

聚丙烯酰胺交联固体膜的制备与性能研究

王传奇^{1,2}, 花立业¹, 杨震宇¹, 高祎勋¹, 陈碧莹¹, 戴玉华^{1,2*}

(1.北京石油化工学院材料科学与工程学院,北京 102617;

2.特种弹性体复合材料北京市重点实验室,北京 102617)

摘要:水溶性高分子聚丙烯酰胺(PAM)具有优良的物理化学性能,与水溶性酚醛树脂(PF)反应后,可得到一种既具有溶胀能力又不溶于水的交联 PAM 固体膜。研究了交联剂用量、催化剂、反应温度以及反应时间对交联成膜的影响,通过接触角的测量、红外光谱分析、SEM 分析对固体膜进行了表征,并测试了其吸水性、耐磨性、抗冲击、附着力等性能。结果表明,在酸质量分数为 2%、聚交比(PAM 与 PF 的质量比)为 2:1、反应温度为 50℃、反应时间为 120 min 条件下,所制备的交联 PAM 固体膜的性能最佳。

关键词:固体膜;聚丙烯酰胺;水溶性酚醛树脂;交联度;接触角

中图分类号:TE39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2019)03-0148-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.03.033

Preparation and properties of polyacrylamide cross-linked solid film

WANG Chuan-qi^{1,2}, HUA Li-ye¹, YANG Zhen-yu¹, GAO Yi-xun¹, CHEN Bi-ying¹, DAI Yu-hua^{1,2*}

(1.College of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617,

China; 2.Beijing Key Laboratory of Special Elastomer Composites, Beijing 102617, China)

Abstract: Polyacrylamide (PAM) is a kind of water-soluble polymer with excellent physical and chemical properties. A cross-linked PAM solid film having both swelling ability and water-insoluble property can be obtained when PAM reacts with the water-soluble phenolic resin (PF). The effects of cross-linking agent dosage, catalyst, reaction temperature and reaction time on the film formation are studied. The solid film is characterized by means of determining contact angle, infrared spectrum and SEM. The water absorption ability, wear resistance, impact resistance and adhesion properties of the PAM solid film are also tested. Results show that the cross-linked PAM solid film has a better performance when it is prepared under the optimum conditions that acid concentration is 0.2 wt%, the mass ratio of PAM and PF is 2:1, the reaction temperature is set at 50℃ and the reaction time lasts for 120 min.

Key words: solid film; polyacrylamide; water-soluble phenolic resin; crosslinking degree; contact angle

水溶性高分子是一种绿色环保的新材料,其成膜性在实际应用中也占有重要地位,通过交联改性制得的膜材料具有结构稳定、性能优良的特点^[1]。水溶性高分子中的聚丙烯酰胺(PAM)由于具有特殊的物理化学性能,一直在石油开采的调剖驱油中发挥着重大作用^[2-4]。PAM 结构单元中含有酰胺基,易形成氢键,使其具有高水溶性,而且易通过接枝或交联得到支链或网状结构的多种改性物^[5]。PAM 交联体系中最常用的交联剂为水溶性酚醛树脂,二者之间的反应主要为聚丙烯酰胺的—CONH₂与水溶性酚醛的—CH₂OH 间共缩合反应及水溶性酚醛树脂—CH₂OH 间的自缩合反应^[6],但以聚丙烯酰胺与水溶性酚醛间的共缩合反应为主^[7]。聚丙

烯酰胺与酚醛树脂进行缩合的反应方程式如图 1 所示。

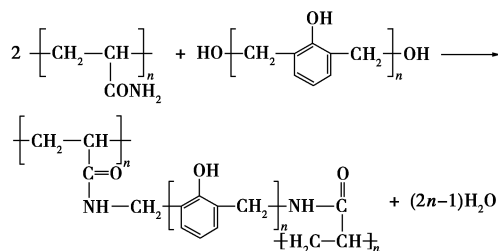


图 1 聚丙烯酰胺与酚醛树脂交联反应机理

聚丙烯酰胺和酚醛树脂的交联反应多用于石油开采中的调剖堵水,通过交联凝胶作用防止采油注入水沿渗透层窜流,从而提高采收率^[8-9],但是利用其交联固化的特性制备三维网状结构的膜材料涂层

