

阴离子聚丙烯酰胺/三乙醇胺超分子体系的表征及性能

祝仰文¹, 刘 歌², 曹绪龙¹, 宋新旺¹, 陈 湧², 刘 育²

(1. 胜利油田分公司勘探开发研究院, 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 研究了水溶液和模拟矿化水溶液中带有负电荷的磺化聚丙烯酰胺 (SPAM) 与三乙醇胺 (TEA) 之间的相互作用及形成的超分子体系的结构特征, 考察了超分子体系的形成对 SPAM 形貌、流体力学直径、*zeta* 电位、黏度及流变学性质的影响. 研究表明, 超分子体系的形成有利于提高磺化聚丙烯酰胺的黏度、抗剪切性、剪切回复性及抗温耐盐性.

关键词 磺化聚丙烯酰胺; 三乙醇胺; 超分子体系

中图分类号 O632. 63

文献标志码 A

聚合物驱油是提高高温高盐油藏采收率的主要方法^[1-3]. 目前, 油田生产中使用的驱油用聚合物主要包括部分水解聚丙烯酰胺^[4,5]及黄原胶^[6-8]等. 这些驱油用聚合物在高温高盐的油藏环境中有可能发生遇盐黏度降低或高温下水解等现象, 从而导致驱油效率的降低^[9,10]. 解决这一问题的方法通常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水解的基团, 将部分水解聚丙烯酰胺转化为疏水缔合型聚丙烯酰胺^[11-14]. 刘育等^[15-17]尝试将带有正电荷的表面活性剂或寡聚乙烯二胺与阴离子型聚丙烯酰胺形成超分子复合体系, 通过阴离子型聚丙烯酰胺链上的负电荷与表面活性剂或寡聚乙烯二胺上的正电荷之间的静电相互作用来改善聚丙烯酰胺的抗盐和抗剪切能力. 与共价修饰不同基团的聚合物体系相比, 阴离子型聚丙烯酰胺与阳离子表面活性剂或寡聚乙烯二胺构筑的超分子复合体系具有易于制备及剪切回复性强等优势. 同时, 与无机强碱相比, 有机胺分子具有可降解的特性, 这不仅符合聚合物驱油技术的绿色、环保、可回收的发展要求, 而且能在一定程度上降低传统碱驱技术对环境的污染, 从而为石油事业的发展提供新的思路.

本文将具有静电(叔胺基)和氢键(羟基)双重作用位点的三乙醇胺分子与阴离子型聚丙烯酰胺结合, 通过阴离子型聚丙烯酰胺链上的磺酸负离子与三乙醇胺上叔胺正离子的静电相互作用及阴离子型聚丙烯酰胺链上的众多氧原子与三乙醇胺上的羟基之间的氢键相互作用的协同贡献构筑超分子体系, 并考察了其在水及模拟矿化水等不同环境中的黏度、抗剪切性及剪切回复性等性能.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三乙醇胺(分析纯, 天津市三江赛瑞达科技有限公司); 参考文献[17]方法制备磺化聚丙烯酰胺 (SPAM), 分子量 5.2×10^6 , $m:n \approx 9:1$, 磺化率 $\approx 10\%$, 结构如图 1 所示; 参考文献[16]方法制备模拟矿化水, 总矿化度为 32868 mg/L, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 总质量浓度为 873 mg/L.

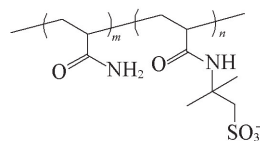


Fig. 1 Structure of SPAM

收稿日期: 2016-04-25. 网络出版日期: 2016-08-15.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21432004)和国家科技重大专项(批准号: 2016ZX05011-003)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

AR2000 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); Tecnai G2 F20 型场发射透射电子显微镜(TEM, 美国 FEI 公司).

