

含磺基甜菜碱基团聚丙烯酰胺的合成及其溶液性质

沙 勇¹, 黄佳丽¹, 焦放健¹, 唐忠利², 申 伟³

(1. 厦门大学化学化工学院化学工程与生物工程系, 厦门 361005;

2. 天津大学化工学院, 天津 300072; 3. 中石化胜利石油管理局供水公司, 东营 257099)

摘要: 用丙烯酰胺(AM)、N, N-二甲基丙烯酰胺(DMAM)、[3-(甲基乙烯酰胺)丙基]二甲基-(3-磺酸)铵(DMMPPS)和[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵(DMAPS)单体通过氧化还原引发剂引发自由基聚合合成 AM-DMMPPS、AM-DMAM-DMMPPS、AM-DMAPS 和 AM-DMAM-DMAPS 4 种两性离子共聚物, 并对两性离子聚合物进行表征和性能评价. 研究表明, 实验合成的 4 种共聚物 AM-DMMPPS、AM-DMAM-DMMPPS、AM-DMAPS 和 AM-DMAM-DMAPS 都有增黏、抗盐、耐温的效果. 在相同的反应条件下, 在合成的共聚物中, AM-DMMPPS 增黏、抗盐、耐温的效果最佳, 其比浓黏度达 36.8 dL/g.

关键词: 自由基聚合; 两性离子聚合物; 增黏; 抗盐; 耐温

中图分类号: O631

文献标志码: A

文章编号: 0493-2137(2013)11-1025-04

Synthesis and Solution Properties of Polyacrylamide Containing Sulfobetaine Groups

Sha Yong¹, Huang Jiali¹, Jiao Fangjian¹, Tang Zhongli², Shen Wei³

(1. Department of Chemical Engineering and Biochemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005, China;

2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

3. Water Supply Company, China Sinopec Shengli Petroleum Administration Bureau, Dongying 257099, China)

Abstract: Four kinds of zwitterionic copolymers (AM-DMMPPS, AM-DMAM-DMMPPS, AM-DMAPS and AM-DMAM-DMAPS) were synthesized by free radical copolymerization of acrylamide (AM), N, N-dimethylacrylamide (DMAM), [3-(methacryloylamino)propyl]dimethyl (3-sulfopropyl) ammonium hydroxide inner salt (DMMPPS) and [2-(Methacryloyloxy)ethyl]dimethyl-(3-sulfopropyl) ammonium hydroxide (DMAPS). The copolymers were characterized and their solution properties were evaluated. The results show that the existence of the copolymers enhances the viscosity of the aqueous solution and the copolymers exhibit favorable salt resistant and thermal stable properties. At the same condition of copolymerization, in all synthesized copolymers, the AM-DMMPPS copolymer has the most excellent properties of aqueous thickening and heat and salt resistant effect, and the highest reduced viscosity of the copolymer solution is 36.8 dL/g.

Keywords: free radical copolymerization; zwitterionic copolymers; thickening; salt-resistant; thermal stability

随着社会经济的高度发展,人们对石油的需求量不断增加. 经过常规的初次石油开采后,还有占地储量约 70%的原油因各种因素以不连续相留在地层中,因此尚需进行二次和三次采油以将其开采利用. 在二次和三次采油中,聚合物驱是有效提高原油采收率的一种方式^[1],目前在采油应用最广泛的聚合

物是部分水解聚丙烯酰胺(PAM),然而 PAM 长期稳定性差、耐温及耐盐性能差、结构参数单一、与油藏匹配性差等缺点导致了其驱油效率低^[2],因而可通过对其进行改性提高其性能. 目前我国能够生产抗盐聚合物的企业只有三四家,总生产能力在 6×10^4 t/a 左右,远远不能满足三次采油的需求,因此,耐温抗

收稿日期: 2012-08-20; 修回日期: 2012-10-06.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20876108).

作者简介: 沙 勇 (1971—), 男, 博士, 副教授.

通讯作者: 沙 勇, ysha@xmu.edu.cn.

盐聚丙烯酰胺的开发具有广阔的应用前景^[3]。

目前研究的改性丙烯酸胺聚合物主要有疏水改性聚丙烯酰胺^[4-5]和具有表面活性大单体两亲聚丙烯酰胺^[6-7]。甜菜碱型单体具有表面活性的两性大单体,因其具有良好的溶解性、增黏性和耐温抗盐性成为研究热点^[8-10]。在甜菜碱型单体中,磺基甜菜碱型耐温抗盐较羧基甜菜碱型好^[11-12],因此,笔者以 2 种不同的磺酸盐甜菜碱表面活性大单体分子与丙烯酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺合成了 4 种具有增黏性、抗盐性和耐温性含磺酸盐甜菜碱基团聚丙烯酰胺,并通过实验对其进行了表征和性能测试。

