

# 交联比和乳化剂用量对大粒径交联聚合物微球溶胀性能的影响

陈海玲<sup>1</sup>, 郑晓宇<sup>2</sup>, 王 雨<sup>3</sup>

(1. 南阳理工学院生物与化学工程学院, 河南 南阳 473004; 2. 中国石油大学(北京)理学院, 北京 102249; 3. 中国石油新疆油田分公司勘探开发研究院, 新疆 克拉玛依 834000)

**摘要:** 利用不同交联比和乳化剂用量制得孔喉尺度交联聚合物微球。通过透射电子显微镜(TEM)评价, 当交联比为0.7%且乳化剂用量为10%时, 初始粒径集中分布在175 nm附近。水化后, 通过动态光散射(DLS)实验, 发现所制备的交联聚合物微球的膨胀属于有限溶胀; 当在交联比为0.7%且乳化剂用量为10%时, 在一定时间内, 微球溶胀后平均粒径最大, 可达2 500 nm, 同时溶胀倍数也最大, 约在10倍以上。

**关键词:** 交联比; 乳化剂; 交联聚合物微球; 膨胀性; 反相乳液聚合法

中图分类号: O632.6

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)06-0062-03

## Influence of crosslinking ratio and emulsifier dosage on swelling properties of crosslinked polymer based large microsphere

CHEN Hai-ling<sup>1</sup>, ZHENG Xiao-yu<sup>2</sup>, WANG Yu<sup>3</sup>

(1. Department of Biological and Chemical Engineering, Nanyang Institute of Technology, Nanyang 473004, China;

2. College of Science, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

3. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, Xinjiang Oil Field, CNPC, Karamay 834000, China)

**Abstract:** Varying crosslinking ratio and emulsifier dosage, the crosslinked polymer based pore-throat scale microspheres are prepared. The particle size of the obtained microspheres are characterized by transmission electron microscope (TEM) and dynamic light scattering (DLS). The results show that, when the crosslinking ratio is 0.7% and emulsifier dosage is 10%, the initial size of microspheres is mainly distributed around 175 nm, and the microspheres can achieve good swelling performance in a certain period. The size of hydrated microspheres can reach 2 500 nm, which is about 10 times of their initial diameter.

**Key words:** crosslinking ratio; emulsifier dosage; crosslinked polymer based microspheres; swelling properties; inverse emulsion polymerization

孔喉尺度弹性微球驱油技术是一项新兴的、主要用于提高高含水油田开发后期采收率的技术措施<sup>[1]</sup>。雷光伦等<sup>[2]</sup>研究认为, 该技术的关键在于制备与岩石孔喉尺度相匹配的亚微米级弹性微球; 其设计机理是利用弹性微球的物理特性(包括微球的粒径、黏弹性和溶胀性等)来达到深部调剖驱油的效果。溶胀性(也可称之为膨胀性)指弹性微球遇水后膨胀的特性, 用膨胀倍数来表示。贾晓飞等<sup>[3-4]</sup>通过对粒径为几十纳米的弹性微球的膨胀性能进行研究后认为, 温度和矿化度是影响微球膨胀性能的重要因素, 并提出了微球的膨胀动力学方程, 绘制了微球膨胀倍数理论图版。然而, 以上讨论仅限于影响弹性微球封堵性能的外在因素, 而未考虑交联比和乳化剂用量2个本质因素对弹性微球膨胀性能的影响。

利用反相乳液聚合法制备大粒径交联聚合物微

球过程中, 乳化剂虽然不直接参加化学反应, 但其用量影响乳液体系中乳胶粒的数量、尺寸和尺寸分布, 从而决定聚合物微粒的直径和粒径分布。韩秀贞等<sup>[5]</sup>研究表明, 当乳化剂用量超过16%时, 乳胶粒尺寸处于纳米级别, 因而可得到类似于真溶液的稳定的微乳液体系, 微乳液聚合可得到粒径小于50 nm的交联聚合物微球。随着乳化剂用量的减少, 乳胶粒和聚合物微球尺寸会随之增大, 但会严重影响乳液体系的稳定性, 致使聚合过程难以发生。

而交联剂是促使多个线型分子相互键合交联成网络结构的物质。王文俊等<sup>[6]</sup>发现分子链松弛在水凝胶的溶胀中起着不容忽视的作用。笔者选择在水溶性丙烯酰胺和丙烯酸2种小分子交联单体中加入二苯乙烯基聚乙二醇大分子单体作为交联剂, 以调节大粒径交联聚合物微球的溶胀性能。

