



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104130336 B

(45)授权公告日 2016.08.17

(21)申请号 201410356351.6

(22)申请日 2014.07.24

(73)专利权人 山东大学

地址 250100 山东省济南市历城区山大南路27号

(72)发明人 谭业邦 王小金 王晓黎

(74)专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司 37219

代理人 张宏松

(51) Int. Cl.

C08B 37/00(2006.01)

C08G 81/02(2006.01)

审查员 胡香玉

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种酯化改性黄原胶的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种酯化改性黄原胶及其制备方法。该方法包括在二甲基亚砜(DMSO)和氯仿混合溶剂中,通过以马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物(PMAO)为改性剂,利用PMAO中的马来酸酐基团和黄原胶分子中的羟基(-OH)发生酯化反应,得到酯化改性黄原胶。本发明方法反应条件温和,原料易得,反应物转化率高,产品后处理方便。改性黄原胶具有更好的耐温、抗盐和抗老化性能;同时改性黄原胶可生物降解,且降解产物对环境无污染,是一种无毒环保材料。

1. 一种酯化改性黄原胶的制备方法,包括步骤如下:

(1)取黄原胶于15~45℃条件下真空干燥6-48h,

(2)将步骤(1)处理后的黄原胶在磁力搅拌下加入到二甲基亚砷(DMSO)中,在30~50℃下充分搅拌溶胀10~12h,制得黄原胶浊液;所述黄原胶的加入量与二甲基亚砷(DMSO)的质量体积比为:(1~9):(100~120),单位:g/ml;

(3)取马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物(PMAO)在磁力搅拌下加入到氯仿中,制得马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物溶液;所述马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物的投加量与氯仿的质量体积比为:(0.01~1.0):(20~40),单位:g/ml;

(4)将步骤(3)制得的马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物溶液逐滴加入到步骤(2)制得的黄原胶溶液中,马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物溶液与黄原胶浊液的体积比为1:2.5~6,单位:ml/ml;

(5)将步骤(4)制得的体系逐步升温至50-100℃,所述的升温速率为1~5℃/min,保持温度反应8-48h,反应结束后冷却至室温,得改性黄原胶。

2. 根据权利要求1所述的酯化改性黄原胶的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,干燥温度为20~40℃,干燥时间为:10~24小时。

3. 根据权利要求2所述的酯化改性黄原胶的制备方法,其特征在于,干燥温度为20~30℃,干燥时间为18~20小时。

4. 根据权利要求1所述的酯化改性黄原胶的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,黄原胶的加入量与二甲基亚砷(DMSO)的质量体积比为:(3~7):120。

5. 根据权利要求1所述的酯化改性黄原胶的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,黄原胶的加入量与二甲基亚砷(DMSO)的质量体积比为:(5~6):120。

6. 根据权利要求1所述的酯化改性黄原胶的制备方法,其特征在于,步骤(3)中马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物的投加量与氯仿的质量体积比为:(0.1~0.8):30。

7. 根据权利要求6所述的酯化改性黄原胶的制备方法,其特征在于,步骤(3)中马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物的投加量与氯仿的质量体积比为:(0.1-0.4):30。

8. 根据权利要求1所述的酯化改性黄原胶的制备方法,其特征在于,步骤(3)中马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物中马来酸酐、1-十八碳烯之间的摩尔比例为1:1。

9. 根据权利要求1所述的酯化改性黄原胶的制备方法,其特征在于,步骤(5)中,体系反应温度为55-85℃。

10. 根据权利要求9所述的酯化改性黄原胶的制备方法,其特征在于,步骤(5)中,体系反应温度为60-75℃。

11. 根据权利要求1所述的酯化改性黄原胶的制备方法,其特征在于,步骤(5)中,反应时间优选为12-36h。

12. 根据权利要求11所述的酯化改性黄原胶的制备方法,其特征在于,步骤(5)中,反应时间为16-24h。

13. 根据权利要求1所述的酯化改性黄原胶的制备方法,其特征在于,步骤(5)中制得的淡黄色粘稠改性黄原胶固体,进一步进行后处理:倒入丙酮中,沉淀出固体,再用乙醇反复洗涤、抽滤,真空干燥,粉碎,得改性黄原胶粉末。