1 实验

1.1 试剂和仪器

丙烯酰胺 (AM); N,N-二甲基丙烯酰胺 (DMAM) (≥99%); [3-(甲基乙烯酰胺)丙基]二甲胺(3-磺酸)铵 (DMMPPS) (≥99.5%); [2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲胺-(3-磺酸丙基)氢氧化铵 (DMAPS) (≥99.5%); 过硫酸钾; 亚硫酸氢钠; 氢氧化钠; 氯化钠; 氯化钙; 六水合氯化镁; 高纯氮 (99.999%); 其他试剂均为分析纯。

Nicolet IR 330 傅里叶变换红外光谱仪; Vario EL III 元素分析仪; BS223S 电子天平; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器; DZF-6050D 真空干燥箱; 乌氏黏度计 (0.57 mm)。

1.2 聚合物的合成

在反应瓶中加入定量的单体及去离子水,磁力搅拌使单体完全溶解,用氢氧化钠调节溶液至中性,通氮驱氧 30 min,依次加入一定量的过硫酸钾和亚硫酸氢钠,引发剂加入量 0.1% (质量分数),引发剂配比 (K₂S₂O₈: NaHSO₃) 为 1:1,待溶液明显变稠后停止通氮,密封反应瓶,60 °C 下恒温反应时间 6 h。反应结束后用丙酮洗涤、浸泡,过滤后进行真空干燥至恒重,粉碎备用。

1.3 聚合物水溶液性质的测定

聚合物的比浓黏度由乌氏黏度计测定。比浓黏度的计算式为

$$\eta_{red} = \left(\frac{t_p - t_0}{t_0} \right) / \rho_p$$

式中: η_{red} 为比浓黏度, dL/g; t_p 为聚物流经时间, s; t_0 为溶剂流经时间, s; ρ_p 为聚合物质量浓度, g/dL。

2 结果与讨论

2.1 两性离子聚合物的红外光谱分析及元素分析

将制得的聚合物 AM-DMMPPS 粉末压制成膜,用 Nicolet IR 330 傅里叶变换红外光谱仪(溴化钾压片)测定其红外光谱。

图 1 为 AM-DMMPPS 的红外谱图,其中, 1 661.49 cm⁻¹ 和 3 425.79 cm⁻¹ 分别为 AM 链上—CONH₂ 基团中 C=O 键的伸缩振动和—NH₂ 的伸缩振动吸收峰; 1 409.35 cm⁻¹ 处为酰胺的 C—N 和 N—H 的混合面内弯曲振动峰; 1 179.50 cm⁻¹ 为—SO₃—中 S=O 的伸缩振动吸收峰; 1 036.69 cm⁻¹ 为—SO₃—中 S—O 伸缩振动吸收峰; 617.19 cm⁻¹ 处为 C—S 的伸缩振动峰; 2 777.19 cm⁻¹ 处为—CH₂—伸缩振动峰; 2 928.93 cm⁻¹ 处为—CH₃ 不对称伸缩振动峰; 1 314.02 cm⁻¹ 为季铵盐中—N—CH₃ 键的伸缩振动吸收峰; 1 448.60 cm⁻¹ 为一 N(CH₃)₃ 结构中—CH₃ 键的不对称弯曲振动; 故确定合成目标聚合物。

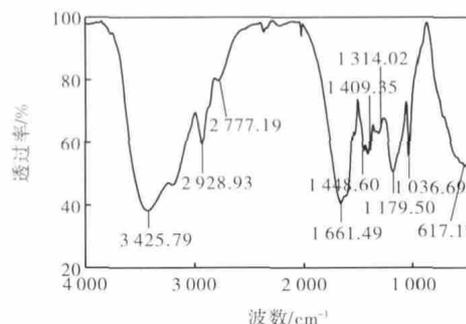


图 1 AM-DMMPPS 红外谱图
Fig.1 IR spectrum of AM-DMMPPS copolymer

用 Vario EL III 元素分析仪测定合成聚合物粉末状固体样品的元素中 N、C、S 和 H 的质量分数。样品检测量 3 ~ 5 mg。其计算值和测量值如表 1 所示。

表 1 聚合物元素分析结果与计算值

Tab.1 Element analysis results and calculated values of copolymers

样品	w _C		w _H		w _N		w _S	
	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值	计算值	实测值
AM-DMMPPS	50.21	47.35	7.403	5.258	16.52	16.04	3.433	3.558
AM-DMAM-DMMPPS	47.71	47.70	7.079	6.238	16.04	15.36	3.333	2.412
AM-DMAPS	49.62	46.64	7.181	6.005	15.23	14.84	3.482	2.706
AM-DMAM-DMAPS	50.68	47.67	7.391	6.273	14.78	14.36	3.379	2.526

