

季铵化聚丙烯酸酯高分子表面活性剂的制备及表界面活性研究

魏 强¹, 王永军^{1*}, 王祎帆², 张国欣¹, 郭肖依¹

(1. 中海油(天津)油田化工有限公司, 天津 300452; 2. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:以(甲基)丙烯酸酯和 *N*-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺(DMAPMA)为主要单体、乙醇为溶剂,利用自由基聚合制备得到了两者的共聚物;利用氯丙醇对共聚物进行季铵化改性,得到了系列阳离子型高分子表面活性剂;考察了酯单体种类、酯单体与 DMAPMA 质量比、*N*-羟甲基丙烯酰胺(HAM)引入对产物水溶性和表界面活性的影响。结果表明,当酯单体与 DMAPMA 质量比在 2:1~1:2 范围内时,季铵化聚丙烯酸酯表面活性剂具有良好的水溶性,而季铵化聚甲基丙烯酸酯表面活性剂水溶性较差;季铵化聚丙烯酸酯能够降低水的表面张力,具有一定表面活性;季铵化聚丙烯酸酯具有良好的界面活性,当酯与 DMAPMA 质量比为 1:1 时,300 mg/L 季铵化丙烯酸异辛酯-DMAPMA 的油水界面张力可降低至 1.3×10^{-2} mN/m。

关键词:高分子表面活性剂;聚丙烯酸酯;表面张力;界面张力

中图分类号:TH3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)S2-0344-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.S2.069

Preparation of quaternary ammonium modified polyacrylate polymer surfactant and study on its surface/interface activity

WEI Qiang¹, WANG Yong-jun^{1*}, WANG Yi-fan², ZHANG Guo-xin¹, GUO Xiao-yi¹

(1. CNOOC EnerTech Oilfield Chemical Co., Ltd., Tianjin 300452, China;

2. College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: Random copolymers are prepared through radical polymerization with (meth) acrylate (four kinds of acrylate and five kinds of methyl acrylate) and *N*-(3-dimethylaminopropyl) methacrylamide (DMAPMA) as main monomers, and ethanol as solvent. A series of cationic random polymer surfactants are synthesized through modifying the copolymers by chloropropanol. The effects of the type of acrylate monomer, the mass ratio of acrylate monomer to DMAPMA and the addition of *N*-hydroxymethylacrylamide (HAM) on the water solubility and surface activity of the prepared surfactants are investigated. The results show that the modified polyacrylate surfactant has good water solubility when the mass ratio of acrylate monomer to DMAPMA is in the range of 2:1 to 1:2, while polymethacrylate surfactant shows poor water solubility. Quaternized polyacrylate can reduce the surface tension of water and has certain surface activity and interface activity. The interfacial tension between oil and water can be reduced to be $0.013 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ when the mass ratio of acrylate to DMAPMA is 1:1 and the concentration of quaternized copolymer of isooctyl acrylate and DMAPMA is $300 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Key words: polymeric surfactant; polyacrylate; surface tension; interface tension

与低分子量的表面活性剂结构类似,同时含有亲水和疏水部分的大分子即为高分子表面活性剂^[1]。不同于小分子表面活性剂,高分子表面活性剂的相对分子质量高于 $10^3 \sim 10^6$,其具有增黏增稠和降低表面张力的双重功能,已在涂料工业、化妆品行业、石油工业等领域受到了越来越广泛的关注^[2-5]。聚合物表面活性剂根据分子构型可分为嵌段型、接枝型和无规型 3 种^[6-7]。虽然无规型共聚物表面活性剂的分子结构不明确,但目前已应用于实际工业中的共聚物表面活性剂大多是由不同物

理、化学性质的单体通过共聚得到的无规共聚物表面活性剂。另外,高分子表面活性剂按照亲水部分带电性又可以分为阳离子型、阴离子型、非离子型和两性离子型^[8-9]。通过乳液聚合制备所得丙烯酸酯与甲基丙烯酸共聚物同时兼具疏水单元和亲水单元,在碱性环境下具有较好的表界面活性,是一种典型的阴离子型无规型高分子表面活性剂,能够有效吸附至油水界面,目前已有大量文献报道其可作为油田采出液处理用反相破乳剂^[10-12]。