针对以上分析, 通过反相乳液聚合法合成了

大粒径交联聚合物微球。经测试,对于存在大孔道的岩心(测试岩心的渗透率为 $4.5 \mu\text{m}^2$ ),大粒径交联聚合物微球呈现出“波动式压力变化”的特征,能达到现场要求的深部驱油效果。在此基础上,就交联比和乳化剂用量对其水化后膨胀性的影响作进一步的分析,交联比是指 $m(\text{交联剂}):m(\text{交联剂} + \text{单体})$ ,乳化剂用量是指 $m(\text{乳化剂}):m(\text{乳化剂} + \text{白油})$ 。

## 1 实验部分

### 1.1 主要仪器

日本电子株式会社 JEM200-CX 型透射电子显微镜(TEM);英国 Malvern 公司 Zetasizer Nano ZS 型纳米激光粒度及 Zeta 电位分析仪。

### 1.2 微球的制备

首先按照一定的配比称取水相和油相,经乳化机高速搅拌制得稳定的反相乳液,然后将反相乳液加入装有搅拌器、温度计、通氮气管的 100 mL 三口反应烧瓶中,开启进行搅拌。随后打开氮气阀,通入 1 h 氮气进行驱氧,在 $3^\circ\text{C}$ 下通入二氧化硫气体引发聚合反应。放热高峰过后,待温度恒定下来升温至 $30^\circ\text{C}$ ;此阶段要求于恒温下反应 3 h,以使反应尽可能完全。反应结束,待反应物冷却后,得到以外相为白油的透明胶乳。其后,利用无水乙醇将胶乳沉淀出聚合物,真空过滤后再用丙酮洗涤 2 次;再真空过滤,用正庚烷抽提 48 h 后,用丙酮洗涤,最后把所得产物进行干燥和保存。

通过多次对比实验,选定相对优化的交联比和乳化剂用量情况下,首先固定交联比为 0.7%,改变乳化剂用量 6%、8%、10%、12%,制备不同乳化剂用量的交联聚合物微球;然后固定乳化剂用量为 10%,改变交联比 0.5%、0.7%、1.0%,重复上述操作,制备相应的微球。

### 1.3 TEM 实验

取少量聚合反应后得到的透明胶乳,采用 TEM 分析聚合物微球水化前的粒径(也称微球的初始粒径)。

### 1.4 动态光散射(DLS)实验

DLS 实验主要用于对微球水化后粒径的观测。具体方法为:分别取交联比为 0.5%、0.7%、1.0% 而乳化剂用量均为 10% 的交联聚合物,及乳化剂用量为 8%、10%、12% 而交联比均为 0.7% 的交联聚合物,加入去离子水和氯化钠,配制成一定矿化度、一定浓度的水溶液,成熟 3 天。然后放入恒温 $45^\circ\text{C}$

的烘箱中,每 3 天取样品,采用纳米激光粒度及 Zeta 电位分析仪进行动态光散射测定,一共测试 11 次,33 天后进行观测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 初始粒径评价

