

# 低取代羟乙基纤维素溶液在酸性凝固浴的扩散动力学

王文聪<sup>a,b</sup>, 杜淑宁<sup>a,b</sup>, 王鸿博<sup>a,b</sup>, 高卫东<sup>a,b</sup>

(江南大学 a. 江苏省功能纺织品工程技术研究中心; b. 生态纺织教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 纤维素及其衍生物溶解后凝固成形可制备纤维、膜或海绵等纤维素基制品, 溶解和凝固过程对制品的结构和性能有重要影响。纤维素醚化改性后所得低取代羟乙基纤维素(HEC)被视为是粘胶工艺的良好替代品之一, 但目前缺乏对其凝固过程中扩散动力学的研究。基于 Fick 扩散定律, 通过原位监测凝固浴中的 pH 值, 在平面扩散模型的基础上, 计算得到 HEC 溶液中 NaOH 溶剂在醋酸水溶液中的扩散系数( $1.1 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$ )。研究发现, 提高凝固温度、凝固浴浓度或降低 HEC 溶液固含量可不同水平促进溶剂的扩散; 合适的流体力学理论扩散模型可用于研究 HEC 试样微观结构影响溶剂扩散行为的规律。

**关键词:** 羟乙基纤维素; NaOH 溶剂; 醋酸水溶液; 扩散系数; 凝固条件

中图分类号: TS102.5

文献标志码: A

文章编号: 1001-7003(2018)10-0015-06

引用页码: 101103

## The diffusion kinetics of low-substituted hydroxyethyl cellulose solution in acidic coagulation bath

WANG Wencong<sup>a,b</sup>, DU Shuning<sup>a,b</sup>, WANG Hongbo<sup>a,b</sup>, GAO Weidong<sup>a,b</sup>

(a. Jiangsu Engineering Technology Research Center of Functional Textiles; b. Key Laboratory of Eco-Textiles, Ministry of Education, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

**Abstract:** Cellulose-based products such as fibers, films and sponges could be prepared after dissolution and coagulation of cellulose or cellulose derivatives. The dissolution and coagulation process play a leading role for the properties and the structure of these products. Hydroxyethyl cellulose (HEC) with low molar substitution gained after cellulose etherification and modification is of great potential to replace the traditional viscose technology. However, there is lack of the research on the diffusion kinetics of HEC solutions in coagulation process. In this study, the diffusion coefficients of NaOH solvent in acetic acid solution were calculated by monitoring the change of pH values in the coagulation bath based on the plane diffusion model and Fick diffusion law, and the corresponding values were in the range of  $1.1 \times 10^{-4} \sim 2.5 \times 10^{-4} \text{ mm}^2/\text{s}$ . It was found that the increase of coagulation temperature and concentration of coagulation batch, or the decrease of solid content in HEC solution would enhance the diffusion of NaOH to different degrees. Besides, the appropriate hydrodynamic diffusion models could be used to study the influence law of microstructure of HEC samples on diffusion behavior of solvents.

**Key words:** hydroxyethyl cellulose; NaOH solvent; acetic acid solution; diffusion coefficient; coagulation conditions

溶解纤维素是加工和利用纤维素的重要途径之一, 但由于纤维素复杂的结构因素, 直接将纤维素溶

解或者熔融难度很高。虽然有学者研发出一系列有潜力溶解纤维素的溶剂体系, 但目前只有 N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO)溶剂<sup>[1]</sup>和以纤维素黄原酸酯为中间介质的氢氧化钠(NaOH)溶剂实现了工业化应用。笔者于前期工作中提出对纤维素进行醚化改性制备低摩尔取代度(MS)羟乙基纤维素(HEC)<sup>[2]</sup>, 最大程度维持纤维素优良特性的基础上改善其在 NaOH 水溶液中的溶解能力, 有潜力替代高污染的粘

收稿日期: 2018-04-16; 修回日期: 2018-08-30

基金项目: 国家自然科学基金项目(51703085); 江苏省自然科学基金项目(BK20170189); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目(JUSRP11704)

