



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103772628 B

(45) 授权公告日 2016. 04. 27

(21) 申请号 201210409930. 3

(22) 申请日 2012. 10. 24

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司
地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京
化工研究院

(72) 发明人 张文龙 黄凤兴 伊卓 杜凯
刘希 祝纶宇 赵方园 林蔚然

(74) 专利代理机构 北京润平知识产权代理有限
公司 11283

代理人 王崇 王凤桐

(51) Int. Cl.

C08F 290/06(2006. 01)

C08F 2/32(2006. 01)

C09K 8/68(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101333092 A, 2008. 12. 31,

CN 101037492 A, 2007. 09. 19,

CN 101905960 A, 2010. 12. 08,

CN 102206301 A, 2011. 10. 05,

CN 101333092 A, 2008. 12. 31,

审查员 郑凯

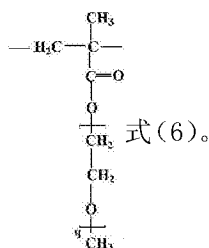
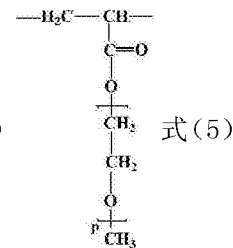
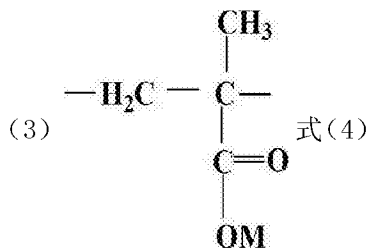
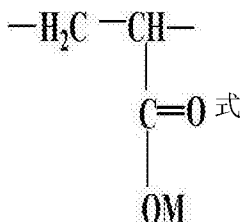
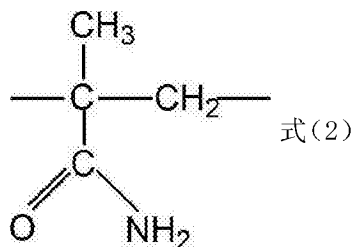
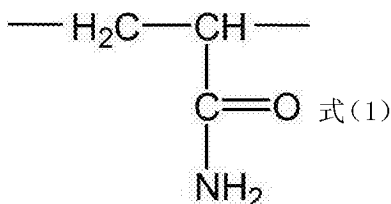
权利要求书3页 说明书15页

(54) 发明名称

一种丙烯酰胺系共聚物及其制备方法和应用

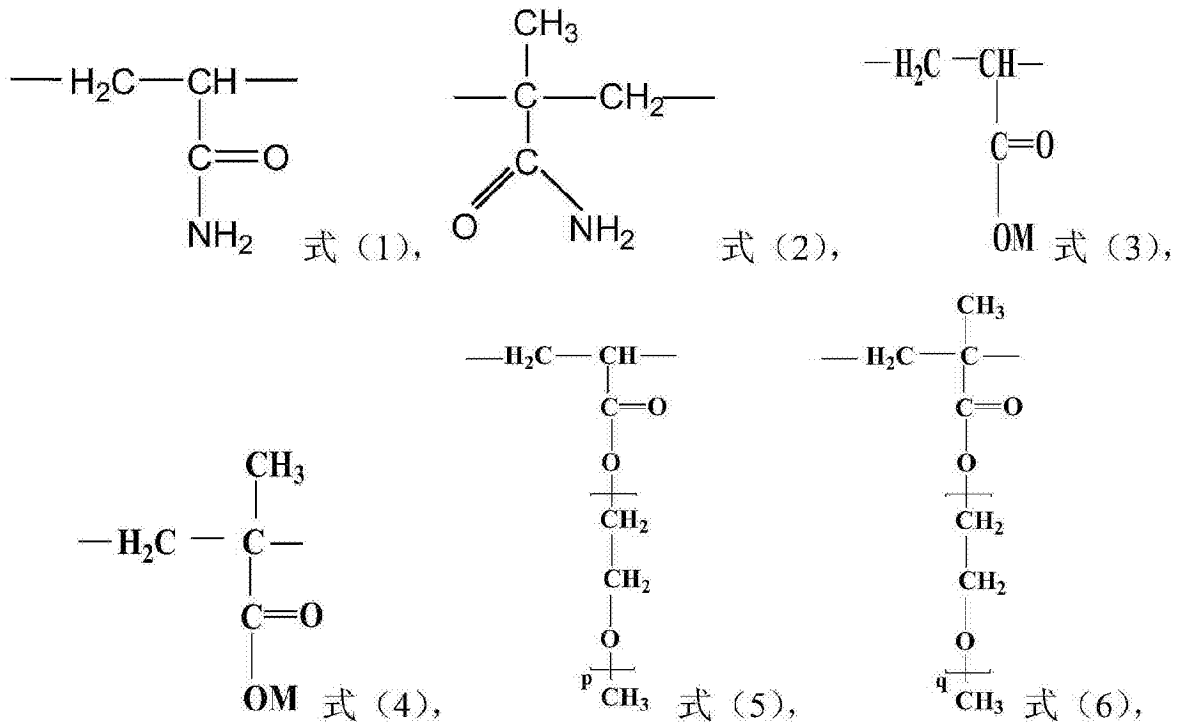
(57) 摘要

本发明公开了一种丙烯酰胺系共聚物及其制备方法和应用。该丙烯酰胺系共聚物含有结构单元A、结构单元B和结构单元C, 其中, 所述结构单元A为式(1)所示的结构单元和/或式(2)所示的结构单元, 所述结构单元B为式(3)所示的结构单元和/或式(4)所示的结构单元, 所述结构单元C为式(5)所示的结构单元和/或式(6)所示的结构单元, 所述丙烯酰胺系共聚物的黏均分子量为300万-2000万。本发明提供的丙烯酰胺系共聚物抗高剪切性能好, 并且与粘土抑制剂和杀菌剂具有良好的配伍性以及减阻率高。



CN 103772628 B

1. 一种丙烯酰胺系共聚物,其特征在于,该丙烯酰胺系共聚物含有结构单元A、结构单元B和结构单元C,其中,所述结构单元A为式(1)所示的结构单元和/或式(2)所示的结构单元,所述结构单元B为式(3)所示的结构单元和/或式(4)所示的结构单元,所述结构单元C为式(5)所示的结构单元和/或式(6)所示的结构单元;且以所述丙烯酰胺系共聚物中结构单元的总摩尔数为基准,所述结构单元A的含量为50-90摩尔%,所述结构单元B的含量为5-40摩尔%,所述结构单元C的含量为0.01-10摩尔%,所述丙烯酰胺系共聚物的黏均分子量为300万-2000万;

