

丙烯酸胺-苯乙烯双亲嵌段共聚物水溶液的粘度性能*

高保娇 许如秀 吴 念 徐 立

(华北工学院化学工程系 太原 030051)

摘 要 通过改变丙烯酸胺(AM)与苯乙烯(St)两单体的投料比,在微乳液介质中制备了分子组成系列变化的丙烯酸胺-苯乙烯双亲嵌段共聚物(PAM-*b*-PSt),使用旋转粘度计测定了共聚物水溶液的表现粘度,详细考察了共聚物浓度、共聚物链结构、剪切速率、盐度及温度等因素对共聚物水溶液表现粘度的影响规律.研究结果表明,由于PAM-*b*-PSt分子链中的PSt疏水嵌段链段之间具有强的疏水缔合作用,导致其具有独特的流变性能.当共聚物水溶液的浓度高于某一临界值后,疏水缔合作用以分子间的缔合为主,大分子链之间会形成动态物理交联网络,增大了流体力学体积,使PAM-*b*-PSt水溶液可产生良好的增稠性能;疏水缔合作用是一吸热过程,升高温度有利于分子间的缔合,因此PAM-*b*-PSt水溶液具有良好的耐温性;聚合物水溶液中盐类物质的存在,会增强溶剂的极性,有利于分子间的缔合,使PAM-*b*-PSt水溶液具有良好的耐盐性.

关键词 双亲嵌段共聚物, 丙烯酸胺, 苯乙烯, 疏水缔合, 表现粘度

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],水溶性的(Water-soluble ABP)双亲嵌段共聚物在水溶液中则表现出强的疏水缔合作用^[2],从而使其水溶液表现出多种特殊行为,在强化采油(Enhanced oil recovery)^[3]、高分子表面活性剂^[4]、药物靶向释放^[5]等许多领域具有广泛的应用前景,尤其在三次采油中,由于水溶性的双亲嵌段共聚物具有良好的增粘、耐温与抗盐性能,将成为新一代驱油聚合物^[3].

由于亲水性单体与亲油性单体极性差别很大,两者不能相溶,因此ABP难以用普通方法合成^[6].我们在微乳液介质中合成了丙烯酸胺与苯乙烯的多嵌段性双亲嵌段共聚物(PAM-*b*-PSt),并对其分子链的嵌段性结构及分子链组成进行了充分的表征^[7],接着我们对其水溶液的部分行为——表面活性、增溶性进行了详细的研究^[8].本文则较充分地研究了PAM-*b*-PSt水溶液的粘度行为,详细考察了共聚物浓度、共聚物链结构、剪切速率、盐度及温度等因素对其水溶液的粘度性能的影响规律,较深入地探讨了共聚物PAM-*b*-PSt分子间的疏水缔合作用是如何导致其具有良好的增稠性能、耐温性能与抗盐性能的.鉴于目前强化

采油中使用的高分子量聚丙烯酰胺(PAM)与部分水解的聚丙烯酰胺(HPAM)存在有剪切降解、耐温与抗盐性差等缺点,显然PAM-*b*-PSt的上述优良性能在强化采油中有重要的应用价值,而本文的基础性研究则有着重要的理论意义.

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,两次重结晶纯化.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.氯化钠(太原制药厂)、氯化钙(北京红星化工厂)均为分析纯.

上海天平厂的NDJ-1型旋转粘度计.

1.2 系列PAM-*b*-PSt样品的制备

按文献[7]的反应体系、反应条件与操作步骤,仍以十二烷基硫酸钠(SDS)为表面活性剂,仍以单体丙烯酸胺本身作为助表面活性剂,在O/W型微乳液介质中合成双亲嵌段共聚物PAM-*b*-PSt.固定其它聚合条件,通过改变两种单体的投料比,制得了分子链组成系列变化的共聚物样品.

1.3 共聚物组成及分子量的表征

共聚物化学组成的测定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

* 2002-07-05 收稿, 2002-12-10 修稿

共聚物的组成^[9].

共聚物分子量的相对表征是以 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaNO_3 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 $[\eta]$,使用公式 $[\eta] = kM_n^\alpha$,并近似采用均聚物 PAM 的 k 与 α 值计算各共聚物的粘均分子量.

