

油田化学品与油品添加剂

## 长侧链聚 $\alpha$ -烯烃减阻剂的合成及性能

李东城<sup>1</sup>, 李隆伟<sup>1</sup>, 唐萍<sup>1</sup>, 赵巍<sup>2</sup>, 王海<sup>1</sup>, 宾月珍<sup>1\*</sup>

(1. 大连理工大学 化工学院 高分子材料系, 辽宁 大连 116024; 2. 中国石化大连研究院, 辽宁 大连 116045)

**摘要:** 以 Ziegler-Natta 催化剂  $\text{TiCl}_4/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  为催化体系, 己烯、辛烯、癸烯和十二烯 4 种长链  $\alpha$ -烯烃为聚合单体, 制备得到超高相对分子质量聚烯烃减阻剂, 考察了聚合反应条件对聚合物相对分子质量的影响, 以及单体侧链长度对聚合物结晶性和减阻性能的影响。得到的最佳聚合反应条件为: 主催化剂  $\text{TiCl}_4$  浓度为  $5.2 \times 10^{-4}$  mol/L, 聚合单体与环己烷体积比为 1 : 1, 反应时间至少为 1440 min, 此时, 聚合产物重均相对分子质量达到  $3.50 \times 10^6$ ; 通过  $^{13}\text{C}$ NMR 对聚合物进行分子结构表征, 证明聚合完全且为目标产物; DSC 曲线和 XRD 谱图表明, 随着聚烯烃侧链长度的增加, 聚合物结晶性增强, 影响聚合物减阻剂溶解性。采用旋转圆盘测试方法表征了聚合物减阻率, 结果表明, 在相同相对分子质量条件下, 随着聚合物的侧链长度增加, 减阻率明显提高。

**关键词:** 减阻剂; 聚  $\alpha$ -烯烃; 减阻率; 聚合物结晶; Ziegler-Natta 催化剂; 油品添加剂

**中图分类号:** TE869 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2020) 05-1045-06

## Synthesis and properties of long side chain poly- $\alpha$ -olefin drag reducer

LI Dongcheng<sup>1</sup>, LI Longwei<sup>1</sup>, TANG Ping<sup>1</sup>, ZHAO Wei<sup>2</sup>, WANG Hai<sup>1</sup>, BIN Yuezhen<sup>1\*</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning, China; 2. Sinopec Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals, Dalian 116045, Liaoning, China)

**Abstract:** Four kinds of long-chain  $\alpha$ -olefins, including hexene, octene, decene and dodecene were selected as monomers in the homopolymerization catalyzed by  $\text{TiCl}_4/\text{Al}(i\text{-Bu})_3$  to prepare polyolefin drag reducing agents with ultra high relative molecular weight. The effects of polymerization conditions on the relative molecular weight of the polymers were investigated. The effect of the side chain length of the monomers on the crystallinity and drag reduction performance of the polymer were also discussed. The optimum polymerization conditions were obtained as follows: molar concentration of  $\text{TiCl}_4$  as main catalyst  $5.2 \times 10^{-4}$  mol/L, volume ratio of monomer to cyclohexane 1 : 1, and reaction time at least 1440 min. Under these conditions, the relative molecular weight of the polymers was higher than  $3.50 \times 10^6$ .  $^{13}\text{C}$ NMR results indicated that the polymerization was completed and the resultant homopolymers were consistent with the target product. DSC and XRD measurements showed that with the increase of side chain length of polyolefin, the crystallinity of polymer increased, which affected the solubility of polymer drag reducer. The rotating disk system was used to test the polymer drag reduction rate. The results revealed that the drag reduction rate tended to increase with the increase of the side chain length of the drag reduction agent when their relative molecular weights were the same.

**Key words:** drag reduction agent; poly- $\alpha$ -olefin; drag reduction rate; polymer crystallization; Ziegler-Natta catalyst; petroleum additives

随着经济发展, 成品油需求量在日益增加, 这也对成品油管道输送量提出了更高要求<sup>[1]</sup>。因此, 降低成品油在管道输送中的能量消耗, 实现“减阻

增输”, 成为备受技术及科研人员关注的问题<sup>[2-3]</sup>。流体在管道中输送时, 流体内会形成湍流漩涡, 使得动能沿非径向方向损失, 导致输送泵的能量损

收稿日期: 2019-11-27; 定用日期: 2020-01-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20191115

基金项目: 中国石化科技发展项目 (318022-5)

作者简介: 李东城 (1994—), 男, 硕士生, E-mail: 2218666821@qq.com。联系人: 宾月珍 (1966—), 女, 教授, E-mail: binyz@dltu.edu.cn。

