

## 疏水改性聚丙烯酰胺的增粘机理研究\*

陈洪 韩利娟 徐鹏 罗平亚

(西南石油学院油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 南充 637001)

**摘要** 通过与聚丙烯酰胺(PAM)对比, 使用荧光光谱、紫外光谱、原子力显微镜以及流变性实验对疏水改性聚丙烯酰胺(HMPAM)的溶液行为和微观结构进行了研究. 通过荧光实验  $I_3/I_1$  值的变化确定了 HMPAM 的临界缔合浓度. 结合荧光、紫外及流变性实验, 对 HMPAM 在溶液中通过疏水缔合形成疏水微区、超分子聚集体及发展到空间网络的结构变化进行了研究. 用原子力显微镜证实了 HMPAM 溶液中网络结构的存在. 对 HMPAM 表现出的特殊流变性从微观上找到了依据, 提出了 HMPAM 的增粘机理.

**关键词:** 疏水改性聚丙烯酰胺, 荧光光谱, 紫外光谱, 原子力显微镜, 表观粘度

**中图分类号:** O648, O641

疏水缔合水溶性聚合物(HAWSP)是指在亲水聚合物的链段上引入少量疏水基团( $< 2\%$ , 摩尔分数)的水溶性聚合物. HAWSP 由于疏水效应, 其溶液性质具有不同于一般水溶性聚合物的特殊流变性, 一直受到科学工作者极大的关注<sup>[1]</sup>. HAWSP 良好的增粘性和剪切稀释性, 已得到了大家的共识. 因此, 研究 HAWSP 溶液的微观结构以及溶液行为对高分子设计具有十分重要的指导意义; 对于涉及水基流体应用的其它行业如石油工程、涂料工业、颜料油漆、药物控制与释放、环境工程、流体输运及生命科学的研究也有借鉴意义; 同时, 所建立的研究方法对于超分子体系的结构表征和聚合物亚浓溶液性能探索也具有参考价值. 本文主要研究了疏水改性聚丙烯酰胺(HMPAM), 它是 HAWSP 中研究较多的一种.

## 1 实验部分

### 1.1 试样与仪器

十八烷基-二甲基烯丙基氯化铵( $C_{18}$ DMAAC), 化学纯(四川光亚科技公司提供), 其化学结构通过核磁共振证实<sup>[2]</sup>; 无水乙醇, 分析纯(上海马陆制药厂); 丙烯酰胺(AM), 分析纯(临海化学厂); 无水碳酸钠及无水亚硫酸钠, 分析纯(重庆北碚精细化工厂); 丙烯酸(AA), 分析纯(成都科龙化学试剂厂); 过硫酸钾, 分析纯(上海爱建试剂

厂); 芘(Py), 纯度大于 99%, Aldrich<sup>®</sup>公司提供.

F-4500 荧光分光光度计及 U-3010 紫外分光光度计, HITACHI 生产; 布氏粘度计(Brookfield Viscometer), 美国制造; Nanoscope IIIa 原子力显微镜, Digital Instruments 公司生产.

### 1.2 试样的制备

#### 1.2.1 试样的合成

样品的合成方法: 将丙烯酰胺、丙烯酸钠(无水碳酸钠与丙烯酸)、十八烷基-二甲基烯丙基氯化铵按摩尔比(如表 1 所示)加入有搅拌器、回流冷凝管、温度计和氮气通入的三颈瓶中. 调整体系的  $pH = 6.0 \sim 7.0$ , 氮气保护, 采用过硫酸钾/亚硫酸钠类氧化还原剂引发体系, 二次蒸馏水为溶剂, 反应单体的总浓度为  $10\% \sim 15\%$  (质量百分数), 引发剂的用量为  $0.03\% \sim 0.08\%$  (质量百分数), 在  $50 \sim 60\text{ }^\circ\text{C}$  共聚反应 24 h. 产物用无水乙醇多次沉淀提纯, 去掉未反应的单体和溶解于乙醇的低聚物, 然后在  $40 \sim 50\text{ }^\circ\text{C}$  真空干燥器内烘干至恒备用. 由于采用同

