

三乙烯四胺对磺化聚丙烯酰胺性能的影响

曹绪龙¹, 胡岳², 宋新旺¹, 祝仰文¹, 韩玉贵¹, 王鲲鹏², 陈湧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 研究了水溶液中带有负电荷的磺化聚丙烯酰胺与三乙烯四胺之间的相互作用, 考察了三乙烯四胺的引入对磺化聚丙烯酰胺黏度及流变学性质的影响. 研究发现, 三乙烯四胺的加入可以有效地提高磺化聚丙烯酰胺的黏度、抗剪切性及剪切回复性等性能, 为进一步研究其在驱油中的应用提供了理论基础.

关键词 聚丙烯酰胺; 三乙烯四胺; 非共价相互作用

中图分类号 O632.63

文献标志码 A

以高温高盐油藏为主要研究对象的三次采油技术是目前油田化学领域的研究热点之一. 针对该类油藏的特点, 聚合物驱油是一种目前广泛采用的提高采收率的方法^[1,2]. 传统的驱油用聚合物主要是部分水解聚丙烯酰胺^[3~7]. 在高温高盐油藏中利用聚合物驱油的过程中会遇到诸如聚合物遇盐黏度降低和高温水解等问题, 严重影响了该技术的应用^[8]. 为解决这一问题, 目前采用较多的方法是在制备聚丙烯酰胺时引入新的共聚物单体及可抑制酰胺基团水解的基团, 从而使部分水解聚丙烯酰胺逐步向疏水缔合型聚丙烯酰胺发展^[9~13]. 本课题组^[14]曾报道带有负电荷的阴离子型聚丙烯酰胺与表面活性剂的相互作用, 发现带有负电荷的聚丙烯酰胺与阳离子表面活性剂分子通过静电相互作用, 在聚合物链上引入疏水侧链, 侧链之间的疏水缔合作用改善了聚丙烯酰胺的抗剪切能力以及剪切回复性. 本文研究了阴离子型的磺化聚丙烯酰胺与三乙烯四胺形成的超分子复合体系的黏度和流变性质, 重点考察了在水、盐水以及矿化水等不同环境中三乙烯四胺对磺化聚丙烯酰胺黏度、抗剪切性及剪切回复性的影响. 与共价修饰不同基团的聚合物体系相比, 磺化聚丙烯酰胺与三乙烯四胺复合体系具有易于制备以及剪切回复性能强等诸多优势^[15]. 同时, 有机阳离子寡聚体三乙烯四胺相对于无机强碱具有可降解的特性, 考虑到今后聚合物驱油的绿色环保可回收的发展要求, 可改变传统碱驱污染地下环境的现状, 为石油事业的发展提供了新的思路.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

乙二胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺均为分析纯, 购自百灵威科技有限公司; 去离子水为实验室自制.

DIN 53810 型乌氏黏度计[测试温度为(30±0.1) °C, 德国 Schott 公司]; AR1500 型流变仪(美国 TA 公司); ZETAPALS/BI-200SM 型广角激光散射仪(美国 Brookhaven 公司).

1.2 实验过程

磺化聚丙烯酰胺(SPAM, 分子量 6.2×10^5)参照文献[14]方法制备. SPAM 和三乙烯四胺的结构式见图 1. 模拟矿化水的配置: 1.47 g $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ + 1.94 g $CaCl_2$ + 29.90 g $NaCl$ + 993.34 g 水(矿化程度为 32.868 g/L).

收稿日期: 2015-01-14. 网络出版日期: 2015-05-29.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 91227107)和国家科技重大专项(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



Fig. 1 Structures of SPAM(A) and triethylenetetraamine(B)

2 结果与讨论

2.1 三乙烯四胺对磺化聚丙烯酰胺黏度的影响

考察了纯水、NaCl(1 mol/L)以及矿化水溶液中,固定 SPAM 浓度为 2 mg/mL,加入三乙烯四胺引起的黏度变化.测定方法为将 SPAM 溶液及三乙烯四胺溶液按照 4:3 的体积比混合,静置 12 h,以不出现絮凝物为溶解标准.在 7.34 s^{-1} 的剪切速率下测得黏度如下:在水、NaCl(1 mol/L)和矿化水中 SPAM 的黏度分别为 0.347, 0.024 和 0.021 Pa·s;而在 SPAM/三乙烯四胺复合体系的黏度分别为 0.425, 0.055 和 0.051 Pa·s.

