

## 金属交联羧甲基羟丙基纤维素反应的研究\*

许凯 王恩浦

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 邮政编码: 510650)

### 摘 要

使用新型有机钛络合物交联羧甲基羟丙基纤维素(CMHPC), 仍得凝胶具备较高的耐温性, 热分析结果亦表明交联产物有良好的热稳定性. 对有机钛及其它一些金属离子交联 CMHPC 反应的行为和红外谱图分析显示, CMHPC 与金属离子作用时, 不仅由羧甲基提供活性结合部位, 而且羟丙基也参与反应, 交联机制受取代度和反应条件的影响.

**关键词** CMHPC、金属交联、有机钛络合物、交联结构

耐温性较低的多价无机金属盐交联的纤维素醚水凝胶已有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>, 但对金属与纤维素醚尤其是纤维素复醚的交联反应本质及交联结构, 目前尚无定论<sup>[4]</sup>. 直觉认为含羧甲基的纤维素醚与金属离子作用时, 由羧基提供活性部位<sup>[5,6]</sup>, 然而凝胶性能及产物热分析结果均表明纤维素复醚 CMHPC 与金属离子的反应明显异于纤维素单醚羧甲基纤维素(CMC). 本工作中为提高交联凝胶的热稳定性, 使用一种新型有机钛络合物作交联剂, 研究了其与 CMHPC 的交联反应情况, 并且对照单醚 CMC 和 HEC(羟乙基纤维素), 讨论了 CMHPC 与一些金属离子交联产物的结构特征.

## 实 验 部 分

### 1. 仪器

- (1) ZNN-D6型旋转粘度计, 测表观粘度( $r=511s^{-1}$ )
- (2) 热分析仪, 岛津 DT-30B 型, 升温速率 $10^{\circ}C/min$ , 静态空气气氛.
- (3) 红外测试, Amalect RFX-65型, KBr 压片.

### 2. 材料和方法

CMHPC 和 CMC 均由本组合成, HEC 美联碳公司产品. DS 表示羧甲基取代度, 为平均每个失水葡萄糖单元上被羧甲基取代的羟基数目; MS 代表羟丙基(羟乙基)的摩尔取代度, 为平均每个失水葡萄糖单元上仍结合的羟烷基总量. HEC MS 为 1.5, CMC DS 为 0.97.

有机钛络合物系由  $TiCl_4$ 、乙二醇(EG)和乳酸(L)反应而得, 表示为  $TiL_mEG_{3-m}$ , 本实

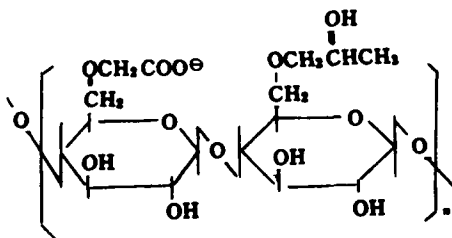
\* 1991年1月10日收到, 国家自然科学基金资助项目

验中  $m$  约为1. 交联时加入1%水溶液重的  $TiL_mEG_{3-m}$  于0.8wt%底液中,可得到凝胶.

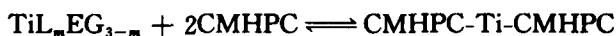
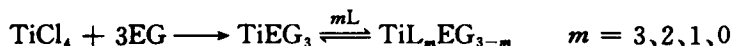
## 结 果 与 讨 论

CMHPC 中既含有羧甲基(以钠盐形式存在),又有体积较大的非离子型取代羟丙基

基(  $-\text{CH}_2\overset{\text{OH}}{\text{C}}\text{HCH}_3$  ),化学上其中羧酸根和羟基(羟丙基上)都有可能与  $TiL_mEG_{3-m}$  中配体产生交换,而使 CMHPC 大分子被交联.



CMHPC 结构示意图



根据化学平衡原理,乳酸加入量愈多,  $TiEG$  被络合愈完全<sup>[7]</sup>,表现为交联反应时钛原子上缺少空轨道而难于与 CMHPC 中活性基团相结合,即乳酸的量可控制反应的速度.