表 1 聚合物的合成及物性参数

Table 1 Ingredients for syntheses, yields and characteristic data of polymer

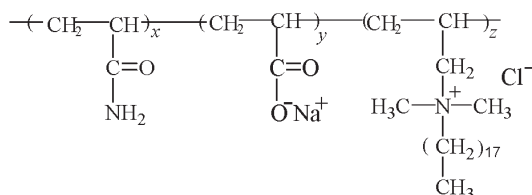
Sample	$x_{AM}$	$x_{NaAA}$	$x_{C_{18}DMAAC}$	Yield (w, %)	Intrinsic viscosity ( $\eta/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Huggins constant ( $K_b$ )
P142	0.89	0.10	0.01	81.7	590.8	3.38
PAM	0.90	0.10	0	83.4	1712.5	0.285

种引发剂, 在相同的条件下, 三种单体都可以均聚, 且十八烷基-二甲基烯丙基氯化铵的均聚物可溶于乙醇. 若三元共聚反应时间在 30 min 以内, 反应产物完全被乙醇溶解. 因此, 用乙醇提纯后, HMPAM 样品(代号为 P142)主要由分子量较高的三元共聚物组成, 另外可能含有少量的分子量较大的丙烯酰胺与丙烯酸钠的二元共聚物和更少量的丙烯酰胺或丙烯酸钠与十八烷基-二甲基烯丙基氯化铵的二元共聚物. PAM 的合成方法同上.

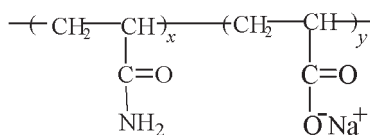
由于疏水改性聚丙烯酰胺与聚丙烯酰胺较为类似, 借鉴研究聚丙烯酰胺的方法来研究疏水改性聚丙烯酰胺. 由于特性粘度实质上反映在无限稀释的情况下聚合物的流体力学尺寸, 因此, 有必要在同等条件下比较 P142 和 PAM 的特性粘度. 故借用国家标准关于测定聚丙烯酰胺特性粘度的方法来研究 P142 和 PAM.

用乌氏粘度计, 在 30 °C 下, 参考国家标准 GB12005.1-89 规定的方法测定样品的特性粘度, 结果如表 1 所示.

### 1.2.2 试样的结构



疏水改性聚丙烯酰胺 (P142)



聚丙烯酰胺 (PAM)

## 1.3 试样的溶液行为和微观结构研究

### 1.3.1 荧光光谱实验

在室温下使用精度为 0.0001 g 的分析天平, 准确称取样品 P142、PAM 于锥形瓶中, 用二次蒸馏水溶解, 磁力搅拌器搅拌 24 h, 分别配成各种浓度的聚合物. 称取一定量芘的乙醇溶液于烧瓶中, 加入所需量的二次蒸馏水和聚合物, 配成溶液中芘含量约为  $1 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的不同浓度聚合物溶液, 在 40 °C 水浴中恒温振荡 72 h 充分混合备用.

实验条件: 室温 25 °C, 荧光的激发波长为 335 nm<sup>[3]</sup>, 激发狭缝宽度为 5 nm, 发射狭缝宽度为 5 nm, 发射波长范围 350 ~ 550 nm, 样品没有通过去气泡处理.

### 1.3.2 紫外光谱实验

样品与荧光实验的样品相同. 紫外实验的具体参数: 扫描波长范围 250 ~ 300 nm, 扫描速度  $120 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$ , 狭缝宽度 2 nm, 取样间隔 0.5 nm, 在最大吸收波长  $\lambda_{\text{max}} = 272 \text{ nm}$ <sup>[4]</sup> 测定溶液的吸光度.

### 1.3.3 AFM 电镜实验

取一小滴聚合物溶液滴加在新鲜解理的云母表面上, 使溶液在云母片上形成一层薄薄的液膜, 然后移到 AFM 的载物台上, 室温、大气环境下进行 AFM 观察, 所用探针为商用  $\text{Si}_3\text{N}_4$  探针, 微悬臂长度 100  $\mu\text{m}$ , 力常数  $0.58 \text{ N} \cdot \text{m}^{-1}$ , 所有图像均在恒力模式下获得.

### 1.3.4 粘度实验

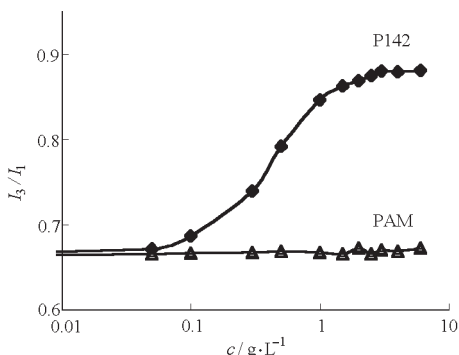
使用布氏粘度计在 25 °C、恒定转速 (6 rps) 下, 分别测定 P142 和 PAM 聚合物样品不同浓度时的表观粘度.