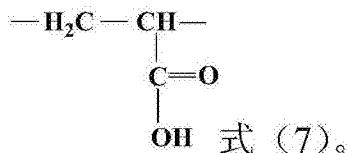


其中,M为H、Na、K和NH₄中的至少一种;p和q各自独立地为23-230的整数。

2. 根据权利要求1所述的丙烯酰胺系共聚物,其中,在式(5)和式(6)中,p和q各自独立地为40-150的整数。

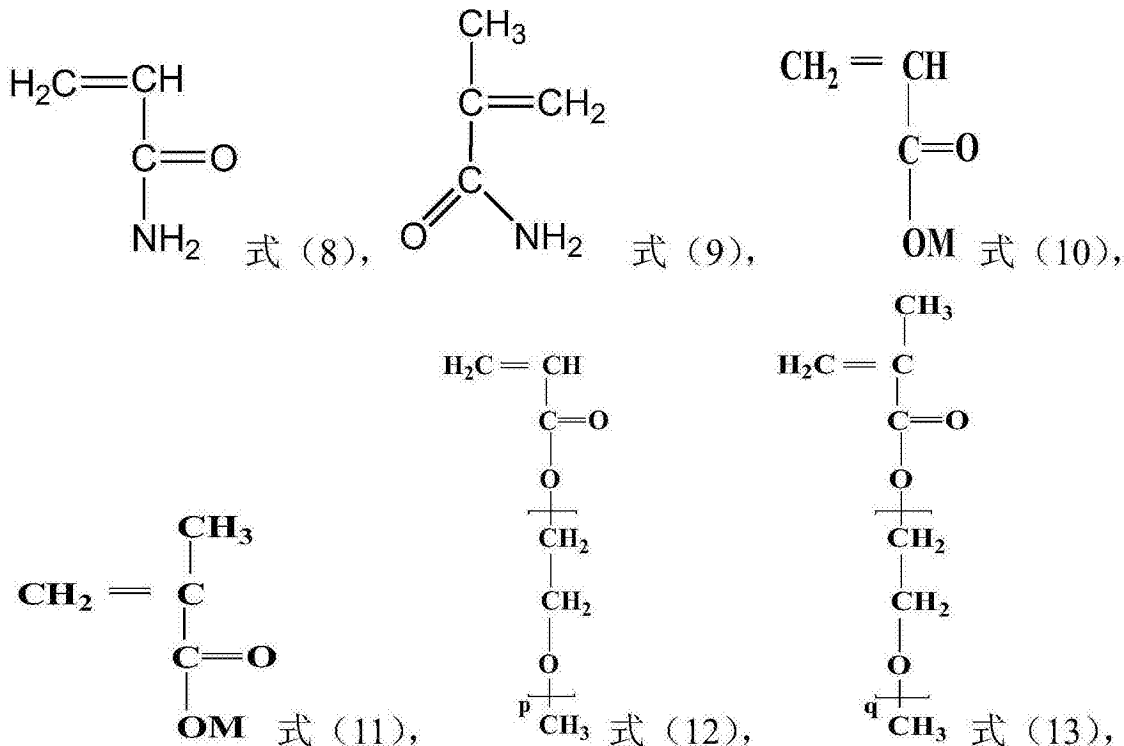
3. 根据权利要求1所述的丙烯酰胺系共聚物,其中,以所述丙烯酰胺系共聚物中结构单元的总摩尔数为基准,所述结构单元A的含量为64.5-75摩尔%,所述结构单元B的含量为24.5-35摩尔%,所述结构单元C的含量为0.1-0.5摩尔%,所述丙烯酰胺系共聚物的黏均分子量为500万-1500万。

4. 根据权利要求1所述的丙烯酰胺系共聚物,其中,所述结构单元A为式(1)所示的结构单元,所述结构单元B为式(7)所示的结构单元,所述结构单元C为式(5)所示的结构单元,



5. 一种丙烯酰胺系共聚物的制备方法,该制备方法包括将水相和油相混合形成反相乳液,然后在乳液聚合反应条件下,将该反相乳液与引发剂接触,所述水相为含有单体混合物的水溶液,所述油相含有油和乳化剂,接触的条件使得单体混合物发生聚合反应,

其中,所述单体混合物含有单体D、单体E和单体F,所述单体D为式(8)所示的单体和/或式(9)所示的单体,所述单体E为式(10)所示的单体和/或式(11)所示的单体,所述单体F为式(12)所示的单体和/或式(13)所示的单体;



其中,M为H、Na、K和NH₄中的至少一种;p和q各自独立地为23-230的整数。

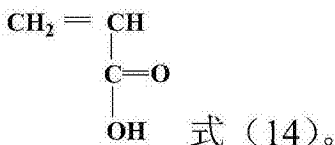
6. 根据权利要求5所述的丙烯酸胺系共聚物,其中,在式(12)和式(13)中,p和q各自独立地为40-150的整数。

7. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,所述单体混合物的重量与水与单体混合物的总重量的比值为0.2-0.6:1。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其中,所述单体混合物的重量与水与单体混合物的总重量的比值为0.4-0.5:1。

9. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,以所述单体混合物中单体的总摩尔数为基准,所述单体D的含量为50-90摩尔%,所述单体E的含量为5-40摩尔%,所述单体F的含量为0.01-10摩尔%,所述聚合反应的条件使得聚合反应后所得丙烯酸胺系共聚物的黏均分子量为300万-2000万。

10. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,所述单体D为式(8)所示的单体,所述单体E为式(14)所示的单体,所述单体F为式(12)所示的单体,



11. 根据权利要求5所述的制备方法,其中,以所述乳液的总重量为基准,所述油的用量为20-60重量%,所述乳化剂的用量为1.5-8.5重量%。

12. 根据权利要求11所述的制备方法,其中,以所述乳液的总重量为基准,所述油的用

量为20-31重量%，所述乳化剂的用量为2-3重量%。

13. 根据权利要求5所述的制备方法，其中，所述引发剂选自偶氮系引发剂和氧化还原系引发剂，以所述乳液的总重量为基准，所述偶氮系引发剂的用量为0-0.4重量%，所述氧化还原系引发剂的用量为0-0.4重量%，且所述引发剂的总用量为0.001-0.4重量%；所述偶氮系引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、偶氮双甲基戊酸盐、2,2'-偶氮二异丁基脒盐酸盐和2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-丙烷)-二盐酸盐]中的至少一种，所述氧化还原系引发剂包括氧化剂和还原剂，所述氧化剂与所述还原剂的重量比为1-2:1，所述氧化剂选自过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠和过氧化氢中的至少一种；所述还原剂为无机还原剂和/或有机还原剂，所述无机还原剂选自亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、雕白粉、硫代硫酸钠、硫酸亚铁和保险粉中的至少一种，所述有机还原剂选自N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N-二甲基乙胺、3-甲氨基丙胺、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺、1-(二甲氨基)-2-丙胺和二亚乙基三胺中的至少一种。

14. 根据权利要求13所述的制备方法，其中，以所述乳液的总重量为基准，所述引发剂的总用量为0.01-0.1重量%。

15. 根据权利要求5所述的制备方法，其中，所述聚合反应在螯合剂存在下进行，以所述单体混合物中单体的总重量为基准，所述螯合剂的用量为0-0.01重量%，所述螯合剂选自乙二胺四乙酸二钠、三乙二胺五乙酸、柠檬酸、柠檬酸盐和聚羟基丙烯酸中的至少一种。

16. 根据权利要求15所述的制备方法，其中，以所述单体混合物中单体的总重量为基准，所述螯合剂的用量为0.001-0.005重量%。

17. 根据权利要求5-16中任意一项所述的制备方法，其中，所述聚合反应在惰性气体存在下进行，所述聚合反应条件包括：温度为0-80℃，时间为1-24小时，pH值为6-9。

18. 根据权利要求5所述的制备方法，其中，该方法还包括在所述聚合反应后将所述聚合反应所得产物与转相剂接触。

19. 根据权利要求18所述的制备方法，其中，以所述乳液的总重量为基准，所述转相剂的用量为1-5重量%。

20. 根据权利要求19所述的制备方法，其中，以所述乳液的总重量为基准，所述转相剂的用量为2-3重量%。

21. 权利要求5-20中任意一项所述的制备方法制得的丙烯胺系共聚物。

22. 权利要求1-4和21中任意一项所述的丙烯酰胺系共聚物在减阻剂中的应用。

一种丙烯酰胺系共聚物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种丙烯酰胺系共聚物及其制备方法,以及所述丙烯酰胺系共聚物作为减阻剂的应用。

背景技术

[0002] 油层水力压裂,简称油层压裂或压裂,是20世纪40年代发展起来的一项改造油层渗流特性的工艺技术,是油气井增产、注水井增注的一项重要工艺措施。压裂液是压裂过程中的重要介质,常用的压裂液包括水基压裂液、油基压裂液、乳化压裂液、泡沫压裂液等。压裂液由高压泵注设备增压后,通过管柱高速泵入地层,高压高速条件下流体在管内流动过程中紊流现象严重,压裂液与管壁之间较大的摩擦阻力,流体的摩擦阻力限制了流体在管道中的流动,造成管道输量降低和能量损耗增加。因此,需要采用在流体中添加减阻剂的方法来降低摩擦阻力的影响。

[0003] 通常情况下减阻剂可分为水溶性和油溶性两大类。目前可用作水溶性的减阻剂有聚氧化乙烯、丙烯酰胺类聚合物、胍胶及其衍生物、纤维素衍生物等。

[0004] 由于聚氧化乙烯具有柔性较好的特点,目前采用聚氧化乙烯作为压裂液减阻剂在一定程度上降低了摩擦阻力,但在高速剪切作用下聚氧化乙烯的减阻率不稳定,下降很快,并且与粘土抑制剂(如KCl)和杀菌剂(如甲醛)相容性较差。