作者简介: 王文聪(1988—), 女, 讲师, 博士, 主要从事纤维素溶解及凝固成形、功能纺织材料的研究。

胶工艺制备纤维素基纤维。

凝固成形是制备纤维素基纤维、膜及海绵等制品的另一关键环节,是决定纤维素基制品力学性能的重要工序。聚合物溶液进入凝固浴后,溶剂和凝固剂因存在浓度差异发生双向扩散,溶液组成不断调整直至发生相分离。凝固过程中扩散动力学研究是分析相分离和凝固成形过程的基础。Biganska 等<sup>[3]</sup>通过原位测定凝固浴的折光率或 pH 值,研究了圆盘状的固体试样(纤维素/NMMO 及纤维素/NaOH 凝胶)中溶剂在凝固浴中的扩散系数;利用显微镜观察凝固剂水分子扩散进入固态试样的距离,得到凝固剂的扩散系数。但目前缺少对 HEC 溶液扩散过程的研究。

本文在 Fick 扩散定律的基础上,通过原位测定扩散过程中凝固浴 pH 值的变化,基于一维平面扩散模型计算 HEC 溶液中溶剂的扩散系数,并研究凝固温度、凝固浴浓度及 HEC 溶液固含量等凝固条件对溶剂扩散行为的影响,以揭示 HEC 凝固过程中的扩散动力学变化规律,为制备性能优良的纤维素基纤维、膜及海绵等制品提供理论依据。

## 1 试验

### 1.1 材料

棉纤维素粉末聚合度(DP)为 1 000,  $\alpha$  纤维素含

量大于 92%,湖北祥泰纤维素有限公司提供;环氧乙烷(EO)、NaOH、醋酸(HAc)均为分析纯,未经处理直接使用,由国药集团化学试剂有限公司提供。使用去离子水配置 NaOH 溶液或醋酸溶液。

### 1.2 HEC 的制备及溶解

纤维素粉未经碱化、压榨处理后,置于 2 L 不锈钢反应釜中。调整 EO 与纤维素的质量比为 0.13,EO 被迅速投入到真空反应釜中,40 °C 下气化,与碱纤维素充分混合、剧烈搅拌 100 min,直至反应釜内气压恢复至真空状态。反应产物经醋酸溶液中和、去离子水多次冲洗,真空干燥(60 °C) 12 h 后可得 HEC,经气相色谱法测得 HEC 摩尔取代度为 0.20<sup>[4]</sup>。

将 HEC 粉末投入预冷的 8% NaOH 溶剂中, -5 °C 剧烈搅拌 2 h,得到固含量分别为 3%、4%、6% 和 7% 的 HEC 溶液。离心脱泡后,HEC 溶液保存于冰箱(5 °C) 备用。

### 1.3 凝固过程原位测定凝固浴 pH 值

原位研究凝固时 HEC 溶液溶剂的扩散行为,使用图 1(a) 所示模具,高 3 mm,内径 3 cm,外径 3.2 cm,中空,上下覆盖有金属滤网,孔径达 50  $\mu$ m。将 HEC 溶液缓慢倒入并铺满整个模具,立即借助工具将上侧滤网与模具固定。由于溶液的高黏性,可控制在溶液渗出滤网之前,将模具放入图 1(b) 所示的凝固浴内。

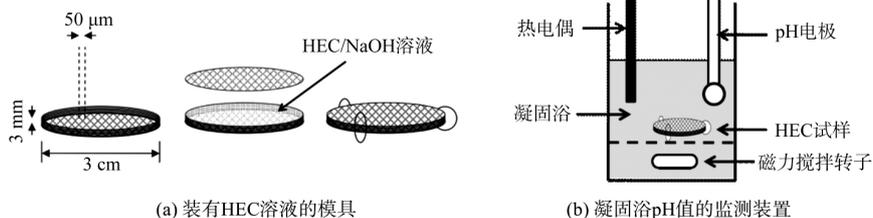


图 1 HEC 试样中 NaOH 溶剂在凝固浴中扩散行为的监测装置

Fig. 1 Device used to monitor diffusion behavior of NaOH solvent in coagulation bath

## 2 结果与分析

### 2.1 HEC/NaOH 溶液中溶剂扩散系数的计算

#### 2.1.1 建立 pH 值与溶剂扩散体积的数学关系

拟以 0.1 mol/L 的醋酸溶液为例,建立凝固浴 pH 值与扩散进入凝固浴中溶剂体积的数学关系,当凝固浴组成和凝固温度发生变化时,该关系式需重新调整。

30 °C 时,配置 8% NaOH 水溶液并逐滴滴加到 100 mL 摩尔浓度为 0.1 mol/L 的醋酸溶液中,记录滴入体积与凝固浴 pH 值之间的关系,如图 2 所示。当 pH 值小于 7 时,理论上,凝固浴 pH 值与 8% NaOH

