

纤维素/聚丙烯腈混合溶液的结构及粘度性质*

杨克萱 陈曦 梁锋

(中国科学院广州化学研究所, 广州)

摘 要

本文研究了纤维素/多聚甲醛/二甲亚砜与聚丙烯腈/二甲亚砜混合溶液的结构和粘度性质, 以类似 McALLISTER 的粘度方程描述了混合溶液中两种大分子之间的相互作用及对粘度的影响。

关键词 纤维素、聚丙烯腈、共混、相容性、粘度

目前, 纤维素材料的研究和应用正朝着高性能化和功能化的方向发展, 共混作为纤维素改性的方法之一引起了越来越广泛的重视, 二甲亚砜 (DMSO)/多聚甲醛 (PF) 是纤维素 (CELL) 一种有效的双组份溶剂, 它借助于生成羟甲基纤维素中间体而使纤维素溶解^[1,2], 二甲亚砜还可以溶解聚丙烯腈 (PAN), 使纤维素与聚丙烯腈共混成为可能。PRUD'HOMME 等^[3,4]曾经研究了纤维素与聚丙烯腈共混薄膜的相容性和力学性能, 然而对于溶液成型的材料而言, 材料性质与其溶液性质密切相关。由于初始溶液的浓度、粘度以及混合温度、搅拌条件等因素都可以变化调节, 这既增加了混合的复杂性, 也为我们选择共混条件优化产品性能开辟了多种途径。所以仅仅研究材料性能随共混比例的变化是极不完全的。为此本文采用落球粘度法、扫描电镜和稳定性观察等方法、结合 McALLISTER 方程, 深入分析研究了纤维素/聚丙烯腈混合溶液在不同起始浓度、粘度和混合比例条件下溶液的结构及其与粘度的关系。

实 验

1. 原料: 采用聚合度为 590 (铜乙二胺法) 的棉绒浆粕和上海金山腈纶厂生产的分子量为 9×10^4 (粘度法^[5]) 的聚丙烯腈, 溶剂二甲亚砜和多聚甲醛分别由广州化学试剂厂和台山化工厂生产, 均为化学纯。

2. 溶解: 将 CELL/PF 以等重量混合, 然后加入规定量的 DMSO, 溶液浓度以纤维素的重量百分数表示。将混合物 1 小时升温到 120℃, 然后在 120℃ 保温 1 小时, 形成微黄透明溶液。

将 PAN/DMSO 以一定比例混合, 在 80—90℃ 搅拌至溶解。

将以上两种溶液按一定的聚合物组成重量比例混合, 在 70℃、400 转/分搅拌至混合均匀。

* 1988年3月4日收到。

3. 落球粘度: 在 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 恒温水浴中测定, 球重 0.11 ± 0.01 克, 球径 $\phi 3$ 毫米。

4. 电镜观察: 将混合溶液在含 20% DMSO 的水浴中凝固抽伸后, 采用日立公司 S-430 型电子显微镜观察其断面形态。

5. 数据处理: 采用 IBM-PC/XT 计算机以麦克特方法拟合非线性方程求解。

结果和讨论

纤维素是半刚性的大分子, 在溶液中分子链伸展、溶液粘度高; 聚丙烯腈是柔性链大分子, 在溶液中易于卷曲, 溶液粘度也较低。按照聚合物共混的粘度相近原则^[6], 共混的两种聚合物溶液的粘度比值 ($\eta_{\text{PAN}}/\eta_{\text{CELL}}$) 应接近于极大值因此采用了较低浓度的纤维素溶液和较高浓度的聚丙烯腈溶液相混合。图 1 是混合溶液粘度与组成的关系。由图 1 可见, 溶液粘度明显受混合条件的影响, 各粘度曲线均出现极大值和极小值, 但极值的位置和幅度与两种初始溶液的浓度和粘度有关, 随粘度比值 $\eta_{\text{PAN}}/\eta_{\text{CELL}}$ 减小, 极大值位置依次左移。在曲线 c 左端还出现了第二极大值, 随聚丙烯腈溶液浓度或粘度升高, 第二极大值转变为一个平台(曲线 d), 直至完全消失(曲线 a、b)。

