

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810050373.4

[51] Int. Cl.

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 226/10 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 2/10 (2006.01)

[43] 公开日 2008年7月23日

[11] 公开号 CN 101225144A

[22] 申请日 2008.2.4

[21] 申请号 200810050373.4

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 5625 号

[72] 发明人 王丕新 杨青波 张萍萍 宋春雷
张文德

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

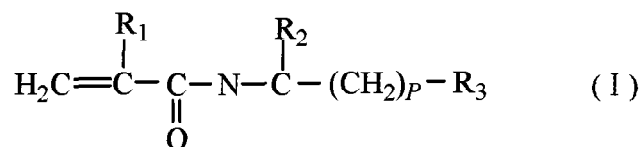
[54] 发明名称

水溶性疏水缔合共聚物及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及水溶性疏水缔合共聚物及其制备方法，属于高分子材料的合成领域。水溶性疏水缔合共聚物由单体(A)和单体(B)共聚而成，单体(A)为一种水溶性带双键的可聚合的单体，单体(B)是一种丙烯酰胺基长链烷基羧酸，(B)的钠盐可溶于水，在水溶液中(A)和(B)共聚可得到抗盐性能优良的共聚物增稠剂。它具有独特的增稠性、耐温抗盐性能、抗剪切性能和高温稳定性，溶解性良好且溶解速度快。该共聚物合成方法简便可行，条件温和。

1. 水溶性疏水缔合共聚物，其特征在于，它是由质量百分比为60-99%的单体(A)和1-40%的单体(B)共聚而成；所述的单体(A)为一种水溶性带双键的可聚合的单体，是丙烯酰胺、丙烯酸类、乙烯基吡咯烷酮类或2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸类；单体(B)为结构式为(I)的单体：



式中，R₁、R₂为H或C₁-C₁₂烷基；R₃为对Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺不敏感的COO⁻或SO₃²⁻离子型官能团；p为大于8的正整数。

2. 根据权利要求1所述的水溶性疏水缔合共聚物的制备方法，其特征在于步骤和条件如下：

将十一烯酸溶于丙烯腈中，配成重量百分比为20-50%的溶液，在剧烈搅拌下，滴加95%的浓硫酸，使硫酸与十一烯酸的重量比为(2:1) - (3:1)，反应温度为15-20℃，反应时间为20小时，得到单体(B)；

按配比称量材料，加入质量百分比为60-99%的单体(A)和1-40%的单体(B)以及去离子水，加入水的量为单体(A)和单体(B)总重量的10—20倍，调节pH=8.5，然后加入过硫酸铵引发剂进行聚合反应，过硫酸铵的用量为单体(A)和单体(B)总重量的0.01—1%，聚合反应温度为40—60℃，反应时间为2—10小时，得到水溶性疏水缔合共聚物。

水溶性疏水缔合共聚物及其制备方法

技术领域

本发明涉及水溶性疏水缔合共聚物及其制备方法，属于高分子材料的合成领域。

背景技术

水溶液粘度的增加通常是通过向水中加入水溶性聚合物来实现的，目前这些水溶性聚合物主要是丙烯酰胺系列产品、某些生化聚合物（如黄原胶、田菁胶等）及其衍生物（《油田化学品》郑晓宇，吴肇亮 主编，化学工业出版社，2001.5）。这些传统的聚合物主要依靠聚合物链的伸展和物理缠结来增稠。为满足石油开采中三次采油以及水处理中对丙烯酰胺的性能要求，对丙烯酰胺的分子量也提出越来越高的要求，由通常的几百万增加到几千万。这些高分子量的聚丙烯酰胺在去离子水中具有良好的增稠作用，但是在较高的剪切率、较高的温度或者是在盐溶液中其增稠作用被严重削弱。

疏水化水溶性共聚物是指在水溶性聚合物中引入一定量的疏水基团的一类新型功能高分子材料。由于疏水缔合作用形成的可逆空间网络结构受无机盐及剪切时间的影响小，抵抗温度破坏的能力强，使得这类共聚物在水溶液中能形成超分子链聚集体，增大了聚合物的流体力学体积，因而粘度显著提高。

相对分子质量是决定结合物增粘能力的主要因素之一。在一般的聚合物水溶液中，粘度随分子量的增大而增加。疏水缔合水溶性共聚

物的情况有所不同，其粘度的随浓度的变化表现为：浓度在临界缔合浓度（ C^* ）之下，分子间疏水缔合作用不明显，相对分子量是决定粘度的主要因素；在 C^* 之上，分子间的疏水缔合作用成为决定粘度的主要因素。通过分子间疏水作用使大分子链交联形成具有一定强度的空间网架结构，使这类聚合物在临界浓度以上具有很大的流体力学体积，因此具有很强的增粘能力。

