

羧甲基羟丙基纤维素溶液流变性质的研究*

刘跃平 王思浦 黎秉环 朱新荣 虞明 李惠琼

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 邮政编码: 510650)

摘 要

用旋转粘度计研究了羧甲基羟丙基纤维素(CMHPC)复合醚水溶液在25—80℃ 温度范围内的热稳定性, 以及水溶液和盐溶液的流变性质。借助阿氏方程得到的 CMHPC 粘流活化能介于离子型羧甲基纤维素醚(PAC)和非离子型羟乙基纤维素醚(HEC)之间。研究发现, CMHPC 体系中羧甲基含量较高时流动曲线类似 PAC 符合 Ostwad-Der Waele 幂律模型, 而羟丙基含量较高时, 流动曲线类似 HEC, 偏离幂律模型。在 CMHPC 水溶液中加入小分子电解质时, 羧甲基受屏蔽, 流变行为主要受羟丙基影响, 曲线将发生偏离。本文还考察了 CMHPC 溶液的抗盐能力。

关键词 纤维素醚、羧甲基、羟乙基、流变

羧甲基羟丙基纤维素醚就其组成而言, 是在其同一条分子链上同时引入含有离子性羧甲基基团和非离子性羟丙基基团。已有文献报道^[1], 若把羧甲基纤维素作为研究对象, 并使其分子链上复合上羟丙基基团, 由于两种基团的协同作用, 既弥补了羧甲基纤维素不耐二价盐、热稳定性差, 或者羟丙基纤维素水亲合性低, 在较高温度下产生云点(clouds point)等缺点, 同时也综合了耐热、耐二价盐以及水亲合性的优点。

羧甲基纤维素溶液的流变性质先前已报道^[2], 本文将采用旋转粘度计, 着重研究 CMHPC 溶液的流变性质, 并通过盐粘比值概念来表征其耐盐能力。为了便于了解 CMHPC 的溶液性能, 以非离子型羟乙基纤维素和离子型美国生产的聚阴离子纤维素作为研究对照物。

实 验 部 分

1. 样品

- (1) 本组研制的 ME 型 CMHPC, 取代度 $DS = 0.39-0.96$, $MS = 0.20-0.49$;
- (2) 美国生产的聚阴离子纤维素(PAC), $DS = 0.93$;
- (3) 比利时生产的羟乙基纤维素(HEC), $MS = 1.5$;
- (4) 氯化钠(NaCl)、氯化钙($CaCl_2$)、氯化镁($MgCl_2$)均为化学纯。

2. 仪器

- (1) 丹麦 Emila 旋转粘度计;
- (2) 国产 NDJ-1 型旋转粘度计;

* 1991年2月12日收到; 国家自然科学基金委资助项目

(3) 恒温装置一套。

结果与讨论

1. CMHPC 水溶液的流动曲线

离子型的 PAC 和非离子型的 HEC，水溶液通常均属于假塑性流体。由旋转粘度计直接测出的该水溶液的表观粘度随剪切速率或转速的增加而下降，两种材料水溶液的流动曲线表明，将羧甲基和羟丙基基团引入纤维素分子链上，使之成为具有离子性和非离

