

一种碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物及其制备方法

技术领域

本发明涉及油田化学技术领域，具体涉及一种碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物及其制备方法。

背景技术

目前油田化学驱常用的聚合物有部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)、梳型聚合物(KYPAM)和疏水缔合聚合物(HAPAM)。这些聚合物要么存在耐温抗盐性差、抗剪切性能差的缺点、要么存在溶解性能差的缺点，不能很好的满足目前二类或者三类油藏化学驱提高采收率的要求。

目前聚合物性能改善的方式主要是引入耐温、抗盐型单体，改善聚合物在高温、高盐条件下的拓扑结构，例如在 HPAM 分子链上引入烷基长链或者刚性的结构单元，单纯的引入功能单体能够在一定程度上提高聚合物的性能，但是不能完全满足高温、高盐油藏的要求，同时耐温、抗盐单体的引入会明显削弱聚合物的水溶解性。后来有学者提出改善聚合物的结构来提高聚合物的在高温高盐油藏中的适应性，例如将纳米二氧化硅引入到聚合物分子链中，能够显著的提高聚合物的刚性和水溶解性，但是纳米二氧化硅为实心类球体，在聚合反应过程中容易出现纳米二氧化硅颗粒下沉团聚的现象，使得聚合物的结构和性能不稳定。

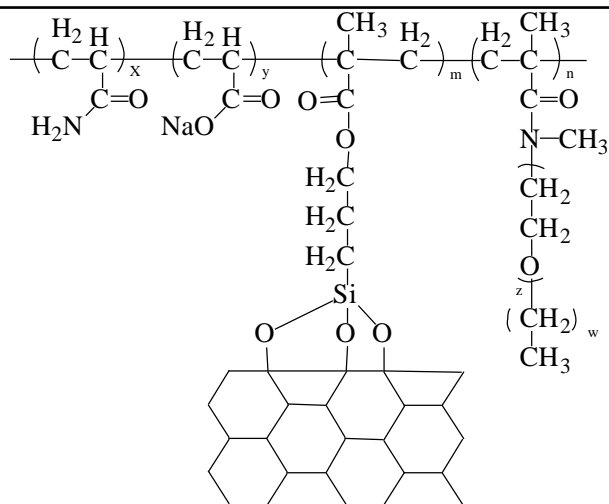
碳纳米管管身为准圆管结构，具有较强的轴向拉伸强度，同时具有较强的吸附能力、修饰改性的碳纳米管具有良好的分散性，将碳纳米管引入到聚合物中能够显著的提高聚合物的性能。碳纳米管杂化聚合物中的碳纳米管是强度最好的纤维，引入到聚合物中能够改善聚合物的耐温抗盐性，同时碳纳米管能够赋予聚合物支化结构，改善聚合物的溶解性，水溶性大分子单体的引入能够通过螯合作用、氢键作用以及疏水缔合作用显著提高聚合物的耐盐性和抗剪切性能，因此，碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物在油田化学驱中具有良好的应用前景。

发明内容

针对目前化学驱用聚合物耐温、抗盐性差以及抗剪切性差的缺点，本发明在聚丙烯酰胺分子链上引入具有柔性分子链和疏水链的烷基醇聚氧乙烯醚和具有高强度的碳纳米管，提供了一种具有优良抗温性、抗盐性、抗剪切性和黏弹性以及良好增黏性的聚合物及其制备方法。本发明的技术方案如下：

一种碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物，其分子结构式如下：

说明书



其中：x、y、m、n、z、w 为聚合度，z 为 4~40，w 为 8~12；聚合物分子量为 500 万~1500 万。

所述碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物由包含以下单体的水溶液在引发剂的存在下反应制得：

丙烯酰胺（AM） 13%~16.7%，

丙烯酸（AA） 3%~6%，

γ - (甲基丙烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷改性碳纳米管（KH570-MWCNTs） 0.01%~0.05%，

丙烯酸改性烷基醇聚氧乙烯醚（V-AEO-Z-W） 0.5%~4%；

上述百分比均为质量比，所述的丙烯酰胺（AM）、丙烯酸（AA）、 γ - (甲基丙烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷改性碳纳米管（KH570-MWCNTs）、丙烯酸改性烷基醇聚氧乙烯醚（V-AEO-Z-W）总和为 25%，其余为去离子水和氢氧化钠水溶液。

所述引发剂为由过硫酸盐和亚硫酸氢钠按摩尔比 1.2:1 组成的氧化还原引发体系或热引发剂偶氮二异丁脒盐酸盐。

本发明还提供了一种碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物的制备方法，具体包括以下步骤：

S1：将各单体丙烯酰胺（AM）、丙烯酸（AA）、 γ - (甲基丙烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷改性碳纳米管（KH570-MWCNTs）、丙烯酸改性烷基醇聚氧乙烯醚（V-AEO-Z-W）放入去离子水中不断搅拌，形成混合单体水分散液；

S2：向 S1 制备的混合单体水溶液中加入氢氧化钠水溶液和去离子水，调节混合单体溶液 pH 值至 6~8 且混合单体质量占整个混合单体溶液质量的 25%，不断搅拌至溶液中各组分完全分散；

S3：向 S2 制备的混合单体水溶液中通入氮气，除去溶液中的溶解氧；

S4：向 S3 制备的混合单体水溶液中加入引发剂并升温至 30℃~50℃下反应 4~7h，得到聚合物胶体即为碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物。

