

丙烯酰胺与二(烯丙基)十二胺在羧甲基纤维素上的 接枝共聚物合成与表征*

张 健 谢续明

(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

张黎明 李卓美

(中山大学化学与化学工程学院高分子研究所 广州 510275)

李 健 罗平亚

(西南石油学院油气藏地质与开发工程国家重点实验室 南充 637001)

摘 要 以十二胺与3-氯丙烯的反应物二(烯丙基)十二胺(DALA)、丙烯酰胺(AM)和羧甲基纤维素(CMC)为原料,合成了疏水化水溶性两性纤维素接枝共聚物(CGAL).利用FTIR、¹H-NMR、MS和元素分析(EA)等方法确证了DALA的结构.考察了CMC的取代度与浓度,AM、DALA与引发剂浓度,温度及pH等因素对接枝共聚的影响.通过FTIR对CGAL进行了分析.借助比色滴定、EA和GPC等手段测定了CGAL的组成与分子量.TG分析和粘度法研究了CGAL及其溶液的热稳定性.纤维素酶降解试验说明CGAL具有生物降解性.

关键词 羧甲基纤维素,接枝共聚物,合成,表征,疏水改性,水溶性

水溶性聚合物增粘剂,如聚丙烯酰胺(PAM)类和聚丙烯酸(PAA)类等已得到了广泛应用^[1,2],它们在淡水中具有优良的增粘性能,而在盐水中或较高温度下,其增粘性会被大大削弱^[3].因此,具有耐盐增粘性能的疏水化水溶性聚合物的研究就成了近年来水溶性聚合物领域研究的热点之一^[4].目前,有关合成聚合物PAM和PAA类的疏水改性研究,已有大量的报道^[5,6],但对天然产物纤维素类的疏水改性研究相对较少,且主要作为表面活性剂用^[7].研究发现疏水改性的PAM的水溶性很差、抗剪切和耐温增粘性能较差及排放物易造成环境污染^[8].针对这种情况,我们拟综合疏水改性PAM的耐盐增粘性能,羧甲基纤维素的优良水溶性、抗剪切增粘性能、一定的耐温能力和环境友好性(可生物降解)^[9],以及两性离子聚合物的特殊功能作用^[10]于一体,通过聚合物结构设计,合成具有优良性能的疏水化水溶性两性纤维素接枝共聚物.

本文合成出新型疏水单体二(烯丙基)十二胺(DALA),并以DALA、丙烯酰胺(AM)及羧甲基纤维素(CMC)为原料,制备了疏水化水溶性两性纤维素接枝共聚物(CGAL),研究了其接枝共聚规律,分析了其结构与组成、热稳定性和生物降解性.其独特的水溶液性质将在后续论文中报道.

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

十二胺(LA),Nacalai Tesque Inc, Kyoto, Japan. 3-氯丙烯(AC),分析纯,沈阳新西化工厂. AM,化学纯,广州化学试剂厂,用丙酮重结晶纯化. CMC,广州红光化工厂,用水/乙醇的混合溶剂(体积比80:20)提洗3次,真空干燥,用凝胶渗透色谱法测得分子量为 1.41×10^5 ,电导滴定法^[11]测定取代度(DS). 过硫酸钾(PPS),分析纯,上海爱建试剂厂,经蒸馏水重结晶纯化. 甲基丙烯酸二甲氨基乙酯(DMAEMA),山东齐鲁石化公司,经减压蒸馏精制. 硫酸羟胺($(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$),分析纯,上海试剂四厂. $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,分析纯,广州化学试剂厂. 四苯硼酸钠,分析纯,上海试剂一厂. 纤维素酶(Cellulase (Onozuka R-10)), Yakult Biochemicals Co Ltd, Japan.