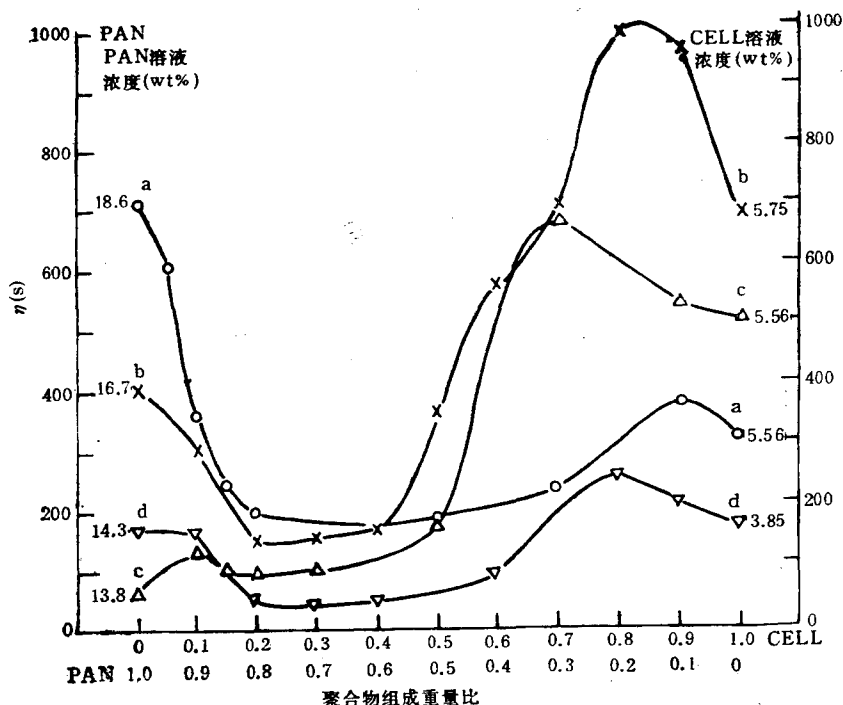


图 1 CELL/PAN 混合溶液落球粘度-组成曲线

粘度比值: $\eta_{\text{PAN}}/\eta_{\text{CELL}}$ 为: a. 2.3, b. 0.6, c. 0.1, d. 1.0.

混合溶液粘度与其溶液稳定性、溶液结构以及分散相粒度之间具有内在的相互联系。如表 1 所示, 对应于图 1a 粘度极大点处 PAN/CELL = 10/90 的混合溶液稳定性最好, 而对应于极小点处 PAN/CELL = 70/30 的溶液稳定性最差, 极易产生相分离。图 2 是几种比例的混合溶液在相同条件下凝固抽伸后的断面电镜照片。由图可见, 混合物呈分

表 1 图 1 各比例混合溶液的稳定性

PAN/CELL 重量比	70/30	50/50	30/70	10/90
相分离时间	1 小时内	4—5 小时	5—6 天	稳定



a. CELL/PAN = 90/10

b. CELL/PAN = 70/30

c. CELL/PAN = 50/50

图 2 几种体系各比例混合溶液凝固抽伸后其断面电镜照片

散相-连续相结构, PAN 作为分散相, CELL 作为连续相, 相界面处无相互渗透层, 其中图 2a 分散相粒度最小约 $1\ \mu\text{m}$, 它所对应的溶液为图 1a 中的极大点, 即表 1 中的最稳定溶液。随 PAN 比例增加, 分散相粒度增大, 图 2b 约为 $2\text{--}3\ \mu\text{m}$, 图 2c 则高达几十个 μm 以上。图 2 间接反映了各比例混合溶液中分散相粒度的大小。

以上事实表明, 纤维素与聚丙烯腈的共混物是非均相的高分子共溶体, 溶液粘度主要受相态结构的影响。若分散相粒度小, 则相间的相互作用面积大、作用力强, 溶液稳定、粘度高; 反之若分散相粒度大, 则相间作用力很弱、粘度低、易相分离。

纤维素与聚丙烯腈分子结构相差甚远, 只有很弱的相容性^[4]。但在一定的混合条件下, 可以充分发挥其混合匹配的最佳优势, 达到良好的混合。当两种不同的溶液以机械搅拌作用相混合时, 一种溶液就分散成许多微粒存在于另一种溶液中, 借助两种大分子的部分相容性、溶剂效应等因素, 使这种微观多相的结构相对稳定, 这时两种大分子之间相互作用面积增大、作用力增加, 粘度升高。当分散相比例增大, 则各分散粒子之间相互碰撞、结合变为连续相, 而原来的连续相则变为分散相。在这个相转变过程中, 溶液呈相分离状态, 其相互作用面积和作用力很小、粘度很低。因此粘度随混合比例变化出现了极大值和极小值。

这种分散相-连续相的结构取决于连续相溶液和分散相溶液的结构。纤维素分子链伸展、分子间缠结点多, 所以纤维素溶液易于形成连续相, 聚丙烯腈分子链较卷曲, 相互缠结少, 容易分散, 易于形成分散相。所以在图 1 各曲线右端, 以纤维素为连续相的混合溶液中粘度明显增加, 出现极大值。而在图 1 左端, PAN 比例很高, 以 PAN 溶液为连续相时, 混合溶液粘度只有轻微的增加(曲线 c), 并随 PAN 溶液浓度升高(曲线 $c \rightarrow d \rightarrow b \rightarrow a$), 这一极大值逐渐消失。

