000 rad/s。

1.7 复配浆粕纺丝制备再生 Lyocell 纤维

将一定量的稳定剂没食子酸丙酯(PG，添加量为 0.1 wt%)加入 50 wt% 的 NMMO 水溶液中，随后利用旋蒸仪(RV10 型，广州艾卡)将其浓缩至 74 wt%~78 wt% 备用。随后将浓缩后的溶剂加入溶解釜中，进一步按表 2 配比加入对应的复配浆粕。在持续搅拌和减压蒸发条件下，浆粕将完全溶解，最终形成纤维素含量为 11 wt% 的纺丝液。利用实验室定制的 Lyocell 纺丝设备开展纤维制备，详细纺丝条件和参数参见课题组前期报道^[24]。

1.8 再生 Lyocell 纤维的纤度与强度测试

依照课题组前期报道^[24] 中的设备和方法测

定再生 Lyocell 纤维单丝的纤度、干强和模量. 所使用的 XQ-1 型纤维细度仪和强伸度仪为东华大学研制, 具体测试时每种纤维取 25 根以上进行评估.

1.9 再生 Lyocell 纤维的微观形貌与结晶结构评估

纤维的微观形貌表征: 用导电胶将复配浆粕所制备的 Lyocell 纤维单层固定到样品台上, 在工作电流为 85 mA 的条件下喷铂金 120 s, 借助扫描电子显微镜(FlexSEM 1000II, 日立)观察不同分子量分布废旧棉再生浆粕制备的 Lyocell 纤维的形貌特征.

纤维的结晶度表征: 借助机械研磨挤压将待测材料变为粉末状, 进一步使用 XRD 设备(D8 型, Bruker)测量对应样品的广角 X 射线衍射图谱. 具体靶材、扫描范围、扫描速度、电流和电压等条件详见课题组已报道文献^[24]. 随后依据分峰拟合结果和公式(1)计算纤维材料的结晶度, 详细策略参见文献报道^[24].

$$X_c = \frac{S_c}{S_c + S_a} \times 100\% \quad (1)$$

其中 X_c 为结晶度; S_c 为结晶峰面积; S_a 为无定形峰面积.

纤维的晶区取向因子表征: 纤维素(002)晶面的特征衍射峰 2θ 为 21.9° . 固定此 2θ 值, 通过转靶 XRD 设备(D/max-2550VB+/PC, 日本理学)对纤维样品进行方位角扫描. 随后基于方位角积分情况获得衍射强度分布数据, 再利用公式(2)~(3)进行晶区取向因子 f_c 的计算, 详细策略参见课题组已报道文献^[21].

$$f_c = \frac{3 \cos^2 \varphi - 1}{2} \quad (2)$$

$$\cos^2 \varphi = \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\varphi) \cos^2 \varphi \sin \varphi d\varphi}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} I(\varphi) \sin \varphi d\varphi} \quad (3)$$

其中 f_c 为晶区取向因子; φ 为方位角; $I(\varphi)$ 为晶面(002)所对应的衍射强度.

2 结果与讨论

2.1 不同分子量分布再生浆粕的制备

借助碱法蒸煮, 利用纯棉或涤棉废旧纺织品, 本研究首先制备了 8 种不同聚合度的废旧棉再生浆粕(RP 1#~RP 8#)原料. 浆粕聚合度依

次为 292、432、490、558、619、725、1172 和 1492.

基于所制备的 8 种不同聚合度的废旧棉再生浆粕为原料, 选取较适宜于 Lyocell 纺丝聚合度范围(500~600)^[24, 33]内的 RP 4# (DP 558)为基准, 进一步基于“相对较低聚合度”的“相对较高聚合度”废旧棉浆粕的合理复配来获得平均聚合度与 RP 4#相当, 但浆粕分子量分布不同的一系列复配浆粕 CRP1#~CRP5#. 复配浆粕的组分按照预估可有效改变其分子量分布的原则进行筛选, 具体配比则按照其平均聚合度与 RP 4#相当的原则进行理论计算(表 2). 按照所述理论配方进行均匀混合后, 选用 GPC 对复配浆粕的分子量及其分布做进一步的表征, 实验结果见表 3. 模型浆粕 CRP 1#~CRP 5#的理论聚合度均为 558(表 2), 进一步基于 GPC 法实测的数均分子量 M_n 均在 $0.90 \times 10^5 \sim 1.07 \times 10^5$ 范围内(表 3), 与基准浆粕 CRP 1#比较波动幅度在 8.91% 以内. 考虑到 GPC 法存在一定测量误差, 且废旧棉再生浆粕聚合度对其 Lyocell 纺丝和纤维性能影响也存在一定范围的容忍度^[24], 因而可综合认为各组模型浆粕的 M_n 相当. 就分子量分布而言, 浆粕 CRP 1#~CRP 5#的对应参数呈逐渐增大的趋势, 依次为 3.54、3.94、4.00、4.10、5.34 (表 3). 模型浆粕材料的分子量分布具有显著性差异. 据此, 本研究成功制备了 5 种平均聚合度和 M_n 相当, 但分子量分布明显不同的废旧棉再生浆粕模型材料.