收稿日期:2018-11-14;修回日期:2019-01-08

基金项目:北京石油化工学院大学生研究训练计划项目(2017J001716);北京石油化工学院研究生创新活动和实践能力训练计划

作者简介:王传奇(1991-),男,硕士研究生,研究方向为化工新材料,wangchuanqi@bipt.edu.cn;戴玉华(1971-),女,博士,教授,研究方向为功能高分子材料及油田化学品,通讯联系人,daiyuhua@bipt.edu.cn。

还未见报道^[10]。因此,笔者以聚丙烯酰胺为原料,水溶性酚醛树脂为交联剂,在聚丙烯酰胺分子链中通过引入苯环限制酰胺基的水解作用,防止聚丙烯酰胺溶解于水中^[11-12],从而制备出一种具有溶胀能力的固体膜材料。

1 材料与试剂

1.1 材料与试剂

聚丙烯酰胺,北京盘开精化有限公司;水溶性酚醛树脂,济宁茂凯树脂厂;苯磺酸,麦克林;蒸馏水,自制。

1.2 仪器

OCA-20型接触角测量仪,美国德菲设备股份有限公司;QANTA-400型扫描电镜,美国FEI公司;NICOLET 6700红外光谱仪,赛默飞世尔科技有限公司产品;JM-V型磨耗仪,天津世博伟业玻璃仪器有限公司;QFD电动漆膜附着力试验仪,天津市精科联材料试验机有限公司。

2 实验方法

2.1 交联 PAM 固体膜的制备

将 PAM 配制成质量分数为 10% 的水溶液,加入一定量水溶性酚醛树脂交联剂,在一定温度下,将混合溶液在通水冷凝、通氮保护的条件下进行交联反应,反应一定时间后,在洁净的玻璃片上涂膜并置于 60℃ 烘箱烘干成膜。

2.2 PAM 固体膜交联度与接触角的测量

(1) 交联度的测定方法^[13-14]:称取玻璃片质量为 m_0 ,烘干后涂膜与玻璃片的质量为 m_1 ,将烘干后的涂膜与玻璃片置于蒸馏水中浸泡 24 h,取出后在干燥箱中称其质量为 m_2 ,计算其交联度:

$$\alpha = [(m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)] \times 100\%$$

(2) 接触角测量:接触角测量使用德菲设备股份有限公司生产的 OCA-20 型接触角测量仪,参数设定:针头规格 25,进液量为 2.0 μL ,进液速率为 1.0 $\mu\text{L}/\text{s}$ 。

2.3 PAM 固体膜红外光谱分析

将制备好的交联膜材料反复水洗,然后干燥,并进行红外分析。测试光谱范围为 4 000 ~ 500 cm^{-1} ,分辨率 $\leq 0.05 \text{ cm}^{-1}$ 。

2.4 PAM 固体膜的 SEM 分析

采用匀胶机旋转涂覆的方法制备涂层。利用旋转产生的离心力将溶液均匀铺展在基底表面。把约为 0.3 mL 的涂膜液铺满 25 cm × 25 cm 的基底上,然

后启动匀胶机,初速度约为 500 r/min,持续时间为 6 s,末速度为 1 000 r/min,持续时间为 12 s,获得均一的平滑表面涂层。该涂层经冷冻干燥后进行喷金处理,并通过扫描电镜观察表面形貌。

2.5 耐磨性、耐冲击和附着力测试

耐磨性测试:PAM 固体膜的耐磨性按照 GB/T 1768—1979《漆膜耐磨性测定法》进行测定。测试条件:平衡橡胶砂轮,臂质量为 250 g,加 1 000 g 砝码、砂条,转速为 60 r/min,先 50 圈磨平,后 200 圈测试。

耐冲击测试:PAM 固体膜的耐冲击性按照 GB/T 1732—1993《漆膜耐冲击测定法》进行测定。测试条件:膜厚度为 1 mm,锤质量为 1 000 g,正冲 $\leq 1 \sim 50$ 。

附着力测试:PAM 固体膜的附着力按照 GB/T 1720—1979《漆膜附着力》中所述的方法进行测定。测试条件:膜厚度为 1 mm,回旋半径为 5.25 mm,空载 200 g,加砝码 100 g 进行测试。

