

聚丙烯酰胺与混合表面活性剂的相互作用

徐桂英 苏红梅 李干佐 刘木辛 李方 毛宏志
(山东大学胶体与界面化学研究所, 济南 250100)

摘要 通过粘度和紫外吸收光谱的测定, 研究了 PAM 与 $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ 混合表面活性剂之间的相互作用. 结果表明, PAM 可与混合表面活性剂形成复合物, 从而使体系表现出典型聚电解质的粘度行为, 可能的机理是, 以疏水力形成的 $R_{12}SO_3^- - R_{11}COOH(Na)$ 预胶束或二聚体通过 PAM - $R_{11}COOH$ 间的氢键力相结合, 进而使大分子链上带有大量负电荷, 静电斥力引起大分子链伸展, 因而产生电粘效应.

关键词: 聚丙烯酰胺 (PAM), 月桂酸钠 ($R_{11}COONa$), 十二烷基磺酸钠 ($R_{12}SO_3Na$), 比浓粘度, 相互作用

聚丙烯酰胺 (PAM) 与单一表面活性剂之间的相互作用已有报道^[1,2], 但它与混合表面活性剂之间的相互作用, 报道得不多. 而在实际应用过程中, 往往将两种或两种以上的表面活性剂与聚合物一起复配使用. 近年来, 为了降低三次采油的成本, 许多国家的学者都集中力量研究表面活性剂 / 聚合物 / 碱三元复合驱油体系. 利用碱与原油中有机酸反应形成的石油皂与外加表面活性剂的协同效应以降低活性剂用量, 而聚合物的加入既有利于控制流度, 提高驱油体系的波及系数, 又可抑制活性剂和碱在油沙上的吸附损失. 在这类体系中必然存在着混合表面活性剂与聚合物之间的相互作用. 因此, 开展聚合物与混合表面活性剂之间相互作用的研究, 对于实际应用将具有重要意义.

本文选择 PAM 和 $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ 混和体系为研究对象, 通过体系比浓粘度和紫外吸收光谱的测定, 探讨了它们之间的相互作用机理.

1 实验

1.1 试剂

PAM 和 $R_{12}SO_3Na$ 的规格同文献 [2]. $R_{11}COONa$ 是由 $R_{11}COOH(A \cdot R \cdot$ 益阳油脂化工厂产品) 与 $NaOH(A \cdot R)$ 中和制得. 配制溶液均用去离子水.

1.2 方法

1.2.1 比浓粘度 (η_{sp}/c_p) 的测定

用稀释型乌式粘度计, 于 40.0 ± 0.1 °C 条件下测得含有不同活性剂的 PAM 溶液的比浓粘度 η_{sp}/c_p , 以它对 PAM 浓度 (c_p) 作图.

1.2.2 紫外吸收光谱

采用 UV-240 型分光光度计 (日本岛津产, 其分辨率大于 0.15nm, 波长准确度为 0.3nm). 测定不同溶液的吸收光谱图, 比较不同体系的最大吸收波长 λ_{\max} .

2 结果与讨论

2.1 混合表面活性剂对 PAM 溶液 η_{sp}/c_p 的影响

$R_{12}SO_3Na$ 和 $R_{11}COONa$ 均为阴离子型表面活性剂, 其混合溶液的性质应与同系物混合物的性质相似. 我们用电导法测得两者摩尔比为 1:1 的混合溶液的电导率 (40.0 ± 0.1 °C), 发现电导率-浓度曲线仅出现一个拐点, 说明两者能形成混合胶束, 混合体系的临界胶束浓度 CMC 为 $1.08 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 介于两个单一活性剂的 CMC 之间. 此结果符合文献报道的规律 [3]. 不同比例的 $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ 混合溶液的相对粘度 (η_r) 测定表明, 各混合溶液的 η_r 均介于两单一组分之间, η_r 与溶液摩尔分数之间的关系没有观察到最大值现象 [4] (图略), 说明该混合表面活性剂溶液无电粘效应发生.

