

Synthesis and Performance of a Cross-Linking Copolymerization Acid Liquor Thickener

Yanxin Xie, Qian Yang, Di Meng, Zhuolong Li

College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinxiang University, Xinxiang Henan
Email: xyx19830110@yeah.net

Received: May 11th, 2018; accepted: May 22nd, 2018; published: May 29th, 2018

Abstract

A cross-linking copolymerization acid liquor thickener was prepared using AM and DMDAAC as monomers and PEGDA as chain extender. The optimum conditions for the synthesis reaction were as follows: molar ratio of 5:1 for AM to DMDAAC; the total concentration of monomers was 25%; the chain extender concentration was 2%; the initiator AIBA concentration was 0.2% of the total mass of monomers; PH = 8; and the reaction was at the temperature of 40°C for 24 h. The structure of the polymer was characterized with FTIR spectrum. The thickening acid system containing 1% PAD and 20% HCl showed good temperature tolerance and shearing resistance, and its final viscosity was 33 mPa·s after continuously shearing for 3 h at the temperature of 120°C and at the speed of 170 s⁻¹.

Keywords

Acid Liquor Thickener, Acrylamide, Dimethyldiallylammonium Chloride, Chain Extender

一种交联共聚酸液稠化剂合成与性能

谢艳新, 杨倩, 孟迪, 李卓龙

新乡学院化学化工学院, 河南 新乡
Email: xyx19830110@yeah.net

收稿日期: 2018年5月11日; 录用日期: 2018年5月22日; 发布日期: 2018年5月29日

摘要

以丙烯酰胺(AM)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)为单体, 聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)为扩链剂, 合成

一种交联共聚型酸液稠化剂(PAD)。实验确定PAD最佳合成条件为: $n(\text{AM}):n(\text{DMAAC}) = 5:1$, 单体总浓度为25% (wt), PEGDA加量为2% (wt), 引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)用量为单体总质量的0.2% (wt), $\text{PH} = 8$, 反应温度为 40°C , 反应24 h。红外光谱分析表征聚合物结构。1% (wt) PAD + 20% (wt) 盐酸配制的稠化酸在 120°C 、剪切速率为 170 s^{-1} 条件下剪切3 h, 黏度保持在 $33\text{ mPa}\cdot\text{s}$, 具有较好的耐温抗剪切性能。

关键词

酸液稠化剂, 丙烯酰胺, 二甲基二烯丙基氯化铵, 扩链剂

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

酸化(压)作业是较早应用的一项油气增产技术[1] [2] [3] [4], 主要是利用酸液溶蚀注入井及生产井的近井地带污染物或溶蚀岩胶, 以恢复地层渗透率, 提高油气采收率的一种方法[5] [6]。此技术尤其是针对碳酸盐岩油气藏和某些砂岩油藏的高效开采和开发更具有特殊意义[7] [8] [9]。稠化剂是酸化(压)作业的主要添加剂之一, 其主要作用是延缓酸岩反应速度, 达到深穿透的目的, 应具有良好的增黏和耐温等性能, 其性能的好坏直接影响到施工效果[10]。但目前国内油气田使用的稠化剂普遍存在在酸液中黏度不高及耐温抗剪切性能较差的问题, 因此研制具有较好增黏、抗温、抗剪切等性能的稠化剂十分迫切。本研究以丙烯酰胺(AM)和二甲基二烯丙基氯化铵(DMAAC)为聚合单体[11], 加入适量的聚乙二醇二丙烯酸酯(PEGDA)作为扩链剂, 该制备方法简单, 原料来源广泛, 成本低廉, 合成的两亲性共聚物溶液具有较高的黏度, 良好的耐酸性和耐温抗剪切性能, 具有一定的矿场应用前景。

2. 实验部分

2.1. 实验试剂与仪器

丙烯酰胺: 分析纯, 国药化学试剂有限公司; 二甲基二烯丙基氯化铵 60% (wt), 山东明兴化工有限公司; 聚乙二醇二丙烯酸酯: 分析纯, 阿拉丁试剂有限公司; 氢氧化钠、盐酸、偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA): 分析纯, 天津科密欧化学试剂有限公司; 无水乙醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 高纯氮气(99.99%): 河南源正科技发展有限公司。

