文章编号:1000-4092(2021)01-119-06

疏水缔合聚合物 P(AM/PTDAB/AMPS/NaAA)的制备 及性能评价*

窦立霞,祝仰文,季岩峰

(胜利油田勘探开发研究院,山东东营257015)

摘要:采用水溶液聚合后水解法,以丙烯酰胺(AM)、(4-丙烯酰胺基)苯基十四烷基二甲基溴化铵(PTDAB)、2-丙烯酰胺基-2甲基丙磺酸(AMPS)为原料合成了疏水缔合聚合物P(AM/PTDAB/AMPS/NaAA),通过考察反应条件对合成聚合物的特性黏数、溶解性以及增黏性的影响规律确定了最佳合成条件,研究了最佳合成条件下所合成聚合物的耐温抗盐性、剪切稳定性以及热稳定性。聚合物的最佳合成条件为:PTDAB加量为总单体质量的0.5%~0.8%,AMPS加量为总单体质量的15%,总单体质量分数为25%,复合引发剂加量为总单体质量的0.1%,pH值为8,引发温度30℃。采用矿化度100 g/L的盐水配制的质量浓度2000 mg/L的合成聚合物溶液的黏度仍大于30 mPa·s;采用矿化度20 g/L的盐水配制质量浓度2000 mg/L的合成聚合物溶液在转速5000 r/min下剪切3 min再静置4h后的黏度保留率可达80%以上;聚合物溶液在85℃高温老化150 d后的黏度大于20 mPa·s。所合成四元共聚物表现出优异的耐温抗盐性、剪切稳定性以及热稳定性,性能优于高相对分子质量抗盐聚丙烯酰胺P(AM-AMPS-NaAA)。图10表3参14

关键词:水溶液聚合法:耐温抗盐聚合物;疏水缔合聚合物;溶液性能

中图分类号:TE357.46 文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.01.022

0 前言

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)在三次采油中被广泛应用,但由于HPAM存在抗盐性差、高温下容易降解的缺点,在高温高盐情况下HPAM溶液的黏度急剧降低,使其难以满足高温高盐油藏需求。为此,研究者们采用含有刚性侧基、耐盐基团、耐水解基团以及疏水基团的功能性单体与丙烯酰胺共聚,从而对聚丙烯酰胺分子结构改性,以提高聚合物的耐温抗盐性能[1-2]。其中,疏水缔合聚合物的大分子链中引入了疏水基团,疏水基团具有逃离水分子而自发聚集的特点,当浓度高于聚合物临界缔合浓度以上,疏水缔合聚合物以分子间缔合为主,形成

分子间物理交联网络结构,进而大幅度提高聚合物的耐温抗盐性能[3-5]。目前常用疏水单体为N-烷基丙烯酰胺、烷基丙烯酸酯等油溶性疏水单体,采用该类单体合成疏水缔合聚合物时需要加入大量的表面活性剂,但在后处理过程中需要除去表面活性剂,不利于聚合物工业化生产[6]。基于此,本文采用自制阳离子型疏水单体(4-丙烯酰胺基)苯基十四烷基二甲基溴化铵(PTDAB)制备疏水缔合聚合物,该单体为表面活性大单体[4.6],具有良好的水溶性,可采用常规水溶液聚合方法制备共聚物,且该单体分子结构中除常规的长链烷基外,还引入了具有大的空间位阻和刚性的苯环结构,有利于抑制分子内缔合作用,提高聚合物的热稳定性能。2-丙烯酰胺

^{*} 收稿日期:2019-12-31;修回日期:2020-09-15。

基金项目:国家科技重大专项"高温高盐油田化学驱提高采收率技术"(项目编号2016ZX05011-003)。

作者简介:窦立霞(1976—),女,高级工程师,山东大学环境工程专业工学硕士(2005),主要从事三次采油方面研究,通讯地址:257015 山东省东营市东营区聊城路2号胜利油田勘探开发研究院,E-mail:1907256301@qq.com。

基-2甲基丙磺酸(AMPS)单体中含有磺酸基团,对阳离子的进攻不敏感,引入AMPS单体可以提高聚合物对钙镁离子的容忍能力,不易发生沉淀,提高聚合物溶液的黏度保留率,进而提高聚合物的抗盐性能与高温稳定性[7-8]。

