

丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基十六烷磺酸铵无规共聚物的形态结构研究*

李虹 尚振平 方天如 周恩乐

(中科院长春应化所, 高分子物理开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本工作应用透射电子显微镜研究了丙烯酰胺/2-丙烯酰胺基十六烷磺酸铵无规共聚物(AM/AMC₁₆SNH₄)的形态结构。给出共聚物在水溶液中具有伸展网状结构, 并存在一定程度的疏水基团间的缔合作用。是一种在耐盐性和储存稳定性方面有明显改善的新型改性聚丙烯酰胺。

关键词 改性聚丙烯酰胺、特性粘度、形态结构、聚电解质、电子显微镜

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)在水溶液中由于 $-\text{COO}^-$ 基团的静电排斥作用, 使分子主链伸展, 有着较大的流体力学体积的 $\langle(r_2)\rangle^{3/2}$, 故粘度大。而在盐溶液中, 由于盐离子的存在减弱了共聚物分子 $-\text{COO}^-$ 基团间沿分子主链的排斥作用, 使共聚物分子主链卷曲, 流体力学体积 $\langle(r_2)\rangle^{3/2}$ 减小, 粘度明显下降。HPAM在加有电解质的溶液中粘度损失很大, 这严重影响了它在三次采油中的使用效果^[1-3]。

采用丙烯酰胺与2-丙烯酰胺基十六烷磺酸铵(AM/AMC₁₆SNH₄)无规共聚的方法, 使较大的侧基对共聚物分子主链起到屏蔽作用, 减弱盐离子对 $-\text{COO}^-$ 静电基团的影响, 增加分子间的缔合作用, 提高了耐盐性, 前文已作了报道。本工作应用透射电子显微镜深入地研究了不同共聚比的AM/AMC₁₆SNH₄共聚物在不同浓度盐溶液中的形态结构, 给出了抗盐性提高的结构本质。

实 验 部 分

1. 试样制备

采用本实验合成的AM/AMC₁₆SNH₄无规共聚物, 由¹H-NMR谱给出共聚物的结构式为

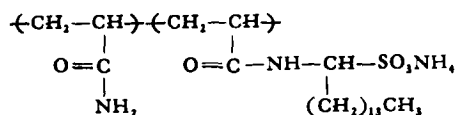


表1列出了共聚物样品的元素分析结果和共聚物的共聚组成数据。

* 1990年10月31日收到; 得到国家自然科学基金的资助; 曾在1989年全国高分子学术交流会上宣读

表 1 AM/AMC₁₆SNH₄ 无规共聚物样品的元素分析结果及组成数据

Sample Number	N(weight) (%)	S(weight) (%)	AMC ₁₆ S in copolymer content (mol%)
RSC-1	16.80	2.64	7.36
RSC-2	16.83	2.77	7.73
RSC-3	16.94	3.73	10.62
RSC-4	16.32	3.82	11.37
RSC-5	12.88	4.93	20.04

2. 溶液粘度的测定

特性粘数 $[\eta]$ 的测定采用稀释法用稀释型乌氏粘度计测定不同浓度溶液在 $30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 下的流经时间, 通过 $\eta_{sp}/C \sim C$ 和 $(\ln \eta_r/C) \sim C$ 作图求得。

3. 电镀样品制备

将含有不同浓度 NaCl 的 AM/AMC₁₆SNH₄ 共聚物的水溶液(浓度为 0.1%), 滴在带有支持膜的电镀铜网上。经 P₁ 投影, 制得试样在 H-500 型电镀下观察。

结果与讨论

1. 共聚物的粘度盐水保留值 BR

对于三次采油中所用聚合物的耐盐性, 一般是根据在 2% 和 0.01% NaCl 水溶液中的比浓粘度的比值来评价的^[4-5]。对于聚丙烯酰胺, 粘度盐水保留值仅为 10% 左右。大家知道, 比浓粘度(η_{sp}/C)依赖聚合物的浓度, 2% 和 0.01% NaCl 溶液中比浓粘度的比值, 是聚合物浓度的函数。因此, 我们用特性粘数的比值 $([\eta]_{2\% \text{NaCl}}/[\eta]_{0.01\% \text{NaCl}}) \times 100\%$ 作为评价三次采油用聚合物耐盐性的参数。表 2 列出了不同组成 AM/AMC₁₆SNH₄ 无规共聚物在 2% 和 0.01% NaCl 水溶液中的粘度测定结果和粘度盐水保留值 (BR)。