3 结果与讨论

3.1 不同制备条件下 PAM 固体膜的交联度和接触角

3.1.1 聚交比的影响

聚丙烯酰胺固体膜亲水作用的强弱与样品交联程度有关。在温度为 50℃、酸质量分数为 2% 的反应条件下,不同聚交比的聚丙烯酰胺与水溶性酚醛树脂溶液反应 120 min 后制备得到固体膜,其接触角和交联度的变化趋势如图 2 所示。

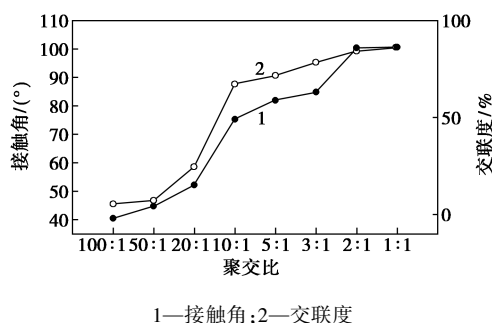


图2 聚交比对 PAM 交联膜的交联度和接触角的影响

由图 2 可以看出,随着反应体系中交联剂比例的增大,所制备的 PAM 固体膜接触角增大,这是由于其交联度增大、亲水性降低的缘故。同时,随交联剂用量增大,接触角与交联度的变化趋势完全一致。且在聚交比为 10:1 时,接触角和交联度明显提升。当聚交比达到 2:1 附近时,交联度可达到 85%,接触

角可达到 100° 。通过观察交联液的状态和成膜情况发现,聚交比为 10:1 以上时交联液底部有明显的酚醛残余,交联剂用量越大酚醛残余越明显,但交联度也越来越大。虽然增加酚醛的用量可以加大交联度,但是当用量过大,即聚交比达到 1:1 以上时,配制的混合溶液在 50°C 反应 120 min 会呈现凝胶^[15]。综合分析,实验选取聚交比 2:1 的配比进行实验研究。此外,由图 2 还可以看出,交联 PAM 固体膜虽表现出了一定的疏水性能,但仍具有一定的亲水能力,且固体膜不溶于水。

3.1.2 酸质量分数的影响

酸性条件降低了 PAM 的水解效应,将苯磺酸通过注射器注入混合溶液中,从而调节酸的质量分数。混合液在通水冷凝、通氮保护、温度 50°C 下进行交联反应 120 min,将制备的胶液进行涂膜,交联结果如图 3 所示。

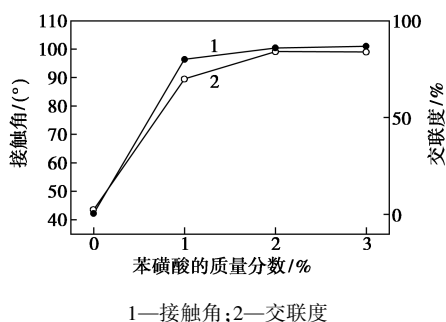


图 3 苯磺酸的质量分数对固体膜交联度和接触角的影响

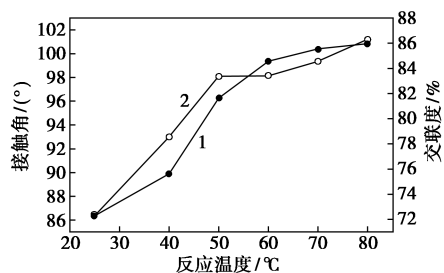
由图 3 可以看出,当反应体系中酸的质量分数为 2% 时,接触角达到 100° ,交联度达到最大,为 84%。但酸质量分数继续增大,接触角和交联度变化不大。同时,不加酸时接触角仅到 42° ,交联度仅有 2%。这是由于在一定酸度和温度的条件下,部分水解所得的羧基形成强烈的电场,对临近的酰胺基起排拒和屏蔽羟基攻击的作用^[16-18]。酸的加入降低了 PAM 的水解效应,酸性越强,水解效应越弱,交联的几率就越大。初始交联的环境是弱碱性的,交联度很低,这是因为在弱碱性条件下,PAM 水解效应占据主要地位,反应后从烧瓶中可以看出酚醛树脂大部分沉积在底部并未参与反应,当慢慢变为酸性反应环境时,酰胺基与羟基的反应逐渐占据了主要地位,说明在酸性环境中,酰胺基水解降低,交联程度增大。

考虑到强酸性环境中 PAM 会发生亚酰胺化反应^[19],故在同样条件下,不加水溶性酚醛树脂,将苯磺酸与 PAM(质量分数 10%)混合,反应 120 min,所

