

湿法机械处理改善粘胶级竹溶解浆反应性能的研究

陈秋艳^{1,2,3}, 马晓娟³, 黄六莲^{3*}

(1. 福建农林大学 生命科学学院, 福建 福州 350108; 2. 齐鲁工业大学 制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室, 山东 济南 250353;
3. 福建农林大学 材料工程学院, 福建 福州 350108)

摘 要:为提高溶解浆进行粘胶纤维产品生产的加工性能及减少二硫化碳的排放,采用 PFI(papir-industriens forsknings institut)磨打浆和瓦利打浆机打浆这 2 种湿法机械处理,以改善竹溶解浆的反应性能。以预水解硫酸盐法竹溶解浆为原料,考察 PFI 磨打浆及瓦利打浆机打浆对溶解浆反应性能及纤维形态的影响,并对同等打浆度条件下的 2 种湿法机械处理的效果进行比较。PFI 磨和瓦利打浆机分别在打浆度为 60.5°SR(15 000 r)及 36.4°SR(30 min)的优化工艺条件下,Fock 反应性能从 68.3% 分别提高到 73.2% 和 84.0%,粘胶过滤性能由“不通过”到粘胶过滤值分别为 3 196.1 s 和 2 115.6 s。同时,上述 2 种处理方式均使纤维粗度和长度下降,细小纤维含量、比表面积和总孔隙量增加,且使聚合度损失小。同等打浆度条件下,基于瓦利打浆机对纤维更多的剪切行为,瓦利打浆机打浆对反应性能的提高效果更为显著。

关键词:反应性能;粘胶级竹溶解浆;打浆;纤维形态;纤维比表面积

中图分类号:S781.65 **文献标志码:**A **文章编号:**1001-7461(2020)04-0223-06

Enhancing the Reactivity of Bamboo Rayon-grade Dissolving Pulp by Wet Mechanical Treatments

CHEN Qiu-yan^{1,2,3}, MA Xiao-juan³, HUANG Liu-lian^{3*}

(1. College of Life Science, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350108, Fujian, China;
2. Key Laboratory of Pulp and Paper Science & Technology of Ministry of Education/Shandong Province, Qilu University of Technology, Jinan 250353, Shandong, China; 3. College of Materials Engineering, Fujian Agriculture and Forestry University, Fuzhou 350108, Fujian, China)

Abstract: In order to improve the reactivity of dissolving pulp and reduce the emission of carbon disulfide in viscose rayon production, papirindustriens forsknings institut (PFI) refining and valley beater (VB) beating were adopted. The effects of different PFI revolutions and VB beating time on the reactivity and related characteristics of dissolving pulp were investigated. And the effects of wet mechanical treatments with the same beating degree on bamboo kraft-based rayon-grade dissolving pulp were compared. The Fock reactivity of resultant pulp increased from 68.3% to 73.2% and 84.0%, and viscose filterability improved from “no pass” to 3 196.1 s and 2 115.6 s after PFI refining with 60.5°SR (15 000 r) and VB beating with 36.4°SR (30 min), respectively. Such treatments could significantly increase the fines content, specific surface area and total pore volume with slight loss of polymerization degree, while reducing fiber coarseness and length. Under the same degree of beating, the effect of VB beating on the enhancement of reactivity was more obvious than PFI refining based on its main cutting action.

Key words: reactivity; bamboo viscose grade dissolving pulp; beating; fiber morphology; fiber specific surface area

收稿日期:2019-11-18 修回日期:2020-01-16
基金项目:国家自然科学基金项目(31770632);制浆造纸科学与技术教育部/山东省重点实验室开放基金(KF201707)。
作者简介:陈秋艳,博士。研究方向:植物纤维化学与工程。E-mail:cqy20082008@163.com
* 通信作者:黄六莲,博士,教授。研究方向:清洁制浆技术及生物质功能化利用。E-mail:hll65212@163.com