1.4 共聚物水溶液表观粘度的测定

准确称取一定量的聚合物,先在蒸馏水中溶胀 1~3 天后,搅拌使其完全溶解,稀释配制成浓度为 1%(质量百分数)的聚合物水溶液.同时配制浓度为 10%(质量百分数)的 NaCl 水溶液与 10%(质量百分数)的 CaCl_2 水溶液.用上述 3 种溶液稀释配制聚合物浓度系列变化的纯水溶液、盐水溶液以及 CaCl_2 浓度系列变化的聚合物水溶液,将溶液样品恒温在 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$,使用 NDJ-1

型旋转粘度计测定表观粘度.

2 结果与讨论

2.1 不同投料比合成的 PAM-*b*-PSt 及其在水中的溶解速度

在 AM 水溶液/St/SDS 拟三元微乳液共聚体系中,固定引发剂用量,通过改变 AM 与 St 两单体投料比,制备了分子组成系列变化的共聚物,在相同条件下也制备了均聚物 PAM.聚合反应投料比情况、各共聚物的组成与粘均分子量、各聚合物在水中的溶解速度情况列于表 1.

从表 1 明显可见,固定引发剂用量,通过改变单体配比,可获得分子量大致相近而 PSt 含量系列变化的共聚物,即单体配比中 St 的含量对共聚物的分子量影响很小,完全可忽略.

Table 1 Polymer synthesized under different feed ratio

Polymer	Feed ratio St/AM(W/W)	Amount of $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (wt %) ^a	PSt(wt %) ^b	M_n^c	Dissolved rate in water
P-0	0:100	0.5	0	1.51×10^6	Slowest
P-0.7	0.7:99.3	0.5	0.52	1.48×10^6	Slower
P-1.0	1.0:99.0	0.5	0.81	1.46×10^6	Slow
P-1.5	1.5:98.5	0.5	1.24	1.43×10^6	Fast
P-3.0	3.0:97.0	0.5	2.71	1.38×10^6	Faster
P-4.0	4.0:96.0	0.5	3.73	1.34×10^6	Faster

^a Weight fraction of initiator in the total feed;

^b Styrene weight fraction in the copolymer;

^c Relative molecular weight of visco- average

在配制聚合物水溶液过程中,意外地发现不同投料比条件下所制聚合物在水中的溶解速度显著不同,且有规律地变化.在上述苯乙烯投料量范围内,苯乙烯投料量越高,即共聚物分子链中 PSt 嵌段链段含量越高,则共聚物在水中的溶解速度越快,即越易溶解,而均聚物 PAM 则很难溶解.这可能是由于 PAM-*b*-PSt 分子链中少量 PSt 嵌段链段的存在,有效地减弱了 PAM 链段相互间的氢键结合作用,加速了 PAM 链段的溶剂化作用,即加快大分子链在水中的溶解速度.鉴于目前若干工业领域使用的高分子量的均聚物 PAM 普遍存在溶解速度慢的难题,显然本研究的这一发现有重要的价值.

2.2 聚合物浓度与聚合物结构对水溶液表观粘度的影响

图 1 为聚合物水溶液的表观粘度与聚合物浓度的关系曲线.从该图中可以看出以下 4 点规律:(1)共聚物 PAM-*b*-PSt 溶液的表观粘度比均聚物

溶液的表观粘度大得多,特别在浓度较大的范围内.这是由于 PAM-*b*-PSt 大分子链上的 PSt 疏水嵌段链段,具有疏水相互作用,使大分子链之间产生疏水缔合,分子链之间形成了较大的物理交联网络,增大了大分子链的流体力学体积,故表现出高的表观粘度;(2)共聚物 PAM-*b*-PSt 溶液的表观粘度随着浓度的增加而增大,而均聚物 PAM 溶液的表观粘度随浓度的增加变化很缓慢.这是由于随着共聚物浓度的增加,增强了分子链之间的疏水缔合作用,故表观粘度随浓度的增加不断增大,而 PAM 分子链之间不存在缔合作用,只是由于浓度的增加,分子间的缠结作用有所加强,故表观粘度稍有增大而已;(3)在共聚物 PAM-*b*-PSt 溶液的 $\eta_a \sim c$ 曲线上存在一临界浓度值(其范围约在 0.2%左右).当共聚物溶液浓度低于此临界值时,溶液的表观粘度很小,且随浓度的增加,变化很缓慢;而当共聚物溶液浓度高于此临界值时,溶液的表观粘度随浓度的增加迅速增大.这是因为当溶