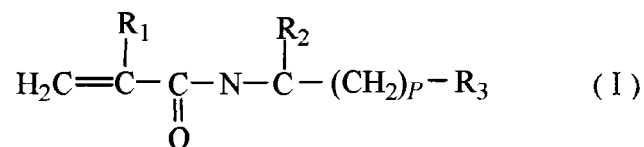
专利 ZL00816786.9 介绍一种利用胶束共聚法合成疏水缔合聚合物。采用这种方法时需要加入大量的表面活性剂使疏水单体增溶在胶束内。在聚合过程中加入的大量的表面活性剂与疏水链区产生相互作用对疏水缔合有严重影响，大大劣化了疏水缔合水溶性聚合物的性能。此外，这些带有长烷基链的疏水单体共聚到聚合物中以后，严重影响了聚合物的溶解性能。使得这类聚合物的溶解时间大大延长，甚至在溶液中会出现浓度不均的现象或者溶解不完全的“鱼眼”。

综上所述，尽管在聚丙烯酰胺的改性、稳定等方面做了大量的工作，在许多领域取得了卓有成效的成果，但是由于以下原因：a. 改性后的疏水缔合共聚物性能在某些方面得以大幅度的提高，但是其他性能却因此受到损害，往往顾此失彼；b. 大部分改性的疏水单体合成过程繁琐，价格昂贵，给大规模工业化生产带来困难，大规模应用在油田开采上没有实际意义。因此，合成廉价的，性能良好的疏水共聚物仍是一项艰巨的挑战。

发明内容

本发明的目的是提供水溶性疏水缔合共聚物及其制备方法。

本发明所提供的 的水溶性疏水缔合共聚物，其特征在于：它是由质量百分比为 60-99%的单体 (A) 和 1-40%的单体 (B) 共聚而成；所述的单体 (A) 为一种水溶性带双键的可聚合的单体，是丙烯酰胺、丙烯酸类、乙烯基吡咯烷酮类或 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸类；单体 (B) 为结构式为(I)的单体：



式中， R_1 、 R_2 为 H 或 C_1 - C_{12} 烷基； R_3 为对 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 不敏感的 COO^- 或 SO_3^{2-} 离子型官能团； p 为大于 8 的正整数。

本发明高增粘水溶性共聚物的平均分子量为 100-200 万。

本发明提供的水溶性疏水缔合共聚物及其制备方法，步骤和条件如下：

单体 (B) 的制备方法如下；将十一烯酸溶于丙烯腈中，配成重量百分比为 20-50%的溶液，在剧烈搅拌下，滴加 95%的浓硫酸，使硫酸与十一烯酸的重量比为 (2: 1) - (3: 1)，反应温度为 15-20℃，反应时间为 20 小时，得到单体 (B)；

按配比称量材料，加入质量百分比为 60-99%的单体(A)和 1-40%的单体 (B) 以及去离子水，加入水的量为单体 (A) 和单体 (B) 总重量的 10—20 倍，调节 $\text{pH}=8.5$ ，然后加入过硫酸铵引发剂进行聚合反应，过硫酸铵的用量为单体 (A) 和单体 (B) 总重量的 0.01—1%，聚合反应温度为 40—60℃，反应时间为 2—10 小时，得到水溶性疏水缔合共聚物。

高粘效果: 本发明高增粘水溶性共聚物的合成方法是一种简单的水溶液聚合, 共聚物溶液的流变实验结果表明, 与丙烯酰胺均聚物相比, 本发明的共聚物表观粘度大幅度增加 (见图 1), 而且具有明显的耐盐性 (见图 3); 在共聚物浓度较高时, 剪切变稀程度明显下降 (见图 2)。表现出与聚丙烯酰胺不同的增粘性能。表明该聚合物在水溶液中具有较好的增粘性。

附图说明:

图 1 聚合物浓度与溶液表观粘度的关系图。图中, PAM 为聚丙烯酰胺, C11AM5、C11AM10、C11AM20 分别为 B 单体含量为 5、10、20mol% 的共聚物。