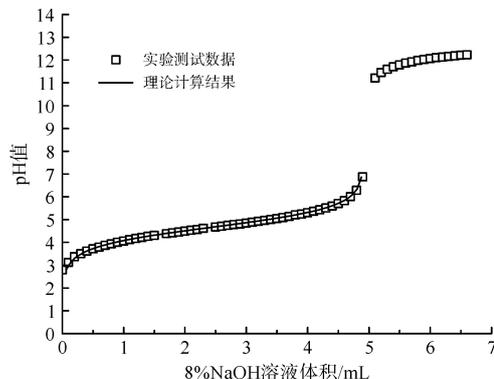


图 2 凝固浴 pH 值与滴入的 8% NaOH 溶液体积之间的关系  
Fig. 2 Relationship between pH of coagulation bath and the volume of 8% NaOH solution

溶液体积的关系可以用式 (1) 来表示。通过计算得到的 pH 值与实验数据高度吻合。

$$\text{pH} = \text{pKa} + \log\left(\frac{V_N}{V_E - V_N}\right) \quad (1)$$

$$C_{\text{HAC}} V_{\text{HAC}} = C_{\text{NaOH}} V_E \quad (2)$$

式中:  $V_N$  是进入凝固浴中 8% NaOH 溶液的体积,  $V_E$  是根据式 (2) 得到 NaOH 溶剂的等效体积,  $C_{\text{HAC}}$  和  $C_{\text{NaOH}}$  分别是醋酸溶液和 NaOH 溶剂的初始浓度,  $V_{\text{HAC}}$  是醋酸溶液的体积, 得到  $V_E$  为 4.6, pKa 为 4.8。

### 2.1.2 溶剂扩散动力学的数学模型

为了使 HEC/NaOH 溶液在凝固浴中的扩散过程符合 Fick 第二定律, 本文设定的假设条件如下:

- 1) 试样直径远大于厚度(10 倍以上), 假定试样是无限平面;
- 2) 假设 NaOH 水溶液和醋酸溶液为两个独立的单方向扩散, 忽略二者化学反应的影响;
- 3) 假定扩散发生在垂直于试样的上下表面, 忽略平行于试样表面方向的扩散;
- 4) 假设试样凝固扩散过程厚度固定不变;
- 5) 假定凝固过程中扩散系数一定, 忽略溶剂或凝固剂浓度改变造成的影响。

在上述假设条件下, 扩散过程可用下式<sup>[5-6]</sup>表示:

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left[-\frac{D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2}\right] \quad (3)$$

式中:  $l$  为试样厚度的一半,  $M_t$  表示时刻为  $t$  时 8% NaOH 水溶液进入凝固浴的总质量,  $M_\infty$  表示扩散结束, 即体系平衡后 8% NaOH 水溶液进入凝固浴的总质量,  $D$  是 8% NaOH 水溶液的扩散系数。

对式 (3) 进行简化<sup>[5-6]</sup>, 不同扩散阶段关系式如下:

- 1)  $0 < M_t/M_\infty \leq 0.4$ , 即扩散初始阶段

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 4 \left( \frac{Dt}{\pi l^2} \right)^{1/2} \quad (4)$$

- 2)  $M_t/M_\infty = 0.5$ , 即扩散中间阶段

$$D = 0.0492 / (t/l^2)_{1/2} \quad (5)$$

式中:  $(t/l^2)_{1/2}$  表示溶剂  $M_t/M_\infty$  为 0.5 对应的  $t/l^2$  数值。

- 3)  $0.5 < M_t/M_\infty < 1$ , 即扩散最后阶段

$$\frac{M_t}{M_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(-\frac{\pi^2 Dt}{l^2}\right) \quad (6)$$

实际凝固过程中, 扩散出去的溶剂质量高于扩

散进入的凝固剂质量, 试样直径、体积变小, Biganska 等<sup>[3]</sup>和 Sescousse 等<sup>[5]</sup>分别证实, 采用平均厚度计算溶剂扩散系数的前提下, 上述扩散模型式 (3) 及其简化模型式 (4) ~ (6) 可以应用于收缩试样的扩散行为研究。

