

交联聚丙烯酰胺微球的合成及性能评价

宋晓芳,夏燕敏,苏智青,蔡红,许汇

(中国石油化工股份有限公司上海石油化工研究院,中国石油化工集团公司
三采用表面活性剂重点实验室,上海 201208)

摘要:采用反相乳液聚合法制备了纳微米交联聚丙烯酰胺微球,利用扫描电子显微镜和激光粒度仪对所制备的微球进行表征,并分别考察了乳化剂的种类和配比、乳化搅拌速率对聚合体系稳定性的影响,以及交联剂的加量、离子化程度对微球封堵性能的影响。结果表明:交联聚丙烯酰胺微球形完整,平均粒径在 400 nm 左右;Span80/Tween80 复合乳化剂的 HLB 为 5.3 时,聚合体系最稳定;乳化速率大于 1 200 r/min 时,稳定性明显提高;交联剂加量越多,长期稳定性越好;离子化程度控制在 15% ~ 20% 之间为佳。

关键词:交联聚丙烯酰胺微球;反相乳液聚合;深部调剖;封堵性能

中图分类号:TQ317

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2015)08-0129-04

Synthesis and performance evaluation of crosslinked polyacrylamide microspheres

SONG Xiao-fang, XIA Yan-min, SU Zhi-qing, CAI Hong, XU Hui

(Sinopec Key Laboratory of Surfactants for EOR, Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, SINOPEC, Shanghai 201208, China)

Abstract: A nano/micro-crosslinked microsphere is synthesized by inverse emulsion copolymerization. The synthesized microspheres are characterized by SEM and laser particle size analyzer. The factors affecting the stability of the polymerization system, such as the type and the dosage of emulsifier and the emulsification speed, are investigated. The effects of dosage of crosslinking agent and the degree of ionization on the plugging performance of polyacrylamide microspheres are also studied. The results show that the crosslinked polyacrylamide microsphere is a complete sphere with about 400 nm of the average particle diameter. When the HLB value of the composite emulsifier is 5.3, the polymerization system is the most stable. And the stability can be obviously improved when the emulsification speed is above 1 200 r/min. More dosage of the crosslinking agent leads to better long-term stability. The degree of ionization is preferred to be controlled in the range of 15% - 20%.

Key words: crosslinked polyacrylamide microspheres; inverse emulsion polymerization; deep profile control; plugging performance

目前我国大部分油气田开发已经进入开采后期,油气井出水严重,导致注水效率低下,限制了原油采收率的提高。各油田广泛采取堵水和调剖技术来提高油井的产量和采收率。尤其是深部调剖对我国高含水油田改善水驱开发效果、提高采收率起着重要作用^[1-4]。

聚合物微球是近几年发展起来的一种新型深部调剖技术。该技术依靠纳/微米级遇水膨胀聚合物微球逐级封堵地层孔喉实现逐级深部调剖效果,具有黏度低,不受污水水质影响,微球大小及变形性可控等优点^[5-6]。反相乳液聚合是获得水溶性聚合物微球的一种分散聚合方法,以油性溶剂为连续相,将水溶性单体的溶液通过乳化剂分散于其中形成乳液,是纳/微米级水溶性聚合物微球合成中的重要方法^[7-9]。

笔者采用反相乳液聚合法制备了纳微米交联聚

丙烯酰胺微球,并分别考察了乳化剂的种类和配比、乳化搅拌速率对聚合体系稳定性的影响,以及交联剂的加量、离子化程度对微球封堵性能的影响。结果表明,所得体系的微球粒径分布较窄,乳液稳定性好,可以在高矿化度盐水中对微孔产生有效封堵,可以预测其可在三次采油中作为深度调剖剂使用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙烯酰胺(AM):工业品,江西昌九生物化工股份有限公司生产;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS):工业品,山东寿光联盟石油化工有限公司生产;7#白油:工业品,上海炼油厂生产;失水山梨醇单油酸酯(Span80)、聚氧乙烯(20EO)、失水山梨醇单油酸酯(Tween80)、N,N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、过硫酸铵(APS)、亚硫酸氢钠(MBS)、乙二