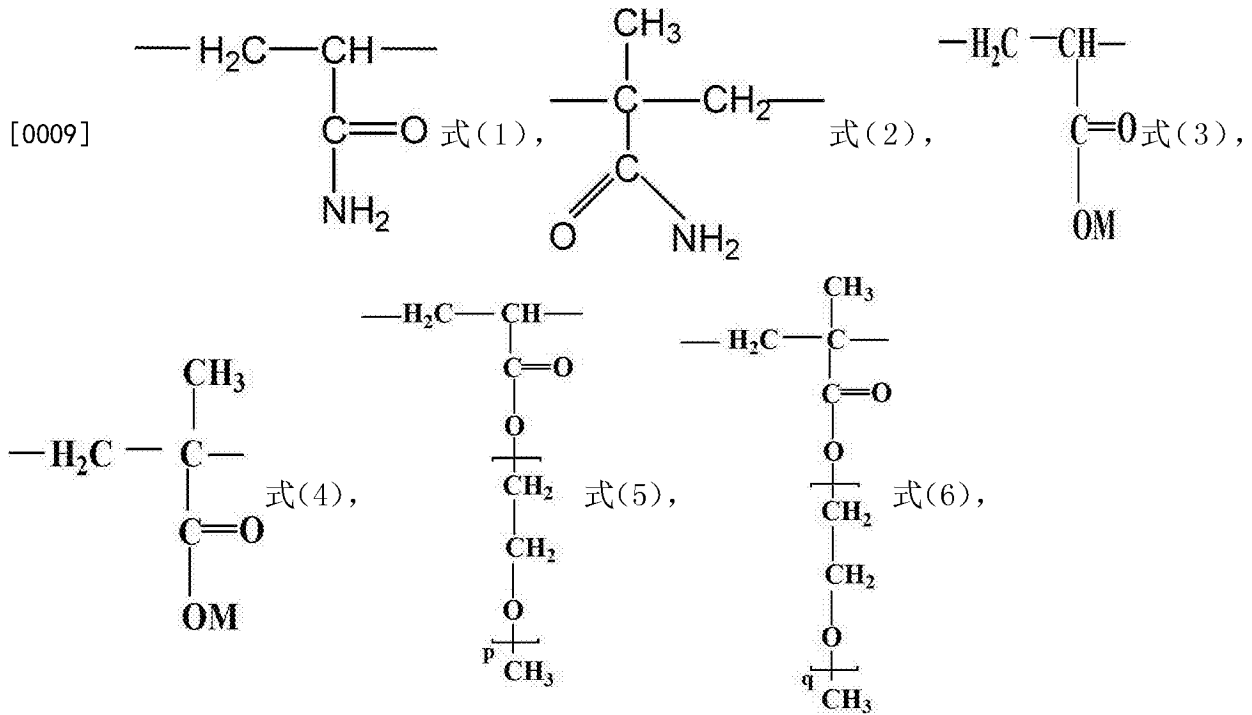
[0005] 在压裂过程中,多采用丙烯酰胺类聚合物作为压裂液中的减阻剂,很大程度上降低了管道中的摩擦阻力,但仍然存在易水解、易降解、分子结构不稳定、与粘土抑制剂(如KCl)和杀菌剂(如甲醛)相容性较差和减阻率较低的缺陷。

[0006] 因此,如何进一步有效提高在高剪切条件下的减阻率的稳定性和提高减阻剂与粘土抑制剂的相容性仍是一个尚未解决的问题。

发明内容

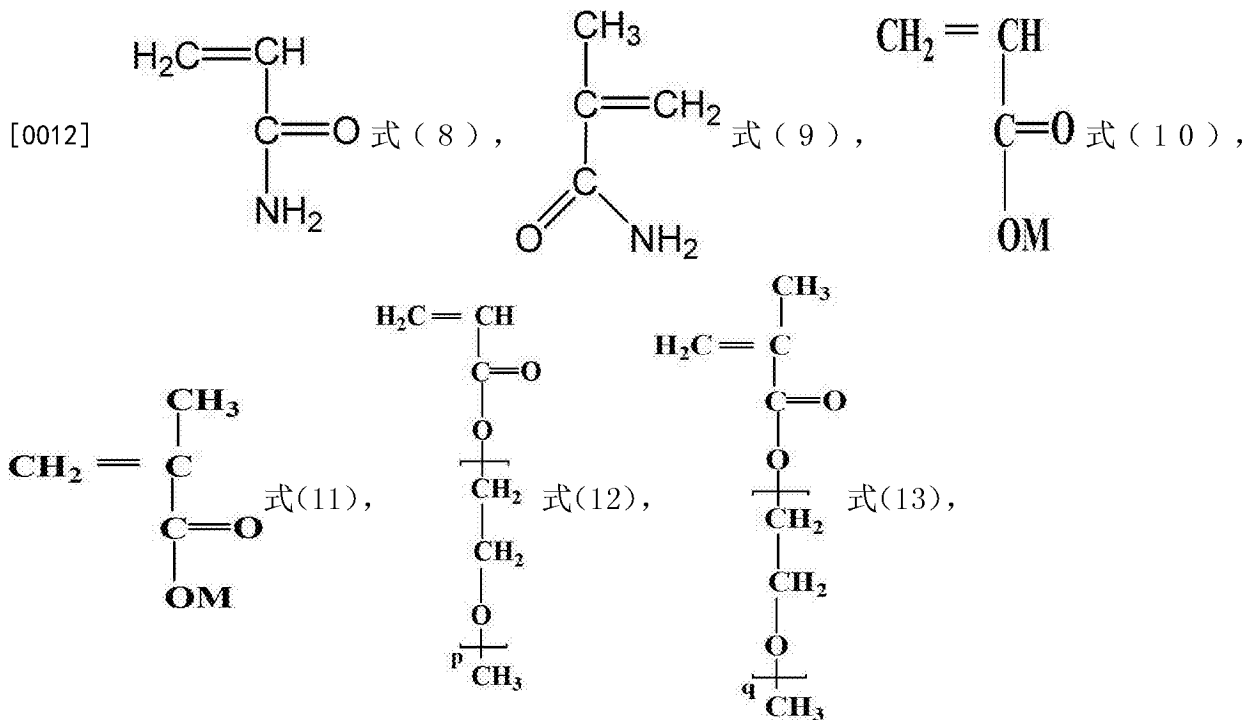
[0007] 本发明的目的是克服上述现有技术的缺陷,提供一种减阻率高、抗高剪切性能好而且与粘土抑制剂和杀菌剂有良好配伍性的丙烯酰胺系共聚物,以及该丙烯酰胺系共聚物的制备方法和应用。

[0008] 为了实现上述目的,本发明提供了一种丙烯酰胺系共聚物,其中,所述丙烯酰胺系共聚物含有结构单元A、结构单元B和结构单元C,其中,所述结构单元A为式(1)所示的结构单元和/或式(2)所示的结构单元,所述结构单元B为式(3)所示的结构单元和/或式(4)所示的结构单元,所述结构单元C为式(5)所示的结构单元和/或式(6)所示的结构单元;且以所述丙烯酰胺系共聚物中结构单元的总摩尔数为基准,所述结构单元A的含量为50-90摩尔%,所述结构单元B的含量为5-40摩尔%,所述结构单元C的含量为0.01-10摩尔%,所述丙烯酰胺系共聚物的黏均分子量为300万-2000万;



[0010] 其中,M为H、Na、K和NH₄中的至少一种;p和q各自独立地为23-230的整数,优选为40-150的整数。

[0011] 本发明还提供一种丙烯胺系共聚物的制备方法,该制备方法包括将水相和油相混合形成反相乳液,然后在乳液聚合反应条件下,将该反相乳液与引发剂接触,所述水相为含有单体混合物的水溶液,所述油相含有油和乳化剂,接触的条件使得单体混合物发生聚合反应,其中,所述单体混合物含有单体D、单体E和单体F,所述单体D为式(8)所示的单体和/或式(9)所示的单体,所述单体E为式(10)所示的单体和/或式(11)所示的单体,所述单体F为式(12)所示的单体和/或式(13)所示的单体;



