

http://pmse.scu.edu.cn

## EVA-g-MAH 聚合物降凝剂的制备及性能

张丽娜, 孙征楠, 荆国林, 刘晓燕, 刘洋, 杨依海

(东北石油大学 化学化工学院 石油与天然气化工省高校重点实验室, 黑龙江 大庆 163318)

**摘要:**为减少原油运输的能耗,结合大庆高蜡原油的特点,以偶氮二异丁腈(AIBN)为引发剂,采用溶液接枝方法将马来酸酐(MAH)接枝到乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)上,制备出EVA-g-MAH(EVAM)聚合物降凝剂,探究了不同条件下合成的EVAM聚合物降凝剂对模拟油凝点和黏度的影响。研究表明,选用VA质量分数为33%的EVA,AIBN含量为单体质量的0.3%, $m_{EVA}:m_{MAH}=1:5$ ,反应温度在60℃,反应时间为5.5 h时,模拟油凝点可以从34℃降至17℃,32℃时黏度由2399 mPa·s降至4.8 mPa·s;21℃时,添加600 mg/kg EVAM的模拟油黏度仅为837.4 mPa·s,相较于添加相同剂量EVA( $w(VA)=33%$ )的模拟油黏度进一步降低了67.86%。结合偏光显微镜分析表明,EVAM降凝剂的添加干扰了模拟油中蜡晶的生长方向,进一步提高了蜡晶之间的分散性,使其不易形成三维网状结构,改善了模拟油在低温时的流动性。

**关键词:**降凝剂;模拟油;接枝聚合;蜡晶形态

**中图分类号:** 文献标识码:A 文章编号:1000-7555(2023)03-000-

石油是一种与人类社会息息相关的不可再生能源,它涉及到人类生活的方方面面,各个工业部分都离不开原油产品<sup>[1]</sup>。大庆原油主要为石蜡基原油,此类原油的特点为凝点高,低温时流动性较差<sup>[2]</sup>。随着温度持续下降,石蜡在原油中逐渐沉淀,形成稳定的蜡晶体<sup>[3]</sup>。由于石蜡结晶沉淀在管道内壁,对石油的输送带来了困难。为了克服原油运输中的难题,降低能源消耗,一般采取加入降凝剂的方法。EVA是目前工业上应用最广泛的降凝剂<sup>[4]</sup>。为了进一步提高乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)降凝剂的作用效果,常通过接枝改性引入长链烷烃或极性基团来增强其与蜡晶的作用效果,从而进一步改善蜡油的低温流动性<sup>[5]</sup>。

研究表明,聚合物降凝剂分子中的极性基团是影响降凝剂作用效果的重要因素,当蜡晶吸附在降凝剂分子表面上时,降凝剂中的极性基团可以对其它蜡晶起到排斥作用,从而阻碍蜡晶与其它蜡晶之间的团聚,让蜡晶之间的分散性得以提高,使原油

的流动性得以改善<sup>[6]</sup>。马来酸酐(MAH)是一种重要的基础有机化工原料,可以与多种单体合成聚合物,被广泛应用于蜡油降凝剂的合成,对于蜡沉积有很好的抑制效果<sup>[7]</sup>。Liu等<sup>[8]</sup>采用MAH、VA、丙烯酸十八酯(SA)等进行了实验,合成了新型降凝剂PPD-3,发现该降凝剂能有效地降低汉江原油的凝点,并表明是PPD-3降凝剂分子中的酸酐基团与原油中的胶质或沥青质之间发生反应,生成了新的大分子,改变了蜡结晶过程,从而显著改善了原油流动性。Chen等<sup>[9]</sup>利用自由基聚合的方法制备了马来酸酐-甲基丙烯酸苄酯的二元共聚物,并利用长链脂肪胺和脂肪醇对共聚物进行侧链修饰合成一系列改性共聚物降凝剂,可以有效改善柴油的低温流动性。塑料工业生产中,常通过MAH改性EVA(EVA-g-MAH)作为复合材料的增容剂使用,提高复合材料各组元间的相容性,从而达到提高复合材料综合性能的目的<sup>[10-12]</sup>。但该类改性聚合物在原油降凝领域的研究相对较少,研究EVA-g-MAH(EVAM)增强

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2023.0044

收稿日期:2022-05-31

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52076036)

通讯联系人:孙征楠,主要从事油田化学品合成及应用研究,E-mail: sunzhengnan@nepu.edu.cn;

荆国林,主要从事油田化学品合成及应用研究,E-mail: jglxueshu@yeah.net

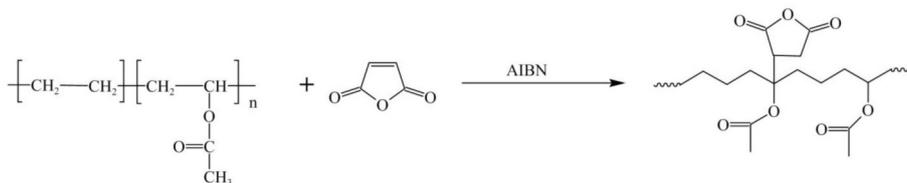


Fig.1 Synthesis route of EVAM

EVA 降凝作用的效果及机制,不仅有利于提高 EVA 类聚合物降凝剂对高蜡原油的适用性,而且有利于解决现阶段开发纳米复合降凝剂时纳米粒子和聚合物之间相容性差的问题,为开发高效纳米复合降凝剂提供新思路。

