

阴离子表面活性剂与聚丙烯酰胺间的相互作用

曹绪龙* 蒋生祥

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

孙焕泉 江小芳

李 方

(中国石油化工集团胜利油田有限公司 东营)

(美国纽约州立大学 纽约)

摘 要 借助于表面活性剂与聚合物溶液比浓粘度和紫外光谱吸收特征的变化,研究了阴离子表面活性剂月桂酸钠和十二烷基磺酸钠与聚丙烯酰胺(PAM)之间的相互作用。实验结果表明,在中性或弱酸性溶液中聚丙烯酰胺分子可与月桂酸钠发生氢键缔合,形成 $\text{PAM}-\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$ 聚集体,使PAM大分子链上带有大量的电荷,从而使 $\text{PAM}-\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$ 混合溶液表现出聚电解质的浓度行为。在十二烷基磺酸钠与聚丙烯酰胺形成的体系中,只有当十二烷基磺酸钠的浓度大于临界胶束浓度时,通过十二烷基磺酸钠胶束与PAM的离子偶极作用方可观察到溶液粘度增加现象。

关键词 聚丙烯酰胺,表面活性剂,相互作用,聚集体

中图分类号: O641.3

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2002)09-0866-04

复合驱油方法利用碱和表面活性剂在降低界面张力方面的超加合作用而具有提高微观驱油效率和流度控制的双重作用,所以近年来发展迅速并在矿场中得到了一定规模的应用^[1,3]。但是体系中表面活性剂和聚合物之间会形成表面活性剂-聚合物的聚集体(复合物)。因此了解聚合物与表面活性剂之间的相互作用对认识复合驱油体系特征有重要意义。有关表面活性剂与聚合物之间相互作用的报道较多,Myers^[2]报道了表面活性剂与非离子型和离子型聚合物的相互作用并对形成的机理进行了分析。但是由于材料对形成的聚集体的宏观性质影响较大,本文通过体系比浓粘度的变化研究了2种阴离子表面活性剂月桂酸钠($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$)和十二烷基磺酸钠(C_{12}AS)与聚丙烯酰胺(PAM)的溶液特性。

1 实验部分

试剂和仪器:月桂酸钠($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$,益阳油脂化工厂), $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOH}$ 与 NaOH 中和制得,分析纯);聚丙烯酰胺(PAM),分子量 8×10^6 (南中塑料厂);十二烷基磺酸钠 C_{12}AS (市售),用乙醇结晶2次;去离子水。稀释型乌氏粘度计;UV-260型紫外-可见分光光度计(日本岛津公司)。

2 结果与讨论

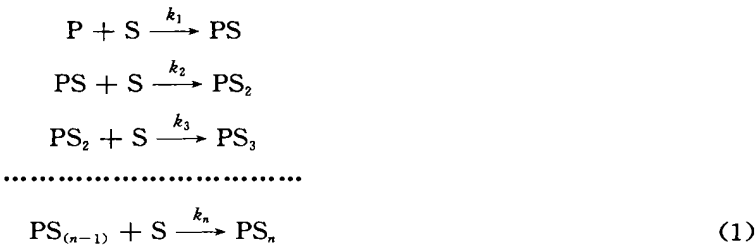
2.1 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$ 对聚合物溶液比浓粘度的影响

根据矿场应用情况,实验在 $\text{pH}=7$ 条件下进行。单一聚合物(PAM)水溶液的 $Z_{90} \times c_p^{-1}$ 曲线呈线性关系时显示出非聚电解质的粘度行为,可用哈金斯方程处理。但是当在聚合物溶液中加入不同浓度的月桂酸钠后,聚合物溶液的 $Z_{90} \times c_p^{-1}$ 曲线偏离了线性关系。

由图1可见,在PAM溶液中加入 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$ 后,其粘度表现出明显的聚电解质特征,并且电粘效应随 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$ 浓度的增加而增强。用界面张力法^[4]测得 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$ 临界胶束质量浓度为 6.30 g/L 。

