

1003-7713/2002/02-141-5

# PVP/HEC 分子间缔合作用机理探讨\*

杨延莲, 栾玉霞, 庞 玢, 徐桂英\*\*

(山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100)

**摘要:** 通过粘度、紫外光谱、红外光谱和 DSC 谱的测定,探讨了 PVP/HEC 分子间的缔合机理. 结果表明, PVP/HEC 复合体系相对于单一体系产生了粘度的负协同效应, NaCl 的加入使单一体系和复合体系的粘度均下降; 在紫外可见吸收光谱中, PVP/HEC 复合体系的最大吸收波长  $\lambda_{\max}$  相对于 PVP、HEC 各自的  $\lambda_{\max}$  都发生红移; PVP/HEC 复合物的红外光谱在  $2370 \text{ cm}^{-1}$  出现新的吸收峰; DSC 谱中复合物的峰温高于简单混合物, 而其焓变低于简单混合物, 这一切均证明 HEC 与 PVP 之间未发生疏水缔合, 而是 HEC 的羟基与 PVP 的羰基之间通过氢键缔合成复合物, 复合物的分子链排列较为紧密.

**关键词:** 羟乙基纤维素(HEC); 聚乙烯吡咯烷酮(PVP); 缔合作用; 复合物

**中图分类号:** O607 **文献标识:** A

## 1 前言

含有两种或两种以上大分子的溶液, 当大分子与大分子之间相互作用超过大分子与溶剂间的相互作用时, 会形成分子间复合物<sup>[1]</sup>. 此类复合物对于环境响应体系的设计与发展、水的纯化、化学鉴定以及药品的超过滤等具有重要意义<sup>[2]</sup>. 因此, 有关大分子复合物体系的研究越来越引起人们的重视. 例如, Tsuchida 等研究了异分子聚合物的形成、结构和性质<sup>[3]</sup>; Xiang 等用粘度、动态光散射、非辐射能量转移荧光光谱技术, 研究了非水溶液中不同大分子间复合物的形成<sup>[4]</sup>; Prevys 等考察了盐对 PEO/PAA 和 HPC/PAA 体系的透光率、粘度和复合度的影响<sup>[5]</sup>.

羟乙基纤维素(HEC)是一种典型的水溶性非离子纤维素醚, 由于 HEC 分子中含有大量的羟基, 羟基之间强烈的氢键作用使其形成规整的结晶结构. 它具有优良的抗盐、抗剪切性能, 在合成树脂、涂料、日化、水处理、石油钻井和建筑材料等领域, 常将其用作增稠、悬浮、分散、乳化、稳定和粘剂, 或用来保持水分和保护胶体<sup>[6]</sup>. 在石油开发过程中因其能在酸化时水解, 从而大大减轻对地层的污染, 有利于保护油气层, 而成为油田开发中常用的处理剂<sup>[7]</sup>, 如

HEC 可作为油气井的暂堵剂或驱油剂的添加剂. 而聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种水溶性的聚合物, 它的分子链中含有体积很大的吡咯环, 因此, 该聚合物不能结晶, 其水溶液具有许多独特的物理化学性质, 且与许多聚合物有良好的相容性<sup>[2]</sup>, 所以, 探讨 PVP 与 HEC 之间的相互作用具有重要的实际意义.

本文工作通过粘度、紫外光谱、红外光谱和 DSC 谱测定, 探讨了 PVP 与 HEC 分子间的缔合机理, 以期对聚合物驱油技术的设计提供理论依据.

## 2 实验

### 2.1 试剂

羟乙基纤维素(HEC)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP,  $MW = 3.6 \times 10^4$ )分别为德国汉堡和美国特品公司产品; 氯化钠(NaCl, A. R)由莱阳经济技术开发区精细化工厂生产.