本文利用溶液接枝方法制备了 EVAM 聚合物降凝剂,以含蜡模拟油为研究对象,探究了不同合成条件的聚合物降凝剂对模拟油的凝点、黏度的影响,并结合蜡晶形貌的变化对 EVAM 与蜡晶的作用机制进行了分析。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

EVA ( $w_{VA}=15\%, 26\%, 28\%, 33\%, 40\%$ ):工业级,日本三井化学公司;甲苯、甲醇:分析纯,天津市大茂化学试剂厂;偶氮二异丁腈(AIBN)、马来酸酐(MAH):分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;-35#柴油:工业级,中国石油股份有限公司;58#石蜡:工业级,大庆石化。

偏光显微镜:德国 ZEISS 公司;凝点测试仪:上海东明玻璃仪器有限公司;TENSOR27 红外光谱仪:德国 Bruker 公司;DV-II+Pro 旋转黏度计:美国 Brookfield 公司;核磁共振仪:BrukerAV300MHz,德国布鲁克科学仪器有限公司。

### 1.2 制备模拟油

将一定量大庆石化 58#石蜡溶于-35#柴油中并在 60 °C 搅拌 2 h,制得含蜡量为 20% 的模拟油。

### 1.3 制备改性 EVAM 聚合物降凝剂

取 1 g EVA 分别与不同质量的 MAH ( $m_{EVA}:m_{MAH}=1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7$ )溶于 50 mL 甲苯中,并在氮气保护下在一定温度搅拌 30 min,待完全溶解后分别加入一定剂量引发剂 AIBN (0.1%, 0.2%, 0.3%, 0.4%, 0.5%),反应体系由无色透明逐渐转变为黄色溶液,反应完毕后将产物加入冰甲醇中不断搅拌并用布氏漏斗抽滤,产物放入 80 °C 真空干燥箱烘干除去少量溶剂,得到改性后 EVAM 产物。聚合反应方程式如 Fig.1 所示。

## 1.4 测试与表征

**1.4.1 凝点测试:**参照中国石油天然气行业标准 SY/T 0514-2009 的方法进行凝点测试。

在 60 °C 恒温,将加剂前后的模拟油样品预热 30 min,装入测试管至刻度线处,以 1 °C/min 的冷却速度降至 40 °C,每降 1 °C 取出测试管并观察模拟油的流动性,直到将试管水平放置 5 s 时,模拟油样品不流动时的最高温度记录为凝点,平行 3 次实验。

**1.4.2 黏温曲线测试:**选择具有加热/冷却系统的黏度计(恒定剪切速率为 20  $s^{-1}$ ),在 60 °C 恒温,将加剂前后的模拟油预热 30 min 后,将模拟油样品装入测试圆筒中,使油样达到转子刻度线处。循环水浴 60 °C 恒温 10 min 后,以 1 °C/min 的冷却速度将油样降至 20 °C,并记录降温过程的黏温曲线。

**1.4.3 偏光显微镜分析:**首先将加剂前后的模拟油在 60 °C 恒温预热 30 min,然后将载玻片和盖玻片同时预热,用玻璃棒将预热后的油样滴 1 滴于载玻片上,并将盖玻片盖在油样上。以 0.5 °C/min 的冷却速度降至 15 °C,观察加剂前后蜡晶的形貌变化。

**1.4.4 傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR):**使用傅里叶变换红外光谱分析仪对 EVAM 降凝剂进行红外光谱分析,采用 KBr 压片法。测量范围在波数 400~4000  $cm^{-1}$  之间,扫描次数为 15 次,分辨率为 0.4  $cm^{-1}$ 。

**1.4.5 核磁共振波谱分析:**采用布鲁克科学仪器有限公司的 BrukerAV300MHz 核磁共振仪器对聚合物的结构进行表征。溶剂为氘代氯仿( $CDCl_3$ ),内标物为四甲基硅烷(TMS)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 EVA-g-MAH 聚合物的表征

聚合产物的 FT-IR 分析如 Fig.2 所示。与 EVA 相比, EVAM 聚合物的谱图在 1855  $cm^{-1}$  处出现了新的吸收峰,是 MAH 中 C=O 基团的不对称伸缩振动峰,在 1778  $cm^{-1}$  处为 MAH 中 C=O 基团的对称伸缩振动峰,在 1615  $cm^{-1}$  左右没有 C=C 的吸收峰,证明产物中没有未反应的 MAH,过量的 MAH 已经被除去,确定了 MAH 接枝到 EVA 分子上。

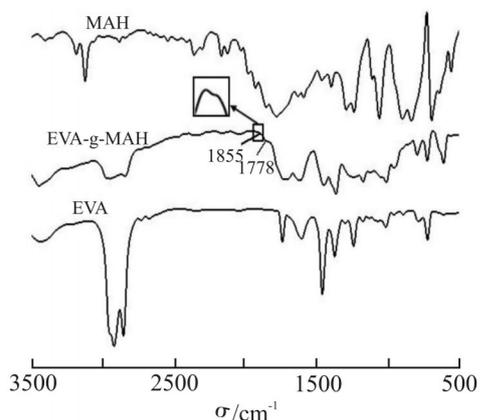


Fig.2 FT-IR spectra of MAH, EVA and EVA-g-MAH

Fig.3 为 EVA 与 EVAM 聚合物的  $^1\text{H-NMR}$ , 从 Fig.3(b) 中可以观察到, 在  $\delta 3.68$  处出现了新的特征峰, c 为 MAH 双键打开与侧链上酯基相连的五元环上 H 的特征峰, 并结合红外谱图的数据, 由此可

