

AM-AA-DMDAAC 共聚物的制备和表征^{*}

张黎明¹⁾ 黄少杰¹⁾ 孙保维²⁾

(1) 中山大学高分子研究所, 广州 510275; 2) 中国石油天然气勘探开发公司)

摘 要 以水为溶剂, 过硫酸胺为引发剂, 制备了丙烯酰胺、丙烯酸和二甲基二烯丙基氯化铵的水溶性两性共聚物. 研究了单体配比、引发剂用量等主要反应条件对产物用作油田新型钻井液高分子材料的配浆、抑制性能及产物特性粘度的影响, 并通过 IR, ¹³C NMR 和热分析等方法对共聚物进行了结构表征.

关键词 两性聚合物, 结构表征, 油田高分子材料

分类号 O 631.1

阴离子型丙烯酰胺 (AM) 丙烯酸 (AA) 共聚物和阳离子型丙烯酰胺 (AM) 二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC) 共聚物是 2 种常见的油田用高分子化合物, 其用作聚合物钻井液处理剂更为人们所重视^[1,2]. 然而前者作为钻井液材料虽有较好的配浆增稠作用, 但其抑制钻井液中粘土水化膨胀的能力却较差; 后者虽使钻井液中粘土水化抑制性能得以增强, 但其较强的絮凝聚沉作用却往往难以使所配制的钻井液体系具有良好的泥浆性能^[3]. 如果设想将 AM-AA 和 DMDAAC 三者进行共聚, 使其产物成为兼备阴离子型 AM-AA 共聚物和阳离子型 AA-DMDAAC 共聚物双重结构特征的两性聚合物, 则可望研制出能综合上述两类共聚物各自优良性能的新型钻井液高分子材料. 为此, 本工作就 AM-AA-DMDAAC 聚合体系开展研究, 探索了产物用作钻井液处理剂的主要反应条件, 并通过元素分析, IR, ¹³C NMR 和 DSC 测试表征了其结构.

1 实验部分

1.1 原料与试剂

阴离子型丙烯酰胺 (AM): CP, 广州化学试剂厂. 丙烯酸 (AA): AP, 上海五联化工厂, 减压蒸馏精制. 二甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC): 进口, 广州精细化工有限公司提供, 60% 水溶液. (NH₄)₂S₂O₈: CP, 广州化学试剂厂, 重结晶精制. 膨润土: 二级, 山东安丘土厂.

1.2 共聚物合成

在装有搅拌器、回流冷凝管、通氮管和温度计的 4 口反应瓶中, 依次加入计量的 AA 水

^{*} 广东省自然科学基金 (960021) 和高分子材料工程国家重点开放实验室基金资助项目

收稿日期: 1997-04-21 张黎明, 男, 32 岁, 副教授, 博士

溶液. AM 单体和 DMDAAC 水溶液, 通氮加热搅拌至反应温度; 再加入计量的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, 用 KOH 溶液调节反应体系 pH 至 6.5, 通氮保温聚合至所需时间. 聚合完毕, 将反应混合物沉淀、过滤、溶剂提取、分离, 40°C 下真空干燥、粉碎, 即得产物.

1.3 测试仪器

乌氏粘度计, 在恒温 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下, 测定 $[\eta]$. 西德 Heraeus 公司 CHN-O-Rapid 元素分析仪. 美国 Nicolet 公司 Nicolet 205 型 FTIR 仪, KBr 压片. 日本 Jeil 公司 FX 90Q NMR 仪, 样品烘干后用 D_2O 溶解, 工作温度 25°C , 共振频率 50.30 MHz. 美国 Perkin Elmer 公司 DSC-7 型 DSC 仪, 样品约 3 mg, 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.4 性能测试

1.4.1 共聚物配浆性能 按 $m(\text{水}):m(\text{膨润土}):m(\text{纯碱})=100:4.0:0.3$ 在 80°C 下配制基浆, 室温老化 24 h 备用. 实验时, 称取基浆 300 g, 加入 15 mL 含共聚物 1.5 g 的水溶液, 装入样品杯中于高速搅拌机上搅拌 10 min 后, 用国产 ZNN-D₂ 型旋转粘度计测定转速分别为 600 r/min, 300 r/min 时粘度计的刻度读数 H_{600} , H_{300} ; 将处理后的泥浆室温老化 24 h 后, 再高搅 10 min, 重测上述参数; 同时以基浆性能作参比. 在此基础上, 可求得表征共聚物配浆性能的 3 个主要参数^[1]

$$Z_a = H_{600}/2, \quad Z_b = H_{600} - H_{300}, \quad f_0 = 5.11(H_{300} - Z_b)$$

