

油田化学品与油品添加剂

含辣素衍生结构的疏水缔合共聚物的制备及性能

纪 宽, 王春晖, 贾伟娜, 姜晓辉, 于良民*

(中国海洋大学 海洋化学理论与工程技术教育部重点实验室, 山东 青岛 266100)

摘要: 以微量(摩尔分数 0.05%)辣素衍生单体 *N*-(2-羟基-3-甲基丙烯酰胺-4,5-二甲基苄基)丙烯酰胺(HMMAM)为功能性单体, 丙烯酰胺、4-丙烯酰吗啉、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、甲基丙烯酸异冰片酯或甲基丙烯酸十八烷基酯为原料, 采用无助溶剂的无皂乳液聚合方式共聚合成了新型疏水缔合共聚物 PACIAM 和 PACSAM。采用 FTIR、¹HNMR、TGA、SEM 对其结构和形貌进行了表征, 探讨了共聚物的疏水缔合特性、耐温耐盐性、溶解性及缓蚀性能。结果表明, PACIAM 和 PACSAM 存在稳定的三维网状结构, 对应的临界缔合浓度分别为 4.5 和 4.0 g/L。质量浓度 10 g/L 的 PACIAM 和 PACSAM 溶液在 30 °C 下表观黏度分别可达 776 和 1224 mPa·s, 90 °C 下表观黏度保留率分别为 37.57% 和 41.44%, 在质量浓度为 10 g/L 的 NaCl 溶液中的表观黏度保留率分别为 37.57% 和 42.12%。PACIAM 和 PACSAM 溶解时间分别为 25 和 27 min。质量浓度 4 g/L 的共聚物溶液的缓蚀效率可达 96.76% 和 97.28%, 微量 HMMAM 的引入大大增加了共聚物的各项性能。

关键词: 共聚物; 无皂乳液聚合; 辣素; 疏水缔合; 溶解性; 缓蚀效率; 油田化学品

中图分类号: TE357 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 08-1706-11

Synthesis and properties of hydrophobic associating copolymers containing capsaicin derived moieties

Ji Kuan, Wang Chunhui, Jia Weina, Jiang Xiaohui, Yu Liangmin*

(Key Laboratory of Marine Chemistry Theory and Technology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, Shandong, China)

Abstract: New hydrophobic associating copolymers PACIAM and PACSAM were prepared by soap-free emulsion polymerization using trace (mole fraction 0.05%) capsaicin derived monomer *N*-[2-hydroxyl-3-acryl amino methyl-4,5-dimethylbenzyl]acrylamide (HMMAM) as functional monomer, and acrylamide, 1-morpholinoprop-2-en-1-one, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, isobornyl methacrylate or octadecyl methacrylate as raw materials. The structure and morphology of synthesized copolymers were characterized by FTIR, ¹HNMR, TGA and SEM, followed by evaluation on hydrophobic association characteristics, temperature and salt resistance, solubility and corrosion inhibition. Characterization results indicated that both were in stable three-dimensional network structure. Performance evaluation data showed that, the critical association concentrations of PACIAM and PACSAM were 4.5 and 4.0 g/L respectively with apparent viscosity at mass concentration of 10 g/L reached up to 776 and 1224 mPa·s at 30 °C, which demonstrated improved hydrophobicity with HMMAM added. Moreover, influence of temperature on apparent viscosity retention rates displayed that PACIAM and PACSAM at 90 °C still had corresponding apparent viscosity retention rates of 37.57% and 41.44%, indicating better temperature resistance. The dissolution time of PACIAM and PACSAM was 25 and 27 min, respectively. The corrosion inhibition efficiency of copolymer solutions at mass concentration 4 g/L could reach 96.76% and 97.28%. All these proved that introduction of trace HMMAM greatly enhanced the properties of copolymers.

Key words: copolymer; soap-free emulsion polymerization; capsaicin; hydrophobic association; solubility; corrosion resistance; oilfield chemicals

收稿日期: 2022-02-21; 定用日期: 2022-04-06; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220147

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFC0312101); 中央高校基本科研业务费专项资金(201762029)

作者简介: 纪宽(1997—), 男, 硕士生, E-mail: jikuanouc@163.com。联系人: 于良民(1964—), 男, 教授, E-mail: ylmouc@163.com。

共聚物驱^[1-2]是三次采油的重要手段之一,能够提高驱替流体的表观黏度,改变油水两相的流度比^[3-4],增强采油能力。但目前最常用的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)及其衍生物^[5]存在耐温耐盐性能差等缺点,无法适应高温高盐的油藏环境^[6],而且石油传输管道也面临腐蚀问题^[7]。因此,研究者们尝试了与其他耐受性功能单体共聚来改性 HPAM,并合成了新型疏水缔合共聚物^[8-10],增强了其耐温耐盐等性能。

辣素是一种含有酚羟基结构的生物碱,性能稳定。于晓琳等^[11]对辣素结构进行了分析,合成了一系列与其结构相似的酰胺类衍生物。由于多数非极性单体的水溶性较差,不易直接参加以水为溶剂的相关反应,因此, WU 等^[12]和付冰月等^[13]采用有机溶剂助溶及加入乳化剂的方式,使辣素先分散到水溶液中形成乳液,再引入到 HPAM 主链中,成功增强了共聚物的耐温耐盐性能,但有机助溶剂会使溶剂极性减小,削弱分子间氢键及缔合作用,大幅降低共聚物溶液的表观黏度,乳化剂会降低产品纯度且除杂困难。因此,开发一种无助溶剂无乳化剂的工艺,合成含辣素衍生结构的疏水缔合共聚物对三次采油的发展具有重要意义。

本文拟运用持续的超声作用先将辣素衍生单体 *N*-(2-羟基-3-甲基丙烯酰胺-4,5-二甲基苄基)丙烯酰胺(HMMAM)粉碎,使其分散成极细颗粒;再采用分步跟进引发和无皂乳液聚合的方式^[14]来合成新型的含辣素衍生结构的疏水缔合共聚物,以期以微量的 HMMAM 提高 HPAM 溶液的表观黏度和各项耐受性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

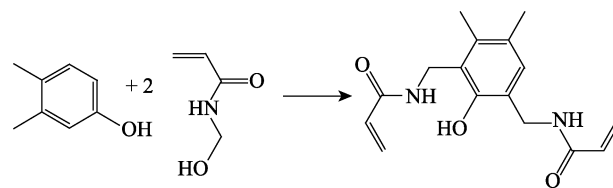
丙烯酰胺(AM),分析纯,江西九昌农科化工有限公司;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),分析纯,寿光市煜源化学有限公司;*N*-羟甲基丙烯酰胺,工业纯,淄博中森化工有限公司;3,4-二甲酚、4-丙烯酰吗啉(ACMO)、甲基丙烯酸异冰片酯

(IBOMA)、甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)、偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)、浓硫酸、无水乙醇、NaCl、MgCl₂、无水 CaCl₂、石油醚、乙酸乙酯、浓盐酸(质量分数 37%),分析纯,六亚甲基四胺,化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

Avatar 380 傅里叶变换红外光谱仪,美国 Thermo Nicolet 公司;Avance III 600 MHz 核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司;DV-I 旋转黏度计,美国 Brookfield 公司;CPX 5800H-C 台式超声波清洗机,美国 Branson 公司;STA 449 热重分析仪,德国耐驰公司;TM-1000 和 Flex SEM-1000 II 扫描电子显微镜,日本 Hitachi 公司;OLS 4000 激光共聚焦显微镜,日本 Olympus 公司;Alpha 1-4/2-4 LSC Basic 冷冻干燥机,德国 Christ 公司;DDSJ-308F 电导率仪,上海雷磁公司;Q235 (50 mm×10 mm×3 mm) 钢条,山东省晟鑫科技有限公司。

