

丙烯酰胺型阴离子表面活性单体与丙烯酰胺 共聚物水溶液的流变特性*

江立鼎 高保娇** 孔德轮

(中北大学化学工程系 太原 030051)

摘 要 以丙烯酰胺型阴离子表面活性单体 2-丙烯酰胺基十四烷基磺酸钠($\text{NaAMC}_{14}\text{S}$)为共单体,与丙烯酰胺(AM)的水溶液均相共聚,使 $\text{NaAMC}_{14}\text{S}$ 的浓度分别处于临界胶束浓度上下,分别制备了具有无规结构与微嵌段结构的两类共聚物,用红外光谱法对共聚物的结构进行了表征,使用乌氏粘度法测定了特性粘度,相对表示出了共聚物的分子量.采用荧光探针法与表观粘度法重点研究了两类共聚物的疏水缔合性与水溶液的流变特性.研究表明,具有微嵌段结构的共聚物具有很强的疏水缔合性,当其水溶液的浓度达 0.2 wt% 后,表观粘度迅速提高.其水溶液的切力变稀行为具有明显的可逆性,表现出强的抗剪切性能.本研究中特别发现,具有微嵌段结构的共聚物其盐水溶液的表观粘度远高于纯水溶液的表观粘度,当共聚物浓度为 0.3 wt%、 CaCl_2 浓度为 2 wt% 时,溶液的表观粘度竟然提高了 3 个数量级,表现出独特的正性盐敏性(即遇盐变稠).

关键词 丙烯酰胺型阴离子表面活性单体, 丙烯酰胺, 均相共聚, 疏水缔合, 流变特性

在目前的各种强化采油(enhanced oil recovery)即 3 次采油技术中,聚合物驱替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^[1,2].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若干明显的缺点,需要研究与开发抗剪切、耐温与抗盐的高性能驱油聚合物.到目前为止,国内外研究表明,疏水改性聚丙烯酰胺,即在亲水的聚丙烯酰胺大分子主链上引入少量的疏水基团,尤其是引入少量疏水微嵌段,形成疏水缔合性聚丙烯酰胺(hydrophobically association polyacrylamide, HAPAM),是改进驱油聚合物性能的有效途径^[3~6],其原理在于,大分子链之间的疏水基团发生疏水相互作用,形成动态物理交联网络,即形成超分子结构,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,促进疏水缔合作用.但制备疏水缔合性聚丙烯酰胺所遇到的最大困难在于疏水单体与亲水单体丙烯酰胺(AM)的不相溶,故到目前为止,研究者们大多采用胶束共聚的方法,在聚合体系中加入小分子表面活性剂,使疏水单体增溶于胶束之中,丙烯酰胺(AM)则分散于连续相水介质中,进行微观非均相

共聚反应^[7].在胶束聚合中小分子表面活性剂的加入带来诸多的负面影响^[8~10],小分子表面活性剂及其所含的杂质会产生链转移作用,影响聚合分子量的提高.为了纯化共聚物产品,需要复杂的去除表面活性剂的后处理过程等.因此,需要探索与研究制备高性能驱油聚合物的新途径.

可聚合表面活性剂是一种功能性表面活性剂,其分子结构中既含有亲水亲油基团又包含有可聚合的官能基团(一般是可聚合的乙烯基)^[11,12].特殊的结构赋予其独特的物理化学性质,与普通小分子表面活性剂类似,具有表面活性;又与一般的聚合单体类似,在引发剂作用下可发生均聚合或共聚,因此称为表面活性单体.表面活性单体的亲水亲油性与可聚合性使其在众多科技领域有广阔的应用前景,比如制备囊泡进行生物模拟、制备功能高分子微球、构建软模板制备功能无机纳米材料及无机/有机纳米复合材料、用于高性能拟无皂乳液聚合体系(即不含普通表面活性剂的乳液聚合体系)等^[13~16],特别是后者,为克服使用通用表面活性剂的常规乳液聚合的诸多缺点,围绕拟无皂乳液聚合所用表面活性单体,近年来进行了深入的开发研究,开发出了多种马来酸酯类及丙烯酸酯类表面活性单体^[17,18],应用于乳液聚合,极大地改进了胶

* 2006-03-20 收稿,2006-06-06 修稿 山西省自然科学基金(基金号 MP20000411)资助项目;** 通讯联系人,E-mail: gaobaojiao@126.com

2.1.2 组成与微结构不同的共聚物 在相同的聚合条件下,通过改变单体投料比,制备了微结构不同(无规或微嵌段)与组成不同(NaAMC₁₄S 含量不同)的共聚物,相关的数据列于表 1.