6700 型高级傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; NDJ-7 型六速旋转黏度计, 上海天平仪器厂; RS6000 高温高压耐酸流变仪, 德国哈克公司。

2.2. PAD 的合成

称取一定摩尔比的 AM、DMAAC 分别溶于适量蒸馏水中, 配制成一定浓度的溶液, 加入适量的扩链剂 PEGDA, 用 20% (wt) 的氢氧化钠溶液调节反应液的 $\text{PH} = 8$; 将单体溶液转入到三口瓶, 通氮气 30 min, 升温至设定温度后加入一定量的引发剂 AIBA, 搅拌 10 min, 置于恒温水浴中反应 24 h, 将得到的粗产品用无水乙醇洗 2~3 次, 浸泡、烘干、造粒、粉碎即得到共聚物 PAD 粉末。具体反应式见图 1。

2.3. 结构表征及性能评价

用傅里叶变换红外光谱仪测定 PAD 的 FTIR 光谱图, KBr 压片, 波数范围 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$;

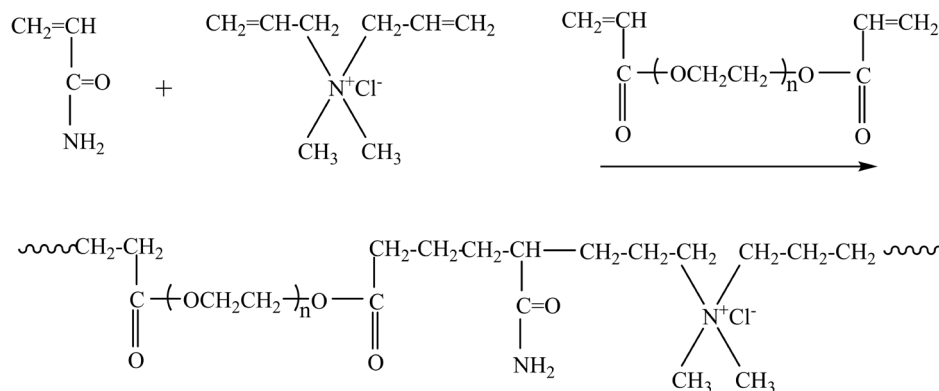


Figure 1. Chemical reaction equation of PAD

图 1. PAD 化学反应方程式

按 SY/T621-1996 规定的方法对稠化剂 PAD 的性能进行评价。用 NDJ-7 六速旋转黏度计测定稠化剂的表现黏度，将制备的聚合物 PAD 样品配成 1% (wt) 的水溶液，在 25℃、170 s⁻¹ 条件下测定其黏度；1% (wt) PAD + 20% (wt) HCl 配成稠化酸的黏温性，用 RS6000 高温耐酸流变仪在 120℃，170 s⁻¹ 下测定。

3. 结果与讨论

3.1. PAD 聚合条件优化

3.1.1. 单体摩尔配比影响

固定反应单体总浓度 20% (wt, 下同)，PEGDA 加量 2% (wt, 占反应液质量分数，下同)，引发剂加量 0.1% (wt, 占总单体质量分数，下同)，反应温度为 30℃，PH = 8，反应 24 h，改变反应单体摩尔比，得到系列产物，测定表现黏度，结果见图 2。由图 2 可见，随着 AM 和 DMDAAC 摩尔比的增大，PAD 溶液黏度逐渐增大，这是由于 DMDAAC 的阳离子性及较大的空间位阻导致聚合活性较低，加量过多不利于共聚[12]；反应物中 AM 加量越高，共聚物相对分子质量越大，黏度越大，但在聚合物在酸液中的溶解性变差。当反应物中 n(AM)/n(AMPS) 大于 5 时，共聚物在酸液中不能完全溶解[13]，所以 n(AM):n(DMDAAC) 最佳摩尔比为 5:1。

3.1.2. 单体总浓度影响

固定单体配比 n(AM):n(DMDAAC) = 5:1，PEGDA 加量 2%，引发剂加量 0.1%，反应温度为 30℃，PH = 8，反应 24 h，改变反应单体浓度，得到系列产物，测定表现黏度，结果见图 3。可见，随着单体浓度的增加，PAD 溶液黏度先增大后减小。这是因为单体浓度较低时，聚合度低，增长链自由基容易向溶剂水及引发剂等物质转移，导致聚合物分子链不够长而相对分子量较低，黏度不高[14]。单体浓度过高时聚合物黏度反而减小，原因是聚合反应剧烈，聚合产生的大量热不能及时散去，导致体系升温，引发速度过快，链转移增加，从而导致黏度下降，所以最佳单体总质量浓度为 25%。

