

模板聚合法制备 AM/AMPS 共聚物及其性能研究

曹绪龙*, 祝仰文, 窦立霞

(胜利油田勘探开发研究院, 山东 东营 257015)

摘要:分别采用普通溶液聚合法、模板聚合法制备 AM/AMPS 二元共聚物 P(AM-AMPS), 采用 K-T 法计算了两种聚合方法中的单体竞聚率。结果表明, 采用模板聚合法 AMPS 竞聚率成倍提高。考察了反应条件对模板聚合法制备 P(AM-AMPS) 共聚物特性黏数、黏度的影响, 确定了最佳合成条件为: 模板单体单元与 AMPS 比例为 0.7:1, AMPS 摩尔百分比为 5%, 单体质量分数为 25%~30%, 溶液 pH 为 7~8。模板聚合法制备共聚物的耐温抗盐性较普通聚合法明显提高。

关键词: AM/AMPS 模板聚合; 聚二甲基二烯丙基氯化铵; 竞聚率

中图分类号: TQ317.4; TE39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)S-0102-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.S.022

Synthesis of AM-AMPS copolymer by template polymerization process and its solution properties

CAO Xu-long*, ZHU Yang-wen, DOU Li-xia

(The Exploration and Development Research Institute, Sinopec Shengli Oilfield Branch Company, Dongying 257015, China)

Abstract: Copolymerization of acrylamide and 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic (AMPS) are respectively accomplished by ordinary solution polymerization and template polymerization methods. Reactivity ratios of monomers by two methods are calculated by means of K-T method. The results show that the reactivity ratio of AMPS by template polymerization method is twice that by ordinary solution polymerization. The effects of reaction conditions on the intrinsic viscosity, solubility and apparent viscosity of P(AM-AMPS) are investigated. The optimum synthesis conditions are determined as follows: the ratio of template unit to AMPS is 0.7:1, AMPS content is 15wt%, the total addition amount of the monomers is in the range of 25% - 30%, and the pH of system is 8. The copolymer prepared by template polymerization method exhibits better temperature-resistant and salt-resistant compared to the copolymer prepared by ordinary solution polymerization method.

Key words: template polymerization of AM/AMPS; polydimethyl diallyl ammonium chloride; reactivity ratio

随着油田的不断开发, 开采油藏条件不断恶化, 油田开采正逐步进入高温高盐的二类、三类油藏区块。目前常采用的驱油剂聚丙烯酰胺具有耐温抗盐性差的缺点, 难以满足该类油藏的应用。在聚合物结构中引入耐温抗盐单体是目前提高聚合物性能常用的方法之一, 其中以 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 单体应用最为广泛^[1], 该类单体的磺酸基团上含有 S—O 键, 使 S 从—OH 吸引电子的能力变弱, 使其对盐离子的吸引能力也变弱, 因而具有良好的抗盐能力; 引入 AMPS 单体还可以提高聚合物对钙镁离子的容忍能力, 提高黏度保留率^[2-3]。目前研究人员对丙烯酰胺 (AM)/AMPS 抗盐聚合物的合成与溶液性能做了大量研究, 但有关 AM/AMPS 单

体单元微结构对溶液性能影响的研究鲜有报道。

目前合成具有预定结构和序列的嵌段聚合物的常用方法包括活性聚合法、正离子聚合转化法、力化学方法、缩聚法和特殊引发剂法等^[4-5], 但都因其合成条件苛刻、单体适应性不佳而有局限。采用模板聚合法可有效控制共聚物组成及序列分布。模板聚合法的原理是将能与单体或生长链通过氢键、静电键合、电子转移、疏水键合、范德华力等相互作用的高分子 (模板) 预先放入聚合体系, 让单体在模板上进行预组装, 当聚合体系大分子链自由基遇到模板, 则引发模板上预组装的单体, 形成一段单体嵌段结构单元, 如此反复则可制备嵌段型共聚物^[6-7]。张玉玺等^[8]采用模板聚合法制备了 P(AM-AA) 多嵌

收稿日期: 2020-01-15; 修回日期: 2020-05-27

基金项目: 国家科技重大专项“高温高盐油田化学驱提高采收率技术”(2016ZX05011-003)

作者简介: 曹绪龙 (1964-), 男, 博士, 教授级高工, 主要从事油田提高采收率技术研究, 通讯联系人, 13605464172, dzycxl@163.com。

