

# 羟乙基甲壳素水溶液的流变性能研究

赵育<sup>1</sup> 陈国华<sup>1\*</sup> 晋治涛<sup>1</sup> 高从<sup>2</sup>

(1. 中国海洋大学化学与化工学院, 山东 青岛 266003; 2. 国家海洋局水处理技术开发中心, 浙江 杭州 310012)

**摘要:** 质量分数为 1.0%~2.8% 的羟乙基甲壳素水溶液为剪切变稀的假塑性流体, 流动曲线符合幂律定律, 利用多元线性回归方法对实验数据进行处理, 获得恒定温度下稠度因数和牛顿时数的经验关系式。在 25~45 温度范围, 求出不同质量分数的溶液的流动活化能为 4~16 kJ/mol, 得出黏流活化能与质量分数的经验关系式。用“剪切-静置法”研究了 pH 值和加入不同价态的电解质对溶液的触变性的影响, 均表现出正触变性。

**关键词:** 羟乙基甲壳素; 流变性能; 触变性

**中图分类号:** TQ021.1

羟乙基甲壳素是一种水溶性的甲壳素衍生物, 在生物工程、化妆品、保湿剂等方面, 有广泛的应用前景。对于甲壳素的溶液及壳聚糖溶液体系的流变性能已见报导<sup>[1-2]</sup>, 有关羟乙基甲壳素只见合成制备方法报导<sup>[3]</sup>, 其水溶液的流变性能未见系统研究, 本文着重研究其溶液流变学性质, 为其多方面应用提供依据。

## 1 实验

### 1.1 仪器和药品

甲壳素来自青岛海汇生物化学公司, 除非特别提及, 其他试剂都是化学纯级。

NDJ-4 旋转黏度计(上海仪器厂); RE-52 型旋转蒸发器(上海亚荣生化仪器厂); 5050 型电热恒温真空干燥器(上海跃进医疗器械厂); BS210S 型电子天平(北京塞多利斯天平有限公司)感量 0.1 mg; PE240C 元素分析仪(美国 PE 公司); 恒温水浴装置。

### 1.2 羟乙基甲壳素的制备

参考已有文献<sup>[3]</sup>的基础上, 采用如下合成制备方法: 将 5 g 甲壳素粉末分散于 100 mL 质量分数 42% NaOH 水溶液中, 减压(-2666.44 Pa)反应 4 h, 过滤, 滤饼用 NaOH 水溶液洗净, 加入碎冰, 搅拌 30 min, 然后用 NaOH 水溶液稀释成质量分数为 14%

的溶液, 冰浴下滴加一定量的氯乙醇, 移去冰浴, 搅拌过夜。用盐酸中和。过滤, 滤液用丙酮沉淀。沉淀用 80% 乙醇脱盐, 以硝酸银溶液检查至无白色沉淀生成, 40 真空干燥得羟乙基甲壳素。将得到的羟乙基甲壳素溶于 200 mL 去离子水, 过滤去不溶物, 再用丙酮沉淀, 干燥, 得到提纯产物。

### 1.3 元素分析实验

改变氯乙醇的用量, 得到不同取代度的羟乙基甲壳素产品, 进行元素分析, 由结果计算出取代度,  $x = 7/12y - 4$ 。式中,  $y$  为元素分析所得到的 C, N 的摩尔比;  $x$  为取代度。

### 1.4 流变实验

流变实验用 NDJ-4 旋转黏度计测定, 测定羟乙基甲壳素水溶液的不同质量分数、剪切速率下的黏度研究该流体的流变特性; 剪切时间触变性的测定用“剪切-静置法”<sup>[4-6]</sup>: 以 60 r/min 的转速高速剪切流体 30 min, 然后在 6 r/min 的速度下测不同时间的表观黏度<sup>[7]</sup>, 每隔 5 min 读一次数, 记录 1 h 的读数, 表观黏度的变化反映了流体的触变性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 羟乙基甲壳素的取代度

