

疏水缔合聚合物重均分子量的测定*

冯茹森^{1,2**} 嵇 薇^{1,2} 郭拥军¹ 孙建辉² 唐 昊² 宋汝彤²

(¹ 油气藏地质及开发工程国家重点实验室 成都 610500)

(² 西南石油大学化学化工学院 成都 610500)

摘 要 采用毛细管法和荧光探针法研究了疏水缔合聚合物在不同甲酰胺浓度和盐浓度的溶剂中的特性黏数和疏水缔合作用强度. 找到可以消除缔合作用和聚电解质效应的溶剂条件, 用静态光散射法测定疏水缔合聚合物的重均分子量. 结果表明, NaCl 能够有效的屏蔽聚电解质效应, 但是不能消除缔合作用, 而且由于 NaCl 增加了溶液的极性, 会进一步促进疏水缔合作用, 疏水缔合聚合物以聚集体形态存在溶液中, 因此, 在 NaCl 溶剂中测得的疏水缔合聚合物的重均分子量不是真实分子量; 而甲酰胺可以完全破坏疏水缔合作用, 使聚合物分子以单分子态分散在溶液中, 进而测得疏水缔合聚合物的真实分子量. 当溶剂中的 NaCl 浓度为 0.2 mol/L、甲酰胺体积分数为 50% 时, 可准确测定疏水缔合聚合物的重均分子量. 当缔合作用消除后再改变甲酰胺浓度, 测得的重均分子量不再变化; 聚电解质效应消除后, 盐离子浓度的变化不会再改变测得的重均分子量结果.

关键词 特性黏数, 疏水缔合作用, 聚电解质效应, 荧光探针, 重均分子量

疏水缔合聚合物 (hydrophobically associated water-soluble polymers, HAWSP) 指在传统的水溶性聚合物的主链上引入极少量疏水基团的一类新型水溶性聚合物^[1,2]. 在溶液中, 由于疏水基团的相互作用, 疏水缔合聚合物分子链内和链间存在着缔合作用. 当聚合物溶液浓度达到临界缔合浓度 (CAC) 时, 溶液中主要以分子间缔合为主, 形成了动态物理交联网络, 溶液黏度大幅度提高. 疏水缔合聚合物特殊的性质, 使其在油田上广泛应用.

分子量是研究 HAWSP 性质的一个重要参数, 对于研究 HAWSP 的分子结构及其流变性有重要的意义, 然而, 分子内/分子间缔合作用使得准确测量 HAWSP 的分子量成为该领域的一个难题. 特性黏数法和静态光散射法是测量聚合物分子量常用的两种方法, 尽管测定原理不同, 但是首先都应消除缔合作用. 特性黏数法采用的是国标方法 (GB12005. 1-89), 但是国标方法中的溶剂条件 (1 mol/L 的 NaCl 溶液) 只适用于没有分子间/分子内缔合作用的聚丙烯酰胺. 静态光散射是测定聚合物重均分子量的一种简单有效的方法, 光散射的强度依赖于溶液中分子的大小, 因此要想测得准确的 HAWSP 重均分子量, 首先要使聚合

物以单分子态分散在溶液中, 其次如果聚合物在水溶液中电离出电荷, 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^[3]. 疏水缔合作用的强弱与溶剂环境的极性密切相关, 改变溶剂的极性将会显著影响疏水缔合作用, 从而改变缔合聚合物溶液的流变性^[4-6]. 有文献报道甲酰胺^[7,8] 是一种很好的溶剂, 可以消除缔合作用, 用于测定疏水缔合聚合物的真实分子量. 随着甲酰胺浓度的增加, 溶剂极性减小, 聚合物线团尺寸减小, 因此疏水基团的缔合趋势越来越弱^[9].