表明, MAH 中的双键已经成功打开并接枝在 EVA 分子主链的叔碳氢原子, 这为接枝聚合反应提供了证据。

根据参考文献计算聚合反应接枝率<sup>[13]</sup>, 通过计算接枝前后 EVA 分子中 VA 上的  $\text{H}^a$  和  $\text{H}^b$  积分曲线面积的变化, a 峰 ( $\delta 4.86, 4.85, 4.84$ ) 与 b 峰 ( $\delta 2.03$ ) 处信号峰积分面积进行计算, 得到不同接枝率的聚合物 (摩尔分数 6.2%~12.2%)。

## 2.2 不同 VA 含量的 EVA 降凝剂的筛选

EVA 降凝剂中 VA 含量对模拟油的降凝效果影响较大。VA 可以为蜡晶分子间提供分子间排斥力, 但 VA 含量低, 降凝剂不能充分与蜡晶结合, 降凝效果差; VA 含量过高, 降凝剂与蜡晶作用减弱<sup>[14]</sup>。Fig.4 为添加不同 VA 含量的 EVA 降凝剂分别在不同添加剂浓度下对模拟油凝点的作用效果。

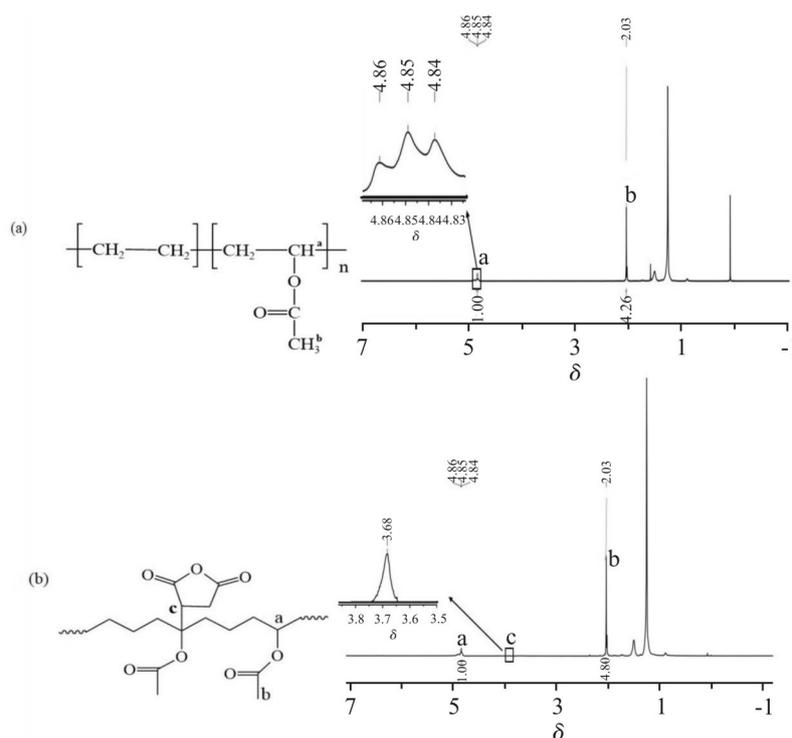


Fig.3  $^1\text{H-NMR}$  spectra and their assignment of (a) EVA and (b) EVAM

从 Fig.4 中可以看出, EVA 降凝剂可以降低模拟油的凝点, 但 VA 含量对 20% 含蜡量的模拟油降凝效果存在明显差异; 其中 VA 质量分数为 33% 和 40% 的 EVA 降凝剂对模拟油的凝点有作用效果。当 VA 质量分数为 33% 时, 600 mg/kg 下凝点可达到 23  $^{\circ}\text{C}$ , 降幅为 11  $^{\circ}\text{C}$ ; 当 VA 质量分数为 40% 时, 600 mg/kg 下凝点可达到 26  $^{\circ}\text{C}$ , 降幅为 8  $^{\circ}\text{C}$ , 相较于 VA 质量分数

为 33% 的 EVA 降凝剂凝点有所上升, 其主要原因是 EVA 中长链烷基的比重减小, 破坏了 EVA 中长链烷基与模拟油中蜡晶的空间位阻作用, 结晶度变低<sup>[15]</sup>; 同时 VA 含量的增加导致 EVA 降凝剂在油中的溶解性变差。为了进一步加强 EVA 降凝剂的降凝效果, 通过对 EVA 进行接枝改性, 在长链上引入酸酐基团。因此, 后续研究都选用 VA 质量分数为 33% 的

EVA。

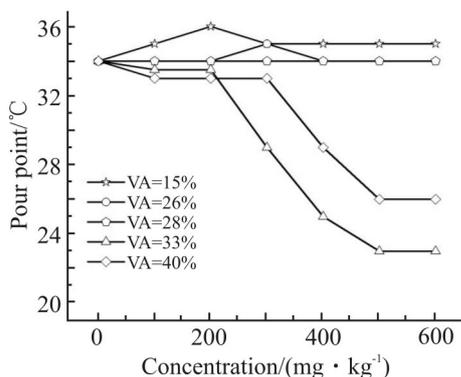


Fig.4 Pour point of model oil determined by adding different VA contents at different concentration

