

部分水解法制备高分子量水溶性(丙烯酰胺/丙烯酸/2- 丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸)三元共聚物*

朱麟勇 常志英 李明宇 李妙贞 王尔鉴

(中国科学院感光化学研究所 北京 100101)

摘 要 系列的高分子量水溶性丙烯酰胺/丙烯酸/2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AM/AA/AMPS)三元共聚物(P3A)由相应的(AM/AMPS)二元共聚物通过部分水解方法制得.聚合物的结构和组成使用电位滴定和¹³C-NMR谱测定,得到的结果指出,在设定的试验条件下,水解过程中,高分子链上AMPS单元具有充分的稳定性,而丙烯酰胺基平稳地转变为丙烯酸.在所有不同聚合物(P2A)情况下,由于阴离子基团和OH⁻离子的静电排斥作用,酰胺基的水解反应均遵循自动减缓动力学的模式,同时,最后反应转化率趋向极限,AM剩余值位于30mol%左右,另外对各种三元共聚物(P3A)的溶液特性粘数和组成的关系亦作了详细的研究.

关键词 (AM/AMPS/AA)三元共聚物,部分水解,高分子量,特性粘数

目前,在众多的水溶性高分子种类中,聚丙烯酰胺及其衍生物占有重要地位.它们广泛使用于各种工业生产中,特别近年来大量应用于石油工业如三次采油,成为提高石油采收率的重要手段.同时生产又对聚合物提出了许多新的要求,例如为提高聚合物的增粘效果,除对聚丙烯酰胺实施离子化改性,增大链段间的相斥作用以外,增高聚合物的分子量也成为另一条重要途径.目前丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)共聚物已成为最重要的聚合物驱油剂品种.然而它们的化学稳定性不尽人意,温度升高时易发生水解,易与多价金属离子产生络合沉淀,减短使用寿命,同时在机械剪切作用下,也易发生降解等缺点^[1],为改善这些性能,出现许多新的聚丙烯酰胺衍生物,其中丙烯酰胺和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)共聚物,因其具有良好的耐温抗盐性而倍受重视^[2].但AMPS单体价格较高,在产油生产成本上难以承受.因此发展丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸盐(AMPS)三元共聚物将即能改善聚合物的稳定性能,又能降低价格.这种三元共聚物将可能是很有希望的驱油聚合物,目前(AM/AMPS/AA)三元共聚物的合成仅见于专利,聚合物的分子量较低,AMPS单体的含量也较低,主要用作工业污水处理的絮凝剂^[3].若作为三次采油用途,要求合成超高分子量的共聚物.鉴于共聚物合成方法难以制备性能良好又具有超高

分子量的这类聚合物,本文采用水解方法,从(AM/AMPS)二元共聚物的部分水解获得不同组成的(AM/AMPS/AA)三元共聚物,并对结构和组成的影响作了进一步的研究.

1 实验部分

1.1 聚(AM/AMPS)(P2A)的合成

按文献方法^[4]进行低温聚合.利用变更单体投料比,制备不同组成的二元共聚物样品(详见表1).

Table 1 Copolymers (P2A) with different fraction

No.	AM (mol%)	AMPS (mol%)	M_w
P2A-0	100	0	7.9×10^6
P2A-1	94.3	3.7	7.2×10^6
P2A-2	92.1	7.9	7.0×10^6
P2A-3	87.0	13.0	6.9×10^6
P2A-4	81.4	18.6	6.6×10^6
P2A-5	74.5	25.5	—
P2A-6	66.0	34.0	4.3×10^6

1.2 聚(AM/AA/AMPS)(P3A)的合成

酰胺基的水解参照文献^[5]方法,在室温条件下 $2.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH水溶液中,用二元共聚物(P2A)为原料进行部分水解反应,控制不同水解反应时间,可获得不同AA含量的三元共聚物(P3A).

1.3 共聚物的分子量和组成测定

二元共聚物(P2A)的分子量(M_w)按文献^[6]

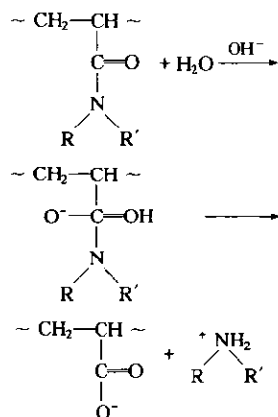
* 1999-02-05 收稿,1999-04-28 修稿;国家攀登B“复合驱强化采油技术中重要基础研究”资助项目

方法由粘度法测定,三元共聚物 P3A 的结构和组成用 ^{13}C -NMR 谱 (Varian Gemini 300MHz) 和电位滴定法测定^[7,8].