段共聚物,经过动力学研究表明,采用模板聚合法丙烯酸(AA)单元序列长度明显增加。

本文通过动力学研究获得聚合方法对单体竞聚率的影响,考察了反应条件对模板聚合法制备 P(AM-AMPS)共聚物特性黏数、黏度的影响,确定最佳合成条件,并对两种聚合方法制备抗盐聚合物性能进行对比。结果表明,模板聚合法制备抗盐聚合物的耐温抗盐性能明显提高。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

聚乙烯醇硫酸钾(PVSK,酯化度 98.4%),分析纯,日本和光纯药工业株式会社;聚二甲基二烯丙基氯化铵(PDMAAC,分子量 20 000),工业级,宜兴市清泰净化剂有限公司;AM、AA、AMPS,均为工业级,江西昌九农科;无水乙醇、丙酮、甲苯胺蓝(TBO)、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、NaOH、冰醋酸,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂

Brookfield LV DV-III黏度计(美国 Brookfield 公司);DZF-6050MBE 真空干燥箱。

1.2 实验方法

1.2.1 竞聚率测试

(1) 竞聚率测试聚合物的制备

普通聚合法:固定单体总浓度为 1.1 mol/L,改变 AM/AMPS 比例,在 30℃ 条件下加入过硫酸铵-亚硫酸氢钠组成的复合引发体系引发聚合,当聚合体系在乙醇中形成沉淀物时加入 2.5% 苯酚阻聚剂终止反应,在无水乙醇中进行沉淀,控制单体转化率 <10%。

模板聚合法:固定单体总浓度为 1.1 mol/L,固定 PDMAAC 单体单元/AMPS = 1:1,改变 AM/AMPS 比例,在 30℃ 条件下加入过硫酸铵-亚硫酸氢钠组成的复合引发体系引发聚合,当聚合体系在乙醇中形成沉淀物时加入 2.5% 苯酚阻聚剂终止反应,并在无水乙醇中进行沉淀,控制单体转化率 <10%,将经乙醇沉淀后的聚合物用去离子水溶解成浓度为 5 000 mg/L 的聚合物溶液,将聚合物溶液装入透析袋(截留分子量为 20 000)并置于纯水中进行透析 48 h 以上,此过程中小分子量模板扩散游离出透析袋,完成透析后将透析袋内聚合物溶液经乙醇沉淀、干燥,获得样品。

(2) 聚合物中 AMPS 含量测试

采用胶体滴定法测试 P(AM-AMPS)中 AMPS

含量^[9]。取 10 mL 蒸馏水于 250 mL 锥形瓶中,再加入 10 mL 浓度 6×10^{-4} mol/L 的 PDMAAC(指 DMAAC 单元的摩尔浓度,后同)溶液,滴加 3 滴 0.1% 的甲苯胺蓝指示剂,然后用 1×10^{-3} mol/L 的 PVSK(指单体单元的摩尔浓度,后同)标准溶液滴定,至紫红色终点,所用 PVSK 体积记为 V_0 。

用去离子水将共聚物配制成浓度为 100 mg/L 的溶液,取配制好的溶液 10 mL 于 250 mL 锥形瓶中,再加入 10 mL 浓度 6×10^{-4} mol/L 的 PDMAAC 溶液,搅拌 10 min,滴加 3 滴 0.1% 的甲苯胺蓝指示剂,滴定方法同上,所用 PVSK 体积记为 V_1 ,得到胶体滴定值($V_0 - V_1$),根据式(1)计算出共聚物中 AMPS 的含量,然后求平均值。

$$w = [(V_0 - V_1)C_0 \times 229] / m \times 100\% \quad (1)$$

式中: w 为共聚物中 AMPS 的含量,%; V_0 为直接滴定 PDMAAC 消耗的 PVSK 体积,mL; V_1 为反滴定共聚物消耗的 PVSK 体积,mL; C_0 为 PVSK 中单体单元的浓度,mol/L; m 为滴定共聚物试样的质量,g;229 为 AMPS 摩尔质量,g/mol。

(3) 竞聚率常数计算

AM 和 AMPS 的投入量分别为 $[M_1]$ 、 $[M_2]$,共聚物中 AM 单元和 AMPS 单元的含量分别为 $d[M_1]$ 、 $d[M_2]$,依据 Kelem-Tudos^[10](K-T)法用式(2)算出聚合物中两单体的竞聚率。

$$\eta = (r_1 + r_2/\alpha)\xi - r_2/\alpha \quad (2)$$

式中: $\eta = G/(\alpha + F)$; $\xi = F/(\alpha + F)$; $\alpha = \sqrt{F_{\min} \times F_{\max}}$; $G = [X(Y-1)]/Y$; $F = X^2/Y$;原料中单体摩尔比 $X = [M_1]/[M_2]$;低转化率下共聚物组成 $Y = d[M_1]/d[M_2]$; r_1 、 r_2 为两种单体的竞聚率。

