

强阴离子型丙烯酰胺共聚物 P(AM-co-NaAMPS)的结构与性能*

吴 念 高保娇** 徐 立 李延斌

(华北工学院化学工程系 太原 030051)

摘 要 在水介质中实施了丙烯酰胺(AM)与2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(NaAMPS)的溶液共聚合,制备了组成系列变化的强阴离子型共聚物 P(AM-co-NaAMPS);通过红外光谱法与元素分析法对共聚物的组成进行了表征;稀释外推粘度法测定了共聚物的特性粘数及 Huggins 常数;测定了共聚物纯水溶液及盐水溶液的表现粘度及高温下共聚物盐水溶液的粘度保持率;重点考察了共聚物的结构与组成对其各种性能的影响规律.实验结果表明,在聚丙烯酰胺(PAM)分子主链上引入 NaAMPS 链节,磺酸根的强阴离子性与庞大侧基的位阻效应,赋予共聚物 P(AM-co-NaAMPS)以优良的溶解、增稠、耐温与抗盐性能,且这些性能随共聚物的结构与组成的改变发生规律性的变化.

关键词 丙烯酰胺共聚物, 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠, 结构与性能, 耐温, 抗盐

目前多数大型油田已进入开采中后期,采用强化采油技术(Enhanced oil recovery)即三次采油技术势在必行.如何提高三次采油的采收率,成为众多油田工作者和化学工作者竞相研究的课题.国内外科研与生产实践表明,聚合物驱油是一种提高石油采收率行之有效的方法,特别在我国,发展聚合物驱油具有独特的条件.与美国等国的海相储层相比,我国的陆相储层地层非常适合聚合物驱油,因而在我国,聚合物驱油是一种高效率的三次采油技术^[1,2].水溶性聚合物聚丙烯酰胺(PAM)与部分水解的聚丙烯酰胺(HPAM)是普遍采用的驱油聚合物,但该类聚合物在实际应用中存在一些明显的缺点,高分子量 PAM 溶解困难,剪切条件下易发生降解,导致粘度下降;HPAM 分子链上的羧基对盐极敏感,尤其是遇到高价金属离子易发生相分离;PAM 在高温($t > 70^{\circ}\text{C}$)时易水解,水解后在矿化度较高的油层中常产生相分离,严重失粘.在三次采油阶段,油层深、油藏温度高,显然均聚物 PAM 以及部分水解的 HPAM 不能适应这些恶劣条件.因此,近年来人们在耐温抗盐驱油聚合物的研究方面进行了一系列的研究工作.有些研究是通过共聚合在聚丙烯酰胺主链上引入耐温抗盐基团^[3],形成二元或三元共聚物.所使用的共聚合单体中,带有强阴离子性、庞大侧基的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)或其钠盐(NaAMPS)倍受重视.但在这些研究中,比较着重

商业化产品的开发,而对共聚合机理与共聚物结构对产物性能的影响缺乏深入的研究.本文在合成了 AM/NaAMPS 二元共聚物的基础上,分析了共聚合机理与共聚合过程对共聚物分子量的影响,重点研究了共聚物的结构与组成对产物的溶解性、增稠性、耐温及抗盐性等性能的影响规律.实验结果表明,在大分子主链上引入 NaAMPS 的丙烯酰胺共聚物是一种各样性能都得到明显改进的驱油聚合物^[4-8],具有良好的应用前景.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(上海化学试剂站)系化学纯,用前以丙酮为溶剂,二次重结晶纯化;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS,东京化成工业株式会社),纯度为 99.7%,未进一步处理;过硫酸钾(北京化学试剂研究所)为分析纯.

Perkin-Elmer1700 型傅立叶红外光谱仪,上海天平仪器厂的 NDJ-I 型旋转粘度计,德国 Elementar Vario EL 元素分析仪.

1.2 共聚物 P(AM-co-NaAMPS)的合成

将一定量的 AMPS 溶解于适量的蒸馏水中,容器置于冰水浴中,用等摩尔量的 NaOH 水溶液加以中和,并调节 pH 至 8 左右,生成 NaAMPS,然后加入一定量的 AM,使单体总浓度为 5%,将混合液转移至四口瓶中,以 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 为引发剂,在 N_2

* 2003-05-06 收稿,2003-08-07 修稿;山西省自然科学基金资助项目(基金号 94012);** 通讯联系人

保护下,于45℃反应6h,结束反应.然后以丙酮为沉淀剂,将共聚物进行沉淀、分离.再用丙酮洗涤多次后,于50℃下真空干燥6h,最后置于干燥器中保存备用.