## 2 结果与讨论

### 2.1 荧光光谱实验

在室温下芘探针的荧光发射谱中可发现有 I ~ V 的 5 个振动带, 当所用溶剂性质不同时, 可以在无大光谱位移发生的条件下观察到不同振动带强度有较大变化. 其中带 I ( $I_1$ ) 在 372 nm 附近, 带 III ( $I_3$ ) 在 383 nm 附近.  $I_3$  在非极性溶剂中是较强的, 因此  $I_3/I_1$  常用来表征其所处环境极性的强弱<sup>[5]</sup>,  $I_3/I_1$  越小表明芘探针所处环境的极性越大, 如若  $I_3/I_1$  越大则表明芘探针所处环境的极性越小.

图 1 是样品的  $I_3/I_1$  与聚合物浓度的关系. 从图 1 可以看出, P142 和 PAM 样品的变化趋势大相径庭. 对于 P142 来说, 浓度极低 ( $< 0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 时,  $I_3/I_1$  值较小且随浓度的变化很小,  $I_3/I_1$  值较小反映芘探针所处环境的极性较大, 说明在聚合物浓度极低时, 溶液中几乎没有, 或者有极少数的疏水微区存在. 这主要是由于在极稀浓度下, 大分子之间的距离较远, 聚合物分子的疏水基团之间发生疏水缔合的机会和数量均很小, 即使存在大分子内的自缔合, 也会因为聚合物浓度太稀, 而使得疏水微区的量很少. 当聚合物浓度达到  $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  时,  $I_3/I_1$  开始上升, 表明溶液中开始有疏水微区生成. 这一现象可解释为: 聚合物分子间疏水基团相互缔合, 溶液中生成超分子聚集体, 形成疏水微区; 根据相似相容原理, 非极性的芘分子会增溶到疏水微区中, 随聚合物浓度的增加, 溶液中疏水微区的数量跟着增加, 芘探针所处环境的极性就不断地减小.

图1  $I_3/I_1$  与聚合物浓度的关系Fig. 1  $I_3/I_1$  vs concentration of polymers

$I_3/I_1$  开始上升的转折点对应的聚合物浓度,即为聚合物疏水基团之间出现缔合的浓度,称为临界缔合浓度(critical associating concentration).当聚合物浓度超过  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  后,  $I_3/I_1$  上升趋势减慢,曲线趋于平缓,芘探针所处环境的极性已趋于最小,表明这时芘分子开始大量增溶到疏水微区中.芘分子大量增溶的条件是溶液中有大量的疏水微区存在.因此,曲线上出现的第二个转折点表明此时溶液中的疏水微区开始大量生成.这时大分子会以疏水微区为纽带,形成遍布整个溶液空间的网络结构,使溶液粘度大幅上涨.

对于 PAM 而言,由于 PAM 自身不带有疏水基团,在溶液中不形成疏水微区,因此,  $I_3/I_1$  不随聚合物 PAM 浓度变化而变化.

## 2.2 紫外光谱实验

在紫外实验中,通常可使用萘、蒽、芘等物质作为探针,在其最大吸收波长处测定溶液的吸光度,以反映萘、蒽、芘等物质的增溶情况<sup>[4]</sup>.由于萘、蒽、芘等是非极性物质,容易增溶到非极性环境中,紫外吸光度的大小可反映探针增溶到非极性环境中的多寡<sup>[7-8]</sup>.本研究采用芘作为探针物质,对聚合物 P142 和 PAM 溶液行为进行了表征,实验结果见图 2.

图 2 中 P142 的曲线上出现了一处转折点.转折点之前,芘探针在疏水微区中的溶解度较小,吸光度较低,反过来也说明溶液中的疏水微区数量少;转折点之后,吸光度上升趋势加快,说明溶液中开始有大量的疏水微区生成,为芘的大量增溶提供了非极性环境,而大量的疏水微区生成一定会导致溶液结构网络化,极大地增加溶液粘度.图 2 中 P142 的转折点对应于图 1 中 P142 的第二个转折点.

对于 PAM 而言,曲线的变化相当平缓,因为 PAM 在水中不能形成疏水微区,芘探针所处环境极性较大,使得吸光度很小且变化不大.