将原料中单体物质的量和共聚物中聚合单体的组成分别代入式(2)求得参数。以 ξ 为横坐标, η 为纵坐标作图得一直线,由直线的斜率和截距可分别求得 r_1 和 r_2 。

1.2.2 不同聚合方法制备的聚合物抗盐耐温性能研究

(1) 聚合物的制备

普通抗盐聚丙烯酰胺的制备:反应容器中按照一定单体总浓度及比例依次加入水、添加剂、AM、AMPS,在 30℃ 条件下加入过硫酸铵-亚硫酸氢钠组成的复合引发体系引发聚合,反应时间 5~6 h,聚合反应结束后按照水解度 15% 加入水解剂 NaOH,在 95℃ 条件水解 2 h,然后干燥粉碎获得聚合物干粉。

模板聚合法制备 P(AM-AMPS)抗盐聚丙烯酰

胺:反应容器中按照一定单体总浓度及比例依次加入水、添加剂、AM、AMPS、PDMDAAC,在 30℃ 条件下加入过硫酸铵-亚硫酸氢钠组成的复合引发体系引发聚合,反应时间 5~6 h,聚合反应结束后按照水解度 15%加入水解剂 NaOH,在 95℃ 条件水解 2 h,然后干燥粉碎获得聚合物干粉。将聚合物干粉用去离子水溶解成浓度为 5 000 mg/L 的聚合物溶液,将聚合物溶液装入透析袋(截留分子量为 20 000)并置于纯水中进行透析 48 h 以上,此过程中小分子量模板扩散游离出透析袋,完成透析后将透析袋内聚合物溶液经乙醇沉淀、干燥,获得不含模板的 P(AM-AMPS)抗盐聚丙烯酰胺。

(2) 聚合物抗盐耐温性能测试

依照 GB/T 12005. 10-92 测试并计算聚合物特性黏数。将聚合物在总矿化度为 20 000 mg/L(二价离子 500 mg/L)盐水条件溶解成 5 000 mg/L 母液,再采用上述盐水将母液稀释至 2 000 mg/L,采用黏度计在 7.34 s⁻¹、80℃ 下测试聚合物黏度。

2 结果与讨论

2.1 AM/AMPS 共聚物竞聚率常数测定

2.1.1 共聚物组分测定

依照 1.2.1 竞聚率测试聚合物的制备方法,采用普通聚合法和模板聚合法制备了系列不同 AM/AMPS 比例聚合物,依据 1.2.1 方法测定共聚物中 AMPS 含量,获得普通聚合法和模板聚合法制备的共聚物单元组成,如表 1 所示。

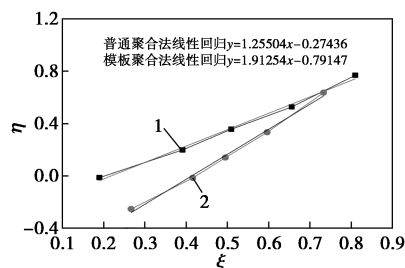
表 1 不同聚合方法单体投料与共聚物组成

聚合方法	X=[M ₁]/[M ₂]	转化率/%	Y=d[M ₁]/d[M ₂]
普通聚合法	9:1	2.44	9.546
	8:2	3.61	4.213
	7:3	5.26	2.635
	6:4	3.68	1.758
	4:6	6.64	0.952
模板聚合法	9:1	5.42	8.815
	8:2	5.68	3.234
	7:3	4.23	1.659
	6:4	5.63	0.943
	4:6	4.21	0.365

2.1.2 竞聚率的计算

依据 1.2.1 所述方法计算单体竞聚率,见图 1。结果表明,采用普通聚合法合成的 AM/AMPS 共聚

物, r_{AM} = 0.98, r_{AMPS} = 0.546, 两种单体都倾向于共聚,不利于合成长嵌段单元分布聚合物;而采用模板聚合法合成的 AM/AMPS 共聚物, r_{AM} = 1.121, r_{AMPS} = 2.647, 极大地提高了 AMPS 的竞聚率,使得 AMPS 单体倾向于自聚形成多 AMPS 嵌段结构聚合物。



