

丙烯酰胺、3-丙烯酰胺-3-甲基丁酸钠 和 *N*-烷基丙烯酰胺三元共聚物的溶液特性研究

欧阳坚, 朱卓岩, 王贵江, 孙广华

(中国石油勘探开发研究院油化所, 北京 100083)

摘要: 讨论了丙烯酰胺、3-丙烯酰胺-3-甲基丁酸钠和 *N*-烷基丙烯酰胺三元共聚物(CAANA)的水溶液特性, 并与部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)水溶液特性相比较。苾荧光光谱分析和激光光散射仪测量结果表明, CAANA 由于引入了疏水性单体, 在水溶液中形成了分子间的疏水缔合作用, 并使得 CAANA 在水溶液中具有较大的均方旋转半径, 相对于 HPAM, CAANA 具有更好的耐温抗盐性能。在一定范围内, CAANA 中引入的疏水性单体形成的缔合作用愈强, 愈有利于改善聚合物的耐温抗盐性能。

关键词: 水溶性聚合物; 共聚物; 疏水缔合; 耐温抗盐; 三次采油

引言

水溶性高分子聚合物广泛应用于油田开发领域。在三次采油过程中, 聚合物的作用之一是增加水溶液的粘度, 它可以大幅度地增大波及体积和波及效率, 从而大幅度提高石油采收率。目前常用的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)由于分子结构的制约, 耐温及抗盐性能较差。随着油藏矿化度和温度的升高, 相应需要增加聚合物的注入浓度, 从而获得所需要的水溶液的粘度值。在高温($>80^{\circ}\text{C}$)和高矿化度($>2 \times 10^4 \text{ mg/L}$)的油藏条件下, 聚丙烯酰胺几近失去商业使用的价值。耐温抗盐聚合物的缺乏制约着聚合物驱及三元复合驱等三次采油方法的推广使用。

疏水缔合水溶性聚合物是在聚合物的亲水性大分子链上引入少量疏水基团而得到的水溶性聚合物。在水溶液中, 疏水基团由于憎水作用相互聚集, 大分子链相互缔合从而使得高分子的流体动力学半径增大, 可产生较好的增粘作用。与 HPAM 相比较具有耐温抗盐等优良特性, 已成为近来研究开发的焦点^[1~3]。

本文讨论了丙烯酰胺、*N*-烷基丙烯酰胺和 3-丙烯酰胺-3-甲基丁酸钠三元共聚物的溶液特性, 并与 HPAM 水溶液相比较, 分析疏水基团的引入对聚合物溶液性能的影响。

1 结果与讨论

1.1 三元共聚物分子在溶液中行为

1.1.1 聚合物在溶液中的缔合行为 苾因其几乎不溶于水但可被胶束增溶, 且具有特征性的荧光发射光谱, 因而采用苾荧光探针研究在聚合物的分子中因引入了疏水性的支链而可能形成分子间的缔合作用。基于苾荧光第三和第一振动峰强度的比值 I_3/I_1 判断疏水缔合作用的发生与强弱。

实验采用的激发光波长 335nm, 荧光波长检测范围 350~500nm。

图 1 给出了三种含不同疏水碳链或不同摩尔含量的疏水单体的 CAANA 和 HPAM 的荧光检测结果。可以看出, 在 HPAM 水溶液中 I_3/I_1 几乎没有变化, 即分子间不存在任何疏水间的相互作用。而含疏水单体的三种共聚物水溶液中, 苾荧光第三和第一振动峰强度的比值 I_3/I_1 在一定的聚合物浓度下发生突变, 表明含疏水单体的三种共聚物发生了疏水缔合作用, 苾从水相迁移到缔合作用所形成疏水微区中。 I_3/I_1

基金项目: 国家重点基础研究专项资助项目(G19990225);

作者简介: 欧阳坚(1960—), 男, 江西泰和人, 高级工程师, 博士, 从事油田化学研究。

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

比值愈大,由缔合作用所形成疏水微区的疏水作用愈强^[4]。试验结果表明,三种共聚物在水溶液中的缔合作用均随着聚合物浓度的提高而增强。聚合物中疏水单体的疏水碳链相同时,随着疏水单体的摩尔浓度提高, I_3/I_1 比值发生突变对应的聚合物浓度降低;而当聚合物中疏水单体的摩尔浓度相同时,疏水单体的疏水碳链愈长, I_3/I_1 比值发生突变所对应的聚合物浓度也降低;这表明 CAANA 在水溶液中的缔合作用的强弱与 CAANA 分子中疏水性单体的疏水程度或含量直接相关。