氯乙醇的用量与产物取代度关系见图 1, 氯乙醇的用量与产物取代度呈线性关系, 随着氯乙醇用量的增大, 取代度增大。产物水溶性与取代度成正比关系, 取代度越高, 水溶性越好, 从产物的成本与水溶性两方面综合考虑, 以下的流变实验都是以取代度为 1.328 的样品进行的。

收稿日期: 2003-10-10

基金项目: 国家 973 计划资助课题(20093CB615700)

第一作者: 男, 1976 年生, 硕士生

\*通讯联系人

E-mail: ghchen@mail.ouc.edu.cn

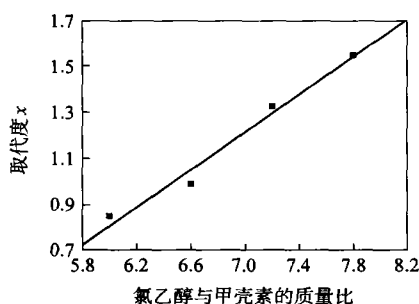


图 1 氯乙醇的加入量与羟乙基甲壳素取代度关系

Fig. 1 Relationship between amount of chlorethyl alcohol added and substituting degree of glycolchitin

## 2.2 黏度与质量分数关系

不同质量分数的羟乙基甲壳素水溶液的表观黏度见图 2, 发现溶液的黏度在质量分数小于 2.0 % 时黏度随着质量分数的增加而缓慢增大, 当质量分数高于 2.0 % 时黏度急速增大。

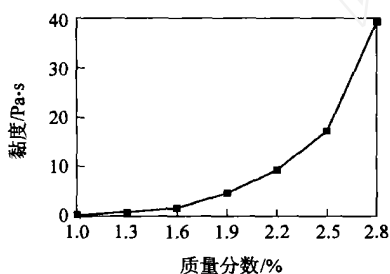


图 2 羟乙基甲壳素水溶液的表观黏度与质量分数的关系 (25 °C)

Fig. 2 Relationship between apparent viscosity and concentration of glycolchitin

## 2.3 表观黏度与剪切速率双对数关系

实验温度 25 °C, 用羟乙基甲壳素配制了质量分数为 1 %, 1.3 %, 1.6 %, 1.9 %, 2.2 %, 2.5 %, 2.8 % 系列的水溶液, 用 NDJ-4 旋转黏度计测不同剪切速率下溶液的黏度。羟乙基甲壳素的水溶液表观黏度与剪切速率对数关系见图 3。黏度与剪切速率的双对数关系呈线性, 随剪切速率的增加, 黏度下降。1 % 的溶液黏度几乎不随剪切速率变化, 接近牛顿流体的性质。随着质量浓度的上升, 溶液的黏度随剪切速率的增加而下降的趋势表现明显, 表现出假塑性流体的特点。在切应力的作用下, 高分子链段的缠结被拉伸, 分子取向一致性增加, 表现为表观黏度的下降。

## 2.4 一定温度下溶液的表观黏度半经验模型<sup>[6]</sup>

非牛顿流体的流动行为公式  $\eta = K D^{n-1}$  (1) 式

中,  $K$  为稠度因数, 是  $w$  ( $w$  表示质量分数) 的一元函数;  $n$  为非牛顿指数, 也是  $w$  的一元函数。得到

$$\lg \eta = \lg K + (n - 1) \lg D \quad (2)$$

由数据点的线形拟合, 可求出 7 组流体的  $n$ ,  $K$  值,  $n$  值皆小于 1, 随着浓度增加,  $n$  值变小 (见图 5)。表明该溶液属于假塑性流体。稠度因数  $K$  则随着浓度增加迅速增大 (见图 4), 增稠能力不断增加, 转折点约在 2 % 附近。设式中

$$K = f_1(w), \quad n = f_2(w)$$

由  $\lg \eta = \lg K + (n - 1) \lg D$  在一定的  $w$  下,  $\lg \eta$  与  $\lg D$  为线形关系, 对  $\eta - D$  实验数据采用线形回归方法, 即可得到不同  $w_i$  下的  $K_i$  和  $n_i$  值,  $K_i = f_1(w_i)$ ,  $n_i = f_2(w_i)$  利用  $K_i - w_i$  和  $n_i - w_i$  数据, 进行多项式回归, 即可得到  $K = f_1(w)$ ,  $n = f_2(w)$  关系。