得胶液涂膜干燥后性脆、透明,在水中 2 h 就已全部溶解。说明此涂膜中没有亚酰胺生成,进而可以说明在此条件下酰胺基只发生了水解和交联反应。

3.1.3 温度的影响

在酸质量分数为 2%、聚交比为 2:1 的条件下,将交联温度分别设定为 25、40、50、60、70、 80°C ,在通水冷凝、通氮保护条件下反应 120 min。交联结果如图 4 所示。



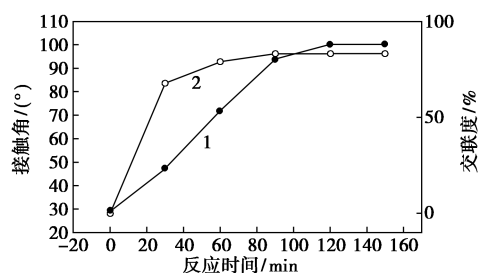
1—接触角;2—交联度

图 4 不同温度下的交联度和接触角大小

由图 4 可以看出,在室温到 50°C 之间,随着温度的升高,交联度增加较大;随着温度的继续升高,接触角稳定在 96° 以上,交联度稳定在 80% 以上。此外,该反应在室温下的交联反应程度达到了 72.29%,为工业化生产减少能耗、降低成本提供了可能。

3.1.4 反应时间的影响

在酸质量分数为 2%、聚交比为 2:1、反应温度为 50°C 的条件下,在交联时间从初始时间开始每隔 30 min 取样涂膜,膜层的交联度随反应时间的变化情况如图 5 所示。



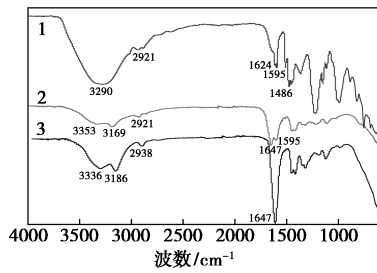
1—接触角;2—交联度

图 5 不同反应时间段的交联度和接触角大小

由图 5 可以看出,随着交联时间的增加,交联度逐渐增大,当交联时间达到 120 min 后达到了稳定的交联度和接触角,表示交联完成。

3.2 红外分析

酚醛树脂膜、PAM 固体膜与交联 PAM 固体膜红外光谱图如图 6 所示。



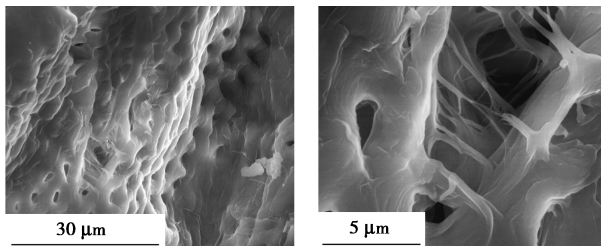
1—酚醛树脂膜;2—交联 PAM 固体膜;3—PAM 固体膜

图 6 酚醛树脂膜、PAM 固体膜与交联 PAM 固体膜红外光谱图

由图 6 可以看出,PAM 膜中 $3\ 336\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 186\ \text{cm}^{-1}$ 是酰胺基中 N—H 双弯曲振动峰, $1\ 647\ \text{cm}^{-1}$ 是 C=O 的弯曲振动峰。发生交联反应后,由于酚醛树脂中—OH 和酰胺基中的 N—H 相互影响使得酰胺基中 $3\ 353\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 169\ \text{cm}^{-1}$ 处的 N—H 弯曲振动峰明显变弱。同时可以发现,在 PAM 交联膜的红外谱图中,交联固化后的 $1\ 647\ \text{cm}^{-1}$ 处酰胺基中 C=O 吸收峰和 $1\ 595\ \text{cm}^{-1}$ 处芳环 C=C 吸收峰也明显变弱。