一种酯化改性黄原胶的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种酯化改性黄原胶及其制备方法,属于高分子化学和聚合物改性技术领域。

背景技术

[0002] 黄原胶又被称为黄胞胶、汉生胶,是由黄单胞杆菌发酵产生的一种微生物胞外多糖,在20世纪50年代被美国农业部伊利诺斯州皮奥里尔北部研究所首次发现,并于1964年被商品化。

[0003] 黄原胶以D-葡萄糖通过 β -1,4-糖苷键相连形成主链,主链上每2个葡萄糖残基上连接甘露糖,葡萄糖醛酸,甘露糖三个糖分子形成的支链。连在支链上的两个甘露糖分子分别被乙酰化或丙酮酰化。黄原胶的骨架结构与纤维素类似,但由于黄原胶侧链含 -COO^- 、 -OH 等强极性基团,所以黄原胶分子在水溶液中呈现多聚阴离子。黄原胶在水溶液中形成的有序刚性网状结构能够控制水的流动,因此具有良好的增稠性能。正是由于良好的水溶性、增稠性、对酸碱和盐的稳定性、生物相容性以及可生物降解性,黄原胶被认为是性能最优越的生物胶,可用于医药、石油、化妆品、胶黏剂、食品等行业,是现代工业生产中的必需品。

[0004] 黄原胶虽然具有上述优点,但在高温环境中易发生热氧化降解。谢俊等,矿物岩石,2003,23(2):103-107,研究了温度对浓度为1000mg/L的黄原胶溶液粘度的影响,发现黄原胶溶液的粘度随温度的升高而下降的趋势明显,当温度从30℃升至87℃时,黄原胶溶液的粘度从34.5mPa·s降至9.5mPa·s,粘度保持率为27.5%;把含有甲醛杀菌剂1000mg/L、浓度为1000mg/L的黄原胶溶液(未除氧)置于87℃的恒温箱中老化90天后,粘度保持率已从100%降至28.4%,这说明黄原胶溶液在高温下的热稳定性较差。

[0005] 中国专利文献CN102134283A公开了一种缔合型改性黄原胶的制备方法,虽然该技术所得疏水缔合型黄原胶显示出良好的抗热降解性能,与未改性黄原胶相比,缔合型改性黄原胶具有更好的增粘、耐温、抗盐和抗老化性能,其用量更低。用于采油在地层下高温老化90天后粘度由原来的340mPa·s降至156mPa·s,粘度保持率高达45.9%,但其改性剂为含苯环的氯代烃(苯氯),改性黄原胶的降解产物容易对环境造成很大污染。

发明内容

[0006] 针对现有技术不足,本发明提供一种酯化改性黄原胶的制备方法,即以马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物(PMAO)为改性剂,利用PMAO中的马来酸酐基团和黄原胶分子中的羟基(-OH)发生酯化反应,得到具有弱交联结构的改性黄原胶。

[0007] 本发明的技术方案如下:

[0008] 一种酯化改性黄原胶的制备方法,包括步骤如下:

[0009] (1)取黄原胶于15~45℃条件下真空干燥6-48h,

[0010] (2)将步骤(1)处理后的黄原胶在磁力搅拌下加入到二甲基亚砷(DMSO)中,在30~50℃下充分搅拌溶胀10~12h,制得黄原胶浊液;所述黄原胶的加入量与二甲基亚砷(DMSO)

的质量体积比为:(1~9):(100~120),单位:g/ml;

[0011] (3)取马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物(PMAO)在磁力搅拌下加入到氯仿中,制得马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物溶液;所述马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物的投加量与氯仿的质量体积比为:(0.01~1.0):(20~40),单位:g/ml;