1.2 辣素衍生单体 HMMAM 的合成

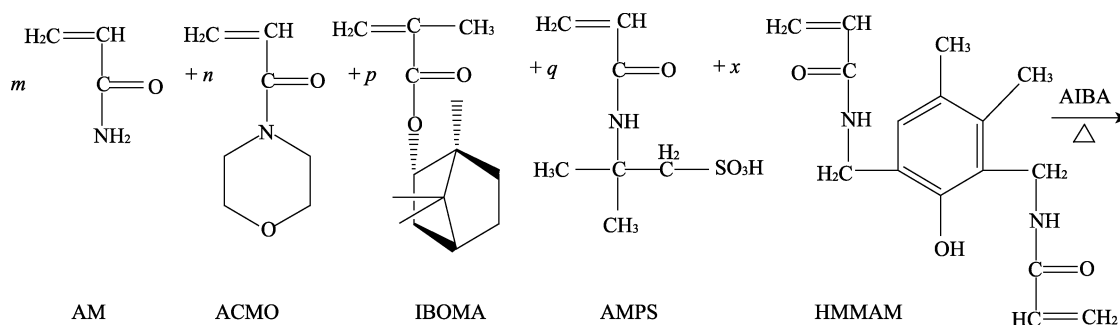
合成路线如下所示:

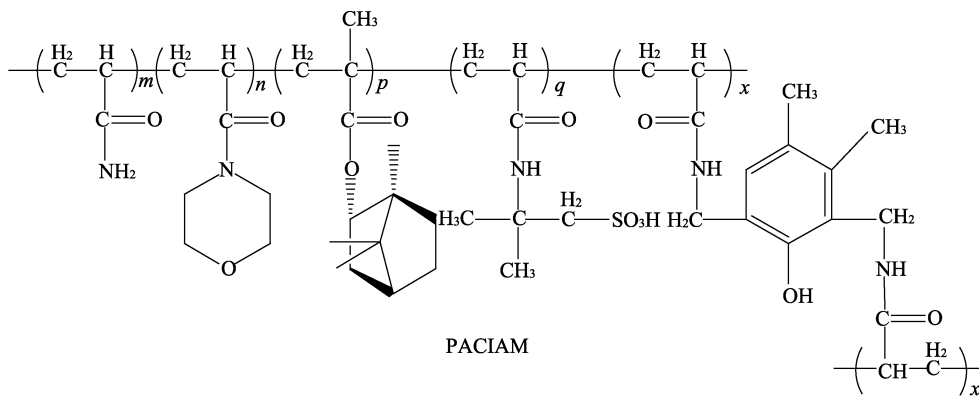


将 3,4-二甲酚 12.20 g (0.1 mol) 和 *N*-羟甲基丙烯酰胺 20.20 g (0.2 mol) 加入装有搅拌、冷凝装置的 250 mL 三口烧瓶中,加入 100 mL 无水乙醇,搅拌 20 min 使其充分混合。用恒压分液漏斗在 20 min 内缓慢滴加 10 mL 浓硫酸引发反应,滴加结束后保持恒温 35 °C 连续反应 72 h,由薄层色谱法(TLC)〔*V*(石油醚):*V*(乙酸乙酯)=1:4)跟踪反应过程。待反应结束后,用无水乙醇反复洗涤和抽滤,除去杂质,再经无水乙醇重结晶得到辣素衍生单体 HMMAM,产率为 89.23%,熔点:206.2 °C。

1.3 含辣素衍生结构的疏水缔合共聚物(PACIAM)的合成

合成路线如下所示:





准确称量 0.0288 g (0.1 mmol) HMMAM 于 45.0 mL 去离子水中 (总溶剂量的 1/4), 超声分散 30 min 得到悬浊液; 13.356 g (187.9 mmol) AM、1.036 g (5.0 mmol) AMPS 于 45.0 mL 去离子水中 (1/4), 搅拌溶解后加入 0.18 g (4.5 mmol) NaOH 调整溶液 pH=7, 滴加 0.72 g (5.0 mmol) ACMO 和 0.50 g (2.0 mmol) IBOMA 于溶液中; 将乳液混合均匀。量取 90.0 mL 去离子水 (总溶剂量的 1/2) 于装有搅拌、冷凝装置的三口烧瓶中, 恒温 70 °C。单体总质量分数为 8%。将混合单体分 5 次加入三口烧瓶中, 每次加入 20%, 第一次和第二次加料间隔 40 min, 后续间隔 20 min; 每次加料的同时, 通过一次性注射器将 0.0271 g (0.1 mmol) 引发剂 AIBA 分 5 次加入, 时间间隔同混合单体加料, 加量分别为总质量的 40%、15%、15%、15%、15%, 在 70 °C 恒温下共反应 5 h, 得到 1 次产物。

待 1 次产物降至室温后, 用无水乙醇作为沉淀剂, 通过反复搅拌与洗涤析出 2 次产物, 转移至 40 °C 真空干燥箱中干燥 24 h, 得到真空干燥的 PACIAM, 产率为 93.70%。

待 1 次产物降至室温后, 在 -80 °C 预冻后放入真空冷冻干燥机中冻干 24 h, 得到冷冻干燥的 PACIAM。

其余产物的制备方法同上, 各个产物的原料组成及用量见表 1。

表 1 不同共聚物各单体的用量

Table 1 Amount of monomers in different copolymers

共聚物	摩尔分数/%						产率 /%
	AM	ACMO	IBOMA	SMA	AMPS	HMMAM	
PAA	97.50	0	0	0	2.50	0	98.07
PACA	95.00	2.5	0	0	2.50	0	97.62
PACIA	94.00	2.5	1.00	0	2.50	0	95.75
PACSA	94.30	2.5	0	0.70	2.50	0	95.04
PACIAM	93.95	2.5	1.00	0	2.50	0.05	93.70
PACSAM	94.25	2.5	0	0.70	2.50	0.05	92.43

1.4 结构表征

FTIR 测试: 将少量 HMMAM 或共聚物样品与

光谱纯 KBr 研磨均匀, 压片, 用傅里叶变换红外光谱仪在 4000~400 cm⁻¹ 波数范围内进行测试。

¹HNMR 测试: 以四甲基硅烷为内标, 分别用氘代二甲亚砜 (DMSO-d₆) 溶解 HMMAM 粉末, 氘代水 (D₂O) 溶解共聚物粉末并转移至核磁管中, 用核磁共振波谱仪进行测试。

SEM 观察: 将冷冻干燥的共聚物样品用导电胶固定在样品台上, 喷金后分别用 TM-1000 和 Flex SEM-1000 II 扫描电子显微镜观察共聚物微观形貌, 其中前者用来观察共聚物的整体微观形貌, 后者用来观察局部微观形貌。

激光共聚焦显微镜观察: 将冷冻干燥的共聚物样品 (呈薄饼状) 直接置于激光共聚焦显微镜镜头下, 观察其表现形貌。

TGA 测试: 用热重分析仪测定共聚物的 TGA 曲线并绘制 DTG 曲线, 其中氮气作为保护气体和吹扫气体, 升温速率为 10 °C/min, 测温范围 30~800 °C。

1.5 性能测试

1.5.1 单体转化率的测定

单体转化率按照式 (1) 进行计算:

$$\alpha/\% = m_2/m_1 \times 100 \tag{1}$$

式中: α 为单体转化率, %; m_1 、 m_2 分别为反应前所有单体的总质量和反应后共聚物的总质量, g。

1.5.2 表观黏度和疏水缔合特性的测定

称量不同质量的共聚物粉末于 150 mL 去离子水中, 常温下加入磁子磁力搅拌 10 h 使其充分溶解 (期间由于体系表观黏度会不断升高, 需调整磁子转速, 形成约 2 cm 深漩涡, 下同), 配成质量浓度为 0.1~12 g/L 的溶液, 在恒温 30 °C 用旋转黏度计 (5 号转子, 转速 100 r/min, 下同) 测定共聚物溶液的表观黏度。