本文采用(甲基)丙烯酸酯和 *N*-(3-二甲氨基

收稿日期:2022-03-02;修回日期:2022-04-07

作者简介:魏强(1976-),男,博士,高级工程师,研究方向为油气田采出液处理用油田化学药剂;王永军(1983-),男,本科,高级工程师,研究方向为油气田用油田化学药剂,通讯联系人,13662083059, wangyj11@cnooc.com.cn。

丙基)甲基丙烯酰胺(DMAPMA)为主要单体,通过改变丙烯酸酯种类和单体比制备得到了一系列无规共聚物;然后利用氯丙醇对共聚物进行了季铵化改性,制备得到了一系列阳离子型无规高分子表面活性剂,并研究了它们的表界面活性,为它们在石油工业领域的应用(例如反相破乳剂、稳泡剂、驱油剂等)提供了一定的基础认识。

1 实验部分

1.1 主要原料与仪器

丙烯酸甲酯(MA)、丙烯酸乙酯(EA)、丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸异辛酯(EHA)、甲基丙烯酸甲酯(MMA)、甲基丙烯酸乙酯(EMA)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸异辛酯(EHMA)、甲基丙烯酸月桂酯(LMA)、*N*-羟甲基丙烯酰胺(HAM)、DMAPMA、氯丙醇购自上海阿拉丁化学试剂厂;无水乙醇、偶氮二异丁腈(AIBN)购自成都科龙化学试剂厂;原油取自渤海某采油平台,密度 0.916 g/cm^3 。

WQF-520 型红外光谱仪(北京瑞利分析仪器有限公司),Bruker AVANCE III HD400 核磁共振仪(瑞士布鲁克公司),DSA30 界面参数一体测量仪(德国 KRUSS 公司),TX500C 旋转滴界面张力仪

(美国 CNG 公司)。

1.2 聚丙烯酸酯类高分子表面活性剂的制备

季铵化聚丙烯酸酯高分子表面活性剂的合成路线见图 1。参照文献[13]的报道,选择其中一组合成为例。第一步:在装有冷凝回流管、磁力搅拌子的三口瓶中加入无水乙醇、DMAPMA 与丙烯酸酯(单体质量浓度 50%),将三口瓶放入恒温磁力搅拌器中,升温至 55°C ,开启搅拌,然后通入氮气 30 min,待通气完毕后,将 AIBN(占单体质量的 0.5%)加入三口瓶,反应时间 10 h,得到淡黄色黏稠液体。第二步:将一定量第一步产物与等质量的无水乙醇加入三口瓶中,按照与第一步产物中 DMAPMA 等摩尔比加入 3-氯-1-丙醇,通入氮气 30 min 后拧紧瓶盖,放入 80°C 恒温磁力搅拌器中反应 16 h,得到最终产物的乙醇溶液;利用旋蒸除去乙醇,然后使用乙酸乙酯反复清洗 2~3 次,真空干燥后得到固体产物。需要特别说明的是,在第一步反应时,二元共聚加入 DMAPMA 与丙烯酸酯,三元共聚加入 DMAPMA、丙烯酸酯和 HAM,其中,*N*-羟甲基丙烯酰胺的质量占总单体的 5%。