FT-IR 仪, Analect 公司 Rex-65A 型,分辨率 4 cm^{-1} , KBr 压片; ¹H-NMR 仪, Bruker 公司 DRX-400 型, CD_3COCD_3 为溶剂, 内标 TMS ($\delta = 0$); GS-MS 仪, VG ZAB-HS, FAB 源, 3-硝基苄醇作基质; CHN-O-Rapid 元素分析仪, Heraeus 公司; 721A 型数字式分光光度计, 上海第三分析仪器厂; GPC 仪, Waters-244 型, Ultrahydrogel 1000 色谱柱, 柱长 30 cm, 标样 Pullulan (Aldrich Chemical Co), 淋洗剂

* 2001-03-07 收稿, 2001-08-26 修稿; 油气藏地质与开发工程国家重点实验室和国家自然科学基金资助项目(基金号 29804011)

流速 0.6 mL/min, 进样量 100 μ L, 柱温 30 $^{\circ}$ C, 淋洗剂为 0.1 mol/L NaNO_3 + 5% (V/V) CH_3OH 的蒸馏水溶液, 示差折光法检测聚合物响应; TGA-51 热重分析仪, Dupont 2000, 升温速度 10 K/min; 乌氏粘度计, 内径 0.57 mm, 溶剂为 0.5 mol/L NaCl 水溶液, 测定温度 25 $^{\circ}$ C.

1.2 合成

1.2.1 DALA 的合成 以 THF 为溶剂, AC 和 LA 按摩尔比 1.1:1 加入三颈瓶中, 30 $^{\circ}$ C 搅拌反应 4~6 h, 用与 LA 等摩尔的 50% NaOH 水溶液中和反应液, 分离水层得到烯丙基十二胺 (ALA) 溶液. 接着加入过量的 AC 于 ALA 溶液中, 40 $^{\circ}$ C 搅拌反应一天, 用 NaOH 水溶液中和后, 分离水层, 加入少量阻聚剂对苯二酚, 60 $^{\circ}$ C 旋转蒸发, 得到淡黄色物质, 再用无水乙醚浸泡 3 次, 旋转蒸发成较稠的液体, 抽提、真空干燥, 得到白色粉末 DALA.

1.2.2 CGAL 的合成 将 CMC 水溶液投放到四口圆底烧瓶中, 通氮气, 一定温度下, 搅拌 20~30 min, 加入适量的引发剂 PPS 及 DMAEMA, 20 min 后, 滴加 AM 与 DALA 的混合溶液 (H_2O /DMF 混合溶剂), 反应 5~6 h. 用乙醇萃取分离得到粗接枝共聚物 R_0 , 然后按步骤: (1) 将 R_0 、CMC、同样条件下合成的 AM 均聚物 PAM 以及 AM 与 CMC 的接枝共聚物 CGA 分别浸泡在去离子水中, CMC 3 h 溶解, CGA 4.5 h 溶解, PAM 6 h 溶解, R_0 未完全溶解, 将 R_0 过滤分离, 去除 CMC、CGA 及 PAM, 得到产物 R_1 ; (2) 将 R_1 、同样条件下制备的 DALA 与 CMC 的接枝共聚物 CGL、AM 与 DALA 的共聚物 AMDL 以及 DALA 的均聚物 PDALA 分别浸泡在水/甲醇 (60:40, V/V) 的混合溶剂中, PDALA 4 h 溶解, AMDL 7 h 溶解, R_1 9 h 时部分溶解, CGL 未溶解, 7 h 时分离 R_1 , 去除 PDALA 及 AMDL, 将 R_1 的过滤物继续溶解, 9 h 时过滤分离, 去除 CGL, 将滤液萃取分离得到产物 R_2 ; (3) 将 R_2 按同样步骤再处理两次, 真空干燥, 粉细得到 CGAL, GPC 图谱 (图 1) 表明 CGAL 为纯净的接枝共聚物.