本文采用水溶液聚合后水解法,以丙烯酰胺、自制含刚性侧基阳离子型疏水单体(4-丙烯酰胺基)苯基十四烷基二甲基溴化铵、AMPS为单体制备疏水缔合聚合物,考察了反应条件对聚合物特性黏数、溶解性与增黏性的影响,确定了最佳合成条件,并对聚合物分子结构进行了表征,研究了所合成的疏水缔合聚合物耐温抗盐性、剪切稳定性与长期热稳定性。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2甲基丙磺酸(AMPS),工业级,江西昌九农科化工有限公司;(4-丙烯酰胺基)苯基十四烷基二甲基溴化铵(PTDAB),实验室自制;氢氧化钠、乙醇、冰醋酸、碳酸氢钠、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、氯化钠、氯化钙、六水氯化镁等,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;高相对分子质量抗盐聚丙烯酰胺P(AM/AMPS/NaAA),特性黏数 3000 mL/g,山东宝莫生物化工有限公司。配液用水,矿化度30000 mg/L,主要离子质量浓度(单位mg/L)为:Ca²+500、Mg²+200、Na+10938、Cl-18361,pH值7.5。

LV DV-Ⅲ型黏度计,美国 Brookfield 公司; Nicolet6700型傅立叶变换红外光谱仪,美国 ThermoFisher公司。

1.2 实验方法

1.2.1 疏水缔合聚合物的合成与表征

按设计方案向三口烧瓶中依次加入一定量水、AM、AMPS和疏水单体PTDAB,水浴升温至设定的温度,通氮气除氧,加入一定量的过硫酸钾-亚硫酸氢钠复合引发剂溶液引发聚合反应5~7h,反应在绝热环境下进行。聚合反应结束后按照水解度15%加入水解剂NaOH,在95℃下水解2h,然后干燥、粉碎,获得聚合物干粉,将聚合物干粉溶解成高浓度溶液,再经过乙醇沉淀、干燥获得最终产品。

取一定量的纯化后的合成聚合物,采用KBr压

片法制样,对样品进行傅立叶变换红外光谱扫描, 表征合成聚合物的分子结构。

1.2.2 聚合物性能评价

(1)聚合物特性黏数测试

依照国家标准GB/T 12005.10—92《聚丙烯酰胺分子量测定 黏度法》测试并计算聚合物特性黏数。

(2)聚合物溶液黏度测试

先用配液用水将聚合物配制成质量浓度为5000 mg/L的母液,再将母液采用上述盐水稀释成质量浓度为1000~3000 mg/L的目标溶液。采用LV DV-Ⅲ型黏度计在温度85℃、剪切速率7.34 s⁻¹下测试聚合物溶液的黏度。

(3)聚合物耐温抗盐性能测试

将按最优条件合成的聚合物(PTDAB加量0.5%~0.8%,特性黏数1600~1700 mL/g)与高相对分子质量抗盐聚丙烯酰胺P(AM/AMPS/NaAA)(特性黏数3000 mL/g)进行耐温抗盐性能对比。

耐温性能测试:采用 3#盐水配制质量浓度为 2000 mg/L 的聚合物溶液,测试不同温度(30、40、50、60、70、80、90℃)、剪切速率 7.34 s^{-1} 下聚合物溶液的黏度。

抗盐性能测试:采用不同矿化度的盐水配制质量浓度为 2000 mg/L 的聚合物溶液,测试在温度 90℃、剪切速率 7.34 s⁻¹下聚合物溶液的黏度,盐水的组成及pH值如表 1 所示。

表1 不同盐水组成

水质编号	盐水 矿化度/ (g·L ⁻¹)	Ca ²⁺ / (mg•L ⁻¹)	Mg ²⁺ / (mg•L ⁻¹)	$Na^{+}/$ $(mg \cdot L^{-1})$	Cl ⁻ / (mg•L ⁻¹)	pH值
1#	5	140	60	1719	3080	7.2
2#	10	210	90	3562	6137	7.2
3#	20	350	150	7247	12253	7.2
4#	30	700	300	10564	18435	7.2
5#	50	1400	600	17196	30803	7.2
6#	100	2800	1200	34393	61606	7.2

