

文章编号:1000-4092(2022)02-202-07

P(AA/AMPS)与P(AM/AA/AMPS)水溶液高温降解机理研究*

罗云翔¹, 林凌¹, 余文可¹, 李鑫², 古晗¹, 刘洪吉¹

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川 成都 610500)

摘要:为研究丙烯酰胺类聚合物在水溶液中的高温降解机理,以丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)为单体制备了P(AA/AMPS)、P(AM/AA/AMPS)两种模板聚合物,将两种聚合物分别在200、220、240 °C下进行降解实验,使用FTIR、¹H-NMR、XPS、GPC、TG-IR等分析聚合物及其降解产物。研究结果表明,丙烯酰胺类聚合物在水溶液中的高温降解行为主要发生在不抗温的侧基,表现为主链次甲基含量的下降。次甲基断键后,主链断裂导致聚合物的相对分子质量降低,降解过程中生成二氧化碳、氨气等小分子。两种聚合物在热重测试中抗温能力与水溶液中的抗温能力矛盾,因此评价丙烯酰胺类钻井液处理剂抗温能力时不能以热重分析结果作为标准。

关键词:丙烯酰胺类聚合物;钻井液处理剂;水溶液;高温;降解机理

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.02.003

中图分类号:TE357.1²

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



钻井液由各种处理剂组成,具有携带岩屑、冷却钻头、保护井壁、平衡地层压力等功能。随着钻井朝着深井、超深井方向发展,井底高温等复杂条件使得处理剂尤其是聚合物类处理剂的性能失稳甚至失效。

在各类聚合物处理剂中,丙烯酰胺类聚合物具有水溶性良好、分子结构易调控、生产成本较低等特点,应用最为广泛。高温下,丙烯酰胺类聚合物在水溶液中结构不稳定,可能发生高温交联、高温断链、官能团破坏等。为提高其抗温抗盐能力,李真伟等^[1]向聚丙烯酰胺分子链侧基中引入磺酸基团、刚性基团,以提高丙烯酰胺类聚合物的抗温抗盐能力。白秋月等^[2]采用了类似手段,制备了一种抗温抗盐丙烯酰胺聚合物降滤失剂。董振华等^[3]使用含磺酸基团、刚性基团和阳离子基团的功能单体

制备了一种抗温抗盐丙烯酰胺聚合物增黏剂。在制备聚合物处理剂的过程中,研究人员逐渐形成了“提高链刚性、引入抗温基团”等设计思路,并用于指导抗温抗盐丙烯酰胺聚合物处理剂的分子结构设计和室内制备^[4-6]。但是,研究人员对丙烯酰胺类聚合物处理剂在水溶液中高温降解机理的研究较为缺乏,主要体现在实验条件与处理剂工作条件不匹配。孔柏岭^[7]在75 °C条件下通过长期老化实验研究了聚丙烯酰胺的水解机理,结果表明pH、温度是使其降解的主要原因。但是此类研究的温度较低,而钻井液在井下所遇温度高达200 °C以上,因此75 °C以下的水解实验无法有效反映聚合物在高温水溶液中的降解情况。Ma等^[8]对丙烯酰胺类聚合物降解机理进行了模拟计算,对其侧基(酰胺基、羧基)降解机理有了较好的解释,但无法解释聚合物

* 收稿日期:2021-06-06;修回日期:2021-08-24。

基金项目:中国石油集团关键核心技术项目“抗温240 °C以上的环保井筒工作液新材料”(项目编号2020A-3913)。

作者简介:罗云翔(1997—),男,西南石油大学化学工程与技术在读硕士研究生(2019—),从事油田化学方面研究,E-mail:xiangyunluoedu@foxmail.com。林凌(1985—),男,副教授,本文通讯联系人,西南石油大学应用化学博士(2015),从事入井液方面研究,通讯地址:610500 四川省成都市新都区新都大道八号西南石油大学明德楼a217,E-mail:cowbolinling@aliyun.com。

降解过程中主链断键导致相对分子质量降低的问题。Fu等^[9]使用TG-IR、TG-MS等测试技术研究了一种丙烯酰胺类聚合物在氮气氛围下的降解过程,结果表明,其在超过315℃条件下会产生二氧化碳、甲腈、乙腈、烯炔、炔炔、酮类小分子气体产物。但是,聚合物处理剂在氮气氛围下的降解过程与在水溶液中高温降解机理不同。

