

三羟甲基苯酚与部分水解聚丙烯酰胺成胶机理研究^{*}

宋新旺^{1**} 刘 坤¹ 何冬月¹ 高 品² 郑 静² 黄光速^{2**}

(¹中国石化胜利油田分公司地质科学研究院 东营 257015) (²四川大学高分子科学与工程学院 成都 610065)

摘 要 采用¹³C固体核磁共振技术、X-射线电子能谱及红外光谱技术对部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)与三羟甲基苯酚交联前后的结构进行了表征,发现体系中生成仲胺基团的同时伯胺基团有所减少;进一步采用两种表征手段对一系列交联样品进行了测试,定量地计算了仲胺基团含量的增加和伯胺基团含量的减少,得到一致的结果.在此基础上提出了水溶性酚醛交联剂与 HPAM 的交联机理.

关键词 机理,水溶性酚醛交联剂,部分水解聚丙烯酰胺

三次采油常用的化学驱油剂大多是部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),其分子链中同时含有酰胺基和水解生成的羧基,可以分别与不同类型的交联剂发生化学交联反应.根据聚丙烯酰胺分子中参与反应的官能团性质,可以将交联剂分为两类,一类是能与 HPAM 中的羧基作用的金属络合物交联剂^[1,2],主要有 Cr(III), Al(III), Ti(IV) 和 Zr(IV) 等盐类.另一类是能与 HPAM 中的酰胺基反应的有机交联剂,主要由酚/甲醛及其衍生物配制而成.常用的醛类化合物有甲醛、乙二醛、六次甲基四胺、呋喃醇等;常用的酚类化合物有苯酚、甲酚、二甲酚、三元酚、二元酚等^[3],其中使用最多的是苯酚/甲醛交联剂.

国内外有许多文章介绍了有关丙烯酰胺聚合物与酚/醛类的交联凝胶体系.这类含芳基的交联剂与聚丙烯酰胺交联生成的凝胶具有较好耐热稳定性,在聚丙烯酰胺分子链中引入苯环能限制酰胺基的高温水解,因而被用于高温高盐油藏的石油开采. Moradi-Araghi 等^[4]报道了聚丙烯酰胺与苯酚和甲醛形成的凝胶在海水中 121℃ 可保持 13 年,由此可见这一类交联体系突出的耐温抗盐效果.考虑到苯酚和甲醛的刺激性和毒性对环境和人体的危害,由苯酚和甲醛合成酚醛树脂预聚体作为交联剂成为这一类交联体系的发展方向.国内的黎钢、时冀淮、尉小明^[5-9]等先后进行过这类产物的开发研究,合成了满足不同油藏条件的酚醛树脂预聚体.据报道产物在耐温性、抗盐性及抗剪切稳定性方面均有突出表现.

但是,上述研究大多数停留在酚醛树脂的合

成工艺条件,HPAM 与酚醛树脂预聚物的成胶比率,成胶时间和黏温行为的层面上,对于更深层次的交联机理,交联凝胶的微观结构与性能的内在的规律性的联系缺乏更深入的探究.事实上,由于交联后聚合物结构难于表征,特征基团红外分辨率差等原因,使两者之间的交联反应机理一直未有定论,少见有报道.虽然某些学者对该交联反应提出了一些假想机理^[10],但都因为缺乏真实的实验数据支持而得不到承认.本文采用多种表征方法对水溶性酚醛树脂交联剂与 HPAM 交联反应的机理进行表征研究,不仅证实了交联反应的方式,并对其反应动力学进行了初步研究,得到了令人满意的结果.

1 实验部分

1.1 三羟甲基苯酚的制备

1.1.1 合成 混合苯酚、氢氧化锂和 37% 的甲醛溶液加热溶解注入反应容器,通 N₂ 并在 20℃ 恒温水浴中静置 70 h.将反应混合物转移至异丙醇中,搅拌 30 min,将白色固体过滤,洗涤,然后将其分散至少量水中,硫酸酸化至 pH = 5,使其分层,从上层得到 2,4,6-三羟甲基苯酚溶液粗产品.