特性黏数反映的是单个分子对溶液黏度的贡献, 当 HAWSP 溶液中存在缔合作用时, 形成了分子聚集体, 所测得的特性黏数并不是单分子的特性黏数. 在不同溶剂中, HAWSP 缔合程度不同, 聚集体尺寸也不同, 因此可以通过比较 HAWSP 在不同溶剂中的特性黏数来判断分子内/分子间缔合行为的变化. 苾荧光探针法通常用来研究聚合物的缔合行为和测定形成聚集体的临界缔合浓度 (CAC). 苾溶液的第一发射峰 (373 nm) 与第三发射峰 (384 nm) 强度比 (I_1/I_3) 随所处环境极性变化而改变, 其值越大, 表明苾探针所处环境的极性越大, 因此苾荧光探针可以用来判断疏水缔合强

* 2013-07-18 收稿, 2013-09-17 修稿; 国家科技重大专项 (项目号 2011ZX05010-004, 2011ZX05011-004) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: gs_frs@163.com

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13250

度^[10,11]. 本文采用甲酰胺和水的混合溶剂来消除缔合作用, 并加入少量的 NaCl 屏蔽聚电解质效应, 通过特性黏数法和芘荧光探针法来判断聚合物在不同溶剂中的缔合行为, 找到合适的甲酰胺体积浓度和 NaCl 浓度, 在不存在缔合作用和聚电解质效应的溶剂条件下, 用激光光散射仪测定 HAWSP 的重均分子量.

1 实验部分

1.1 实验仪器与试剂

乌氏黏度计(0.55 mm), 浙江台州市椒江玻璃仪器厂; 荧光分光光度计, VARIAN; 多角度激光光散射仪, 美国布鲁克海文仪器公司; 电子天平, 沈阳龙腾电子有限公司; 丙烯酰胺(AM), 工业品; 十六烷基二甲基烯丙基氯化铵(C_{16} DMAAC), 实验室自制; 甲酰胺, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 氯化钠, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 氢氧化钠, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 芘, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 无水乙醇, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; HAWSP 样品, 实验室自制, 水解度为 25%, 疏水单体含量为 0.15%.

1.2 疏水缔合聚合物的合成

在绝热保温装置中加入所需溶液, 其中单体总浓度为 25%, 疏水单体含量为 0.15%, 升温至 20 °C, 通氮除氧 30 min. 加入 0.1% 的复合引发剂, 绝热聚合 6 h. 将聚合物胶体取出, 并将其剪碎, 加入氢氧化钠在 90 °C 下水解 1 h, 控制水解度为 25%. 得到固含量为 90%, 水解度为 25%, 疏水单体含量为 0.15% 的疏水缔合聚合物^[12]. 将聚合产物用乙醇沉淀并反复洗涤, 纯化后的聚合物样品在 45 °C 真空下干燥至恒重. 分子结构式如图 1 所示.

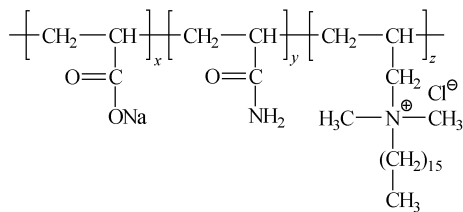


Fig. 1 Structure of HAWSP

1.3 特性黏数的测定

首先把 HAWSP 配制成 3000 mg/L 的母液, 静止 12 h 后, 配制成不同体积浓度的甲酰胺、聚

合物浓度为 1000 mg/L、含有 NaCl 的目标聚合物溶液, 在 30 °C 下, 参照 GB12005.1-89 采用直径为 0.55 mm 的乌氏黏度计测定不同溶剂条件下 HAWSP 的特性黏数(五点法).

1.4 稳态荧光测试

首先用无水乙醇将芘配成浓度为 1×10^{-3} mol/L 的溶液, 用微量进样器取一定量的芘的乙醇溶液于 100 mL 烧杯中, 挥发至剩一滴, 加入一定量的水、甲酰胺和聚合物溶液, 得到一系列芘含量为 2×10^{-6} mol/L、聚合物浓度为 1000 mg/L、不同甲酰胺浓度的 HAWSP 溶液. 将 HAWSP 溶液搅拌 4 h, 静止 24 h 后进行测试, 得到芘在第一发射峰(373 nm)和第三发射峰(384 nm)强度比值(I_1/I_3). 测试条件: 荧光光谱激发波长 335 nm, 激发狭缝宽度为 5.0 nm, 发射狭缝宽度为 5.0 nm, 波长扫描范围为 350 ~ 550 nm, 温度 25 °C.

