

阴离子型聚丙烯酰胺与阳离子表面活性剂的相互作用

曹绪龙¹, 胡岳², 宋新旺¹, 祝仰文¹, 韩玉贵¹, 王鲲鹏², 郭东升², 刘育²

(1. 胜利油田分公司地质科学研究院, 东营 257015;

2. 南开大学化学系, 元素有机化学国家重点实验室, 天津化学化工协同创新中心, 天津 300071)

摘要 采用自由基水溶液共聚法制备了带有负电荷的水溶性聚丙烯酰胺, 研究了水溶液中聚合物与阳离子表面活性剂的相互作用及所导致的水溶性、黏度和流变学性质的变化, 为进一步研究驱油提供了理论基础。

关键词 聚丙烯酰胺; 阳离子表面活性剂; 驱油

中图分类号 O632.63

文献标志码 A

研究表面活性剂/聚合物体系的性质与表面活性剂或聚合物的结构、疏水性、电荷以及介质条件等之间的关系, 了解其作用规律, 对于表面活性剂/聚合物体系的应用具有重要意义. 在油田化学中, 用化学物质来改善油、气、水及岩石之间的相互作用, 以利于开采出更多的石油, 被称为三次采油. 提高石油采收率的方法主要为注入表面活性剂或注入聚合物稠化水. 作为两者的结合产物, 聚合物与表面活性剂之间不可避免地发生相互作用, 而它们在溶液中相互作用在很大程度上影响了混合溶液性质及工作液性能, 进而影响其在石油采收方面的应用. 因此, 研究聚合物和表面活性剂混合溶液相互作用及溶液性质对现场生产应用具有指导意义^[1].

聚丙烯酰胺类聚合物因其分子侧链上含有活泼的酰胺基团, 从而具有增稠性、增黏性、絮凝性、降失水性和降摩阻性等优异性能, 在油田钻井、采油、堵水、调剖、酸化、压裂及水处理等方面应用广泛^[2]. 疏水改性离子型聚丙烯酰胺的大分子链上含有许多带电基团与疏水基团, 分子内电性斥力与极性基团的水化作用使大分子主链呈疏松伸展状态. 当聚合物浓度达到临界缔合浓度时, 会交联形成具有一定强度的空间网状结构, 使流体力学体积增加, 增黏能力增强, 其耐温、抗盐性能均明显优于水解聚丙烯酰胺^[3~5]. 在盐水中, 聚合物倾向于链收缩, 造成黏度降低, 所以聚丙烯酰胺不具有耐温抗盐的特性^[6,7]. 同时, 聚丙烯酰胺溶液对剪切十分敏感, 剪切作用会使高分子链发生变形和取向, 降低缔合程度, 导致其黏度降低, 降低驱油效果^[8]. 本文选用合成简便且带有受离子影响较小的磺酸根的阴离子型聚丙烯酰胺(APAM)^[9], 研究了其与表面活性剂混合体系在水溶液以及盐溶液中的剪切能力. 为了增强聚合物和表面活性剂的相互作用, 选用了带有正电荷的季铵类的阳离子表面活性剂.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(AM, 天津光复精细化工厂)、过硫酸钠和亚硫酸氢钠(中国医药公司北京公司)、十二烷基二甲基苄基氯化铵(DDBC, 阿拉丁公司)、十二烷基三甲基氯化铵(DTAC, 阿拉丁公司)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB, 天津科密欧化学试剂有限公司)、月桂酰二乙醇胺(LDEA, TCI公司)、氯化钠(天津光复精细化工厂)、*N,N*-二甲基十八铵(OTA, TCI公司)和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPSA, 百灵威公司)均为市售分析纯产品; 自制去离子水.

收稿日期: 2014-09-10. 网络出版日期: 2015-01-09.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 91227107)和国家重大专项(批准号: 2011ZX05011)资助.