### 2.2 方法

**2.2.1 粘度的测定** 分别配置一定浓度的 HEC 和 PVP 水溶液, 放置两天以上至溶液均匀. 用稀释型乌氏粘度计(山东大学自制)在  $(40.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  下, 测量单一 HEC 溶液以及含有 PVP 和 NaCl 时溶液的流出时间, 由此求出比浓粘度  $\eta_{sp}/c_1$ , 含盐时大分子溶液的粘度与大分子纯水溶液的粘度之百分比定义为

\* 教育部科学技术研究重点资助项目(99183). \*\* 通讯联系人, E-mail: ciclab@sdu.edu.cn

收稿日期: 2001-07-15; 修回日期: 2001-10-16.

粘度保留值( $\eta/\eta_0$ ),来比较大分子溶液的抗盐性.

2.2.2 紫外光谱的测定 利用 UV-240 紫外光谱仪(日本岛津公司,分辨率优于 0.1 nm,波长准确度  $\pm 0.3$  nm),在 190~350 nm 内测定单一溶液及其混合溶液的紫外光谱,液池厚度为 1 cm.

2.2.3 红外光谱的测定 取质量比为 1:1 的 PVP 和 HEC 的混合溶液,先在烘箱中 55℃ 烘 24 h 以上至干燥,再在真空干燥箱中(55℃)烘干至恒重( $H_2O < 1\%$ ).在 20sxFTIR 光谱仪(美国 Nicolet 公司,分辨率为  $2\text{ cm}^{-1}$ ,准确度为  $\pm 0.1\text{ cm}^{-1}$ )上测定该复合物的 FTIR 谱图.为了比较,同时测定质量比为 1:1 的 PVP 和 HEC 的简单混合物(即将两者分别溶解-蒸干-混合所得产物)的 FTIR 谱图.

2.2.4 DSC 谱的测量 采用 Perkin-Elmer7 型差示扫描量热仪(温度准确至  $\pm 0.001^\circ\text{C}$ ,热流率准确度为  $0.001\text{ mW}$ )上测定各体系的 DSC 谱(以  $Al_2O_3$  作参比),20~200℃,样品升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

### 3 结果与讨论

#### 3.1 PVP/HEC 混合体系的粘度

3.1.1 纯水介质中 PVP/HEC 混合体系的粘度 高分子溶液的粘度可以反映高分子链的形态、尺寸及溶剂化程度.将浓度为  $0.4\text{ g/L}$  的 PVP 和 HEC 以体积比 10:0、9:1、8:2、7:3 比例混合时,混合溶液的相对粘度与混合比例的关系示于图 1 中, a、b 两虚线分别为 HEC 和 PVP 单一体系的理论稀释线, c 线则是两条稀释线的加和减去 1 所得,可以认为是理想的稀释情况.实验结果表明,以不同比例混合的 PVP/HEC 复合体系的相对粘度低于理论的稀释曲线,即在实验浓度范围内,二者的相互作用对粘度产生了负协同效应.此现象与 HPAM/PVP 混合体系的结果相反<sup>8)</sup>.其原因是 HPAM 是既含有负电基团又含有酰胺基团的柔性大分子, PVP 在水溶液中带有微弱正电荷,微弱的静电吸引使二者相互接近形成大分子复合物,此复合物具有良好的亲水性,在水中大分子链伸展,并相互缠结,从而具有较大的水动力学体积,故使体系粘度升高;而 HEC 是刚性大分子,其分子主链及侧链上含有多个羟基,易与水形成氢键,使 HEC 分子具有较大的水动力学体积,故单一 HEC 溶液粘度较高. PVP 的存在破坏了 HEC 与水间的氢键网络结构, HEC 与 PVP 形成的复合物结构比较紧凑,复合物的水动力学体积比单一组分的小,所以体系的粘度降低.