1.1.2 纯化 向 2,4,6-三羟甲基苯酚液体粗产品中加入过量丙酮,振荡,过滤除去残余 Li₂SO₄,然后,加入过量无水 MgSO₄ 干燥,静置,过滤,将滤液真空下浓缩至极少量,加入乙酸乙酯,过滤除去黄色不溶物,将滤液真空下浓缩直至析出白色固体,即为三羟甲基苯酚.图 1 即为所得产品的质谱图,可以得出该物质为目标产物 2,4,6-

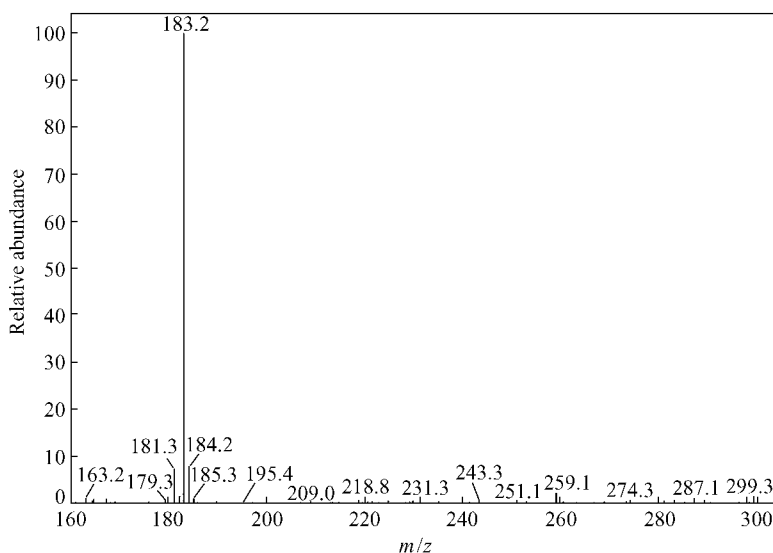


Fig. 1 Mass spectrum of trihydroxymethyl phenol

三羟甲基苯酚

1.2 成胶样品的配制

将三羟甲基苯酚与部分水解聚丙烯酰胺按一定摩尔比例配制成胶样,排氧通氮后密封放置于 85℃ 烘箱中进行交联反应,不同时间取出交联样品进行测试。

为了更好地采用 ^{13}C 固体核磁共振波谱表征交联前后凝胶样品的结构变化,在配制凝胶样品的同时,在相同操作条件下配制了只有三羟甲基苯酚的空白样品,即与凝胶样品相比,空白样中没有添加聚合物,只有交联剂,且其浓度与凝胶样品中交联剂浓度相同。用来与凝胶样品测试结果相比较,可以排除其自交联反应对测试结果造成的干扰。

1.3 表征方法

^{13}C 固体核磁共振波谱,美国 Varian 公司, Infinity plus 400 型固态核磁共振波谱仪,超导磁体磁感应强度 9.4 T,室温孔口径 89 mm,质子共振频率 400 MHz。

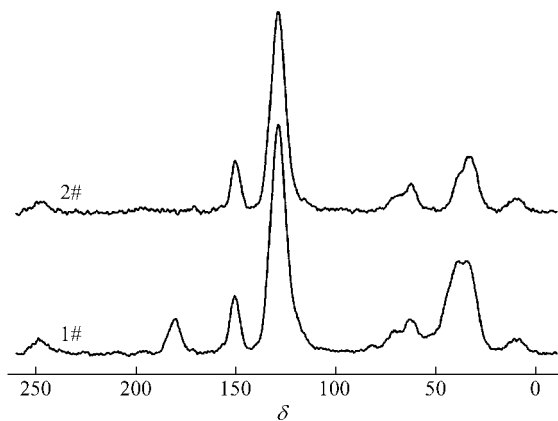
X 射线电子能谱,英国 Kratos 公司, XSAM800SERIES800SINS 型电子能谱仪,灵敏度约 0.1%,分辨率 1.2 eV,信噪比 $\geq 20:1$ 。对交联产物中的全谱及 N 元素进行测试,并运用软件对峰积分面积进行了定量分析。

红外光谱,美国 Nicolet 仪器公司, Nicolet 560 型傅立叶变换红外光谱仪。采用 KBr 制备测试盐片的方法,对交联产物进行测试。

2 结果与讨论

2.1 ^{13}C 固体核磁共振波谱对交联机理的研究

如图 2 所示,1# 样品为三羟甲基苯酚/HPAM 交联凝胶样品,2# 样品为三羟甲基苯酚的空白样品。

Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of gel (1#) and crosslinking resol (2#)

