

# NGHIÊN CỨU QUÁ TRÌNH ĐỒNG TRÙNG HỢP ACRYLAMIDE VÀ ACID ACRYLIC VÀ CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN QUÁ TRÌNH ĐỒNG TRÙNG HỢP

ThS. Hoàng Long, ThS. Lê Thị Thu Hương, KS. Trương Văn Dũng  
Viện Dầu khí Việt Nam

## Tóm tắt

Quá trình đồng trùng hợp acrylamide (AM) và acid acrylic (AA) được nghiên cứu bằng phương pháp trùng hợp trong dung dịch nước, sử dụng tác nhân khơi mào là ammonium persulfate. Hằng số đồng trùng hợp của các monome ở những giá trị pH khác nhau được tính toán bằng phương pháp Fineman - Ross. Kết quả cho thấy ở pH = 2,2, copolymer giàu acrylamide hơn, còn ở pH = 6,2 copolymer giàu acid acrylic hơn. Kết quả này cho thấy có thể điều chỉnh tỷ lệ AA/AM trong copolymer để chế tạo hệ gel bền nhiệt của HPAM (partially hydrolysed polyacrylamide) và muối của chromium (III) phục vụ công tác khai thác dầu khí nhằm tăng năng suất khai thác dầu.

Bài báo là một phần kết quả nghiên cứu của đề tài "Nghiên cứu chế tạo hệ gel bền nhiệt ngăn cách nước bơm ép trong vỉa cát kết nhằm tăng năng suất khai thác dầu" thuộc "Chương trình khoa học và công nghệ trọng điểm về công nghệ khai thác và chế biến khoáng sản", thực hiện Đề án "Đổi mới và hiện đại hóa công nghệ trong ngành công nghiệp khai khoáng đến năm 2015, tầm nhìn đến năm 2025", mã số ĐT 12.12/ĐMCNKK.

## 1. Giới thiệu

Polyacrylamide (HPAM) là polymer được sử dụng nhiều nhất trong công nghệ gia tăng thu hồi dầu. Đặc điểm quan trọng của dung dịch sử dụng trong quá trình bơm ép polymer để gia tăng thu hồi dầu là phải có độ nhớt tương đối cao, nồng độ polymer thấp, sức căng bề mặt thấp đối với pha dầu. Tăng độ nhớt của dung dịch polymer sẽ làm giảm tỷ lệ linh động và làm tăng hiệu quả bơm ép. Tuy nhiên, nếu trọng lượng phân tử quá cao thì polymer có thể gây bít sự hình thành không gian mao quản và làm giảm hiệu quả bơm ép polymer. Tồn tại một nồng độ polymer tối ưu, vượt quá nồng độ này lượng thu hồi sẽ giảm. Nhược điểm của HPAM là khả năng chịu muối kém và bị phân hủy sinh học. Độ nhớt của dung dịch polymer sẽ giảm khi tăng hàm lượng muối của nước trộn và khi hàm lượng cation hóa trị 2 cao, polymer sẽ bị keo tụ. Nhờ các biện pháp bảo vệ thích hợp, HPAM có thể bền nhiệt tới nhiệt độ 100°C.

Quá trình tổng hợp HPAM từ acrylamide và acid acrylic được gọi là quá trình đồng trùng hợp, thường được xúc tác bởi các chất khơi mào nhiệt, hệ khơi mào oxy hóa - khử hay khơi mào nhờ chiếu xạ... Phản ứng tổng hợp có thể tiến hành trong pha nước (trùng hợp dung dịch) hay trong pha hydrocacbon không tan trong nước (trùng hợp huyền phù hoặc nhũ tương). HPAM cũng có thể được tổng hợp bằng cách thủy phân polyacrylamide không ion. Từ

kết quả nghiên cứu động học, nhóm tác giả tiến hành tổng hợp HPAM theo các phương pháp khác nhau và tìm ra phương pháp cho sản phẩm có chất lượng cao nhất để tiến hành chế tạo hệ gel bền nhiệt ngăn cách nước bơm ép trong vỉa cát kết trong khai thác dầu khí.

## 2. Thực nghiệm

### 1.1. Hóa chất

Acrylamide (AM) > 99%, acid acrylic (AA) > 99%, ammonium persulfate ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), NaOH,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , methanol, dioxane, ống chuẩn  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0,1N, kali iodua (KI). Các dung môi được cất lại và làm khô trước khi sử dụng.