### 2.1.3 溶剂扩散系数的计算

原位测试 HEC/NaOH 试样进入凝固浴后的 pH 值, 由式 (1) 得任一时刻的溶剂质量增加率  $M_t/M_\infty$ ; 考虑到试样厚度在凝固过程的变化, 根据式 (3) 可以建立  $M_t/M_\infty$  与  $t/l^2$  的关系曲线。在不同阶段, 将扩散曲线根据式 (4) ~ (6) 进行拟合, 即得不同阶段 NaOH 溶剂在凝固浴中的扩散系数, 如图 3 所示。扩散最后阶段拟合曲线与试验数据吻合度最高, 相关系数达 0.99 以上, 所得扩散系数与扩散中间阶段数值一致, 被视为溶剂的实际扩散系数。扩散初始阶段拟合度低(相关系数为 0.90 左右), 这主要是因为凝固初期, 体系对应的 pH 值在 3 ~ 4。由图 3 可知, 此时不属于校准曲线的平缓区域内, 由式 (1) 推得的溶剂体积存在一定误差, 进而影响扩散系数的准确度。根据所选用的理论数学模型, 本文得到的是溶剂 NaOH 溶液在不同扩散阶段(早期、中期或后期)的平均扩散系数。同时, 因初始阶段拟合程度较低, 文中扩散系数更适用于描述扩散中后期扩散行为的整体情况。

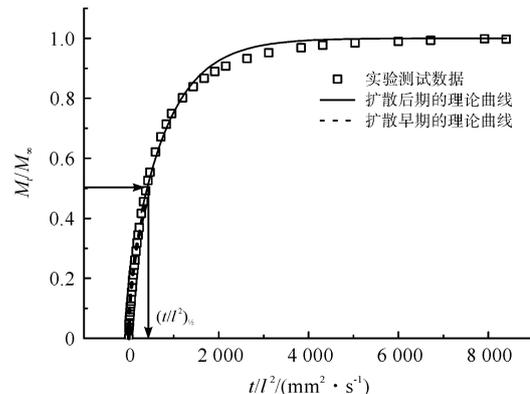


图 3 30 °C 时 6% HEC 试样在 0.1 mol/L 醋酸溶液中的扩散行为

Fig. 3 Diffusion behavior of 6% HEC solution into 0.1 mol/L acetic acid solution at 30 °C

## 2.2 不同凝固条件对溶剂扩散系数的影响

### 2.2.1 凝固温度对溶剂扩散行为的影响

凝固浴温度分别为 25、30、40 °C 和 50 °C 时, 将 6% 的 HEC/NaOH 溶液投入 0.1 mol/L 的醋酸溶液中, 扩散时 NaOH 溶剂质量增加率  $M_t/M_\infty$  与  $t/l^2$  的

关系如图 4 所示,所对应的溶剂扩散系数分别为  $1.1 \times 10^{-4}$ 、 $1.4 \times 10^{-4}$ 、 $1.7 \times 10^{-4}$   $\text{mm}^2/\text{s}$  和  $2.2 \times 10^{-4}$   $\text{mm}^2/\text{s}$ ,发现升温加速溶剂扩散。这是由于高温下,HEC 溶液及醋酸溶液内,各组分运动能力提升,加快了溶剂和凝固剂的双向扩散。同时,前期研究表明<sup>[7]</sup>,HEC 溶液的稳定性随温度升高而下降,高温下溶剂和 HEC 大分子的相互作用减弱,NaOH 溶剂易于脱离大分子的束缚,扩散进入凝固浴。

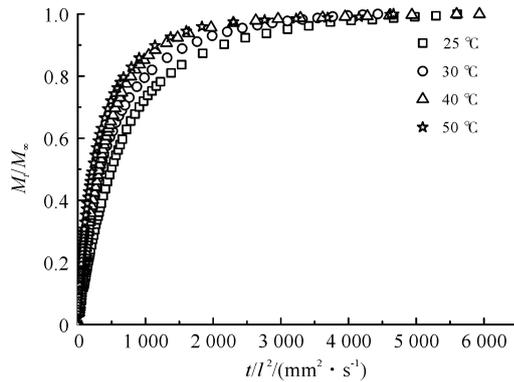


图 4 温度对 NaOH 溶剂扩散行为的影响

Fig. 4 The influence of temperature on diffusion kinetics of NaOH solvent

根据图 5 可知 6% 的 HEC/NaOH 溶液在 0.1 mol/L 醋酸溶液中溶剂扩散系数与温度之间的关系还可以使用 Arrhenius 公式表示:

$$D = A \times \exp(E/RT) \quad (7)$$

式中:  $A$ 、 $R$  是常数  $R$  约为  $8.3 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$   $E$  表示溶剂的扩散活化能,  $T$  为绝对温度。