把 1# 样品与 2# 样品所得的谱图进行对比,如图 2 所示,可以明显看出 1# 样品与 2# 样品的谱图存在一定的差异。1# 样品在化学位移 180.8 处有不同于 2# 样品的出峰,此峰即为 HPAM 中 $\text{C}=\text{O}$ 基团的 C 原子峰。此外,与 HPAM 交联的 1# 样品在化学位移 40 处的峰型发生了明显的变化,在 $\delta = 34.5$ 与 39.6 处出现了明显的分峰现象。而三羟甲基苯酚自交联的 2# 样品在 $\delta = 33.9$ 与 39.0 处出峰,在 $\delta = 39.0$ 处的峰型很小,为肩峰的形状。

状.产生这种差别的原因是,三羟甲基苯酚自交联会在样品中形成 $\text{ph}-\text{CH}_2-\text{ph}$ 的结构,这种结构中的 C 原子会于 $\delta = 34$ 左右出峰^[11] 而三羟甲基苯酚与 HPAM 交联后,会形成 $\text{ph}-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-$ 结构,而这种结构的产生会使与苯环相连的 C 的化学位移稍稍移向高场,即从原来的 $\delta = 39.0$ 移向 $\delta = 39.6$.由于 1 # 样品形成过程中存在两种交联反应,即三羟甲基苯酚上羟甲基与聚丙烯酰胺基的杂缩合反应与三羟甲基上羟甲基自身均缩合反应.两种反应的竞争导致 1 # 样品的谱图与 2 # 样品谱图相比发生很多变化.这些变化意味着,三羟甲基苯酚自身的交联反应及三羟甲

基苯酚与 HPAM 的交联反应在 1 # 样品的形成过程中均有发生,并且从产物峰形状的变化可以判断,三羟甲基苯酚与 HPAM 之间确实发生了交联反应且该交联反应发生的几率很可能大于三羟甲基苯酚之间交联反应发生的几率.

2.2 X-射线光电子能谱(XPS)对交联机理的研究

XPS 测试(图 3 和图 4)发现,在纯 HPAM 样品的谱图中 399.1 eV 处出峰不明显,但经过交联后的样品在 399.7 eV 处有明显尖峰出现.这种变化表明体系在交联反应中有仲胺基团($-\text{NH}-$)生成,即 HPAM 中的酰胺基团与羟甲基基团发生脱水反应生成了仲胺基.反应方程式如下:

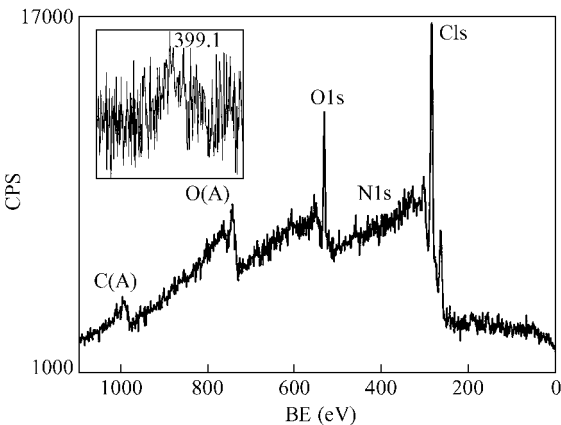
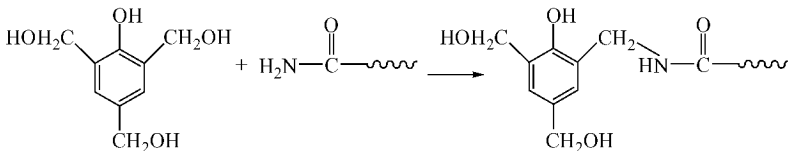


Fig. 3 XPS spectrum of HPAM

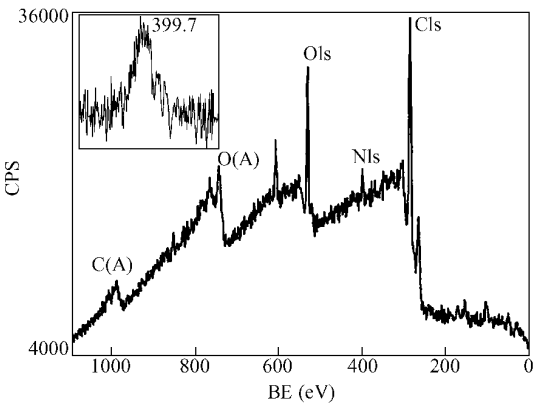


Fig. 4 XPS spectrum of HPAM-resol gel

为了研究该交联反应的动力学过程,我们用 XPS 技术对不同交联反应时间的凝胶进行了测试,进一步对 $-\text{NH}$ 基团生成速率进行了追踪,得

到了支持数据.