[0012] (4)将步骤(3)制得的马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物溶液逐滴加入到步骤(2)制得的黄原胶浊液中,马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物溶液与黄原胶浊液的体积比为1:2.5~6,单位:ml/ml;

[0013] (5)将步骤(4)制得的体系逐步升温至50-100℃,所述的升温速率为1~5℃/min,保持温度反应8-48h,反应结束后冷却至室温,得改性黄原胶。

[0014] 本发明优选的,上述步骤(1)中,干燥温度为20~40℃,干燥时间为:10~24小时;进一步优选,干燥温度为20~30℃,干燥时间为18~20小时。

[0015] 本发明优选的,上述步骤(2)中,黄原胶的加入量与二甲基亚砷(DMSO)的质量体积比为:(3~7):120;进一步优选,(5~6):120。

[0016] 本发明优选的,上述步骤(3)中马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物的投加量与氯仿的质量体积比为:(0.1~0.8):30,进一步优选的,(0.1-0.4):30。

[0017] 本发明优选的,上述步骤(3)中马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物中马来酸酐、1-十八碳烯之间的摩尔比例1:1。

[0018] 本发明优选的,上述步骤(5)中,体系反应温度为55-85℃,进一步优选为60-75℃。

[0019] 本发明优选的,上述步骤(5)中,反应时间优选为12-36h,最佳反应时间为16-24h。

[0020] 上述步骤(5)中制得的淡黄色粘稠改性黄原胶固体,进一步进行后处理:倒入丙酮中,沉淀出固体,再用乙醇反复洗涤、抽滤,真空干燥,粉碎,得改性黄原胶粉末。

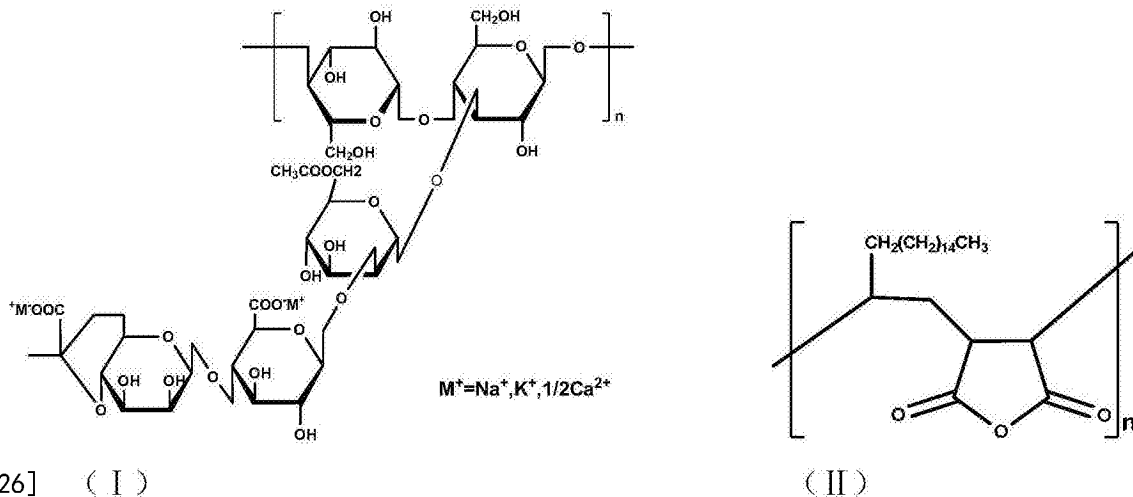
[0021] 本发明方法中,以DMSO和氯仿为混合反应介质,以PMAO为改性剂,在一定的温度下对黄原胶改性得到具有微交联结构的改性黄原胶。

[0022] 本发明采用黄原胶的重均分子量为200~230万;所得改性黄原胶的重均分子量为260~530万,显著提高了黄原胶的分子量。

[0023] 本发明的酯化改性黄原胶的耐温、抗盐和抗老化性能与PMAO改性剂的加入量、反应温度、反应时间、DMSO和氯仿混合反应介质的加入量以及比例有关,本发明经长期实验,最终制得的酯化改性黄原胶粘度大幅提高,并具有更强的耐温、抗盐和抗老化性能。