Table 3 Molecular weight and PDI features of the CRP 1#~CRP 5# pulps.

Pulp codes	M_n	M_w	PDI (M_w/M_n)
CRP 1#	9.88×10^4	3.50×10^5	3.54
CRP 2#	9.95×10^4	3.92×10^5	3.94
CRP 3#	1.07×10^5	4.30×10^5	4.00
CRP 4#	1.06×10^5	4.36×10^5	4.10
CRP 5#	9.00×10^4	4.80×10^5	5.34

2.2 分子量分布对浆粕纺丝液流变性能的影响

纺丝液的流变性能对浆粕的可纺性有着重要影响. 为此, 我们详细表征了具有不同分子量分布特征浆粕对应纺丝液的流变行为. 所述纺丝液中纤维素的质量分数为 11%, 测试温度为 90°C .

2.2.1 分子量分布对纺丝液稳态流变行为的影响

不同分子量分布再生浆粕(CRP 1#~CRP 5#)

纺丝液的 $\lg \dot{\gamma}$ - $\lg \eta_a$ 关系曲线如图 1 所示. 结果表明 5 种浆粕对应的纺丝液均为典型的假塑性流体, 即体系的表观黏度均随着剪切速率的提升而减小, 尤其是在高剪切速率下减小的更为显著. 深入对比还可得知, 在聚合度相当的情况下, 零切黏度随着浆粕分子量分布的加宽逐渐变小 (图 1). 在其他同一剪切速率条件下, 分子量分布越宽的再生浆粕也大体呈现出更低的表观黏度. 其中, CRP 5# 在中等剪切下 ($1 \sim 20 \text{ s}^{-1}$) 的“异常波动”很可能是由于其分子量分布过宽、分子链差异过大, 进而导致对应纺丝液的黏度随剪切条件的变化过于敏感而发生波动^[30]所致. 所述稳态流变行为大体规律出现的原因可能为: 随着分子量分布的加宽, 纺丝液中存在的更多聚合度较小的纤维素分子起到了增塑作用, 进而降低了体系的表观黏度. 由此可见, 在等效的平均聚合度条件下, 通过调宽浆粕的分子量分布可在一定程度上降低和调节浆粕纺丝液的黏度.

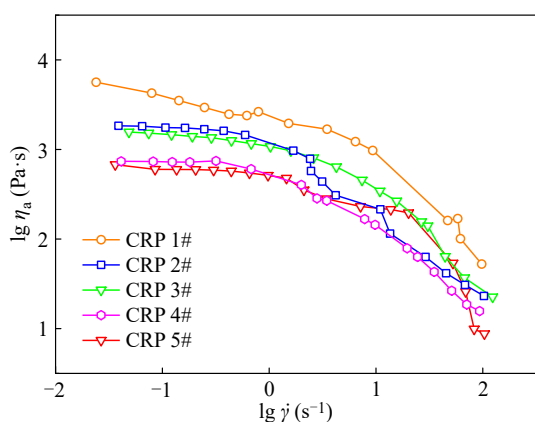


Fig. 1 $\lg \dot{\gamma}$ - $\lg \eta_a$ curves of the indicated spinning solutions.

2.2.2 分子量分布对纺丝液动态流变行为的影响

不同分子量分布废旧棉再生浆粕 (CRP 1#~CRP 5#) 纺丝液的动态流变曲线见图 2, 每种浆粕均包含 2 组曲线, 分别为 $\lg \omega$ - $\lg G'$ 和 $\lg \omega$ - $\lg G''$.