液很稀时, PSt 嵌段链段的缔合以分子内缔合为主, 导致大分子链收敛、卷曲, 大分子链流体力学体积小, 故溶液的表现粘度很小; 当共聚物溶液浓度升至该临界浓度值附近时, PSt 嵌段链段的缔合转变为以分子间缔合为主, 此后随浓度的增加, 分子间缔合增强, 故表现粘度迅速增大. 由上述分析清楚地看出共聚物 PAM-*b*-PSt 具有良好的增稠性能; (4) 不同化学组成的共聚物, 它们水溶液的粘度行为显著不同, 这表明了溶液的表现粘度与共聚物的结构组成密切相关. 投料比 St/AM = 1.5: 98.5 的共聚物 (共聚物分子链中 PSt 嵌段链含量为 1.24%) 其水溶液的表现粘度最大 (其 η_a -*c* 曲线在最上方). 将图 1 中浓度为 0.3% 的各共聚物水溶液的表现粘度绘制成曲线, 如图 2 所示, 可更清楚地显示出共聚物结构组成对溶液粘度行为的影响规律.

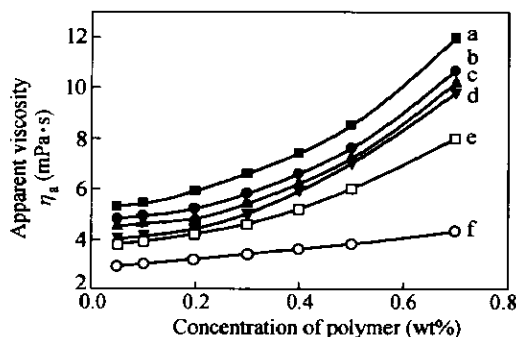


Fig. 1 Effect of polymer concentration on the apparent viscosity of polymer aqueous solution at $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ and a shear rate of 6 s^{-1}

a) P-1.5; b) P-1.0; c) P-0.7; d) P-3.0; e) P-4.0; f) P-0

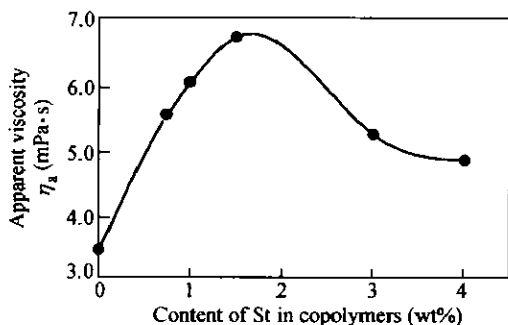


Fig. 2 Effect of polymer construct on the apparent viscosity of polymer aqueous solution a concentration of 0.3 wt%, a shear rate of 6 s^{-1} and at $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$

从图 2 看到, 在相同浓度下 (0.3%), 共聚物水溶液的表现粘度随大分子链中 PSt 疏水嵌段链

段含量的增大呈现先增大后减小的变化规律. 虽然各共聚物的浓度都在临界浓度以上, 疏水缔合都以分子间缔合为主, 但共聚物分子链中 PSt 嵌段链段含量太少时, 分子间缔合作用较弱, 因此表现粘度小; 随着 PSt 嵌段链段含量增多, 分子间缔合作用增强, 表现粘度增大; 而当 PAM-*b*-PSt 分子链中 PSt 嵌段链段含量继续增加时, PSt 嵌段链段自身缔合趋势变大, 会削弱分子间的缔合作用, 因此表现粘度转而随 PSt 嵌段链段含量增多而减小. 在 AM 与少量其它的疏水单体所形成的多嵌段共聚物体系中也存在类似的现象^[10].

2.3 剪切速率对表现粘度的影响

图 3 是在先增加剪切速率, 后降低剪切速率的情况下, 浓度为 0.3% 的聚合物水溶液表现粘度随剪切速率的变化规律. 从图中看出, 在先增加剪切速率的过程中, 各共聚物 PAM-*b*-PSt 溶液在本研究的剪切速率范围内 ($6\text{ s}^{-1} \sim 60\text{ s}^{-1}$) 都呈现剪切变稀的现象 (有文献指出嵌段共聚物溶液在临界浓度以上时, 在低剪切速率 ($\sim 3\text{ s}^{-1}$) 时表现为剪切增稠行为, 剪切速率再继续增大时则表现为剪切变稀的行为^[2]). 在一定剪切速率下, PAM-*b*-PSt 水溶液之所以呈现剪切变稀的行为, 这是因为疏水缔合是一种分子间的弱相互作用, 缔合形成的网络是一种动态的物理交联网络, 当增大剪切速率时, 会发生解缔合现象, 部分交联网络被拆散, 宏观上表现出溶液粘度降低, 故呈现假塑性流体的行为.

