

引用格式:赵禧阳,李小瑞,马国艳. 疏水缔合两性聚丙烯酰胺的制备及性能评价[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(1): 18—22

Zhao Xiyang, Li Xiaorui, Ma Guoyan. Preparation and characterization of hydrophobically associated amphoteric polyacrylamide[J]. Science Technology and Engineering, 2018, 18(1): 18—22

疏水缔合两性聚丙烯酰胺的制备及性能评价

赵禧阳 李小瑞* 马国艳

(陕西科技大学轻工助剂化学与技术教育部重点实验室,西安 710021)

摘要 以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和一种功能性疏水长链烷基烯丙基氯化铵(RM18)为原料,采用反相乳液聚合法制备出一种疏水缔合两性聚丙烯酰胺乳液(AP-AM)。确定了最佳反应条件:乳化剂占油相体积分数12.5%,总单体质量分数25%,pH=6~7,起始反应温度30℃,反应时间6h。在最佳反应条件下,利用红外光谱(FT-IR)、动态激光光散射粒径分析仪和动态流变仪对乳液AP-AM的结构及性能进行了表征。结果表明:AP-AM乳液平均粒径在100nm左右,分布集中,乳液稳定,在170s⁻¹的剪切速率下,随着时间的延长,黏度逐渐下降,最终仍能稳定在93mPa·s,具有良好的剪切稀释性。

关键词 聚丙烯酰胺 疏水缔合 反相乳液聚合
中图分类号 TE39 TQ326; **文献标志码** B

聚丙烯酰胺(PAM)侧链上含有酰胺基使其具有良好的水溶性,并可以通过改性、接枝和交联等方法得到多种衍生物^[1-3]。工业生产聚丙烯酰胺的主要方法有水溶液聚合、分散聚合和反相乳液聚合法等,其中水溶液聚合法目前应用较为广泛和成熟^[4-6],该方法工艺简单,但粉状产品溶解度低,烘干过程中能耗高,反相乳液聚合以其反应快、散热好、分子量高且副反应少等优点正成为合成聚丙烯酰胺类产品的一种重要手段^[7],疏水缔合聚丙烯酰胺就是合成聚合物的同时向其中引入疏水基团,大分子链通过疏水缔合作用形成以分子缔合为主的超分子三维网状结构^[8],流体力学体积增大,黏度显著增加。本研究以阴离子2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和丙烯酰胺(AM)为原料,引入阳离子长链烷基烯丙基氯化铵RM18,水解的聚丙烯酰胺分子链上引入两性亲水基团,在氢键或范德华力的作用下分子之间疏水缔合形成物理网状结构,减弱了分子内的缔合作用,体系黏度增加,合成了具有良好的增稠、耐盐和抗剪切^[9-11]的疏水缔合两性聚丙烯酰胺乳液AP-AM,讨论了各因素对聚合反应的影响,从而确定了最佳合成条件,并对该聚合物AP-

AM进行了结构表征和性能测试。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

丙烯酰胺(AM),工业品,质量分数>90%,天津市科密欧化学试剂有限公司;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),分析纯,无锡新宇化工有限公司;长链烷基烯丙基氯化铵(RM18),分析纯,市售;溶剂油,市售;Span80、OP-10、Tween-80,化学纯,天津市福晨化学试剂厂;过硫酸铵、亚硫酸氢钠,分析纯,天津市河东区红岩试剂厂;脂肪醇聚氧乙烯醚MOA-7,工业级,海安石油化工厂;实验用水均为高纯水。

乌氏黏度计;VECTOR—22型傅里叶红外光谱仪(FT-IR),德国布鲁克Bruker公司;Mastersizer2000激光粒度仪,英国Malvern公司;动态流变仪,美国TA公司。

1.2 聚合物AP-AM的制备

在装有温度计、搅拌器和通氮气管的三口烧瓶中加入溶剂油和乳化剂,快速搅拌使之分散均匀;按配比称取AM、AMPS、RM18、H₂O和过硫酸铵,用玻璃棒搅拌至充分溶解后,缓慢加入油相中,快速搅拌乳化30min后可得到均匀稳定的反相乳液体系,向该体系乳液中持续通N₂40min后缓慢滴加亚硫酸氢钠水溶液引发聚合反应,当体系温度升高到50℃时停止滴加并关闭N₂,继续保温反应6h得到乳液聚合物AP-AM。