2 结果与讨论

2.1 DALA 的结构分析

DALA 的 FTIR: $\text{C}=\text{C}$, 1643 cm^{-1} ; $=\text{CH}-$, 3048 cm^{-1} 与 1020 cm^{-1} ; $-\text{CH}_3$, 2924 cm^{-1} 、2853 cm^{-1} ; $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 4$), 723 cm^{-1} ;

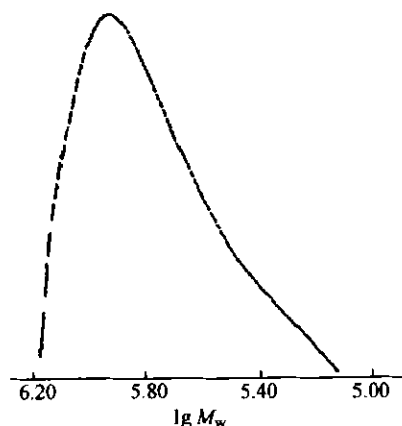


Fig. 1 Gel permeation chromatography of CGAL

$\text{C}-\text{N}=\text{C}_2$ (叔胺), 1152 cm^{-1} (弱); $-\text{CH}_2-\text{N}=\text{C}$, 2781 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ 分析结果如图 2 及表 1. MS 分析中各峰的 m/e 分别为: 264, 238, 226, 110, 55. 元素分析测得 C、H 和 N 的含量 (wt%, 括号内为计算值) 分别为 81.37 (81.51)、13.33 (13.21) 与 5.30 (5.28).

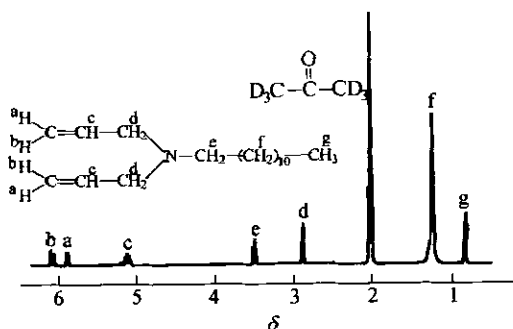


Fig. 2 $^1\text{H-NMR}$ spectrum of DALA

Table 1 The assignment of $^1\text{H-NMR}$ signals for DALA

δ	6.06	5.86	5.10	3.49	2.91	1.29	0.86
Assignment	b	a	c	e	d	f	g

2.2 接枝共聚规律

接枝参数按文献 [12] 方法计算如下:

$$\text{接枝率 } G(\%) = \frac{W_2 - W_0}{W_0} \times 100$$

$$\text{接枝效率 } E(\%) = \frac{W_2 - W_0}{W_1 - W_0} \times 100$$

$$\text{单体接枝转化率 } M(\%) = \frac{W_2 - W_0}{W_3} \times 100$$

式中, W_0 、 W_1 、 W_2 及 W_3 分别为 CMC、粗接枝共聚物、CGAL 与单体 (AM + DALA) 的质量 (g).

Table 2 The graft parameters of the graft copolymerization under the different conditions