通过改变AM与NaAMPS两单体的投料比,制得了组成系列变化的一组无规共聚物样品.为进行比较,在相同聚合条件下,也合成了均聚物PAM、PNaAMPS以及部分水解的HPAM(水解度为40%).

1.3 共聚物结构、组成的表征

共聚物红外光谱的测定是将所制共聚物样品粉末与KBr混合,压制成片,测定其红外光谱.共聚物化学组成的测定系采用元素分析法,通过测定共聚物中硫元素的含量,确定化学组成,并通过共聚物中氮元素的含量,进一步校核分析结果.

1.4 共聚物特性粘数及Huggins常数的测定

以1 mol/L的NaCl水溶液为溶剂,在恒温(30.0±0.1)℃条件下,使用乌氏粘度计测定共聚物水溶液粘度(浓度范围0.2~0.04,wt%).采用稀释外推法得到共聚物的特性粘数[η]和Huggins常数 k_H .

1.5 共聚物水溶液及盐水溶液表观粘度的测定

准确称取一定量的共聚物,先在蒸馏水中溶胀48h,搅拌使其完全溶解,稀释配制成0.2wt%的聚合物水溶液,将溶液样品恒温在(25.0±0.1)℃,使用NDJ-1型旋转粘度计测定表观粘度.

用CaCl₂水溶液配制浓度为0.2wt%的共聚物盐水溶液及HPAM盐水溶液,测定表观粘度.

1.6 热稳定性能的测定

将浓度为0.2%的共聚物水溶液样品及PAM水溶液样品通氮排氧后,置于90℃烘箱中,恒温放置15天,在(25.0±0.1)℃下测定表观粘度,计算粘度保持率.

2 结果与讨论

2.1 组成系列变化的P(AM-co-NaAMPS)

在相同的聚合条件下,通过改变单体投料比,制备了组成系列变化的共聚物,相关的数据列于表1.

2.2 共聚物结构与组成的表征

2.2.1 共聚物的红外光谱 分别测定了均聚物PAM、PNaAMPS与共聚物P(AM-co-NaAMPS)的红外光谱,示于图1.在共聚物红外光谱图(图1a)中,3365 cm⁻¹和1655 cm⁻¹是AM链节中酰胺基

—CONH₂的特征吸收,其中1655 cm⁻¹为酰胺基中C=O键的伸缩振动,3365 cm⁻¹为—NH₂的伸缩振动;波数为1190 cm⁻¹和1040 cm⁻¹是NaAMPS链节的特征吸收,其中1040 cm⁻¹为磺酸基—SO₃⁻中S=O伸缩振动,1190 cm⁻¹为NaAMPS链节中C=O键的伸缩振动.产物的红外光谱中同时存在着两种单体链节AM与NaAMPS的特征吸收峰,故证明所得产物确实为两种单体的共聚物.与两均聚物的红外光谱相比较,在共聚物的分子链中,由于相邻的两个不同链节的相互影响,各特征吸收都有所位移.

Table 1 Copolymers synthesized under different feed ratios by polymerization at 45℃, 6 h

Copolymer	Feed ratio NaAMPS/AM (mol/mol)	Amount of ^a K ₂ S ₂ O ₈ (wt%)	NaAMPS (mol %) ^b	[η] ^c (mL/g)
P-0	0:100	0.75	0	830.2
P-1	5:95	0.75	4.370	867.4
P-2	10:90	0.75	7.980	927.1
P-3	15:85	0.75	13.57	978.5
P-4	20:80	0.75	17.19	974.3
P-5	25:75	0.75	23.45	865.7
P-6	30:70	0.75	25.57	716.6
P-7	35:65	0.75	28.40	680.4
P-8	40:60	0.75	32.32	668.8

^a) Weight fraction of initiator in the total feed; ^b) NaAMPS mol fraction in the copolymer, and the result of elemental analysis; ^c) [η] intrinsic viscosity(mL/g)

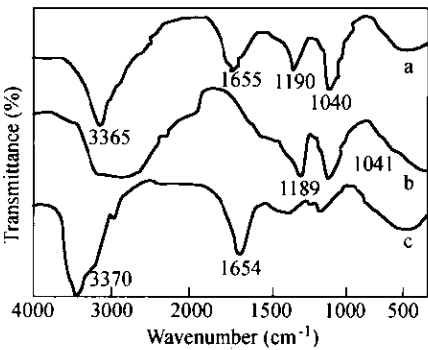


Fig. 1 FTIR spectrum of polymers
a) P(AM-co-NaAMPS); b) PNaAMPS; c) PAM

2.2.2 元素分析结果 通过元素分析,测得了各共聚物中S、N两种元素的含量,先根据S元素的含量计算了共聚物的组成,然后又根据N元素的含量进行了校核,二种计算结果相当吻合,分析结果示于表2.