联系人简介: 曹绪龙, 男, 博士, 教授级高工, 主要从事油田提高采收率技术研究. E-mail: caoxulong_slyt@sinopec.com

刘育, 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事主-客体化学和超分子化学研究. E-mail: yuliu@nankai.edu.cn

乌氏黏度计[测试温度为 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ ，德国 SI Analytcis 公司]；DIN 53810 型 SCHOTT-Ubbelohde 微毛细管黏度计(内径 0.40 mm)；AR1500 型流变仪(美国 TA 公司)；Viscotek TDA302 凝胶渗透色谱(GPC，英国马尔文仪器公司)。

1.2 共聚物 APAM 的合成及分子量表征

采用自由基水溶液共聚法制备共聚物 APAM(见图 1)^[10~12]，产率 85%(称重法确定)。采用国标 GB/T 12005.10-92(聚丙烯酰胺分子量测定黏度法)规定的方法计算共聚物 APAM 的分子量，根据公式 $M = 802[\eta]^{1.25}$ 测得 $M_w = 6.2 \times 10^5$ 。同时，通过 GPC 测试，选用光散射直接测量，用聚乙二醇(PEO)进行仪器校正，测得 $M_w = 5.9 \times 10^5$ ，可见 2 种方法测得的分子量吻合相对较好。

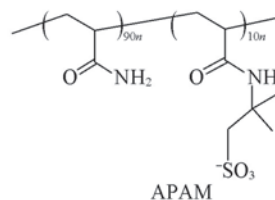


Fig. 1 Structure of APAM

2 结果与讨论

2.1 聚合物与表面活性剂复合物的溶解性

在石油开采过程中，聚合物在水中的溶解性是最重要且最基本的指标之一^[13]。因此，固定 APAM 的浓度为 2 mg/mL，检测了阳离子型表面活性剂在纯水及 1 mol/L NaCl 溶液中的溶解度。配制相同浓度的 APAM 母液及不同浓度不同种类的表面活性剂母液，将 2 种母液等体积混合均匀，静置 2 h，以不出现絮凝物为溶解标准。由表 1 可见，在盐溶液中，大部分聚合物与表面活性剂复合物的溶解性相对水溶液中明显提升^[14]。当表面活性剂的疏水链较大时，在盐溶液中的溶解性提升更加明显。推测在强极性溶剂中更易形成复合物，增溶作用增强了在盐溶液中的溶解性^[15,16]。聚合物/表面活性剂复合体系在盐溶液中相对更好的溶解性使其在油田大规模应用成为可能。而 APAM 与 DTAC 在纯水及 1 mol/L NaCl 溶液中溶解度未发生改变的原因可能是在所选用的表面活性剂中，DTAC 的疏水性最低，从而导致在盐溶液中不易形成复合物。

Table 1 Solubilities of cationic surfactants in the APAM solution under different conditions*

Cationic surfactant	DDBAC	DTAC	CTMAB	OTA	LDEA
$S_1 / (\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.3	0.5	0.05	0.2	0.2
$S_2 / (\text{mg} \cdot \text{mL}^{-1})$	0.5	0.5	0.8	2	0.5

* S_1 : Solubility in 2 mg/mL APAM solution; S_2 : solubility in 2 mg/mL APAM and 1 mol/L NaCl solution.

2.2 APAM 与阳离子表面活性剂的流变实验

图 2 示出了水溶液中 2 mg/mL APAM 与 0.2 mg/mL 不同表面活性剂复合体系的黏度随着剪切速度的变化情况。图 3 为上述体系在 200 s^{-1} 条件下剪切 2 min 后的黏度回复曲线，即溶液黏度(η)与初始黏度(η_0)之比(黏度比)随时间变化的情况。可见 APAM/表面活性剂二元复合体系的剪切回复曲线有很好的剪切回复性，剪切静置后体系溶液的黏度值可以回复到 90% ~ 110%。这是由于 APAM/表面活性剂复合体系经过高速剪切后，表面活性剂的疏水基团可以重新缔合，体系黏度增大。相对于单独的 APAM，二元复合体系在盐溶液中具有更强的抗剪切能力及更好的剪切回复性。随着表面活性剂分