Copolymer	Feed ratio	Amount of ^a	[η] ^b (mL/g)
	NaAMC ₁₄ S/AM (W/W)	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ (wt%)	
CP-0.0 (PAM)	0.0 100	0.08	853
CP-0.6	0.6 99.4	0.08	840
CP-1.5	1.5 98.5	0.08	825
CP-2	2.0 98.0	0.08	815

^a Weight fraction of initiator K₂S₂O₈ in the total feed; ^b [η] Intrinsic viscosity (mL/g)

表面活性单体 NaAMC₁₄S 在 40℃ 的临界胶束浓度为 $8.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ [19], 而聚合体系中单体总浓度为 5 wt%, 据此可算得制备共聚物 CP-0.6 的体系中, NaAMC₁₄S 的浓度在其临界胶束浓度以下 而制备共聚物 CP-1.5 与 CP-2 的体系中, NaAMC₁₄S 的浓度在其临界胶束浓度以上. 按照已探明的表面活性单体与 AM 的共聚合机理^[20~22], CP-0.6 应当是无规共聚物, 而 CP-1.5 与 CP-2 则均是微嵌段共聚物, 即 NaAMC₁₄S 以微嵌段(微嵌段的长度与原单体 NaAMC₁₄S 胶束的聚集数相当)的形式分布在共聚物主链上, 只是二者大分链中 NaAMC₁₄S 的含量不同而已. NaAMC₁₄S 与 AM 所形成的具有微嵌段结构的共聚物, 其大分子链的结构可示意性地由图 2 表示. 由表 1 中还看到, 在引发剂加入量相同的条件下, 随 NaAMC₁₄S 投料比的增大, 共聚物的特性粘度有所减小, 故可以认为分子量有所减小, 但变化不大, 它们的分子量可视为基本相同.

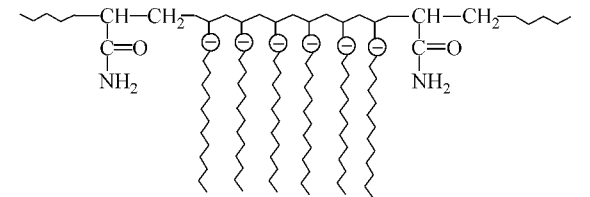


Fig. 2 Schematic illustration of copolymer chains with microblock structure

2.1.3 共聚物的红外光谱图 图 3 中表示出了均聚物 PAM 及 NaAMC₁₄S 与 AM 共聚合产物的红外光谱, 两条谱线上均有酰胺基的特征吸收(3400 cm⁻¹附近、1690 cm⁻¹附近、1423 cm⁻¹) ;但在共聚物的谱线上出现了磺酸根的特征吸收(1190 cm⁻¹、1043 cm⁻¹), 而且由于共聚物侧链含有较多的亚甲

基-CH₂-, 故亚甲基的特征吸收(2925 cm⁻¹与 1423 cm⁻¹) 的强度比均聚物明显增强. 红外光谱数据充分表明了 NaAMC₁₄S 与 AM 两种单体发生了共聚合, 生成了共聚物(由于共聚物中两种链节的相互影响, 使某些键的特征吸收有一定程度的位移).

