

一种新型水溶性丙烯酰胺三元聚合物磺酸盐的合成及评价

苟绍华^{1,2}, 刘曼², 叶仲斌^{1,2}, 封明明²

(1. 西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室, 四川 成都 610500;

2. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:在过硫酸铵((NH₄)₂S₂O₈)-亚硫酸氢钠(NaHSO₃)氧化还原体系下合成了丙烯酰胺(AM)/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸(AMPS)/N-烯丙基油酰胺(CON)三元共聚物。最佳反应条件为:单体配比 $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 9 : 1$, CON 加量 0.33%, 引发剂 0.4%, pH 值为 7, 温度 40 °C, 反应 8 h。对 AM/AMPS/CON 共聚物进行了红外和特性黏数(621 mL/g)表征;当 NaCl 质量浓度为 12 g/L 时, AM/AMPS/CON 三元共聚物的黏度保留率能达到 36.67%, 当 MgCl₂, CaCl₂ 质量浓度为 1.2 mg/L 时, 共聚物的黏度保留率分别为 48.24%, 41.75%;温度为 120 °C 时, AM/AMPS/CON 三元共聚物黏度保留率达 43%。

关键词:三元聚合物 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸 N-烯丙基油酰胺 抗盐 抗温

中图分类号:O626.32 文献标识码:A

随着油藏条件日趋复杂、勘探开发程度不断加深,提高现有油田原油采收率已成为国内外学者研究的重点内容。目前,部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)作为最普遍的采油用剂,存在着在高矿化度水中黏度损失大、耐高温耐盐性能差、易降解等缺点,使其在一些地区的应用受到限制^[1]。因此研究开发耐温抗盐聚合物对聚合物驱提高石油采收率具有十分重要的意义。

在丙烯酰胺共聚物链节上引入阴离子电荷基团(如磺酸基)使其成为两性聚电解质,可以使相应聚合物水溶性增加,抗温、抗盐性能显著改善^[2,3];另一方面,在聚合物侧链上引入长链疏水基团,由于分子链间疏水缔合作用形成空间网状结构,能够有效改善聚合物溶液的流变性能、耐温、耐盐性能以及油水界面流动比率^[4-8]。所以笔者采用含有磺酸基的 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基磺酸(AMPS)以及含有疏水长链的 N-烯丙基油酰胺(CON),通过和丙烯酰胺(AM)共聚合成一种水溶性 AM/AMPS/CON 磺酸盐聚合物对其性能进行初步评价。

1 实验部分

1.1 主要原料和仪器

AM、AMPS、(NH₄)₂S₂O₈、NaHSO₃、OP-10

(用作乳化剂)、无水乙醇、NaOH、NaCl、MgCl₂、CaCl₂ 等均为分析纯;聚丙烯酰胺为化学纯,相对分子质量 $\geq 5 \times 10^6$;试剂均为成都科龙化学试剂厂所制,未经纯化,直接使用。

BrookfieldDV-III + Pro 黏度计, SYD-265D 乌氏黏度计, NDJ-79 型旋转黏度计, FTIR-650 傅里叶红外光谱仪(KBr 压片), HAAKERheo-Stress 6000 流变仪。

1.2 N-烯丙基油酰胺的制备

N-烯丙基油酰胺的合成参考文献^[12]进行。

1.3 三元共聚物 AM/AMPS/CON 的制备

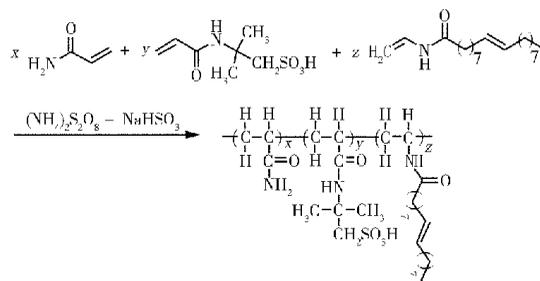


图1 三元共聚物的合成路线

收稿日期:2012-05-23;修改稿收到日期:2012-11-21。

作者简介:苟绍华(1974-),博士,副教授,主要从事油田化学产品的研发及应用。E-mail:shgou@126.com。

基金项目:油气藏地质及开发工程国家重点实验室开放基金(PLN1105)资助。

在 250 mL 三颈烧瓶中加入一定量的 CON 单体、OP-10 乳化剂和去离子水,充分搅拌待乳化完全后加入 AM、AMPS,配成单体质量分数为 10%~25% 的水溶液,调节溶液 pH 到表明的范围。通氮气 20 min 后加入表明的量引发剂(过硫酸铵-亚硫酸氢钠),继续通氮气 10~20 min。在一定温度下恒温反应,将粗产物用无水乙醇洗涤 3 次后粉碎,烘干,制得 AM/AMPS/CON 三元聚合物。

