

阴离子聚丙烯酰胺水包水乳液的制备

滕智子^{1,2}, 刘通义^{1,2*}, 戴秀兰², 孙井泉¹, 魏俊², 林波²

(1.西南石油大学化学化工学院, 四川成都610500;

2.成都市佰椿石油科技有限公司, 四川成都610500)

摘要:以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸为原料,以质量比为2:1过硫酸钾和无水亚硫酸钠为引发体系,在高矿化度的条件下采用水分散聚合的方式制备出阴离子型聚丙烯酰胺水包水乳液,利用FT-IR及SEM等表征手段对乳液的结构和性能进行测试。结果表明,当丙烯酰胺的质量分数为14%、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的质量分数为3.5%、分散剂的质量分数为8%时,体系的增黏能力最好,且溶解性和稳定性良好。

关键词:高矿化度;分散聚合;水包水乳液;增黏能力;溶解性;稳定性

中图分类号:TQ316.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)02-0199-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.02.040

Preparation of anion polyacrylamide aqueous emulsion

TENG Zhi-zi^{1,2}, LIU Tong-yi^{1,2*}, DAI Xiu-lan², SUN Jing-quan¹, WEI Jun², LIN Bo²

(1.College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;

2.Chengdu Baichun Petroleum Technology Company Limited, Chengdu 610500, China)

Abstract: A cationic polyacrylamide water-in-water emulsion is synthesized through dispersion polymerization method in a high salinity water by using acrylamide and 2-acrylamide-2-methyl propanesulfonic acid (AMPS) as raw materials, adding dispersant, and using potassium persulfate and anhydrous sodium sulfite in a ratio of 2:1 as initiator system. The obtained polymer is characterized by means of FT-IR and SEM to understand the structure and properties of the emulsion. The results show that the tackifying ability of the system is the best when the mass fractions of acrylamide, AMPS and dispersant is 14%, 3.5%, and 8%, respectively. The solubility and stability of the system are also good.

Key words: high salinity; dispersion polymerization; water-in-water emulsion; tackifying ability; solubility; stability

聚丙烯酰胺来源广泛、原料价格低,在油田压裂施工中常被用作稠化剂主要单体之一,因此选用丙烯酰胺合成的阴离子聚丙烯酰胺作为油田压裂液稠化剂^[1-2]。水溶液的PAM溶液分为2种:油包水型的聚丙烯酰胺和水包水乳液型聚丙烯酰胺。大多数关于溶液型聚丙烯酰胺的研究都集中于油包水型聚丙烯酰胺,但油包水型聚丙烯酰胺在油田应用中不可避免地存在工作液乳化现象,给实际的压裂施工中造成较大的困难,而且成本较高,存在安全隐患;相比较之下,水包水乳液型聚丙烯酰胺是通过分散聚合而成的环境友好型高分子乳液,并且用水分散聚合法制备聚丙烯酰胺水包水乳液具有能耗低、溶解速率快、分子质量高、成本低及可有效避免二次污染等优点^[3-6]。

分散聚合制备阴离子聚丙烯酰胺水包水乳液的反应初期,聚合单体、分散剂颗粒均匀分散于分散介

质中,加入引发剂后^[7-11],低聚物链结构开始增长,当低聚物链增长到一定的程度,聚合分子质量达到析出值,低聚物链从分散介质中析出,在溶液中相互聚集形成一颗颗微球^[12-14],微球为了维持自身结构体系的稳定性,会自发的牵引、吸附分散介质中的分散剂分子至其表面,形成“空间位阻”,阻断低聚物链的增长,最终达到稳定的微球会在溶液中形成一个聚合物颗粒体系,成型后的聚合物颗粒体系称为“核”,核形成后继续捕捉分散介质中的自由基团,聚合单体和低聚物链维持生长,直到消耗完毕,终止成核^[15-18]。

笔者采用分散聚合制备一种阴离子聚丙烯酰胺水包水乳液。对盐浓度、单体用量、分散剂用量等影响因素进行了研究,并通过正交实验对各影响因素进行优化,通过表征手段对各影响因素之间的协同效果进行分析。

