

N-苄基-*N*-正丁基丙烯酰胺三元共聚物与 SDS 的相互作用

康万利, 徐 斌, 孟令伟, 张 磊, 贾 彬, 赵昊阳, 魏绍龙, 刘 静

(中国石油大学 石油工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要:两亲聚合物与表面活性剂在溶液中能形成聚合物/表面活性剂复合物而引起溶液性质发生重大变化。通过自由基胶束共聚法制备疏水单体为 *N*-苄基-*N*-正丁基丙烯酰胺(BBAM)的三元共聚两亲聚合物 P(AM-NaA-BBAM), 并采用 FT-IR 进行结构表征。采用荧光探针法、黏度法、流变法研究 P(AM-NaA-BBAM)与十二烷基磺酸钠(SDS)的相互作用, 分析二者的相互作用机制。结果表明: SDS 质量浓度较低时, P(AM-NaA-BBAM)与 SDS 通过形成混合胶束提高 P(AM-NaA-BBAM)/SDS 混合体系中疏水基团的缔合强度以及混合溶液的表现黏度和弹性; SDS 质量浓度较高时, 部分疏水基团单独增溶于表面活性剂胶束中从而破坏溶液的空间网络结构, 疏水基团的缔合强度降低, 混合溶液表现黏度及弹性降低。

关键词:两亲聚合物; 十二烷基磺酸钠; 荧光; 黏度法; 流变法

中图分类号:TE 357.46

文献标志码:A

Interaction between Poly(acrylamide-sodium acrylate-*N*-benzyl-*N*-butyl acrylamide) and SDS

KANG Wan-li, XU Bin, MENG Ling-wei, ZHANG Lei, JIA Bin, ZHAO Hao-yang, WEI Shao-long, LIU Jing

(School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: Mixed aggregates of hydrophobically association amphiphilic polymer and surfactant can be formed in solutions and thus can change the properties of the mixed solutions dramatically. A hydrophobically association amphiphilic polymer Poly(acrylamide-sodium acrylate-*N*-benzyl-*N*-butyl acrylamide) copolymer was synthesized utilizing radical micellar copolymerization and its structure was characterized by FT-IR spectroscopy. Fluorescent probe, viscosity and rheology method were used to study the interaction of P(AM-NaA-BBAM) and SDS. The mechanism of action between P(AM-NaA-BBAM) and SDS was discussed. The results show that at low concentration of SDS, mixed aggregates of P(AM-NaA-BBAM) and SDS can be formed which can enhance the association strength of hydrophobic groups, as well as the apparent viscosity of the mixed solution and the viscoelasticity. The polymer's net-structure is broken down because of solubilization of partially hydrophobic groups into the excess surfactant micelles. Thus, the effective cross-linking between polymer chains is prevented. The association strength of hydrophobic groups, the viscosity and the viscoelasticity of the mixed solution decrease.

Key words: amphiphilic polymer; SDS; fluorescent probe; viscosity method; rheology method

两亲聚合物^[1-3]和小分子表面活性剂在溶液中能够通过疏水力、静电相互作用、氢键等结合在一起, 在溶液中形成一种新组分——两亲聚合物/表面活性剂复合物, 可引起溶液性质发生变化。黏度法^[4-8]、流变法^[9-10]、表面张力法^[11]、荧光探针法^[12]

等是研究聚合物与表面活性剂在溶液中相互作用的最传统的方法。Biggs 等^[13]提出了二者相互作用的三阶段模型。笔者通过胶束共聚法制备疏水单体为 *N*-苄基-*N*-正丁基丙烯酰胺(BBAM)的新型三元共聚两亲聚合物 P(AM-NaA-BBAM), 并采用荧光探针

收稿日期:2012-11-20

基金项目:国家自然科学基金项目(21273286); 山东省自然科学基金重点项目(ZR2010EZ006); 山东省“泰山学者”建设工程(ts20070704); 长江学者和创新团队发展计划资助(IRT1294); 中国博士后科学基金项目(2012M511558)

作者简介:康万利(1963-), 男, 泰山学者特聘教授, 博士, 博士生导师, 研究方向为油田化学及提高采收率理论与技术。E-mail: kangwanli@126.com。

