

## 兼具有强阴离子性与疏水缔合性的丙烯酰胺三元共聚物

高保娇\*\* 吴 念 李延斌

(华北工学院化学工程系 太原 030051)

**摘 要** 在微乳液介质中实施了丙烯酰胺(AM)、苯乙烯(St)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(NaAMPS)的共聚合,制备了既含有强阴离子性基团( $-\text{SO}_3\text{Na}$ )又含有疏水基团(St)的丙烯酰胺三元共聚物 AM/NaAMPS/St;通过红外光谱法、紫外分光光度法及元素分析法对共聚物的结构及组成进行了表征;稀释外推粘度法测定了共聚物的特性粘度;测定了共聚物纯水溶液及盐水溶液的表现粘度;荧光探针法考察了三元共聚物的疏水缔合性以及离子基团对疏水缔合性的影响规律.实验结果表明,在聚丙烯酰胺(PAM)分子主链上同时引入强阴离子性基团与疏水基团后,阴离子的电粘效应与疏水基团的疏水缔合作用相互协同,会使共聚物水溶液的黏度显著提高;盐溶液对疏水缔合作用的增强效应与强阴离子基团对盐的较大容忍度相结合,会使共聚物水溶液的抗盐性能明显得以提高;大分子链上的强阴离子基团磺酸根的存在,在一定程度上会削弱疏水基团之间的疏水缔合作用,即对疏水基团的疏水缔合行为会产生一定的负性影响.

**关键词** 丙烯酰胺共聚物, 苯乙烯, 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠, 强阴离子性, 疏水缔合, 增稠, 抗盐

国内外科研与生产实践表明,在目前的各种强化采油(Enhanced oil recovery)即3次采油技术中,聚合物驱油是一种提高石油采收率行之有效的方法,而且非常适合于我国的陆相储层的地层条件<sup>[1,2]</sup>.聚丙烯酰胺(PAM)与部分水解的聚丙烯酰胺(HPAM)是普遍采用的驱油聚合物,但该类聚合物在实际应用中存在一些明显的缺点,如高分子量 PAM 溶解困难,剪切条件下易发生降解,导致粘度下降;HPAM 分子链上的羧基对盐极敏感,尤其是遇到高价金属离子易发生相分离;PAM 在高温( $T > 70^\circ\text{C}$ )时易水解,水解后在矿化度较高的油层中常产生相分离,严重失粘.显然,聚丙烯酰胺及部分水解的聚丙烯酰胺不适用于高盐与高温地层.近年来人们在耐温抗盐驱油聚合物的研究方面进行了一系列的研究工作<sup>[3]</sup>.首先是疏水改性聚丙烯酰胺<sup>[4-6]</sup>,在亲水大分子主链上引入少量的疏水基团,当聚合物的浓度高于临界缔合浓度时,在疏水基团的疏水相互作用下,水溶液中的大分子链之间相互缔合,形成动态物理交联网络,增大流体力学体积,使溶液粘度大幅度提高;温度升高有利于疏水缔合;盐度可增加水溶液的极性,使疏水缔合作用增强.显然,疏水改性聚

丙烯酰胺可产生明显的增粘、耐温与抗盐性能.此外,在聚丙烯酰胺主链上引入强阴离子性基团,可改善聚合物的溶解性;更主要的是离子基团之间的静电排斥驱使大分子链扩张,会产生强烈的聚电解质电粘效应;强阴离子性基团对盐又具有较大的容忍度,且不会与金属离子结合发生相分离,即可改善聚合物的抗盐性.显然,在聚丙烯酰胺主链上引入强阴离子基团,也是改性驱油聚合物的有效途径<sup>[3]</sup>.根据分子设计的思路,如果将上述两种手段相结合,使聚丙烯酰胺主链上既含有强阴离子性基团又含有疏水缔合性基团,即使得大分子链上同时存在着两种相反的作用力(静电斥力和疏水缔合).已有研究者采用不同的方法将两者相结合,研究制备出了性能良好的丙烯酰胺三元共聚物<sup>[7-10]</sup>,但对强阴离子性与疏水缔合性之间的相互协同及相互影响缺乏深入的探讨.本研究在微乳介质中合成了同时含有磺酸钠盐基团与聚苯乙烯基团的丙烯酰胺三元共聚物 AM/NaAMPS/St,并着重考察了在水溶液中大分子链上的强阴离子性基团( $-\text{SO}_3^-$ )与疏水基团(St)之间的协同增稠、协同抗盐作用,以及强阴离子性基团对疏水基团的疏水缔合行为的影响,鲜见报道.