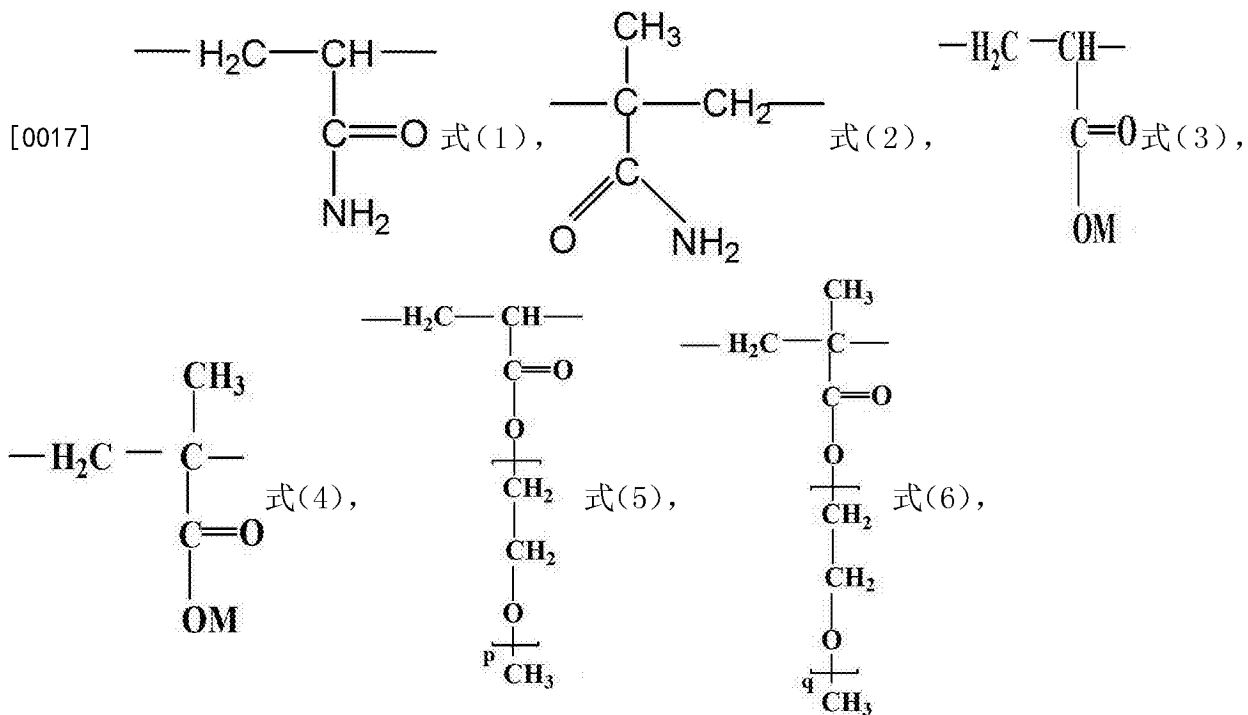
[0013] 其中, M为H、Na、K和NH₄中的至少一种; p和q各自独立地为23-230的整数, 优选为40-150的整数。

[0014] 此外, 本发明还提供通过上述方法制备得到的丙烯酰胺系共聚物, 以及该丙烯酰胺系共聚物在减阻剂中的应用。

[0015] 本发明的丙烯酰胺系共聚物具有高的减阻性能。该丙烯酰胺系共聚物在浓度为2重量%、4重量%、8重量%、10重量%、12重量%的NaCl和KCl溶液中, 15分钟内的减阻率均可达到60%以上; 在0.1重量%的杀菌剂(甲醛)溶液中未出现不溶物; 将本发明制备得到的丙烯酰胺系共聚物乳液配制成300mg/L(以实际聚合物含量计算)的溶液, 在高剪切条件下, 减阻率达到65%以上。说明本发明的丙烯酰胺系共聚物在高剪切条件下仍具有较高的减阻率, 并且该丙烯酰胺系共聚物与压裂液配方中常用的粘土抑制剂(如KCl)和杀菌剂(如甲醛)有很好的相容性, 对地层伤害低。

具体实施方式

[0016] 本发明提供了一种丙烯酰胺系共聚物, 其中, 所述丙烯酰胺系共聚物含有结构单元A、结构单元B和结构单元C, 其中, 所述结构单元A为式(1)所示的结构单元和/或式(2)所示的结构单元, 所述结构单元B为式(3)所示的结构单元和/或式(4)所示的结构单元, 所述结构单元C为式(5)所示的结构单元和/或式(6)所示的结构单元; 且以所述丙烯酰胺系共聚物中结构单元的总摩尔数为基准, 所述结构单元A的含量为50-90摩尔%, 所述结构单元B的含量为5-40摩尔%, 所述结构单元C的含量为0.01-10摩尔%; 优选地, 以所述丙烯酰胺系共聚物中结构单元的总摩尔数为基准, 所述结构单元A的含量为64.5-75摩尔%, 所述结构单元B的含量为24.5-35摩尔%, 所述结构单元C的含量为0.1-0.5摩尔%; 所述丙烯酰胺系共聚物的黏均分子量为300万-2000万, 优选为500万-1500万;

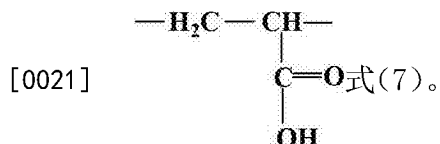


[0018] 其中, M为H、Na、K和NH₄中的至少一种, 进一步优选为H; p和q各自独立地为23-230的整数, 优选为40-150的整数, 进一步优选为113的整数。其中p和q的取值由与该结构单元

对应的丙烯酸聚乙烯醇酯或甲基丙烯酸聚乙烯醇酯原料来确定。

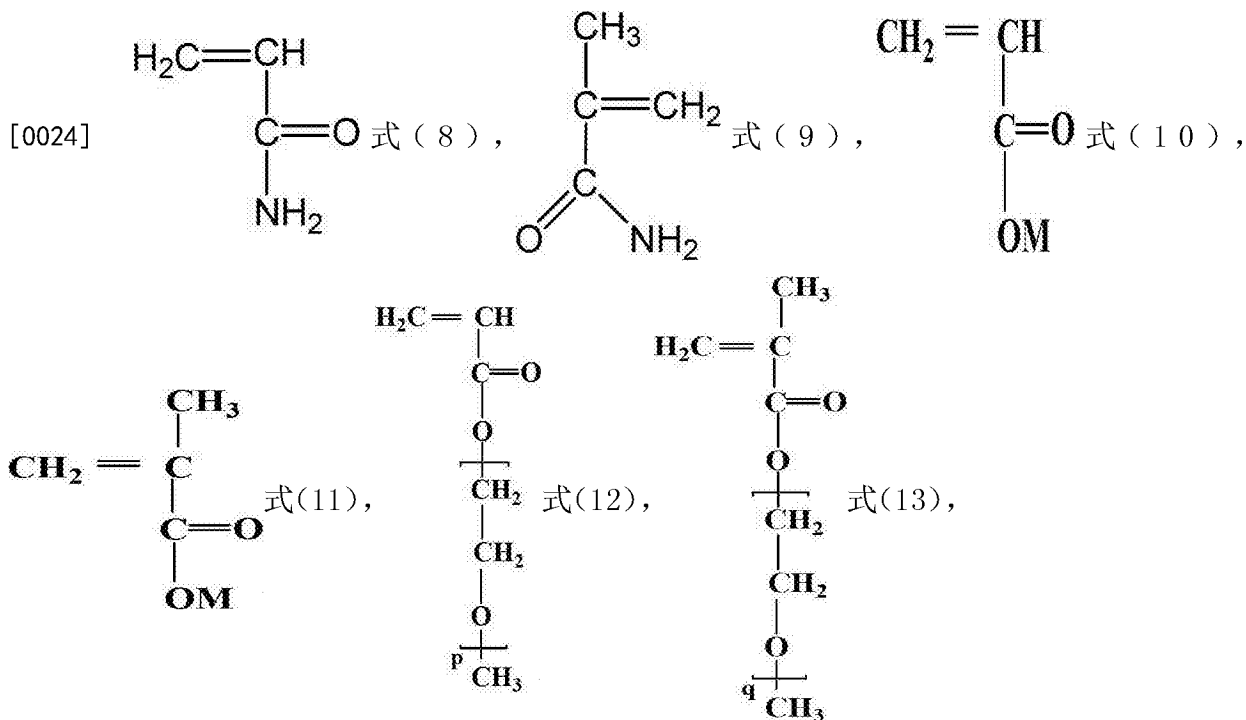
[0019] 本发明的发明人在研究中发现,由特定的结构单元A、结构单元B和结构单元C组成的三元聚合物能取得极好的减阻效果。

[0020] 例如,优选地,所述结构单元A为式(1)所示的结构单元;所述结构单元B为式(3)所示的结构单元,进一步优选为式(7)所示的结构单元;所述结构单元C为式(5)所示的结构单元,其中,在式(5)中p可以为23-230的整数,优选为40-150的整数,进一步优选为113的整数;



[0022] 本发明还提供了一种丙烯酰胺系共聚物的制备方法,该制备方法包括将水相和油相混合形成反相乳液,然后在乳液聚合反应条件下,将该反相乳液与引发剂接触,所述水相为含有单体混合物的水溶液,所述油相含有油和乳化剂,接触的条件使得单体混合物发生聚合反应,

[0023] 其中,所述单体混合物含有单体D、单体E和单体F,所述单体D为式(8)所示的单体和/或式(9)所示的单体,所述单体E为式(10)所示的单体和/或式(11)所示的单体,所述单体F为式(12)所示的单体和/或式(13)所示的单体,且以所述单体混合物中单体的总摩尔数为基准,所述单体D的含量为50-90摩尔%,所述单体E的含量为5-40摩尔%,所述单体F的含量为0.01-10摩尔%;优选地,以所述单体混合物中单体的总摩尔数为基准,所述单体D的含量为64.5-75摩尔%,所述单体E的含量为24.5-35摩尔%,所述单体F的含量为0.1-0.5摩尔%;所述聚合反应的条件使得聚合反应后所得丙烯酰胺系共聚物的黏均分子量为300万-2000万,优选为500万-1500万;



