

两性纤维素接枝共聚物 CGAD 水溶液的性质^{*}

谭业邦 张黎明^{**} 李卓美

(中山大学高分子研究所 高分子材料工程国家重点实验室, 广州 510275)

摘 要 制备了羧甲基纤维素钠接枝丙烯酰胺和甲基丙烯酸二甲胺基乙酯盐酸盐共聚物 (CGAD), 用红外光谱和元素分析对其组成进行了分析. 用浊度法测定了它的溶解性, 实验发现 CGAD 具有两性聚合物的特征, 有等电点存在, 且与组成有关. 用粘度法测定了其水溶液的粘度行为, 发现温度升高或溶液老化都使溶液的特性粘度降低, 外加盐浓度在一定浓度时特性粘度出现最大值. 此外, CGAD 水溶液在纤维素酶的存在下能够降解.

关键词 两性高分子, 纤维素接枝共聚物, 溶解性, 粘度行为, 酶解

分类号 O 631

两性聚电解质是分子链上同时含有阴、阳离子基团聚电解质, 具有广泛的应用, 如在造纸工业可用作纸增强剂^[1], 在油田工业可用作页岩抑制剂、增粘剂和降滤失剂^[2,3], 以及在环保工业可作为污水处理剂^[4]等. 两性聚电解质溶液具有独特的性质, 其结构和性能有很大关系. 近年来对脂肪链结构的两性聚电解质的合成与溶液性质有许多研究, 但对含有聚糖类结构的两性聚电解质合成与溶液性质却研究较少. 作者^[5]曾采用过硫酸铵和四甲基乙二胺氧化还原引发体系以羧甲基纤维素钠为骨架与丙烯酰胺和甲基丙烯酸二甲胺基乙酯盐酸盐进行接枝共聚制备了新型两性纤维素接枝共聚物 (CGAD), 并考察了它的热稳定性. 本文旨在讨论 CGAD 水溶液的性质, 进一步了解其结构和性能的关系.

1 实 验

1.1 原 料

低粘度的羧甲基纤维素钠 (CMC), 工业品, 用 d 为 80% 的乙醇纯化, 按文献 [6] 用电导法测得其取代度为 0.732, 用粘度法测得相对分子质量为 $1. \times 10^5$; 丙烯酰胺 (AM), 化学纯, 广州化学试剂厂生产; 甲基丙烯酸二甲胺基乙酯盐酸盐 (DM), 工业品, 齐鲁石化公司生产, 减压蒸馏进行纯化. 过硫酸铵, 分析纯, 广州化学试剂厂生产; 四甲基乙二胺, 生化试剂, 上海前进试剂厂生产.

1.2 CGAD 的制备

按文献 [5] 改变物料配比可制备一系列 CGAD 样品.

^{*} 广东省自然科学基金 (960021) 和中国科学院纤维素化学开放实验室基金资助项目

收稿日期: 1997-09-24 谭业邦, 男, 34 岁, 博士研究生. ^{**} 通讯联系人

1.3 CGAD的组成分析

用 NICOLET 5-MX付利叶红外光谱仪测定接枝共聚物的红外光谱,并求出在 2 740 cm⁻¹处叔胺盐酸盐特征吸收峰的吸光度和 1 650 cm⁻¹处酰胺基特征吸收峰的吸光度之比.用美国 P-E公司 240 C型元素分析仪测定 CGAD中的氮含量.

1.4 溶解性测定

用 721型分光光度计测定波长为 680 nm和以水为参比条件下 CGAD溶液的浊度.

1.5 溶液的粘度

用乌氏粘度计测定不同 CGAD溶液的比浓粘度 Z_p/c 和特性粘度 $[\eta]$.

1.6 CGAD的酶解

将 CGAD溶解在 pH为 5的醋酸和醋酸钠缓冲溶液,加入一定量纤维素酶在 40℃下进行水解.