不同产物的简写符号列于表 1,R 表示经过氯丙醇季铵化,下标表示丙烯酸酯与 DMAPMA 的质量比。

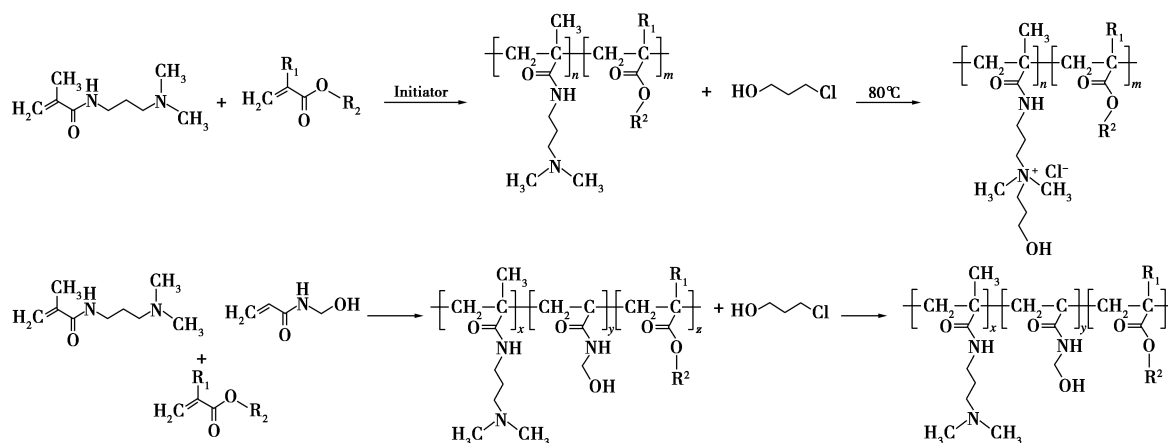


图 1 季铵化聚丙烯酸酯高分子表面活性剂的合成路线

表 1 不同产物的简写符号列表

酯	二元共聚物			三元共聚物		
	$m(\text{酯}):m(\text{DMAPMA})$			$m(\text{酯}):m(\text{DMAPMA})$		
	2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2
MA	R-PM ₂ D ₁	R-PM ₁ D ₁	R-PM ₁ D ₂	R-PM ₂ D ₁ M	R-PM ₁ D ₁ M	R-PM ₁ D ₂ M
EA	R-PE ₂ D ₁	R-PE ₁ D ₁	R-PE ₁ D ₂	R-PE ₂ D ₁ M	R-PE ₁ D ₁ M	R-PE ₁ D ₂ M
BA	R-PB ₂ D ₁	R-PB ₁ D ₁	R-PB ₁ D ₂	R-PB ₂ D ₁ M	R-PB ₁ D ₁ M	R-PB ₁ D ₂ M
EHA	R-PEH ₂ D ₁	R-PEH ₁ D ₁	R-PEH ₁ D ₂	R-PEH ₂ D ₁ M	R-PEH ₁ D ₁ M	R-PEH ₁ D ₂ M

续表

酯	二元共聚物			三元共聚物		
	$m(\text{酯}) : m(\text{DMPMA})$			$m(\text{酯}) : m(\text{DMPMA})$		
	2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2
MMA	R-PM ₂ D ₁	R-PM ₁ D ₁	R-PM ₁ D ₂	R-PM ₂ D ₁ M	R-PM ₁ D ₁ M	R-PM ₁ D ₂ M
EMA	R-PEM ₂ D ₁	R-PEM ₁ D ₁	R-PEM ₁ D ₂	R-PEM ₂ D ₁ M	R-PEM ₁ D ₁ M	R-PEM ₁ D ₂ M
BMA	R-PBM ₂ D ₁	R-PBM ₁ D ₁	R-PBM ₁ D ₂	R-PBM ₂ D ₁ M	R-PBM ₁ D ₁ M	R-PBM ₁ D ₂ M
EHMA	R-PEHM ₂ D ₁	R-PEHM ₁ D ₁	R-PEHM ₁ D ₂	R-PEHM ₂ D ₁ M	R-PEHM ₁ D ₁ M	R-PEHM ₁ D ₂ M
LMA	R-PLM ₂ D ₁	R-PLM ₁ D ₁	R-PLM ₁ D ₂	R-PLM ₂ D ₁ M	R-PLM ₁ D ₁ M	R-PLM ₁ D ₂ M

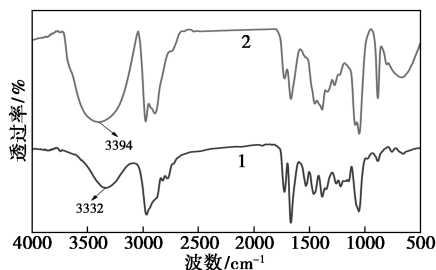
1.3 产物水溶性判断及表面张力的测定

称取 1 g 最终产物加入至 99 g 水中, 搅拌 2 h, 若能形成均相透明的溶液, 则判断该产物可水溶。以去离子水为溶剂, 将水溶性的产物配制成一系列不同浓度的水溶液, 利用界面参数一体化测量仪在室温下测定水溶液的表面张力, 利用旋转滴界面张力仪在 65℃ 下测定油水界面张力。