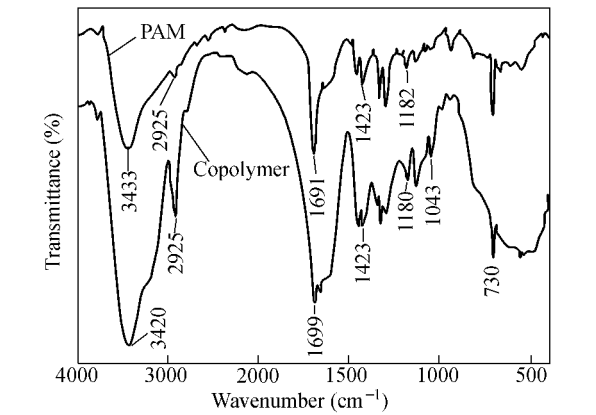


Fig. 3 FTIR spectrum of copolymer of AM and NaAMC₁₄S

2.2 共聚物的疏水缔合性能

图 4 为聚合物水溶液的表现粘度与聚合物浓度的关系曲线, 从图中可以看出(1) 当聚合物浓度较高时, 共聚物溶液的表现粘度比均聚物 PAM 溶液的表现粘度大的多. 这是由于 NaAMC₁₄S 链节的侧链为十四碳的烷链, 在疏水相互作用下, 共聚物大分子链之间缔合为动态网络结构, 增大了流体力学体积, 故表现粘度远比均聚物 PAM 溶液要大; (2) 3 种共聚物溶液的表现粘度曲线的增幅均在 0.2 wt% 处明显变大, 然后表现粘度都随浓度的增加大迅速上升. 此规律表明, 0.2% 是 NaAMC₁₄S 与 AM 共聚物溶液中分子内缔合向分子间缔合转变的临界浓度, 即临界缔合浓度, 大于此浓度后, 随着共聚物浓度增大, 大分子链之间的距离变小, 分子间的缔合程度加强, 故表现粘度大幅度提高 (PAM 分子链间无缔合现象, 只是随浓度增加, 分子链间相互缠绕程度加强, 表现为表现粘度逐渐增大); (3) 3 种共聚物溶液相比, CP-0.6 溶液的表现粘度远比 CP-1.5 与 CP-2 溶液的小, 这不仅由于 CP-0.6 大分子链 NaAMC₁₄S 含量低, 疏水侧链少, 分子间缔合作用弱, 更重要的是在 CP-0.6 大分子中, NaAMC₁₄S 无规地分布在主链上, 而在 CP-1.5 与 CP-2 大分子中, NaAMC₁₄S 以微嵌段的形式分布在主链上, 疏水侧链能发生更有效的缔合, 故导致上述现象, 关于这一微结构效应, 在后文的讨论中会看得更清楚.

用荧光探针芘的饱和水溶液配制不同浓度的

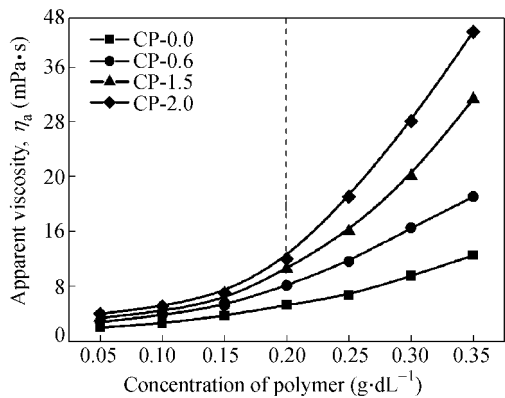


Fig. 4 Varying of apparent viscosity of polymer aqueous solution with polymer concentration
Temperature : (25.0 ± 0.1) °C ; Shear rate : 6 s⁻¹

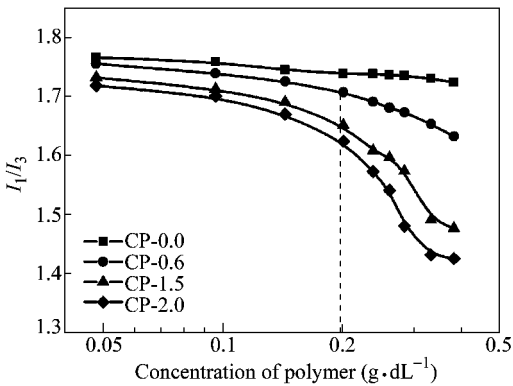


Fig. 5 Varying of I_1/I_3 ratio of pyrene in polymeraqueous solution with polymer concentration
Temperature : (25.0 ± 0.1) °C