耗<sup>[4-5]</sup>。添加微量减阻剂,可在不增加输送泵能耗的情况下,增加流体的输销量,从而提升输送效率。针对不同流体,匹配的减阻剂类型也不相同,大致可以分为水溶性减阻剂和油溶性减阻剂两大类<sup>[6-8]</sup>。目前,用于成品油管道输送的减阻剂主要为高相对分子质量的长链聚 $\alpha$ -烯烃,其优势在于油溶性较好,用量较少,对油品无污染<sup>[9]</sup>。

自 20 世纪 40 年代末, TOMS 发现聚合物减阻现象以来,减阻剂的研究取得了较大进展<sup>[10-11]</sup>。AHMADIO<sup>[12]</sup>以 1-己烯为聚合单体制备了减阻剂,发现助催化剂种类对反应单体的反应活性和相对分子质量有较大影响。通过旋涡法测试了聚合物的减阻性能,结果表明,聚合物的相对分子质量对减阻率有较大影响。徐志鹏等<sup>[13]</sup>研究表明,催化剂浓度、内给电子体类型以及反应温度对聚合产物的相对分子质量有较大影响。马艳红等<sup>[14]</sup>制备了 1-戊烯与 1-十二烯二元共聚减阻剂,发现在共聚物中引入 1-戊烯单体可以降低结晶性,增强溶解性。但鲜有文章系统性探究聚 $\alpha$ -烯烃的侧链长度对减阻剂的热稳定性、结晶性以及减阻率的影响。

本文以  $MgCl_2$  担载的  $TiCl_4$  为主催化剂,三异丁基铝 (TiBA) 为助催化剂,催化长链 $\alpha$ 烯烃聚合。聚合产物相对分子质量使用高温 GPC 进行表征,优选主催化剂浓度、溶剂类型、溶剂用量以及反应时间,探究最佳反应条件。在最佳反应条件下,聚合 1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯 4 种单体,聚合产物通过  $^{13}CNMR$ 、热失重分析 (TGA)、示差扫描量热 (DSC)、X 射线衍射 (XRD) 进行化学结构及结晶性能表征,并使用旋转圆盘设备<sup>[15-17]</sup>进行减阻性能评价,探讨聚合单体侧链长度对聚合物结晶性和减阻效果的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

1-己烯、1-辛烯、1-癸烯、1-十二烯, AR, 上海阿拉丁生化科技有限公司,经氢化钙除水,减压蒸馏处理,单体含水量用微量水分测定仪测定,水分含量低于  $10 \mu\text{g/g}$ ; Ziegler-Natta 催化剂,工业级,中国石化北京化工研究院;三异丁基铝 (TiBA),  $1 \text{ mol/L}$  甲苯溶液,上海萨恩化学技术有限公司,直接使用;氢化钙、无水乙醇、环己烷、正己烷、正庚烷、正辛烷, AR, 天津市大茂化学试剂厂,溶剂使用前经氢化钙除水,减压蒸馏处理(水分含量低于  $10 \mu\text{g/g}$ ); HKF-03 型卡尔费休 (库伦法) 试剂,淄博博山海分仪器厂,直接使用; 1, 2, 4-三氯苯, 色谱纯, 美国 Honeywell 公司; HG 减阻剂, 徐州金

桥石化管道输送技术有限公司。

SPY-3000 型全自动微量水分测定仪, 淄博博山海分仪器厂; Bruker AVANCE III 500 MHz 核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; PL-GPC220 高温凝胶渗透色谱仪, 美国 Agilent Technologies 公司; Q2000 型差示扫描量热仪及 Q500 型热重分析仪, 美国 TA 仪器公司; Rigaku MiniFlex 600 X 射线衍射仪, 日本 Rigaku 公司; 旋转圆盘设备, 实验室自行搭建。

### 1.2 聚合反应

反应容器为 150 mL 的带支口单口圆底烧瓶, 将反应容器接入氩气-真空双排系统, 先将反应容器抽真空 15 min, 再经过高温烘烤-充氩气-抽真空循环 3 次, 并且在高纯氩气保护下冷却至室温, 彻底去除反应容器内的杂质。催化剂的称量在手套箱内进行, 称量好的催化剂盛放于橡胶管密封的试管中。利用干燥并经氩气吹扫处理的注射器, 先向反应容器内加入 20 mL 反应单体, 于  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  的冰水混合物中预冷 5 min, 随后加入 1 mL 助催化剂 TiBA 反应 5 min 去除杂质, 最后在使用注射器加入 20 mL 溶剂环己烷的同时, 将粉末状的主催化剂 CS-1 一同加入反应容器内, 聚合反应开始。反应一定时间后, 迅速将反应容器中的反应物取出, 在乙醇内终止反应, 经过洗涤、过滤得到聚合物。