2 实验结果与讨论

2.1 反应产物结构的表征

以 R-PM₁D₁ 和 R-PM₁D₁M 为代表, 通过 IR 与 ¹HNMR 分析聚合物结构。图 2 显示了 R-PM₁D₁ 和 R-PM₁D₁M 的 IR 谱图。3 200~3 500 cm⁻¹ 的宽峰为 N—H 与—OH 的缔合峰, R-PM₁D₁M 比 R-PM₁D₁ 的波数更大, 这是由于 R-PM₁D₁M 中的 HAM 引入了更多的—OH, 从而造成峰位置的偏移; 2 975 和 2 822 cm⁻¹ 分别为—CH₃ 和—CH₂ 的反对称伸缩振动峰; 1 731 和 1 640 cm⁻¹ 处分别为酯基和酰胺中的 C=O 伸缩振动峰; 1 529 cm⁻¹ 处为酰胺中 N—H 的面内弯曲振动峰。由红外表征可判断 R-PM₁D₁ 和 R-PM₁D₁M 均已成功制备。

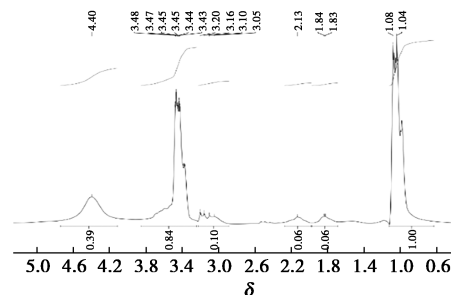


1—R-PM₁D₁; 2—R-PM₁D₁M

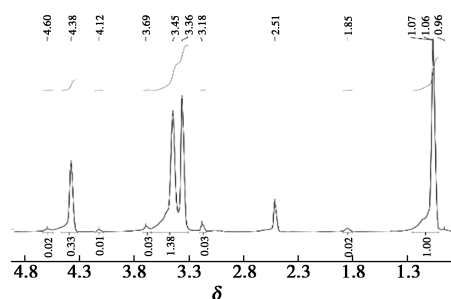
图 2 产物的红外谱图

图 3 显示了 R-PM₁D₁ 和 R-PM₁D₁M 的核磁氢谱。图中 $\delta = 4.40$ 对应 DMAPMA 中—C—CH₃, $\delta =$

3.47 对应丙烯酸甲酯中的—CH₂—, $\delta = 3.20$ 对应氯丙醇中—CH₂—OH, $\delta = 1.84$ 对应 DMAPMA 中—N—CH₂—CH₂—。核磁氢谱的结果表明单体已经发生了共聚。



(a) R-PM₁D₁



(b) R-PM₁D₁M

图 3 产物的核磁氢谱图

2.2 产物水溶性

丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯水溶性差, DMAPMA (或者季铵化后) 水溶性好, 反应时两者质量比必然会影响产物的水溶性。另外, 不同酯的亲水性也存在差异, 不同酯的反应产物水溶性也必然不同。实验合成所得 54 种产物的水溶性评价结果见表 2。酯与 DMAPMA 的质量比在 2:1~1:2 范围内时, 总体来说甲基丙烯酸酯参与的反应产物水溶性均较差, 丙烯酸酯参与的反应产物水溶性较好, 这可能是由于甲基丙烯酸酯的极性相对丙烯酸酯的极性更小、水溶性更差所致。