为阐明丙烯酰胺类聚合物处理剂在水溶液中的高温降解机理,需要根据钻井液的工作条件来设计聚合物处理剂高温降解实验,即尽可能还原处理剂在水溶液环境下的高温降解。此外,需通过调研找出有代表性的丙烯酰胺类聚合物分子结构。国内常用的丙烯酰胺类聚合物处理剂产品包括包被剂FA367、降滤失剂JT-888、降黏剂XY-27等,均是以丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)为主链骨架,以磺酸基单体为抗温侧链;国外高端抗超高温降滤失剂产品Driscal D、Dristemp、Polydrill等也是含磺酸基的烯丙基类共聚物。因此,本文采用AM、AA、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)3种单体制备两种样板聚合物P(AA/AMPS)和P(AM/AA/AMPS),进行水溶液高温降解实验,以模拟丙烯酰胺类聚合物处理剂在水溶液中的高温(200、220、240℃)降解行为。通过红外(FT-IR)、核氢谱磁(¹H-NMR)、X射线光电子能谱(XPS)、热重红外联用(TG-IR)、凝胶色谱法(GPC)分析降解前后聚合物的分子结构,讨论其高温降解机理,对于后续开发抗高温丙烯酰胺类聚合物处理剂有较强的指导意义。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、氢氧化钠(NaOH)、过硫酸钾(K₂S₂O₈)、亚硫酸氢钠(NaHSO₃),均为AR级,成都科龙化工试剂厂。

WQF-520型傅里叶变换红外光谱仪,北京瑞利公司;Bruker Ascend 400MHz NMR核磁仪,瑞士Bruker公司;ESCALAB Xi+型X射线光电子能谱仪,美国ThermoFischer公司;LC-20A凝胶色谱仪(GPC)(LC20高效液相色谱泵+RID-20示差折光检测器),日本Shimadzu(岛津)公司;TGA/DSC 3+型同步热分析仪,瑞士梅特勒-托利多公司。

1.2 实验方法

(1) 聚合物的合成

以AA、AMPS为反应单体,进行自由基共聚反应^[10]得到产物P(AA/AMPS);以AM、AA、AMPS为反应单体,进行反相乳液聚合反应^[11],得到微球状聚合物P(AM/AA/AMPS)。

(2) 水溶液高温降解实验

将聚合物配制成质量分数为1%的P(AA/AMPS)、P(AM/AA/AMPS)溶液,然后将溶液放入带聚四氟乙烯内衬的不锈钢陈化釜内,在固定温度(200、220、240℃)条件下加热5h。对降解后溶液进行冷冻干燥,并称量,分析降解后聚合物的质量损失。

(3) 表征与测试

对P(AA/AMPS)、P(AM/AA/AMPS)及其降解产物进行红外、核磁氢谱测试,表征其结构。采用KBr压片法制样,对聚合物样品进行傅立叶变换红外光谱扫描,扫描波数范围在500~4000cm⁻¹,以特征峰表征其分子结构。使用重水作为溶剂,对聚合物进行核磁氢谱扫描。

对P(AA/AMPS)、P(AM/AA/AMPS)及其降解产物进行X射线光电子能谱(XPS)测试,分析其所含有元素以及元素含量。真空度为8×10⁻¹⁰Pa,激发源采用Al Kα射线(hν=1486.6 eV)。

对P(AA/AMPS)、P(AM/AA/AMPS)以及其降解产物进行GPC测试,对比降解前后的聚合物相对分子质量的变化情况,样品浓度约20g/L。

对聚合物进行热重-红外联用(TG-IR)测试,分析聚合物在氮气氛围下的耐温性能,得到不同温度下分解气体的红外光谱,并分析聚合物的降解产物分子所含有的官能团。测试温度范围为35~800℃;升温速率为10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 P(AA/AMPS)在水溶液中的高温降解分析

2.1.1 FTIR分析

图1为P(AA/AMPS)降解前以及在200、220、240℃降解后样品的红外光谱图。其中,3455cm⁻¹处对应AMPS单体单元仲酰胺上N—H的伸缩振动吸收峰;2980、2930cm⁻¹处对应—CH₂—的伸缩振动吸收峰;1646cm⁻¹处对应—C=O的伸缩振动吸收

峰; 1547 cm^{-1} 处对应—NH(仲酰胺基)的弯曲振动吸收峰; 1448 cm^{-1} 处对应甲基、亚甲基振动吸收峰; 1310 cm^{-1} 对应酰胺 C—N 伸缩振动峰; 1189 、 1045 cm^{-1} 处对应磺酸基振动吸收峰。P(AA/AMPS)降解前和降解后红外光谱图差异很小, 在 200 、 220 、 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降解后均保留有特征官能团, 说明降解过程中可能未出现新的官能团。