### 2.3 合成反应条件对 EVA-g-MAH 聚合物降凝效果的影响

**2.3.1 引发剂用量:**初步选用 VA 质量分数为 33% 的 EVA,  $m_{\text{EVA}}:m_{\text{MAH}}=1:5$ , 聚合反应温度为  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 聚合反应时间为 6 h 的条件下, 进行改性 AIBN 含量的单因素实验。Fig.5 为添加不同含量的 AIBN 合成的 EVAM 聚合物降凝剂分别在不同加剂浓度下对模拟油凝点的作用效果; 随着 AIBN 用量的增大, 降凝效果呈现先增大后减小的趋势; 当 AIBN 用量为 0.3% 时, EVAM 聚合物降凝剂对模拟油的凝点达到最佳效果, 当 AIBN 用量较低时, 不容易引发接枝反应的发生; 但当 AIBN 用量过高时, 接枝反应更容易发生的同时也使得交联副产物增多<sup>[16]</sup>, 从而导致降凝效果下降。

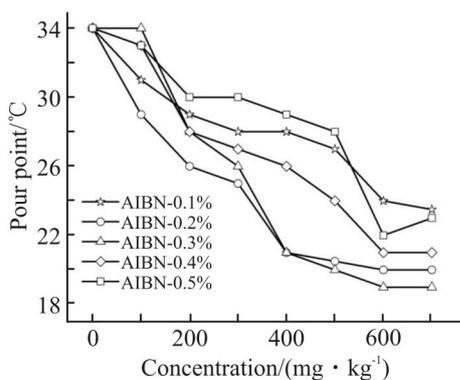


Fig.5 Pour point of model oil determined by adding different AIBN contents at different concentrations

**2.3.2 MAH 用量:**初步选用 VA 质量分数为 33% 的 EVA, AIBN 含量为 0.3%, 聚合反应温度为  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 聚合反应时间为 6 h 的条件下, 进行改性 MAH 含量的单因素实验。Fig.6 为添加不同含量的 MAH 合成的 EVAM 聚合物降凝剂分别在不同加剂浓度下对模拟

油凝点的作用效果。当  $m_{\text{EVA}}:m_{\text{MAH}}=1:5$  时, EVAM 聚合物降凝剂对模拟油的凝点达到最佳效果; 当蜡晶增长到一定程度时, 体系中在 MAH 极性基团的作用下, 对蜡晶起到了一定的排斥作用, 阻碍蜡晶与其它蜡晶之间的团聚, 并减弱了蜡晶的析出, 增大了蜡晶之间的分散性, 通过干扰蜡晶的生长方向, 改变了蜡晶结构进一步减少形成三维网状结构; 但当 MAH 单体浓度过高时, MAH 单体可能会发生自聚, 并消耗了一部分自由基, 降凝效果并不好, 同时极性过高时, 降凝剂与模拟油之间的溶解性下降, 不利于降凝剂与模拟油之间的作用, 不易与蜡晶发生共晶作用, 使得降凝效果反而下降。

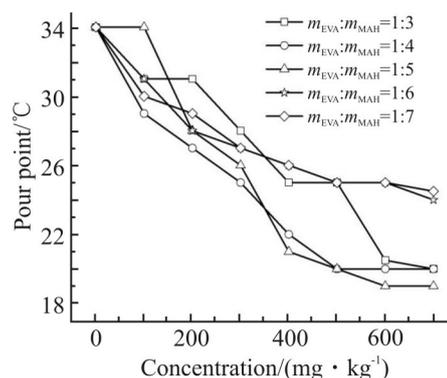


Fig.6 Pour point of model oil determined by adding different MAH contents at different concentrations

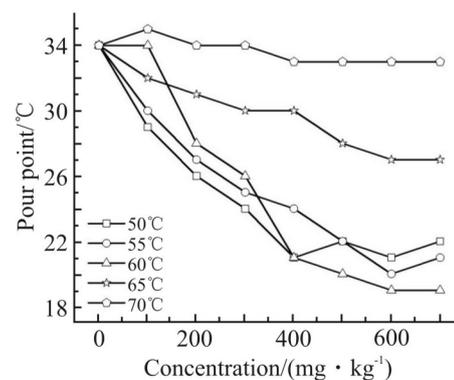


Fig.7 Pour point of model oil determined by adding different reaction temperature at different concentrations

**2.3.3 聚合反应温度:**初步选用 VA 质量分数为 33% 的 EVA, AIBN 含量为 0.3%,  $m_{\text{EVA}}:m_{\text{MAH}}=1:5$ , 反应时间为 6 h 的条件下, 进行改性反应温度的单因素实验。Fig.7 为不同聚合反应温度下合成的 EVAM 聚合物降凝剂分别在不同加剂浓度下对模拟油凝点的作用效果。随着聚合反应温度的升高, 降凝效果呈现先增大后减小的趋势; 当聚合反应温度达到  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, EVAM 聚合物降凝剂对模拟油的凝点达到