No	DS	Con of raw mater(g/dL)			Con of I(mmol/L)		T (℃)	pH	Graft parameters(%)		
		CMC	AM	DALA	PPS	DMAEMA			G	E	M
1	0.54	1.2	4	0.4	3	3	45	5.5	300	90	85
2	0.68	1.2	4	0.4	3	3	45	5.5	253	83	74
3	0.72	1.2	4	0.4	3	3	45	5.5	254	78	71
4	0.83	1.2	4	0.4	3	3	45	5.5	181	54	51
5	0.68	0.3	4	0.4	3	3	45	5.5	631	63	58
6	0.68	0.8	4	0.4	3	3	45	5.5	338	68	63
7	0.68	2.0	4	0.4	3	3	45	5.5	153	81	71
8	0.68	3.0	4	0.4	3	3	45	5.5	70	60	49
9	0.68	1.2	1	0.4	3	3	45	5.5	56	63	53
10	0.68	1.2	2	0.4	3	3	45	5.5	121	71	63
11	0.68	1.2	3	0.4	3	3	45	5.5	212	85	77
12	0.68	1.2	6	0.4	3	3	45	5.5	229	52	43
13	0.68	1.2	4	0.15	3	3	45	5.5	241	71	69
14	0.68	1.2	4	0.3	3	3	45	5.5	306	86	85
15	0.68	1.2	4	0.5	3	3	45	5.5	301	88	80
16	0.68	1.2	4	0.6	3	3	45	5.5	297	80	76
17	0.68	1.2	4	0.4	0	3	45	5.5	0	0	0
18	0.68	1.2	4	0.4	1	3	45	5.5	175	56	46
19	0.68	1.2	4	0.4	2	3	45	5.5	238	75	63
20	0.68	1.2	4	0.4	4	3	45	5.5	302	87	81
21	0.68	1.2	4	0.4	6	3	45	5.5	102	35	29
22	0.68	1.2	4	0.4	3	0	45	5.5	51	22	16
23	0.68	1.2	4	0.4	3	1	45	5.5	125	38	34
24	0.68	1.2	4	0.4	3	2	45	5.5	279	79	76
25	0.68	1.2	4	0.4	3	4	45	5.5	303	89	84
26	0.68	1.2	4	0.4	3	6	45	5.5	188	57	52
27	0.68	1.2	4	0.4	3	3	30	5.5	85	30	24
28	0.68	1.2	4	0.4	3	3	40	5.5	233	65	63
29	0.68	1.2	4	0.4	3	3	50	5.5	288	86	80
30	0.68	1.2	4	0.4	3	3	60	5.5	196	54	50
31	0.68	1.2	4	0.4	3	3	45	3.0	0	0	0
32	0.68	1.2	4	0.4	3	3	45	4.0	171	48	45
33	0.68	1.2	4	0.4	3	3	45	6.0	283	87	82
34	0.68	1.2	4	0.4	3	3	45	7.0	243	69	65
35	0.68	1.2	4	0.4	3	3	45	8.0	190	65	52

Reacting time:5 ~ 6 h

表 2 表明,(1)随着 CMC 的取代度(DS)增大(No 1~4),大分子链上的可反应位置减少,接枝反应困难,导致接枝参数 *G*、*E* 和 *M* 减小.但是,为了保证 CMC 的良好水溶性,DS 只有在合适的范围内,接枝共聚反应才比较容易发生.(2)当 CMC 浓度低时,体系粘度小,利于聚合反应,粗接枝物多,*G* 大;纯接枝物少决定了 *E* 小;同时,AM 和 DALA 自身或相互间的碰撞增多,均聚或共聚反应容易发生,因而 *M* 也小(No 5~8 及 No 2). CMC 浓度过高时,反应体系粘度大,单体自由基向纤维素链的扩散运移受阻,反应几率减小,结果接枝参数低.本反应体系,CMC 浓度 1.2 g/dL 左右,*E* 和 *M* 呈现最大值,而 *G* 较大.(3)AM 浓度提高,*G*、*E* 和 *M* 上升到最大值后再降低(No 9~12 及 No 2),如 AM 浓度为 4% 时,*G*、*E* 和 *M* 分别达到 253%、83% 和 74%;AM 浓度大于 4% 时,自身

分子间碰撞几率增大,利于均聚,因此 *G*、*E* 和 *M* 都减小.(4)DALA 浓度在 0.15%~0.6% 范围内,接枝参数的变化幅度较小(No 13~16 及 No 2).可能是 DALA 浓度相对较低,对接枝反应的影响弱于 CMC 和 AM.(5)PPS/DMAEMA 引发体系引发 AM 的聚合过程中,DMAEMA 不仅参与引发反应,还可结合到 AM 的聚合物链中,获得分子量上千万的 PAM,即 DMAEMA 具有引发和参与聚合的双重功能,特别是使聚合物链产生支化^[13].本文将该引发体系用于 CMC 的接枝共聚反应,获得了较理想的接枝参数(No 17~26 及 No 2).(6)PPS/DMAEMA 氧化还原引发体系的反应活化能低,在较低温度时就可引发接枝共聚,所以温度在 45~50℃ 之间,就可获得较佳接枝参数(No 27~30 及 No 2).温度过高时,自由基终止反应速度大于接枝反应速度,表现为接枝参数减小.(7)pH<5.5