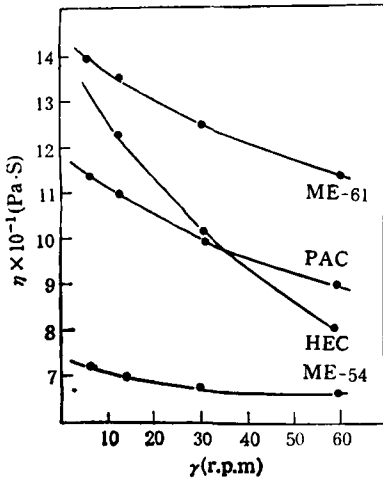


图1 表观粘度 η_a 与转速 γ 的关系
1% 样品水溶液, 温度 25°C, NDJ-1 型旋转粘度计

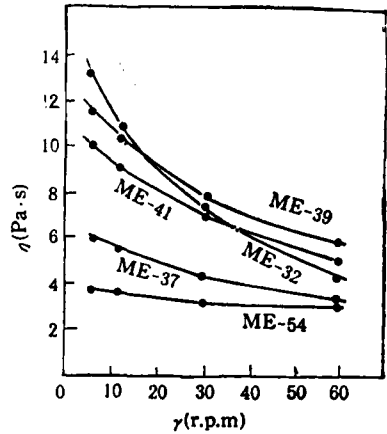


图2 2% 样品水溶液 η_a 与 γ 的关系
25°C NDJ-1 型旋转粘度计

子性的纤维素复合醚，它的水溶液也是假塑性的。图1是1%的 HEC、CMHPC 以及 PAC 水溶液的流动曲线。图2给出2% CMHPC 水溶液的流动曲线。图3、图4分别是各自转速对转矩 ($\tau = \eta \cdot \gamma$) 作图的曲线。Roy W. Sommers^[3] 利用幂律模型如式(1)，表征了离子型 CMC 的流变性质。

$$\eta_a = K\gamma^{-n} \tag{1}$$

式中 η_a 为表观粘度, K 为常数, γ 为转速 (rpm) n 为常数, 对于牛顿流体 ($n = 0$), 对于 CMC 溶液, n 在数值上随浓度而增加。

为了便于研究, 通常将幂函数改为对数形式:

$$\ln \eta_a = \ln K - n \ln \gamma \tag{2}$$

以 $\ln \eta_a$ 对 $\ln \gamma$ 作图, 曲线的斜率即为 n 值。通过 n 值的大小从一个侧面能够表征侧基的取代均匀性。我们借助于此模型的对数关系分别考察了 CMHPC、HEC 和 PAC 的粘度与切变速率的变化情况, 结果绘于图5、6。从图中可以看出, 1% 和 2% PAC 水溶液的 $\ln \eta_a - \ln \gamma$ 图是非常好的直线, 而 1% 和 2% HEC 水溶液的 $\ln \eta_a - \ln \gamma$ 并不呈完整的直线, 在实验范围的高转速点, 更明显地偏离直线部分, 这是由于 HEC 有许多羟基存在, 能够形成大量的氢键, 在高剪切速率下, 氢键受到破坏, 使得粘度下降更快。在这种情况下获得的流动曲线与 Prandtl-Eyring 预测的模型相符合^[4]。CMHPC 水溶液则有较为

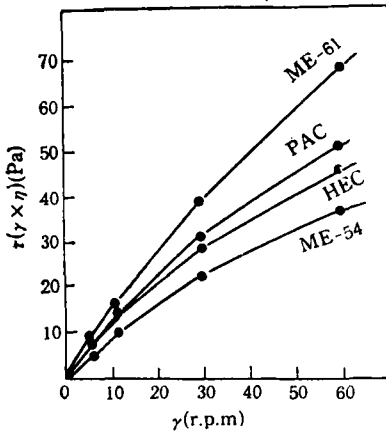


图3 1% 样品水溶液 τ - $\dot{\gamma}$ 作图
25°C, NDJ-1 型旋转粘度计

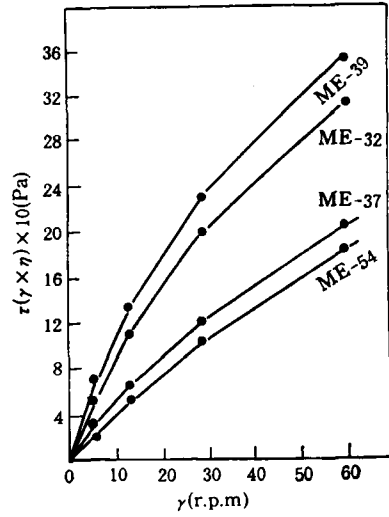


图4 2% 样品水溶液 τ - $\dot{\gamma}$ 作图
25°C, NDJ-1 型旋转粘度计

不同的变化,有的样品水溶液的 $\ln \eta_s \sim \ln \dot{\gamma}$ 能够成为直线,符合幂律模型,而有的样品则不同程度地偏离幂律模型,类似于 HEC 流动曲线与 Prandtl-Eyring 预测的模型相吻合。引起上述现象的内在因素主要在于 CMHPC 中存在着离子性和非离子性两种基团,流动曲线与两种取代基分布,两者的比例有较大的关系。表 1 给出了对应于图 5、6 中不同 CMHPC 试样的 DS 、 MS 和它们的比值。一般而言,在 $MS/DS > 0.5$ 时, $\ln \eta_s \sim \ln \dot{\gamma}$ 不呈直线关系,而 $MS/DS < 0.4$ 时,则呈现较好的直线关系。但 ME-41 和 ME-39 两个样品, DS 值都相当高(>0.9),其 MS/DS 比值也小于 0.3,但实验点并不在一直线,引