1.1.2 聚合物的分子尺寸 利用小角激光光散射得到不同的聚合物在不同矿化度溶液体系(盐的含量不同)的分子尺寸如表 1 所示(测试条件:温度 $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$;激光波长 632.8nm ;聚合物样品浓度 400mg/L)。

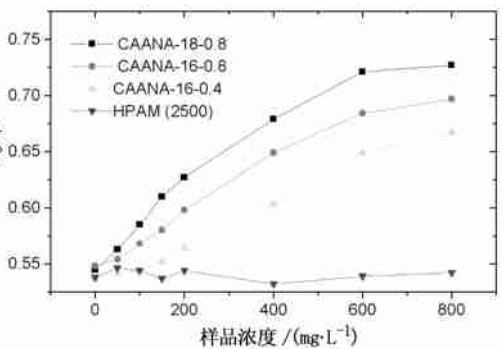


图 1 不同组成聚合物荧光测定结果
Figure 1 Result of pyrene for different component polymers

表 1 聚合物的均方旋转半径

Table 1 Variation of the hydrodynamic radius for different polymers

样品	HPAM	CAANA-16-0.4	CAANA-16-0.8	CAANA-18-0.8
体系矿化度				
NaCl (4000mg/L)	297 (nm)	318 (nm)	327 (nm)	342 (nm)
NaCl (6000mg/L)	244 (nm)	267 (nm)	282 (nm)	301 (nm)
NaCl (8000mg/L)	189 (nm)	213 (nm)	224 (nm)	268 (nm)

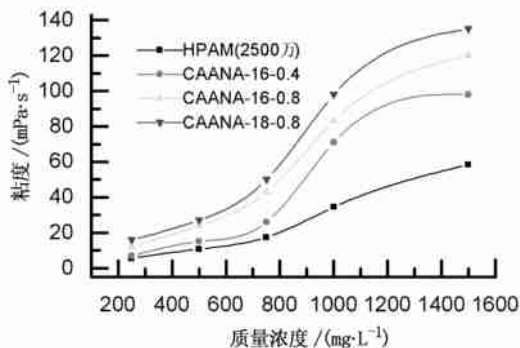
从表 1 可以看出,在相同矿化度的情况下,三种共聚物的均方旋转半径值均高于 HPAM 的均方旋转半径值,且三种共聚物的均方旋转半径值的变化规律与图 1 中的疏水链间形成缔合作用的变化规律相一致。即三元共聚物中因引入了部分含碳链的疏水性单体,在水溶液中因分子间的疏水缔合作用而形成所谓的空间网状结构,表现出聚合物的均方旋转半径增大,且疏水缔合作用愈强,均方旋转半径增大愈明显。而随着矿化度的提高,由于溶液中的金属离子使聚合物在水溶液中的分子链卷曲,表现出聚合物的均方旋转半径降低,但三种共聚物的均方旋转半径的降低幅度明显低于 HPAM,这预示着含疏水性单体的三元共聚物的抗盐能力优于 HPAM(2500 万)。但大幅度地提高疏水单体含量或增加疏水单体的碳链长度会使聚合物水溶性变差而失去实际使用价值。

1.2 三元共聚物的抗温耐盐性能

溶液的粘度随质量浓度的变化如图 2 所示,当聚合物溶液浓度较稀时,即在较低的质量浓度下分子间不会发生缠绕作用,聚合物分子呈线性团状,分子间相互作用最小,此时溶液粘度的增加只是由于分子链同溶剂分子间的摩擦阻力作用,粘度与质量浓度几乎呈线性关系;质量浓度升高后,高分子链相互缠绕的机会明显增多,引起流动阻力的增加,导致粘度迅速增大。三元共聚物较 HPAM 表现更为突出,这正是由于引入了疏水性单体导致分子间形成缔合作用,空间网状结构变大形成的粘度迅速增大。与上述图 1 和表 1 的试验结果相吻合,当 *N*-烷基丙烯酰胺的疏水碳链愈长或 *N*-烷基丙烯酰胺在聚合物中的摩尔含量增高,导致聚合物在水溶液中形成的疏水缔合作用愈强,高分子均方旋转半径值增大,增粘作用愈明显;尤其随着质量浓度的提高,单位体积内拥有的缔合性单体浓度愈高,聚合物的增粘作用愈强,表现在图 2 中,当缔合作用愈强时,随质量浓度的提高,水溶液粘度上升愈快。