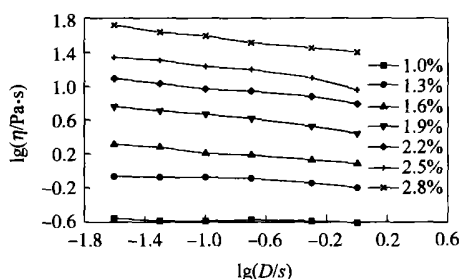


图 3 剪切与表观黏度的双对数关系 (25 °C)

Fig. 3 Logarithmic plot of shear ratio and apparent viscosity

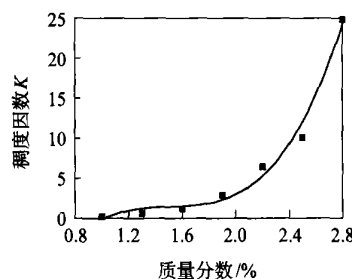


图 4 稠度因数与质量分数的多元线性回归关系

Fig. 4 Regression of  $K$  and curve calculated from formula  $f_1(w)$

回归公式的求取: 根据以上分析, 将线形回归与多项式回归联用, 本文可以得到溶液表观黏度与质量分数和剪切速率的公式。25 °C 时此溶液体系的  $K$  和  $n$  的关系表示如下

$$K = f_1(w) = 2.32552 - 5.21188(w - w_0) + 11.98505(w - w_0)^2 + 10.20885(w - w_0)^3$$

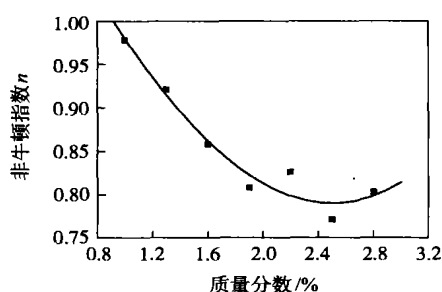


图5 非牛顿指数与质量分数的多元线性回归关系

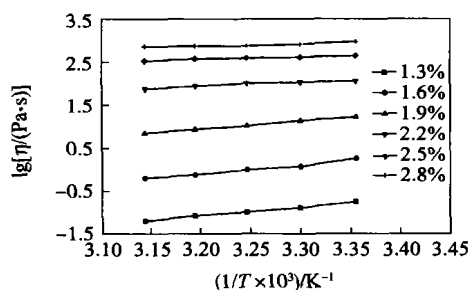
Fig. 5 Regression of  $n$  and curve calculated from formula  $f_2(w)$ 

$$n = f_2(w) = 0.82257 - 0.10656(w - w_0) + 0.08214(w - w_0)^2 + 0.0072(w - w_0)^3$$
 ( $w$  为  $w$  的平均值)

所以 25 时羟乙基甲壳素水溶液的表观黏度半经验公式可以表示为  $\eta = f_1(w) D^{f_2(w) - 1}$

## 2.5 温度对流变行为的影响

剪切速率  $0.5 \text{ s}^{-1}$ , 在温度为 25, 30, 35, 40, 45 时分别测定不同质量分数的羟乙基甲壳素水溶液的表观黏度, 表观黏度对数与  $1/T$  关系见图 6, 由图 6 的线性关系可以求得黏流活化能  $E_a$  (见表 1)。

图6  $\ln \eta$  与  $T^{-1}$  的关系Fig. 6 Relation between  $\ln \eta$  and  $T^{-1}$ 表1 不同质量分数的羟乙基甲壳素水溶液黏流活化能  $E_a$ Table 1 Activity energy  $E_a$  of different content of glycolchitin solution

| 质量分数 $w/\%$                             | 1.3    | 1.6    | 1.9    | 2.2   | 2.5   | 2.8   |
|-----------------------------------------|--------|--------|--------|-------|-------|-------|
| $E_a/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ | 16.869 | 16.781 | 14.934 | 7.066 | 4.304 | 4.267 |

