

NMMO 溶剂溶解丝素、纤维素及其混合膜的制备

邢铁玲 陈国强

(苏州大学材料工程学院,苏州,215021)

摘要:研究丝素/纤维素用 N-甲基吗啉氧化物(NMMO)水溶液的溶解工艺,并成功地制备了丝素/纤维素混合膜。

关键词:丝素 纤维素 溶解 降解性 混合膜 制备

中图法分类号:TS 102.54 文献标识码:A

纤维素及其衍生物作为膜材料已有相当长的历史,在膜工业中起着举足轻重的作用,而且和人工形成的聚合物相比,纤维素膜有较好的尺寸稳定性,良好的加工性,无毒无害^[1]。

蚕丝不仅是一种高档的服装原料,而且是一种很有前景的功能性聚合物。由丝素蛋白溶液浇铸而成的丝素膜具有好的透氧性、透湿透气性。然而,丝素蛋白膜在干燥状态下非常脆,产品耐撕裂性差,坚固度有限。为了得到性能优异的薄膜产品,考虑把纤维素和丝素混合在一起制备纤维素/丝素混合膜。

纤维素很难被常规溶剂直接溶解。从上世纪60年代起,人们开始致力于纤维素新生产方法的开发,如有机溶剂方法、氢氧化钠法、氯化锌法、纤维素氨基甲酸酯法等。近年来随着环保意识的不断增强,N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)作为纤维素的溶剂越来越受到重视。该法制成的纤维素纤维工艺简单,整个生产过程完全是物理过程,无化学反应。并且NMMO的生化毒性是良性的,且99.5%~99.7%能回收,基本无废弃物,避免了传统工艺中存在的污染严重的问题,故被称为“绿色工艺”^[2,3]。

本文选用NMMO作为制备纤维素/丝素混合膜的有机溶剂,探讨丝素与纤维素在其中的溶解性,从而制得丝素/纤维素的混合膜。

1 实验材料和实验方法

1.1 实验材料

棉浆粕,丝素,NMMO水溶液(50%),丙酮:分析纯,氨水(25%~28%):分析纯,硫酸铜:分析纯,二氯乙酸:分析纯。

1.2 实验仪器

乌氏粘度计,玻璃恒温水浴缸,GS 12-2型电子恒速搅拌器,电力吸引器。

1.3 实验方法

1.3.1 溶剂的纯化 将含50%NMMO的水溶液减压蒸馏,温度均为120℃(油浴140℃),保持真空度0.09 MPa左右,时间2.5~3.5 h,蒸发掉溶剂中过量的水份,使成为NMMO/H₂O=1:1(摩尔比1,形成一水合物NMMO·H₂O)的体系^[3-5]。

1.3.2 丝素/纤维素的溶解 计量称取棉浆粕和丝素,分别与NMMO/H₂O体系均匀混合,在一定条件下加热搅拌溶解,达到预定时间后取样。

1.3.3 溶解率的测定 将样品用水洗冷却后烘干,称取未溶解样品计算出溶解率,计算公式如下:

$$\text{溶解度} = \frac{\text{溶解前样品}(g) - \text{未溶解样品}(g)}{\text{溶解前样品}(g)} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.4 粘度的测定^[6] 1) 丝素溶液粘度的测定:取

丝素剪成粉末,置于称量瓶中准确称取 55 mg(精确 0.0002 g)投入到烧瓶中,用移液管加入 50 mL 的二氯乙酸,用塞子塞好静置至丝素完全溶解为止。吸取 12~15 mL 试样放入干燥洁净的乌式粘度计中,在 20 ℃ 的恒温水浴中平衡 5 min 后,测定溶液流经 *a* 和 *b* 刻度间所需的时间 t_0 ,用同样方法测出空白溶液流经所需的时间 t_0 。2) 纤维素溶液粘度的测定:取样剪成碎末,置于称量瓶中,准确称取 55 mg(精确到 0.0002 g),投入到 60 mL 广口瓶中,用移液管加入 50 mL 铜氨溶液,用橡皮塞盖紧,放入振荡器中振荡至纤维素完全溶解为止。吸取 12~15 mL 试样放入干燥洁净的乌式粘度计中,在 20 ℃ 的恒温水浴中平衡 5 min 后,测定溶液流经 *a* 和 *b* 刻度间所需的时间,重复 2~3 次,取平均值 t_1 。用同样方法测定空白溶液所需时间 t_0 。3) 计算公式:

$$\eta_{sp} = (t_1 - t_0) / t_0 \quad (2)$$

$$[\eta] = \eta_{sp} / c \times 1 / (1 + k), k = 0.29^{[7]} \quad (3)$$

公式(3)仅适用于纤维素。

2 结果与讨论

2.1 丝素 纤维素的溶解性能

2.1.1 溶剂浓度对丝素 纤维素溶解率的影响 将丝素 纤维素分别与不同浓度的 NMMO/H₂O 体系混合,纤维的含固率为 10%,在 110 ℃ 下溶解 1.5 h,得到不同溶剂浓度下丝素 纤维素的溶解率,结果如图 1 所示。

由图 1 看出,在相同的溶解温度和溶解时间下,丝素 纤维素的溶解率随着溶剂浓度的增加而增加,当 NMMO 浓度为 87% (即 NMMO 的一水合物) 时,两者均达到较大溶解率。

2.1.2 溶解温度对丝素 纤维素溶解率的影响 将含固率为 2% 的丝素 纤维素分别与浓度为 87% 的 NMMO/H₂O 体系混合,在不同温度下溶解 1.5 h,得出不同温度下丝素 纤维素的溶解率,结果如图 2 所示。