$TiL_mEG_{3-m}$  能很快地交联较高 DS 的 CMHPC,交联反应时交联剂中 L 含量应相对较大,以避免交联过快而产生胶团现象.低 DS 高 MS 的 CMHPC 交联反应速度则较慢,可能是交联剂的强酸性使羟丙基发生质子化而难于与钛结合.提高介质的 PH 值,可增强此结合.

### 1. $TiL_mEG_{3-m}$ 交联的 CMHPC 凝胶

表1列出凝胶的粘温关系,至90℃时凝胶仍保持较高粘度,呈现良好的耐温性.对照 HEC 凝胶的粘温关系(见图1),CMHPC 凝胶在升温过程中出现粘度峰值,而 HEC 凝胶粘度则随升温而下降,无峰值.这可能是由于 CMHPC 中羧基在升温时与钛进一步作用,强化了交联.

Tab. 1 The relationship between viscosity and temperature for CMHPC hydrogels

Sample	DS	MS	Viscosity of hydrogel at			
			Viscosity of solution at 35(°C) (mPa·s)	35(°C)	60(°C)	90(°C)
CMHPC-1	0.3	2.38	11	poor gel		
CMHPC-2	0.69	2.45	15	29	55	29
CMHPC-3	0.75	0.52	28	101	120	64
CMHPC-4	0.91	0.51	27	78	114	55

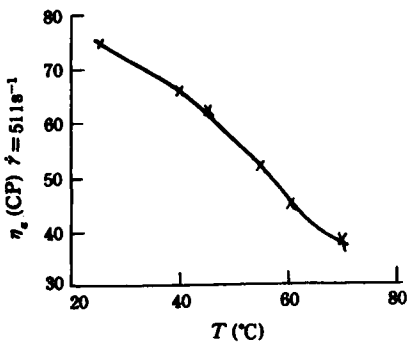


Fig. 1 Viscosity versus temperature for HEC hydrogel

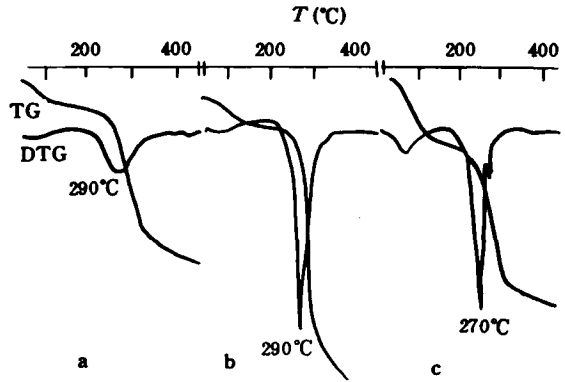


Fig. 2 Thermal curves of crosslinked (a) CMHPC-2, (b) HEC and (c) CMC

2. 交联产物的热性质

图2比较了 CMHPC 和 CMC、HEC 交联产物的热降解情况。其中未交联的 CMHPC 热降解温度  $T_b$  为 285°C, 对应的最大热降解速率  $V_b$  为 6.0mg/min, 交联后  $T_b$ 、 $V_b$  分别为 290°C、0.9mg/min, 有机钛的交联使其  $T_b$  升高  $V_b$  降低, 从而增强了其热稳定性。同时 CMHPC 交联物的热性能优于 HEC 交联物 ( $T_b$  290°C,  $V_b$  4.3mg/min) 和 CMC 交联物 ( $T_b$  270°C,  $V_b$  2.6mg/min), 表明 CMHPC 中羟丙基的存在对交联物性质有重要影响。

3. 一些金属离子及有机钛交联 CMHPC 的产物结构

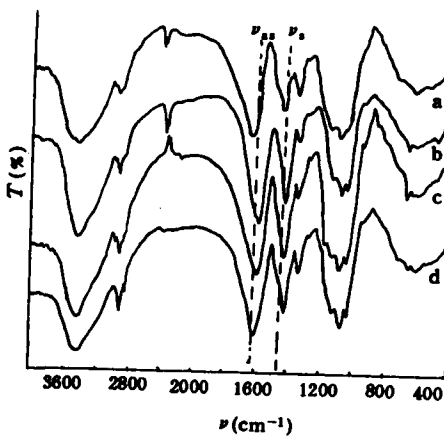


Fig. 3 IR spectra for (a) CMHPC-4, (b) crosslinked with  $Cr^{3+}$ , (c) with  $Al^{3+}$  and (d) with  $Fe^{3+}$

