

疏水缔合共聚物的合成及溶液性质

宋春雷¹, 安会勇²

1. 中国科学院长春应用化学研究所生态环境高分子材料重点实验室, 长春 130022
2. 辽宁石油化工大学化学与材料科学学院, 辽宁抚顺 113001

摘要 采用自由基胶束聚合法成功制备了丙烯酰胺(AM)/甲基丙烯酸十八酯(SMA)/2-甲基-2-丙烯酰胺基丙磺酸(AMPS)三元疏水缔合共聚物(HAPAM)。考查了引发温度、单体质量分数、表面活性剂含量、疏水单体含量、单体配比以及引发剂浓度对共聚物表观黏度的影响,在聚丙烯酰胺(PAM)大分子主链上引入阴离子基团和疏水基团后,阴离子的电黏效应与疏水基团的疏水缔合作用相互协同,使得共聚物水溶液的黏度明显提高。利用 FTIR 光谱对共聚物结构进行表征,用 RF-5301 型荧光分光光度计研究证实了共聚物在水溶液中的缔合行为。采用 Brukerfield 流变仪对所合成的疏水缔合共聚物水溶液的流变行为进行研究。

关键词 疏水缔合; 胶束共聚; 共聚物; 表观黏度

中图分类号 TQ 326. 4

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.26.002

Synthesis of Hydrophobically Associated Copolymer Three-Component Copolymer and Their Properties

SONG Chunlei¹, AN Huiyong²

1. Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China
2. School of Chemistry and Materials, Liaoning Shihua University, Fushun 113001, Liaoning Province, China

Abstract Hydrophobically associated poly (AM/AMPS/SMA) were prepared by free radical micellar copolymerization. The structure of the copolymer was characterized by FTIR. The influences of several factors on the apparent viscosity are studied, such as the initiation temperature, the amount of initiator, the monomer concentration, the hydrophobic monomer concentration, the surfactant concentration, and the monomer proportion. The results show that after incorporating anions and hydrophobic groups at the same time in the backbone of the polyacrylamide, the viscosity of the copolymer aqueous solution increases significantly under the coordination of the electric viscosity of anions and the hydrophobic association property of hydrophobic group. The hydrophobic associative behavior of the copolymer is studied by the fluorescence probe technique and, at the same time, the rheological properties of the copolymer aqueous solution are also investigated.

Keywords hydrophobic association; micellar copolymerization; copolymer; apparent viscosity

0 引言

聚合物驱油是一种提高石油采收率行之有效的方法,三次采油用水溶性聚合物主要是部分水解的聚丙烯酰胺及其衍生物,鉴于三次采油中的油藏温度高及矿化度高的特点,要使驱油剂达到理想的效果,聚合物必须具有很好的增黏能

力和很强的耐温抗盐性及抗剪切能力^[1-2]。但聚丙烯酰胺耐温抗盐性能较差,在高温时易水解,有盐存在时黏度急剧下降,不适合于高温高盐油藏,在低温油藏条件下,也因其增稠能力下降,应用受到限制。

水溶性疏水缔合型聚合物是指聚合物亲水性大分子链

收稿日期: 2011-06-10;修回日期: 2011-08-11

基金项目: 国家自然科学基金项目(50673089);吉林省重点工业项目(20070311)

作者简介: 宋春雷,副研究员,研究方向为高分子水溶液,电子信箱: songcl@ciac.jl.cn;安会勇(通信作者),副教授,研究方向为水溶性聚合物,电子信箱: ahy46@sina.com

上带有少量疏水基团的一类水溶性聚合物,疏水基团一般在 1%—5% (物质的量比)^[3-5]。疏水缔合型聚合物由于引入了疏水基团,具有一定的疏水缔合作用,超过临界缔合浓度后在分子链间产生缔合,形成物理交联网络,流体力学体积增大,溶液黏度明显增加,使溶液呈现特殊的流变性能,从而具有良好的耐温耐盐性^[6-8],因而在三次采油、造纸工业、化妆品业等领域得到广泛应用。由于具有优良的增黏性、抗盐性等性能,疏水缔合型聚合物成为水溶性聚合物领域研究的热点。