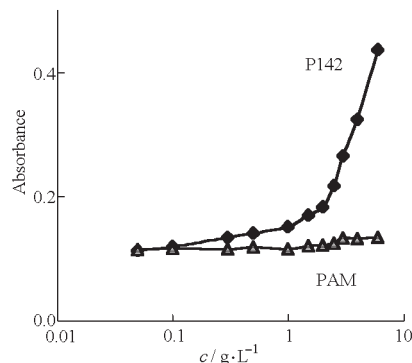


图2 紫外吸光度与聚合物浓度的关系

Fig. 2 Absorbance of UV vs concentration of polymers

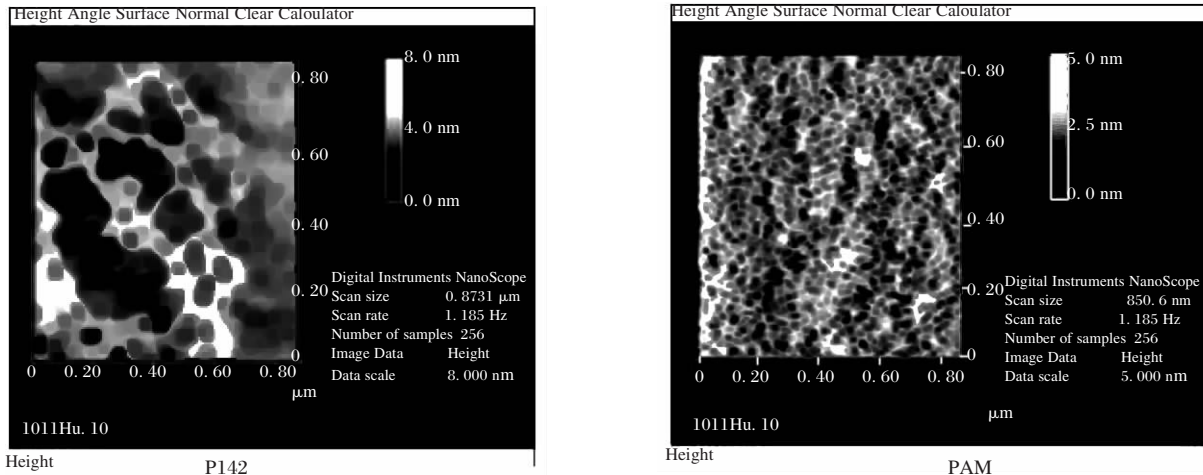
## 2.3 AFM 下聚合物溶液的结构

图 3 是样品的 AFM 图像.对于 P142,从图 3 可以清楚看出,在  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度点处,聚合物溶液形成了明显的空间网络结构,证实了荧光、紫外实验的判断.图中亮的部分是聚合物分子突出的骨架,图中所出现的空间网络是一种无规的网络结构,反映出溶液中疏水微区的分布也是无规的,这是由于聚合物 P142 链上疏水基团是无规分布造成的.对于 PAM,却没有发现明显的网络结构,只可见一些大小不一的团状物质存在,这是由于 PAM 在溶液中存在因自身以及分子间的缠结而形成的线团,不过这种缠结力比疏水缔合力要小得多,因此在较稀浓度下( $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),溶液中不易生成网络结构.

## 2.4 聚合物的表观粘度

图 4 为表观粘度与聚合物浓度的关系.从图 4 可以看出,在较低聚合物浓度时( $< 1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ),PAM 的表观粘度随浓度的增加而增加,但上升幅度比较缓慢;对于 P142,虽然 P142 的特性粘度小于 PAM 的特性粘度(见表 1),然而由于 P142 溶液中超分子聚集体的生成,表观分子量增大,从而使得 P142 的表观粘度大于 PAM 的表观粘度,不过此时表观粘度随浓度增加变化比较缓慢.当浓度大于  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  后,即使 PAM 在溶液中存在分子间的缠结而在一定程度上使粘度增加,但未能在溶液中形成特殊的结构,使得 PAM 的表观粘度小于 P142 的表观粘度;在 P142 的表观粘度-聚合物浓度的曲线上出现一处转折点,这个转折点恰好与荧光、紫外实验出现的转折点相对应,转折点之后 P142 溶液的表观粘度剧烈增加,这主要是由于在  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  浓度点附近,P142 溶液中已形成了网络结构,且浓度增大网络结构增强,表现为表观粘度随浓度增加急速上涨.