图 5 即为不同反应时间凝胶的 N 元素分峰后的部分 XPS 谱图.从图上可以看出,N 元素在 399.7 eV 的出峰可以被分成两个部分,即 N 元素以两种结合方式存在于交联产物中.在 400.3 处^[12] 出现的左侧峰($-\text{NH}$ 基团的特征峰)随反应时间延长有所增加;而 399.5 处^[4] 出现的右侧峰($-\text{NH}_2$ 基团的特征峰)则随反应时间的增加而减小,这个变化说明随着交联反应的发生, $-\text{NH}_2$ 基团逐渐减少生成了 $-\text{NH}$ 基团.同时,对不同特征峰的积分面积进行计算,得到了生成 $-\text{NH}$ 基团的定量结果.

图 6 为定量计算生成 $-\text{NH}$ 基团的百分比随反应时间的变化图.从图中可以看出,从交联反应开始到反应进行至 15 h 这段时间里,有大量 $-\text{NH}$ 基团生成,达到整个 N 元素含量的 60% 左右,此时,交联反应已经基本完成.在反应的后后期反应程度基本保持不变.

2.3 红外光谱对交联机理的研究

以自制纯化后的三羟甲基苯酚作为水溶性酚醛交联剂的模型化合物,与 HPAM 配制获得凝胶样品.经红外光谱测试得到部分水解聚丙烯酰胺样品和凝胶样品的谱图如图 7 和图 8 所示.

其中,600 cm^{-1} 左右的宽峰为伯胺($-\text{NH}_2$)的面外弯曲振动峰,1660 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺的羰基振动吸收峰^[13].由于聚丙烯酰胺中伯酰胺基团中的羰基未参加交联反应,含量是恒定的,因此

我们选定 1660 cm^{-1} 处酰胺的羰基振动吸收峰为内标,用 600 cm^{-1} 处宽峰透光度与内标峰的透光度相比即可以定量的表示伯胺在凝胶样品中含量的变化.图 9 为伯胺含量随反应时间的变化图.