将表2中所示的共聚物中NaAMPS的质量百分数换算为摩尔百分数(见表1),与表1中两种

单体投料比(NaAMPS/AM)的摩尔百分数进行比较,可以看出前者小于后者,且 NaAMPS 投料比例越高,两者的差距越大.这可能是由于两者共聚合的竞聚率大小不同而造成的,进一步的研究正在进行之中.

Table 2 Copolymer composition measured by elemental analysis				
Copolymer	S	N	NaAMPS ^a (wt %)	NaAMPS ^b (wt %)
P-1	1.375	17.74	12.90	12.99
P-2	2.339	16.38	21.95	22.04
P-3	3.593	14.61	33.72	33.79
P-4	4.286	13.64	40.22	40.28
P-5	5.307	12.20	49.81	49.86
P-6	5.612	11.77	52.67	52.70
P-7	5.991	11.24	56.23	56.25
P-8	6.472	10.56	60.74	60.75

^a The result calculated according to the content of element S; ^b The result checked according to the content of element N

2.3 共聚物的分子质量

使用乌氏粘度计,稀释外推法测得了共聚物的特性粘数 $[\eta]$,以此表征共聚物相对分子质量的大小,测定结果列于表 1, $[\eta]$ 与共聚物中 NaAMPS 摩尔百分数的关系曲线如图 2 所示.从图中看出,共聚物的特性粘数随共聚物中 NaAMPS 含量的增加呈现先逐渐升高后又降低的变化规律,与文献[6]、[7]的结果类似.当 NaAMPS 的含量为 15mol% ~ 20mol% 时,特性粘数达最高.导致这种现象的原因可能是:随着混合单体中 NaAMPS 投加量的增加,聚合物自由基大分子链上 NaAMPS 含量增多,庞大侧基的位阻效应与磺酸根离子负电荷的静电相斥作用,使得聚合物自由基双基链终止的几率减小,故共聚物的分子量呈现增大的趋势;而当 NaAMPS 的投加量过大时,共聚物大分子链上键合了大量的 NaAMPS 链节,磺酸根负离子之间的相斥作用使得聚合物大分子链变得十分伸展,而磺酸根离子又具有极强的水合作用,二者共同的作用,使得在共聚合体系变得十分粘稠,大分子自由基及单体的扩散变得较为困难,导致链增长速率下降,链转移速率加快,故共聚物的分子量又呈现下降的趋势.可见共聚物 P(AM-co-NaAMPS)的结构与共聚合过程对其分子质量有着明显的影响.

2.4 共聚物的溶解性能与增稠性能

在稀释外推法测定共聚物的特性粘数的数学处理过程中,由 $\eta_{sp}/c \sim c$ 的直线斜率,求得了 Huggins 公式 $\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c$ 中的 Huggins

