

激光光散射研究丙烯酸-丙烯酸共聚物的溶液行为*

张珍坤³ 左 集^{1,2,3**} 张凌云³ 安英丽² 陈瑜³ 何炳林² 谈宜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 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室 ³ 化学系 南开大学 天津 300071)

摘 要 用激光光散射技术研究了丙烯酸-丙烯酸共聚物(简称 P(AM-AA))的溶液行为.结果表明,纯水中 P(AM-AA)分子的流体力学半径 R_h 的分布存在 100 ~ 500 nm 的范围,与溶液中的网状结构对应.当加入 NaCl 后, R_h 分布变窄,集中在 100 nm 以下的范围内,100 ~ 500 nm 这一范围消失,说明 P(AM-AA)在纯水溶液中主要以网状结构存在,小分子盐如 NaCl 的加入会破坏这种网状结构.网状结构的破坏导致溶液稳定性下降,在 0.1 mol/L NaCl 溶液中,当 $c < c^*$ ($\approx 1.34 \times 10^{-3}$ g/mL)时,溶液稳定,长时间放置不会出现沉淀;当 $c > c^*$ 时,放置一段时间后,溶液中出现白色絮状沉淀.

关键词 激光光散射, 聚(丙烯酸-丙烯酸), 溶液行为

由水解或共聚制备聚丙烯酰胺-丙烯酸 [P(AM-AA)],在聚丙烯酰胺主链上引入带电的阴离子基团,会改变聚丙烯酰胺的某些性质,如 P(AM-AA)的水溶液具有形态结构特殊、粘度极高的特点,可用作 3 次采油技术中的驱油剂.此外, P(AM-AA)还广泛用于矿业、印染、水处理和土壤改良等领域^[1].鉴于其优良的性能,长期以来人们对 P(AM-AA)的合成方法、在水溶液中的形态、流变性能、降解机理等进行了大量深入的研究^[2-10].

在 P(AM-AA)溶液行为的研究方面,由于研究条件的不同,所获得的结论有差异.一种观点认为,阴离子基团的引入,使得聚丙烯酰胺链充分伸展,破坏了聚丙烯酰胺均聚物的网状结构.吴奇等以此观点研究了部分水解聚丙烯酰胺/Ca²⁺ 体系中的复合行为^[11].薄淑琴等在研究丙烯酸-丙烯酸钠共聚物的链结构时则明确提出了线性柔性链特征^[12].另一种观点则认为 P(AM-AA)溶液中存在网状结构.周恩乐等观察到了网状结构的存在,同时发现小分子盐的加入会破坏这种网状结构^[2].

本文以静、动态激光光散射技术为手段,集中研究如下两个问题:(1) 证明水溶液中 P(AM-AA)的网状结构的存在,加入小分子盐会破坏这种结构;(2) 盐水溶液中 P(AM-AA)的溶液行为.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 $R_w(\theta)$ 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^[13]

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

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(g/mL), θ 为散射角.根据(1)式采用 Zimm 作图,即可求得 $\bar{M}$ 、 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^[13]:

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

式中 A 、 β 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:

* 2002-08-31 收稿,2002-12-31 修稿; 高分子材料工程国家重点实验室资助项目; ** 通讯联系人

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

式中 Γ 为线宽. 当 $qR_g \ll 1$ 时

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

D_t 为平动扩散系数, $q[= (4\pi/\lambda) \sin\theta/2]$ 为散射矢量.

一般, Γ 是浓度 c 和角度 θ 的函数, 表达式为:

$$\Gamma/q^2 = D_0(1 + K_d c)(1 + f\langle R_g^2 \rangle, q^2) \quad (5)$$

在这里, K_d 、 f 、 R_g 分别为扩散的第二维利系数、依赖于链结构, 多分散性和溶剂质量的常数、均方旋转半径^[14].

利用爱因斯坦-斯托克方程, 可以求得流体力学半径 R_h :

$$R_h = (k_B T / 6\pi\eta) D_t^{-1} \quad (6)$$

k_B 、 T 和 η 分别是波尔兹曼常数、绝对温度及溶剂的粘度.