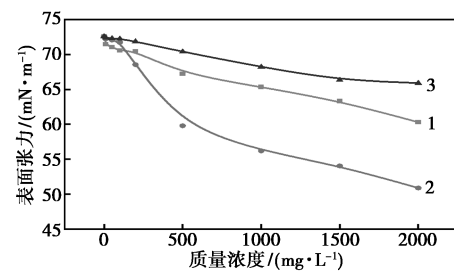
表 2 不同产物水溶性评价结果

酯	二元共聚物			三元共聚物		
	$m(\text{酯}):m(\text{DAPMA})$			$m(\text{酯}):m(\text{DAPMA})$		
	2:1	1:1	1:2	2:1	1:1	1:2
MA	Y	Y	Y	Y	Y	Y
EA	Y	Y	Y	Y	Y	Y
BA	Y	Y	Y	Y	Y	Y
EHA	N	Y	Y	N	Y	Y
MMA	N	N	Y	N	N	Y
EMA	N	N	Y	N	N	N
BMA	N	N	N	N	N	N
EHMA	N	N	N	N	N	N
LMA	N	N	N	N	N	N

注:Y 代表水溶;N 代表水不溶。

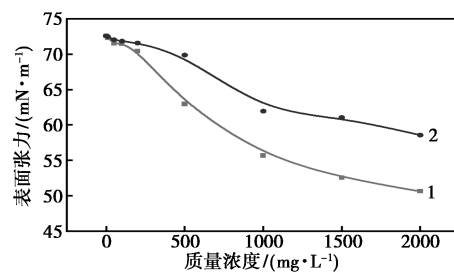
2.3 水溶性产物的表面张力

图 4 显示了不同二元共聚物表面活性剂在不同质量浓度下的表面张力。由图 4 可知,二元水溶性产物均可以降低水的表面张力,具有一定的表面活性。当酯与 DMAPMA 的质量比改变时,共聚物中 DMAPMA 含量最高时产物溶液表面张力最大,即表面活性最小;当酯与 DMAPMA 的质量比为 1:1 时产物溶液表面张力最小,表面活性最大。这可能是由于 DMAPMA 过多时,产物亲水性过强,表面活性相对较差;酯过多时,产物疏水性过强,表面活性相对较差;酯和 DMAPMA 质量相当时,产物两亲性相对



1—R-PB₂D₁; 2—R-PB₁D₁; 3—R-PB₁D₂

(c) R-PB_xD_y



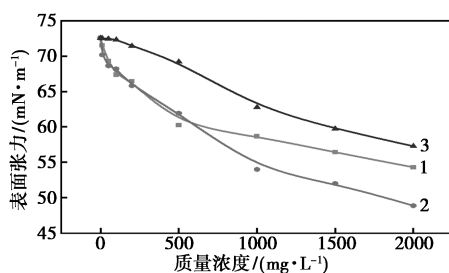
1—R-PEH₁D₁; 2—R-PEH₁D₂

(d) R-PEH_xD_y

图 4 二元共聚物表面活性剂表面张力测定结果

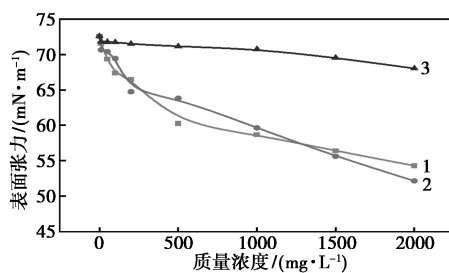
平衡,故表面活性最大。当酯与 DMAPMA 的质量比均为 1:1 时,4 种丙烯酸酯中 MA 与 DMAPMA 共聚物 R-PM₁D₁ 溶液的表面张力最小,表面活性最大,2 000 mg/L 时 R-PM₁D₁ 溶液的表面张力为 48.86 mN/m。