### 2.2. Phương pháp nghiên cứu

#### 1.2.1. Chế tạo polymer ưa nước và các phương pháp nghiên cứu

Tiến hành đồng trùng hợp acid acrylic và acrylamide với nồng độ monome 0,5M ở các tỷ lệ acid acrylic/acrylamide: 70/30, 50/50 và 30/70 (theo khối lượng). Quá trình đồng trùng hợp được thực hiện tại pH có các giá trị là: 2,2; 3,7; 4,2 và 6,2. Trong mỗi thí nghiệm, pH của hỗn hợp phản ứng được điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 2N và  $\text{H}_2\text{SO}_4$  đặc.

Quá trình trùng hợp được tiến hành trong bình phản ứng 3 cổ có thiết bị khuấy, thiết bị ngưng tụ và hệ thống sục khí nitơ. Một bể điều nhiệt được sử dụng để gia nhiệt

gián tiếp cho quá trình phản ứng với độ chính xác ± 0,5°C. Khí oxy được loại khỏi dung dịch monome ngay trước khi tiến hành phản ứng trùng hợp bằng cách thổi khí N<sub>2</sub> trong 10 phút. Nâng nhiệt độ hỗn hợp phản ứng đến nhiệt độ nghiền cứu, cho xúc tác ammonium persulfate vào hỗn hợp phản ứng, đây là thời điểm bắt đầu của phản ứng. Tại mỗi thời điểm khảo sát, dùng phản ứng bằng cách thêm 1ml hydroquinon vào hỗn hợp phản ứng, làm nguội xuống nhiệt độ phòng.

Lấy một lượng mẫu nhất định để xác định mức độ chuyển hóa. Tách sản phẩm homopolymer và copolymer thu được bằng cách kết tủa trong methanol. Chiết Soxhlet kết tủa thu được trong dung môi 1,4 dioxane trong 4 giờ để loại bỏ homopolymer acid acrylic. Sau đó, loại homopolymer acrylamide bằng cách kết tủa lại trong methanol - nước (tỷ lệ 50/50). Sản phẩm được sấy ở nhiệt độ 70°C dưới áp suất thấp đến khi khối lượng không đổi.

1.2.2. Xác định độ chuyển hóa

- Độ chuyển hóa của phản ứng được xác định bằng phương pháp chuẩn độ nối đôi (phương pháp Hip) và tính theo công thức:

$$H(\%) = \frac{C - \frac{1}{2} \frac{(V_o - V_i) \cdot N}{V_i}}{C} \tag{1}$$

Trong đó:

C: Nồng độ của monome ban đầu;

N: Nồng độ của Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (N);

V<sub>o</sub>: Thể tích của Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ở mẫu trắng (ml);

V: Thể tích của Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tiêu tốn để chuẩn độ các monome còn dư ở mẫu (hỗn hợp phản ứng) tại thời điểm i;

V<sub>i</sub>: Thể tích của mẫu hỗn hợp phản ứng tại thời điểm i.

Kết quả cuối cùng là trung bình cộng của kết quả 3 lần xác định độ chuyển hóa, chênh lệch cho phép giữa 2 lần xác định không quá 1%.

1.2.3. Xác định bằng hằng số đồng trùng hợp

- Hàm lượng N có trong copolymer được xác định bằng phương pháp phân tích nguyên tố theo Kjeldahl (TCVN 2687-78) trên hệ thống máy Buchi Kjeldahl.

- Hằng số đồng trùng hợp của acid acrylic và acrylamide được xác định theo phương pháp Fineman - Ross:

Từ phương trình thành phần vi phân copolymer:

$$\frac{d[M_{AA}]}{d[M_{AM}]} = \frac{m_{AA}}{m_{AM}} = \frac{[M_{AA}]}{[M_{AM}]} \cdot \frac{r_{AA} \cdot [M_{AA}] + [M_{AM}]}{r_{AM} \cdot [M_{AM}] + [M_{AA}]} \tag{2}$$

Đặt  $\frac{m_{AA}}{m_{AM}} = f$  và  $\frac{[M_{AA}]}{[M_{AM}]} = F$

Chia vế phải phương trình cho [M<sub>AM</sub>] ta có:

$$f = F \times \frac{r_{AA} \frac{[M_{AA}]}{[M_{AM}]} + 1}{r_{AM} + \frac{[M_{AA}]}{[M_{AM}]}} = \frac{F \times (r_{AA} F + 1)}{r_{AM} + F} \tag{3}$$