[0024] 黄原胶和PMAO的结构式分别如(I)和(II)所示。

[0025]



[0026] (I)

(II)

[0027] 本发明与已有技术相比,其主要优势在于:

[0028] 1. 改性黄原胶具有更好的耐温性能,同一温度下,改性黄原胶水溶液粘度更高。

[0029] 2. 改性黄原胶具有良好的抗盐性。

[0030] 3. 改性黄原胶抗老化性能更佳,40天高温老化后,粘度保留率高达86%。

[0031] 4. 改性黄原胶可生物降解,且降解产物对环境无污染,是一种无毒环保材料。

[0032] 5. 原料易得,合成简单,产率高,使用安全,存储方便。

[0033] 6. 反应条件温和,原料易得,产品后处理简单,且丙酮和乙醇来源广泛、成本低廉、易回收。

附图说明

[0034] 图1是黄原胶和实施例1中所得改性黄原胶的红外光谱图。黄原胶的羧基振动峰有两种形式,分别为 1733cm^{-1} ($-\text{COOH}$)和 1618cm^{-1} ($-\text{COO}^-\text{M}^+$),其中 M^+ 为 $\text{Na}^+, \text{K}^+, 1/2\text{Ca}^{2+}$ 。通过对比发现,改性黄原胶在 1733cm^{-1} 处吸收峰相对 1618cm^{-1} 处吸收峰的吸收强度变强,这是由于新生成的酯基和羧基也在 1733cm^{-1} 处发生伸缩振动造成的,说明黄原胶改性成功。

[0035] 图2是黄原胶和实施例1中所得改性黄原胶的核磁共振氢谱图。图中3.1-4.0ppm处为黄原胶主链和侧链上羟基($-\text{OH}$)的质子峰,由于各羟基氢所处的化学环境不同,因此出现了峰的裂分现象。对比黄原胶和改性黄原胶的核磁氢图发现,改性黄原胶在1.08-1.14ppm处出现了改性剂中烷基链的质子峰,峰面积大幅增加,与黄原胶在1.2ppm处质子峰明显不同,说明黄原胶改性成功。另外改性黄原胶谱图中2.65ppm处为残存少量溶剂DMSO的质子峰。

具体实施方式

[0036] 下面结合具体实施例对本发明做进一步说明,但本发明所保护范围不限于此。

[0037] 实施例中黄原胶购自梯希爱(上海)化成工业发展有限公司,工业级别。马来酸酐/1-十八碳烯交替共聚物(PMAO)购自Sigma-Aldrich,分析纯。丙酮和DMSO均购自天津市富宇精细化工有限公司,分析纯。无水乙醇均购自西陇化工股份有限公司,分析纯。以上试剂均从商业途径得到,且未作进一步纯化处理。

[0038] 实施例1

[0039] 取5.6g真空干燥的黄原胶加入120ml DMSO,在40℃充分搅拌溶胀12h。取0.4g的PMAO溶入30ml氯仿,用恒压滴液漏斗逐滴加入反应体系,升温至70℃,反应16h。反应结束后冷却至室温,将反应液连同固体产物加入到350ml丙酮中,充分搅拌后静置弃去上层清液。再用乙醇沉淀洗涤固体产物4次,每次400ml。抽滤,产物放在25℃条件下真空干燥48h,得5.45g改性黄原胶。经静态光散射测试,其重均分子量为412万。

[0040] 对改性前的黄原胶以及本实施例经酯化改性后制得的黄原胶进行抗盐测试,所用盐为NaCl。配制不同浓度的盐溶液,进行粘度测试。其中,黄原胶与酯化改性黄原胶的浓度都为2g/L,测试温度为25℃,剪切速率为 $7.34s^{-1}$ 。结果如表1所示。

[0041] 表1 改性前后黄原胶在NaCl溶液中粘度

[0042]