\* 2003-08-28 收稿,2004-02-05 修稿;山西省自然科学基金资助项目(基金号 94012); \*\* 通讯联系人

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(AM,上海化学试剂站)系化学纯,用前以丙酮为溶剂,二次重结晶纯化.2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS,日本东京化成工业株式会社),纯度为99.7%,未进一步处理.苯乙烯(St,上海化学试剂站)为分析纯,用前经减压蒸馏纯化.十二烷基硫酸钠(SDS,郑州中联化学试剂厂)为分析纯.苯芴酮(Phenylfluorone,简称 PFN,上海染料化工十四厂)为分析纯.过硫酸钾(北京化学试剂研究所)、硫代硫酸钠(天津市永达海波厂)均为分析纯.

Perkin-Elmer1700 型傅立叶红外光谱仪,上海天平仪器厂的 NDJ-I 型旋转粘度计,德国 Elementar Vario EL 元素分析仪,Shimadzu RF-540 型荧光光度仪.

### 1.2 三元共聚物 AM/NaAMPS/St 的合成

将一定量的 AMPS 溶解于适量的蒸馏水中,在冰水浴中,用等摩尔量的 NaOH 水溶液加以中和,并调节 pH 至 8 左右,生成 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠盐(NaAMPS).将一定量的十二烷基硫酸钠(SDS)溶解于 AM 水溶液中.将两溶液混合,控制单体的总浓度为 5% (wt%),然后按投料比加入一定量的苯乙烯,稍一搅拌即成透明的微乳液.此微乳液以 AM 与 NaAMPS 的水溶液为连续相,St 作为微乳液滴分散在连续相中.然后将混合液转移至四口瓶中,以摩尔比为 1:1 的  $K_2S_2O_8$  和  $Na_2S_2O_3$  组成氧化还原引发剂体系,并加入四口瓶中.在  $N_2$  保护下,于 40℃ 恒温反应 10 h,然后以丙酮为沉淀剂,将共聚物进行沉淀、过滤,再溶解于水中,再过滤,如此重复多次,以除去残留的表面活性剂.将所得的共聚物用甲苯浸泡 48 h,以除去苯乙烯的均聚物,最后将产物于 50℃ 下真空干燥 6 h 后,置于干燥器中保存备用.

固定 AM 与 NaAMPS 两单体的摩尔投料比 (mol: mol = 90:10),通过改变 St 的投料量,制得了组成系列变化的一组三元共聚物 AM/NaAMPS/St.为进行比较,在相同聚合条件下,通过改变 St 的投料量,在微乳液介质中也合成了组成系列变化的二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt<sup>[11]</sup>.在相同聚合条件下,也合成了二元共聚物 P (AM-*co*-NaAMPS)<sup>[12]</sup> (摩尔投料比 AM:NaAMPS = 90:10) 及均聚物 PAM,以及部分水解的 HPAM (水解度为

45%).

### 1.3 共聚物结构、组成的表征

将所制三元共聚物样品粉末与 KBr 混合,压制成片,测定其红外光谱.采用元素分析法,通过测定共聚物中硫元素的含量,确定共聚物中 NaAMPS 的含量;通过紫外分光光度法<sup>[13]</sup>,测定共聚物中苯乙烯的含量.

### 1.4 共聚物特性粘数的测定

以 1 mol/L 的 NaCl 水溶液为溶剂,在恒温 (30.0 ± 0.1)℃ 条件下,使用乌氏粘度计测定共聚物水溶液粘度 (浓度范围 0.2wt% ~ 0.04wt%),采用稀释外推法确定共聚物的特性粘数  $[\eta]$ ,以此表征共聚物的相对分子质量.

### 1.5 共聚物水溶液及盐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 48 h,搅拌使其完全溶解,然后稀释配制成不同浓度的聚合物水溶液,将溶液样品恒温在 (25.0 ± 0.1)℃,使用 NDJ-1 型旋转粘度计测定表观粘度.比较组成不同的聚合物溶液的粘度性能.