1.4 共聚物转化率测定

从反应体系中取出一定量的乳状液,用无水乙醇洗涤并沉淀,除去未反应的单体。将所得固体产物于 40 °C 干燥 10 h 冷却,准确称重。按下式计算转化率: $C = W_1 / W_0 \times 100\%$ 。其中: W_1 为所取试样中得到的聚合物质量; W_0 为所取试样中所含单体的质量。

1.5 共聚物特性粘数测定

参照 GB/T 12005.10-92《聚丙烯酰胺分子量测定——黏度法》,以 1 mol/L 的 NaCl 溶液为溶剂在恒温 30 ± 0.1 °C,用乌氏黏度计测定共聚物溶液的流出时间,采用逐步稀释法确定该共聚物的特性粘数。

1.6 共聚物黏度测定

以去离子水为溶剂,将 AM/AMPS/CON 聚合物配制成 0.2% 的水溶液,在 30 °C 条件下用 NDJ-79 型旋转黏度计或 BrookfieldDV-III + Pro 黏度计 61# 转子在 7.34 s^{-1} 测其表观黏度。

2 结果与讨论

2.1 三元共聚物最佳合成条件的选择

2.1.1 单体配比

在引发剂加量 0.4%、pH 值为 7、45 °C 的条件下,考察了单体比对共聚物转化率及其溶液表观黏度的影响,结果见表 1。结果发现:AMPS 加量比例较小,聚合物溶液溶解性非常差;AMPS 加量太大,由于 AMPS 自身静电斥力作用,大分子链端的 AMPS 结构单元将阻止未反应 AMPS 单体的开链聚合,聚合物溶液表观黏度降低;CON 加量过小或者过大聚合物溶液表观黏度均较差;其中单体配比 $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 9 : 1$,CON 加量 0.33% 时聚合物表观黏度最大为 21 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

2.1.2 pH 值

聚合反应中,pH 值会对单体竞聚率产生影

响,从而影响聚合反应速率以及所合成聚合物的结构及性质。在单体总用量为 20%,其中 $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 9 : 1$,CON 用量 0.33%,引发剂加量 0.4%,45 °C 聚合 7 h 的条件下,考察不同 pH 值对共聚物表观黏度的影响,结果由图 2 所示。由图 2 可知,体系的最佳 pH 值为 7.0。

表 1 单体配比和 CON 加量对 AM 转化率和共聚物黏度的影响

序号	AM/g	AMPS/g	CON/g	表观黏度/ $\text{mPa} \cdot \text{s}$	转化率, %
1	9.0	0.2	0.025 2	—	—
2	9.0	0.6	0.025 2	—	—
3	9.0	1.0	0.025 2	17	84.84
4	9.0	1.4	0.025 2	10	78.91
5	9.0	2.0	0.025 2	8	78.65
6	9.0	1.0	0.013 7	13	80.19
7	9.0	1.0	0.019 4	15	83.57
8	9.0	1.0	0.033 0	21	87.31
9	9.0	1.0	0.038 2	16	85.46