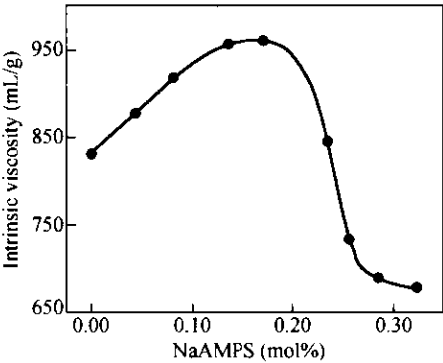


Fig. 2 Effect of amount of NaAMPS in the copolymer on molecular weight

常数 k_H .各共聚物的 k_H 与共聚物组成的关系曲线如图 3 所示.从图中看出 k_H 随共聚物中 NaAMPS 含量的增加呈现先逐渐减小而后又增大的变化规律,当 NaAMPS 的含量为 17mol% ~ 22mol% 时,Huggins 常数有最小值.Huggins 常数表征着聚合物分子链与溶剂之间作用力的大小^[9],因此 Huggins 常数的大小体现了聚合物溶解性能的强弱.一般情况下聚合物的 k_H 的数值为 0.4 ~ 0.5^[10],而若聚合物分子链与溶剂之间的作用力比较强时, k_H 的数值便会小于 0.4,且相互间的作用力越大, k_H 值越小,聚合物的溶解性也越好.磺酸根为强给电子基团,与强亲电子性溶剂水之间有着很强的溶剂化作用^[11],故随着共聚物中 NaAMPS 含量增大,溶剂化作用增强, k_H 值减小;而当 NaAMPS 含量过高(> 22%)时,NaAMPS 链节上庞大的侧基位阻可能会消弱 AM 链节上酰胺基团与水分子之间的氢键作用,故使共聚物与溶剂水分子之间总的相互作用力被减弱, k_H 值转而增大.在配制共聚物稀溶液时发现,各共聚物的溶解速度快慢也有与此完全一致的规律.可见共聚物 P(AM-co-NaAMPS)的溶解性能与其结构组成密切相关.

图 4 为聚合物水溶液的表现粘度随聚合物浓度的变化曲线.从该图中可以看出以下两点规律,(1)共聚物 P(AM-co-NaAMPS)水溶液的表现粘度比均聚物 PAM 水溶液的表现粘度大得多.这是由于 P(AM-co-NaAMPS)大分子链上的磺酸根负离子之间的相斥作用使得聚合物大分子链十分伸展,而磺酸根又具有极强的水合作用,两者的协同作用,使共聚物表现出很高的表现粘度.(2)不同化学组成的共聚物,它们水溶液的粘度行为显著

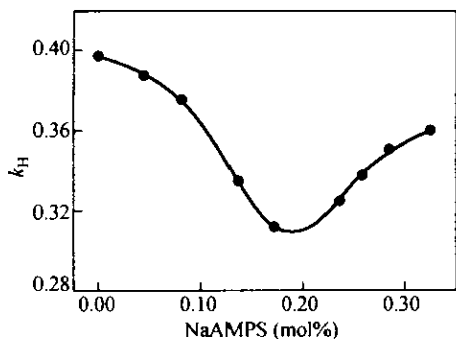


Fig. 3 Effect of amount of NaAMPS in the copolymer on Huggins constant

不同, 将图 4 中浓度为 0.2% 的各共聚物水溶液的表观粘度绘制成曲线, 如图 5 所示, 可更清楚地看出共聚物结构组成和溶液表观粘度间的关系与其和特性粘数间的关系是基本一致的, 也同样是 NaAMPS 含量为 17.19 mol% 的共聚物具有粘度最大值. 这是因为无论是特性粘数还是稀溶液的表观粘度, 都是在某种条件下溶液中大分子的大小、尺寸和形态所决定的流动摩擦力大小的反映, 只是后者尚存在浓度的依赖性而已.

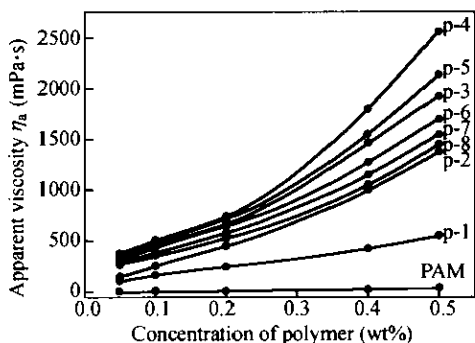


Fig. 4 Effect of polymer concentration on the apparent viscosity of polymer aqueous solution at $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ and a shear rate of 6 s^{-1}

2.4 共聚物的抗盐性能

图 6 与图 7 为浓度为 0.2 wt% 的聚合物水溶液在不同 CaCl_2 含量条件下的表观粘度.

从图 6 中很清楚地看到, 无论是共聚物 P (AM-co-NaAMPS) 还是部分水解的 HPAM, 它们在盐水溶液中, 起初都呈现随 CaCl_2 浓度的增大表观粘度急剧下降的现象, 表现出聚电解质的典型行为, 即在离子强度较小时, 大分子上的离子电荷被外加电解质的离子电荷所屏蔽, 使大分子链卷缩, 流体力学体积急剧变小. 从这一点看, 无论是

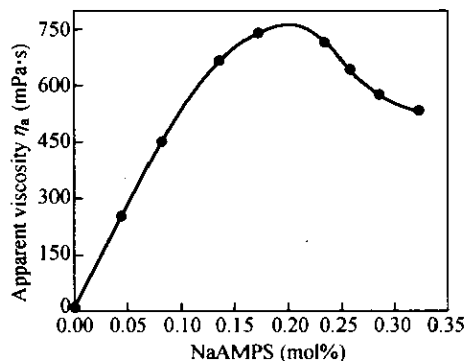


Fig. 5 Effect of NaAMPS content in the copolymer on the apparent viscosity of copolymer aqueous solution Concentration of 0.2 wt%; Shear rate of 6 s^{-1} and at $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$