纤维素是世界上最丰富的生物质资源,且作为一种可持续资源用于制造我们日常生活中所需的各种重要产品。溶解浆是一种 α -纤维素含量高达 90% 以上的高纯度精制浆,广泛应用于纤维素基产品的生产,包括粘胶纤维、纳米纤维、纤维素酯、纤维素醚及羧甲基纤维素^[1-2]。值得注意的是,粘胶纤维的生产消耗了全球范围内商业溶解浆的绝大部分,约占全球溶解浆总量的 75%^[3]。采用竹材作为制备原料的溶解浆也在市场发展和需求趋势中掀起了一股研究热潮,主要是由于溶解浆传统的制备原料(木材及棉短绒)供应量严重缩减,探寻和开发生长快、成才早、材性好的竹资源进行高质量溶解浆制备正顺应了这一趋势^[4]。

反应性能和聚合度均是溶解浆的重要性能指标。其中,反应性能是溶解浆的一个关键性能。溶解浆反应性能是下游加工和最终纤维素产品质量的一个重要参数,因为提高反应性能可以降低生产成本和减少环境负面影响^[5]。黄化是粘胶纤维制造工艺中非常重要的一步,此工序中需要消耗大量的二硫化碳,而高反应性能的溶解浆可以降低对二硫化碳的需求量,并能够获得更加均匀的粘胶原液以生产出高质量的纤维产品。在粘胶级溶解浆的生产中,通常采用 Fock 反应性能及粘胶过滤性能表征溶解浆的反应性能^[6-8]。溶解浆的反应性能从根本上取决于浆料的物理和化学特性,这些与溶解浆制备过程中的原料、生产工艺、干燥和氧化有关^[9-10]。酸性亚硫酸盐法与预水解硫酸盐法是溶解浆制备常用的 2 种方法,由于预水解硫酸盐法对各种生物质原料较强的适应性,近年来得到了更为广泛的应用。但是,与酸性亚硫酸盐法相比较,预水解硫酸盐法所获的溶解浆反应性能较低。这主要是由于预水解硫酸盐法对纤维素分子量的降低作用不显著,而且对纤维细胞壁的破坏程度也比酸性亚硫酸法小很多^[11-12]。已有许多文献报道了提高粘胶级溶解浆反应性能的方法,包括有机械处理、酶处理、碱抽提、离子液体抽提、酸处理、臭氧处理、热降解以及将上述方法进行结合的处理方式^[13]。

在溶解浆制备过程中,通过逐步去除生物质原料中的木质素和半纤维素等杂质成分,最终剩余的纤维素结构中分子间和分子内氢键增加,形成更加紧凑的结构,限制了化学试剂的接触与化学反应。研究表明,通过破坏纤维坚挺和紧凑的物理结构,可有效提高纤维素纤维的可及度^[14]。机械处理是有效实现破坏纤维细胞壁、打开或暴露更多纤维孔隙、分散纤维、纤维原纤化及切断纤维等目的方法,通常置于木质纤维原料酶水解之前,促进酶水解效

率^[15-16]。

较为普遍采用的机械处理有削片或粉碎处理、球磨处理、PFI (papidustriens forsknings institut)磨打浆处理及高压均质法等。传统的球磨处理能耗大,不具备经济效益的可行性。C. Tian 等^[16]研究表明,经 6 min 的粉碎处理,预水解硫酸盐法溶浆的 Fock 反应性从 49.3% 提高到 71.8%。但是粉碎处理是在干燥的条件下进行,易发生短小绒毛状纤维的四处飞扬,不利于操作环境的维护。本研究采用 PFI 磨打浆和瓦利打浆机打浆的湿法机械处理,不仅能够解决粉碎处理造成的环境问题,而且在未对纤维强度造成严重损失的情况下能够有效改变纤维的物理结构,以增加纤维素的可接触面积,从而达到提高溶解浆反应性能和产品质量的目的。本研究采用 Fock 反应性能及粘胶过滤性能对溶解浆的反应性能进行评价,研究和探讨溶解浆处理前后的相关性能,包括纤维粗度、纤维长度、细小纤维含量、比表面积、总孔隙量、聚合度及表面形貌等,并在相同打浆度条件下进行溶解浆性能的比较。