结果表明 5 种复配浆粕纺丝液在黏弹性转变前呈现黏性行为, 黏性区的黏度随着分子量分布的变宽而降低 (图 2), 显现的趋势与稳态流变测试结果一致. 在研究纤维素溶液的动态流变行为中, 张慧茹等^[34, 35]借助 Tuminello 稀释假定理论, 利用体系动态流变数据中的黏弹性转变点对应的纵坐标 G_c 计算出其对应的相对分子质量分布值, 初步证实 G_c 的大小与体系分子量分布呈反相关关系 (即 G_c 越小代表对应体系的分子量分布越

宽). 在本研究中, 随着分子量分布的加宽, 黏弹性转变点对应的模量逐渐变小 (图 2), 相关趋势与张慧茹等人的研究结果较为吻合. 采用分子量分布较宽的浆粕制备纺丝液时, 其中较低聚合度纤维素可能起到增塑作用, 且纤维素分子链间的差异性变大, 导致其在黏弹性转变时对应的储存模量和损耗模量更小.

综上, 随着分子量分布的加宽, 废旧棉再生浆粕的表观黏度得到了降低, 且黏弹性转变点所对应的储存模量和损耗模量更小. 相关研究结果有望为浆粕复配提升较高聚合度废旧棉浆粕的可纺性提供理论指导和实验依据. 而当浆粕平均聚合度相对较低时, 增宽其分子量分布将导致纺丝液粘度进一步降低而可能不利于浆粕的顺利纺丝.

2.3 分子量分布对浆粕纺丝稳定性和纤维力学性能的影响

纺丝液在外力牵拉下形成细长丝条的能力通常被定义为材料的可纺性. 在具体评估过程中, 往往是通过纺丝液是否能够连续稳定纺丝来对其可纺性进行直观判断.

表 4 综合展示了具有不同分子量分布的浆粕所对应纺丝液的可纺性及纺制得到纤维的纤度等特征. 具体来说, 再生浆粕 CRP 1#~4# (PDI 依次为 3.54、3.94、4.00 和 4.10) 的纺丝稳定性较好. 再生浆粕 CRP 5# (PDI 5.335) 的纺丝中偶尔会出现断丝现象, 连续稳定性相对较差. 这很可能是由于分子量分布过宽时纺丝液黏度 (图 1 和 2) 和可拉伸性能明显降低所致. 相关研究表明分子量分布过宽将不利于再生浆粕的连续稳定纺丝. 此外, 在纺丝过程中还发现, 复配浆粕 CRP 2#~4# 对纺丝组件的压力比复配浆粕 CRP 1# 更小, 主要原因很可能在于适当增宽浆粕的分子量分布有利于降低纺丝液的表观黏度和黏弹性转变点所对应模量等参数.

再生浆粕 CRP 1#~5# 所对应 Lyocell 纤维的表观形貌如图 3 所示, CRP 1#~5# 所对应纤维的外观形貌没有显著差异, 表面光滑、无明显斑点. 进一步利用仪器测试纤维的纤度数据 (表 4) 可知: 复配浆粕 CRP 1#~5# 所制备 Lyocell 纤维的平均纤度依次为 1.71、1.73、1.69、1.65 和 1.58, 大体上呈现出随浆粕分子量分布增宽而减少的趋势. 原因可能是随着分子量分布的加宽, 纺丝液

