

·研究简报·

二元阴离子型丙烯酸酰胺共聚物 在二价金属离子存在下相分离行为的研究*

朱麟勇 常志英 李妙贞 王尔鉴

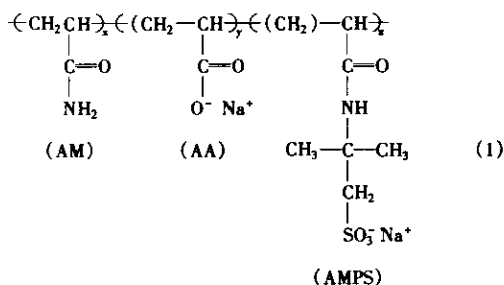
(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

关键词 相分离, P3A 共聚物, 钙离子, 影响因素

水溶性丙烯酸酰胺类共聚物, 作为粘度改性剂, 在工业上已得到广泛应用. 特别近年来, 它们大量应用于石油工业强化采油技术, 引起了人们很大的重视^[1]. 目前, 这类用途的聚合物, 主要在聚丙烯酰胺结构中, 引入阴离子组分和不断增高产物分子量的方法, 以提高聚合物溶液粘度和增粘效果, 然而, 在二价金属离子(如 Ca^{2+} , Mg^{2+} 等)存在下, 羧酸阴离子型丙烯酸酰胺类共聚物很容易络合发生沉淀, 从而失去增粘作用^[2]. 同时这类聚合物中酰胺基不稳定, 易发生水解反应转化为羧酸基, 并随温度升高而加剧^[3], 因此在温度较高的应用条件下, 二价金属盐引起聚合物相分离的问题十分重要. 为此研究这类共聚物溶液的相分离行为和聚合物的结构、组成以及外界影响因素的关系, 对于设计新型耐温、抗盐性质的驱油作用聚合物具有重要的现实意义.

1 二元阴离子型丙烯酸酰胺共聚物(P3A)的合成

共聚物(P3A)由丙烯酸酰胺(AM)、丙烯酸(AA)和 2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)组成, 它们的合成按照文献[4]方法先合成 AM 和 AMPS 二元共聚物, 然后通过部分水解方法制得 AM, AA, 和 AMPS 的三元共聚物, 考虑到聚合物分子量大小对金属络合能力的影响, 共聚物(P3A)的分子量都控制在 $M_w = 4 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6$ 范围, 聚合物(P3A)的化学结构式如下:



制备的 P3A 聚合物五个系列产品 P3A-I, P3A-II, P3A-III, P3A-IV 和 P3A-V 的组成和性质见表 1.

Table 1 The effects of fraction of AM copolymer on the behaviors of phase separation

Sample	Fraction(% mol)			T_c ($^{\circ}\text{C}$)
	AMPS	AA	AM	
P(AM/AA/AMPS)				
P3A- I ₁	7.9	16.5	75.6	> 90
P3A- I ₂	7.9	29.6	62.5	> 90
P3A- I ₃	7.9	36.7	55.4	77.8
P3A- I ₄	7.9	42.0	52.1	38.3
P3A- I ₅	7.9	52.6	39.5	< r. t. *
P3A- I ₆	7.9	55.7	36.4	< r. t.
P3A- II ₁	12.8	32.9	54.3	> 90
P3A- II ₂	12.8	37.5	49.7	> 90
P3A- II ₃	12.8	52.0	35.2	66.3
P3A- II ₄	12.8	54.8	32.4	55.4
P3A- III ₁	18.6	32.5	48.9	> 90
P3A- III ₂	18.6	47.1	33.6	> 90
P3A- IV	25.5	30.7	43.8	> 90
P3A- V	34.0	31.6	34.4	> 90
P(AM/AMPS)				
P2AS-1	7.9	0	92.1	> 90
P2AS-2	100	0	0	> 90
P(AM/AA)				
P2AA-1	0	28.6	71.4	42.0
P2AA-2	0	48.6	51.4	< r. t.

[CaCl_2]: 1.0 wt %; [Polymer]: 0.15 wt %

* r. t.: Room temperature

2 浊度法测定聚合物(P3A)的相分离行为

将一定重量 P3A 聚合物样品溶于去离子水, 待放置稳定后, 加入一定量的 CaCl_2 溶液, 配制成含有 1.5 g/L 聚合物和一定 CaCl_2 浓度的水溶液样品, 然后样品缓慢地升温(1~2 K/min), 用分光光度计(Hitachi-330 型)监测 550 nm 波长处样品透光率的变化, 溶液透光率发生骤变的转折点即为相

分离临界温度(T_c),重复测定三次,取其平均值,最高试验温度限于 90℃.

