

[研究快报]

# 离子液体中 AM/AMPS/N8AM 三元共聚物的合成及溶液性能

丁伟<sup>1</sup>, 刘海燕<sup>1,2</sup>, 于涛<sup>1</sup>, 曲广森<sup>1</sup>

(1. 大庆石油学院化学化工学院, 大庆 163318; 2. 大庆师范学院化学系, 大庆 163712)

关键词 离子液体; 疏水缔合; 丙烯酰胺; 三元共聚

中图分类号 O631.5

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)04-0868-03

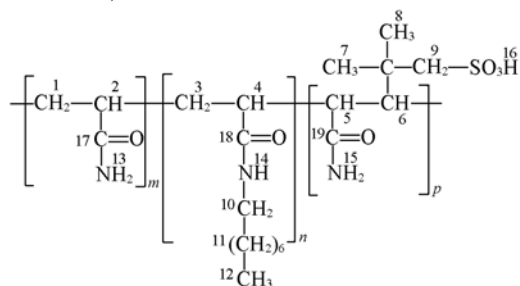
将聚丙烯酰胺及其衍生物用于石油工业的三次采油中是提高原油采收率的重要手段。但在其驱油过程中也存在一些问题。在聚丙烯酰胺的改性研究中, 疏水缔合丙烯酰胺类聚合物是将疏水单体与丙烯酰胺共聚得到疏水缔合聚合物<sup>[1~3]</sup>, 由于疏水单体不溶于水, 给此类聚合物的合成带来一定困难。近年来, 离子液体作为“环境友好”和“可设计性”溶剂已在聚合领域中引起了人们极大的兴趣<sup>[4]</sup>。本文以丙烯酰胺(AM)和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为亲水单体, 以 *N*-辛基丙烯酰胺(N8AM)为疏水单体, 在离子液体[*b*mim]BF<sub>4</sub> 中实现了疏水缔合丙烯酰胺三元共聚物的合成。

## 1 实验部分

1.1 试剂与仪器 丙烯酰胺, 工业聚合级, 北京恒聚油田化学剂有限公司; 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸, 工业聚合级; 1-丁基-3-甲基咪唑氟硼酸盐[*b*mim]BF<sub>4</sub> (自制); 过氧化苯甲酰(BPO), 用氯仿重结晶; *N,N*-二甲基苯胺(DMA), 分析纯; 氯化钠、甲醇、氯仿和丙酮等均为分析纯。Bruker-Tensor 27 型 FT-IR 光谱仪(KBr 压片); Bruker-400 MHz 核磁共振仪; Perkin Elmer 240B 型元素分析仪; DZG-6020 型真空干燥箱; ES180J-4 电子天平; Brookfield 旋转黏度计; 乌氏黏度计(稀释型)。

1.2 疏水单体 N8AM 的制备 按文献[5]方法合成 *N*-辛基丙烯酰胺(N8AM), 用氯仿/丙酮的混合液为展开剂进行薄层色谱分析证明为纯净物。其 IR 谱中, 1660 cm<sup>-1</sup> 为酰胺基的特征吸收峰, 1620 cm<sup>-1</sup> 为 C=C 的特征吸收峰, 958 cm<sup>-1</sup> 为 C=C 上 C—H 特征吸收峰, 1512 cm<sup>-1</sup> 为 N—H 特征吸收峰。

1.3 离子液体中 AM/AMPS/N8AM 三元共聚反应 在装有 4 mL 离子液体的聚合瓶中依次加入单体 AM, AMPS 和 N8AM (摩尔比为 44:5:1), 总单体浓度为 2 mol/L, 在室温下通氮气鼓泡除氧 30 min 后, 加入等摩尔比的引发剂 BPO/DMA (引发剂占总单体摩尔分数的 0.5%), 继续通氮气, 升温至 40 °C, 恒温反应, 待出现白色沉淀后, 停止通氮气, 密闭反应容器。反应 6 h 后, 终止反应, 产物用甲醇浸泡并搅拌 12 h, 得白色悬浊液, 抽滤, 滤饼用丙酮反复洗涤除去未反应的单体和聚合物中的离子液体, 真空干燥, 得白色粉末。聚合物的结构见 Scheme 1 (式中 1~12 代表氢原子和碳原子标号)。