1 材料与方法

1.1 材料

商业预水解硫酸盐法竹溶解浆,由福建邵武中竹纸业有限公司提供。竹浆主要性能指标如下: α -纤维素 94.37%,聚戊糖 5.16%,聚合度 529,Fock 反应性能 68.3%。二硫化碳等药品试剂均为分析纯,采购于国药集团的化学试剂有限公司;氢氧化铜为分析纯,购于阿拉丁试剂(上海)有限公司;蒸馏水(去离子水),实验室自制。

1.2 试验方法

1.2.1 PFI 磨浆机打浆 调整 PFI 磨(咸阳泰思特试验设备有限公司 PL11-00)叩解间隙 0.2 mm。称取 30 g 绝干浆,调整浆浓度 10% 后,通过解离转数(3 000、6 000、9 000、15 000 r 和 25 000 r)进行打浆效率的控制。采用肖伯式打浆度仪(杭州轻通博科自动化有限公司 SDJ-100)测定溶解浆的打浆度,打浆度结果见表 1。

表 1 不同 PFI 磨打浆转数对应的打浆度

Table 1 Beating degree corresponding to different PFI revolutions

PFI 磨打浆 转数/r	0	3 000	6 000	9 000	15 000	25 000
打浆度/°SR	12.3	26.7	34.2	43.8	60.5	71.8

1.2.2 瓦利打浆机打浆 称取 360 g 的绝干浆,用 5 L 蒸馏水浸泡 4 h 以上。全部转移至瓦利打浆机(奥地利 PFI 公司 P40130)浆槽后,另外再加入蒸馏

水调整浆浓度至 1.57%, 然后进行 30 min 的疏解, 直至小浆块消失。疏解结束, 加上(54±1)N 杠杆臂负荷, 设置所需时间, 开始打浆。通过时间(15、30、40、50 min 和 60 min)进行打浆效率的控制。同样也采用肖伯式打浆度仪进行打浆度的测定。打浆度结果见表 2。

表 2 不同瓦利打浆机打浆时间对应的打浆度

Table 2 Beating degree corresponding to different valley beater beating time

瓦利打浆机 打浆时间/min	0	15	30	40	50	60
打浆度/°SR	12.3	25.4	36.4	43.6	52.6	61.2

1.3 分析与表征

Fock 反应性能采用改进后的 Fock 方法测试^[17]。

粘胶过滤性能根据国家纺织行业标准(FZ/T50010.13-2011)进行测定^[18]。

纤维长度、宽度及细小纤维含量采用纤维形态分析仪(法国 Techpap 公司 Morfi Compact)测试。测试前, 称取 0.05 g 绝干浆, 加入到 1 000 mL 的蒸馏水中, 利用磁力搅拌器进行纤维分散处理。

比表面积、总孔隙量采用比表面吸附仪(日本 Bayer 公司 Belsorp-Max)测定。测定过程均在 p/p0<0.35 的相对压力下完成单层氮原子的覆盖。

纤维形貌利用扫描电子显微镜(日本 Hitachi S4800)进行观察, 操作电压 15 kV。测试前, 样品需经真空喷金镀层处理。

聚合度按 FZ/T1548-1989 标准测定^[19]。

相对分子质量利用凝胶渗透色谱仪(美国 Waters 公司 Waters 400E)进行测试, 配备 Waters 2414 示差折光检测器和 Waters 1515 液相色谱设备, 串联 HR4 型和 HR5 型 2 根柱子, 选择葡聚糖系列的标准品(相对分子质量 6 100~640 000 g/mol)。

测试前, 纤维素样品首先溶于 8% LiCl/DMAc 溶液。测试条件: 0.5% LiCl/DMAc 溶液作为流动相, 流速为 1.0 mL/min, 进样体积 50 μL, 柱温度 55℃, 测试时间 30 min。