其余产物的制备方法同上, 只需改变单体种类、催化剂用量、溶剂类型、溶剂用量。

### 1.3 表征与测试

单体及溶剂水分含量由水分测定仪在常温下测定, 测定试剂为 HKF-03 型卡尔费休 (库伦法) 试剂。

聚合物的化学结构由核磁共振波谱仪在常温下测定, 氘代氯仿为溶剂, 以 TMS 为内标。

聚合物相对分子质量使用高温凝胶渗透色谱仪进行测试, 溶剂为 1, 2, 4-三氯苯, 测试温度为  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

转化率-时间曲线的绘制: 聚合反应到指定时间时, 立即使用无水乙醇终止反应, 将所得产物烘干后, 称取聚合产物的质量, 聚合产物与投料单体的质量百分比即为转化率。

聚合物热性能由差示扫描量热仪测量。测试温度为  $-100 \sim 100 \text{ }^\circ\text{C}$ , 测试无需去除热历史, 测试过程为降温再升温, 升降温速率均为  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

聚合物热稳定性由热重分析仪测定, 条件为氮气气氛, 升温速率为  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , 测试温度范围为  $25 \sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

聚合物结晶性能由 X 射线衍射仪测定, 将聚合物制成  $0.5 \text{ mm}$  厚的薄膜进行测试, 测试角度范围  $5^\circ \sim 50^\circ$ , 扫描速度为  $10(^\circ)/\text{min}$ 。

聚合物减阻剂减阻性能的常用表示方法为减阻率, 本文使用旋转圆盘设备测定减阻率, 该方法操作简便、柴油用量小且设备占地面积小<sup>[15-18]</sup>。通过圆盘的高速旋转带动料桶内的柴油流动, 在柴油流体内以及旋转圆盘与柴油间产生摩擦阻力, 总的摩擦阻力体现于旋转圆盘转动的扭矩值上, 体系内加入减阻剂后, 由于减阻剂的减阻效应, 体系内的摩擦阻力降低, 圆盘转动的扭矩值降低<sup>[15]</sup>。实验测得扭矩数据后通过公式(1)来计算减阻率:

$$D_R/\%=(T_s-T_p)/T_s \times 100 \quad (1)$$

式中:  $D_R$  为减阻率, %;  $T_s$  和  $T_p$  分别为添加减阻剂前后柴油的扭矩, N。设备由实验室自行搭建组装, 料桶为容量 1.3 L 的不锈钢桶, 圆盘直径 130 mm, 厚度为 3 mm, 以交流伺服电机驱动, 测试条件为圆盘转速 2000 r/min, 雷诺数  $Re=3 \times 10^5$ , 聚合物减阻剂添加量为 0.01% (以柴油的质量计, 下同)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最佳反应条件的探究

在常压且聚合温度为 0 °C 的条件下, 以 1-辛烯为例对聚合反应条件进行探究, 主要考察主催化剂浓度、溶剂类型、溶剂用量对聚合物相对分子质量以及聚合反应时间对转化率的影响。

#### 2.1.1 主催化剂浓度对聚合物相对分子质量的影响

在 Ziegler-Natta 催化体系中, 主催化剂浓度对聚合产物的相对分子质量有一定影响。选用不同浓度的催化剂进行 1-辛烯本体聚合, 产物相对分子质量如表 1 所示。

表 1 催化剂浓度对聚 1-辛烯相对分子质量的影响  
Table 1 Effect of catalyst concentration on the relative molecular weight of polyoctene

Ti <sup>4+</sup> 浓度/(mol/L)	$M_w$	$M_n$	PDI
$2.6 \times 10^{-4}$	$2.94 \times 10^6$	$4.40 \times 10^5$	6.67
$3.5 \times 10^{-4}$	$3.10 \times 10^6$	$5.68 \times 10^5$	5.46
$5.2 \times 10^{-4}$	$3.19 \times 10^6$	$5.05 \times 10^5$	6.32
$1.0 \times 10^{-3}$	$2.07 \times 10^6$	$1.78 \times 10^5$	11.63

注: 反应为本体聚合, 反应单体用量为 20 mL, 反应温度为 0 °C, 常压。

随着催化剂浓度的提高, 重均相对分子质量 ( $M_w$ ) 的变化趋势为先升高后降低。催化剂浓度为  $5.2 \times 10^{-4}$  mol/L 时, 相对分子质量达到最大值。原因可能是催化剂浓度较低时, 活性中心数量较少, 单体与活性中心接触概率低, 使得相对分子质量相对较低。而随着催化剂浓度的增大, 这一情况得到改善。但是当催化剂浓度过大时, 聚合反应较为激烈, 反应热无法及时撤出, 导致聚合体系温度过高, 从而使链转移反应加剧, 进而使聚合物相对分子质量