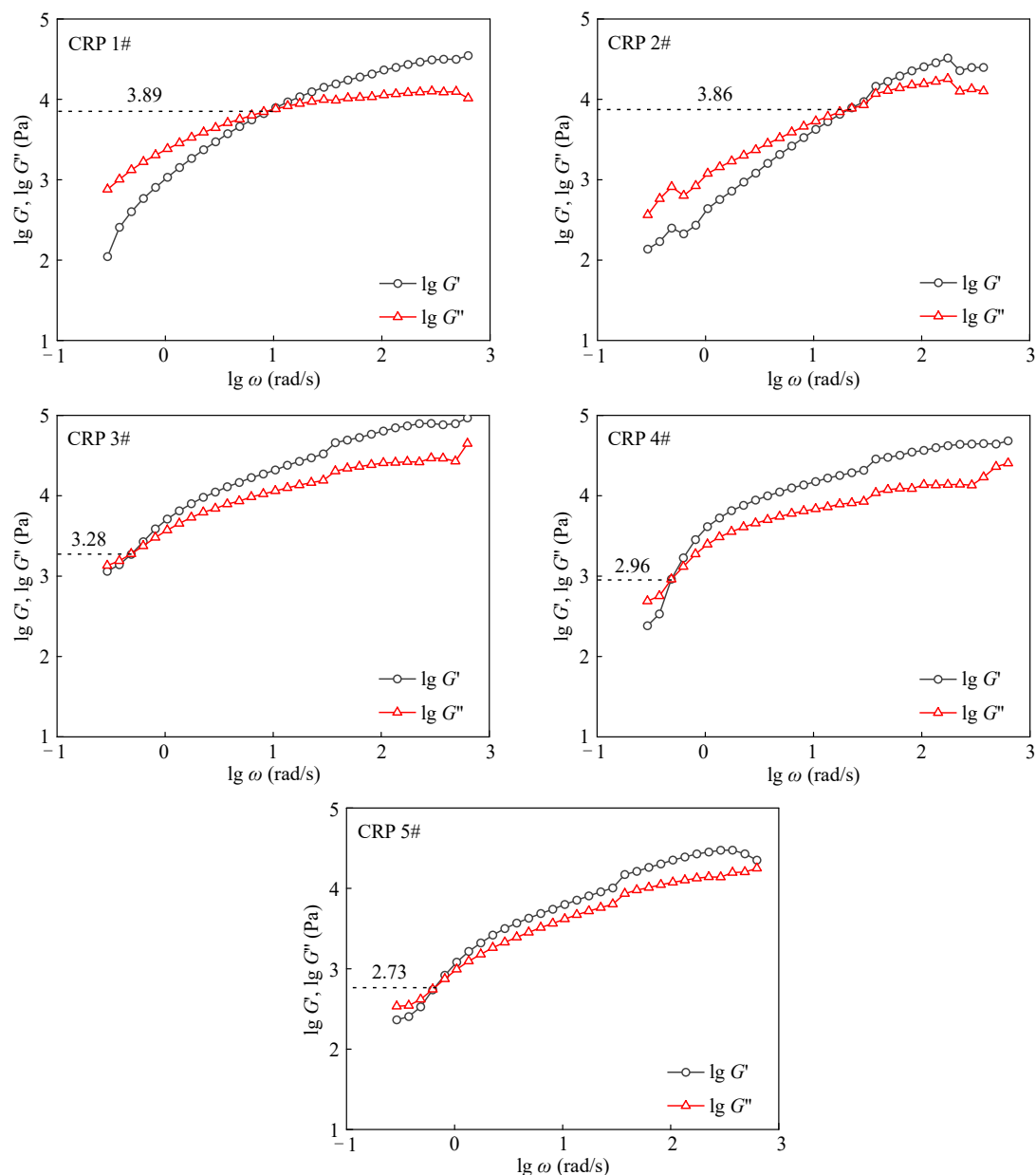


Fig. 2 $\lg \omega$ - $\lg G'$ and $\lg \omega$ - $\lg G''$ curves of the indicated spinning solutions.

Table 4 Comparison results of the spinnability of the compound recycled pulps with different PDI and their Lyocell fiber features.

Pulp codes	Spinnability	Fiber fineness (dtex)	Fiber crystallinity (%)	Fiber crystal orientation factor f_c
CRP 1#	Continuous and stable	1.71 ± 0.18	56.89	0.838
CRP 2#	Continuous and stable	1.73 ± 0.20	56.20	0.831
CRP 3#	Continuous and stable	1.69 ± 0.20	55.36	0.829
CRP 4#	Continuous and stable	1.65 ± 0.28	48.85	0.803
CRP 5#	Relatively unstable	1.58 ± 0.23	46.80	0.756

中低相对分子质量组分对分子运动有增塑作用, 使得宽分子量分布的浆粕纺丝液具有更低的拉伸黏度, 因而在等效的聚合度和相同的纺丝条件下制备出纤度更小的纤维.

各组再生 Lyocell 纤维对应的力学性能数据统计结果见图 4. 在同等纺丝条件下, 复配浆粕 CRP 1#~5# 所制备 Lyocell 纤维的断裂强度依次为 (4.23 ± 0.24) 、 (4.18 ± 0.34) 、 (4.14 ± 0.33) 、 $(4.08 \pm$