[0025] 其中,M为H、Na、K和NH₄中的至少一种;p和q各自独立地为23-230的整数,优选为

40-150的整数,进一步优选为113的整数。其中p和q的取值由与该结构单元对应的丙烯酸聚乙烯醇酯或甲基丙烯酸聚乙烯醇酯原料来确定。

[0026] 根据本发明,所述水相为含有单体混合物的水溶液。所述聚合反应开始时,所述单体混合物的重量与水与单体混合物的总重量的比例没有特别地限定,可以在较宽的范围内变动,优选情况下,所述单体混合物的重量与水与单体混合物的总重量的比例可以为0.2-0.6:1,进一步优选为0.4-0.5:1。

[0027] 根据本发明,对所述水相和油相的重量比例没有特别地限定,可以在较宽的范围内变动,只要使所述水相与油相充分混合形成反相乳液即可,优选情况下,所述水相和油相的重量比例可以为1:0.1-2,进一步优选为1:0.3-0.5。

[0028] 根据本发明,所述油相含有油和乳化剂。对所述油的用量没有特别地限定,可以在较宽的范围内变动,只要所述油与乳化剂混合形成油相即可,优选情况下,以所述乳液的总重量为基准,所述油的用量可以为20-60重量%,进一步优选为20-31重量%。

[0029] 根据本发明,所述油可以为本领域各种用于乳液聚合的与水互不相容的非极性或极性小的有机溶剂,例如可以为甲苯、二甲苯、己烷、环己烷、正庚烷、异构石蜡、异构烷烃、脱芳烷烃、汽油、煤油和白油中的至少一种,优选情况下,所述油选自甲苯、二甲苯、正庚烷、异构烷烃、脱芳烷烃、异构石蜡和白油中的至少一种。

[0030] 根据本发明,对所述乳化剂的用量没有特别地限定,可以在较宽的范围内变动,只要所述乳化剂与油混合形成油相即可,优选情况下,以所述乳液的总重量为基准,所述乳化剂的用量可以为1.5-8.5重量%,进一步优选为2-3重量%。

[0031] 根据本发明,所述乳化剂可以为本领域各种用于乳液聚合的非离子型乳化剂,例如可以为烷基酚聚氧乙烯醚、苄基酚氧聚氧乙烯醚、苯乙基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚和脂肪胺聚氧乙烯醚中的至少一种,优选情况下,所述乳化剂选自失水山梨醇脂肪酸酯、失水山梨醇脂肪酸酯环氧乙烷加成物、聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯、壬基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚、苯乙基酚聚氧乙烯醚和苄基二甲基酚聚氧乙烯醚中的至少一种,进一步优选为由上述两种或两种以上的乳化剂组成的亲水亲油平衡值为4-8的复合乳化剂。

[0032] 根据本发明,所述引发剂可以为本领域中各种引发剂,例如选自偶氮系引发剂和氧化还原系引发剂,以所述乳液的总重量为基准,所述偶氮系引发剂的用量可以为0-0.4重量%,所述氧化还原系引发剂的用量可以为0-0.4重量%,且所述偶氮引发剂和氧化还原引发剂的总用量优选满足:所述引发剂的总用量为所述乳液的总重量的0.001-0.4重量%,优选地,所述引发剂的总用量为0.01-0.1重量%;在聚合反应时期,所述引发剂可以以一次或多次的方式加入。

[0033] 本发明中,优选地,所述偶氮系引发剂选自偶氮二异丁腈、偶氮二异庚腈、偶氮双甲基戊酸盐、2,2'-偶氮二异丁基脒盐酸盐和2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-丙烷)-二盐酸盐]中的至少一种,进一步优选为2,2'-偶氮二异丁基脒盐酸盐、2,2'-偶氮二[2-(2-咪唑啉-2-丙烷)-二盐酸盐和偶氮二异庚腈中的至少一种。

[0034] 本发明中,所述氧化还原系引发剂包括氧化剂和还原剂,优选地,所述氧化剂与所述还原剂的重量比为1-2:1,满足上述比例的情况下,所述氧化剂的用量优选为所述乳液的总重量的0.001-0.3重量%,进一步优选为0.01-0.1重量%;优选情况下,所述氧化剂选自过硫酸铵、过硫酸钾、过硫酸钠和过氧化氢中的至少一种,进一步优选为过硫酸铵、过硫酸钾

和过硫酸钠中的至少一种;所述还原剂的用量优选为所述乳液的总重量的0.001-0.15重量%,优选为所述乳液的总重量的0.01-0.05重量%;所述还原剂为无机还原剂(助还原剂)和/或有机还原剂,优选地,所述无机还原剂选自亚硫酸氢钠、亚硫酸钠、雕白粉、硫代硫酸钠、硫酸亚铁和保险粉中的至少一种,进一步优选为亚硫酸氢钠和/或亚硫酸钠;所述有机还原剂优选为选自N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二甲基-1,3-丙二胺、N,N,N',N'-四甲基乙二胺、N,N-二甲基乙胺、3-甲氨基丙胺、甲基丙烯酸二甲胺基乙酯、N-(3-二甲氨基丙基)甲基丙烯酰胺、1-(二甲基氨基)-2-丙胺和二亚乙基三胺中的至少一种,进一步优选为N,N'-二甲基乙二胺、N,N'-二甲基-1,3-丙二胺和N,N,N',N'-四甲基乙二胺中的至少一种。

[0035] 本发明中,将反相乳液与引发剂接触是指先形成反相乳液,然后再通过引发剂引发聚合反应。当所述引发剂为偶氮系引发剂时,将反相乳液与该偶氮系引发剂接触;当所述引发剂为氧化还原系引发剂时,可以先将氧化剂加入水相中,再在与油相混合形成反相乳液后与还原剂接触,引发聚合反应。

[0036] 根据本发明,所述聚合反应还可以在螯合剂存在下进行,对所述螯合剂的用量没有特别地限定,只要使所述螯合剂与金属离子发生螯合作用以使对共聚物起到稳定化作用即可,优选情况下,以所述单体混合物中单体的总重量为基准,所述螯合剂的用量为0-0.01重量%,优选为0.001-0.005重量%。

[0037] 根据本发明,所述螯合剂可以选自乙二胺四乙酸二钠(EDTA)、三乙二胺五乙酸、柠檬酸、柠檬酸盐和聚羟基丙烯酸中的至少一种,进一步优选为EDTA和/或柠檬酸盐,所述柠檬酸盐可以为柠檬酸钾、柠檬酸钠、柠檬酸钙和柠檬酸铵等。

[0038] 根据本发明中,对所述螯合剂的加料时机没有特别的要求,只要使螯合剂与金属离子发生螯合作用以使对共聚物起到稳定化作用即可,可以选择在水相加入或者在油相中加入,优选情况下,为了使螯合剂更充分的发挥稳定作用,可以选择在水相中加入螯合剂。

[0039] 本发明的发明人发现,在同时存在上述各种引发剂和螯合剂条件下,能够得到粘均分子量很高的丙烯酰胺系共聚物。

[0040] 根据本发明,所述聚合反应的条件可以为本领域常规的条件,例如在惰性气体存在下进行,所述聚合反应条件包括:温度为0-80°C,优选地,当使用氧化还原系引发剂时,温度为0-50°C;当使用偶氮系引发剂时,温度为40-80°C;时间为1-24小时,优选为4-12小时;pH值为6-9。所述pH值通过加入酸或碱进行调节,所述酸优选为无机酸,所述无机酸优选为盐酸、硫酸、磺酸、硝酸和磷酸中的至少一种;所述碱可以是无机碱或有机胺类化合物,如可以选自氢氧化钠、氢氧化钾、氨水、甲胺、乙胺、乙醇胺和三乙醇胺中的至少一种,优选为氢氧化钠。

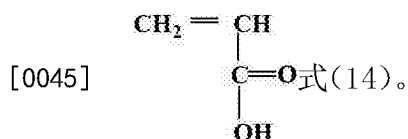
[0041] 在本发明中,需要说明的是,所述水相为含有单体混合物的水溶液,所述酸或碱,既可以选择在水相中加入,也可以选择的油相中加入,但为了利于聚合反应的进行优选在水相中加入所述酸或碱。同时为了表述一致,将螯合剂、所述酸或碱的用量也计入水相的重量。