由表 1 可见其黏流活化能低于纤维素黏胶的黏流活化能 ( $23 \sim 30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 其黏流活化能随着浓度增加而减小, 经回归得出黏流活化能  $E_a$  与质量分数关系为  $E_a = 31.8495 - 10.315w$ , 相关因数  $R = 0.9430$ 。从图 6 可以看出, 随着温度的上升, 溶

液的表观黏度下降, 但质量浓度越高, 其下降的趋势就越不明显。可以认为随着溶液的质量分数的增大, 溶液偏离牛顿流体, 分子间作用力就越大, 受温度影响减小。

## 2.6 pH 对溶液的触变性影响

2.5% 的羟乙基甲壳素水溶液, 在 25 的实验条件下。溶液的 pH 值为 7, 以少量的 HCl 和 NaOH 来调节体系 pH 值, 得到 pH<sub>1</sub>, pH<sub>3</sub>, pH<sub>5</sub>, pH<sub>9</sub>, pH<sub>11</sub>, pH<sub>13</sub> 等一系列的水溶液, 考察 pH 值对水溶液触变性能的影响。

图 7 表明, pH<sub>7</sub> 的溶液体系黏度最大, 加入少量的 HCl 或 NaOH 调节体系 pH 值都会引起溶液离子强度的增大, 使 HECH 分子链段在水中更加舒展, 导致黏度的减小。因此 pH<sub>7</sub> 的溶液黏度最大, 而高于或低于 pH<sub>7</sub> 的溶液黏度都减小; 不同 pH 值的溶液都表现了正触变性, 前 5 min 的上升趋势明显, 逐渐趋于平缓。pH<sub>5</sub> 的溶液体系正触变性最强, 黏度上升趋势明显。pH<sub>3</sub> 的溶液体系正触变性最弱, 表现为黏度值先是缓慢上升, 后期基本不升高。pH<sub>1</sub> 的溶液体系黏度最小, 其黏度值先上升后又有下降趋势。羟乙基甲壳素具有少量游离氨基, 在酸性溶液中带少量的正电荷。离子键的作用对氢键作用有影响, 因此酸性的流体触变行为与中性和碱性流体有所不同。以 pH<sub>5</sub> 的溶液表现最为明显, 高分子链由伸展的构象到蜷曲的构象的恢复时间很长, 表现为表观黏度的不断上升。

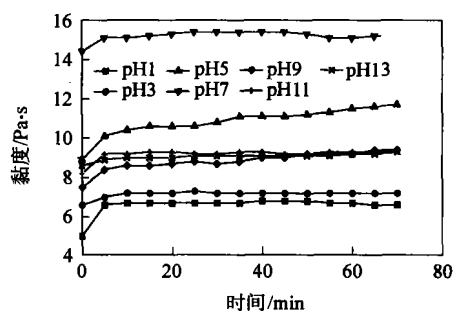


图7 不同 pH 值羟乙基甲壳素水溶液的触变性能

Fig. 7 Thixotropic behavior of glycolchitin solution at different pH values

## 2.7 电解质对溶液的触变性能影响

配制 2.5% 的羟乙基甲壳素水溶液, 加入不同质量的 NaCl, AlCl<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>。配制浓度分别为 0.01, 0.05, 0.1, 1 mol/L 的溶液, 测定其触变性, 以确定离子强度对水溶液的触变性能影响。

图 8 表明, 不同 NaCl 浓度的羟乙基甲壳素水溶

液都表现了正触变性,0.05 和 0.1 mol/L 的溶液的触变恢复过程不稳定,可能是离子键作用与氢键作用相互竞争的原因。当离子强度达到 0.1 mol/L 时,离子键作用取代大部分氢键作用,黏度的恢复就比较平稳了;加入  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  的触变行为与  $\text{NaCl}$  类似,都是正触变体系;同时还研究了加入 0.5% 的十二烷基磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵和失水三梨醇油酸钠、柠檬酸、苯甲醇、褐藻酸钠等不同体系的触变性,所有溶液都表现出正触变性,只是触变程度有所不同。

