

# Preparation and Properties of a Hydrophobically Associated Amphoteric Polyacrylamide

Haiquan Zhao<sup>1</sup>, Jianfei Xu<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Qianan Oil Production Plant, Jilin Oilfield Branch, China National Petroleum Corporation, Songyuan Jilin

<sup>2</sup>Tianjin Kewei Jinhong Environmental Protection Technology Co., Ltd., Tianjin

Email: zhaohaiquan1984@126.com, 931024072@qq.com

Received: Jul. 3<sup>rd</sup>, 2019; accepted: Jul. 18<sup>th</sup>, 2019; published: Jul. 25<sup>th</sup>, 2019

---

## Abstract

In this paper, DBQA was synthesized by quaternization using N,N-dimethyl-1,3-diaminopropane and Benzyl chloride as raw materials. A hydrophobically associated amphoteric polyacrylamide was synthesized by the reaction of DBQA with Acrylamide and Acrylic acid. Its structure was analyzed by IR. The results showed that the product was consistent with the target product structure. Under the optimized experimental conditions, the conversion rate of raw materials is as high as 98%, and its stability is strong. In the bottle test, when the dosage is 15 mg/L, the oil content in the water is 67 mg/L, which is better than the on-site agent and the two commercially available agents.

## Keywords

Hydrophobic Association, Polyacrylamide, Reverse Microemulsion

---

# 一种疏水缔合两性聚丙烯酰胺的制备与其性能研究

赵海权<sup>1</sup>, 徐健飞<sup>2</sup>

<sup>1</sup>中国石油天然气股份有限公司, 吉林油田分公司, 乾安采油厂, 吉林 松原

<sup>2</sup>天津科维津宏环保科技有限公司, 天津

Email: zhaohaiquan1984@126.com, 931024072@qq.com

收稿日期: 2019年7月3日; 录用日期: 2019年7月18日; 发布日期: 2019年7月25日

## 摘要

本文以N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷和氯化苄为原料, 通过季铵化反应合成了丙胺基二甲基苄基氯化铵(DBQA); 将DBQA与丙烯酰胺和丙烯酸反应合成了一种疏水缔合两性聚丙烯酰胺。用红外谱图对其结构进行分析, 结果表明该产品与目标产物结构一致。在优化后的实验条件下, 原料的转化率高达98%, 并且其稳定性较强。在瓶试中, 该产品在加药量为15 mg/L时, 水中含油量为67 mg/L, 处理效果优于现场药剂及市售的两种药剂。

## 关键词

疏水缔合, 聚丙烯酰胺, 反相微乳液

Copyright © 2019 by author(s) 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

随着我国各大油田采油技术的不断发展, 驱油剂种类不断增加, 使得采油中污水的成分越来越复杂, 大大增加了污水处理的难度[1] [2]。传统的聚丙烯酰胺类聚合物已经很难满足现代石油工业污水处理的需求, 因此聚丙烯酰胺类聚合物有针对性地改性来处理石油工业的污水具有十分重要的意义。

两性聚丙烯酰胺因分子链上同时具有阴、阳离子基团, 能够避免单一离子型聚丙烯酰胺在应用中受离子蓄积和pH值的影响[3] [4] [5]。疏水缔合聚丙烯酰胺因分子链中引入疏水基团, 大分子链发生缔合作用, 具有耐温、耐盐、增稠等特性, 对油类非极性物质起到较好的絮凝作用, 有利于含油污水的处理[6] [7] [8] [9] [10]。基于上述两类聚丙烯酰胺的特点, 疏水缔合的两性聚丙烯酰胺的研究正逐渐成为国内外研究的热点课题, 疏水缔合的两性聚丙烯酰胺因引入的阴、阳离子和疏水基团的不同具有不同的性能[11] [12]。笔者以N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷(DMPA)和氯化苄(BC)为原料, 通过季铵化反应合成了丙胺基二甲基苄基氯化铵(DBQA); 将合成的DBQA与丙烯酰胺和丙烯酸通过反相微乳液法制备出一种疏水缔合的两性聚丙烯酰胺, 并对其净水性能进行了研究。