1.2 实验过程

采用 AR2000 流变仪, 在 7.34 s^{-1} 剪切速率下, 向浓度为 1 mg/mL 的 SPAM 溶液中逐渐加入三乙醇胺, 测定表观黏度变化.

分别在模拟矿化水中配制 SPAM 溶液和 SPAM/三乙醇胺复合溶液, 其中 SPAM 浓度为 1 mg/L , 三乙醇胺浓度为 0.8 mg/L , 将样品滴到铜网上自然晾干, 观察其微观结构.

分别在模拟矿化水中配制 SPAM 溶液和 SPAM/三乙醇胺复合溶液, SPAM 浓度为 1 mg/mL , 三乙醇胺浓度为 0.3 mg/mL . 将样品过 800 nm 一次性滤膜, 静置 24 h 后, 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测定其流体力学直径及分布情况.

分别配制 SPAM 溶液和 SPAM/三乙醇胺复合溶液, SPAM 浓度为 1 mg/mL , 三乙醇胺浓度为 0.8 mg/mL , 在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测定其 *zeta* 电势.

分别配制 SPAM 溶液和不同浓度 TEA 的 SPAM/三乙醇胺复合溶液, 在应变 20% , 温度 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测定其黏弹性能.

分别在水中和模拟矿化水中配制 SPAM 溶液和 SPAM/三乙醇胺复合溶液, SPAM 浓度为 1 mg/mL , 三乙醇胺浓度为 0.8 mg/mL , 进行抗剪切性能和耐温抗盐性能测试.

2 结果与讨论

2.1 SPAM/三乙醇胺超分子体系的结构表征

通过测定黏度、动态光散射数据和 *zeta* 电势等对 SPAM/三乙醇胺超分子体系的结构进行表征. 固定 SPAM 浓度 1 mg/mL , 加入三乙醇胺后引起的黏度变化情况如图 2 所示. SPAM(1 mg/mL) 的表观剪切黏度为 $81 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 当加入低浓度的三乙醇胺时, SPAM 黏度变化不大; 当加入的三乙醇胺浓度超过 0.4 mg/mL 后, 体系的黏度明显增加, 说明形成了 SPAM/三乙醇胺超分子体系; 加入 0.8 mg/mL 三乙醇胺后, 体系的表观黏度达到 $205 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 约为 SPAM 表观黏度的 3.5 倍. 这可能是由于 SPAM 与三乙醇胺形成的三维网络结构超分子体系增大了 SPAM 的黏度所致. 由图 3 可见, SPAM/三乙醇胺超分子体系显示出一种较为紧凑且有序的形貌特征, 并且其中绝大多数 SPAM 聚合物以较为伸展的链状结构存在, 纳米线的宽度约为 13 nm . 在相同条件下, 单纯 SPAM 的 TEM 照片则显示出聚合物链的伸展结构和团聚结构 2 种形式共存的形貌特征, 其原因可能是三乙醇胺与 SPAM 之间的弱相互作用拉近了 SPAM 聚合物链之间的距离. 此外, 三乙醇胺与 SPAM 之间存在大量的氢键, 这些氢键具有一定的方向性, 从而提高了 SPAM 聚合物链结构的有序性.