2 结果和讨论

2.1 二元共聚物(P2A)的水解反应

在聚丙烯酰胺高分子的化学改性反应中,羧酸基比较容易通过酰胺基团的水解引入高分子链.一般在酸性条件下,若酸性较弱($\text{pH}=4\sim 5$),则酰胺水解反应缓慢,不适合制备反应,若酸性较强,则酰胺水解过程中产生环亚胺结构^[9],所以宜选用碱性条件下进行水解反应,另外水解反应的温度也十分重要,提高反应温度,虽然能提高水解反应速度,但易伴随发生氧化降解反应,导致分子量降低^[10].考虑到上述因素,本文选用在室温和 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ 水溶液条件下,由二元共聚物(P2A)进行部分水解,制备三元共聚物(P3A).在这种条件下,水解过程中高分子的聚合度保持不变,而酰胺基通过 OH^{-} 离子的亲核反应进行水解^[5],反应式如下:



AMPS 单体分子和 AM 单体分子相比较,由于 AMPS 单体分子上二个甲基取代和磺酸根,具有较大的空间位阻和静电斥力,使得 OH^{-} 的进攻受阻,有关文献也都证实了这一点^[2,7],因此,在设定的实验条件,二元共聚物(P2A)高分子链上,AM 基团将比较容易发生水解反应,由酰胺基转变为羧基,而 AMPS 基团将具有良好的稳定性,同时水解反应过程中并不影响 P2A 主链结构,保持同样的聚合度.

图 1 列举了几种聚(AM/AMPS)(P2A)在碱水溶液中低温水解反应动力学过程,可以看到,二元共聚物(P2A)(曲线 b,c)和聚丙烯酰胺(PAM)均聚物(曲线 a)相比较,它们的动力学曲线具有

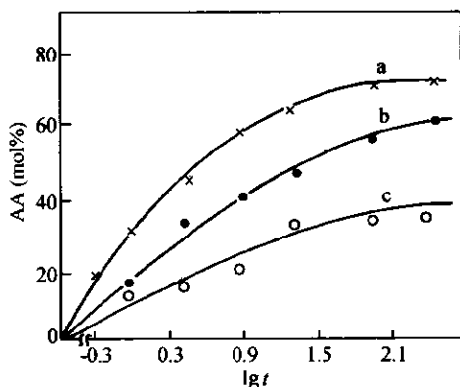


Fig. 1 Dependence of hydrolysis degree on the reaction time

a) P2A-0; b) P2A-1; c) P2A-6

$T = 25^{\circ}\text{C}$; $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{NaOH}$ aqueous solution

同样的自动减缓特征.显然如反应式所示,由于高分子链上生成的羧酸根负电荷对 OH^{-} 负离子的静电排斥作用,阻碍了碱催化 AM 水解反应,并随着链上生成的羧酸根阴离子的增加这种抑制作用进一步增强,使得水解速度逐步下降,最后趋于停顿^[11].另外由于 AMPS 分子在反应条件下具有很好的稳定性,所以,共聚物(P2A)水解反应时,亦受 AMPS 阴离子的静电排斥作用的影响,对水解反应产生抑制作用.若对二元共聚物(P2A)酰胺基初始水解反应速率进行计算^[8],NaOH 浓度大过量条件下,按假一级动力学计算酰胺基水解速度常数(k).P2A-0、P2A-1、P2A-3 和 P2A-6 其 k 值依次为 0.29、0.19、0.17 和 $0.14\text{mol}^{-1}\cdot\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$.可发现在本实验中共聚物(P2A)组成中 AMPS 含量愈高,AM 水解速度愈慢.同时,实验结果还指出,各共聚物(P2A)的最大水解转化率取决于共聚物(P2A)中 AM/AMPS 的比例,AMPS 含量愈高,AM 水解最大转化率愈低.另外值得指出(见图 2),在室温碱水溶液条件下,不同组成的共聚物(P2A)均具有相近的极限水解程度,即剩余的 AM 浓度接近 30% mol,这数值和文献^[5]报道关于 PAM 均聚物的极限程度相近.换言之,当共聚物中磺酸根和羧酸根的总离子浓度接近 70% 左右,水解反应趋于停顿.