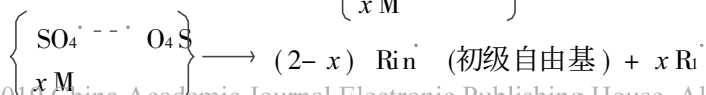
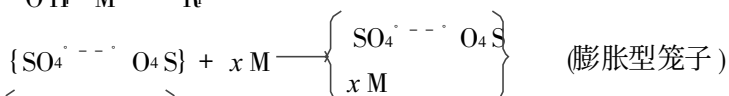
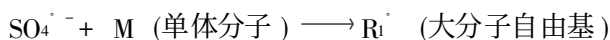
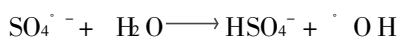
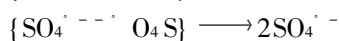
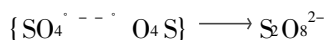
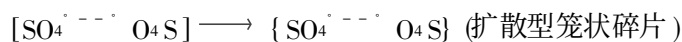
式中, Z_a , Z_b , f_0 分别表示泥浆的表观粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$), 塑性粘度 ($\text{mPa} \cdot \text{s}$) 和动切力 (dyn/cm^2).

1.4.2 共聚物抑制性能 称取过 100 目筛的膨润土样 40 g, 在页岩成型机 (自行组装) 上以 $1.0 \text{ MPa}/\text{min}$ 的速率升至 3 MPa , 保持此压力 3 min 制得粘土压片. 配制一系列试样水溶液, 每份 100 mL. 用 WZ-2 型膨胀仪 (南京土壤仪器厂产) 在常温、常压下测定粘土压片与试样溶液接触 11 h 后的膨胀高度 H_1 , 并以粘土压片在蒸馏水中的膨胀高度 H_0 相比较. 以下式求得共聚物对粘土水化膨胀的抑制率 $I_e = (H_0 - H_1)/H_0 \times 100\%$.

2 结果与讨论

2.1 反应条件探索

在 AM, AA 或 DMDAAC 单体的自由基均聚或共聚反应中, 过硫酸盐是 1 种有效的引发剂, 其引发机理为^[4]



式中, x 为引发剂复合体中单体化学计量比, 对于非离子型单体 (AM) 或阴离子型单体 (AA), 其值为 1; 对于阳离子型单体 (DMDAAC), 其值为 2. 当固定反应温度为 65°C 、反应时间为 1 h, x (单体) 为 10%、体系 pH 值为 6.5, 采用过硫酸胺引发不同单体配比和不同引发剂用量条件下的 AM-AA 与 DMDAAC 三元共聚反应时, 发现所有反应的单体转化率均在 99% 以上.

2.1.1 单体配比 欲使所得两性聚合物作为钻井液材料既有好的配浆性, 又有满意的抑制效果, 必须使其大分子中阴、阳离子基团保持适当的比例. 因为阴离子基可提供厚密的溶剂水化层, 减弱絮凝趋势, 有助于赋予钻井液良好的配浆性; 而阳离子基则可中和粘土表面负电荷, 增强聚合物在粘土表面上的吸附力, 以形成致密包被, 阻止水分子进一步进入粘土层间, 从而有利于钻井液获得好的抑制性^[5]. 由表 1 发现, 当合成时具有季铵阳离子基的 DMDAAC 投料比逐渐增大时, Z , Z_0 , f_0 和 I_e 均呈现出先增大后减小的变化趋势, 这与单体配比对产物 $[Z]$ 的影响变化 (图 1) 相一致. 综合考察配浆、抑制和共聚物分子大小等因素, 发现以 $n(\text{AM}):n(\text{AA}):n(\text{DMDAAC})=60.0:30.0:10.0$ 较为理想.