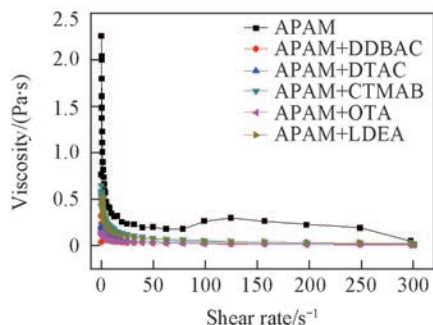


Fig. 2 Effect of shear rate on the apparent viscosity of APAM (2 mg/mL) with surfactant (0.2 mg/mL) in aqueous solution at 45°C

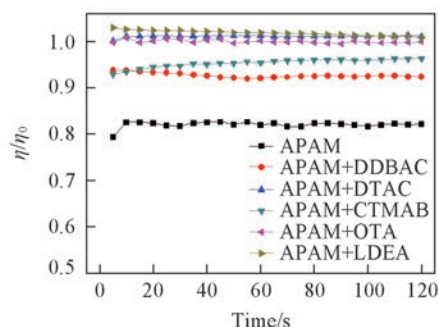


Fig. 3 Recovery of viscosity of aqueous solution of APAM (2 mg/mL) with surfactant (0.2 mg/mL) after shearing for 2 min at 45°C

子疏水链段的生长, 疏水缔合能力增强, 导致抗剪切能力以及剪切回复性增强. 由于聚合物与表面活性剂分子之间是静电缔合, 作用较强. 当强剪切力施加在溶液时, 缔合结构被破坏, 静电作用导致的重新缔合较为容易, 所以聚合物黏度回复较快. 即疏水改性聚丙烯酰胺在极稀溶液中通过疏水缔合形成超分子寡聚体, 进而在静电力的作用下与表面活性剂形成了超分子聚集体. 超分子聚集体的形成增加了聚合物的表观分子量, 使聚合物溶液的表现黏度增大, 从而导致聚集体数量增多且结构加强, 溶液出现空间网络结构, 溶液的黏度也因此快速增大^[17,18].

图 4 示出了氯化钠溶液 (1 mol/L) 中 2 mg/mL APAM 与 0.2 mg/mL 不同表面活性剂复合体系的黏度随剪切速度变化的情况. 图 5 为上述体系在 200 s⁻¹ 条件下剪切 2 min 后的黏度回复曲线. 可见, 在 1 mol/L NaCl 溶液中, 相对于单纯的 APAM^[19], 复合体系在盐溶液中仍然有很好的流变性能. 不仅抗剪切能力较强, 而且在强剪切力作用后能够回复缔合结构, 体现在宏观上的表现就是黏度的恢复能力. 推测 NaCl 的加入对聚合物上缔合的表面活性剂离子产生的双电层起到压缩作用, 但仍存在少量的负电性, 这种微小的负电性也使聚合物线团尺寸稍微变大^[20]. 电解质的加入使疏水基团的逃离作用减弱而更易于接近, 同时疏水基团的水化膜也变薄. 引起表现黏度的增大; 同时在盐溶液中, 聚丙烯酰胺链的柔性发生了变化, 这也源于链内部化学结构的变化^[21~23]. 这与文献^[24]报道的对聚合物链段进行改性能够提升聚合物的性能结论一致.

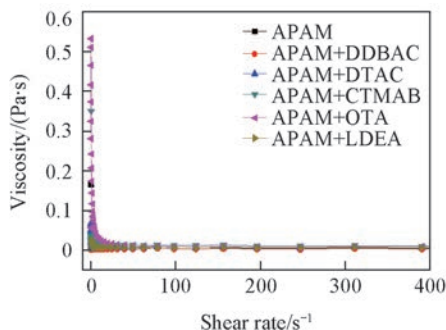


Fig. 4 Effect of shear rate on the apparent viscosity of APAM (2 mg/mL) with surfactant (0.2 mg/mL) in 1 mol/L NaCl solution at 45 °C