最佳效果。反应温度对聚合速率有较大的影响,当反应温度较低时,AIBN不能完全分解,会导致接枝率降低<sup>[17]</sup>;升高温度,加速AIBN分解,从而聚合速率增大,聚合反应完全;在AIBN含量一定的情况下,继续升高反应温度,将会提高AIBN的分解速率,体系中自由基在短时间内就被完全分解,体系中交联副反应也更容易发生,导致聚合物与模拟油之间的溶解性下降,降凝效果反而变差。

**2.3.4 聚合反应时间:**初步选用VA质量分数为33%的EVA,AIBN含量为0.3%, $m_{EVA}:m_{MAH}=1:5$ ,聚合反应温度为60℃的条件下,进行改性反应时间的单因素实验。Fig.8为不同聚合反应时间合成的EVAM聚合物降凝剂分别在不同加剂浓度下对模拟油凝点的作用效果。随着聚合反应时间的延长,降凝效果呈现先增大后减小的趋势;当聚合反应时间达到5.5 h时,EVAM聚合物降凝剂对模拟油的凝点达到最佳效果,凝点为17℃,降幅可达到17℃。随着聚合反应时间的延长,体系中单体浓度逐渐降低,聚合物浓度不断增大;但反应时间过长,AIBN已经完全分解成自由基,体系中EVA分子链上接枝的MAH变多,导致聚合物极性过高,从而与模拟油的溶解性变差,降凝效果反而下降。

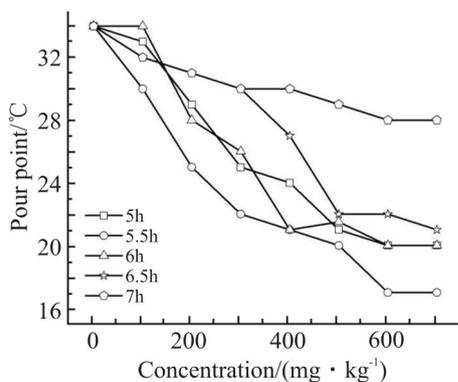


Fig.8 Pour point of model oil determined by adding different reaction time at different concentrations

Fig.9为以模拟油为基础,根据EVA和EVAM(5.5 h)聚合物的凝点测试,评价降凝剂的降幅效果。从图中可以看出,EVAM聚合物降凝剂在凝点性能优于EVA降凝剂,在100 mg/kg和200 mg/kg下,EVA降凝剂对模拟油的凝点没有作用效果,降幅为0.5℃;而EVAM(5.5 h)聚合物降凝剂相较于EVA降凝剂在小剂量下明显降低了模拟油的凝点,在100 mg/kg和200 mg/kg下降幅分别为4℃和9℃。加剂浓度在300 mg/kg下,EVAM聚合物降凝剂比EVA降凝剂降幅多7℃,加剂浓度在600 mg/kg下,EVAM聚合物降凝剂比EVA降凝剂降幅多5℃,

证明了EVA接枝MAH实验的成功。

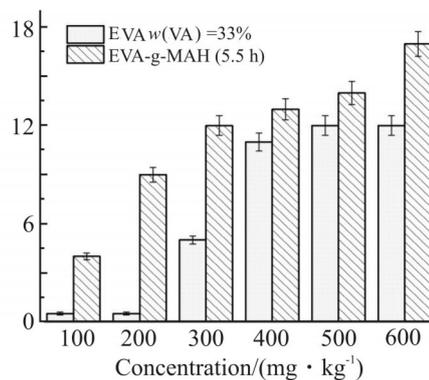
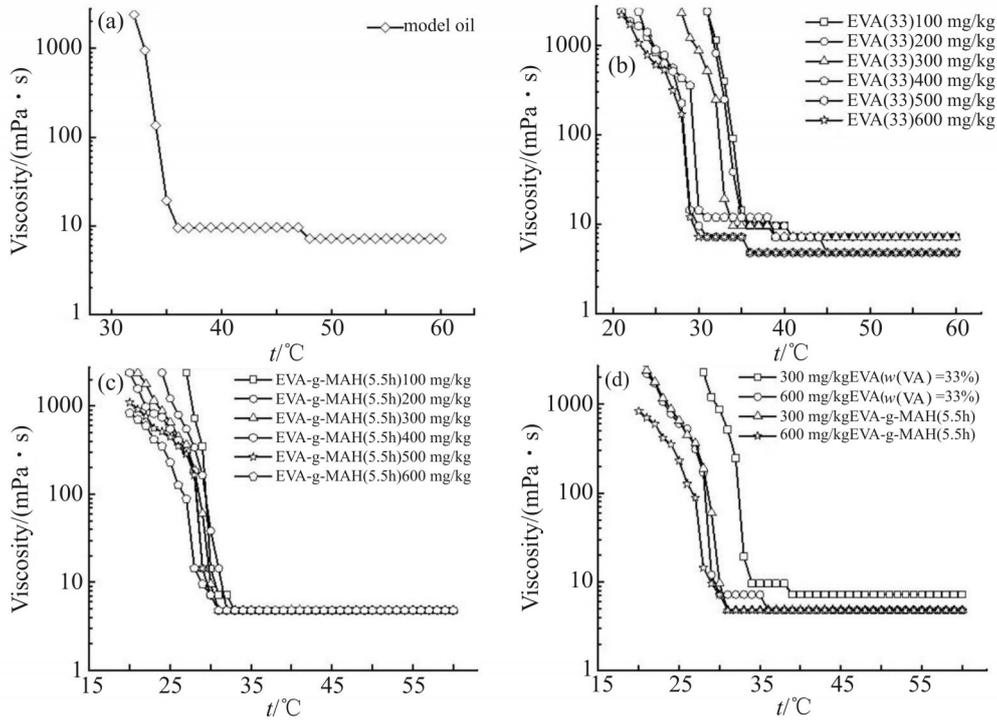