1.5 重均分子量的测定

将聚合物试样配制成浓度为 1000 mg/L 的溶液, 静置 12 h. 将 1000 mg/L 的聚合物溶液用溶剂稀释浓度为 100 mg/L, 用 0.45 μ m 针头过滤器过滤除尘. 测试条件: 激发波长为 532 nm, 以甲苯为参比液体测定不同散射角对应的散射光强度(从 30° ~ 120°, 每间隔 10° 测定一个散射光强度), 保持测量浓度在 30 ~ 100 mg/L^[13], 用激光光散射仪在 25 °C 进行测量. 由 Zimm 图得到聚合物的重均分子量 M_w 和第二维利系数 A_2 .

2 结果与讨论

2.1 不同甲酰胺浓度对特性黏数的影响

在 30 °C 下, NaCl 浓度为 0.1 mol/L 时, 测定不同浓度甲酰胺溶剂条件下的 1000 mg/L HAWSP 溶液的特性黏数, 根据国标 GB12005.1-89(即中华人民共和国聚丙烯酰胺特性黏数测定方法国家标准)方法处理实验数据和绘制数据图. 下面给出三组测定特性黏数的原始数据图(1000 mg/L 的 HAWSP 在 30%、50% 和 60% 甲酰胺溶剂中的原始数据图如下图 2, 图 3 和图 4 所示). 从外推特性黏数的原始数据图可以看出, $\eta_{sp}/c_r - c_r$ 的线性关系很好, 符合 Huggins 方程.

比较不同浓度甲酰胺对缔合作用的影响, 实验结果如图 5 所示.

实验结果表明随着甲酰胺体积分数的增加, 溶液特性黏数先是呈降低趋势的, 然后再趋于稳定, 当甲酰胺体积浓度为 40% 时, 特性黏数达到

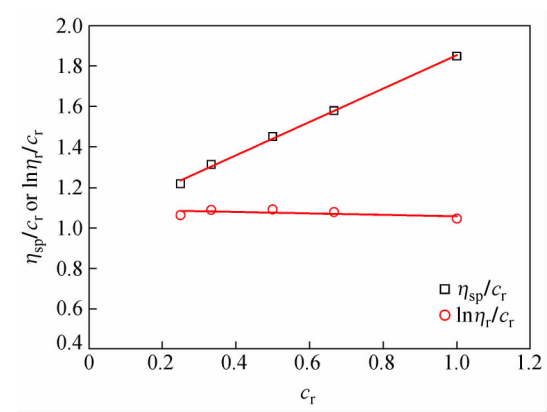


Fig. 2 Relationship of η_{sp}/c_r - c_r and $\ln \eta_r/c_r$ - c_r in 1000 mg/L HAWSP solution containing 30% formamide and 0.1 mol/L NaCl

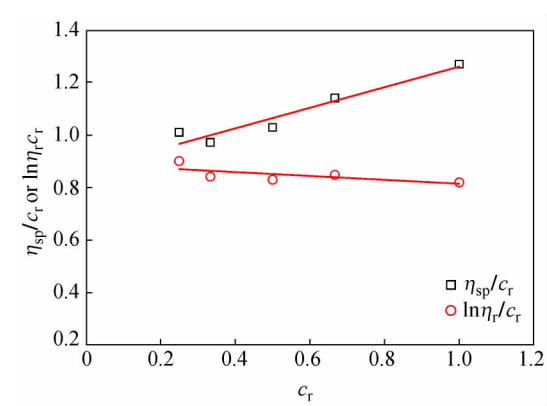


Fig. 3 Relationship of η_{sp}/c_r - c_r and $\ln \eta_r/c_r$ - c_r in 1000 mg/L HAWSP solution contained 50% formamide and 0.1 mol/L NaCl