McALLISTER^[6] 在描述小分子液体共混时提出混合溶液的运动粘度方程为:

$$\ln v_B = x_1^3 \ln(v_1 \cdot \nabla_1) + x_2^3 \ln(v_2 \cdot \nabla_2) + 3x_1^2 x_2 \ln\left(v_{12} \cdot \frac{2\nabla_1 + \nabla_2}{3}\right) + 3x_1 x_2^2 \ln\left(v_{21} \cdot \frac{2\nabla_2 + \nabla_1}{3}\right) - \ln(x_1 \nabla_1 + x_2 \nabla_2) \quad (1)$$

其中 ν_B ——混合溶液粘度; ν_i ——i 组份溶液粘度; ∇_i ——i 组份偏摩尔体积; x_i ——i 组份摩尔分数; ν_{ij} ——j 组份对 i 组份的相互作用粘度。

James^[7] 将上式应用于高分子熔融共混体系, 并将方程以更常用的动力粘度 $\left(\frac{\text{dyn} \cdot \text{s}}{\text{cm}^2}\right)$ 来表示, 取得了很好的结果。

聚合物浓溶液与熔融聚合物一样有很高的粘度, 溶剂化的大分子相互缠结、均匀分布呈连续结构, 因此它们对粘度影响的作用机理是十分相似的。

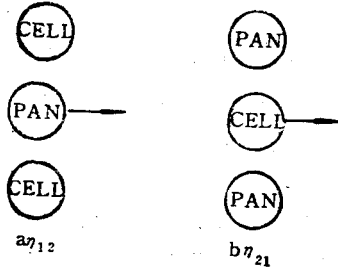


图 3 相互作用粘度示意图

纤维素/聚丙烯腈混合溶液的粘度, 不仅与各单组份的溶液粘度 η_{CELL} 和 η_{PAN} 有关, 而且还取决于两种大分子之间的相互作用。若将纤维素或聚丙烯腈与对方相互作用时, 对粘度的贡献分别以 η_{12} 和 η_{21} 来表示, 如图 3 所示, 那么当溶液结构相对稳定、分散相粒度基本不变时, 相互作用粘度 η_{12} 和 η_{21} 的数值也基本稳定不变。这时混合溶液粘度 η_B 可以用类似于(1)式的方程来描述:

$$\ln \eta_B = m_1^2 \ln(\eta_1 \cdot \nu_1) + m_2^2 \ln(\eta_2 \cdot \nu_2) + 3m_1 m_2 \ln\left(\eta_{12} \cdot \frac{2\nu_1 + \nu_2}{3}\right) + 3m_1 m_2 \ln\left(\eta_{21} \cdot \frac{2\nu_2 + \nu_1}{3}\right) - \ln(m_1 \nu_1 + m_2 \nu_2) \quad (2)$$

其中 $\eta_1 = \eta_{\text{CELL}}$, $\eta_2 = \eta_{\text{PAN}}$, 为便于计算, 式中采用了落球粘度 η (秒), 聚合物组成重量分数 n_i , 而 V_i 为包含体积因素的参数, 结果如图 4 所示, 图 4a、b, 实验曲线和计算曲线比较吻合, 而图 4c 则偏差较大。这是因为图 4c 体系中, PAN 溶液浓度和粘度很低, 作为分散相时易于分散, 随 PAN 比例增加, 粘度逐渐增大; 作为连续相时, 可包容较多的