[0042] 根据本发明,该方法还包括在所述聚合反应后将所述聚合反应所得混合物与转相剂接触,以使所述聚合反应所得产物在压裂液减阻剂应用中快速在水中溶解。根据本发明,对所述转相剂的用量没有特别的要求,只要可以使所述聚合反应所得产物在压裂液减阻剂应用中快速在水中溶解即可,所述转相剂的用量使得:以所述乳液的总重量为基准,所述转

相剂的用量可以为1-5重量%,优选为2-3重量%。

[0043] 根据本发明,所述转相剂可以为本领域用于乳液聚合的各种转相剂,例如可以为烷基酚聚氧乙烯醚、苄基酚氧聚氧乙烯醚、苯乙基酚聚氧乙烯醚、脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪胺聚氧乙烯醚和异构醇醚乳化剂中的至少一种,优选情况下,所述转相剂为选自聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯、异构十醇聚氧乙烯醚、异构十一醇聚氧乙烯醚、异构十三醇聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、辛基酚聚氧乙烯醚、苯乙基酚聚氧丙氧聚氧乙烯醚和苄基二甲基酚聚氧乙烯醚中的至少一种。

[0044] 此外,本发明的发明人在研究中发现,当选择特定的单体D、单体E和单体F进行聚合反应时,能够进一步提高所得的聚合物的降阻效果。例如,优选地,所述单体D为式(8)所示的单体,所述单体E为式(14)所示的单体,所述单体F为式(12)所示的单体,其中,在式(12)中p可以为23-230的整数,优选为40-150的整数,进一步优选为113的整数。



[0046] 本发明还提供了根据上述方法制得的丙烯酰胺系共聚物。

[0047] 此外,本发明提供的所述丙烯酰胺系共聚物在减阻剂中的应用。采用本发明提供的所述丙烯酰胺系共聚物作为压裂液减阻剂,可以获得高而稳定的减阻率,具体的应用方法可以参照现有技术进行。

[0048] 以下通过实施例对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。

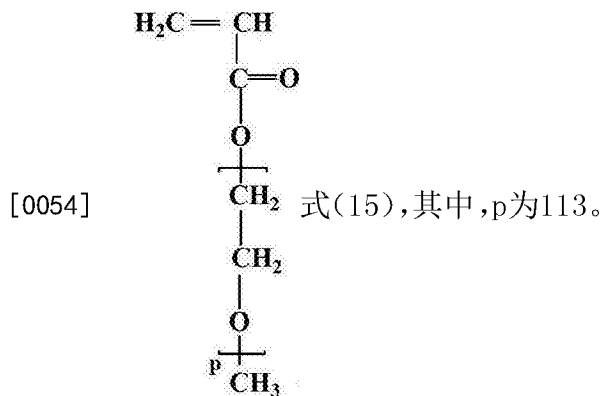
[0049] 特性粘数 $[\eta]$ 根据GB12005.1-89聚丙烯酰胺特性粘数测定方法进行测定;黏均分子量按照公式 $M_v = ([\eta]/K)^{1/\alpha}$,其中 $K = 4.5 \times 10^{-3}$, $\alpha = 0.80$ 进行计算;分子结构及结构单元的组成采用IR光谱和 ^{13}C -NMR测定;室内减阻率按SY/T 6376-2008测定。

[0050] 乳液的溶解时间的测试方法:将98mL去离子水加入到250mL烧杯中,将配备有4.5cm直径的3-叶片螺旋桨式机械搅拌器放置在烧杯中心,叶片距烧杯底部1cm,搅拌器以500rpm的速度搅拌以产生涡流。将307A型电导率仪的电极插到涡流液面以下。使用注射器向涡流中快速加入0.1mL乳液产品,测定电导率随时间变化曲线,电导-时间曲线的拐点对应的时间为乳液的溶解时间。

[0051] 下述实施例中丙烯酸聚氧化乙烯酯单体由中国科学院化学研究所提供,除此之外,除非特殊说明,实施例、对比例和测试例中用到的试剂等均为市售品。

[0052] 实施例1

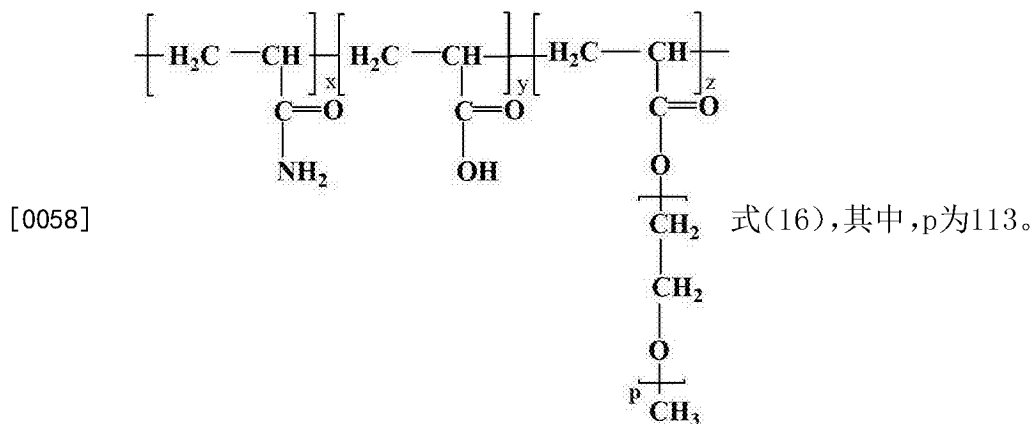
[0053] (1)室温下,在一个1000mL烧杯中,加入236.4g水,在机械搅拌状态下,分别加入110.6g丙烯酰胺、36.6g丙烯酸和55.6g的式(15)所示的丙烯酸聚氧化乙烯酯,0.62g过硫酸铵,0.01g乙二胺四乙酸二钠盐,充分搅拌使其均匀,然后加入30%NaOH水溶液67.8g调节pH值为9,得到水相。



[0055] (2)在另一个1000mL烧杯中,在机械搅拌状态下,分别加入13.8g失水山梨醇脂肪酸酯(Span80,海安县国力化工有限公司,以下相同)和7.8g聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯(Tween80,海安县国力化工有限公司,以下相同),然后加入191.6g异构烷烃溶剂油(Isopar M,上海慧朔化工有限公司,以下相同),充分搅拌使其混合均匀,得到油相。然后将步骤(1)中得到的水相加入到油相中,用高速剪切分散乳化器乳化1min,得到稳定的乳白色反相乳液。

[0056] (3)搅拌状态下通入高纯氮气30min排除氧气后,缓慢加入10重量%亚硫酸氢钠水溶液2.1g,控制滴加速度使反应温度维持在50℃,反应3.5小时后,再一次性加入10重量%亚硫酸氢钠水溶液1g以清扫残余单体,继续反应半小时。待反应液温度冷却到室温后,加入18g转相剂壬基酚聚氧乙烯醚op-10(广州市诚冠化工有限公司,以下相同),然后用100目滤布过滤得到乳液状产品P1。在5000rpm离心机中使所得乳液状产品离心20分钟,未见分层。将所得反相乳液产品用丙酮和甲醇混合溶剂沉淀出来后,用于分析丙烯酰胺系共聚物P1的组成及分子量。

[0057] 对P1进行IR光谱测定,3341和3197 cm^{-1} 为丙烯酰胺中-NH₂的吸收峰;1546 cm^{-1} 为丙烯酸钠中-CO-的吸收峰;1113 cm^{-1} 为丙烯酸聚氧化乙烯酯中醚键的吸收峰。由上述特征峰可以确定得到的共聚物分子具有式(16)所示的结构,通过黏度法测得其黏均分子量M_v为900万,单体转化率为99.9%以上。其中,式(16)以及x、y和z仅表示出结构单元的类型和数目,而不表示结构单元的连接方式。x、y和z的具体数值由投料量确定,分子结构式和结构单元的组成采用定量¹³C谱测定,得到x:y:z=150:50:1。