胶束聚合法是目前常用的制备疏水缔合型水溶性聚合物的方法^[9-10],本研究采用自由基胶束共聚法合成了丙烯酰胺 (AM)/甲基丙烯酸十八酯 (SMA)/2-甲基-2-丙烯酰胺基丙磺酸 (AMPS) 三元疏水缔合水溶性共聚物 (HAPAM),采用 FTIR 光谱对其结构进行表征,采用乌氏黏度计、流变仪分别测试其水溶液的特性黏数和表观黏度,并对其水溶液的增黏性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 实验药品及仪器

药品:丙烯酰胺,北京益利精细化学品有限公司;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS),纯度 99%;甲基丙烯酸十八酯 (SMA),碱洗纯化,浙江省巨化集团;十二烷基硫酸钠 (SDS),上海凌峰化学试剂有限公司;过硫酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,北京化工厂;丙酮,北京益利精细化学品有限公司。以上药品均为分析纯。

仪器:Bruker Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (德国 Bruker 公司);RF-5301 型荧光分光光度计 (日本 Hitachi 公司);Brookfield DV III+流变仪 (美国 Brookfield 公司)。

1.2 共聚物的合成

采用自由基胶束共聚法合成疏水缔合聚合物^[4-5]。称取一定量的 AM 和 AMPS,配制成水溶液,加入质量分数为 20% 的 NaOH 溶液调节至 pH 6 左右,然后将配制好的溶液转移到四口瓶中,再加入 SMA、SDS,搅拌至完全溶解,升温到 30—45℃,通 N_2 除氧 30min,加入一定量的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$,恒温反应 8h 后取出产品,烘干,粉碎,丙酮浸泡 1d,再用无水乙醇抽提,烘干即得共聚物样品,备用。采用同样方法合成丙烯酰胺均聚物 (PAM)。

1.3 结构表征

将所制得的共聚物粉末与光谱纯 KBr 混合,压制成片,用 Bruker Vertex 70 型傅里叶变换红外光谱仪测定共聚物的结构,分辨率 2cm^{-1} ,扫描次数为 32。

1.4 共聚物水溶液表观黏度的测定

以蒸馏水为溶剂,配制成不同质量分数的聚合物水溶液,将溶液试样在 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$,使用流变仪测其表观黏度。

1.5 共聚物水溶液中探针荧光光谱的测定

将共聚物溶解于苾的乙醚溶液中,配制成浓度不同的共聚物溶液,测定探针苾的荧光发射光谱,激发波长为 335nm,

狭缝为 3.0nm,扫描范围 350—500nm。

2 结果与讨论

2.1 共聚物的红外光谱图

图 1 是 PAM 和共聚物的红外光谱,两条谱线上均有酰胺基的特征吸收 (3400cm^{-1} 附近、 1690cm^{-1} 附近、 1423cm^{-1} 附近);在共聚物谱线上,在 1186 、 1115 和 1040cm^{-1} 处产生了新的吸收峰,归属为 $-\text{SO}_3^-$ 的振动吸收峰, 726cm^{-1} 处产生的吸收峰为 4 个以上相连的亚甲基弯曲振动吸收峰。红外光谱的数据充分表明,单体 SMA、AMPS 和 AM 发生了共聚反应,生成了共聚物。

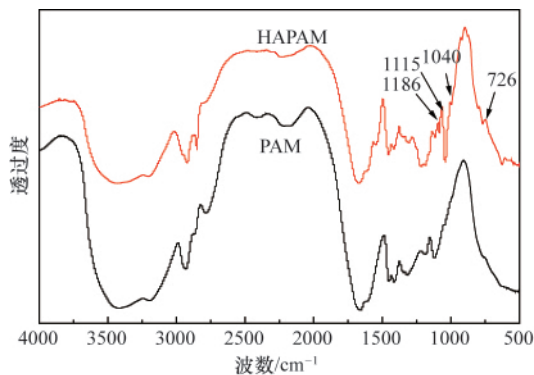


图 1 共聚物 AM/AMPS/SMA 的红外光谱图
Fig. 1 FTIR spectra of copolymer AM/SMA/AMPS

2.2 反应温度对共聚物表观黏度的影响

图 2 为共聚物的表观黏度随温度变化曲线,可以看出,随着反应温度的增加,共聚物的表观黏度逐渐增加,在 40°C 左右时达到最大值,然后当聚合温度再升高,共聚物的表观黏度逐渐降低,这是由于在低温时,引发速率小,聚合物的分子量低,使共聚物表现出低的表观黏度,引发温度逐渐增加后,大分子活性链对单体和引发剂的链转移常数也会迅速增加,因此也造成聚合物分子量降低,相应的聚合物表观黏度降低。在 60°C 时,共聚物的表观黏度较高,而且反应速率快,在下面的反应中,选择反应温度为 60°C 。