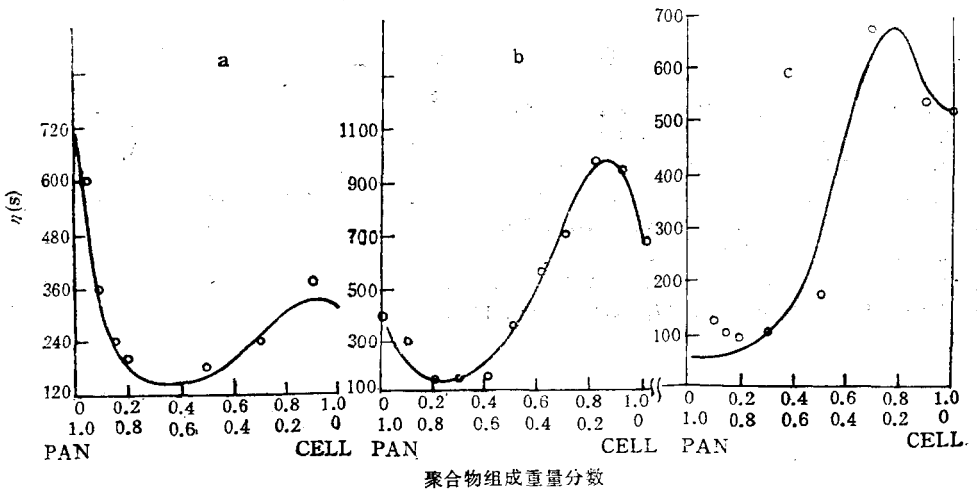


图 4 CELL/PAN 混合溶液粘度-聚合物组成重量分数曲线, 溶液组成对应于图 1

—计算曲线、○实验点

表 2 方程(2)中各参数值

溶液组成	溶液粘度(秒)		相互作用粘度(秒)		体积参数	
	CELL η_1	PAN η_2	η_{12}	η_{21}	V_1	V_2
对应图 4 a	311.4	706.8	548	34	135.5	46.7
对应图 4 b	685	400	4160	20	162	53

CELL 溶液,因此体系的相互作用粘度 η_{12} 、 η_{21} 是混合比例的函数,不适用于方程(2)。在图 a、b 中,虽然也有类似过程,但由于 PAN 溶液浓度和粘度很高,不易分散,随 PAN 比例增大,分散相粒度基本不变,而当以 PAN 溶液为连续相时,所容纳的 CELL 溶液量极为有限,即溶液结构变化也不明显,所以在其实验曲线中无第二极大值出现,这时体系的相互作用粘度变化很小,计算曲线可以和实验曲线较好吻合。

表 2 列出了经计算机数据处理的图 4a、b 体系的(2)式方程参数。参数 η_{12} 和 η_{21} 是单组份溶液粘度 η_1 、 η_2 的组合,如同杂化轨道一样是两组份相互作用的结果,所以可表示为 η_1 、 η_2 的函数:

$$\eta_{12} = \varphi_1(\eta_1, \eta_2), \eta_{21} = \varphi_2(\eta_1, \eta_2) \quad (3)$$

η_{12} 和 η_{21} 分别反映了体系中两种不同的相互作用。由表可见, η_{12} 相互作用远远大于 η_{21} , 即 PAN 被 CELL 包围的作用力远远大于 CELL 被 PAN 包围的作用力,因此 PAN 溶液易于形成分散相, CELL 溶液易于形成连续相。对于图 4b, η_{12} 甚至还远远大于各单组份的溶液粘度值 η_1 和 η_2 , 这表明两种溶液有较好的匹配,两种大分子之间产生了比同种大分子之间更强烈的相互作用,有利于溶液均匀混合。正因为这种强烈的相互作用,才产生了粘度曲线中明显的增粘效应。体积参数则决定了粘度极大点处溶液的混合比。

此外由图 1 可见,各曲线极小点处是非常平缓的,呈盆地状,说明转相过程是在一个较宽的混合比例范围内逐步进行的。随着 PAN 溶液浓度升高,其分散性变差,而形成连续相的倾向增大,因此转相点(即极小点)随 PAN 溶液浓度增加有右移的趋势。

参 考 文 献

- [1] Richard G. Schwerger, TAPPI, 1974, 57, 86.
- [2] Donald C. Johnson; Myron D. Nicholson and Fred C. Haigh, *Appl. Polym. Symp.*, 1976, 28, 931.
- [3] Amir H. Jolan and Robert E. Prud'homme, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22, 2533.
- [4] Sylvain Savard; Denis Levesque and Robert E. Prud'homme, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1979, 23, 1943.
- [5] J. Brandrup and E. H. Immergut, "Polymer Handbook" Second Edition, John Wiley & Sons, 1975, IV-9.
- [6] 金日光, 现代化工, 1983, 3(2), 13.
- [7] McAllister, R. A., *A. I. Ch. E. J.*, 1960, 6(3), 427.
- [8] James, F. C., *Polym. Eng. Sci.*, 1985, 25(16), 1017.

VISCOSITY STUDIES OF MIXTURE SOLUTION OF CELLULOSE AND POLYACRYLONITRILE

YANG Kexuan, CHEN Yi and LIANG Feng

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The compatibility of the mixed solution of cellulose/paraformaldehyde/dimethyl sulfoxide and polyacrylonitrile/dimethyl sulfoxide was studied by the viscosity and other related methods. And the viscosity of the mixed solution was described by the modified Mcallister equation.

Key words Cellulose, Polyacrylonitrile, Mixture, Compatibility, Viscosity