(4)聚合物抗剪切稳定性测试

采用3#盐水配制质量浓度为2000 mg/L的聚合物溶液,在吴茵搅拌器中以转速5000 r/min剪切3 min,测试剪切前后聚合物溶液的黏度,并计算黏度保留率。静置4h后再测试聚合物溶液的黏度,考

察聚合物溶液经机械剪切后黏度恢复情况。

(5)长期热稳定性测试

采用3#盐水配制质量浓度为2000 mg/L的聚合物溶液,将聚合物溶液置于白蛋白瓶中压盖密封,通氮气充分除氧3h,然后置于85℃恒温干燥箱中老化,测试老化不同时间后聚合物溶液的黏度(温度85℃、剪切速率7.34 s⁻¹)。

2 结果与讨论

2.1 合成聚合物的结构分析

图 1 为合成聚合物的红外光谱图。其中,3568 cm⁻¹处归属于酰胺基 N—H键的伸缩振动峰;3183 cm⁻¹处归属于芳环 C—H键伸缩振动峰;2946 cm⁻¹处归属于甲基、亚甲基 C—H键的伸缩振动峰;1667 cm⁻¹处归属于酰胺 I 带 C=O 的伸缩振动峰;1607 cm⁻¹处归属于芳环骨架振动峰;1458 cm⁻¹处归属于 甲基、亚甲基不对称面内弯曲振动峰;1410 cm⁻¹处归属于 C—N键的伸缩振动峰,1194 cm⁻¹、1119 cm⁻¹附近有磺酸基的特征吸收峰,综合以上分析,产物含有酰胺基、烷基、亚甲基、羧基、磺酸基、芳基等基团,可以判断所合成产物为目标产物。

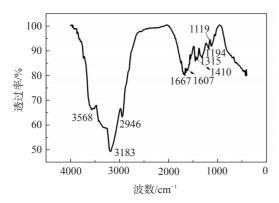


图1 合成聚合物的FT-IR谱图

2.2 合成条件对聚合物性能的影响

2.2.1 引发温度对聚合物特性黏数的影响

为获得高相对分子量的聚合物,应尽可能降低引发温度,以保持体系中、低自由基浓度^[9]。固定PTDAB加量为总单体质量的0.5%、AMPS加量为总单体质量的15%、总单体质量分数为25%,复合引发剂加量0.1%,pH值为7.5,引发温度对聚合物特性黏数的影响如图2所示。可以看出,温度(20℃)过

低时合成聚合物的特性黏数较低,这是因为引发温度过低会导致聚合反应不完全。随聚合温度进一步增加,合成聚合物的特性黏数先增加后降低,这是因为温度过高,链转移加剧,从而导致聚合物特性黏数急剧下降^[10],故确定实验引发温度以30℃最佳。

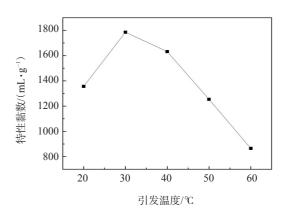


图 2 引发温度对聚合物特性黏数影响

2.2.2 总单体质量分数对聚合物特性黏数的影响

固定 PTDAB 加量为总单体质量的 0.5%,AMPS 为总单体质量的 15%,复合引发剂加量为总单体质量的 0.1%,pH值为 7.5,在 30℃下总单体质量分数对合成聚合物特性黏数的影响如图 3 所示。可看出,合成聚合物的特性黏数随总单体质量分数的增加先增大后减小。这是因为单体质量分数增加可增加单体与活性链的碰撞,利于提高聚合物的相对分子质量,但单体质量分数过高会导致聚合反应速率过快,聚合热不易导出,体系温度过高而链转移加剧,聚合物的相对分子质量降低[11]。因此,确定总单体质量分数以 20%~25%为最佳。