## 2.5 疏水改性聚丙烯酰胺的增粘机理

图3 聚合物 P142 和 PAM 浓度为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  的 AFM 图Fig. 3 AFM images of P142 and PAM at concentration  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 

影响聚合物溶液表观粘度的两个主要因素是聚合物分子的流体力学尺寸和因分子间作用形成高分子链束的流体力学尺寸。(1)稀溶液增加粘度以增加平均分子量为主,聚合物的粘度对分子量具有依赖性<sup>[9]</sup>。一般地,聚合物的粘度随着分子量的增加而增加,因此靠增加分子量、增加分子链伸展程度来增大聚合物分子的流体力学尺寸,是以往指导设计高粘度聚合物的主要理论依据。然而,过高分子量具有众所周知的制造困难和易于剪切降解,在实际应用中可能达不到预期的效果。(2)除单纯靠增加分子量而增加聚合物分子链的流体力学尺寸外,通过分子链的高级结构即通过缔合形成三级结构来获得水溶液的优良流变性,则是另一条提高溶液粘度的途径。缔合的方式可以通过离子键、氢键、疏水基间的范德华力三种方式。

由于 P142 是一种两性聚合物,在溶液中电离出的羧酸根与铵离子存在静电相互作用,大分子链

间以离子键方式缔合,会提高流体力学尺寸,增大粘度。但是在淡水、稀溶液中,由于季铵离子的含量较少且靠近主链,加之联结在铵离子上的疏水烷基体积庞大,使得铵离子与其它大分子的羧酸根发生静电作用的机会较少,而使铵离子主要与自身大分子上的羧酸根发生静电作用而形成内盐,造成高分子链收缩。有文献<sup>[11-12]</sup>报导在外加盐的作用下,内盐键会被破坏,分子链扩张而使流体力学体积增大,粘度才有一定的增加。因此,尽管溶液中存在少量因静电吸引而形成的大分子链间缔合的“非内盐”型缔合,也会因有较多“内盐”型的缔合方式存在,而使流体力学尺寸变化不大,表现为对溶液的粘度影响不大。另外,羧酸根之间的静电排斥会使大分子链伸展,可在一定程度增大流体力学尺寸,提高溶液粘度。但是 P142 和 PAM 的羧酸根含量相同,因此静电排斥对两者的影响也应该一样。

从上述的实验结果可以看出,溶液的疏水微区、网络结构与溶液的表观粘度存在一定的联系。比如,从荧光实验可以看出, P142 在极稀溶液 ( $0.1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 中即可通过疏水缔合形成超分子聚集体,关于这一点冯玉军<sup>[10]</sup>和徐鹏<sup>[6]</sup>还借助动态光散射给予了证实。正是由于超分子聚集体的形成,使得即使在极稀溶液中,特性粘度小的 P142 已具有比特性粘度大的 PAM 更大的表观粘度。从荧光和紫外实验,发现在浓度约为  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  处,溶液中的疏水微区数量开始猛增,这反映溶液中超分子聚集体的数量增多和聚集体结构进一步增强,预示着溶液网络结构的出现和溶液表观粘度急速上涨。在这一浓度点的 AFM 照片上, P142 清楚地出现了结构较强的网络结构, PAM 则没有出现这种特殊的结构。再结

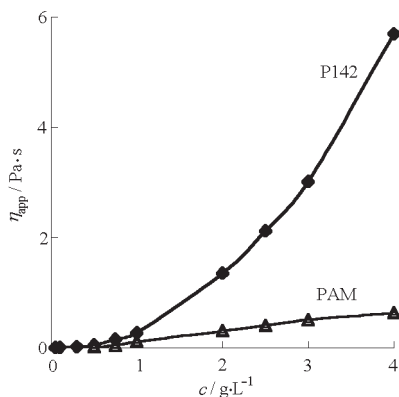


图4 表观粘度与聚合物浓度的关系

Fig. 4 Apparent viscosity vs concentration of polymers

合粘度实验结果发现, 浓度小于  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  之前, 尽管 P142 比 PAM 的表观粘度大, 但未出现暴涨的情况; 当浓度大于  $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$  之后, P142 的表观粘度急剧上升, PAM 的表观粘度则增加得极其缓慢. 这些都表明随着浓度的增大, P142 在溶液中形成了特殊的网络结构, 而 PAM 溶液不会形成这种特殊的结构, 随着浓度的增大只会出现分子线团之间缠结, 所以宏观表现为 P142 的粘度远远大于 PAM 的粘度, 而这就是导致 P142 与 PAM 表观粘度相差巨大的直接原因.