由元素分析可知, H、N 实测值与理论值很接近, 而 C、S 的实测值与理论值存在一定的偏差, 可能是少量含 S 的单体没有参与聚合反应。

2.2 合成两性离子聚合物的产率

聚合物的产率用所得的聚合物的产量来表征, 即实际产量与理论产量比值的百分数。表 2 为反应所得的不同聚合物的产率。由表 2 可知, 在相同的反应条件下, 有 DMMPPS 单体的聚合物比有 DMAPS 的产率低, 而有 DMAM 单体的聚合物略低于没有 DMAM 单体聚合物的产率。

表 2 聚合反应的产率

Tab.2 Production rate of polymerization

样品	单体比例(物质的量的比)	产率/%
AM-DMMPPS	9 : 1	94.6
AM-DMAM-DMMPPS	8 : 1 : 1	93.1
AM-DMAPS	9 : 1	98.3
AM-DMAM-DMAPS	8 : 1 : 1	96.5

2.3 两性离子聚合物溶液的性质

反应所得的溶液配制成为所需的溶液, 在 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下用乌氏黏度计测量聚合物溶液的流经时间和溶剂的流经时间, 计算出相应的比浓黏度。

2.3.1 两性离子聚合物增黏性能

在合成条件相同的情况下, 总单体质量分数分别为 10% 和 15%, 合成 4 组样品, 配制成质量浓度为 50 mg/L 的聚合物水溶液, 测试其比浓黏度, 见图 2。由图 2 可知, 在 2 种不同的单体浓度合成的共聚物样品中, AM-DMMPPS 溶液的增黏效果是最好的, 在单体质量分数为 15% 时, 其比浓黏度达 36.8 dL/g。单体质量分数为 15% 比单体质量分数为 10% 所合成的共聚物溶液黏度高, 这是因为单体含量升高相应增加了单体与活性链的碰撞次数, 有利于相对分子质量的增加, 提高聚合物溶液的黏度。

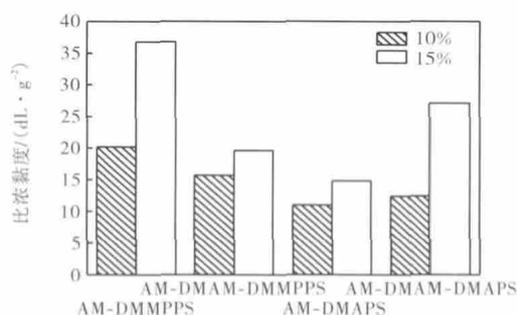


图 2 不同单体含量对共聚物溶液比浓黏度的影响

Fig.2 Effect of monomer content on reduced viscosity of copolymer solution

2.3.2 两性离子聚合物的盐溶液性质

在相同合成反应条件下, 总单体质量分数为

10%, 合成 4 种共聚物。用氯化钠、氯化钙、六水合氯化镁按物质的量的比 2 : 2 : 1 配制矿化度不同聚合物浓度相同的溶液, 聚合物质量浓度为 50 mg/L。图 3 为 4 种共聚物在相同含量时, 溶液比浓黏度随不同盐溶液浓度的变化情况。由图 3 可知, 由于 4 种共聚物都有磺酸根离子, 故都有一定的抗盐效果。AM-DMMPPS 和 AM-DMAM-DMMPPS 的黏度随矿化度的增大先升高, 到一定程度后趋于平稳。这是由于在盐溶液中, 聚合物的分子链内缔合被小分子的盐离子破坏, 分子链变得舒缓, 从而黏度有所提高。AM-DMAM-DMAPS 在低浓度盐溶液范围内黏度有小幅度的提高, 而后变化不大。AM-DMAPS 有一定的抗盐效果, 在盐溶液中黏度保持稳定。

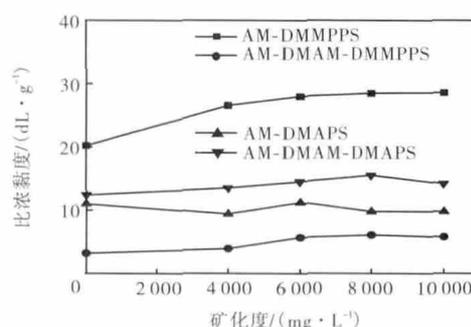


图 3 不同盐溶液浓度对共聚物溶液比浓黏度的影响

Fig.3 Effect of different salt concentrations on reduced viscosity of copolymer solution

2.3.3 两性离子聚合物溶液的耐温性质

在相同合成反应条件下, 总单体质量分数为 10%, 合成 4 种共聚物, 配制成质量浓度为 50 mg/L 的聚合物水溶液, 聚合物溶液在温度 100°C 恒温下老化, 定期取样测试其黏度, 结果如图 4 所示。4 种共聚物在刚开始老化的时候, 黏度都有小幅度的降低, 这是因为在较高的温度下, 聚合物分子发生蜷缩。在老化 50 h 后, 共聚物溶液的黏度基本恢复, 原因在于聚合物两性离子的相互排斥作用使蜷缩的分子伸展开来。AM-DMMPPS 溶液黏度大, 在高温老