2017年5月29日收到 国家自然科学基金(20876093)资助
第一作者简介:赵禧阳(1991—),女,陕西西安人,硕士研究生。研究方向:高分子精细化学品和表面活性剂。E-mail:1457988661@qq.com。

*通信作者简介:李小瑞(1958—),女,博士,教授,博士研究生导师。研究方向:皮革、造纸、油田化学品研究。E-mail:lixr@sust.edu.cn。

1.3 AP-AM 结构表征与性能测试

特性黏数的测定:参照中华人民共和国石油天然气行业标准 SY/T 5862—2008,以 1 mol/L 的 NaCl 溶液为溶剂,在 (30.0 ± 0.1) °C 下测定 AP-AM 样品的特性黏数。

FT-IR 表征:将制得的 AP-AM 破乳,烘干,研磨粉碎后与 KBr 粉末混合压片,用 VECTOR—22 型傅里叶红外光谱仪(FT-IR)测定聚合物的红外光谱。

粒径分析:将 AP-AM 乳液稀释 1 000 倍,在室温下用 Mastersizer2000 激光粒度仪测定其粒径大小和分布状况。

耐剪切性能测试:在温度 25 °C、剪切速率 170 s^{-1} 的测试条件下,测定聚合物 AP-AM 溶液的黏度随剪切时间的变化。

2 结果与讨论

2.1 各因素对聚合反应的影响

2.1.1 乳化剂的选择

在反相乳液聚合中,乳化剂的种类影响聚合反应的速率。制备疏水缔合反相乳液体系的乳化剂 *HLB* 值一般在 4~8 之间,常用的油包水乳化剂有 Span80、Span80/OP-10、Span80/Tween-80 和 Span80/MOA-7 等。本实验以溶剂油为油相,油水相比为 5:5,单体水溶液固含量 27%,探究单一非离子型乳化剂和复合乳化剂对聚合体系稳定性的影响,结果见表 1。

表 1 乳化剂的种类及配比对乳液体系稳定性的影响
Table 1 The effects of the type and ratio of emulsifiers on the stabilities of the emulsion systems

序号	乳化剂	<i>HLB</i>	配比	乳化剂类型	稳定性
1	Span80	4.3		W/O	分层
2	Span80/MOA-7	6.8	2:1	W/O	不分层
3	Span80/Tween-80	7.8	2:1	W/O	分层
4	Span80/OP-10	7.5	2:1	W/O	少量分层

对于反相乳液聚合体系来说,选用的乳化剂和油两者的 *HLB* 值相近时,体系越稳定。由表 1 可知单独使用 Span80 时,由于其 *HLB* 值较小,亲水性弱,导致乳液的稳定性差,当使用非离子复合型乳化剂时,由于乳化剂 *HLB* 值的增大,它与水之间的亲和力较强,不同的乳化剂分子在乳胶粒表面上的吸附力增强,此外非离子乳化剂对乳胶粒具有一定的保护作用^[12,13]。复合乳化剂 Span80/MOA-7 的 *HLB* = 6.8,长时间放置不分层,乳液稳定性好,因此选用 Span80/MOA-7 作为聚合反应的乳化剂。

2.1.2 乳化剂的用量

除了选用合适的乳化剂,乳化剂的用量也影响

着反相乳液体系的稳定性。*HLB* = 6.8 的复合乳化剂 Span80/MOA-7 占油相的体积分数分别为 8.6%、9.5% 和 12.5%,由此合成一系列 AP-AM 乳液,AP-AM 乳液放置一段时间出现少量分层后,以清液层体积与乳液的体积比 *V* 为纵坐标,乳液在一定温度下放置的时间 *t* 为横坐标,考察乳化剂的用量对乳液稳定性的影响,结果见图 1。

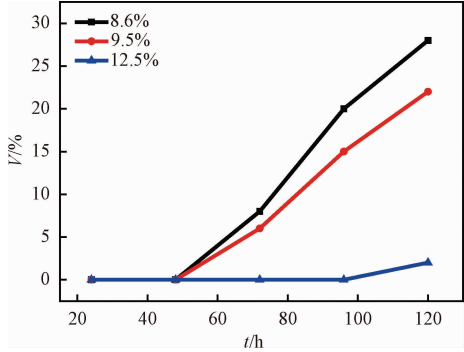


图 1 乳化剂的用量对乳液稳定性的影响
Fig. 1 The effect of the amount of emulsifier on the stability of the emulsion