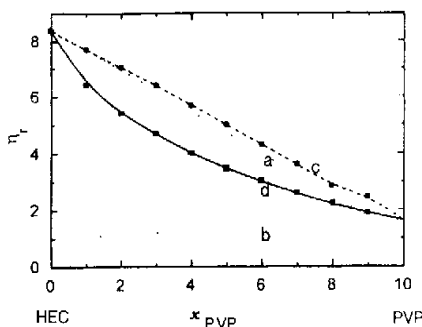


图 1 PVP/HEC 复合体系的粘度

- a. 单一 HEC 溶液的理论稀释线,  
b. 单一 PVP 溶液的理论稀释线,  
c. a、b 两稀释线的加和减 1,  
d. 实验测得复配体系的粘度值

Fig. 1 Viscosity of PVP/HEC mixed system

- a. The viscosity of theoretical diluting HEC solution,  
b. The viscosity of theoretical diluting PVP solution,  
c. The sum of line a and b subtracting unit,  
d. The experimental value of mixed system.

#### 3.1.2 NaCl 存在时 HEC 及 PVP/HEC 溶液的粘度

图 2 示出了含有不同浓度的 NaCl 时 HEC 及 PVP/HEC 溶液的比浓粘度( $\eta_{sp}/c_p$ )与 HEC 浓度( $c_p$ )的关系.显然, NaCl 的存在,导致 HEC 溶液的  $\eta_{sp}/c_p$  降低, NaCl 浓度愈大,体系的  $\eta_{sp}/c_p$  愈低;无论含有 NaCl 与否,体系的  $\eta_{sp}/c_p$  均随  $c_p$  增大而直线上升,显示出非聚电解质的粘度行为,能很好的符合

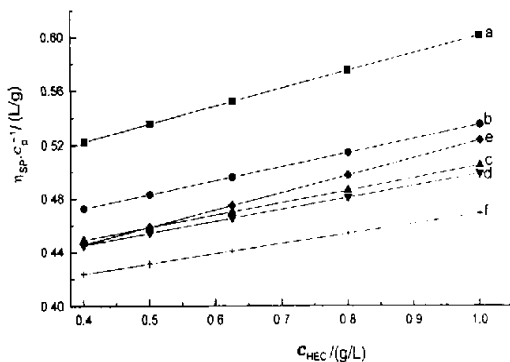


图 2 NaCl 对单一 HEC 溶液和 PVP-HEC 复配体系粘度的影响

HEC 溶液中 NaCl 含量分别为: a. 0, b. 0.2 g/L, c. 0.4 g/L, d. 0.6 g/L, e. 0.05 g/L PVP, f. 0.05 g/L PVP 和 0.4 g/L NaCl

Fig. 2 Effects of NaCl on the viscosity of HEC aqueous solution and PVP-HEC mixed system

NaCl solution: a. 0, b. 0.2 g/L, c. 0.4 g/L, d. 0.6 g/L, e. 0.05 g/L PVP, f. 0.05 g/L PVP and 0.4 g/L NaCl

Huggins 方程<sup>9,10</sup>:

$$\frac{\eta_{sp}}{c_p} = [\eta] - k'[\eta]^2 c_p$$

式中,  $[\eta]$  为特性粘度;  $k'$  为 Huggins 参数;  $[\eta]$  是单个大分子对溶液粘度的贡献, 与大分子的浓度无关, 由此参数可以获得单个大分子链的形态、尺寸及溶剂化能力等信息, NaCl 存在时对体系  $[\eta]$  的影响示于表 1 中. 由表 1 可以看出,  $[\eta]$  随 NaCl 浓度的增大而减小. 这是 NaCl 破坏了大分子周围的水化层, 导致大分子链收缩, 流体动力学体积减小所致<sup>[10,11]</sup>.