用  $CaCl_2$  水溶液配制含 0.3% 聚合物的不同浓度的聚合物盐水溶液,测定表观粘度,比较组成不同的聚合物盐水溶液的粘度性能.

### 1.6 共聚物荧光光谱的测定<sup>[11]</sup>

将共聚物溶解于苯芴酮的饱和水溶液中 (浓度约为  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),并用苯芴酮的饱和水溶液稀释配制成浓度不同的共聚物溶液,测定探针苯芴酮的荧光发射光谱.

## 2 结果与讨论

### 2.1 组成系列变化的二元及三元共聚物组成

通过改变单体投料比,在相同的聚合条件下,在微乳液介质中制备了组成系列变化的二元共聚物 (C2) 及三元共聚物 (3),在两系列的共聚物中,苯乙烯的含量基本对应相同,相关的数据列于表 1 与表 2 中.

在配制共聚物水溶液的过程中发现,三元共聚物的溶解速度普遍比二元共聚物快,显然在大分子链上引入强阴离子基团磺酸根,强烈的溶剂化作用能明显地改善丙烯酰胺共聚物在水中的溶解性能.

### 2.2 共聚物结构与组成的表征

2.2.1 共聚物的红外光谱 由微乳液法制得的三元共聚物 AM-NaAMPS-St 的红外光谱如图 1 所示.在共聚物红外光谱图中,1655  $\text{cm}^{-1}$  和 1450

$\text{cm}^{-1}$  是苯环的特征吸收,  $765\text{ cm}^{-1}$  和  $705\text{ cm}^{-1}$  为苯环的单取代特征吸收;  $3350\text{ cm}^{-1}$  和  $1658\text{ cm}^{-1}$  (与苯环  $1655\text{ cm}^{-1}$  的特征吸收重叠) 是酰胺基的特征吸收, 其中  $1658\text{ cm}^{-1}$  为酰胺基中  $\text{C}=\text{O}$  键的伸缩振动,  $3350\text{ cm}^{-1}$  为  $-\text{NH}_2$  的伸缩振动; 波数为  $1192\text{ cm}^{-1}$  和  $1045\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰为磺酸钠基团的特征吸收, 其中  $1192\text{ cm}^{-1}$  为 NaAMPS 中  $\text{C}=\text{O}$  键的伸缩振动,  $1045\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{S}=\text{O}$  伸缩振动. 产物的红外光谱中同时存在着 3 种单体链节 AM、St 和 NaAMPS 的特征吸收, 故证明所得产物确实为 3 种单体的共聚物 AM/NaAMPS/St.

Table 2 Ter-copolymers synthesized under different feed ratio

| Copolymers | Feed ratio |               | Amount of <sup>b</sup><br>( K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> + Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) | St<br>( wt % ) <sup>c</sup> | NaAMPS <sup>d</sup><br>( wt % ) | [ η ] <sup>e</sup><br>( mL/g ) |
|------------|------------|---------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
|            | AM: NaAMPS | St            |                                                                                                                            |                             |                                 |                                |
|            |            | ( mol : mol ) | ( wt % ) <sup>a</sup>                                                                                                      | ( wt % )                    |                                 |                                |
| C3-1       | 90:10      | 0.5           | 0.2                                                                                                                        | 0.44                        | 23.4                            | 479.6                          |
| C3-2       | 90:10      | 0.8           | 0.2                                                                                                                        | 0.74                        | 23.3                            | 475.1                          |
| C3-3       | 90:10      | 1.0           | 0.2                                                                                                                        | 0.95                        | 23.2                            | 470.5                          |
| C3-4       | 90:10      | 1.5           | 0.2                                                                                                                        | 1.43                        | 23.5                            | 463.2                          |
| C3-5       | 90:10      | 3.0           | 0.2                                                                                                                        | 2.92                        | 23.2                            | 440.9                          |
| C3-6       | 90:10      | 4.0           | 0.2                                                                                                                        | 3.90                        | 23.3                            | 426.7                          |