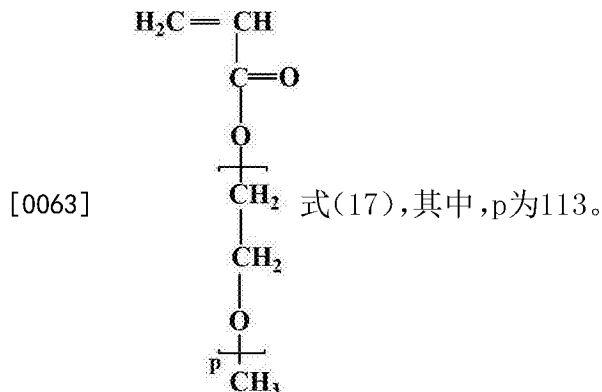
[0059] 对比例1

[0060] 按照实施例1的方法制备丙烯酰胺系共聚物,不同的是,不加入式(15)所示的单

体,从而得到丙烯酰胺和丙烯酸的二元共聚物DP1,测得其粘均分子量 M_v 为1060万。

[0061] 实施例2

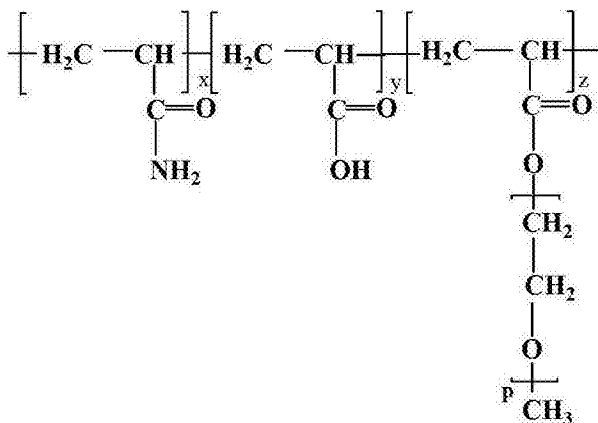
[0062] (1)室温下,在一个1000mL烧杯中,加入114.3g水,在机械搅拌状态下,分别加入120.1g丙烯酰胺、66.3g丙烯酸和50.6g的式(17)所示的丙烯酸聚氧化乙烯酯,0.067g过硫酸铵,加入0.002g乙二胺四乙酸二钠盐,充分搅拌使其均匀,然后加入30%NaOH水溶液122.7g调节pH值为9,得到水相,



[0064] (2)在另一个的1000mL烧杯中,在机械搅拌下,分别加入10.2g失水山梨醇脂肪酸酯(Span80)和4g聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯(Tween80),然后加入222.8g白油(型号为3#,广州市福创化工有限公司),充分搅拌使混合均匀,得到油相。然后将步骤(1)中得到的水相加入到油相中,用高速剪切分散乳化器乳化1min,得到稳定的乳白色反相乳液。

[0065] (3)搅拌状态下通入高纯氮气30min排除氧气后,缓慢加入1重量%亚硫酸氢钠水溶液3.2g,控制滴加速度使反应温度维持在45℃,反应11.5小时后,再一次性加入1重量%亚硫酸氢钠水溶液3.5g以清扫残余单体,继续反应半小时。待反应液温度冷却到室温后,加入21.3g转相剂壬基酚聚氧乙烯醚 $OP-10$,然后用100目滤布过滤得到乳液状产品P2。在5000rpm离心机中使所得乳液状产品离心20分钟,未见分层。将所得的反相乳液产品用丙酮和甲醇混合溶剂沉淀出来后,用以分析丙烯酰胺系共聚物P2的组成及分子量。

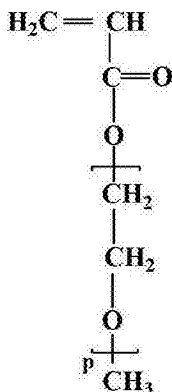
[0066] 对P2进行IR光谱测定,3341和3197 cm^{-1} 为丙烯酰胺中 $-NH_2$ 的吸收峰;1546 cm^{-1} 为丙烯酸钠中 $-CO-$ 的吸收峰;1113 cm^{-1} 为丙烯酸聚氧化乙烯酯中醚键的吸收峰。由上述特征峰可以确定得到的共聚物分子具有式(18)所示的结构,通过黏度法测得其黏均分子量 M_v 为1482万,单体转化率为99.9%以上。其中,式(18)以及x、y和z仅表示出结构单元的类型和数目,而不表示结构单元的连接方式。x、y和z的具体数值由投料量确定,分子结构式和结构单元的组成采用定量 ^{13}C 谱测定,得到x:y:z=650:350:1。



[0067] 式(18),其中,p为113。

[0068] 实施例3

[0069] (1)室温下,在一个1000mL烧杯中,加入134.7g水,在机械搅拌状态下,分别加入124.1g丙烯酰胺、51.4g丙烯酸和12.5g的式(19)所示的丙烯酸聚氧化乙烯酯,加入0.008g乙二胺四乙酸二钠盐,然后加入30%NaOH水溶液95.1g调节pH值为8,得到水相。

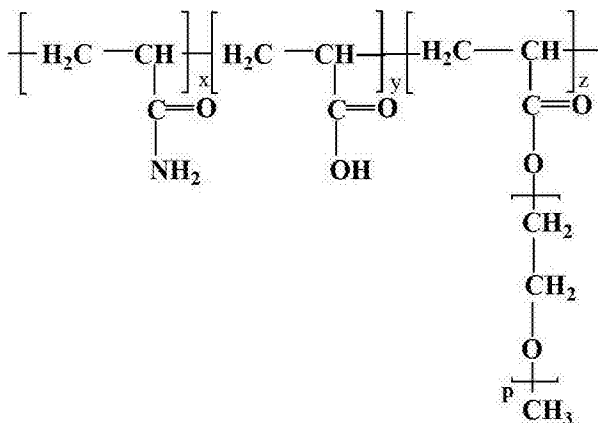


[0070] 式(19),其中,p为113。

[0071] (2)在另一个1000mL烧杯中,在机械搅拌状态下,分别加入10g失水山梨醇脂肪酯(Span80)和3.6g聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酯(Tween80),然后加入111.8g异构烷烃溶剂油(Isopar M),充分搅拌使其混合均匀,得到油相。然后将步骤(1)中得到的水相加入到油相中,用高速剪切分散乳化器乳化1min,得到稳定的乳白色反相乳液。

[0072] (3)搅拌状态下通入高纯氮气30min排除氧气后,缓慢加入0.5g偶氮二异庚腈,控制滴加速度使反应温度维持在65℃,反应8小时。待反应液温度冷却到室温后,加入10.9g转相剂壬基酚聚氧乙烯醚TX-10(广州市诚冠化工有限公司),保持15分钟加完,然后用100目滤布过滤得到乳液状产品P3。在5000rpm离心机中使所得乳液状产品离心20分钟,未见分层。将所得反相乳液产品用丙酮和甲醇混合溶剂沉淀出来后,用于分析丙烯酰胺系共聚物P3的组成及分子量。

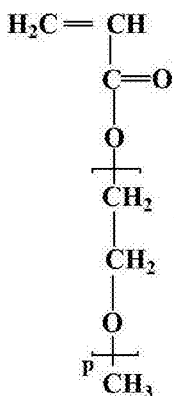
[0073] 对P3进行IR光谱测定,3341和3197cm⁻¹为丙烯酰胺中-NH₂的吸收峰;1546cm⁻¹为丙烯酸钠中-CO⁻的吸收峰;1113cm⁻¹为丙烯酸聚氧化乙烯酯中醚键的吸收峰,由上述特征峰可以确定得到的共聚物分子具有式(20)所示的结构,通过黏度法测得其黏均分子量M_v为985万,单体转化率为99.9%以上。其中,式(20)以及x、y和z仅表示出结构单元的类型和数目,而不表示结构单元的连接方式。x、y和z的具体数值由投料量确定,分子结构式和结构单元的组成采用定量¹³C谱测定,得到x:y:z=360:150:1。



[0074] 式(20),其中,p为113。

[0075] 实施例4

[0076] (1)室温下,在一个1000mL烧杯中,加入236.4g水,在机械搅拌状态下,分别加入110.6g丙烯酰胺、36.6g丙烯酸和55.6g的式(21)所示的丙烯酸聚氧化乙烯酯,0.62g过硫酸铵,0.01g乙二胺四乙酸二钠盐,充分搅拌使其均匀,然后加入30%NaOH水溶液67.8g调节pH值为9,得到水相。

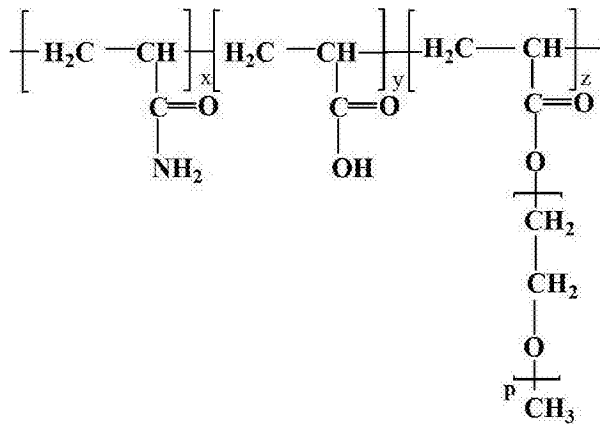


[0077] 式(21),其中,p为44。

[0078] (2)在另一个1000mL烧杯中,在机械搅拌状态下,分别加入13.8g失水山梨醇脂肪酸酯(Span80)和7.8g聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯(Tween80),然后加入191.6g异构烷烃溶剂油(Isopar M),充分搅拌使其混合均匀,得到油相。然后将步骤(1)中得到的水相加入到油相中,用高速剪切分散乳化器乳化1min,得到稳定的乳白色反相乳液。