降低<sup>[13]</sup>。因此, 聚合反应选用的催化剂浓度应该适中, 通过缓慢反应提高聚合物的相对分子质量。

#### 2.1.2 溶剂类型对聚合物相对分子质量的影响

在最佳主催化剂浓度条件下 ( $5.2 \times 10^{-4}$  mol/L), 分别使用 20 mL 4 种不同溶剂进行溶液聚合, 探究溶剂种类对聚合产物相对分子质量的影响, 结果如表 2 所示。

表 2 溶剂类型对聚 1-辛烯相对分子质量的影响  
Table 2 Effect of solvent types on the relative molecular weight of polyoctene

溶剂种类	$M_w$	$M_n$	PDI
环己烷	$3.50 \times 10^6$	$6.74 \times 10^5$	5.05
正己烷	$3.25 \times 10^6$	$6.47 \times 10^5$	5.03
正庚烷	$3.38 \times 10^6$	$6.42 \times 10^5$	5.26
正辛烷	$2.35 \times 10^6$	$5.59 \times 10^5$	5.98

注: 反应为溶液聚合, 反应单体用量为 20 mL, Ti<sup>4+</sup>浓度为  $5.2 \times 10^{-4}$  mol/L, 溶剂用量为 20 mL, 反应温度为 0 °C, 常压。

由表 2 可知, 使用环己烷作为溶剂, 聚合产物相对分子质量最大, 达到了  $3.50 \times 10^6$ 。这主要是因为环己烷相比于其他溶剂, 溶度参数与聚烯烃相近且拥有一定的空间构型<sup>[19]</sup>, 使得反应单体在聚合过程中可以更好地与活性中心接触, 对于产物的相对分子质量增加具有积极意义。因此, 选用环己烷作为溶剂, 可以制得较高相对分子质量的聚合物。

#### 2.1.3 溶剂用量对聚合物相对分子质量的影响

优选环己烷作为反应溶剂, 在最佳主催化剂浓度 ( $5.2 \times 10^{-4}$  mol/L) 的条件下, 探究溶剂用量对聚合产物相对分子质量的影响, 结果如表 3 所示。

表 3 溶剂用量对聚 1-辛烯相对分子质量的影响  
Table 3 Effect of solvent dosage on the relative molecular weight of polyoctene

溶剂用量/mL	$M_w$	$M_n$	PDI
0	$3.10 \times 10^6$	$5.68 \times 10^5$	5.46
5	$3.23 \times 10^6$	$5.13 \times 10^5$	6.30
10	$3.41 \times 10^6$	$6.74 \times 10^5$	5.05
20	$3.50 \times 10^6$	$6.77 \times 10^5$	5.17
30	$3.40 \times 10^6$	$6.53 \times 10^5$	5.20
40	$3.33 \times 10^6$	$6.36 \times 10^5$	5.23

注: 反应为溶液聚合, 反应单体用量为 20 mL, Ti<sup>4+</sup>浓度为  $5.2 \times 10^{-4}$  mol/L, 溶剂为环己烷, 反应温度为 0 °C, 常压。

由表 3 可知, 随着溶剂用量的增加, 聚合产物的相对分子质量呈现先升高后降低的趋势。本体聚合产物的相对分子质量通常大于淤浆聚合的相对分子质量<sup>[4]</sup>, 但本体聚合反应过程散热困难, 如果反应热难以及时排出, 将导致反应体系温度过高, 相对分子质量下降。溶剂添加量较低时, 反应热可以较好地排出, 溶剂的存在对于产物的相对分子质量增加具有积极意义。而当溶剂的用量继续增加时, 过

量的溶剂会阻碍催化剂活性中心与 1-辛烯单体的接触,进而使相对分子质量降低。对输油减阻剂来说,其相对分子质量越大性能越好。因此,本研究中环己烷的最佳加入量为 20 mL,与聚合单体的体积比为 1:1。

总体来看,通过以上聚合反应后得到的聚烯烃产物相对分子质量分布较宽。其主要原因为,使用的主催化剂为以  $MgCl_2$  为载体的  $TiCl_4$ ,这种催化剂为非均相的 Ziegler-Natta 催化剂,特点为催化活性高,但由于催化剂有多重活性位点,导致相对分子质量分布较宽。

#### 2.1.4 1-辛烯的转化率-聚合时间曲线

在上述最佳反应条件下,对 1-辛烯的聚合时间与聚合产率的关系进行探究,图 1 为 1-辛烯聚合转化率-聚合时间曲线。由图 1 可以看出,聚合初期反应速率较低,聚合时间为 60 min 左右时,反应速度明显加快。当反应时间达到 720 min 以上时,反应速度降低并维持在较低水平,且单体转化率增加幅度不大,反应至 1440 min 时转化率达到 95%以上,且 Ziegler-Natta 催化剂最终转化率约为 95%<sup>[20]</sup>。因此,反应 1440 min 可视为反应完全。