收稿日期:2021-03-05;修回日期:2021-12-03

作者简介:滕智子(1995-),男,硕士研究生,研究方向为油气田应用化学,291915850@qq.com;刘通义(1964-),男,博士,副教授,研究方向为油气田应用化学,通讯联系人,349084651@qq.com。

1 实验部分

1.1 实验试剂

丙烯酸,分析纯,上海市阿拉丁化学试剂有限公司生产;丙烯酰胺,分析纯,天津福晨化学试剂厂生产;分散剂、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),实验室自制;过硫酸钾(APS),分析纯,成都艾科达化学品有限公司生产;氢氧化钠,分析纯,成都科隆化学试剂有限公司生产;无水亚硫酸钠,分析纯,天津市科密欧化学品有限公司生产。

傅里叶红外光谱仪;扫描电子显微镜;集热式恒温加热磁力搅拌器;电子天平;旋转搅拌仪;破壁机。

1.2 实验方法

1.2.1 PAM 水包水乳液的制备

按照计算量向烧杯中加入丙烯酸溶于去离子水中配成均相溶液,再加入转子和温度计,将烧杯放入恒温水浴锅,设定温度为 20℃,匀速搅拌(搅拌转速 150 r/min),缓慢加入计算量的 NaOH 颗粒(并同时保证温度在 30℃ 以下),至溶液呈弱酸性后,加入少量无水亚硫酸钠,多次加入,直至溶液 pH 为酸性。再向烧杯中依次加入计算量的硫酸铵、AMPS、分散剂至溶液中,匀速搅拌 30 min 至完全溶解后,用三口烧瓶替换恒温水浴锅中的烧杯,并将烧杯中的溶液导入三口烧瓶中,接入悬臂旋转仪进行搅拌,同时通氮除氧 1 h 后,接入温度检测仪,将适量的引发剂注入反应体系中,打开恒温水浴锅,设定温度为 32℃,持续反应 6 h 后停止搅拌,得到低黏度的阴离子聚丙烯酰胺水包水乳液。

1.2.2 FT-IR 测试

将制得的水包水乳液聚合物用无水乙醇破乳,再将破乳后的聚合物用烘箱烘干、粉碎,用分子筛筛选后再与 KBr 粉末混合压片,利用 VECTOR-22 型傅里叶红外光谱仪测定聚合物的红外光谱。

1.2.3 电镜分析测试

将样品装入烧杯,标注日期,用保鲜膜封存,将其置于常温下,记录乳液沉淀凝聚成胶块的时间。

1.2.4 增黏能力测试

用烧杯接取 1 000 mL 自来水,加入 1% 加量水包水乳液,强力搅拌 20 min 后,静置 0.5 h,然后测试其黏度。

1.2.5 溶解性能测试

取 1 mL 水包水乳液加入到 1 000 mL 自来水中,直至观察到乳液完全溶解,并记录完全溶解时间。

1.2.6 稳定性测试

将样品装入烧杯,标注日期,用保鲜膜封存,将其置于常温阴凉处,记录乳液沉淀凝聚成胶块的时间。

2 影响因子的优化

2.1 正交试验

为了筛选出较优的工艺条件,采用正交实验法对影响因子进行优化,选取丙烯酰胺(AA)的质量分数、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)的质量分数、分散剂的质量分数、溶液的 pH 4 个影响因素,形成 $L_{16}(4^4)$ 正交实验表,根据表 1 进行正交实验,以 1% 水包水乳液加量后的溶液表观黏度为参考指标,根据黏度大小得出极差,据此得出影响因子的主次顺序(见表 2),再选择较优的合成条件。

表 1 水包水乳液正交试验因素水平

水平	影响因素			
	A $\omega(\text{AA})/\%$	B $\omega(\text{AMPS})/\%$	C $\omega(\text{分散剂})/\%$	D pH
1	13	2	6	5
2	14	3	7	7
3	15	4	8	9
4	16	5	9	10

表 2 方差分析

因素	偏差平方和	自由度	显著性
$\omega(\text{AA})$	1.135	3	
$\omega(\text{AMPS})$	0.975	3	
$\omega(\text{分散剂})$	2.683	3	*
pH	0.632	3	