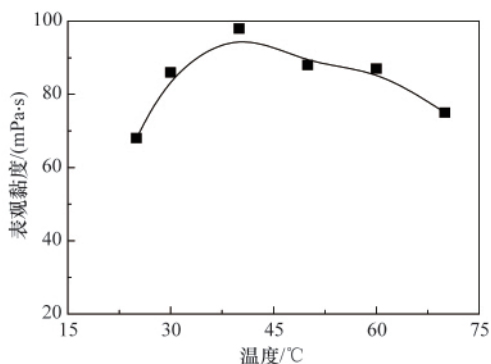


图 2 反应温度对共聚物溶液表观黏度影响
Fig. 2 Effect of reaction temperature to apparent viscosity of copolymer

2.3 单体总质量分数对共聚物水溶液表观黏度的影响

从图3可以看出,随着单体反应总浓度的升高,共聚物溶液的表观黏度先增加后降低,这主要是由于单体总质量分数的增加,使聚合物分子量增大,表观黏度也随之上升;但当单体总质量分数超过15%后,随反应单体总质量分数的升高,共聚物表观黏度有所下降,这主要是由于单体质量分数增大后,生成的共聚物分子量增大,疏水缔合作用增强,使共聚物的溶解性能变差所致。故本实验确定单体总质量分数为15%较合适。

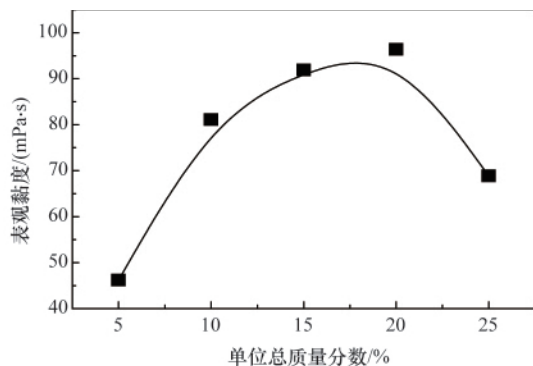


图3 单体总质量分数对共聚物溶液表观黏度的影响
Fig. 3 Effect of monomer concentration to apparent viscosity of copolymer

2.4 不同 AMPS 物质的量比对共聚物水溶液表观黏度的影响

在60℃,单体总质量分数为15%,引发剂浓度为单体总量的0.05%(物质的量比),疏水单体含量为单体总量的0.5%(物质的量比),SDS含量为2%(质量分数),反应时间为8h的条件下,改变AMPS含量,合成一系列聚合物。结果如图4所示。随着AMPS含量的增加,共聚物水溶液的表观黏度先增加后降低。这主要是由于强阴离子单体AMPS的加入使共聚物分子链之间具有了静电斥力,使分子链在溶液中更为伸展,水力学体积增大,共聚物水溶液黏度增加,当使用量为15%时,静电斥力与疏水缔合作用相互竞争,分子间的缔合作用减弱,而用量少时,静电斥力产生的影响不大,聚合物分子

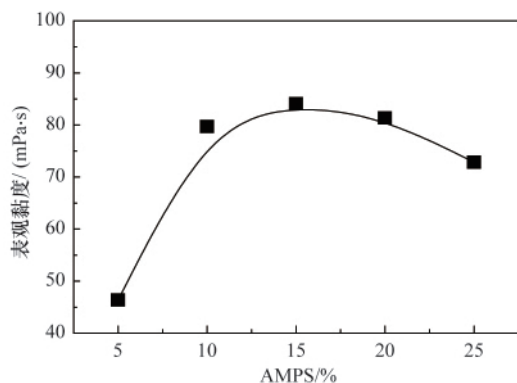


图4 AMPS 物质的量比对共聚物溶液表观黏度的影响
Fig. 4 Effect of AMPS concentration to apparent viscosity of copolymer