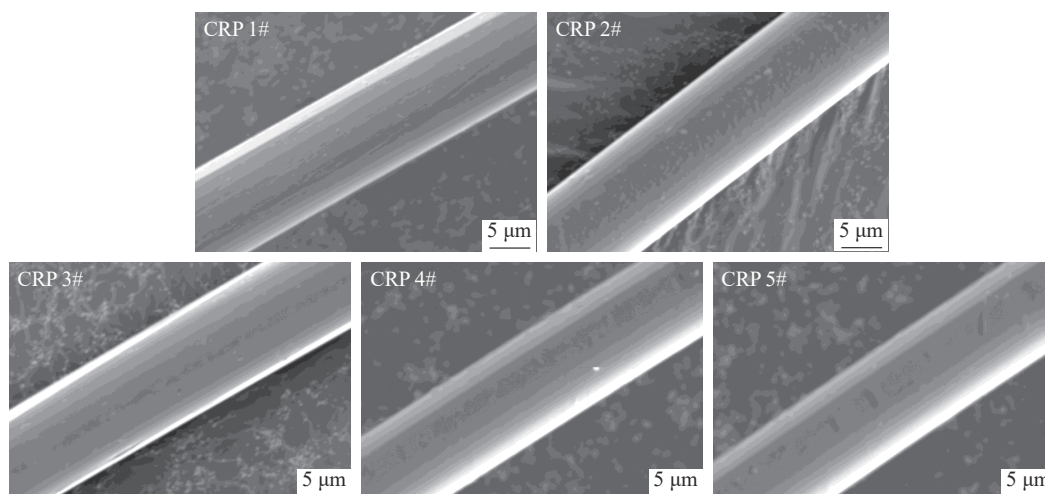


Fig. 3 SEM microphotographs of the Lyocell fibers fabricated by the CRP 1#–CRP5# pulps.

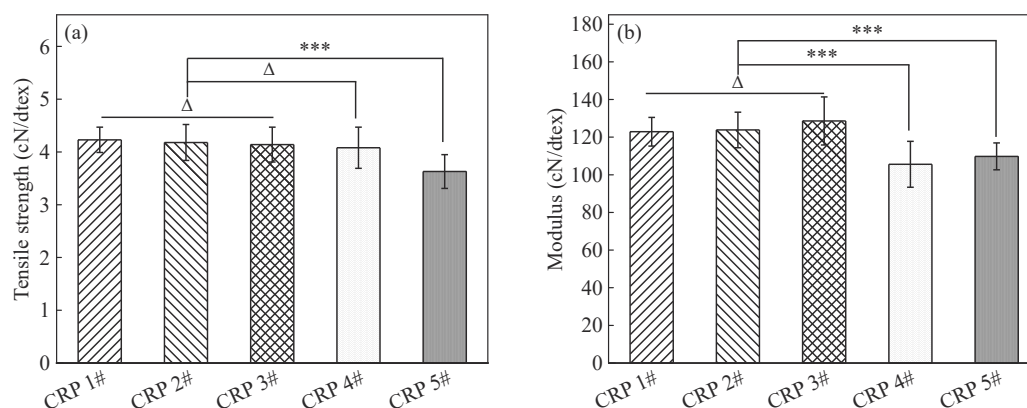


Fig. 4 Tensile strength (a) and modulus (b) of the Lyocell fibers fabricated by the CRP 1#–CRP5# pulps. ***: $p < 0.001$, Δ : $p > 0.05$.

0.39)和 (3.63 ± 0.32) cN/dtex, 模量依次为 (122.89 ± 7.61) 、 (123.82 ± 9.44) 、 (128.59 ± 12.78) 、 (105.57 ± 12.18) 和 (109.79 ± 7.14) cN/dtex. 由此可知, 随着再生浆粕分子量分布的变宽, CRP 1#~3#对应纤维的断裂强度和模量并没有显著变化, 纤维的综合力学性能可较好地维持. 当再生浆粕的PDI达到4.10后(CRP 4#), 所对应纤维的综合力学性能发生较为明显的下降(图4).

此外, 我们还利用XRD设备表征并分析了CRP 1#~5#对应纤维的结晶度和晶区取向特征(表4). 结果表明CRP 1#~5#对应纤维材料的结晶度分别为56.89%、56.20%、55.36%、48.85%和46.80%, 晶区取向因子分别为0.838、0.831、0.829、0.803和0.756. 综合来看, 所制备纤维的结晶度和晶区取向因子随着再生浆粕分子量分布的变宽先略微下降, 当PDI增加到4.10 (CRP 4#)及更大之后明显下降. 所述变化的原因可能是随

着浆粕分子量分布的变宽, 对应纺丝液黏度降低、其中纤维素分子链间的差异性变大, 使得成纤分子在拉伸作用下的取向度变低、取向诱导结晶减弱^[24, 36, 37]所致. 这与随着浆粕分子量分布增宽其对应Lyocell纤维的综合力学性能变化趋势相互吻合, 即CRP 1#~CRP 3#之间变化不显著, CRP 4#后发生较明显下降. 当再生浆粕的分子量分布达到4.10 (CRP 4)后, 对应Lyocell纤维的结晶度和晶区取向因子下降明显(表4), 进而直接导致纤维的综合力学指标显著下降.