说明书

进一步，S4 所述引发剂的加入量为 S1 中各单体总质量的 0.1~0.5%。

进一步，所述 S2 中通入氮气的时间不低于 30 分钟。

本发明有益效果如下：

(1) 在聚丙烯酰胺分子链上引入具有具有高强度的碳纳米管，碳纳米管强度高且能够与丙烯酰胺等水溶性单体共聚，可显著改善聚合物耐温抗盐性，同时，碳纳米管能够赋予聚合物支化结构，增强聚合物的水溶解性和抗剪切性。

(2) 在聚丙烯酰胺分子链上引入具有柔性分子链和疏水链的烷基醇聚氧乙烯醚，乙烯基改性的烷基醇聚氧乙烯醚中柔性聚氧乙烯醚能够增加聚合物的水溶性，烷基链间的疏水缔合作用能够改善聚合物的耐温抗盐性和抗剪切性。

因此，将本发明的碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物作为驱替剂用于油田开发，能够很好的提高原油采收率，具有广阔的应用前景。

附图说明

图 1 为碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物的红外光谱图；

图 2 为碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物表观黏度与浓度的关系；

图 3 为碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物表观黏度与温度的关系；

图 4 为碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物表观黏度与矿化度的关系；

图 5 为碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物的抗剪切性；

图 6 为碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物的黏弹性关系。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例，对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明保护的范围。

实施例 1：

一、 碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物（HMPAM）的制备。

称取丙烯酰胺（AM）18 g、丙烯酸（AA）5.0g、 γ -（甲基丙烯酰氧）丙基三甲氧基硅烷改性碳纳米管（KH570-MWCNTs）0.01g、丙烯基改性烷基醇聚氧乙烯醚（V-AEO-Z-W）2g，添加一定量的去离子水溶解，利用氢氧化钠溶液调节 pH 值为 7~8，控制体系总质量 100g，搅拌至溶液澄清透明，通氮气 30min 后添加由过硫酸盐和亚硫酸氢钠按摩尔比 1.2:1 组成的氧化还原引发体系氧化还原引发剂 0.025g，升温至 40℃反应 5h 即可制得碳纳米管杂化耐温抗

盐聚合物（HMPAM）。

二、 碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物的表征

图 1 为实施例 1 所合成的碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物的红外光谱图。从图中可以看出：3436 cm^{-1} 是酰胺基中 N-H 伸缩振动吸收峰，2925 cm^{-1} 和 2861 cm^{-1} 是亚甲基 C-H 伸缩振动吸收峰，1668 cm^{-1} 是酰胺基中 C=O 伸缩振动吸收峰，1180 cm^{-1} 是 C-O-C 中 C-O 伸缩振动吸收峰，1045 cm^{-1} 是酯基中 C-O 伸缩振动吸收峰，626 cm^{-1} 是 Si-C 伸缩振动吸收峰。

三、 碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物性能测试

（1）碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物增黏性

将实施例 1 合成的碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物和疏水缔合聚合物（HAPAM）配制成不同质量浓度的聚合物溶液，在 30℃、剪切速率为 7.34 s^{-1} 的条件下测试聚合物浓度与黏度的关系。从图 2 可知，黏度随着浓度的增加而增加，浓度为 2000 mg/L 时碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物（HMPAM）黏度达到 547 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，与疏水缔合聚合物（HAPAM）相比，增黏性明显改善。

（2）碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物的耐温性

将实施例 1 合成的碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物和疏水缔合聚合物（HAPAM）配制成 2000 mg/L 的溶液，测试溶液在 30℃~85℃ 的黏温关系（剪切速率 7.34 s^{-1} ），如图 3 所示。随着温度的升高，聚合物的粘度均降低，当温度为 85℃ 时，碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物（HMPAM）和疏水缔合聚合物（HAPAM）的黏度分别为 373.3 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 和 325.2 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物（HMPAM）的耐温性优于疏水缔合聚合物（HAPAM）。

（3）碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物的抗盐性

将实施例 1 合成的碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物和疏水缔合聚合物（HAPAM）配制成不同矿化度下 1500 mg/L 的聚合物溶液，在 30℃、剪切速率为 7.34 s^{-1} 的条件下测试聚合物溶液黏度与表观黏度的关系。由图 4 可知，随着矿化度的升高，碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物（HMPAM）的表观黏度呈现先降低后升高再降低再升高的趋势，在矿化度为 100000 mg/L 时，聚合物的黏度为 57 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ，与疏水缔合聚合物（HAPAM）相比，表现出良好的抗盐效果。

（4）碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物的抗剪切性

将实施例 1 合成的碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物和疏水缔合聚合物（HAPAM）配制成 2000 mg/L 的溶液，测试剪切速率范围为 50 s^{-1} ~1000 s^{-1} 时溶液的黏度。由图 5 可知，随着剪切速率的增加，表观黏度降低，但是碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物（HMPAM）抗剪切性明显优于疏水缔合聚合物（HAPAM）。

（5）碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物溶液黏弹性

说明书

将实施例 1 合成的碳纳米管杂化耐温抗盐聚合物和疏水缔合聚合物 (HAPAM) 配制成浓度为 2000mg/L 的溶液, 进行应力扫描后在线性屈服应力下测试聚合物溶液的黏弹性。由图 6 可知, 随着扫描频率的增加, 黏性模量(G') 和弹性模量(G'') 均增加, 扫描范围内 $G' > G''$, HMAPAM 黏弹性优于疏水缔合聚合物 (HAPAM), 具有较强的弹性结构。

以上所述, 仅是本发明的一个实施例而已, 并非对本发明作任何形式上的限制, 虽然本发明已以较佳实施例揭露如上, 然而并非用以限定本发明, 任何熟悉本专业的技术人员, 在不脱离本发明技术方案范围内, 当可利用上述揭示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例, 但凡是未脱离本发明技术方案的内容, 依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰, 均仍属于本发明技术方案的范围内。