为了进一步核实低温碱水条件下,共聚物(P2A)水解过程中结构的变化,用 ^{13}C -NMR 谱研究了聚合物水解前后的变化.若以共聚物 P2A-2 为例,测定各结构单元的羰基化学位移,水解前仅 AM ($\delta = 182.0, 179.5$) 和 AMPS ($\delta = 177.5$,

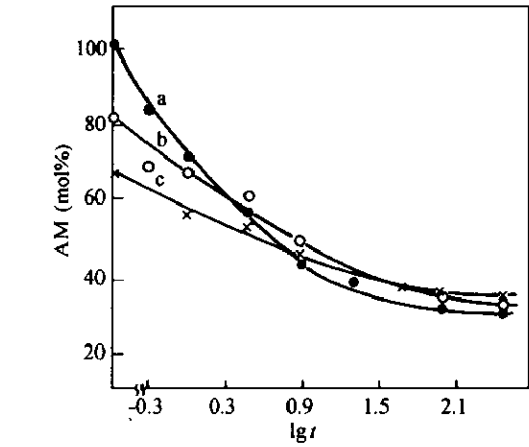


Fig. 2 Fraction influence of P2A on hydrolysis
a) P2A-0; b) P2A-4; c) P2A-6
 $T = 25^{\circ}\text{C}$; $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH aqueous solution

结果表明 AMPS 含量较低时,AA 组分的引入,有利于增加链段间的静电斥力和亲水作用,使得聚合物链变得伸展,而阴离子组分总含量达到 30mol% 左右时,这种影响链尺寸因素的贡献已趋极限,故以后的影响就不会显著.

Table 3 The character of P3A-2 containing different AA mol%

P3A-2	AMPS (mol%)	AM (mol%)	AA (mol%)	$[\eta]$ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	K'
0	7.9	92.1	0	1680	0.56
1	7.9	75.6	16.5	2220	0.06
2	7.9	60.5	29.6	2250	0.09
3	7.9	55.4	36.7	2325	0.08
4	7.9	39.5	52.6	2235	0.09
5	7.9	36.4	55.7	2340	0.08

若选用 AMPS 组分含量较高的共聚物 P2A-5 (AMPS 为 25.5mol%),用水解法制备不同 AA 组分含量的三元共聚物 (P3A-5) 样品,并测定其 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl 水溶液的特性粘数和 Huggins 常数,由表 4 可以看到,随着共聚物 (P3A-5) 中 AA 组成的增加,虽然 Huggins 常数有一定程度的增加,但对特性粘数的影响并不十分明显.这表明当三元共聚物 (P3A) 具有足够的 AMPS 离子单体成分时,再增加 AA 组分并不对 (P3A) 高分子在水溶液的尺寸产生显著的影响.

Table 4 The properties of P3A-5 containing different AA mol%

P3A-5	AMPS (mol%)	AM (mol%)	AA (mol%)	$[\eta]$ ($\text{mol}\%$)	K' ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
0	25.5	74.5	0	1723	0.12
1	25.5	63.8	10.7	1857	0.10
2	25.5	57.5	17.0	1777	—
3	25.5	51.8	22.7	1669	0.27
4	25.5	47.1	27.4	1704	0.28
5	25.5	43.8	30.7	1708	0.20

倘若固定三元共聚物中 AA 含量,变化 AMPS 组分比,得到的实验结果如表 5 所示.当共聚物中 AA 含量固定在 30mol% 左右时,比较共

Table 5 The properties of P3A containing different AMPS % mol

No.	P2A			P3A			
	AMPS (mol%)	AM (mol%)	$[\eta]_1$ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	AMPS (mol%)	AM (mol%)	AA (mol%)	$[\eta]_2$ ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	3.7	96.3	1560	3.7	65.2	31.1	2370
2	7.9	92.1	1680	7.9	62.1	30.0	2250
3	12.8	87.2	1838	12.8	54.3	32.9	2370
4	18.6	81.4	2205	18.6	48.9	32.5	—
5	25.5	74.5	1692	25.5	43.8	30.7	1630
6	34.0	66.0	2130	34.0	34.9	31.1	1763

175.5),水解后,样品出现 AA($\delta = 186.6, 183.0$)新峰,若按 ^{13}C -NMR 谱积分计算,共聚物 P2A-2 样品水解前后的组成比(见表 2)和化学方法测定值一致,这也再次证实在较温和的水解反应条件下,AMPS 分子具有很好的化学稳定性,因此完全可用水解方法从 AM 和 AMPS 共聚物制备各种组成的 AM、AA 和 AMPS 三元共聚物.