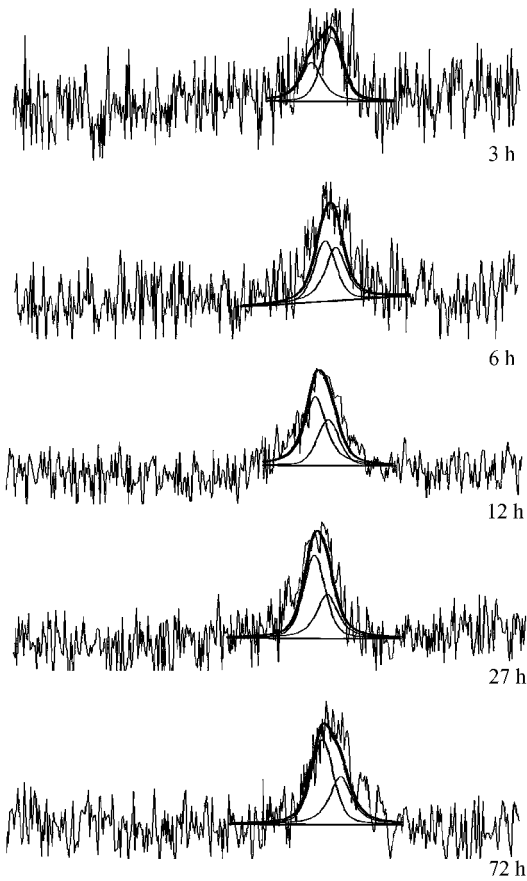


Fig. 5 XPS spectra of HPAM-resol gel with different reaction times

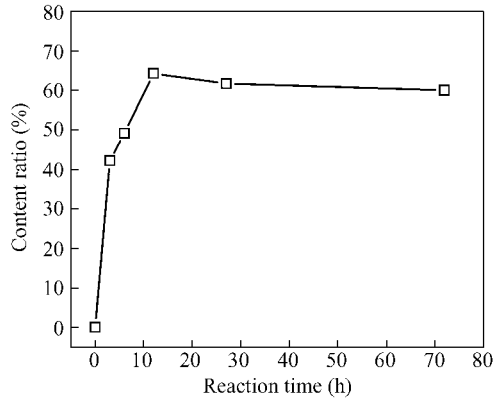


Fig. 6 The content ratio of $-NH$ group during cross-linking reaction

从图 9 中可以看出伯胺含量在反应发生后急剧下降,直到 20 h 后含量恒定在一个固定值约

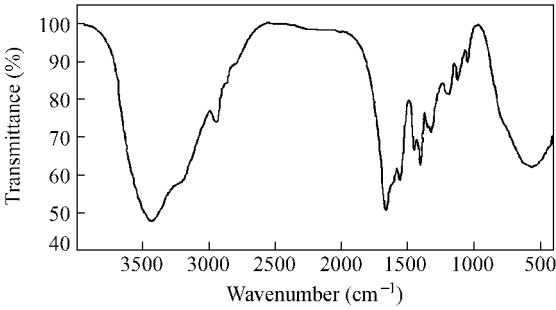


Fig. 7 IR spectrum of HPAM sample

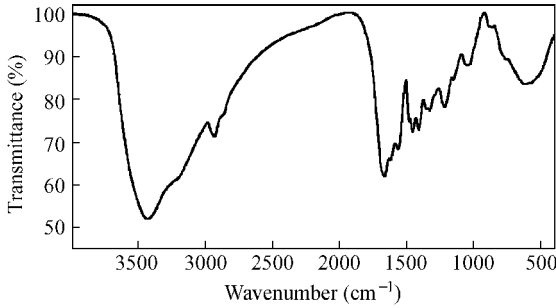


Fig. 8 IR spectrum of HPAM-resol gel

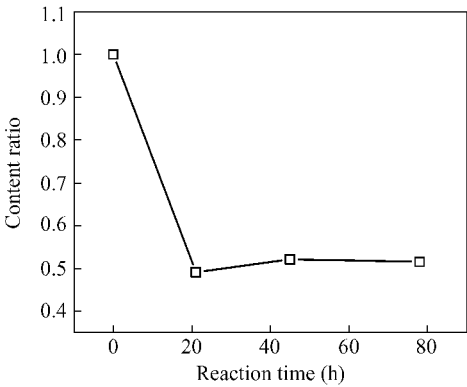
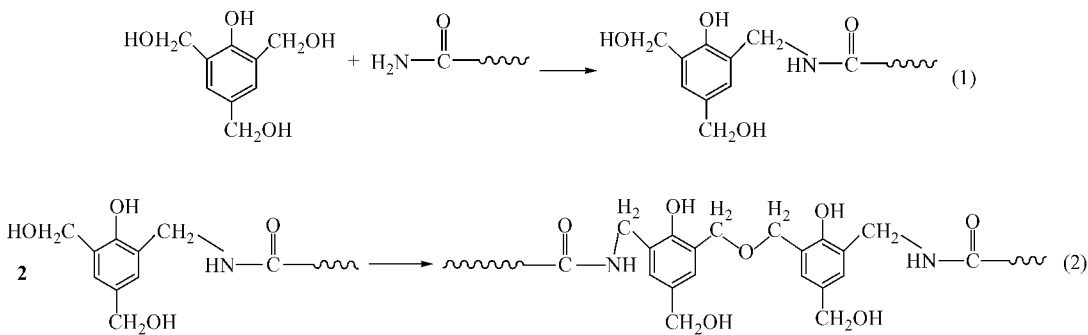


Fig. 9 The content ratio of $-NH_2$ group during cross-linking reaction

50%.综合以上两种表征手段得到的结果,可以得出结论,羟甲基与伯胺的交联反应发生迅速,在不到一天的时间里即可完成.这可以解释为在交联反应发生的初始阶段,HPAM 与羟甲基苯酚之间发生线型交联反应,导致大量伯胺基团消失,但却没有带来黏度的增加;在反应进入到第二个阶段以后,伯胺基团的含量基本保持不变,羟甲基苯酚之间的缩合反应占主导地位,缩合反应的发生使聚合物分子交联在一起,形成了大的分子网络,从而导致体系黏度的大幅度上升.反应机理如下页所示.