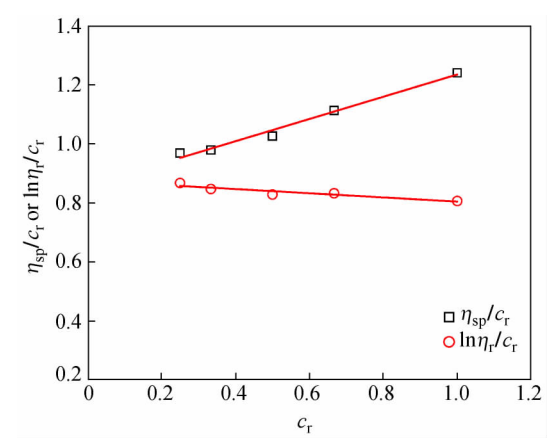


Fig. 4 Relationship of η_{sp}/c_r - c_r and $\ln \eta_r/c_r$ - c_r in 1000 mg/L HAWSP solution containing 60% formamide and 0.1 mol/L NaCl

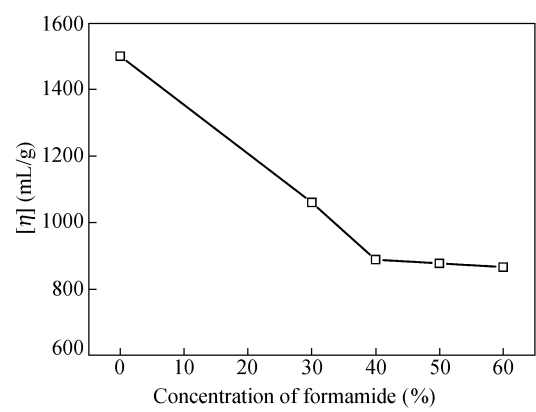


Fig. 5 Intrinsic viscosity as a function of the concentration of formamide

2.2 50%甲酰胺溶剂条件下 NaCl 浓度对特性黏数的影响

在 30 ℃下,甲酰胺浓度为 50% 时,测定不同 NaCl 浓度下的 1000 mg/L 的 HAWSP 溶液的特性黏数,比较不同 NaCl 浓度对聚电解质效应的影响,实验结果如图 6 所示。

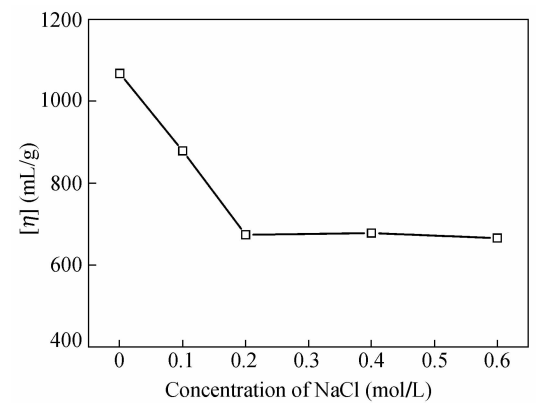


Fig. 6 Intrinsic viscosity as a function of the concentration of NaCl

实验结果表明随着 NaCl 浓度的增加,聚合物溶液的特性黏数降低,当 NaCl 的浓度为 0.2 mol/L 时,特性黏数达到稳定,NaCl 浓度继续增加,特性黏数保持不变,说明当聚合物溶液不存在缔合作用时,少量的盐就可以使伸展的分子链完全收缩,消除聚电解质效应。

2.3 稳态荧光测试结果

比较在不同浓度甲酰胺、0.4 mol/L NaCl、1000 mg/L 的 HAWSP 溶液中芘的 I_1/I_3 的值,判断聚合物的缔合作用强度,实验结果如表 1 所示。比较在不加 HAWSP 的参比溶液中的芘的 I_1/I_3 值,判断溶剂极性的大小,实验结果如表 2 所示。