3 浓度和温度的影响

通常情况下, Ca^{2+} 是水溶液中最容易见到的二价金属离子,同时钙盐的溶解度低,因此采用 Ca^{2+} 离子水溶液作为实验对象,研究 P3A 聚合物溶液的相分离行为,图 1 给出了 P3A 聚合物在一定浓度的 Ca^{2+} 水溶液中,相分离行为和温度的关系,从溶液透光率的变化,很清楚地看到,随着温度升高至一定程度,聚合物发生沉淀,溶液透光率骤然下降,随着温度升高,聚合物沉淀加剧,使得溶液透光率直线下降,曲线上拐点测得相分离临界温度(T_c),或称为浊点.若变化 P3A 聚合物盐水溶液中 Ca^{2+} 的浓度,实验得到的结果如图 2 所示,P3A 聚合物的相分离 T_c 和盐浓度的关系并不呈现单调的线性增长关系,而是在盐浓度 1% 附近处出现最低值,同样的结果也出现在高分子量(MW ~ 106)部分水解聚丙烯酰胺(HPAM,水解度 36%)的实验中^[4],这种现象可以认为,随着 Ca^{2+} 离子浓度的增加,它和高分子链上阴离子形成络合物的速度增加,同时由于加入的金属盐在溶液中也会产生的电荷屏蔽作用,减少了高分子链上阴离子的静电排斥作用,高分子链逐渐变得卷曲收缩,使得 Ca^{2+} 和阴离子作用的机会受阻,以上二种相反作用的结果,在图 2 曲线上出现最低值.换句话说,在 P3A 聚合物稀溶液中,由金属离子络合产生的相分离现象,并不是简单地随金属浓度增高而增加,而是存在一个最危险浓度范围.

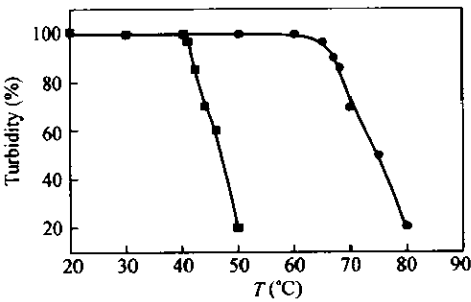


Fig. 1 The change of turbidity of polymer solution with temperature
[Polymer]:0.15 wt%; [CaCl₂]:1.0 wt%
■ P2AA-1; ● P3A-II₃

关于二价金属离子和 P3A 聚合物发生相分离的反应中,一个金属离子和高分子链上二个阴离子(包括羧酸根和磺酸根)相互结合的位置,可能发生在分子链内或者分子链间,考虑到这类聚

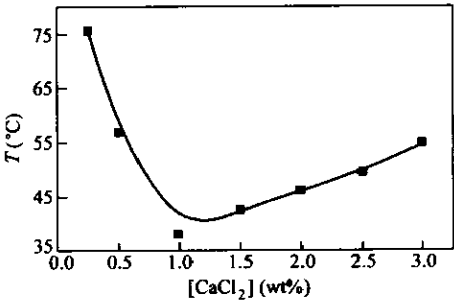


Fig. 2 Correlation between critical temperature (T_c) of phase separation of P3A and salt concentration
[P3A-I₄]:0.15 wt%

合物的实际应用情况均属于稀浓度水溶液,因此采用在较低浓度范围内变化聚合物的含量,实验得到的聚合物浓度和相分离 T_c 的关系列于表 2. 可以发现在实验的浓度范围内,P3A 聚合物相分离 T_c 并不随聚合物浓度变化,这表明在 P3A 聚合物稀溶液中,二价金属离子和高分子链上二个阴离子的相互结合位置,主要发生在聚合物的分子链内.

Table 2 Correlation between concentration of P3A and critical temperature of phase separation(T_c)

[P3A-II ₃](wt%)	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30
T_c (°C)	77.3	77.8	77.0	77.3	77.8	78.0

[CaCl₂]:1.0 wt%

4 结构和组成的影响

聚合物(P3A)在二价金属盐水溶液中的相分离行为,除了浓度和温度因素以外,聚合物的结构和组成是决定的影响因素.在 P3A 聚合物结构中,含有二种不同的阴离子单元 AA 和 AMPS,它们的酸性强弱不一样,同时它们的侧链链长和位阻也不一样.为此,在相同的条件下,系列地对比了不同组成的 P3A 聚合物在 Ca^{2+} 离子作用下的相分离行为,实验结果如表 1 所示,无论 AMPS 和 AM 共聚物(P2AS-1)或者 AMPS 均聚物(P2AS-2),它们加热至 90℃均不出现相分离现象,这表明 AMPS 单元结构具有良好的抗二价金属盐络合的能力.相反,AA 和 AM 共聚物(P2AA)在 Ca^{2+} 离子作用下很容易发生相分离,并随 AA 组分含量增高,发生相分离的临界温度(T_c)大幅度下降,这使得它们的应用范围和使用效果常因这种负面的盐效应而受到限制.然而,在 AM 和 AA 组成的共聚物中引入少量 AMPS 组分时,它们抗二价盐作用的性能得到明显改善.