1.3 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 的理论意义及应用

将动态光散射和静态光散射结合可以得到一个重要的参数——散射粒子的均方旋转半径与流体力学半径的比值, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ ^[15]. 当散射粒子是一个密度均匀非渗透 (Non-draining) 的球体时, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle \approx 0.774$; 当散射粒子是一松散连接的高度支化的链或缔和物时, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle \approx 1$; 当散射粒子是线性的柔性随机 Gauss 线团时, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle \approx 1.5$; 而对于扩张的刚性链, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle \approx 2.0$. 通常的散射粒子的 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 介于 0.774 ~ 1.5 之间. 通过考察散射粒子的 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$, 可以从中获得有关散射粒子的构象信息.

2 试验部分

2.1 样品制备

P(AM-AA) 采用自由基水溶液共聚合方法制备^[16], 聚合物链中 AA 链节的平均摩尔含量为 27.02%. 以去离子水或 0.1 mol/L NaCl 水溶液为溶剂, 将 P(AM-AA) 溶解配制成适当浓度的溶液. 所有样品经离心除尘后备用.

2.2 实验仪器

光子相关谱仪: 相关器 BI-9000AT, 光度计 BI-200SM (美国 Brookhaven 公司); 光源: 氩离子激光器 (美国 Coherent 公司, 型号 Innova 304, 带功率跟踪, 单线功率 1 W).

3 结果与讨论

3.1 网状结构的进一步证明

根据周恩乐等电镜观察的结果^[2], P(AM-AA) 纯水溶液体系中存在网状结构, 加入很少量的小分子盐如 NaCl 即可破坏该结构, 使得体系由网状结构转变为单分子链、微纤束、以及由微纤束组成的星形结构. 本文的实验结果进一步证明了这一结论.

图 1 为不同 NaCl 浓度下的平均流体力学半径 $\langle R_h \rangle$, 可以看出, NaCl 的加入使得 $\langle R_h \rangle$ 从纯水中的 ~120 nm 急剧下降到 ~20 nm. 当 NaCl 的含量 > 0.5% 后, $\langle R_h \rangle$ 维持在 ~20 nm, 不受 NaCl 含量的影响. 加入 NaCl 后 $\langle R_h \rangle$ 的急剧下降可以归结于网状结构被破坏, 体系中以单分子链、微纤束、以及由微纤束组成的星形结构为主. 这种多分散体系对盐不再敏感, $\langle R_h \rangle$ 不再受盐浓度的影响.

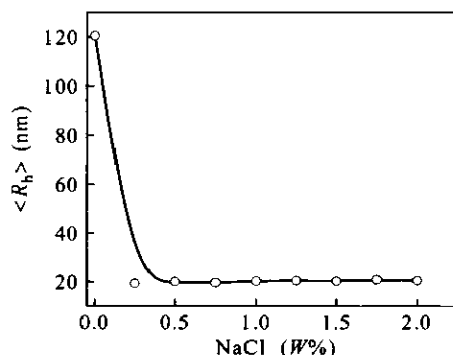


Fig. 1 The influence of salt concentration on the average hydrodynamic radius $\langle R_h \rangle$ of P(AM-AA), $c = 3.31 \times 10^{-3}$ g/mL, $\theta = 90^\circ$, $T = 25^\circ\text{C}$

图 2 为不同 NaCl 浓度下 R_h 的分布图. 纯水中的 R_h 分布非常宽, 其中 100 ~ 500 nm 的范围占很大比重, 这一范围与溶液中的网状结构对应^[2]. 当 NaCl 的含量 > 0.5% 时, R_h 分布变窄, 集中在 100 nm 以下的范围内, 100 ~ 500 nm 这一范围消失, 网状结构被破坏.

我们认为, P(AM-AA) 链上的 AA 链节在水溶液中电离产生大量的 $-\text{COO}^-$, $-\text{COO}^-$ 基团间相互排斥使主链伸展. 伸展主链上的 $-\text{COO}^-$ 与 $-\text{CONH}_2$ 形成氢键, 为网状结构的生成提供了节点. 同时, 聚合物链与相互作用的水分子之间形成氢键可以维持网络的稳定. 加入 NaCl 后, 溶液中的 Na^+ 对 P(AM-AA) 链上的 $-\text{COO}^-$ 产生“屏蔽效