1.5.3 耐温性能测试

配成质量浓度为 10 g/L 的共聚物溶液, 分别在恒温水浴锅中从指定温度 θ_1 升温至不同温度 θ_2 , 测定共聚物溶液的表观黏度, 表观黏度保留率 A_1 按式 (2) 进行计算:

$$A_1/\% = \eta_2/\eta_1 \times 100 \tag{2}$$

式中: η_1 为 30 °C 下共聚物水溶液的表现黏度, mPa·s; η_2 为 θ_2 下共聚物水溶液的表现黏度, mPa·s。

1.5.4 耐盐性能测试

称量不同质量的 NaCl、MgCl₂ 和无水 CaCl₂ 于 150 mL 去离子水中配成不同质量浓度的盐溶液并加入 1.5 g 共聚物粉末 (质量浓度为 10 g/L), 待溶液均一稳定后, 在恒温 30 °C 测定共聚物溶液的表现黏度, 表现黏度保留率 A_2 按式 (3) 进行计算:

$$A_2/\% = \eta_3/\eta_1 \times 100 \quad (3)$$

式中: η_1 为 30 °C 下共聚物水溶液的表现黏度, mPa·s; η_3 为 30 °C 下盐溶液的表现黏度, mPa·s。

1.5.5 溶解速率的测定

参照 GB/T 12005.8—1989^[15], 准确称量 (0.04±0.001) g 共聚物粉末, 溶于 100 mL 去离子水中, 在恒温 30 °C 用电导率法测定共聚物的溶解速率。

1.5.6 缓蚀性能测定

配制 1 mol/L 盐酸作为腐蚀介质, 在广口瓶中分别加入不同质量的共聚物粉末, 磁力搅拌使其充分溶解, 配成质量浓度为 1~10 g/L 的共聚物溶液以及无共聚物的空白对照组; 分别用 800、1000、1200、2000 目砂纸打磨 Q235 钢条, 用无水乙醇清洗并晾干, 称量其质量为 M_1 , 用细绳悬挂钢条放置到广口瓶中, 使钢条不触碰瓶壁, 与溶液充分接触。将广口瓶放置于 30 °C 恒温水浴锅中恒温 24 h, 取出钢条放置于除锈液 [75 mL 浓盐酸+75 mL 去离子水+1.5 g (10.7 mmol) 六亚甲基四胺] 中超声 5 min 除去表面腐蚀物, 其中, 在盐酸浓度为 1 mol/L, 用无水乙醇冲洗干净后晾干, 称量其质量为 M_2 , 腐蚀速率 (V) 和缓蚀效率 (E) 分别按式 (4) 和 (5) 进行计算:

$$V = (M_1 - M_2) / (S \times t) \quad (4)$$

$$E/\% = (V_0 - V) / V_0 \times 100 \quad (5)$$

式中: V_0 和 V 分别为无共聚物和加入共聚物的腐蚀速率, mg/(cm²·h); M_1 和 M_2 分别为钢条腐蚀前后的质量, mg; S 为钢条表面积, cm²; t 为浸泡时间, h; E 为共聚物的缓蚀效率, %。

2 结果与讨论

2.1 表征及性能

2.1.1 FTIR 分析

对 HMMAM、PACSAM 和 PACIAM 进行了 FTIR 测试, 结果见图 1。

由图 1 可知, 对于 HMMAM 来说, 3483 cm⁻¹ 处为 N—H 键的伸缩振动吸收峰; 3268 cm⁻¹ 处为 O—H 键的伸缩振动吸收峰; 1655 cm⁻¹ 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰; 1622、1593、1538 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于苯环骨架的 C=C 键的弯曲振动。对于 PACIAM 来说, 3442 cm⁻¹ 处为 N—H 键的伸缩振动

吸收峰; 1643 cm⁻¹ 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰; 1180 cm⁻¹ 处为 C—O 键的伸缩振动吸收峰; 1116 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于吗啉基团的 C—O—C 键的伸缩振动; 1039 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于磺酸基的 S=O 键的伸缩振动; 901 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于苯环的 C—H 键的弯曲振动。对于 PACSAM 来说, 3435 cm⁻¹ 处为 N—H 键的伸缩振动吸收峰; 1656 cm⁻¹ 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰; 1185 cm⁻¹ 处为 C—O 键的伸缩振动吸收峰; 1112 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于吗啉基团的 C—O—C 键的伸缩振动; 1039 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于磺酸基的 S=O 键的伸缩振动; 877 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于苯环的 C—H 键的弯曲振动。

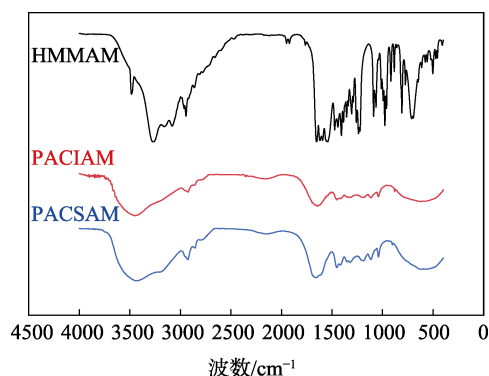


图 1 样品的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of samples

2.1.2 ¹HNMR 分析

对 HMMAM、PACSAM 和 PACIAM 进行了 ¹HNMR 测试, 结果见图 2。

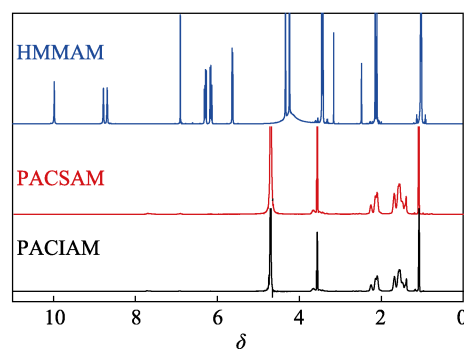


图 2 样品的 ¹HNMR 谱图

Fig. 2 ¹HNMR spectra of samples

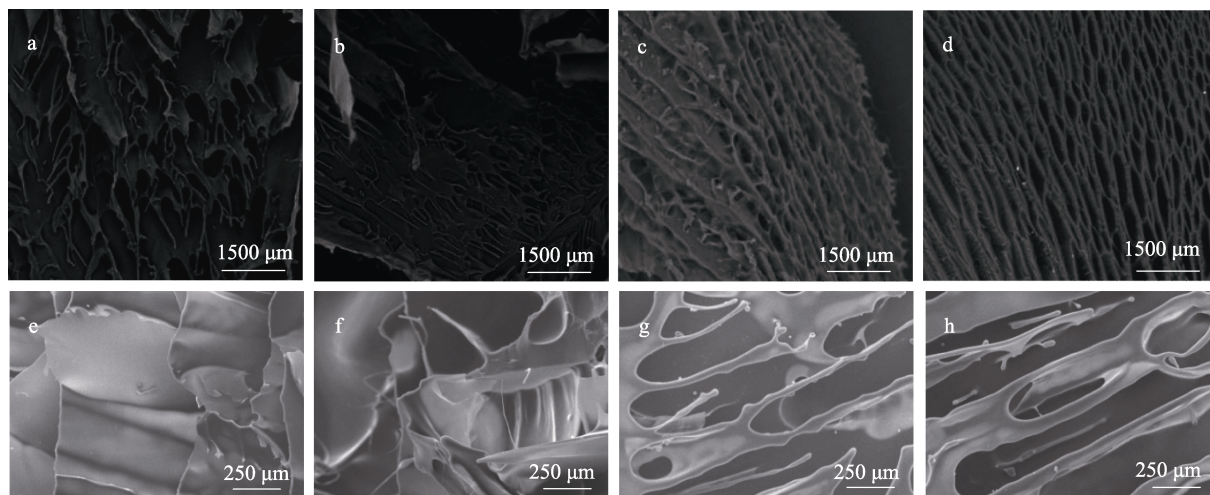
由图 2 可知, 对于 HMMAM 来说, $\delta=9.96$ 为酚羟基 O—H 氢的化学位移; $\delta=8.75$ 和 8.66 为亚氨基 N—H 氢的化学位移; $\delta=6.89$ 为 =CH—氢的化学位移; $\delta=6.28$ 和 5.64 分别为 =CH₂ 氢的化学位移; $\delta=4.37$ 和 4.24 分别为 —CH₂—氢的化学位移; $\delta=2.17$ 和 2.12 分别为苯基—CH₃ 氢的化学位移。对于 PACIAM 来说, $\delta=7.70$ 为苯环不饱和—CH 氢的化学位移; $\delta=$