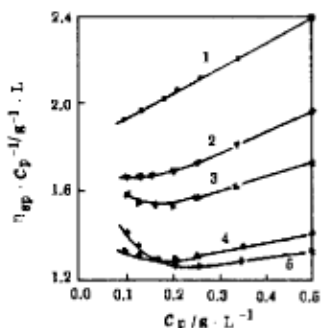


图 1 $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ 对 PAM η_{sp}/c_p 的影响

Fig.1 Effect of $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ on the η_{sp}/c_p of PAM solution

No.	1	2	3	4	5
$10^3 c_{mix} / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	2.5	5.8	7.5	18.8	26.6

含有不同浓度 $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ 混合表面活性剂 (摩尔比为 1:1) 时, PAM 溶液的 η_{sp}/c_p 与 c_p 的关系如图 1 所示. 由此可见, 随活性剂浓度增加, PAM 溶液的 η_{sp}/c_p 降低. 这主要是溶液中的 Na^+ 破坏了大分子链周围的水化膜, 导致大分子链卷曲所致. 但是当混合表面活性剂总浓度大于 $5.0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着溶液被稀释, 却使非电解质的 PAM 溶液 [2] 表现出聚电解质的粘度行为——产生电粘效应, 即 η_{sp}/c_p 曲线出现反常现象. 活性剂浓度越大, 溶液的电粘效应越显著. 这说明荷负电的表面活性剂分子通过某种作用力结合到 PAM 大分子链上了. 大分子链上荷电基团的解离度随溶液被稀释而增大, 故而溶液表现出粘度反常现象. 根据以前的研究得知 [2], 只有 $R_{12}SO_3Na$ 的浓度大于其 CMC 时, PAM 与 $R_{12}SO_3Na$ 之间方可表现出较弱的相互作用. 而本实验中所取混合表面活性剂的浓度, 除 $2.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 外, 其余均小于其 CMC. 说明 PAM 与混合表面活性剂之间的结合, 在其浓度小于 CMC 时就已发生. 可见, 它们之间的作用并非仅仅是 PAM 大分子与混合胶束形成聚体, 而颇似聚合物与活性剂分子以疏水力结合为复合物的结果 [5].

为了探讨 PAM 与 $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ 之间的相互作用机理, 我们首先测定了含 $R_{11}COONa$ 浓度与图 1 中混合表面活性剂总浓度相同时 PAM 溶液的粘度. 发现 $R_{11}COONa$ 浓度小于 $7.5 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, η_{sp}/c_p 均为较好的直线, $R_{11}COONa$ 浓度增

大后, 虽也出现电粘效应, 但均小于含混合表面活性剂的体系 (图略), 例如, $R_{11}COONa$ 浓度为 $2.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PAM 溶液, 其 η_{sp}/c_p 由最低点 $1.18 \text{g}^{-1} \cdot \text{L}$ ($c_{\text{PAM}} = 0.20 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$) 升至 $1.22 \text{g}^{-1} \cdot \text{L}$ ($c_{\text{PAM}} = 0.10 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$); 而相应浓度下的混合表面活性剂体系却为 1.26 和 $1.40 \text{g}^{-1} \cdot \text{L}$. 这些结果表明, PAM 与 $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ 之间的作用强于其与单一活性剂的作用.

其次, 固定混合表面活性剂总浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 研究了 NaOH 加量不同时三种摩尔比 [$r = n(R_{12}SO_3Na)/n(R_{11}COOH)$] 的混合物对 PAM 溶液粘度的影响, 结果示于图 2 中.

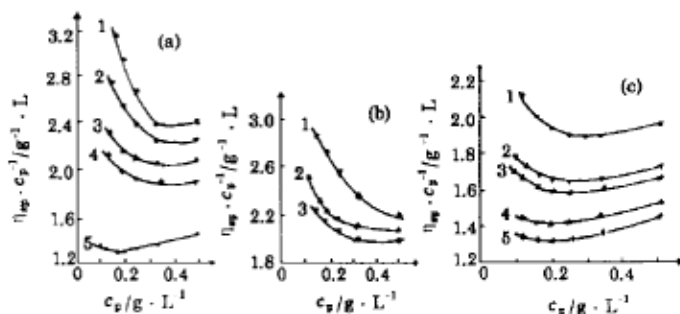


图 2 NaOH 加量对 PAM/ $R_{12}SO_3Na-R_{11}COOH$ 体系电粘效应的影响
Fig.2 Effect of NaOH concentration on the electroviscous effect of PAM/ $R_{12}SO_3Na-R_{11}COOH$ system