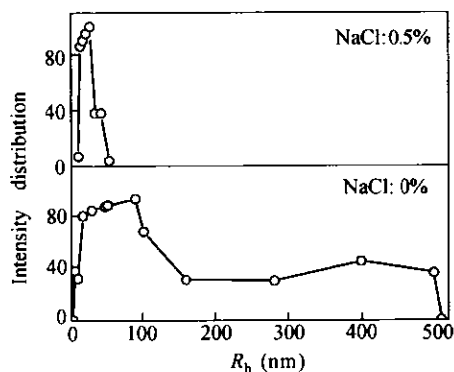


Fig. 2 The influence of salt concentration on the distribution of hydrodynamic radius R_h of P(AM-AA), $c = 3.31 \times 10^{-3}$ g/mL, $\theta = 90^\circ$, $T = 25^\circ\text{C}$

应”,导致高分子链收缩,并且削弱了聚合物链与相互作用的水分子之间的氢键,伸展大分子的网状结构被破坏.总之,网状结构是 P(AM-AA) 溶液行为的基础.

3.2 盐水溶液中的溶液行为

用静态光散射方法,以甲苯作参比标准,对不同浓度的样品在 $30 \sim 150^\circ$ 范围内,测定散射光强及其角度依赖性数据,由式(1),采用 Zimm 作图,可得到高分子的重均分子量 $\bar{M}_w$ 、均方旋转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 和第二维利系数 A_2 等参数.本文中的样品未经渗析处理,测定的是表观静态参数,图 3 为实验结果.得到的有关表观基本参数分别是 $\bar{M}_{w,app} = 2.48 \times 10^6$ g $\cdot$ mol $^{-1}$ 、 $\langle R_{g,app}^2 \rangle = 90.1$ nm 和 $A_{2,app} = 5.93 \times 10^{-4}$ cm ^{3} $\cdot$ mol $\cdot$ g $^{-2}$. $A_{2,app} > 0$,表明 0.1 mol/L NaCl 水溶液为 P(AM-AA) 的良溶剂. $\bar{M}_w$ 、 $\langle R_g^2 \rangle$ 、 A_2 等参数应包含单链、微纤束以及由微纤束组成的星形结构等的贡献.

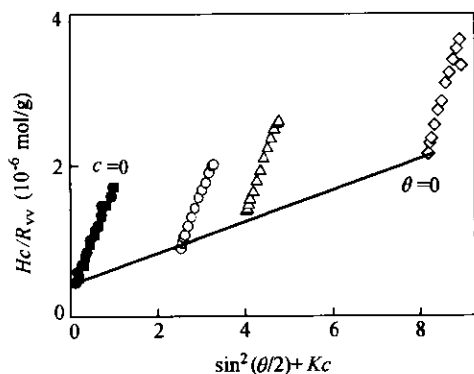


Fig. 3 Typical Zimm plot of P(AM-AA) in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution at 25°C , where c ranges from 1.55×10^{-4} to 3.06×10^{-3} g/mL.

由 $\bar{M}_w$ 、 $\langle R_g^2 \rangle$, 可按下式近似估算“稀溶液-半稀溶液”转变的临界浓度 c^* ^[17]:

$$c^* = 3\bar{M}_w/4\pi R_g^3 N_A \quad (7)$$

得到 $c^* = 1.34 \times 10^{-3}$ g $\cdot$ mL $^{-1}$.

图 4 为不同浓度下 R_h 的分布图,从图中可以看出,(1)整个浓度范围内, R_h 分布范围没有变化,都集中在 $10 \sim 100$ nm 范围内;(2)当 $c < c^*$ 时, R_h 主要集中在 $10 \sim 60$ nm 范围内,且基本不随浓度变化;(3)当 $c > c^*$ 时, R_h 的分布出现两个明显的范围,一个集中在 $10 \sim 40$ nm 范围,另一个集中在 $60 \sim 100$ nm 范围内.

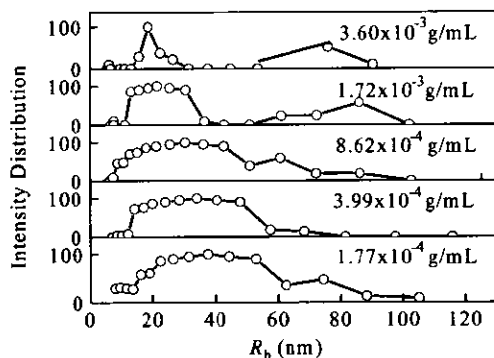


Fig. 4 The influence of concentration on the hydrodynamic radius R_h distribution of P(AM-AA) in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution, $\theta = 90^\circ$, $T = 25^\circ\text{C}$