注: * 标明的因素影响最大。

由表 2 可知,4 个影响因素的影响从大到小依次为:分散剂的质量分数、聚丙烯酰胺的质量分数、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的质量分数和 pH。在大致条件相同下,在实际的工程应用中对溶液的溶解性、分散性和稳定性的要求相对宽松,因此这三方面在实际的正交试验中都满足实际工程应用要求,所以在此基础上应该优选增黏性能最佳的产品。根据正交实验结果初步得出合适的实验条件为 $A_2B_3C_3D_3$ 。并且在此基础上以单一影响因素做对照实验,确定结果的正确性,同时寻找更优的实验条件。

2.2 丙烯酰胺单体质量分数的优化

在饱和硫酸铵的溶液中,2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的质量分数为4%、分散剂的质量分数为8%、pH为5的条件下,以丙烯酰胺为单一变量进行对照实验,结果如图1所示。

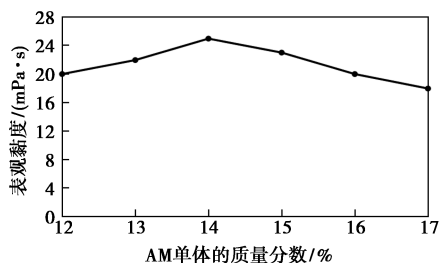


图1 AM单体的质量分数对表观黏度的影响

由图1可以看出,当溶液中丙烯酰胺单体质量分数为12%时,体系中的单体质量分数过低,溶液中的丙烯酰胺分子与自由基不易发生碰撞,聚合反应链增长速率降低,不能有效地阻止PAM分子质量的增加。

随着质量分数的继续增加,溶液中的丙烯酰胺分子与自由基发生碰撞的几率增加,链增长速率变大,有利于PAM分子质量的增加;继续增大丙烯酰胺单体的质量分数,聚合速率增加,初级链引发加快,形成初级粒子增多,初级粒子过多导致粒子从溶液中析出后无法在短时间内吸附到足够的分散剂分子,从而导致初级粒子相互碰撞发生聚集反应,形成大的粒子,进一步阻碍了分散聚合的进行,最终导致乳液的流动性、分散性及稳定性都变差,同时体系的单体质量分数过大还会导致凝胶现象。综合分析,丙烯酰胺单体的质量分数保持在14%最佳。

2.3 阴离子单体质量分数的优化

在饱和硫酸铵的溶液中,丙烯酰胺的质量分数为14%、分散剂的质量分数为8%、pH为5的条件下,以阴离子单体质量分数为单一变量进行对照实验,结果如图2所示。

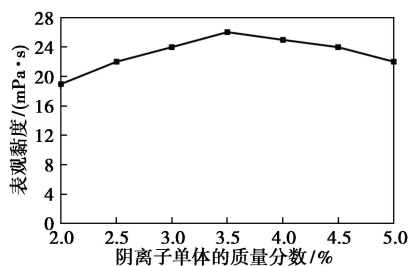


图2 阴离子单体的质量分数对表观黏度的影响

由图2可以看出,当阴离子单体的质量分数为

2%时,体系中的丙烯酰胺单体在总单体中的质量分数较高,整个体系中的单体溶解性较好,单体与自由基的碰撞发生在连续相中,导致产生的PAM的分子质量有所降低,从而间接地导致增黏能力的下降。增大阴离子单体AMPS的质量分数,溶解性能下降,由链引发产生的初级粒子从溶液中析出,聚合反应的场所向分散相转移,生成的PAM的分子质量升高,增黏能力增加。

当阴离子单体AMPS的质量分数过高时,阴离子单体与丙烯酰胺单体相互聚集造成溶液黏度升高,阻碍了链引发的产生,减少了初级粒子的产生,从而阻碍了分散聚合反应的进行,不利于PAM分子质量的增加。综合分析,最佳的阴离子单体质量分数为3.5%。

2.4 分散剂质量分数的优化

在饱和硫酸铵的溶液中,丙烯酰胺的质量分数为14%、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的质量分数为4%、pH为5的条件下,将分散剂的质量分数作为单一变量进行对照实验,结果如图3所示。

