

激光光散射研究丙烯酸胺-二甲基二烯丙基氯化铵 共聚物的溶液行为*

张珍坤³ 左 集^{1,2,3**} 刘 静³ 安英丽² 牛爱珍² 张志光³
何炳林² 淡 宜¹ 王 琪¹

(¹四川大学高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

(²南开大学吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 ³化学系 天津 300071)

摘 要 用激光光散射技术表征了阳离子含量受控的丙烯酸胺-二甲基二烯丙基氯化铵共聚物(简称 P(AM-DMDAAC))在 0.1 mol/L NaCl 溶液中的基本参数和溶液行为. 表观基本参数: $\bar{M}_{w,app} = 5.04 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\langle R_g \rangle_{app} = 39.9 \text{ nm}$ 和 $A_{2,app} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$. 动态光散射研究结果表明, 扩散系数 D_t 与角度、浓度皆呈非线性依赖关系, 当 $C > C^*$ 或在较大的散射角域, D_t 偏离线性关系所预示的理论值而向减小的方向发展, 表明存在缔合物; 流体力学半径 R_h 分布有大、小两个范围, 并随温度升高向小尺寸方向发展, 证明了体系中存在缔合行为以及升温的解缔合作用. 在一定条件下, “亚稳定性”的存在有力地旁证了体系的缔合行为.

关键词 激光光散射, 聚(丙烯酸胺-二甲基二烯丙基氯化铵), 溶液行为, 缔合与解缔合

聚合物驱油技术可以提高采油效率, 延长油田的使用寿命. 在各种聚合物驱油技术中, 通过带相反电荷的聚电解质间的复合制备聚电解质驱油剂, 是高分子复合物研究领域中的重点之一^[1-4]. 之所以采用高分子复合驱油剂, 是因为它可以显著提高溶液粘度、耐温性、抗盐和抗剪切性能. 而高分子溶液的粘度等性能由高分子的重量、尺寸及在溶液中的构象所决定, 因此研究聚电解质复合物的溶液行为是聚电解质复合物驱油剂研究中的核心问题.

本文以静、动态光散射技术为手段, 表征了阳离子含量严格受控的 P(AM-DMDAAC) 在水溶液中的基本参数及缔合行为. P(AM-DMDAAC) 是一种新型的阳离子聚电解质, 可以作为聚电解质复合物的组分, 应用于石油 3 次开采^[5-6]. 本文的研究结果为通过带相反电荷的聚电解质间的复合以制备均相的复合物驱油剂提供了基础数据.

1 基本原理

1.1 静态光散射

在静态光散射中, 二元高分子溶液的散射光强, 即瑞利比 $R_{90}(\theta)$ 和溶质的重均分子量 $\bar{M}_w$ 、均方旋转半径 $\langle R_g^2 \rangle^{1/2}$ (简写为 $\langle R_g \rangle$) 及第二维

利系数 A_2 的关系为^[7]

$$\frac{Hc}{R_{90}(\theta)} = \frac{1}{\bar{M}_w} \left(1 + \frac{16\pi^2}{3\lambda^2} \langle R_g^2 \rangle \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) + 2A_2c \quad (1)$$

式中光学常数 $H = 4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (N_A \lambda_0^4)$, 其中 N_A 、 dn/dc 、 n 、 λ_0 分别为 Avogadro 常数、折光指数增量、溶剂折光指数、入射光在真空中的波长. c 为溶液浓度, θ 为散射角. 根据式(1)采用 Zimm 作图, 即可求得 $\bar{M}_w$ 、 A_2 、 R_g .

