

驱油用聚丙烯酰胺分子量测试的光散射研究*

罗春霞 张龙贵 侯家祥 郭梅芳 乔金樑**

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 北京 100013)

摘 要 利用旋转流变仪分析了超高分子量部分水解聚丙烯酰胺溶液的流变性质,并根据光散射动态模式分析了其在不同浓度和不同盐离子浓度下的尺寸分布.建立了利用多角度激光光散射准确测量驱油用超高分子量聚丙烯酰胺重均分子量(M_w)、均方根回转半径($\langle R_g \rangle$)和第二位力系数值(A_2)的方法.准确测量了商品化驱油用超高分子量聚丙烯酰胺 FP3630S 的这3个参数,分别为 $M_w = (1.33 \pm 0.06) \times 10^7$, $\langle R_g \rangle = (202 \pm 5) \text{ nm}$, $A_2 = (2.13 \pm 0.08) \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol/g}^2$.

关键词 多角度激光光散射, 分子量, 驱油用聚丙烯酰胺, 旋转流变仪

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)是目前国内外产量最大的合成水溶性聚合物之一,被广泛应用于石油开采.我国油田聚合物驱油主要采用的就是部分水解聚丙烯酰胺,它的分子量通常在 1×10^7 以上,分子链上有较强的离子基团,具有多分散性等特点,准确测定分子量难度很大.而分子量是评价聚丙烯酰胺的重要参数之一,直接影响其在溶液中的尺寸和溶液的物化特性,是研究聚合物驱油机理的基础.因此准确测定驱油用超高分子量聚丙烯酰胺的分子量是十分重要的.

目前驱油用超高分子量聚丙烯酰胺的分子量通常采用特性黏数法测定,先测得特性黏数,然后根据 Mark-Houwink(M-H)方程计算,得到的是黏均分子量^[1-3].由于特性黏数在外推求取的过程中往往线性不好,误差较大,并且现有合成技术和分离技术几乎无法得到单分散的超高分子量聚丙烯酰胺,从而无法得到准确的适用于超高分子量聚丙烯酰胺 M-H 方程的2个重要参数(K_α 和 α),因此极大地影响了分子量测定结果的准确性.

静态光散射是目前世界公认的测定聚合物绝对分子量的一种重要方法,具有直接、简单和准确的特点.通过测定时间的平均散射光浓度和角度的依赖性,依据光散射理论分别进行浓度和角度的外推,可以得到聚合物重均分子量、均方根回转半径和第二位力系数.光散射用于聚丙烯酰胺及其衍生物的分子量测定研究在国内外早已有很多报道^[4-9].但是,这些研究都采用 Zimm 方程^[10],忽略了聚合物浓度的二次方对光散射强度的角度

依赖性的影响.对于分子量较低的样品,角度外推线和浓度外推线都分别是一组平行的直线,采用 Zimm 方程测定重均分子量、均方根回转半径和第二位力系数是可行的.但是,当分子量较高^[11, 12-14],尤其是对于分子链上带有较强离子基团的聚合物样品^[7, 14-18],采用 Zimm 方程计算则难以得到准确的结果.薄淑琴等^[7]对分子量约 6×10^5 左右的聚丙烯酰胺的光散射测试结果表明,Zimm 图中的浓度外推线向上弯曲,按曲线的走向趋势进行角度及浓度的外推,难以得到较好的第二位力系数(A_2)值. Chu 等^[11]在利用静态光散射测量分子量为 2×10^7 以上的聚丙烯酰胺的分子量时,利用 Zimm 方程只进行了角度外推.对分子量在 1×10^7 以上的聚合物,过滤的时候必须选择大孔径的水相过滤膜,少量杂质会滤过到测试液中,处理数据时通常需要删除少数不合理的数据点,只有同时进行角度外推和浓度外推分别得到重均分子量数据,比较二者的相对误差后才能准确的筛选出不合理的数据,从而得到准确的分子量和分子链尺寸.显然采用 Zimm 方程难以准确测定很高分子量并且分子链上带有较强离子基团的聚合物样品.韩国学者^[15-18]利用光散射对淀粉的分子量测定中也出现 Zimm 图中的浓度外推线向上弯曲的现象,而采用 Berry 方程^[19],浓度外推和角度外推分别得到一组平行的直线^[16-18],可以准确测得淀粉的分子量和分子尺寸.显然 Berry 方程考虑了浓度的二次方对光散射强度的影响,更适合淀粉这类分子链内相互作用较强的

