

丙烯酸胺-苯乙烯双亲嵌段共聚物水溶液的表面活性及增溶性*

葛 震 高保娇** 杨云峰

(华北工学院化学工程系 太原 030051)

摘 要 在微乳液介质中制备了系列的丙烯酸胺(AM)与苯乙烯(St)的双亲嵌段共聚物(PAM-*b*-PSt),用紫外分光光度法测定了共聚物的组成,用乌氏粘度计测定了共聚物的特性粘数 $[\eta]$,并用其相对表征共聚物的分子量大小.重点研究了双亲嵌段共聚物(PAM-*b*-PSt)疏水链段在水溶液中的缔合行为、共聚物的表面活性及其对有机物的增溶性能,考察了共聚物分子组成(疏水链段含量)与分子量对其表面活性与增溶性能的影响规律.研究表明,由于疏水链段的憎水性,PAM-*b*-PSt的分子链在水溶液表面会形成表面吸附,从而降低水溶液的表面张力;而在水溶液中,在疏水相互作用下,PAM-*b*-PSt分子链中的苯乙烯疏水链段会形成分子间或分子内的胶束,烃类有机物可增溶其中;疏水链段含量越大,分子量越小,PAM-*b*-PSt的表面活性与增溶性能越强.

关键词 双亲嵌段共聚物, 丙烯酸胺, 苯乙烯, 表面活性, 增溶性

双亲嵌段共聚物(Amphiphilic block polymer, 简称 ABP)由于其分子链的双亲性质及其分子结构的微观相分离性,使其具有许多独特的物理化学性质,特别是具有较强的形成分子有序体的自组织能力^[1],在三次采油(切力增稠)^[2]、高分子表面活性剂(高分散性)^[3]以及医用高分子材料(生物相容性)^[4]等许多领域具有广泛的应用前景,尤其在三次采油中,由于 ABP 具有良好的增粘、耐温与耐盐性能,将成为新一代驱油聚合物^[5].

由于亲水性单体与亲油性单体极性差别很大,两者不能相容,因此 ABP 难以用普通方法合成^[6].前文^[7]我们在微乳液介质中实现了丙烯酸胺(AM)与苯乙烯(St)的嵌段共聚合,将少量苯乙烯(wt% < 10%)嵌段链引入聚丙烯酰胺分子链中,形成了多嵌段性结构的水溶性丙烯酸胺与苯乙烯的双亲嵌段共聚物(PAM-*b*-PSt),对其嵌段性结构进行了表征,并通过初步的实验验证了该双亲嵌段共聚物具有良好的切力增稠性能.丙烯酸胺与苯乙烯的双亲嵌段共聚物在水溶液中具有多种特殊行为.本文制备了分子组成与分子量系列变化的 PAM-*b*-PSt,较详细地研究了 PAM-*b*-PSt 双亲性分子链在水溶液中的缔合行为、表面活性及其对有机物的增溶性能,探讨了聚合物的组成及分子量对其上述行为的影响规律.双亲嵌段共聚

物切力增稠性、表面活性以及对有机物的增溶性等性能在强化采油中具有十分重要的应用价值,因此本文的基础性研究有着重要的实际意义.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯乙烯(上海化学试剂站)系化学纯,用前经减压蒸馏纯化,丙烯酸胺(上海化学试剂站)系化学纯,用前以氯仿为溶剂,二次重结晶纯化.十二烷基硫酸钠(郑州中联化学试剂厂)、过硫酸钾(北京化学试剂研究所)均为分析纯.

上海分析仪器厂的 751G 型紫外分光光度计,承德仪器厂的 JZHY-180 型界面张力仪.

1.2 丙烯酸胺与苯乙烯的双亲嵌段共聚物(PAM-*b*-PSt)的制备

按文献[7]的体系量、反应条件与操作步骤,以十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂,不使用助表面活性剂正戊醇,以单体丙烯酸胺本身作为助表面活性剂,在微乳液介质中合成 PAM-*b*-PSt,并控制不同条件,制备分子组成与分子量系列变化的共聚物样品.

1.3 共聚物组成测定及分子量的相对表征

采用紫外分光光度法,通过测定共聚物分子链中苯乙烯的含量,确定共聚物的组成^[8].