3.1.3. 扩链剂加量的影响

固定单体配比 n(AM):n(DMDAAC) = 5:1，反应单体浓度为 25%，引发剂加量 0.1%，反应温度为 30℃，PH = 8，反应 24 h，改变 PEGDA 加量，得到系列产物，测定表现黏度，结果见图 4。扩链剂可以提高聚合物的相对分子质量，进而提高聚合物黏度，本实验以 PEGDA 作为扩链剂，合成共聚物时，扩链剂的加量超过一定范围，产生交联不利于共聚物溶解，扩链剂 PEGDA 合适的加量为 2%。

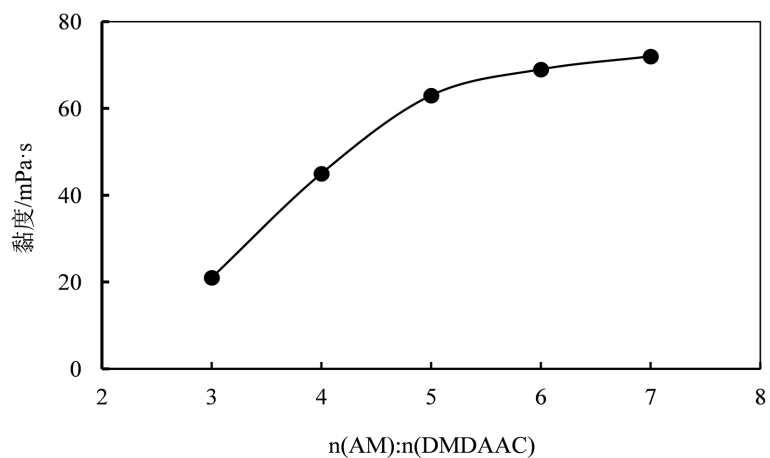


Figure 2. Influence of AM:DMDAAC molar ratio
图 2. AM:DMDAAC 摩尔比影响

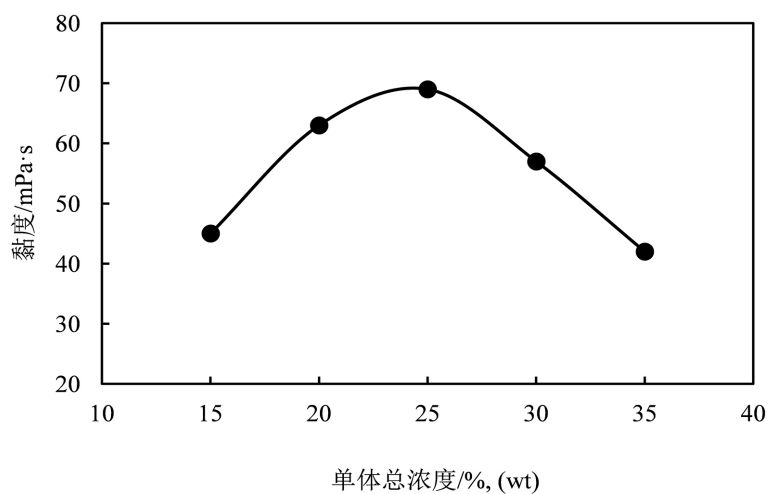


Figure 3. Influence of monomer mass concentration
图 3. 单体总浓度影响

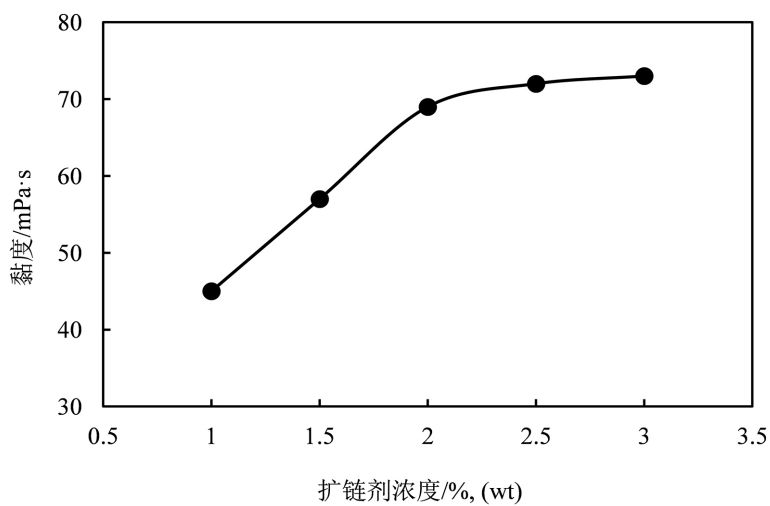


Figure 4. Influence of chain extender quality
图 4. 扩链剂加量影响

3.1.4. 引发剂加量影响

固定单体配比 $n(\text{AM}):n(\text{DMAAC}) = 5:1$, 反应单体浓度为 25%, PEGDA 加量 2%, 反应温度为 30°C , $\text{PH} = 8$, 反应 24 h, 改变引发剂加量, 得到系列产物, 测定表观黏度, 结果见图 5。从图 5 可以看出, 引发剂加量在 0.2% 时 PAD 溶液的黏度最高, 加量过小或过大时, 黏度都较低, 这是因为引发剂产生的自由基是聚合反应的活性中心, 引发剂加量过小, 自由基活性中心较少[15], 又 DMAAC 反应活性较低, 两种单体的转化率太低造成导致聚合物相对分子量小, 黏度低; 引发剂用量过高, 引发的单体自由基与自由基础碰撞的机会增多, 反而会加速链终止, 导致相对分子量降低, 黏度也降低。

3.1.5. 反应温度影响

固定单体摩尔 $n(\text{AM}):n(\text{DMAAC}) = 5:1$, 反应单体浓度为 25%, PEGDA 加量 2%, 引发剂加量为 0.2%, $\text{PH} = 8$, 反应 24 h, 改变反应温度, 得到系列产物, 测定表观黏度, 结果见图 6。当反应温度低时引发剂活性较低, 自由基生成数量少, 反应诱导期很长, 聚合产物黏度不高, 随着反应温度升高, 自由