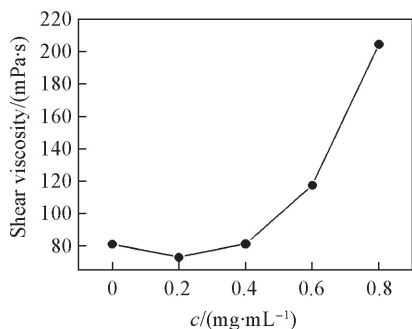


Fig.2 Effect of TEA concentration on viscosity of SPAM

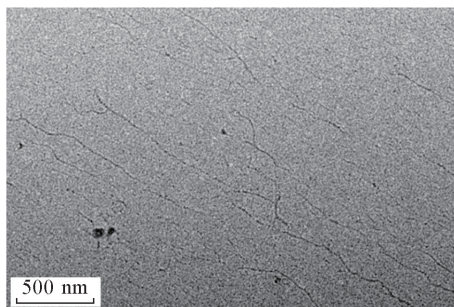


Fig.3 TEM image of SPAM/TEA supramolecular system

图 4 示出了 SPAM 和 SPAM/三乙醇胺超分子体系的动态光散射测定结果. 由图 4 可见, SPAM 的流体力学直径主要分布在 2 个区间: 第一个区间以分子内缔合和分子链的相互缠绕为主, 其流体力学直径约为 50 nm ; 第二个区间以分子间缔合为主, 其流体力学直径约为 180 nm . 而 SPAM/三乙醇胺超分子体系的流体力学直径无论在第一区间(140 nm)还是第二区间(780 nm)均显著增大, 而且 SPAM/

三乙醇胺超分子体系的流体力学直径在第二区间的增大更明显,说明 SPAM 与三乙醇胺之间的相互作用促进了 SPAM 聚合物分子间的缔合. 图 5 给出 SPAM 和 SPAM/三乙醇胺超分子体系的 $zeta$ 电势,可见 SPAM 在加入三乙醇胺后 $zeta$ 电势发生明显变化. 由图 5 可见, SPAM 具有较低的 $zeta$ 电势 (-31.66 mV), 表明 SPAM 表面带有较多负电荷, 容易受到矿化水环境中大量的 Ca^{2+}/Mg^{2+} 的干扰从而导致性能变差. 加入三乙醇胺后 $zeta$ 电势变为 -0.13 mV, 说明三乙醇胺通过静电和氢键相互作用将 SPAM 阴离子聚合物交联起来, 中和了磺化聚丙烯酰胺的绝大部分负电性, 得到了几乎中性的组装体, 在一定程度上有利于提高其抗盐性.

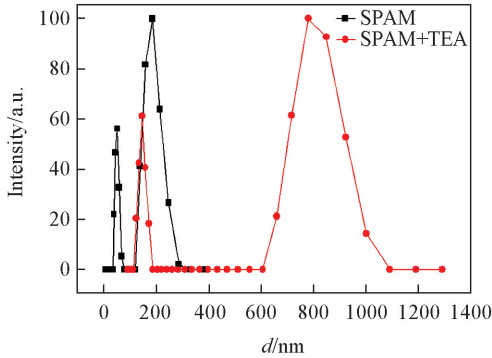


Fig. 4 Hydrodynamic radius distribution of SPAM and SPAM/TEA in aqueous solution

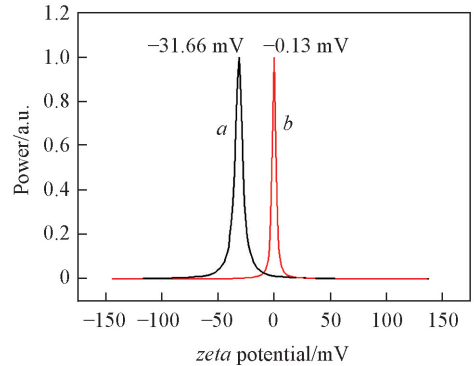


Fig. 5 Zeta potentials of SPAM(a) and SPAM/TEA(b) in aqueous solution

2.2 SPAM/三乙醇胺超分子体系的黏弹性

黏弹性是评价聚合物的重要指标之一^[18,19], 聚合物的黏弹性越好则驱油效率越高^[20,21]. 实验中测定了 TEA 含量对 SPAM/三乙醇胺超分子体系的黏弹性的影响(见图 6), SPAM 和 SPAM/三乙醇胺超分子体系黏度随剪切速率($0.1 \sim 1000$ s⁻¹)的变化情况以及在 200 s⁻¹ 速率下剪切 5 min 后黏度回复性能(见图 7).