三元共聚物表面活性剂表面张力的测定结果见图 5。由图 5 可知,三元水溶性产物也可以降低水的表面张力,具有一定的表面活性。当酯与 DMAPMA



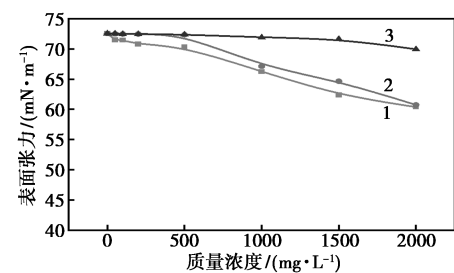
1—R-PM₂D₁; 2—R-PM₁D₁; 3—R-PM₁D₂

(a) R-PM_xD_y



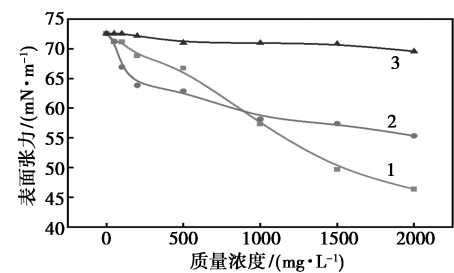
1—R-PE₂D₁; 2—R-PE₁D₁; 3—R-PE₁D₂

(b) R-PE_xD_y



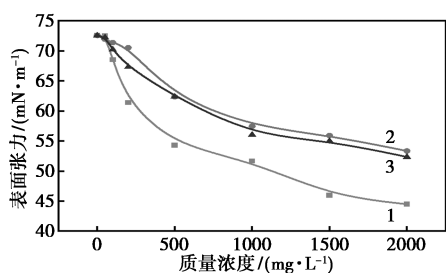
1—R-PM₂D₁M; 2—R-PM₁D₁M; 3—R-PM₁D₂M

(a) R-PM_xD_yM

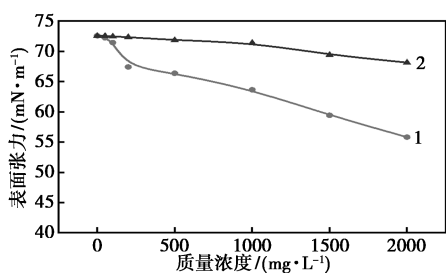


1—R-PE₂D₁M; 2—R-PE₁D₁M; 3—R-PE₁D₂M

(b) R-PE_xD_yM



1—R-PB₂D₁M; 2—R-PB₁D₁M; 3—R-PB₁D₂M
(c) R-PB_xD_yM



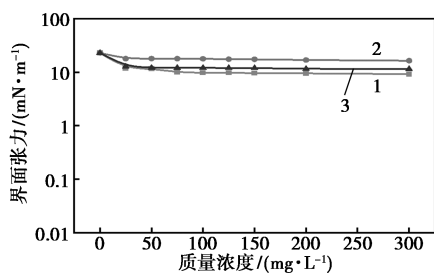
1—R-PEH₁D₁M; 2—R-PEH₁D₂M
(d) R-PEH_xD_yM

图 5 三元共聚物表面活性剂表面张力测定结果

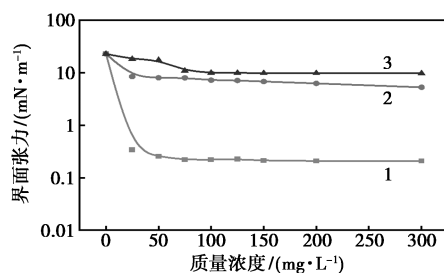
的质量比改变时,酯含量越高,产物溶液的表面张力越小,表面活性越高,这与二元共聚物表面活性剂的结果有明显区别。三元共聚物中引入了亲水性单体 HAM,这时产物亲水性较二元共聚物有所增强,因此随着酯单体含量增大,三元共聚物的两性增强,产物表面活性增强。当酯与 DMAPMA 的质量比均为 2:1 时,4 种丙烯酸酯中 BA 与 DMAPMA 共聚物 R-PB₂D₁M 溶液的表面张力最小,表面活性最大,2 000 mg/L 时 R-PB₂D₁M 溶液的表面张力为 44.47 mN/m。

2.4 水溶性产物的界面张力

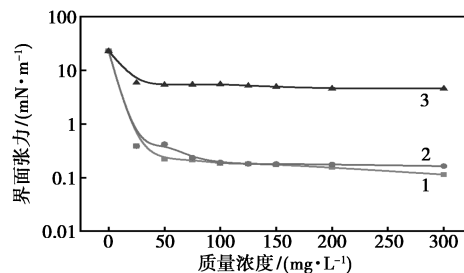
图 6 显示了不同二元共聚物表面活性剂在不同浓度下的界面张力。由图 6 可知,二元水溶性产物均可以降低原油/水的界面张力,部分产物在 100 mg/L 时便能够降低油水界面张力至 10⁻² mN/m。当酯与 DMAPMA 的质量比改变时,酯含量越高界面张力越