为改善聚合物的水溶性,CAANA 和 HPAM 都引入了部分极性的阴离子单体,其在水溶液中电离呈负电性,高分子链受相邻负电荷的排斥作用而更为伸展,获得更大的水动力学体积;然而随着水溶液中的含盐量(矿化度)的提高,由于无机盐中反离子屏蔽了高分子链上的负电荷,使聚合物线团间的静电斥力减弱而趋于卷曲,流体力学体积减小,HPAM 和 CAANA 二者粘度均随着盐浓度的增大而可能下降(二价金属盐的影响更大)。图 3 和图 4 给出的一价盐 NaCl 与二价盐 CaCl₂ 对聚合物溶液粘度的影响,正是上述作

用的表现。相对于 CAANA, HPAM 水溶液的粘度下降迅猛。在 CAANA 的水溶液中, 随着矿化度的升高, 溶剂极性增强, 长链疏水侧基之间缔合作用增强, 物理交联点进一步增多, 流体力学体积有增大的趋势, 因而有使溶液粘度增大的可能, 正反两方面作用使粘度下降相对于 HPAM 水溶液较为平缓并有较高的粘度保留率。这一实验结果与表 1 中的聚合物在水溶液中的旋转半径变化规律相一致。同样在聚合物分子中引入的疏水性单体的缔合作用愈强, 聚合物水溶液的粘度保留值愈高, 即抗盐增粘能力愈强。

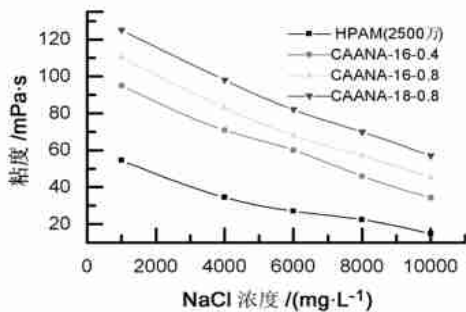


(NaCl 4000mg/L, $T=45^{\circ}\text{C}$, 剪切速率 7.34s^{-1})

图 2 聚合物溶液粘浓关系曲线

Figure 2 Variation of the viscosity as a function of polymer concentration for different polymers

(NaCl 4000mg/L, Temperature = 45°C , shear ratios 7.34s^{-1})

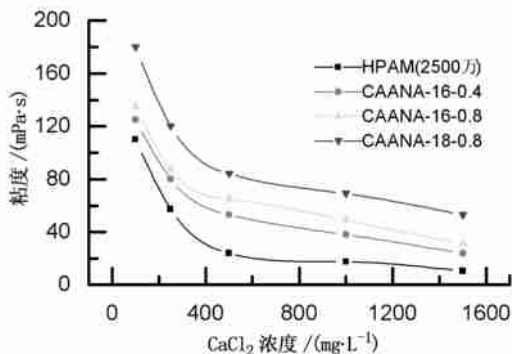


(聚合物浓度 1000mg/L, $T=45^{\circ}\text{C}$, 剪切速率 7.34s^{-1})

图 3 NaCl 对聚合物溶液粘度的影响

Figure 3 Variation of the viscosity as a function of NaCl concentration for different polymers

(polymer concentration 1000mg/L, Temperature = 45°C , shear ratios 7.34s^{-1})

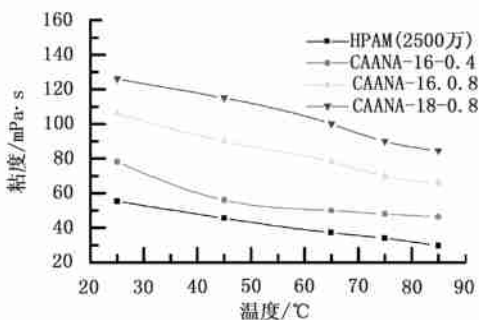


(聚合物浓度 1000mg/L, $T=45^{\circ}\text{C}$, 剪切速率 7.34s^{-1})

图 4 CaCl_2 对聚合物溶液粘度的影响

Figure 4 Variation of the viscosity as a function of CaCl_2 concentration for different polymers