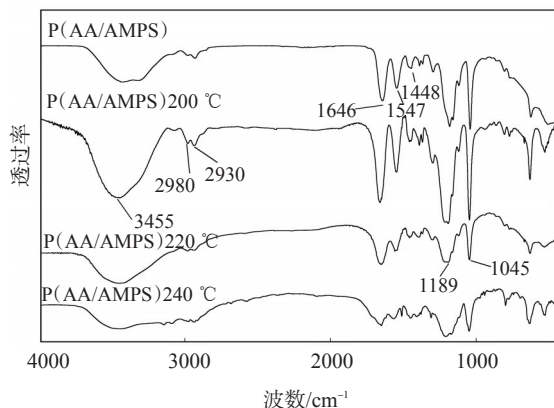


图1 P(AA/AMPS)降解前后的红外光谱图

2.1.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

P(AA/AMPS)降解前以及在 200 、 220 、 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降解后样品的核磁共振氢谱($^1\text{H-NMR}$)见图2和图3。化学位移 $\delta 7.66$ 对应仲酰胺上的氢, $\delta 3.42$ 对应侧链亚甲基的氢, $\delta 2.11$ 对应主链次甲基上的氢, $\delta 1.55$ 对应主链上亚甲基的氢。通过积分面积对比,降解前,P(AA/AMPS)侧链亚甲基上的氢、主链次甲基氢、主链亚甲基氢原子数目比为 $3:4:7$, $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降解后,该氢原子数目比变为 $3:2:9$,由此看出降解后P(AA/AMPS)主链次甲基氢占比有所下降,推测降解断链主要发生在次甲基处,而侧链上仲酰胺的含量明显下降,证明其侧链断键主要发生在侧链与主链交接处。纵向对比可知,随着降解温度的升高,降解后的聚合物出现了新的峰,推测为聚合物主链断裂、侧链断键生成的新物质。 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降解后的 $\delta 3.42$ 、 $\delta 2.11$ 、 $\delta 1.55$ 的主要峰仍然存在; $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降解后 $\delta 3.42$ 、 $\delta 2.11$ 、 $\delta 1.55$ 的主要峰上出现杂峰,证明此时聚合物降解已经比较严重; $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降解后 $\delta 3.42$ 、 $\delta 2.11$ 、 $\delta 1.55$ 的主要峰已经不再明显,代替为许多小峰, $\delta 6.10$ 对应碳碳双键上的氢,意味着 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降解后产物含有碳碳双键。从 $^1\text{H-NMR}$ 分析可推断P(AA/AMPS)在水溶液中的抗温能力不超过 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

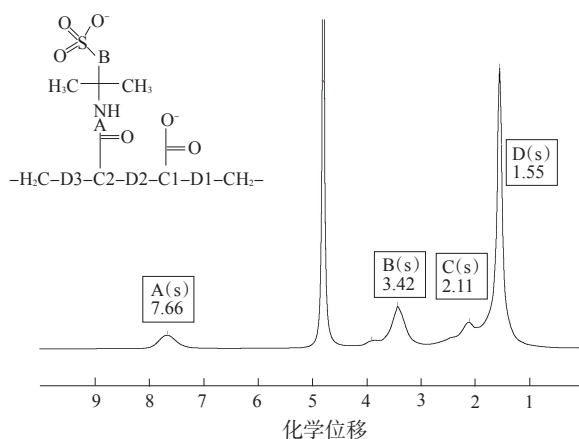


图2 P(AA/AMPS)核磁氢谱图

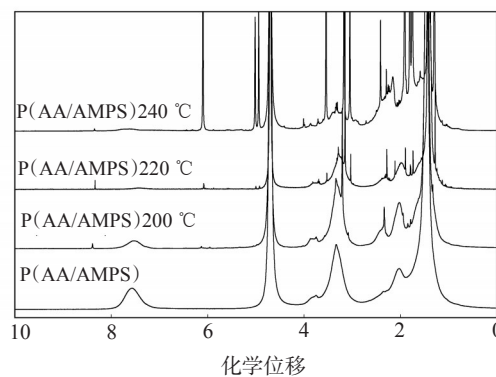


图3 P(AA/AMPS)降解前后核磁共振氢谱图

2.1.3 XPS 分析

对P(AA/AMPS)降解前以及在 200 、 220 、 $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 降解后样品进行XPS测试,并对其元素含量进行分析,结果见表1。S、N元素含量比基本维持在 $1:1$,与AMPS单体上S、N元素含量比一致,也侧面证明S、N元素来源于AMPS单元。整体上随降解温度的升高,C元素含量呈现先下降后上升的趋势,这与S、N元素含量变化相反。这表明聚合物在降解过程中,最初聚合物从侧链羧基脱羧、主链从次甲基处断裂发生降解,含有磺酸基的侧链降解较慢^[12],含量上升。降解温度达到 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后含有抗温基团的侧链也开始降解, $240\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以后由于聚合物的碳化,导致碳元素含量上升。随降解温度的升高,O