表 1 NaCl 对 HEC 溶液粘度的影响

Table 1 The effect of NaCl on viscosity of HEC solution

$c_{NaCl}/(g/L)$	$R$	$k'$	$[\eta]/(L/g)$	$(\eta/\eta_0)/\%$
0.0	0.9998	0.5849	0.4686	—
0.2	0.9981	0.6624	0.4323	92.25
0.4	0.9999	0.6917	0.4114	87.79
0.6	0.9999	0.7491	0.4079	87.05

NaCl 对 PVP/HEC 混合体系粘度的影响如图 2 e 和 f 所示, 可见, 体系的  $\eta_{sp}/c_p \sim c_p$  仍符合 Huggins 方程. 不含 NaCl 时其线性相关系数为 0.9862,  $[\eta] = 0.3984 \text{ g/L}$ ,  $k' = 0.9661$ ; 加入 0.4 g/L NaCl 时, 线性相关系数为 0.9993,  $[\eta] = 0.3975 \text{ g/L}$ ,  $k' = 0.6191$ . 通常, 无机盐的存在导致大分子的疏水性增强, 使大分子之间的疏水作用更易发生, 形成的疏水缔合物往往表现出粘度升高. 显然, HEC 与 PVP 之间未发生疏水缔合, 而且 PVP/HEC 体系的粘度保留值为 99.77%, 显著高于单一体系. 这表明 PVP/HEC 之间是通过极性基团发生缔合, 大分子的极性基团得以保护, 从而表现出较好的抗盐性.

### 3.2 混合体系的紫外吸收光谱

为了考察 PVP/HEC 之间的缔合机理, 测定了混合体系的紫外吸收光谱(见图 3). 结果表明, 混合后体系的最大吸收波长  $\lambda_{max}$  相对于 PVP、HEC 各自的  $\lambda_{max}$  都发生了红移, 说明 HEC 的羟基与 PVP 的羰基形成了氢键. 另外, PVP/HEC 复合物的最大吸收的强度低于单一体系的强度简单加和值, 可以认为是大分子间形成氢键, 使基态分子的孤对电子通过氢键得到稳定<sup>[12]</sup>, 从而降低了非键轨道能量, PVP 的非键轨道(n)与反键轨道(n\*)之间差值增大, 跃迁几率减小, 故吸收峰强度降低.

### 3.3 混合体系的红外光谱

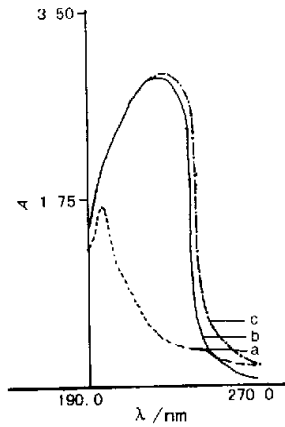


图 3 PVP/HEC 体系的紫外吸收光谱

- a. 0.2% HEC; b. 0.2% PVP;
- c. 0.2% HEC + 0.2% PVP.

Fig. 3 The ultraviolet absorption spectrum of PVP/HEC solution

为进一步探讨大分子复合前后的差别, 考察了 PVP 与 HEC 简单混合物与 PVP/HEC 混合溶液蒸干水份所得复合物的红外光谱示于图 4. 由图可见, HEC 中 OH 的伸缩振动峰由 a 中的  $3419.2 \text{ cm}^{-1}$  移至 b 中的  $3437.4 \text{ cm}^{-1}$  处, 且峰宽度减小, 说明 HEC 中羟基之间的 O-H...O 缔合减弱. PVP 的 C=O 吸收峰在  $1651 \text{ cm}^{-1}$ , b 与 a 的峰位置相近, 并未发生明显的红移, 但是相对于 a 而言, b 的各个峰变得更为尖锐, 尤其是在  $1200 \sim 1600 \text{ cm}^{-1}$  更加明显, 说明分子链之间的缠结程度减小, 这也是体系粘度减小的原因之一.

HEC 所带有的羟乙基具有较好的柔性, 且伸展在环平面之外<sup>[12]</sup>, 与 PVP 吡咯酮环平面上的 C=O 形成氢键, 位阻较小. 图 4b 中, 在  $2370 \text{ cm}^{-1}$  附近出现两个吸收峰, 而在简单混合体系中却没有此吸收峰出现. 通常, 在  $2200 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$  内, 除 C≡N 或 C=N=O 等具有多重键的基团在此位置有伸缩振动吸收外, 几乎所有基团均无吸收<sup>[12]</sup>, 而 PVP 与 HEC 复合物却在此位置出现两个吸收峰, 说明复合物中形成了新的类似于多重键的结构. 兼顾紫外吸收的结果, 可以认为, 形成氢键可以降低成键原子孤对电子的能量, PVP 分子的吡咯酮环平面上, C=O 基团上的氧原子与羟基形成了氢键, 使 C=O 有了多重键的部分结构特性, 所以在此出现吸收. 体系的结构有多重键的性质, 则复合物的结构更趋于刚性, 从而引起体系的宏观性质发生变化.