由图 1 可知,在一定反应条件下,随着乳化剂用量的增加,聚合物 AP-AM 乳液体系趋于稳定,当复合乳化剂 Span80/MOA-7 占油相的体积分数为 12.5% 时,体系达到稳定状态。乳化剂用量过低时,油相液滴分散不均匀,形成的乳胶粒体积较大,单体含量高,聚合热不易及时散去,在反应过程中会发生凝胶现象,致使聚合产物分子量低且不能形成稳定的反相乳液体系;如果乳化剂的含量过大时,形成的胶束较多,平均分配到每个胶束中的单体含量较低,不利于链增长反应并且容易发生链转移等副反应,聚合物分子量也会降低,所以本实验最佳乳化剂用量为 Span80/MOA-7 占油相的体积分数为 12.5%。

2.1.3 总单体质量分数

乳液聚合中,总单体质量分数对乳液的特性黏数的影响如图 2 所示,由聚合规律可知,聚合物黏均分子量随单体的质量分数的增加而增大,根据 $M = ([\eta]/0.000\ 373)^{1.515}$ 特性黏数也随之增大。由图 2 可知,总单体质量分数为 25% 时,乳液的特性黏数最大。这是因为反应体系中总单体质量分数偏低时,自由基聚合时反应速率低^[14],不易发生链增长,分子量小,特性黏度小;当总单体质量分数为 25% 时,聚合反应速率平缓,链终止速率小,容易生成高相对分子质量的聚合物,乳液体系也比较稳定,并且由于疏水单体含量较高,分子间缔合作用增强。但单体质量分数过高时,聚合速率很快,反应剧烈易发生爆聚,分子质量又会下降,特性黏数值降低。因此,本实验选用总单体质量分数为 25%。

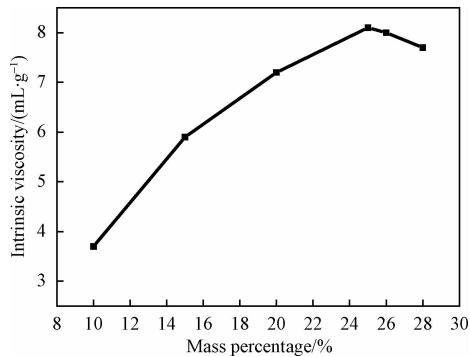


图2 总单体质量分数对特性黏数的影响

Fig. 2 Effect of mass percentage of total monomers on intrinsic viscosity

2.1.4 反应温度的影响

起始温度也是反相乳液聚合的重要影响因素之一,选用复合乳化剂 Span80/MOA-7, $HLB = 6.8$,总单体质量分数为 25% 时,考察反应温度对特性黏数的影响,结果见表 2。

表 2 反应温度对特性黏数的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on intrinsic viscosity

反应温度/℃	15	20	30	40	50
特性黏数/(mL·g ⁻¹)	7.5	7.7	8.1	8	7.8

由表 2 可以知道,温度在 15 ~ 30 ℃ 之间,随着温度的升高,聚合物的特性黏数缓慢增大,在 30 ℃ 时,特性黏数达到最佳值,温度超过 30 ℃ 之后,特性黏数随着反应温度的升高反而下降,分析其原因,当聚合温度过低时,反应物活性较低,反应速率慢,反应不能完全进行,单体转化率不高,特性黏数相对较低;温度过高,又会加速引发剂的分解速率^[15],聚合中自由基的数目增多,聚合的单体数目增加,反应剧烈,产生的热量不及时散去会加快链终止速率,分子量下降,黏度降低。所以本实验最佳起始反应温度为 30 ℃。

2.1.5 反应时间的影响

其他条件一定时,反应时间对特性黏数的影响见图 3。

由图 3 可知,在一定的反应条件下,聚合反应初期时,由于只有部分单体参与反应,大部分单体还没有进行聚合,随着时间的延长,聚合物的特性黏数不断增加,相对分子量也随之增加,在反应后期,自动加速现象不明显,延长反应时间主要是提高单体的转化率,对分子量影响不大,当聚合反应时间 6 h 时,特性黏数最大,之后趋于稳定,因此,本实验聚合反应时间为 6 h。