4.69 为 AM 中—NH₂ 氢的化学位移; $\delta=3.68$ 为 AMPS 中—CH₂—S 氢的化学位移; $\delta=3.57$ 附近为 ACMO 吗啉六元环中—CH₂ 氢的吸收带; $\delta=1.59$ 和 2.12 附近为共聚物主链中—CH₂ 和—CH 氢的化学位移; $\delta=1.09$ 为 IBOMA 中—CH₃ 氢的化学位移。对于 PACSAM 来说, $\delta=7.71$ 是苯环不饱和—CH 氢的化学位移; $\delta=4.72$ 为 AM 中—NH₂ 氢的化学位移; $\delta=3.69$ 为 AMPS 中—CH₂—S 氢的化学位移; $\delta=3.57$ 附近为

ACMO 吗啉六元环中—CH₂ 氢的化学位移; $\delta=1.58$ 和 2.13 附近为共聚物主链中—CH₂ 和—CH 氢的化学位移; $\delta=1.11$ 为 SMA 长链中—CH₃ 氢的化学位移。

2.1.3 SEM 分析

图 3 为共聚物的 SEM 图。其中, 图 3a、b、c、d 分别为 TM-1000 扫描下共聚物的整体微观形貌图, 图 3e、f、g、h 分别为 Flex SEM-2000 扫描下共聚物的局部微观形貌图。



a、e—PACIA; b、f—PACSA; c、g—PACIAM; d、h—PACSAM

图 3 疏水缔合共聚物的 SEM 图

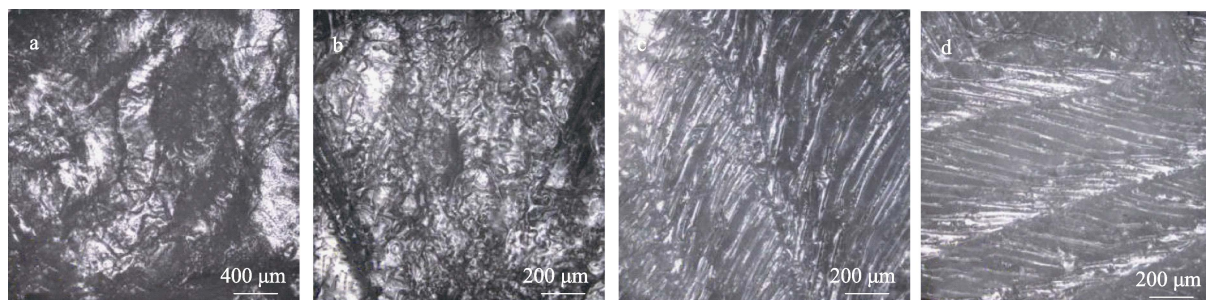
Fig. 3 SEM images of hydrophobically associating copolymers

由图 3a、e、b 和 f 可知, 共聚物 PACIA 和 PACSA 表面凹凸不平, 多为块状堆积和线性堆积, 表面为杂乱无章的网络交织, 内部无均匀孔隙, 仅存在较弱的物理交联结构^[16], 主要依靠分子间范德华力和氢键的作用保持^[17], 受到外力作用很容易断裂, 共聚物性能也会大幅下降, 这也是传统意义上的聚丙烯酰胺类共聚物在三次采油领域的明显缺陷。加入 HMMAM 的共聚物 PACIAM 和 PACSAM(图 3c、g、d 和 h) 表面出现了许多网络和孔隙, 孔隙排列有序、网络紧密相连, 形成很好的夹层结构, 这种交联现象为化学交联和物理交联的协同作用^[18], 其中化学

交联起到主要作用。HMMAM 由于自身化学性质使共聚物分子的交联度提高, 三维构型更具延展性, 分子间缔合作用更强, 在低能条件下能形成稳定的网状结构, 共聚物即使在油藏苛刻环境中, 将依然能够发挥优异的性能, 共聚物溶液也可以保留较大的表现黏度, 以此有效驱替原油。其中 PACSAM 相比 PACIAM 孔隙更多且更完整, 这与疏水基团的疏水性有一定关联, 即疏水能力 SMA > IBOMA。

2.1.4 激光共聚焦显微镜分析

图 4 为共聚物在激光共聚焦显微镜观察下的微观形貌图。



a—PACIA; b—PACSA; c—PACIAM; d—PACSAM

图 4 疏水缔合共聚物的激光共聚焦显微镜观察图

Fig. 4 Laser confocal microscopy images of hydrophobically associating copolymers

由图 4a、b 可见, PACIA 和 PACSA 表面凹凸不平, 表面没有明显的层状结构, 多为块状堆积, 而 PACIAM 和 PACSAM 具有明显的夹层且层间距均匀, 形成了很好的三维结构 (图 4c、d)。这从另一角度更好地解释了 HMMAM 将赋予共聚物优良性能。

2.1.5 热重分析

4 种疏水缔合共聚物的 TGA、DTG 曲线分别如图 5a 和 b 所示。

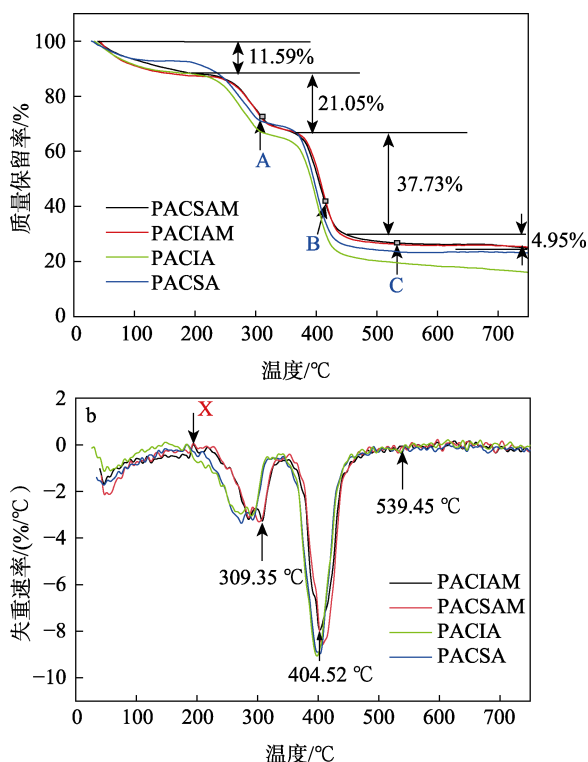


图 5 疏水缔合共聚物的 TGA (a) 及 DTG (b) 曲线
Fig. 5 TGA (a) and DTG (b) curves of hydrophobically associating copolymers