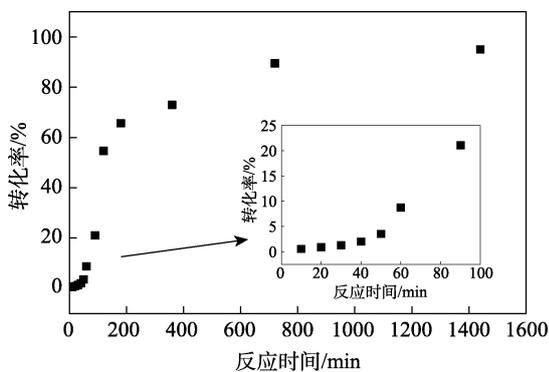


图 1 1-辛烯聚合转化率随聚合时间变化曲线

Fig. 1 Change curve of conversion of 1-octene with polymerization time

#### 2.2 聚合产物的 $^{13}C$ NMR 表征

在优选条件下,分别聚合得到相同数量级(相对分子质量  $3 \times 10^6$ )的聚己烯、聚辛烯、聚癸烯、聚十二烯,并对 4 种聚合物进行  $^{13}C$ NMR 表征,结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,在化学位移 130 左右的烯烃双键区无谱峰,可知聚合反应进行完全,无残留碳碳双键,说明成功合成目标产物。

#### 2.3 聚合产物的热性能分析

聚合产物的热失重曲线如图 3 所示。

由图 3 可以看出,相对分子质量相差不大时,4 种聚合物的热失重曲线基本相同。在 400 °C 以下,聚合物基本无热分解;在 410 °C 以上时聚合物开始分解;由于 4 种聚合物热失重行为基本相似,以聚

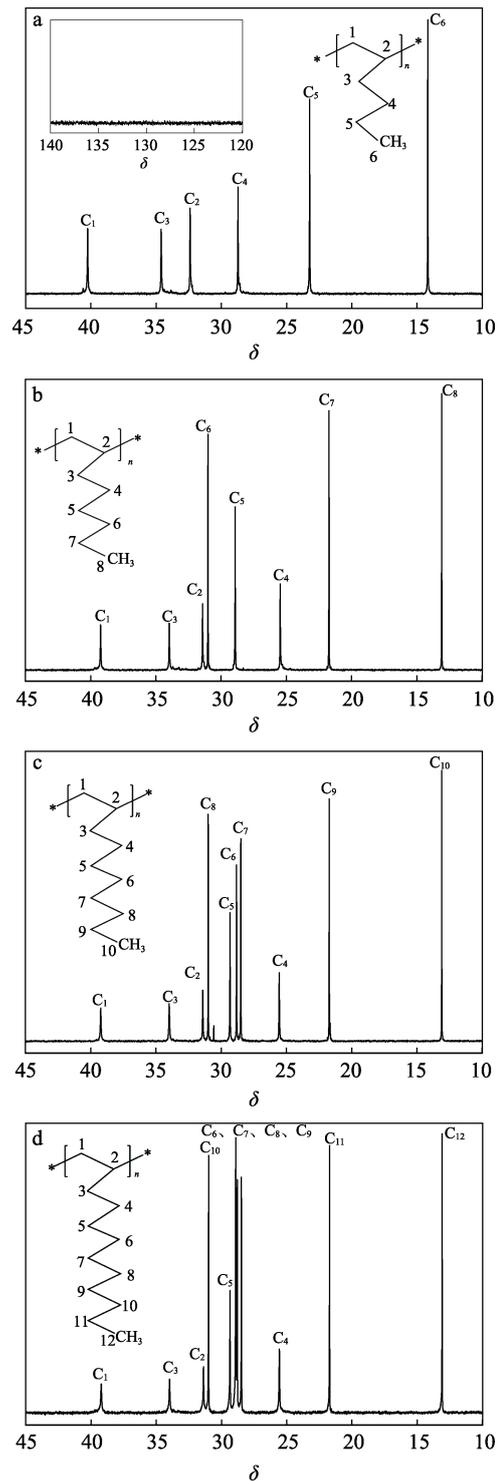


图 2 聚己烯 (a)、聚辛烯 (b)、聚癸烯 (c) 和聚十二烯的 (d)  $^{13}C$ NMR 谱图

Fig. 2  $^{13}C$ NMR spectra of polyhexene (a), polyoctene (b), polydecene (c) and polydodecene (d)