聚合物溶液,测定芘的荧光光谱,计算其Ⅰ峰与Ⅲ峰强度之比,比值 I_1/I_3 与聚合物浓度的关系曲线示于图 5.芘是油溶性荧光化合物,其Ⅰ峰($\lambda = 372$ nm 附近)与Ⅲ峰($\lambda = 384$ nm 附近)强度的比值表征着芘分子周围环境的极性强弱,比值越小环境的极性越弱.从图 5 看到 3 点规律.(1)共聚物溶液的比值 I_1/I_3 小于 PAM 溶液,尤其在浓度较高的范围,差别更大.这是由于在共聚物溶液中,分子侧链的疏水缔合形成了疏水微区,探针芘自动进入这些非极性微区,故 I_1/I_3 较小,当共聚物浓度较高时,分子链之间的疏水缔合形成了大的物理交联网络,网络内的非极性进一步增强,故比值 I_1/I_3 降到更小的数值;(2)3 种共聚物溶液的 I_1/I_3 数值均在浓度为 0.2% 处发生明显的减小,这是分子内缔合向分子间缔合转变的信号,所显示的临界缔合浓度与图 1 的情况完全一致;(3)共聚物 CP-1.5 与 CP-2 溶液的比值 I_1/I_3 小于 CP-0.6 溶液,尤其越过临界缔合浓度后,CP-1.5 与 CP-2 溶液的比值 I_1/I_3 急剧下降.共聚物 CP-1.5 与 CP-2 的大分子链具有微嵌段结构,当浓度增大时,疏水侧链强烈的缔合作用导致大的物理交联网络的形成,网络内部环境非极性增强,使 I_1/I_3 显著降低.

2.3 剪切速率对表观粘度的影响

图 6 是浓度为 0.3 wt% 的聚合物水溶液,在剪切速率先增加后降低的情况下,表观粘度随剪切速率变化规律.从图中可以看出,各共聚物溶液在本研究的剪切速率范围内(6 ~ 60 s⁻¹)都呈剪切变稀的现象,即随剪切速率的增大表观粘度变小,呈现假塑性流体的行为,但剪切速率再减小时,共聚物

CP-1.5 与 CP-0.6 的溶液粘度能完全恢复甚至有所增大,表现出的剪切变稀行为的可逆性,而均聚物 PAM 水溶液的粘度则降低了.对于均聚物 PAM 的水溶液,在剪切作用下分子链发生不可逆的断裂降解,故剪切作用再减小后,其粘度是不可能再恢复的.而对于疏水缔合性的共聚物而言,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,当剪切速率的增大时,物理交联点被破坏,发生解缔合现象,宏观上表现为溶液的表观粘度降低,而当剪切速率再减小时,大分子链间的缔合网络又重新形成,使共聚物的粘度完全恢复(CP-0.6);对于具有微嵌段结构的 CP-1.5,由于分子链之间的疏水缔合作用很强,受剪切作用被解缔合的疏水侧链可能变得更为伸展,在剪切作用减小后更容易发生分子间的缔合,故表观粘度还有所增大.

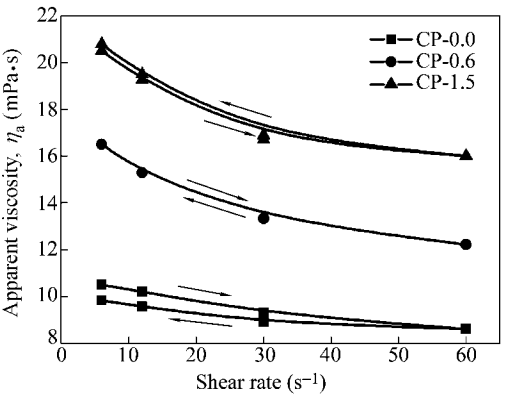


Fig. 6 Effect of shear rate on the apparent viscosity of polymer aqueous solution
Temperature : (25.0 ± 0.1) °C ; Polymer concentration : 0.3 wt%