图3中未交联 CMHPC 在  $2923\text{ cm}^{-1}$  处有  $CH_2$  的  $\nu_{as}$  振动峰, 由于 MS 较小,  $CH_3$  较少, 故  $2976\text{ cm}^{-1}$  和  $1376\text{ cm}^{-1}$  处  $CH_3$  的峰强度较弱。比较交联前后的  $CH_2$  峰形状可以看出, 交联后  $\nu_{as}$  峰形变窄, 可能是羧甲基中羧酸根或羟丙基中羟基结合金属离子后, 先前对  $CH_2$  的强烈诱导作用减弱。1608、1423  $cm^{-1}$  两处强吸收峰分别归属 CMHPC 钠盐中羧酸根  $\begin{matrix} O \\ || \\ C \\ | \\ O \end{matrix}$  的  $\nu_{as}$  和  $\nu_s$  [8], 经  $Al^{3+}$ 、 $Cr^{3+}$ 、 $Fe^{3+}$  交联后由

于多价金属的电荷作用, 使其两键进一步均匀化,  $\nu_{as}$  振动频率率明显降低,  $\nu_s$  振动也有不同程度的红移, 其中  $\Delta\nu_{as}$  分别为 27、32、6  $cm^{-1}$ ,  $\Delta\nu_s$  为 8、10、5  $cm^{-1}$ , 从  $\Delta\nu(\nu_{as}-\nu_s)$  的变化可知, 三种交联物分别为 166、

163、184  $cm^{-1}$ , 较未交联物  $\Delta\nu(185\text{ cm}^{-1})$  减小, 显然  $Cr^{3+}$ 、 $Al^{3+}$  与羧酸根配位键离子性程度较高, 即键合强度较大,  $Fe^{3+}$  与羧酸根键合强度较弱, 这与它们本身的性质是符合的。1200—1030  $cm^{-1}$  是多糖的多羟基  $\nu_{C-OH}$  及醚键的特征峰 [8], 交联后由于氢键的被破坏, 1030  $cm^{-1}$  处的伯羟基  $\nu_{C-OH}$  峰更明显地表现出来, 峰形变尖窄。图3中 CMHPC 羧甲基和羟丙基的取代度相差不大, 何者起主要作用, 需进一步确定。首先比较单醚的交联结构,

CMC 中只含离子型的羧甲基,其交联物在 $2923\text{ cm}^{-1}$ 处  $\text{CH}_2$   $\nu_{\text{as}}$ 峰同上述 CMHPC 一样变窄.  $1620, 1425\text{ cm}^{-1}$  两处出现的是羧酸根  $\nu_{\text{as}}$  和  $\nu_{\text{s}}$  峰 ( $\Delta\nu=194\text{ cm}^{-1}$ ), 经  $\text{Cr}^{3+}$  和有机钛交联后,  $\nu_{\text{as}}$  峰发生红移,  $\Delta\nu$  值减小, 分别为  $185\text{ cm}^{-1}$  和  $172\text{ cm}^{-1}$ , 由此可见钛与羧酸根形成的配位键较铬的强. 这也说明了有机钛的交联可以增强 CMHPC 的热稳定性. HEC 中仅有非离子型的羟乙基, 未交联的 HEC  $2929, 2881\text{ cm}^{-1}$  是  $\text{CH}_2$  的特征峰  $\nu_{\text{as}}$  和  $\nu_{\text{s}}$ , 交联后  $\nu_{\text{as}}$  变尖窄, 其中有机钛交联物更明显.  $1020-1200\text{ cm}^{-1}$  的谱带交联后产生分裂. 上述表明 CMC 和 HEC 交联活性部位分别羧基和羟乙基上羟基.