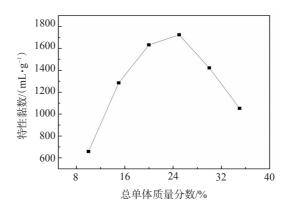


图3 总单体质量分数对合成聚合物特性黏数的影响

2.2.3 pH值对聚合物特性黏数及溶解性的影响 体系的pH值对单体活性以及引发剂活性均有 影响,适宜的pH值有利于自由基的缓慢释放,保证聚合反应平稳进行,提高聚合物的相对分子质量。固定PTDAB加量为总单体质量的0.5%,AMPS加量为总单体质量的15%,复合引发剂加量为总单体质量为0.1%,总单体质量分数为25%,反应温度为30℃,采用冰醋酸、碳酸氢钠调节聚合体系的pH值,体系pH值对合成聚合物的特性黏数及溶解性能的影响如图4所示。可看出,随体系pH值的增大,合成聚合物的特性黏数先增加后降低。同时,pH值对聚合物溶解性有着重要影响,碱性条件下反应合成聚合物的溶解性明显改善。这是因为在酸性条件下容易发生交联反应,而在碱性条件下反应合成聚合物的溶解性明显改善。这是因为在酸性条件下容易发生交联反应,而在碱性条件下丙烯酰胺与碱生成氮三丙酰胺(NTP),利于改善聚合物溶解性「12」。综合pH值对特性黏数以及溶解性能影响情况,确定反应体系的pH值以8最佳。

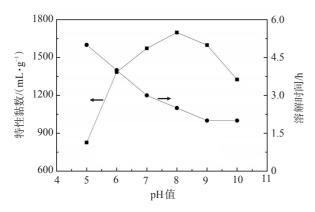


图4 pH值对合成聚合物特性黏数、溶解时间的影响

2.2.4 缔合单体 PTDAB 加量对聚合物特性黏数、溶解性及增黏性的影响

大分子链中疏水基团量与聚合物溶液性能密切相关。疏水基团量过低则疏水缔合作用弱,分子间难以形成高强度物理交联网络;疏水基团量过高则会造成缔合作用过强,同时可能造成分子内缔合大于分子间缔合而导致聚合物溶解性下降。固定AMPS加量为总单体质量的15%、复合引发剂加量为总单体质量的0.1%、总单体质量分数为25%、体系pH值为8、引发温度为30℃,疏水单体PTDAB加量对聚合物溶解性、特性黏数以及盐水中增黏性的影响如图5、图6所示。可看出,随着PTDAB加量的增大,体系链转移作用加强,合成聚合物的特性黏数逐渐下降。随着疏水单体PTDAB加量从0.1%增至0.8%,合成聚合物的增黏作用逐渐增强,当疏水

单体PTDAB加量增至1.0%时,合成聚合物的增黏作用降低,这与聚合物特性黏数明显降低以及疏水单体加量过高导致分子内缔合高于分子间缔合相关。此外,疏水单体PTDAB加量过高会使得合成聚合物的疏水性增加,聚合物溶解性明显下降,当疏水单体PTDAB加量增至1.0%时合成聚合物的溶解时间长达8.0 h,难以满足水溶性聚合物的溶解需求。综合缔合单体加量对合成聚合物的溶解性、特性黏数以及增黏性影响,确定疏水单体PTDAB加量以0.5%~0.8%为最佳。

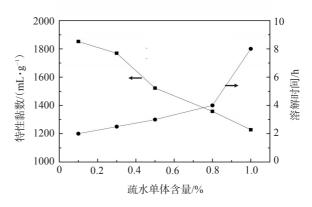


图 5 疏水单体加量对聚合物特性黏数、溶解时间的影响

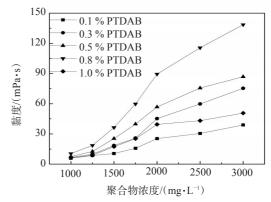


图 6 疏水单体加量对聚合物增黏性的影响

2.2.5 功能单体 AMPS 加量对聚合物特性黏数以及 增黏性的影响

固定 PTDAB 加量为总单体质量的 0.5%、复合引发剂加量为总单体质量的 0.1%、总单体质量分数为 25%、pH 值为 8、引发温度 30℃, AMPS 加量对合成聚合物特性黏数以及盐水中增黏性的影响如图 7、图 8 所示。可看出,随 AMPS 加量的增大,聚合物特性黏数先无明显变化,当 AMPS 加量高于 20%时,合成聚合物的特性黏数显著降低。 AMPS 加量过高不利于高相对分子质量聚合物的制备。 AMPS 加量

由 5%增至15%,合成聚合物的增黏性明显提高,继续增加 AMPS 加量时,由于合成聚合物特性黏数的降低,聚合物增黏性保持不变甚至进一步降低,综合 AMPS 加量对聚合物特性黏数、增黏性的影响,确定 AMPS 加量以 15%~20%为最佳。