综上, 在同等纺丝工艺和等效平均聚合度的前提下, 废旧棉再生浆粕的分子量分布对其纺丝稳定性及对应纤维的强度和模量均具有重要影响. 在平均聚合物为558左右时, 适当增宽浆粕的分子量分布有利于降低纺丝液的黏度但不会显著影响纤维的综合力学性能. 然而, 过宽的分子量分布则不利于浆粕的纺丝及所得纤维综合性能的维持.

3 结论

基于浆粕复配获得了平均聚合度相当(≈ 558), 但分子量分布不同的5种废旧棉再生浆粕CRP 1#~CRP 5#, 其PDI依次为3.54、3.81、4.00、4.10和5.34. 进一步系统研究了不同分子量分布浆粕的Lyocell纺丝性能及其制备纤维的力学性能, 获得了废旧棉再生浆粕分子量分布特征对其纺丝稳定性、纤维强度和模量的影响规律. 随着浆粕分子量分布变宽, 其纺丝液的表现黏度逐渐下降, 纺丝液黏弹性转变点所对应的储存模量和损耗模量也逐渐变小, 制备Lyocell纤维的

结晶度和取向因子先有细微下降, 到CRP 4#(PDI=4.10)后则发生明显下降. 纤维的综合力学性能在CRP 1#~CRP 3#之间可获得较好的维持, 但CRP 4#后明显降低. 综合来看, 在一定范围内适当增宽浆粕的分子量分布有利于降低纺丝液的黏度但不会显著影响纤维的综合力学性能. 然而, 过宽的分子量分布将不利于浆粕的纺丝及所得纤维综合性能的维持. 相关研究有望为扩大废旧棉再生浆粕的利用范围或通过调控聚合度偏高浆粕的分子量分布纺制高性能Lyocell纤维提供理论和实验依据, 进而加快废旧含棉织物的高值化绿色循环利用进程.

REFERENCES

- 1 陈爽, 黄倩雯, 刘灿, 王彩虹, 王璐瑶, 叶翔宇, 王来力. 废旧纺织品服装回收再利用环境影响评价综述. 现代纺织技术, **2022**, 30(6), 28–36.
- 2 陈海宏, 江华丽. 废旧纺织品回收循环再利用的研究进展. 轻纺工业与技术, **2023**, 52(04), 133–135.
- 3 陈海宏, 徐杰, 漆春一, 邓嘉怡. 废旧纺织品回收再利用技术研究进展与发展策略. 西部皮革, **2023**, 45(13), 81–83.
- 4 王鸣义. 可再生纺织品产业技术现状及展望. 纺织导报, **2023**, 14(01), 29–37.
- 5 叶美瀛, 陈王冕, 侯佳奇, 戴昕, 李鸣晓, 孟繁华, 席北斗, 童英伟. 废旧纺织品热解处理的研究进展. 新能源进展, **2022**, 10(05), 477–484.
- 6 缪星宇, 石振, 许迪, 房宽峻, 覃蕊. 废旧涤纶纺织品制备纤维增强复合材料的研究现状. 毛纺科技, **2023**, 51(2), 129–134.
- 7 王翠芳, 黎焕敏, 随献伟, 谢续明. 废弃塑料的回收及高值化再利用. 高分子材料科学与工程, **2021**, 37(1), 335–342.
- 8 Chae, D. W.; Chae, H. G.; Kim, B. C.; Oh, Y. S.; Jo, S. M.; Lee, W. S. Physical properties of lyocell fibers spun from isotropic cellulose dope in NMMO monohydrate. *Text. Res. J.*, **2002**, 72(4), 335–340.
- 9 李勇, 周兰阳, 方斌, 叶小波, 周爱军, 孙义民. Lyocell纤维用溶解浆的来源和制备概述. 纤维素科学与技术, **2022**, 30(4), 49–58.
- 10 朱雪琪, 彭康, 张慧慧, 杨革生, 邵惠丽. 功能化Lyocell纤维的研究进展. 功能材料, **2021**, 52(1), 78–85, 201.
- 11 Yang, G. S.; Zhou, Y.; Zhang, H. H.; Wang, S.; Yao, X.; Shao, H. L. Preparation and characterization of dissolving pulp and lyocell fibers from corncob. *Cellulose*, **2023**, 30(8), 4841–4853.
- 12 Edgar, K. J.; Zhang, H. H. Antibacterial modification of lyocell fiber: a review. *Carbohydr. Polym.*, **2020**, 250, 116932.
- 13 高殿才, 路喜英, 王华平, 张玉梅, 魏广信. Lyocell纤维产业化技术开发. 人造纤维, **2019**, 49(2), 13–19.
- 14 石建博, 胡婷婷, 王萌, 杨柳. Lenzing公司Lyocell纤维专利分析. 中国造纸, **2022**, 41(3), 87–91.
- 15 肖舒, 宋舒苹. 英利公司主要Lyocell纤维技术专利分析. 天津造纸, **2022**, 44(3): 30–35.
- 16 张楠, 蒋河, 高焱仁, 罗小丹, 莫开林. Lyocell纤维竹浆粕灰分、铁含量的检测试验. 现代农业研究, **2023**, 29(7), 119–122.
- 17 黄伟, 张嘉煜, 张东, 程春祖, 李婷, 吴伟. Lyocell纤维性能表征及其对比分析. 纺织学报, **2023**, 44(3), 42–48.
- 18 王立强. 国产莱赛尔纤维对溶解浆的需求分析. 合成纤维, **2021**, 50(4), 1–3.
- 19 董雅琪. 废旧纺织品回收升级. 纺织科学研究, **2019**, 30(8), 24–25.
- 20 胡丹丹. 循环再生纤维混纺包芯纱的生产. 棉纺织技术, **2022**, 50(9), 50–54.
- 21 孙阳光, 黄哲. 废旧纺织品回收再利用研究进展. 合成纤维, **2022**, 51(3), 25–28.
- 22 王婕, 李国栋, 梁宝仁, 贾锋伟, 孔凡功, 王晓映, 由久浩, 陈卓, 夏光美, 薛菁雯. 废旧纺织品回收再利用的现状 & 研究进展. 齐鲁工业大学学报, **2020**, 34(5), 16–24.
- 23 刘洋, 姚响, 杨革生, 郁秀峰, 张耀鹏. 中国废旧军服面料回收利用的研究现状及发展前景. 现代纺织技术, **2024**, 32(1), 119–129.