1—普通聚合法;2—模板聚合法

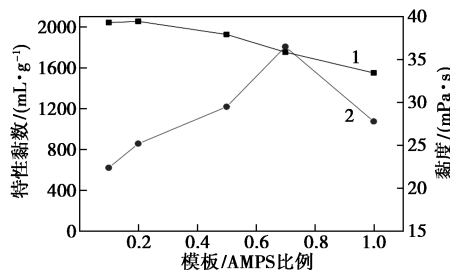
图 1 K-T 法计算不同聚合方法下 AM 和 AMPS 竞聚率回归图

2.2 模板聚合法制备 AM/AMPS 共聚物的影响因素

2.2.1 模板/AMPS 比例对聚合物特性黏数、黏度的影响

根据模板聚合的机理,模板含量直接影响 AMPS 嵌段的结构。当模板含量过低,部分 AMPS 未在模板上进行“分子组装”,形成 AMPS 短嵌段;若模板含量过高,AMPS 排列于模板上的长度将减少,同样导致 AMPS 嵌段长度变短,故模板与 AMPS 存在最佳比例从而达到嵌段长度最大。

固定 AMPS 摩尔百分比为 5%、单体质量分数为 25%、溶液 pH 为 7.0、引发剂质量分数为 0.025%,研究模板/AMPS 比例对聚合物特性黏数及黏度的影响,结果如图 2 所示。可以看出,模板具有一定的链转移剂作用,体系中模板含量增加,聚合物特性黏数有所降低,但聚合物溶液黏度先增加后降低,存在最佳模板/AMPS 比例。分析认为,AMPS 嵌段长度增加利于提高聚合物耐温抗盐性能,但模



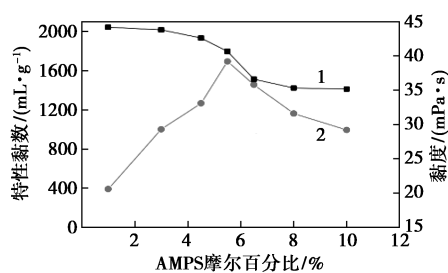
1—聚合物特性黏数;2—聚合物黏度

图 2 模板/AMPS 比例与聚合物特性黏数、黏度的关系

板含量增加不利于聚合物分子量的提高,综合模板/AMPS 比例对聚合物特性黏数、黏度的影响,确定模板/AMPS 最佳比例为 0.7:1。

2.2.2 AMPS 含量对聚合物特性黏数、黏度的影响

固定模板/AMPS 比例为 0.7:1、单体质量分数为 25%、溶液 pH 为 7.0、引发剂质量分数为 0.02%,研究 AMPS 含量对聚合物特性黏数与黏度的影响,结果如图 3 所示。可以看出,当 AMPS 摩尔百分比低于 4% 时,聚合物特性黏数无明显变化,聚合物黏度明显提高;当 AMPS 摩尔分数大于 5.5% 时,聚合物特性黏数开始有所降低,聚合物溶液性能也随之下降,这是因为 AMPS 含有较大侧基,含量过高不利于提高聚合物分子量^[11]。综合 AMPS 含量对聚合物特性黏数、溶液黏度的影响,确定 AMPS 最佳含量为摩尔百分比 5%。

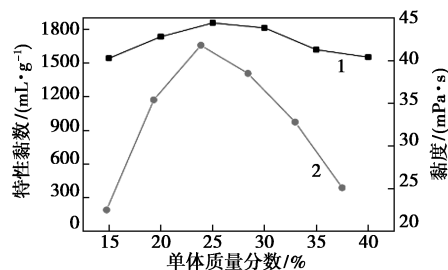


1—聚合物特性黏数;2—聚合物黏度

图 3 AMPS 含量与聚合物特性黏数、黏度的关系

2.2.3 单体浓度对聚合物特性黏数、黏度的影响

固定 AMPS 摩尔百分比 5%、模板/AMPS 比例为 0.7:1、溶液 pH 为 7.0、引发剂质量分数 0.02%,研究单体浓度对聚合物特性黏数、黏度的影响,结果如图 4 所示。可以看出,随着单体浓度增加,聚合物特性黏数及黏度均先增加后降低,当单体质量分数为 25% 时聚合物特性黏数达到最大值。这是因为单体浓度增加一方面增加了单体与活性链的碰撞,有利于分子量增加,另一方面浓度过高,聚合体系黏度过大,聚合热不易导出,容易导致聚合体系温度过