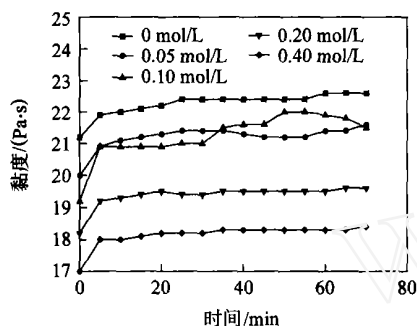


图8 不同 NaCl 浓度的羟乙基甲壳素水溶液的触变性能

Fig. 8 Thixotropic behavior of glycolchitin solution at different NaCl concentrations

### 3 结论

在实验范围内羟乙基甲壳素水溶液属于假塑性流体,其稠度因数为 0.252 ~ 24.830,非牛顿指数为 0.803 ~ 0.978;随着质量分数的增大,稠度因数增

大,非牛顿指数减小,是典型的幂律流体;溶液的质量分数越大,黏流活化能越小;不同 pH 值的溶液都具有正触变性。加入  $\text{NaCl}$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  等电解质的溶液同样表现为正触变性。加入柠檬酸等有机物和表面活性剂的溶液均为正触变性。

### 参 考 文 献

- [1] 陈碧琼,孙康,范永忠,等. 甲壳素溶液流变性能的初步研究[J]. 功能高分子学报,2002,15(3):311 - 314
- [2] 王伟,徐得时. 壳聚糖浓溶液流变性质研究-分子量的依赖性[J]. 高分子学报,1995(5):596 - 600
- [3] Hidenori Yamada, Taiji Imoto. A convenient synthesis of glycolchitin a substrate of lysozyme [J]. Carbohydrate Research, 1981,92:160 - 162
- [4] 戴肖南,侯万国,李淑萍,等. Mg-Al-MMH 高岭土分散体系触变性研究[J]. 高等学校化学学报,2001,22(9):1578 - 1580
- [5] 李淑萍,侯万国,戴肖南,等. 剪切速率对 Fe-Al-Mg-MMH/钠质蒙脱土悬浮体触变性的影响[J]. 化学学报,2002,60(4):749 - 752
- [6] 张军,吴石山,郑昌仁,等. SBS 浓溶液流动行为与黏度模型的研究[J]. 高分子材料科学与工程,2002(5):163 - 166
- [7] 李淑萍,侯万国,戴肖南,等. pH 值对 Fe-Al-Mg-MMH/钠质蒙脱土悬浮体触变性的影响[J]. 高等学校化学学报,2002,23(9):1763 - 1766

## Rheological property of glycolchitin aqueous solution

Zhao Yu<sup>1</sup> Chen Guo-hua<sup>1</sup> Jin Zhi-tao<sup>1</sup> Gao Cong-jie<sup>2</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, the Ocean University of China, Qingdao Shandong 266003, China;

2. Development Center of Water Treatment Technology, SOA, Hangzhou Zhejiang 310012, China)

**Abstract:** The factors influencing the rheological property of glycolchitin aqueous solution were studied at different mass percentages (1% ~ 2.8%) and the different temperature (25 ~ 45 °C). The results show that it is a pseudoplastic fluid and its flowing behaviour is coincided with the power-law. A semi-experimental equation for  $K_i$  and  $n$  at a constant temperature was obtained by the multiple variable regression of the experimental data. The activity energy decreased with the increase in the concentration. The result of the thixotropic experiment of series pH values of glycolchitin solution shows they are positive thixotropic liquids. Series of solutions added into different amount of inorganic salt shows a positive thixotropic behaviour too.

**Key words:** glycolchitin; rheological property; thixotropy

(责任编辑 云志学)