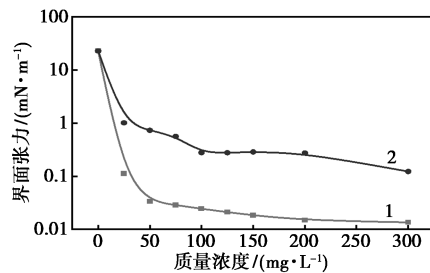
1—R-PM₂D₁; 2—R-PM₁D₁; 3—R-PM₁D₂
(a) R-PM_xD_y



1—R-PE₂D₁; 2—R-PE₁D₁; 3—R-PE₁D₂
(b) R-PE_xD_y



1—R-PB₂D₁; 2—R-PB₁D₁; 3—R-PB₁D₂
(c) R-PB_xD_y



1—R-PEH₁D₁; 2—R-PEH₁D₂
(d) R-PEH_xD_y

图 6 二元共聚物表面活性剂界面张力测定结果

小。EHA 与 DMAPMA 质量比为 1:1 时共聚物溶液的界面张力最小,界面活性最大。另外,上述实验结果还表明,二元共聚物表面活性剂降低界面张力的能力远远好于其降低表面张力的能力。这可能是由于二元共聚物表面活性剂在油水界面的吸附量远大于其在气液界面吸附量所导致。

三元共聚物表面活性剂的界面张力测定结果见图 7。由图 7 可知,三元水溶性产物也均可以降低原油/水的界面张力,具有良好的界面活性。与二元共聚物表面活性剂一样,当酯与 DMAPMA 的质量比改变时,酯含量越高产物溶液的界面张力越低,界面活性越强。当酯与 DMAPMA 的质量比均为 2:1 时,BA 与 DMAPMA 共聚物溶液的界面张力最小,界面活性最大。另外,对比二元共聚物表面活性剂和三元共聚物表面活性剂可以发现,二元共聚物降低界面张力的能力更强,这可能是由于三元共聚物的亲水性更强所致。

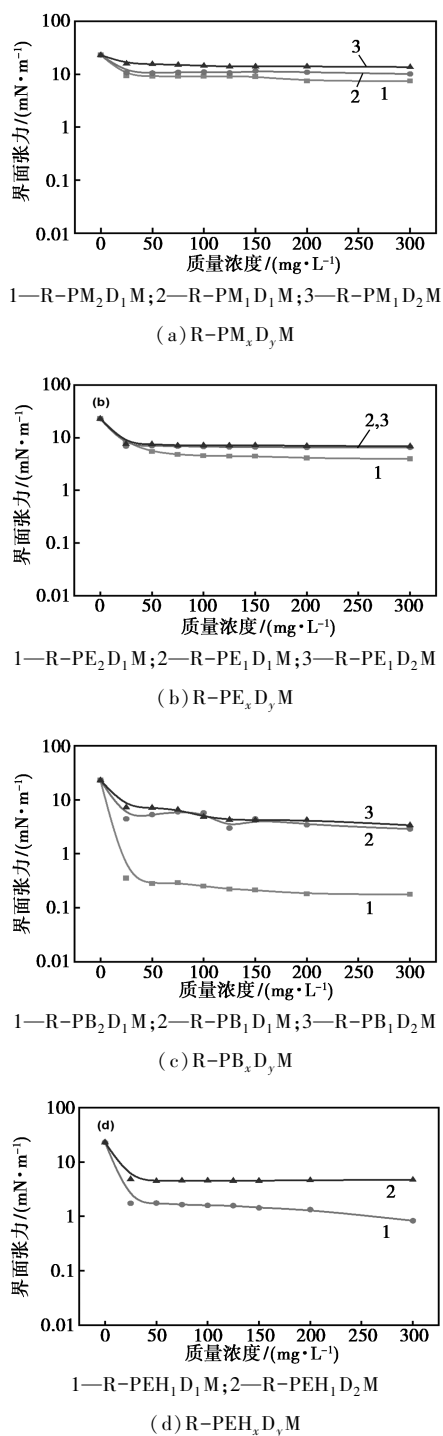


图7 三元共聚物表面活性剂表面张力测定结果

3 结论

(1) 采用溶液聚合后季铵化反应所得季铵化丙烯酸酯-DMAPMA 二元共聚物和季铵化丙烯酸酯-DMAPMA-HAM 三元共聚物具有良好的水溶性、表面活性和界面活性。