Scheme 1 Structure of AM/AMPS/N8AM

1.4 表征 以 1 mol/L NaCl 为溶剂, 用乌氏黏度计在 (30 ± 0.1) °C 测定溶剂及聚合物溶液的流出时间, 计算特性黏数  $\eta$ , 按  $M = ([\eta]/3.73 \times 10^{-4})^{1.515}$  计算共聚物的黏均分子量; 用 NMR 表征其结构; 用元素分析仪分析聚合物中的碳、氢、氮元素的含量。AMPS 含量的测定: 准确称取一定量的共聚物,

收稿日期: 2007-11-20.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金重点项目(批准号: ZJG0507)资助。

联系人简介: 丁伟, 男, 教授, 主要从事驱油用聚合物研究. E-mail: dingwei40@126.com

配成 0.001 mol/L 水溶液, 用 0.001 mol/L 十六烷基三甲基溴化铵水溶液滴定, 用电导法测定共聚物中 AMPS 的含量<sup>[6]</sup>, 计算共聚物中硫的含量; 用旋转黏度计测定共聚物水溶液的流体力学性能。

## 2 结果与讨论

2.1 引发体系的选择 离子液体中烯类单体的自由基聚合大多采用偶氮二异丁腈(AIBN)或过氧化苯甲酰(BPO)作引发剂<sup>[7,8]</sup>, 引发温度为 60~80 °C, 所得聚合物的分子量为 10<sup>5</sup> 数量级。所合成的聚合物水溶性良好, 特性黏数为 4.3, 分子量达到 10<sup>6</sup> 数量级。这是由于实验中采用活化能较低的 BPO 与芳叔胺组成的氧化还原引发体系, 可在低于 40 °C 下引发聚合, 其引发机理见文献<sup>[9]</sup>, 低温下聚合有利于聚合物的相对分子质量升高; 而离子液体与普通溶剂相比粘度较大, 粘度又受温度的影响, 低温下聚合使得聚合反应在一个粘稠的体系中进行, 一方面链增长自由基难以扩散使其寿命延长, 另一方面自由基碰撞引起链终止的机会减少, 所以聚合物的相对分子质量会增加<sup>[10]</sup>。

2.2 AM-AMPS-N8AM 的表征 在 <sup>1</sup>H NMR 谱中, H13, H15, H16 属于活泼氢, 因与 D<sub>2</sub>O 交换而在 δ 4.654 处出现 H<sub>2</sub>O 峰; 由于—SO<sub>3</sub>H 是强电子基团, 与其相连的 H9 的化学位移移向低场, 所以在 δ 4.136~4.145 有两组归属于 H9 的质子峰; N8AM 链节中 H14 上的活泼氢受长链烷基的影响活泼性减弱, 未能完全被交换, 在 δ 7.678~7.719 处有两组属于 H14 的质子峰, H10 受—NH 的影响移向低场, 故在 δ 3.611 处有一组属于 H10 的质子峰, 表明了聚合物中 AMPS 和 N8AM 链节的存在, δ 8.906 为少许杂质峰。在聚合物 <sup>13</sup>C NMR 谱中, δ 177.586~182.409 是酰胺基上羰基碳的化学位移, δ 61.011 是 AMPS 链节中与磺酸基相连的 C9 的化学位移, δ 29.311 是 AMPS 链节中 C20 的化学位移, δ 21.619 为 AMPS 链节中 C7 和 C8 的化学位移, C10 受—NH 的影响移向低场, 故 δ 52.220~55.303 为其化学位移, δ 15.483 为 N8AM 链节中 C12 的化学位移, 表明合成聚合物确为 AM/AMPS/N8AM 共聚产物。

通过元素分析和文献<sup>[6]</sup>的方法可得出共聚物中的 C, H, N 和 S 含量, 利用差减法得到 O 含量, 从而计算出三元共聚物各结构单元的含量, 结果列于表 2。

Table 1 Results of elemental analysis(%) and monomer unit molar fraction(%) of tercopolymer

