

· 研究简报 ·

聚乙烯醇—淀粉共混溶液流变特性研究*

邱威扬 邱贤华** 喻继文 吴素果

(江西科学院应用化学研究所 南昌 330029)

关键词 聚乙烯醇, 淀粉, 共混, 流变特性

淀粉塑料是目前国内外研究的热点, 各国已宣布研制成功多种淀粉塑料。据报道 80 年代末以来, 生产量以 75% 的年增长量迅速发展^[1], 但由于它的成型加工究竟不同于现行的石油化工塑料, 而对其成型加工基础理论研究甚少, 因而影响了产品的质量及大规模工业化发展^[2]。

聚乙烯醇 (PVA) 与淀粉共混生产淀粉塑料是较成功的工艺, 目前已大量生产, 对其加工基础研究已迫在眉睫。首先对其共混溶液的流变特性应有所了解方能找出成型加工必要的参数, 国内外有学者对 PVA 水溶液的流变性质和淀粉的糊化特性进行了一些研究^[3,4,5], 但对 PVA—Starch 共混溶液的流变特性研究文献报道甚少。本工作选择了为用流延法生产淀粉塑料所需的较宽的温度、浓度和切变速率范围内用几种流变仪较系统地研究了 PVA—Starch 共混溶液流变特性参数, 为用流延法生产淀粉塑料提供必要的理论依据。

1 实验方法

1.1 试样制备 原料 PVA 为江西维尼纶厂产品, $\overline{DP}$ 为 1750+50, 水解度为 99%, 白色絮状, 根据稀溶液特性粘数计算分子量, $\overline{M}_n = 7.1 \times 10^4$ ($\overline{DP} = 1600$) 用无离子水洗涤数次, 使 pH 值达到 7 左右, 醋酸钠含量低于 0.2%, 烘干备用。淀粉为江西淀粉厂产品, 洁白, 80 目。

PVA 与淀粉之比为: №1 70:30; №2 60:40; №3 40:60; №4 30:70。

试样配制: 在 90℃ 恒温水浴中进行, 先将淀粉糊化, 再以 PVA 混溶, 直至不分层, 无肉眼能见颗粒存在。

1.2 仪器 测试流变特性用流变仪为: NXS-11 旋转粘度计 (成都仪器厂); NDJ-2 旋转粘度计 (上海天平仪器厂); RV-2 型共轴圆筒旋转流变仪; 恒温器为 CS 501 超级恒温器; 天平为 GT 2A 精密天平。

1.3 测试条件 试样配制好后, 在恒温器的控制下, 分别在 70℃、80℃、90℃ 和 100℃ 的条件下进行不同剪切速率试样表观粘度和剪切应力的测量, 其中低剪切速率下的数据由 NDJ-2 型旋转粘度计测出。

2 粘度对温度的依赖性

PVA—STARCH 共混溶液的粘度随温度的升高明显而有规律的下降 (见图 1)。如在

* 1994-09-26 收稿; 国家自然科学基金和江西省自然科学基金资助项目; ** 现在江西科学院生物资源研究所工作

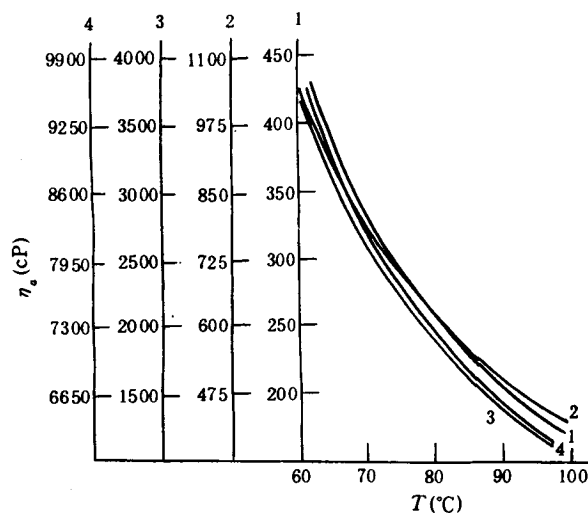


Fig. 1 Variation of apparent viscosity with temperature
The ratio of PVA to starch is: 1.70: 30, 2.60: 40, 3.40: 60;
4.30: 70 The additive quantity of water: the total quantity
of solid: the water quantity is 1: 8