注:引发剂用量 0.4%,反应时间 7 h,pH=7,反应温度 45 °C,OP-10 用量 0.04%,蒸馏水 40 mL。

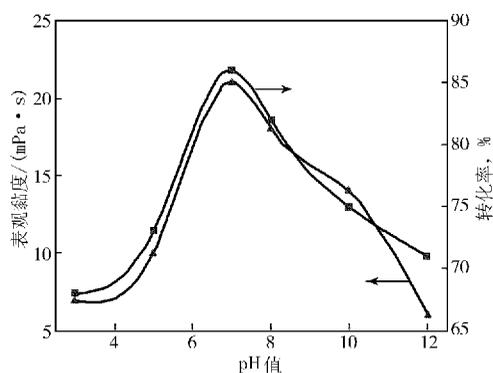


图 2 体系 pH 共聚物转化率及其溶液表观黏度的影响

2.1.3 引发剂用量

合适的引发剂加量可有效控制反应速率,并且得到相对分子质量较高的聚合物。在单体总用量为 20%,其中 $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 9 : 1$,CON 加量 0.33%,pH=7,45 °C 的条件下进行聚合反应。考察了引发剂用量对聚合物溶液表观黏度的影响,结果见图 3。由图 3 可知:引发剂加量太小,体系不会聚合(0.1%)或者聚合物溶液黏度较低;加量过多时,产生大量自由基使链转移更易发生,从而导致合成的聚合物相对分子质量较低或者体系暴聚(0.8%)且单体转化率较低。当引发剂加量为 0.4%时聚合物溶液具有良好的表观黏度(21 $\text{mPa} \cdot \text{s}$)以及转化率(87.31%)。

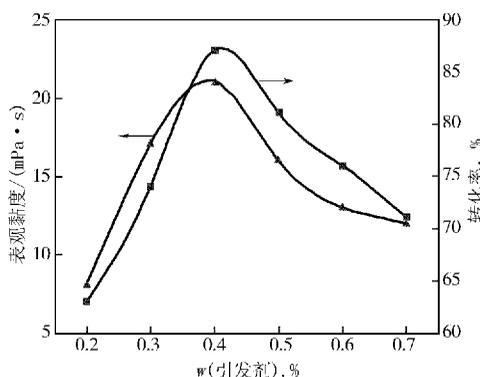


图3 引发剂加量对共聚物转化率和溶液表观黏度的影响

2.1.4 聚合温度

聚合反应温度太低时前期引发不足,使得后期反应由于单体浓度过高导致反应过于剧烈而失去稳定性^[13];温度太高时引发剂分解速度较快,活性分子间碰撞频率增加,同时链终止的机会也增多。在单体总用量 20%,其中 $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 9 : 1$, CON 加量 0.33%,引发剂加量 0.4%, pH=7, 反应 7 h 的条件下,考察了反应温度对聚合物表观黏度以及单体转化率的影响,结果见图 4。由图 4 可知:随着温度的升高,聚合物的表观黏度和转化率增大,40 °C 时聚合物的表观黏度达到最大为 24 mPa·s。当温度大于 40 °C 时,聚合物表观黏度降低。

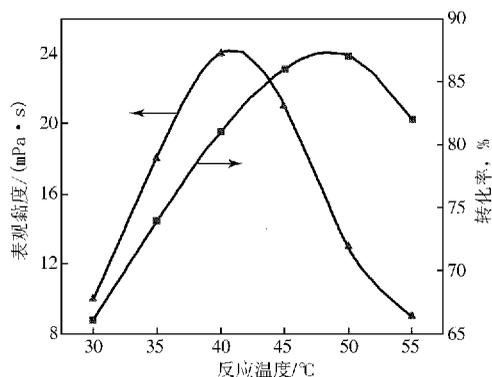


图4 反应温度对共聚物转化率和溶液表观黏度的影响

2.1.5 聚合时间

在单体总用量为 20%,其中 $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 9 : 1$, CON 加量 0.33%, pH=7, 引发剂加量 0.4%, 40 °C 的条件下,考察聚合时间对共聚物转化率和溶液表观黏度的影响,结果见图 5。由图 5 可看出:聚合 8 h 后,溶液表观黏度无明显变化,故反应最佳时间为 8 h。这可能是由于反应初始阶段,活性自由基较多,链引发速率较快,单体转化率迅速上升;随着反应时间的增加,活性基越来越少,单体反应趋于完全,其转化率以及溶