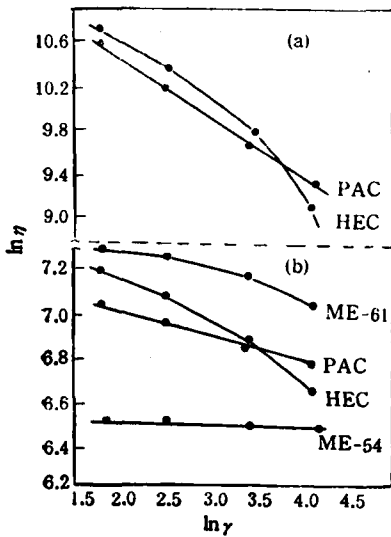


图5 $\ln \eta_s \sim \ln \dot{\gamma}$ 作图
(a) 2% 样品水溶液; (b) 1% 样品水溶液

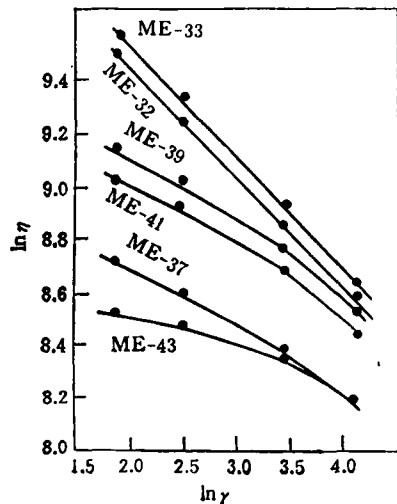


图6 $\ln \eta_s \sim \ln \dot{\gamma}$ 作图
2% 样品水溶液

表 1 各种 CMHPC 样品 DS 、 MS 及比值

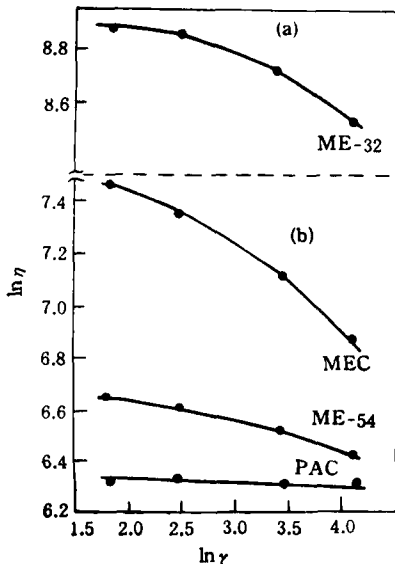
取代度	试样	试样							
		ME-41	ME-39	ME-43	ME-37	ME-32	ME-33	ME-54	ME-61
DS		0.96	0.94	0.72	0.71	0.74	0.81	0.71	0.68
MS		0.27	0.21	0.42	0.49	0.24	0.20	0.27	0.37
MS/DS		0.28	0.22	0.58	0.69	0.32	0.25	0.38	0.54

起这个原因只能从取代基的分布来解释,我们认为可能是由于 DS 太高,有部分羧甲基基团不是取代在纤维素主链上,而是取代在羟丙基的 OH 上,这样就增大了分子的支链长度,使得在高剪切下粘度下降较快而发生偏离。

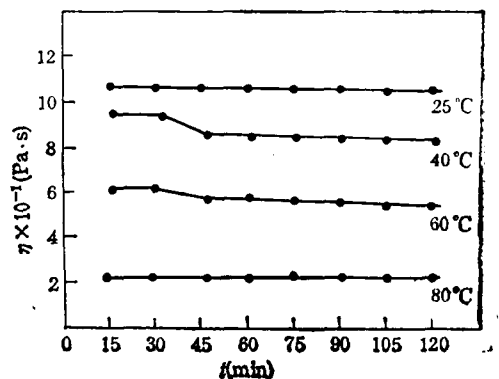
图 7 是 CMHPC、PAC 和 HEC 在 $NaCl$ 溶液中,采用模型公式处理的结果。PAC 和 HEC 两种单醚 1% 样品在 4% 的 $NaCl$ 含水溶液中测得的流变曲线与水溶液中的相同(比较图 5)。有趣的是,CMHPC 的流动曲线在盐溶液中发生很大变化。在水溶液中符合幂律模型的样品,在盐溶液中就偏离幂律模型。这种现象显然是由于溶液中存在小分子电解质 $NaCl$ 的某种作用引起的。也就是说,聚电解质(CMHPC)溶液中由于 Na^+Cl^- 的存在,在一定程度上提高反离子数目,使得大分子链的有效电荷密度降低静电斥力相对的减弱,改变了分子链中 $-CH_2C \begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown O^- \end{matrix}$ 的流变响应,这时大分子链上另一种非离子基团在溶液中的作用提高,呈现出类似于非离子型羟乙基纤维素的流变性质。