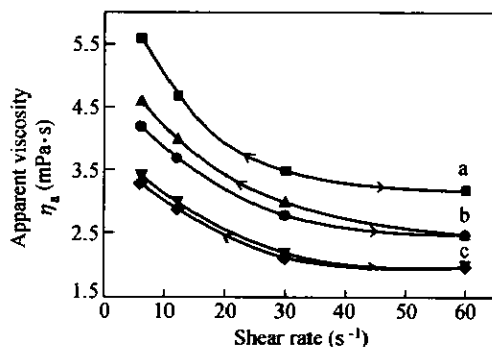


Fig. 3 Effect of shear rate on the apparent viscosity of polymer aqueous solution at $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ and polymer concentration of 0.3 wt%

a) P-1.5; b) P-3.0; c) P-0

但是从图中也可看到当剪切速率再减小或被消除时, PAM-*b*-PSt 水溶液的粘度不但能完全恢复甚至还有所增大, 表现出粘度变化的可逆性; 而

均聚物 PAM 水溶液的剪切变稀行为则是不可逆的.疏水缔合水溶性聚合物溶液粘度变化可逆性的这种现象也有文献报道^[9],这可能是由于共聚物 PAM-*b*-PSt 溶液受较大剪切作用后,大分子链变得更加伸展,更有利于分子间的疏水缔合,故当剪切速率再减小时,大分子链间的缔合网络不但重又形成,可能还更有所加强,因而在减小了剪切作用后,溶液的粘度可完全恢复或有所增大,这种可逆性对于避免剪切降解具有积极的意义^[2].而均聚物 PAM 的水溶液在剪切作用下,分子链发生不可逆的断裂降解,即使剪切作用再减小,其粘度也不可能恢复,因剪切降解而散失粘度这正是 PAM 在驱油中的一个致命缺点.可见水溶性双亲嵌段共聚物分子间的疏水缔合效应对其水溶液的流变性能具有特殊的影响作用.

2.4 温度对表现粘度的影响

图 4 为聚合物溶液的表现粘度与温度的关系曲线.共聚物 PAM-*b*-PSt 水溶液的表现粘度随温度的上升有所下降,但下降幅度很小;而均聚物 PAM 水溶液的表现粘度随温度的上升大幅度地下降.对于共聚物 PAM-*b*-PSt 水溶液,温度升高时,一方面加剧了分子的热运动,使溶剂的粘度显著下降,共聚物水溶液表现出常见的粘温关系;另一方面疏水缔合是一个吸热过程,升高温度有利于共聚物分子间的缔合^[11],会使粘度增大,两种相反作用的综合效果,使共聚物水溶液的表现粘度随温度的上升小幅度地下降,粘度保持率($\eta_{(60^{\circ}\text{C})}/\eta_{(25^{\circ}\text{C})}$)远高于 PAM,显然共聚物 PAM-*b*-PSt 具有良好的耐温性能.均聚物 PAM 溶液中没有增粘作用的分子间缔合,只有常见的温度升高粘度下降的粘温关系,故其表现粘度随温度的上

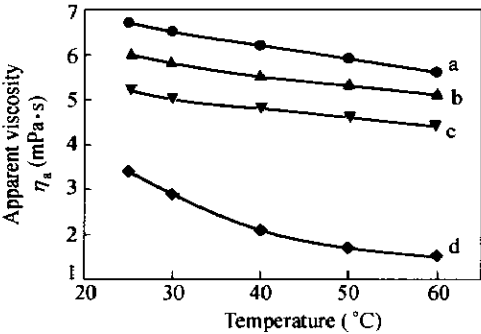


Fig. 4 Effect of temperature on the apparent viscosity of polymer aqueous solution
A shear rate of 6 s^{-1} and polymer concentration of $0.3\text{ wt}\%$
a) P-1.5; b) P-1.0; c) P-3.0; d) P-0

升大幅度地下降.
2.5 盐水溶液对表现粘度的影响

图 5 为聚合物在 2% NaCl 水溶液中表现粘度与浓度的关系曲线.

