

水溶性接枝聚多糖的研究

III 丙烯酰胺对淀粉与二甲基丙烯酸酯乙基季铵丙磺酸内盐接枝的影响^{*}

胡子恒, 张黎明

(中山大学高分子研究所, 广东 广州 510275)

摘 要: 采用自由基溶液聚合法, 以硝酸铈铵 (CAN) /酸为引发体系, 在淀粉与二甲基丙烯酸酯乙基季铵丙磺酸内盐 (DMAPS) 的二元接枝共聚反应的基础上, 研究了淀粉与丙烯酰胺 AM 和 DMAPS 的三元接枝共聚反应, 并着重比较了丙烯酰胺的加入对接枝反应条件以及接枝产物结构性能的影响。应用了红外光谱及元素分析对产物进行了结构表征, 并考察了接枝物的抗粘土水合性能。

关键词: 淀粉; 接枝共聚; 甜菜碱型两性聚合物

中图分类号: O636.11 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2002) 02-0044-05

近年研究发现, 具有反聚电解质溶液行为的两性聚合物在油田开采中有很好的应用发展前景, 不仅是一种新型钻井液增粘剂, 而且还是一种综合性能优越的固井水泥外加剂^[1]。曾已成功地合成了具反聚电解质效应的淀粉与二甲基丙烯酸酯乙基季铵丙磺酸内盐的二元接枝共聚物 (St-DMAPS)^[2], 但发现要得到高接枝率的接枝物的反应条件比较苛刻, 而且接枝产物的溶解性不太理想。

在先前的淀粉与丙烯酰胺 (AM) 和二甲基二烯丙基氯化铵 (DMAAC) 的三元接枝共聚反应的研究中发现, 丙烯酰胺对提高接枝率、改善了接枝物水溶性起着重要作用^[3]。因此, 本文在淀粉与 DMAPS 的二元接枝反应的基础上^[2], 引入单体 AM, 进行三元接枝反应。①提高反应的接枝率, 并使原来较为苛刻的反应条件有所改善, 为实现工业化生产提供可能; ②在二元接枝物所具有的反聚电解质效应等特性不损失的前提下, 改善产物水溶性; ③由于较便宜的 AM 单体的引入, 大大降低了接枝产物的价格性能比。并分别从接枝反应条件和接枝产物结构性能两方面, 就丙烯酰胺对淀粉与 DMAPS 的接枝的影响进行了探讨。

1 实验部分

1.1 材 料

马铃薯淀粉: 商品级; 二甲基丙烯酸酯乙基季铵丙磺酸内盐 (DMAPS): 进口, 广州精细化工有限公司提供; 丙烯酰胺 (AM)、丙酮: 均为化学纯; 硝酸铈铵、硫酸、氯化钠: 均为分析纯。

1.2 合成及样品纯化

参照文献^[2]的方法, 以硝酸铈铵/酸为引发体

系, 通过溶液自由基聚合, 制得淀粉-AM-DMAPS 三元接枝共聚的粗枝物。并参照文献^[2]的方法使用 Soxhlet 提取器纯化样品。

1.3 IR 分析

将烘干后的马铃薯淀粉及纯接枝共聚物以碘化钾压片法制成样品, 用英国 Analect 公司 RFX 65A FTIR 仪 (分辨率 4 cm^{-1}) 测定红外光谱图。

1.4 元素分析

将纯接枝共聚物样品送至中国科学院广州化学研究所分析测试中心, 用西德 Heraeus 公司 C、H、N、O 元素分析仪进行分析, S 元素含量用化学方法测得。

1.5 溶解性对比实验

分别称取 1.00 g 的马铃薯淀粉、淀粉-DMAPS 二元接枝物、淀粉-AM-DMAPS 三元接枝物、AM-DMAPS 共聚物, 于容量瓶中加入 100 mL 水溶解, 室温下放置 48 h 后, 过滤分离, 沉淀物用丙酮处理, 烘干, 称量。