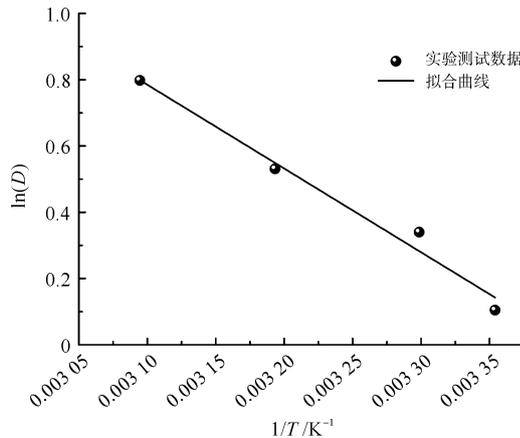


图 5 扩散系数对凝固温度的 Arrhenius

Fig. 5 Arrhenius plot for diffusion coefficients

拟合后相关系数  $R^2$  达 0.98,由斜率计算得到溶剂扩散活化能为  $21.3 \text{ kJ}/\text{mol}$ 。

### 2.2.2 醋酸溶液浓度对溶剂扩散行为的影响

凝固浴温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  时,将 6% 的 HEC/NaOH 溶

液分别投入 0.005、0.01 mol/L 和 0.1 mol/L 的醋酸溶液中,扩散时凝固浴内 NaOH 溶剂质量增加率  $M_t/M_\infty$  与  $t/l^2$  的关系如图 6 所示,对应的溶剂扩散系数分别为  $1.2 \times 10^{-4}$ 、 $1.3 \times 10^{-4}$   $\text{mm}^2/\text{s}$  和  $1.4 \times 10^{-4}$   $\text{mm}^2/\text{s}$ 。醋酸溶液浓度设定在 0.005 ~ 0.1 mol/L 内,主要因为此区间内滴定校准曲线相对比较平缓,由此推算的溶剂扩散质量及扩散系数准确性更高。发现当其他条件不变时,溶剂扩散速率随醋酸浓度缓慢上升,类似变化趋势出现在其他聚合物溶液如聚丙烯腈溶液体系<sup>[8]</sup>的扩散动力学研究中。凝固浴中非溶剂组分含量增多,可提高扩散驱动力,进而加快溶剂扩散。

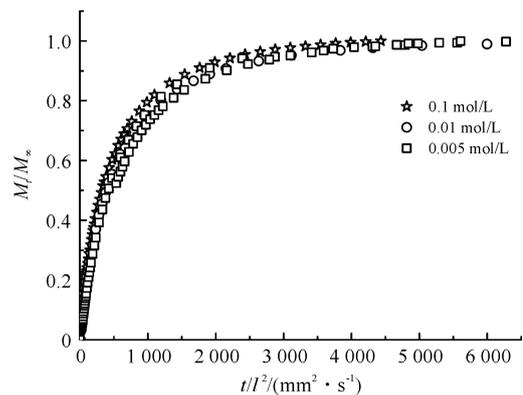


图 6 醋酸溶液浓度对 NaOH 溶剂扩散行为的影响

Fig. 6 The influence of acetic acid solution concentrations on diffusion kinetics of NaOH solvent

### 2.2.3 聚合物溶液固含量对溶剂扩散行为的影响

凝固浴温度为  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  时,分别将 3%、4%、6% 和 7% 的 HEC 溶液投入 0.1 mol/L 的醋酸溶液中,扩散时凝固浴内 NaOH 溶剂质量增加率  $M_t/M_\infty$  与  $t/l^2$  的关系如图 7 所示,对应的溶剂扩散系数分别为  $2.5 \times 10^{-4}$ 、 $1.8 \times 10^{-4}$ 、 $1.4 \times 10^{-4}$   $\text{mm}^2/\text{s}$  和  $1.2 \times 10^{-4}$   $\text{mm}^2/\text{s}$ 。

