

聚丙烯酰胺的形态结构研究*

周恩乐 李虹 薄淑琴 郝克君 杨红 尚振平 方天如

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春 130022)

摘 要

本文用电子显微镜深入的研究了部分水解聚丙烯酰胺在水溶液中的形态。给出大分子的伸展网状结构是其稀溶液高粘度的结构本质。并详细讨论了聚合物的水解度、分子量、外加盐种类及浓度与分子聚集状态的关系。

关键词 聚丙烯酰胺、形态结构、聚电解质、电子显微镜

部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 是一种聚电解质。由于在水溶液中特有的形态结构, 具有极高的粘度。是三次采油的最重要的驱油剂。

由于 HPAM 大分子链上的带电基团的相互排斥, 其分子在水溶液中的形态呈与传统的无规线团概念完全不同的伸展网状结构。溶液中存在的阳离子、氧化剂及 pH 值过高或过低等因素均会使聚合物分子在溶液中不能充分伸展, 而引起大分子的相互聚集, 粘度下降, 影响驱油效果。

本工作深入的研究了 HPAM 在水溶液中的形态, 直接观察到了伸展的聚电解质 HPAM 大分子束。并讨论了影响溶液粘度及分子聚集状态的各种因素。

实 验 部 分

1. 试样

选用乳液聚合法得到的聚丙烯酰胺 PAM-14a 及水解后得到的水解度分别为 14, 22 及 39% 的 HPAM 试样, 以及辐射法聚合得到的部分水解聚丙烯酰胺 PAM-14K 经

表 1 PAM-14K 各级分的粘度及分子量

试样编号	F ₁	F ₂	F ₃	F ₄	F ₅
分子量(1×10^{-5})	12.1	6.33	4.80	2.05	0.97
粘度 $[\eta]_{0.1M}^{25^\circ C}$ Na ₂ SO ₄	352.0	226.0	159.0	99.0	89.0
浓度 $C(1 \times 10^{-3}g/cm^3)$	1.54	1.57	1.57	1.57	2.00

* 1989年8月1日收到;曾在1987年全国高分子论文报告会上宣读;国家自然科学基金资助项目。

分级后得到的 5 种不同分子量级分 (F_1-F_5)。各级分的粘度、分子量及高聚物浓度的数据见表 1。

2. 电镜样品制备

将含有不同浓度 Na_2SO_4 和 NaNO_3 的 HPAM 稀溶液, 滴在带有支持膜的电镜用铜网上。经 30° 角 Pt 投影制得试样, 在 H-500 型电镜下观察。

结 果 与 讨 论

1. PAM 的水解度与形态结构

未经水解的聚丙烯酰胺 (PAM) 的结构单元为 $\text{-(CH}_2\text{—CH)-}$, 其分子链是由碳-碳键



带有酰胺基构成的柔性线团。将其稀溶液滴在支持膜上, 待水份迅速蒸发后, 即得到典型非晶态高聚物所具有的球粒结构。图 1a 是其透射电镜照片。可以看出, PAM 的聚集状态虽然受分子间氢键作用的影响, 其形态基本为无规线团。

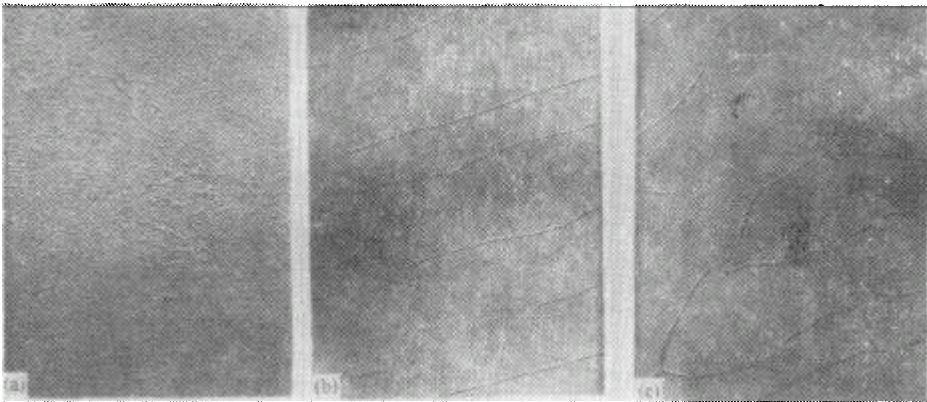
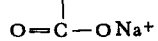