1.6 抗粘土水合性能实验

称取已在 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下烘了 7 h 的粘土 40 g, 在 5 MPa 的压力保持 5 min, 使其压制成圆形块状土样。使用 WZ 2 型膨胀仪 (南京土壤设备厂), 在土样的横截面积不变的情况下, 通过研究土样在加入 100 mL 水或聚合物溶液后的厚度变化来研究粘土的膨胀情况, 并按下式计算粘土膨胀率 V_t :

$$V_t = \frac{\Delta H_t}{H_0} \times 100\%$$

其中, H_0 为干燥土样的原始厚度, ΔH_t 为土样膨胀所产生的厚度增量。

^{*} 收稿日期: 2001-04-20

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29804011)

作者简介: 胡子恒 (1977-), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 张黎明。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酰胺对接枝实验条件的影响

2.1.1 引发剂浓度 定义了接枝率 (G) 和单体转化率 (T) 两个参数来评价接枝反应^[3]。

随着引发剂 CAN 的浓度的改变, 三元体系的接枝参数 G 和 T 与二元体系的 G 和 T 有相同的变化趋势 (见图 1), 均在 $5.80 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 附近达到最大值。但加入 AM 的三元接枝反应的 G 和 T 一般都高于二元接枝反应, 而且在较宽的范围内 ($c(\text{CAN}) = 1.25 \sim 9.00 \text{ mol/L}$) 均能得到较高接枝率 ($G \geq 200\%$)。值得注意的是在高引发剂浓度的条件下, 三元接枝反应的 G 和 T 均下降的比二元反应的快。这是因为, 过量的氧化剂会进一步氧化自由基、使其失活^[4]; 而且过量的引发剂有利于单体的均聚、共聚反应的进行, 同样会使 G 和 T 下降, 三元体系中的 AM 的存在使得该趋势更为显著。

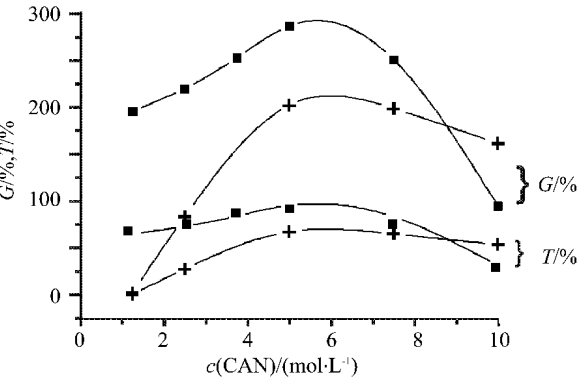


图 1 引发剂浓度对接枝反应的影响

Fig. 1 Effect of initiator concentration on the grafting
St-AM-DMAPS(■): $m(\text{淀粉}) = 1.0 \text{ g}$; $m(\text{DMAPS}) = 1.5 \text{ g}$;
 $m(\text{AM}) = 1.5 \text{ g}$
St-DMAPS(+): $m(\text{淀粉}) = 1.0 \text{ g}$; $m(\text{DMAPS}) = 3.0 \text{ g}$
反应条件: $\text{pH} = 2$; 温度, 40°C ; 通 N_2 ; 反应时间, 5h ;
体系体积, 50 mL

2.1.2 酸度 比较不同酸度下进行的三元和二元接枝反应 (见表 1) 发现, 在研究范围内, 相同酸度条件下的接枝参数, 加入了丙烯酰胺的三元体系均比二元体系的高 (G 平均高 83.81% , T 平均高 27.93%); 而且在酸度的较低时 ($\text{pH} = 3.00$), 三元体系已能得到较高的接枝率 ($G \geq 200\%$) 和单体转化率 ($T \geq 70\%$)。可见加入了 AM 的三元接枝反应对酸度的要求依赖性明显低于二元体系, 因而更易于实现工业生产。