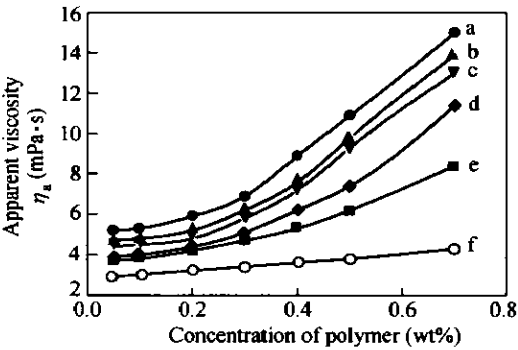


Fig. 5 Effect of NaCl on the apparent viscosity of polymer aqueous solution at $(25.0 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ and a shear rate of 6 s^{-1}
a) P-1.5; b) P-1.0; c) P-0.7; d) P-3.0; e) P-4.0; f) P-0

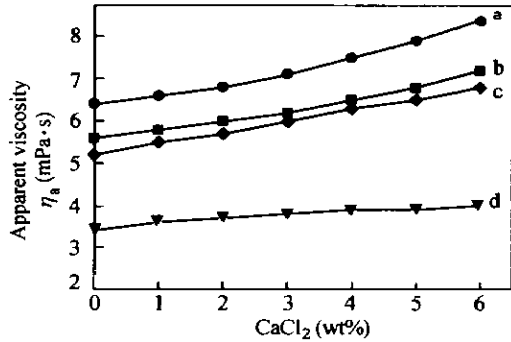


Fig. 6 Effect of the concentration of CaCl_2 on the apparent viscosity of polymer aqueous solution
Polymer concentration of $0.3\text{ wt}\%$ and a shear rate of 6 s^{-1}
a) P-1.5; b) P-3.0; c) P-4.0; d) P-0

将图 5 与图 1 进行比较会发现,在 NaCl 盐水溶液中,当共聚物 PAM-*b*-PSt 的浓度低于 0.2% 时,表现粘度比在纯水溶液中低,当共聚物的浓度高于 0.2% 时,表现粘度却比在纯水溶液中高.这是由于盐水溶液中电解质 NaCl 的存在,使溶剂水的极性增强,溶剂极性的增强有利于疏水链段间的缔合^[12],共聚物浓度低于 0.2% 时,溶剂的极性加强了占主导的分子内缔合,共聚物浓度高 0.2% 时,溶剂的极性加强了占优势的分子间缔合,故在 NaCl 盐水溶液中共聚物溶液的表现粘度会有上述规律.

图 6 为浓度为 0.5% 的聚合物水溶液在不同 CaCl_2 含量条件下的表现粘度.从图中很清楚地看

到各种组成的 PAM-*b*-PSt, 它们水溶液的表观粘度均随 CaCl_2 浓度的增加而增大. 随着电解质 CaCl_2 浓度的增加, 离子强度不断增大, 使溶剂极性不断增强, 使分子间的疏水缔合作用不断被加强. 而 PAM 溶液的表观粘度则没有几乎不受盐度的影响, 倘若在较高温度下 ($> 70^\circ\text{C}$), 均聚物 PAM 易发生水解, 生成部分水解的聚丙烯酰胺 (HPAM), 这时遇二价金属离子则会产生相分离, 使溶液散失粘度^[3]. 显然, 双亲嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt 的疏水缔合作用将使具有良好的耐盐性能. PAM-*b*-PSt 分别在 NaCl 及 CaCl_2 两种价型电解质溶液中的粘度行为, 对于 AM 与少量其它的疏水单体所形成的嵌段共聚物, 也有类似的规律^[10].

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, 由于 PSt 嵌段链段间存在有强的疏水相互作用, 使大分子链之间会

产生强的缔合作用, 形成超分子结构的物理交联网络, 增大了大分子链的流体力学体积, 导致 PAM-*b*-PSt 具有良好的增稠性; 另外有文献指出, 在水溶性高分子链中引入芳基会有效地提高粘度^[13], 这也可能是导致共聚物 PAM-*b*-PSt 具有良好增稠性的一个结构因素; 疏水缔合是吸热过程, 升高温度有利于分子间的缔合作用, 故在较高温度下 PAM-*b*-PSt 水溶液可保持高的粘度保持率, 即 PAM-*b*-PSt 具有良好的耐温性; 在盐水溶液中, 增强了的溶剂极性会促进分子间的缔合作用, 使共聚物盐水溶液的粘度不但不会下降, 反而会增大, 即 PAM-*b*-PSt 具有良好的抗盐性. 双亲嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt 的上述这些优良性能, 在强化采油中具有重要的应用前景. 其分子链的微结构与疏水缔合作用之间的关系我们将进一步深入研究.