无论在纯水或盐水溶液中,SPAM/三乙烯四胺复合体系的黏度均比 SPAM 自身的黏度明显提高.其可能原因是:一方面极性溶剂有利于 SPAM 与三乙烯四胺形成三维网络结构的超分子复合物,从而增加了体系的黏度^[16],并且增溶作用增强了在盐溶液中的溶解性^[17];另一方面,三乙烯四胺较高的正电荷密度屏蔽了盐水溶液中的无机盐阳离子,尤其是钙、镁离子对 SPAM 中磺酸根阴离子的中和与沉淀作用^[18].通过分析 Zeta 电势发现,SPAM 中加入三乙烯四胺后 Zeta 电势发生明显变化.单纯的 SPAM 在水溶液中的电势为 -29.37 mV,引入三乙烯四胺后电势变为 12.17 mV,说明三乙烯四胺参与了 SPAM 的组装.通过静电相互作用将阴离子聚合物交联起来,中和了磺化聚丙烯酰胺的负电性,得到了微带正电性的组装体. TEM 照片(图 2)也证明形成了大尺寸的组装体.此外,考察了 SPAM 与其它寡聚乙烯二胺如乙二胺、二乙烯三胺等复合体系的黏度,结果表明,乙二胺和二乙烯三胺对 SPAM 的增黏效果均低于三乙烯四胺.SPAM/三乙烯四胺复合体系在纯水和盐溶液中高于 SPAM 自身的黏度使得其在油田大规模应用成为可能.

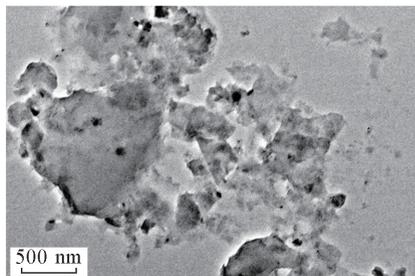


Fig. 2 TEM image of SPAM with triethylenetetraamine

2.2 三乙烯四胺对磺化聚丙烯酰胺流变性质的影响

为考察三乙烯四胺对 SPAM 流变性能的影响,测试了 2 mg/mL 的 SPAM/三乙烯四胺复合体系(体积比 4:3)的黏度随着剪切速率($0 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$)的变化情况(图 3),并绘制了上述复合体系在 200 s^{-1} 速率下剪切 2 min 后,溶液黏度(η)与初始黏度(η_0)之比随时间变化的黏度回复曲线(图 4).

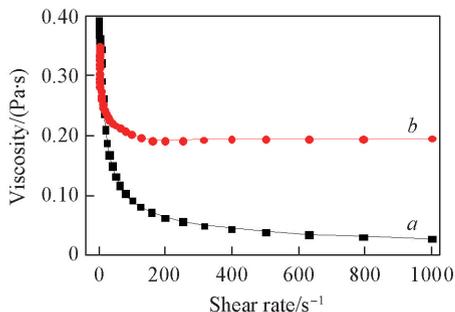


Fig. 3 Effect of shear rate on the apparent viscosity of SPAM (a) and SPAM + triethylenetetraamine(b) in aqueous solution at 45 °C

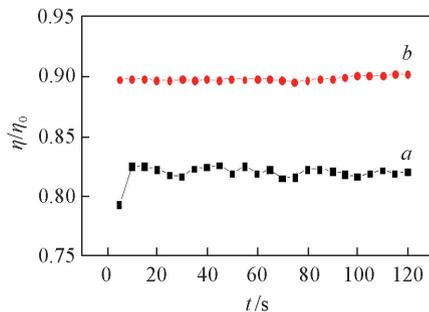


Fig. 4 Recovery of viscosity of aqueous solution of SPAM(a) and SPAM+triethylenetetraamine (b) after shearing for 2 min at 45 °C