表 2 AM/AMC₁₆SNH₄ 的组成和粘度盐水保留值

样 品	AMC ₁₆ SNH ₄ 含量 (mol%)	$[\eta]_{0.01\% \text{NaCl}}$ (dl/g)	$[\eta]_{2\% \text{NaCl}}$ (dl/g)	BR* (%)
RSC-1	7.36	8.60	5.73	66.6
RSC-2	7.73	10.74	7.49	69.7
RSC-3	10.62	9.89	6.91	69.9
RSC-4	11.37	8.88	6.92	77.9
RSC-5	20.04	5.14	4.59	89.3

$$* \text{BR} = ([\eta]_{2\% \text{NaCl}}/[\eta]_{0.01\% \text{NaCl}}) \times 100\%$$

从表 2 的粘度测定结果可以看出, AM/AMC₁₆SNH₄ 共聚物的粘度盐水保留值, 远远高于部分水解聚丙烯酰胺, 并且随 AMC₁₆SNH₄ 含量的增加明显增加, 其中共聚物 RSC-5 (AMC₁₆SNH₄ 的摩尔含量达 20.04%, 重量百分数达 58.02%) 的 BR 值高达 89.3%。

2. AM/AMC₁₆SNH₄ 的形态结构

图 1 和图 2 是共聚物 RSC-2 在纯水中和在 2% NaCl 溶液中的透射电子显微镜照片。可以看出, 共聚物在水中的形态为伸展的网状结构。由宽度为 2—20nm 的微纤束组成。大部分微纤束与主杆纤维相连接, 也有部分与主杆纤维不连接, 形成游离的微纤

束。根据共聚物分子量计算,大分子卷曲为球粒结构的尺寸大于 10nm。而微纤维的尺寸只有几个纳米(nm),因此可以确定,大分子的主链具有伸展的构象。溶液的特性粘数极高。这是由于在纯水中共聚物分子间和分子内 $-\text{SO}_3^-$ 离子间的静电排斥作用,使得分子比较伸展。

在加入 NaCl 以后,由于盐离子的静电作用,减弱了这种沿分子链的 $-\text{SO}_3^-$ 离子间静电排斥作用,使得分子收缩,发生团聚。其形态结构如图 2 所示。在主纤维上形成尺寸为 50—500nm 大小不等的结点。并有由主杆纤维向外发散的较在纯水中为粗而短的微纤,从而使粘度下降。这种现象在 HPAM 中表现得更加明显。作者在前文的结果中给出,HPAM 在盐溶液中网状结构破坏形成断续的星形结构。

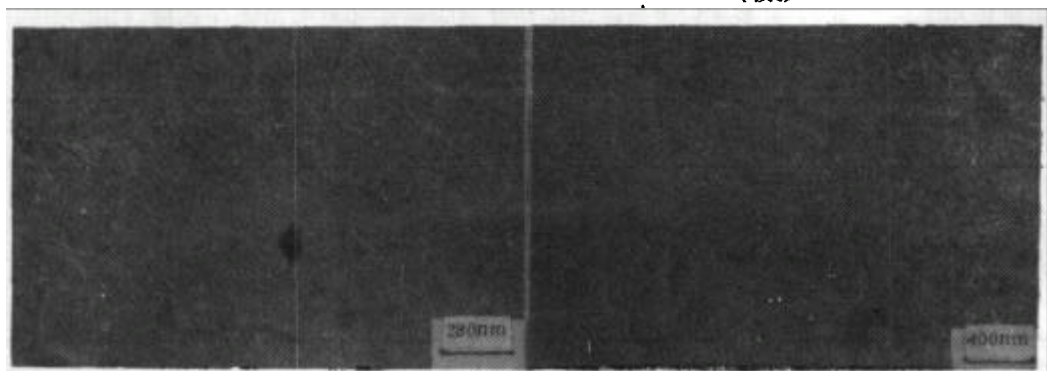
图 3 和图 4 是 RSC-1 和 RSC-4 在 2% NaCl 中形态的电子显微镜照片。可以看出均有不同程度的收缩。如图 3(a) 和 4(a) 的箭头所示,均形成孤立的星状结构。RSC