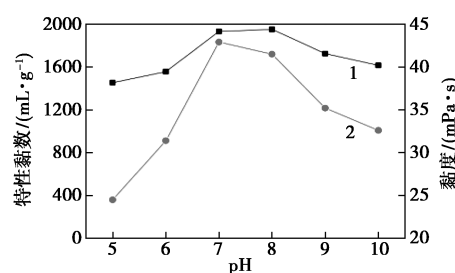
1—聚合物特性黏数;2—聚合物黏度

图 4 单体浓度与聚合物特性黏数、黏度关系

高,链转移加剧,分子量降低。两个因素使得单体浓度存在最佳值,由于聚合物黏度与聚合物分子量呈正比,通过实验确定单体质量分数为 25%~30% 最佳。

2.2.4 溶液 pH 对聚合物特性黏数、黏度的影响

体系的 pH 对单体活性以及引发剂活性均有影响,适宜的 pH 利于自由基的缓慢释放,保证聚合平稳进行,有利于提高聚合物分子量。固定 AMPS 摩尔百分比为 5%、模板/AMPS 比例为 0.7:1、单体质量分数为 26%、引发剂质量分数为 0.02%,研究了溶液 pH 对聚合物特性黏数、黏度的影响,结果如图 5 所示。可以看出,随着 pH 增加,聚合物特性黏数与黏度值均先增加后降低。pH 主要通过影响聚合物分子量来调节溶液黏度,确定 pH 为 7~8 时达到最佳。



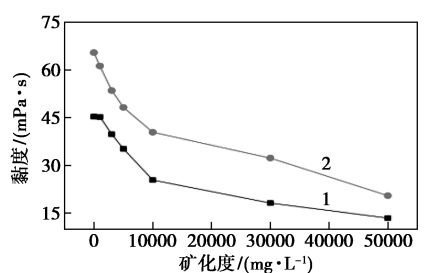
1—聚合物特性黏数;2—聚合物黏度

图 5 pH 与聚合物特性黏数、黏度的关系

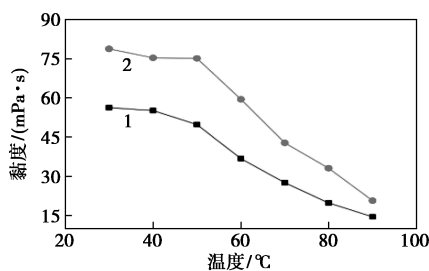
2.3 不同聚合方法制备 AM/AMPS 共聚物的耐温抗盐性能对比

分别采用普通聚合法、模板聚合法制备抗盐聚合物 KPY、MPY,其中 AM 和 AMPS 摩尔比为 95:5,模板聚合法中模板单体单元/AMPS 比例为 0.7:1,经过系列合成优化,获得特性黏数达 2000 mL/g 的抗盐聚合物 KPY/MPY。将两种不同制备方法获得的抗盐聚合物进行耐温抗盐性能对比,抗盐性实验中聚合物测试温度 85℃,聚合物浓度 2000 mg/L;耐温性实验中聚合物溶剂总矿化度为 20000 mg/L (二价离子 500 mg/L),聚合物浓度 2000 mg/L,结果见图 6。

实验结果表明,模板聚合法制备的嵌段型抗盐聚合物在耐温、抗盐性能上均明显优于普通聚合法制备的聚合物。通过提高抗盐单体 AMPS 嵌段长度可明显提高聚合物的耐温抗盐性能,这是因为 AMPS 单元在大分子链中呈多嵌段分布,聚集的 AMPS 单元更利于抵抗周围的二价离子,进而提高了溶液的耐温抗盐性能。



(a) 抗盐性能



(b) 耐温性能

1—KPY;2—MPY

图 6 不同聚合方法 P(AM-AMPS)耐温抗盐性能对比

3 结论

(1) 采用普通聚合法 AM、AMPS 单体竞聚率分别为 $r_{AM} = 0.98$, $r_{AMPS} = 0.546$; 采用模板聚合法 AM、AMPS 单体竞聚率分别为 $r_{AM} = 1.121$, $r_{AMPS} = 2.647$ 。采用模板聚合法可明显提高 AMPS 竞聚率, 可制备多嵌段 AMPS 分布的抗盐聚合物。