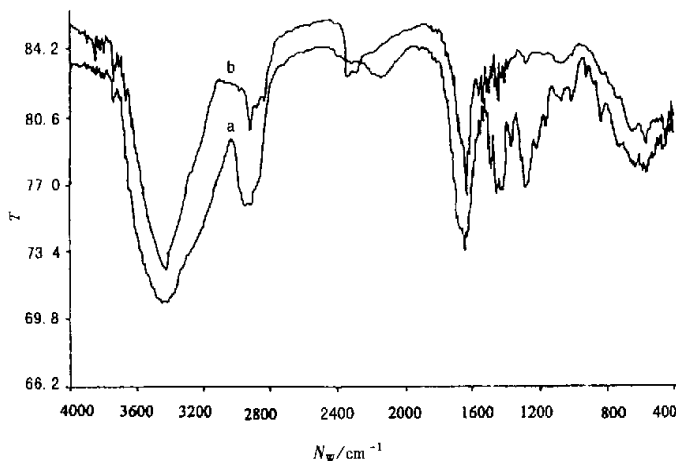


图4 PVP/HEC 混合体系的 FTIR 光谱

a. HEC 与 PVP 的简单混合物, b. HEC 与 PVP 的混合溶液蒸干后所得复合物

Fig. 4 FTIR spectrum of PVP/HEC mixed solution

a. The simple mixture of HEC and PVP, b. The complex system of HEC and PVP

### 3.4 混合体系的 DSC 谱

PVP 与 HEC 的简单混合物及其复合物的 DSC 谱如图 5 所示。由图 5 可见,复合物的焓变小于简单

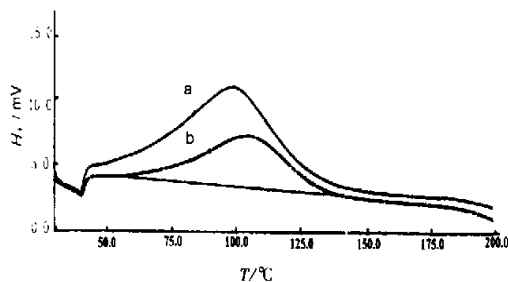


图5 PVP/HEC 混合体系的 DSC 谱图

a. PVP/HEC 简单混合物, b. PVP/HEC 复合物

Fig. 5 DSC spectrum of PVP/HEC mixed solution

a. The simple mixed solution of PVP/HEC,

b. The complex system of PVP/HEC

混合物的焓变,简单混合物的  $\Delta H$  为 292.456 J/g, 而复合物的  $\Delta H$  为 216.991 J/g. 但是复合物的峰温 (104.925 °C) 却高于混合物 (98.789 °C). 通常,升温过程中比较不完善的晶粒将在较低的温度下脱水,而比较完善的晶粒将在较高温度下脱水<sup>[13]</sup>. 这说明,虽然 HEC 的水化层被破坏,结合水数量大大降低,使得脱水所需的焓值减少,但是,复合物的 O-H...O 键与 HEC 的水化水相比结合得更为紧密,复合物中 HEC 的结构状态更为稳定.

以上对 HEC 单一体系和 PVP/HEC 混合体系

的紫外光谱 (UV)、红外光谱 (FTIR) 和差示扫描量热法研究说明, HEC 分子与 PVP 分子之间以氢键缔合形成复合物,其相互作用如图 6 所示.