1.2 动态光散射

在动态光散射自拍模式中, $G^{(2)}(t, q)$ 是精确测量的光强-光强时间相关函数, 在高斯光强下, 它与散射电场-电场时间相关函数 $g^{(1)}(t, q)$ 的关系为^[7]:

$$G^{(2)}(t, q) = A[1 + \beta |g^{(1)}(t, q)|^2] \quad (2)$$

式中 A 、 B 和 t 分别是测量基线、仪器相关因子及延迟时间. $g^{(1)}(t, q)$ 与线宽分布函数 $G(\Gamma)$ 的关系是:

$$g^{(1)}(t, q) = \int_0^\infty G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (3)$$

式中 Γ 为线宽. 当 $qR_g \ll 1$ 时

$$\Gamma = D_t q^2 \quad (4)$$

D 为平移扩散系数, $q[(4\pi/\lambda) \sin\theta/2]$ 为散射矢

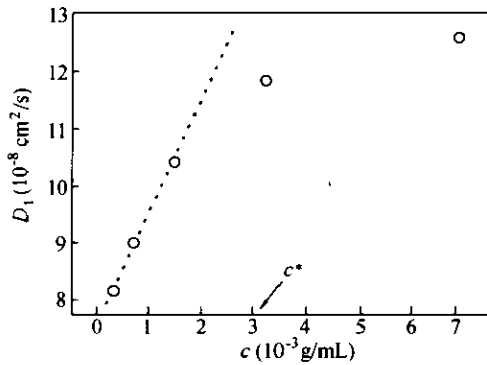


Fig. 2 The concentration dependence of the translational diffusion coefficients D_t of P(AM-DMDAAC) in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution

曲线区两个区域.依照倒易空间原理,小角反映大尺寸,大角反映小尺寸.因此,明显的角度依赖性不但表明溶液中的散射粒子的多分散性;同时,大角区的曲线下弯表明溶液中小尺寸的散射粒子明显不足,而且角度越大(尺寸越小)偏离越大.这和图2中分析存在缔合物的观点十分吻合,即在临界浓度 c^* 附近,缔合行为已经存在,因此使小粒子的数量显著减小.图3的结果再次表明了体系的缔合行为.

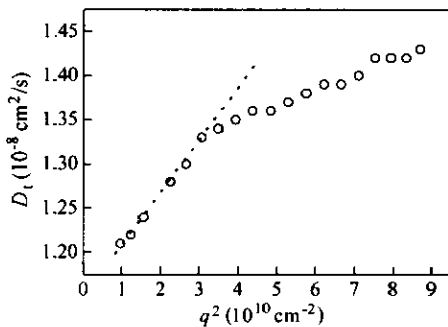


Fig. 3 The scattering angle dependence of the diffusion coefficient D_t of P(AM-DMDAAC) in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution, at 25 °C, $c \approx c^*$

3.3 R_h 分布及温度依赖性

为进一步阐明缔合行为,我们试图从缔合物的温度依赖性入手探讨其性能.图4是在临界浓度 c^* 附近,温度对 R_h 分布的影响.低温下, R_h 有两个明显的分布范围,也可以说存在两种运动模式:一是快模式小 R_h 区,分布范围集中在 1~20 nm,二是慢模式大 R_h 区,分布范围集中在 30~80 nm.这种分布模式在许多合成和生物高分子研究中都曾观察到,文献中把前一分布范围归结于单分子链,

后一分布范围的归属则存在多种解释^[11-15].结合本文前面的实验结果,我们认为后一分布范围应该归属于开式缔合机理产生的缔合度不等的缔合物.因此在 c^* 附近, P(AM-DMDAAC) 的 0.1 mol/L NaCl 溶液中确实存在缔合物.