因此, 在稀溶液中, 对于 P142, 溶液的疏水缔合作用对溶液粘度的贡献占主导地位, 而静电作用对溶液粘度的影响较小.

由此, 疏水改性聚丙烯酰胺的增粘机理可描述为: 疏水改性聚丙烯酰胺是因其疏水效应, 在极稀溶液中通过疏水缔合形成超分子聚集体, 比如形成二聚体、三聚体、多聚体等; 超分子聚集体的形成增加了聚合物的表观分子量, 使得聚合物溶液的表观粘度增加; 溶液浓度继续增加, 使得聚集体数量增多且结构加强, 最后导致溶液空间网络结构的出现, 溶液的粘度也因此快速增加.

**致谢** 感谢中国科学院化学研究所白春礼院士、王琛研究员及朱传风副研究员对本研究提供的帮助与支持. 感谢中国科学院理化技术研究所李妙贞研究员和王尔鉴研究员对本研究给予的指导.

## The Thickening Mechanism Study of Hydrophobically Modified Polyacrylamide\*

Chen Hong Han Li-Juan Xu Peng Luo Ping-Ya

(State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation Engineering, Southwest Petroleum Institute, Nanchong 637001)

**Abstract** Hydrophobically modified polyacrylamide(HMPAM) has been synthesized. The behaviour and microstructure of HMPAM in aqueous solution, compared with polyacrylamide (PAM) have been studied by means of fluorescence and UV spectra, atomic force microscope and apparent viscosity test. The critical association concentration of HMPAM has been determined by the change of the value of  $I_3/I_1$  of the fluorescence spectra. The results of fluorescence, UV and viscosity test show that with the increase of HMPAM concentration, hydrophobic domain, supermolecular aggregate and even space network structure can be formed in the solution by the hydrophobic association of HMPAM. The latter has been further confirmed by atomic force microscope. A mechanism for the increase of the viscosity of HMPAM solution has been suggested.

**Keywords:** Hydrophobically modified polyacrylamide, Fluorescence spectrum, UV spectrum, AFM, Apparent viscosity

Received: April 2, 2003; Revised: July 4, 2003. Correspondent: Chen Hong (E-mail: chenh@swpi.edu.cn; Tel: 0817-2642544).

\*The Project Supported by NKBRFS(G1999022502)

## References

- 1 Winnik, F. M.; Regismond, S. T. A.; Goddard, E. D. *Langmuir*, **1997**, **13**(1): 111
- 2 Zheng, Y. Ph. D. Dissertation. Nanchong: Southwest Petroleum Institute, 1999 [郑焰. 博士学位论文. 南充: 西南石油学院, 1999]
- 3 Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W.; Francois, J. *Macromolecules*, **1996**, **29**(6): 2229
- 4 Zheng, Y. Y.; Jiang, L. Q.; Zhao, J. X.; Xu, X. Z. *Chem. J. Chinese Universities*, **2000**, **22**(4): 617 [郑玉婴, 江琳沁, 赵剑曦, 许秀枝. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2000**, **22**(4): 617]
- 5 Bromberg, L. E.; Barr, D. P. *Macromolecules*, **1999**, **32**(11): 3649
- 6 Xu, P. Ph. D. Dissertation. Nanchong: Southwest Petroleum Institute, 2001 [徐鹏. 博士学位论文. 南充: 西南石油学院, 2001]
- 7 Morisue, T.; Moroi, Y.; Shibata, O. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**(49): 12995
- 8 Moroi, Y.; Mitsunobu, K.; Morisue, T.; Kadobayashi, Y.; Sakai, M. *J. Phys. Chem.*, **1995**, **99**(8): 2372
- 9 Feng, X. D.; Zhang, Z. Y.; Shi, L. H. *Polymer dictionary*. Beijing: China Petrochemical Press, 1997: 486 [冯新德, 张中岳, 施良和. 高分子辞典. 北京: 中国石化出版社, 1997: 486]
- 10 Feng, Y. J. Ph. D. Dissertation. Nanchong: Southwest Petroleum Institute, 1999 [冯玉军. 博士学位论文. 南充: 西南石油学院, 1999]
- 11 Ye, L.; Huang, R. H. *Polymer Materials Science & Engineering*, **1998**, **14**(3): 67 [叶林, 黄荣华. 高分子材料科学与工程(*Gaofenzi Cailiao Kexue yu Gongcheng*), **1998**, **14**(3): 67]
- 12 McCormick, C. L.; Johnson, C. B. *Polymer*, **1990**, **31**: 1100