稳定,再继续增加甲酰胺浓度,溶液特性黏数不会变化.说明在甲酰胺体积浓度为 40% 时,HAWSP 的缔合作用已经被破坏。

Table 1 Values of I_1/I_3 of 1000 mg/L HAWSP solution with 2×10^{-6} mol/L pyrene

Solvent	Formamide (20%)	Formamide (40%)	Formamide (50%)	Formamide (60%)	NaCl (1 mol/L)
	NaCl (0.4 mol/L)	NaCl (0.4 mol/L)	NaCl (0.4 mol/L)	NaCl (0.4 mol/L)	
I_1/I_3	1.366	1.398	1.395	1.399	1.345

Table 2 Values of I_1/I_3 in different solution with 2×10^{-6} mol/L pyrene

Solvent	Formamide (20%)	Formamide (40%)	Formamide (50%)	Formamide (60%)	NaCl (1 mol/L)
	NaCl (0.4 mol/L)	NaCl (0.4 mol/L)	NaCl (0.4 mol/L)	NaCl (0.4 mol/L)	
I_1/I_3	1.397	1.400	1.396	1.396	1.461

表 1 表明,芘在 40% 甲酰胺的聚合物溶液中的 I_1/I_3 值大于在 20% 甲酰胺的聚合物溶液中的值,说明芘所处环境的微极性随着甲酰胺浓度的增加而变大;并且随着甲酰胺浓度的继续增加, I_1/I_3 的值不再改变,当甲酰胺浓度达到 40% 时,疏水微区被破坏. 芘在 1 mol/L NaCl 的聚合物溶液中的 I_1/I_3 值小于芘在甲酰胺溶剂中的聚合物溶液的值,说明芘在 1 mol/L NaCl 的聚合物溶液中所处环境的微极性小,HAWSP 的缔合作用强于在 20% 的甲酰胺溶剂中的缔合强度. 通过表 1 与表 2 的对比,随着甲酰胺浓度增加,芘在参比溶液中所处环境的极性与同溶剂条件下聚合物溶液的极性之间的差异逐渐缩小,当甲酰胺体积分数达到 40% 时,这个差异已经消失,说明疏水微区结构已完全被破坏;芘在 NaCl 参比溶液中所处环境

的极性比在相同溶剂条件下聚合物溶液的极性大很多,说明 HAWSP 在 NaCl 溶液中存在强烈的缔合作用.

2.4 静态光散射测试结果

利用文献报道^[14]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可以近似估算“稀溶液—半稀溶液”转变的临界浓度 c^* ,计算实验中 HAWSP 在 50% 甲酰胺、0.4 mol/L NaCl 溶剂中的 c^* 值约为 483 mg/L. 孙焕全^[13]等在用静态光散射测定聚合物重均分子量时,把聚合物的测量浓度保持在 0.01 ~ 0.1 g/L. 因此保证了静态光散射实验的测试条件 (30 ~ 100 mg/L) 是合适的溶液条件,聚合物溶液的浓度低于 c^* .

HAWSP 在几种溶剂条件下的重均分子量和第二维利系数结果如表 3 和表 4 所示.

Table 3 Weight-average molecular weight of HAWSP in different solvents

Solvent	Formamide (40%)	Formamide (50%)	Formamide (50%)	Formamide (60%)	NaCl (1 mol/L)
	NaCl (0.4 mol/L)	NaCl (0.2 mol/L)	NaCl (0.4 mol/L)	NaCl (0.4 mol/L)	
M_w	3.54×10^6	1.21×10^6	1.18×10^6	1.34×10^6	1.13×10^7

Table 4 The second virial coefficient (A_2) of HAWSP in different solvents

Solvent	Formamide (40%)	Formamide (50%)	Formamide (60%)	NaCl (1 mol/L)
	NaCl (0.2 mol/L)	NaCl (0.4 mol/L)	NaCl (0.4 mol/L)	
A_2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}/\text{g}^2$)	1.32×10^{-3}	2.02×10^{-3}	2.41×10^{-3}	1.50×10^{-4}