法、黏度法、流变法等研究其与十二烷基硫酸钠(SDS)的相互作用,探讨二者的相互作用机制。

1 实验

1.1 实验材料

N-苄基-*N*-正丁基丙烯酰胺(BBAM),实验室自制;丙烯酰胺(AM),分析纯;丙烯酸钠(NaA),由等摩尔丙烯酸与氢氧化钠反应制备;十二烷基硫酸钠,分析纯,由无水乙醇重结晶两次提纯得到。

1.2 实验方法

1.2.1 两亲聚合物合成及表征

采用文献[14]方法,以SDS为表面活性剂, $(K_2S_2O_8-NaHSO_3)$ 氧化-还原体系为引发剂,通过自由基胶束聚合法制备三元共聚两亲聚合物P(AM-NaA-BBAM)并用丙酮对产品提纯3次。疏水单体含量(摩尔分数)为1%,聚合物水解度(摩尔分数)为30%,表面活性剂与疏水单体摩尔比为30。采用NICOLET 6700型红外光谱仪测试,KBr压片法对其结构进行表征,结果见图1。其中,2928 cm^{-1} 吸收峰

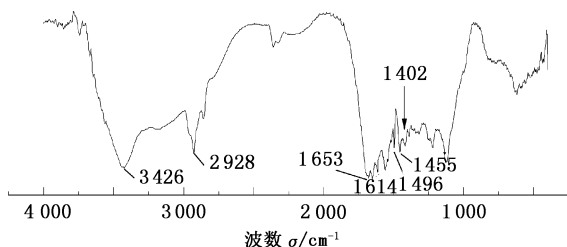


图1 P(AM-NaA-BBAM)的FT-IR谱图

Fig.1 FT-IR spectrum of P(AM-NaA-BBAM)

为正丁基中甲基及亚甲基C—H伸缩振动峰,1455 cm^{-1} 峰为正丁基中甲基弯曲振动峰,1496 cm^{-1} 和1614 cm^{-1} 吸收峰为苯环中C=C骨架振动峰,3426 cm^{-1} 和1653 cm^{-1} 强吸收峰分别为—CONH₂中N—H及C=O伸缩振动峰,1400 cm^{-1} 对应—COO⁻。参照GB12005.1-89,以1 mol/L的NaCl水溶液为溶剂于30℃用乌氏黏度计测定两亲聚合物溶液的黏度,并采用稀释外推法确定聚合物的特性黏数为545.6 g/mL,由 $M=802[\eta]^{1.25}$ 计算得两亲聚合物的相对分子质量为 2.1×10^6 。

1.2.2 黏度的测定

用去离子水配制两亲聚合物待测溶液,用Brookfield DV-II黏度计测定两亲聚合物溶液样品的表观黏度(η_{app}),转速为6 r/min,测定温度为45℃。

1.2.3 荧光法分析

取适量 1.0×10^{-4} mol/L 芘乙醇溶液加到不同质

量浓度的待测两亲聚合物溶液中,使芘的最终浓度为 1.0×10^{-6} mol/L(低浓度的芘对两亲聚合物溶液性质影响不大),将溶液密封避光放置24 h。芘的荧光光谱由Hitachi F4500荧光光度计记录。激发波长335 nm,发射光谱记录范围为350~450 nm,测试温度25℃。荧光强度比 I_1/I_3 可以反映芘所处位置的微极性,从而了解两亲聚合物在溶液中的缔合情况^[15]。

1.2.4 流变性的测定

采用MCR301流变仪(奥地利安东帕公司)的锥板测量系统(锥板直径49.959 mm,间距0.047 mm)测试两亲聚合物溶液的动态黏弹性及剪切流变性。对于动态黏弹性测试,振幅选择在线性黏弹区内,频率扫描为0.1~100 Hz,测试温度为45℃。

2 结果分析

2.1 荧光法

图2为SDS溶液及P(AM-NaA-BBAM)/SDS混合体系 I_1/I_3 随SDS质量浓度变化规律。对于SDS溶液, I_1/I_3 开始随SDS浓度增加变化不大,当SDS质量浓度达一定值时 I_1/I_3 迅速降低,表明溶液中开