* 2011-06-16 收稿, 2011-09-20 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: qiaojl. bjhy@ sinopec. com

doi: 10. 3724/SP. J. 1105. 2012. 11205

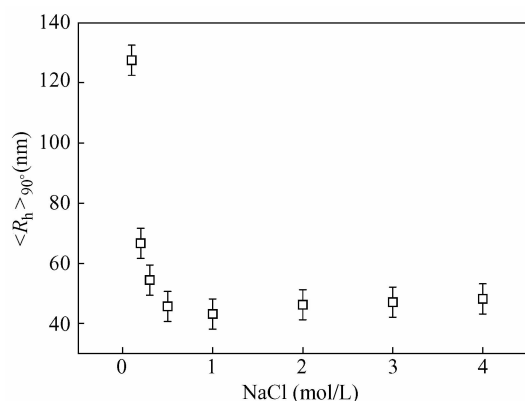


Fig. 3 The effective hydrodynamic radius ($\langle R_h \rangle_{90^\circ}$) of FP3630S (0.05 mg/mL) at different salt ionic strength characterized by DLS at $\theta = 90^\circ$

弯曲,难以得到较好的第二位力系数(A_2)值.本文要测试的FP3630S分子链内相互作用较强,将导致光散射方程中的三阶项($3A_3M_w c^2$)无法忽略,如果仍按照忽略此项的Zimm方程进行数据处理,也会得到向上弯曲的非线性外推线,同时由于分子链尺寸很大,过滤选择的过滤膜孔径较大,少量杂质会滤过到测试液中,处理数据时通常需要删除少数不合理的数据点,只进行角度外推得到的重均分子量数据通常误差很大.因此,需要考虑三阶项(浓度的二次方项).这种情况下,聚合物稀溶液静态激光光散射基本方程为^[19]:

$$\frac{Kc}{\Delta R_{(\theta)}} = \frac{1}{M_w P_{(\theta)}} + 2A_2c + 3A_3c^2 \quad (1)$$

其中 c 为聚合物溶液浓度, θ 为散射角, $K = \frac{4\pi^2}{N\lambda^4} n^2 \left(\frac{dn}{dc} \right)^2$ 为与入射光波长(λ)及溶液的光学性质(折光指数 n ,折光指数增量 dn/dc ,该值采用的是文献对聚丙烯酰胺的测试数据 0.17 mL/g ^[8])有关的光学常数, $\Delta R_{(\theta)}$ 为散射介质的瑞利系数, $P(q)$ 为不对称散射函数, $A_3 = gA_2^2 M_w$ (其中 g 为与分子链在溶液中的形态相关的常数).对于硬球, $g = 5/8$;对于 θ 溶剂中的无规线团, $g = 0$;对于本研究体系, g 应介于 $0 \sim 5/8$ 之间,为了简化计算,文献[12~14]通常选择 $g = 1/3$,即 $3A_3 = A_2^2 M_w$,代入方程(1),可以得到浓度和角度的Berry外推公式^[12]:

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_{(\theta)}} \right)_{c=0}^{1/2} = \left(\frac{1}{M_w} \right)^{1/2} \left(1 + \frac{8\pi^2 n^2 R_g^2}{3\lambda^2} \sin^2 \frac{\theta}{2} + \dots \right) \quad (2)$$

$$\left(\frac{Kc}{\Delta R_{(\theta)}} \right)_{\theta=0}^{1/2} = \left(\frac{1}{M_w} \right)^{1/2} (1 + \Gamma_2 c) \quad (3)$$