2 结果与分析

2.1 机械处理对溶解浆反应性能的影响

通过对溶解浆进行 PFI 磨打浆及瓦利打浆机打浆这 2 种湿法机械处理后, 分析其对 Fock 反应性能及粘胶过滤值的影响(图 1)。如图 1 所示, PFI 磨打浆及瓦利打浆处理后均使 Fock 反应性能随着打浆度的增加而逐渐提高, 同时在较高打浆度条件下, 粘胶从“不通过”, 到粘胶过滤值随之下降, 说明这 2 种湿机械处理方式均能够进一步改善溶解浆的反应性能。从图 1 还可以看出, 同等打浆度条件下, 瓦利打浆机打浆处理后的溶解浆反应性能优于 PFI 磨打浆。对于 PFI 磨打浆处理, 根据表 1 的工艺条件, 在打浆度为 60.5°SR(15 000 r)时溶解浆样的 Fock 反应性能由 68.3% 提高至 73.2%, 此时粘胶过滤值为 3 196.1 s。此后显著增加打浆度至 71.8°SR(25 000 转), Fock 反应性能也仅小幅上升至 75.5%, 粘胶过滤值下降至 1 545.1 s。对于瓦利打浆机打浆, 根据表 2 的工艺条件, 打浆度为 36.4°SR(30 min)时 Fock 反应性能已显著提高至 84.0%, 粘胶过滤值为 2 115.6 s。继续提高打浆度至 61.2°SR(60 min), Fock 反应性能已提高至 100%, 粘胶过滤值下降至 3.1 s。U. Weise 等^[20]研究指出 PFI 磨的中浓打浆方式与瓦利打浆机的低浓打浆方式均能够对对浆料纤维的产生破坏作用, 只是前者的破坏程度低于后者。可见, 纤维形态上的改变促进了反应性能的改善, 且打浆度为 60.5°SR(15 000 r)的 PFI 磨打浆及 36.4°SR(30 min)的瓦利打浆机打浆可考虑为最佳改善溶解浆反应性能的方案。

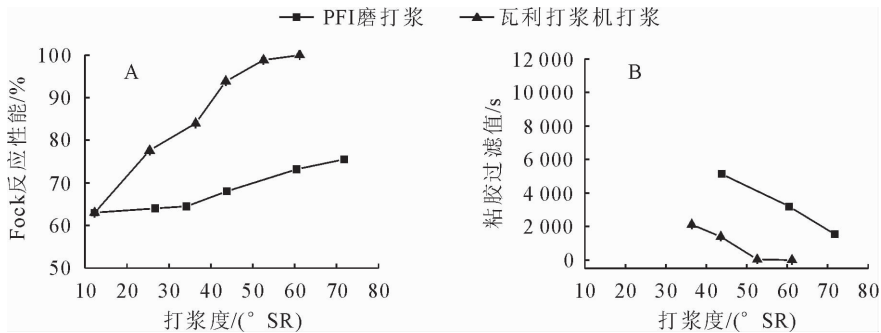


图 1 不同机械处理方式对反应性能的影响

Fig. 1 Effects of different mechanical treatments on dissolving pulp reactivity

2.2 机械处理对溶解浆纤维形态的影响

粗度能够对反应试剂的渗透作用及纤维表面的

粗糙程度、光滑程度产生一定的作用。由图 2A 及表 1、表 2 可知, 浆料经过 2 种不同的湿法机械作用

后,纤维粗度均随打浆度的上升而有所下降。对于PFI磨打浆及瓦力打浆机打浆,当打浆度分别提高至71.8°SR(25 000 r)和61.2°SR(60 min)时,纤维粗度分别从未经处理时的16.14 mg/100 m分别下降至13.89 mg/100 m和12.84 mg/100 m。低浓的瓦利打浆机打浆造成的纤维粗度下降趋势更为明显,这主要是由于,浆浓越低,纤维被切断及表面破损的机会越多,而在较高浆浓的打浆作用下,纤维与磨盘齿刃接触的机会较少,主要是纤维间的相互摩擦、揉搓作用,纤维发生软化作用,对纤维细胞壁的破损及片段丢失的机会较少^[21-22]。瓦利打浆机打浆对纤维表面明显的破损及粗度下降作用将有利于药液的渗透性,对纤维的反应性能起到明显的促进作用,这在前面的研究中已经得到了证实。