2. CMHPC 含水溶液的时间温度依赖性

图 8 表明, ME-39 溶液在常温($25^\circ C$)和较高的温度下($80^\circ C$)的粘度不随剪切时间

图 7 $\ln \eta_0 \sim \ln \dot{\gamma}$ 作图

(a) 2% 样品 4% $NaCl$ 溶液; (b) 1% 样品 4% $NaCl$ 溶液

图 8 η_0 对时间作图

2% 样品水溶液; Emils 旋转粘度计

的延长而变化,在 40°C 和 60°C 这两个温度,则呈现出时间依赖性,延长剪切时间,则表现粘度下降。这可认为在常温下, ME-39 水溶液已达到第一次溶解平衡,当处于较高温度时,又达到第二次溶解平衡,所以在较高温度下出现粘度再趋稳定。

一般来说,纤维素醚水溶液的表现粘度对温度的依赖性较大,温度升高,粘度下降(见图 9),然而单从粘-温测试难以直观地表现出同一种醚或不同种醚溶液的耐温性。据文献报道^[9],在研究的温度范围不大的情况下,可以选用阿氏 (Arrhenius) 公式,通过求得粘流活化能,并根据其 E_a 值大小可判断某种材料对于另一种材料的耐温能力

$$\eta_a = Ae^{E_a/RT} \quad (3)$$

式中 η_a 为表现粘度、 A 为活化因子, E_a 为流体活化能, R 为气体常数, (1.987Cal/mol), T 为绝对温度。将上式取对数展开,则有

$$\ln \eta_a = \ln A + E_a/RT \quad (4)$$

以 $\ln \eta_a \sim 1/T$ 半对数作图,得到图 10,从图 10 中的曲线可方便地获得表征研究对象的 E_a 值。其结果是两个复合醚 CMHPC 试样 E_a 值介于 HEC 和 PAC 之间。即 PAC (5.46KCal/mol) > ME-61(4.96) > ME-52(3.31) > HEC(2.98)。其中 ME-52 的 E_a 接近于 HEC 的 E_a 值。这表明 CMHPC 的粘温效应比 PAC 的敏感性低,与 HEC 接近。

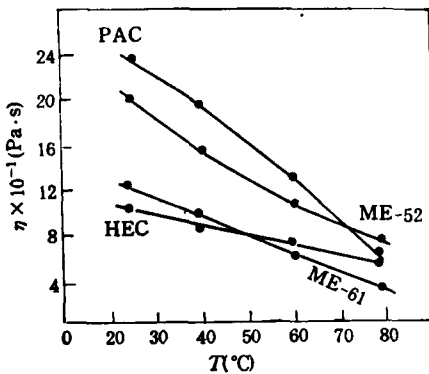


图 9 η_a 对温度的依赖性

25°C, 2% 样品水溶液, Emila 旋转粘度计

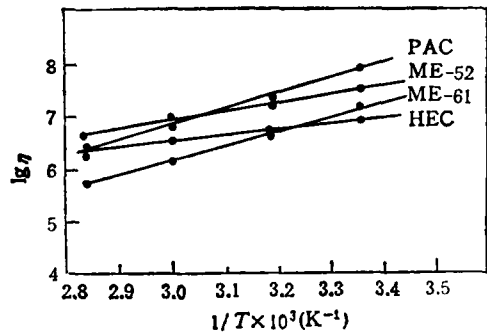


图 10 $\ln \eta_a$ 对 $1/T$ 作图

3. CMHPC 盐溶液的流动曲线

已有文献报道^[10]结构均一的羧甲基纤维素醚具有一定的耐一价盐性能,但由于 PAC 本身的离子性质很强,其抗盐能力,尤其抗二价盐能力远不如非离子型的纤维素羟乙基醚,实验结果发现 CMHPC 的抗盐能力介于 PAC 和 HEC 之间。

