

纤维素/聚丙烯腈混合溶液的流变性*

杨克萱 梁 锋

(中国科学院广州化学研究所, 广州)

摘 要

本文采用落球粘度计和旋转粘度计, 研究了纤维素/多聚甲醛/二甲亚砜与聚丙烯腈/二甲亚砜混合溶液在各种条件下的流变学性质。揭示了混合溶液的微观结构及其对流变性影响的作用和机理。

关键词 纤维素、聚丙烯腈、共混、流变性

共混是纤维素改性的重要方法之一, 在纤维素科学的研究和应用中起着重要的作用。虽然纤维素与聚丙烯腈大分子之间只有很弱的相容性^[1,2], 但却可以通过改变其单组份溶液的浓度、粘度以及混合比例等条件来改变两种大分子之间的相互作用和溶液结构^[3], 使混合溶液的均匀性、稳定性和流变学性质等都发生很大的变化。前人对纤维素/聚丙烯腈共混薄膜的相容性和力学性质曾作过初步探讨^[1,2], 但都未涉及到其混合溶液的结构与性质。为此, 本文在初步研究了纤维素/聚丙烯腈混合溶液结构及粘度性质的基础上^[3], 进一步探讨了其在各种条件下的流变学性质, 揭示了混合溶液的微观结构及其对流变性影响的作用机理。

实 验 部 分

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聚丙烯腈(分子量 9×10^4 , 粘度法), 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. 溶液

将纤维素/多聚甲醛/二甲亚砜(CELL/PF/DMSO)按一定比例混合, 1小时升温到120℃, 然后在120℃保温1小时, 形成微黄透明溶液。

将聚丙烯腈/二甲亚砜(PAN/DMSO)以一定比例混合, 在80—90℃搅拌至溶解。

将上面两种溶液按一定的聚合物组成重量比例相混合, 在70℃、400转/分搅拌至混合均匀。

3. 粘度测定

表观粘度采用 Rheotest-2 型旋转粘度计恒温测定。

* 1985年5月12日收到。

落球粘度在 $25 \pm 0.02^\circ\text{C}$ 恒温水浴中测定,球重 0.11 ± 0.001 克,球径 $\phi 3$ 毫米。

结果与讨论

纤维素和聚丙烯腈单组份溶液在低剪切速率下是牛顿流体,如图 1 所示,当剪切速率达到一定值以后出现剪切变稀现象。因为高速剪切破坏了大分子间的缠结网络,使缠结点数目减少。半刚性的纤维素大分子在溶液中较为伸展,缠结点多,表观粘度受切变速率影响大,剪切变稀显著。

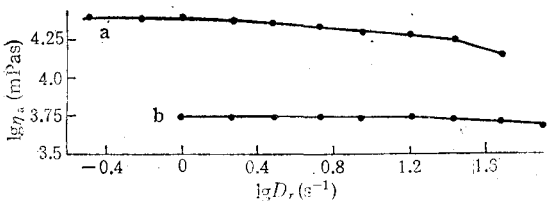


图 1 5.65wt% 的 CELL 溶液 (a) 和 13.8wt% PAN 溶液 (b) 的流动曲线 (36°C)

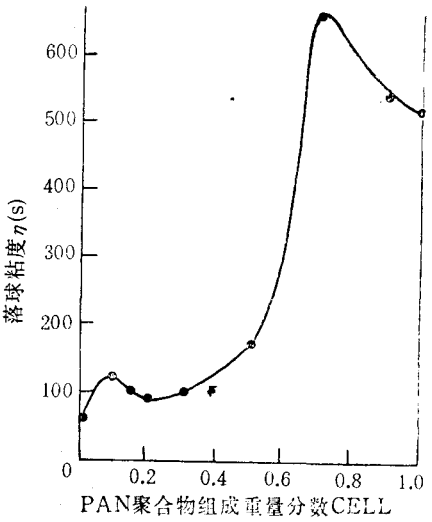


图 2 混合溶液落球粘度与混合比例的关系 (25°C)

5.65wt% CELL 溶液与 13.8wt% PAN 溶液相混合。

图 2 是溶液混合比例与落球粘度的关系。图中相继出现极大值和极小值,表明了溶液结构随比例的变化^[3]。图 3 进一步显示了混合比例对流动曲线的影响。由图 3 可见,

表 1 各比例混合溶液的剪切速率临界值 D_{rc} 和非牛顿指数 n (5.65wt% CELL 溶液与 13.8wt% PAN 溶液相混合, 35°C)