[0079] (3)搅拌状态下通入高纯氮气30min排除氧气后,缓慢加入10重量%亚硫酸氢钠水溶液2.1g,控制滴加速度使反应温度维持在50℃,反应3.5小时后,再一次性加入10重量%亚硫酸氢钠水溶液1g以清扫残余单体。待反应液温度冷却到室温后,加入18g转相剂壬基酚聚氧乙烯醚op-10,然后用100目滤布过滤得到乳液状产品P4。在5000rpm离心机中式所得乳液状产品离心20分钟,未见分层。将所得反相乳液产品用丙酮和甲醇混合溶剂沉淀出来后,用于分析丙烯酰胺系共聚物P4的组成及分子量。

[0080] 对P4进行IR光谱测定,3341和3197 cm^{-1} 为丙烯酰胺中-NH₂的吸收峰;1546 cm^{-1} 为丙烯酸钠中-CO-的吸收峰;1113 cm^{-1} 为丙烯酸聚氧化乙烯酯中醚键的吸收峰。由上述特征峰可以确定得到的共聚物分子具有式(22)所示的结构,通过黏度法测得其黏均分子量M_v为410万,单体转化率为99.9%以上。其中,式(22)以及x、y和z仅表示出结构单元的类型和数目,而不表示结构单元的连接方式。x、y和z的具体数值由投料量确定,分子结构式和结构单元的组成采用定量¹³C谱测定,得到x:y:z=60:20:1。



[0081]

式(22),其中,p为44。

[0082] 测试例1

[0083] 在温度为25℃的条件下,将实施例1-4合成的P1-P4乳液、DP1、部分水解聚丙烯酰胺(HPAM,河南省铭泰化工有限公司,黏均分子量为1200万)和聚氧化乙烯(PEO,牌号BS32,中西集团公司,黏均分子量为500万)分别溶于纯水和浓度为2重量%、4重量%、8重量%、10重量%、12重量%的NaCl或KCl溶液中,将其配制成的150mg/L和300mg/L的溶液(以实际聚合物含量计算),然后根据SY/T 6376-2008中规定的方法在GLM-1管路摩阻测定装置上测定上述溶液的减阻率(测试条件为管路测试段内径0.635cm,管路测试段长度3m,排量为30L/min),结果如表1和表2所示。

[0084] 表1

[0085]

测试样	纯水	NaCl (重量%)				
		2	4	8	10	12
P1(150mg/L)	78.3%	73.5%	71.8%	71.2%	70.6%	70%
DP1(150mg/L)	65.2%	63%	61.4%	60.6%	58.6%	52.4%
P2(150mg/L)	73.2%	72.6%	71.8%	71.2%	70.8%	70.2%
P3(150mg/L)	84.6%	83.4%	82.8%	81.6%	80.8%	80.2%
P4(150mg/L)	70.8%	69.4%	68.2%	67.4%	65.5%	63.6%
HPAM(150mg/L)	65.5%	62.4%	58.4%	56.5%	54.2%	52.5%
PEO (150mg/L)	68.5%	65.8%	63.5%	59.2%	58.6%	56.5%
P1(300mg/L)	78.3%	76.4%	74.2%	73.6%	72.8%	71%
DP1(300mg/L)	67.3%	63.2%	62.2%	60.8%	58.4%	53.4%
P2(300mg/L)	74.3%	73.8%	72.5%	71.8%	70.8%	70.8%
P3(300mg/L)	85.1%	83.6%	82.5%	81.8%	81%	80.5%
P4(300mg/L)	71.4%	69.8%	68.6%	68%	66.4%	65.2%
HPAM(300mg/L)	68.4%	64.2%	60.5%	58.4%	55.5%	53.6%

[0086]

PEO(300mg/L)	69.4%	68.6%	66.4%	62.8%	61.8%	59%
--------------	-------	-------	-------	-------	-------	-----

[0087] 表2

[0088]

测试样	纯水	KCl (重量%)				
		2	4	8	10	12
P1(150mg/L)	78.3%	73.8%	72.4%	71.6%	69.8%	68.5%
DP1(150mg/L)	67%	64.2%	61.5%	60.4%	58.2%	50.3%
P2(150mg/L)	73.2%	72.5%	71.6%	71.2%	70.4%	70%
P3(150mg/L)	84.6%	83.2%	82.5%	81.8%	81%	80.5%
P4(150mg/L)	70.8%	69.5%	68.5%	67.2%	66.5%	64.6%
HPAM(150mg/L)	65.5%	61.5%	57.2%	55.5%	53.4%	51.6%
PEO (150mg/L)	68.6%	66.7%	64.2%	60.1%	58.6%	56.4%
P1(300mg/L)	78.3%	74.2%	72.8%	72%	71.5%	70%
DP1(300mg/L)	67.3%	64.5%	61.5%	60.5%	58.4%	52%
P2(300mg/L)	74.3%	73.2%	71.8%	71.5%	70.8%	70.2%
P3(300mg/L)	85.1%	84%	83.6%	82.5%	81.6%	81%
P4(300mg/L)	71.4%	70%	69.2%	68%	67.2%	65.5%
HPAM(300mg/L)	68.4%	62%	58.2%	56.5%	54%	52.2%
PEO(300mg/L)	69.8%	68.5%	65.2%	63.2%	61.5%	58.6%

[0089] 从表1和表2中可以看出,本发明提供的方法制备的丙烯酰胺系共聚物P1-P4作为油气田压裂用减阻剂,与DP1、HPAM和PEO相比,与粘土抑制剂(如KCl、NaCl)配伍性好。

[0090] 测试例2

[0091] 在500rpm剪切速率下,分别将P1-P4、DP1、HPAM和PEO各自分别地缓慢加入到0.1重量%的杀菌剂甲醛溶液中,P1-P4、DP1、和HPAM以及PEO的用量为300mg/L(以实际聚合物含量计算),溶解时间为5min,结果如表3所示。

[0092] 表3

[0093]

测试样	现象
P1	均一乳白色
P2	均一乳白色
P3	均一乳白色
P4	均一乳白色
DP1	均一乳白色
HPAM	大量未溶物

PEO	大量未溶物
-----	-------

[0094] 从表3中可以看出,本发明提供的方法制备的丙烯酰胺系共聚物P1-P4作为油气田压裂用减阻剂,5分钟内完全溶解,能够实现油田现场快速配制的需要,与部分水解聚丙烯酰胺和聚氧化乙烯相比,与杀菌剂的配伍性好。

[0095] 测试例3

[0096] 减阻率是根据SY/T 6376-2008中规定的方法测定的,与测试例1中的测定条件相同。在500rpm剪切速率下,将P1-P4、DP1分别溶于纯水,将其配制成300mg/L的溶液,使其在相同的测试条件下,测定减阻剂随测试时间变化的减阻率,结果如表4所示。随时间变化减阻率变化小的说明抗剪切性好。

[0097] 表4

[0098]

样品名称	减阻率 (%)		
	5 分钟	10 分钟	15 分钟
P1(300mg/L)	78.3	76.5	74.8
P2(300mg/L)	74.3	74.7	72.8
P3(300mg/L)	85.1	82.9	81.3
P4(300mg/L)	71.4	69.5	68.6
DP1(300mg/L)	67.3	65.1	60.4
HPMA(300mg/L)	68.4	64.2	61.2
PEO(300mg/L)	70.4	55.5	38.2

[0099] 从表4中可以看出,本发明提供的方法制备的丙烯酰胺系共聚物P1-P4作为油气田压裂用减阻剂,与DP1、部分水解聚丙烯酰胺和聚氧化乙烯相比,经过15分钟湍流剪切后,减阻率变化较小,达到持久稳定的减阻效果。

[0100] 上述测试结果说明,本发明提供的丙烯酰胺系共聚物作为油气田压裂用减阻剂,与粘土抑制剂(如,KCl)和杀菌剂(甲醛)配伍性好,并且在高剪切条件下仍具有高而稳定的减阻率。此外,本发明提供的丙烯酰胺系共聚物的制备方法具有简便且单体转化率高的优点。