## 2. 实验部分

### 2.1. 主要试剂与仪器

试剂: N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 乙醇, 分析纯, 天津化学试剂供销有限公司; 氯化苄, 分析纯, 上海三爱思试剂有限公司; 乙酸乙酯, 分析纯, 天津化学试剂供销有限公司; 丙烯酰胺, 分析纯, 日本三井化学; 乙二胺四乙酸二钠, 分析纯, 天津风船化学试剂科技有限公司; 溴酸钾, 分析纯, 天津风船化学试剂科技有限公司; 焦亚硫酸钠, 分析纯, 天津风船化学试剂科技有限公司; 偶氮二异丁基脒盐酸盐(V50), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; Span80, 化学纯, 天津光复精细化工研究所; Span85, 化学纯, 上海麦克林生化科技有限公司; wt2524, 化学纯, 美国亨斯迈化工有限公司。

仪器: DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司; RW20 顶置式机械搅拌器, 德国 IKA 集团; Bruker 红外光谱仪, 布鲁克(北京)科技有限公司; 核磁共振波谱分析仪, 德国 Bruker 仪器公司, AVANCEIIIHD500; 搅拌器, 北京明阳科华生物科技有限公司, Wiggins WB 2000-D; 马尔文粒度仪, 英国 Malvern 公司, ZEN 3600。

## 2.2. 实验原理

N,N-二甲基-1,3-二氨基丙烷(DMPA)与氯化苄(BC)通过季铵化反应合成丙胺基二甲基苄基氯化铵(DBQA); 丙烯酰胺、丙烯酸与 DBQA 一锅反应合成疏水缔合两性聚丙烯酰胺。其反应方程式如下图 1 所示:

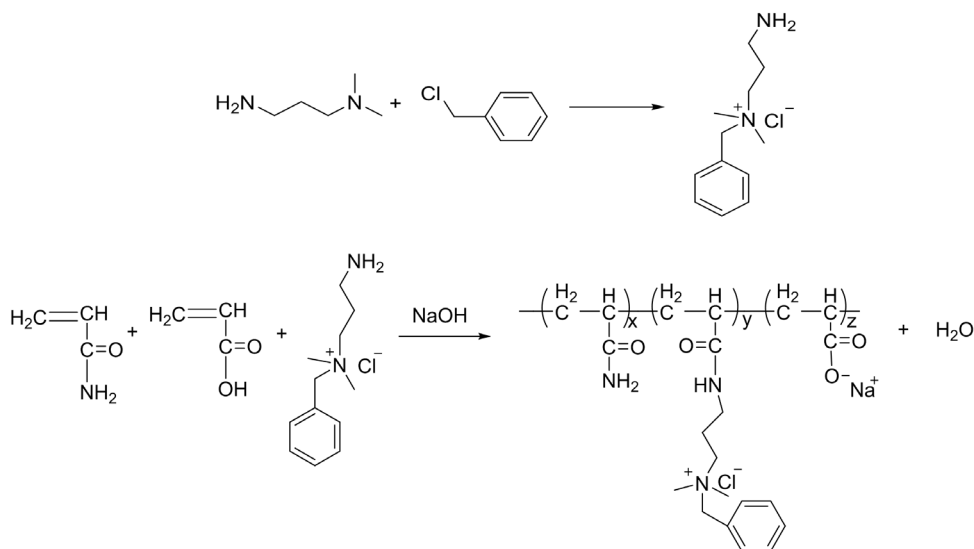


Figure 1. Reaction equation  
图 1. 反应方程式

## 2.3. 实验步骤

### 2.3.1. DBQA 的合成

将带有温度计、机械搅拌以及球形冷凝管的四口烧瓶中, 加入一定量的 DMPA 和无水乙醇。加热至 70℃ 后缓慢滴加 BC, 且 BC 与 DMPA 的摩尔比为 1:2。70℃ 下反应 10 h 后反应结束, 将所得产物经过乙醇-乙酸乙酯沉淀分离提纯, 并在 35℃ 下真空干燥至恒重, 得到 DBQA。