时,CMC 中的 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 转变成 $-\text{CH}_2\text{COOH}$ —其溶解性变差,离开液相的趋势自然增加;CMC 的聚电解质行为逐渐消失,大分子链蜷曲包裹反应基团;AM 的反应活性降低,以及 H^+ 捕获自由基降低引发效率;域而接枝参数小(No 31~32). pH 在 5.5~6.0 时,即弱酸性环境,DALA 的叔胺变成带正电的季铵,它与 $-\text{CH}_2\text{COO}^-$ 的静电亲和作用使 DALA 易接近 CMC 发生反应,同时 DALA 的水溶性增强,更多的 DALA 参与接枝共聚反应,因此可获得较佳接枝参数(No 2 及 No 33). pH 偏碱性

时,AM 的反应活性提高,更易均聚,参与接枝反应的量减少,导致接枝参数减小(No 35).

2.3 CGAL 的 FTIR 分析

CGAL 的 FTIR (图 3): CMC (环醚, 1068 cm^{-1} ; $-\text{COO}^-$, 1592、1412 cm^{-1}); $-\text{CONH}_2$ (3420、3190、1650、1350 cm^{-1}); DALA ($-(\text{CH}_2)_7-$, 724 cm^{-1} ; $-\text{CH}_3$, 2920 cm^{-1} 、2850 cm^{-1} ; 环状叔胺, 2741 cm^{-1} 、1158 cm^{-1}). 表明接枝共聚物 CGAL 是由 CMC、AM 和 DALA 组成,其结构式为:

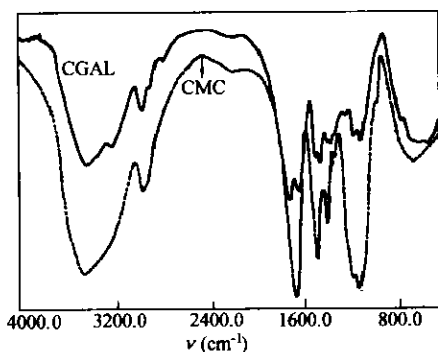
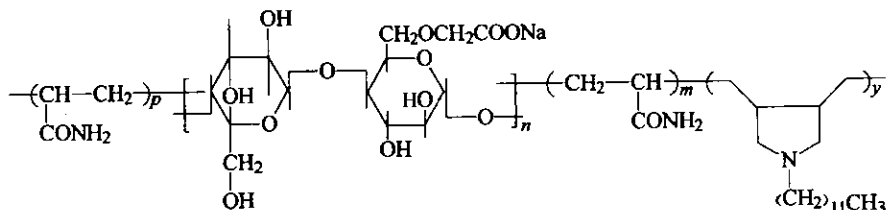


Fig. 3 FTIR spectra of CGAL and CMC

2.4 CGAL 的组成分析

由元素分析测得单位质量 CGAL 中 N 的含量为 W_N , 比色滴定法^[14]测得 AM 的含量为 W_B , 则 CMC 与 DALA 的百分含量 W_A 和 W_L 分别为:

$$W_A = (1 - W_B - W_L) \times 100$$

$$W_L = \left(\frac{W_N}{14} - \frac{W_B}{71} \right) \times 265 \times 100$$

式中, 14 为 N 的原子量, 71 和 265 分别为 AM 及 DALA 的分子量. 分析结果如表 3 所示.