图 11、12 是 CMHPC 和 HEC 在不同盐浓度的两种二价盐中的流动曲线,从这一结果中得知,HEC 具有很好的抗二价盐能力,而 CMHPC 因在分子中引入羧甲基羟丙基成份,使它溶于这些二价盐中,克服了羧甲基醚不耐二价盐的缺点。ME-43 和 ME-32 由于引入羟丙基而羧甲基取代度不算很高,在实验的变化范围内,粘度变化规律与 HEC 一致。ME-39 尽管也引进了羟丙基成份,但由于羧甲基取代度提高,离子性突出,耐二价盐性能明显下降。

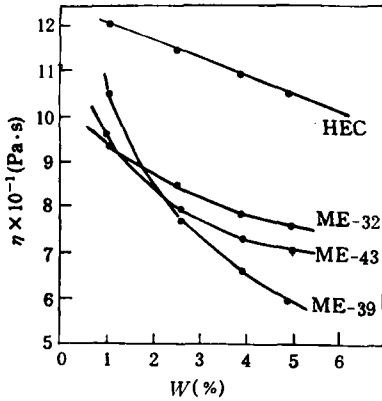


图 11 η_a 对 Ca^{2+} 浓度作图
2% 样品水溶液, 25°C, Emila 旋转粘度计

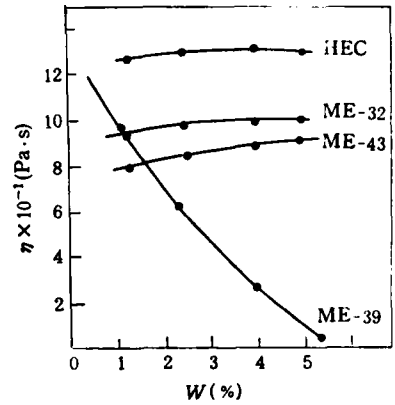


图 12 η_a 对 Mg^{2+} 浓度作图
2% 样品水溶液, 25°C, Emila 旋转粘度计

4. CMHPC 的盐粘比

关于羧甲基纤维素单醚在一价盐中的粘度变化情况都有报道^[2,6], 由于 PAC 在二价盐中难溶或不溶, 它的盐粘比值很低。本工作着重探讨 CMHPC 在二价盐以及随二价盐浓度不同发生的粘度变化情况。为了作对比, 仍然研究 4% NaCl 溶液对 CMHPC 的影响, 并通过试样在水溶液中表观粘度与盐溶液中的表观粘度之比 (SVR), 来衡量 CMHPC 的抗盐能力。

表 2 1% 样品水溶液粘度及盐粘比

样 品	取代度		粘 度 (Pa.s)	SVR		
	DS	MS		4%NaCl	1.25%MgCl ₂	5%MgCl ₂
ME-39	0.94	0.21	0.14	0.99	0.50	0.48
ME-37	0.71	0.49	0.07	1.28	0.57	0.53
HEC		1.5	0.15	1.33		
PAC	0.93		0.30	0.55		

表 2 是 1% CMHPC 在 NaCl、MgCl₂ 中的盐粘比。实验发现 1% 的 CMHPC 在 4% NaCl 水溶液中的盐粘比值介于 HEC 和 PAC 之间。在 Mg²⁺ 水溶液中, 盐浓度增大, SVR 略有下降, 但变化不大。在 4% NaCl 水溶液中, 2% CMHPC 的 SVR 与 1% CMHPC 的情况基本相同, SVR 高于 PAC 而低于 HEC。有趣的是样品在 Mg²⁺ 盐中随其盐浓度的提高, 而 SVR 基本不变或稍有提高, 见表 3。

表 4 给出了 Ca²⁺ 盐对 SVR 的影响。一般说来, Ca²⁺ 盐对 SVR 有较大的影响, 当盐浓度从 1% 增加到 5% 时, CMHPC 和 HEC 的 SVR 均依次下降。比较表 3 和表 4 发现, 无论是 CMHPC 还是 HEC, 在 Mg²⁺ 盐溶液中的 SVR 要大于在 Ca²⁺ 盐溶液中的 SVR, 这是由于 Ca²⁺ 和 Mg²⁺ 本身的离子性质引起的。通常认为 Ca²⁺ 的去水化能