Từ (3) ta có: r<sub>AM</sub> · f + f · F = r<sub>AA</sub> · F<sup>2</sup> + F đưa các giá trị r về một vế:

f · F - F = r<sub>AA</sub> · F<sup>2</sup> - r<sub>AM</sub> · f; chia phương trình cho f, ta có:

$$\frac{F \cdot (f - 1)}{f} = \frac{r_{AA} \cdot F^2}{f} - r_{AM} \text{ hay } r_{AM} = \frac{F^2}{f} \cdot r_{AA} - \frac{F \cdot (f - 1)}{f} \tag{4}$$

Đây là phương trình tuyến tính giữa  $\frac{F \cdot (f - 1)}{f}$  và  $\frac{F^2}{f}$ . Ở đây, có thể xem [M<sub>AA</sub>], [M<sub>AM</sub>] chính bằng nồng độ của hai monome acid acrylic và acrylamide. Vậy  $F = \frac{[AA]}{[AM]}$ .

Bằng thực nghiệm phân tích thành phần của copolymer xác định được m<sub>AA</sub> và m<sub>AM</sub>. Tính được  $f = \frac{m_{AA}}{m_{AM}}$ . Từ các giá trị của F và f xác định được các giá trị r<sub>AA</sub> và r<sub>AM</sub>.

3. Kết quả và thảo luận

3.1. Ảnh hưởng tỷ lệ acid acrylic và acrylamide đến quá trình đồng trùng hợp

Để nghiên cứu ảnh hưởng của tỷ lệ acid acrylic và acrylamide đến quá trình đồng trùng hợp, các phản ứng được tiến hành ở nồng độ monome 0,5M, hàm lượng chất xúc tác (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> 1,0 % so với monome, nhiệt độ phản ứng 70°C, pH = 3,7, tỷ lệ acid acrylic/acrylamide tham gia phản ứng theo khối lượng lần lượt là 70/30; 50/50; 30/70. Kết quả được thể hiện trên Hình 1.

Tốc độ phản ứng đồng trùng hợp phụ thuộc vào tỷ lệ acid acrylic/acrylamide là lớn nhất. Kết quả này có thể giải thích khi so sánh dạng cộng hưởng của acid acrylic và acrylamide (sơ đồ 1) thấy rằng: acrylamide cộng hưởng bền vững hơn acid acrylic vì acid acrylic có một dạng cộng hưởng mang điện tích dương trên oxy tích điện âm. Vì vậy, ảnh hưởng của chất thay thế trên liên kết đôi trong monome làm tăng khả năng phản ứng là: -CONH<sub>2</sub> > -COOH.

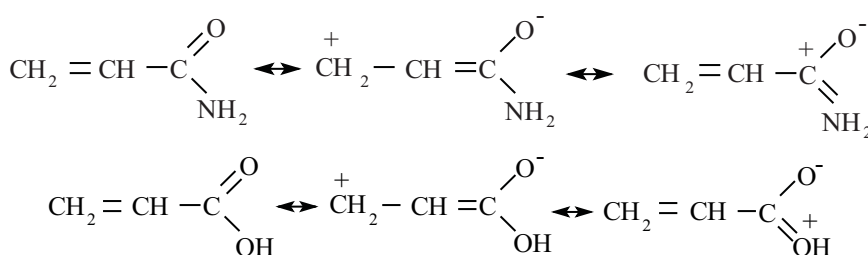
Kết quả nghiên cứu cho thấy ở cùng một điều kiện và thời gian phản ứng, nếu tỷ lệ acrylamide/acid acrylic cao hơn thì tốc độ phản ứng đồng trùng hợp lớn hơn (do khả

năng phản ứng của acrylamide lớn hơn acid acrylic trong cùng một thời điểm phản ứng).

### 3.2. Ảnh hưởng của pH đến quá trình đồng trùng hợp

Để nghiên cứu ảnh hưởng của pH đến quá trình đồng trùng hợp, các phản ứng được tiến hành ở nồng độ monome 0,5M, tỷ lệ acid acrylic/acrylamide tham gia phản ứng theo khối lượng lần lượt là 70/30; 50/50; 30/70, hàm lượng chất xúc tác  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  1,0% so với monome, nhiệt độ phản ứng 70°C. Kết quả thể hiện trên các Hình 2, 3 và 4.