链不够伸展,故表观黏度较低。因此,当AMPS含量为15%(物质的量比)时,共聚物表观黏度最高,增黏效果最好,本实验确定AMPS最佳含量为15%(物质的量比)。

2.5 不同引发剂的浓度对共聚物水溶液表观黏度的影响

在60℃,单体总质量分数为15%,疏水单体含量为单体总量的0.5%(物质的量比),AMPS含量为15%(物质的量比),SDS含量为2%(质量分数),反应时间为8h的条件下,改变引发剂质量分数合成一系列聚合物,测其表观黏度,结果如图5所示,随引发剂浓度的升高,共聚物水溶液表观黏度均降低。这是由于引发剂浓度越高,反应体系中生成的自由基越多,终止速率越大,生成的共聚物分子量就越低,而分子量降低使大分子间的疏水缔合作用减弱,表现为共聚物水溶液表观黏度降低。但当引发剂浓度低于0.07%时聚合反应速率很慢,原因是引发剂产生的自由基数量太少,使得反应速率降低。故本实验确定引发剂质量分数为单体总量的0.07%。

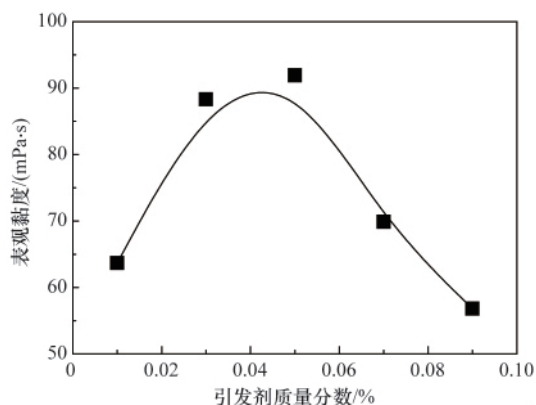


图5 引发剂质量分数对共聚物溶液表观黏度的影响
Fig. 5 Effect of initiator concentration to apparent viscosity of copolymer

2.6 不同物质的量比的表面活性剂对共聚物水溶液表观黏度的影响

在60℃,单体总质量分数为15%,疏水单体含量为单体总量的0.5%(物质的量比),AMPS含量为15%(物质的量比),引发剂含量为0.07%(质量分数),反应时间为8h的条件下,改变SDS合成一系列聚合物,测其表观黏度。从图6中可

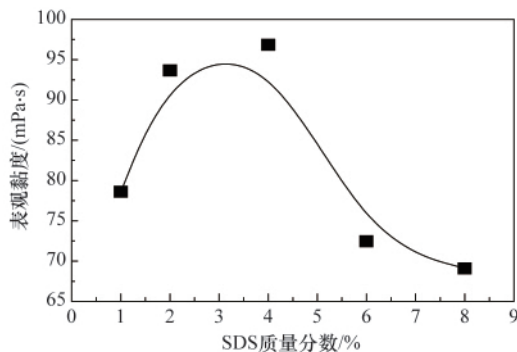


图6 SDS 质量分数对共聚物溶液表观黏度的影响
Fig. 6 Effect of SDS concentration to apparent viscosity of copolymer

以看出,随着 SDS 用量的增加,共聚物表观黏度先增大后降低。这主要是由于在聚合反应中,表面活性剂的作用是使疏水单体增溶在其形成的胶束内,从而参加聚合反应。当表面活性剂用量较小时,不足以在水溶液中形成疏水单体的增溶胶束,因而反应不能够正常进行。随着表面活性剂用量的增加,胶束的数目增多并且胶束的大小变小,共聚物分子量先增大后减小,宏观表现为共聚物的表观黏度值先增大后减小。当表面活性剂含量为 4%(质量分数)时,共聚物水溶液表观黏度最高,因而表面活性剂含量为 4%(质量分数)为最佳含量。

2.7 不同疏水单体含量对共聚物水溶液表观黏度的影响

在 60℃,单体总质量分数为 15%,疏水单体含量为单体总量的 0.5%(物质的量比),AMPS 含量为 15%(物质的量比),引发剂含量为 0.07%(质量分数),SDS 含量为 4%(质量分数),反应时间为 8h 的条件下,改变疏水单体含量合成一系列聚合物,测其表观黏度。结果如图 7 所示,当疏水单体物质的量比为 0.6%时,共聚物水溶液表观黏度最高。当疏水单体物质的量比低于 0.6%时,表观黏度随疏水单体浓度的增加而升高,这主要是由于疏水单体浓度的增加而使聚合物大分子链间疏水缔合作用增强,表现出明显的增黏性;而当疏水单体浓度大于 0.6%时,表观黏度随疏水单体浓度的增加而降低,这主要是由于疏水单体浓度过高造成疏水缔合作用太强,宏观表现为共聚物溶解性变差或不溶,使共聚物水溶液表观黏度降低。当疏水单体含量为 0.6%(物质的量比)时,共聚物水溶液表观黏度最高,因此,确定最佳疏水单体含量为 0.6%(物质的量比)。