由图 5a、b 可知, 4 种疏水缔合共聚物的 TGA 曲线变化趋势基本一致, 大致分为 4 个阶段。以 PACSAM 为例进行讨论。第一阶段在 30~188 °C 之间, 共聚物平缓失重, 质量损失率约 11.59%, 主要归因于亲水基团 (如 $-\text{NH}_2$) 极易吸收水分, 在 1 次产物处理过程中有未挥发的溶剂及在保存过程中吸收了空气中的水气, 因此本阶段主要为水气的缓慢蒸发; 在 DTG 曲线中此段的值较小且趋势平缓。第二阶段在 188~364 °C 之间, TGA 曲线变陡, 共聚物失重加快, 质量损失率约 21.05%。这是因为, 共聚物侧链逐渐断裂并降解, 酰胺基团的热分解以及亚胺化反应^[19]破坏了分子结构, 其中 A 点失重最剧烈, 温度为 309.35 °C; 此外, X 点之后, PACSAM 的失重速率小于 PACSA, 即 PACSAM 失重速率更慢、失重温度更高, 归因于 HMMAM 的苯环结构增加了空间位阻和分子刚性, 阻碍分子链热运动并抑制链断

裂, 因此共聚物稳定性提高。第三阶段在 364~448 °C 之间, 共聚物失重速率最快、质量损失率最大, 约 37.73%, 此时分子主链热降解并断裂, 导致质量大量损失, 在 404.52 °C 失重速率达到峰值。第四阶段在 448~539 °C 之间, 质量损失率仅 4.95%, 主要是共聚物炭化后残留物的失重。在 539.45 °C 之后, 失重速率接近于 0, PACSAM 热失重结束, 总质量损失率为 75.32%。

从实验结果可以看出, 引入辣素衍生单体 HMMAM 的共聚物质量损失更少、热稳定性提高, 尤其是在第二阶段阻碍了侧链断裂, 因此拥有更好的耐温性能, 在强化采油领域可以更好地发挥作用。

2.2 共聚物的性能测试分析

2.2.1 共聚物反应条件的考察

共聚物的性能会受到多种因素的影响, 其中单体的种类和占比、引发剂用量、反应温度和时间是最主要影响因素。运用控制变量法对上述条件进行逐一优化, 得出最佳的反应条件为单体总质量分数为 8%, 引发剂用量为总单体物质的量的 0.05%, 反应温度为 70 °C, 反应时间为 5 h。

2.2.2 共聚物的疏水缔合特性分析

共聚物的表观黏度与溶液质量浓度的关系如图 6 所示, 图 6b 为图 6a 的局部放大图。

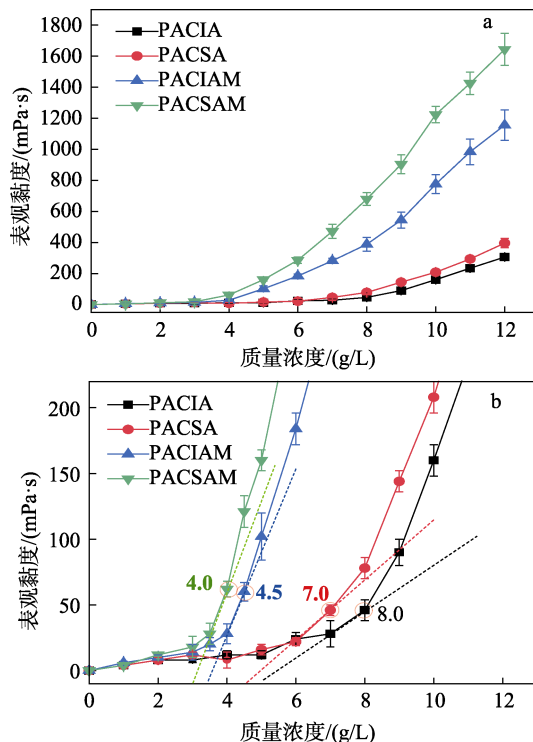


图 6 共聚物溶液的表观黏度与质量浓度的关系
Fig. 6 Relationship between apparent viscosity and mass concentration of copolymer solutions

由图 6 可知, 在低质量浓度, 共聚物水溶液的表观黏度都呈平缓上升的趋势且表观黏度很低; 当

达到一定质量浓度时, PACIA 和 PACSA 表观黏度小幅上升, 而 PACIAM 和 PACSAM 表观黏度增幅巨大。共聚物分子链中引入了疏水基团, 呈现疏水缔合特性^[20], 流体力学体积增加, 溶液表观黏度提高。共聚物溶液表观黏度急剧增加所对应的溶液质量浓度被称作临界缔合浓度 (CAC)^[21-22]。当质量浓度小于 CAC 时, 共聚物分子间碰撞几率小, 疏水基团规避水分子使分子链向内弯曲蜷缩, 表现为分子内的缔合^[23], 减小了流体力学体积且溶液表观黏度很低; 当质量浓度逐渐升高并超过 CAC 时, 分子间的碰撞几率逐渐增大, 分子间缔合占主导作用, 在疏水缔合作用下形成了动态的三维物理交联网络, 表观黏度大幅提高。运用无皂乳液聚合的方式将微量辣素衍生单体 (摩尔分数为 0.05%) 直接引入共聚物主链中, 能够使共聚物形成更稳定的化学交联网络, 疏水缔合特性被进一步增强。PACIA、PACSA、PACIAM 和 PACSAM 的 CAC 分别为 8.0、7.0、4.5 和 4.0 g/L; 质量浓度为 10 g/L 共聚物溶液的表观黏度分别为 160、208、776 和 1224 mPa·s, 同一质量浓度下的表观黏度大小顺序为 PACSAM>PACIAM>PACSA>PACIA。由此可得出, SMA 疏水性能更好, 加入辣素衍生单体 HMMAM 后, 疏水缔合共聚物的表观黏度大幅提升, CAC 降低。