2.2 AP-AM 结构表征和性能测试

2.2.1 红外分析

聚合物 AP-AM 反应机理如下:

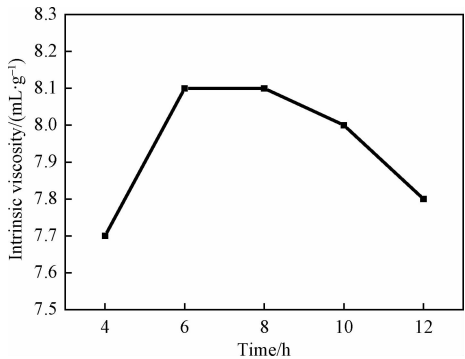
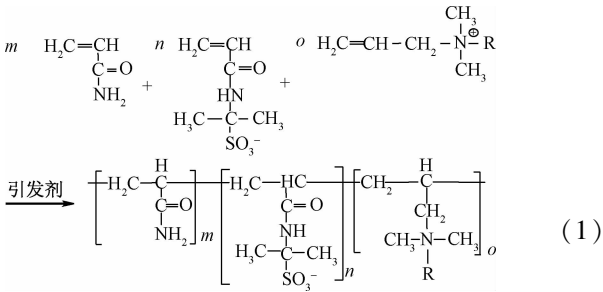


图3 反应时间对特性黏数的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on intrinsic viscosity



由 FT-IR 谱图(图 4)可知,2 939 cm^{-1} 处为饱和 C—H 的伸缩振动峰,1 680 cm^{-1} 附近处为酰胺基 C=O 键的伸缩振动峰,1 460 cm^{-1} 处是酰胺基的特征伸缩振动峰,1 200 cm^{-1} 和 1 050 cm^{-1} 处为 AMPS 中 S=O 的对称和不对称伸缩振动吸收峰,628 cm^{-1} 处为 C—S 键的伸缩振动吸收峰,在 3 200 cm^{-1} 附近有吸收峰,是酰胺的 N—H 伸缩振动吸收峰,在 1 620 cm^{-1} 处无特征吸收峰,说明不存在 C=C 双键,单体发生聚合反应。

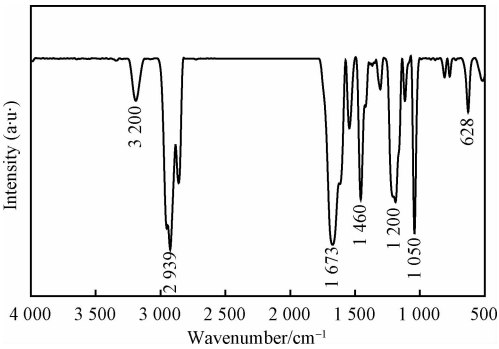


图4 AP-AM 的 FT-IR 谱

Fig. 4 FT-IR spectrum of AP-AM

2.2.2 粒径分析

图 5 为聚合物 AP-AM 的粒径分布图。

由图 5 可知,聚合物 AP-AM 的粒径分布呈单峰状,平均粒径在 100 nm 左右,峰形较窄,说明聚合物乳液粒径分布相对集中,粒径大小均匀,属于纳米级助剂,表明聚合物 AP-AM 只有分子内缔合产物,符