通过核磁共振等研究发现,在 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$ 临界胶束浓度之前,PAM分子与 $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COONa}$ 分子

发生缔合作用,且氢键起到了主导作用^[5]。缔合过程可用单个表面活性剂分子(S)与聚合物链(P)之间! 逐级缔合方程来描述:



每步缔合过程受质量作用方程控制并受实验条件(如温度、溶剂、离子强度、pH 等)影响。从本实验结果看,当表面活性剂 C₁₁H₂₃COONa 浓度大于临界胶束浓度时,聚合物溶液的 $\eta_{sp} \times c_p^{-1}$ 随溶液的稀释而显著升高,这主要是因为聚合物与 C₁₁H₂₃COONa 胶团发生缔合作用,使大分子链上电荷数目增多,静电斥力使聚合物分子进一步伸展。

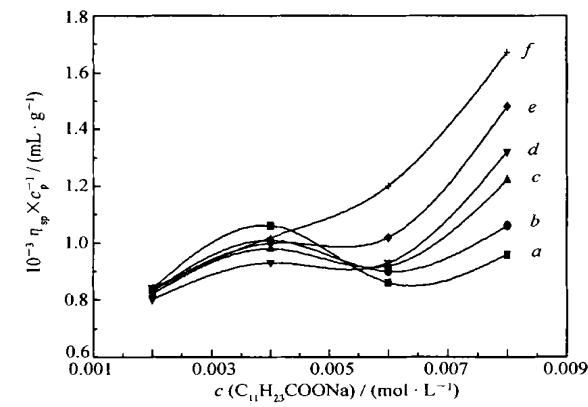


图 1 月桂酸钠浓度对聚合物溶液比浓粘度的影响

Fig. 1 The effect of sodium laurate concentration on reduced viscosity of polymer solution
 $c(\text{PAM})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$: a. 100; b. 150; c. 200; d. 250; e. 320; f. 500

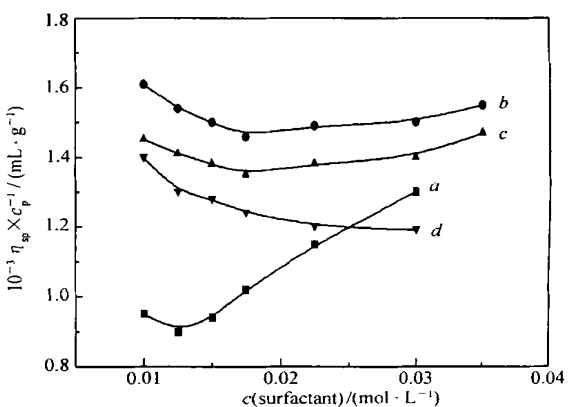


图 2 表面活性剂及浓度对 PAM 溶液比浓粘度的影响

Fig. 2 The effects of surfactants and their concentration on reduced viscosity of polymer solution
a. 100 mg/L PAM-C₁₁H₂₃COONa;
b. 500 mg/L PAM-C₁₁H₂₃COONa;
c. 100 mg/L PAM-C₁₂AS; d. 500 mg/L PAM-C₁₂AS