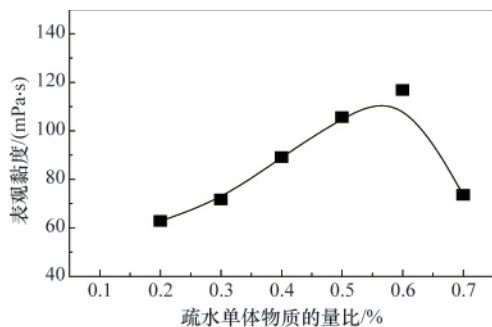


图 7 疏水单体物质的量比对共聚物溶液表观黏度的影响

Fig. 7 Effect of hydrophobic groups content to apparent viscosity of copolymer

2.8 共聚物的疏水缔合性能

图 8 为不同浓度三元疏水缔合型聚合物水溶液的荧光光谱图。由于芘在水中的溶解度极小,但在疏水微区或胶束核内等有机环境中溶解度较大。芘的发射光谱有 3 个特征峰,其中第 1 峰和第 3 峰的比值与芘所处的微环境相关。当芘溶解在水中时,荧光强度 I_3/I_1 值较小,HAPAM 在水溶液中形成疏水微区,芘被增溶于微区内,较低的局部极性使 I_3/I_1 值增大。因此,从发射光谱的变化可以灵敏地反映水溶液中疏水微区的形成^[1]。

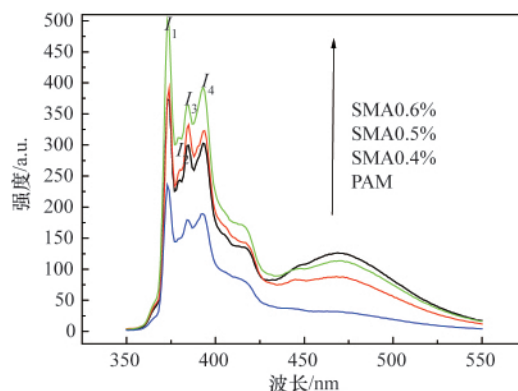


图 8 共聚物在不同溶液浓度下荧光光谱图

Fig. 8 Fluorescence spectrum of copolymer

2.9 聚合物浓度对水溶液表观黏度的影响

图 9 为 25℃时,剪切率为 $6\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ 时聚合物水溶液的表观黏度与质量浓度的关系曲线,从图 9 中可以看出,当聚合物浓度较高时,共聚物溶液的表观黏度比均聚物 PAM 溶液的黏度大很多,这是因为在疏水作用下共聚物大分子链之间缔合为动态网络结构,增大了流体力学体积,3 种共聚物溶液的表观黏度均在 0.10—0.15g/dL 之间突然变大,表明此浓度为共聚物溶液中分子内缔合转变为分子间缔合的临界浓度,即临界缔合浓度。随着共聚物浓度的增大,大分子链之间的距离变小,分子间的缔合程度加强,故表观黏度增加,而 PAM 分子间无缔合现象,只是由于浓度的增加,分子链间相互缠绕程度加强,引起表观黏度增大。

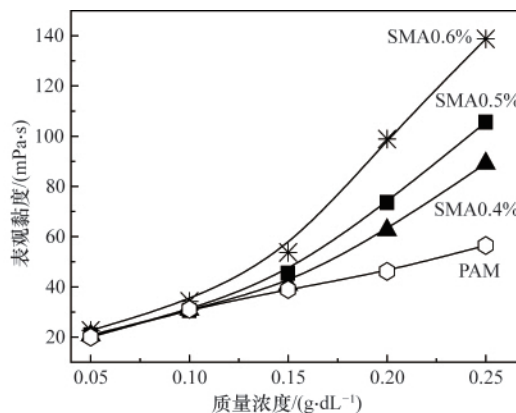


图 9 25℃,剪切率为 $6\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$ 时聚合物水溶液的表观黏度与质量浓度的关系曲线

Fig. 9 Viscosity of copolymer aqueous solution vs polymer 25℃, shear rate: $6\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$