2.4 表观粘度对盐度的敏感性

使用含 2 wt% CaCl_2 的水溶液配制不同浓度的聚合物溶液,测定它们的表观粘度,得到图 7 中的各条曲线.在图 7 中可以看到一个特殊的现象,对于共聚物 CP-1.5 与 CP-2 的盐水溶液,当它们的浓度超过 0.2% 的临界缔合浓度后,表观粘度急剧提升,与图 2 中的纯水溶液相比,浓度为 0.3% 的 CP-2 共聚物溶液其表观粘度竟然提高了近 3 个数量级(32 $\text{mPa}\cdot\text{s} \rightarrow 1000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$),表现出流变行为对盐度强烈的正性敏感性,而无规共聚物 CP-0.6 则没有上述特异现象.测定荧光探针芘在这些聚合物盐水溶液中的荧光光谱,比值 I_1/I_3 与聚合物浓度之间的关系曲线示于图 8.从图 8 中看到,对于共聚物 CP-1.5 与 CP-2 的盐水溶液,与图 4 中的纯水溶液相比,当它们的浓度超过 0.2% 的临界缔合浓度后,比值 I_1/I_3 下降的幅度更大,当共聚物的浓度为 0.3% 时, $I_1/I_3 = 1.35$,而在图 2 的纯水溶液中, $I_1/I_3 = 1.47$,表明探针芘在共聚物盐水溶液的疏水缔合微区中所处的微环境极性更弱.

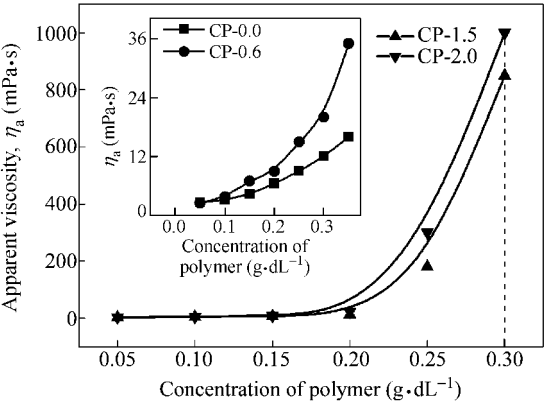


Fig. 7 Varying of apparent viscosity of polymer solution containing 2 wt% of CaCl_2 with polymer concentration
Temperature :25℃ ;Shear rate :6 s^{-1}

水溶液中盐的加入,会增强水溶液极性,促进疏水缔合作用,会使疏水缔合性聚合物盐水溶液的表观粘度增大,但这种作用是有限的,对于上述的奇特现象须从共聚物大分子链的微结构给出解释.对于共聚物 CP-2,阴离子型表面活性单体 $\text{NaAMC}_{14}\text{S}$ 以微嵌段的形式分布在大分子主链上,而且强阴离子基团磺酸根键合于靠近主链的部位,疏水烷基长链则连接在磺酸根下方(见图 2),相当于在大分子主链上并排悬挂着一组头基在上、尾部在下的阴离子表面活性剂分子,致使大分子链之间会产生强

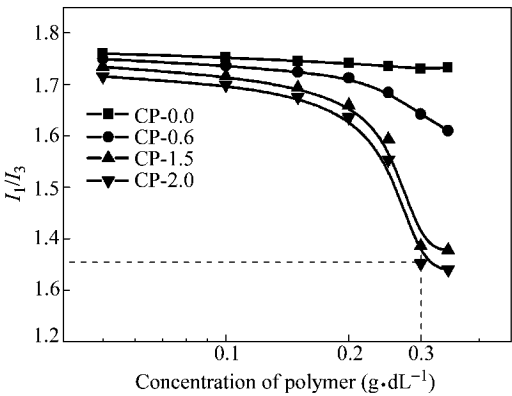


Fig. 8 Varying of I_1/I_3 ratio of pyrene in polymer solution containing 2 wt% of CaCl_2 with polymer concentration
Temperature :25℃

的疏水缔合作用.但是当微嵌段的疏水侧链发生分子间缔合作用时,磺酸根阴离子的相互排斥,对疏水侧链的缔合起一定的离散作用,阻碍疏水侧链相互靠拢形成致密的物理交联网络.若在水溶液中加入 CaCl_2 ,在静电相互作用下,反离子 Ca^{2+} 离子会迅速与磺酸根结合,二价的 Ca^{2+} 离子将发挥强的静电屏蔽作用,促使大分子链之间的疏水微嵌段侧链发生强烈的缔合作用,形成既致密又庞大的物理交联网络,超分子结构的流体力学体积剧增,故使水溶液的表观粘度发生几个数量级的提升,同时交联网络内的极性变得很弱,故荧光探针芘的 I_1/I_3 变得更小.