液表观黏度基本不变。

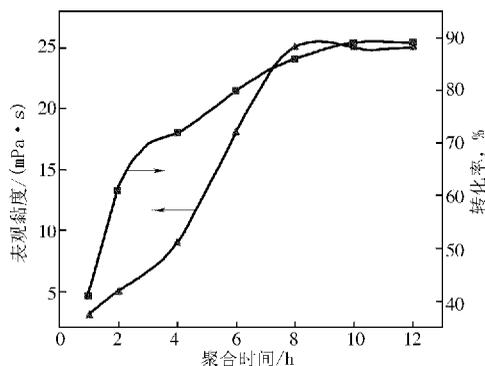


图5 聚合时间对共聚物转化率和溶液表观黏度的影响

2.2 聚合物表征

2.2.1 红外光谱

三元共聚物的红外光谱见图 6,由图 6 可看出:3 429.84 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}$ 的特征吸收峰;2 931.09 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2$ 的特征吸收峰;1 656.15 cm^{-1} 处为 $-\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动的强吸收峰;1 031.70 cm^{-1} 处为 $-\text{SO}_3$ 特征吸收峰;上述峰值数据囊括了 AM、AMPS、CON 单体官能团的特征吸收峰,根据以上各吸收峰及分析,可以确定红外谱图与合成的目标产物结构相一致。

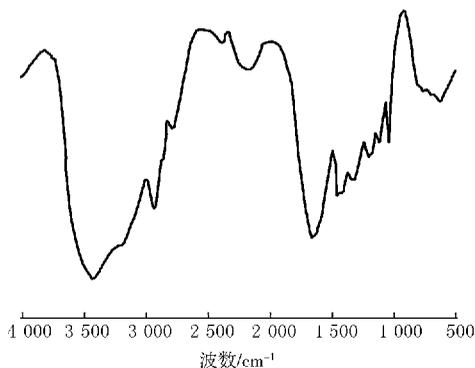


图6 三元共聚物的红外光谱

2.2.2 特性黏数的测定

在 $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 9 : 1$, CON 加量 0.33%, 引发剂加量 0.4%, pH=7, 温度 40 °C、聚合时间 8 h 的优化条件下,制备出共聚物试样,测得共聚物的特性黏数为 $[\eta] = 621 \text{ mL/g}$ 。

2.2.3 聚合物浓度对溶液表观黏度的影响

考察聚合物浓度对溶液表观黏度的影响,结果见图 7。由图 7 可看出:聚合物溶液的表观黏度随浓度的增大而上升。当聚合物溶液浓度较低时由于分子间呈线性团状,不会发生缠绕作用,溶液表观黏度较低;当浓度达在 800 时,聚合物溶液表观黏度为 38 mPa·s,此时聚合物中长链间相互缠绕

的机会明显增多而引起流动阻力增加,溶液表观黏度迅速增大,当聚合物浓度升至 1 000 时,聚合物溶液的表观黏度达 97 mPa·s,黏度明显增大。

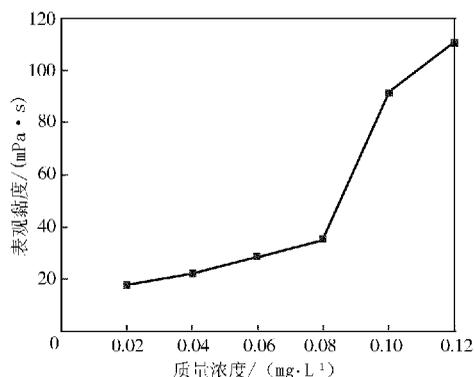


图 7 聚合物黏度与浓度的关系

2.3 三元聚合物性能评价

2.3.1 耐剪切性

利用 HAAKERheoStress6000 流变仪测定了 0.3 mg/L 的聚合物溶液在温度为 30 °C,剪切速率 12~1 000 s⁻¹ 条件下,聚合物溶液的表观黏度变化情况,结果如图 8。从图 8 可看出,随着剪切速率上升,聚合物溶液表观黏度逐渐降低,当剪切速率升高到 100 s⁻¹ 时,黏度为 167.8 mPa·s,黏度保留率为 36.3%;当剪切速率升高到 500 s⁻¹ 时,黏度为 75.05 mPa·s,黏度保留率仅为 16.23%。这是因为对聚合物溶液体系施以剪切应力时,疏水基团解缔合,形成的物理网状结构被破坏,从宏观上表现为体系黏度降低。