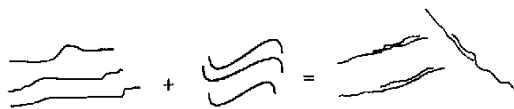


图6 HEC 与 PVP 相互作用示意图

Fig. 6 The schematic structure of the interaction between HEC and PVP

### 参 考 文 献

- [1] Luo X, Goh S H, Lee S Y, Tan K L. *Macromolecules*, 1998, **31**: 3251
- [2] Yan Ruixuan (严瑞璜). *Water Soluble Macromolecules (水溶性高分子)*, Beijing (北京): Chemical Industry Press (化学工业出版社), 1998.
- [3] Tsuchida E, Abe K. *Adv. Polym. Sci.*, 1982, **45**: 100
- [4] Xiang M, Jiang M, Zhang Y, Wu C, Feng L. *Macromolecules*, 1997, **30**: 2313, 5339
- [5] Prevys V A, Wang B C, Spontak R J. *Colloid Polym. Sci.*, 1996, **274**: 532
- [6] He Qingong (何勤功), Gu Dazhi (古大治), et al. *Macromolecule Material Used in Oil Development (油田开发用高分子材料)*, Beijing (北京): Petroleum Industry Press (石油工业出版社), 1990. 79, 138
- [7] Zhao Fulin (赵福麟). *Oil Field Chemistry (油田化学)*, 1985, **2**: 103

- 8 Yang Yanlian (杨延莲), Xu Guiying (徐桂英), Chen Aimin (陈爱民), *et al.* *Journal of Shandong University* (山东大学学报), 2000, **35**: 315
- 9 Xu Guiying (徐桂英), Gu Yinghui (顾影惠), Zeng Lirong (曾利容), *et al.* *Acta Phys.-Chim. Sin.* (物理化学学报), 1992, **8**: 352
- 10 Xu Guiying (徐桂英), Li Ganzuo (李干佐), Li Fang (李方), *et al.* *Acta Chim. Sin.* (化学学报), 1995, **53**: 837
- 11 Xu Guiying (徐桂英), Zeng Lirong (曾利容), Zhu He-ping (竺和平), *et al.* *Oil Field Chemistry* (油田化学), 1990, **7**: 191
- [12] Zhongxi Xianger (中西香尔), Suo Luoman P H (索罗曼), Wang Xuming (王绪明). Translation. 100 Samples of Infrared Spectra Analysis (红外光谱分析 100 例), Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 1984. 46
- [13] Liu Youxi (刘佑习), Tong Yuhua (童玉华), Yang Zhuwei (杨智伟), *et al.* *Acta. Macromolecules* (功能高分子学报), 1996, **9**: 47

## Study on Mechanism of Association between Hydroxy Ethyl Cellulose and Polyvinylpyrrolidone \*

Yang Yanlian, Luan Yuxia, Pang Bin, Xu Guiying\*\*

(Key Laboratory of Colloid & Interface Chemistry of Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** The mechanism of association between hydroxy ethyl cellulose (HEC) and polyvinylpyrrolidone (PVP) has been studied by viscosity, UV, FTIR and DSC methods. The results indicated that the viscosity of PVP/HEC mixed systems displayed negative synergic effect, but the viscosity of HEC resistant to NaCl was enhanced in the presence of PVP. The reduced viscosity of the HEC solution was decreased when NaCl was being added and it became smaller with the concentration of NaCl increasing. The maximum absorb spectrum of the PVP/HEC mixed system had a red shift compared with their single systems. There appeared a new peak at  $2370\text{ cm}^{-1}$  in the FTIR spectrum for the complex system. Both UV and FTIR spectra showed that PVP/HEC complex was formed through the hydrogen bond. The investigation of DSC showed that the macromolecule chains were tightened due to the formation of the complexes.

**Key words** Hydroxy ethyl cellulose (HEC), Polyvinylpyrrolidone (PVP), Association, Complex

\* Important project supported by the Education Ministry Science Technology of China (99183).

\*\* To whom correspondence should be addressed, E-mail: ciclab@sdu.edu.cn