例如工业上大量应用的 P(AM/AA) 聚合物产品, 其 AA 组分含量一般在 30% 左右, 然而在 1.0% Ca^{2+} 盐水溶液中, 其相分离临界温度 (T_c) 仅 42℃ (P2AA-1), 当这类共聚物结构中引入 7.9% (mol) AMPS, P3A-II₂ 其 T_c 温度便升至 90℃ 以上. 若进一步提高共聚物中 AMPS 组成含量, 就可以进一步提高聚合物的抗 Ca^{2+} 离子结合的能力 (见表 1), 也就能进一步允许聚合物中含有更多的 AA 组分含量, 从而提高了这类聚合物的耐温抗盐性能. AMPS 结构中, 端基阴离子是磺酸根属强酸, 除了它的金属盐的溶解度较大以外, 侧链上联结酰胺基团的叔丁基起着重要作用, 它不仅具有显著的位阻效应, 同时又增加了联结端基磺酸根的链长, 端基活动度大, 可能形成的各种构型数量多, 所以很难和 Ca^{2+} 结合. 因此如表 1 所指出的那样, 随着 P3A 聚合物中 AMPS 组成含量的增加, 抗二价金属络合的稳定性就愈高, 它们的 T_c 温度就愈高. 当 AMPS 组分达

到一定程度后, 在本文的实验条件下, 就不会产生聚合物相分离现象. 同样类似的结果也见于分子结构和 AMPS 相同的羧酸盐单体^[5], 如丙烯酰胺-2-甲基丙基羧酸盐 (AMPC), 当它和 AM 或 AA 组成共聚物时, 虽然 AMPC 的抗盐能力不及 AMPS, 但也能明显地提高丙烯酰胺类共聚物的相分离温度 T_c . 相反, 离子结构和 AMPS 相同的磺酸盐单体, 如乙烯基磺酸 (VS), 它的共聚物在二价金属盐溶液中却产生相分离现象^[6]. 因此有理由认为, 阴离子型聚合物的抗金属络合的能力, 除了与聚合物中阴离子单元的性质和含量相关以外, 阴离子单元的结构也起着重要作用, 它直接影响阴离子和二价金属络合物形成的几率. 换言之, 能阻碍阴离子形成金属络合物几何构型的单体, 就能提高这类聚合物的耐二价盐作用的能力. 这对设计新型耐温, 抗盐性质的水溶性聚合物具有重要意义.

REFERENCES

- 1 Zhu Lingen (朱灵恩), Shi Jie Shi You Gong Ye (世界石油工业), 1993, 110(6): 19 ~ 21
- 2 Schwartz T, Francois J. Makromol Chem, 1981, 182: 2775 ~ 2281
- 3 Kheradmand H, Francois J. Polymer, 1988, 29: 860 ~ 867
- 4 Zhu Linyong (朱麟勇), Chang Zhiying (常志英), Li Mingyu (李明宇), Li Miaozen (李妙贞), Wang Erjian (王尔鉴). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2000(3): 315 ~ 318
- 5 McCormick C L, Elliott D L, Blackmon, K P. Macromolecules, 1986, 19: 1561 ~ 1566
- 6 Hen J, Strauss U P. Phys Chem, 1974, 78: 1013 ~ 1019

STUDY OF PHASE SEPARATION BEHAVIOR OF BINARY ANIONIC ACRYLAMIDE COPOLYMERS IN THE PRESENCE OF DIVALENT METAL IONS

ZHU Linyong, CHANG Zhiying, LI Miaozen, WANG Erjian

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract Phase separation behavior of the water-soluble binary anionic acrylamide copolymer series (P3A) composed of non-ionic monomer acrylamide (AM), weak acidic monomer acrylic acid (AA) and strong acidic monomer 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate (AMPS) was studied in the Ca^{2+} ion aqueous solution. The P3A was found to exhibit an unusual phase separation behavior, which relates with structure and composition of the polymer, as well as the concentration and temperature in the dilute P3A solution. A non-linear relationship appeared between the critical temperature T_c of phase separation and the metal salt concentration with a minimum at the mid-position, whereas the T_c remains constant as varying polymer concentration. From comparison of the effects of AA and AMPS units on the phase separation behavior of P3A polymers the results obtained indicate that except for the difference in acidity of two anionic units, the phase separation is mostly affected by the structure of anion unites in the polymer chain. The AMPS units exhibit a good stability under the action of Ca^{2+} ions due to their great steric influence of side chains compared to AA units. Therefore, containing more AMPS, the polymer (P3A) becomes the more resistant to phase separation in the divalent metal salt solution.

Key words Phase separation, P3A copolymer, Calcium ion, Influence factors