由图 3 可见,SPAM/三乙烯四胺复合体系表现出明显高于 SPAM 自身的抗剪切性.即使在较高的

剪切速率(1000 s^{-1})下, SPAM/三乙烯四胺复合体系的黏度也仅下降 40%; 而在相同条件下, SPAM 自身的黏度则下降了 93%. 由图 4 可见, SPAM/三乙烯四胺复合体系在剪切停止后其黏度值可以回复到 90%, 显示出较好的剪切回复性; 而在相同条件下, SPAM 的黏度值仅回复到约 82%. 这主要是由 SPAM 与三乙烯四胺之间的弱相互作用所致, 如范德华力、氢键和静电相互作用等提高了复合体系的稳定性, 使其对外力剪切显示出较好的耐受性. 另一方面, 当 SPAM/三乙烯四胺复合体系经过高速剪切后, 由于范德华力、氢键及静电相互作用等非共价弱相互作用的可逆性, SPAM 与三乙烯四胺重新缔合成为超分子复合体系, 剪切时断裂的三维网络结构得以恢复. 同时在剪切力作用下体系链状结构更加舒展, 使非共价键作用导致的重新缔合过程较为容易, 所以复合体系黏度回复较快. 进一步的对比实验发现, SPAM 与乙二胺或二乙烯三胺形成的复合体系的抗剪切性和剪切回复性均低于 SPAM/三乙烯四胺复合体系. 其可能的原因是在 SPAM 与寡聚乙烯二胺之间的弱相互作用中, 静电相互作用起主导作用. 乙二胺或二乙烯三胺分子较低的正电荷密度降低了主客体之间的静电相互作用, 从而导致 SPAM 与乙二胺或二乙烯三胺形成的复合体系具有相对较低的抗剪切性和剪切回复性.

本文还研究了 SPAM/三乙烯四胺复合体系在盐水溶液和矿化水溶液中的抗剪切能力以及剪切回复性. 由图 5 和图 6 可见, 在 1 mol/L NaCl 溶液和矿化水溶液中, 与单纯的 SPAM 相比, 复合体系仍然有很好的流变性能, 不仅抗剪切能力明显高于单纯的 SPAM, 而且在强剪切力作用后能够很快地回复缔合结构, 体现在宏观上的表现就是黏度的恢复能力. 推测 NaCl 和其它电解质的加入对聚合物上缔合的有机多胺阳离子产生的双电层起到压缩作用, 但还是存在少量的负电性, 这种微小的负电性也使聚合物线团尺寸稍微变大^[19-21]. Na^+ , Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的加入使得疏水集团的逃离更加方便, 同时疏水基团的水化膜层变薄. 引起表观黏度的增大, 同时在盐水中聚丙烯酰胺链内部化学结构的变化导致其链的柔性发生了变化^[13,22-24].

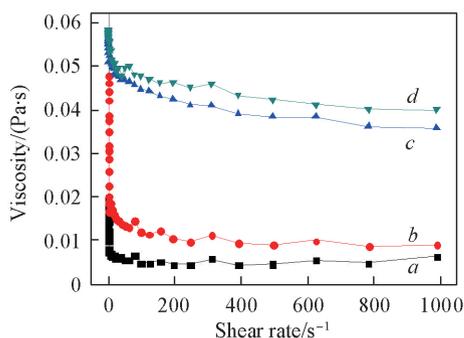


Fig. 5 Effect of shear rate on the apparent viscosity of SPAM + NaCl (a), SPAM + mineralized water (b), SPAM + triethylenetetraamine + NaCl(c) and SPAM+triethylenetetraamine+ mineralized water(d) at $45\text{ }^{\circ}\text{C}$

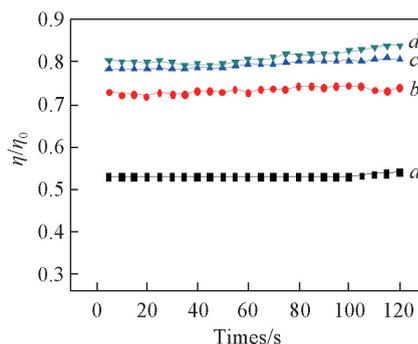


Fig. 6 Recovery of viscosity of SPAM+NaCl (a), SPAM + mineralized water (b), SPAM + triethylenetetraamine+NaCl (c) and SPAM + triethylenetetraamine + mineralized water (d) after shearing for 2 min at $45\text{ }^{\circ}\text{C}$

3 结 论

本实验发现带有正电荷的三乙烯四胺可与带有负电荷的磺化聚丙烯酰胺通过非共价相互作用形成超分子复合体系, 通过超分子作用得到缔合聚合物网络, 明显改善了阴离子聚丙烯酰胺的抗剪切能力. 静电作用导致的重新缔合较为容易, 致使聚合物的黏度恢复能力和剪切回复性得到显著提高. 这种超分子缔合体系在盐水和矿化水中仍能保持较好的流变性质, 为在油田的实际应用奠定了基础.