Fig.9 Pour point reduction of model oil with different concentrations of PPDs(EVA and EVAM)

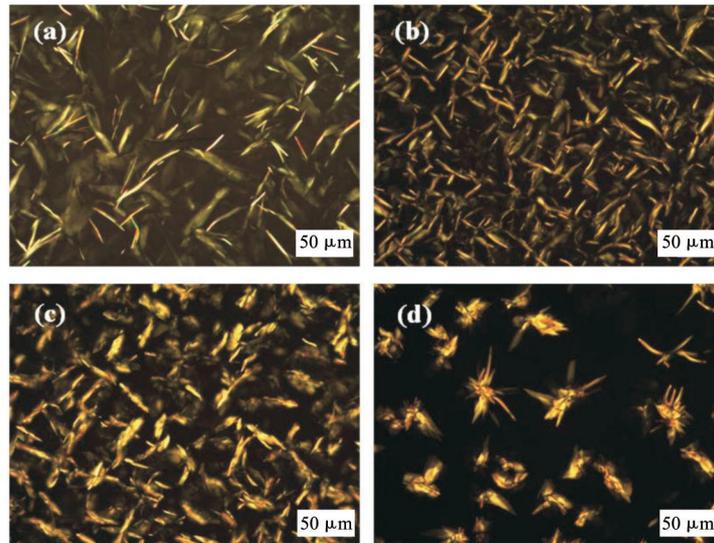
综上所述,选用VA质量分数为33%的EVA,AIBN含量为单体质量的0.3%, $m_{EVA}:m_{MAH}=1:5$ ,聚合反应温度在60℃,聚合反应时间为5.5 h时,合成的EVAM聚合物表现出较好的降凝效果。在加剂量为600 mg/kg下,凝点为17℃,降幅可达17℃,并进一步研究此条件下的降黏效果。

#### 2.4 黏温曲线分析

选取降凝效果最优合成条件下制备的EVAM聚合物,进行降黏性能分析。添加降凝剂前后的模拟油黏温曲线的变化如图10所示。由Fig.10(a)中可以看出,未添加降凝剂的模拟油随着温度的降低在35℃时黏度开始急剧上升,32℃时黏度已经达到2399 mPa·s。对于添加未改性EVA降凝剂的模拟油,从Fig.10(b)中可以看出,加入小剂量的EVA降凝剂的油样黏度没有太大变化,当进一步增大加剂量时油样黏度开始有所降低,当加剂量为600 mg/kg下,21℃时油样的黏度为2202 mPa·s。而对于添加改性后的EVAM聚合物降凝剂的模拟油,如图10(c)所示,在不同加剂浓度下油样的黏度均比未改性EVA降凝剂的黏度低;值得注意的是,在小加剂量下,相较于加入EVA降凝剂油样的黏度由35℃降到30℃才开始急剧上升,这可能是因为当温度低于蜡析出温度时,模拟油中蜡晶逐渐析出导致模拟油从牛顿流体转变为非牛顿流体,随着析蜡量的增加模拟油的黏度大幅度上升,而马来酸酐中酸酐基团的引入可能在一定程度上抑制了蜡晶的析出,从而让模拟油黏度上升过程滞后;加剂量在600 mg/kg下,32℃时油样黏度为4.8 mPa·s,相比未加剂的模拟油黏度降低了2394.2 mPa·s,降黏率达到了99.79%;同时在20℃时油样的黏度仅为837.4 mPa·s。从Fig.10(d)可以明显发现,加入EVAM聚合物降凝剂相比加入未改性EVA降凝剂在



**Fig.10 Viscosity-temperature curves of model oil with 20% wax content without added and PPDs added** (a):model oil;(b):unmodified EVA( $w(\text{VA})=33\%$ ) PPDs at different concentrations;(c):EVAM(5.5 h) PPDs at different concentrations;(d):EVA and EVAM(5.5 h) PPDs with the concentrations of 300 mg/kg and 600 mg/kg



**Fig.11 Influence of (a)model oil (b)model oil with 600 mg/kg EVA( $w_{\text{VA}}=33\%$ ), (c)model oil with 600 mg/kg EVA( $w(\text{VA})=40\%$ ), (d)model oil with 600 mg/kg EVAM(5.5 h) on the crystal morphologies of model oil wax before and after adding additives**

很大程度上降低了模拟油的黏度,并在低温时相较于加入EVA降凝剂的油样黏度变化趋势更趋于平缓;当加剂量为600 mg/kg下,21 °C时添加EVAM聚合物降凝剂的油样黏度为707.7 mPa·s,相比添加EVA降凝剂的油样黏度进一步降低了67.86%。综上所述, EVAM聚合物降凝剂的加入能进一步改善蜡油