### 2.3.2. P(AM-AA-DBQA)的合成

水相的配置: 将 DBQA 和丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、以及螯合剂 EDTA-2Na 按一定的比例溶于蒸馏水中。待完全溶解后, 用 50 wt.% NaOH 调水相 pH 至 6 左右。乳液的配置: 将配置好的水相加入盛有异构烷烃油、乳化剂的烧杯中, 通过高速乳化机乳化成乳液, 将乳液转移至四口圆底烧瓶中待反应。聚合接枝: 向上述四口圆底烧瓶中通氮气 30 min 后, 在 35℃ 的条件下, 依次滴加溴酸钾和焦亚硫酸钠的水溶液, 滴加完毕后 35℃ 保温两小时进行第一阶段聚合反应, 然后升温至 50℃, 加入偶氮二异丁腈盐酸盐, 进行第二阶段的聚合反应, 保温两个小时结束后反应得到疏水缔合的两性聚丙烯酰胺。

将产物用甲醇/丙酮进行沉淀分离, 过滤得到白色固体粉末, 最后在 45℃ 下真空干燥至恒重, 用于结构表征。

### 3. 结果与讨论

#### 3.1. P(AM-AA-DBQA)合成的影响因素研究

反应物料配比为: 丙烯酰胺、丙烯酸和 DBQA 的质量和占反应体系总质量的 50%, 异烷烃油、水、乳化剂、溴酸钾、焦亚硫酸钠和偶氮二异丁脒盐酸盐分别占反应体系总质量的 15%、32.15%、2.5%、0.17%、0.08% 和 0.1%。在上述物料配比下分别考察了不同乳化剂配比和不同 DBQA 加入量对目标产物的影响。

##### 3.1.1. 乳化剂配比的考察

在固定 DBQA 的投加量占单体摩尔量的 0.5 mol% 的条件下, 考察乳化剂比对 P(AM-AA-DBQA) 的影响, 其结果如下表 1 所示。

**Table 1.** Effect of emulsifier ratio on P(AM-AA-DBQA)

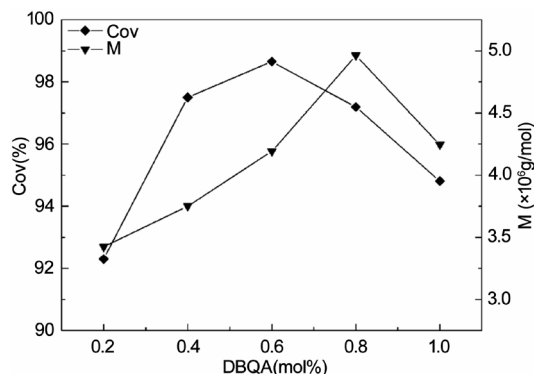
**表 1.** 乳化剂比对 P(AM-AA-DBQA) 的影响

$m_{\text{span85}}:m_{\text{span80}}:m_{\text{WT2524}}$	聚合状态	转化率(%)	分子量( $\times 10^6$ g/mol)
0:2:1	团聚, 凝胶状	—	—
1:2:1	分层	—	—
2:2:1	有颗粒存在	81.60	2.69
3:2:1	微乳液稳定	88.55	3.52
4:2:1	微乳液稳定	97.70	4.59
5:2:1	少量颗粒存在	74.80	3.14
6:2:1	团聚严重	—	—