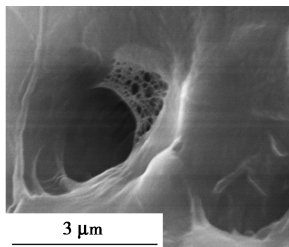
3.3 SEM 分析

利用扫描电镜分析了 PAM 交联固体膜的表面形貌,结果如图 7 所示。



(a)放大 5 000 倍时的交联膜结构

(b)放大 2 万倍时的交联膜结构



(c)放大 5 万倍时的交联膜结构

图 7 交联 PAM 固体膜的扫描电镜图

由图 7(a) 可以看出聚丙烯酰胺大分子链的形貌^[20],由图 7(c) 中可以看出,酚醛树脂与聚丙烯酰胺有了明显的交联,分子质量较低的酚醛树脂在聚丙烯酰胺大分子链上交联附着,形成了明显的网络结构。

3.4 耐磨性、耐冲击和附着力分析

在酸质量分数为 2%、聚交比为 2:1、反应温度为 $50\ ^\circ\text{C}$ 、反应时间 120 min 条件下,将制备的交联 PAM 固体膜按漆膜检测国家标准进行固体膜耐磨性、抗冲击以及附着力测试,结果如表 1 所示。

表 1 纯 PAM 固体膜与交联 PAM 固体膜的力学测试比较

膜材料	纯 PAM 固体膜	交联 PAM 固体膜
耐磨性(损耗)/g	0.12	0.08
抗冲击性(正冲 \leq 1)	合格	合格
附着力(划圈法)	6 级	5 级

由表 1 可以看出,通过简单的力学测试,交联 PAM 固体膜具有一定的抗冲击性,耐磨性和附着力稍有提升。交联后的固体膜虽然一定程度上改善了其性能,但由于交联固体膜中仍以 PAM 为主体,所以其脆性仍较大,而固体膜的附着力也表现一般。

4 结论

聚丙烯酰胺与水溶性酚醛树脂在一定条件下可发生交联反应,从而制备出具有三维网状结构的交联膜,该膜层既具有一定的亲水性,又不溶于水。研究发现,当反应体系中酸质量分数为 2%、聚交比为 2:1、反应温度为 $50\ ^\circ\text{C}$ 、反应时间 120 min 时,可制得固体膜的接触角达到 90° 以上,交联度达到 85%。该固体膜耐磨性较好,但性脆易碎,需要添加一定的助剂提高其韧性,有待做进一步的研究。

参考文献

- [1] 严瑞璋.水性高分子.第二版[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [2] 赵禧阳,沈一丁,马国艳.阳离子疏水缔合聚丙烯酰胺的合成及性能[J].现代化工,2018,(2):70-74.
- [3] 李富生,胡星琪,段明,等.聚丙烯酰胺的合成技术及应用研究[J].应用化工,2002,31(5):1-4.
- [4] 李利,黄光速.部分交联聚丙烯酰胺凝胶化反应中交联剂的影响[J].塑料工业,2013,41(3):35-39.
- [5] Mahdavi H, Rahmani O, Shahverdi A R. Polyacrylamide/reduced graphene oxide-Ag nanocomposite as highly efficient antibacterial transparent film[J].Journal of the Iranian Chemical Society,2016,14(1):1-10.
- [6] 倪涛,黄光速,郑静,等.聚丙烯酰胺/水溶性酚醛交联反应机理的模拟[J].高等学校化学学报,2010,31(3):577-582.
- [7] 范振中.酚醛树脂交联聚丙烯酰胺凝胶调剖剂的研究与应用[D].杭州:浙江大学,2005.

(下转第 153 页)

物进入有机相,而无法萃取金属阳离子^[17-18]。因此,笔者以 TBP 为萃取剂,从酸沉浓缩液中分离回收钼、铼,分别考察 pH、相比(O/A)、萃取时间、萃取温度等参数对钼、铼萃取率的影响,并优化工艺条件。

1 实验部分

1.1 试剂

实验原料为某公司 POX 工艺中试生产线的酸沉浓缩液,其主要成分如表 1 所示。磷酸三丁酯(分析纯)为萃取剂,煤油为稀释剂,用硫酸和氨水来调节溶液的 pH。

表 1 酸沉浓缩液中主要化学成分 (mg/L)

元素	样品		
	1	2	3
Mo	4023.90	4119.52	4378.08
Re	30.41	29.99	31.74
Fe	305.71	310.90	319.26
Cu	218.86	224.33	231.88
Mg	165.04	169.12	174.69
Si	147.73	148.86	150.02
Ca	137.22	139.05	143.21
Mn	10.25	11.05	11.87
Pb	3.16	3.58	3.93
Bi	0.52	0.55	0.61