2 结果和讨论

2.1 CGAD的组成计算

从 CGAD的红外光谱 (图 1) 中发现在 1 650 cm⁻¹处出现酰胺基的特征吸收峰和在 2 740cm⁻¹处出现叔胺盐酸盐的特征吸收峰,根据比尔定律二者吸光度与其含量成正比.以绝对峰高法表示吸光度,列出方程 (1).利用元素分析测得的氮含量可列出方程 (2).由这两个方程可求得接枝共聚物的组成.

$$\frac{I_{1\ 650}}{I_{2\ 740}} = \frac{k_1w(AM)M_r(DM)}{k_2w(DM)M_r(AM)} \tag{1}$$

$$\frac{w(AM)}{M_r(AM)} + \frac{w(DM)}{M_r(DM)} = \frac{w(N)}{14} \tag{2}$$

解方程 (1),(2)可得接枝链两组分的质量分数

$$w(AM) = \frac{M_r(AM)Bw(N)}{14(B+1)} \times 100\%, \quad w(DM) = \frac{M_r(DM)w(N)}{14(B+1)} \times 100\%$$

其中, $B= (k_1I_{1\ 650})/(k_2I_{2\ 740})$, $I_{1\ 650}$ 和 $I_{2\ 740}$ 分别为酰胺基和叔胺盐在红外光谱中相应波长的相对强度. $k_1/k_2= 1.67$.

根据上式和分析结果可求出所选样品的组成,如表 1所示.

表 1 通过红外光谱和元素分析测得的 CGAD组成

Tab. 1 The composition of CGAD's obtained by IR and elemental analysis

样品	w %			$\frac{I_{1\ 650}}{I_{2\ 740}}$	w %		
	C	H	N		AM	DM	CM C
P(AM/DM)	47.44	7.65	14.90	5.88	68.4	31.6	0
CGAD-01	44.67	6.69	13.48	30.5	58.77	8.84	32.39
CGAD-02	45.57	6.87	11.97	18.0	55.70	17.54	26.76
CGAD-03	46.53	7.19	12.27	8.90	53.60	22.15	24.25

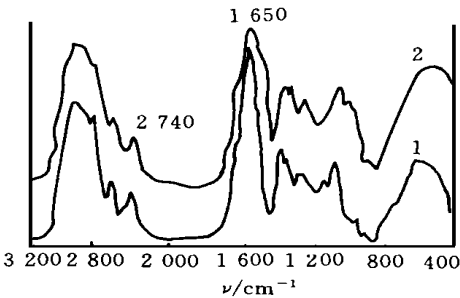


图 1 CGAD和 P(AM/DM)的红外光谱
Fig. 1 IR spectra of P(AM/DM) and CGAD
1 P(AM/DM); 2 CGAD

2.2 CGAD的溶解性

CGAD在水中的溶解性,通过其水溶液的透光度(T)来反映.图2是3种CGAD样品水溶液的透光度随着溶液的pH变化的实验结果.从图中可以看出在高pH或低pH时溶液的透光度为100%,表明CGAD溶解很好.在高pH与低pH之间出现透光率最低点.这是因为CGAD是弱酸弱碱型两性高分子,在高pH时羧甲基变成钠盐的形式,叔胺盐酸盐转变成叔胺形式,CGAD结构以负离子为主,溶解较好;在低pH时羧甲基主要以酸的形式存在,CGAD结构以叔胺盐酸盐正离子为主,也能很好地溶解;当溶液的pH使正负离子基团相等出现等电点时,正负离子复合使CGAD分子的净电荷为零,不利于水化导致溶解性最低.样品的组成不同,对应最低点时pH的值也有差别,例如CGAD-03的DM含量较高,最低点(或等电点)出现在较高pH,这是因为pH对CGAD分子结构中正负离子基团的作用不同引起的.加入OH⁻(或提高pH)使更多的羧酸变成羧酸根负离子,同时更多的叔胺盐转变成叔胺形式,有利于DM含量较高的CGAD-03分子达到正负离子基团含量相等的等电点,导致CGAD-03的最低点向高pH方向移动.

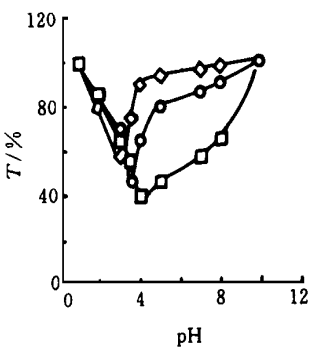


图 2 CGAD溶液的 T 对 pH 的依赖性

Fig. 2 Dependence of the T on pH for CGAD solution
◇ CGAD-01; ○ CGAD-02
□ CGAD-03

外加无机盐能够提高样品的溶解性,而且盐的种类对溶解性有着重要的影响.表2反映在pH为6时CGAD-03在几种盐溶液中的溶解性.可以看到,随着盐浓度增加,溶液透光度增加,提高了CGAD的溶解性,其中MgCl₂的作用最明显.这个结果可解释为外加无机盐使CGAD分子链上的正负电荷复合作用受到抑制,有利于高分子链的水化,且价数高半径小的Mg²⁺与CGAD中的羧基负离子作用最强,更有效地抑制CGAD中正负电荷复合作用,导致提高CGAD的溶解性最明显.

