

文章编号: 0529-6579 (1999) 03-0048-04

# CMC/HEC 大分子间的溶液复合<sup>\*</sup>

张黎明, 黄少杰, 陈丹青, 李卓美

(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

**摘 要:** 通过紫外、红外吸收光谱和粘度测定, 考察了羧甲基纤维素(CMC)/羟乙基纤维素(HEC)大分子间的溶液复合. 结果表明, CMC 溶液可与 HEC 溶液以氢键力形成均相复合物; 较之单一 CMC 或 HEC 溶液, 在一定复合比条件下 CMC/HEC 复合溶液具有更好的增粘性能.

**关键词:** 高分子间复合溶液; 羧甲基纤维素; 羟乙基纤维素; 增粘性能

**中图分类号:** O 631 **文献标识码:** A

目前有关高分子混合溶液的研究还相当少, 但这一研究在理论上和实际上都具有一定的重要性. 当 2 种化学结构不同的高分子以溶液形式混合后, 由于其间的非化学相互作用, 混合溶液的性質往往并非两组分的简单加合, 而是出现一定的正偏差或负偏差<sup>[1]</sup>. 深入研究这一问题, 对于高分子改性和实际应用均有重要意义. 本文以工业中常用的羧甲基纤维素(CMC)和羟乙基纤维素(HEC)2 种增粘剂为研究对象, 通过紫外(UV)、红外(IR)吸收光谱和粘度测定, 考察了两者之间的溶液复合, 发现 CMC 溶液可与 HEC 溶液以氢键力形成均相复合物, 且其复合溶液具有明显的增粘效果.

## 1 实验部分

### 1.1 材 料

CMC, 德国产, 相对分子质量按  $[\eta] = 6.46 \times 10^{-6} [M\eta]^{1.20}$  (0.01 mol/L NaCl 水溶液, 25 °C) 确定<sup>[2]</sup>, 其值为  $1.40 \times 10^6$ ; HEC, 德国产, 相对分子质量按  $[\eta] = 4.70 \times 10^{-4} [M\eta]^{0.80}$  (水, 25 °C) 确定<sup>[3]</sup>, 其值为  $4.56 \times 10^5$ .

### 1.2 方 法

实验时, 先配制一定浓度的 CMC 和 HEC 水溶液, 然后在搅拌下将两者溶液以一定比例进行复合, 待搅拌均匀即得 CMC/HEC 复合溶液 (pH 为 6~7). 用德国 Rheotest 2 型旋转粘度计测定试样溶液的表现粘度; 用日本岛津 UV-240 紫外可见分光光度计测定试样溶液 UV 图谱; 用 Analect RFX-65 红外光谱仪测定试样 IR 谱图 (KBr 压片).

\* 基金项目: 中科院纤维素化学开放实验室、胶体与界面国家教委开放实验室基金资助项目

收稿日期: 1998-06-23 作者简介: 张黎明, 男, 1964 年生, 博士, 副教授.

## 2 结果与讨论

### 2.1 光谱分析

图1给出了相同浓度(0.8 g/L)下 CMC 溶液、HEC 溶液和 CMC/HEC 复合溶液( $w(\text{HEC})=50\%$ )的 UV 谱图。在 190 ~ 220 nm 范围内, CMC 溶液无最大吸收波长  $\lambda_{\max}$ , HEC 溶液在 199.4 nm 处出现最大吸收, 而 CMC/HEC 复合溶液的  $\lambda_{\max}$  为 204.3 nm。如果 2 种溶液仅是机械地混合, 则混合溶液的光谱应是 2 种单组分混合溶液谱图的叠加, 但实际情况却是复合溶液的  $\lambda_{\max}$  发生了明显的红移, 表明 CMC 溶液与 HEC 溶液之间存在着大分子复合作用。已有研究<sup>[4]</sup>表明, 若聚合物混合溶液中高分子链以氢键力结合成复合物, 则体系的  $\lambda_{\max}$  将产生红移现象, 这与本文实验结果相吻合。