- 24 刘洋, 姚响, 周勇成, 杨革生, 郁秀峰, 张耀鹏. 废旧棉再生浆粕聚合度对其 Lyocell 纺丝及纤维力学性能的影响. 高分子学报, **2023**, 54(11), 1762–1771.
- 25 姚响, 张耀鹏, 周勇成, 杨革生, 张慧慧, 牛欠欠, 黄金鹏. 一种废旧棉再生浆粕复配纺制高性能 Lyocell 纤维的方法. 中国专利, CN114892296A, **2022-05-23**.
- 26 雷华, 徐涛, 于杰. 分子量及其分布对聚丙烯材料结晶形态的影响. 高分子材料科学与工程, **2004**, 20(5), 166–168.
- 27 陈佳, 徐涛. 聚丙烯材料分子量及其分布对结晶形态的影响. 塑料, **2011**, 40(1), 40–42.
- 28 郑昌仁, 宗永兴, 吴碧君. 疏松型和紧密型聚氯乙烯分子量分布与加工性能的关系研究. 化学工业与工程, **1986**, 3(4), 62–70.
- 29 赵得禄, 范庆荣. 聚丙烯分子量和分子量分布对纺丝性能的影响: 模拟计算与实验研究. 合成纤维工业, **1992**, 15(6), 15–17.
- 30 毛伟民. 聚丙烯的分子量分布对纺丝熔体流变性的影响. 合成纤维工业, **1982**, 5(6), 26–34.
- 31 Zhou, Y.; Zhang, X. C.; Yin, D. X.; Zhang, J. M.; Mi, Q. Y.; Lu, H. C.; Liang, D. H.; Zhang, J. The solution state and dissolution process of cellulose in ionic-liquid-based solvents with different hydrogen-bonding basicity and microstructures. *Green Chem.*, **2022**, 24(9), 3824–3833.
- 32 Zhou, Y.; Cheng, Y. H.; Mi, Q. Y.; Zhang, X. C.; Zhang, J. M.; Zhang, J. Confronting the challenge of cellulose molecular weight measurement: an accurate, rapid, and universal method with ionic liquid as an additive. *Anal. Chem.*, **2022**, 94(13), 5432–5440.
- 33 张松洁, 邵惠丽, 胡学超. 纤维素/NMMO/水溶液流变性能的研究. 合成纤维, **2003**, 32 (6), 13–17.
- 34 张慧茹, 刘小云, 李冬霜, 代大庆, 李荣先. 流变法测定纤维素的分子量标度及分子量分布. 高分子材料科学与工程, **2009**, 25(3), 96–99.
- 35 张慧茹. 廉价的高半纤维素含量的浆粕纺制 Lyocell 纤维的研究. 上海东华大学博士学位论文, **2007**.
- 36 施龙生, 武佳佳, 王嘉骏, 张鸿晨. Lyocell 纤维素原液的稳态流变特性. 纺织报告, **2022**, 41(11), 18–21.
- 37 Melikhov, I.; Bacher, M.; Hosoya, T.; Hettegger, H.; Potthast, A.; Rosenau, T. On the chemical fate of propyl gallate as stabilizer in Lyocell spinning dopes. *Cellulose*, **2023**, 30(8), 5373–5390.