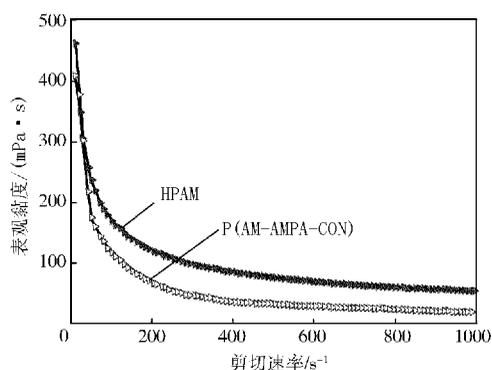


图 8 剪切对聚合物溶液的影响

2.3.2 耐温性

质量浓度为 0.3 mg/L 聚合物溶液的表观黏度受温度的影响结果见图 9。由图 9 可知:随着温度的上升,聚合物溶液由于疏水基团之间缔合作用的增强以及分子热运动加快等因素的综合影响,溶液表观黏度逐渐上升,在 67 °C 时,聚合物溶液表观黏度达 72.1 mPa·s;但随着温度的进一

步上升,疏水单元和水分子的热运动加剧,疏水缔合作用减弱,且离子基团水化作用减弱,分子链收缩,导致聚合物溶液表观黏度下降,如图温度上升至 100 °C 时,聚合物表观黏度为 60.58 mPa·s,温度上升至 120 °C 时,聚合物表观黏度为 28.2 mPa·s,黏度保留率为 43%。

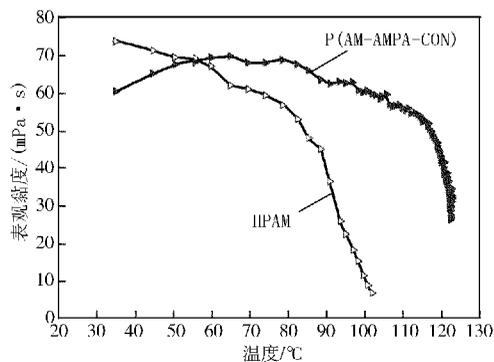


图 9 温度对聚合物溶液的影响

2.3.3 耐盐性

盐浓度对聚合物溶液的表观黏度的影响见图 10。由图 10 可看出:聚合物的表观黏度随着盐浓度的增加而急剧下降,当 NaCl 的浓度为 2 g/L 时,聚合物表观黏度为 104.9 mPa·s;NaCl 的浓度为 12 mg/L,聚合物表观黏度为 45.9 mPa·s,黏度保留率为 36.67%。而同等条件下 PAM 的黏度保留率仅为 18.87%;MgCl₂、CaCl₂ 的浓度为 200 mg/L 时,聚合物表观黏度分别为 107.5,97.5 mPa·s;MgCl₂、CaCl₂ 质量浓度为 1.2 g/L 时,聚合物表观黏度分别为 60.4,52.4 mPa·s,黏度保留率分别达 48.24%,41.75%,同等条件下 PAM 的黏度保留率仅为 14.71%,15.03%。该聚合物较聚丙烯酰胺相比具有良好的抗盐性能,一方面是由于疏水基团缔合力增大^[14],另一方面聚合物中引入磺酸基团使其成为两性聚电解质,从而使相应聚合物抗盐性能得到显著改善。

3 结论

采用水溶液聚合制备了一种新型水溶性磺酸盐聚合物 AM/AMPS/CON。考察了单体比例、反应体系 pH 值、引发剂加量、反应体系温度以及反应时间等因素对共聚反应的影响,确立了最佳反应条件。对三元共聚物 AM/AMPS/CON 进行了红外表征并测定了其特性黏数为 621 mL/g;考察了聚合物浓度对溶液表观黏度的影响。NaCl 浓度达到 12 g/L 时,三元共聚物 AM/AMPS/CON 黏度保留率为 36.67%;MgCl₂、CaCl₂ 浓度达到 1.2 g/L 时,黏度保留率