乳化剂的选择很大程度上决定反应体系的聚合状态, 将不同的乳化剂按合适配比复配使用, 乳化剂之间可以发挥协同效应有利于形成稳定的微乳液体系。Span85 的 HLB 值比 Span80 和 WT2524 的 HLB 值低, 随着乳化体系中 Span85 配比的增加, 体系的 HLB 值逐渐下降, 体系聚合状态从团聚到稳定的微乳液再到团聚。由表 1 可知, 体系 HLB 值过低和过高都不利于微乳液的稳定, 当乳化体系中三者的质量比为 4:2:1 时, 反应体系更加有利于微乳液聚合反应。

##### 3.1.2. DBQA 投加量的考察

在复合乳化剂体系 Span85、Span80 和 WT2524 的质量比为 4:2:1 的条件下, 考察了 DBQA 投加量对 P(AM-AA-DBQA) 的影响, 其结果如下图 2 所示。



**Figure 2.** Effect of DBQA concentration on P(AM-AA-DBQA)

**图 2.** DBQA 加量对 P(AM-AA-DBQA) 的影响

由图 2 可得, 随着 DBQA 投加量不断增加, P(AM-AA-DBQA)的转化率先增加后减少, 在投加量占单体摩尔量的 0.6%时转化率为 98.90%; 随着 DBQA 投加量不断增加, P(AM-AA-DBQA)的分子量同样呈现出了先增加后降低的趋势, 在投加量占单体摩尔量的 0.6%时产物分子量最大, 为  $4.9 \times 10^6$  g/mol。综合考虑转化率和分子量两个因素, 选择 DBQA 投加量为 0.6 mol%。

### 3.2. DBQA 红外谱图分析

将合成的 DBQA 进行红外测试, 其红外谱图如上图 3 所示, 在  $3428.28 \text{ cm}^{-1}$  存在酰胺基中 N-H 的伸缩振动吸收峰; 在  $3019.91 \text{ cm}^{-1}$  存在苯环上不饱和 C-H 的伸缩振动吸收峰; 在  $1626.93 \text{ cm}^{-1}$  存在 Ar-H 的倍频和复合频特征吸收峰; 在  $1418.89 \sim 1482.86 \text{ cm}^{-1}$  存在苯环上 C=C 环骨架振动吸收峰; 在  $704.69 \sim 783.64 \text{ cm}^{-1}$  存在苯环 C-H 面内振动吸收峰; 在  $884.82 \text{ cm}^{-1}$  存在季铵盐特征吸收峰。综上, 红外谱图与目标产物 DBQA 结构相符。

