# 不同离子型疏水缔合聚合物的协同效应

来源：网络 作者：空山新雨 更新时间：2024-01-02

*疏水缔合聚合物由于具有耐温、抗盐和抗剪切等良好的流变性能，在采油领域有着广阔的应用前景，以下是小编搜集整理的一篇探究不同离子型疏水缔合聚合物协同效应的论文范文，欢迎阅读查看。 前言 目前，油田上提高采收率采用的聚合物驱油剂主要为部分水...*

疏水缔合聚合物由于具有耐温、抗盐和抗剪切等良好的流变性能，在采油领域有着广阔的应用前景，以下是小编搜集整理的一篇探究不同离子型疏水缔合聚合物协同效应的论文范文，欢迎阅读查看。

前言

目前，油田上提高采收率采用的聚合物驱油剂主要为部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),但HPAM因耐温、抗盐性能差等原因限制了其应用范围，而疏水缔合聚合物由于具有耐温、抗盐和抗剪切等良好的流变性能，在采油领域有着广阔的应用前景[1~4].为了改善疏水缔合聚合物的溶解性和耐盐性，往往在聚合物中引入少量离子单体，但在盐水溶液中，由于受到反电荷的静电屏蔽作用，聚合物分子链发生卷曲，使溶液的缔合网络结构被破坏，溶液黏度下降[5].钟传蓉等[6]将阴离子聚合物和阳离子聚合物复合，得到表观黏度更大、抗盐性更好的复合型疏水缔合聚合物，淡宜等[7]将羟丙基瓜尔胶与聚丙烯酰胺混合，得到具有更好增黏性、适中的耐老化性和破胶性的复合型稠化剂。笔者在前人研究的基础上，采用水溶液聚合法合成了丙烯酰胺(AM)/丙烯酸钠(NaAA)/十六烷基二甲基烯丙基氯化铵(C16DMAAC)两性离子共聚物AP与丙烯酰胺(AM)/甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)/C16DMAAC阳离子共聚物DP,将AP和DP混合后，通过两种不同离子型疏水缔合聚合物的协同效应改善聚合物在盐水溶液中的结构，不仅提高了复合溶液的表观黏度和抗盐性能，而且通过溶液的流变性及微观结构考察，初步研究了聚合物之间产生协同效应的机理，在前人[6,7]研究的基础之上更进一步，对性能优良的聚合物复合溶液的研究具有一定的理论指导意义。

1、实验部分

1.1试剂与仪器

丙烯酰胺(AM),工业品;十六烷基二甲基烯丙基氯化铵(C16DMAAC),实验室自制;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC),75%水溶液，成都化夏化学试剂有限公司;引发剂偶氮二异丁基眯盐酸盐(V50),丙烯酸(AA),氢氧化钠(NaOH),均为分析纯，成都市科龙化工试剂厂。

BrookfieldDV-Ⅲ度计(美国Brookfield公司);FTIR-PARAGON1000型傅立叶变换红外光谱仪(北京瑞利分析仪器公司);BrukerAV-Ⅲ型核磁共振波谱仪(瑞士BrukerBioSpin公司);Fluoromax-4Spectrofluorometer荧光光谱仪，带有TCSPC技术(日本HORIBA公司);PhysicaMCR301高级流变仪(AntonPaar公司，德国),转子系统为CP75-1锥板系统(角度，2直径75mm),并带有Rheopius测试软件系统。

1.2聚合物的合成

称取一定量的AM、AA(NaOH中和后)和C16-DMAAC,使3种单体的摩尔比为n(AM)∶n(NaAA)∶n(C16DMAAC)=74.7∶25∶0.3,然后加入到反应装置中，添加一定量的去离子水，使总单体质量分数为20%,连续搅拌使其混合均匀，升温至45℃，通氮气除氧30min,加入一定量引发剂V50,反应8h.将得到的聚合物胶体用无水乙醇提纯后放入恒温烘箱中至恒重，得到AM/NaAA/C16DMAAC共聚物，记为AP.称取一定量的AM、75%的DMC水溶液和C16DMAAC,使3种单体的摩尔比为n(AM)∶n(DMC)∶n(C16DMAAC)=98.7∶1∶0.3,其余合成步骤与合成聚合物AP相同，最后得到AM/DMC/C16DMAAC共聚物，记为DP.