* 2001-11-22 收稿,2002-01-04 修稿;山西省自然科学基金资助项目(基金号 94012);** 通讯联系人

以 NaCl 的水溶液为溶剂,用乌氏粘度计测定共聚物溶液的粘度,稀释外推法测定各共聚物样品的特性粘数 $[\eta]$,以相对表征各共聚物分子量的大小。

1.4 共聚物表面活性的测定

准确称量 0.5 ~ 1 g 的共聚物样品,用少量蒸馏水溶解后,转移至 100 mL 容量瓶中,配制成 100 mL 的聚合物溶液.再用一定容量的移液管准确移取聚合物溶液至另一 100 mL 容量瓶中,加蒸馏水稀释至刻度.如此反复操作,配制成 6 种浓度不同的聚合物溶液.静置 24 h,使用界面张力仪采用环法测定各溶液的表面张力,绘制出表面张力 σ - c (溶液浓度)的关系曲线。

1.5 共聚物溶液对有机物增溶性能的测定

先测定甲苯在水中的紫外吸收标准曲线(在甲苯的特征吸收峰 266 nm 处测定吸光度 A);准确称量 0.5 ~ 1.0 g 的共聚物样品,用少量蒸馏水溶解后,转移至容量瓶中,配制成 100 mL 的聚合物水溶液,依 1.4 节所述步骤,最后配制成 6 种浓度不同的聚合物溶液;将一定浓度的聚合物溶液置于分液漏斗中,加入足量的甲苯,反复倒置震荡,静置 24 h 后,分离出饱和增溶了甲苯的聚合物水溶液;以相同浓度的聚合物水溶液为参比液,测定饱和增溶了甲苯的聚合物水溶液的紫外吸光度,计算出聚合物水溶液中甲苯的增溶量;测定出 6 种浓度不同的聚合物溶液中增溶的甲苯量,绘制出增溶曲线。

2 结果与讨论

2.1 PAM-*b*-PSt 的组成与分子量

在不使用正戊醇的微乳液聚合体系中,插入微乳液滴周围表面活性剂分子之间的 AM 分子本身即兼有助表面活性剂的作用^[7].在改变 AM 与 St 的投料比(引发剂量不变)与改变引发剂加入量(AM 与 St 的投料比不变)两种条件下,制备了 A、B 两个系列的共聚物.共聚物的分子组成及特性粘数见表 1。

从表 1 可见,通过改变单体配比,可获得 $[\eta]$ 大致相近,而共聚物中 St 含量为 1% ~ 9%(质量百分数)的 A 系列样品;通过改变引发剂用量,可获得共聚物中 St 含量大致相同而分子量不同的 B 系列样品。

Table 1 Composition analysis and $[\eta]$ of PAM-*b*-PSt synthesized in absence of pentanol

Copolymer ^a	Feed ratio	Amount of K ₂ S ₂ O ₈ ^a (wt %)	PSt ^c (wt %)	$[\eta]$ ^d
	St/AM(W / W)			
A-1	2:98	3	1.95	80.5
A-2	3:97	3	2.97	80.0
A-3	5:95	3	4.15	79.4
A-4	7:93	3	6.63	81.3
A-5	9:91	3	8.41	79.8
B-1	7:93	2.5	6.50	104.7
B-2	7:93	3	6.63	81.3
B-3	7:93	3.5	6.41	70.4
B-4	7:93	4	6.70	52.4
B-5	7:93	4.5	6.53	36.9

^a The temperature of polymerization at 52℃; ^b Weight fraction of initiator in the total feed; ^c Styrene weight fraction in the copolymer; ^d $[\eta]$ intrinsic viscosity(mL/g)

2.2 PAM-*b*-PSt 的表面活性

按 1.4 所述步骤,测定 A、B 两系列共聚物溶液的表面张力,得到图 1 与图 2。

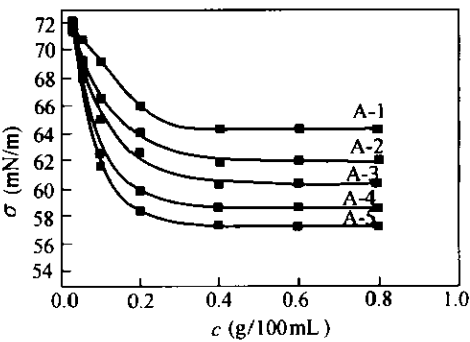


Fig. 1 The surface tension of aqueous solution of PAM-*b*-PSt with different content of PSt versus concentration