分别达 48.24%、41.75%；温度上升至 120 °C 时，聚合物黏度保留率为 43%。

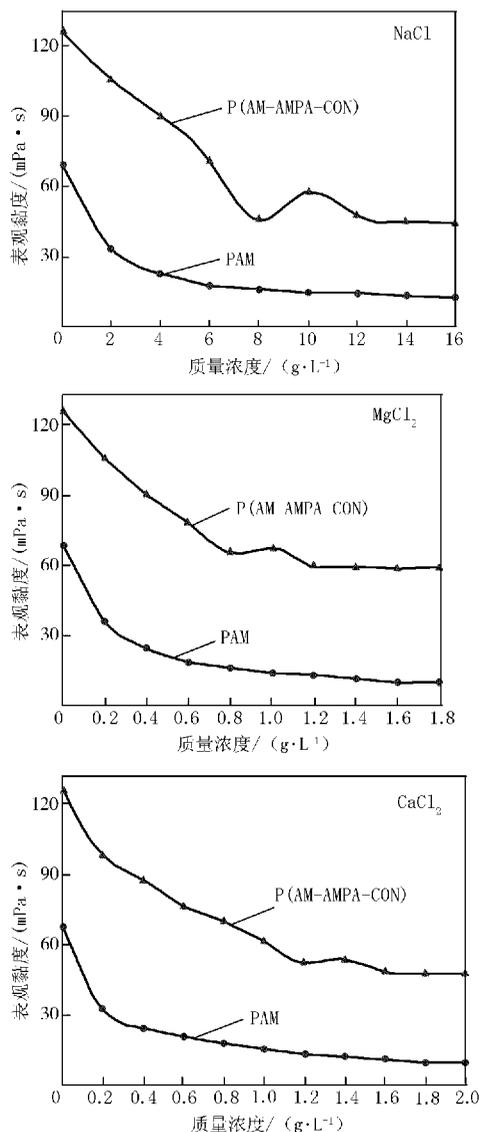


图 10 盐度对聚合物溶液的影响

参 考 文 献

[1] Guo Y J, Liu J X, Zhang X M, et al. Solution property investigation of combination flooding systems consisting of gemini-non-ionic mixed surfactant and hydrophobically associating polyacrylamide for enhanced oil recovery[J]. *Energy Fuels*, 2012, 26 (4): 2116-2123.

[2] 季梅芳, 王建全, 耿同谋, 等. 疏水缔合水溶性聚合物 AO 的溶液粘度行为研究[J]. *功能高分子学报*, 2003, 16(3): 387-390.

[3] Sabhapondit A, Borthakur A, Haque I. Water soluble acrylamidomethyl propane sulfonate (AMPS) Copolymer as an enhanced oil recovery chemical[J]. *Energy Fuels*, 2003, (17): 683-688.

[4] 罗健辉, 卜若颖, 王平美. 疏水缔合聚合物增稠性能研究[J]. *化学世界*, 2003, (6): 291-293.

[5] 冯玉军, 罗传秋, 罗平亚, 等. 疏水缔合水溶性聚丙烯酰胺的溶液结构的研究[J]. *石油学报*, 2001, 17(6): 39-44.

[6] Johnson K M, Fevola M J, et al. Hydrophobically modified acrylamide-based polybetaines. Synthesis, characterization, and stimuli-responsive solution behavior[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92(1): 647-657.

[7] 安会勇, 宋春雷, 徐昆, 等. AM/DMC/C11AM 疏水缔合两性电解质的合成、表征与溶液性质[J]. *高等化学学报*, 2010, 31(11): 2308-2312.

[8] 罗开富, 叶林, 黄荣华. 疏水缔合水溶性聚合物的溶液性质[J]. *油田化学*, 1999, 16(3): 286-290.

[9] 王中华. 近期国内 AMPS 聚合物研究进展[J]. *精细与专用化学品*, 2011, 19(8): 42-47.

[10] 刘平德, 杨宁, 牛亚斌. 疏水缔合 AM/C10AM/AMPS 三元共聚物的合成与盐水溶液粘度性能[J]. *油田化学*, 2003, 20(1): 40-42.

[11] Liu X J, Jiang W C, Gou S H, et al. Synthesis and evaluation of a water-soluble acrylamide binary sulfonates copolymer on MMT crystalline interspace and EOR[J]. *Appl Polym Sci*, 2012, (125): 1252-1260.

[12] Pate D W, Jarvinen K, Urtti A, et al. Effects of topical anandamides on intraocular pressure in normotensive rabbits[J]. *Life Sci*, 1996, (58): 1849-1860.

[13] 周晖, 黄荣华. 疏水缔合水溶性丙烯酸-丙烯酸正辛酯共聚物的溶液性能[J]. *油田化学*, 1997, 14(3): 252-256.