2.2 十二烷基硫酸盐与 C₁₁H₂₃COONa对聚合物溶液 $\eta_{sp} \times c_p^{-1}$ 影响的对比

图 2给出了不同浓度 C12AS和 C₁₁H₂₃COONa对 2种质量浓度聚合物溶液的 $Z_{sp} \times c_p^{-1}$ 影响的实验结果 图中可见 ,PAM-C₁₁H₂₃COONa与 PAM-C12AS体系的粘度变化趋势虽然相同,即当表面活性剂的浓度较小时 PAM体系的 $Z_{sp} \times c_p^{-1}$ 均随表面活性剂浓度的增大而降低,且只有当表面活性剂的浓度大到一定值后方出现 $Z_{sp} \times c_p^{-1}$ 随表面活性剂浓度增大而升高的现象。但是 2个体系出现 $Z_{sp} \times c_p^{-1}$ 最低值所对应的表面活性剂浓度却不同,如在 PAM质量浓度为 100 mg/L时, $Z_{sp} \times c_p^{-1}$ 最低值所对应的 C₁₁H₂₃COONa与 C12AS的浓度分别为 1.25×10^{-2} mol/L和 1.75×10^{-2} mol/L。这主要是因为 C₁₁H₂₃COONa与 PAM之间有氢键作用而 C12AS与 PAM之间没有或作用很弱^[5]。

由图 2还可看出,在 PAM-C12AS体系中, PAM质量浓度较高时(500 mg/L),体系的 $Z_{sp} \times c_p^{-1}$ 随 C12AS浓度的增大而降低。C12AS的浓度大于 2×10^{-2} mol/L时变化不大。而在 PAM质量浓度较低时(100 mg/L), C12AS的浓度在 2×10^{-2} mol/L左右体系的 $Z_{sp} \times c_p^{-1}$ 达到最低值,之后随 C12AS浓度的升高, PAM体系的 $Z_{sp} \times c_p^{-1}$ 增大。CMC实验表明,本文得到的 C12AS的 CMC浓度为 $2.02 \times$

10^{-2} mol/L,因此,上述变化特征是在 CMC附近发生的。这一结果表明,PAM与C12AS之间的疏水结!很弱,二者之间的相互作用主要是大分子与活性剂胶束之间的缔合。PAM浓度较大时,大分子链间相互作用使之成线团状,不利于大分子与胶束间的缔合。当PAM浓度较低时,大分子与溶剂之间的相互作用促使大分子链伸展,伸展的PAM大分子链通过离子偶极作用与负电荷的 $C_{12}SO_3^{2-}$ 胶束发生缔合,形成PAM胶束聚集体,从而导致体系粘度的升高

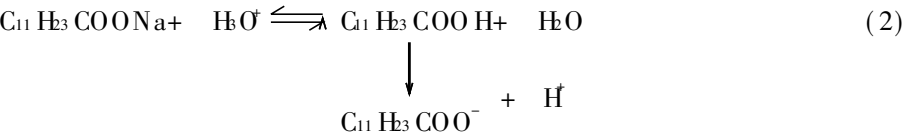
2.3 C12AS-PAM体系的紫外吸收光谱特征

不同质量浓度单一C12AS水溶液体系和C12AS-PAM混合溶液体系的吸收光谱表明,2个体系吸收光谱在紫外范围内基本重合。即使C12AS浓度大于其临界胶束浓度时,也未发现红移现象,如在 $\lambda=190.0\sim 230.0$ nm范围内,500 mg/L的PAM溶液的 $\lambda_{max}=203.4$ nm,500 mg/L的PAM和500 mg/L的C12AS混合溶液的 λ_{max} 仍为203.4 nm

2.4 C₁₁H₂₃COONa-PAM体系的紫外吸收光谱特征

在不同pH条件下单一PAM体系、单一C₁₁H₂₃COONa和PAM-C₁₁H₂₃COONa混合溶液体系最大紫外吸收峰波长结果见表1。由表可见,PAM-C₁₁H₂₃COONa混合溶液体系的 λ_{max} 表现出明显的红移现象,且在pH值为4左右时,红移现象最为明显。结合PAM和C₁₁H₂₃COONa的结构特征、本文实验结果及核磁共振的结果^[5],可以判定在PAM-C₁₁H₂₃COONa混合溶液体系中有氢键缔合物形成。

在中性或弱酸性水溶液中,羧酸盐同时存在下述平衡:



C₁₁H₂₃COONa作为质子给予体,可以与PAM分子上的酰胺基发生氢键缔合。当pH值较低时,PAM分子上的酰胺基发生质子化,反而会削弱PAM-C₁₁H₂₃COONa之间形成氢键的能力,而pH值较高时,体系中存在较多的C₁₁H₂₃COONa,不易与PAM形成氢键缔合物。因此, λ_{max} 的红移现象在pH值过高或低时不再发生。该推论亦可对图2的实验结果作出合理解释,即在PAM-C₁₁H₂₃COONa体系中,以疏水力形成的C₁₁H₂₃COOH-C₁₁H₂₃COO⁻二聚体可通过氢键结合在PAM大分子链上,致使大分子链因带电荷而更加伸展,从而在C₁₁H₂₃COONa小于CMC值时就出现了电粘效应。随着C₁₁H₂₃COONa加入量的增大,体系中Na⁺浓度增加,破坏大分子链周围水化膜的作用增加,使大分子链卷曲,溶液粘度降低。当C₁₁H₂₃COONa浓度大于CMC时,PAM可与胶束缔合,致使PAM大分子的电荷量显著增加,体系粘度增高。

表 1 不同体系条件下混合溶液体系最大紫外吸收峰波长 (nm)
Table 1 The maximum UV absorption wave-length(nm) of surfactant-polymer solutions

10 ⁴ c(compounds) /(g·mL ⁻¹)	pH				
	7.0	6.0	4.0	2.5	1.0
PAM 1.25, C ₁₁ H ₂₃ COONa 0	195.5	196.0	197.4	197.8	197.8
PAM 0, C ₁₁ H ₂₃ COONa 1.25	—	—	—	195.4	199.4
PAM 1.25, C ₁₁ H ₂₃ COONa 1.25	197.6	198.0	205.0	199.2	200.0

致谢:在本课题研究过程中得到山东大学李千佐教授、中国科学院兰州化学物理研究所陈立仁研究员的热情指导;山东大学胶体与界面化学研究所徐桂英、沈强同志参加了部分实验工作并提出了很好的建议,在此一并致谢!

参 考 文 献

1 WANG Cheng-Long(王成龙), CAO Xu-Long(曹绪龙), WANG Bao-Yu(王宝瑜), *et al.* Soc Petrol Eng J[J], 1997, SPE 38 321

2 Myers D. Surfactant Science and Technology[M]. New York VCH Publishers, INC. 1992 173

3 Maurice B, Robert S. Schechter Microemulsion and Related Systems[M]. New York Marcel DEKKER, INC.

1988 27

- 4 SHEN Zhong(沈钟), WANG Guo-Ting(王果庭). Colloid and Surface Chemistry (胶体与表面化学) [M]. Beijing (北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1997 443
- 5 LI Fang(李方). Doctoral Dissertation (博士学位论文). Jinan(济南): College of Chemical Engineering and Chemistry, Shandong University(山东大学化学化工学院), 1997

On the Interaction Between Polyacrylamide and Anionic Surfactants

CAO Xu-Long^{*}, JIANG Sheng-Xiang

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

SUN Huan-Quan, JIANG Xiao-Fang

(Geological Research Institute of Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying)

LI Fang

(State University of New York at Buffalo, New York, 14260)

Abstract The interactions between anionic surfactants (sodium laurate ($C_{11}H_{23}COONa$), sodium dodecyl sulfonate ($C_{12}AS$)) and polyacrylamide have been investigated by measurements of the reduced viscosity and ultra-violet spectra of the polymeric solutions. The results showed that in neutral and weak acid solutions PAM formed an aggregate with $C_{11}H_{23}COONa$ behaved as a polyelectrolyte through hydrogen bonding and there was a large amount of charges in the PAM main chain caused by aggregate. However, PAM- $C_{12}AS$ aggregate was formed through dipolar interactions only in the case when the concentration of $C_{12}AS$ was higher than critical micelle concentration.

Keywords polyacrylamide, surfactant, interaction