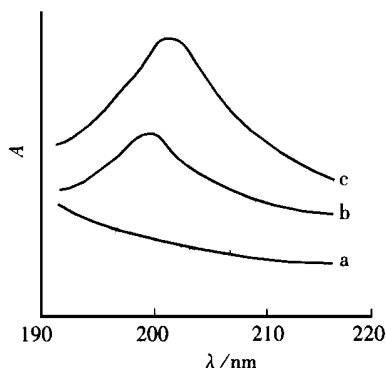


图1 单一 CMC 溶液 (a)、HEC 溶液 (b) 和复合溶液 (c) 的 UV 谱图

Fig 1 UV spectra of CMC solution, HEC solution and CMC/HEC complex solution

图2给出了原料 CMC、HEC、CMC/HEC 复合溶液沉淀物(用异丙醇作沉淀剂)及 CMC 和 HEC 混合物的 IR 图谱。CMC 的一些主要特征吸收峰出现在  $3\,438\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{O}-\text{H})$ )、 $2\,921\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}-\text{H})$ )、 $1\,616\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}=\text{O})$ ) 和  $1\,058\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ) 处; HEC 的一些主要特征吸收峰出现在  $3\,425\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{O}-\text{H})$ )、 $2\,879\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}-\text{H})$ )、 $1\,637\text{ cm}^{-1}$  (吸附  $\text{H}_2\text{O}$ ) 和  $1\,063\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{C}-\text{O}-\text{C})$ ) 和  $889\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu(\text{CH}_2)$ ) 处。相比之下, 在 CMC/HEC 混合物图谱上虽出现了 CMC 和 HEC 的特征吸收峰, 但相应的谱带、吸收强度或位置均未出现明显变化; 相反在 CMC/HEC 复合溶液沉淀物图谱上, 对应于羟基  $\nu(\text{O}-\text{H})$ 、羧甲基  $\nu(\text{C}=\text{O})$  等伸缩振动频率处, 则出现了明显的谱带加宽、吸收强度加大且向短波方向飘移现象。这与用 IR 法研究聚丙烯酸/聚丙烯酰胺溶液氢键复合作用时所观察到的现象<sup>[5]</sup> 非常相似, 从而表明 CMC 溶液可与 HEC 溶液形成氢键复合, 结构示意图为

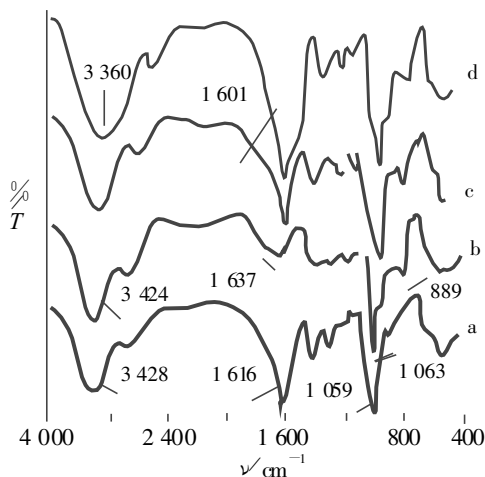
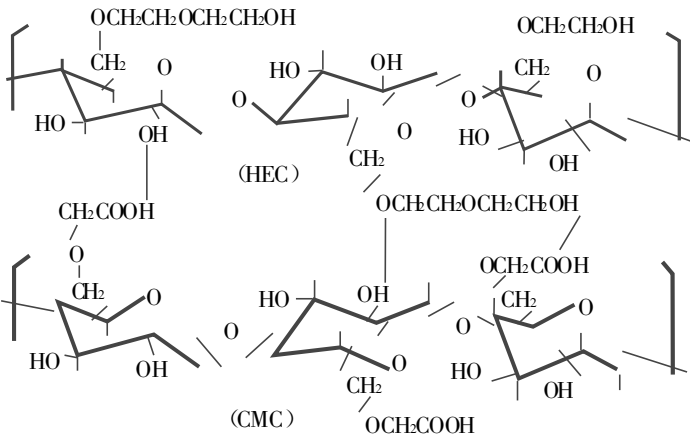


图2 原料 CMC (a)、HEC (b)、CMC/HEC 复合物 (c) 及 CMC/HEC 混合物 (d) IR 谱图

Fig 2 IR spectra of pure CMC (a), pure HEC (b), CMC/HEC mixture (c), CMC/HEC complex (d)