Table 2 The composition of P3A-2 and P2A-2 determined by ^{13}C -NMR and chemical titration

	P2A-2		P3A-2 ^a
	AM:AMPS(mol)		AM:AMPS:AA(mol)
^{13}C -NMR	92.2:7.8		36.4:7.7:55.9
Chemical titration	92.1:7.9		39.5:7.9:52.6

^a P3A-2 obtained by 100h hydrolysis of P2A-2

2.2 三元共聚物(P3A)的组成和性质

聚丙烯酰胺高分子链中,随着 AA 和 AMPS 阴离子的引入,高分子链段间的静电斥力,氢键作用和空间位阻等因素的影响,使得高分子链在水溶液中的构象发生显著变化,为此用特性粘数 $[\eta]$ 来表征三元共聚物 P(3A) 组成变化的影响.首先选用 AMPS 组分含量较低的二元共聚物 P2A-2 (AMPS 含量为 7.9mol%) 为起始物,由水解法制备不同 AA 组分的三元共聚物 (P3A-2) 样品,并测定了它们在水溶液中的特性粘数 $[\eta]$ 和 Huggins 常数 (K'),由表 3 的数据可以清楚地看到,随着共聚物中 AA 组分的增加,初始特性粘度增加很快,对应地 Huggins 常数下降很快,当 AA 和 AMPS 的总离子含量达到 30mol% 左右以后, $[\eta]$ 值和 K' 值均趋于稳定.这

聚物水解前后,即对应的 P2A 和 P3A 样品相比较,可以看到聚合物组成中总阴离子含量较低时,随着 AMPS 组分增加,溶液 $[\eta]$ 增加,但 AMPS 组分过高时出现负增长现象.这可能是由于 AMPS 分子位阻较大,随着 AMPS 增加和 AM 减少,使得链段间氢键减弱^[5].

以上工作提供了采用低温水解反应,由 AM

和 AMPS 共聚物合成高分子量($M_w \sim 10^6$)AM、AA 和 AMPS 三元共聚物的制备方法,改变二元共聚物 AM/AMPS 组成比,以及控制水解反应时间,可得到不同组成的 AM/AA/AMPS 三元共聚物.关于这类三元共聚物的性质和溶液中的行为将另文报道.

REFERENCES

- 1 Sorbie K S. Polymer Improved Oil Recovery. Glasgow:Blackie and Son Ltd,1991,62~74
- 2 Dexter R W, Ryles R G. AM Chem Soc Symp Ser,1989,33:53~58
- 3 Lijima Shigeru, Satobi Mineo. JP Pat,CO8f,JP 0216189. 1990-01-23
- 4 Chang Zhiying(常志英),Peng Lifang(彭立芳),Nie Jun(聂俊),Chen Hongmei(陈红梅),Li Miaozhen(李妙贞),Wang Erjian(王尔鉴). Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程),1997,13:16~19
- 5 Klein J, Heitzmann R. Makromol Chem,1978,179:1895~1904
- 6 Valueva S V, Kipper A L, Lyubina S Ya, Shushkina G V, Molotkov V A, Klenin SL,1992,34:35~44
- 7 Parker W O, Lezzi A. Polymer,1993,34:4913~4918
- 8 Truong N D, Galin J C, Francois J, Pham Q T. Polymer,1986,27:459~466
- 9 Minsk L M, Kotlarchik C, Meyu G N, Kenyon W O. J Polym Sci, Polym Chem Ed,1974,12:133~140
- 10 Zhu Linyong(朱麟勇),Chang Zhiying(常志英),Li Miaozhen(李妙贞),Wang Erjian(王尔鉴). Polymeric Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程),in press
- 11 Kudryavtsev Y K, Litmanovch A D, Plate N A. Macromolecules,1998,31:4642~4644

PREPARATION OF HIGH-MOLECULAR-WEIGHT WATER SOLUBLE (ACRYLAMIDE/ACRYLIC ACID/2-ACRYLAMIDO-2-METHYLPROPANESULFONATE) TERPOLYMERS

ZHU Linyong, CHANG Zhiying, LI Mingyu, LI Miaozhen, WANG Erjian

(Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract A series of water soluble terpolymer (P3A) acrylamide/2-acrylamido-2-methyl propanesulfonate/acrylic acid (AM/AMPS/AA) with high molecular weight was obtained by partial hydrolysis from the corresponding (AM/AMPS) copolymers (P2A). The structure and composition of polymers prepared were characterized by potentiometric titration and ^{13}C -NMR spectroscopy. The results obtained show that in the given experimental conditions the AMPS units of polymers (P2A) are stable enough in the hydrolysis process, while the acrylamide groups transform into acrylic acid smoothly. In all cases of various copolymers (P2A) the amide hydrolysis obeys an auto-retarded kinetic model due to the electrostatic repulsion between anionic groups and OH^- ions. Finally the hydrolysis reaction trends to a conversion limit, and the residual AM units is around 30mol%. The relationships between the intrinsic viscosity and compositions of various terpolymers (P3A) were also studied in detail.

Key words (AM/AA/AMPS) terpolymer, Partial hydrolysis, High molecular weight, Intrinsic viscosity