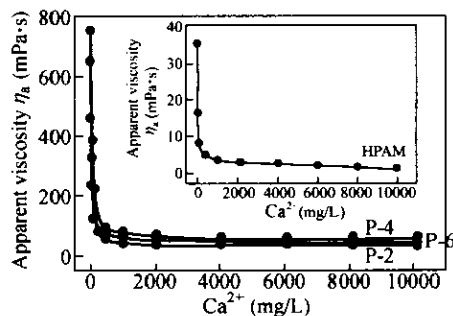


Fig. 6 Effect of the concentration of CaCl_2 on the apparent viscosity of copolymer aqueous solution Copolymer concentration of 0.2 wt%; Shear rate of 6 s^{-1}

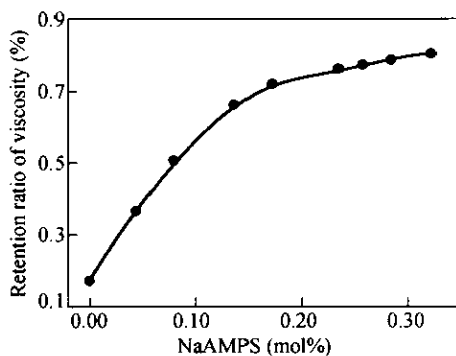


Fig. 7 Resistance to temperature for salt aqueous solutions of copolymers CaCl_2 Concentration of 0.3 wt%

含磺酸基还是含羧酸基的聚丙烯酰胺都是对盐敏感的聚合物, 但是从下面的分析中可以看出, 含磺酸基的聚丙烯酰胺 P (AM-co-NaAMPS) 具有较高的盐容忍度, 即具有良好的抗盐性能. 从图 6 中可

以看到,(1)共聚物 P(AM-co-NaAMPS)纯水溶液的表观粘度比 HPAM 纯水溶液的表观粘度大得多(P-2: $\eta_a = 450 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; HPAM: $\eta_a = 35$);在盐水溶液中,离子屏蔽效应基本结束后,前者的表观粘度仍然比后者大得多(P-2: $\eta_a \approx 32.2 \text{ mPa}\cdot\text{s}$; HPAM: $\eta_a \approx 3$).这主要是由于磺酸根比羧酸根的水合作用强得多所致,显示出了磺酸根的强阴离子性特征.(2)在离子屏蔽效应结束后,随 CaCl_2 浓度的增大,共聚物 P(AM-co-NaAMPS)溶液的表观粘度基本保持不变,但 HPAM 溶液的表观粘度却仍随 CaCl_2 浓度的增大而减小,而且在实验中发现,当 CaCl_2 浓度增大到 2000 mg/L 时,HPAM 溶液中开始出现絮状沉淀物,表观粘度持续下降.产生上述现象的原因是 CaCl_2 浓度较大时,HPAM 分子链上的羧酸根与 Ca^{2+} 离子结合,生成沉淀物,发生相分离,导致溶液表观粘度持续下降,而 P(AM-co-NaAMPS)分子链上的磺酸根则不会与 Ca^{2+} 离子络合生成沉淀物,故表观粘度保持不变,这又显示出了磺酸根的强阴离子性特征.上述实验结果充分表现出共聚物 P(AM-co-NaAMPS)具有良好的抗盐性能.

2.4 共聚物的耐温性能

浓度为 0.2% 的共聚物 P(AM-co-NaAMPS)盐

水溶液及均聚物 PAM 盐水溶液(CaCl_2 的浓度均为 $3000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$)于 90°C 下老化 15 天后,测定表观粘度(η_{15}),与未老化试样的表观粘度(η_0)相比较,计算粘度保持率 η_{15}/η_0 ,粘度保持率与共聚物中 NaAMPS 摩尔含量的关系曲线如图 7 所示.