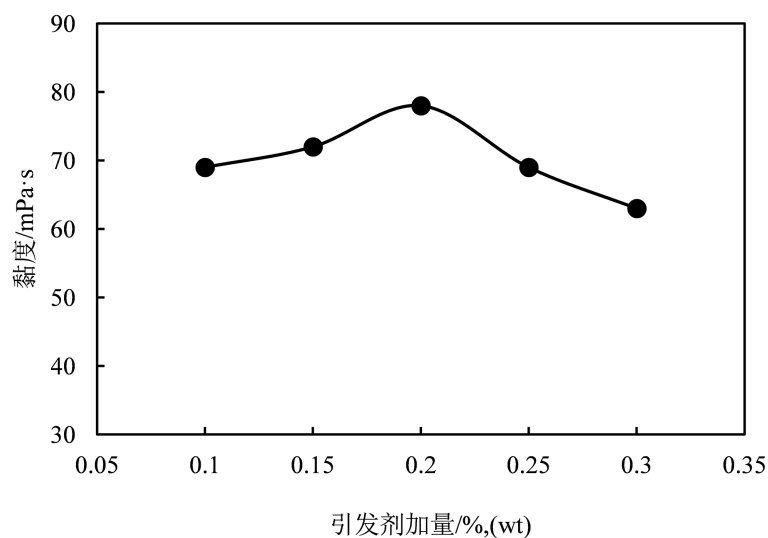


Figure 5. Influence of initiator quality

图 5. 引发剂加量影响

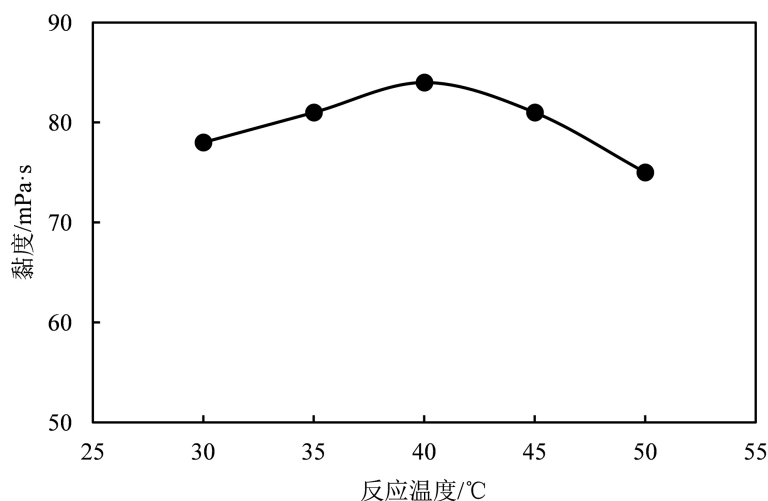


Figure 6. Influence of reaction temperature

图 6. 反应温度影响

基生成数量增多，链增长较快，产物的相对分子质量也增大[16]，但当反应温度过高时，反应剧烈甚至出现暴聚，最佳反应温度为 40℃。

3.2. PAD 结构表征

纯化后的 PAD 红外光谱见图 7。3442 cm^{-1} 处宽峰为 $-\text{NH}_2$ 的吸收峰，由于此共聚物具有强烈的吸水性， $-\text{OH}$ 吸收峰也在此出现，2930 cm^{-1} 附近为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰。1662 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰，1450 cm^{-1} 及 1320 cm^{-1} 为典型的甲基对称弯曲振动吸收峰，1412 cm^{-1} 为 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ 吸收峰，963 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 吸收峰。以上分析证实聚合物中存在各单体特征基团，说明制得聚合物是 AM 与 DMDAAC 的共聚物。