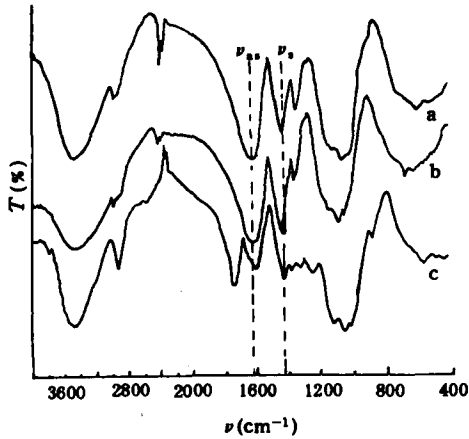


Fig. 4 IR spectra for (a) CMC, (b) crosslinked with  $\text{Cr}^{3+}$  and (c) with organic titanium

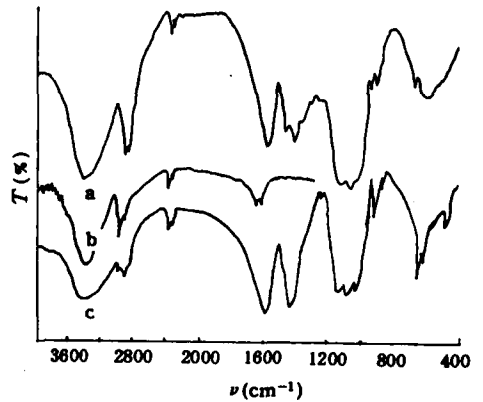


Fig. 5 IR spectra for (a) HEC, (b) crosslinked with organic titanium and (c) with  $\text{Cr}^{3+}$

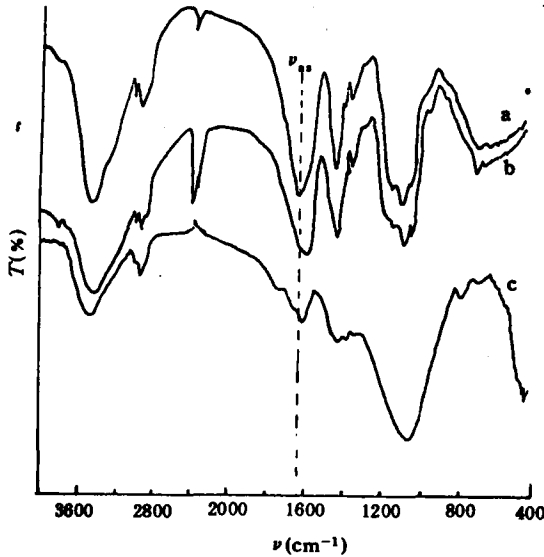


Fig. 6 IR spectra for (a) CMHPC-2, (b) crosslinked with  $\text{Cr}^{3+}$  and (c) with organic titanium

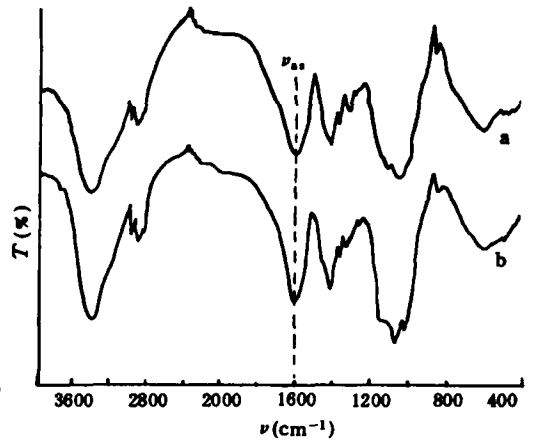
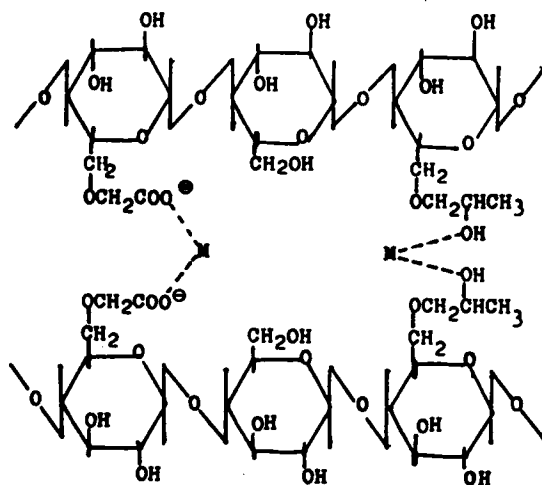