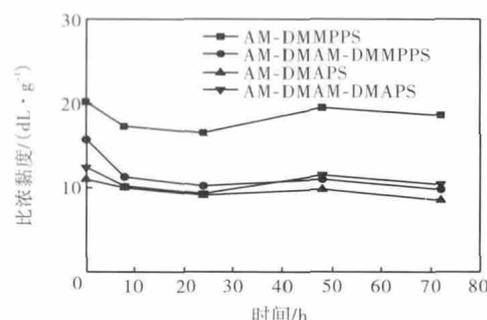


图 4 高温老化对聚合物溶液比浓黏度的影响

Fig.4 Effect of high-temperature aging on reduced viscosity of polymer solution

化下保持其较高的黏度。

3 结 论

(1) 实验合成的4种共聚物 AM-DMMPPS、AM-DMAM-DMMPPS、AM-DMAPS 和 AM-DMAM-DMAPS 都有增黏、抗盐、耐温的效果。

(2) 单体质量分数为 15%比单体质量分数 10%所合成的共聚物溶液黏度高。4 种共聚物中, AM-DMMPPS 的增黏效果最好, 单体质量分数为 15%时, 其比浓黏度达 36.8 dL/g。

(3) 在不同浓度的盐溶液中, AM-DMMPPS、AM-DMAM-DMMPPS 和 AM-DMAM-DMAPS 的黏度随着盐溶液浓度的增大都有所提高, 到一定程度后趋于平稳。而AM-DMAPS 黏度在盐溶液中保持稳定。

参考文献:

- [1] Zhao Yuzhu, Zhou Jizhu, Xu Xiaohui, et al. Synthesis and characterization of a series of modified polyacrylamide[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2009, 287(2): 237-241.
- [2] 梁 伟, 赵修太, 韩有祥, 等. 驱油用耐温抗盐聚合物研究进展[J]. 特种油气藏, 2010, 17(2): 11-14.
Liang Wei, Zhao Xiutai, Han Youxiang. Research progress on heat and salt resistance polymer flooding[J]. *Special Oil and Gas Reservoirs*, 2010, 17(2): 11-14(in Chinese).
- [3] 朱荣娇, 郝纪双, 刘淑参, 等. 疏水缔合聚丙烯酰胺的性能评价[J]. 天津大学学报, 2012, 45(6): 540-545
Zhu Rongjiao, Hao Jishuang, Liu Shucan, et al. Performance evaluation of hydrophobic associating polyacrylamide[J]. *Journal of Tianjin University*, 2012, 45(6): 540-545(in Chinese).
- [4] Gao Baojiao, Jiang Liding, Kong Delun. Studies on rheological behaviour of hydrophobically associating polyacrylamide with strong positive salinity sensitivity[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2007, 285(8): 839-846.
- [5] Lee K E, Poh B T, Morad N, et al. Synthesis and characterization of hydrophobically modified cationic acrylamide copolymer[J]. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2008, 13(2): 95-107.
- [6] Sun Jinhong, Xu Xiaohui, Wang Jinben, et al. Synthesis and emulsification properties of an amphiphilic polymer for enhanced oil recovery[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2010, 31(7): 931-935.
- [7] Zhou Chengjun, Yang Weimin, Yu Ziniu, et al. Synthesis and solution properties of novel comb-shaped acrylamide copolymers[J]. *Polymer Bulletin*, 2011, 66(3): 407-417.
- [8] Rodríguez M, Xue J, Gouveia L M, et al. Shear rheology of anionic and zwitterionic modified polyacrylamides[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 373(1/2/3): 66-73.
- [9] Che Yuju, Tan Yebang, Ren Xiaona, et al. Solution properties of hydrophobically modified acrylamide-based polysulfobetaines in the presence of surfactants[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2012, 290(13): 1237-1245.
- [10] 赵少静, 程 发, 陈 宇, 等. Gemini 表面活性剂的合成及性能[J]. 天津大学学报, 2012, 45(1): 81-86.
Zhao Shaojing, Cheng Fa, Chen Yu, et al. Synthesis and properties of gemini surfactants[J]. *Journal of Tianjin University*, 2012, 45(1): 81-86(in Chinese).
- [11] Sabhapondit A, Borthakur A, Haque I. Characterization of acrylamide polymers for enhanced oil recovery[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 87(12): 1869-1878.
- [12] Cao Jie, Tan Yebang, Che Yuju, et al. Synthesis of copolymer of acrylamide with sodium vinylsulfonate and its thermal stability in solution[J]. *Journal of Polymer Research*, 2011, 18(2): 171-178.