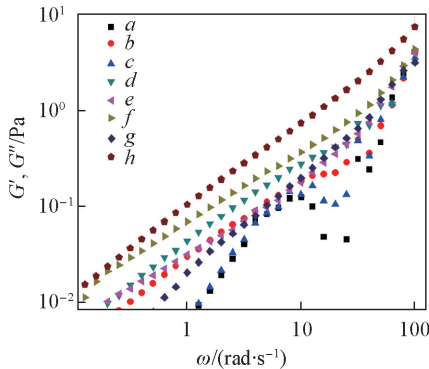


Fig. 6 Effects of TEA concentration on G' (a, c, e, g) and G'' (b, d, f, h) of SPAM in aqueous solution at 25 °C

Concentration of SPAM/(mg · mL⁻¹): a, b. 0.2; c, d. 0.4; e, f. 0.6; g, h. 0.8.

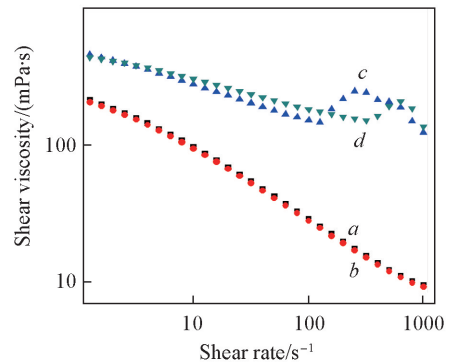


Fig. 7 Effects of shear rate on the shear viscosity of SPAM (a, b) and SPAM/TEA (c, d) in aqueous solution at 25 °C

a, c. Without a pre-shearing; b, d. after a pre-shearing at 200 s⁻¹ for 5 min.

由图 6 可见, 在所检测的角频率范围内, 随着 TEA 浓度的增加, SPAM/三乙醇胺超分子体系的弹性模量(G')和黏性模量(G'')逐渐增大. 此外, SPAM/三乙醇胺超分子体系的黏性模量大于弹性模量且二者相差不大, 说明超分子体系呈现为接近于半固态的高黏性液体. 图 7 示出了 SPAM 和 SPAM/三乙醇胺超分子体系的剪切黏度随剪切速率($0.1 \sim 1000$ s⁻¹)的变化曲线及以 200 s⁻¹ 的速率剪切 5 min 后重复对 SPAM 和 SPAM/三乙醇胺超分子体系进行剪切(速率 $0.1 \sim 1000$ s⁻¹)剪切回复性曲线. SPAM/三乙醇胺超分子体系表现出明显高于 SPAM 的抗剪切性(图 7 谱线 a 和 c). 由图 7 谱线 a 可知, 在高剪切速率(1000 s⁻¹)下, SPAM 的黏度下降为 9.5 mPa · s, 黏度损失约为 88%; 由图 7 谱线 b 可知, 相同

条件下超分子体系的黏度仅下降到 $124.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 黏度损失约为 39%。当以 200 s^{-1} 的速率对单纯的 SPAM 和 SPAM/三乙醇胺超分子体系分别剪切 5 min 后, 再重复剪切速率从 $0.1 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 的剪切, 所得到的剪切曲线 *b* 和 *d* 与最初的剪切曲线 *a* 和 *c* 基本重合, 说明体系具有很好的剪切回复性。这主要是因为 SPAM 与三乙醇胺之间的弱相互作用, 如氢键和静电相互作用等的协同作用提高了超分子体系的稳定性, 使其对外力剪切显示出较好的耐受性。另一方面, 当超分子体系经过剪切后, 由于非共价弱相互作用的可逆性, SPAM 与三乙醇胺可以重新组装为超分子体系, 使得因受到剪切而被断裂的三维网络结构得以恢复。