<sup>a</sup> Weight fraction of styrene in the total feed; <sup>b</sup> Weight fraction of initiator in the total feed; <sup>c</sup> Weight fraction of St in the tercopolymer and the result of UV analysis; <sup>d</sup> Weight fraction of NaAMPS in the tercopolymer and the result of element analysis; <sup>e</sup> [ $\eta$ ] intrinsic viscosity (mL/g)  
Polymerization conditions: polymerization at 40℃ for 6 h

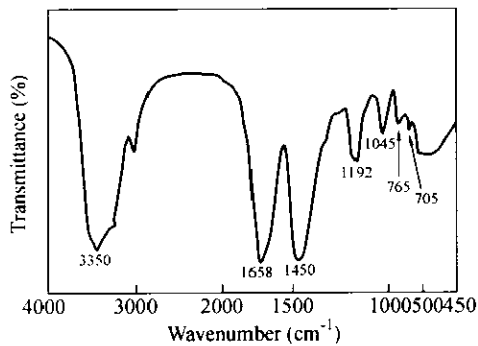


Fig. 1 FTIR spectrum of tercopolymer AM/NaAMPS/St

2.2.2 共聚物组成的测定 使用紫外分光光度法测定了共聚物中苯乙烯的含量, 采用元素分析法测定了共聚物中 NaAMPS 的含量, 测定结果列于表 1.

2.3 强阴离子性与疏水缔合性的相互协同

2.3.1 三元共聚物 AM/NaAMPS/St 纯水溶液的表观粘度 将三元共聚物 AM/NaAMPS/St、二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt 及均聚物 PAM 水溶液的表观粘度随聚合物浓度的变化绘制成曲线, 如图 2 所示.

Table 1 Bi-copolymers synthesized under different feed ratio

| Copolymers | Feed ratio  | Amount of <sup>a</sup>                                |                       | [ $\eta$ ] <sup>c</sup><br>(mL/g) |
|------------|-------------|-------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
|            | AM:St(wt %) | (K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub> +       | St(wt %) <sup>b</sup> |                                   |
|            |             | Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(wt %) |                       |                                   |
| PAM        | 100:0       | 0.2                                                   | 0                     | 476.8                             |
| C2-1       | 99.5:0.5    | 0.2                                                   | 0.46                  | 468.2                             |
| C2-2       | 99.2:0.8    | 0.2                                                   | 0.75                  | 460.8                             |
| C2-3       | 99.0:1.0    | 0.2                                                   | 0.96                  | 456.7                             |
| C2-4       | 98.5:1.5    | 0.2                                                   | 1.45                  | 442.6                             |
| C2-5       | 97.0:3.0    | 0.2                                                   | 2.94                  | 430.5                             |
| C2-6       | 96.0:4.0    | 0.2                                                   | 3.92                  | 418.3                             |

<sup>a</sup> Weight fraction of initiator in the total feed; <sup>b</sup> St weight fraction of St in the dicopolymer and the result of UV analysis; <sup>c</sup> [ $\eta$ ] intrinsic viscosity (mL/g)  
Polymerization conditions: polymerization at 40℃ for 6 h

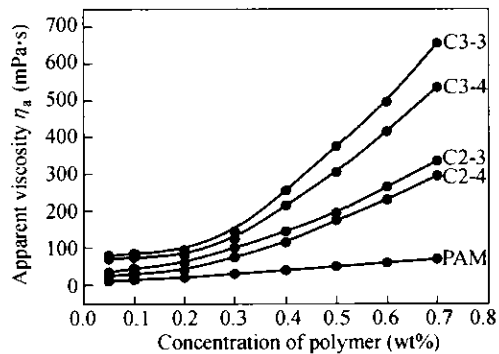


Fig. 2 Varying of apparent viscosity of solution with concentration at a shear rate of 6 s<sup>-1</sup>

从图中看出, 二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt 水溶液的表观粘度比均聚物 PAM 水溶液大, 尤其在比较大的浓度范围内; 而三元共聚物 AM/NaAMPS/St 水溶液的表观粘度, 相比于含有等量苯乙烯的二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt 水溶液的表观粘度更要大 (C3-3 与 C2-3 相比, C3-4 与 C2-4 相比). 二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt, 在高于临界缔合浓度时, 在疏水嵌段 PSt 的疏水相互作用下会形成分子间缔合为主的胶束, 大分子链之间会形