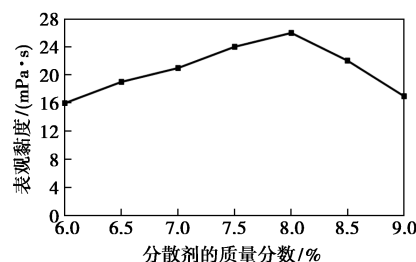


图3 分散剂的质量分数对表观黏度的影响

由图3可以看出,当分散剂分子的质量分数为6%时,溶液中的分散剂分子浓度过低,单体分子与自由基发生链引发形成初级粒子后,过低质量分数的分散剂分子将无法完全被吸附在初级粒子表面,形成稳定的空间位阻,起到终止反应的作用,从而导致初级粒子继续相互碰撞发生聚集反应形成大的粒子,阻碍了分散聚合的进行。

随着分散剂分子质量分数的继续增加,当单体分子与自由基分子发生碰撞形成初级分子后,适宜的分散剂分子质量分数可以很快地被吸附在初级粒子表面,终止链增长,形成稳定的空间结构,促进分散聚合的进行,此时分散剂的质量分数最佳为8%;继续增大分散剂分子的质量分数,过高质量分数的分散剂反而会包裹单体分子,形成空间位阻,从而阻止与自由基分子的碰撞,阻止初级粒子的形成,不利于PAM水包水分子的分子质量增加;综合分析,过

高或过低的分散剂质量分数都在一定程度上阻碍了分散聚合的进行,分散剂分子最佳质量分数为 8%。

2.5 pH 的优化

在饱和硫酸铵的溶液中,丙烯酰胺的质量分数为 14%、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸的质量分数为 4%、分散剂的质量分数为 8%的条件下,将 pH 的大小作为单一变量进行对照实验,结果如图 4 所示。

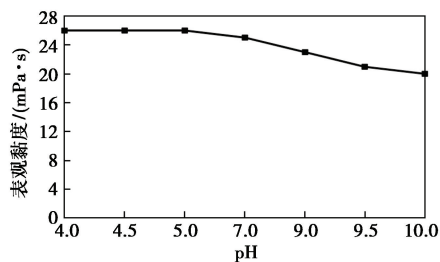


图 4 pH 对表观黏度的影响

由图 4 可以看出,当 pH 太高时,负电荷密度过高,由此产生的静电排斥力阻碍了分散剂分子的吸附,无法阻断初级粒子相互聚集,形成大粒子,阻碍了分散聚合的进行,最终导致乳液的流动性、分散性及稳定性都变差。同时还会导致凝胶现象,随着 pH 的降低,正电荷密度下降,静电排斥力降低,当 pH 为 5 时,初级粒子可以顺利地吸附分散剂分子,从而形成稳定的空间结构,推进分散聚合的进行。继续降低 pH,溶液的产品增黏性能无太大的变化,同时 pH 过低还会产生环境问题,因此最佳 pH 在 4~5 之间。

3 水包水乳液性能的研究

3.1 分子结构的分析

利用 FT-IR 对水包水乳液的结构进行表征,结果如图 5 所示。

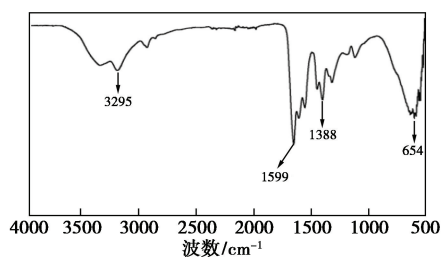


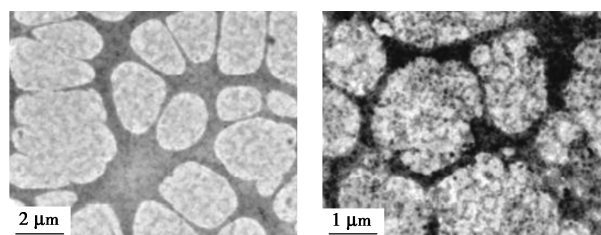
图 5 P(AM-AMPS) 的 FT-IR 光谱图

由图 5 中可以看出,3 295 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\nu_{\text{O-H}}$,1 120 cm^{-1} 处的吸收峰为 $\nu_{\text{C-O}}$,所以该产物中含有的结构片段为仲醇;1 666 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺 I 带 $\nu_{\text{C=O}}$ 的吸收峰,1 599 cm^{-1} 处的吸收峰为酰胺