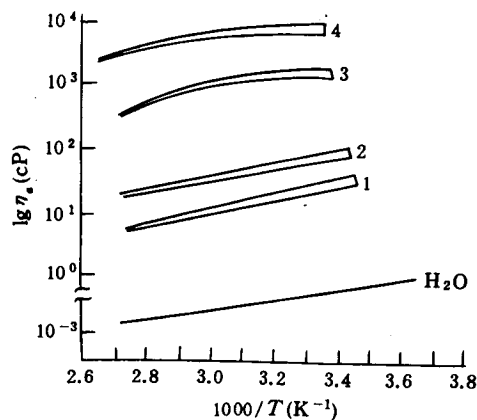


Fig. 2 Dependency of apparent viscosity on
temperature

不同切变速率情况下以各种 PVA-STARCH 共混水溶液的表现粘度测试所得数据的对数与温度的倒数作图(见图2), 图2是纯溶剂(水)的作图, №1、№2是在113 ~ 1216 S⁻¹的切变速率范围内作图, 均是较好的线性, №3、№4是在1 ~ 51 S⁻¹切变速率范围内作图, 不呈直线关系。

纯溶剂和含淀粉较少稀溶液的 $\lg \eta_0 - 1/T$ 关系是服从 Andrade 公式:

$$\eta_0 = B \cdot \exp(E_\eta / RT) \quad (1)$$

式中, R 是气体常数, E_η 是粘流活化能。用上式计算出纯水的 E_η 值为 15.0 kJ/mol。对各共混溶液的 E_η 值为 31.3 ~ 37.6 kJ/mol 从图2中还可常看到, 对淀粉含量较高的溶液, $\lg \eta_0$ 与 $1/T$ 的关系呈明显的曲线, 说明该公式有一定的局限性, 这和文献报道相吻合^[6]。

3 表现粘度的切变速率依赖性

以淀粉塑料生产常用的组分之比№3为例所测试得到的数据其共混溶液在不同温度下的流动曲线如图3。

由图3可见, 切变速率增高, 非牛顿程度增强, 呈假塑性流动行为。

对假塑性液体, 可用指数定律来描述体系的流变性质^[7]。

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad (2)$$

式中 η_a 为表现粘度(厘泊), $\dot{\gamma}$ 为剪切速率 (S⁻¹), K 为稠度系数, 表征增稠体系的增稠性, n 为流动指数, 表征增稠体系的非牛顿性。

图4表明在恒定温度下不同组分的共混溶液在较高的切变速率区的曲线均符合这一公式的描述。

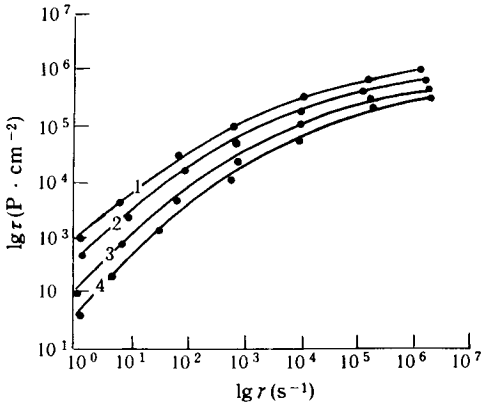


Fig.3 The flow curve of blending solution
1.70 ℃; 2.80 ℃; 3.90 ℃; 4.100 ℃

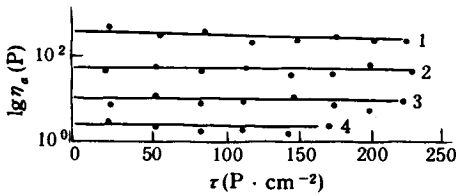


Fig.5 The curves of $\lg \eta_a$ to τ at different
temperatures
1.70 ℃; 2.80 ℃; 3.90 ℃; 4.100 ℃