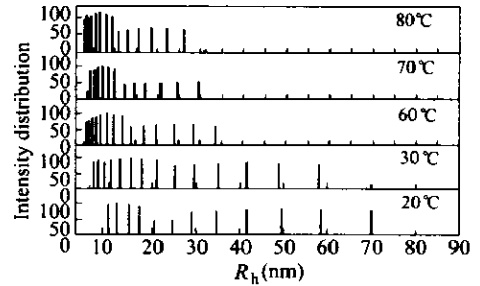


Fig. 4 The influence of temperature on the hydrodynamic radii R_h distribution of P(AM-DMDAAC) in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution, $\theta = 90^\circ$, $c \approx c^*$

值得注意的是,随着温度升高,快、慢两个模式分布范围都变窄,同时向小尺寸方向移动.慢模式区的变化幅度大.快模式区随温度的变化可归结于分子链间的解缠结,而慢模式区则归结于缔合物的解缔合行为.按理,温度升高大分子链应该膨胀, R_h 应该增大,但实验结果相反,这只能表明缠结、缔合对温度十分敏感,以致由于分子链间的解缠结、解缔合,使 R_h 向小的方向移动并逐渐均匀.这样,两种运动模式的存在及其温度依赖性特征,再次有力地证明了体系的缔合行为.

3.4 稳定性及缔合行为

在实验中观察到,有些 P(AM-DMDAAC) 的 0.1 mol/L NaCl 水溶液久置后出现白色沉淀,使我们对体系的稳定性产生了置疑,为此作了较系统的考察,图5是稳定性实验结果.图5表明,当 $c < c^*$, 溶液长期稳定,放置至今没有出现沉淀.但当 $c > c^*$, 例如浓度为 $6.89 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 的溶液,在放置过程中最初也一直稳定,散射光强度没有明显变化.放置相当长时间(约 130 h)后,溶液中局部范围在几小时内完成由产生聚集到生成白色不透明絮状沉淀的全过程,散射光强度也突然增大.而溶液的其它部分除散射光强度有所下降外,依然保持透明.对同样的样品经高速离心处理后,长期观察至今未见沉淀,表明体系是稳定的.

稳定性实验结果表明,(1) P(AM-DMDAAC) 的 0.1 mol/L NaCl 水溶液体系一般十分稳定;(2) 未经高速离心的样品,在 $c > c^*$ 条件下存在所谓

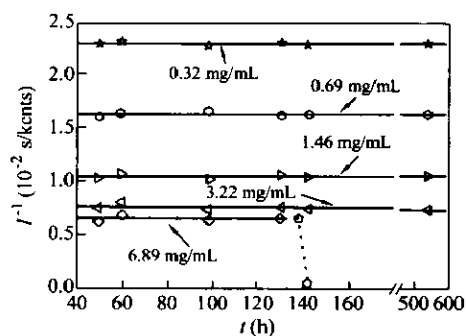


Fig. 5 The dependence of reciprocal scattered light intensity on laying up time of P(AM-DMDAAC) in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution without centrifuge
Dotted line: precipitation range

的“亚稳定性”,久置一定时间后出现白色沉淀.对这种“亚稳定性”,我们初步的看法是P(AM-

DMDAAC)样品中有极少量分子量极高的部分,溶解后处于稳定状态,但随溶液浓度增大,它们缔合的几率大大增加,而且一旦出现少量缔合,就会以类似几何级数方式迅速增大,以致溶液局部在较短时间内完成“缔合-聚集-沉淀”全过程.并且沉淀物密度大,以致呈白色不透明状态.由于是局部行为而不涉及溶液整体行为(如外观),因此溶液依然透明,但毕竟有浓度损失,导致透明部分的散射光强度稍有下降.换句话说,只有在满足“双高”,即高分子量和高浓度的条件下才会出现“亚稳定性”,否则即使缔合,体系也是稳定的.

上面建立在缔合行为这一基本观点上的“亚稳定性”分析,不仅很好地解释了看来比较难以理解的实验现象,而且还可作为有力的旁证,证明体系确实存在缔合行为.