其中, $\Gamma_2 = A_2/M_w$.对测得的光散射数据按(2)和(3)中所示的 $\left(\frac{Kc}{\Delta R_{(\theta)}} \right)^{1/2}$ 对浓度和角度的依赖性,可以得到如图4所示的Berry外推图,可以看出,浓度外推线和角度外推线都分别为一组平行的直线.求得FP3630S的 $M_w = (1.33 \pm 0.06) \times 10^7$, $\langle R_g \rangle = (202 \pm 5) \text{ nm}$, $A_2 = (2.13 \pm 0.08) \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol/g}^2$,角度外推和浓度外推得到的重均分子量之间的误差约为0.2%.

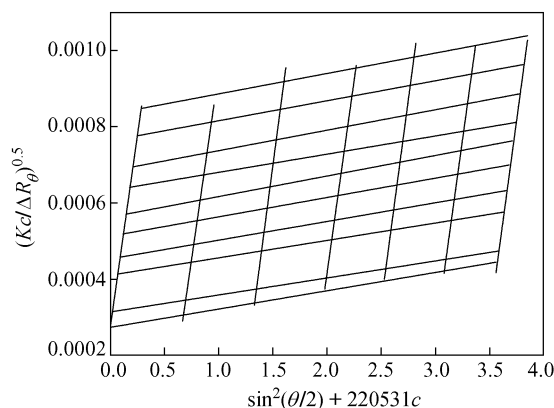


Fig. 4 Berry plot of FP3630S in brine solution (1 mol/L NaCl) characterized by multiangle light scattering (MALS)

3 结论

在驱油用聚丙烯酰胺FP3630S光散射静态测试的母液浓度为 0.05 mg/mL ,NaCl浓度为 1 mol/L 的条件下,根据光散射Berry方程,得到了线性的浓度外推线,从而测得其 $M_w = (1.33 \pm 0.06) \times 10^7$, $\langle R_g \rangle = (202 \pm 5) \text{ nm}$, $A_2 = (2.13 \pm 0.08) \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol/g}^2$.由于光散射测量不需要利用聚合物标准样品测量任何参数,只要保证母液是稀溶液以及所用的滤膜能使聚合物通过并能比较有效地除尘,因此本文所建立的方法可用于任何高分子量并带有特殊官能团的驱油用聚丙烯酰胺分子量等参数的准确测试.

L NaCl) 具有聚合物稀溶液的特征. 下面的光散射动态实验数据将进一步予以证明.

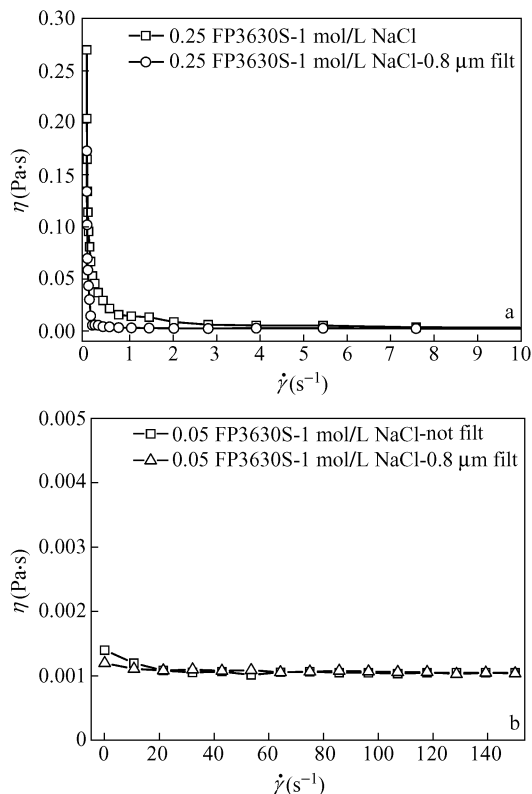


Fig. 1 Steady rheological curves of FP3630S in brine solution (1 mol/L NaCl) including both influent and effluent of the filter (0.8 μm) at different concentrations (a) 0.25 mg/mL and (b) 0.05 mg/mL