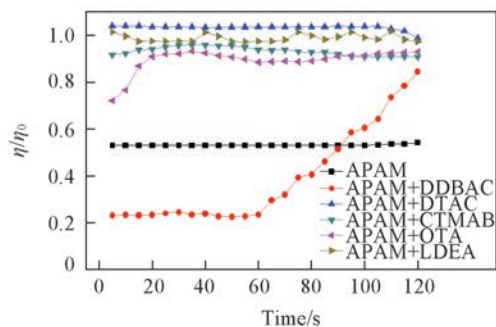


Fig. 5 Recovery of viscosity of 1 mol/L NaCl solution of APAM (2 mg/mL) with surfactant (0.2 mg/mL) after shearing for 2 min at 45 °C

3 结 论

通过合成过程中改变聚合物链段中的电荷含量来提高聚合物的黏度, 通过引入带有磺酸单元的侧链使聚合物整体带有负电荷, 导致链段伸展以增大黏度. 加入阳离子表面活性剂后, 带负电的聚合物与阳离子表面活性剂分子通过静电相互作用使聚合物带有疏水侧链, 疏水侧链之间的疏水缔合作用显著改善了阴离子聚丙烯酰胺的抗剪切能力及剪切回复性. 静电作用导致的重新缔合比较容易, 因此聚合物黏度回复得比较快. 疏水链段之间的疏水缔合和带有电荷的链段之间的静电缔合协同作用改善了聚合物的抗剪切性能. 加入疏水链后不仅提高了聚合物的黏度而且在盐溶液中仍能保持良好的性能.

参 考 文 献

- [1] Feng X. H., Dong A. E., *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, **2002**, 32(3), 43—46 (冯先华, 董爱娥. 日用化学工业, **2002**, 32(3), 43—46)
- [2] Yu T., Ding W., Luo H. J., *Oil Field Chemistry*, **2002**, 5, 61—62 (于涛, 丁伟, 罗洪君. 油田化学, **2002**, 5, 61—62)
- [3] Castelletto V., Hamleg W., Xue W., *Macromolecules*, **2004**, 37, 1497—1501
- [4] Feng Y. J., Billon L., Grass B., *Polymer*, **2001**, 43, 2055—2064
- [5] Pabon M., Corpart J., Selb J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91(2), 916—924
- [6] Luo K. F., Ye L., Huang R. H., *Polymer Materials Science & Engineering*, **1999**, 15(1), 138—148 (罗开富, 叶林, 黄荣华. 高分子材料科学与工程, **1999**, 15(1), 138—148)
- [7] Zou Y., He P. X., Zhang Y. H., Huang N. N., Zhang X. N., *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, **2011**, 29(3), 138—140 (邹燕, 何培新, 张玉红, 黄娜娜, 张兴宁. 胶体与聚合物, **2011**, 29(3), 138—140)