1.2 实验步骤及分析方法

取一定体积的浓缩液置于三口烧瓶中,用硫酸或氨水调节其 pH,按设定的相比加入有机相,用电热恒温水浴锅加热至一定温度,机械搅拌器剧烈搅拌一段时间后,移入分液漏斗静置分层,检测水相中

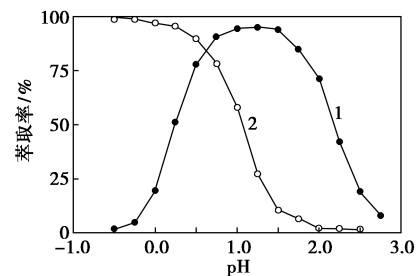
钼、铼的浓度。

利用电感耦合等离子原子发射光谱(ICP-AES)测定水相中金属离子的浓度,有机相中金属离子的浓度可通过物料守恒计算得到,并以此计算不同条件下萃取剂对钼、铼的萃取率。

2 结果与讨论

2.1 pH 对 Mo、Re 萃取率的影响

用硫酸或氨水调节 100 mL 浓缩液的 pH,以体积分数为 40% TBP (40% TBP + 60% 煤油) 为萃取剂,在 25℃、萃取时间为 0.5 h、相比(O/A)为 1:1 条件下,考察了 pH 对 Mo、Re 萃取率的影响,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,Re 的萃取发生在 pH < 2.5, pH 越小,萃取率越高,最高可达 99.5%; Mo 的萃取率先随 pH 增大而增大,在 pH = 1.2 左右达到最大(约 95.1%),随后又随着 pH 的增大而减小。Mo、Re 的萃取反应可用式(1)、式(2)表示,在一定酸性条件下,TBP 与金属阴离子配对,形成稳定的萃合物进入有机相^[19]。而在 pH 较小时(pH < 1.2),MoO₄²⁻ 阴离子逐渐转化为 MoO₂²⁺ 阳离子,如式(3)所示,从而降低了 TBP 对 Mo 的萃取率^[20]。



1—Mo 的萃取率;2—Re 的萃取率

图 1 浓缩液 pH 对 Mo、Re 萃取率的影响

(上接第 151 页)

[8] 伊卓,刘希,方昭,等.三次采油耐温抗盐聚丙烯酰胺的结构与性能[J].石油化工,2015,44(6):770-777.

[9] Karimi S, Kazemi S, Kazemi N. Syneresis measurement of the HPAM-Cr (III) gel polymer at different conditions: An experimental investigation[J]. Journal of Natural Gas Science & Engineering, 2016, 34:1027-1033.

[10] 孙群哲,宋华,李锋,等.三元驱油用磺化聚丙烯酰胺的合成与性能研究[J].能源化工,2014,35(3):41-44.

[11] 朱麟勇,常志英,李妙贞,等.部分水解聚丙烯酰胺在水溶液中的氧化降解[J].高分子材料科学与工程,2000,16(1):11-34.

[12] 刘宁,王小勇,董俊,等.部分水解聚丙烯酰胺有机交联剂的研制[J].当代化工,2011,40(8):798-800.

[13] 党明岩.交联壳聚糖树脂[M].北京:化学工业出版社,2009.

[14] 贾伟建,李真真,丁珊,等.基于京尼平交联的壳聚糖膜的制备

及性能研究[J].功能材料,2017,48(5):5070-5076.

[15] 邓强,徐敬芳,顾雪凡.水溶性酚醛树脂的合成及其交联性能研究[J].化学研究与应用,2011,23(10):1324-1327.

[16] 冯新德,焦书科.聚丙烯酰胺的水解[J].化学学报,1958,24(3):26-37.

[17] Choi B I, Jeong M S, Lee K S. Temperature-dependent viscosity model of HPAM polymer through high-temperature reservoirs[J]. Polymer Degradation & Stability, 2014, 110:225-231.

[18] 左架,张发军,安英丽,等.聚丙烯酰胺凝胶的动态行为及温敏相变[J].高分子学报,1999,4(4):385-390.

[19] 周吉生.部分水解聚丙烯酰胺链结构与驱油机理的研究[D].吉林:吉林大学,2004.

[20] 曲彩霞,李芙蓉,曹绪龙,等.原子力显微镜与动态光散射研究疏水缔合聚丙烯酰胺微观结构[J].高分子通报,2013,(6):57-63. ■