实验结果表明,HAWSP 在 1 mol/L 的 NaCl 溶剂中测得的重均分子量远远高于在含有 NaCl 的甲酰胺溶剂条件下测得的值,HAWSP 在 40% 甲酰胺溶剂中测得的重均分子量比在 50% 和 60% 甲酰胺溶剂中测得的值偏高. 说明疏水缔合聚合物在 1 mol/L 的 NaCl 溶液中并不是以单分子态分散在溶液中,而是以聚集体形态存在溶液中,测得的值不是疏水缔合聚合物真实的分子量. NaCl 溶液虽然可以消除聚电解质效应,但不能消除缔合作用,而且过高的盐浓度,在一定程度上促

进了疏水缔合作用,而甲酰胺能够有效的消除缔合作用. 第二维利系数(A_2)反映了溶剂和聚合物的相互作用, A_2 越大,标志着溶剂同高分子的相互作用越大. 实验结果表明,HAWSP 同 NaCl 的相互作用弱于同甲酰胺的相互作用; A_2 值表明聚合物和 40% 甲酰胺溶剂的相互作用弱于同 50% 和 60% 甲酰胺溶剂的相互作用,在 40% 甲酰胺溶剂中有分子聚集体形成,因而导致测得的重均分子量偏高. 当甲酰胺浓度达到 50% 时,缔合作用完全被破坏,因此在 60% 甲酰胺溶剂条件下测得的

重均分子量结果变化不大. 从实验结果也可以看出聚电解质效应被消除后, 改变盐浓度, 测得的重均分子量结果不变.

3 结论

国标方法只适用于测定没有分子间/分子内缔合的聚丙烯酰胺的分子量, 而不适用于测定疏水缔合聚合物分子量. 在 1 mol/L NaCl 溶剂中, 聚丙烯酰胺是以单分子的形态存在的, 而疏水缔合聚合物是以分子聚集体的形态存在的. 实验结果表明即使是在 1 mol/L NaCl 的疏水缔合聚合物稀溶液中, 不仅存在分子内缔合作用, 而且存在较强的分子间缔合作用, 形成了尺寸较大的分子聚集体. 静态光散射实验结果表明, 当甲酰胺浓度为 50% 时, 缔合作用完全被破坏, 再改变甲酰胺的浓度, 测得的分子量不会变化. 当 HAWSP 溶液中不存在疏水缔合作用时, 毛细管法表明当 NaCl 浓度为 0.2 mol/L 时, 就可以消除聚电解质效应. 因

此, 在 0.2 mol/L 的 NaCl、甲酰胺体积分数为 50% 的溶剂中可准确测定疏水缔合聚合物的重均分子量.

通过毛细管法和芘荧光探针法证明了当甲酰胺浓度为 40% 时, 缔合作用被破坏; 但是从第二维利系数和重均分子量测定结果来看, 当甲酰胺浓度为 50% 时, 聚合物溶液结构稳定, 不再有分子聚集体形成. 静态光散射法与毛细管法、芘荧光探针法的实验结果存在一些差异, 是由于三种实验方法的测定原理与方法不同. 特性黏数不能准确反映 HAWSP 的微观结构的变化; 荧光测试结果表明当甲酰胺浓度达到 40% 时, 疏水微区完全被破坏, 可能是由于当甲酰胺浓度达到 40% 时, HAWSP 的缔合作用已经很弱, 形成的疏水微区很小, 以至于芘探针无法增溶到疏水微区中; 而静态光散射法直接测定稀溶液中的聚合物分子量, 相比较而言是较为准确和直观的判断分子微观结构的方法.