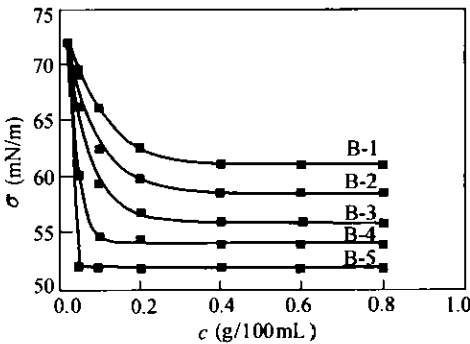


Fig. 2 The surface tension of aqueous solution of PAM-*b*-PSt with different $[\eta]$ versus concentration

由图 1 的表面张力-浓度曲线看到,(1)表面张力开始随浓度的增加略有降低,然后下降速度

加快,达一定浓度后趋于稳定.这是因为当 PAM-*b*-PS_t 浓度很低时,增加 PAM-*b*-PS_t 的溶入量时,PAM-*b*-PS_t 的分子链主要被吸附于溶液表面,亲水骨架结合于水中,疏水嵌段链则向外排列,使表面张力快速减低;当浓度增大到一定值时,即达到临界胶束浓度(CMC)时,表面吸附达饱和,而溶液内部 PAM-*b*-PS_t 分子链中疏水嵌段则缔合形成分子内或分子间胶束,此时表面张力几乎不再下降.

(2)St 含量大的共聚物临界胶束浓度低,且对应的表面张力小,即表面活性高.这是由于共聚物分子链中疏水嵌段含量越大,分子越容易“逃逸”水相吸附于表面,同时在溶液中也较容易发生疏水缔合^[9]形成胶束,故有上述规律.

由图 2 的表面张力-浓度曲线亦看到两个规律,规律(1)同上,规律(2)为分子量小的共聚物溶液临界胶束浓度低,且对应的表面张力小,即表面活性高.这是由于分子量低时,分子之间的缠结作用较小,分子易于向表面迁移与排布,故表面吸附量较大,降低表面张力的能力较强;同时在溶液中也较容易发生疏水缔合形成胶束,故 CMC 也低.

按照下述(图 3)作图方式,确定 A、B 系列共聚物的临界胶束浓度及对应的表面张力,然后得到图 4 与图 5.

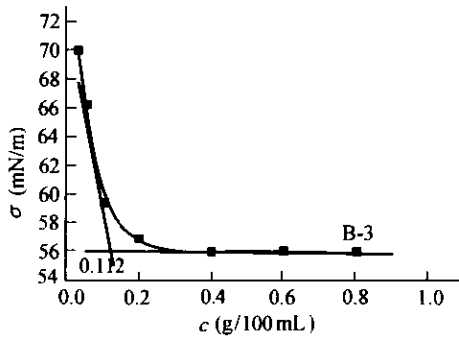


Fig. 3 Determination of CMC from curve σ - c

由图 4 可清楚地看到,PAM-*b*-PS_t 水溶液的临界胶束浓度以及达临界胶束浓度时对应的表面张力随共聚物中 PS_t 含量的变化规律;而由图 5 可更清楚地看到,PAM-*b*-PS_t 水溶液的临界胶束浓度以及达临界胶束浓度时对应的表面张力随共聚物特性粘数(表征分子量的大小)的变化规律.从图中看出,PAM-*b*-PS_t 的分子量对其表面活性的影响比 PS_t 含量的影响大;本研究制备的 PAM-*b*-PS_t 其 CMC 较小,可低到 0.03 g/100 mL 左右,表明 PAM-*b*-PS_t 在水溶液中胶束缔合性能好;本研

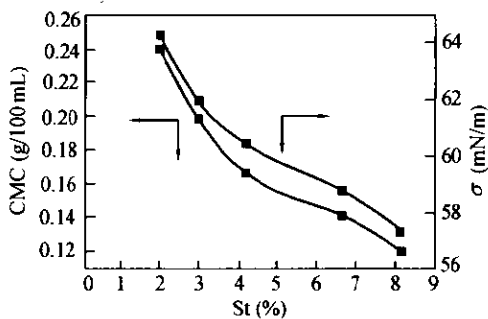


Fig. 4 CMC and σ of the aqueous solution of PAM-*b*-PS_t versus the content of PS_t by weight fraction in the copolymer

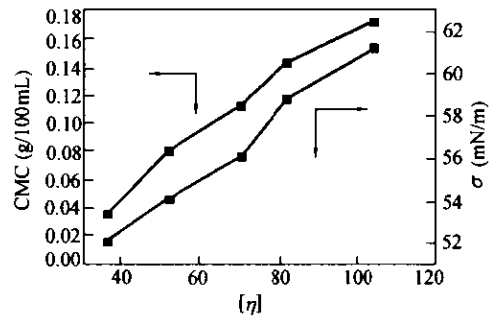


Fig. 5 CMC and σ of the aqueous solution of PAM-*b*-PS_t versus the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the copolymer

究制备的 PAM-*b*-PS_t 其表面活性较一般的低分子表面活性剂差,其水溶液的表面张力才能降至 50 mN/m 左右,这主要是由于 PAM-*b*-PS_t 大分子分子量高,分子间易缠结,影响分子向表面迁移与排布作用所致^[10].