Fig. 7 IR spectra for (a) CMHPC-1 and (b) crosslinked with  $\text{Cr}^{3+}$

其次比较高 MS 低 DS 的 CMHPC 结构. 图 6、7 分别是较高 MS 的 CMHPC-2 和 CMHPC-1 红外谱图. 由于羟丙基取代度的提高, 两者在  $2976$ 、 $1385\text{ cm}^{-1}$  出现  $\text{CH}_3$  的特征峰.  $2927\text{ cm}^{-1}$  的  $\text{CH}_2$   $\nu_{\text{as}}$  交联后峰形变化不如 CMHPC-4 明显, 可能是金属离子大部分与羟丙基发生作用, 而这种作用对  $\text{CH}_2$  的环境影响不大. 随着 DS 值的逐渐变小, CMHPC-2 和 CMHPC-1 中羧酸根  $\Delta\nu$  值变化也渐小, 后者经  $\text{Cr}^{3+}$  交联后,  $\Delta\nu$  由  $197\text{ cm}^{-1}$  变为  $193\text{ cm}^{-1}$ , 前者经有机钛交联后, 羧酸根  $\nu_{\text{as}}$  红移很小 (为  $7\text{ cm}^{-1}$ ), 而  $1035$ — $1200\text{ cm}^{-1}$  谱带变化则较显著, 表明当 CMHPC 中羟丙基取代度高至一定值时, 羧甲基参加反应的机会减少, 羟丙基中羟基提供主要的交联活性部位. 交联反应不仅受 CMHPC 中 DS 和 MS 相对大小的影响, 且受介质 PH 值的影响, 高 MS 的 CMHPC 只有在较高 PH 下才能较好地与金属交联, 反之由于羟基质子化则难于反应.

CMHPC 的金属交联产物结构可示意为:



### 参 考 文 献

- [1] Conway, M. W., Almond, S. W., Briscoe, J. E., *J. Pet. Technol.*, **1983**, 35(2), 315-20
- [2] LaGrone, C. C., Baumgartner, S. A., Woodroof, R. A., *Soc. Pet. Eng. J.*, **1985**, 25(15), 623-8
- [3] Kramer, J., Prud'home, R. K., Wiltzius, P., *J. Coll. Interf. Sci.*, **1987**, (118), 294-6
- [4] Pezron, E., Ricard, A., Lafuma, F., Audebert, R., *Macromolecules*, **1988**, (21), 1121-5
- [5] Sandy, J., Wiggins, M., Venditto, J., *Oil & Gas*, **1986**, 84(37)52-4
- [6] Menjivar, J. A., *Adv. Chem. Ser.*, **1986**, (213), 209-26
- [7] Rummo, G. J., *Oil & Gas*, **1982**, 80(37), 84, 89
- [8] 中西香尔, 索罗曼, P. H. 红外吸收光谱, 第二版, 中国化学会, 北京, 1979, p31-45

## STUDY ON METAL CROSSLINKED CARBOXYMETHYL HYDROXYPROPYL CELLULOSE

XU Kai, WANG Enpu

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, post code: 510650)

### ABSTRACT

Carboxymethyl hydroxypropyl cellulose (CMHPC) crosslinked with a novel organic titanium exhibits good thermal stability determined by Thermogravimetry (TG) and Differential Thermogravimetry (DTG) method, and its hydrogel retains greater viscosity at high temperature. The structure of metal crosslinked CMHPC have been investigated by FTIR spectrometry. The results show that the active crosslinking sites are not only the carboxymethyl groups, but also the hydroxypropyl groups, and the interaction model are influenced by degree of substitute of CMHPC and pH of reaction medium.

**Key words** CMHPC, Metal crosslinked, Organic titanium compound, FTIR, Structure