Kết quả Hình 2, 3 và 4 cho thấy tốc độ phản ứng đồng



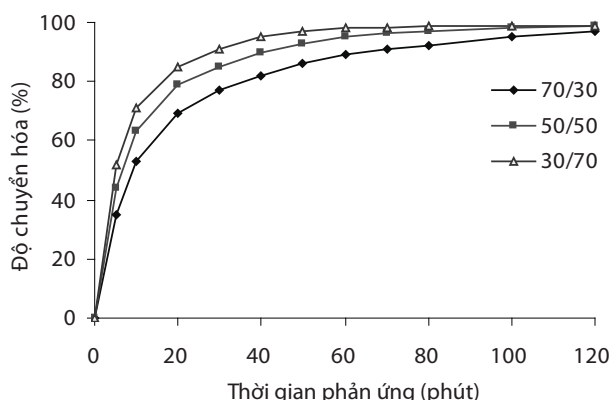
Sơ đồ 1. Các dạng cộng hưởng của acid acrylic và acrylamide

trùng hợp ở cùng một khoảng thời gian giảm khi pH tăng (do khi pH tăng, khả năng phản ứng của acid acrylic giảm, dẫn tới tốc độ phản ứng chung giảm).

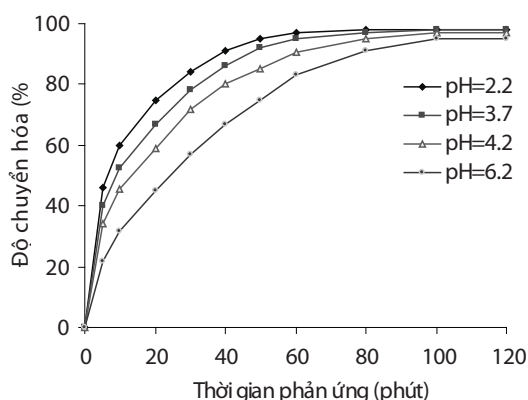
### 3.3. Xác định hằng số đồng trùng hợp

Hằng số đồng trùng hợp của các monome phản ánh khả năng phản ứng và kết hợp giữa các gốc trong quá trình phản ứng. Để xác định các hằng số đồng trùng hợp  $r_{AA}$  và  $r_{AM}$  trong các phản ứng đồng trùng hợp acid acrylic và acrylamide, hàm lượng N được xác định bằng phương pháp phân tích nguyên tố các sản phẩm thu được tại các tỷ lệ monome acid acrylic/acrylamide khác nhau và pH khác nhau. Các kết quả tính toán được trình bày trong Bảng 1.

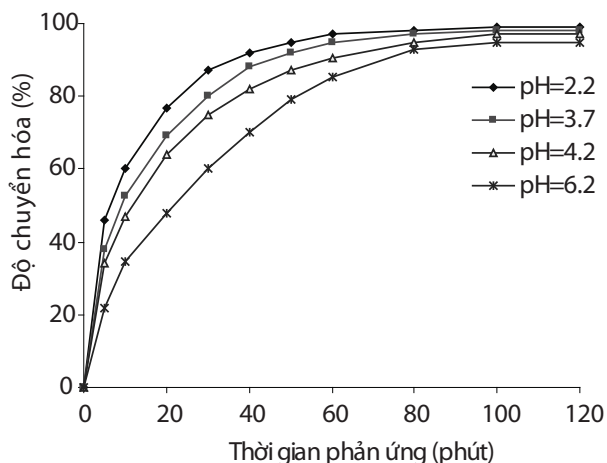
Từ các mối quan hệ tương giao giữa  $r_{AM}$  và  $r_{AA}$  ở Bảng 2, nhóm tác giả tính toán các hằng số đồng trùng hợp  $r_{AA}$  và  $r_{AM}$  tại các giá trị pH khác nhau (Bảng 3).