NaCl浓度(mol/L)	0	0.25	0.5	0.75	1
黄原胶粘度(mPas)	181	153	156	159	164
酯化改性黄原胶粘度(mPas)	276	200	204	209	213

[0043] 由表1可知,与未改性的黄原胶相比,随盐浓度增加,酯化改性黄原胶一直保持更高粘度,说明改性黄原胶具有更好的抗盐性。

[0044] 对改性前的黄原胶以及本实施例经酯化改性后制得的黄原胶进行耐温性测试。其中,黄原胶与酯化改性黄原胶水溶液的浓度都为2g/L,测试温度为25℃-70℃,剪切速率为 $7.34s^{-1}$ 。结果如表2所示。

[0045] 表2 改性前后黄原胶在不同温度下的粘度

[0046]

温度(℃)	25	35	45	60	70
黄原胶粘度(mPas)	180	178	171	147	128
酯化改性黄原胶粘度(mPas)	276	273	270	246	216

[0047] 由表2可知,与未改性的黄原胶相比,随温度增加,酯化改性黄原胶一直保持更高粘度,说明改性黄原胶具有更好的耐温性能。

[0048] 对改性前的黄原胶以及本实施例经酯化改性后制得的黄原胶进行高温高盐条件下的老化稳定性研究,此时NaCl浓度为1mol/L,老化温度为65℃。其中,黄原胶与酯化改性黄原胶水溶液的浓度都为2g/L,测试温度为25℃,剪切速率为 $7.34s^{-1}$ 。结果如表3所示。

[0049] 表3 改性前后黄原胶在高温高盐条件下的老化稳定性研究

[0050]

时间(h)	0	48	192	480	960
黄原胶粘度(mPas)	164	163	162	161	157
酯化改性黄原胶粘度(mPas)	216	206	198	191	186