图 1 不同水解度 HPAM-14a 的 TEM 照片 25KX
(a) 未水解 PAM; (b) 水解度为 14%; (c) 水解度为 22%。

PAM 经 NaOH 部分水解后得到 HPAM, 其分子链中存在大量 $\text{-(CH}_2\text{—CH)-}$



单元, 是一种聚电解质。由于分子中电荷的相互排斥作用, 它在溶液中呈现的性质与那些非电离结构的物质的性质十分不同^[1]。HPAM 大分子在稀溶液中的构象呈伸展状态。随水解度不同, 形成不同的伸展网状结构(图 1b, c)。在相同的浓度下, 随水解度的增加, 分子中带电基团数量增加, 大分子伸展程度增加。从而增加溶液的粘度。当水解度为 20% 左右, 分子伸展程度最大, 粘度达到极大值^[2,3]。图 2 为 PAM-14a 的粘度随水解度及外加盐浓度的变化。聚电解质这一结构特点, 是其溶液性质, 流变行为及粘弹性质的理论处理的基础。

2. 外加盐浓度对 HPAM 形态结构的影响

部分水解 HPAM 是极性分子, 当在水溶液中处于伸展状态的大分子和金属离子, 特

别是高价金属阳离子接触时, 分子上的极性基团与反性离子结合, 分子失去了分子内部的排斥而使线团收缩, 并且降低了聚合物键与相互作用的水分子间的氢键。伸展大分子的网状结构被破坏, 导致分子在溶液中的有效直径缩小, 溶液粘度降低。

图 3 给出了 F_1 和 F_2 级分试样在纯水、含 0.1 及 0.5mol 的 Na_2SO_4 溶液中的形态结构。由于 14K 试样具有一定的水解度, 在纯水中为由微纤束组成的网(图 3 a, d)。随盐浓度增加, 分子线团收缩, 破坏网状结构, 形成星形结构(图 3c, f)。并随分子量降低, 星形结构变小, 流动性增加, 粘度减小。图 4 为阳离子的价态及聚合物浓度对形态的影响。加入高价阳离子对结构的影响更加显著。由此不难看出 HPAM

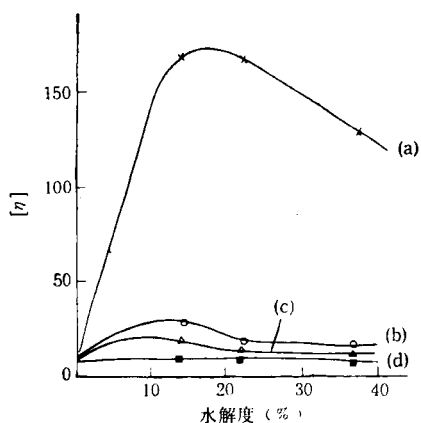


图 2 PAM-14a 粘度随水解度的变化, 溶液中 $NaNO_3$ 的浓度分别为 (a) 0; (b) 0.05mol; (c) 0.1mol; (d) 1mol.