由图 2 可知,在相同的溶剂浓度和溶解时间下,丝素 纤维素的溶解率随着溶解温度的增加而增加。其中,在温度达到 120 ℃ 后,纤维素完全溶解,而丝素的溶解率也显著增加。

2.1.3 溶解时间对丝素 纤维素溶解率的影响 将含固率为 2% 的丝素 纤维素分别与浓度为 87% 的 NMMO/H₂O 体系混合,在 110 ℃ 温度下溶解不同时间,得出不同溶解时间对丝素 纤维素溶解率的影响

曲线,结果如图 3 所示。

由图 3 可知,溶剂浓度 溶解温度一定的条件下,延长溶解时间有利于丝素 纤维素溶解率的提高。

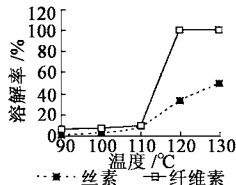


图 2 温度对丝素 纤维素溶解率的影响

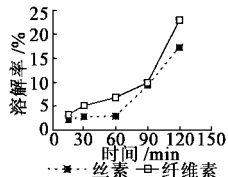


图 3 时间对丝素 纤维素溶解率的影响

由以上溶解试验结果可知,不同溶剂浓度 不同溶解温度 不同溶解时间条件下丝素 纤维素溶解规律一致。因为丝素 纤维素在溶解过程中,与 NMMO 配位形成络合物,使其膨润并随温度的升高和时间的延长而逐渐溶解,当溶剂浓度和溶解温度较低时,溶胀作用较弱,溶解率较低,随着浓度和溶解温度的提高,溶解速率加快,溶解率提高。

2.1.4 其它溶解条件对丝素 纤维素溶解性的影响 样品的性状和溶解时是否施加外力条件(搅拌)对丝素 纤维素的溶解性也有较大影响(见表 1)。

从表 1 看出,制定丝素 纤维素的溶解工艺分别为,丝素:粉末用 87% 的 NMMO 在 110 ℃,搅拌溶解 1.5 h。纤维素:粉末用 87% 的 NMMO 在 90 ℃,搅拌溶解 1.5 h。

表 1 其他溶解条件对丝素 纤维素溶解性的影响

性状	溶解条件		溶解性	
	搅拌	温度(℃)	纤维素	丝素
纱线	是	90	部分溶解	
粉末	是	90	完全溶解	
粉末	否	90	部分溶解	
纱线	是	110		部分溶解
粉末	是	110		完全溶解

注:丝素 纤维素浓度 6%, NMMO 浓度 87%, 时间 1.5 h

将按上述工艺溶解的再生纤维素或丝素溶液,涂在玻璃上(已在烘箱中加热至 90 ℃,因丝素 纤维素的 NMMO 溶液的熔点高于室温,故在涂膜时温度要保持较高),再用玻璃棒刮制成膜。然后浸入凝固浴中数分钟,制得厚度为 150 μm 左右的薄膜,再将凝固成型的薄膜浸入冷水浴中,洗去残留的 NMMO 溶剂后自然晾干。

纤维素膜及丝素/纤维素混合膜的凝固浴为水,而纯丝素膜的凝固浴为丙酮,因为制得的丝素膜溶于水。

制备丝素/纤维素混合膜时,丝素 纤维素的 NMMO 溶液一定要搅拌均匀,以确保获得较高质量的混合膜。

2.2 特性粘度的测定

通过实验测定,并由公式(2)和(3)计算纤维素

/纤维素膜的粘度(η),纤维素为 1.2641,纤维素膜为 0.9056。而丝素/丝素膜的粘度如表 2 所示。

表 2 丝素/丝素膜的粘度

溶剂	η_{sp}	
	丝素	丝素膜
CaCl ₂ /乙醇	0.1265	0.0213
NMMO	0.2811	0.0872

由表 2 可知,纤维素和丝素在制成膜后,其粘度都有不同程度的下降。这可能是由于 NMMO 溶剂体系对纤维素和丝素的氧化降解作用所致。表 2 中列出了分别采用 CaCl₂/乙醇和 NMMO 体系为溶剂制备的丝素膜的粘度,由表中数据可知,采用 NMMO 为溶剂制得的丝素膜,其降解程度要小于 CaCl₂/乙醇体系为溶剂制得的丝素膜,NMMO 是丝素的良溶剂。

3 结 论

1. 分别在不同溶剂浓度、不同溶解温度、不同

溶解时间条件下,丝素/纤维素的溶解率均随溶剂浓度、温度和提高而提高。

2. 丝素/纤维素的溶解工艺分别为,丝素:粉末用 87% 的 NMMO 在 110 °C,搅拌溶解 1.5 h;纤维素:粉末用 87% 的 NMMO 在 90 °C,搅拌溶解 1.5 h。

3. 成功制备了丝素/纤维素混合膜,具有应用价值。

参 考 文 献

- 1 张耀鹏等.凝固浴和铸膜液对新型纤维素超滤膜的影响.中国纺织大学学报,2000(4):90.
- 2 张耀鹏等.环境友好的 NMMO 工艺纤维素薄膜.国外纺织技术,2000(4):
- 3 刘瑞刚等.棉纤维素在 NMMO 中溶解前后结晶结构的变化.中国纺织大学学报,1983(4):1.
- 4 Franks et al. Precipitated Cellulose, USP. 4145532, 1979. 7.
- 5 刘仁庆.纤维素化学基础.北京:科学出版社,1985:89.
- 6 金咸穰.染整工艺实验.北京:纺织工业出版社,1987:13.
- 7 H Chanzy. Oriented Cellulose Films and Fibers from a Mesophase System. J Polym Sci(Polym Phys Ed.), 1980(18):1137.