3.3. 聚合物的性能测定

3.3.1. 盐酸含量对 PAD 黏度影响

盐酸含量对 PAD 增黏性能的影响见图 8。由图 8 可知，PAD 的增黏性能随盐酸含量的增加而降低，

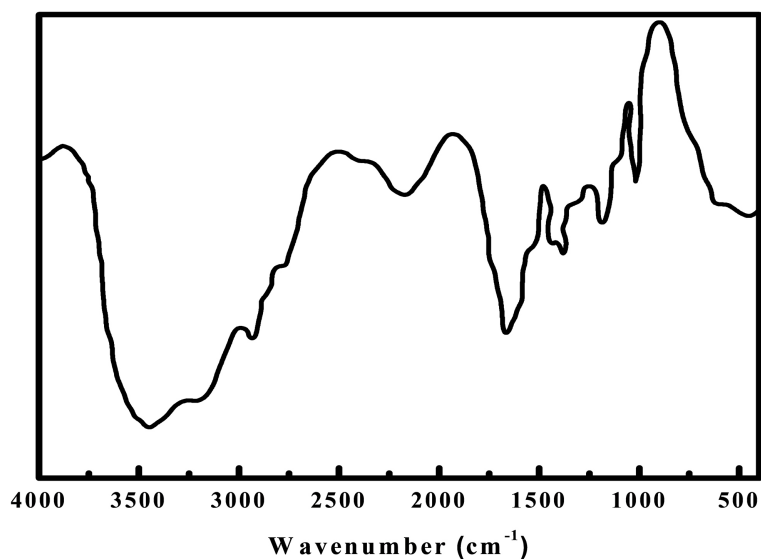


Figure 7. FTIR spectrum of PAD

图 7. PAD 的 FTIR 谱图

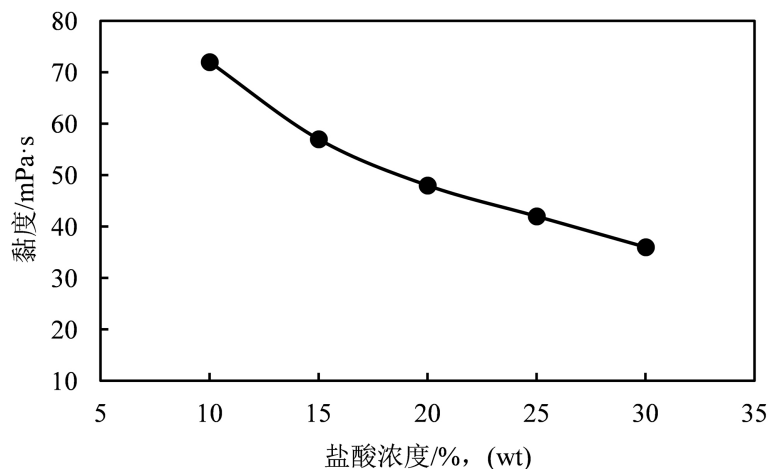


Figure 8. Influence of different HCl concentration for PAD viscosity

图 8. 盐酸浓度对 PAD 黏度影响

但在盐酸浓度为 20% (wt, 下同) 时, 稠化酸黏度仍可达到 48 mPa·s, 说明合成的 PAD 具有良好的耐酸性。

3.3.2. 稠化酸的热稳定性

配制 1% (wt) PAD + 20% (wt) 盐酸的稠化酸。首先用六速旋转黏度计在室温下测定稠化酸的表观黏度, 然后将稠化酸置于带有冷凝回流装置的烧瓶中, 水浴升温至 90℃, 恒温一定时间后取出, 自然冷却至常温后测定表观黏度。结果见图 9, 由图 9 可看出, 在 90℃ 下恒温 4 h 后黏度保留率仍为 78.8%, 可满足施工使用要求, 表现出良好的热稳定性。

3.3.3. 稠化酸的黏温性能

1% (wt) PAD + 20% (wt) 盐酸的稠化酸, 用 RS6000 高温耐酸流变仪测定黏温性, 在温度为 120℃, 剪切速率 170 s⁻¹ 条件下, 剪切 3 h, 结果见图 10, 由图 10 可以看出, 剪切 3 h 后, 酸液黏度保持在 33 mPa·s, 表明该稠化酸具有良好的黏温性能, 可满足酸压施工要求。

4. 结论

1) 以丙烯酰胺、二甲基二烯丙基氯化铵为单体, 聚乙二醇二丙烯酸酯为扩链剂, 偶氮二异丁基脒盐酸盐为引发剂, 水溶液自由基聚合, 制备一种交联共聚酸液稠化剂 PAD。PAD 最佳合成条件为:

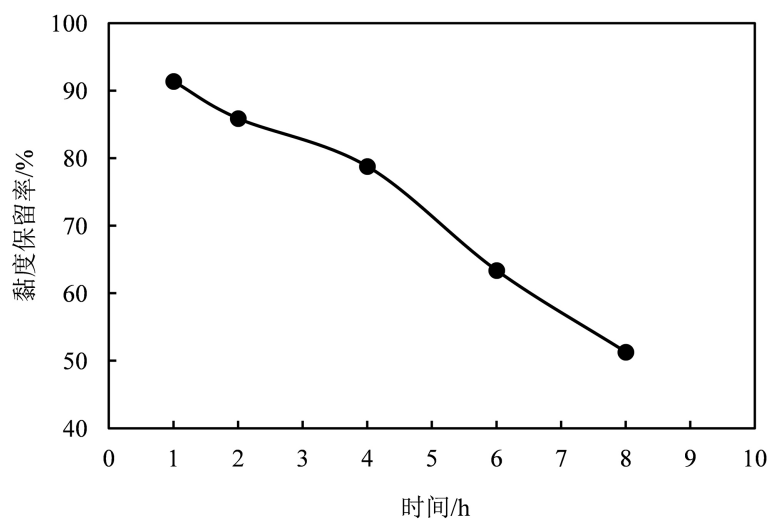


Figure 9. Thermal stability of gelled acid

图 9. 稠化酸的热稳定性

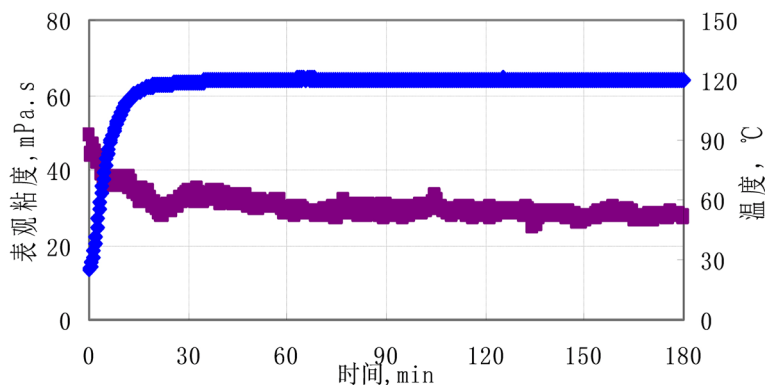


Figure 10. Performance of viscosity-temperature for Gelled acid

图 10. 稠化酸的黏温性能

n(AM):n(DMDAAC) = 5:1, 单体总浓度为 25%, PEGDA 加量为 2%, 引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA)用量为单体总质量的 0.2%, PH = 8, 反应温度为 40℃, 反应 24 h。红外光谱分析表征聚合物结构。

2) 1% PAD + 20%盐酸配制的稠化酸在 120℃、剪切速率为 170 s⁻¹ 条件下剪切 3 h, 黏度保持在 33 mPa·s, 具有较好的耐温抗剪切稳定性能, 满足酸压施工使用的要求。

基金项目

河南省高等学校重点科研项目(17A530010)。

参考文献

- [1] 戴姗姗, 蔡馨. 一种疏水缔合型阳离子聚合物酸液稠化剂的合成及性能[J]. 精细化工, 2013, 30(5): 575-579.
- [2] 李豪浩, 胥晓伟. 阴离子型酸液稠化剂的合成与评价[J]. 石油与天然气化工, 2009, 38(4): 339-343.
- [3] 马喜平, 焦文超, 陈晓明, 等. PADM-16 酸液稠化剂的合成与性能评价[J]. 石油化工, 2015, 44(12): 1499-1505.
- [4] 戴姗姗, 于雅璐, 黄志宇, 等. 一种温敏性酸液稠化剂的合成及性能[J]. 精细化工, 2013, 30(10): 1160-1164.
- [5] 周成裕, 陈馥, 黄磊光. 一种疏水缔合物压裂液稠化剂的室内研究[J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(1): 62-64.
- [6] 马喜平, 胡莹莹, 许航天, 等. 酸液稠化剂的合成与性能评价[J]. 石油化工, 2016, 45(12): 1526-1532.