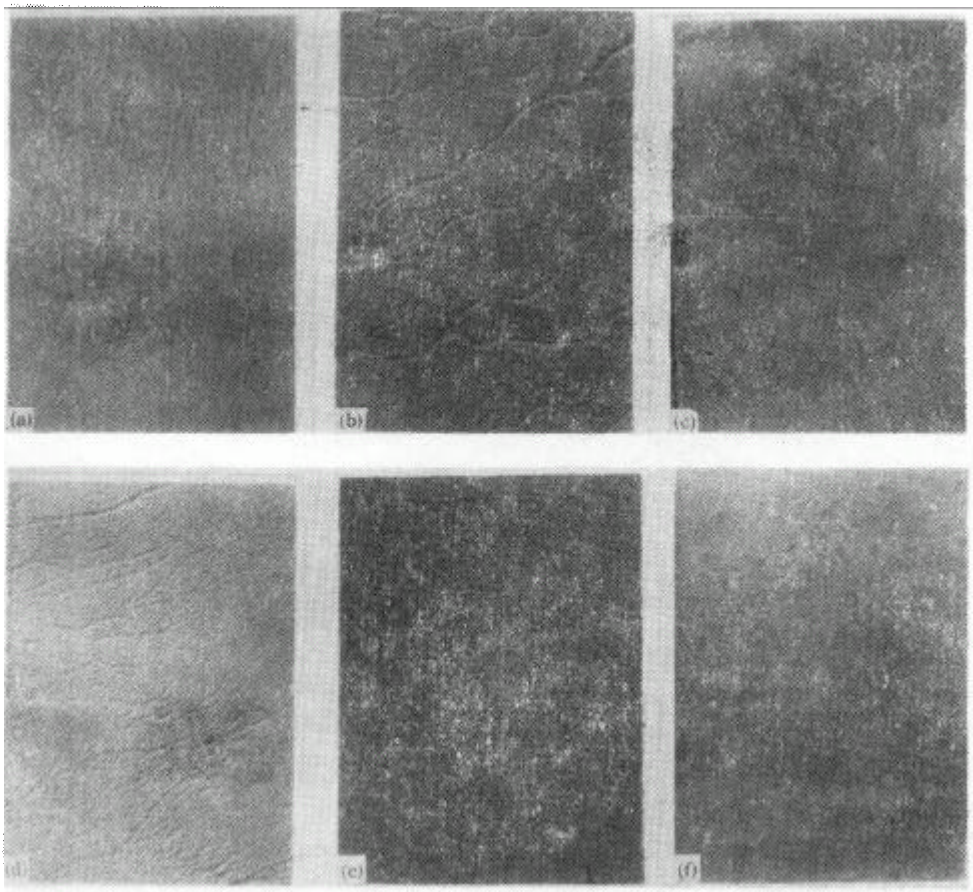


图 3 Na_2SO_4 浓度对 PAM 形态结构的影响, Na_2SO_4 浓度 C 分别为: 25KX

F_1 试样: (a) $C = 0$; (b) $C = 0.1mol$; (c) $C = 0.5mol$;

F_2 试样: (d) $C = 0$; (e) $C = 0.1mol$; (f) $C = 0.5mol$.