2.1.3 单体比例 单体 DMAPS 的加入量不变, 改变单体 AM 的加入量, 从而得到一系列的投料比, 不同投料比对 G 和 T 的影响如表 2 所示。

表 1 酸浓度对接枝反应的影响

pH	St-AM-DMAPS ¹⁾		St-DMAPS ²⁾	
	$G/\%$	$T/\%$	$G/\%$	$T/\%$
0.50	280.65	93.55	199.70	66.57
1.00	287.62	95.87	212.72	70.90
1.50	287.09	95.70	208.81	69.60
2.00	259.55	86.52	202.99	67.66
2.50	202.74	67.58	155.81	51.97
3.00	216.70	72.23	51.47	17.16

1) $m(\text{淀粉}) = 1.0 \text{ g}$; $m(\text{DMAPS}) = 1.5 \text{ g}$; $m(\text{AM}) = 1.5 \text{ g}$

2) $m(\text{淀粉}) = 1.0 \text{ g}$; $m(\text{DMAPS}) = 3.0 \text{ g}$

反应条件: $c(\text{CAN}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$; 温度, 40°C ; 通 N_2 ;
反应时间, 5 h ; 体系体积, 50 mL

当投料比中 $m(\text{AM})$ 不断增大时, 不仅 G 随之增大, 连 T 也随之增加。这是因为 AM 与淀粉大自由基、AM 与 DMAPS 的反应都较易进行, 而淀粉与 DMAPS 的直接反应则相对较难, AM 的加入有利于接枝链的形成和增长。可见 AM 在淀粉和 DMAPS 中间所起的“桥梁”的作用^[3]。

表 2 单体比例对接枝反应的影响¹⁾

Tab. 2 Effect of monomer ratio on the grafting reaction						
$\frac{m(\text{AM})}{m(\text{DMAPS})}$	0	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
$G/\%$	24.31	69.42	168.53	246.00	302.57	371.51
$T/\%$	24.31	34.71	67.41	82.00	86.50	92.90

1) 反应条件: $m(\text{淀粉}) = 2 \text{ g}$; $c(\text{CAN}) = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$;
 $\text{pH} = 1.0$; 40°C , 通 N_2 , 5 h ; 体系体积, 50 mL

2.1.4 淀粉浓度 从接枝参数随淀粉浓度改变的变化情况 (见表 3), 可见淀粉的最佳浓度为 20 g/L 。值得注意的是: 在低淀粉浓度 (10 g/L) 时, 淀粉大自由基的浓度较低, 不利于接枝反应的进行, 所以二元体系的接枝参数都很低, 而三元体系则有较好的接枝参数 ($G = 194.40\%$), 可见由于第三组分 AM 的存在, 大大提高了对淀粉自由基的利用率; 在 20 g/L 以后继续升高淀粉浓度, 使得反应体系粘稠度上升, 不利于引发剂和单体的分散, 故 G 和 T 随淀粉浓度的提高而下降, 但二元体系的下降趋势要比三元体系的快, 这是因为 AM 为较小相对分子质量单体, 它的分散要比 DMAPS 容易的多。

2.1.5 反应温度 G 与温度的关系如图 2 所示。三元和二元接枝反应均在 40°C 时出现最大接枝率, 当温度继续升高时, 二元体系的 G 迅速下降, 而三元体系则下降缓慢。

温度升高, 一方面接枝聚合反应速率上升, 另一方面链终止反应和解聚反应的速率亦迅速增加, 从而导致二元体系的接枝率迅速下降。而在三元体

表 3 淀粉浓度对接枝反应的影响

Tah 3 Effect of starch concentration on the grafting reaction

$\rho(\text{淀粉})$ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	St-AM-DMAPS ¹⁾		St-DMAPS ²⁾	
	G/%	T/%	G/%	T/%
10	194.40	64.80	30.68	10.23
20	287.09	95.70	202.99	67.66
40	204.57	68.19	115.21	38.40
60	162.96	54.32	50.10	16.70