表1 P(AA/AMPS)降解前后元素含量(%)

降解温度/ $^{\circ}\text{C}$	C	S	N	O	Na
空白	68.93	2.88	3.27	22.18	2.75
200	68.11	4.69	4.65	19.36	3.16
220	54.21	5.94	6.34	28.03	5.48
240	57.13	3.73	3.30	30.71	5.12

元素含量呈现不断上升的趋势,推测降解过程中聚合物不断被氧化,导致氧元素含量上升。

2.1.4 GPC 分析

P(AA/AMPS)降解前和不同温度(200、220、240 °C)下降解后的产物的数均(\bar{M}_n)相对分子质量见表2。

表2 P(AA/AMPS)降解前后的相对分子质量及其分布

降解温度/°C	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4
空白	131082(66%)	639(34%)	\	\
200	12039(60%)	1746(5%)	339(15%)	69(20%)
220	1753(7%)	211(46%)	55(47%)	\
240	1067(12%)	205(66%)	51(22%)	\

由表2可知,当温度为200 °C时,降解后产物相对分子质量较大(12039)的占66%,表明该温度下降解后的产物仍有聚合物特性。而温度升至220 °C时,聚合物大部分断裂为小分子物质,相对分子质量大多集中在200、50左右,失去了聚合物特性。聚合物的降解产物仍然含有磺酸基、甲基、亚甲基等基团(红外数据可知),推测降解后的聚合物因含有抗温基团且碳链短而比较稳定^[13]。

2.1.5 TG-IR 分析

将2 g的聚合物P(AA/AMPS)溶解在200 mL水中,分别在200、220、240 °C下降解5 h,质量损失分别为0.6、0.8、1 g。聚合物水溶液高温降解时产生了大量气体,气体主要成分为二氧化碳、氨气等^[14-15]。

图4为P(AA/AMPS)的TG-DTG曲线图,图5为P(AA/AMPS)的TG-IR谱图。在25~330 °C范围质量缓慢下降,质量损失约为13%,由于P(AA/AMPS)结构中含有仲酰胺基、羧基、磺酸基,可能含有一部分水,此部分质量损失可能来自于聚合物中的水,对应红外光谱显示不仅含有水峰,还含有少量二氧化碳峰,此处可能出现脱羧。330~343 °C范围质量下降25%,结合红外光谱分析,333~343 °C阶段气体中3083 cm^{-1} 处为烯烃氢对应的伸缩振动峰,2942 cm^{-1} 处对应甲基、亚甲基吸收峰,1770 cm^{-1} 处对应游离羧基—C=O吸收峰,1650 cm^{-1} 处对应烯烃C=C吸收峰,1373、1450 cm^{-1} 对应甲基、亚甲基的面内弯曲振动峰。该温度范围降解情况可能为侧链大量断裂,产生小分子气体。343~422 °C范围质量下降20%,推测为羧基脱羧以及侧链断裂引起的

质量损失,2350、667 cm^{-1} 对应二氧化碳峰。422~721 °C范围质量下降7%,推测为主链断裂,聚合物碳化,其对应红外光谱含有二氧化碳、一氧化碳等气体吸收峰^[16]。