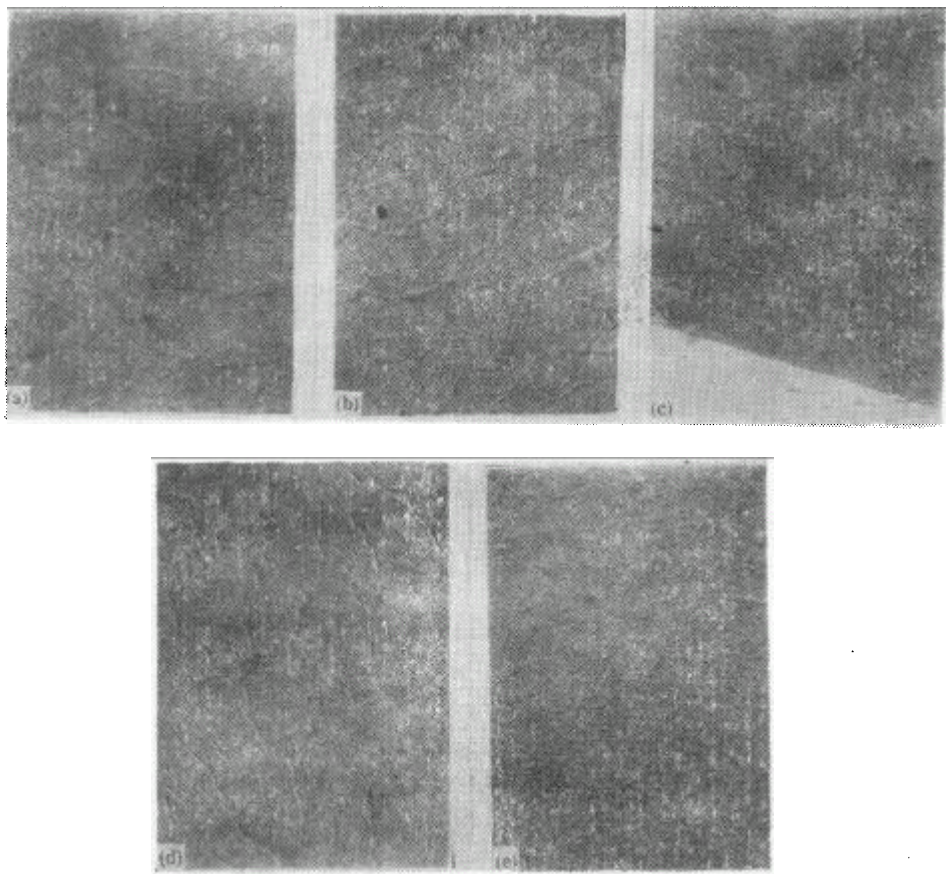


图4 阳离子的价态及 PAM 浓度对形态的影响 25KX

$\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{g/ml}$: (a) 3.9×10^{-3} ; (b) 3.9×10^{-4} ; (c) 1.95×10^{-4} ;
 $\text{MgSO}_4, \text{g/ml}$: (d) 4.04×10^{-3} ; (e) 4.04×10^{-4} .

水溶液高粘度的结构本质,及控制因素.

3. HPAM 的分子量与形态结构关系

聚电解质分子的尺寸是聚合物浓度和加入盐浓度的函数,因为二者都影响电离程度,从而影响链的伸展状态.因此,与链的尺寸有关的一些性质,如粘度、光散射的角度依赖性等均受到链伸展的强烈影响.

在一定的聚合物浓度下,HPAM 的分子量是影响溶液粘度的重要因素(表1).图5是不同极分的 HPAM-14K 在水溶液中形态结构的电镜照片.

各级分 HPAM 在水中呈伸展的网状结构,随分子量不同,网状结构的疏密、尺寸明显不同. 分子量 $\bar{M}$ 为 12.1×10^5 的 F_1 样品的主干宽度约为 $400 \text{ \AA}$,最细的微纤束约为 $20 \text{ \AA}$ 左右,网结尺寸为 $300-1000 \text{ \AA}$,网状结点间距为 $5000 \text{ \AA}$.随着分子量的降低, F_3 级分($\bar{M} = 0.97 \times 10^5$)的分子收缩形成断续的网(图5e).这种破碎而细小的网状结构的结点变小,约为 $500 \text{ \AA}$,结点间距离 $1000 \text{ \AA}$,连接结点的微纤维变宽为 $20-50 \text{ \AA}$,并且其中存在大量分散的单根微纤维束,粘度大幅度降低.因此,分子量影响 HPAM 在水溶液中