REFERENCES

- 1 Hill A, Candau F, Selb J. *Macromolecules*, 1993, 26: 4521 ~ 4532
- 2 Volpert E, Selb J, Candau F. *Macromolecules*, 1996, 29: 1452 ~ 1463
- 3 Luo Chunxia(罗春霞), Zhang Longgui(张龙贵), Hou JiaXiang(侯家祥), Guo Meifang(郭梅芳), Qiao Jinliang(乔金樑). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2012, (3): 313 ~ 317
- 4 Candau F, Selb J. *Adv Colloid Interface Sci*, 1999, 79(2): 149 ~ 172
- 5 Cram S L, Brown H R, Spinks G M, Hourdet D, Creton C. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2981 ~ 2989
- 6 Liao D, Dai S, Tam K C. *Macromolecules*, 2007, 40(8): 2936 ~ 2945
- 7 Biggs S, Hill A, Selb J, Candau F. *J Phys Chem*, 1992, 96: 1505 ~ 1511
- 8 Lacík I, Selb J, Candau F. *Polymer*, 1995, 36(16): 3197 ~ 3211
- 9 Abdala A A, Olesen K, Khan S A. *J Rheol*, 2003, 47(2): 497 ~ 511
- 10 Biggs S, Selb J, Candau F. *Polymer*, 1993, 34(3): 580 ~ 591
- 11 Gan Mengyu(甘孟瑜), Li Xiaomei(李小梅), Ma Li(马利), Yan Jun(严俊), Liu Yan(刘艳). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2010, (3): 268 ~ 273
- 12 Yang Xueshan(杨雪杉), Guo Yongjun(郭拥军), Liu Jianxin(柳建新), Liang Yan(梁严), Zhong Jinhang(钟金杭), Feng Rusen(冯茹森). *Applied Chemical Industry*(应用化工), 2013, 42(2): 195 ~ 199
- 13 Sun Huanquan(孙焕泉), Zhang Kunling(张坤玲), Chen Jing(陈静), Zeng Shengwen(曾胜文), Ping Zhenghua(平郑骅), Xu Yuanze(许元泽). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2006, (6): 810 ~ 813
- 14 Zhang Zhenkun(张珍坤), Zuo Ju(左渠), Zhang Lingyun(张凌云), An Yingli(安英丽), Chen Yu(陈瑜), He Binglin(何炳林), Dan Yi(淡宜), Wang Qi(王琪). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2003, (4): 500 ~ 504

The Determination of Weight-average Molecular Weight of Hydrophobically Associated Water-soluble Polymers

Ru-sen Feng^{1,2*}, Wei Ji^{1,2}, Yong-jun Guo¹, Jian-hui Sun², Hao Tang², Ru-tong Song²

(¹ State Key Lab of Oil and Gas Reservoirs Geology and Exploration, Chengdu 610500)

(² School of Chemistry and Chemical Engineering of Southwest Petroleum University, Chengdu 610500)

Abstract Intrinsic viscosity and strength of hydrophobic association of hydrophobically associated water-soluble polymers (HAWSP) were investigated in different solvents containing formamide and salt, through the capillary tube method and fluorescence probe technique. Weight-average molecular weight of HAWSP was measured by static light scattering method under suitable solvent conditions that could eliminate the hydrophobic association and polyelectrolyte effect. The experimental results showed that NaCl had the capability of eliminating the polyelectrolyte effect, but NaCl can not destroy hydrophobic association. And NaCl promoted hydrophobic interaction because of increasing the polarity of HAWSP solutions. Macromolecular aggregation would be greater at higher levels of hydrophobe, which explains the observed rise in molecular weight. As a result, the weight-average molecular weight of HAWSP measured in NaCl solvent was not the real molecular weight. However, hydrophobic association can be completely destroyed by formamide. Molecules of HAWSP dispersed in the formamide solvent, and real molecular weight of HAWSP can be measured. The results showed that weight-average molecular weight of HAWSP can be measured accurately in 50% formamide solvent with 0.2 mol/L NaCl. When hydrophobic association was eliminated completely, the values of weight-average molecular weight were identical with increasing formamide concentration; when the polyelectrolyte effect was removed, altering the salt concentration would not change the results of weight-average molecular weight.

Keywords Intrinsic viscosity, Hydrophobic association, Polyelectrolyte effect, Fluorescence probe, Weight-average molecular weight

* Corresponding author: Ru-sen Feng, E-mail: gs_frs@163.com