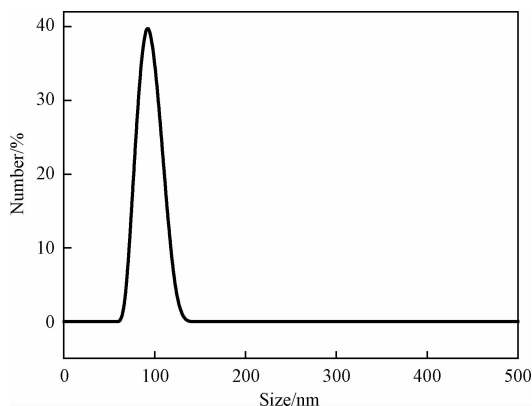


图5 AP-AM 粒径分析

Fig. 5 Particle size distribution of AP-AM

合油包水乳液聚合的规律,聚合物乳液稳定。

2.2.3 流变性能

图6是聚合物AP-AM乳液在剪切速率 170 s^{-1} ,稳态剪切模式下测定的该聚合物的剪切稀释特性的时间-黏度曲线。

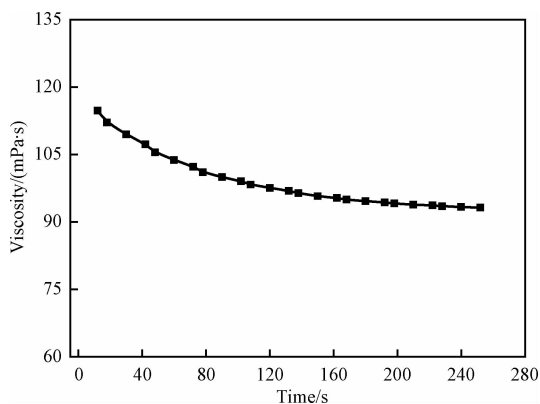


图6 剪切时间对黏度的影响

Fig. 6 Effect of shearing time on viscosity

疏水缔合聚丙烯酰胺通常作为压裂液用于石油开采中来降低流体流动阻力,因此该类聚合物需要有优良的剪切稀释性能。由图6可见,AP-AM乳液的黏度随着剪切时间的增加而下降,最后趋于平缓,属于假塑性流体。在200 s之前,在剪切作用下,时间越长,聚合物乳液的黏度越小,表现出了剪切降黏规律,经过200 s剪切之后,黏度下降幅度不大,分析其原因,主要是分子间的疏水缔合作用比较强,分子间的相互作用在水溶液中构成一种物理交联的空间网络结构,抵抗了剪切作用力,黏度逐渐趋于平缓,当剪切时间延长时,这种空间结构的解缔合和网络恢复达到稳定平衡,空间恢复能力强,因此表现为随着时间的增加,黏度改变,最终聚合物乳液的黏度仍可以维持在 $93\text{ mPa}\cdot\text{s}$,耐剪切能力强,具有优良的剪切稀释性。

3 结论

(1)以溶剂油为油相,丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、长链烷基烯丙基氯化铵(RM18)为单体,采用反相乳液聚合法合成了一种疏水缔合两性聚丙烯酰胺AP-AM,通过单因素法确定最佳合成条件 $HLB=6.8$,乳化剂占油相体积分数12.5%,单体总质量分数25%, $\text{pH}=6\sim 7$,反应温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间6 h。

(2)FT-IR证实单体发生了聚合反应,AP-AM乳液平均粒径在分布集中,在 170 s^{-1} 的剪切速率下,随着时间的延长,黏度逐渐下降,最终仍能稳定在 $93\text{ mPa}\cdot\text{s}$,具有良好的剪切稀释性,在油田工业、污水净化等方面具有潜在的应用价值。

参考文献

- 1 方道斌,郭睿威,哈润华,等. 丙烯酰胺聚合物. 北京:化学工业出版社,2006
Fang Daobin, Guo Ruiwei, Ha Runhua, *et al.* Acrylamide polymer. Beijing: Chemical Industry Press, 2006
- 2 卢伟,郑怀礼,马江雅,等. 阳离子聚丙烯酰胺的聚合方法研究进展. 化学研究与应用, 2013;25(5): 609—613
Lu Wei, Zheng Huaili, Ma Jiangya, *et al.* Research progress of the preparation methods of cationic polyacrylamide. Chemical Research and Application, 2013;25(5): 609—613
- 3 张鹏,郑怀礼,邓晓莉,等. 混凝法去除水体中邻苯二甲酸二甲酯. 土木建筑与环境工程, 2011; 33(4):157—161
Zhang Peng, Zheng Huaili, Deng Xiaoli, *et al.* Removal of dimethyl phthalate from water with enhanced coagulation technology. Journal of Civil, Architectural & Environmental Engineering, 2011, 33(4): 157—161
- 4 Fevola M J, Hester R D, McCormick C L. Molecular weight control if polyacrylamide with sodium formate as a chain-transfer agent; characterization *via* size exclusion chromatography/multi-angle laser light scattering and determination of chain-transfer constant. J Polym Sci: Part A, Polym Chem, 2003; 41(4):560—568
- 5 Wever D A Z, Picchioni F, Broekhuis A A. Branched polyacrylamides: synthesis and effect of molecular architecture on solution rheology. European Polymer Journal, 2013; 49(10):3289—3301
- 6 Rafiee F M H, George M H. Aqueous solution polymerization of acrylamide to high conversion: 2. Branching studies. Polymer, 1988; 29(1):134—137
- 7 魏鑫,钟宏,反相乳液的研究进展. 化学与生物工程, 2007; 24(12):12—14
Wei Xin, Zhong Hong. Research progress of inverse emulsion Polymerization. Chemistry & Bioengineering, 2007; 24(12):12—14
- 8 Ge Z, Zhang X Y, Dai J B, *et al.* Synthesis, characterization and properties of a novel fluorinated polyurethane. European Polymer Journal, 2009; 45(2): 530—536
- 9 Zhong C, Luo P, Ye Z, *et al.* Characterization and solution properties of a novel water-soluble terpolymer for enhanced oil recovery. Polymer Bulletin, 2009; 62(1):79—89