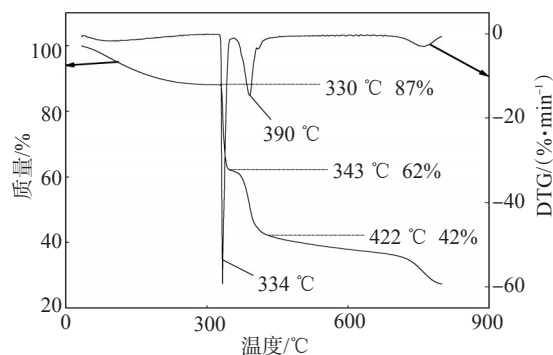


图4 P(AA/AMPS)的TG-DTG图

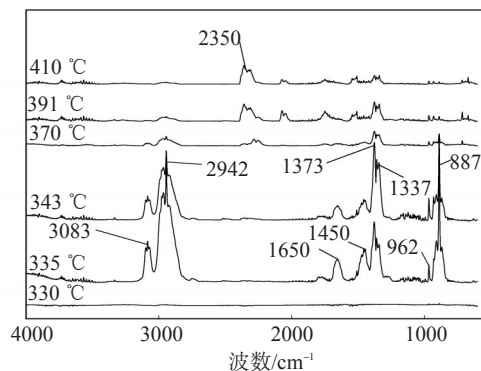


图5 P(AA/AMPS)的TG-IR谱图

综上,P(AA/AMPS)在水溶液中的抗温能力低于220 °C,在200 °C下降解后仍然还保有12039的相对分子质量,而在220 °C降解后相对分子质量小于211的占46%,此时已经无法发挥聚合物处理剂的功能。P(AA/AMPS)在水溶液中的降解,温度小于220 °C时聚合物侧基脱羧,主链次甲基断键成为小分子物质。随着温度升高(>220 °C),相对分子质量下降严重,继续升高温度(>240 °C),聚合物小分子碳化。以往研究中,聚合物的TG-DTG曲线常用于说明聚合物的抗温能力^[17],但实验证明聚合物在氮气氛围中的降解路径与水环境中不同,仅凭TG-DTG测试结果无法有效说明聚合物作为油田化学处理剂的抗温性能。

2.2 P(AM/AA/AMPS)在水溶液中的高温降解分析

2.2.1 FTIR 分析

图6为P(AM/AA/AMPS)降解前以及在200、220、240 °C降解后样品的红外光谱图。其中,3447

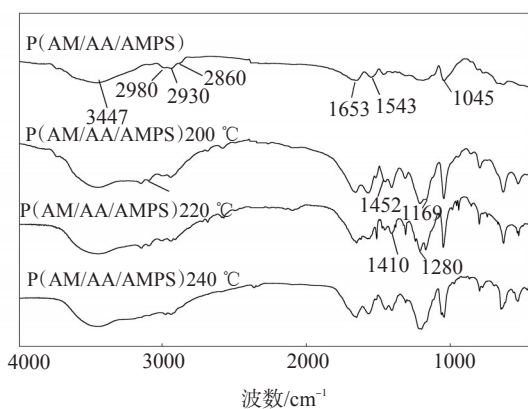


图6 P(AM/AA/AMPS)降解前后的红外光谱图

cm^{-1} 处对应酰胺上N—H的伸缩振动吸收峰; 3082 cm^{-1} 处对应仲酰胺倍频峰; 2980 、 2930 、 2860 cm^{-1} 对应甲基、亚甲基的伸缩振动吸收峰; 1660 cm^{-1} 处对应—C=O振动吸收峰, 1543 cm^{-1} 处对应—NH(仲酰胺基)弯曲振动吸收峰; 1452 cm^{-1} 对应甲基、亚甲基的剪式振动吸收峰; 1410 cm^{-1} 对应甲基对称面内弯曲振动吸收峰; 1310 cm^{-1} 处对应酰胺C—N的伸缩振动吸收峰; 1169 、 1045 cm^{-1} 处对应磺酸基的吸收峰。P(AM/AA/AMPS)在200、220、240 °C下降解后均保留有特征官能团,说明降解过程中可能未出现新的官能团。

2.2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

图7、图8为P(AM/AA/AMPS)降解前与其在不同温度下降解后的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图。其中,化学位移 δ 7.63对应为仲酰胺上的氢, δ 3.36对应侧链亚甲基的氢, δ 2.05对应主链次甲基的氢, δ 1.47对应主链亚甲基的氢。降解前,P(AM/AA/AMPS)侧链亚甲基的氢、主链次甲基的氢、主链亚甲基的氢原子数目比为4:7:7,200 °C下降解后氢原子数目比为3:1:12,次甲基的氢原子数目大幅度下降,表明P(AM/AA/AMPS)断键主要发生在次甲基上。降解后的P(AM/AA/AMPS)的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中出现了新的峰,推测为聚合物链断裂、侧链断键生成的新物质。200 °C降解后 δ 3.42、 δ 2.11、 δ 1.55的主要峰上出现新的峰, δ 6.17出现的峰是碳碳双键上的氢,说明降解后产物分子中含有碳碳双键。220、240 °C降解后则是出现了更多的杂峰,证明生成了更多新物质,核磁氢谱数据表明P(AM/AA/AMPS)在水溶液中的抗温能力低于200 °C。