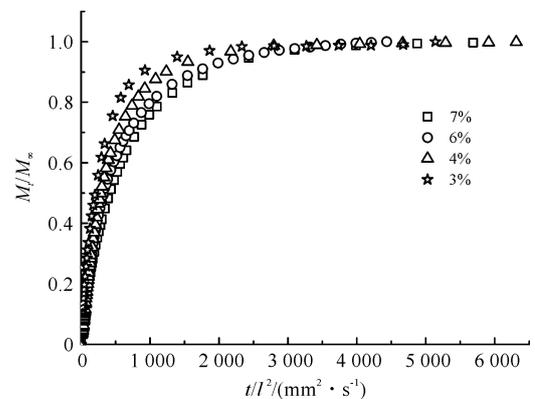


图 7 HEC 溶液固含量对 NaOH 溶剂扩散行为的影响

Fig. 7 The influence of solid content of HEC solution on diffusion kinetics of NaOH solvent

固含量为 3% ~ 7 % 的 HEC/NaOH 溶液具有足够的黏性 避免溶液进入凝固浴前从特制模具内流出,可保证测试的准确性。由图 7 发现,当其他凝固条件不变时,溶剂扩散系数与 HEC 溶液固含量成反比。这主要是因为调整溶液固含量,试样内部的微观结构发生变化,使得溶剂从聚合物溶液扩散的难易程度不同;此外,溶液中 HEC 比重增大,NaOH 含量较少,减弱了扩散驱动力。

HEC 固含量及凝固成形过程对试样内部微观结构有着重要影响。在 HEC/NaOH 溶液进入凝固浴初始阶段,试样呈现为均一的溶液,溶剂 NaOH 利用溶液内部的自由体积进行扩散,HEC 含量提高,溶液黏性增加,大分子纠缠增多,自由体积降低,扩散时阻力加大;随着双扩散的进行,试样逐渐转变为固体的凝胶状态,凝胶内出现相分离引起的微孔。为研究扩散溶质在溶液、凝胶或多孔介质中的扩散行为,Cukier 等<sup>[9]</sup>提出了流体力学模型,其表达如式(8)所示,Lustig 等<sup>[10]</sup>提出了自由体积模型,其表达如式(9)所示。

$$\frac{D}{D_0} = \exp(-aR_{NaOH}f_{HEC}^{0.75}) \quad (8)$$

$$\frac{D}{D_0} = \exp\left(-aR_{NaOH}^2 \frac{f_{HEC}}{1-f_{HEC}}\right) \quad (9)$$

式中:  $D_0$  表示未加入 HEC 时,NaOH 溶剂在低浓度酸性溶液中扩散系数(接近  $2 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{s}$ <sup>[11]</sup>);  $f_{HEC}$  表示试样中 HEC 的链束体积分数;  $R_{NaOH}$  表示扩散溶剂 8% NaOH 水溶液的流体力学半径;  $a$  表示常数。

$f_{HEC}$  可通过下式计算得到:

$$f_{HEC} = \frac{M_{HEC}/\rho_{HEC}}{M_{solvent}/\rho_{solvent} + M_{HEC}/\rho_{HEC}} \quad (10)$$

式中:  $M_{HEC}$ 、 $M_{NaOH}$  分别表示试样中 HEC 和 NaOH 溶剂的质量分数;  $\rho_{HEC}$ 、 $\rho_{NaOH}$  分别表示固体 HEC、8% NaOH 水溶液的密度  $\rho_{HEC} = 1.4 \text{ g/cm}^3$   $\rho_{NaOH} = 1.1 \text{ g/cm}^3$ 。

在无限稀的溶液中溶质的流体力学半径和扩散系数之间的关系可以采用 Stokes-Einstein 方程<sup>[12]</sup>表示,假定 0.1 mol/L 醋酸溶液为无限稀的溶液,  $R_{NaOH}$  为  $1.1 \text{ \AA}$  则:

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R_{NaOH}} \quad (11)$$

式中:  $k_B$  为常数,  $T$  为温度,  $\eta$  是凝固浴的黏度。

将基本参数  $D_0$ 、 $f_{HEC}$ 、 $R_{NaOH}$  代入,与实际测试结果进行对比,如图 8 所示,发现与 Lustig 等<sup>[10]</sup>提出的自由体积模型相比,Cukier 等<sup>[6]</sup>提出的流体力学模