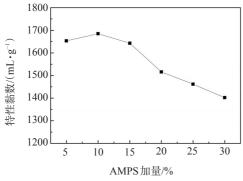


图7 AMPS加量对聚合物特性黏数的影响

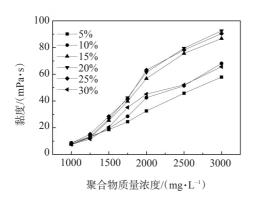


图 8 AMPS加量对聚合物增黏性影响

综上,合成聚合物的最优条件为:PTDAB加量为总单体质量的0.5%~0.8%,AMPS加量为总单体质量的15%,总单体质量分数为25%,复合引发剂加量为总单体质量的0.1%,pH值为8,引发温度30℃。

2.3 合成聚合物的溶液性能

2.3.1 耐温抗盐性能

按照1.2.2中聚合物耐温抗盐性能测试方法,对比研究了合成聚合物与高相对分子质量抗盐聚丙烯酰胺耐温抗盐性,结果如图9、表2所示。从图9可以看出,不同分子结构聚合物溶液的黏度均随着温度的升高而下降,但所合成聚合物溶液的黏度明显高于高相对分子质量抗盐聚丙烯酰胺溶液的,表明所合成聚合物的耐温性能明显优于抗盐聚丙烯酰胺的。一方面,升高温度使得离子基团水化减弱,大分子链卷曲,黏度下降;另一方面,疏水缔合作用为熵增,温度增加会促进缔合作用[13],两者共

同作用使得所合成聚合物在高温下仍具有较高黏度,而高相对分子质量抗盐聚丙烯酰胺不会发生疏水缔合作用,因此溶液黏度随温度升高而急剧降低。

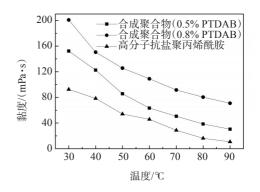


图 9 合成聚合物与高相对分子质量抗盐聚 丙烯酰胺的耐温性能对比

从表2可看出,在低矿化度条件下,高相对分子质量聚丙烯酰胺溶液仍具有较高黏度。但随着矿化度逐渐增加,高相对分子质量聚丙烯酰胺溶液的黏度显著降低,当溶剂矿化度增至30 g/L时,高相对分子质量聚丙烯酰胺溶液的黏度低于20 mPa·s,这是因为矿化度增加,大分子链变得更为卷曲,从而导致聚合物溶液的黏度急剧降低。对于合成聚合物,在溶剂矿化度为100 g/L时溶液的黏度仍大于30 mPa·s。虽然矿化度的增加使得大分子链卷曲,非结构黏度值降低,但由于疏水基团间形成了分子间物理交联,增加了结构黏度,从而使得所合成的疏水缔合聚合物在高温高盐条件下仍具有较高的黏度。

表 2 合成聚合物与高相对分子质量抗盐聚 丙烯酰胺的抗盐性能对比

	不同分子结	子结构聚合物溶液黏度/(mPa·s)			
配液 盐水	合成聚合物 (0.5% PTDAB)	合成聚合物 (0.8% PTDAB)	高相对分子 质量抗盐聚 丙烯酰胺		
1#	85.8	156.8	105.6		
2#	74.2	94.6	61.5		
3#	51.2	85.4	35.5		
4#	35.2	75.4	15.2		
5#	20.2	58.4	11.5		
6#	15.4	35.2	8.9		

2.3.2 抗剪切稳定性

聚合物在机械剪切作用下会发生降解,相对分

子质量降低,从而使得聚合物溶液黏度降低,对于 高相对分子质量聚合物,机械降解尤为明显。按照 1.2.2 中聚合物抗剪切稳定性测试方法,对比研究了 合成聚合物与高相对分子质量抗盐聚丙烯酰胺抗 剪切稳定性,如表3所示。由表3可知,机械剪切后 合成聚合物溶液的黏度保留率大于80%,且静置后 聚合物溶液黏度明显增大,基本恢复到剪切前的初 始黏度值。而高相对分子质量聚丙烯酰胺溶液经 过高速剪切后,溶液黏度保留率仅47.81%,且溶液 静置后黏度无明显变化。这是因为对于高相对分 子质量聚丙烯酰胺,高相对分子质量是实现高黏度 的最关键因素,机械剪切会造成分子链断裂,相对 分子质量明显降低,导致溶液黏度明显降低。而对 于合成聚合物,其相对分子质量本身不太高,受机 械剪切降解作用不大,并且疏水缔合作用形成的动 态物理交联网络结构虽然在高速剪切下会被一定 程度拆散,但在静置后物理交联网络可自动恢复。 本文采用的疏水单体为大分子侧基刚性基团,提高 了聚合物抗剪切能力,使得合成聚合物具有优异的 抗剪切性能。