2.3 SPAM/三乙醇胺超分子体系的耐温抗盐性能

研究了 SPAM/三乙醇胺超分子体系在高温模拟矿化水溶液中的抗剪切能力及剪切回复性。图 8 显示, 在 $85 \text{ }^\circ\text{C}$ 下模拟矿化水中 SPAM/三乙醇胺超分子体系的表观黏度为 $11.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 比相同条件下单纯 SPAM 的表观黏度 ($1.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$) 提高了约 8 倍。图 8 剪切曲线 *c* 表明, 随着剪切速率从 10 s^{-1} 逐渐提高至 1000 s^{-1} , SPAM/三乙醇胺超分子体系的黏度几乎不变。另一方面, 在以 200 s^{-1} 速率剪切 5 min 后, 重复对 SPAM/三乙醇胺超分子体系进行剪切 (速率 $10 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$), 所得剪切曲线 *d* 与最初的剪切曲线 *c* 依然基本重合。这些现象说明即使在高温矿化水中, SPAM/三乙醇胺超分子体系仍表现出高的抗剪切能力和剪切回复性。推测一方面是因为 SPAM 中磺酸根离子的水化能力强, 受温度影响较小; 另一方面, SPAM/三乙醇胺超分子体系具有近中性的 *zeta* 电势, 其受矿化水中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 的影响程度远小于表面带有较多负电荷的 SPAM。

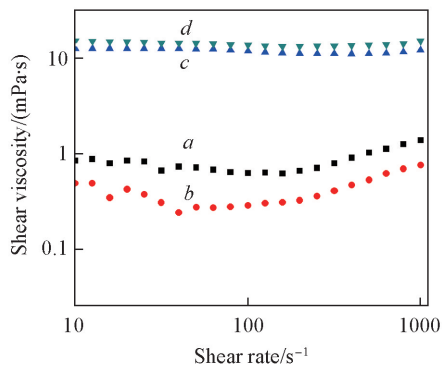


Fig. 8 Effects of shear rate on the apparent viscosity of SPAM (*a*, *b*) and SPAM/TEA (*c*, *d*) in mineralized water solution at $85 \text{ }^\circ\text{C}$
a, *c*. Without a pre-shearing; *b*, *d*. after a pre-shearing at 200 s^{-1} for 5 min.

3 结 论

研究了三乙醇胺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的超分子体系的结构及性能。结果表明, 通过超分子相互作用得到大尺寸、高黏度超分子体系的方法可明显改善阴离子聚丙烯酰胺在高温、高盐环境中的抗剪切能力和剪切回复性, 为超分子化学技术在采油工业中的实际应用奠定了基础。

参 考 文 献

- [1] Xu H., *Petroleum Drilling Techniques*, **2015**, 43(2), 78—83 (徐辉. 石油钻探技术, **2015**, 43(2), 78—83)
- [2] Cao X. L., Liu K., Hang Y. G., He D. Y., *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, **2014**, 21(2), 10—14 (曹绪龙, 刘坤, 韩玉贵, 何冬月. 油气地质与采收率, **2014**, 21(2), 10—14)
- [3] Li B., *Oilfield Chem.*, **2014**, 31(2), 278—281 (李彬. 油田化学, **2014**, 31(2), 278—281)
- [4] Pabon M., Corpart J., Selb J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91(2), 916—924
- [5] Feng Y. J., Billon L., Grassl B., *Polym. J.*, **2002**, 43(7), 2055—2064
- [6] Spinelli L. S., Aquino A. S., Lucas E., Almeida A. R., Leal R., Martin A. L., *Polym. Eng. Sci.*, **2008**, 48(10), 1885—1891
- [7] Wu Y. X., Feng P. J., Zhong S. Q., Xu F., Ren S., Zhou W., Duan M. F., Xiao J. Y., *Drilling and Production Technology*, **2009**, 32(5), 77—80 (吴月先, 冯培基, 钟水清, 徐峰, 任山, 周文, 段明峰, 肖俊英. 钻采工程, **2009**, 32(5), 77—80)
- [8] Zhang B. Y., Sun J. M., Kang H., *Chemical Engineering of Oil and Gas*, **1999**, 28(1), 49—52 (张伯英, 孙景民, 康恒. 石油与天然气化工, **1999**, 28(1), 49—52)
- [9] Liu Y. Y., Chen P. K., Luo J. H., Zhou G., Jiang B., *Acta Phys. Chim. Sin.*, **2010**, 26(11), 2907—2914 (刘艳艳, 陈攀科, 罗健辉, 周歌, 江波. 物理化学学报, **2010**, 26(11), 2907—2914)
- [10] Xu L., Chen Y. Q., *J. South. Petro. University*, **2012**, 34(6), 136—140 (徐亮, 程玉桥. 西南石油大学学报, **2012**, 34(6), 136—140)