成动态物理交联网络,使大分子链的流体力学体积增大<sup>[14]</sup>,宏观上表现为水溶液的表现粘度远大于 PAM 水溶液.在微乳液介质中合成三元共聚物 AM/NaAMPS/St,由 AM 与 NaAMPS 组成的亲水主链上分布着疏水缔合性基团 St.一方面在高于临界缔合浓度时,这些疏水基团同样会使大分子链之间发生疏水缔合,使水溶液的表现粘度增大;另一方面大分子上含有近 10% (mol%) 的 NaAMPS 基团,在水溶液中,电离为  $-SO_3^-$  基团,离子基团之间强烈的静电排斥驱使大分子链扩张,同样会增大分子链的流体力学体积.上述两种增稠作用的相互协同,大大提高了三元共聚物 AM/NaAMPS/St 纯水溶液的表现粘度.

2.3.2 三元共聚物 AM/NaAMPS/St 盐水溶液的表现粘度 将三元共聚物 AM/NaAMPS/St、二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt、二元共聚物 P(AM-*co*-NaAMPS) 及部分水解的聚丙烯酰胺 HPAM,用  $CaCl_2$  水溶液配制成不同浓度的盐水溶液(聚合物含量均为 0.3 wt%),盐水溶液的表现粘度随盐浓度的变化如图 3 所示.

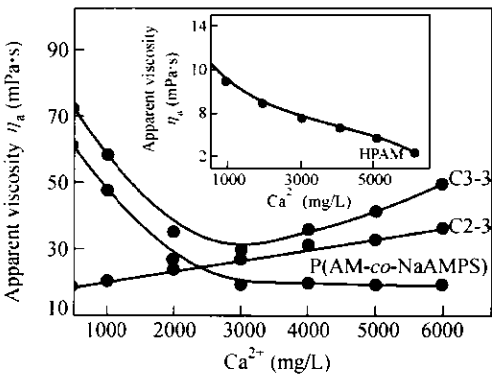


Fig. 3 Effect of the concentration of  $CaCl_2$  on the apparent viscosity of copolymer aqueous solution

Polymer concentration of 0.3 wt% and a shear rate of  $6\ s^{-1}$

从图中看到,二元共聚物 P(AM-*co*-NaAMPS) 与 HPAM 在盐水溶液中,起初都呈现随  $CaCl_2$  浓度的增大表现粘度急剧下降的现象,表现出聚电解质的典型行为,即在离子强度较小时,大分子上的离子电荷被外加电解质的离子电荷所屏蔽,使大分子链卷缩,流体力学体积急剧变小,故有上述现象.从这一点看,无论是含磺酸基还是含羧酸基的聚丙烯酰胺都是对盐敏感的聚合物.但在离子屏蔽效应基本结束后,前者的表现粘度仍然比后者大得多,且随  $CaCl_2$  浓度的增大,共聚物 P(AM-

*co*-NaAMPS) 溶液的表现粘度基本保持不变,但 HPAM 溶液的表现粘度却仍随  $CaCl_2$  浓度的增大而减小.这主要是由于磺酸根比羧酸根的水合作用强得多所致,另外当  $CaCl_2$  浓度较大时,HPAM 分子链上的羧酸根会与  $Ca^{2+}$  离子结合,生成沉淀物,发生相分离,导致溶液表现粘度持续下降.显然,含强阴离子性基团磺酸基的丙烯酰胺共聚物 P(AM-*co*-NaAMPS) 具有较高的盐容忍度<sup>[12]</sup>,即具有良好的抗盐性能.

对于二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt(C2-3)的盐水溶液,其表现粘度随  $CaCl_2$  浓度的增大而变大,这是由于溶液极性增大有利于疏水缔合所致<sup>[14]</sup>.

对于三元共聚物 AM/NaAMPS/St(C3-3)的盐水溶液,其表现粘度随  $CaCl_2$  浓度的增大,呈现先逐渐减小,经过一最低点后,转而又逐渐增大的变化规律,而且在所有浓度范围内,其盐水溶液的表现粘度均比二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt(C2-3)的盐水溶液高.实际上该曲线的走势完全是 PAM-*b*-PSt 的曲线与 P(AM-*co*-NaAMPS) 的曲线相结合的结果.即由于三元共聚物 AM/NaAMPS/St 分子链中同时存在强阴离子性基团  $-SO_3^-$  与疏水基团 St,磺酸基对盐具有较高的容忍度,盐度有利于分子链之间的疏水缔合,两种抗盐作用的相互协同,使三元共聚物 AM/NaAMPS/St 在盐水溶液表现出高的表现粘度.