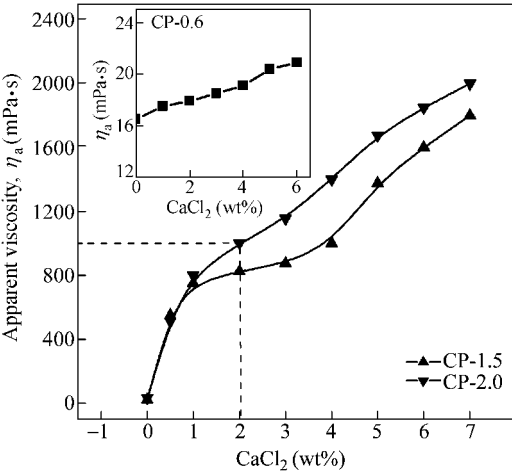


Fig. 9 Effect of concentration of CaCl_2 on apparent viscosity of polymer aqueous solution
Polymer concentration :0.3 wt% ;Shear rate :6 s^{-1}

图 9 为浓度为 0.3 wt% 的共聚物盐水溶液,表观粘度随 CaCl_2 浓度的变化曲线.由图 9 同样可清

楚地显示出具有微嵌段结构的共聚物其水溶液流变行为对盐度强烈的正性敏感性. 随着 CaCl_2 浓度的增大, 共聚物 CP-1.5 与 CP-2 的盐水溶液的表现粘度大幅度提升, 而无规共聚物 CP-0.6 的盐水溶液的表现粘度仅发生了很小的变化(这也是盐度促进疏水缔合的结果). 上述结构的疏水缔合聚丙烯酰胺, 其水溶液粘度对盐度强烈的正性敏感性在文献中鲜见报道, 有文献报道了含丙烯酸疏水缔合聚丙烯酰胺表现粘度对 pH 的敏感性^[23,24]. 本研究所发现的现象与规律对于强化采油将具有非常重要的意义.

由上面的分析看来, 丙烯酰胺型阴离子表面活

性单体与丙烯酰胺共聚物水溶液表现粘度对盐度的正性敏感性实际上取决于两种结构因素, 其一是表面活性单体在主链上的微嵌段性分布, 其二是阴离子表面活性单体与共聚物主链的连接方式. 虽然关于上述结构的丙烯酰胺共聚物水溶液表现粘度对盐度强烈的正性敏感性鲜见报道, 但关于离子型表面活性单体与水溶性共聚物主链的连接方式对共聚物疏水缔合性能的影响, Morimoto 等也进行了较深入的研究^[25], 他们的研究结果与我们的分析有一个共同的地方, 那就是离子型表面活性单体的离子头基、疏水烷基相对于共聚物主链的位置, 是影响共聚物流变性能的一个重要结构因素.

REFERENCES

1 Hua D K, Yang C Z. 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. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, 19 256 ~ 280

4 Blagodatskikh I V, Vasil'eva O V, Ivanova E M, Bykov S V, Churochkina N A, Pryakhina T A, Smimov V A, Philippova O E, Khokhlov A R. Polymer, 2004, 45 5897 ~ 5904

5 Sun Huanquan(孙焕泉), Zhang Kunling(张坤玲), Chen Jing(陈静), Zeng Shengwen(曾胜文), Ping Zhenghua(平郑骅), Xu Yuanze(许元泽). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (6) 810 ~ 814