#### 2.1.1 同交联比不同乳化剂用量制得的胶乳样品的 TEM 观测

同交联比不同乳化剂用量所制得的反相乳液聚合胶乳的样品,在透射电子显微镜下显示结果如图 1 所示。

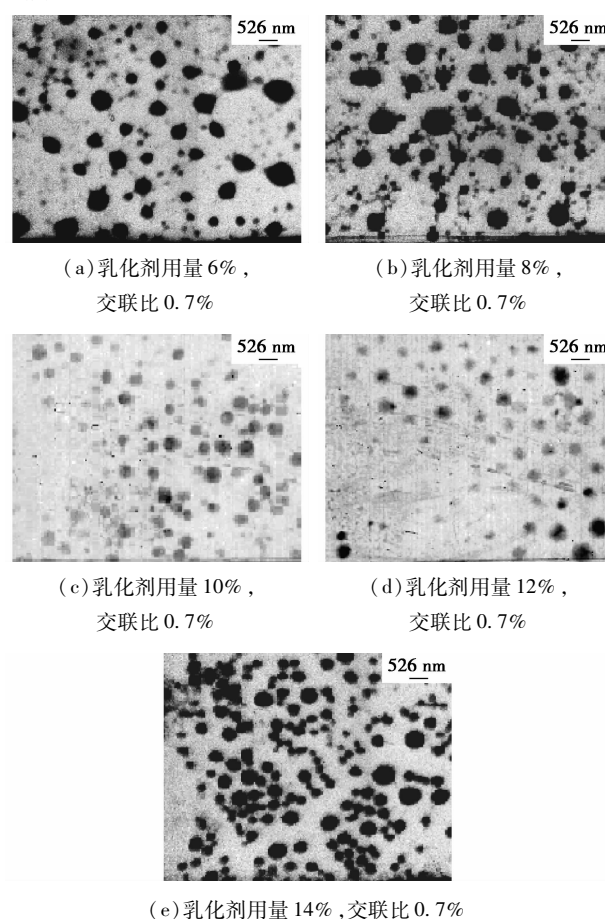


图 1 不同乳化剂用量所制得的反相乳液聚合胶乳的样品(放大 1.9 万倍)

结合中国石油大学(北京)董守平教授开发的粒子粒径图形分析软件对图 1 进行分析可知<sup>[7]</sup>,在一定范围内,同交联比不同乳化剂用量所制得的反相乳液聚合胶乳的样品中,微粒的平均粒径均为几百纳米;乳化剂用量为 10% 时,粒径集中分布在 175 nm 附近。并且,随着乳化剂用量的增大,聚合物颗粒的平均粒径呈减小趋势,大颗粒的数目逐渐减少,最终颗粒粒径会集中分布在 50~250 nm 内。

### 2.1.2 同乳化剂用量不同交联比制得的胶乳样品的 TEM 观测

同乳化剂用量不同交联比制得的胶乳样品,在 TEM 下显示结果如图 2 所示。

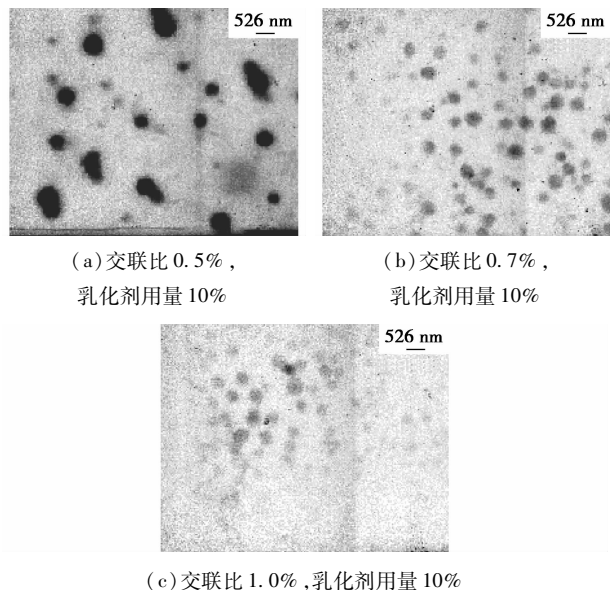


图 2 不同交联比所制得的反相乳液聚合胶乳的样品(放大 1.9 万倍)

运用中国石油大学(北京)董守平教授开发的粒子粒径图形分析软件对图 2 进行分析,可以看出:不同交联比所制得的反相乳液聚合胶乳的样品中微球平均粒径为几百纳米;交联比 0.7% 时,粒径集中分布在 175 nm 附近。同时,随着交联比的增大,聚合物粒径随之减小,说明微球结构由松散向致密变化。

综合以上分析,在一定范围内,不同交联比和乳化剂用量所制得的大粒径微球的尺寸在几十至几百纳米之间,平均粒径均为几百纳米;其中,在交联比 0.7% 和乳化剂用量 10% 条件下制得微球的粒径,集中分布在 175 nm 附近。