如图 2B 和图 2C 所示,随着 PFI 磨和瓦利打浆

机的打浆度提高,瓦利打浆机打浆造成纤维长度下降及细小纤维含量增加较 PFI 磨明显。具体表现为,纤维长度由原浆的 1.130 mm 分别下降至 71.8°SR(25 000 r)的 0.741 mm 和 61.2°SR(60 min)时的 0.585 mm,对应的细小纤维含量分别由 6.59% 增加至 32.85% 和 60.29%。PFI 磨打浆因浆浓较高使得纤维与纤维间的接触较多,这种情况下由于纤维间的相互摩擦、挤压,短时间小空间内形成并集聚巨大的热量,在较高温度下发生润胀并被软化的作用,不利于纤维的切断作用。因此,PFI 磨打浆相对保留了纤维长度,且细小纤维含量增加也没有瓦利打浆作用时明显^[23]。W. Brandon 等^[24]通过研究结果表明 PFI 磨打浆主要是引起纤维内部原纤化或润胀,而瓦利打浆则呈现出更多的纤维切断。综上所述,瓦利打浆较 PFI 磨打浆的切断作用明显。

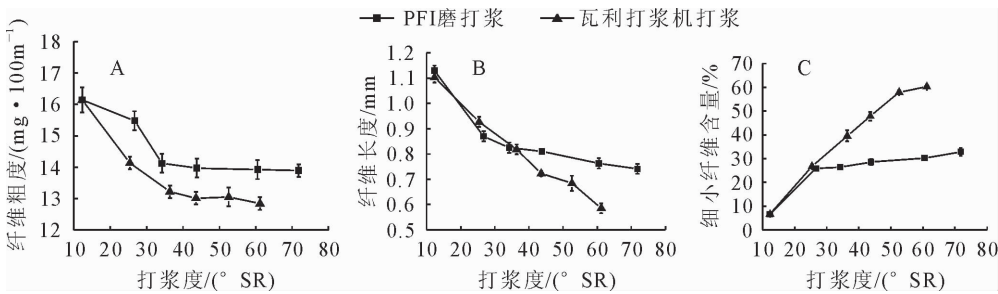


图 2 不同机械处理方式对纤维粗度、长度及细小纤维含量的影响

Fig. 2 Effects of different mechanical treatments on fiber coarseness, fiber length and fines content

图 3 展示了不同机械处理条件下的纤维表面形态特征。如图 3a 和图 3b 所示,经 PFI 磨更高转数处理后,发生高温润胀作用,纤维初生壁被严重破坏,纤维变得更为柔软,纤维表面掀起更多软薄层,分丝帚化明显,露出次生壁,并发生纤维内部原纤化作用。同样,从图 3c 和图 3d 可以看出,经瓦利打浆机更长时间的打浆处理后,纤维表面更加粗糙,不仅发生了纤维表面原纤化作用也产生了纤维内部分层及原纤化作用,原纤化程度加剧。而且,瓦利打浆机的低浆浓处理条件,纤维经更长时间与金属接触后,导致纤维更多的发生裂开、切离、切断作用。