REFERENCES

- 1 Tsuchida E. J. Macromol Sci-Chem, 1994, A31(1): 1 ~ 15
- 2 Tsuchida E, Abe K. Advances in Polymer Science 45. New York: Springer-Verlag, 1982. 263 ~ 267
- 3 Bekturov E A, Bimendina L A. Advances in Polymer Science 41. New York: Springer-Verlag, 1981. 354 ~ 357
- 4 Desbrieres J, Rinaudo M. European Polymer Journal, 1981, 17: 1265 ~ 1269
- 5 Yan Xing(阎醒). Oilfield Chemistry(油田化学), 1992, 9(3): 259 ~ 261
- 6 Dan Yi(淡宜), Wang Qi(王琪), Xu Xi(徐僖). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (3): 360 ~ 366
- 7 Zuo Ju(左渠). Principles and Applications of Laser Light Scattering in Polymer Science(激光光散射原理及其在高分子科学中的应用). Zhengzhou(郑州). Press of Science and Technology of Henan(河南科学技术出版社), 1994. 48 ~ 229
- 8 Rotstein N A, Lodge T P. Macromolecules, 1992, 25: 1316 ~ 1325
- 9 Dan Yi(淡宜), Wang Qi(王琪). Chem J Chin Univierstiy(高等学校化学学报), 1997, 18(5): 818 ~ 822
- 10 Graessley W W. Polymer, 1980, 21: 258 ~ 260
- 11 Nicolai T, Mandel M. Macromolecules, 1989, 22: 438 ~ 441
- 12 Goings H T, Pecora R. Macromolecules, 1991, 24: 6128 ~ 6133
- 13 Ferrari M E, Bloomfield V A. Macromolecules, 1992, 25: 5266 ~ 5268
- 14 Newsman J, Tracy J, Pecora R. Macromolecules, 1994, 27: 6808 ~ 6812
- 15 Seils J, Pecora R. Macromolecules, 1995, 28: 661 ~ 663

LASER LIGHT SCATTERING STUDY ON SOLUTION BEHAVIOR OF POLY(ACRYLAMIDE-*co*-DIMETHYLDIALLYLAMMONIUM CHLORIDE)

ZHANG Zhenkun³, ZUO Ju^{1,2,3}, LIU Jing³, AN Yingli², NIU Aizhen²

ZHANG Zhiguang³, HE Binglin², DAN Yi¹, WANG Qi¹

(¹ State Key Laboratory of Polymer Material Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(² State Key Laboratory of Functional Polymer Materials for Adsorption and Separation,

³ Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Polymer flooding agents play an important role in enhanced oil recovery (EOR). A new way to prepare polymer flooding agents through complexation of two oppositely charged polymers has attracted much attention. Poly(acrylamide-*co*-dimethyldiallylammonium chloride) [P(AM-DMDAAC)] is a novel cationic polyelectrolyte which can be used as the component of polyelectrolyte complex for EOR. The basic parameters and behavior of P(AM-DMDAAC), in which cationic component is controlled, in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution were characterized by dynamic and static laser light-scattering. The apparent basic parameters of P(AM-DMDAAC) are as follows: $\bar{M}_{w,app} = 5.04 \times 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\langle R_g \rangle_{app} = 39.9 \text{ nm}$, $A_{2,app} = 1.57 \times 10^{-4} \text{ cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$. From the results of dynamic light scattering, the curves of D_t versus c and scattering angle θ , all are nonlinear and turning down. The phenomena imply that both the chains of P(AM-DMDAAC) in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution appear polydispersity and there are some associates. Furthermore, the distribution ranges of the hydrodynamic radii (R_h) can be divided into two parts, for R_h value, one part is relative smaller, another is relative larger. Reasonably, the later can be attributed to association. When temperature raises, both parts develop towards the direction of the reducing R_h , so the behaviors of association and disassociation are evidenced again. Under certain conditions, the existing of "metastable behavior" is a power circumstantial evidence for association behavior of P(AM-DMDAAC) in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution. These results provide basic data for preparing novel flooding agents by complexation of polyelectrolyte.

Key words Laser light scattering, P(AA-DMDAAC), Solution behavior, Association and disassociation