对于聚合物稀溶液体系,以单分子链为主,水动力学半径(R_h)的分布应该主要集中在一个范围^[9]. 图 2(a) 为散射角为 90° 下利用动态光散射(DLS)测得的 0.05 mg/mL 的 FP3630S 母液(1 mol/L NaCl)的流体力学半径($\langle R_h \rangle_{90^\circ}$)分布图,可以看出, $\langle R_h \rangle_{90^\circ}$ 主要分布在 30 ~ 170 nm 这一个范围内,这进一步证明 0.05 mg/mL 的 FP3630S 溶液符合稀溶液的特征.

在不同角度($20^\circ \sim 135^\circ$)对 0.05 mg/mL 的 FP3630S 溶液(1 mol/L NaCl)进行动态光散射测量,根据相关函数计算相应散射角下的有效流体力学半径,将其对散射角作图(图 2(b)),并将 $40^\circ \sim 120^\circ$ 之间的曲线部分进行拟合,外推到 $\theta = 0^\circ$,得到母液中 FP3630S 分子链的水动力学半径($\langle R_h \rangle$)为 (120 ± 10) nm.

根据文献报道,加入少量盐使伸展的分子链完全收缩后,盐离子浓度的变化将不会再改变光散射测得的重均分子量结果^[7, 22]. 图 3 为利用

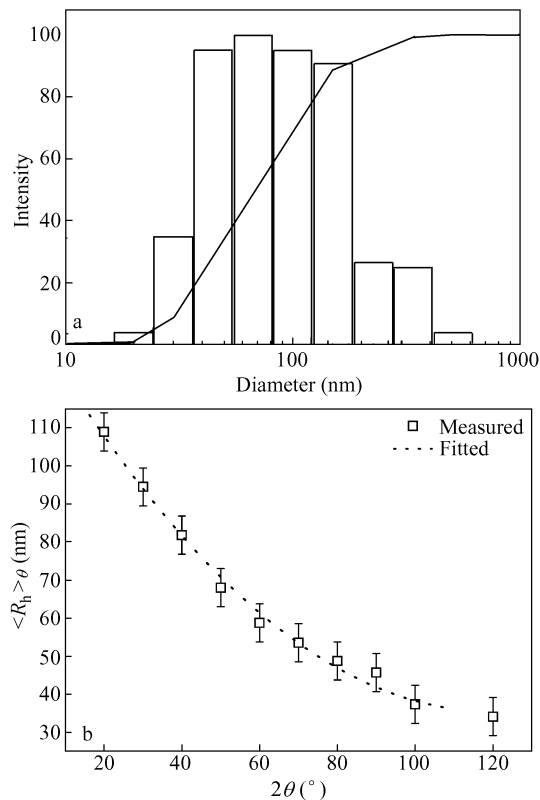


Fig. 2 (a) Hydrodynamic diameter distribution of FP3630S (0.05 mg/mL) in brine solution (1 mol/L NaCl) measured by dynamic light scattering (DLS) at scattering angle $\theta = 90^\circ$; (b) The effective hydrodynamic radius ($\langle R_h \rangle_\theta$) of FP3630S (0.05 mg/mL) in brine solution (1 mol/L NaCl) characterized by DLS at different scattering angles