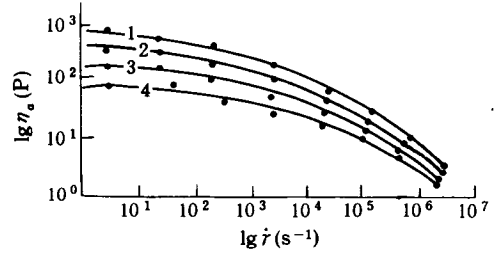


Fig.4 Variation of apparent viscosity of blending
solution with shear rate

1.70 ℃; 2.80 ℃; 3.90 ℃; 4.100 ℃

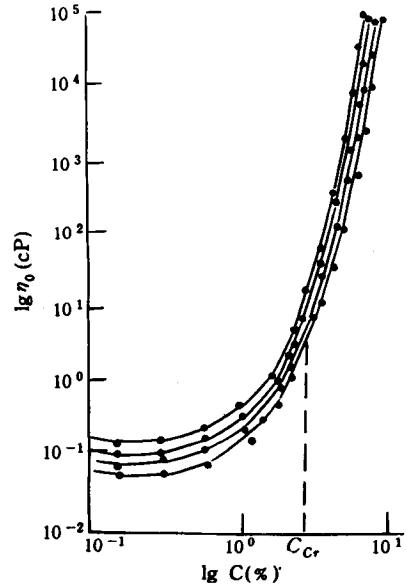


Fig.6 Correlation between η_0 of the composition and
the concentration C

4 零切粘度和表观粘度的切应力依赖性

零切粘度是聚合物体系流变特性的主要表征量，按照定义，将粘度作为切变速率 ($\dot{\gamma}$) 或切变应力 (τ) 的函数外推到零即可求得：

$$\eta_0 = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} (\dot{\gamma}) = \lim_{\tau \rightarrow 0} (\tau) \quad (3)$$

通常选择 Spencer-Dillon 的经验公式求取零切粘度：

$$\eta_a = \eta_0 \cdot \exp \left(-\frac{\tau}{b} \right) \quad (4)$$

式中 b 为常数。

图 5 为 №3 PVA-Starch 共混溶液在不同温度下实验值的 $\lg \eta_a \sim \tau$ 作图。

5 粘度对浓度的依赖性

这里仅以 №3 组分讨论这一问题。由 (4) 式可求得不同浓度、温度的零切粘度。

对溶液浓度 C 作双对数图, 可得到如图 6 所示的一组平滑曲线. 按照 Vinogradov 等^[8]提出的粘度差 $(\eta_0 - \eta_s)$ 对浓度 C 作双对数图, 可得到如一组平滑曲线, 用两组曲线求得的临界浓度值均为 4.1 ~ 4.3%, 当溶液浓度超过此值后, 两组曲线均呈直线状. 此种关系可用 Onogi 等^[9]的经验公式描述,

$$\text{即} \quad (\eta_0 - \eta_s) = K'' Ca \quad (5)$$

参 考 文 献

- [1] Robet V Wilder. *Modern Plastics*, 1989, 66(8): 40
- [2] *Plastic Technology*, September, 1992, 60: 36
- [3] Finch. C A. *Polyvinyl Alcohol Properties & Applications*, John Wiley & Sons, London: 1973, 25
- [4] 杨忠和. 聚乙烯醇水溶液的流变行为. *合成纤维工业*. 1984, (6): 52
- [5] 陈坤杰. 粉芡的流变特性研究. *淀粉与淀粉糖*, 1993, (1): 10
- [6] 范克雷维伦 D W 著, 许元泽译. *聚合物的性质—性质的估算及与化学结构的关系*, 科学出版社, 北京: 1981, 285
- [7] Bird R B, Stewart W E, Lightfast E N. *Transport phenomena*, Wiley: 1960: 103
- [8] Vinogradov G V, Malkin A. *Rheology of Polymers*, Mir Publishers Moscow, 1984: 186
- [9] Onogi S. *J Polymer Sci*, 1966, C15: 381

STUDY ON RHEOLOGIC CHARACTER OF PVA-STARCH POLYMER BLENDED FLUID

QIU Weiyang, QIU Xianhua, YU Jiwen, WU Suguo

(*Institute of Applied Chemistry, Jiangxi Academy of Sciences, Nanchang 330029*)

Abstract PVA-STARCH polymer blend is one of methods that make starch-plastics. It hasn't been reported on papers about the rheologic character of starch-plastics blended fluid. We have tested rheologic characteres usig rhemeteres in different temperatures and shear rates, which were needful in production of starch-plastics and we also discussion then. It has provided useful theoretical base for dribble shaped process of starch-plastics.

Key words PVA, Starch, Polymer blended, Rheologic character