图 1 RSC-2 在水中的形态结构, P_t 投影, TEM 照片



图 2 RSC-2 在 2% NaCl 中形态结构的 TEM 照片, P_t 投影



(a)

(b)

图 3 RSC-1 在 2% NaCl 中的形态结构, P_t 投影, TEM 照片

共聚物在盐溶液中粘度的变化,和分子在溶液中的形态变化相对应,分子链在溶液中愈伸展,共聚物的粘度愈大。

AM/AMC₁₆SNH₄ 共聚物优异的耐盐性是与大分子的结构及在溶液中的形态有关的。由于共聚物分子中存在着疏水长链烷基,这些基团在水中将产生一定程度的缔合作用。从电镜照片图 3(a) 和图 4(a) 箭头所示星形结点结构可以看出。结点之间相连接

的主杆纤维已被破坏。但由结点伸展出来的几条短粗的纤维和许多微纤维与其他结点的微纤维相互连结交织在一起。形成密集的由微纤维和微微纤维连结而成的网。这种由分

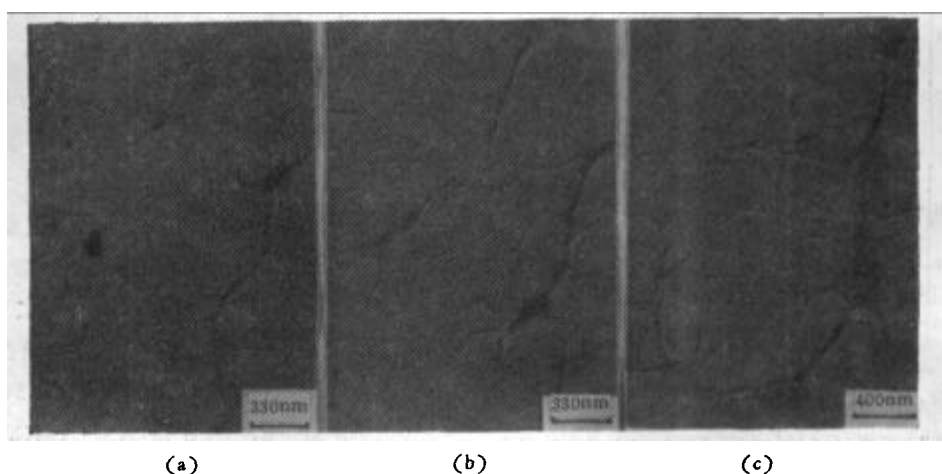


图4 RSC-4 在 2% NaCl 中形态结构的 TEM 照片, P⁺ 投影

子间缔合作用而引起的结构显然会阻止粘度的下降。

在纯水中由于分子主链比较伸展, 分子对粘度的贡献主要是由主链提供的。而分子间缔合作用对粘度的贡献要小一些。在盐溶液中, 由于溶液中盐离子中和了大分子中存在的带电基团, 减小了分子内电荷的相互排斥作用, 使分子的主链卷曲, 破坏网状结构, 团聚为结点, 粘度下降。而盐离子对疏水长链烷基的缔合作用影响不大, 这种缔合作用可阻