(polymer concentration 1000mg/L, Temperature = 45°C , shear ratios 7.34s^{-1})



(NaCl 4000mg/L, 聚合物浓度 1000mg/L, 剪切速率 7.34s^{-1})

图 5 温度对聚合物溶液粘度的影响

Figure 5 Variation of the viscosity as a function of temperature for different polymers

(NaCl 4000mg/L, polymer concentration 1000mg/L, shear ratios 7.34s^{-1})

温度对聚合物溶液粘度的影响如图 5 所示, HPAM 和 CAANA 二者粘度均是随着温度的升高而下降。当温度升高时, 分子运动加剧, 大分子之间的作用力下降, 缠结点松开, 同时溶剂的扩散能力增强, 分子内旋转的能量增加, 使大分子线团更加卷曲, 所以粘度下降。含有疏水基团的 CAANA 的水溶液中, 由于疏水缔合作用是一个近似的熵驱过程 ($\Delta G \approx -T\Delta S$)^[1], 随着温度的升高, 缔合作用增强, 有利于改善聚合物的增粘性; 但另一方面, 随着温度的升高, 水分子的热运动加剧, 疏水基团周围水分子“冰山结构”被破坏, 缔合作用亦会受到削弱。因而温度的升高对引入疏水性单体的聚合物的增粘性存在正反两方面的作用, 最终导致 CAANA 的水溶液粘度随温度的升高亦下降, 但相对于 HPAM 水溶液其粘度下降较为平缓。

2 实验

- 2.1 原料:**丙烯酰胺(AM)。以丙烯腈和 3,3-二甲基丙烯酸为原料,通过 Ritter 反应合成 3-丙烯酰胺-3-甲基丁酸,并与 NaOH 水溶液中和得到 3-丙烯酰胺-3-甲基丁酸钠(AMBA)。N-烷基丙烯酰胺(N-AAM)单体采用烷基伯胺与丙烯酰氯反应制备。
- 2.2 聚合:**采用胶束溶液聚合方法制备三元共聚物。在一定浓度的含 AM、AMBA 及 N-AAM 的水溶液中,添加各种助剂后置入反应容器中,充氮除氧 20min 封口。反应 4h 后造粒、干燥获得三元共聚物样品(简称 CAANA,当 N-烷基丙烯酰胺的烷基链为十八碳且其在分子中的摩尔百分浓度为 0.5 时,该三元共聚物简称为 CAANA-18-0.5)。

3 结论

- (1)CAANA 中引入了疏水性的 N-烷基丙烯酰胺单体,使得 CAANA 在水溶液中形成了分子间的疏水缔合作用,CAANA 在水溶液中的均方旋转半径值较大;
- (2)相对于 HPAM, CAANA 水溶液具有较好的耐温抗盐性能,有望应用于较高温度和矿化度油藏的三次采油过程;
- (3)在一定范围内,CAANA 中引入的疏水性单体形成的缔合作用愈强,愈有利于改善聚合物的耐温抗盐性能。

参考文献:

[1] McCormick C L, Nonaka T, Johnson C B. Polym. 1988, 29, 731~739.
[2] 罗开福, 叶林. 油田化学, 1999, 16(3): 286~290.
[3] Peiffer D G, Lundberg R D. Polym. 1983, 24, 300~307.
[4] (4)Chu D, Thomas J K. J Am Chem Soc, 1986, 108(20): 6270~6276.

Research on the Solution Properties of the co-Polymer which Consisted of Acrylamide、3-Acrylamide-3-methyl-butyrlic Sodium and N-Alkyl Acrylamide

OUYANG Jian, ZHU Zhuo-Yan, WANG Gui-Jiang, SUN Guang-Hua
(Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083, China)

Abstract:This paper studies the synthesis and characterization of the polymer (CAANA) which is composed of acrylamide, 3-acrylamide-3-methyl-butyrlic sodium and N-alkyl acrylamide. By the pyrene fluorenetry and laser light scattering, the determinations show that inter-molecular hydrophobic association is formed and get the bigger hydrodynamic radius. The CAANA is better temperature-tolence and salt-resistance than the HPAM. In definite range, the hydrophobic association is more stronger, the characters of temperature-tolence and salt-resisitence is more better.

Key words: Water-soluble polymer; Copolymer; Hydrophobic association; Temperature-tolence and salt-resisitence; Enhanced oil recovery