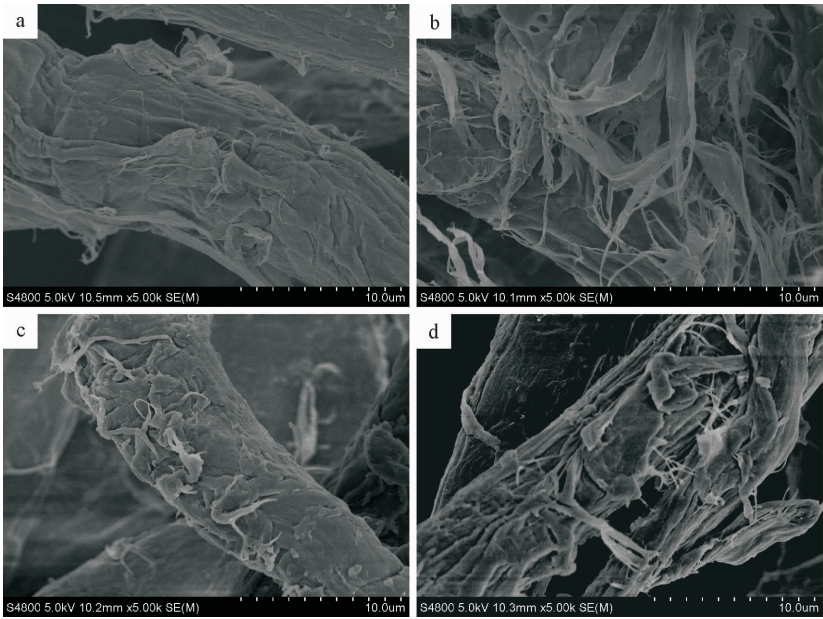
2.3 机械处理对溶解浆比表面积及总孔隙量的影响

对 2 种不同湿法机械方法处理后的浆样进行孔隙结构方面的分析(图 4)。从图 4 可以看出,随着打浆度的增加,PFI 磨打浆及瓦利打浆机打浆都有效提高了比表面积和总孔隙量,但后者的提高速率更快。在打浆度分别为 71.8°SR(25 000 r)和 61.2°SR(60 min)的条件下,比表面积可由未经处理时的 0.85 m² · g⁻¹ 分别上升至 3.87 m² · g⁻¹ 和 3.21 m² · g⁻¹,而总孔隙量则由 1.02 × 10⁻² mL · g⁻¹ 分别

增加至 4.06 × 10⁻² mL · g⁻¹ 和 5.21 × 10⁻² mL · g⁻¹。这说明通过“裂开”“切断”纤维来增加纤维的孔隙是一种有效的方式。PFI 磨打浆和瓦利打浆机打浆是通过原纤化及润胀作用,使细胞壁粗糙且能够“揭开”纤维细胞壁的内部面积,提高纤维的可及度^[25]。

2.4 机械处理对溶解浆聚合度和分子质量的影响

由图 5 可知,聚合度随着打浆度的增加发生了缓慢下降趋势,在打浆度分别为 71.8°SR(25 000 r)和 61.2°SR(60 min)的工艺条件下,PFI 磨及瓦利打浆机使聚合度由未经处理时的 529 分别下降至 508 和 495,总体下降幅度不大。上述同样条件下,由表 3 可知,PFI 磨及瓦利打浆机导致溶解浆平均分子质量的下降幅度也仅分别为 0.52% 和 0.97%。C. Tian 等^[16]对阔叶木预水解硫酸盐法溶解浆进行 PFI 磨打浆,发现特性粘度损失,但仅从 656 mL · g⁻¹ 缓慢下降至 588 mL · g⁻¹。机械处理并未对纤维素大分子链造成严重的破坏作用。需要强调的是,溶解浆较少的聚合度损失有利于保证粘胶纤维的强度,或者留有更多的空间进一步去控制目标聚合度。