DLS 在散射角为 90° 下测得的不同 NaCl 盐浓度下 FP3630S 溶液浓度为 0.05 mg/mL 时的有效流体力学半径 $\langle R_h \rangle_{90^\circ}$, 可以看出,随着 NaCl 浓度的增加, $\langle R_h \rangle_{90^\circ}$ 值开始急剧降低,当盐浓度达到 0.3 mol/L, $\langle R_h \rangle_{90^\circ}$ 值约为 54 nm,其后,随着盐浓度继续增大, $\langle R_h \rangle_{90^\circ}$ 值稳定在 45 ~ 50 nm 之间. 表明,在较宽的 NaCl 浓度范围内(0.5 ~ 4 mol/L),FP3630S 分子链的有效流体力学半径基本不发生变化. 根据旋转流变仪和动态光散射的分析结果,我们选择 FP3630S 光散射测试的母液条件为浓度 0.05 mg/mL,NaCl 浓度 1 mol/L.

确定了溶液的浓度和盐的加入量后,必须确定选用什么方程进行浓度和外推,才能准确计算出 FP3630S 的重均分子量(M_w)、均方根回转半径($\langle R_g \rangle$)和第二位力系数值(A_2). 薄淑琴等^[7]对分子量低于 1×10^6 的 PAM 的光散射测试结果利用 Zimm 方程进行外推,浓度外推线向上

体系的光散射性质的情况. 驱油用部分水解聚丙烯酰胺分子量很高、分子链上有较强的离子基团, 采用 Berry 方程对静态激光光散射数据进行处理更加合理. 本文将使用静态激光光散射法, 采用 Berry 方程对驱油用聚丙烯酰胺的分子量和分子链尺寸进行研究, 试图建立驱油用超高分子量聚丙烯酰胺分子量和分子链尺寸的准确测定方法.

1 实验部分

1.1 实验材料

聚丙烯酰胺粉末样品是法国 SNF Floerger 公司生产的 FP3630S, 分析纯氯化钠 (NaCl, A. R.) 是购自北京化工厂, 配制溶液所用的清水均为一次纯净水经纯水机过滤 (membraPure GmbH 0.2 μm) 后的超纯水.

1.2 光散射测试液的配制

首先配制较高浓度的母液, 然后利用盐水稀释为不同浓度的测试液. 母液在摇床中室温溶解 (IKA KS 4000i control), 开始 5 min 内将 FP3630S 清水溶液 (容量瓶容积 1/3 体积的清水) 置于高速转动的摇床中, 以使聚合物分子链能快速分散溶胀, 静置过夜让分子链缓慢溶解, 次日间歇 (共 3 次, 每次间隔 3 h) 低速转动摇床 8 min, 使得分子链充分伸展, 然后缓慢加入经 0.2 μm 水相膜过滤的 2 mol/L NaCl 溶液 (体积为容量瓶容积的 1/2), 最后加清水到刻度线, 这样配得的母液盐离子浓度为 1 mol/L. 静置使聚合物分子链与盐离子之间的相互作用达到平衡, 第二天进行光散射测试. 分别向 5 mL 的 1 mol/L 的 NaCl 溶液 (0.2 μm 水相滤膜过滤后的) 中加入不同量的聚合物 FP3630S 母液 (经 0.8 μm 水相滤膜过滤), 配制成 6 个不同浓度 (0.003 ~ 0.02 mg/mL) 的光散射测试液.

1.3 实验仪器

称量所用的数字天平为 Mettler Toledo 公司生产, 型号为 XS205 Dual Range, 精确至 1×10^{-5} , 溶液配制在超净工作台上进行. 重均分子量 (M_w)、均方根回旋半径 ($\langle R_g^2 \rangle$) 及第二位力系数 (A_2) 用美国 BrookHaven 公司的 BI-APD 动静态光散射仪测定 (测试温度为 25 $^{\circ}\text{C}$). 测试液的流变行为利用 Thermo Scientific 公司的旋转流变仪测量 (HAAKE RheoStress 6000).