Element and monomer unit	C	N	H	S	O	AM	AMPS	N8AM
Calculated value	49.18	16.12	7.05	3.69	23.96	88.0	10.0	2.0
Found value	49.00	16.35	7.00	3.59	24.06	89.0	9.6	1.4

2.3 流体力学性能 在温度为 45 °C, 剪切速率为 7.34 s<sup>-1</sup> 时, 浓度对聚合物溶液表观粘度的影响示于图 1(A)。溶液的表观粘度随浓度增加而增加, 表现出很好的溶解性和增黏性。当其质量浓度大于 1.2 g/L 时溶液的表观粘度增加较大。与胶束聚合所合成的嵌段聚合物相同存在临界缔合浓度<sup>[11]</sup>, 这是因为在水溶液中, 由于疏水效应使少量的疏水基团 N8AM 趋向于缔合在一起, 形成分子内和分子间的缔合, 进而在整个溶液中形成可逆的空间网络结构, 从而使溶液粘度增高; 还有大分子上含有近 10% 的 AMPS 基团, 在水溶液中电离为—SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 基团, 离子基团之间强烈的静电排斥驱使大分子链扩张, 从而会增大分子链的流体力学体积<sup>[12]</sup>。另外, 由于聚合介质离子液体的特殊性质可能对聚合物的结构产生一定的影响, 上述作用的相互协同, 提高了三元共聚物纯水溶液的表观粘度。

图 1(B) 为剪切速率为 7.34 s<sup>-1</sup> 时聚合物溶液的表观粘度与温度的关系曲线。共聚物水溶液的表观黏度随温度上升有所下降, 当温度高达 90 °C 时, 黏度保持率在 65% 以上, 与文献<sup>[13]</sup> 中胶束聚合所合成的嵌段疏水缔合丙烯酰胺三元共聚物相比, 离子液体中合成的共聚物其耐温性能更好。对于共

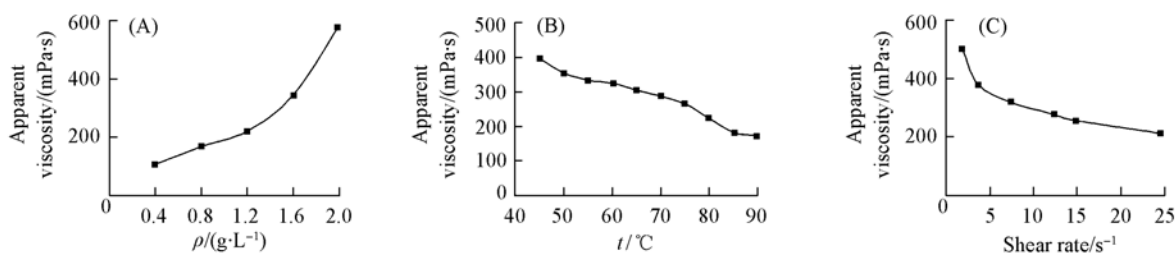


Fig. 1 Effects of polymer concentration(A), temperature(B) and shear rate(C) on the apparent viscosity of polymer aqueous solution with 1.2 g/L polymer

聚物水溶液, 温度升高时, 一方面加剧了分子的热运动, 使溶剂的黏度显著下降, 共聚物水溶液表现出常见的粘温关系; 另一方面疏水缔合是一个吸热过程, 升高温度有利于共聚物分子间的缔合, 会使黏度增大<sup>[14]</sup>, 两种相反作用的综合效果使共聚物水溶液的表现粘度随温度的上升小幅度地下降。

图 1(C) 是温度为 45 °C 时剪切速率对聚合物溶液表现粘度的影响。随着剪切速率的增大, 共聚物溶液的表现粘度下降, 继续增大剪切速率, 表现粘度趋于平稳, 当剪切速率达到 24.48 s<sup>-1</sup> 时, 粘度保持率在 43.5% 以上, 与文献[13]相比, 离子液体中合成的疏水缔合水溶性三元共聚物具有更优良的抗剪切性能。疏水缔合是分子间的弱相互作用, 形成动态的物理交联网络, 当增大剪切速率时, 会发生解缔合现象, 部分交联网络被拆散, 表现为溶液粘度降低, 呈现假塑性流体的行为, 但剪切速率消失后, 疏水缔合作用恢复, 共聚物的结构并未被破坏<sup>[12]</sup>, 因此溶液的表现粘度随剪切速率的变化很小。