其中,反应(2)的反应速度较反应(1)缓慢得多,因此是交联反应的决速步骤,也是导致体系黏度增加的直接原因。

3 结论

采用 ¹³C 固体核磁共振谱对三羟甲基苯酚与 HPAM 交联后的结构进行表征,排除三羟甲基苯酚自身交联带来的谱图变化后,发现羟甲基与酰胺基反应后形成的交联结构的存在,证明了三羟甲基苯酚与 HPAM 之间的交联反应的发生。通过 X-射线电子能谱及红外光谱技术对 HPAM 与三羟

甲基苯酚交联前后的结构进行了表征,发现体系中生成仲胺基团的同时伯胺基团有所减少;进一步采用两种表征手段对交联凝胶的样品进行了系列测试,定量地计算了仲胺基团含量的增加和伯胺基团含量的减少,两种表征手段得到的结果相符。这些证据表明,最终发生交联的酰胺基团大概在 50% ~ 60%,酰胺基团与羟甲基基团的反应发生迅速,并在 20 h 左右达到相对平衡。在此基础上进一步提出了水溶性酚醛树脂与 HPAM 的交联机理。

REFERENCES

1 Sharifullin F A. RU 2,205,947. 2003-06-10

2 Zhang Xi(张熙),Huang Ronghua(黄荣华),Xu Xi(徐信). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2001,(1) 8 ~ 12

3 Moradi A A. J Pet Sci Eng,2000,(26) 1 ~ 10

4 Moradi A A,Doe P H. Soc Pet Eng Reservoir Eng,1987,(2) 189 ~ 198

5 Li Gang(黎钢),Xu Jin(徐进),Mao Guoliang(毛国梁). Oilfield Chemistry(油田化学),2000,17(4) 310 ~ 313

6 Li Gang(黎钢),Hao Ligen(郝立根),Yang Fang(杨芳),Zhang Junran(张俊然),Wang Guixiang(王桂香). Chinese Journal of Applied Chemistry(应用化学),2003,20(4) 391 ~ 39

7 Li Gang(黎钢),Wang Lijun(王立军),Chen Huaiman(陈怀满),Lu Kai(卢凯),Zang Shujun(藏数军),Lu Hongguang(鲁洪光). Chemical Engineering of Oil & Gas(石油与天然气化工),2003,32(5) 305 ~ 307

8 Li Gang(黎钢),Wang Lijun(王立军),Dai Benliang(代本亮),Xu Jin(徐进). Journal of Hebei University of Technology(河北工业大学学报),2002,31(4) 37 ~ 41

9 Shi Jihuai(时冀淮),WeiXiaoming(尉小明). Advances in Fine Petrochemicals(精细石油化工进展),2003,4(7) 45 ~ 48

10 Moradi A A. US patent 4,934,456. 1990-06-19

11 Robby Rego,Peter J A,Robert A C,Jan M G. Polymer,2004,(45) 33 ~ 38

12 Wang Jianqi(王建祺),Wu Wenhui(吴文辉),Feng Daming(冯大明). Photoelectron Spectroscopy(XPS/XAES/UPS) Introduction(电子能谱学(XPS/XAES/UPS)引论). Beijing(北京):National Defence Industry Press(国防工业出版社),1992. 539 ~ 540

13 Liu Yuxin(刘玉鑫). Spectrum Analysis(波谱分析). Chengdu(成都):Sichuan University Press(四川大学出版社),2004. 73

STUDIES ON CROSSLINKING MECHANISM BETWEEN TRIHYDROXYMETHYL PHENOL AND PARTLY HYDROLYZED POLYACRYLAMIDE

SONG Xinwang¹, LIU Kun¹, HE Dongyue¹, GAO Pin², ZHENG Jing², HUANG Guangsu²

(¹ Research Institute of Geosciences, Shengli Oilfield Branch Company, Sinopec, Dongying 257015)

(² College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The structures of partial hydrolysis polyacrylamide samples crosslinked before and after by trihydroxymethyl phenol were characterized by ¹³C solid nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. The structures forming during self-crosslinking between hydroxymethyls and crosslinking between hydroxymethyl and primary amine were generated after reaction means two kinds of reactions were occurred. In further tracing test of infrared spectrometry (IR) and X-ray electron spectroscopy (XPS), the results of quantificational calculation demonstrated that the increase of second amide group is correspond to decrease of the primary amide group and about 50% ~ 60% primary amide groups participated crosslinking. Moreover, the crosslinking rate between hydroxymethyl and primary amine is greater than that between hydroxymethyls. On the basis of above results, a crosslinking mechanism between trihydroxymethyl phenol and partial hydrolysis polyacrylamide was put forwarded.

Keywords Mechanism, Resol, HPAM