

PVP-LiCl-DMF 溶液体系的流变学 特性及相互作用

郝超伟^{1,3}, 赵莹¹, 周勇^{1,3}, 周丽娟^{1,3}, 徐怡庄², 王笃金¹, 徐端夫¹

- (1. 中国科学院化学研究所, 高分子科学与材料联合实验室, 高分子物理与化学国家重点实验室, 北京 100080;
2. 北京大学化学与分子工程学院, 稀土材料化学及应用国家重点实验室, 北京 100871;
3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 利用流变学方法, 采用核磁共振和红外光谱技术开展了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)和LiCl相互作用研究, PVP/LiCl/DMF浓溶液的表现粘度随着LiCl含量的增加而提高, 溶液的粘流活化能也相应增加。¹³C NMR结果表明, 溶液中Li⁺与PVP的羰基之间存在相互作用, 这种相互作用改变了PVP分子的聚集状态. 红外光谱结果证实了PVP/LiCl复合物中Li⁺与PVP的羰基存在相互作用.

关键词 聚乙烯吡咯烷酮; 流变学; 红外光谱; 核磁共振

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)03-0575-05

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种十分重要的水溶性高分子, 其结构简单, 具有优异的溶解性、化学稳定性和良好的生理相容性, 能与许多无机、有机小分子和聚合物混溶, 是一种理想的蛋白质模型化合物, 研究其与金属离子相互作用可以为阐明蛋白质-金属离子相互作用机理提供信息^[1]. 通常利用粘度法、核磁共振、紫外-可见吸收光谱和微脉冲极谱等方法研究稀溶液(2 g/dL)中PVP与金属离子间的相互作用, 以及这种相互作用对溶液的粘性行为、流体力学性质等的影响. 文献[2~5]研究了金属盐种类、溶液参数对PVP稀溶液的粘度及分子构象的影响. Diaz等^[4]利用粘度法测量了Co²⁺存在下PVP水溶液特性粘度的变化, 提出水溶液中PVP与Co²⁺的相互作用改变了PVP分子链的构象, 并显著影响其在溶液中的行为; Tsuchiya等^[5]进行了PVP-Cu²⁺水溶液的NMR研究; Rashidova等^[6]研究了稀溶液中PVP-Co²⁺体系特性粘度的变化, 提出溶液中PVP与Co²⁺形成络合物, 导致了PVP分子无扰尺寸的减小, 刘汉范等^[7]利用红外光谱和紫外-可见吸收光谱方法研究了PVP与Co²⁺, Fe³⁺和Ni²⁺在乙醇溶液中的相互作用, 结果表明这是一种弱的相互作用.

高分子溶液的凝聚态结构是高分子物理的重要研究内容^[8]. 带有极性基团的高分子可以与金属盐发生如配位、静电相互作用和离子-偶极相互作用等, 这些强和弱的相互作用对高分子在溶液中的聚集状态产生显著影响. 以上的研究主要集中在稀溶液中高分子-金属离子的相互作用, 有关金属离子的加入对于高分子浓溶液的聚集态结构影响的研究尚未见报道, 但在日用化工、造纸、三次采油等领域中, 高分子浓溶液与金属离子相互作用的研究更有应用价值. 本文选取PVP为基体化合物, 利用流变学方法研究了LiCl对PVP的*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)浓溶液流变行为的影响, 利用¹³C NMR研究了溶液中LiCl与PVP的相互作用, 并利用红外光谱方法研究了PVP/LiCl复合物中LiCl与PVP的配位作用, 为进一步研究浓溶液中高分子-金属离子相互作用的复杂性提供参考.

1 实验部分

1.1 试剂

聚乙烯吡咯烷酮 PVP360 ($M_w = 360000$) 和 PVPK90 ($M_w = 1300000$) 分别为 Sigma 公司和 Acros 公司

收稿日期: 2006-07-31.

基金项目: 国家“九七三”计划项目(批准号: 2003CB615602)和国家自然科学基金(批准号: 50403026)资助.