- 10 Gouveia L M, Muller A J. The effect of NaCl addition on the rheological behavior of ce tytrimethyl ammoniom p-toluenesulfonate (CTAT) aqueous solutions and their mixtures with hydrophobically modified polyacrylamide aqueous solutions. *Rheologica Acta*, 2009; 48(2):163—175
- 11 施雷霆, 贾天泽, 叶仲斌. 剪切作用对疏水缔合聚合物溶液分子聚集行为的影响. *油气地质与采收率*, 2011;18(2):49—51
Shi Leiting, Jia Tianze, Ye Zhongbin. Shearing effect on the assembling behavior of hydrophobic Associated Polymer Solution. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2011;18(2):49—51
- 12 王洪艳. 反相乳液法制备水溶性阳离子共聚物研究. 济南:山东大学, 2009
Wang Hongyan. Preparation of water-soluble cationic copolymer by inverse emulsion method. Jinan: Shandong University, 2009
- 13 段文猛, 邓清月, 李 爽, 等. 反相乳液聚合制备高相对分子质量和高阳离子度的聚丙烯酰胺. *石油化工*, 2011;40(9): 968—973
- 14 鲁红升, 吴 喆, 黄志宇. 两性疏水缔合聚丙烯酰胺的合成及性能. *精细化工*, 2012;29(5):686—690
Lu Hongsheng, Wu Zhe, Huang Zhiyu. Synthesis and properties of amphoteric hydrophobically associating polyacrylamide. *Fine Chemicals*, 2012;29(5):686—690
- 15 于永金, 刘硕琼, 刘丽雯, 等. 高温水泥浆降失水剂 DRF-120L 的制备及评价. *石油钻采工艺*, 2011; 33(3):24—27
Yu Yongjin, Liu Shuoqiong, Liu Liwen, *et al.* Preparation and evaluation of high temperature cement slurry loss reduction additive DRF-120L. *Oil Drilling & Production Technology*, 2011; 33(3): 24—27

Preparation and Characterization of Hydrophobically Associated Amphoteric Polyacrylamide

ZHAO Xi-yang, LI Xiao-rui^{*}, MA Guo-yan

(Key laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China)

[**Abstract**] Using acrylamide (AM), 2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid (AMPS) and a hydrophobic long chain alkyl allyl ammonium chloride (RM18) as raw material, were prepared to synthesis a hydrophobically associating amphoteric polyacrylamide emulsion (AP-AM) by inverse emulsion polymerization. The optimal reaction conditions were: emulsifier accounts for oil volume fraction 12.5%, monomer total mass fraction 25%, pH = 6~7, reaction temperature 30 °C, reaction time 6 h. Under the optimum reaction conditions, the structure and properties of the emulsion AP-AM were characterized by FT-IR, dynamic laser light scattering particle size analyzer and dynamic rheometer. The results show AP-AM emulsion has an average particle size of about 100 nm and concentrated distribution, emulsion stability, at the shear rate of 170 s⁻¹, the viscosity decreased gradually with the extension of time, and finally, it could still be stable at 93 mPa·s, and had good shear thinning property.

[**Key words**] polyacrylamide hydrophobic association inverse emulsion polymerization