1) $m(\text{DMAPS})=1.5\text{ g}$; $m(\text{AM})=1.5\text{ g}$
2) $m(\text{DMAPS})=3.0\text{ g}$
反应条件: $c(\text{CAN})=5.0\times 10^{-3}\text{ mol/L}$; $\text{pH}=2$; 温度, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$;
通 N_2 ; 反应时间, 5 h ; 体系体积, 50 mL

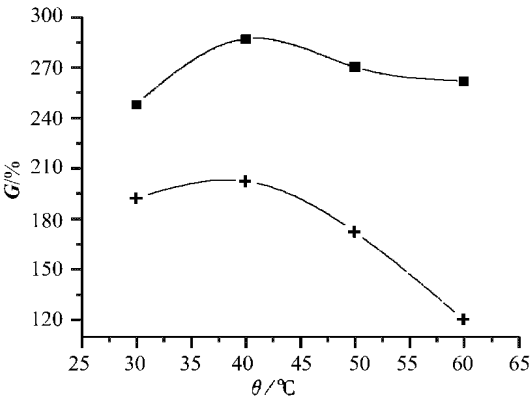


图 2 反应温度对接枝反应的影响

Fig 2 Effect of reaction temperature on the grafting
St-AM-DMAPS(■): $m(\text{淀粉})=1.0\text{ g}$; $m(\text{DMAPS})=1.5\text{ g}$;
 $m(\text{AM})=1.5\text{ g}$
St-DMAPS(+): $m(\text{淀粉})=1.0\text{ g}$; $m(\text{DMAPS})=3.0\text{ g}$
反应条件: $c(\text{CAN})=5.0\times 10^{-3}\text{ mol/L}$; $\text{pH}=2$; 通 N_2 ;
反应时间, 5 h ; 体系体积, 50 mL

系中,一方面由于 AM 较高的反应活性,以及其“桥梁”作用,使得三元接枝反应速率高于二元接枝反应;另一方面 AM 的共轭结构及羰基的吸电子作用,使自由基的稳定性增加、寿命增长,从而降低了链终止反应的速率,因此 G 的下降较缓慢。
2.1.6 反应时间 由图 3 可见, AM 的加入不仅使三元接枝反应的接枝率高于二元反应,而且接枝反应的速率亦显著提高,更快达到平衡(三元反应在 3 h 时达到平衡,而二元反应则需 5 h)。AM 的加入大大缩短了接枝反应的时间,这对工业生产是很有利的。

2.2 丙烯酰胺对接枝产物结构及性能的影响

2.2.1 IR 分析 在淀粉谱图上 $842, 745, 575\text{ cm}^{-1}$ 处出现淀粉- CH_2 摇摆振动吸收峰, $1096\sim 1159\text{ cm}^{-1}$ 处出现其醚键- $\text{O}-$ 的特征吸收峰,在 3440 cm^{-1} 处有淀粉- OH 伸缩振动吸收峰。在 St-DMAPS 二元接枝物谱图上,除了原有淀粉的特征吸收峰外,在 $950, 1731$ 和 $1186, 1041\text{ cm}^{-1}$ 处分别出现

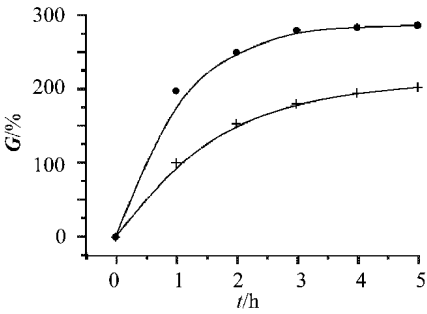


图 3 反应时间对接枝反应的影响

Fig 3 Effect of reaction time of the grafting
St-AM-DMAPS(●): $m(\text{淀粉})=1.0\text{ g}$; $m(\text{DMAPS})=1.5\text{ g}$;
 $m(\text{AM})=1.5\text{ g}$
St-DMAPS(+): $m(\text{淀粉})=1.0\text{ g}$; $m(\text{DMAPS})=3.0\text{ g}$
反应条件: $c(\text{CAN})=5.0\times 10^{-3}\text{ mol/L}$; $\text{pH}=2$; 通 N_2 ;
温度, $40\text{ }^{\circ}\text{C}$; 体系体积, 50 mL