表 3 合成聚合物与高相对分子质量抗盐聚丙 烯酰胺剪切稳定性对比

聚合物	剪切前 黏度/ (mPa·s)	剪切后 黏度/ (mPa·s)	黏度 保留率 /%	剪切静置4 h 后黏度/ (mPa·s)
合成聚合物(0.5% PTDAB)	55.3	35.9	64.90	49.8
合成聚合物(0.8% PTDAB)	87.4	59.51	68.09	82.1
高相对分子质量抗 盐聚丙烯酰胺	36.6	17.5	47.81	18.2

2.3.3 长期热稳定性

聚合物在高温老化过程中会发生氧化降解,导致相对分子质量降低,而且丙烯酰胺水解反应导致丙烯酸钠与溶剂中二价离子物理交联发生相分离而失效,从而导致溶液性能变差,因此,常规聚丙烯酰胺难以满足溶液长期稳定性需求^[14]。按照1.2.2中聚合物长期热稳定性测试方法,对比研究了两种聚合物溶液在85℃长期稳定性,结果如图10所示。结果表明,所合成聚合物具备优异的长期稳定性,85℃高温老化150 d后溶液黏度仍大于20 mPa·s,而高相对分子质量抗盐聚丙烯酰胺溶液在老化150

d时的黏度仅5 mPa·s。这是因为所合成聚合物分子间发生的疏水缔合作用可以弥补聚合物降解所造成的黏度损失,此外所合成聚合物的疏水链节含有大侧基,可提高聚合物分子链的热稳定性,并且分子结构中引入了抗盐单体 AMPS,从而使得所合成聚合物具有优异热稳定性。

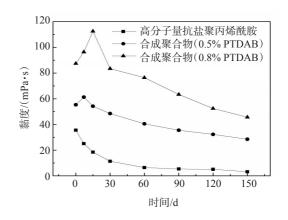


图 10 合成聚合物和高相对分子质量抗 盐聚丙烯酰胺的高温稳定性对比

3 结论

采用水溶液聚合后水解法合成的 AM/PTDAB/AMPS/NaAA 四元共聚物的最佳合成条件为:引发温度 30° 、单体质量分数 25%,pH 值 8,PTDAB 加量 $0.5\% \sim 0.8\%$,AMPS 加量为 $15\% \sim 20\%$ 。

合成聚合物在高温高盐条件下黏度仍有15.4~35.2 mPa·s,机械剪切黏度保留率可达80%以上,聚合物溶液高温老化150 d后的黏度大于20 mPa·s,具有优异的长期热稳定性,与高相对分子质量抗盐聚丙烯酰胺相比优势明显。

参考文献:

- [1] 陈锡荣,黄凤兴.驱油用耐温抗盐水溶性聚合物的研究进展 [J].石油化工,2009,38(10):1132—1137.
- [2] 彭国峰,赵田红,陈翠花,等.驱油用水溶性聚合物的研究进展[J].化学工程师,2005,12(12):36—39.
- [3] 蔡新明, 廖刚, 汪伟, 等. AM/AMPS/C₁₈ DMAAC 三元共聚物的 合成及溶液性质研究[J]. 精细石油化工进展, 2005, 6(2): 15—17.
- [4] 李勇. 疏水缔合型丙烯酰胺类聚合物的制备及其性能评价 [D]. 济南:山东大学, 2006.
- [5] 任鲲,姜桂元,徐春明,等. Synthesis and solution properties of hydrophobic associating polymers [J]. Chin J Chem Eng, 2005, 13(2): 120—124.