混 合 溶 液	CELL 连 续 相						转相点	PAN 连续相
	90/10	80/20	70/30	60/40	40/60	30/70	20/80	10/90
CELL/PAN 重量比例								
$\lg D_{r,1}$	1.0	0.6	0.55	0.25	/	/	/	/
$\lg D_{r,2}$	/	/	1.4	0.65	0.5	0.33	0.6	/
$\lg D_{r,3}$	/	/	/	/	/	/	1.4	1.36
$n_1(D_r < D_{rc1})$	0.84	0.81	0.82	0.82	/	/	/	/
$n_2(D_{rc1} < D_r < D_{rc2})$	0.43	0.23	0.25	0.31	0.59	0.62	0.47	/
$n_3(D_{rc2} < D_r < D_{rc3})$	/	/	0.57	0.63	0.91	0.92	0.92	0.91
$n_4(D_{rc3} < D_r)$	/	/	/	/	/	/	0.85	0.83
曲 线 类 型	图 3-a		图 3-b		图 3-c		图 3-d	图 3-e

曲线 a 在很低的切变速率下就出现了剪切变稀,当切变速率达到某一临界值 D_{rc1} 后,剪切变稀加剧。随 PAN 比例增大,曲线 b 出现了两个临界值 D_{rc1} 和 D_{rc2} 。曲线 c 第一临界值消失,只保留了第二临界值。曲线 d 出现了第三临界值,曲线 e 则只有第三临界值。由图可见, D_{rc1} 、 D_{rc3} 转变使曲线斜率增加,而 D_{rc2} 转变则使曲线斜率减小。各曲线剪切速率临界值和各区域非牛顿指数 $n = (d \lg \eta_a / d \lg D_r) + 1$ 列于表 1。

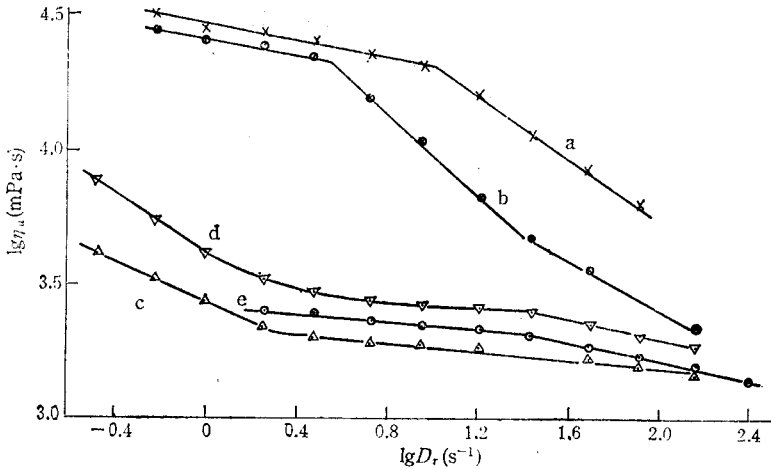


图3 各比例混合溶液的流动曲线

CELL/PAN 重量比为 (a) 90/10, (b) 70/30, (c) 30/70, (d) 20/80, (e) 10/90; 5.65wt% CELL 溶液与 13.8wt% PAN 溶液混合 35℃。

CELL/PAN 混合体系呈分散相—连续相溶液结构^[3], CELL 溶液易于形成连续相, PAN 溶液易于形成分散相。因此,如图 2 所示,在极小点即相转变点右端以 CELL 为连续相的混合溶液中,由于 CELL-PAN 相互作用的结果,使落球粘度升高并有一极大值,在剪切流动中(图 3),分散相 PAN 溶液微粒在剪切力作用下运动,使流动内摩擦力变成了异相界面处的摩擦力,从而减小了流动阻力,分散相 PAN 溶液这种类似“增塑或润滑”的作用在低剪切速率下 ($D_r < D_{rc1}$),随剪切速率谱加而增加,产生剪切变稀,当剪切速率达到一定值以后 ($D_{rc2} > D_r > D_{rc1}$),分散相微粒发生形变继而破裂,使分散相粒度变小^[2],溶液混合更为均匀,剪切变稀加剧。显然临界点 D_{rc1} 值大小与分散相比例有关,若 PAN 含量高、粒度大则容易受剪切作用而再分散, D_{rc1} 值小(表 1)。

当分散相粒度不断减小而达到其临界值时,表观粘度下降减缓, n 值增大,出现第二转折点 D_{rc2} (图 3b),以 CELL 为连续相的混合溶液中, D_{rc2} 也是随 PAN 含量增加而降低的。这表明原已分散较均匀的 PAN 相有更强的再分散作用,如表 1 所示, PAN 含量升高则再分散区间 $\Delta = \lg D_{rc2} - \lg D_{rc1}$ 明显变窄,再分散程度变小 (n_2 值增大)。图 3 中曲线 a 无 D_{rc2} 值而曲线 c 无 D_{rc1} 值,它们可能在测试的剪切速率范围之外,所以观察不到。