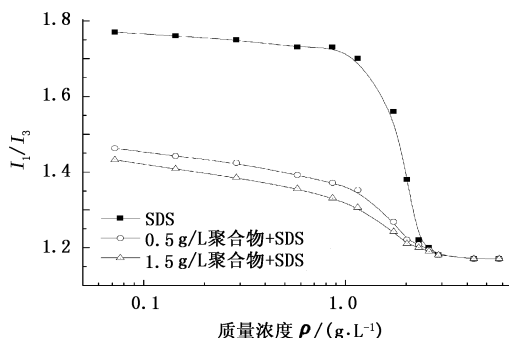


图2 SDS质量浓度对 I_1/I_3 值的影响

Fig.2 Influence of SDS concentration on I_1/I_3 of SDS solution and P(AM-NaA-BBAM)/SDS mixed solution

始有预胶束形成。随着SDS质量浓度的进一步增加,形成自由胶束, I_1/I_3 随SDS质量浓度变化曲线是芘分子由体相水溶液逐渐向预胶束、胶束内核中转移过程的反映。SDS开始形成自由胶束的质量浓度为临界胶束浓度,SDS的临界胶束浓度约为2300 mg/L(8×10^{-3} mol/L)。对于P(AM-NaA-BBAM)/SDS混合体系,由于两亲聚合物的存在, I_1/I_3 一开始便迅速降低,这是由于表面活性剂分子通过疏水作用缔合在两亲聚合物的周围,形成混合胶束,芘分子所处微环境的极性减小,因此 I_1/I_3 下降;当表面

活性剂分子在聚合物链上的结合达到饱和后,随着表面活性剂浓度继续增加,每个混合胶束中平均包含的疏水侧链数减少,直到 SDS 自由胶束形成,芘分子增溶到自由胶束中, I_1/I_3 减小到最低值,即为通常表面活性剂的 I_1/I_3 。此后,芘位于聚合物附近,表面活性剂浓度的增加对其微环境影响不是很大, I_1/I_3 基本保持不变^[5,12]。

2.2 黏度法

图 3 为 P(AM-NaA-BBAM) 黏浓曲线及 SDS 质量浓度对 1.5 g/L P(AM-NaA-BBAM)/SDS 混合体系表观黏度的影响(P(AM-NaA-BBAM)的临界聚集质量浓度约为 1.0 g/L)。

由图 3 看出,P(AM-NaA-BBAM)/SDS 混合体系随 SDS 质量浓度的增加表观黏度增加,达到最大值(SDS 质量浓度约 0.1 g/L);进一步增加 SDS 质量浓度引起表观黏度的降低。无 SDS 时,P(AM-NaA-BBAM)的分子间和分子内缔合使溶液中出现很多疏水微区。加入的 SDS 分子吸附于疏水侧链自组装形成混合胶束,在溶液中形成致密的空间网络结构,改变了聚合物分子链形态及流体力学体积,表观黏度大幅度上升。过量 SDS 的加入,使分子间和分子内缔合被拆散,物理网络结构被破坏,体系表观黏度迅速下降。过量 SDS 在溶液中起到盐效应,压缩扩散双电层,导致聚合物分子链蜷曲,表观黏度降低^[16]。

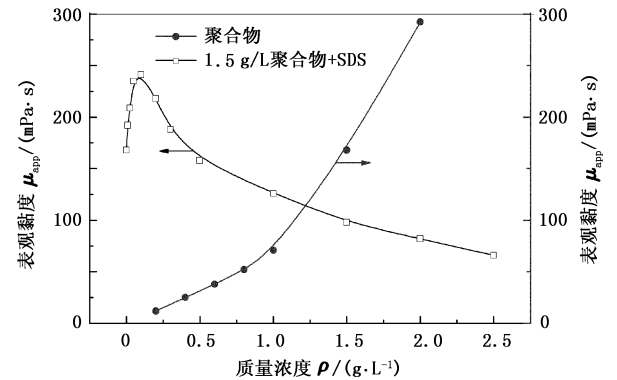


图 3 SDS 质量浓度对混合体系表观黏度的影响
Fig.3 Influence of SDS concentration on viscosity of P(AM-NaA-BBAM)/SDS mixed solution

2.3 流变法

图 4 为 P(AM-NaA-BBAM) 溶液及 P(AM-NaA-BBAM)/SDS 混合体系的黏弹性,聚合物质量浓度为 1.5 g/L。P(AM-NaA-BBAM) 分子中的苯环具有一定的刚性,聚合物溶液的储能模量 $G' >$ 损耗模量 G'' ,溶液的弹性占优势。对 P(AM-NaA-BBAM)/