II 带 $\nu_{\text{N-H}}$ 的吸收峰,1 550 cm^{-1} 处为 $\nu_{\text{C=N}}$ 的吸收峰,所以该产物中含有的结构片段为酰胺基团,1 042 cm^{-1} 处的吸收峰为 SO_2 的伸缩振动吸收峰,654 cm^{-1} 处吸收峰为 $\nu_{\text{S-O}}$,1 388 cm^{-1} 处的吸收峰为磺酸基团吸收峰,该产物中含有磺酸基团。综上所述,产物中含有的基团由羟基、酰胺基团、磺酸基团等基团组成,与目标产物结构一致。

3.2 分子空间结构分析

水包水乳液 SEM 图如图 6 所示。



(a) 2 μm 尺寸

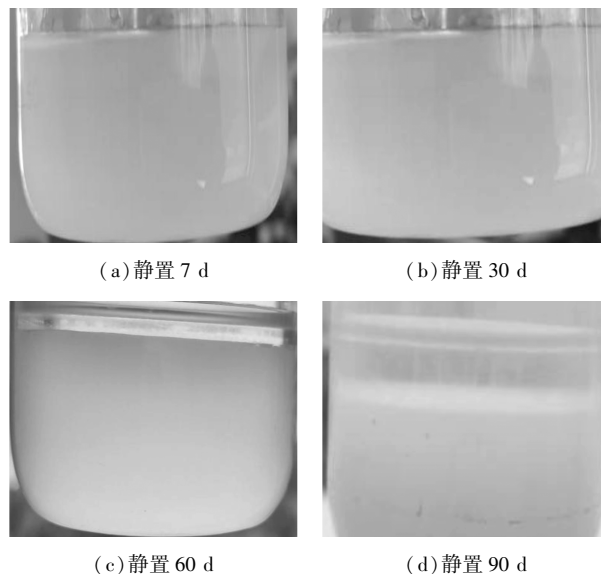
(b) 1 μm 尺寸

图 6 水包水乳液 SEM 电镜图

从图 6 中可以看出,水包水乳液中可以看到分子内的缔合和分子链之间的缠绕,同时也能够发现分子链与分子链之间的缔合现象,宏观上,表现为溶液的表现黏度增大。

3.3 稳定性分析

将配置好的水包水乳液用保鲜膜封好并标注日期,放入室内阴凉处静置,分别记录静置 1、2、3 个月溶液的变化情况,结果如图 7 所示。



(c) 静置 60 d

(d) 静置 90 d

图 7 水包水乳液静置图片

由图 7 可以看出,静置 3 个月溶液无变化,增黏性能良好;静置 60 d 后,有少量上层清液;静置 180 d,上层清液变多,少许搅拌仍不影响使用,增黏

性能不变。综合分析,该产品稳定性好。

3.4 增黏能力分析

取 1 000 mL 自来水倒入破壁机中,再加入 10 mL 1%加量的乳液,旋转搅拌 1 min,静置泡沫消除后,取 50 mL 溶液,用六速黏度计测得黏度为 26 mPa·s,增黏性能良好。

3.5 溶解能力分析

在 1 000 mL 自来水中倒入水包水乳液,溶液立即溶解,无白色絮状物沉淀淤积在底部,但仍需要搅拌才能使乳液均匀分散于水相中,起到增黏作用,溶解能力良好。

4 结论

(1)阴离子聚丙烯酰胺水包水乳液的制备研究中,pH 越大,体系的增黏效果越差,且随着丙烯酰胺质量分数、AMPS 质量分数和分散剂质量分数的增加,体系增黏效果呈先增加后减小的趋势。

(2)在弱酸性(pH 约为 4~5)条件下,丙烯酰胺的质量分数为 14%、AMPS 的质量分数为 3.5%、分散剂的质量分数为 8%条件下制备出的水包水乳液增黏效果最好,达到 26 mPa·s。