图 2 剪切率对聚合物 AM—C₁₁AM 溶液表观粘度的影响图。图标表示的是聚合物的浓度。

图 3 聚合物溶液表观粘度与外加无机盐浓度的关系图。图中, C11AM1、C11AM5、C11AM10 分别为 B 单体含量为 1、5、10mol% 的共聚物。

具体实施方式

实施例 1 单体 (B) 的合成

向 250ml 的三口烧瓶中加入 18.4 g 十一烯酸和 40g 丙烯腈, 在剧烈搅拌下滴加 27ml 95% 浓硫酸。在滴加过程中温度控制在 18℃。反应 20 小时, 加入水 100ml, 用乙醚萃取有机层, 再减压抽去乙醚得到单体 (B)。

实施例 2 高增粘水溶性共聚物的合成

将丙烯酰胺 5g、单体 (B) 2.5g 以及水 100g 混和均匀, 调节 pH=8.5, 通氮气脱除氧气 30 分钟, 加入 0.008g 过硫酸铵引发剂, 50℃下恒温 8 小时, 得到本发明产物。用无水乙醇沉淀, 再用剪刀将沉淀物剪成小块, 用无水乙醇浸泡 3 天, 50℃下真空干燥即得到聚合物。

实施例 3 高增粘水溶性共聚物的合成

将丙烯酸 6g、单体 (B) 3g 以及水 100g 混合均匀, 调节 pH=8.5, 通氮气脱除氧气 30 分钟, 加入 0.01g 过硫酸铵引发剂, 50℃下恒温 8 小时, 得到本发明产物。用无水乙醇沉淀产物, 再用剪刀将沉淀物剪成小块, 用无水乙醇浸泡 3 天, 50℃下真空干燥即得到聚合物。

实施例 4 高增粘水溶性共聚物的流变性

见图 1, 共聚物溶液的表观粘度随浓度的增加而急剧增加。表现出与聚丙烯酰胺不同的增粘性能。表明该聚合物在水溶液中具有较好的增粘性。

实施例 5 高增粘水溶性共聚物的流变性

见图 2, 聚合物样品编号为 C₁₁AM10, 在较高的剪切率下, 该聚合物溶液的表观粘度仍能保持较高值。表明该聚合物具有一定的抗剪切性能。

实施例 6 高增粘水溶性共聚物的抗盐性

见图 3, 聚合物样品编号为 C₁₁AM10, 该聚合物的粘度会随着 NaCl 的加入急剧下降, 在 0.1mol/L 以后随着 NaCl 的加入粘度趋于平稳, 但是仍能保持一定的值。从而表明该聚合物具有一定的抗盐性。