经过 15 天的老化实验后,共聚物 P(AM-co-NaAMPS)的盐水溶液与 PAM 的盐水溶液相比较,粘度保持率都高得多(PAM: $\eta_{15}/\eta_0 = 17.2\%$; P-1: $\eta_{15}/\eta_0 = 36.6\%$; P-8: $\eta_{15}/\eta_0 = 80.5\%$).从图 7 中看到,随着共聚物中 NaAMPS 含量的增大,粘度保持率在不断增高;当 NaAMPS 含量增大到一定程度后,粘度保持率变化变缓.在高温下 PAM 易发生水解作用产生羧酸基,遇到 Ca^{2+} 离子则会生成沉淀,发生相分离,导致严重失粘,而共聚物 P(AM-co-NaAMPS)分子链上 NaAMPS 庞大侧基的位阻,对酰胺基的水解具有一定的抑制作用^[12],故共聚物溶液仍能保持较高的粘度;共聚物中 NaAMPS 含量越大,对酰胺基水解的抑制作用越强,故粘度保持率不断增高;而当共聚物分子链上的 NaAMPS 含量增大到一定程度后,这种抑制作用趋于限值.上述实验结果充分表现出共聚物 P(AM-co-NaAMPS)具有较强的热稳定性,即具有优良的耐温性能.

REFERENCES

- 1 Hua D K, Yang C Z. J Petrol Sci and Engin, 1990, 22: 181 ~ 188
- 2 Gang Qinlin(冈秦麟). J Oil and Gas Recovery Technology(油气采收率技术), 1998, 5(4): 1 ~ 7
- 3 Taylor K C, Nasr-Ei-Din H A. J Petrol Sci and Engin, 1998, 19: 265 ~ 280
- 4 McCormic C L, Middleton J C, Cummins D F. Macromolecules, 1992, 25: 1201 ~ 1206
- 5 McCormic C L, Middleton J C, Cummins D F. Polymer, 1989, 30(2): 348 ~ 353
- 6 Valint P L, Bock J. US patent, 5,089,578. 1992-02-18
- 7 Wang Zhonghua(王中华). Oilfield Chemistry(油田化学), 2000, 17(1): 6 ~ 9
- 8 Jin Yong(金勇), Ronghua(黄荣华). J Speciality Petrochemicals(精细石油化工), 2000, 17(11): 679 ~ 681
- 9 Rangarj A, Vangani V, Rakshit A K. J. Applied Polymer Science, 1997, 66: 45 ~ 56
- 10 Hill A, Candau F, Selb J. Macromolecules, 1993, 26: 4521 ~ 4523
- 11 Liu Shangzhou(刘盛洲), Wang Feng(王峰), Chen Tianlu(陈天禄). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2001, 22(3): 494 ~ 498
- 12 Kudravstev Y K, Litmanovch A D, Plate N A. Macromolecules, 1998, 31: 4642 ~ 4644

STUDY ON STRUCTURE AND PROPERTIES OF ACRYLAMIDE COPOLYMER P(AM-*co*-NaAMPS) OF STRONG ANION TYPE

WU Nian, GAO Baojiao, XU Li, LI Yanbin

(*Department of Chemical Engineering, North China Institute of Technology, Taiyuan 030051*)

Abstract The copolymerization of acrylamide (AM) and sodium 2-acrylamido-2-methyl-propane-sulfonate (NaAMPS) was carried in aqueous solution, and a series of copolymer P(AM-*co*-NaAMPS) with varied composition were prepared. The structure and composition of the copolymers were characterized by FTIR spectroscopy and element analysis. The viscosities of the copolymers were determined using an Ubbelohde viscometer, and the intrinsic viscosities by which molecular weight can be calculated were determined with the method of extiapolation to zeio concentration. At the same time the Huggins constants by which the interaction between polymer and solvent can be displayed were also obtained. The apparent viscosities of aqueous solutions and brine of the copolymers were measured using a low shear rotational viscometer. Thermal stability experiments were carried out formeasuring the maintaining ratios of viscosity at high temperatures. In this work, the relationships between the structure and composition and the properties of the copolymers P(AM-*co*-NaAMPS) were studied. The experimental result shows that the properties of the copolymers P(AM-*co*-NaAMPS) depend strongly on their structure and compositions, and incorporation of the NaAMPS segments in polymer backbone of PAM results in excellent properties of the copolymers, such as better solubility, better thickening ability, improved resistance to temperature and improved salt tolerance due to the strong anionic property of sulfonate groups and steric hindrance of great side groups. These properties are significant in enhanced oil recovery. The molecular weight of the copolymers is influenced by their composition and the polymerization process. At the same time, the molecular weight is also an important parameter influencing the properties of the copolymer. The experimental results indicate that the properties of the copolymer vary regularly with its structure and composition.

Key words Acrylamide copolymer, Sulfonate, Structure and property, Resistance to temperature, Salt tolerance