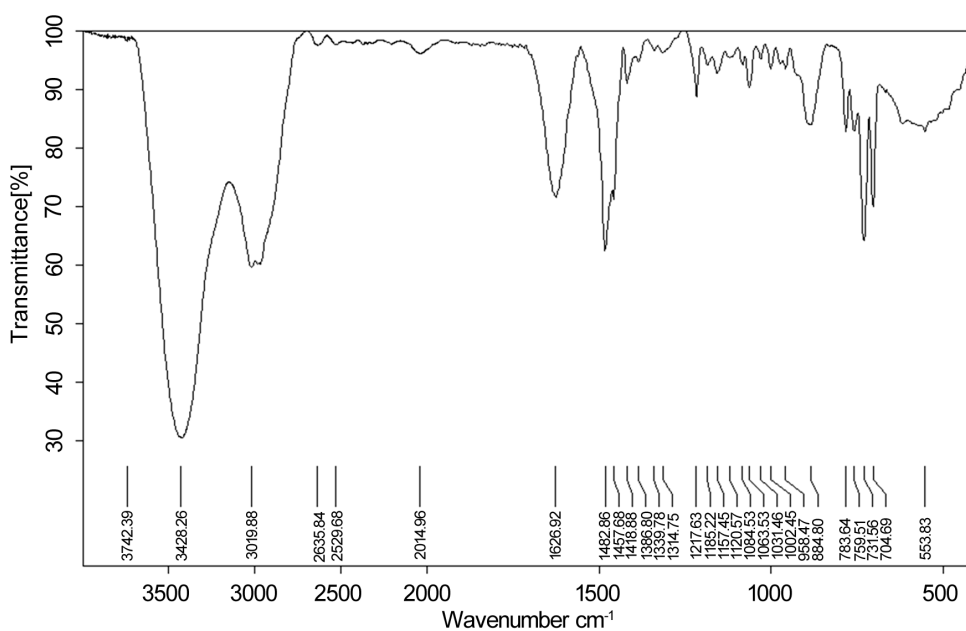


Figure 3. IR spectra of DBQA

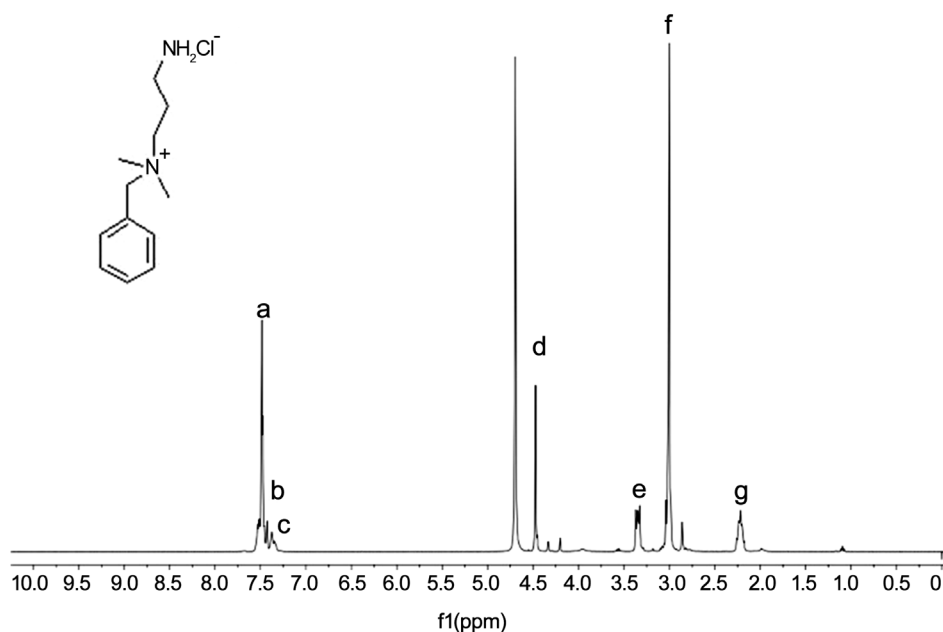
图 3. DBQA 的红外图

### 3.3. DBQA 氢谱分析

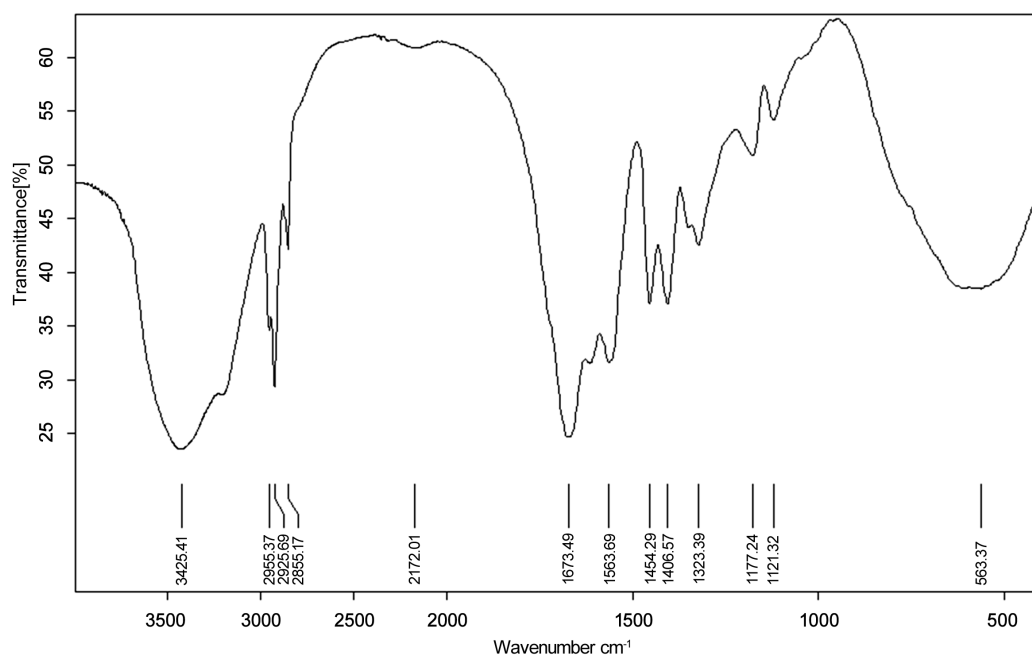
将合成的 DBQA 进行核磁共振氢谱测试, 其氢谱如上图 4 所示, DBQA 中的 H 的化学位移分析如下:  $\delta e = 3.354 \text{ ppm}$  和  $\delta f = 3.049 \text{ ppm}$  分别是 N+上连接的 C-H 的伸缩振动和 -CH<sub>2</sub>- 的伸缩振动,  $\delta a = 7.516 \text{ ppm}$  为苯环上 C-H 的伸缩振动,  $\delta d = 4.454 \text{ ppm}$  为与苯环相连的亚甲基上 C-H 的伸缩振动,  $\delta g = 2.249 \text{ ppm}$  为 N-H 的伸缩振动。该谱图与目标产物 DBQA 结构相符。