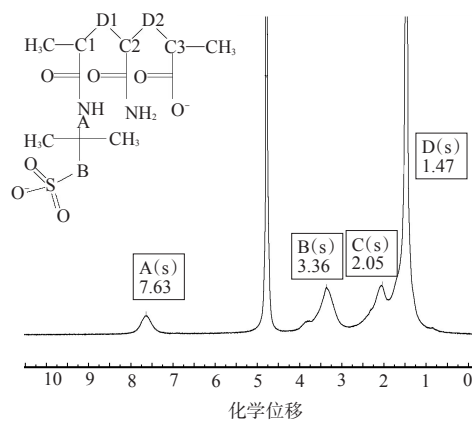


图7 P(AM/AA/AMPS)核磁氢谱图

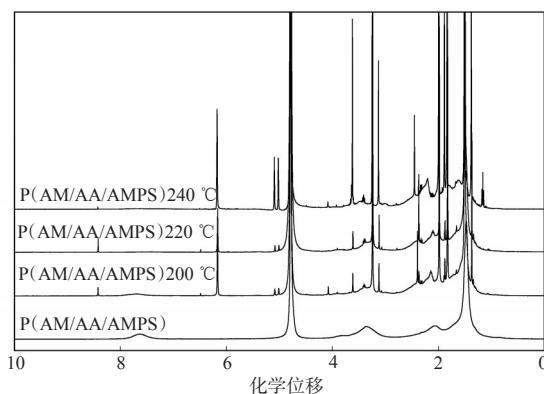


图8 P(AM/AA/AMPS)降解前后核磁氢谱图

2.2.3 XPS 分析

对P(AM/AA/AMPS)降解前以及在200、220、240 °C降解后样品进行XPS测试,并对其元素含量进行分析,结果见表3。

表3 P(AM/AA/AMPS)降解前后元素含量(%)

降解温度/°C	C	S	N	O	Na
空白	65.02	2.25	4.48	25.61	2.65
200	50.66	7.48	2.53	31.00	8.34
220	49.80	6.41	2.94	32.45	8.40
240	37.31	9.80	1.62	37.49	13.79

P(AM/AA/AMPS)降解过程中,C元素含量减小,S元素含量增大,证明降解过程中含有硫元素的抗温基团在高温下稳定。随降解温度的升高,S、N元素含量比增大,说明酰胺基的抗温能力较差,而磺酸基的抗温能力较好。O元素含量随着降解温度的升高而增大,证明随降解温度的升高P(AM/AA/AMPS)被氧化程度增大。P(AM/AA/AMPS)在240 °C降解后的O元素含量高于P(AA/AMPS)的。

此外,与P(AA/AMPS)相比,P(AM/AA/AMPS)的C元素含量未出现回升的情况,且在240℃降解后C含量不足40%,其原因可能是P(AM/AA/AMPS)的相对分子质量较小,抗温能力明显低于P(AA/AMPS)的。

2.2.4 GPC分析

P(AM/AA/AMPS)降解前和不同温度(200、220、240℃)下降解后的产物的数均相对分子质量(\bar{M}_n)见表4。由表4可知,P(AM/AA/AMPS)的相对分子质量远远小于P(AA/AMPS),在200℃降解后相对分子质量迅速下降,因此可以解释其在水环境中200℃即发生严重的降解行为,其在水环境中的抗温性能比P(AA/AMPS)差,原因是酰胺基团在高温水溶液中的降解较快。

表4 P(AM/AA/AMPS)降解前后的相对分子质量及其分布

降解温度/℃	\bar{M}_n			
	Peak1	Peak2	Peak3	Peak4
空白	8471(77%)	1312(23%)		
200	1015(9%)	200(63%)	51(28%)	/
220	1885(11%)	207(70%)	48(19%)	/
240	1075(13%)	197(67%)	50(20%)	/

2.2.5 TG-IR分析

将2g的P(AM/AA/AMPS)溶解在200mL水中,分别在200、220、240℃条件下降解5h后的质量损失分别为0.8、0.9、1.1g。P(AM/AA/AMPS)在水中降解产生了大量二氧化碳、氨气等。