(a) $r=1$		(b) $r=1/2$		(c) $r=2$	
No.	$10^3 c_{\text{NaOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	No.	$10^3 c_{\text{NaOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	No.	$10^3 c_{\text{NaOH}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$
1	0.5	1	3.4	1	1.0
2	1.5	2	4.7	2	1.7
3	2.5	3	6.0	3	2.3
4	3.5			4	3.0
5	5.0			5	3.4

这些结果表明, 无论哪种体系, 其 η_{sp}/c_p 均表现出随 NaOH 加量增大而降低, 且有电粘效应减弱这一相似的规律. 在本实验中, NaOH 起着两种作用: 一是调节体系的酸度, 控制 $R_{11}COOH-R_{11}COONa$ 之间的转化; 二是调节体系的离子强度. 随着 NaOH 含量增大, 体系的离子强度增大, 这将导致两种相反的结果, 既可能促使 PAM 大分子链卷曲, 降低体系的粘度并抑制电粘效应^[2]; 也可能使大分子和活性剂分子的疏水性增强, 有利于两者以疏水力相结合^[3], 从而导致电粘效应的增强. 在本实验范围内, 当体系的 NaOH 加量增大时电粘效应变弱的规律表明, PAM 与活性剂分子以疏水力结合的趋势很弱, 比较 NaOH 加量相近时, 不同摩尔比对 PAM 溶液粘度影响的结果, 即图 2(a) 中曲线 4, (b) 中曲线 1 和 (c) 中曲线 5 可见. 相同活性剂浓度下, 羧酸的比例愈大, 体系的 η_{sp}/c_p 值愈高, 电粘效应愈显著. 而同样的 NaOH 加量, 含羧酸量大的体系酸度大, 其电粘效应也强. 这说明 PAM 与羧酸之间的相互作用是导致体系发生电粘效应的主要原因.

2.2 PAM 与混合表面活性剂体系的紫外吸收光谱

据报道^[6], 含有 $-CONH_2$ 和 $-COOH$ 基团的物质, 若其分子间以氢键力结合成复

合物, 则体系的紫外光谱图会发生明显改变, 其 λ_{\max} 将产生红移现象. 为了证实 PAM 与活性剂间形成氢键与否, 我们测定了含有 PAM 和活性剂体系的紫外吸收光谱. 结果表明, 在实验浓度范围内, PAM 与 $R_{12}SO_3Na$ 体系的 λ_{\max} 未发生红移; $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ 混合溶液在 230-190nm 波长范围内无吸收峰, 但含有 PAM 和混合表面活性剂体系的 λ_{\max} 却发生了明显的红移, 以图 3 为例, λ_{\max} 由 PAM 的 203.4nm 红移至 205.3nm. 这表明体系中确有氢键形成. 在同样的条件下 (pH=6), 测得 $0.500g \cdot L^{-1}$ PAM 与 $0.500g \cdot L^{-1}R_{11}COONa$ 混合体系的 λ_{\max} 为 206.0nm. 说明体系中氢键主要是由 PAM 和 $R_{11}COONa$ 形成. 控制体系的 pH 值, 测得各体系的 λ_{\max} , 发现 pH<7 时, λ_{\max} 发生明显的红移, 当 pH=10 时, 红移现象即消失.