1.3结构表征及性能测试

采用红外光谱仪分别对聚合物AP和DP进行红外光谱分析，采用核磁共振波谱仪分别对聚合物AP和DP进行核磁共振氢谱分析。以2000mg/L浓度的聚合物溶液为目标溶液，考察AP和DP不同质量比组成的复合溶液的表观黏度，采用BrookfieldDV-Ⅲ黏度计测定聚合物溶液的表观黏度，测试温度为45℃，剪切速率为7.34s-1,无特殊说明所有聚合物体系中NaCl浓度均为10000mg/L.改变pH值，考察pH值对聚合物之间协同效应的影响。改变NaCl浓度，考察复合溶液的抗盐性能。

1.4协同效应机理研究选择表观黏度最高的复合溶液，采用高级流变仪对复合溶液和单一聚合物溶液进行稳态应力扫描(扫描范围0.01~10Pa)和动态振荡实验(频率扫描范围0.01~10Hz),采用荧光光谱仪以芘为探针对复合溶液和单一聚合物溶液进行荧光光谱扫描，其中激发波长为335nm,发射波长范围为350~550nm,激发/发射狭缝为1.0nm,温度为30℃。

2、结果和讨论

2.1聚合物的结构表征

图1为AP的红外光谱图，3423和3193cm-1为-NH2的特征吸收峰，2932cm-1为亚甲基反对称伸缩振动的特征吸收峰，2853cm-1为亚甲基对称伸缩振动的特征吸收峰，1667cm-1处为CO的特征吸收峰(对应于酰胺和-COO-),1617cm-1和1561cm-1为N-H弯曲振动的特征吸收峰，1453cm-1为甲基的弯曲振动吸收峰，1401cm-1为酰胺基中C-N伸缩振动吸收峰，1321cm-1为羧酸中C-O伸缩振动吸收峰，1190cm-1为-NH2面内摇摆振动吸收峰，1110cm-1为长链烷基的伸缩振动吸收峰，因此可以定性认为该聚合物为AM、NaAA和C16DMAAC的共聚物。

图2为AP的核磁共振氢谱图，由于D2O上H的化学位移由于峰值过大，进行了截取处理。其中，=4.79为溶剂D2O上H的化学位移[8],另外2个较强的峰为提纯聚合物时残留的CH3CH2OH上H的化学位移(分别为1.11和3.57).对于聚合物上H的化学位移从高场到低场依次进行分析：=0.94、0.96、0.97(f)为疏水基团烷基链上-CH3的化学位移，=1.22、1.27(e)为疏水基团烷基链上一系列-CH2的化学位移，=1.42、1.57(a)为丙烯酰胺、丙烯酸钠和疏水单体上的-CH2的化学位移，=2.04、2.15(b)为丙烯酰胺、丙烯酸钠和疏水单体上的-CH的化学位移，=3.19、3.20、3.22(c)为疏水基团上连接N+的-CH2的化学位移，=3.26、3.28(d)为疏水基团上连接N+的-CH3的化学位移。

所以，通过对聚合物AP的核磁共振氢谱图分析，也更加确定了其符合理论结构，为实验所需的目标聚合物。但由于聚合物中的疏水基团含量较少，且聚合物中含有大量的-CH2-,峰重叠较为严重，因此积分面积误差较大，故无法根据峰面积确定聚合物中各单体的具体含量。

图3为DP的红外光谱图，图4为DP的核磁共振氢谱图，分析过程与聚合物AP基本相同，由图3和图4可知聚合物DP为AM、DMC和C16DMAAC的共聚物。

2.2质量比对复合溶液表观黏度的影响

图5为聚合物AP与DP的质量比对复合溶液表观黏度的影响。由图5可知，随着复合溶液中DP比例的不断增加，复合溶液的表观黏度先升高后逐渐降低，当AP与DP质量比为7∶3时，复合溶液的表观黏度为253.2mPas,远高于单一聚合物溶液AP和DP的表观黏度26.3、16.4mPas.