- [7] 王淑玲, 吴西顺, 张炜, 等. 全球页岩油气勘探开发进展及发展趋势[J]. 中国矿业, 2016, 25(2): 7-11.
- [8] 陈馥, 肖承川, 黄磊光, 等. 一种碳酸盐岩抗高温交联酸体系[J]. 石油与天然气化工, 2013, 42(1): 64-67.
- [9] 王增宝, 付敏杰, 宋奇, 等. 高温深部碳酸盐岩储层酸化压裂用交联酸体系制备及性能[J]. 油田化学, 2016, 33(4): 601-606.
- [10] 全红平, 吴洋, 李欢, 等. 具有吸附作用的酸液缓速外加剂 FL-1 的研制[J]. 现代化工, 2015, 35(1): 118-121.
- [11] 孟飞, 付尽国, 黄俊生, 等. 二甲基二烯丙基氯化铵-丙烯酰胺共聚物的合成及其絮凝效果研究[J]. 广东化工, 2013(16): 36-46.
- [12] 童甲甲, 聂容春, 孙玉龙, 等. 阳离子聚丙烯酰胺 P(AM-DMDAAC)的合成与应用研究[J]. 杭州化工, 2016(4): 28-31.
- [13] 葛际江, 张贵才, 孙铭勤. 聚乙二醇二丙烯酸酯交联共聚型酸液稠化剂的合成[J]. 石油学报(石油加工), 2007, 23(3): 111-114.
- [14] 谭佳, 张婷, 陈智晖, 等. 丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵共聚物的制备[J]. 精细石油化工进展, 2005(9): 50-52.
- [15] 罗源皓, 林凌, 罗平亚. MnCl₂/NaHSO₃ 引发丙烯酰胺-二甲基二烯丙基氯化铵共聚反应[J]. 石油化工, 2016, 45(10): 1125-1221.
- [16] 何坤忆, 罗米娜, 钟尧, 等. 一种疏水缔合聚合物稠化剂的合成及压裂液性能评价[J]. 石油与天然气化工, 2015, 44(4): 93-96.

知网检索的两种方式：

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2161-8844，即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入，输入文章标题，即可查询

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：hjctet@hanspub.org