(3)制备的聚丙烯酰胺水包水乳液表现出良好的流动性,稳定性能够达到 180 d 以上。将少许乳液加入水中,立即溶解且无絮状物沉淀产生,搅拌 3 min 后快速起黏,此时黏度为 12 mPa·s,静置 0.5 h,达到最大黏度 26 mPa·s。

(4)制备出的水包水乳液虽然增黏性能和溶解性能良好,且能适用于大部分环境的压裂液使用,但是在高温的环境下效果并不理想,需要进一步改进。

参考文献

- [1] 郑怀礼,陈楠,徐斌成,等.阳离子聚丙烯酰胺水处理剂的聚合研究新进展[J].重庆大学,城市建设与环境工程学院,2017,39(5):116-122.
- [2] Ho Y C, Norli I, Alkarjhi A F M, et al. Characterization of biopolymeric flocculant (pectin) and organic synthetic flocculant (PAM): A comparative study on treatment and optimization in kaolin suspension[J]. Bioresource Technology, 2010, 101(4): 1166-1174.
- [3] 张国,徐江,詹美玲,等.新型聚胺水基钻井液研究及应用[J].钻井液与完井液,2013,30(3):23-26.
- [4] 蒲亮春,邓明毅,谢刚,等.钻井液增粘剂 CX-215 及固相组成的降滤失研究[J].钻井液与完井液,2014,31(4):40-43.
- [5] 张彦昌,王冬梅,赵献增,等.水包水型阳离子聚丙烯酰胺乳液的合成[J].化学研究与应用,2010,22(4):519-520.
- [6] Guha Mandal. Dispersion polymerization of acrylamide; Part III. Partial isopropyl ester of poly(vinyl methyl ether-alt-maleic anhydride) as a stabilizer[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2004, 271(1): 55-58.
- [7] Wang D F. Synthesis of novel sludge dewatering flocculant of chitosan and cellulose modified by cation[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
- [8] Dai S Z, Xu G H. Research on water dispersion polymerization to synthesize amphoteric poly-acrylamide[J]. Paper Science & Technology, 2017, 36(2): 46-50.
- [9] Wang L, Li D, Sun J, et al. Preparation and characterization of amphoteric poly(acrylamide-itaconic acid-diallyl dimethyl ammonium chloride) uniform spherical particles by aqueous dispersion polymerization[J]. J Macromolecular Sci, A, 2015, 52: 523-531.
- [10] Zou Y, Zhang Y H, He P X. Synthesis and characterization of amphoteric polyacrylamide by dispersion polymerization in aqueous salts solution[J]. Des Monomers Poly, 2013, 16: 592-600.
- [11] 王丽英,张旭,孙俊民,等.高分子量两性聚丙烯酰胺长时间稳定的水分散体制备[J].高分子材料科学与工程,2014,30(8):43-47.
- [12] 傅智健,彭晓宏.阳离子聚丙烯酰胺水包水乳液分散聚合条件的研究[J].石油化工,2010,39(10):1140-1145.
- [13] Wu Y M, Wang C X, Xu J. Aqueous dispersion polymerization of amphoteric polyacrylamide[J]. J Appl Polym Sci, 2010, 115: 1131-1137.
- [14] Xu X L. Synthesis of aqueous dispersion of amphoteric polyacrylamide and its flocculation properties[D]. Hefei: Anhui University, 2012.
- [15] 单国荣,曹志海,黄志明,等.聚丙烯酰胺-聚乙二醇-水体系相图及丙烯酰胺单体在两相中的分配[J].高等学校化学学报,2005,26(7):1348-1351.
- [16] 熊圣东,郭小丽,彭亮,等.分散聚合研究进展及单分散聚合物微球的应用[J].合成技术及应用,2008,23(2):25-30.
- [17] 夏惠芬,张九然,刘松原.聚丙烯酰胺溶液的黏弹性及影响因素[J].东北石油大学学报,2011,35(1):37-41.
- [18] 徐辉,孙秀芝,韩玉贵,等.超高分子量聚合物性能评价及微观结构研究[J].石油钻探技术,2013,41(3):114-118. ■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>