的低温流动性,与凝点测试结果相一致。

## 2.5 蜡晶形态

凝点和黏温曲线测试结果显示, EVAM接枝聚合物系列中EVAM(5.5 h)的降凝效果最佳,黏度降低幅度最大,因此后续测试EVAM接枝聚合物以EVAM(5.5 h)的样品测试,为了进一步分析改性后

的降凝剂与模拟油之间的作用效果,通过偏光显微镜观察了模拟油加剂前后蜡晶形貌的变化。如图11(a)所示,在未加任何降凝剂的模拟油中,蜡晶呈现针状、片状且松散,易形成三维网状结构,致使油样的流动性降低。Fig.11(b)为添加了600 mg/kg的EVA( $w_{VA}=33\%$ )降凝剂的油样,蜡晶由针状变为棒状,尺寸变短,由于VA的作用,提高了蜡晶之间的分散性。Fig.11(c)为加入了600 mg/kg的EVA( $w_{VA}=40\%$ )降凝剂的油样,可以发现蜡晶之间的分散性相较于EVA( $w_{VA}=33\%$ )降凝剂的更好,但在同样温度时油样中蜡析出的含量比EVA( $w_{VA}=33\%$ )降凝剂的更多,这造成了蜡晶彼此之间的黏附力增大,降凝剂分子互相缠结,蜡晶更容易聚集成三维网状结构,证实了VA含量过高,导致降凝剂分子在油相中的溶解性变差,凝点反而升高。Fig.11(d)为添加了600 mg/kg EVAM(5.5 h)降凝剂的油样,可以明显看出蜡晶之间变得更加紧凑,由原来的针状逐渐变为簇状,像“蒲公英”似生长,尺寸也逐渐变小,尤其是油样中的空隙变得更大,有利于油样在低温时的流动性,降低了凝点。析出蜡晶的数量也在变小,降凝剂的添加干扰了蜡晶的生长,使油样中蜡晶不易形成三维网状结构,从而降低了模拟油的凝固点。

这可能是由于EVAM聚合物降凝剂分子与蜡晶之间共晶生长,当整个体系的温度低于模拟油中蜡析出温度时,EVAM聚合物降凝剂中的非极性部分(烷基链)与模拟油中的蜡晶共晶析出,而极性部分(酸酐基团)诱导蜡晶的生长方向,使蜡晶吸附在降凝剂分子上,减少了蜡晶与其它蜡晶之间的团聚,并且提高了蜡晶之间的分散性,阻碍了蜡晶的进一步析出,使其不易缠绕成三维网状结构。

### 3 结论

本文以甲苯为溶剂,AIBN为引发剂利用溶液接枝方法成功制备了EVAM聚合物降凝剂,结果表明:

(1)通过红外谱图和核磁氢谱的表征,成功制备出EVAM聚合物降凝剂。

(2)EVAM(5.5 h)聚合物降凝剂可以使模拟油的凝点从34 °C降至17 °C,32 °C时油样黏度由2399 mPa·s降至4.8 mPa·s,21 °C时,添加600 mg/kg EVAM的模拟油黏度仅为837.4 mPa·s,相较于添加相同剂量EVA( $w_{VA}=33\%$ )的模拟油黏度进步一降低了67.86%。

(3)当加剂浓度为600 mg/kg时,观察加剂前后模拟油的蜡晶形貌变化,发现蜡晶之间变得更加紧凑,尤其是油样中的空隙变得更大,这是由于EVAM聚合物降凝剂与蜡晶之间发生共晶作用,干扰了蜡晶的生长方向,阻碍了蜡晶的进一步析出,从而使蜡晶之间不易形成三维网状结构,降低凝固点。

在今后的工作中,一方面可以通过引入其他极性基团,进一步提升EVA降凝剂对高蜡原油的适用性,另一方面可在此研究的基础上利用引入的极性基团增强聚合物与纳米粒子间的相容性,开发新型高效纳米复合降凝剂。

### 参考文献:

- [1] Yu H, Sun Z, Jing G, *et al.* Effect of a magnetic nanocomposite pour point depressant on the structural properties of Daqing waxy crude oil[J]. *Energy Fuels*, 2019, 33: 6069-6075.
  - [2] Liu Y, Sun Z, Jing G, *et al.* Synthesis of chemical grafting pour point depressant EVAL-GO and its effect on the rheological properties of Daqing crude oil[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 223: 107000.
  - [3] Huang Z, Pu X, Hu J, *et al.* Study on structure control and pour point depression mechanism of comb-type copolymers[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2021, 39: 777-794.
  - [4] Yang F, Xiao Z, Yao B, *et al.* Influences of different functional groups on the performance of polyoctadecyl acrylate pour point depressant[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2016, 34: 1712-1719.
  - [5] Li N, Wu W, Mao G. Effect of modified ethylene vinyl acetate copolymers pour point depressants on flow properties of crude oil and corresponding mechanism analysis[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 630: 127602.
  - [6] Mao J, Kang Z, Yang X, *et al.* Synthesis and performance evaluation of a nanocomposite pour-point depressant and viscosity reducer for high-pour-point heavy oil[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34: 7965-7973.
  - [7] Li W, Li H, Da H, *et al.* Influence of pour point depressants (PPDs) on wax deposition: a study on wax deposit characteristics and pipeline pigging[J]. *Fuel Processing Technology*, 2021, 217: 106817.
  - [8] Liu T, Fang L, Liu X, *et al.* Preparation of a kind of reactive pour point depressant and its action mechanism[J]. *Fuel* 2015; 143: 448-454.
  - [9] Chen F, Liu J, Yang T, *et al.* Influence of maleic anhydride-co-methyl benzyl acrylate copolymers modified with long-chain fatty amine and long-chain fatty alcohol on the cold flow properties of diesel fuel[J]. *Fuel*, 2020, 268: 117392.
  - [10] 赵梓年, 王蕊, 梁李爽. 助剂对EVA胶膜黏接性能与耐老化性能的影响[J]. *天津科技大学学报*, 2013, 28(6): 32-35.
- Zhao Z N, Wang R, Liang L S. Effects of auxiliaries on the bond property and aging resistant properties of EVA sheet[J]. *Journal of Tianjin University of Science and Technology*, 2013, 28(6):