6 Ma J T, Liang B, Cui P. Polymer, 2003, 44 1281 ~ 1286

7 Candau F, Selb J. Advances in Colloid and Interface Science, 1999, 79 149 ~ 172

8 Taylor K C, Nasr-EL-DIN H A. Petrol Sci and Engin, 1998, 19 265 ~ 280

9 Hill A, Candau F, Selb J. Macromolecules, 1993, 26 4521 ~ 4532

10 Ye L, Luo K, Huang R. European Polymer, 2002, 36 1711 ~ 1715

11 Wu H, Kawaguchi S, Ito K. Colloid Polymer Science, 2004, 282 1365 ~ 1373

12 Summers M, Eastoe J, Davis S, Du Z. Langmuir, 2001, 17 5388 ~ 5397

13 Herold M, Brunner H, Tovar G E M. Macromol Chem Phys, 2003, 204 770 ~ 778

14 Summers M, Eastoe J. Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 100-102 137 ~ 152

15 Hirai T, Watanable T, Komasaawa I. J Phys Chem B, 2000, 104 9862 ~ 9866

16 Schoonbrood H A S, Unzué M J, Beck O J, Asua J M, Cori A M, Sherrington D C. Macromolecules, 1997, 30 6024 ~ 6033

17 Guyot A. Advanced in Colloid and Interface Science, 2004, 108-109 3 ~ 22

18 Xu X J, Chen F X. Polymer, 2004, 45 4801 ~ 4810

19 Yu Yaming(于亚明), Gao Baojiao(高保娇), Wang Ruixin(王蕊欣). Chinese Journal of Colloid and Polymer(胶体与聚合物), 2005, 23(4) 26 ~ 31

20 Yu Yaming(于亚明), Wang Zhonghua(王中华), Gao Baojiao(高保娇), Wang Ruixin(王蕊欣). Acta Physico-Chimica Sinica(物理化学学报), 2006, 22(4) 496 ~ 501

21 Stähler K, Selb J, Candau F. Materials Science and Engineering C, 1999, 10 171 ~ 178

22 Tuin G, Candau F, Zana R. Colloid and Surfaces, 1998, 131 303 ~ 313

23 Li Y, Kwark J C T. Langmuir, 2002, 18 10049 ~ 10051

24 Smith G L, McCormick C L. Macromolecules, 2001, 34 5579 ~ 5586

25 Morimoto H, Hashidzume A, Morishima Y. Polymer, 2003, 44 943 ~ 952

RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF AQUEOUS SOLUTIONS OF COPOLYMERS OF ACRYLAMIDE-TYPE ANIONIC SURFACE-ACTIVE MONOMER AND ACRYLAMIDE

JIANG Liding, GAO Baojiao, KONG Delun

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

Abstract The homogeneous copolymerization of acrylamide (AM) and sodium 2-acrylamido-tetradecane sulfonate (NaAMC₁₄S), which is a kind of acrylamide-type anionic surface-active monomer, was carried out in aqueous solutions. The concentrations of NaAMC₁₄S were controlled above and below the critical micellar concentration (CMC), respectively, and the copolymers with two types of chain structures, random and microblocky were obtained. The structures of the copolymers were characterized by FTIR spectra, and their molecular weights were correspondingly expressed by the intrinsic viscosities obtained with an Ubbelohde viscometer. The hydrophobically associating properties of the copolymers and rheological characters of their aqueous solutions were studied mainly by using the fluorescence probe method and apparent viscosity measurements. The experimental results show that the copolymers with microblocky structure have strong hydrophobically associating properties, and the apparent viscosities of their aqueous solutions increase rapidly as their concentrations are over 0.2 wt%. The shear thinning behavior of their aqueous solutions is obviously reversible, and they exhibit strong shearing resistance. There is a special finding about a positive salinity sensitivity of the aqueous solution viscosity of the microblocky copolymers. For those copolymers with microblocky structure the apparent viscosity of their brine solution is much higher than that of their pure water solution. The apparent viscosity of the salt solution is enhanced actually by three orders of magnitude as the concentration of the copolymer is 0.3 wt% and the concentration of CaCl₂ is 2 wt%, and a unique positive salt sensitivity, *i. e.* salinity thickening, is displayed.

Key words Anionic surface-active monomer with acrylamide-type, Acrylamide, Homogeneous copolymerization, Hydrophobic association, Rheological property