表 3 2% 样品水溶液粘度及在 NaCl、MgCl₂ 中盐粘比

样品	取代度		粘度 Pa.s	SVR			
	DS	MS		4%NaCl	1.25%MgCl ₂	2.5%MgCl ₂	4%MgCl ₂
ME-43	0.72	0.39	1.05	0.91	0.76	0.79	0.83
ME-32	0.74	0.24	1.10	0.86	0.87	0.87	0.90
HEC		1.5	1.05	1.01	0.91	0.91	0.92
PAC	0.93		2.30	0.74	0.69	0.26	0.20

25°C, Emila 旋转粘度计

力比 Mg²⁺ 的高^[8]。

从表 4 还可以看出, 尽管 ME-39, ME-32 和 ME-43 三个样品的 2% 水溶液表观粘度基本相同, 但它们在同一盐浓度下分别具有不同的 SVR。从 HEC(1.5) 与 CMHPC 的 MS (0.21~0.39) 值来看, 在研究范围内的低盐中, 盐对 SVR 的影响不明显, 即在中取代 DS(0.68~0.81) 的 CMHPC 中, 只要 CMHPC 有较低的 MS, 就有着良好的抗盐能力, 对 DS (0.94) 高的 CMHPC, 在较高浓度二价盐溶液中的抗盐能力较差, 甚至出现沉淀, 因此, 对于 DS 为 0.68—0.81 的 CMHPC 样品, 抗二价盐能力主要由 MS 贡献。

表 4 2% 水溶液粘度及在 CaCl₂ 中盐粘比

样品	取代度		粘度 (Pa.S)	SVR			
	DS	MS		1%CaCl ₂	2.5%CaCl ₂	4%CaCl ₂	5%CaCl ₂
ME-39	0.94	0.21	1.05	0.92	0.73	0.50	沉淀
ME-32	0.74	0.24	1.10	0.86	0.78	0.73	0.69
ME-43	0.72	0.39	1.05	0.86*	0.75	0.70	0.70
HEC		1.50	1.20	0.86		0.78	0.75
PAC	0.93		2.30				

25°C, Emila 旋转粘度计, * 1.25% CaCl₂ 溶液。

致谢 杨治中副研究员对本文提出宝贵意见, 谨此致谢。

参 考 文 献

- [1] Engene, D., Klug, Wilmington, Del., USP 1967 3,357, 971
- [2] 刘跃平、王恩浦、朱新荣、阮立勋、虞明、李惠琼, 广州化学 1988, (2), 23~28
- [3] Roy, W., Sommers, USP, 1968, 3,374, 224
- [4] 许元泽, 高分子结构流变学, 四川教育出版社, 1988
- [5] 周永元, 浆料化学与物理, 纺织工业出版社, 1985, P30
- [6] 作者 ENCYCLOPEDIA OF POLYMER SCIENCE AND TECHNOLOGY, 1965, 3, 520—533
- [7] 黎秉环、王恩浦、刘跃平、朱新荣、虞明、李惠琼, 广州化学, 1989, (3), 27—36

STUDY ON RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF CARBOXYMETHYL HYDROXYPROPYL CELLULOSE SOLUTIONS

LIU Yaoping, WANG Enpu, LI Binghuan, ZHU Xingrong,
YU Ming, LI Huiqiong

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

ABSTRACT

Rheological behavior and thermostability of aqueous solution of carboxymethyl hydroxypropyl cellulose ether (CMHPC) in the temperature range from 25 to 80°C were studied by rotatory viscometer. The energy of activation of viscous flow, related with Arrhenius equation is between those of HEC and PAC. The research results showed that CMHPC was similar to PAC at higher CM content and corresponded to Ostwad-Der Waele model perfectly. A higher HP content the flow curve didn't follow the model. After adding small molecule electrolytes into CMHPC aqueous solution COO⁻ions were shielded by counter ions. Thus the hydroxypropyl group became major effect and influenced the rheological behavior. The salt tolerance of CMHPC in solutions was also studied with different type of ions and concentration.

Key words Cellulose ether, Carboxymethyl, Hydroxyethyl, Rheological