浓度增加将降低 P(AM-AA) 主链上的一COOH的电离,同时也增加了微粒之间碰撞形成更高级结构的可能,如微纤束之间碰撞形成星形结构,这是一个相互竞争的过程.当 $c < c^*$ 时,利于一COOH 电离,导致单分子链蜷缩和高级结构的破坏占主导地位.当 $c > c^*$ 时,微粒之间碰撞形成更高级结构开始明显,部分抵消了利于电离的效果.竞争的结果就是不同大小的粒子维持一定比例不变,使得 R_h 的分布产生如图 4 所示的两个分布范围.

图 5 为不同浓度下, $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_h^2 \rangle$ 随温度的变化关系.可以看出,(1) $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_h^2 \rangle$ 不随温度变化;(2) 当 $c > c^*$ 时, $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_h^2 \rangle \approx 1.45$,介于 1.0(缔合物)与 1.5(线团)之间,说明此时体系中缔合物与单分子链线团共存.根据前面的实验结果,这里的缔合物就是微纤束或由微纤束构成的星形结构;(3) 当 $c < c^*$ 时, $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_h^2 \rangle \approx 1.67$,介于 1.5(线团)与 2.0(伸展的刚性链)之间,说明此时体系中主要以单分子链为主.

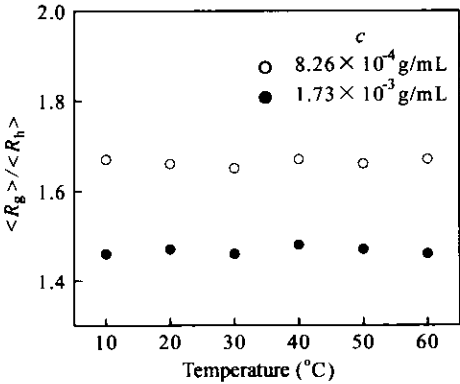


Fig. 5 The dependence of $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ of P(AM-AA) on temperature in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution at different concentration

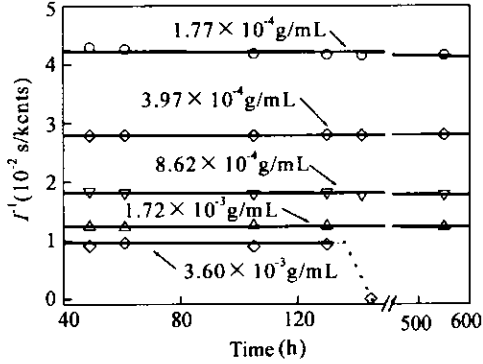


Fig. 6 The dependence of reciprocal scattered light intensity on laying up time of P(AM-AA) in 0.1 mol/L NaCl aqueous solution without centrifuge, dotted line: precipitation range

3.3 P(AM-AA)盐水溶液的稳定性

在实验中观察到,有些P(AM-AA)的0.1 mol/L NaCl水溶液久置后出现白色絮状沉淀.为此,我们对体系的稳定性作了较系统的考察,图6是实验结果.图6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 $3.60 \times 10^{-3} \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 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.

在研究丙烯酸胺-二甲基二烯丙基氯化铵共

聚物的沉淀行为时,我们提出了“亚稳定性”的观点:对聚电解质体系,只要满足高分子量微粒的存在以及浓度 $c > c^*$ 的条件,体系中将存在“亚稳定性”^[18].改变条件如增加浓度将迅速破坏这种“亚稳定性”,表现为出现沉淀.对于本文研究的体系,由于少量盐的加入即可破坏P(AM-AA)溶液中稳定的网状结构,除产生蜷曲的单分子链外,还产生微纤束以及由微纤束组成的星形结构等高分子量的微粒.同时,溶液中的小分子盐离子的屏蔽效应削弱了高分子量微粒与相互作用的水分子之间的氢键,憎水性增强,使得这类微粒的热力学稳定性下降.此外,当 $c > c^*$ 时,—COOH基团的电离度进一步下降,导致网状结构进一步被破坏,微粒之间相互碰撞、缔合的机会大大提高.随着缔合度的增加,热力学稳定性进一步下降,最终产生沉淀.