由表 1 可见,各比例混合溶液在不同的剪切区域内都是剪切变稀的。在分散相粒度小,混合较均匀的溶液中相间作用面积大,分散相对流动的“润滑”作用好,相应的非牛顿指数 n_1 、 n_2 和 n_3 随混合比例改变有一个最小值,高于或低于这一比例都会使非牛顿指

数增大。若 PAN 含量太小则“润滑剂”不足,而 PAN 含量过高又会改变溶液结构,使分散相尺寸增大,影响“润滑”效果。

当 PAN 溶液比例很高时,也可以作为连续相,使 CELL 溶液微粒存在于其中,如图 2 最小点左端所示,这时混合溶液只有很弱的增粘现象。在剪切流动中,由 CELL 溶液“润滑”引起的剪切变稀较弱(图 3e),因此,虽然 D_{rc3} 和 D_{rc1} 转变都是由于分散相粒度减小产生的,但是 D_{rc3} 转变前后的 n 值高于 D_{rc1} 转变前后的 n 值(表 1)。图 3d CELL/PAN 之比为 20/80 的混合溶液极为接近图 2 中的转相点即极小点,结构化程度低的 PAN 相在低剪切速率下,首先发生形变、分裂和尺寸减小,引起表观粘度下降,随剪切速率提高($D_r > D_{rc2}$),PAN 溶液分散过程较为稳定, n 值增大,在更高的剪切速率下($D_r > D_{rc3}$),结构化程度高的 CELL 相也会发生再分散过程,使表观粘度进一步下降。

混合溶液的流变性还与单组分溶液的浓度和粘度有关。如图 4 所示,粘度极大点的位置随粘度比(η_{PAN}/η_{CELL})减小而左移(表 2),但各极大点处的溶液都是该体系中分散最均匀、最稳定的混合溶液^[3]。图 5 是各极大点混合溶液在不同温度下测试得到的流动主曲线^[6,7],由图可见,a、b 为光滑、独立的曲线,这时两种聚合物溶液处于独立无扰的状态^[8],流动主曲线主要受分散相的影响和制约。曲线 c 呈散射状,表明溶液相态结构随温

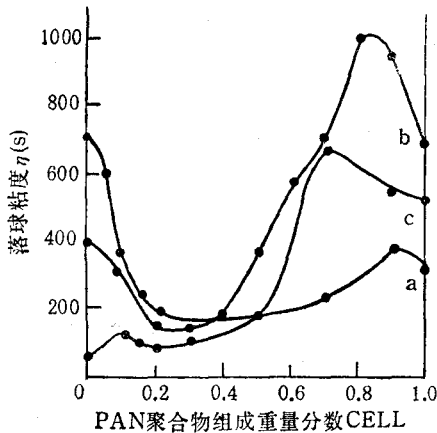


图 4 混合溶液落球粘度与混合比例的关系
25℃,溶液组成见表 2。

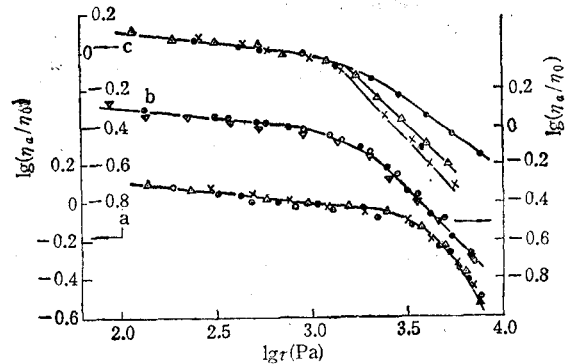


图 5 CELL/PAN 混合溶液流动主曲线

—●—25℃; —×—35℃; —○—45℃; —△—55℃;
—▽—65℃ (a) 5.56 wt% CELL 与 18.6 wt%
PAN 溶液混合, CELL/PAN = 90/10; (b) 5.75
wt% CELL 与 16.7 wt% PAN 溶液混合, CELL/
PAN = 80/20; (c) 5.65 wt% CELL 与 13.8 wt%
PAN 溶液混合, CELL/PAN = 70/30。

表 2 图 4 中各溶液组成与粘度极大点处溶液的混合比例

图 号	单组分溶液浓度 (wt%)		单组分溶液落球粘度比 η_{PAN}/η_{CELL}	混合溶液粘度极大点处 PAN/CELL 重量比
	CELL 溶液	PAN 溶液		
a	5.56	18.6	2.3	10/90
b	5.75	16.7	0.6	20/80
c	5.65	13.8	0.1	30/70