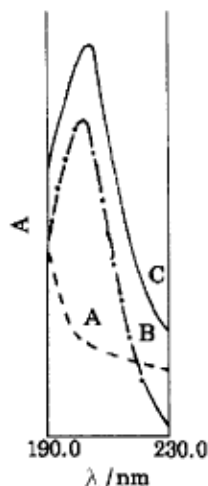


图 3 PAM/ $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ 体系 (pH=6) 的 UV 吸收光谱

Fig.3 The UV spectra of PAM/
 $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ at pH=6
A) $0.250g \cdot L^{-1}R_{12}SO_3Na+$
 $0.250g \cdot L^{-1}R_{11}COONa$
B) $0.500g \cdot L^{-1}PAM$;
C) A+B

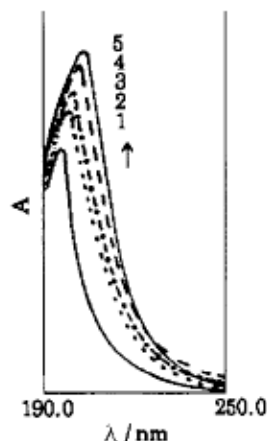


图 4 不同 PAM 浓度时, PAM/ $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ 体系的 UV 光谱图 (pH=6)

Fig.4 The UV spectra of PAM/ $R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa$ with various PAM concentration at pH=6

No.	1	2	3	4	5
$c_{PAM}/g \cdot L^{-1}$	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
$c(R_{12}SO_3Na-R_{11}COONa)$	$=0.250g \cdot L^{-1}$				

众所周知, 在羧酸盐水溶液中, $R_{11}COO^-$ 和 $R_{11}COOH$ 平衡共存, pH 值越低, $R_{11}COOH$ 含量越高, 越易与 PAM 大分子上的 $-CONH_2$ 基形成氢键; 当 pH 升高至一定程度后, 大多数活性剂以 $R_{11}COO^-$ 形式存在, 则不利于氢键形成, 因而 λ_{\max} 的红移现象消失. 对 $R_{11}SO_3^-$ 基团而言, 由于磺酸为强酸, 在溶液中完全解离, 即使在低 pH 条件下, 也不易形成中性的 $-SO_3H$ 基团. 始终为 $-SO_3^-$ 负电基团, 因而不易与 PAM 发生氢键结合. 这就很好地解释了电粘效应随羧酸比例增大和 NaOH 加量减少而增强的现象.

图 4 示出了 PAM 浓度对混合表面活性剂体系紫外吸收光谱的影响. 由此可见, PAM 浓度越大, λ_{\max} 的红移现象越明显. 尽管 PAM 浓度增大, 大分子本身的柔顺性使其

缩成无规线团状,但由于其亲水的 $-\text{CONH}_2$ 基是裸露在水相中,所以仍可以与活性剂的羧基形成氢键, PAM 含量越大,提供的 $-\text{CONH}_2$ 越多,则形成的氢键越多。

由于 $\text{R}_{12}\text{SO}_3\text{Na}$ 与 $\text{R}_{11}\text{COONa}$ 之间的疏水引力大于烷烃链长度相差甚大的两种物质^[7],而 PAM 又是一种水溶性较强的大分子,所以 PAM 与活性剂之间无明显的疏水结合趋势。但是,烃链为 12 或 12 以上碳原子的表面活性剂,在其浓度很小时,溶液中存在的表面活性剂可以形成二聚体^[8],随着活性剂浓度增大,还可形成预胶束^[9],预胶束形成的临界浓度远小于 CMC,预胶束的平均聚集数小于胶束的平均聚集数。以疏水力结合在一起混合表面活性剂二聚体或预胶束,再以氢键力与 PAM 大分子结合,形成聚合物-混合活性剂复合物是完全可能的。此复合物带有较多的负电荷,致使大分子处于更伸展的状态,则体系的流动阻力增加。因而表现出低 pH 时体系的电粘效应增强。而当混合活性剂的浓度大于其 CMC 时,大分子不仅可以氢键形式结合于混合胶束上,而且可以渗透到胶束的界面区域,参与胶束的形成^[10]。胶束表面极性端基所带的大量负电荷,使大分子伸展程度增强,所以体系的电粘效应随活性剂浓度增大而增强。