2.3 PAM-*b*-St 水溶液对有机物的增溶性能

按 1.5 节中所述步骤,测定 A、B 两系列共聚物溶液对甲苯的增溶性能,得到图 6 与图 7.

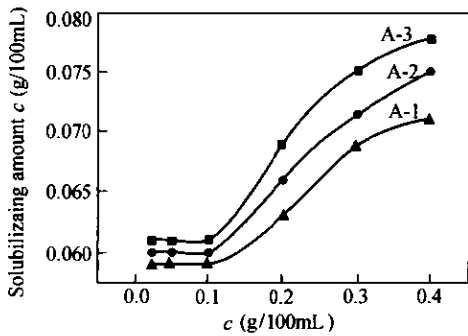


Fig. 6 Solubilization amount of toluene in the aqueous solution of PAM-*b*-PS_t with different content of PS_t versus concentration

由图 6 的甲苯增溶量-浓度曲线看到,(1)增溶量开始随聚合物浓度的增加几乎不变,当浓度

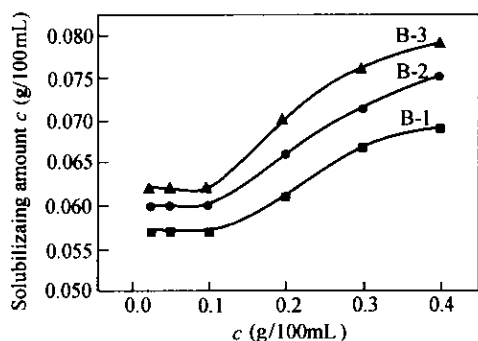


Fig. 7 Solubilization amount of toluene in the aqueous solution of PAM-*b*-PSt with different $[\eta]$ versus concentration

增大到一定值时,增溶量陡然增大.这是由于聚合物浓度较小时,PAM-*b*-PSt以单个分子的形式溶解于水中,甲苯在水中的饱和溶解度不会发生变化;而当溶液中聚合物浓度增大至CMC时,PAM-*b*-PSt在溶液内部形成胶束,甲苯增溶于胶束之中,且聚合物溶液浓度继续增加时,溶液内部会形成大量胶束,故甲苯增溶量陡然增大.(2)St含量大的共聚物对甲苯的增溶性强.2.3节中曾指出St含量大的共聚物由于分子链中疏水嵌段链多,故较容易发生疏水缔合形成胶束,因此溶液浓度一定而St含量大的共聚物溶液中,很可能胶束数量多或胶束聚集数大,故增溶的甲苯量多.

由图7的甲苯增溶量-浓度曲线亦看到两个

规律,规律(1)同上,规律(2)为分子量小的共聚物溶液对甲苯的增溶性强.2.3节曾指出分子量小的共聚物溶液中分子缠结作用较小,疏水链段在溶液中较容易发生疏水缔合形成胶束,因此浓度一定而分子量小的共聚物溶液中,很可能胶束数量多,故增溶的甲苯量多.

总而言之,在微乳液介质中合成的丙烯酸胺-苯乙烯多嵌段性双亲嵌段共聚物,具有高分子表面活性剂的特性.在溶液表面可形成表面吸附层,因此可降低水溶液的表面张力,即具有一定的表面活性;在水溶液内部在疏水缔合作用下可形成分子间或分子内的胶束,且具有较低的临界胶束浓度;其水溶液对有机物具有增溶性.显然将丙烯酸胺-苯乙烯多嵌段性双亲嵌段共聚物用于3次采油中,不但具有切力增稠作用^[7],从而可提高波及系数;而且具有表面活性,可降低油水界面张力,再加上胶束缔合性对有机物具有增作用,从而可大大增强对原油的乳化夹带作用^[11],这些性能将会明显提高聚合物驱油的效率.因此,在微乳液介质中合成的丙烯酸胺-苯乙烯多嵌段性双亲嵌段共聚物在3次采油工业领域有着重要的应用前景.对该种双亲嵌段共聚物在水溶液中流变行为的详细研究,比如耐温增稠、耐盐增稠以及切力增稠与共聚物结构的关系等将陆续报道.