联系人简介: 赵莹(1971年出生), 女, 博士, 副研究员, 主要从事聚烯烃形态与结构研究. E-mail: yzhao@iccas.ac.cn

产品；氯化锂和 *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF) 均为分析纯试剂，氯化锂经真空干燥处理，DMF 经除水干燥处理。

1.2 实验过程

称取 PVP360 和 PVPK90 分别放入锥形瓶中，定量加入 DMF，慢速搅拌至溶解，得到质量体积分数为 15% 的无色透明溶液，静置备用。分别称取定量的无水氯化锂放入瓶中，再移取相应量的 PVP360/DMF 溶液，慢速搅拌至溶解，得到 PVP 结构单元与锂盐摩尔比分别为 1:0.015, 1:0.045, 1:0.075, 1:0.12 和 1:0.15 的溶液，静置备用。

采用相同的方法配制 PVPK90/LiCl/DMF 溶液。利用 ARES 同心圆筒流变仪测定溶液的表观粘度，稳态速率扫描，扫描范围为 $0.05 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 。触变实验将剪切速率设为三角形方式进行，先正向扫描 ($0.02 \sim 32 \text{ s}^{-1}$)，后反向扫描 ($32 \sim 0.02 \text{ s}^{-1}$)，扫描时间均为 172 s。利用 EQUINOX 55 型红外光谱仪测定红外光谱，扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$ ，扫描 32 次，分辨率 4 cm^{-1} 。 ^{13}C NMR 在 Bruker DRX-400 型核磁共振仪上测定，共振频率 100.62 MHz。

2 结果与讨论

2.1 PVP/LiCl/DMF 浓溶液体系的流变特性

从图 1 可以看出，在相同的实验条件(浓度、温度和剪切速率)下，溶液体系的表观粘度随着 PVP 分子量的增加而明显升高，说明该溶液切变粘度对分子量依赖性。随着剪切速率的增大，PVP360 和 PVPK90 体系的表观粘度均随之降低，表现出典型的剪切变稀现象，为非牛顿流体特征。LiCl 的加入对体系的流变特性产生了明显影响。在牛顿区，溶液的表观粘度随着 LiCl 含量的增加有不同程度的增大，临界剪切变稀速率随着 LiCl 含量的增加而明显减小，如纯 PVP360 体系为 87.5 s^{-1} ，摩尔比为 1:0.15 体系的则降至 34.0 s^{-1} ；纯 PVPK90 体系为 29.5 s^{-1} ，摩尔比为 1:0.15 体系的降至 21.9 s^{-1} 。这表明溶液中 PVP 分子的凝聚状态发生了改变。这可能是由于 Li^+ 与 PVP 分子链上的 $\text{C}=\text{O}$ 发生配位作用，参与作用的 Li^+ 在不同分子链之间起到了“交联点”的桥联效应，使 PVP 的分子量“变大”，并导致分子链间的解缠结不易发生。

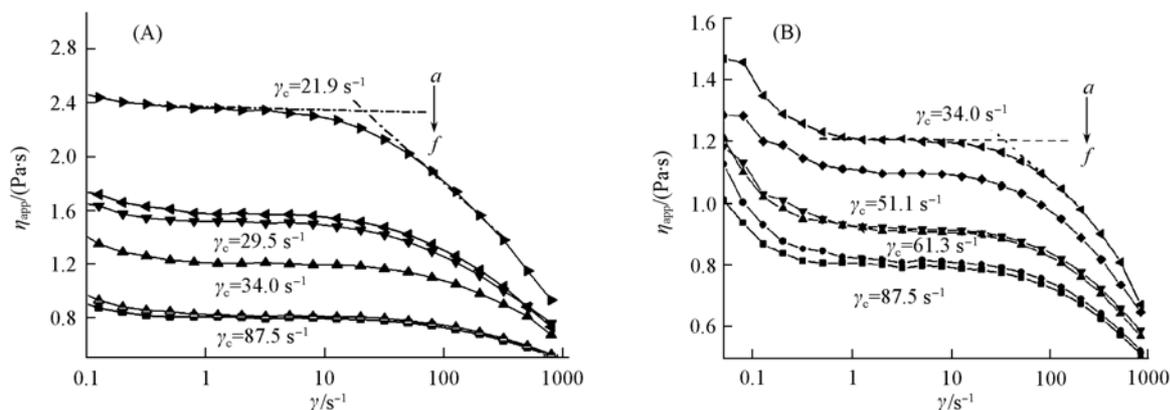


Fig. 1 Apparent viscosity of PVP solution with different molecular weights versus the shear rate at 20 °C