因此可知，聚合物AP与DP发生了协同效应，且当质量比为7∶3时，聚合物AP与DP的分子链间的协同效应最强。

当少量DP加入到AP中时，复合溶液中分子链所带电荷以负电荷为主，分子内静电排斥作用使分子链保持伸展的构象[9],且DP分子链中的氮正离子对AP中的-COO-产生静电吸引作用，致使DP分子链与AP分子链之间的距离缩短，这有利于疏水基团的缔合作用，提高了分子间缔合比例，使复合溶液的表观黏度增加。当复合溶液中DP的含量过高时，复合溶液中的净电荷减少，不利于分子链的伸展和缔合结构的形成，而且太强的阴、阳离子间静电吸引作用会造成聚合物结构收缩，甚至发生聚沉，从而导致复合溶液表观黏度的下降。

2.3pH值对聚合物溶液表观黏度的影响

当AP与DP的质量比为7∶3时，改变溶液的pH值，考察pH值对聚合物溶液表观黏度的影响，结果如图6所示。由图6可知，随着pH值的增加，AP、DP和复合溶液的表观黏度均表现出先升高后降低的趋势，在pH=6~8时表观黏度较大。由于聚合物DP离子性较弱(阳离子DMC含量为1mol%),且本身表观黏度较低，因此DP表观黏度随pH值虽有变化，但变化不大。在酸性条件下，聚合物AP分子链较卷曲，溶液表观黏度较低;随着pH的增加，AP分子链中羧基(-COOH)离解为羧酸根负离子(-COO-),分子链上同种电荷之间的排斥力使分子链逐渐伸展，溶液表观黏度升高[9];当pH值较大时，过量的反离子Na+与-COO-相互作用，一定程度上消弱了-COO-基团间的静电排斥作用，聚合物AP分子链的伸展程度减小，使表观黏度有所下降。由于AP与DP产生了协同效应，因此在所考察的pH范围内复合溶液的表观黏度均高于AP与DP,但复合溶液表观黏度随pH值的变化较AP和DP更大，表明pH值影响了AP与DP之间的协同效应。当pH值较低时，聚合物AP分子链中-COO-含量相对较少，与聚合物DP之间的静电吸引作用较弱，故而缩短两种分子链之间距离的能力有限，因此聚合物之间的协同效应相对较弱，复合溶液的表观黏度也较低。随着pH值的升高，更多的-COOH逐渐离解为-COO-,使聚合物AP与DP分子链之间的静电作用加强，缩短分子链之间距离的能力变强，从而致使聚合物AP与DP之间协同效应增强，复合溶液表观黏度升高。当pH值过高时，过量的Na+与-COO-相互作用，在一定程度上影响了AP与DP分子链之间的静电吸引作用，故而进一步影响了聚合物之间的协同效应，复合溶液的表观黏度有所降低。

2.4NaCl对聚合物溶液表观黏度的影响

当AP与DP的质量比为7∶3时，改变溶液的NaCl溶液的浓度，考察NaCl对聚合物溶液表观黏度的影响，结果如图7所示。由图7可知，在所考察的NaCl浓度范围内，复合溶液的表观黏度均高于AP和DP.这是因为一方面，相反电荷的静电吸引作用缩短了分子链之间的距离，利于加强分子间疏水缔合作用，即AP与DP具有很强的正协同效应，致使复合溶液体现出较强的抗盐性;另一方面，DP中的季铵盐离子中和了AP中的部分-COO-,使复合溶液中净电荷减少，盐效应减弱。

此外，复合溶液表观黏度随NaCl浓度的增大呈现出先下降再升高最后又下降的规律性变化。

这是因为当少量的NaCl加入后，Na+对-COO-的静电屏蔽作用使分子链卷曲，致使分子间缔合结构在一定程度上被破坏，溶液黏度下降[3];随着NaCl浓度的增加，Na+对AP和DP分子链之间的静电作用影响越大，可以有效地控制分子链之间的距离，促进分子间缔合作用，此外溶液极性的增强，也利于分子链的伸展和分子间的缔合作用，从而导致溶液黏度上升;但当NaCl浓度过高时，分子链严重收缩，分子间缔合作用形成的网络结构被破坏，黏度急剧下降[3].