Research Article

Effects of the Molecular Weight Distribution of Recycled Cotton Pulp on Its Lyocell Spinning and Fiber Mechanical Properties

Xiang Yao^{1,2}, Yang Liu^{1,2}, Hao Li^{1,2}, Ge-sheng Yang^{1,2}, Yao-peng Zhang^{1,2*}

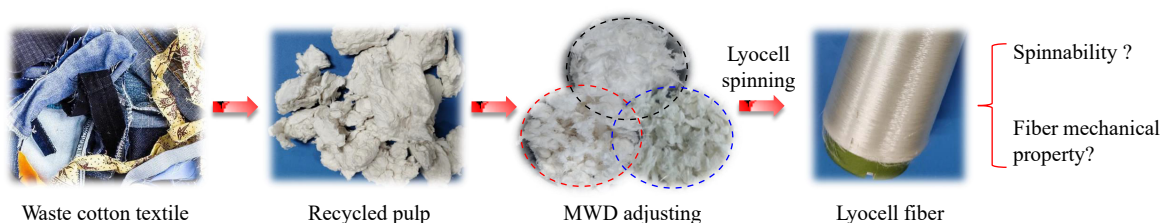
(¹State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials,

²College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620)

Abstract Due to the significant batch to batch differences in waste cotton textiles, obvious fluctuations in the degree of polymerization (DP) and molecular weight distribution (MWD) of the recycled pulp will inevitably occur. To expand the utilization range of recycled pulp, pioneer researches have proposed a pulp blending spinning strategy, which further magnified the fluctuations of the MWD of related recycled pulps. The MWD of polymers is a quite important feature to influence related rheological behavior and processability of the polymer solutions or polymer melts. To reveal the effect of the MWD of recycled pulp on its Lyocell spinning stability and comprehensive fiber mechanical properties, five kinds of combined recycled pulps (CRP 1#–CRP 5#) with similar average DP while different MWD (PDI from 3.54 to 5.34) were prepared by blending proper ratios of recycled pulps with different DP. The recycled pulps with different DP were fabricated by adjusting the fabrication process and raw waste textile materials. Furthermore, *N*-methylmorpholine-*N*-oxide was used to dissolve the CRP 1#–CRP 5# to form corresponding spinning solutions. Then, the effects of MWD on the spinnability of corresponding spinning solutions, and the comprehensive mechanical properties of the regenerated Lyocell fibers were systematically

* Corresponding author: Yao-peng Zhang, E-mail: zyp@dhu.edu.cn

investigated. Results illustrated that when fixed the average DP of the CRPs at around 558, with the increase of MWD (PDI from 3.54 to 5.34), the apparent viscosity of the spinning solutions was gradually decreased, the storage and loss modulus under corresponding viscoelastic transition point were also gradually decreased. The comprehensive mechanical properties of the corresponding Lyocell fibers could be well maintained among CRP 1#, CRP 2# and CRP 3# (PDI from 3.54 to 4.00), while a significant decrease occurred when the PDI of CRP increases to about 4.10 (CRP 4#). Overall, suitable widening the MWD of related recycled pulp is expected to be beneficial for reducing the viscosity of the spinning solution while does not significantly affect the comprehensive mechanical properties of the regenerated Lyocell fibers. However, an excessively wider MWD is not conducive to the spinnability of the pulp and the maintenance of the comprehensive mechanical properties of the resulting fibers. The relevant researches are expected to provide theoretical guidance and experimental basis for expanding the utilization range of recycled cotton pulps from varied waste textiles. It could also be used for guiding the spinning of recycled pulp with higher DP based on pulp blending strategy, thus providing guidance for obtaining high performance Lyocell fibers.



Keywords High value recycling of waste textile, Recycled pulp from waste cotton textiles, Molecular weight distribution, Lyocell fiber, Pulp blending spinning