(A) PVP/LiCl/DMF solution; $n(\text{PVPK90}):n(\text{Li}^+)$: a. 1:0.15, b. 1:0.015, c. PVPK90; $n(\text{PVP360}):n(\text{Li}^+)$: d. 1:0.15, e. 1:0.015, f. PVP360. (B) PVP360/LiCl/DMF solution. $n(\text{PVP}):n(\text{Li}^+)$: a. 1:0.15, b. 1:0.12, c. 1:0.075, d. 1:0.045, e. 1:0.015, f. PVP360.

在较低剪切速率时，体系的表观粘度主要取决于较长或不易发生解缠结的分子链，因而随着 Li^+ 含量的增加，分子链间的“交联点”增多从而使溶液体系粘度明显增大；同时溶液中分子间“交联点”的增多使得 PVP 分子链运动受到限制，松弛时间增加，随着剪切速率的提高，已经取向的分子不易松弛、回缩而解取向，结果使流动阻力减小，表现为剪切变稀的临界剪切速率变小。

2.1.1 PVP/LiCl/DMF 溶液的粘流活化能 分别测量了 20, 30, 40 和 50 °C 下的 PVP360/LiCl/DMF 体系溶液的粘度，根据粘流活化能 (E_η) 与表观粘度 (η_{app}) 和温度的关系， $\ln(\eta_{app}) = \ln A + E_\eta/RT$ 计算

E_η , 结果列于表 1.

Table 1 E_η of PVP360/LiCl/DMF solution system

$n(\text{PVP}) : n(\text{Li}^+)$	1:0.00	1:0.015	1:0.045	1:0.075	1:0.15
$E_\eta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	13.99	15.23	16.54	19.40	23.02

从表 1 可以看出, 加入 LiCl 后 PVP 溶液的 E_η 较纯 PVP 溶液有所升高, 且随着 LiCl 含量的增加明显增大. 摩尔比为 1:0.045 与 1:0.075 体系的 E_η 的差别明显大于摩尔比为 1:0.015 与 1:0.045 体系的差别. E_η 的增加与体系内分子链的缠结程度密切相关. 当体系中加入少量 LiCl 时, Li^+ 大部分被溶剂分子溶剂化, 其与 PVP 分子链的羰基发生配位作用的较少, 因此体系粘度增幅较小; 随着 Li^+ 含量的进一步增加(如达到 1:0.075), 体系内将有更多的 Li^+ 参与配位, “交链点”明显增多, 分子链缠结密度增大, 从而导致 E_η 明显增加. 这一结果充分说明 Li^+ 与 PVP 极性基团发生了明显的相互作用, 溶液中原本缠结的 PVP 分子链的聚集状态发生改变, 与体系的表观粘度随 LiCl 含量变化关系一致.

2.1.2 触变性研究 高分子浓溶液为非牛顿流体. 根据粘度与时间关系可以分为触变性和流凝性流体. 触变性是指在外力作用停止后, 体系的粘度或应力随时间可逆变化的一种流变学现象^[9]. PVP 及 PVP/LiCl/DMF 溶液体系触变实验结果见图 2. 结果表明, PVP 溶液在进行一个剪切循环作用后, 体系剪切应力几乎完全恢复. 而 PVP/LiCl/DMF 溶液的剪切应力在较高速率下几乎完全恢复, 降至较低速率时(0.3 s^{-1})开始出现偏离, 但是偏离幅度不大. 这说明 PVP/LiCl/DMF 体系中由于 PVP 与 Li^+ 配位作用形成的“交联结构”在较高剪切速率下发生的形变不易恢复, 从而导致较低速率下剪切应力的下降.