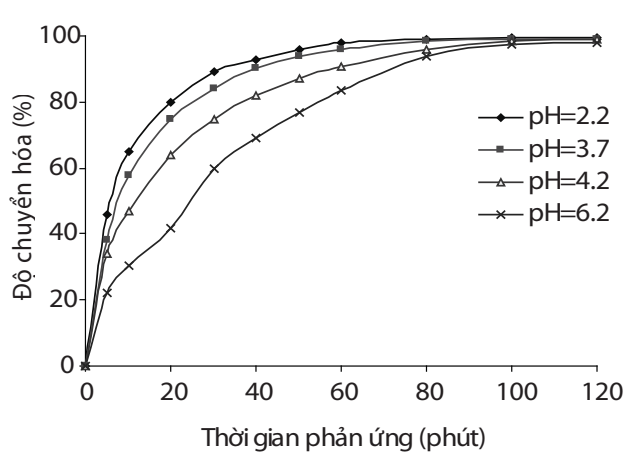
Hình 1. Ảnh hưởng của tỷ lệ acid acrylic và acrylamide đến quá trình đồng trùng hợp



Hình 2. Ảnh hưởng của pH đến quá trình đồng trùng hợp acid acrylic/acrylamide tại tỷ lệ 70/30



Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến quá trình đồng trùng hợp acid acrylic/acrylamide tại tỷ lệ 50/50



Hình 4. Ảnh hưởng của pH đến quá trình đồng trùng hợp acid acrylic/acrylamide tại tỷ lệ 30/70

**Bảng 1.** Thành phần của acid acrylic và acrylamide trong monome ban đầu và copolymer tạo thành

pH	Tỷ lệ acid acrylic/acrylamide (theo khối lượng)	Acid acrylic/acrylamide, phần mol (monome), F	Phân tích nguyên tố N(%)	Acid acrylic/acrylamide, phần mol (copolymer), f
2,2	30:70	0,43	10,82	0,811
	50:50	0,99	7,07	1,807
	70:30	2,37	3,74	4,210
3,7	30:70	0,43	12,79	0,534
	50:50	0,99	9,95	0,991
	70:30	2,37	6,75	1,896
4,2	30:70	0,43	13,38	0,467
	50:50	0,99	10,52	0,883
	70:30	2,37	7,41	1,637
6,2	30:70	0,43	15,30	0,285
	50:50	0,99	12,49	0,584
	70:30	2,37	8,90	1,198

**Bảng 2.** Các giá trị hệ số phương trình đường thẳng biểu diễn mối quan hệ tương giao giữa  $r_{AA}$  và  $r_{AM}$

pH	Tỷ lệ acid acrylic/acrylamide (theo khối lượng)	$P = \frac{F^2}{f}$	$G = \frac{F(f-1)}{f}$	Phương trình đường thẳng
2,2	30:70	0,2280	-0,1002	$r_{AM} = 0,228.r_{AA} + 0,1002$
	50:50	0,5424	0,4421	$r_{AM} = 0,5424.r_{AA} - 0,4421$
	70:30	1,3342	1,8071	$r_{AM} = 1,3342.r_{AA} - 1,8071$
3,7	30:70	0,3463	-0,3752	$r_{AM} = 0,3463.r_{AA} + 0,3752$
	50:50	0,9890	-0,0090	$r_{AM} = 0,989.r_{AA} + 0,009$
	70:30	2,9625	1,1200	$r_{AM} = 2,9625.r_{AA} - 1,12$
4,2	30:70	0,3956	-0,4900	$r_{AM} = 0,3956.r_{AA} + 0,49$
	50:50	1,1100	-0,1312	$r_{AM} = 1,11.r_{AA} + 0,1312$
	70:30	3,4321	0,9219	$r_{AM} = 3,4321.r_{AA} - 0,9219$
6,2	30:70	0,6488	-1,0788	$r_{AM} = 0,6488.r_{AA} + 1,0788$
	50:50	1,6783	-0,7052	$r_{AM} = 1,6783.r_{AA} + 0,7052$
	70:30	4,6886	0,3917	$r_{AM} = 4,6886.r_{AA} - 0,3917$

Kết quả Bảng 3 cho thấy:

- Tại pH = 2,2 thì  $r_{AA} = 1,724 > 1$  và  $r_{AM} = 0,493 < 1$ , nghĩa là  $K_{11} > K_{12}$  và  $K_{22} < K_{21}$ , acid acrylic hoạt động mạnh hơn acrylamide, gốc AA<sup>•</sup> và AM<sup>•</sup> phản ứng với acid acrylic dễ hơn, copolymer giàu acid acrylic hơn.

- Tại pH = 3,7 và pH = 4,2 thì  $r_{AA} < 1$  và  $r_{AM} < 1$ , gốc AA<sup>•</sup> dễ phản ứng với acrylamide còn gốc AM<sup>•</sup> dễ phản ứng với acid acrylic, copolymer trước điểm uốn giàu acrylamide hơn, còn sau điểm uốn nghèo acrylamide hơn hỗn hợp ban đầu.