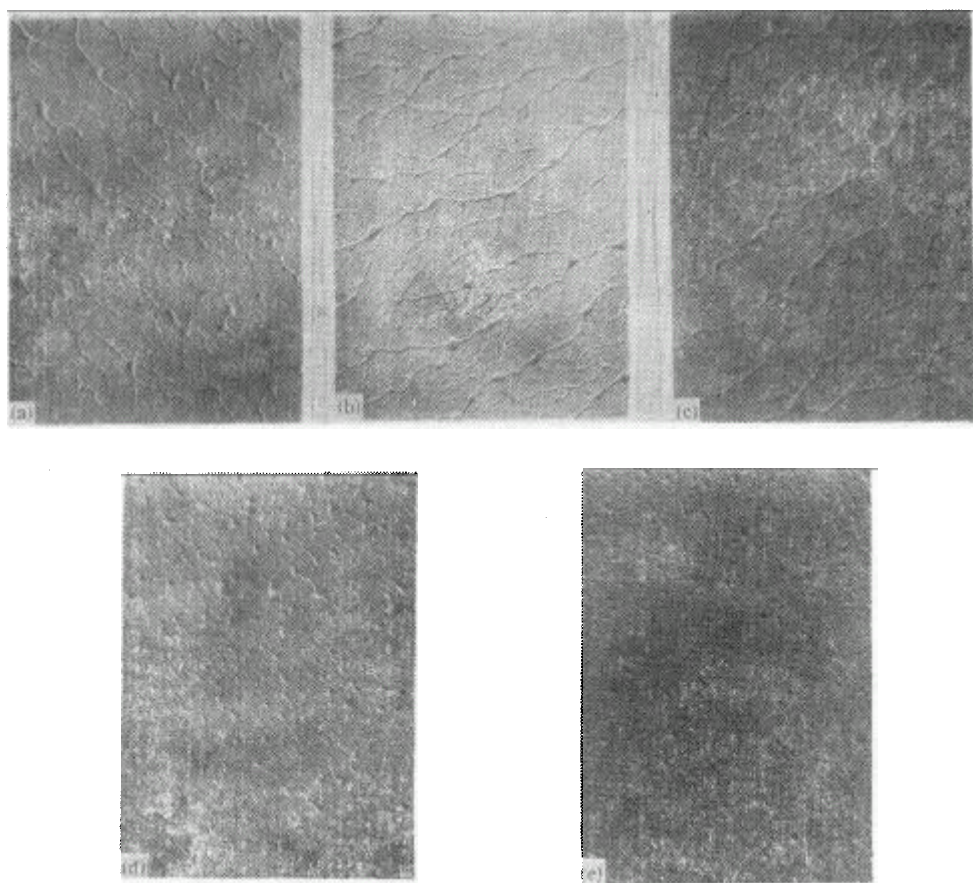


图5 HPAM 在 $0.1\text{mol Na}_2\text{SO}_4$ 水溶液中的形态结构, 25°C , 分子量分别为:
(a) 12.1×10^5 ; (b) 6.44×10^5 ; (c) 3.90×10^5 ; (d) 1.98×10^5 ; (e) 1.72×10^5 .

的网状结构的疏密,而极大的改变其粘度。从而驱油效果不同。因此控制聚合物的结构和分子量是三次采油过程中流度控制的关键。

参 考 文 献

- [1] 周恩乐,李虹,陈九顺,高分子学报,1987(6),443.
- [2] Joachim Klein, Klaus-Dieter Conrad, *Makromol. Chem.*, 1978, 179(6) 1635-8 (Eng.)
- [3] Richardson, M. J., *Proc. Royal Society*, 1964, 279, 50.

MORPHOLOGY OF POLYACRYLAMIDE

ZHOU Enle, LI Hong, BO Shuqin, HAO Kejun, YANG Hong,
SHANG Zhenping and FANG Tianru

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academia Sinica, Changchun 130022)

ABSTRACT

Partial hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) is a polyelectrolyte. Due to the electrostatic repulsion of intramolecular —COO^- groups, the polyacrylamide molecules in water are extended to form filamentous structure, and its aqueous solution has very high intrinsic viscosity.

This paper presents a detailed study on the relationship between structure and viscosity of solution. The influences of hydrolysis degree of PAM molecular weight of HPAM and salt concentration on the morphology have been discussed.

Key words Polyacrylamide, Morphology of polymers, Polyelectrolyte, Electron Microscope