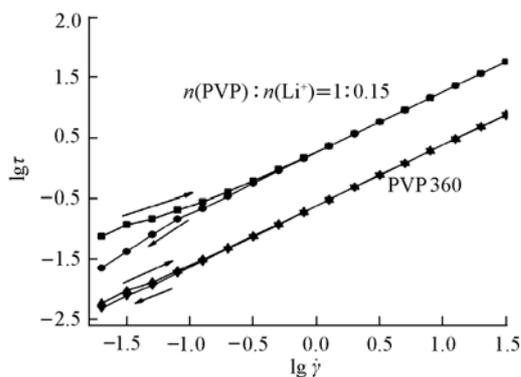


Fig. 2 Experimental results in thixotropic test of PVP 360 and PVP/LiCl solution systems

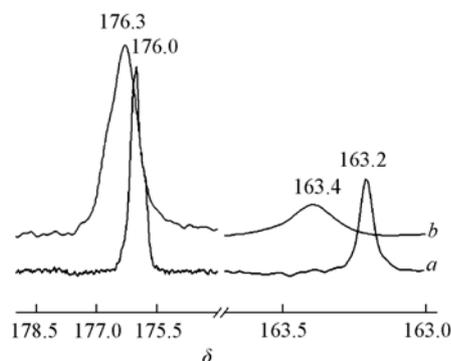
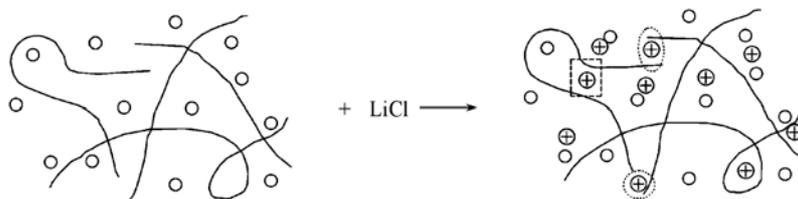


Fig. 3 ^{13}C NMR spectra of PVP(a) and PVP/LiCl(b) solution with $[\text{C}=\text{O}]/[\text{Li}^+] = 20:1$

2.2 PVP/LiCl/DMF 溶液体系的 ^{13}C NMR 研究

NMR 为研究高分子与金属离子间的相互作用提供了信息^[10]. 图 3 是纯 PVP/DMF 溶液和 PVP/LiCl/DMF 溶液的 ^{13}C NMR 谱. 由图 3 可以看出, LiCl 使 PVP 位于 $\delta 178 \text{ ppm}$ 的羰基碳的 δ 向低场移动, 且该峰峰宽明显加大, 表明羰基碳原子的横向弛豫时间 t_2 增大, 即 Li^+ 的存在阻碍了 PVP 分子的运动, 说明 Li^+ 与羰基间存在明显的相互作用; 另外, DMF 分子中羰基碳的 δ 位于 163 ppm 左右, Li^+ 的存在亦明显使该峰向低场移动且峰宽增大, 这说明溶液中 Li^+ 与 DMF 之间也存在着明显的作用. 由此推测 PVP/LiCl/DMF 溶液中 PVP 分子的微观凝聚状态如 Scheme 1 所示.



Scheme 1 Schematic diagram of the aggregation state of PVP in DMF solution in the presence of LiCl

○, ⊕ represent the DMF molecule and Li^+ ion respectively.

2.3 PVP/LiCl 复合物的红外光谱

红外光谱法是研究高分子内或分子间相互作用的有效手段^[11-14]. 徐怡庄^[15]利用红外光谱法研究了 PVP/CrCl₃ 及 PVP/NdCl₃ 复合物, 发现随着金属离子含量的增加, 位于 1680 cm⁻¹ 的 $\nu_{C=O}$ 谱带变宽, 且在低频出现一个明显的新峰, 说明金属离子与 C=O 发生了配位作用. 为消除水的影响, 本文在真空条件下将样品在 175 °C 条件下进行实验. 纯 PVP 的 $\nu_{C=O}$ 位于 1682 cm⁻¹, 可以为研究 Li⁺ 与 C=O 相互作用提供参照. 随着 LiCl 含量的增加, $\nu_{C=O}$ 峰形及峰位发生了较大变化, 该峰逐渐向低波数方向移动, 当 LiCl 含量为 50% 时位移达到 23 cm⁻¹, 而且峰宽也明显增加; 半峰宽从 PVP360 体系的 32 cm⁻¹ 增大到 1:1 体系的 50 cm⁻¹, 并且, 当 Li⁺ 与 C=O 的摩尔比达到 0.045:1 以上时, 该谱带变得不对称, 表明体系中可能存在着多种状态的羰基. 以上结果表明, LiCl 的加入改变了 C=O 的存在状态.