注:a. 9 000 r;b. 15 000 r;c. 30 min;d. 60 min

图 3 不同机械处理条件下的浆样纤维扫描电镜

Fig. 3 The SEM of pulp samples with different mechanical treatment conditions

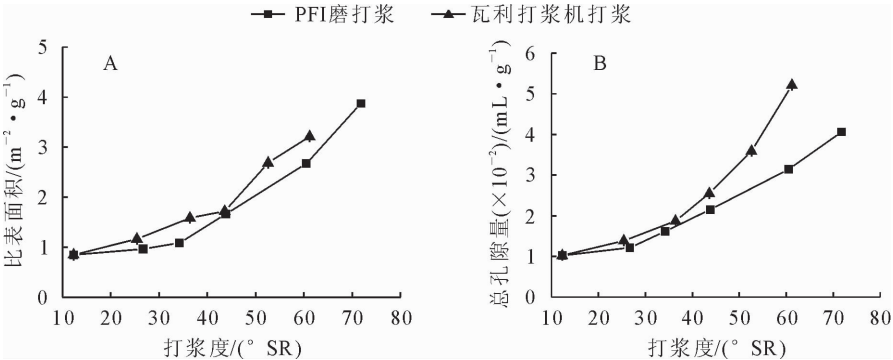


图 4 不同机械处理方式对孔隙结构的影响

Fig. 4 Effects of different mechanical treatments on pore structures

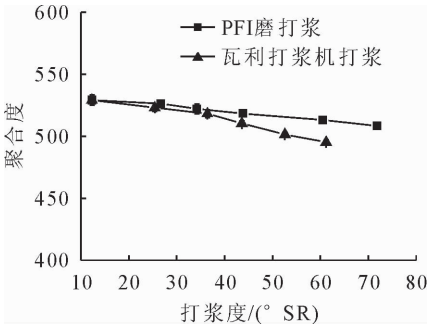


图 5 不同机械处理方式对聚合度的影响

Fig. 5 Effects of different mechanical treatments on degree of polymerization

3 结论

通过 PFI 磨打浆和瓦利打浆机打浆 2 种方式对溶解浆进行处理,分析这 2 种机械方法处理过程中溶解浆反应性能变化,揭示机械处理改善反

表 3 不同机械处理方式对分子质量的影响

Table 3 Effects of different mechanical treatments on molecular weight

	PFI 磨打浆度/°SR			瓦利打浆机打浆度/°SR		
	12.3	60.5	71.8	12.3	36.4	61.2
平均分子质量	292 598	292 031	291 087	292 598	292 125	289 762

应性能的机理。研究表明:1) PFI 磨打浆及瓦利打浆机打浆均使纤维粗度和长度下降,增加了细小纤维含量,提高了比表面积和总孔隙量。同等打浆度条件下,上述效果在瓦利打浆机的打浆处理中表现更为明显,这对于提高溶解浆的反应性能是很有利的。PFI 磨打浆在打浆度为 60. 5°SR(15 000 r)的优化工艺条件下,Fock 反应性能可从 68. 3%提高到 73. 2%。粘胶过滤性能明显改善,由长时间“不通过”到粘胶过滤值为3 196. 1 s;瓦利打浆机打浆在打浆度为 36. 4°SR(30 min)的优化工艺条件下,

Fock 反应性能显著提高至 84.0%。粘胶过滤性能同样得到明显改善,由“不通过”到粘胶过滤值为 2 115.6 s。2)PFI 磨打浆及瓦利打浆机打浆仅对溶解浆聚合度和平均相对分子质量造成小幅的下降作用,这对获得高质量的粘胶纤维是很有利的。3)在粘胶纤维制备过程中,将 PFI 磨及瓦利打浆机的打浆处理应用于预水解硫酸盐法溶解浆,能够为溶解浆性能的优化提供一种简单而有效的方法。

参考文献:

[1] WANG X,DUAN C,ZHAO C,*et al.* Heteropoly acid catalytic treatment for reactivity enhancement and viscosity control of dissolving pulp[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 253: 182-187.

[2] MIAO Q,TIAN C,CHEN L,*et al.* Combined mechanical and enzymatic treatments for improving the Fock reactivity of hardwood kraft-based dissolving pulp[J]. *Cellulose*, 2015, 22 (1):803-809.

[3] KUMAR H,CHRISTOPHER L P. Recent trends and developments in dissolving pulp production and application[J]. *Cellulose*, 2017, 24(6):2347-2365.

[4] 王鹏程,刘君,汪佑宏等. 唐竹秆枝纤维形态特征的研究[J]. 西北林学院学报, 2019, 34(5):208-211.

WANG P C, LIU J, WANG Y H, *et al.* Fiber morphological characteristics of the stalks and branches of sinobambusa tootsik[J]. *Journal of Northwest Forestry Universtiy*, 2017, 32 (5):208-212. (in Chinese)

[5] CHEN C,DUAN C, LI J, *et al.* Cellulose (dissolving pulp) manufacturing processes and properties:a mini-review[J]. *Bio. Resources*, 2016, 11(2):5553-5564.

[6] 陈秋艳,苗庆显,马晓娟,等. 纤维素酶提高竹溶解浆反应性能的研究[J]. 西北林学院学报, 2017, 32(5):208-212.