2.2.3 共聚物的耐温性能分析

质量浓度为 10 g/L 的共聚物溶液的表观黏度与温度的关系如图 7 所示, 图 7b 为图 7a 的局部放大图。

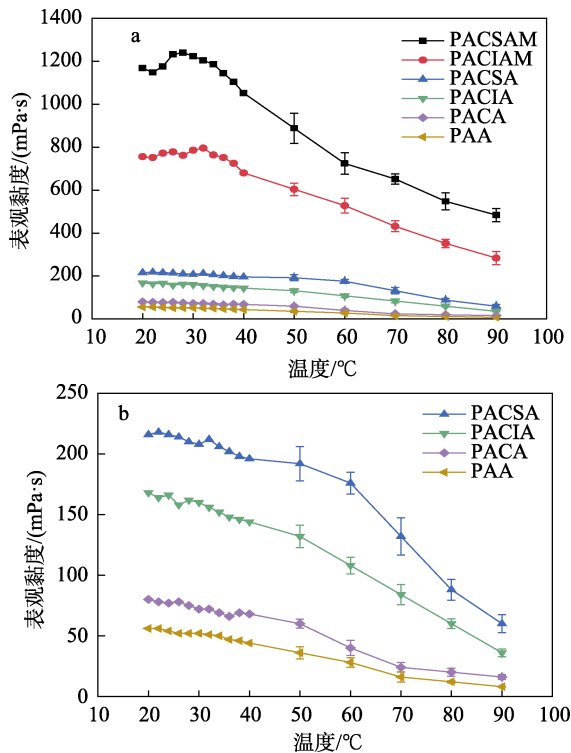


图 7 温度对共聚物溶液表观黏度的影响

Fig. 7 Effect of temperature on apparent viscosity of polymer solution

由图 7 可知, 随着温度的上升, 共聚物 PAA、PACA、PACIA、PACSA 溶液的表观黏度递减, 这符合 Arrhenius 定律^[24]。温度升高使分子热运动增强, 分子间缔合作用以及范德华力和氢键作用减弱, 物理交联网络被破坏, 溶液表观黏度降低; 其中, 吗啉基团的六元杂环结构增大了流体力学体积, 并使共聚物 PACA 表观黏度有所增加, 但耐温性能较差; PACIA 和 PACSA 存在较弱的疏水缔合作用力, 耐温性能略有增强, 当温度升至 90 °C 时, 表观黏度保留率分别为 21.43% 和 27.78%。PACIAM 和 PACSAM 表观黏度呈先小幅上升后递减的趋势, 由于疏水缔合作用是一个吸热的熵增过程^[25], 且 HMMAM 增强了共聚物的疏水缔合作用力, 温度升高使分子间疏水缔合性能提升, 表现为增稠现象, 因此, 在 20~28 °C 时, 溶液表观黏度略微上升; 随着温度的持续升高, 分子热运动增强并削弱疏水缔合作用, 动态的物理交联三维网络被破坏, 所以表观黏度持续降低。但通过无皂乳液聚合的方式将微量辣素衍生单体 HMMAM 引入共聚物主链, 能够使其分子链间形成相当稳定的化学交联结构, 即便在范德华力和氢键作用减弱的情况下, 其性能依然能在一定温度范围内维持, 所以 PACIAM 和 PACSAM 表现出良好的耐温性能, 在 90 °C 的表观黏度可达到 284 和 484 mPa·s, 保留率分别为 37.57% 和 41.44%, 这个结果也与 TGA 结果相符合。

图 8 为共聚物的 $\ln\eta-1/T$ 关系图。

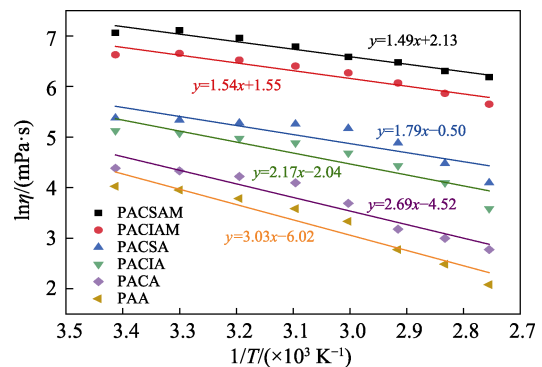


图 8 共聚物的 $\ln\eta-1/T$ 曲线

Fig. 8 Plots of $\ln\eta-1/T$ for copolymers

由图 8 计算共聚物的黏流活化能 E_a ^[26], 验证共聚物的耐温性能。 E_a 运用 Arrhenius 定律的推导公式 (6) 来计算^[27]:

$$\ln\eta = \frac{E_a}{R \times T} + \ln A \quad (6)$$

式中: η 为共聚物溶液的表观黏度, mPa·s; E_a 为黏流活化能, kJ/mol; T 为热力学温度, $1 \times 10^{-3} K$; R 为

摩尔气体常数, $8.314472 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; A 为指前因子, $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

通过线性拟合得到 $\ln \eta - 1/T$ 曲线, 计算出共聚物 PAA、PACA、PACIA、PACSA、PACIAM、PACSAM 的 E_a 分别为 25.193、22.366、18.042、14.883、12.804 和 12.389 kJ/mol 。黏流活化能越低, 对温度的敏感性越低, 耐温性越好。比较得出, 引入辣素衍生单体的共聚物 E_a 明显更低, 这是因为, HMMAM 存在刚性苯环结构且单体间能够通过化学交联形成稳定的网络结构, 分子链侧基的空间位阻效应增强, 分子热运动阻力大, 高温对范德华力和氢键的破坏减弱。

2.2.4 共聚物的耐盐性能分析

对共聚物的耐盐性能进行了分析, 结果如图 9 所示, 图 9b 为图 9a 的局部放大图。由图 9 可知, 随着盐质量浓度的增加, PAA 和 PACA 的表观黏度逐渐下降, 由于分子间仅存在静电斥力, 溶液中的离子增强了共聚物离子间的排斥力, 分子链收缩弯曲, 溶液表观黏度下降。由图 9a、b 可知, PACSAM、PACIAM、PACSA 和 PACIA 的表观黏度呈现先小幅上升后平缓下降的趋势, 当质量浓度分别为 0.6 和 1 g/L 时, PACIA 和 PACSA 的表观黏度略有增加, 呈现反聚电解质效应^[28], 此时疏水缔合作用力超过静电排斥的影响, 而且 NaCl 使溶剂极性提升, 疏水基团为规避水分子使分子间疏水缔合作用加强, 范德华力和氢键作用增强, 分子更易聚集, 溶液表观黏度增大^[29]。但随着 NaCl 质量浓度继续增高, 静电斥力逐渐超过疏水缔合作用, 物理交联结构被破坏, 溶液表观黏度持续下降。HMMAM 使共聚物形成了更稳定的化学交联构型, 疏水缔合特性增强, 在 NaCl 质量浓度分别 >1.2 和 $1.6 \text{ g}/\text{L}$ 后, PACIAM 和 PACSAM 的表观黏度才开始下降, 使共聚物即便在高盐条件下, 表观黏度依然可得到较大程度的保留, 因此, PACIAM 和 PACSAM 在质量浓度为 $10 \text{ g}/\text{L}$ 的 NaCl 溶液中表观黏度可达到 284 和 492 $\text{mPa} \cdot \text{s}$, 保留率分别可达到 37.57% 和 42.12%。由图 9c、d 可知, 对于 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} , 由于二价金属盐的离子强度较高, 尤其是 Ca^{2+} 的静电斥力发挥更强的作用, 对疏水缔合作用削弱较大, 因此, 溶液表观黏度保留率有一定的降低, PACIAM、PACSAM 在质量浓度为 $10 \text{ g}/\text{L}$ 的 MgCl_2 和 CaCl_2 溶液中的表观黏度保留率分别为 34.13%、38.36% 和 31.48%、35.27%。但与未加入 HMMAM 的共聚物相比, 表观黏度依然有大幅度提升。因此, 可以证明, 运用无皂乳液聚合的方式将微量的辣素衍生单体引入共聚物中可大幅增强共聚物的耐盐能力。