表 2 不同种类的盐存在下 CGAD-03溶液的 T

Tab. 2 The T of CGAD-03 solution in presence of different salts

$c / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	0.1	0.3	0.6	1.0	1.5
NaCl	46	59	84	96	98
KCl	42	62	85	97	99
MgCl ₂	64	91	97	98	99
CaCl ₂	56	73	88	94	99

2.3 CGAD溶液的粘度行为

2.3.1 聚合物浓度的影响 在NaCl溶液中CGAD稀溶液的比浓粘度 Z_p/c 随着其浓度的增加而增大,而且与盐的浓度有关(图3).这是因为聚电解质效应被NaCl抑制后,两性大分子CGAD的粘度行为就与一般高聚物相同.同一聚合物浓度下 Z_p/c 随着盐浓度的变化而变化,出现最大值.这是因为开始时盐的加入,使CGAD分子链上正负离子的复合作用逐步受到抑制,离子基团离解使大分子链带电荷而扩展,因而粘度升高,但是盐的浓度过高,盐的离子氛又会屏蔽聚合物上的离子,引起链的蜷曲,造成粘度的降低.如图3所

示, 1.5 mol/L NaCl溶液的粘度低于 1.0 mol/L NaCl.

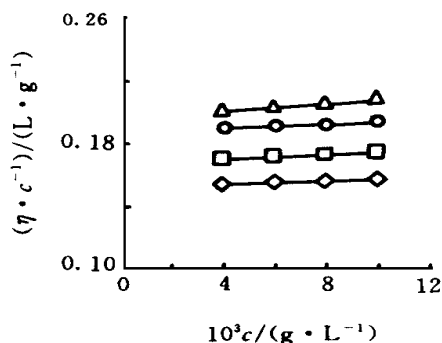


图 3 30℃, pH6下 CGAD-03溶液的 Z_{sp}/c 与 c 的关系

Fig. 3 Dependence of Z_{sp}/c on c of CGAD-03

$c(\text{NaCl}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: $\diamond$ 0.6; $\square$ 0.8; $\triangle$ 1.0; $\circ$ 1.5

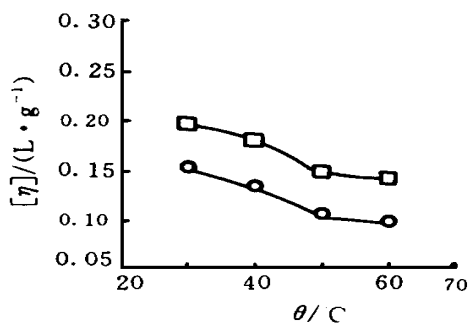


图 4 NaCl存在下, pH 6时温度对 CGAD 溶液的 $[Z]$ 的影响

Fig. 4 The effect of temperature on $[Z]$ of CGAD solution

$c(\text{NaCl}) / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: $\circ$ 0.6; $\square$ 1.0;

2.3.2 温度的影响 随着温度的升高, CGAD溶液的特性粘度 $[Z]$ 降低 (图 4), 符合聚电解质溶液的一般规律, 这是因为温度升高使链的柔顺性增加, 同时链上正负离子基团去水化作用加强, 造成接枝链上的正负电荷更易相互作用使链蜷曲.

2.3.3 pH的影响 图 5是在 0.6 mol/L NaCl溶液中 CGAD的 $[Z]$ 随着 pH的变化, 出现最低点. 组成不同, 出现最低点时的 pH值也不同. 这从粘度行为表明了等电点存在, 与前面溶解性的结果相一致. CMC只含有羧甲基负离子, 非两性, 没有等电点存在, 曲线没有出现最低点.