Table 3 The composition and molecular weight of CGAL

Sample	W_N (%)	CMC/AM/DALA (%)	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$
CGAL-1	15.00	20.9/74.9/4.2	4.3
CGAL-2	13.15	31.8/66.1/2.1	4.1
CGAL-3	14.25	23.6/70.8/5.6	7.4
CGAL-4	12.48	34.6/62.5/2.9	8.5
CGAL-5	11.47	38.3/56.9/4.8	6.2
CGAL-6	13.65	26.3/67.6/6.1	5.8

The molecular weight of CGAL was determined by GPC

2.5 CGAL 的热稳定性

2.5.1 CGAL 固体的热稳定性 图 4 表明, CGAL 的主热分解区为 298~427 $^{\circ}\text{C}$, 热分解 65% 左右. 第一分解峰 298 $^{\circ}\text{C}$, 主要为纤维素骨架结构的热分解; 第二分解峰 427 $^{\circ}\text{C}$, 主要为碳碳单键链节的分解; 第三分解峰 540 $^{\circ}\text{C}$, 为碳氮键进一步缓慢分解成小分子化合物, 失重 20% 左右.

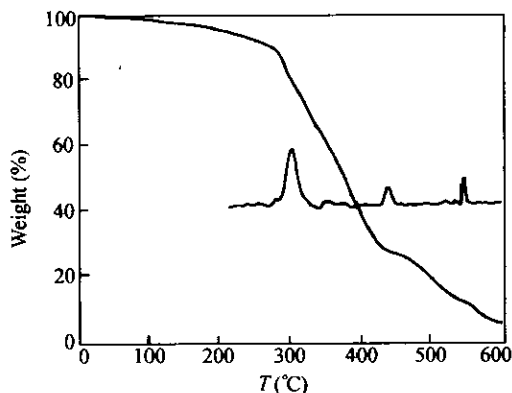


Fig. 4 TG diagram of CGAL-5

2.5.2 CGAL 水溶液的热稳定性 将 CGAL 水溶液密闭在烧瓶中于 100 $^{\circ}\text{C}$ 下静置 2 天, 温度降至 25 $^{\circ}\text{C}$ 后, 测定高温作用前后水溶液比浓粘度的变化来衡量其溶液的热稳定性. 高温作用后, CGAL-5 溶液的粘度从 11.24 dL/g 减小到 8.12 dL/g, 粘度降低 28%; CMC 溶液粘度从 4.7 dL/g 减小到 2.35 dL/g, 粘度降低 50%. 由此可见, CGAL 溶液的热稳定性强于 CMC 溶液, 即增强了聚合物溶液的耐温性.

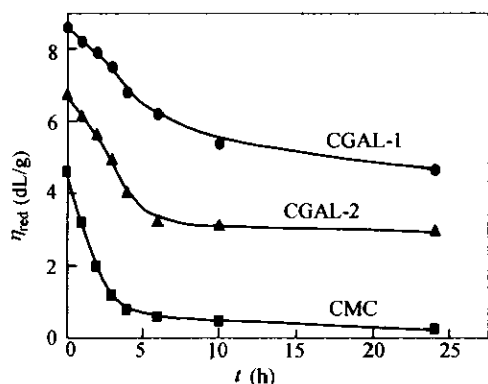


Fig. 5 The biodegradability of the graft copolymers

The solutions of the graft copolymers containing 3 g/dL Cellulase were maintained at 40 °C, the reduced viscosities were measured at 25 °C

2.6 CGAL 的生物降解性

CGAL 分子结构中,CMC 支链上引入了相对惰性的 PAM 链结构^[15]及 AM 与 DALA 的共聚物支链结构,抵抗纤维素酶降解的能力增强;接枝支链分子间或分子内的疏水缔合作用形成的紧密疏水缔合聚集体结构包裹纤维素分子链的葡萄糖单元,阻止酶细菌对葡萄糖单元的进攻;纤维素酶为亲水性物质,CMC 经疏水改性后其亲水性下降,引起纤维素酶与 CGAL 间的亲和性减弱,降解变慢.因此,CGAL 的生物降解能力减弱.据报道可用溶液粘度随时间而变化的方法来衡量纤维素衍生物生物降解的能力^[16],纤维素酶降解试验表明降解能力为 CMC > CGAL-2 > CGAL-1 (图 5),如纤维素酶作用下,4 h 时,CMC 的粘度降低 80%;6 h 时,CGAL-2 的粘度降低 52%,之后粘度缓慢降低;10 h 时,CGAL-1 粘度降低 37%,24 h 时再降低 8%.