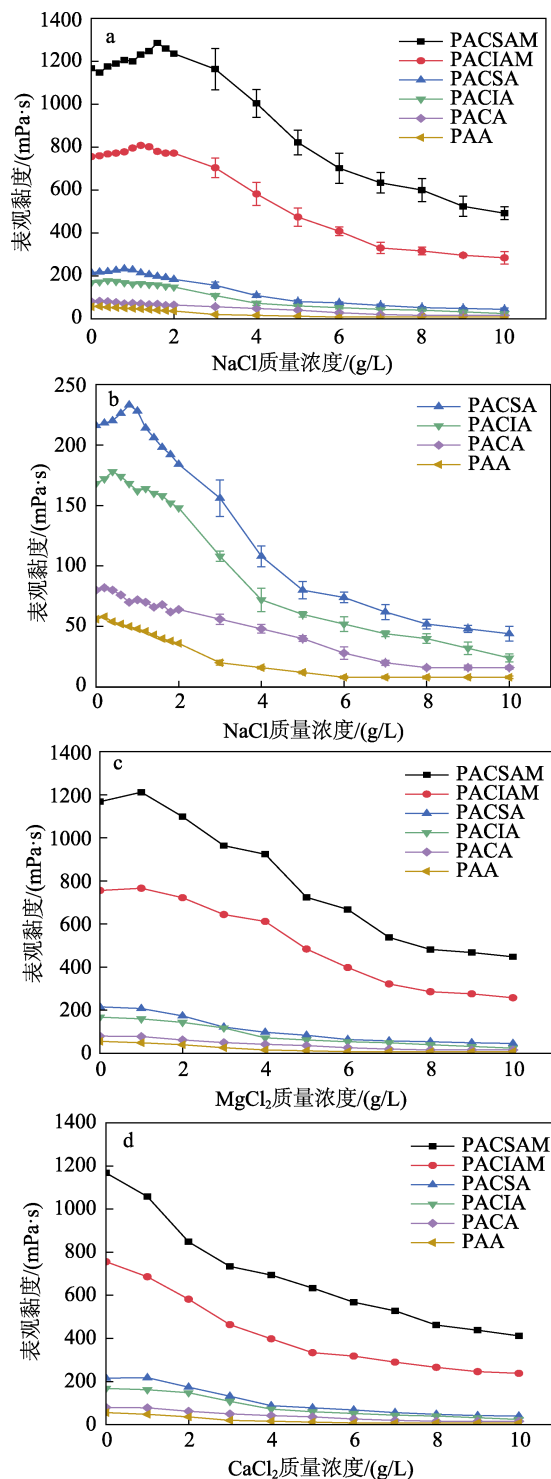


图 9 金属盐质量浓度对共聚物溶液表观黏度的影响
Fig. 9 Effects of mass concentration of metal salts on apparent viscosity of copolymer solutions

2.2.5 共聚物的溶解速率分析

共聚物的水溶性也是影响驱油效率的重要指标之一。由于离子型共聚物溶于水后可以电离出离子及反离子, 随着溶解量的增加使溶液电导率提高, 因此采用电导法测定了共聚物溶解速率, 并绘制成曲线, 结果见图 10。

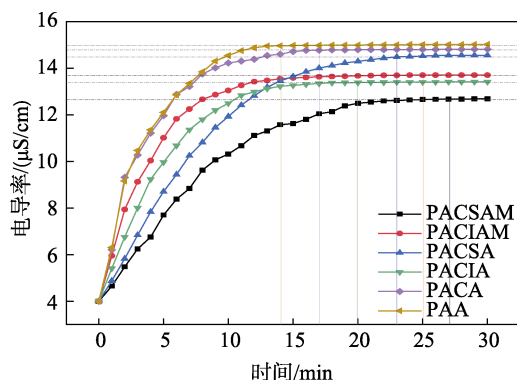


图 10 共聚物在溶解过程中电导率与时间的关系

Fig. 10 Relationship between conductivity and time in the process of copolymer dissolution

如图 10 所示, 共聚物的电导率随时间的增加呈现出先快速增大后放缓至保持稳定的趋势, 其中二元共聚物 PAA 由于不含疏水基团且存在亲水的一NH₂, 可以快速溶解, 溶解时间仅为 14 min; PACA 引入了吗啉基团六元杂环, 扩大了分子尺寸, 阻碍共聚物分子向水中的扩散, 溶解时间延长至 17 min; PACIA 和 PACSA 引入了疏水基团且共聚物溶液质量浓度很低 (<CAC), 疏水基团为规避水而倾向于分子内的团聚, 阻碍分子由本体向溶液中的扩散溶解, 溶解时间分别为 20 和 23 min, 且又能证明 SMA 的疏水性大于 IBOMA; PACIAM 和 PACSAM 一方面由于交联度较高、相对分子质量较大, 不利于共聚物分子的溶胀溶解, 但另一方面, 共聚物具有疏松多孔的网状结构且孔隙较大, 有利于水分子快速渗入到共聚物内部加速溶解, 一定程度上弥补了劣势, 溶解时间分别为 25 和 27 min, 依然可以满足共聚物驱动三次采油过程的使用要求。

2.2.6 共聚物的缓蚀性能分析

在油田开采过程中, 管道的内腐蚀也是影响采油效率和维修成本的重要因素, 合成的疏水缔合共聚物能够作为优良的缓蚀剂, 在提高采收率的同时有效降低管道维护成本。共聚物的腐蚀速率如表 2 所示, 推算出的缓蚀效率随质量浓度的变化如图 11 所示。

由表 2 和图 11 可知, 随着共聚物质量浓度的上升, 腐蚀速率呈先减小后稳定的趋势, 缓蚀效率呈先上升后稳定的趋势; 随着共聚物质量浓度上升, 钢条表面吸附的共聚物分子数目增加, 逐渐形成致密的吸附膜^[30], 膜层不断加厚, 当表面吸附达到饱和时, 此时吸附-脱附达到动态平衡^[31], 钢条腐蚀速率达到最小值, 缓蚀效率达到最大值。其中, PACSAM、PACIAM、PACSA 和 PACIA 使钢条表面达到的饱和吸附量的质量浓度约为 4 g/L; 疏水缔合作用使流体力学体积增大, 对 Q235 钢片的包覆更

紧密, 阻碍电荷的转移, 起到良好的保护作用; PACIAM 和 PACSAM 形成的网状结构更延展, 且具有增加刚性的苯环结构, 能使保护膜呈现良好的稳定性和持久性, 其缓蚀效率分别可达到 96.76% 和 97.28%, 而吗啉基团六元杂环也使分子链上的供电基团更好地吸附 H⁺, 缓释效率略有提升。因此, 引入 HMMAM 的疏水缔合共聚物在较低质量浓度 (4 g/L) 即可达到很高的缓释效率 (>96%), 能够有效延缓管道腐蚀。

表 2 不同共聚物的腐蚀速率

Table 2 Corrosion rates of different polymers

质量浓度/(g/L)	腐蚀速率/[mg/(cm ² ·h)]						
	HPAM	PAA	PACA	PACIA	PACSA	PACIAM	PACSAM
0	7.5576	7.5576	7.5576	7.5576	7.5576	7.5576	7.5576
1	2.2612	2.1909	2.2809	1.9370	1.4919	0.8903	0.7399
2	1.8660	1.8123	1.7896	1.0309	0.8306	0.6787	0.4882
3	1.6045	1.5493	1.5244	0.6341	0.4278	0.5011	0.3673
4	1.1321	1.0996	1.0384	0.5056	0.4089	0.3114	0.2441
5	0.8986	0.8298	0.7391	0.4519	0.3990	0.2298	0.2101
6	0.9575	0.8328	0.7542	0.5018	0.3771	0.2192	0.2834
7	0.8865	0.7731	0.6129	0.4618	0.3869	0.2585	0.2056
8	0.7338	0.6787	0.6787	0.4542	0.3764	0.3159	0.3038
9	0.8034	0.6515	0.6537	0.4368	0.3953	0.2449	0.2615
10	0.7127	0.6258	0.5600	0.4527	0.3960	0.2411	0.2804