- Tại pH = 6,2 thì  $r_1 = 0,364 < 1$  và  $r_2 = 1,315 > 1$ , nghĩa là  $K_{12} > K_{11}$  và  $K_{22} > K_{21}$ , acrylamide hoạt động mạnh hơn acid acrylic, gốc AA<sup>•</sup> và AM<sup>•</sup> phản ứng với acrylamide dễ hơn, sản phẩm copolymer tạo thành giàu acrylamide hơn.

**Bảng 3.** Hằng số đồng trùng hợp của  $r_{AA}$  và  $r_{AM}$  tại các giá trị pH khác nhau

pH	$r_{AA}$	$r_{AM}$
2,2	1,724	0,493
3,7	0,572	0,575
4,2	0,465	0,674
6,2	0,364	1,315

#### 4. Kết luận

- Sản phẩm của quá trình đồng trùng hợp acid acrylic và acrylamide với sự có mặt của chất khơi mào ammonium persulfate trong dung dịch nước là copolymer. Tốc độ phản ứng đồng trùng hợp (ở cùng điều kiện và thời gian phản ứng) lớn hơn nếu tỷ lệ acrylamide/acid acrylic cao hơn.

- Các hằng số đồng trùng hợp của acid acrylic và

acrylamide tại các giá trị pH khác nhau được tính bởi phương pháp Fineman - Ross. Kết quả cho thấy có một sự thay đổi đáng kể khả năng phản ứng của các monome tham gia quá trình đồng trùng hợp khi giá trị pH của các dung dịch phản ứng thay đổi từ 2,2 - 6,2.

- Đã tính toán được hằng số đồng trùng hợp rAA và rAM tại các giá trị pH là 2,2; 3,7; 4,2 và 6,2. Kết quả cho thấy ở pH = 2,2 copolymer giàu acid acrylic hơn, còn ở pH = 6,2 copolymer giàu acrylamide hơn. Từ kết quả nghiên cứu quan trọng này có thể điều khiển tỷ lệ acid acrylic/acrylamide trong copolymer để chế tạo hệ dung dịch gel bền nhiệt của HPAM (partially hydrolysed polyacrylamide) và muối của chromium (III) phục vụ công tác khai thác dầu khí nhằm tăng năng suất khai thác dầu.

#### Tài liệu tham khảo

1. Mamdouh T.Ghannam. *Rheological properties of aqueous polyacrylamide/NaCl solution*. Journal of Applied Polymer Science. 1999; 72(14): p. 1905 - 1912.

2. Z.S.Liu, G.L.Rempel. *Preparation of superabsorbent polymers by crosslinking acrylic acid and acrylamide copolymers*. Journal of Applied Polymer Science. 1997; 64(7): p. 1345 - 1353.

4. Anuradha Rangaraj, Veena Vangani, Animesh K.Rakshit. *Synthesis and characterization of some water soluble polymers*. Journal of Applied Polymer Science. 1997; 66(1): p. 45 - 56.

5. A.Paril, A.M.Alb, A.T.Giz, H.Çatalgil-Giz. *Effect of medium pH on the reactivity ratios in acrylamide acrylic acid copolymerization*. Journal of Applied Polymer Science. 2007; 103(2): p. 968 - 974.

6. Ignacio Rintoul, Christine Wandrey. *Polymerization of ionic monomers in polar solvents: kinetics and mechanism of the free radical copolymerization of acrylamide/acrylic acid*. Polymer. 2005; 46(13): p. 4525 - 4532.

## Synthesis and characterisation of poly (acrylamide-co-acrylic acid)

Hoang Long, Le Thi Thu Huong, Truong Van Dung  
Vietnam Petroleum Institute

#### Summary

***In this study, poly(acrylamide-co-acrylic acid) was synthesised by polymerising acrylamide (AM) and acid acrylic (AA) in an aqueous solution, using ammonium persulfate as a trigger agent. The polymerisation constant of monomers at different pH values was calculated by the Fineman – Ross method. The experiments have showed that at pH = 2.2, copolymers were richer in acrylic acid, but at pH = 6.2 more acrylamide was observed. This result showed that the rate of AA/AM in copolymers can be controlled to produce a heat-stable gel system of HPAM (partially hydrolysed polyacrylamide) and salt of chromium (III), which are used in oil and gas production to increase productivity.***