REFERENCES

- 1 Dowling K C, Thomas J K. *Macromolecules*, 1990, 23: 1059 ~ 1064
- 2 Hill A, Candau F, Selb J. *Macromolecules*, 1993, 26: 4521 ~ 4523
- 3 Taylor K C, Nasr-EL-Din H A. *J Petrol Sci and Engin*, 1998, 19: 265 ~ 280
- 4 Tuzar Z. *Iranian J Polym Sci Tech*, 1995, 41(1): 34 ~ 40
- 5 Kwon G S, Kataoka K. *J Advanced Drug Delivery Review*, 1995, 16: 295 ~ 309
- 6 Yang Shize(杨世泽), Zhou Guangchang(周广昌), Wang Jixun(王继勋), Huang Pengcheng(黄鹏程). *Polymer Bulletin(高分子通报)*, 1996, (2): 105 ~ 109
- 7 Gao Baojiao(高保娇), Yang Yunfeng(杨云峰), Jiu Hongfang(酒红芳). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 608 ~ 612
- 8 Ge Zhen(葛震), Gao Baojiao(高保娇), Yang Yunfeng(杨云峰). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2002, (6): 712 ~ 715
- 9 Gao Baojiao(高保娇), Yang Yunfeng(杨云峰), Ge Zhen(葛震). *Chinese J Anal Chem(分析化学)*, 2002, 30(1): 1495 ~ 1498
- 10 Zhao Yong(赵勇), He Binlin(何炳林), Ha Runhua(哈润华). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 550 ~ 553
- 11 McCormick C L, Nanaka T, Johnson C B. *J Polymer*, 1988, 29(4): 731 ~ 739
- 12 Chang Y, McCormick C L. *J Polym Prepr*, 1992, 33(2): 202 ~ 205
- 13 Luo Kaifu(罗开富), Ye Lin(叶林), Huang Ronghua(黄荣华). *Oilfield Chemistry(油田化学)*, 1999, 16(2): 286 ~ 290

STUDY ON RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF AMPHIPHILIC BLOCK POLYMER OF ACRYLAMID-STYRENE

GAO Baojiao, XU Ruxiu, WU Nian, XU Li

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

Abstract Amphiphilic block copolymers have many unique physical and chemical properties, especially stronger self-assembling ability, because of amphiphilic property and microphase separation of their molecules. In this investigation, the amphiphilic block copolymers of acrylamide (AM) and styrene (St) were prepared in microemulsion medium. One series of copolymers PAM-*b*-PSt was synthesized by changing the feed ratio under remaining other copolymerization conditions invariable. The apparent viscosity of the aqueous solutions of copolymers samples were measured using a rotational rheometer. The effects of various factors on apparent viscosity, such as concentration of polymer, composition of copolymer, shear rate, temperature and salt concentration, were investigated in detail. The studying results show that there is strong hydrophobic interaction between the block sections of PSt in the macromolecules of PAM-*b*-PSt, so that stronger intermolecular hydrophobic associations are formed in aqueous solution and above a critical polymer concentration (about 0.2%, wt%). The intermolecular association leads to network structures and the hydrodynamic size of chains is increased, so the amphiphilic block copolymer PAM-*b*-PSt exhibits good thickening property. The another reason leads to good thickening property of PAM-*b*-PSt is that introducing of phenyl groups of styrene significantly enhanced the viscosity. Besides, under increasing shear, the physical links between chains are disrupted, but recover with decreasing shear, and also the associations are enhanced by the application of shear. The reversibility of the rheological property can to avoid the irreversible mechanical degradation. Therefore, the reversible association/dissociation process gives rise to particular rheological behaviors for PAM-*b*-PSt. Because hydrophobic association is endothermic, the intermolecular association is favoured by increasing the temperature, and so PAM-*b*-PSt has the withstanding temperature property. The containing of salt in aqueous solution of polymer can increase the polarity of the solvent, and the effect favoured the intermolecular association. As a consequence, the solution of the block copolymer PAM-*b*-PSt has salt resistance. Above described excellent properties of amphiphilic block copolymer PAM-*b*-PSt will leads to its wide commercial application.

Key words Amphiphilic block copolymer, Acrylamide, Styrene, Hydrophobic association, Apparent viscosity