[14] 苟绍华, 苟光俊, 叶仲斌, 等. 一种三元共聚物磷酸盐的合成及性能研究[J]. *化学研究与应用*, 2011, 23(8): 997-1001.

[15] 贾振福, 李早元, 钟静霞, 等. 无机盐种类和浓度对疏水缔合聚合物溶液黏度的影响[J]. *钻井液与完井液*, 2007, 24(1): 55-57.

SYNTHESIS AND PERFORMANCE OF A NOVEL WATER-SOLUBLE ACRYLAMIDE SULFONIC TERPOLYMER

Gou Shaohua^{1,2}, Liu Man², Ye Zhongbin^{1,2}, Feng Mingming²

(1. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, P. R. China)

Abstract: Hydrophobically associating copolymers of acrylamide (AM), 2-acrylamido-2-methylpro-

高流动性、高抗冲聚丙烯-聚乙烯共聚物 CX9530 的开发应用

王辉, 马国玉, 曹欢

(中国石化股份有限公司天津分公司研究院, 天津 300271)

摘要:阐述了高流动高抗冲共聚聚丙烯开发的意义与市场前景,介绍了高熔指高抗冲共聚聚丙烯的发展趋势.分析了 CX9530 冲击性能较差和收缩率大的原因,研究了通过添加聚丙烯成核剂,提高 CX9530 冲击性能和减小收缩率的解决方法。

关键词:共聚聚丙烯 高熔指 高抗冲 成核剂

中图分类号: TQ314.2 **文献标识码:** A

聚丙烯注塑制品已经在包装、运输、家电、汽车、办公、日常消费用品、医疗制品等领域得到广泛应用。近年来,随着聚丙烯(PP)生产工艺的提高,特别是新型高效催化剂及聚合工艺的改进,高流动性聚丙烯产品的开发和应用取得了很大进展。

采用高流动性聚丙烯,可使注射制品易成型加工,减少注射缺陷和废率。在制品加工生产过程中可降低加工温度、注射压力等,从而降低能耗,缩短制品的成型周期,提高制品产量。此外,由于树脂的流动性提高,可进行薄壁制品的生产,减少原材料的使用。

中国是世界洗衣机生产第一大国,年生产能力在 1 亿台以上,需共聚型抗冲击聚丙烯树脂 8 万 t/a。近年来,中国石化集团公司组织企业开

发洗衣机内桶专用料,多个牌号的产品已得到下游客户的认可,但产能较小,同时排产的牌号较多,年产这些高熔指牌号产品总量并不多,总量较少。中国国产高熔指共聚聚丙烯的开发虽然取得了一定的成绩^[4],但洗衣机专用料缺口仍然很大,大部分原料依靠进口。以国内洗衣机第一大生产商海尔为例,该公司在 2011 年高抗冲共聚聚丙烯年消耗总量约为 48 000 t,而熔融指数(MI)在 28~32 g/10 min 的消耗量占去年总量的 80%,主要用于生产洗衣机内桶及部件。

高熔共聚聚丙烯 CX9530,具有良好的刚韧平衡性能,优良的加工性和耐翘曲性能。高熔共

收稿日期:2012-08-15;修改稿收到日期:2012-12-27。

作者简介:王辉(1980-),工程师,主要从事聚丙烯的研究开发工作。

panesulfonic acid(AMPS) and *N*-allyl base oil amides(CON) were synthesized by free radical polymerization in the presence of $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8\text{-NaHSO}_3$ as initiator. The optimized conditions were built: $m(\text{AM}) : m(\text{AMPS}) = 9 : 1$, initiator was 0.4%, pH was 7, temperature was 40 °C and reaction time was 8 h. The structure of the copolymer was characterized by IR. The intrinsic viscosity number of the copolymer was about 621 mL/g. The AM/AMPS/CON copolymer solution viscosity retention rate were about 36.67%, 48.24%, 41.75% when the concentrations of NaCl, MgCl_2 , CaCl_2 were 12 000 mg/L, 1 200 mg/L, 1 200 mg/L, respectively. The viscosity retention rate was 43% when the temperature was up to 120 °C.

Key words: ternary copolymer; 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid; *N*-allyl base oil amides; salt resistance; temperature resistance