REFERENCES

- Mathakiya I, Vangani V, Rakshit A K. J Appl Polym Sci, 1998, 69(2): 217 ~ 228
- Adrew J K, Kalph H C. Macromol, 1999, 32(8): 2803 ~ 2805
- Dan Yi (淡宜), Wang Qi (王琪). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 1997, 18(5): 818 ~ 822
- Zhang Yunxiang (张云祥), Fang Qin (方勤). J Functional Polym (功能高分子学报), 1997, 10(1): 102 ~ 109
- Ye Lin (叶林), Huang Ronghua (黄荣华). Polym Materials Sci Eng (高分子材料科学与工程), 1998, 14(3): 67 ~ 70
- Wang K T, Iliopoulos I, Audebert R. Polym Bulletin, 1988, 20: 577 ~ 582
- Cao Ya (曹亚), Li Huilin (李惠林), Xu Xi (徐僖). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 1997, 18(6): 985 ~ 989
- Branham K D, Davis D L, Middleton J C, McCormick C L. Polym, 1994, 35(20): 4429 ~ 4436
- Huang Shaojie (黄少杰), Chen Danqing (陈丹青), Zhang Liming (张黎明). Chinese J Appl Chem (应用化学), 1998, 15(5): 115 ~ 116
- Zhang Liming (张黎明). Oilfield Chem (油田化学), 1997, 14(2): 166 ~ 174
- Li Zhuomei (李卓美), Zhang Weibang (张维邦), Lu Peili (卢沛理). Oilfield Chem (油田化学), 1988, 5(1): 42 ~ 50
- Gaylord N G. J Macromol Sci Chem, 1976, A10: 737 ~ 757
- Zhang Zhenyu (张贞裕), Zu Chunxing (祖春兴), Qiao Liyan (乔丽艳). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1990, (5): 623 ~ 627
- Zhang Zhixian (张志贤), Zhang Ruigao (张瑞镇). Quantitative Analysis of Organic Functional Groups (有机官能团定量分析). Beijing (北京): Chemistry Industry Press (化学工业出版社), 1990. 292 ~ 293
- Seaman J K. Handbook of Water Soluble Gums and Resins. Davidson R L Ed. New York: McGraw-Hill, 1980. 6 ~ 9
- Deshmukh S R, Singh R P. J Appl Polym Sci, 1986, 32(8): 6163 ~ 6176

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE GRAFT COPOLYMERS OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE WITH ACRYLAMIDE AND DIALLYLLAURYLAMINE

ZHANG Jian, XIE Xuming

(*Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

ZHANG Liming, LI Zhuomei

(*Institute of Polymer Science, College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

LI Jian, LUO Pingya

(*State Key Laboratory of Oil/Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum Institute, Nanchong 637001*)

Abstract A novel hydrophobic comonomer diallyllaurylamine(DALA) has been prepared by tertiary amination of laurylamine and allylchloride in THF, and a series of the hydrophobically-modified amphoteric cellulosic graft copolymers(CGAL) of carboxymethylcellulose(CMC) with acrylamide(AM) and DALA have been synthesized employing potassium persulfate and dimethylaminoethyl 2-methacrylate as initiators in the mixed solvent of distilled water and DMF for the first time. DALA was characterized by means of FTIR, $^1\text{H-NMR}$, MS and elemental analysis. The graft copolymerizations were investigated as a function of degree of substitution and concentration of CMC, concentration of AM, DALA and initiators, temperature and pH. CGAL was analyzed through FTIR. The composition and molecular weight of CGAL were determined making use of colorimetric titration, elemental analysis and gel permeation chromatography. Thermostability of CGAL and its aqueous solution was studied by thermogravimetry and viscometry. It has been shown that CGAL is biodegradable.

Key words Carboxymethylcellulose, Graft copolymer, Synthesis, Characterization, Hydrophobic modification, Water-soluble