2.4 强阴离子性对疏水嵌段疏水缔合行为的负性影响

2.4.1 强阴离子性对疏水缔合作用的减弱效应

本研究以苯芴酮(PFN)为荧光探针.用苯芴酮的饱和水溶液配制了含有 0.5 wt% 聚合物的三元共聚物 AM/NaAMPS/St 系列的溶液及二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt 系列的溶液,激发光波长为 360 nm,测定了探针苯芴酮的荧光发射光谱,如图 4、图 5 所示.

比较图 4 与图 5,含有同量苯乙烯的两系列共聚物,在三元共聚物 AM/NaAMPS/St 水溶液中,探针的荧光发射强度均比在二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt 水溶液中弱( $C3-3 < C2-3$ ,  $C3-2 < C2-2 \cdots$ ).探针分子荧光发射强度对其周围微环境的极性具有较强的依赖性,若周围微环境的极性越弱,荧光越强<sup>[10]</sup>.如 2.3.1 节所述,在三元共聚物 AM/NaAMPS/St 分子链上分布着苯乙烯的疏水基团,在共聚物浓度高于临界缔合浓度时,St 疏水基团的疏水相互作用

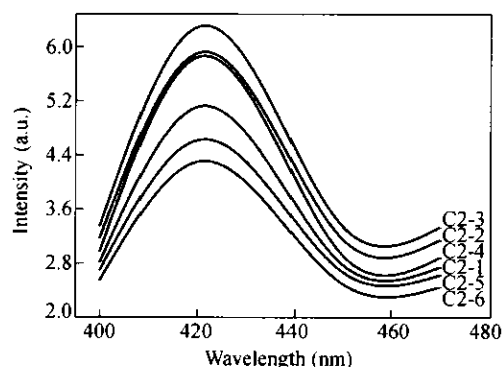


Fig. 4 Emission spectra of phenylfluorone (PFN) in aqueous solutions of tercopolymer series C3

The content of copolymer in the aqueous solutions are all 0.5%; Excitation wavelength: 360 nm

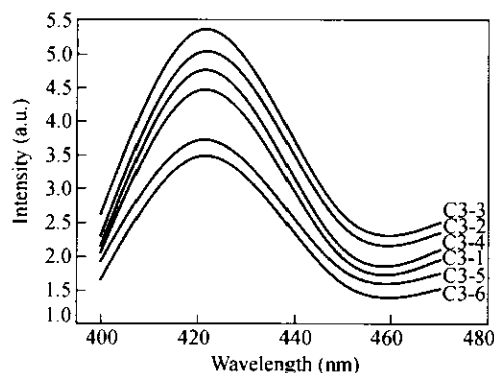


Fig. 5 Emission spectra of phenylfluorone (PFN) in aqueous solutions of dicopolymer series C2

The content of copolymer in the aqueous solutions are all 0.5%; Excitation wavelength: 360 nm

用下,共聚物大分子缔合为分子间为主的胶束,而 PFN 是疏水化合物,它会自动进入由疏水基团 St 构成的非极性的胶束内核中,增溶于这些疏水微区中,因而发射出荧光.探针在二元共聚物溶液的荧光发射之所以比在二元共聚物溶液中弱,我们认为是强离子性基团对疏水缔合作用的负性影响所致.在水溶液中,分布有近 10% (mol%)  $-\text{SO}_3^-$  负离子的三元共聚物大分子链,由于负离子之间的相互排斥,大分子链变得比较刚性,再加上不同大分子链上负离子之间的静电排斥,使得大分子链难于相互接近,疏水缔合作用被削弱,疏水微区变小,故探针的荧光发射较弱.

将图 4 与图 5 中探针分子在各共聚物水溶液中发射的最强荧光强度 ( $\lambda = 420 \text{ nm}$ ) 绘制成曲线,如图 6 所示,可更清楚地显示出两种共聚物疏水缔合性明显不同的情况.