### 3.4. P(AM-AA-DBQA) 红外谱图分析

将合成的 P(AM-AA-DBQA)进行红外测试, 其红外谱图如上图 5 所示, 在  $3425.41 \text{ cm}^{-1}$  存在酰胺基 N-H 键的吸收峰; 分别在  $2955.37 \text{ cm}^{-1}$  和  $2925.69 \text{ cm}^{-1}$  处存在分子链中 -CH<sub>3</sub> 和 -CH<sub>2</sub>- 的特征吸收峰; 在  $1563.69 \text{ cm}^{-1}$  处为苯环的特征吸收峰; 在  $1454.29 \text{ cm}^{-1}$  和  $1406.57 \text{ cm}^{-1}$  处为 N+相连的 -CH<sub>3</sub> 的振动吸收峰; 羧基中 C-O 键的吸收峰出现在  $1177.24 \text{ cm}^{-1}$  和  $1121.32 \text{ cm}^{-1}$  处。综上可得目标产物 P(AM-AA-DBQA)已合成。



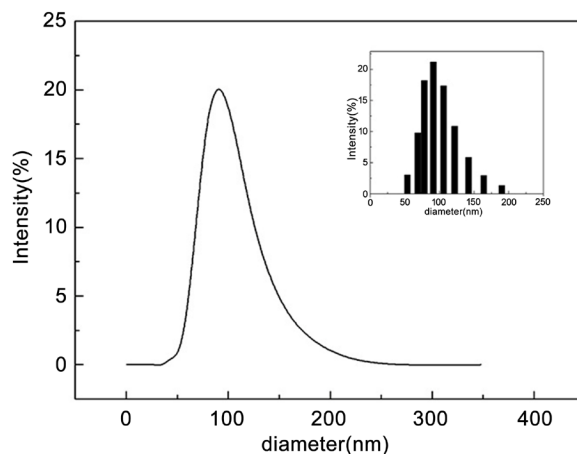
**Figure 4.**  $^1\text{H}$  NMR of DBQA  
**图 4.** DBQA 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图