辛烯为例分析 DTG 曲线可以得知,在 430 °C 左右时,聚合物的失重速率达到最大值;在 440 °C 以上,聚合物失重曲线趋于平缓且聚合物基本完全分解。减阻剂的使用温度通常不高于 40 °C。因此,在减阻剂正常使用条件下,聚合物无热分解,性质稳定,可以满足管道运输中的使用要求。

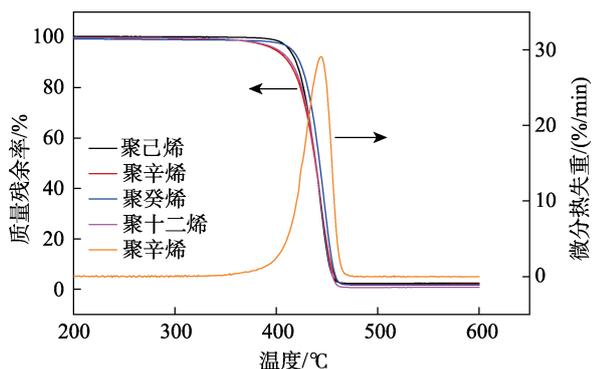


图3 聚己烯、聚辛烯、聚癸烯和聚十二烯的 TGA 曲线及聚辛烯的 DTG 曲线

Fig. 3 TGA curves of polyhexene, polyoctene, polydecene and polydodecene, and DTG curve of polyoctene

4 种聚合物的 DSC 曲线如图 4 所示。

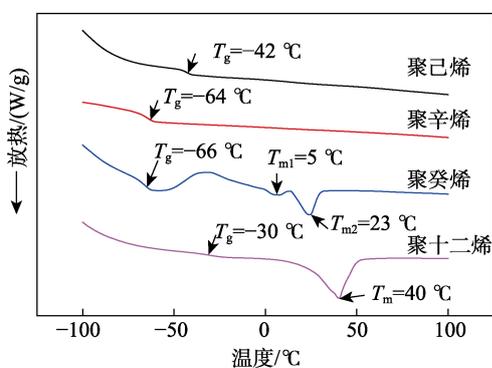


图4 聚己烯、聚辛烯、聚癸烯和聚十二烯的 DSC 曲线  
Fig. 4 DSC curves of polyhexene, polyoctene, polydecene and polydodecene

由图 4 可以看出, 相对分子质量相差不大的 4 种聚合物的热学行为相差较大。聚合物的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 随着侧链长度的增加呈现先降低后升高的趋势。这是聚辛烯和聚癸烯的分子链堆积密度较小, 聚合物内部的自由体积较大引起的<sup>[21]</sup>。并且随着聚合单体侧链长度的增加, 原本处于无定型的聚合物出现熔点 ( $T_m$ ), 可能是聚合物侧链结晶导致的, 并且随着侧链长度的增加, 聚合物的  $T_m$  呈现上升的趋势。其中, 聚癸烯出现高低不同的两个熔点, 这是主链和侧链结晶导致的<sup>[22]</sup>。

#### 2.4 聚合产物的 XRD 分析

聚合物的结晶会影响其在成品油中的溶解性, 选择结晶性较低的聚合物作为减阻剂可以提高溶解性能。对最佳聚合条件聚合的 4 种样品在室温下进行 XRD 测试, 结果如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 室温下, 聚己烯、聚辛烯、聚癸烯 3 种聚合物处于无定型状态, 没有尖锐的衍射峰, 而聚十二烯由于其  $T_m$  为 40 °C 以上, 在室温下存在部分结晶, 在  $2\theta$  为 10° 时有较为尖锐的衍射峰, 在  $2\theta$  为 20° 时的衍射峰也可以视为由两个尖锐

衍射峰叠加而成。这是因为, 侧链长度增加到一定程度后, 高分子侧链会形成结晶<sup>[22-23]</sup>。在室温下, 将 30 mg 聚合物溶于 15 mL 柴油中, 观察聚合物的溶解性, 3 d 后, 聚己烯、聚辛烯、聚癸烯完全溶解且柴油中无块状物, 聚十二烯只有部分溶解; 7 d 后, 聚十二烯完全溶解于柴油中。无定型状态的聚烯烃在成品油中的溶解性更好。所以, 在室温使用条件下, 聚己烯、聚辛烯、聚癸烯作为减阻剂主要成分溶解性可能较好<sup>[24-25]</sup>。