2.5聚合物溶液的流变性

由于当AP与DP的质量比为7∶3时，复合溶液表观黏度最大，即2种聚合物之间协同效应最强，因此采用流变仪对此时的复合溶液和单一聚合物溶液进行稳态应力扫描和动态振荡实验，实验结果如图8和9所示。

采用流变仪自带Carreau-Yasuda模型对应力扫描数据进行拟合，得到聚合物的零剪切黏度取动态频率扫描实验测得储能模量G与耗能模量G的交点所对应频率的倒数，进而求出聚合物的特征松弛时间TR=1/通过公式0=G0TR[11],求出聚合物的平台区模量G0.平台区模量(G0)与活性网链的密度成正比，通常用来表征聚合物溶液网络结构中物理交联点(包括缔合点和缠结点)的密度，特征松弛时间TR与溶液网络结构中物理交联点的平均寿命相关，通常用来表征溶液网络交联点的强度[12].由表1可知，复合溶液的特征松弛时间(TR)大于单一聚合物溶液AP和DP的，说明复合溶液的网络交联点的强度强于单一聚合物溶液的;复合溶液的平台区模量(G0)大于单一聚合物溶液AP和DP的，说明复合溶液的网络交联点密度高于单一聚合物溶液的。离子型聚合物分子链双电层的厚度一般约为0.2~20nm[13],而疏水基团之间的缔合作用距离大约为10nm,在特殊情况下能延伸到50nm,甚至更远[14],因此分子链上电荷形成的双电层恰好影响了疏水基团之间的缔合作用，而聚合物AP分子链上的负电荷(-COO-)与DP分子链上的正电荷(季铵盐阳离子)产生的静电吸引作用缩短了两种聚合物分子链之间的距离，使不同分子链上的疏水基团更易发生分子间的缔合作用，进而提高分子间的缔合比例，溶液中网络结构交联点的密度变大，同时由松弛时间的延长也可得出网络结构强度变强了。

芘的第三发射峰强度与第一发射峰强度之比(I3/I1)强烈依赖于芘分子所处溶液微环境极性大小，微环境的极性越大，I3/I1越小，微环境的极性越小，I3/I1越大[15].由表2可知，复合溶液的I3/I1值介于聚合物溶液AP和DP的I3/I1值之间，说明复合溶液中的疏水微区极性与单一聚合物溶液相比相差不大。激基缔合峰的最大值(Ie)与发射光谱中芘单体发射峰最大值(Im)之比(Ie/Im)能反映出溶液中疏水微区的多少，其比值随溶液中疏水微区数量的变化而变化[16].复合溶液的Ie/Im值明显大于聚合物溶液AP和DP的Ie/Im值，因此，可以说明复合溶液中的疏水微区数量高于单一聚合物溶液。这主要是因为聚合物AP与DP之间的静电吸引作用缩短了不同种分子链之间的距离，利于分子间疏水基团的缔合作用，与单一聚合物溶液相比提高了分子间的缔合比例，增加了疏水微区的数量，因此在荧光上表现为Ie/Im值的增加，说明聚合物AP与DP之间产生了协同效应。

3、结论

在10000mg/L的NaCl溶液中，当聚合物AP与DP的质量比为7∶3时，复合溶液的表观黏度最高，即聚合物之间的协同效应最强;当pH=6~8时，聚合物之间的协同效应较强;复合溶液具有较强的抗盐性，当聚合物浓度为2000mg/L,NaCl浓度为15000mg/L时，AP和DP的表观黏度分别为19.9、4.2mPas,而复合溶液的表观黏度高达370.2mPa通过聚合物溶液的平台区模量(G0)和特征松弛时间(TR)的研究表明，复合溶液网络结构交联点的密度和强度都高于单一聚合物溶液的;通过研究复合溶液及单一聚合物溶液的I3/I1和Ie/Im值，证实复合溶液疏水微区数量高于单一聚合物溶液的。

REFERENCES

GongL,ZhangX.ExpressPolymLett,202\_,12(3):778~787

ZhongC,LuoP,YeZ,ChenH.PolymBull,202\_,62(1):79~89

RenKun(任鲲),JiangGuiyuan(姜桂元),LinHaiqin(林梅钦),XuChunming(徐春明),LuoWeiqian(罗维迁).JournalofFunctionPolymer(功能高分子学报),202\_,18(2):321~324

本DOCX文档由 www.zciku.com/中词库网 生成，海量范文文档任你选，，为你的工作锦上添花,祝你一臂之力！