**Figure 5.** IR spectra of P(AM-AA-DBQA)  
**图 5.** P(AM-AA-DBQA) 的红外谱图

### 3.5. 反相微乳液 P(AM-AA-DBQA) 的粒径分布

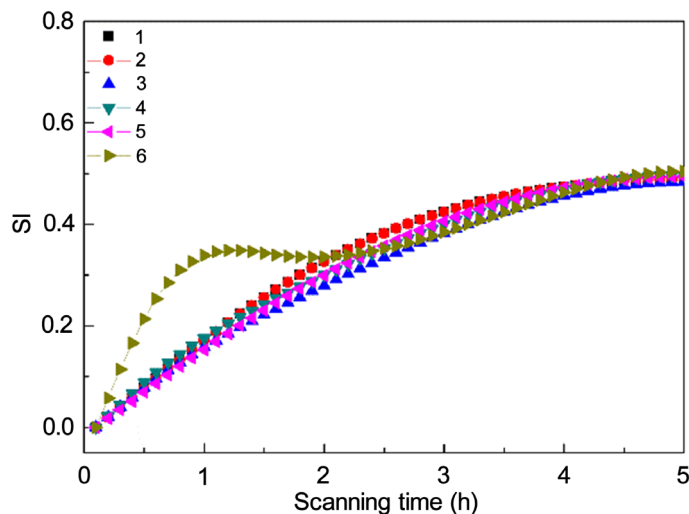
取适量反相微乳液 P(AM-AA-DBQA) 聚合产物, 加入到一定体积的无水乙醇中, 超声分散后置于激光纳米粒度仪样品池中, 测定聚合物粒子的粒径及其分布。测得聚合产物粒径为 80~110 nm 左右, 测试结果如下图 6 所示。



**Figure 6.** Particle size distribution of reverse microemulsion P(AM-AA-DBQA)  
**图 6.** 反相微乳液 P(AM-AA-DBQA)的粒径分布

### 3.6. 反相微乳液 P(AM-AA-DBQA)的稳定性分析

采用法国 Formulation 公司的 UPH-I-20L 型全能近红外稳定分析仪,对反相微乳液 P(AM-AA-DBQA) 的稳定性进行分析。测试温度为 35℃, 设定合适的程序, 进行连续六周的扫描, 并通过程序计算得到扫描过程中 SI 值的变化(曲线 1~6 分别表示存放 1~6 周下得到的 SI 变化曲线)。其结果如图 7 所示, 由图可得微乳液的 SI 值基本无变化, 所以储存稳定性较强。



**Figure 7.** Stability analysis of reverse microemulsion P(AM-AA-DBQA)  
**图 7.** 反相微乳液 P(AM-AA-DBQA)的稳定性分析

### 3.7. 反相微乳液 P(AM-AA-DBQA)的净水性能研究

为了探究 P(AM-AA-DBQA)的净水性能,采用吉林某油田的含油污水进行瓶试。具体方法为将 100 mL 含油污水加入到 100 mL 比色管中, 在恒温水浴中预热至试验温度后, 加入一定量的药剂, 拧紧盖子, 手动震荡 200 下, 继续放入水浴中加热, 持续观察试验现象并定期取样检测水中含油量。为了和现场条件保持一致, 将试验温度设置为 60℃, 加药量统一为 15 mg/L。试验选取现场所用药剂(阳离子型聚丙烯酰胺)和两种市售药剂 A、B (聚季铵盐类、非离子有机胺类)作为对照。试验结果见表 2。

**Table 2.** Comparison test results of various types of pharmacy performance  
**表 2.** 各类药剂性能对比试验结果

药剂名称	加药量/(mg/L)	OIW/(mg/L)				水色
		15 min	30 min	45 min	60 min	
现场药剂	15	89	87	82	78	无色
市售 A	15	150	145	144	141	微黄
市售 B	15	178	178	176	175	微黄
P(AM-AA-DBQA)	15	77	70	67	67	无色

从上表可以看出, 在加药量相同时, P(AM-AA-DBQA)的处理效果最好, 所分出的水无色透亮, 说明该产品在处理含油污水方面有自己独特的优势。这主要得益于其本身的特殊结构, 这种疏水缔合两性聚丙烯酰胺不仅有很好的渗透性和增黏性, 而且还增强了电中和和吸附桥架作用, 从而能够提高除油效率。