2 结果和讨论

分子对光的散射包括外干涉和内干涉, 前者

是分子链间强烈的相互作用所致, 后者源于分子链内的各部分所产生的散射光波的干涉作用. 用光散射法测定高分子溶液时, 需要使用极稀的溶液, 因为此时分子间的相互作用非常弱, 分子散射的外干涉可以忽略. 另一方面, 部分水解聚丙烯酰胺是一种聚电解质, 其分子主链上带有酰胺基和羧酸侧基, 羧酸基在水溶液中电离出阴离子电荷, 电荷之间的相互排斥作用会导致光散射测试数据无法进行线性外推. 因此需要在溶液中加入一定量的无机盐离子抑制分子链的伸展, 屏蔽其聚电解质效应, 使分子链收缩, 更接近柔性链的性质. 因此, HPAM 光散射测试液不仅要保证是稀溶液, 还应保证其分子链上的电荷被屏蔽掉.

黏度法测试聚合物特性黏数也应使用稀溶液. 目前, 黏度法测试 HPAM 特性黏数时, HPAM 的浓度范围为 0.25 ~ 1 mg/mL (1 mol/L NaCl). 因此本文首先考察了其最低值 0.25 mg/mL 的 FP3630S (1 mol/L NaCl) 溶液是否满足稀溶液条件. 通过旋转流变仪稳态测试, 从表观黏度 (η) 在过滤前后随剪切速率 ($\dot{\gamma}$) 变化的关系 (如图 1 (a) 所示) 可以看出, 随 $\dot{\gamma}$ 的增加, η 开始快速降低, 当 $\dot{\gamma}$ 达到 10 s^{-1} 以后, η 降低很缓慢, 该溶液具有较明显的剪切稀化性质, 属于非牛顿流体; 利用 0.8 μm 水相滤膜过滤后的溶液的表观黏度在同一剪切速率 ($\dot{\gamma} \leq 3 \text{ s}^{-1}$) 下均略有所下降, 这是由于缠结较严重的分子链无法滤过导致的. 可见, 对分子量很高的 FP3630S 盐溶液, 0.25 mg/mL 的浓度仍不符合静态激光光散射测试的稀溶液要求.

根据聚合物溶液理论中分子链尺寸与浓度之间的关系^[20, 21], 利用文献报道的超高分子量聚丙烯酰胺的光散射 Zimm 图计算的分子量和均方回转半径数据^[7, 11], 可以近似估算“稀溶液-半稀溶液”转变的临界浓度 c^* , 这些结果能指导我们对 FP3630S 体系作粗略的预测, 有助于在测试过程中更快地选择合适的母液浓度. 同时, 结合光散射测试的具体操作过程和实验中对光散射强度随浓度变化的探索实验, 配制了 0.05 mg/mL 的 FP3630S 盐溶液 (1 mol/L NaCl), 利用旋转流变仪分析它的流变性质. 从图 1 (b) 可以看出, 溶液的表观黏度基本不随剪切速率变化, 并且它的表观黏度略高于纯水的表观黏度值, 其流变行为与纯水的已经非常接近, 呈牛顿流体的特征. 因此, 可以认为 0.05 mg/mL 的 FP3630S 盐溶液 (1 mol/