图9为P(AA/AMPS)的TG-DTG曲线图,图10为P(AA/AMPS)的TG-IR谱图。在25~339.8℃范围质量损失为15.3%,由于P(AM/AA/AMPS)结构中含有酰胺基、羧基、磺酸基,可能含有一部分水,此部分质量损失可能来自于聚合物中的水和侧链降解,红外光谱显示含有水、二氧化碳。339.8~359.8℃范围质量损失为27.6%,结合红外光谱分析,346℃时曲线中3081 cm^{-1} 处为烯烃双键的C—H键伸缩振动吸收峰,2952 cm^{-1} 处对应甲基、亚甲基伸缩振动吸收峰,1767 cm^{-1} 处对应游离羧基的—C=O吸收峰,1650 cm^{-1} 处为烯烃C=C吸收峰,1373、1450 cm^{-1} 对应甲基、亚甲基的吸收峰。P(AM/AA/AMPS)在339.8~359.8℃范围降解可能为酰胺键

大量断裂,产生小分子气体。359.8~426.2℃范围质量损失16.6%,推测为羧基脱羧以及侧链断裂引起的质量损失,2350、667 cm^{-1} 对应二氧化碳峰。温度高于426.2℃后对应红外光谱二氧化碳、一氧化碳等气体吸收峰^[16],推测为主链断裂,聚合物碳化。

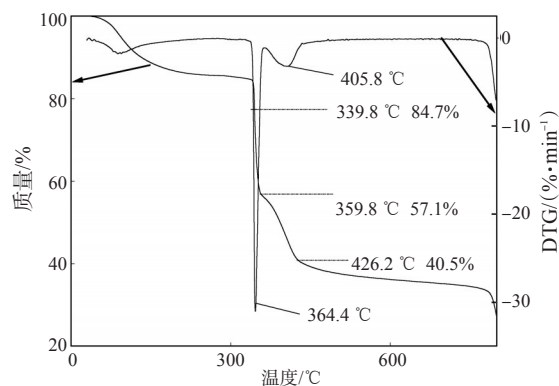


图9 P(AM/AA/AMPS)的TG-DTG曲线

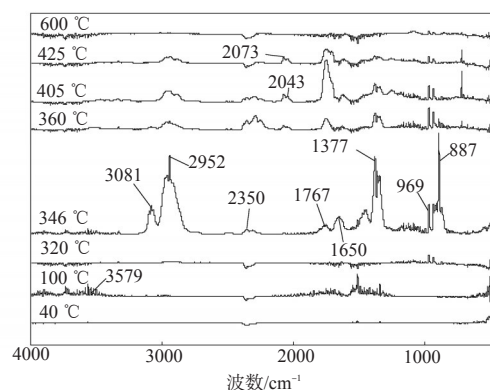


图10 P(AM/AA/AMPS)的TG-IR谱图

综上,P(AM/AA/AMPS)在水溶液中的抗温能力低于200℃,在200℃降解已经失去作为聚合物处理剂的功能。在TG-DTG曲线中P(AA/AMPS)出现第一个DTG峰的温度为334℃,而P(AM/AA/AMPS)出现第一个峰的温度为364.4℃,若以此为标准^[17]则说明P(AM/AA/AMPS)的抗温能力优于P(AA/AMPS)的。但是GPC与¹H-NMR分析结果表明P(AM/AA/AMPS)在水溶液中的抗温能力比P(AA/AMPS)的差。由于聚合物在氮气氛围中的降解路径与在水环境中不同,TG-DTG分析结果无法有效反映聚合物处理剂的抗温性能。

3 结论

数均相对分子质量为131082的P(AA/AMPS)在水溶液中的抗温能力低于220℃;数均相对分子

质量为8471的P(AM/AA/AMPS)在水溶液中的抗温能力低于200℃。

P(AA/AMPS)和P(AM/AA/AMPS)在水溶液降解机理:①不抗温的侧基(羧基、酰胺基)断键、脱羧;②主链上的次甲基的断键导致侧链脱离、主链断裂、生成碳碳双键,相对分子质量减小;③降解后聚合物质量下降,降解过程中生成二氧化碳、氨气等小分子气体;④聚合物降解后氧元素含量升高,溶解在水溶液中的氧气参与了降解过程。

P(AA/AMPS)和P(AM/AA/AMPS)在热重测试中抗温能力与水溶液中的抗温能力不同,评价丙烯酸类钻井液处理剂抗温能力时不能以TG-DTG作为标准。

要提高聚合物的抗温能力则需要:①在一定范围内尽量增大聚合物相对分子质量;②减少不耐温侧基含量,尤其是适当降低AM比例;③提高抗温侧基(如磺酸基、苯环、吡咯烷酮等)含量;④提高聚合物的耐氧化性。

参考文献:

- [1] 李真伟, 梁大川, 彭波, 等. 抗高温抗盐降滤失剂HRF的研制及应用[J]. 油田化学, 2016, 33(2): 204-209.
- [2] 白秋月. DMAA/AMPS/DMDAAC/NVP四元共聚耐温耐盐钻井液降滤失剂的研制[J]. 油田化学, 2017, 34(1): 1-5.
- [3] 董振华. 抗高温抗盐聚合物增黏剂的研制与性能评价[J]. 油田化学, 2021, 38(1): 29-33.
- [4] 王岩. 抗高温耐饱和盐耐钙降滤失剂研制与机理研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.
- [5] 陈帅. 抗高温抗盐水基钻井液用降滤失剂研究[D]. 北京: 中国石油大学(北京), 2017.
- [6] 闫丽丽. 抗温抗饱和盐聚合物钻井液降滤失增黏剂的研制及应用[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2013.
- [7] 孔柏岭, 罗九明. 高温油藏条件下聚丙烯酰胺水解反应研究[J]. 石油勘探与开发, 1998(6): 84-86.
- [8] MA Q S, SHULER PATRICK J, AFTEN CARL W, et al. Theoretical studies of hydrolysis and stability of polyacrylamide polymers[J]. Polym Degrad Stab, 2015, 121: 69-77.
- [9] FU X Q, YANG Q C, ZHANG Y J. Thermal decomposition behavior and mechanism study of cationic polyacrylamide[J]. J Therm Anal Calorim, 2020, 146(3): 1371-1381.
- [10] 李真伟. 抗高温抗盐降滤失剂HRF的研制[D]. 成都: 西南石油大学, 2015.
- [11] 姚谋, 高波, 薛强, 等. 耐温抗盐型聚合物微球的制备与性能研究[J]. 化工技术与开发, 2020, 49(9): 33-35.
- [12] CAO J, TAN Y B, CHE Y J, et al. Synthesis of copolymer of acrylamide with sodium vinylsulfonate and its thermal stability in solution[J]. Polym Res, 2011, 18(2): 171-178.
- [13] PARKER W O J, LEZZI A. Hydrolysis of sodium 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate copolymers at elevated temperature in aqueous solution via carbon-13 NMR spectroscopy[J]. Polymer, 1993, 34(23): 4913-4918.
- [14] LEPINE L, GILBERT R. Thermal degradation of polyacrylic acid in dilute aqueous solution[J]. Polym Degrad Stab, 2002, 75(2): 337-345.
- [15] GURKAYNAK A, TUBERT F, YANG J, et al. High-temperature degradation of poly(acrylic acid) in aqueous solution[J]. Polym Sci Part A Polym Chem, 1996, 34(3): 349-355.
- [16] RUIZ-RUBIO L, VILAS J L, RODRIGUEZ M, et al. Thermal behaviour of H-bonded interpolymer complexes based on polymers with acrylamide or lactame groups and poly(acrylic acid): Influence of N-alkyl and α -methyl substitutions[J]. Polym Degrad Stab, 2014, 109: 147-153.
- [17] ZHANG X, HAN M, FUSENI A, et al. An approach to evaluate polyacrylamide-type polymers' long-term stability under high temperature and high salinity environment[J]. J Petrol Sci Eng, 2019, 180: 518-525.

Degradation Mechanism of P(AA/AMPS) and P(AM/AA/AMPS) Aqueous Solutions at High Temperature

LUO Yunxiang¹, LIN Ling¹, YU Wenke¹, LI Xin², GU Han¹, LIU Hongji¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China; 2. Petroleum Engineering School, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China)

Abstract: In order to study the high temperature degradation mechanism of acrylamide polymers in aqueous solution, two template polymers P(AA/AMPS) and P(AM/AA/AMPS) were prepared by using acrylamide (AM), acrylic acid (AA) and 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as monomers. The two polymers in aqueous solution were degraded at 200℃, 220℃ and 240℃, respectively. The polymers and their degradation products were analyzed by FTIR, ¹H NMR, XPS, GPC and TG-IR. The results showed that the high temperature degradation behavior of acrylamide polymers in aqueous solution mainly occurred in the side groups, which showed that the proportion of methylene in the main chain decreased. After the methylene bond was broken, the main chain was broken, resulting in the reduction of polymer molecular weight, and small molecules, such as carbon dioxide and ammonia, were generated in the degradation process. There is a contradiction between the temperature resistance of the two polymers in thermogravimetric test and that in aqueous solution. TG-DTG cannot be used as a standard to evaluate the temperature resistance of acrylamide drilling fluid treatment agent.

Keywords: acrylamide polymer; drilling fluid treatment agent; aqueous solution; high temperature; degradation mechanism