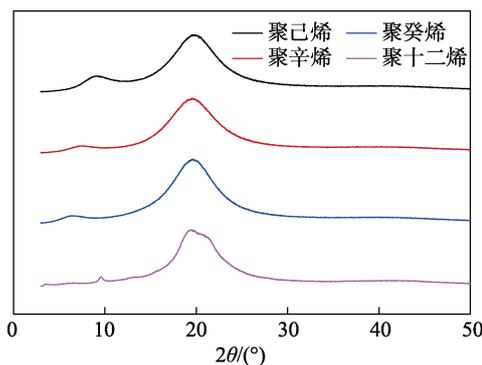


图5 聚己烯、聚辛烯、聚癸烯和聚十二烯的 XRD 曲线  
Fig. 5 XRD patterns of polyhexene, polyoctene, polydecene and polydodecene

#### 2.5 聚合产物的减阻性能测定

实验研究了相同数量级 (相对分子质量  $3 \times 10^6$ ) 的聚己烯、聚辛烯、聚癸烯、聚十二烯, 以及工业化的 HG 减阻剂的减阻率, 5 种聚合物减阻剂的扭矩-时间曲线如图 6 所示。

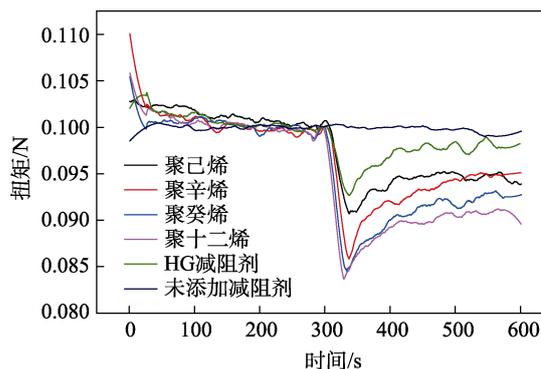


图6 聚己烯、聚辛烯、聚癸烯、聚十二烯和 HG 减阻剂的扭矩-时间曲线

Fig. 6 Torque and time curves of polyhexene, polyoctene, polydecene, polydodecene and domestic HG drag reduction agent

由图 6 可知, 未添加减阻剂时, 扭矩基本保持在 0.100 N, 在 300 s 时加入聚合物减阻剂, 30 s 后, 扭矩急速降低至最低点, 最后扭矩值稳定在一定范围之内。扭矩值最低点对应聚合物减阻剂的减阻率数值采样点, 通过对比扭矩最低点的数值即可比较

聚合物减阻剂的减阻性能, 扭矩越低减阻性能越好。将未添加减阻剂时的扭矩值 0.100 N 与扭矩最低点的数值一同代入公式(1)可以计算出 4 种不同侧链长度的聚合物减阻剂的减阻率分别为: 聚己烯 9%、聚辛烯 14%、聚癸烯 15%、聚十二烯 16%。随着聚烯炔侧链长度的增加, 减阻率呈现升高的趋势, 其中聚十二烯的减阻率可以达到 16%左右。4 种不同侧链长度的聚合物减阻剂减阻率均高于 HG 减阻剂, 减阻性能优异。

### 3 结论

(1) 在反应压力为常压、反应温度为 0 °C 的条件下, 通过对聚合反应条件的探讨, 获得了最佳反应条件: 主催化剂  $\text{TiCl}_4$  浓度为  $5.2 \times 10^{-4}$  mol/L、聚合反应溶剂为环己烷、溶剂用量为 20 mL。由转化率与时间曲线可知, 反应 1440 min 后, 聚合单体基本完全反应。

(2) 聚合物在常温使用条件下不分解, 耐热性良好, 随着聚合单体侧链长度的增加玻璃化转变温度先降低后升高, 聚合物的熔点呈现升高的趋势。在保证较高减阻率的条件下, 选用聚辛烯可以有效避免侧链结晶, 提高溶解性。