#### 4. 结论

1) 本文合成了一种疏水缔合两性聚丙烯酰胺 P(AM-AA-DBQA), 并对其结构进行了红外谱图分析, 与目标产物结构一致。在乳化剂 span85、span80、WT2524 的质量比为 4:2:1, DBQA 投加量占单体摩尔量的 0.6%时, 原料转化率高达 98.90%。

2) 实验测得 P(AM-AA-DBQA)的粒径分布在 80~110 nm, 采用近红外稳定分析仪对其稳定性进行分析, 其 SI 值在六周内基本无变化, 说明该产品储存稳定性较强。

3) 在瓶试中, 该产品表现出了良好的净水性能, 在加药量为 15 mg/L 时, 处理后水中含油量为 67 mg/L, 处理效果优于现场药剂及市售的两种药剂。

#### 参考文献

- [1] 吕慧超, 左岩. 油田回注水处理技术及其发展趋势[J]. 工业用水与废水, 2009, 40(2): 15-18.
- [2] 裴海华, 张贵才, 葛际江, 等. 化学驱提高普通稠油采收率的研究进展[J]. 油田化学, 2010, 27(3): 350-356.
- [3] 孙玉龙, 孙玉龙, 童甲甲, 等. 不同类型聚丙烯酰胺的制备方法研究进展[J]. 杭州化工, 2016, 46(2): 8-10.
- [4] 刘小军, 于钧, 丁伟, 等. 两性离子聚丙烯酰胺的合成[J]. 精细石油化工进展, 2010, 11(8): 10-12.
- [5] 肖光, 陈夫山, 宋晓明. 两性聚丙烯酰胺的合成及其增强性能研究[J]. 中华纸业, 2019, 40(6): 40-43.
- [6] 潘一, 冯俊楠, 杨双春, 等. 耐温耐盐疏水缔合聚丙烯酰胺合成方法及其展望[J]. 应用化工, 2018, 47(8): 222-227.
- [7] 孟磊, 王力力, 刘晓瑞, 赖小娟, 王磊, 文新. 疏水缔合聚丙烯酰胺作为滑溜水压裂液减阻剂的应用性能研究[J]. 应用化工, 2019, 48(4): 789-793+800.
- [8] 辜兴悦, 刘川, 李瑞海, 等. 疏水缔合两性聚丙烯酰胺的合成与性能研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(1): 16-20.
- [9] 文新, 李小瑞, 丁里, 等. 含氟疏水缔合聚丙烯酰胺合成及溶液性能研究[J]. 应用化工, 2019, 48(2): 31-35+39.
- [10] 孟方友, 赵显丰, 赵丰. 水溶液聚合法制备疏水缔合三元阳离子聚丙烯酰胺的研究[J]. 江西科技师范大学学报, 2017(6): 47-49.
- [11] 薛丹, 杨倩, 解桥娟, 等. 基于丙烯酰胺的三元疏水缔合聚合物的合成[J]. 应用化工, 2018, 47(2): 312-314+318.
- [12] 赵禧阳, 李小瑞, 马国艳. 疏水缔合两性聚丙烯酰胺的制备及性能评价[J]. 科学技术与工程, 2018, 18(1): 18-22.



### 知网检索的两种方式：

1. 打开知网首页：<http://cnki.net/>，点击页面中“外文资源总库 CNKI SCHOLAR”，跳转至：<http://scholar.cnki.net/new>，搜索框内直接输入文章标题，即可查询；  
或点击“高级检索”，下拉列表框选择：[ISSN]，输入期刊 ISSN：2332-8010，即可查询。
2. 通过知网首页 <http://cnki.net/>顶部“旧版入口”进入知网旧版：<http://www.cnki.net/old/>，左侧选择“国际文献总库”进入，搜索框直接输入文章标题，即可查询。

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

期刊邮箱：[wpt@hanspub.org](mailto:wpt@hanspub.org)