表 1 单体配比对共聚物钻井液性能的影响¹⁾

Tab. 1 Effect of the monomer ratio on the properties of drilling fluid treated by the copolymers

$n(\text{AM}):n(\text{AA}):$ $n(\text{DMDAAC})$	$[Z]/$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	$Z_a/(\text{mPa} \cdot \text{s})$		$Z_b/(\text{mPa} \cdot \text{s})$		$f_0/(\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2})$		$I_e/\%$
		老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	
60.0:35.0:5.0	1.15	18.0	17.5	13.0	12.0	50.1	56.2	0
60.0:32.5:7.5	1.35	37.0	26.0	21.0	17.0	164.0	92.0	17.2
60.0:30.0:10.0	1.40	52.0	29.0	22.0	18.0	307.0	112.0	20.8
60.0:27.5:12.5	1.34	17.5	17.5	10.0	10.0	76.6	76.5	11.8
60.0:25.0:15.0	1.10	19.0	19.2	13.0	12.0	21.3	76.6	-15.2

1) 基浆性能: $Z_a=9.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, $Z_b=3.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, $f_0=61.3 \text{ dyn/cm}^2$

2.1.2 引发剂用量 固定 $n(\text{AM}):n(\text{AA}):n(\text{DMDAAC})=60.0:30.0:10.0$ 和其它反应条件, 引发剂用量对共聚物钻井液的配浆性能和抑制性能均有较大影响 (表 2). 而

表 2 引发剂用量对共聚物钻井液性能的影响¹⁾

Tab. 2 Effect of the initiator amount on the properties of drilling fluid treated by the copolymers

$w(\text{引发剂})/\%$	$[Z]/$ ($\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$)	$Z_a/(\text{mPa} \cdot \text{s})$		$Z_b/(\text{mPa} \cdot \text{s})$		$f_0/(\text{dyn} \cdot \text{cm}^{-2})$		$I_e/\%$
		老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	
1.0	1.40	52.0	29.0	22.0	18.0	307.0	118.0	20.8
1.5	0.78	19.5	10.5	14.0	12.0	56.2	35.8	5.1
2.0	0.74	16.0	14.0	12.0	10.0	40.9	40.9	3.5
2.5	0.83	23.0	19.0	16.0	11.0	76.5	51.8	6.3
3.5	0.98	34.0	19.5	20.0	14.0	143.0	56.2	9.0

1) 基浆性能: $Z_a=9.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, $Z_b=3.5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, $f_0=61.3 \text{ dyn/cm}^2$

且 $[Z]$ 较大的共聚物, 其钻井液配浆和抑制性能普遍较好 (图 2). 其原因可能是: ① $[Z]$ 较大的产物, 其在钻井液中分子本身的增粘作用及其与粘土颗粒之间形成网状结构的能力较强, 故其配浆性能较好; ② 分子质量愈大的共聚物, 越容易在易水化的粘土颗粒表面形成厚而致密的吸附保护层, 其结果将有助于使产物的抑制性能增强^[6]. 相比之下, 本实验

中引发剂用量以 1.0% 为宜. 因此, 当 AM-AA-DMDAAC 聚合时适当控制反应条件, 可得到兼顾钻井液配浆和抑制两方面优良性能的新型聚合物.

2.2 共聚物结构表征

对优选反应条件下制备出的共聚物样品 C 进行元素分析 (w %), 得 C 54.2, H 7.4, N 12.3, 由此计算出 AM, AA, DMDAAC 单元链节的 x 分别为 58.4%, 32.8%, 8.8%, 与投料 n 基本接近.

图 1 (a) 是共聚物 (样品 C) 的 IR 谱图. 1620 cm^{-1} 处有 AM 中 $-\text{NH}$ 基吸收峰, 1561 cm^{-1} 处有 AA 中 $-\text{COO}^-$ 基吸收峰, 而 1336 和 952 cm^{-1} 处则分别有 DMDAAC 中与季氮相连的 C-N 和 C-H 特征吸收峰^[7], 表明共聚物中含有 3 种单体的特征基团.