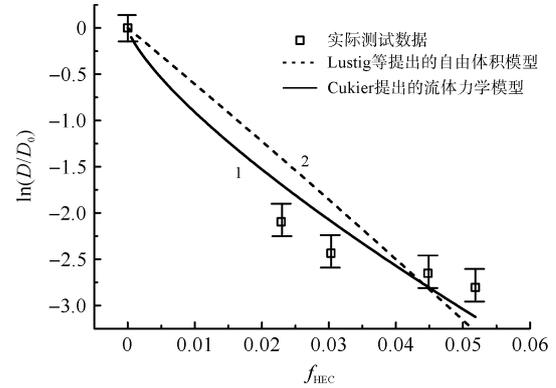


图 8 NaOH 的相对扩散系数与溶液中 HEC 体积分数之间关系

Fig.8 Relationship between relative diffusion coefficient of NaOH and HEC volume fraction in the solution

型更适用于描述固含量造成的溶液微观结构差异对 HEC 溶液中溶剂扩散行为的影响。

### 3 结论

通过原位记录凝固浴内的 pH 值,基于平面扩散模型,研究了圆盘状 HEC/NaOH 试样内 8% NaOH 水溶液的扩散行为,计算了溶剂的扩散系数,探讨了凝固条件对溶剂扩散行为的影响,得出如下结论:

- 1) 升高凝固浴温度溶剂的扩散系数显著提高,凝固浴为 0.1 mol/L 醋酸溶液时,HEC 试样中 NaOH 溶剂的扩散活化能为 21.3 kJ/mol;
- 2) 在低浓度范围内,醋酸溶液浓度上升,溶剂扩散系数波动较小,仅略有上升;
- 3) 增加 HEC 溶液固含量可降低溶剂的扩散系数,HEC 溶液微观结构和 NaOH 溶剂扩散行为的关系可以近似通过流体力学模型分析。

### 参考文献:

- [1] FINK H, WEIGEL P, PURZ H, et al. Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions [J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(9): 1473-1524.
  - [2] WANG W, LI F, YU J, et al. Structure and properties of novel cellulose-based fibers spun from aqueous NaOH solvent under various drawing conditions [J]. Cellulose, 2015, 22(2): 1333-1345.
  - [3] BIGANSKA O, NAVARD P. Kinetics of precipitation of cellulose from cellulose-NMMO-water solutions [J]. Biomacromolecules, 2005, 6(4): 1948-1953.
  - [4] 吴嫒丽, 邵自强, 张强, 等. 气相色谱法测定非离子型纤维素醚中取代基含量 [J]. 纤维素科学与技术, 2009, 17(1): 7-11.
- WU Manli, SHAO Ziqiang, ZHANG Qiang, et al.

- Determination of substitution in non-ionic cellulose ether by gas chromatography [J]. *Journal of Cellulose Science and Technology* ,2009 ,17( 1) : 7-11.
- [5] SESCOUSSE R , BUDTOVA T. Influence of processing parameters on regeneration kinetics and morphology of porous cellulose from cellulose-NaOH-water solutions [J]. *Cellulose* , 2009 ,16( 3) : 417-426.
- [6] CRANK J. *The Mathematics of Diffusion* [M]. Oxford: Clarendon Press ,1975.
- [7] WANG W , LI F , YU J , et al. Influence of substitution on the rheological properties and gelation of hydroxyethyl cellulose solution in NaOH-water solvent [J]. *Carbohydrate Polymers* ,2015 ,124: 85-89.
- [8] HOU C , QU R , LIANG Y , et al. Kinetics of diffusion in polyacrylonitrile fiber formation [J]. *Journal of Applied Polymer Science* ,2005 ,96( 5) : 1529-1533.
- [9] CUKIER R. Diffusion of Brownian spheres in semidilute polymer solutions [J]. *Macromolecules* , 1984 , 17 ( 2) : 252-255.
- [10] LUSTIG S , PEPPAS N. Solute diffusion in swollen membranes IX Scaling laws for solute diffusion in gels [J]. *Journal of Applied Polymer Science* , 1988 , 36 ( 4) : 735-747.
- [11] LEAIST D , WIENS B. Interdiffusion of acids and bases HCl and NaOH in aqueous solution [J]. *Canadian Journal of Chemistry* ,1986 ,64( 5) : 1007-1011.
- [12] GAVILLON R , BUDTOVA T. Kinetics of cellulose regeneration from cellulose-NaOH-water gels and comparison with cellulose-N-methylmorpholine-N-oxide-water solutions [J]. *Biomacromolecules* ,2007 ,8( 2) : 424-432.