(2) 考察反应条件对模板聚合法制备 AM/AMPS 抗盐聚合物特性黏数及黏度的影响, 确定了最优合成条件为模板单体单元/AMPS 比例为 0.7:

1, AMPS 摩尔百分比为 5%, 单体质量分数为 25%~30%, 溶液 pH 为 7~8。

(3) 与普通聚合法相比, 模板聚合法制备的抗盐聚合物 AMPS 呈嵌段分布, 有利于提高聚合物的耐温抗盐性能。

参考文献

- [1] 陈锡荣, 黄凤兴. 驱油用耐温抗盐水性聚合物的研究进展[J]. 石油化工, 2009, 38(10): 1132-1137.
- [2] 李奇, 蒲万芬, 王亚波, 等. AM/AMPS 共聚物的合成与性质研究[J]. 应用化工, 2012, 41(2): 300-303, 313.
- [3] 宋华, 翟永刚, 丁伟, 等. AM/AMPS 共聚物的合成与耐温抗盐性能研究[J]. 化学工业与工程技术, 2013, 34(5): 49-52.
- [4] 李子龙, 王春浩, 杜福胜, 等. 序列可控聚合[J]. 高分子通报, 2014, (8): 13-22.
- [5] 罗婕, 义建军, 胡杰, 等. 嵌段共聚物合成方法研究进展[J]. 化工新型材料, 2010, 38(4): 10-12, 19.
- [6] 李执芬, 王身国, 习复. 模板聚合——一类新的聚合方法[J]. 化学通报, 1981, 44(5): 1-5.
- [7] 沈家瑞. 模板聚合的发展和应[用]. 化工进展, 1985, 4(2): 20-22.
- [8] 张玉玺, 吴飞鹏, 李妙贞, 等. 聚烯丙基氯化铵模板存在下丙烯酸-丙烯酸共聚反应动力学研究[J]. 高分子学报, 2004, 35(6): 889-892.
- [9] 刘坤, 宋新旺, 祝仰文, 等. 胶体滴定法测定 P(AM-co-AMPSNa) 中 AMPSNa 含量[J]. 应用化工, 2015, 44(11): 2115-2119, 2127.
- [10] 王孟, 刘芝芳. 丙烯酸-丙烯酸共聚竞聚率的测定[J]. 南华大学学报(自然科学版), 2006, 20(1): 93-95.
- [11] 吕华华. 磺酸盐型聚丙烯酰胺研究[D]. 青岛: 中国石油大学, 2008. ■
- [12] 胡国文. 蓖麻油和环氧树脂改性水性聚氨酯-丙烯酸酯的合成与表征[J]. 精细化工, 2011, 28(8): 812-817.
- [13] Bagherzadeh M R, Mahdavi F, Ghasemi M, et al. Using nanoemeraldine salt-polyaniline for preparation of a new anticorrosive water-based epoxy coating[J]. Progress in Organic Coatings, 2010, 68: 319-322.
- [14] Furtak-Wrona K, Kozik-Ostrówka P, Jadwiszczak K, et al. Polyurethane acrylate networks including cellulose nanocrystals: A comparison between UV and EB-curing[J]. Radiation Physics and Chemistry, 2018, 142: 94-99.
- [15] Michael R K, Antoine B, Charlotte K W. Catalysts for CO₂/epoxide copolymerization[J]. Chemical Communications, 2011, 47: 141-163.
- [16] 罗荣昌, 周贤太, 杨智, 等. 均相体系中酸碱协同催化二氧化碳与环氧化物的环加成反应[J]. 化工学报, 2016, 67(1): 258-276.
- [17] 郑平. 碳酸钠的溶解度[J]. 纯碱工业, 1984, (2): 52-55. ■

(上接第 101 页)

- [9] Wang H R, Wang X, Zhao X Y. Synthesis and characterization of novel fluorine-containing water-based antirust coating[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2017. DOI: 10.1088/1757-899X/301/1/012005.
- [10] 胡国文. 蓖麻油和环氧树脂改性水性聚氨酯-丙烯酸酯的合成与表征[J]. 精细化工, 2011, 28(8): 812-817.
- [11] Liang S Y, Xu K, Liu H B, et al. Preparation and characterization of dimer fatty acid epoxy-acrylate resin hybrid emulsion for photocurable coatings[J]. Colloid and Polymer Science, 2019, 297: 1199-1211.
- [12] 申奇, 董阳, 魏桂丽, 等. UV 混杂固化生物基没食子酸环氧丙烯酸树脂制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(5): 166-169, 176.