2.2 粘度分析

按双组分聚合物溶液混合规则，混合溶液粘度与组分溶液粘度之间存在如下关系<sup>[1]</sup>

$$\lg \eta = w \lg \eta_1 + (1 - w) \lg \eta_2$$

式中， $\eta$  为混合溶液粘度， $\eta_1$  和  $\eta_2$  分别为组分溶液 1、组分溶液 2 的粘度， $w$  为组分溶液 1 相对于混合溶液的质量分数。如果双组分溶液的实验粘度值与按上式计算出的粘度值相符，即两组分对混合溶液粘度的贡献具有加和性，则说明 2 种大分子之间无强烈的相互作用；反之，则说明 CMC 与 HEC 之间在溶液中存在着一定程度的相互作用。

图 3 给出了不同剪切速率下复合质量比对 CMC/HEC 复合溶液粘度的影响。从图 3 中看出，在整个复合比范围内，复合溶液粘度均高于按双组分聚合物溶液混合规则计算出的粘度值。这进一步表明 CMC 溶液与 HEC 溶液之间的确存在着一定的氢键复合作用，同时也表明 CMC 溶液与 HEC 溶液复合可产生明显的增粘效果。复合溶液的增粘效果好，主要是其氢键复合作用在一定程度上导致了溶液中 CMC/HEC 大分子间相互作用增强、组分高分子链自由度降低、分子流体力学体积增大所致。由图 3 看出，当 HEC 在复合溶液中所占质量分数为 0.33 时，复合溶液的增粘效果最为明显。

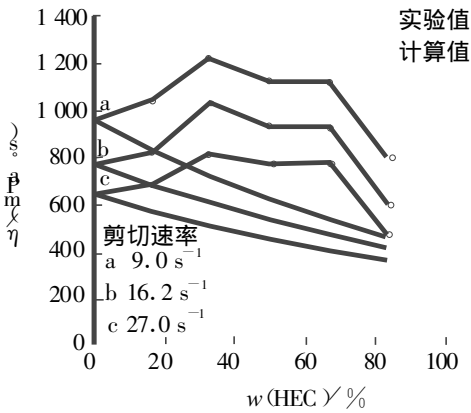


图 3  $w$  (CMC/HEC 复合物) 为 1.2% 溶液的粘度  
Fig 3 Viscosity of CMC/HEC complex solution with  $w$  (CMC/HEC) = 1.2% concentration ( $T=16.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

## 参考文献:

- [ 1 ] BORCHARDT J K Viscosity behavior and oil recovery properties of interacting polymers [ A ] . In: SHALABY S W, et al eds Water-soluble polymer [ C ] . ACS Symposium Series 467, 1991. 446~465.
- [ 2 ] SITARMIAH G, GORING D A Hydrodynamic studies on sodium carboxymethyl cellulose in aqueous solutions [ J ] . J Polym Sci, 1962, 58: 1107.
- [ 3 ] SATO T, NALEPA D E Shear degradation of cellulose derivatives [ J ] . J Appl Polym Sci, 1978, 22: 865.
- [ 4 ] 张春光, 侯万国, 陈庆平, 等. 醋酸乙烯酯-马来酸酐共聚物与水解聚丙烯酰胺高分子络合物的研究 [ J ] . 高分子学报, 1988, (6): 223.
- [ 5 ] MOHARRAM M A, BALLOOMAL L S, EL-GENDY H M. Infrared study of the complexation of poly (acrylic acid) with poly (acrylamide) [ J ] . J Appl Polym Sci, 1996, 59: 987~990.

## Solution Complexation of CMC/HEC Intermacromolecule

ZHANG Li-ming<sup>\*</sup>, HUANG Shao-jie, CHEN Dan-qing, LI Zhuo-mei

**Abstract:** The solution complexation of carboxymethylcellulose (CMC) /hydroxyethyl-cellulose (HEC) intermacromolecule was investigated by means of ultraviolet-visible spectroscopy, infrared spectroscopy and rotation viscosimeter. The experimental results show that the homogeneous intermacromolecular complex in solution can be formed between CMC solution and HEC solution through hydrogen bonding, and the CMC/HEC complex solution with certain complexation ratio possesses better viscosification property than individual CMC solution or HEC solution.

**Keywords:** intermacromolecular complex solution; carboxymethylcellulose; hydroxyethylcellulose; viscosification property