### 参 考 文 献

- [1] Haines W. E. (Bill). Collected Papers of Oilfield Chemistry Development (油田化学发展论文集)[C], Beijing: Petroleum Industry Press, 1991: 1—11, 60—68
- [2] Siano D. B., Bock J.. A Micellar Process for the Formation of Acrylamide-alkyl Acrylamide Copolymers, EP 115703[P], 1984
- [3] Bock J., Valint P.. Enhanced Oil Recovery with Hydrophobically Associating Polymers Containing Sulfonate Functionality, US 4702319 [P], 1987
- [4] Przemyslaw K.. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem. [J], 2004, **29**: 3—12
- [5] Vijayaraghavan R., Macfarlane D. R.. Chem. Commun. [J], 2004, **6**: 700—701
- [6] GAO Bao-Jiao(高保娇), WU Nian(吴念), LI Yan-Bin(李延斌). Acta Polymerica Sinica(高分子学报)[J], 2004, (4): 605—609
- [7] Camail M., Margaillan A., Martin I., et al.. European Polymer Journal[J], 2000, **36**: 1853—1863
- [8] Hong K. L., Zhang H. W., Mays J. M., et al.. Chem. Commun. [J], 2002, **13**: 1368—1369
- [9] FENG Xin-De(冯新德), QIU Kun-Yuan(丘坤元). Polymer Bulletin(高分子通报)[J], 2005, (4): 23—34
- [10] Zhang H. W., Hong K. L., Mays J. W.. Macromolecules[J], 2002, **35**(15): 5738—5741
- [11] Turner S. R., Siano D. B., Bock J.. Micellar Process for the Production of Acrylamide-alkyl Acrylamide Copolymers, US 4528348[P], 1985
- [12] GAO Bao-Jiao(高保娇), WU Nian(吴念), LI Yan-Bin(李延斌). Acta Polymerica Sinica(高分子学报)[J], 2004, (5): 736—742
- [13] ZHONG Chuan-Rong(钟传蓉), HUANG Rong-Hua(黄荣华), LIU Qiang(刘强), et al.. Petrochemical(石油化工)[J], 2003, **32**(12): 1037—1041
- [14] Zhang H. W., Hong K. L., Mays J. M.. Polym. Prep. [J], 2001, **42**: 583—584

## Synthesis of AM/AMPS/N8AM Tercopolymer in Ionic Liquids and Performance of the Polymer Solution

DING Wei<sup>1\*</sup>, LIU Hai-Yan<sup>1,2</sup>, YU Tao<sup>1</sup>, QU Guang-Miao<sup>1</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318;

2. Chemistry Department, Daqing Teacher's College, Daqing 163712)

**Abstract** The tercopolymer AM-AMPS-N8AM was prepared through radical polymerization with 1-butyl-3-methyl imidazolium tetrafluoroborate ionic liquids as the reaction medium of polymerization, benzoperoxide/*N,N*-dimethylaniline(BPO/DMA) redox system as the initiator, acrylamide(AM) and 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid(AMPS) as the hydrophilic monomer, *N*-octylacrylamide(N8AM) as the hydrophobic monomer. The structure of polymer was identified by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and element analysis. The apparent viscosity of the tercopolymer aqueous solution is measured, and the result shows that the tercopolymer synthesized in ionic liquids has an excellent tackifying ability. When the mass concentration of solution is 1.2 g/L, the apparent viscosity can reach 220.1 mPa·s, when the temperature changes from 45 °C to 90 °C, the viscosity remaining rate is 65% and when the shear rate increases to 24.48 s<sup>-1</sup>, the viscosity remaining rate is 43.5%. It is shown that the tercopolymer solution has better temperature tolerance and shearing resistance.

**Keywords** Ionic liquids; Hydrophobically association; Acrylamide; Terpolymerization (Ed.: D, Z)