3 结论

采用自由基胶束共聚法制备了丙烯酸胺(AM)/甲基丙烯酸十八酯(SMA)/2-甲基-2-丙烯酰胺基丙磺酸(AMPS)三元疏水缔合共聚物(HAPAM)。研究了制备共聚物的最佳工艺条件,在聚丙烯酰胺(PAM)大分子主链上引入阴离子基团和疏

水基团后,阴离子的电黏效应与疏水基团的疏水缔合作用相互协同作用,使得共聚物水溶液的黏度明显提高。利用 FTIR 光谱对共聚物结构进行表征,用 RF-5301 型荧光分光光度仪及流变学研究证实了共聚物在水溶液中的缔合行为。

参考文献 (References)

- [1] 宋春雷, 杨青波, 安会勇, 等. 疏水缔合水溶性聚合物的研究进展[J]. 应用化工, 2010, 39(5): 735-746.
Song Chunlei, Yang Qingbo, An Huiyong, et al. *Applied Chemical Industry*, 2010, 39(5): 735-746.
- [2] 李林辉, 郭拥军, 罗平亚, 等. 一种疏水缔合水溶性聚合物的合成及其溶液性能[J]. 应用化学, 2003, 20(11): 1048-1051.
Li Linhui, Guo Yongjun, Luo Pingya, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2003, 20(11): 1048-1051.
- [3] Yang Q B, Song C L, Chen Q, et al. Synthesis and aqueous solution properties of hydrophobically modified anionic acrylamide copolymers[J]. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2008, 46(22): 2465-2474.
- [4] Chang Y, McCormick C L. Effect of the distribution of the hydrophobic cationic monomer dimethyldodecyl(2-acrylamidoethyl)ammonium bromide on the solution behavior of associating acrylamide copolymers [J]. *Macromolecules*, 1993, 26(22): 6121-6126.
- [5] 宋春雷, 杨青波, 张文德, 等. 疏水基改性聚丙烯酰胺的合成及溶液性质研究[J]. 应用化学, 2009, 26(4): 479-482.
Song Chunlei, Yang Qingbo, Zhang Wende, et al. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2009, 26(4): 479-482.
- [6] In Glass J E. Hydrophobic polymers, performance with environmental acceptance advances in chemistry series [M]. Washing D C: American Chemical Society, 1996: 251-278.
- [7] Johnson K M, Fevola M J, McCormick C L. Hydrophobically modified acrylamide -based polybetaines. I. Synthesis, characterization, and stimuli-responsive solution behavior [J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92(1): 647-657.
- [8] 安会勇, 宋春雷, 徐昆, 等. AM/DMC/C11AM 疏水缔合聚两性电解质的合成、表征与溶液性质[J]. 高等化学学报, 2010, 31(11): 2308-2312.
An Huiyong, Song Chunlei, Xu Kun, et al. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, 31(11): 2308-2312.
- [9] Miller D, Loffler M. Rheological effects with a hydrophobically modified polymer [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2006, 288(6): 165-169.
- [10] 刘祥义, 徐晓军, 杨宇明. 疏水缔合水溶性聚合物的合成与表征[J]. 弹性体, 2005, 15(6): 64-68.
Liu Xiangyi, Xu Xiaojun, Yang Yuming. *China Elastomerics*, 2005, 15 (6): 64-68.
- [11] Gao B J, Yu Y M, Jiang L D. Studies on micellar behavior of anionic and surface-active monomers with acrylamide type in aqueous solution [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects*, 2007, 293(3): 210-216.

(责任编辑 岳臣)

· 学术动态 ·



“第九届全国表面工程学术会议”征文

中国机械工程学会表面工程分会将于 2012 年 10 月 26—28 日在浙江省宁波市举办“第九届全国表面工程学术会议”。

征文范围: 表面工程基础理论、表界面科学; 物理气相沉积和化学气相沉积薄膜技术; 电/化学沉积、阳极/微弧氧化等液相表面处理技术; 喷涂及自动化表面工程技术; 化学表面热处理、三束材料表面改性技术; 氮化、渗碳、三束等材料表面改性技术; 功能薄膜(光、电、磁功能薄膜); 有机涂层技术; 分子薄膜、微纳表面工程; 摩擦、磨损与润滑; 腐蚀与防护技术; 生物表面工程; 其他表面工程相关研究。

摘要截止日期: 2011 年 12 月 31 日。

全文截止日期: 2012 年 5 月 31 日。

电 话: 027-83641631。

通信地址: 武汉宝丰二路 126 号。

电子信箱: zhangfanwh@qq.com。