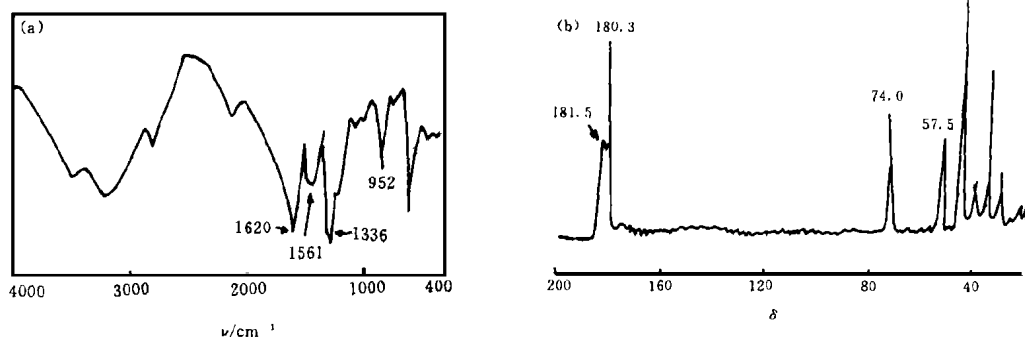


图 1 共聚物 (样品 C) 的 IR 谱 (a) 和 ^{13}C NMR 谱 (b) 图

Fig. 1 IR (a) and ^{13}C NMR (b) spectrum of the copolymer (Sample C)

图 1 (b) 为共聚物 (样品 C) 的 ^{13}C NMR 谱图. 180.3, 181.5 处是共聚物中 AM, AA 组分的羰基叠加峰, 57.5 和 74.0 处分别为 DMDAAC 组分中与季氮相连的 $-\text{CH}$ 和 $-\text{CH}_2$ 峰^[7], 由此进一步证实了共聚物的结构组成.

图 2 是共聚物 (样品 C) 的 DSC 谱图. AM-AA-DMDAAC 共聚物的玻璃化温度 T_g 为 175 $^{\circ}\text{C}$, 而聚丙烯酰胺 (PAM) 与聚丙烯酸 (PAA) 的 T_g 分别为 163 $^{\circ}\text{C}$, 106 $^{\circ}\text{C}$ ^[8], 共聚物的 T_g 明显高于 PAM 与 PAA. 显然, 这与共聚物主链结构中存在位阻较大的五元环 (由 DMDAAC 共聚成环而形成) 和正、负两性基团间的相互作用有很大关系.

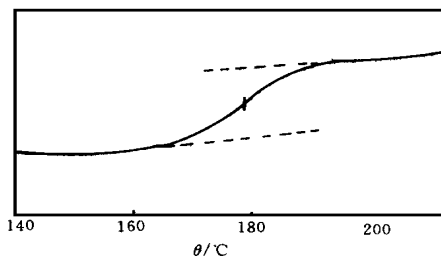


图 2 共聚物 (样品 C) 的 DSC 谱图

Fig. 2 The DSC diagram of sample C

参 考 文 献

- 1 张克勤, 陈乐亮主编. 钻井液. 北京: 石油工业出版社, 1988. 117~ 124
- 2 俞益平. 二烯丙基胺类聚合物的研制和在石油开采中的应用. 油田化学, 1991, 8 (3): 194~ 199
- 3 鄢捷年, 黄林基. 钻井液优化设计与实用技术. 山东: 石油大学出版社, 1993. 123
- 4 Hunkeler D, Hamielec A E. Mechanism and kinetics of the persulfate-initiated polymerization of acrylamide. In: Shalaby W S, ed. Water-Soluble Polymer. Washington D C: ACS, 1991. 99
- 5 张黎明. 油田用水溶性两性聚合物. 油田化学, 1997, 14 (2): 166~ 174
- 6 Shen J J, Perricone A C. Design and synthesis of shale stabilizing polymers for water-based drilling fluids. SPE paper 18477, presented at the 63rd Annual Technical Conference, Houston, 1988
- 7 薛奇. 高分子结构研究中的光谱方法. 北京: 高等教育出版社, 1995. 21, 210
- 8 何曼君, 陈维孝. 高分子物理. 修订版. 上海: 复旦大学出版社, 1991. 250

Preparation and Structure Characterization of Amphoteric AM-AA-DMDAAC Copolymers

Zhang Liming^{} Huang Shaojie Sun Baowei*

Abstract The amphoteric copolymers of acrylamide (AM), acrylic acid (AA) and dimethyldiallylammonium chloride (DMDAAC) were prepared using water as solvent and ammonium persulfate as initiator. The effects of reaction conditions, such as monomer ratio and initiator amount, on the making-mud and inhibition properties of the copolymers as new drilling fluid additive in oilfield and the intrinsic viscosity $[\eta]$ of the copolymers were investigated, and the structures of the copolymer were characterized by IR, elemental analysis, ^{13}C NMR and DSC.

Keywords amphoteric polymer, preparation, characterization, polymer material for oil-field

^{*} Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275