- 32-35.
- [11] 金世龙, 崔崑, 毛国梁, 等. EVA-g-MAH的制备及在聚合物共混相容中的应用[J]. 化工进展, 2018, 37(9): 3562-3567.  
Jin S L, Cui K, Mao G L, *et al.* The preparation of EVA-g-MAH and its application in the compatible blending of polymers[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(9): 3562-3567.
- [12] 高喜平, 陆昶, 陈峰, 等. 增容剂EVA-g-MAH对乙烯-醋酸乙烯共聚物/聚酰胺6阻燃合金性能的影响[J]. 化工新型材料, 2020, 48(3): 125-128.  
Gao X P, Lu C, Chen F, *et al.* Influence of EVA-g-MAH compatibilizer on property of EVA/PA6 flame retardant alloy[J]. New Chemical Materials, 2020, 48(3): 125-128.
- [13] 郭淑凤, 关中原, 胡星琪, 等. EVA接枝共聚物的合成及其降凝性能评价[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2009, 31(6): 143-147.  
Guo S F, Guan Z Y, Hu X Q, *et al.* Study on the synthesis and pour-point depressing properties of EVA graft copolymer[J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science and Technology Edition), 2009, 31(6): 143-147.
- [14] 杨飞, 穆中华, 李传宪, 等. 不同极性的乙烯-醋酸乙烯酯共聚物对原油中沥青质分散稳定性的影响[J]. 石油学报(石油加工), 2020, 36(03): 510-518.  
Yang F, Mu Z H, Li C X, *et al.* Effect of ethylene-vinyl acetate copolymers with different polarities on asphaltene dispersion stability in crude oil[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing), 2020, 36(3): 510-518.
- [15] 史鑫. PMSQ/EVA复合降凝剂对青海含蜡原油作用效果研究[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2018.  
Shi X. Study on the effect of PMSQ/EVA composite pour point depressant on Qinghai waxy crude oil[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2018.
- [16] 张宪君, 王莉, 王俊程, 等. EVA-g-MAH的制备及作为膜状胶黏剂的初步应用[J]. 塑料, 2021, 50(3): 147-151.  
Zhang X J, Wang L, Wang J C, *et al.* Preparation of EVA-g-MAH and its preliminary application as film adhesive[J]. Plastics, 2021, 50(3): 147-151.
- [17] 金姗姗. PO/EVA-g-MAH/IFR阻燃电缆料的制备与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2019.  
Jin S S. Preparation and properties of PO/EVA-g-MAH/IFR flame retardant cable compound[D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2019.

## Preparation and Properties of EVA-g-MAH Polymer Pour Point Depressant

Lina Zhang, Zhengnan Sun, Guolin Jing, Xiaoyan Liu, Yang Liu, Yihai Yang

(Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, College of Chemistry & Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

**ABSTRACT:** In order to reduce the energy consumption of crude oil transportation, combined with the characteristics of Daqing high-wax crude oil, azobisisobutyronitrile (AIBN) was used as initiator, maleic anhydride (MAH) was grafted onto ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) by chemical grafting method to prepare EVA-g-MAH(EVAM) polymer pour point depressants(PPDs). The effects of EVAM polymer PPDs synthesized under different conditions on the pour point and viscosity of the model oil were investigated. And by optimizing the reaction conditions, the changes of the model oil wax crystal morphology before and after the addition of additives were explored. The research results show that when EVA with the VA mass fraction of 33% is selected, the AIBN content is 0.3% of monomer mass,  $m_{\text{EVA}}:m_{\text{MAH}}=1:5$ , the reaction temperature is 60 °C, and the reaction time is 5.5 h, the pour point of the model oil can be reduced from 34 °C to 17 °C, and the viscosity at 32 °C can be reduced from 2399 mPa·s to 4.8 mPa·s, when doped with 600 mg/kg of EVAM at 21 °C, the viscosity of the model oil was only 837.4 mPa·s, which is further reduced by 67.86% compared with the model oil with the same dose of EVA ( $w_{\text{VA}}=33\%$ ). Combined with polarized light microscope analysis, it is shown that the addition of EVAM PPDs interferes with the growth direction of wax crystals in the model oil, further improves the dispersion between wax crystals, makes it difficult to form a three-dimensional network structure, and improves the flow of the model oil at low temperatures.

**Keywords:** pour point depressant; model oil; graft polymerization; wax crystal morphology