## 2.2 水化后溶胀性能分析

### 2.2.1 平均粒径随水化时间变化的情况

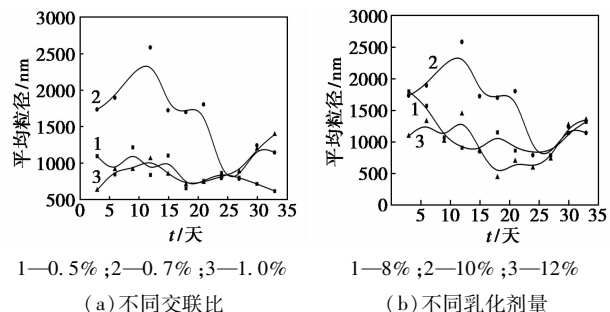


图 3 不同交联比和不同乳化剂量下平均粒径随水化时间的变化

通过 DLS 实验,各样品中微球的平均粒径随水化时间变化的情况如图 3 所示。

由图 3(a)可知,当交联比为 0.7% 时,相对于其他 2 种情况(交联比分别为 0.5% 和 1.0%),在一定的水化时间(20 天)内,弹性微球的溶胀速度最快,说明交联比为 0.7% 时合成的大粒径弹性微球的弹性相对最好;膨胀后其平均粒径最大,最大可达 2 500 nm,膨胀倍数在 10 倍以上,说明膨胀性能相对最好。水化 20 天后,0.7% 交联比平均粒径曲线呈下降趋势,膨胀倍数降低,说明弹性微球的膨胀属有限溶胀。

由图 3(b)可知,当乳化剂用量为 10% 时,在开始水化后 20 天内,相对于其他 2 种情况(乳化剂用量分别为 8% 和 12%),弹性微球膨胀后的平均粒径相对最大,膨胀性能相对最好,膨胀倍数在 10 倍以上。20 天后,10% 乳化剂用量曲线总体上呈下降趋势,进一步说明弹性微球的膨胀属有限溶胀。

综合以上分析,交联聚合物微球的膨胀性是有限溶胀,溶胀后粒径尺寸在几百纳米到几微米之间。当交联比为 0.7% 及乳化剂用量为 10% 时,在一定时间内,微球溶胀后平均粒径最大,溶胀速率最快;同时,交联聚合物微球的溶胀倍数最大,膨胀倍数可达 10 倍以上。

### 2.2.2 同一水化时间下动态光散射评价

同一水化时间(15 天)不同交联比和不同乳化剂用量的交联聚合物溶液的动态光散射评价结果如图 4 所示。

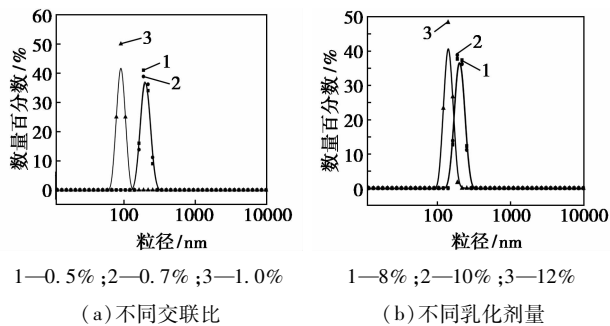


图 4 交联比和乳化剂用量对聚合物粒径的影响

由图 4(a)可以看出,交联比为 0.5%、0.7% 时粒径相差不大,但是交联比为 1% 时粒径偏差较大,且粒径变小。图 4(b)显示了乳化剂用量对聚合物粒径的影响,乳化剂用量增大,聚合物粒径减小,进一步验证了上述的结论。

(下转第 66 页)