REFERENCES

- 1 Yang Juping(杨菊萍), Nie Guiquan(聂贵权). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 2000, (4): 427 ~ 431
- 2 Liu Lixin(刘立新), Zhao Xiaofei(赵晓非), Zhen Huoliang(甄活良), Shao Ying(邵颖). Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程), 2002, (3): 199 ~ 201
- 3 Fang Daobin(方道斌), Liu Zhensheng(刘振生), Guo Ruiwei(郭睿威). Chemical Industry and Engineering(化学工业与工程), 1995, (3): 34 ~ 37
- 4 Klein J, Heitzmann T. Makromol Chem, 1978, 179: 1635 ~ 1637
- 5 Klein J, Dieter Conrod K. Makromol Chem, 1980, 181: 227 ~ 240
- 6 Kulicke W M, Kniewske R, Klein J. Prog Polym Sci, 1982, 8: 373 ~ 376
- 7 Hao Kejun(郝克君), Yang Hong(杨虹), Bo Shuqin(薄淑琴). Fine Chemicals(精细化工), 1988, (5): 28 ~ 32
- 8 Bo Shuqin(薄淑琴), Yang Hong(杨虹), Hao Kejun(郝克君). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1992, (1): 9 ~ 14
- 9 Zhang Zhenqun(张珍坤), Zuo Ju(左桀), Zhang Lingyun(张凌云), An Yingli(安英丽), Chen Yu(陈瑜), He Binlin(何炳林), Dan Yi(淡宜), Wang Qi(王琪). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 500 ~ 504
- 10 Zimm B H. J Chem Phys, 1948, 16: 1093 ~ 1099
- 11 Ying Qicong, Wu Guangwei, Chu B, Farinato R, Jackson L. Macromolecules, 1996, 29: 4646 ~ 4654
- 12 Roovers J, Zhou L L, Toporowski P M, van der Zwan M, Iatrou H, Hadjichristidis N. Macromolecules, 1993, 26: 4324 ~ 4331
- 13 Nakamura Y, Norisige T, Teramoto A. J Polym Sci, Part B Polym Phys, 1991, 29: 153 ~ 159
- 14 Yamakawa H. Modern Theory of Polymer Solutions. New York: Harper & Row, 1971. 191 ~ 248
- 15 Aberle T, Burchard W, Radosta S. Starch/Staerke, 1994, 46: 329 ~ 335
- 16 Bello-Perez L A, Paredes-Lopez O, Roger P, Colona P. Cereal Chemistry, 1998, 75: 395 ~ 402
- 17 Hanselmann R, Ehart M, Widmer H M. Starch/Staerke, 1995, 46: 345 ~ 349
- 18 You S G, Fiedorowicz M, Lim S T. Cereal Chemistry, 1999, 76: 116 ~ 121
- 19 Berry G C. J Chem Phys, 1966, 44: 4550 ~ 4564
- 20 Graessley W W. Polymer, 1980, 21: 258 ~ 260
- 21 Teraoka I. Polymer Solutions: An Introduction to Physical Properties. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002. 15 ~ 31
- 22 Zhou Enle(周恩乐), Li Hong(李虹), Bo Shuqin(薄淑琴), Hao Kejun(郝克君), Yang Hong(杨虹), Shang Zhenping(尚振平), Fang Tianru(方天如). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1991, (1): 51 ~ 56

MOLECULAR WEIGHT CHARACTERIZATION OF POLYACRYLAMIDE FOR OIL RECOVERY BY MULTIANGLE LIGHT SCATTERING

Chun-xia Luo, Long-gui Zhang, Jia-xiang Hou, Mei-fang Guo, Jin-liang Qiao

(SINOPEC Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

Abstract This paper analyzed rheologic properties of solutions of partially hydrolyzed polyacrylamide with super high molecular weight by rotate rheometer. The distribution of hydrodynamic diameter of polyacrylamide in brine solutions of different concentrations was measured by dynamic light scattering. The approach to accurately characterize the weight average molecular weight (M_w), mean square radius of gyration ($\langle R_g^2 \rangle$) and the virial coefficient (A_2) of polyacrylamide with super high molecular weight for oil recovery by multiangle light scattering (MALS) was studied. These three parameters of a commercial polyacrylamide sample (FP3630S) for oil recovery were precisely measured as $M_w = (1.33 \pm 0.06) \times 10^7$, $\langle R_g^2 \rangle = (202 \pm 5) \text{ nm}$ and $A_2 = (2.13 \pm 0.08) \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol/g}^2$, respectively.

Keywords Multiangle light scattering, Molecular weight, Polyacrylamide for oil recovery, Rotate rheometer