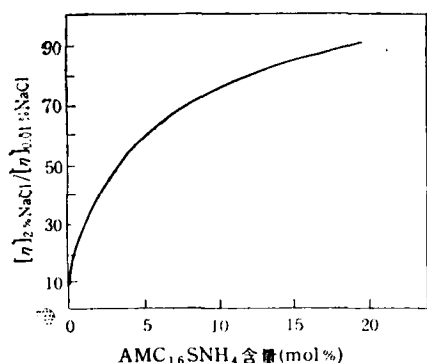


图5 共聚物 RSC 的粘度保留值 $\text{AMC}_{16}\text{SNH}_4$ 含量的关系

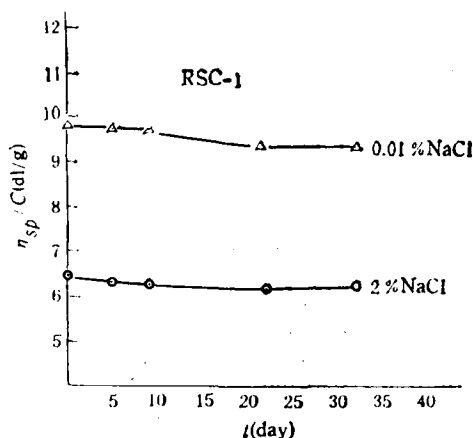


图6 时间对 $\text{AM}/\text{AMC}_{16}\text{SNH}_4$ 比浓粘度的影响

止主链收缩, 对粘度的贡献相对增大, 而阻止粘度的迅速下降, 提高大分子的耐盐性。随分子中 $\text{AMC}_{16}\text{SNH}_4$ 侧基含量增加, 由不同结点伸展出来的微纤之间的连结更加紧密, 形成连续的网结, 因而耐盐性增加。共聚物的粘度保留值与分子 $\text{AMC}_{16}\text{SNH}_4$ 中含量的关系示于图 5。

同时,由于 $-\text{SO}_3^-$ 和 NH_2 基团间的氢键作用,也在一定程度上影响分子间和分子

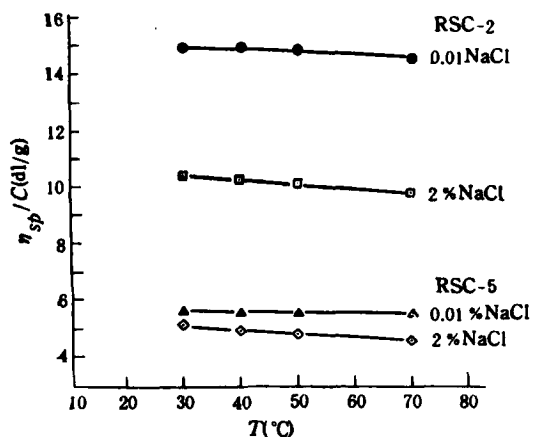


图7 温度对 AM/AMC₁₆SNH₄ 比浓粘度的影响

中可以看出, AM/AMC₁₆SNH₄ 共聚物的时间效应很好, 在 30 天后其比浓粘度达到平衡, 比浓粘度仅损失 10% 左右。可见 AM/AMC₁₆SNH₄ 共聚物溶液具有很好的粘度储存稳定性。这也是分子间缔合作用而形成密集的微纤维网状结构的结果。

HPAM 的比浓粘度随温度的升高而下降, 一般在 30—70°C 范围内其特性粘数大约下降 10% 左右^[3]。图 7 是 AM/AMC₁₆SNH₄ 共聚物的比浓粘度的变化关系, 从图中数据可知, 当温度从 30°C 升高到 70°C 时, 其比浓粘度仅下降了 5% 左右。

从 AM/AMC₁₆SNH₄ 共聚物的结构和溶液性质研究可以看出, 共聚物 AM/AMC₁₆SNH₄ 是一种较好的新型改性聚丙烯酰胺, 它具有优异的耐盐性, 耐温性和储存稳定性。

参 考 文 献

- [1] 周恩乐、李虹、陈九顺, 高分子学报, 1987, (6), 443
- [2] 周恩乐、李虹、薄淑琴、郝克君、杨虹、尚振平、方天如, 高分子学报, 1991, (1), 51
- [3] Neidlinger H. H., Chen G-s., McCormick C. L., J. of Applied Polymer Science, 1984, 29, 713—730
- [4] Wu Muyen, Ph. D., The University of Akron, 1983, 179
- [5] Dissert, Abs. Internation, Bri. Sci. Eng., 1983, 44(3), 818
- [6] Chen G. S., Neidlinger H. H., McCormick C. L., Polym. Prepr., 1980, 21(1), 171
- [7] 薄淑琴、郝克君, 应用化学, 1986, 3(6), 76
- [8] Leong Yeessing, J. Chem. Phys. Phys. Chem. Biol., 1981, 78(3), 27

MORPHOLOGY OF COPOLYMERS ACRYLAMIDE AND AMMONIUM-2-ACRYLAMIDOHEXADECANE SULFONATE

LI Hong, SHANG Zhenping, FANG Tianru, ZHOU Enle

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

The morphology of copolymers of acrylamide and ammonium-2-acrylamidohexadecane (AM/AMC₁₆ SNH₄) has been studied by TEM. The copolymer molecule in water is extended to form filamentous structure. Aqueous solutions of the copolymers showed much better viscosity retention in salt solutions, temperature and aging stability than those of partially hydrolyzed polyacrylamides.

Key words Modified polyacryloamid, Specific viscosity, Morphology of polymers, Polyelectrolyte, Electron microscope