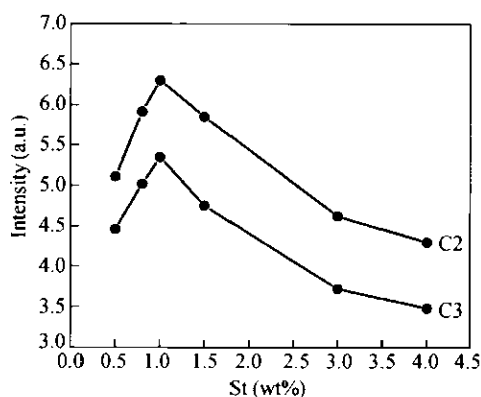


Fig. 6 The intensity of maximum fluorescence emission of probe at 420 nm in series C3 solutions and series C2 solutions

图 6 是以 420 nm 处的荧光发射强度对共聚物中苯乙烯含量所绘制的两条曲线.曲线 C3 在曲线 C2 之下,即探针在 C3 系列的每一个样品溶液中的荧光发射强度都比在含有等量苯乙烯的 C2 系列样品溶液中要弱,这充分表明与二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt 相比,三元共聚物 AM/NaAMPS/St 的疏水缔合性被削弱.至于共聚物的疏水缔合性随苯乙烯含量的变化为何呈上述曲线的走势,在文献[14]中有详细分析.

#### 2.4.2 强阴离子性对共聚物临界缔合浓度的影响

对于二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt,我们曾使用表观粘度法较详细地研究了共聚物的疏水缔合行为对浓度的依赖性及其临界缔合浓度<sup>[14]</sup>,但据 2.3.1 分析,三元共聚物 AM/NaAMPS/St 水溶液粘度性能是疏水基团的疏水缔合作用与聚电解质电粘作用相结合的结果,因此用表观粘度法不能确切地考察其疏水缔合行为对浓度的依赖性以及临界缔合浓度的大小,而使用荧光探针法则能准确地进行考察.为此,用苯芴酮的饱和水溶液配制了浓度系列变化的三元共聚物 AM/NaAMPS/St 溶液与二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt 溶液,测定了探针在这些溶液中的荧光光谱,在 420 nm 处的荧光发射强度与共聚物溶液浓度的关系如图 7 所示.

从图中可以看出以下两点规律,(1)在两种共聚物溶液的 I~C 曲线上都存在一临界浓度值,当共聚物溶液浓度低于此临界值时,探针的荧光强度很弱,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,探针的荧光强度随浓度的增加迅速增大.这是因为当溶液很稀时,共聚物分子链上疏水基团 St 的缔合以分子内缔合

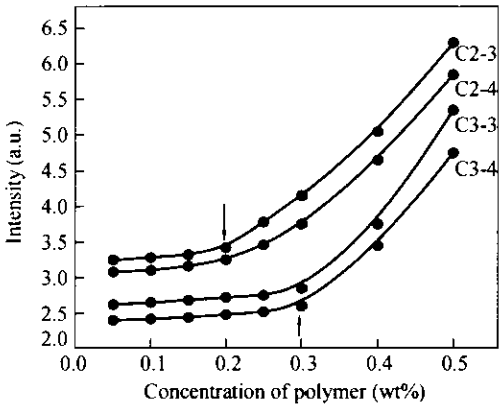


Fig. 7 Varying of intensity of maximum fluorescence emission of probe at 420 nm with concentrations of copolymer

为主,导致大分子链收敛、卷曲,大分子链流体力学体积小,故溶液的疏水微区很小,探针的荧光强度很弱;当共聚物溶液浓度升至该临界浓度值附近时,疏水基团St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,故疏水微区迅速变大,荧光强度迅速变强.由此看来,三元共聚物 AM/NaAMPS/St 与二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt 相类似,在 I ~ C 曲线上的这一临界浓度前后,大分子链基本呈现出两种不同形式的疏水缔合行为,此浓度即为临界缔合浓度.(2)三元共聚物 AM/NaAMPS/St 的临界缔合浓度约为 0.3%,比二元嵌段共聚物 PAM-*b*-PSt 的临界缔合浓度(约 0.2%)要大些,这又显示出强离子性基团对疏水缔合作用的负性效应.在水溶液中,同一大分子链上负离子之间的相互排斥,使大分子链变得比较刚性,且不同大分子链带有相同电荷,在较低浓度下大分子链之间难于发生疏水缔合,这时只有增加共聚物浓度,使大分子链相互更加接近,才能克服离子性基团对疏水缔合的负性影响而发生分子链之间的缔合,因而导致临界缔合浓度变大.