胺四乙酸二钠 (EDTA-2Na)、醋酸钠 (NaAc)、氢氧化钠 (NaOH): 化学纯, 国药化学试剂有限公司生产; 氯化钠 (NaCl)、六水合氯化镁 ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、无水氯化钙 (CaCl_2): 分析纯, 国药化学试剂有限公司生产。

扫描电子显微镜: XL30E 型, 荷兰 FEI 公司生产; Mastersizer 3000 型激光粒度仪: 英国 Malvern 公司生产; 微孔滤膜过滤装置: 江苏华安科研仪器有限公司生产。

1.2 交联聚丙烯酰胺微球的反相乳液聚合

油相: 向盛有 100 g 白油的 300 mL 烧杯中加入质量分数为油水混合体系 5% 的复合乳化剂, 水浴温度调至 40℃, 然后搅拌溶解。

水相: 称取 AM、AMPS 单体和 MBA、EDTA-2Na、NaAc, 单体总质量占水相体系的 45%, EDTA-2Na 质量占单体质量的 0.1%, NaAc 质量占水相体系的 1%, 用蒸馏水完全溶解后, 再用 30% NaOH 溶液中和至 pH 为 7, 配制成水相溶液 100 g。同时配制一定量的 APS 溶液和 MBS 溶液备用。

反相乳液聚合: 将油相转移至 500 mL 玻璃反应釜中, 搅拌速度调至 1 200 r/min, 水相慢慢滴入油相后继续乳化 30 min, 然后将搅拌速度调至 600 r/min, 将 APS 溶液和 MBS 溶液缓慢滴加到反应釜中, 待反应至最高温后, 在 50℃ 下恒温反应 4 h, 最终得到白色均一的乳液。将反应后的乳液用无水乙醇破乳, 反复洗涤抽滤、真空干燥后得到交联聚丙烯酰胺微球粉末。

1.3 交联聚丙烯酰胺微球初始粒径分布测定

将制得的 1 g 乳液加入到盛有 100 g 环己烷的烧杯中, 充分搅拌分散后, 用粒度仪测定微球在 25℃ 下的初始粒径分布。

1.4 交联聚丙烯酰胺微球水化平均粒径分布测定

将制得的微球粉末配制成质量分数为 0.15% 的盐水溶液 (盐水总矿化度为 165 000 mg/L, 钙镁离子质量浓度为 7 000 mg/L), 充分搅拌分散后, 装入 100 mL 盐水瓶, 通氮除氧, 密封后置于 90℃ 恒温烘箱中, 用粒度仪测定微球水化一段时间后的粒径分布。

1.5 交联聚丙烯酰胺微球滤膜封堵性能的测定

将制得的微球粉末配制成质量分数为 0.15% 的盐水溶液 (盐水总矿化度为 165 000 mg/L, 钙镁离子质量浓度为 7 000 mg/L), 充分搅拌分散后, 装入 100 mL 盐水瓶, 通氮除氧, 密封后置于 90℃ 恒温烘箱中, 水化数天后取出, 然后将微球溶液在低压差

(0.17 MPa) 下通过 3 μm 核孔膜, 获得其在恒压下流经滤膜的流出曲线。微球溶液的封堵能力通过封堵因子来评价^[10], 封堵因子的计算式为:

$$W_t = \{1/\ln[1/(1-f)]\} \times \ln\{V_0 \cdot t \cdot \ln[1/(1-f) + 1]\}$$

式中: W_t 为 t 时刻流出质量, t 为时间, V_0 为初始流出速率, f 为封堵因子。该试验进行 3 组平行试验, 取统计值。

2 结果与讨论

2.1 微球形貌表征

提纯后固态粉末状交联聚丙烯酰胺微球在扫描电子显微镜放大 20 000 倍下的直观形貌图如图 1 所示。

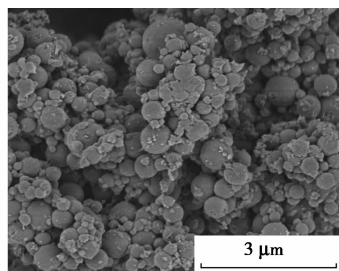


图 1 聚丙烯酰胺微球的扫描电镜照片

从图 1 中可以看到, 合成的聚丙烯酰胺微球大小均匀, 球度较好, 尺寸在 400 nm 左右。

2.2 微球粒径及分布

微球初始粒径分布图如图 2 所示, 水化微球的粒径分布图如图 3 所示。由图 2 可以看出, 微球初始粒径在 150 ~ 700 nm 之间, 平均粒径在 314 nm 左右, 粒径分布范围较窄 (PDI 0.216)。由图 3 可以看

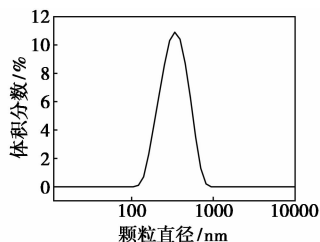


图 2 聚丙烯酰胺微球初始粒径分布

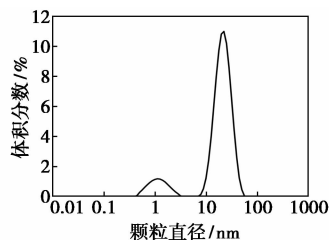


图 3 聚丙烯酰胺微球水中膨胀 48 h 后粒径分布

出,微球在盐水中水化 48 h 后,微球粒径变大,平均粒径在 19 μm 左右。说明微球可以在水中吸水膨胀变大,膨胀倍数达 60 倍。

2.3 影响聚合体系稳定性的主要因素

保持乳液体系稳定是成功进行乳液聚合的必要条件。考察了乳化剂的种类和配比、乳化搅拌速率对聚合体系稳定性的影响。

2.3.1 乳化剂种类和配比的影响

制备稳定的反相乳液最关键的是要选择合适的乳化剂。研究表明制备稳定的油包水型乳液体系一般选用 *HLB* 在 3 ~ 8 之间^[11-13],所以选用 Span80/Tween80 乳化剂,在该范围内,考察了乳化剂种类及配比对聚合体系稳定性的影响,结果如表 1 所示。

表 1 乳化剂种类及配比对聚合体系稳定性的影响

样品编号	乳化剂	$m(\text{Span80}):m(\text{Tween80})$	<i>HLB</i> 值	稳定性 (24 h)
1	Span80	—	4.3	轻微分层
2	Span80/Tween80	9:1	5.3	稳定
3	Span80/Tween80	8:2	6.4	少量凝胶

由表 1 可见,单独使用 Span80 乳化剂时,聚合体系不稳定。Span80/Tween80 复合乳化剂可提高乳化效果,但是当 *HLB* 值为 6.4 时,聚合过程中容易出现破乳,而控制 Span80/Tween80 复合乳化剂的 *HLB* 为 5.3 时,聚合体系很稳定。

2.3.2 乳化速率的影响

乳化速率对乳液稳定性的影响如表 2 所示。

表 2 乳化速率对乳液稳定性的影响

乳化速率/($\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$)	5000	3000	1200	600
稳定时间/h	>48	>48	>48	<24

从表 2 可以看出,乳化时搅拌速率直接影响乳液的稳定性,这符合水溶性引发剂引发反相乳液聚合的单体液滴成核机理^[14]。乳化速率为 600 r/min 时,稳定时间小于 24 h,当乳化速率提高至 1 200 r/min 时,乳液稳定性迅速提高,乳化速率进一步提高时,乳液稳定性的变化趋于缓和。这是由于随着乳化速率的提高,反相乳液中水相液滴变小,乳胶粒子变小,从而减小了水相的沉降对反相乳液稳定性的不良影响,有利于稳定性的提高。