REFERENCES

- 1 Jiang Chanjie(蒋婵杰),Pan Chunyue(潘春跃),Huang Kelong(黄可龙). Polymer Bulletin (高分子通报),2001,(3):64~69
- 2 Zhou Enle(周恩乐),Li Hong(李虹),Bo Shuqin(薄淑琴),Hao Kejun(郝克君),Yang Hong(杨红),Shang Zhenping(尚振平),Fang Tianru(方天如). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1991,(1):51~56
- 3 Lee L T, Lecourtier J, Chaureteau G. Oilfield Chemistry, 1989:224~229
- 4 Klein J, Conrad K D. Makrol Chem, 1978,179:1635~1638
- 5 Kulkarni R A, Gundiah S. Makrol Chem, 1984,185:957~967
- 6 Flew S, Sellin R J. Non-Newt Fluid Mech, 1993,47:169~174
- 7 Xu Guiying(徐桂英),Shu Jiangmei(苏江梅). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报),1994,10(10):909~914
- 8 Ramsden D K, Mckay K. Ploym Deg and Stab, 1986,14:217~220
- 9 Gao J P, Yu J G, Wang W. Journal of Applied Polymer Science, 1998,69:791~797
- 10 Yi Changfeng(易昌凤),Xu Zushun(徐祖顺),Cheng Shiyuan(程时远),Chen Zhenguo(陈正国). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1999,(3):291~296
- 11 Peng Shufu, Wu Chi. Macromolecules, 1999,32:585~589
- 12 Bo Shuqin(薄淑琴),Zhou Zinan(周子南),Hao Kejun(郝克君),Yang Hong(杨红),Wu Shengrong(吴盛容). Chem J Chin University(高等学校

化学学报), 1995, 16(4): 639 ~ 642

- 13 Zuo Ju(左渠). Principles and Applications of Laser Light Scattering in Polymer Science(激光光散射原理及其在分子科学中的应用). Zhengzhou(郑州): Press of Science and Technology of Henan(河南科学技术出版社), 1994. 48 ~ 229
- 14 Rotstein N A, Lodge T P. Macromolecules, 1992, 25: 1316 ~ 1325
- 15 Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper and Row, 1971. 56 ~ 70
- 16 Dan Yi(淡宜), Wang Qi(王琪). Chem J Chin University(高等学校化学学报), 1997, 18(5): 818 ~ 822
- 17 Graessley W W. Polymer, 1980, 21: 258 ~ 260
- 18 Zhang Zhenkun(张珍坤), Zuo Ju(左渠), Liu Jing(刘静), An Yingli(安英丽), Niu Aizhen(牛爱珍), Zhang Zhiguang(张志光), He Binglin(何炳林), Dan Yi(淡宜), Wang Qi(王琪). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (5): 572 ~ 576

LASER LIGHT SCATTERING STUDY ON SOLUTION BEHAVIOR OF POLY(ACRYLAMIDE-*co*-ACRYLIC ACID)

ZHANG Zhenkun³, ZUO Ju^{1,2,3}, ZHANG Lingyun³, AN Yingli²,
CHEN Yu³, 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 Chemistry Department, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Poly(acrylamide-*co*-acrylic acid) [P(AM-AA)] has attracted many researchers for its special properties and potential applications in enhanced oil recovery (EOR). The network-structure of P(AM-AA) in aqueous solutions and the behavior in 0.1 mol/L NaCl aqueous solutions were investigated by a combination of static and dynamic laser light scattering techniques. In the hydrodynamic radius (R_h) distribution of P(AM-AA) molecules in aqueous solutions, a size range of 100 ~ 500 nm, which is coincident with the network-structure, is dominant. With the addition of NaCl, the width of hydrodynamic radius distribution decreases, and the radii concentrate in a range below 100 nm. These results provide strong evidence of the existence of network-structure in aqueous solutions of P(AM-AA). The network-structure will be destroyed with the addition of a small amount of salts, such as NaCl, and then the stability of the solution decreases due to the destruction of the network-structure. In 0.1 mol/L NaCl aqueous solutions, there exists a critical concentration c^* ($\approx 1.34 \times 10^{-3}$ g/mL): when $c < c^*$, the solution of P(AM-AA) is stable and without precipitation for long time; when $c > c^*$, white flocculent precipitates appear after a period of time.

Key words Laser light scattering, P(AM-AA), Solution behavior