REFERENCES

1 Hua Dakuang, Yang Chengzhi. J Petrol Sci and Engin, 1990, 22: 181 ~ 188  
2 Gang Qinlin( 冈秦麟). J Oil and Gas Recovery Technology( 油气采收率技术), 1998, 5(4): 1 ~ 7  
3 Taylor K C, Nasr-El-DIN H A. J Petrol Sci and Engin, 1998, 19: 265 ~ 280  
4 Schulz D N, Bock J. J Macromol Sci Chem, 1991, A28: 1235 ~ 1243  
5 Biggs S, Hill A, Candau F. J Phys Chem, 1992, 96: 1505 ~ 1511  
6 Hill A, Candau F, Selb J. Meromolecules, 1993, 26: 4521 ~ 4532  
7 Valint P L, Bock J. U S Patent, 5, 089, 578. 1992-02-18  
8 McCormic C L, Middleton J C, Cummins D F. Meromolecules, 1992, 25: 1201 ~ 1206  
9 Jin Yong( 金勇), Huang Ronghua( 黄荣华). Fine Chemicals( 精细化工), 2000, 17(11): 679 ~ 681  
10 Sun Keshi( 孙克时), Yao Yongman( 姚永难), Guo Yongli( 郭永利). Speciality Petrochemicals( 精细石油化工) 1998, 6: 24 ~ 26  
11 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  
12 Wu Nian( 吴念), Gao Baojiao( 高保娇), Xu Li( 徐立), Li Yanbin( 李延斌), Acta Polymerica Sinica( 高分子学报), 2004(3): 355 ~ 359  
13 Gao Baojiao( 高保娇), Yang Yunfeng( 杨云峰), Ge Zhen( 葛振). Chinese J Anal Chem( 分析化学), 2002, 30(1): 1495 ~ 1498  
14 Gao Baojiao( 高保娇), Xu Ruxiu( 许如秀), Wu Nian( 吴念). Acta Polymerica Sinica( 高分子学报), 2003, (3): 368 ~ 372

## STUDY ON TERCOPOLYMER OF ACRYLAMIDE CONTAINING STRONG ANIONS AND HYDROPHOBIC ASSOCIATION BLOCKS

GAO Baojiao, WU Nian, LI Yanbin

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

**Abstract** The copolymerization of acrylamide (AM), sodium 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonate (NaAMPS) and styrene (St) was carried in microemulsion medium, and tercopolymer AM/NaAMPS/St containing strong anionic group  $\text{—SO}_3\text{Na}$  and hydrophobic association group St was synthesized. The structure and composition of the copolymer were characterized by FTIR spectrum, UV spectrum and element analysis. The solution viscosity of the copolymers was determined using an Ubbelohde viscometer, and the intrinsic viscosities by which molecular weight can be indicated relatively were determined with the method of dilute extensional method. The apparent viscosities of aqueous solutions and brine of the copolymers were measured using a low shear rotational viscometer. The hydrophobically associating property and influence of ionic groups on the hydrophobic association property were investigated. The experimental results are as follows. After incorporating strong anions and hydrophobic groups at the same time in the backbone of polyacrylamide, the viscosity of the copolymer aqueous solution will increase obviously under coordination of electric viscosity of ions and hydrophobic association property of hydrophobic group and the salt resistance of the copolymer will increase evidently under the combining of strengthening hydrophobic association by salt and greater tolerating salt of strong anions. The hydrophobic association property of hydrophobic association group St is weakened and the critical associating concentration of the copolymer is increased due to existing of strong anionic groups in macromolecular chains.

**Key words** Acrylamide copolymer, Styrene, Sulfonate, Sodium 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonate, Strong anionic group, Hydrophobic association, Thickening, Resistance to salt