2.3.4 老化效应 图 6是 2种 CGAD溶液的 $[Z]$ 随着放置时间的变化, 表明 CGAD溶

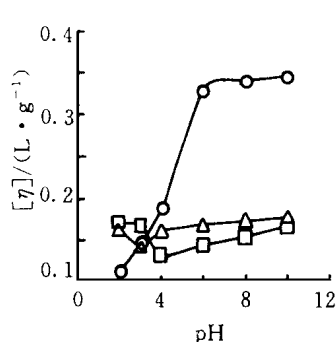


图 5 聚合物在 0.6 mol/L NaCl 溶液中的 $[Z]$ 与 pH 的关系

Fig. 5 The relationship of $[Z]$ and pH for different polymers

$\circ$ CMC; $\triangle$ CGAD-01; $\square$ CGAD-3

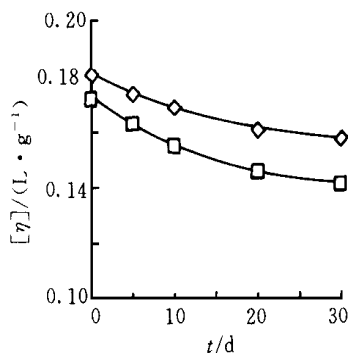


图 6 30℃, pH6下 CGAD 在 0.6 mol/L NaCl溶液中的老化效应

Fig. 6 Aging of CGAD in NaCl solution

$\diamond$ CGAD-01; $\square$ CGAD-2

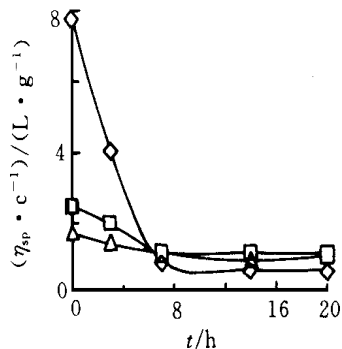


图 7 纤维素酶存在下, CMC和 CGAD的水解

Fig. 7 Hydrolysis of CMC and CGAD in presence of cellulose enzyme

$\diamond$ CMC; $\triangle$ CGAD-01; $\square$ CGAD-3

液的 $[\eta]$ 随着放置时间出现降低, 具有老化效应. 文献 [7] 曾报道含聚丙烯酰胺链节的两性聚合物的老化效应是由于分子间、分子内以及氢键引起构象的变化, 在 CGAD 溶液中出现这个现象是由于其结构中, 不仅接枝侧链本身含聚丙烯酰胺链节具有老化效应, 而且还含有易降解的纤维素主链结构.

2.4 CGAD 的酶解

图 7 是含 h (CGAD) 为 0.4% CGAD 的醋酸和醋酸钠溶液在纤维素酶存在下的水解. 从图中可以看出 CGAD 同羧甲基纤维素一样, 溶液的 Z_{sp}/c 随着水解时间而迅速降低, 说明发生了酶解. 这表明 CGAD 具有生物降解的特性.

参 考 文 献

- 1 Masaori K, Masstom O. Drainage and retention aids for paper manufacture. JP 9333292. 1993
- 2 王中华. 钻井液降滤失剂 A95-I 的研制. 石油与天然气化工, 1996, 25 (4): 229~230
- 3 Peiffer D G, Lundberg R D. Polyampholytes-high temperature viscosifiers for high ionic strength drilling fluids. US 4637882 1987
- 4 Reed P E, Tubergen K. Diallyldimethylammonium chloride copolymer in drinking process water clarification. US 5207924 1993
- 5 谭业邦, 张黎明, 李卓美. 两性纤维素接枝共聚物 CGAD 热降解行为的研究. 纤维素科学与技术, 1997, 5 (4): 18~24
- 6 李卓美, 张维邦, 卢沛理. 羧甲基纤维素 (II). 油田化学, 1988, 5 (1): 42~50
- 7 McComick C L, Johnson C B. Ampholytic terpolymers of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulphonate with 2-acrylamido-2-methylpropanedimethyl ammonium chloride and acrylamide synthesis and aqueous-solution behaviour. Polymer, 1990, 31 1100~1107

Solution Properties of Amphoteric Cellulose Graft Copolymer CGAD

Tan Yebang Zhang Liming* Li Zhuomei

Abstract The amphoteric cellulose graft copolymer CGAD was synthesized by the graft copolymerization of sodium carboxymethylcellulose with dimethylaminoethyl methylacrylate and acrylamide. The compositions of CGAD were characterized by IR and elemental analysis. The solubility of CGAD in water depended on pH and the concentration of the added salt. The curves of intrinsic viscosity for CGAD versus pH in NaCl solution showed minima, indicating the existence of isoelectric point. At the same time, the intrinsic viscosity of CGAD solution decreased with increasing temperature. All these results showed the characteristics of the amphoteric polymer. Meanwhile the graft copolymer CGAD in aqueous solution could be degraded in presence of cellulose enzyme.

Keywords amphoteric polymer, cellulose graft copolymer, solubility, viscosity behavior, degradation

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China