SDS 混合体系,0.1 g/L 的 SDS 可以增加 P(AM-NaA-BBAM) 的黏弹性而 1.0 g/L 的 SDS 则会降低 P(AM-NaA-BBAM) 的黏弹性。图 5 为 P(AM-NaA-BBAM) 溶液及 P(AM-NaA-BBAM)/SDS 混合体系的流变曲线。0.1 g/L 的 SDS 可以增加 P(AM-NaA-BBAM) 的剪切黏度而 1.0 g/L 的 SDS 则会降低 P(AM-NaA-BBAM) 的剪切黏度。由图 4 和图 5 可知,低质量浓度的 SDS 有助于两亲聚合物在溶液中形成更致密的空间网络结构,从而导致两亲聚合物溶液黏弹性及剪切黏度的增加;而高质量浓度的 SDS 会破坏两亲聚合物在溶液中的致密的空间网络结构,导致两亲聚合物溶液黏弹性及剪切黏度的降低。

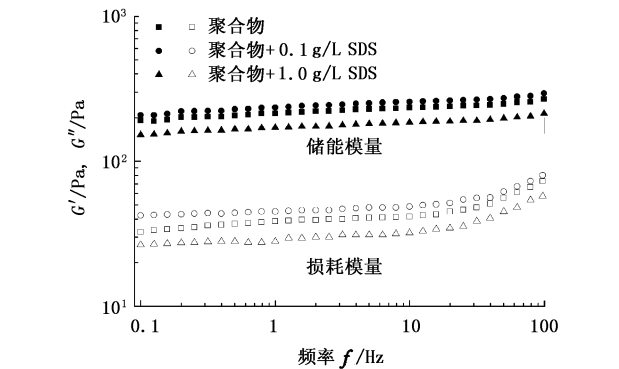


图 4 P(AM-NaA-BBAM) 溶液及 P(AM-NaA-BBAM)/SDS 混合体系黏弹性
Fig.4 Viscoelasticity of 1500 mg/L P(AM-NaA-BBAM) solution and P(AM-NaA-BBAM)/SDS mixed solution

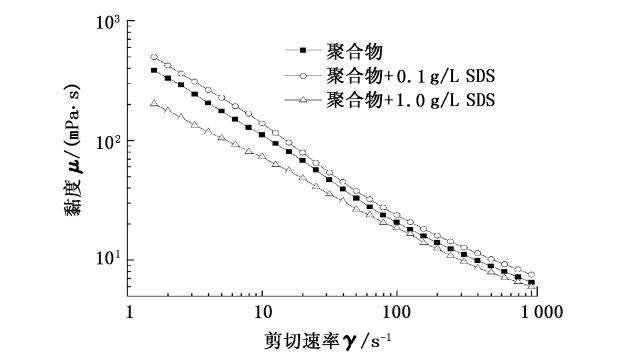


图 5 P(AM-NaA-BBAM) 溶液及 P(AM-NaA-BBAM)/SDS 混合体系流变曲线
Fig.5 Rheological curve of 1500 mg/L P(AM-NaA-BBAM) solution and P(AM-NaA-BBAM)/SDS mixed solution

2.4 机制分析

两亲聚合物与表面活性剂的相互作用见图 6。在纯两亲聚合物溶液中存在着由于疏水基团的缔合作用而形成的聚集体结构及单分子胶束(图 6(a))。而在表面活性剂质量浓度较低时,表面活性

剂会与两亲聚合物产生的“疏水微区”相互作用形成混合胶束,混合胶束中疏水基团的密度大,表面活性剂的加入对两亲聚合物分子间缔合起促进作用,表现出随表面活性剂质量浓度的增大混合溶液黏度增大(图6(b))。当表面活性剂质量浓度超过一定值后,表面活性剂与聚合物链段上的疏水基团相互作用进一步增强,混合胶束中表面活性剂的密度增大,使混合胶束中的共聚物大分子链上的部分疏水侧链单独地增溶于表面活性剂胶束中,从而对聚合物分子链之间的缔合作用产生了屏蔽效应,聚合物分子间缔合作用减弱,使部分高分子聚集体开始解离,交联的聚合物网络受到破坏与解体,导致溶液黏度下降;随着表面活性剂质量浓度的继续增大,此阶段可能由于溶液中存在可解离的高分子聚集体不断减少,新增的表面活性剂所形成的聚集体对溶液黏度的影响程度也逐渐降低(图6(c))^[4, 13]。