PAM-混合表面活性剂体系的电粘效应稍强于 PAM- $\text{R}_{11}\text{COONa}$ 体系的现象表明, $\text{R}_{12}\text{SO}_3\text{Na}$ 的存在,更有利于 PAM-混合表面活性剂复合物的伸展,很可能是 $\text{R}_{12}\text{SO}_3^- - \text{R}_{11}\text{COOH}(\text{Na})$ 二聚体或预胶束的复合物伸展程度强于后者,因而 PAM-混合表面活性剂体系产生的电粘效应比 PAM- $\text{R}_{11}\text{COONa}$ 体系的强些。

3 结论

(1) $\text{R}_{12}\text{SO}_3\text{Na}-\text{R}_{11}\text{COONa}$ 混合表面活性剂体系可以形成混合胶束或预胶束,其 CMC 介于两单一组分之间,混合体系的粘度未表现出电粘效应。

(2) PAM 与混合表面活性剂之间的相互作用随体系被 NaOH 中和程度增大而减弱,在中性或酸性环境中,活性剂浓度小于其 CMC 时,体系即表现出电粘效应。此电粘效应随活性剂浓度增大而增强。

(3) 紫外吸收光谱研究表明, PAM- R_{11}COOH 间的氢键缔合在 PAM 与混合表面活性剂之间的相互作用中占主导地位。即以疏水力缔合的混合表面活性剂预胶束或胶束,通过氢键结合到 PAM 大分子链上,从而导致大分子链上带有较多的负电荷,静电斥力和空间阻碍使得大分子链伸展,因此 PAM 溶液表现出聚电解质的粘度行为。

参 考 文 献

- 1 Sabbadin J, Moigne J Le, Francois J. Study of the Interaction Between Surfactants and Polyacrylamide of various Hydrolysis Degree. Surfactant in Solution, Vol.2, 1982, 1377
- 2 徐桂英, 顾影慧, 曾利容等. 物理化学学报, 1992, 8:353
- 3 赵国玺, 表面活性剂物理化学, 第一版, 北京大学出版社, 1984, 第五章
- 4 Hirota Uchiyama, Mashiko Abe, Keizo Oginc. J. Colloid Interface Sci. 1990, 138:69
- 5 Arai H, Murata M, Shinoda K. J. Colloid Interface Sci., 1971, 37: 223
- 6 张春光, 侯万国, 王果庭. 高分子学报, 1988, 6:223
- 7 潘恒国, 肖安民, 华西苑. 日用化学工业, 1990, 1:1
- 8 Bery R. L. USERDA Bartiesville Energy Research Center, Report, BERG/TPR 77/3, 1077

The Interaction between Polyacrylamide and Mixed Surfactants

Xu Guiying Su Hongmei Li Ganzuo Liu Muxin Li Fang Mao Hongzhi
(*Institute of Colloid and Interface Chemistry, Shandong University, Jinan, 250100*)

Abstract The interaction between polyacrylamide (PAM) and sodium dodecyl sulfonate ($R_{12}SO_3Na$)-Laurate ($R_{11}COONa$) mixture in various NaOH concentration and mole ratio $n(R_{12}SO_3Na)/n(R_{11}COONa)$ have been studied by viscosity and ultraviolet-visible spectroscopy. The reduced viscosity measurements show that PAM/ $R_{12}SO_3Na$ - $R_{11}COONa$ mixed solutions exhibit viscometric behavior of polyelectrolyte-electro-viscous effect. This phenomenon appears even when the concentration of mixed surfactant is smaller than their CMC. The electro-viscous effect of mixed systems increases with the raise of $R_{11}COONa$ amount and the decrease of the concentration of NaOH. These results indicate the complex of PAM-mixed surfactant was taking shape in solution. It was found from ultraviolet-visible spectroscopy that hydrogen bond was formed between PAM and $R_{11}COOH$. The premicelle formation in surfactant solution is possible as concentration of surfactant is smaller than CMC. Therefore, we guess that interaction between PAM and mixed surfactant occurs due to premicelle of mixed surfactants binding to the macro-molecule of PAM by the hydrogen bond of PAM- $R_{11}COOH$ before the formation of the normal micelle.

Keywords: Polyacrylamide (PAM), Sodium dodecyl sulfonate, Laurate, Reduced viscosity, Interaction