度而变化。按照 Breennan^[9] 的混合溶液结构理论, 随初始溶液粘度比 $\eta_{\text{PAN}}/\eta_{\text{CELL}}$ 的改变, a、b 溶液中分散相分别为液体线团和可变形微粒, 而 c 溶液分散相微粒则是可无限变形的。因此, a、b 溶液结构受溶液界面张力的制约基本稳定或变化不大, 而 c 体系界面张力很小, 可以忽略, 溶液结构易于受温度、混合比例等外部条件影响而改变^[3]。在 c 溶液各温度的流动曲线中 (图 6), 25°C 和 35°C 的曲线相交, 更清楚地反映了溶液结构随温度的变化: 温度升高使分散相 PAN 溶液粒度减小, 从而使低剪切速率下的表观粘度升高, 而剪切变稀加剧, 流动曲线中出现交点, 但随温度进一步升高 (55°C) 大分子的活动能力显著增加, 粘度下降, 同时溶液分散趋于稳定, 剪切变稀又减缓。

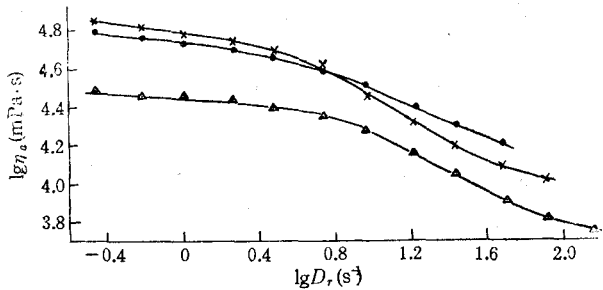


图 6 各温度混合溶液的流动曲线

—●—25°C; —×—35°C; —△—55°C. 5.65wt% CELL 溶液与 13.8wt% PAN 溶液相混合, CELL/PAN = 70/30.

表 3 图 5 各曲线剪切应力临界值 τ_c 和非牛顿指数 n

图 号	CELL/PAN 重量比	$\lg \tau_c$	$n_1(\tau < \tau_c)$	$n_2(\tau > \tau_c)$
图 5-a	90/10	3.5	0.895	0.395
图 5-b	80/20	3.2	0.883	0.497
图 5-c	70/30	3.1	0.879	0.574(25°C)

图 5 中各曲线剪切应力临界值 τ_c 和在不同流动区域内的非牛顿指数 n 列于表 3。由表 3 可见, 剪切应力临界值也是随分散相 PAN 组分增加而减小的。但非牛顿指数的变化则有所不同, 当 $\tau < \tau_c$ 时, 图 5c 分散相 PAN 溶液浓度低, 最容易分散, n_1 值最小, 但在高剪切应力下 ($\tau > \tau_c$), 图 5a 剪切变稀显著, n_2 值大大降低 (表 3)。

参 考 文 献

- [1] Sylvain, S., Denis, L. and Prud'homme, R. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1979**, 23, 1943.
- [2] 杨克萱、黄勇、林曼玲、梁锋, 高分子材料科学与工程 **1987**, 3(3), 42.
- [3] 杨克萱、梁锋, 第二届全国流变学会议论文详细摘要集 **1987**, 11. 成都 p. 213.
- [4] Jolanayd, A. H. and Prud'homme, R. E., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1978**, 22, 2533.
- [5] Vinogradov, G. V., Yarlykov, B. V., Tesebreko, M. V., Yudin, A. V. and Ablazova, T. I., *Polymer*, **1975**, 16, 609.
- [6] Nielsen, L. E., *Polymer Rheology*, Marcel Dekker, INC., **1977**, p. 41.
- [7] Porter, R. S. and Johnson, J. F., *J. Polym. Sci., Part C*, **1966**, (15), 65.
- [8] Paul, D. R. and Newman, S., *Polymer Blends*, Academic Press, INC., **1978**, 1, p. 338.
- [9] Brennan, C., *Can. J. Chem. Eng.*, **1975**, 53, 126.

RHEOLOGICAL STUDIES OF THE MIXTURE SOLUTION OF CELLULOSE AND POLYACRYLONITRILE

YANG Kexuan and LIANG Feng

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou)

ABSTRACT

The rheological properties of the mixed solution of cellulose/paraformaldehyde/dimethyl sulfoxied and polyacrylonitrile/dimethyl sulfoxied were studied by rotation viscometry and falling ball methods. The variation of apparent viscosity of the solution was discussed with shear, temperature and its composition. The rheological properties were closely connected with the micro-structures of the mixed solution

Key words Cellulose, Polyacrylonitrile, Mixture solution, Rheology