(2) 当酯与 DMAPMA 质量比在 2:1~1:2 范围内改变, 季铵化二元共聚物中酯与 DMAPMA 质量

比为 1:1 时表面活性最大, 季铵化三元共聚物的表面活性随着酯单体含量增大而增强。当酯与 DMAPMA 质量比为 1:1, 季铵化 MA-DMAPMA 共聚物溶液的表面张力最小, 2 000 mg/L 时溶液的表面张力为 48.86 mN/m; 当酯与 DMAPMA 的质量比为 2:1, 季铵化 BA-DMAPMA-HAM 共聚物溶液的表面张力最小, 表面活性最大, 2 000 mg/L 时溶液的表面张力为 44.47 mN/m。

(3) 当酯与 DMAPMA 质量比在 2:1~1:2 范围内改变, 季铵化二元共聚物和三元共聚物的界面活性随着酯含量增大而增强。所有水溶共聚物中, R-PEH₁D₁ 的油水界面张力最小, 300 mg/L 时油水界面张力可以降低至 1.3×10^{-2} mN/m。

参考文献

- [1] 肖进新. 高分子表面活性剂(I): 结构及分类[J]. 日用化学科学, 2015, 38(12): 8-20.
- [2] 曲寒洛, 许虎君. 聚氧乙烯醚型高分子表面活性剂的制备及性能[J]. 精细石油化工, 2018, 35(6): 49-52.
- [3] 陈洪, 张兰, 蒋金芳, 等. 磷酸盐型高分子表面活性剂的乳化性能研究[J]. 钻采工艺, 2018, 41(2): 95-97, 109.
- [4] 卢先博, 雒香, 王学川, 等. 高分子表面活性剂研究进展[J]. 中国洗涤用品工业, 2016, (8): 87-91.
- [5] 孙哲, 强西怀, 陈渭, 等. 新型阳-非离子型聚氨酯高分子表面活性剂的制备和性能研究[J]. 涂料工业, 2015, 45(10): 12-16, 35.
- [6] 杨珊, 徐洋, 高云龙. 无规共聚物 P(AA-co-BA) 的制备及表面活性研究[J]. 日用化学工业, 2020, 50(6): 387-391.
- [7] 牟静. 无规共聚物表面活性剂的合成及其结构对导电纤维性能的影响[D]. 西安: 陕西科技大学, 2013.
- [8] 费贵强, 谢萍浩, 王海花, 等. 磷酸盐型高分子表面活性剂的制备及性能研究[J]. 应用化工, 2020, 49(1): 114-119.
- [9] 吕斌, 刘慧慧, 李鹏飞, 等. 反应型高分子表面活性剂的研究进展[J]. 日用化学工业, 2019, 49(9): 601-608.
- [10] Li Y, Fang S W, Chen B, et al. Synthesis and interfacial properties of a novel inverse demulsifier of nanosized poly[(methylmethacrylate)-co-(ethyl acrylate)-co-(methacrylic acid)-co-(acrylamide)] latex[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2018, 39: 8: 1134-1139.
- [11] 王永军, 李成成, 郭海军, 等. 聚丙烯酸酯乳液类反相破乳剂除油机理[J]. 当代化工, 2021, 50(2): 352-356.
- [12] 余俊雄, 杨秘, 李冬宁, 等. 聚丙烯酸酯反相破乳剂的制备及其现场应用研究[J]. 工业水处理, 2020, 40(1): 37-39.
- [13] Wang Y F, Fang S W, Wang X J, et al. Synthesis of a novel reverse demulsifier with the characteristics of polyacrylate and polycation and its demulsification performance[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2021, e51200. ■