136—140)

- [11] Castelletto V., Hamleg W., Xue W., *Macromolecules*, **2004**, 37(4), 1497—1501
- [12] Feng Y. J., Billon L., Grass B., *Polymer*, **2001**, 43(7), 2055—2064
- [13] Pabon M., Corpart J., Selb J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2004**, 91(2), 916—924
- [14] Hang Y. G., *J. South. Petro. University*, **2011**, 33(3), 149—153(韩玉贵. 西南石油大学学报, **2011**, 33(3), 149—153)
- [15] 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)
- [16] Cao X. L., Hu Y., Song X. W., Zhu Y. W., Han Y. G., Wang K. P., Chen Y., Liu Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2015**, 36(7), 1437—1440(曹旭龙, 胡岳, 宋新旺, 祝仰文, 韩玉贵, 王鲲鹏, 陈湧, 刘育. 高等学校化学学报, **2015**, 36(7), 1437—1440)
- [17] 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)
- [18] Hao Y. P., Blan J. J., Yang H. L., Zhang H. L., Gao G., Dong L. S., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2016**, 32(1), 140—148
- [19] Chen G. Y., Feng B. X., Zhu K. Y., Zhao Y. H., Yuan X. Y., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2015**, 31(2), 303—307
- [20] Xia H., Wang D., Wang G., Wu J., *Pet. Sci. Technol.*, **2008**, 26(4), 398—412
- [21] Zhang Z., Li J. C., Zhou J. F., *Transp. Porous. Med.*, **2011**, 86(1), 229—244

Characterization and Property of Sulfonated Polyacrylamide/triethanolamine Supramolecular System[†]

ZHU Yangwen¹, LIU Ge², CAO Xulong^{1*}, SONG Xinwang¹, CHEN Yong², LIU Yu^{2*}

(1. *Research Institute of Exploration and Development, ShengLi Oilfield Company, China Petro-Chemical Corporation, 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 Polymer flooding technology is one of the preferred “enhanced oil recovery” (EOR) technologies used for improving oil recovery. Among the various chemical reagents for polymer flooding technology, polyacrylamide has attracted more and more attention. To explore the improving effect of triethanolamine (TEA) on sulfonated polyacrylamide (SPAM), the interaction of negatively charged sulfonated polyacrylamide with triethanolamine and the structure of SPAM/TEA supramolecular system were investigated in aqueous solution and mineralized water by means of transmission electron microscopy (TEM), viscosity, dynamic light scattering (DLS), *zeta* potential and rheological experiments. The results indicate that, through the cooperative contribution of electrostatic and hydrogen bond interactions, SPAM and TEA can form a large supramolecular assembly with an average diameter of 780 nm measured by DLS. Significantly, the formation of SPAM/TEA supramolecular system can efficiently improve the viscosity and rheological properties of sulfonated polyacrylamide. In addition, the nearly neutral *zeta* potential of SPAM/TEA supramolecular system can decrease the affect of Ca²⁺ and Mg²⁺ cations in the mineralized water.

Keywords Sulfonated polyacrylamide; Triethanolamine; Supramolecular system

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

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21432004) and the National Major Project of China (No. 2016ZX05011-003).