图 4 是羰基谱带的拟合结果, 数据列于表 2. 随着 LiCl 含量的增加, 羰基吸收峰数目增加. 当 $n(C=O):n(Li)$ 达到 0.075:1 时, 在低波数区出现 2 个羰基峰; 同时, 位于 1682 cm⁻¹ 的 $\nu_{C=O}$ (PVP 分子的 $\nu_{C=O}$) 所占的比例随着 LiCl 含量的增加而下降, 而低波数区的吸收峰有所增加. LiCl 的加入主要使 1660 cm⁻¹ 附近吸收峰的比例增加. $\nu_{C=O}$ 多重峰的出现表明体系中 C=O 与锂离子间存在多种配位形式, 低波数的 2 个吸收峰可能对应着 2 种配位方式, 并且随着锂盐含量的增加, C=O 与锂离子的配位方式也在发生改变. 图 4(C) 为复合物在 1500 ~ 1400 cm⁻¹ 区间的红外光谱. 与纯 PVP 相比, 随着 LiCl 含量增加, 复合物的光谱逐渐发生变化. 二阶导数谱表明纯 PVP 在 1433 cm⁻¹ 处有一肩峰, 随着 LiCl 含量的增加, 该峰强度逐渐增加, 且向高波数位移至 1440 cm⁻¹; 同时位于 1461 cm⁻¹ 的 δ_{CH_2} 峰强度逐渐增强. 以上光谱变化表明吡咯环的羰基与锂离子的配位作用对吡咯环的振动产生明显影响.

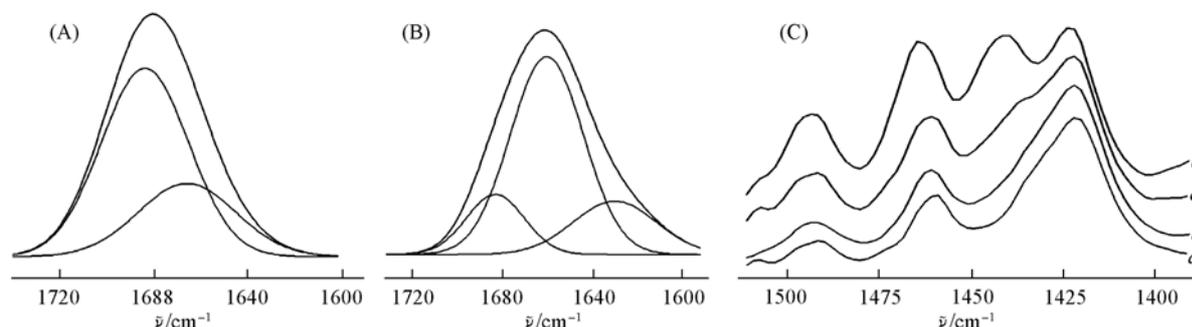


Fig. 4 Curve-fitting results of the PVP/LiCl blends (A, B) and IR spectra (C) of PVP and PVP/LiCl composites

(A) $n(C=O):n(Li) = 1:0.045$; (B) $n(C=O):n(Li) = 1:1$; (C) a. PVP360; b. $n(C=O):n(Li) = 1:0.045$; c. $n(C=O):n(Li) = 1:0.15$; d. $n(C=O):n(Li) = 1:0.5$.

Table 2 Half peak width of $\nu_{C=O}$ and the curve-fitting results of $\nu_{C=O}$ in the PVP/LiCl films

$n(Li)/n(C=O)$	0:1	0.045:1	0.075:1	0.5:1	1:1
Half peak width/cm ⁻¹	32	36	43	50	50
$\tilde{\nu}/cm^{-1}$	1682 ^a , 100 ^b	1682 ^a , 67.0 ^b 1662 ^a , 33.0 ^b	1682 ^a , 68.9 ^b 1658 ^a , 31.1 ^b	1681 ^a , 38.7 ^b 1658 ^a , 35.4 ^b 1643 ^a , 25.9 ^b	1682 ^a , 15.6 ^b 1659 ^a , 64.9 ^b 1643 ^a , 25.9 ^b

a. The peak position of the curve fitting results; b. the area percentage of the corresponding peak.