2.4 影响微球封堵性能的主要因素

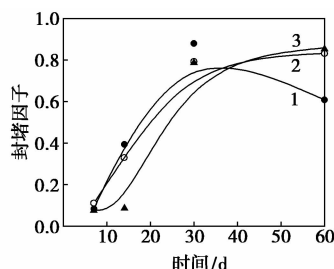
采用恒压微孔滤膜的方法来测定微球水溶液的

封堵情况,该微孔滤膜法已被广泛用于评价交联聚合物溶液(LPS)的封堵性能,与转变压力法、筛网系数法和孔隙阻力因子法等评价方法不同,该方法快速、准确,是受聚合物过滤因子的启发而建立的适用于实验室及现场实验的可行方法^[15-16]。

交联聚丙烯酰胺微球通过微孔滤膜的能力不仅取决于微球的大小和个数,还取决于微球的变形能力。笔者主要考察交联剂的质量分数、离子化程度对微球封堵性能的影响。

2.4.1 交联剂质量分数的影响

MBA 质量分数分别为 0.2%、0.5% 和 1.0% 的交联聚丙烯酰胺微球老化 7、14、30 d 和 60 d 的封堵因子如图 4 所示。



1—0.2%; 2—0.5%; 3—1.0%

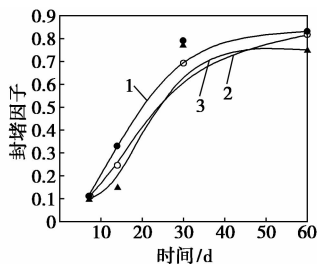
图 4 不同老化时间后,不同交联剂质量分数微球的封堵因子

从图 4 可以看出,交联剂质量分数从 0.2% 到 1.0% 的微球,均可以对 3 μm 核孔膜产生封堵,同时,在膨胀时间仅为 7 d 时,封堵因子较小,这是由于微球尚未完全达到平衡溶胀,而随着老化时间的进一步延长,封堵效果逐渐增加,由于交联剂质量分数的增加直接导致了微球交联度的增加,交联网络密度增加导致微球溶胀速率减小,因此,对于交联剂质量分数最大的 1.0% 时,老化时间 14 d 后封堵因子也只是略微上涨,封堵因子上涨需要老化更长时间。同时,交联度的增加对微球的长期耐老化性能有明显的帮助,在交联度质量分数仅为 0.2% 时,微球的封堵因子在老化 30 d 时到达峰值,继续老化则封堵能力下降,这是由于交联度低的微球更容易在老化中水化膨胀,更容易受到热氧等影响降解断链,而交联剂用量大于 0.5% 的微球则在 30 d 老化后达到最佳的封堵效果,继续老化到 60 d 时,封堵能力无明显下降,显示出了在高温、高盐条件下优异的长期稳定性。

2.4.2 离子化程度的影响

离子化程度是指阴离子单体 AMPS 占总单体的

质量分数,实验选取离子化程度分别为 20%、15% 和 10% 的交联聚丙烯酰胺微球,固定 MBA 质量分数为 0.5%。这 3 种微球老化 7、14、30 d 和 60 d 的封堵因子如图 5 所示。



1—20% ; 2—15% ; 3—10%

图 5 不同老化时间后,不同离子化程度微球的封堵因子

从图 5 可以看出,不同离子化程度的微球均可对 $3\ \mu\text{m}$ 核孔膜产生有效封堵。由于离子化程度的增加可以增加微球的亲水性,加快其膨胀,可以更快到达平衡溶胀,因此在封堵因子的曲线中可以看出,随着离子化程度的增加,微球老化初期的封堵效果增加,离子化程度仅 10% 的微球在老化 14 d 后的封堵因子最小,离子化程度最高的 20% 的微球的封堵因子最大,与上一组试验相似,在老化 30 d 以后,微球达到平衡溶胀,封堵因子增长变慢,60 d 老化后的封堵因子与离子化程度的规律仍如前所述,因此,离子化程度对微球的膨胀倍数及膨胀速度有决定性的影响,可以作为调控微球膨胀速率的有效手段。