[0051] 由表3可知,与黄原胶相比,随老化时间延长,改性黄原胶一直具有更高粘度,说明改性黄原胶具有更好的抗老化性能。

[0052] 实施例2

[0053] 如实施例1所述,所不同的是步骤(2)中黄原胶用量改为8g,得7.63g改性黄原胶。用静态光散射测得改性黄原胶的重均分子量为292万。

[0054] 实施例3

[0055] 如实施例1所述,所不同的是步骤(3)中PMAO用量改为0.1g,得5.39g改性黄原胶。用静态光散射测得改性黄原胶的重均分子量为263万。

[0056] 实施例4

[0057] 如实施例1所述,所不同的是步骤(3)中PMAO用量改为0.2g,得5.44g改性黄原胶。用静态光散射测得改性黄原胶的重均分子量为313万。

[0058] 实施例5

[0059] 如实施例1所述,所不同的是步骤(3)中PMAO用量改为0.3g,得5.45g改性黄原胶。用静态光散射测得改性黄原胶的重均分子量为358万。

[0060] 实施例6

[0061] 如实施例1所述,所不同的是步骤(3)中PMAO用量改为0.8g,得5.45g改性黄原胶。用静态光散射测得改性黄原胶的重均分子量为533万。

[0062] 实施例7

[0063] 如实施例4所述,所不同的是步骤(5)中反应温度改为85℃,得5.42g改性黄原胶。用静态光散射测得改性黄原胶的重均分子量为277万。

[0064] 实施例8

[0065] 如实施例5所述,所不同的是步骤(5)中反应时间延长为24h,得5.47g改性黄原胶。用静态光散射测得改性黄原胶的重均分子量为381万。

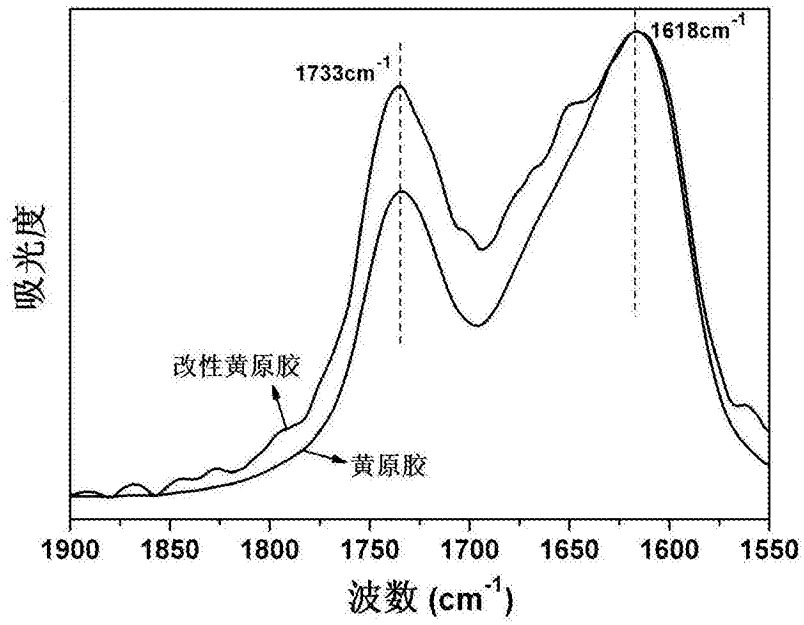


图1

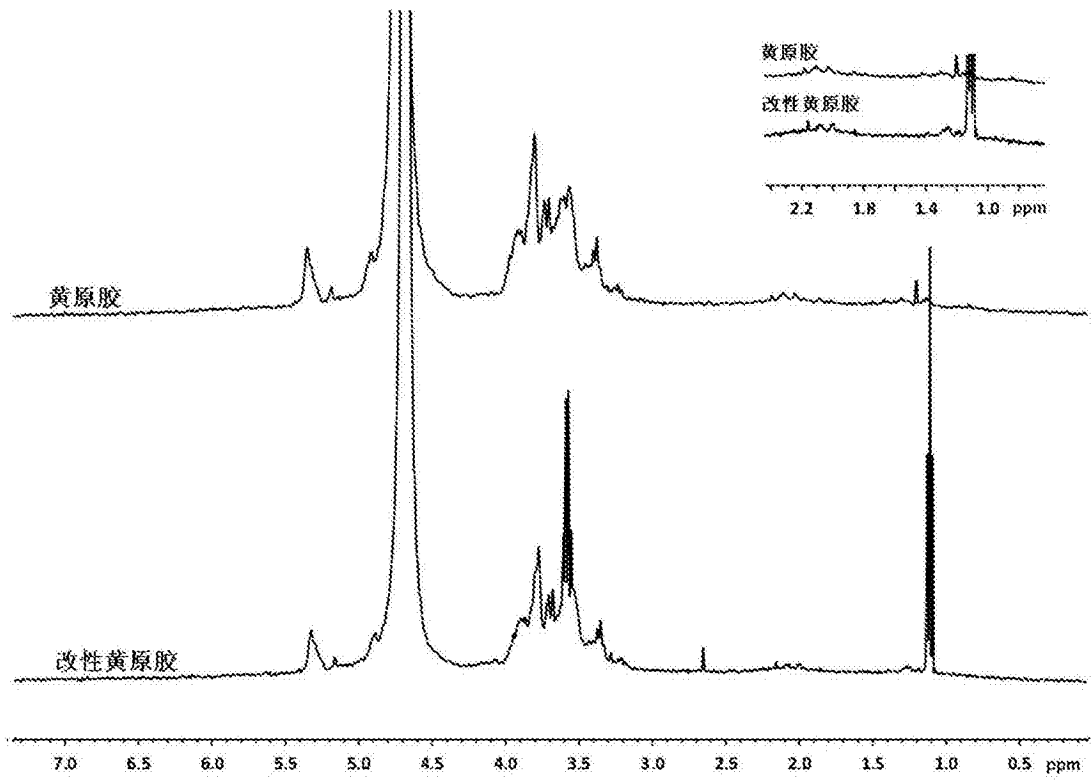


图2