参 考 文 献

- [1] Song X. W., *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, **2002**, 9(3), 13—15 (宋新旺. 油气地质与采收率, **2002**, 9(3), 13—15)
- [2] Liu C. T., Li X., *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, **2012**, 19(1), 66—68 (刘春天, 李星. 油气地质与采收率, **2012**, 19(1), 66—68)

- [3] Sun H. Q. , *Petroleum Exploration and Development* , **2006** , 33(3) , 262—266(孙焕泉. 石油勘探与开发, **2006** , 33(3) , 262—266)
- [4] Winnik F. M. , Regismont S. T. A. , Goddard E. D. , *Langmuir* , **1997** , 13(1) , 111—114
- [5] Feng Y. J. , Billon L. , Grassl B. , *Polymer* , **2002** , 43(7) , 2055—2064
- [6] Castelletto V. , Hamleg W. , Xue W. , *Macromolecules* , **2004** , 37(4) , 1497—1501
- [7] Pabon M. , Corpart J. , Selb J. , *J. Appl. Polym. Sci.* , **2004** , 91(2) , 916—924
- [8] Xu L. , Chen Y. Q. , *Journal of Southwest Petroleum University* , **2012** , 34(6) , 136—140(徐亮, 程玉桥. 西南石油大学学报, **2012** , 34(6) , 136—140)
- [9] Castelletto V. , Hamleg W. , Xue W. , *Macromolecules* , **2004** , 37 , 1497—1501
- [10] Feng Y. J. , Billon L. , Grass B. , *Polymer* , **2001** , 43 , 2055—2064
- [11] Pabon M. , Corpart J. , Selb J. , *J. Appl. Polym. Sci.* , **2004** , 91(2) , 916—924
- [12] Cao X. L. , Hu Y. , Song X. W. , Zhu Y. W. , Han 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)
- [13] Arena G. , Casnati A. , Contino A. , Ungaro R. , *Tetrahedron Lett.* , **1997** , 38 , 4685—4693
- [14] Cao X. L. , Hu Y. , Song X. W. , Zhu Y. W. , Han Y. G. , Wang K. P. , Guo D. S. , Liu Y. , *Chem. J. Chinese Universities* , **2015** , 36(2) , 395—398(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, **2015** , 36(2) 395—398)
- [15] Wang K. P. , Chen Y. , Liu Y. , *Chem. Commun.* , **2015** , 51 , 1647—1649
- [16] Wang K. P. , Guo D. S. , Zhao H. X. , Liu Y. , *Chem. Eur. J.* , **2014** , 20 , 4023—4031
- [17] Li S. S. , Liao M. Y. , Jin M. H. , *Chem. Res. Chinese Universities* , **2014** , 30(3) , 518—520
- [18] Fang Y. , Sun G. , Bi Y. H. , *Chem. Res. Chinese Universities* , **2014** , 30(5) , 817—820
- [19] Chen K. L. , Zhao Y. H. , Yuan X. Y. , *Chem. Res. Chinese Universities* , **2014** , 30(2) , 339—342
- [20] Liu Li. 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)
- [21] Cao B. G. , Li H. B. , Luo Y. P. , *Oil Field Chemistry* , **2005** , 22 , 168—172
- [22] Gao B. J. , Guo H. P. , Wang J. , *Macromolecules* , **2008** , 41(8) , 2890—2897
- [23] Li M. R. , Liu Z. , Cao X. L. , *Acta Petrolei Sinica* , **2012** , 28 , 1037—1042
- [24] Zhou C. , Yang W. , Yu Z. , Zhou W. , Xia Y. , Han Z. , Wu Q. , *Polym. Bull.* , **2011** , 66(3) , 407—417

Influence of Triethylenetetraamine on Properties of Sulfonated Polyacrylamide[†]

CAO Xulong^{1*} , HU Yue² , SONG Xinwang¹ , ZHU Yangwen¹ , HAN Yugui¹ ,
WANG Kunpeng² , CHEN Yong² , 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 The water-soluble negatively charged polyacrylamide was prepared by free radical copolymerization method. The interaction between negatively charged sulfonated polyacrylamide and triethylenetetraamine was investigated in aqueous solution and mineralized water. The results indicated that the addition of triethylenetetraamine can efficiently influence the viscosity and rheological properties of sulfonated polyacrylamide, which provides the theoretical basis for the further application in oil displacement.

Keywords Polyacrylamide; Triethylenetetraamine; Oil displacement

(Ed. : P, H, F, K)

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