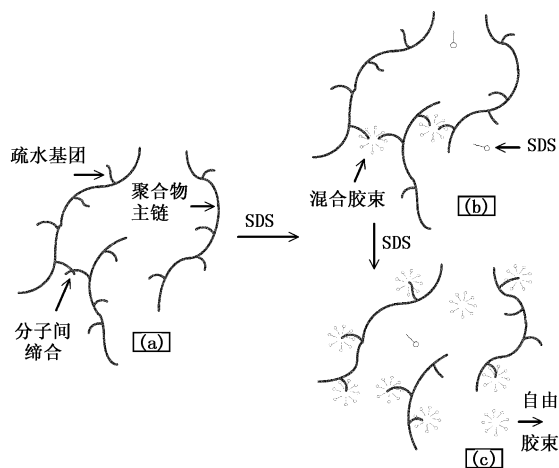


图6 两亲聚合物与表面活性剂作用机制示意图

Fig.6 Schematic diagram of interaction mechanism between amphilipilic polymer and surfactant

3 结束语

合成了一种疏水单体为 *N*-苄基-*N*-正丁基丙烯酰胺(BBAM)的三元共聚两亲聚合物 P(AM-NaA-BBAM),并采用 FT-IR 对其结构进行表征,该聚合物的临界聚集质量浓度约为 1.0 g/L。SDS 质量浓度较低时,P(AM-NaA-BBAM)与 SDS 可以形成混合胶束从而提高 P(AM-NaA-BBAM)/SDS 混合体系中疏水基团的缔合强度,增加混合溶液的表观黏度和弹性;SDS 质量浓度较高时,部分疏水基团单独增溶于表面活性剂胶束中从而破坏两亲聚合物在溶液中形成的空间网络结构,疏水基团的缔合强度降低,混合溶液表观黏度及弹性降低。

参考文献:

- [1] TAYLOR K C, NASR-EL-DIN H A. Water soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: a literature review [J]. J Petrol Sci Eng, 1998,19: 265-280.
- [2] CHASSENIEUX C, NICOLAI T, BENYAHIA L. Rheology of associative polymer solutions [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2011,16:18-26.
- [3] HOLMBERG C, NILSSON S, SINGH S K, et al. Hydrodynamic and thermodynamic aspects of the SDS-EHEC-water system [J]. J Phys Chem, 1992,96:871-876.
- [4] MAGNY B, ILIOPOULOS I, AUDEBERT R, et al. Interactions between hydrophobically modified polymers and surfactants [J]. Progr Colloid Polym Sci, 1992,89:118-121.
- [5] 耿同谋. P(AM/NaAA/DiACn)与十二烷基硫酸钠的相互作用[J]. 应用化工,2009,38(9):1286-1288.
GENG Tong-mou. Interactions between P(AM/NaAA/DiACn) and sodium dodecylsulfate [J]. Applied Chemical Industry, 2009,38(9):1286-1288.
- [6] 陈洪,李二晓,叶仲斌,等. 疏水缔合聚丙烯酰胺与双子表面活性剂的相互作用[J]. 物理化学学报,2011,27(3):671-676.
CHEN Hong, LI Er-xiao, YE Zhong-bin, et al. Interaction of hydrophobically associating polyacrylamide with gemini surfactant [J]. Acta Phys-Chim Sin, 2011,27(3):671-676.
- [7] 朱麟勇,戴玉华,李妙贞,等. 树枝聚醚改性聚丙烯酰胺和阴离子表面活性剂的缔合行为[J]. 化学学报,2003,61(4):671-675.
ZHU Lin-yong, DAI Yu-hua, LI Miao-zhen, et al. Association behaviors of dendritic polyether modified polyacrylamide with anionic surfactant [J]. Acta Chimica Sinica, 2003,61(4):671-675.
- [8] 叶仲斌,施雷庭,杨建军,等. 新型缔合聚合物与表面活性剂的相互作用[J]. 西南石油学院学报,2003,25(1):55-58.
YE Zhong-bin, SHI Lei-ting, YANG Jian-jun, et al. Interaction of hydrophobically associating polymer and surfactant [J]. Journal of Southwest Petroleum Institute, 2003,25(1):55-58.
- [9] ABDALA A A, TONELLIA E, KHAN S A. Modulation of hydrophobic interactions in associative polymers using inclusion compounds and surfactants [J]. Macromolecules, 2003,36:7833-7841.