REFERENCES

- Dowling K C, Thomas J K. *Macromolecules*, 1990, 23: 1059 ~ 1064
- Schulz D N, Maurer J, Bock J, Berluche E. *Polymer*, 1987, 28: 2111 ~ 2116
- Tuzar Z. *Iranian J Polym Sci Tech*, 1995, 41(1): 34 ~ 40
- Leong K W, Amore P D, Marletta M, Langer R. *J Biomed Mater Res*, 1986, 20: 51 ~ 57
- Huang Ning(黄宁), Su Xuexia(苏雪霞), Shi Kangling(史康玲). *J Speciality Petrochemicals(精细石油化工)*, 2001, (5): 53 ~ 55
- Yang Shize(扬世泽), Zhou Guangchang(周广昌), Wang Jixun(王继勋), Huang Pengcheng(黄鹏程). *Polymer Bullton(高分子通报)*, 1996, (2): 105 ~ 109
- Gao Baojiao(高保娇), Yang Yunfeng(杨云峰), Jiu Hongfang(酒红芳), Ge Zhen(葛震). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 608 ~ 612
- Gao Baojiao(高保娇), Yang Yunfeng(杨云峰), Ge Zhen(葛震), Xu Li(徐莉). *Chinese J Anal Chem(分析化学)*, 2002, 30, (1): 69 ~ 71
- Sui Weiping(隋卫平), Chen Guohua(陈国华), Gao Xianchi(高先池), Shang Chunqing(尚春庆), Sun Mingkun(孙明昆). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(1): 133 ~ 135
- Cao Ya(曹亚), Li Huilin(李惠林). *Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(2): 312 ~ 316
- Chen Yequan(陈业泉), Cao Xulong(曹绪龙), Wang Deshun(王得顺), Zhou Guohua(周国华). *J Speciality Petrochemicals(精细石油化工)*, 2001, (5): 19 ~ 21

STUDY ON SURFACE ACTIVITY AND SOLUBILIZATION OF AMPHIPHILIC BLOCK POLYMER OF ACRYLAMID-STYRENE IN AQUEOUS SOLUTION

GE Zhen, GAO Baojiao, YANG Yunfeng

(*Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051*)

Abstract Amphiphilic block copolymers have many unique physical and chemical properties, especially the strong self-assembling ability, because of the amphiphilic properties and microphase separation of their molecules. In this investigation, the amphiphilic block copolymers of acrylamide (AM) and styrene (St) were prepared in microemulsion medium. Two series of copolymers PAM-*b*-PSt were synthesized, one of them had variable composition, but an approximately constant molecular weight, and the other one had different molecular weight with an approximately constant composition. The composition of the copolymers was determined by ultraviolet spectrophotometry method, and the intrinsic viscosity of the copolymers from which the molecular weight of copolymers can be estimated relatively was determined by using an Ubbelohde viscometer. The association behavior of molecular chains of the amphiphilic block copolymer PAM-*b*-PSt in aqueous solution, its surface activity and solubilization ability were emphatically studied, and the effect of molecular composition and molecular weight on these properties was also investigated. The experimental result shows that the amphiphilic block copolymers PAM-*b*-PSt synthesized in microemulsion medium display some behavior of polymer surfacants. For example, because of the hydrophobic property of PSt blocks the molecular chains of PAM-*b*-PSt can form surface absorption on the surface layer of solutions resulting in an decreased surface tension of aqueous solutions, under hydrophobic interreaction the styrene blocks of PAM-*b*-PSt can form intermolecular and intramolecular micells in solution and the critical micell concentration of PAM-*b*-PSt is small. These micells can solubilize alkane substances, namely, the aqueous solution of PAM-*b*-PSt possesses solubilization ability for alkane substances. The higher the content of hydrophobic block sections is, the better the surface activity and solubilization ability of the copolymers are, and the smaller the molecular weight is, the better the surface activity and solubilization ability of the copolymers are. Obviously, because of the hydrophobic properties of PSt blocks the amphiphilic block copolymers synthesized in microemulsion medium have potential application prospects in enhanced oil recovery.

Key words Amphiphilic block copolymer, Acrylamide, Styrene, Surface activity, Solubilization