3 结论

(1) 通过反相乳液聚合法制备了交联聚丙烯酰胺微球,所制得的微球形完整,平均粒径在 400 nm 左右,并具有很好的吸水膨胀性。

(2) Span80/Tween80 复合乳化剂较单一乳化剂可提高乳化效果,当 HLB 为 5.3 时,聚合体系很稳定。乳化搅拌速率的提高有利于提高乳液的稳定性,当乳化速率提高至 1 200 r/min 时,乳液稳定性提高最为明显,之后进一步提高时,乳液稳定性的变化趋于缓和。

(3) 交联剂加量越多,微球膨胀速率越慢,达到平衡溶胀需要时间越长,但长期稳定性越好;离子化程度对微球的膨胀倍数及膨胀速度有决定性的影响,离子化程度增加,微球的膨胀速率增加,最终平衡的膨胀倍数也增加,封堵效果增加,但是考虑到膨

胀倍数进一步增加会降低微球本身的强度,因此综合考虑,离子化程度在 15% ~ 20% 之间为佳。

参考文献

- [1] 马智国,王永鹤,康宏元,等.一种交联聚合物微球的合成及性能评价[J].西安石油大学学报:自然科学版,2014,29(4):84-88.
- [2] 孙焕泉,王涛,肖建洪,等.新型聚合物微球逐级深部调剖技术[J].油气地质与采收率,2006,13(4):77-80.
- [3] 赵楠,葛际江,张贵才,等.反相微乳液聚合制备聚丙烯酰胺水凝胶微球研究[J].西安石油大学学报:自然科学版,2008,23(6):78-85.
- [4] 王平美,罗建辉,白凤鸾,等.国内外气井堵水技术研究进展[J].钻采工艺,2001,24(4):28-30.
- [5] 赵怀珍,吴肇亮,郑晓宇,等.水溶性交联聚合物微球的制备及性能[J].精细化工,2005,22(1):62-65.
- [6] 王涛,孙焕泉,肖建洪,等.孤岛油田东区 1-14 井组聚合物微球技术调驱矿场试验[J].石油天然气学报(江汉石油学院学报),2005,27(6):779-781.
- [7] Benda D, Snuparek J. Inverse emulsion polymerization of acrylamide and salts of acrylic acid [J]. European Polymer Journal, 1997, 1345-1352.
- [8] Jose Hernandez-Barajas, David J. Hunkeler. Inverse-emulsion polymerization of acrylamide using block copolymeric surfactants; Mechanism, kinetics and modeling [J]. Polymer, 1997, 38(2):437-447.
- [9] Xu Zu-shun, Yi Chang-feng, Cheng Shi-yuan, et al. The inverse emulsion polymerization of acrylamide using poly(methyl methacrylate)-graft-polyoxyethylene as the stabilizer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 79(3):528-534.
- [10] 苏智青,夏燕敏,许汇,等.通过聚合物水溶液流经滤膜的流出曲线计算不溶凝胶含量的方法[J].油田化学,2014,31(3):466-469.
- [11] 苏文强,杨开吉,沈静. DADMAC/AM/AA 反相微乳液聚合体系的稳定性[J].石油化工高等学校学报,2006,19(4):56-59.
- [12] 赵勇,何炳林,哈润华.乳化剂对丙烯酰胺反相微乳液共聚合的影响[J].应用化学,2000,17(2):168-170.
- [13] 陈海玲,郑晓宇,王雨.微米级交联聚丙烯酰胺微球的反相乳液聚合法研究[J].河北科技大学学报,2011,32(4):316-320.
- [14] 刘连英,孟晶.丙烯酰胺/氧化-还原引发体系的反相乳液聚合[J].北京化工大学学报,2002,29(2):59-62.
- [15] 林梅钦,韩飞雪,李明远,等.核微孔滤膜评价交联聚合物溶液封堵性质的研究[J].膜科学与技术,2003,23(2):11-14.
- [16] 郑晓宇,王涛,佟倩倩,等. HPAM/AICit 交联聚合物溶液微孔膜过滤行为研究[J].石油大学学报:自然科学版,2003,27(6):87-90. ■