了属于 DMAPS 的季铵基团、酯基 ($-\text{COOR}$)、以及磺酸基 ($-\text{SO}_3^-$) 的特征吸收峰;在 St-AM-DMAPS 三元接枝物谱图上,除了以上的特征吸收峰外,在 1673 cm^{-1} 处出现 AM 的 $>\text{C}=\text{O}$ 的振动吸收峰,表明在接枝产物中 AM 和 DMAPSD 的存在。

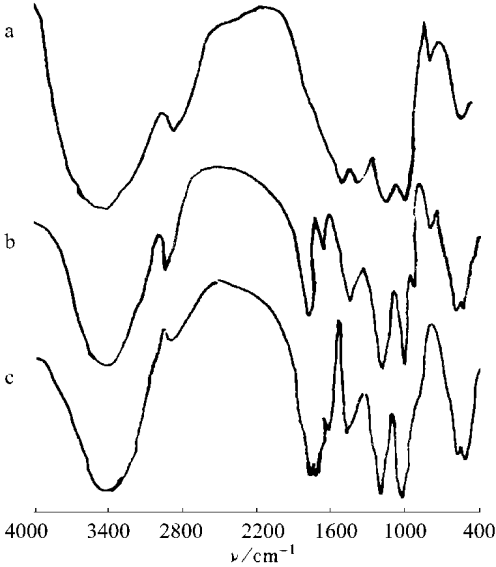


图 4 淀粉及其接枝共聚物的红外光谱图

Fig 4 IR spectra of starch (a) and its graft copolymers (b, c)
a 淀粉; b St-DMAPS; c St-AM-DMAPS

2.2.2 元素分析 分别取试样 1 (投料量 m/g : 淀粉 1.0 , DMAPS 1.5 , AM 1.5) 和试样 2 (投料量 m/g : 淀粉 1.0 , DMAPS 3.0), 进行元素分析,可知接枝物试样中 C、N、S 的摩尔分数比为:
试样 1 $x(\text{C}):x(\text{N}):x(\text{S})=22.28:3.15:1.00$
试样 2 $x(\text{C}):x(\text{N}):x(\text{S})=18.88:1.02:1.00$
试样 1 和 2 分别按(1),(2)式计算

$$(6x_{\text{S}}+11x_{\text{N}}+3x_{\text{C}}):(x_{\text{N}}+x_{\text{C}}):x_{\text{C}}=x_{\text{C}}:x_{\text{N}}:x_{\text{S}} \quad (1)$$

$$(6x_{St}+11x_D):x_D=x_C:x_N \tag{2}$$

其中, x_{St} , x_D 和 x_A 分别代表淀粉、DMAPS 和 AM 在接枝物中的摩尔分数可得:

试样 1 $x_{St}:x_D:x_A=0.81:1.00:2.15$

试样 2 $x_{St}:x_D=1.31:1.00$

由以上结果可知, 组分 AM 的加入不仅使总体的接枝率提高, 而且亦大大提高了单体 DMAPS 本身的接枝率, 接枝物中淀粉与 DMAPS 的比例由 1:0.76 增大为 1:1.23, 达到了预期的目的.

2.2.3 比浓粘度 在对三元接枝产物 (St-AM-DMAPS) 水溶液的特性粘度的研究中发现, 当介质的 pH 值为 7 时, η_{sp}/c 出现最小值, 即 pH=7 为其等电点; 而且改变溶液中盐的浓度, 等电点不变, 但 η_{sp}/c 随外加盐浓度的增加而变大(见图 4). 这与二元接枝物(St-DMAPS) 是所共有的特性, 即反聚电解质效应. 证明了第三组分 AM 的加入, 并不影响接枝物中 DMAPS 链段所具有的反聚电解质效应.