- [8] Kong F. R. , Li C. X. , Shang Y. B. , Yang F. , Xu T. , Shi G. Y. , *Oil Field Chemistry*, **2013**, 30(4), 554—556(孔繁荣, 李传宪, 商永斌, 杨飞, 许甜, 时光宇. 油田化学, **2013**, 30(4), 554—556)
- [9] Gao B. J. , Guo H. P. , Wang J. , Zhang Y. , *Macromolecules*, **2008**, 41(8), 2890—2897
- [10] Guo Y. J. , Feng R. S. , Xue X. S. , Li A. H. , Sun H. Y. , *Journal of Southwest Petroleum University*, **2007**, 29(4), 164—166(郭拥军, 冯茹森, 薛新生, 李爱辉, 孙怀宇. 西南石油大学学报, **2007**, 29(4), 164—166)
- [11] Cao X. L. , Hu Y. , Song X. W. , Zhu Y. W. , Hang Y. G. , Wang K. P. , Guo D. S. , Liu Y. , *Chem. J. Chinese Universities*, **2014**, 35(9), 2037—2042(曹旭龙, 胡岳, 宋新旺, 祝仰文, 韩玉贵, 王鲲鹏, 郭东升, 刘育. 高等学校化学学报, **2014**, 35(9), 2037—2042)
- [12] Li Z. Q. , Hu C. X. , Cheng Y. Q. , Xu H. , Cao X. L. , Song X. W. , Zhang H. Y. , Liu Y. , *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(4), 853—857(李振泉, 胡春秀, 程玉桥, 徐辉, 曹绪龙, 宋新旺, 张衡益, 刘育. 高等学校化学学报, **2013**, 34(4), 853—857)
- [13] Wang H. X. , Yao L. , Ding B. , Luo J. H. , Zhou G. , Jiang B. , *Chem. J. Chinese Universities*, **2013**, 34(5), 1295—1302(王惠厦, 姚林, 丁彬, 罗健辉, 周歌, 江波. 高等学校化学学报, **2013**, 34(5), 1295—1302)
- [14] Goddard E. D. , Anthapadmanabhan K. P. , *CRC Press Inc.*, **1993**, 2, 319—369
- [15] Wang K. P. , Guo D. S. , Zhao H. X. , Liu Y. , *Chem. Eur. J.*, **2014**, 20, 4023—4031
- [16] Li S. S. , Liao M. Y. , Jin M. H. , *Chem. Res. Chinese Universities*, **2014**, 30(3), 518—520
- [17] Cheng H. , Hang L. J. , Xu P. , Luo Y. P. , *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2003**, 19(11), 1020—1024(陈洪, 韩利娟, 徐鹏, 罗平亚. 物理化学学报, **2003**, 19(11), 1020—1024)
- [18] Cui L. L. , Mi H. Y. , Zhang Q. L. , Wang W. W. , Yang L. J. , Liang Y. T. , Wang E. S. , *Chem. Res. Chinese Universities*, **2011**, 27(5), 808—812
- [19] Ying Q. C. , Chu B. , *Macromolecules*, **1987**, 20(2), 362—366
- [20] Guo Y. J. , Li J. , Feng Y. J. , Zhao D. B. , Luo P. Y. , *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, **1999**, 5(1), 1—7(郭拥军, 李健, 冯玉平, 赵东滨, 罗平亚. 日用化学工业, **1999**, 5(1), 1—7)
- [21] Liao G. Z. , Zhou J. S. , Liu F. Q. , Ma J. M. , *Chem. J. Chinese Universities*, **2003**, 24(8), 1519—1521(廖广志, 周吉生, 刘凤岐, 马季铭. 高等学校化学学报, **2003**, 24(8), 1519—1521)
- [22] Liu L. H. , Li X. , Cao J. , Ling Y. L. , *Chin. J. Appl. Chem.*, **2011**, 28(7), 777—784(刘立华, 李鑫, 曹菁, 令玉林. 应用化学, **2011**, 28(7), 777—784)
- [23] Ebagninin K. W. , Benchabane A. , Bekkour K. , *J. Colloid Interf. Sci.*, **2009**, 336(1), 360—367
- [24] Guo Y. L. , Cui Z. S. , Han M. , *Chem. Res. Chinese Universities*, **2013**, 29(3), 603—606

Interaction of Anionic Polyacrylamide with Cationic Surfactants[†]

CAO Xulong^{1*}, HU Yue², SONG Xinwang¹, ZHU Yangwen¹, HAN Yugui¹,
WANG Kunpeng², GUO Dongsheng², LIU Yu^{2*}

(1. Geological Scientific Research Institute of Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying 257015, China;
2. Department of Chemistry, State Key Laboratory of Elemento-Organic Chemistry, Collaborative Innovation Center of Chemical Science and Engineering(Tianjin), Nankai University, Tianjin 300071, China)

Abstract It is noteworthy that the hydrophobically associating acrylamide copolymer is a new class of water-soluble polymers, derived from polyacrylamide by introducing a relatively low amount of hydrophobic groups (generally less than 5%, molar fraction) in polymer hydrophilic macromolecule chains. Because of special properties of temperature resistance, salt tolerance, resistance to shear and storage stability, the material has been widely used in industry. The water-soluble negatively charged polyacrylamide was prepared by free radical copolymerization method. The interaction between cationic surfactants and polyacrylamide was researched in aqueous solution and NaCl solution including solubility, viscosity and rheological properties.

Keywords Polyacrylamide; Cationic surfactant; Oil displacement (Ed.: P, H, F, K)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No.91227107) and the National Major Project of China (No.2011ZX05011).