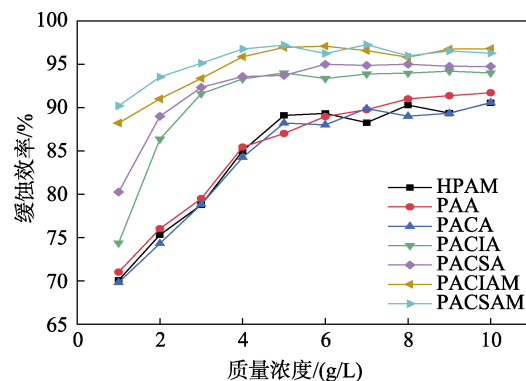
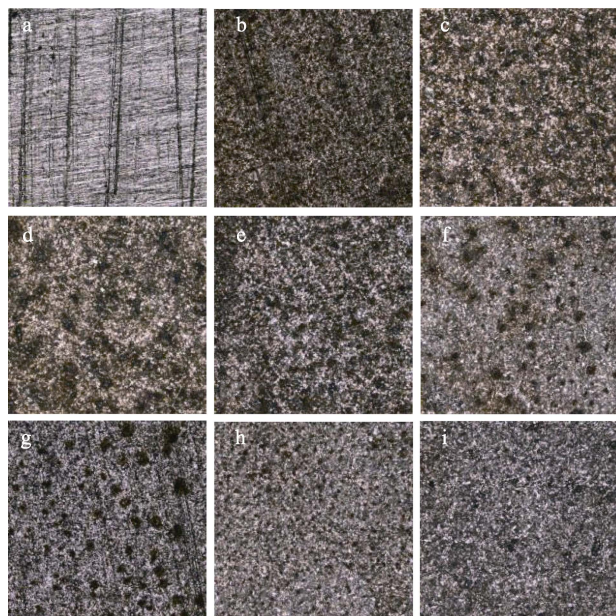


图 11 共聚物的缓蚀效率随质量浓度的变化

Fig. 11 Change of corrosion inhibition efficiency of copolymers with mass concentration

通过激光共聚焦显微镜观察浸泡前后钢条表面形貌如图 12 所示, 以质量浓度 5 g/L 为例。由图 12 可见, 浸泡前 (图 12a) 钢条表面光滑且具有光泽, 而无共聚物 (图 12b) 的钢条表面腐蚀严重, 24 h 时质量损失率为 23.13%。浸泡 PACA (图 12e) 钢条表面的相比浸泡 HPAM 和 PAA (图 12c、d) 坑洞更小, 这是因为, 吗啉基团六元杂环使分子链上的供电基团更好地吸附了 H⁺, 延缓了钢条腐蚀。浸泡 PACIA 和 PACSA 的钢条 (图 12f、g) 表面可清晰

见到微孔, 而浸泡 PACIAM 和 PACSAM (图 12h、i) 钢条等表面则无明显微孔, 说明含有辣素衍生结构的共聚物能够有效地减缓钢条腐蚀, 表现出很好的缓蚀作用, 这也与失重法得到的结果相一致。



a—浸泡前; b—无共聚物; c—HPAM; d—PAA; e—PACA; f—PACIA; g—PACSA; h—PACIAM; i—PACSAM

图 12 浸泡前后钢条表面形貌图

Fig. 12 Surface morphology of steel bars before and after immersion

3 结论

通过超声分散辣素衍生单体 HMMAM、分步跟进引发及无皂乳液聚合的方式成功合成了两种含辣素衍生结构的疏水缔合共聚物, 有效解决了运用乳化剂及有机助溶剂溶解非极性单体而造成的产物纯度和表观黏度降低的工艺问题。SEM 分析表明, 辣素衍生单体 HMMAM 使共聚物分子形成了稳定的三维网络结构, 增强了疏水缔合作用力。在质量浓度为 10 g/L 时, 性能最优的 PACSAM 在 30 °C 下的表观黏度可达到 1224 mPa·s, 且经过升温至 90 °C 的耐温性测试以及溶解在质量浓度为 10 g/L 的 NaCl 溶液中的耐盐性测试, 其表观黏度保留率分别可达到 41.44% 和 42.12%, 共聚物拥有优异的耐受性能; 三维多孔结构赋予了其良好的溶解性, 溶解时间为 27 min; 缓蚀性能分析表明, 在 1 mol/L 的盐酸中, 质量浓度为 4 g/L 的共聚物溶液的缓蚀效率高达 97.28%, 能够有效延缓原油传输过程中管道的内腐蚀现象。

HMMAM 成功提升了聚丙烯酰胺共聚物的各项耐受性能, 使其能够在油田三次开采领域发挥出

高表观黏度优势; 无皂乳液聚合法也为更多辣素衍生物的发展提供了新的技术支持。

参考文献:

- [1] ZHU Y Y (朱友益), HOU Q F (侯庆锋), JIAN G Q (简国庆), *et al.* Composite flooding technology and application status and development trend[J]. Chemical Engineering Design Communications (石油勘探与开发), 2013,40(1): 90-96.
- [2] KAMAL M S, SULTAN A S, AL-MUBAIYEDH U A, *et al.* Review on polymer flooding: Rheology, adsorption, stability, and field applications of various polymer systems[J]. Polymer Reviews, 2015, 55(3): 491-530.
- [3] ZHANG H F (张宏方), WANG D M (王德民), WANG L J (王立军). Seepage law of polymer solution in porous media and its mechanism to improve oil displacement efficiency[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing (大庆石油地质与开发), 2002, 21(4): 57-60.
- [4] ZHANG C L, HU B Z, WANG P, *et al.* Feasibility of re-injecting the production effluent from alkali surfactant polymer flooding systems back into a reservoir to further improve oil recovery[J]. Natural Resources Research, 2020, 29(3):2191-2207.
- [5] ZHAO X T (赵修太), WANG Z B (王增宝), QIU G M (邱广敏), *et al.* Study on influence factors of the initial viscosity of HPAM solution[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas (石油与天然气化工), 2009, 38(3): 231-234.
- [6] YANG F, GUO Y J, ZHANG X M, *et al.* Enhanced oil recovery technology of alkaline/surfactant/hydrophobically associating polyacrylamide flooding after polymer flooding[J]. Acta Petrol Sinica, 2014, 35(5): 908-913.
- [7] CHEN H (陈宏), DENG Z Y (邓征宇), GONG Z B (宫兆波), *et al.* Progress of treatment technologies for oilfield produced water from chemical flooding process[J]. Environmental Science & Technology (环境科学与技术), 2017, 40(5): 95-101.
- [8] ZHOU W, ZHANG J, HAN M, *et al.* Application of hydrophobically associating water-soluble polymer for polymer flooding in China offshore heavy oilfield[C]//International Petroleum Technology Conference, 2007: 1449-1453.
- [9] PO A, PILIPOVI A. Self-association of C3 and C6 epimers of hydoexycolate anions in aqueous medium: Hydrophobicity, critical micelle concentration and aggregation number[J]. Journal of Molecular Liquids, 2007, 238(4): 48-57.
- [10] ISHIDA N, KUSAKA Y, USHIJIMA H. Hydrophobic attraction between silanated silica surfaces in the absence of bridging bubbles[J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2012, 28(39): 13952-13959.
- [11] YU X L (于晓琳), YU L M (于良民), JIANG X H (姜晓辉). Synthesis of acrylamide with capsaicin like structure and its antibacterial and antifouling properties[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry (应用化学), 2014, 31(5): 594-599.
- [12] WU G, YU L M, JIANG X H. Synthesis and properties of an acrylamide-based polymer for enhanced oil recovery: A preliminary study[J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37(8): 2763-2773.
- [13] FU B Y (付冰月), YU L M (于良民), JIANG X H (姜晓辉), *et al.* Synthesis of hydrophobically associating polymers containing capsaicin functional monomers and their resistance to temperature, salt and bacteria[J]. Periodical of Ocean University of China (中国海洋大学学报: 自然科学版), 2019, 49(11): 74-82.
- [14] MATYJASZEWSKI K, WOODWORTH B, ZHANG X, *et al.* Simple and efficient synthesis of various alkoxyamines for stable free radical polymerization[J]. Macromolecules, 1998, 31(17): 5955-5957.
- [15] National Plastics Standardization Technical Committee. Determination for dissolving velocity of powder polyacrylamide: GB/T 12005.8—1989[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 1989.

(下转第 1728 页)