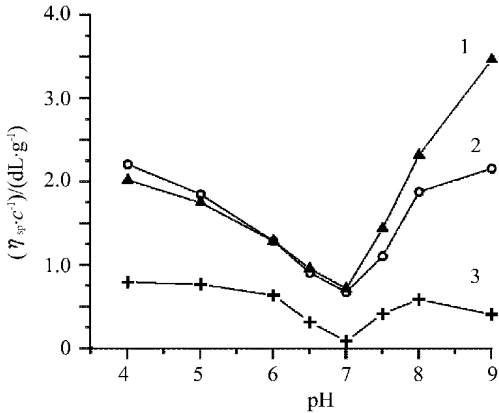


图 4 pH 对比浓粘度的影响

Fig. 4 Reduced viscosities of the graft

copolymers solution in different pH conditions

- 1 St-DMAPS in 0.3 mol/L NaCl (▲);
- 2 St-AM-DMAPS in 0.3 mol/L NaCl (○);
- 3 St-AM-DMAPS in 0.1 mol/L NaCl (+)

2.2.4 溶解性 以 100 mL 水分别溶解 1 g 的样品进行溶解性对比实验, 各样品的沉淀质量为: 马铃薯淀粉 0.93 g, 二元接枝物 0.42 g, 三元接枝物 0.13 g, AM-DMAPS 共聚物全部溶解. 从结果可知, 常温下马铃薯淀粉基本不溶于水, AM-DMAPS 共聚物水溶性较好, 而接枝物介乎它们之间, St-AM-DMAPS 的三元接枝物的水溶性又比 St-DMAPS 二元接枝物的优越, 可见 AM 组分的引入的确达到了改善接枝物溶解性的目的. 值得注意的是, 加入一定量的盐 (NaCl) 后, 接枝产物的溶解性明显改善 (当溶液中的盐浓度为 0.3 mol/L 时, 二元和三元接枝物均全部溶解). 这是因为在盐溶液中, 原来由

静电吸引而引起的分子基团内和分子链内缔合被小分子盐屏蔽、破坏, 高分子和溶剂的相互作用增强, 使卷曲的接枝链被打开, 呈舒展状.

2.2.5 抗粘土水合性能 粘土分别在水、PAM 溶液、St-AM-DMAPS 溶液和 St-DMAPS 溶液中的膨胀情况如图 5 所示. 其中在 600 min 时 PAM 和接枝物溶液的 V_f (分别为 69.1%, 48.0%和 38.2%) 均小于水的 V_f (80%), 5 种聚合物的抗粘土水合性能的大小顺序为: St-DMAPS> St-AM-DMAPS> PAM. 而且含有甜菜碱型两性组分的 St-DMAPS 和 St-AM-DMAPS 的抗粘土水合性能, 比常用的油田添加剂 PAM 的性能要优越的多. 这是因为, 一方面接枝链上的所带的正电荷和粘土表面所带的负电荷相互作用并中和, 降低了粘土表面的水合作用; 另一方面接枝链上的负电荷使聚合物吸水膨胀更为显著, 并在粘土表面形成一层保护膜, 一定程度上阻止了水向粘土的渗透, 从而降低了粘土的膨胀率^[9].