(3) 随着聚合物的侧链长度由 4 个碳增加至 10 个碳, 减阻率呈现升高的趋势, 最高减阻率为 16%。

本工作对工业化聚烯炔减阻剂的单体选择及制备工艺有一定的指导作用。

#### 参考文献:

- QI Y J (齐艳杰), LU J Y (陆江银), WANG C X (王春晓). The progress of polymer drag reducer[J]. Journal of Xinjiang University (Natural Science Edition) (新疆大学学报: 自然科学版), 2013, (1): 79-84.
- NIFANT'EV I E, SHLYAKHTIN A V, TAVTORKIN A N, *et al.* The synthesis of ultra-high molecular weight poly(1-hexene)s by low-temperature Ziegler-Natta precipitation polymerization in fluorinated reaction media[J]. Polymer, 2018, 139: 98-106.
- NAKAMURA K, ODAJIMA S, KIZAWA K, *et al.* Drag-reducing effect in solutions of very high molecular weight polystyrene by the rolling ball method[J]. Polymer Journal, 1988, 20(2): 169-173.
- LI G P (李国平), YANG R (杨睿), WANG K H (汪昆华). The new progress of drag reducer in research and production at home and abroad[J]. Oil & Gas Storage and Transportation (油气储运), 2000, 19(1): 3-7.
- L'VOV V S, POMYALOV A, PROCACCIA I, *et al.* Drag reduction by polymers in wall bounded turbulence[J]. Physical Review Letters, 2004, 92(24): 244503.
- TAO L L (陶亮亮), HU R (胡瑞), MA X (马雄), *et al.* Application and development trends of the DRA in oil and gas pipelines[J]. Petrochemical Industry Application (石油化工应用), 2011, 30(4): 8-12.
- LI Y F (李永飞), WANG Y L (王彦玲), CAO X C (曹勋臣), *et al.* Progress in research and application of drag reducer for shale reservoir fracturing[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(1): 1-9.
- CUI Q (崔强), ZHANG J G (张金功), XUE T (薛涛). Synthesis and rheological properties of hydrophobic associated polymer as drag reducing agent[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(1): 149-157.
- BROSTOW W. Drag reduction in flow: Review of applications, mechanism and prediction[J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry, 2008, 14(4): 409-416.
- ASIDIN M A, SUALI E, JUSNUKIN T, *et al.* Review on the applications and developments of drag reducing polymer in turbulent pipe flow[J]. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2019, 27(8): 1921-1932.
- JUBRAN B A, ZURIGAT Y H, GOOSEN A M F A. Drag reducing agents in multiphase flow pipelines: Recent trends and future needs[J]. Petroleum Science and Technology, 2005, 23(11/12): 1403-1424.
- AHMADIO S. Preparation of ultra high molecular weight amorphous poly(1-hexene) by a Ziegler-Natta catalyst[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2016, 27(11): 1523-1529.
- XU Z P (徐志鹏), GAO M Z (高明智), LIU M C (刘明超), *et al.* Preparation of super-high relative molecular weight poly(1-octene) with Ziegler-Natta catalyst[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2018, 47(6): 38-42.
- MA Y H (马艳红), LU J Y (陆江银), ZHU G D (朱桂丹), *et al.* Preparation and performance of the copolymer of 1-pentene and dodecene as drag reducing agent[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2017, 37(3): 84-87, 89.
- KIM C A, JO D S, CHOI H J, *et al.* A high-precision rotating disk apparatus for drag reduction characterization[J]. Polymer Testing, 2000, 20(1): 43-48.
- DAI X D (代晓东), LI B (李冰), YIN S M (印树明), *et al.* Drag reduction and mechanical degradation properties of PEO using a rotating disk apparatus[J]. Science Technology and Engineering (科学技术与工程), 2017, 17(27): 184-189.
- KIM C A, CHOI H J, SUNG J H, *et al.* Effect of solubility parameter of polymer-solvent pair on turbulent drag reduction[J]. Macromolecular Symposia, 2005, 222(1): 169-174.
- KIM C B, YANG K S, CHOI H J, *et al.* Drag reducing effects of polymer additives on coal-water mixture in rotating disk system[J]. Journal of Mechanical Science and Technology, 1993, 7(1): 48-54.
- ZHOU C Y (周春艳), LI H P (李惠萍), HU Z Z (胡子昭), *et al.* Applications of computer simulation in the synthesis of poly-alpha-olefins drag reducing agents[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2017, 37(6): 193-196.
- NAYERI H H, TAROMI F A, HEMMATI M, *et al.* Preparation method of superactive Ziegler-Natta catalysts to produce ultra-high molecular weight amorphous poly(1-octene), poly(1-decene), and their copolymers[J]. Journal of Coordination Chemistry, 2014, 67(19): 3270-3278.
- WANG J S, PORTER R S, KNOX J R. Physical properties of the poly(1-olefin)s. Rheological behavior and dilute solution properties[J]. Polymer Journal, 1978, 10(6): 619-628.
- SHIRBAKHT S, MIRMOHAMMADI S A, DIDEHBAN K, *et al.* Effects of monomer length on  $\alpha$ -olefins polymerization using a conventional Ziegler-Natta catalyst[J]. Advances in Polymer Technology, 2018, 37(7): 2588-2596.
- KOVAL N V, IVANYUK A V, SHKLYARUK B F, *et al.* Polymer compositions based on polyethylene and poly(1-hexene)[J]. Polymer Science Series B, 2007, 49(9/10): 253-255.
- FISCHLSCHWEIGER M, ENDERS S. A theory for solubility of semicrystalline and branched polymers in one solvent[J]. Macromolecules, 2014, 47(21): 7625-7636.
- VAN KREVELEN D W, TE NIJENHUIS K. Properties of polymers[M]. 4th ed. Amsterdam, Elsevier, 2009: 219-220.