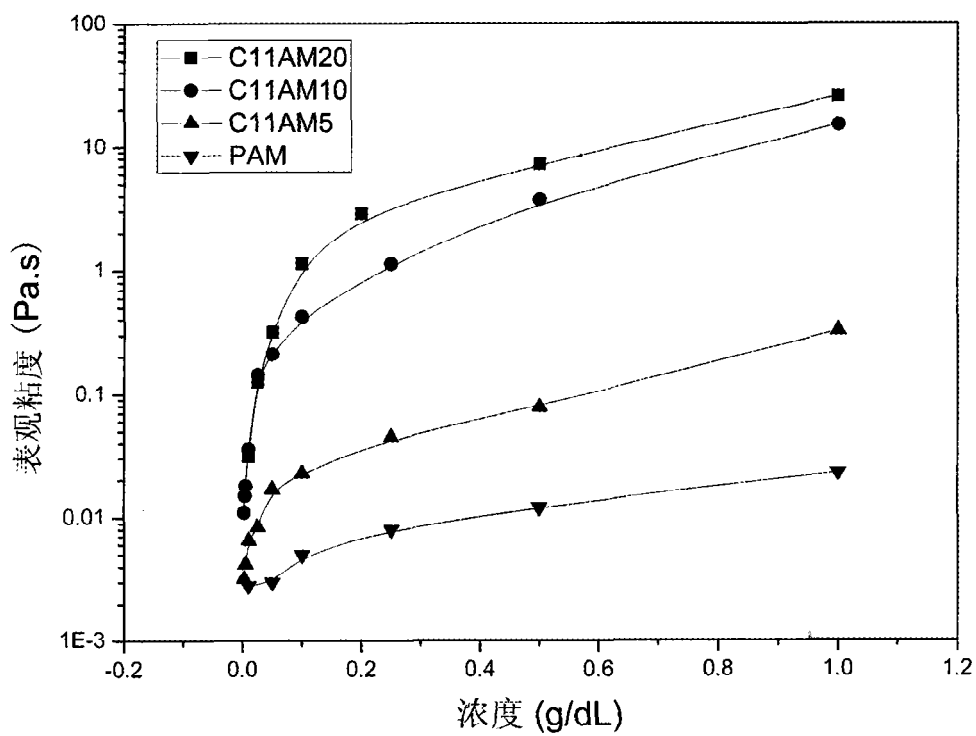


图 1

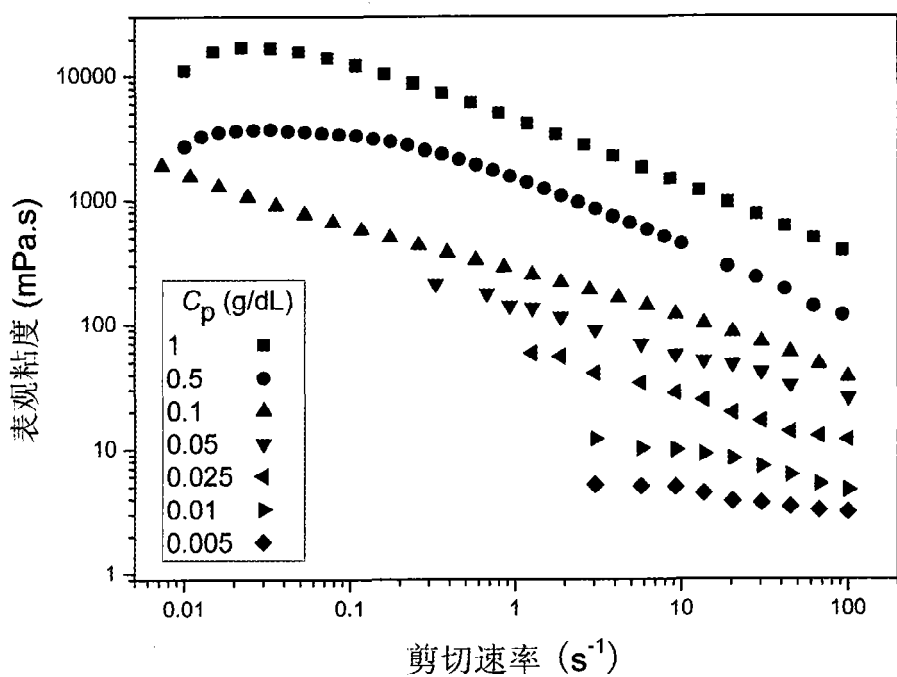


图 2

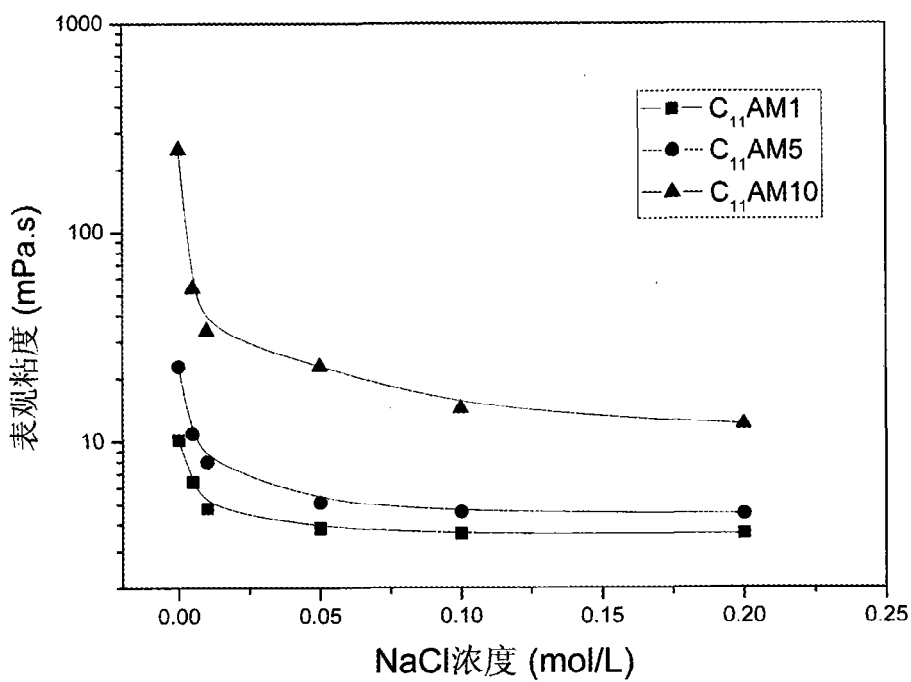


图 3