参 考 文 献

- [1] YAN Rui-Xuan (严瑞瑄). Water-soluble Polymers (水溶性高分子) [M], Beijing: Chemical Industry Press, 1998: 620
- [2] Leibler L., Pezron E.. Polymer [J], 1998, **29**: 1105—1109
- [3] Caykara T., Öztürk Z., Güven O.. Colloid Polym. Sci. [J], 2004, **282**(11): 1282—1285
- [4] Esperanza Diaz, Rosa Valenciano, Purificación Landa, et al.. Polymer Testing [J], 2002, **21**: 247—251
- [5] Tsuchiya K., Takegoshi K., Hikichi K.. Polymer Journal [J], 1994, **26**(4): 479—483
- [6] Rashidova S. S., Ashurov N. R., Urinov E., et al.. Makromol. Chem. Suppl. [J], 1984, **6**: 277—285

- [7] LIU Man-Hong(刘曼红), YAN Xiao-Ping(颜小萍), LIU Han-Fan(刘汉范). *Reactive & Functional Polymers*[J], 2000, **44**: 55—64
- [8] YUAN Shi-Ling(苑世领), XU Gui-Ying(徐桂英), CAI Zheng-Ting(蔡政亭). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2003, **24**(6): 1048—1051
- [9] DAI Xiao-Nan(戴肖南), HOU Wan-Guo(侯万国), LI Shu-Ping(李淑萍). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)*[J], 2001, **22**(9): 1578—1580
- [10] Marov I. N., Kostromina N. A.. *NMR and EPR in Chemistry of Coordination Compounds*[M], Russian: Moscow. Nauka, 1979: 268
- [11] XU Yi-Zhuang(徐怡庄), WU Jin-Guang(吴瑾光), XU Duan-Fu(徐端夫), *et al.*. *J. Appl. Polym. Sci.* [J], 2000, **77**: 2685—2690
- [12] Roberts M. F., Jenekhe S. A.. *Macromolecules*[J], 1991, **24**: 3142
- [13] Esperanza D., Valenciano R. B., Katime I. A.. *J. Appl. Polym. Sci.* [J], 2004, **93**: 1512—1518
- [14] DONG Hui-Ru(董慧茹), WANG Nan-Nan(王楠楠), BI Peng-Yu(毕鹏禹). *Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)* [J], 2006, **27**(5): 961—965
- [15] XU Yi-Zhuang(徐怡庄). *The Spectroscopic Study of the Interaction Between the Polymer and Metal Ion*[D], Beijing: Chem. Dept. Peking University, 1994

Investigation on the Rheological Characteristics and Interactions of PVP-LiCl-DMF Solution System

HAO Chao-Wei^{1,3}, ZHAO Ying^{1*}, ZHOU Yong^{1,3}, ZHOU Li-Juan^{1,3}, XU Yi-Zhuang²,
WANG Du-Jin¹, XU Duan-Fu¹

(1. *State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;*

2. *State Key Laboratory of Rare Earth Material Chemistry and Application, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China;*

3. *Graduate Schol of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)*

Abstract The interaction between poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) and lithium chloride was studied by rheological method, ¹³C NMR and FTIR spectroscopy. The results showed that the apparent viscosity, the activation energy and the critical shear thinning rate of the concentrated PVP-LiCl-DMF solution are obviously influenced by lithium chloride. The apparent viscosity increases with the increasing of the content of the lithium chloride, and the activation energy of the solution increases as well, while the critical shear thinning rate decreases with increasing the content of lithium chloride. ¹³C NMR spectra proved the interaction between Li⁺ ion and the carbonyl group from PVP and DMF molecules in PVP/LiCl/DMF solution. These results indicate that the obvious interactions between Li⁺ ion and PVP in the solution result in the variation of the aggregation state of PVP molecules. The IR spectra of the PVP/LiCl composites showed that there are interactions between Li⁺ ion and carbonyl group in the lactam of PVP unit, and the curve fitting results also indicated the existence of several coordination structure between Li⁺ ion and carbonyl groups.

Keywords Poly(vinyl pyrrolidone); Rheology; FTIR spectroscopy; NMR spectroscopy

(Ed.: D, Z)