CHEN Q Y, MIAO Q X, MA X J, *et al.* Enhancement of bamboo kraft-based dissolving pulp reactivity by cellulase treatment[J]. *Journal of Northwest Forestry Universtiy*, 2017, 32 (5):208-212. (in Chinese)

[7] ZHOU S,LI Y,HUANG L,*et al.* Ultrasonic treatment for enhancing the accessibility and reactivity of softwood rayon-grade kraft-based dissolving pulp[J]. *Cellulose*, 2019, 26(17):9287-9294.

[8] FOCK W. A modified method for determining the reactivity of viscose-grade dissolving pulps[J]. *Papier*, 1959, 13:92-95.

[9] NELSON R,OLIVER D W. Study of cellulose structure and its relation to reactivity[J]. *Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia*, 1971, 36(1):305-320.

[10] ENGSTRÖM A C,EK M,HENRIKSSON G. Improved accessibility and reactivity of dissolving pulp for the viscose process: pretreatment with monocomponent endoglucanase

[J]. *Biomacromolecules*, 2006, 7(6):2027-2031.

[11] SIXTA H. Pulp properties and applications[J]. *Handbook of Pulp*, 2006:1009-1067.

[12] DUAN C,LI J,MA X,*et al.* Comparison of acid sulfite (AS)- and prehydrolysis kraft (PHK)-based dissolving pulps[J]. *Cellulose*, 2015, 22(6):4017-4026.

[13] LI H,LEGERE S,He Z,*et al.* Methods to increase the reactivity of dissolving pulp in the viscose rayon production process:a review[J]. *Cellulose*, 2018:1-21.

[14] YANG S,WEN Y,ZHANG H,*et al.* Enhancing the Fock reactivity of dissolving pulp by the combined prerefining and poly dimethyl diallyl ammonium chloride-assisted cellulase treatment[J]. *Bioresource Technology*, 2018, 260:135-140.

[15] SCHILD G,SIXTA H. Sulfur-free dissolving pulps and their application for viscose and lyocell[J]. *Cellulose*, 2011, 18(4): 1113-1128.

[16] TIAN C,ZHENG L,MIAO Q,*et al.* Improving the reactivity of kraft-based dissolving pulp for viscose rayon production by mechanical treatments[J]. *Cellulose*, 2014, 21(5):3647-3654.

[17] TIAN C,ZHENG L Q,MIAO Q X,*et al.* Improvement in the Fock test for determining the reactivity of dissolving pulp [J]. *Tappi Journal*, 2013, 12(11):21-26.

[18] 中华人民共和国纺织行业标准-粘胶纤维用浆粕反应性能的测定[Z]. FZ/T 50010. 13-1998.

[19] 石淑兰,何福望. 制浆造纸分析与检测[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2009.

[20] WEISE U,HILTUNEN E,PAULAPURO H. Hornification of pulp and means of its reversal [J]. *Papier*, 1998, 52:14-19.

[21] PARK S,VENDITTI R A,JAMEEL H, *et al.* Hard to remove water in cellulose fibers characterized by high resolution thermogravimetric analysis-methods development [J]. *Journal of Mammary Gland Biology and Neoplasia*, 2006, 13(1):23-30.

[22] JONES B,VENDITTI R,PARK S,*et al.* Enhancement in enzymatic hydrolysis by mechanical refining for pretreated hardwood lignocellulosics [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 147 (1):353-360.

[23] GARCÍA O,TORRES A L,COLOM J F. Effect of cellulase-assisted refining on the properties of dried and never-dried eucalyptus pulp [J]. *Cellulose*, 2002, 9(2):115-125.

[24] BRANDON W,RICHARD V,SUNKYU P, *et al.* Enhancement in enzymatic hydrolysis by mechanical refining for pretreated hardwood lignocellulosics [J]. *Bioresource Technology*, 2013, 147:353-360.

[25] GAO W H,XIANG Z Y,CHEN K F, *et al.* Effect of depth beating on the fiber properties and enzymatic saccharification efficiency of softwood kraft pulp [J]. *Carbohydrate Polymers*, 2015, 27:400-406.