## 2.1 单体比对复合吸水剂性能的影响

其他条件一定时考察了单体丙烯酰胺/衣康酸质量比对 SBPIAAM 的吸液性能影响,见图 1。

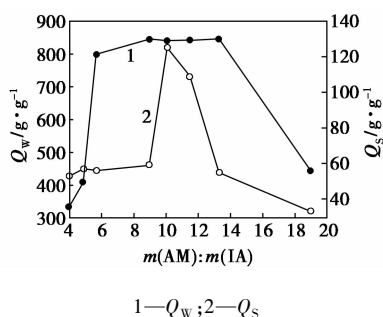


图1  $m(\text{AM}):m(\text{IA})$  对  $Q_w$  和  $Q_s$  的影响

结果表明, SBPIAAM 在蒸馏水和质量分数 0.9% 的 NaCl 溶液中的吸液倍率随  $m(\text{AM}):m(\text{IA})$  增加出现最大值。当  $m(\text{AM}):m(\text{IA}) < 6.0$  时,随着  $m(\text{AM}):m(\text{IA})$  增大,吸水倍率增加,当  $m(\text{AM}):m(\text{IA})$  为 6.0~14.0,树脂的吸水倍率变化不大并且出现了一个最大值,在蒸馏水中的吸水倍率为 846 g/g; 当  $m(\text{AM}):m(\text{IA}) < 9.0$ , SBPIAAM 在 NaCl 溶液中的吸液倍率变化缓慢,  $m(\text{AM}):m(\text{IA})$  为 9.0~11.5,吸盐倍率急剧增加,并且达到最大吸盐倍率 125 g/g,此时 SBPIAAM 网络结构中  $-\text{COOH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{COONa}$  基团间存在协同作用,网络伸展达到最佳。说明随着丙烯酰胺用量的增加,虽然  $-\text{CONH}_2$  基团的亲水性不如  $-\text{COONa}$ ,由于多重基团的协同作用,以及高吸水性树脂的分子主链上具有多种亲水性基团(既有离子型基团,又有非离子型基团),可以使高吸水性树脂的吸水性和吸盐性能提高。但是,随着  $-\text{CONH}_2$  的继续增

多,  $-\text{CONH}_2$  亲水性不如  $-\text{COONa}$  的缺点就表现出来,使淀粉高吸水树脂的耐盐性降低。

## 2.2 衣康酸的中和度对复合吸水剂性能的影响

改变中和度,可以使树脂中亲水性不大相同的 2 种基团  $-\text{COOH}$  和  $-\text{COONa}$  的比例发生变化,从而影响所合成的高吸水性树脂的各种性能。图 2 给出了在其他条件不变时,衣康酸的中和度对 SBPIAAM 在蒸馏水和 NaCl 溶液中吸液性能的影响。

从图 2 可知,中和度较低时,水相中酸度较高,聚合速度较大,反应难以控制,自交联反应速度也较大,易形成高度交联的聚合物,同时使吸液率下降;当中和度较高时,反应速度下降,自交联程度减小,同时羧钠基含量过高也导致产物树脂的水溶性增大,因此吸水率下降。故只有在中和度为某一合适的值时,共聚物分子正好可利用电荷排斥而伸展,又不至于过度排斥而卷曲,具体表现为树脂的吸水倍率、吸盐倍率最高。

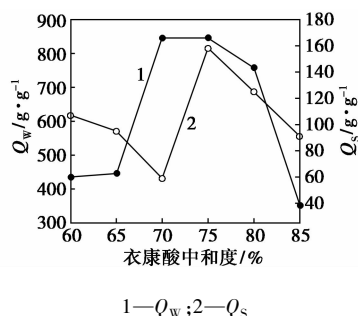


图2 衣康酸中和度对  $Q_w$  和  $Q_s$  的影响

## 2.3 交联剂浓度对复合吸水剂性能的影响

本实验中采用  $N,N'$ -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂。保持其他条件不变,改变交联剂的用量进行

(上接第 64 页)

## 3 结语

(1) 利用反相乳液聚合法制得的大粒径交联聚合物微球的膨胀属于有限溶胀,且交联比和乳化剂用量应是交联聚合物微球制备过程中影响其膨胀性能的 2 个本质因素。在其有限溶胀范围内,总体上,一定的水化时间后交联聚合物微球水化后粒径随交联比和乳化剂用量增大而减小。

(2) 交联比为 0.7% 及乳化剂用量为 10% 制得的大粒径交联聚合物微球的膨胀性能相对最好。在一定时间内,微球溶胀后平均粒径最大,溶胀速率最快;同时,弹性微球的溶胀倍数最大,膨胀倍数可达 10 倍以上。

## 参考文献

- [1] 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):77-79.
- [2] 雷光伦,郑家朋. 孔喉尺度聚合物微球的合成及全程调剖驱油新技术研究[J]. 中国石油大学学报,2007,31(1):87-90.
- [3] 贾晓飞,雷光伦,李会荣,等. 孔喉尺度聚合物弹性微球膨胀性能研究[J]. 石油钻探技术,2009,37(6):87-90.
- [4] 贾晓飞,雷光伦,李会荣,等. 孔喉尺度弹性微球运移封堵特性研究[J]. 断块油气田,2010,2(17):219-221.
- [5] 韩秀贞,李明远,林梅钦,等. 交联聚合物微球水化粒径影响因素的分析[J]. 石油化工,2010,39(3):321-324.
- [6] 王文俊,刘永亮,王飞俊,等. PAC 与 PAC/HPMC 水凝胶的结构及溶胀规律研究[J]. 高分子通报,2010,(7):91-96.
- [7] 陈海玲. 水溶性交联聚合物微米颗粒的合成及性能表征[D]. 北京:中国石油大学(北京),2005. ■