(下转第142页。to be continued on p.142)

parameters. The results showed that the average size of SiO_2 nanoparticles was about 50 nm; when the particle concentration was 0.15%, the interfacial tension value was the lowest, being of 0.55 mN/m; when the concentration was below 0.15%, the stability of the system was good, and the higher the concentration, the worse the stability of the system. Flooding experiments in cores with 20×10^{-3} µm² showed that SiO_2 nanofluid could effectively reduce water cut and injection pressure. The injection parameters reached its optimization when the injection rate, injection volume and particle concentration was 0.1 mL/min, 0.5 PV and 0.15%, respectively. Under these conditions, oil recovery could be enhanced by 25.41%. The SiO_2 nanoparticles with hydrophobicity synthesized in this study can be used to efficiently enhance oil recovery in low permeability reservoirs.

Keywords: SiO₂ nanoparticle; low permeability; nano-fluid flooding; optimization of injection parameters; enhanced oil recovery

(上接第124页。continued from p.124)

- [6] 柳建新,郭拥军,祝仰文,等.醇-可聚合表面活性剂混合胶束 法合成微嵌段缔合聚合物及其流变性[J].物理化学学报,2012,28(7):1757—1763.
- [7] 李奇, 蒲万芬, 王亚波, 等. AM/AMPS共聚物的合成与性质研究[J]. 应用化工, 2012, 41(2): 300—303.
- [8] 宋华, 翟永刚, 丁伟, 等. AM/AMPS共聚物的合成与耐温抗盐性能研究[J]. 化学工业与工程技术, 2013, 34(5): 49—52.
- [9] 周云霞. 高相对分子质量抗盐聚丙烯酰胺工业化生产技术研究[D]. 成都:西南石油学院, 2004.
- [10] 秦雪峰. 超高相对分子质量聚丙烯酰胺的合成与工业化生产

- [D]. 杭州:浙江大学, 2005.
- [11] 王鸿萍. 超高相对分子质量聚丙烯酰胺的合成及其性能研究 [D]. 黑龙江:东北石油大学, 2014.
- [12] 薛胜伟. 超高相对分子质量聚丙烯酰胺的合成研究[J]. 江西 化工, 2003,12(2): 67—70.
- [13] 周玉霞. 高温高盐极端油藏条件下新型水基合成聚合物的研究[D]. 荆州:长江大学, 2014.
- [14] 曹绪龙,祝仰文,韩玉贵,等.聚合物分子结构与老化稳定性 关系研究[J].石油与天然气化工,2016,45(2):58—61.

Synthesis and Solution Properties of AM/PTDAB/AMPS/NaAA Quaternary Copolymer

DOU Lixia, ZHU Yangwen, JI Yanfeng

(Shengli Oilfield Exploration and Development Research Institute, Dongying, Shangdong 257015, PR of China)

Abstract: The hydrophobic association quaternary copolymer was synthesized by aqueous solution polymerization using acrylamide (AM), (4-acrylamide) phenyl tetradecyl dimethyl ammonium bromide (PTDAB), 2-acryamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) and subsequent hydrolysis. The effects of reaction conditions on the intrinsic viscosity, solubility and increase viscosity of the synthesized polymer were investigated to determine the optimal synthesis conditions. The temperature resistance, salt resistance, shear stability and thermal stability of the synthesized polymer under the optimal synthesis condition were studied. The optimum synthesis condition was determined as follows: PTDAB content was 0.5%—0.8% of total monomer mass, 2-acryamido-2-methylpropanesulfonic acid content was 15%—20% of total monomer mass, total addition amount of the monomers was 25%, compound initiator content was 0.1% of total monomer mass, pH value was 8 and the reaction temperature was 30°C. When the solvent salinity was 100 g/L, the viscosity of the quaternary copolymer solution with the concentration of 2000 mg/L was still greater than 30 mPa·s, and when the solvent salinity was 20 g/L, the mechanical shear viscosity retention rate of the synthetic polymer solution with the concentration of 2000 mg/L could reach more than 80%, sheared at a speed of 5000 r/min for 3 min and then stood for 4 h, the viscosity of the solution aging at 85°C for 150 days, was greater than 20 mPa·s. The results showed that the quaternary copolymer had better salt tolerance, heat resistance, ability of shear stability and thermal stability, compared to the high molecular weight salt resistant polyacrylamide P(AM-AMPS-NaAA).

Keywords: aqueous solution polymerization temperature-resistant and salt-resistant polymer; hydrophobic associated polymer; solution properties