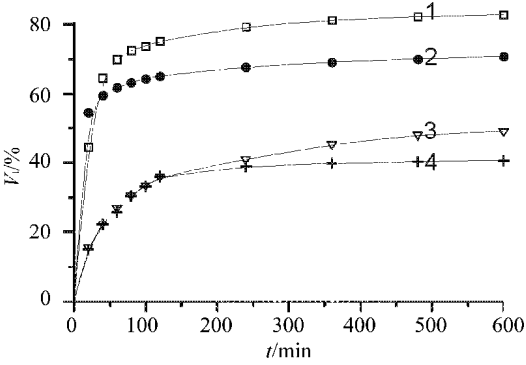


图 5 粘土膨胀率与时间的关系

Fig. 5 V_f for clay in water and different

polymer solutions, pH 8.00

1 H₂O; 2 $\rho=0.2\%$ PAM;

3 $\rho=0.2\%$ St-AM-DMAPS, $m(\text{淀粉})=1.0\text{ g}$;

$m(\text{DMAPS})=1.5\text{ g}$; $m(\text{AM})=1.5\text{ g}$;

4 $\rho=0.2\%$ St-DMAPS, $m(\text{淀粉})=1.0\text{ g}$;

$m(\text{DMAPS})=3.0\text{ g}$

另外, 由于 AM 的加入使得接枝物中 DMAPS 的相对浓度减少, 所以三元接枝产物的抗粘土水合性能比二元接枝物的有所下降, 但比 PAM 明显优越, 因此, St-AM-DMAPS 还是有其研究和应用的价值.

参考文献:

- [1] 张黎明. 具有反聚电解质溶液行为的两性聚合物[J]. 高分子通报, 1998(12): 80.
- [2] 胡子恒, 张黎明. 水溶性接枝聚多糖的研究 II. 淀粉与二甲基丙烯酸酯乙基季铵丙磺酸内盐的接枝共聚[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2002, 41(1): 55-58.
- [3] 胡子恒, 张黎明. 水溶性接枝聚多糖的研究 I. 淀粉与丙

烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵的接枝共聚[J]. 中山大学学报(自然科学版), 2001, 40(1): 51—53, 57.

[4] CHOWDHURY P, PAL C M. Graft copolymerization of methyl acrylate onto polyvinyl alcohol using Ce(IV) initiator[J]. Eur Polym J, 1999, 35: 2207.

[5] YIN X C, ZHANG L M, LI Z M. Studies on new ampholytic cellulose deivative as clay hydration inhibitor in oil field drilling fluid[J]. Appl Polym Sci, 1998, 70: 921.

Study of Water soluble Polysaccharose

III. The Effect of Acrylamide on the Graft Copolymerization of Starch with

[2 - (Methacryloylox) ethyl] dimethyl (3-sulfopropyl) ammonium Hydroxide Inner Salt

HU Zi heng, ZHANG Li ming

(Institute of Polymer Science, Sun Yat-sen (Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: The graft copolymer of starch with acrylamide (AM) and [2 - (methacryloylox) ethyl] dimethyl (3-sulfopropyl) ammonium hydroxide (DMAPS) was synthesized in aqueous solution using ammonium ceric nitrate /acid redox system as the initiator. The effects of various factors, such as the concentrations of ammonium ceric nitrate, catalyst acid, starch and monomer, as well as the temperature and time, on the graft copolymerizations of starch-AM-DMAPS and starch-DMAPS, were investigated comparatively. The performance of the graft copolymers applied as clay hydration inhibitors in oil field drilling fluid was examined. In addition, the graft copolymers were characterized by infrared analysis and elemental analysis.

Key words: starch; graft copolymerization; betaine type zwitterionic polymers

·简 讯·

中山大学 20 个学科被评为国家重点学科

在最近进行的教育部新一轮重点学科评审中，中山大学取得历史性突破，20 个学科进入全国重点学科行列，在全国高校中跃居第 7 位。

这次重点学科评选是继上世纪 80 年代中期评选后，各高校学科建设实力的又一次排队。国家重点学科将在高层次人才培养、科学研究赶超世界先进水平和提高中国国际竞争力方面起重要作用，并在学科建设中起示范和带头作用。

在中山大学入选的 20 个全国重点学科中，文科有 7 个，医科有 6 个，理科有 7 个。理科 7 个重点学科为：基础数学、凝聚态物理、高分子化学与物理、人文地理学、植物学、动物学、生物化学与分子生物学。

(本刊通讯员)