

反相微乳液型疏水缔合共聚物溶液性质

马国艳^{1*}, 李小瑞², 曾立祥³, 折利军⁴, 王小荣⁵, 车二强²

(1. 西安石油大学化学化工学院, 西安 710065; 2. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 西安 710021; 3. 西安长庆化工集团有限公司咸阳化学试剂分公司, 咸阳 712000; 4. 中国石油长庆油田分公司第一采油厂, 延安 716000; 5. 咸阳师范学院 化学与化工学院, 咸阳 712000)

摘要:以 2-丙烯酰胺基长链烷基磺酸钠(SADS)为疏水单体, 通过 SADS 与丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)进行反相微乳液聚合反应, 制备了一种乳液型疏水缔合共聚物(SPAMA)。采用表面张力仪研究了 SADS 的表面活性, 通过激光粒度散射仪对 SPAMA 乳液粒径大小及分布进行了表征, 并通过动态流变仪对 SPAMA 水溶液的流变性能分别进行了测试。表面张力测试结果表明, 在 25℃ 下, SADS 的临界胶束浓度为 $0.25\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时的表面张力为 $25.42\text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。粒径测试结果表明, SPAMA 乳液的粒径为 68.06 nm , 多分散系数 PDI 为 0.055 。流变测试结果表明, 不同质量浓度下, SPAMA 水溶液属于假塑性流体, 临界缔合浓度(c^*)为 $1.62\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。黏弹性测试表明, SPAMA 是典型的黏弹性流体, 储能模量 G' 大于损耗模量 G'' , 表现出明显的弹性特征。

关键词:反相微乳液; 表面活性单体; 疏水缔合; 流变性; 黏弹性

疏水缔合水溶性聚合物是在亲水性大分子链上引入一定量疏水基团的水溶性聚合物^[1~4]。在水溶液中, 疏水基团相互缔合形成三维网络结构, 具有较高的增稠性^[5~7]; 同时, 由于这种缔合作用是靠分子间力形成具有微区结构的一种物理交联, 具有可逆性, 溶液耐剪切性能强^[8, 9]。近年来, 疏水缔合水溶性聚合物以其优异的增黏、耐盐和耐剪切性能在油田具有广泛的应用^[10, 11], 主要用作压裂用稠化剂和减阻剂等。但是对于这类聚合物的合成, 一般来说大都采用溶液聚合^[12, 13], 由此制得的疏水缔合水溶性聚合物多为粉剂, 溶解缓慢, 易出现鱼眼, 给配液和现场施工带来诸多不便, 而以乳液聚合方法制备疏水缔合聚合物乳液体系在现场速溶混配方面具有突出的优势, 成为这一领域研究的热点之一^[14~16]。

本文采用功能单体 2-丙烯酰胺基长链烷基磺酸钠(SADS)为疏水单体, 其分子结构中同时具有亲水链段和长链疏水链段, 具有类似表面活性剂的结构, 通过反相微乳液聚合法, 将功能单体与丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)共聚, 制备出一种反相微乳液型疏水缔合共聚物(SPAMA), 解决了目前市场上已有的粉体疏水缔合聚合物溶解性差的问题。通过表面张力仪研究了功能单体的表面活性, 采用动态流变仪研究了 SPAMA 水溶液的流变性和黏弹性, 并初步探讨了 SPAMA 的疏水缔合作用机理, 对研究疏水缔合聚合物在酸化、压裂及三次采油中的应用具有显著的理论意义。

1 实验部分

1.1 实验试剂

2-丙烯酰胺基长链烷基磺酸钠(SADS), 碳链长 12~14, 参考文献^[17, 18]实验室自制; 溶剂油, 工业品, 济宁佰一化工有限公司; 丙烯酰胺(AM), 工业品, 江阴泽峰有限公司; 丙烯酸(AA), 工业品, 南通宏申化工有限公司; 失水山梨糖醇脂肪酸酯(Span80)、聚氧乙烯辛基苯酚醚-10(OP-10), 工业品, 江苏省海安石油化工厂; 2, 2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐(V50), 分析纯, 上海笛柏化学品技术有限公司; 氢氧化钠(NaOH)、过硫酸铵(APS)、亚硫酸氢钠(NaHSO_3), 分析纯, 天津红岩化学试剂有限公司; 高纯氮气, 体积分数 99.99%, 西安北普气体有限责任公司。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.07.005

收稿: 2018-10-19; 修回: 2019-05-07;

基金项目: 咸阳师范学院专项科研项目(XSYK18004);

* 通讯联系人, 马国艳(1987-), 男, 博士, 主要从事功能高分子助剂的研究。Tel: 15802994027, E-mail: guoyanma@163.com.

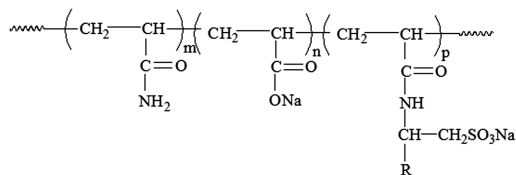
1.2 分析测试仪器

K100 型全自动表面/界面张力仪,德国 Kruss 公司;Zetasizer Nano ZS 型激光散射粒度仪,英国 Malvern 公司;AR2000ex 型动态流变仪,美国 TA 公司。

1.3 SPAMA 的制备

采用反相微乳液聚合的方法制备 SPAMA, 具体步骤如下:

将 AA 溶于一定量的去离子水中,用 32% 的 NaOH 水溶液调节 pH 值 6~7,加入 SADS 和 AM,放在磁力搅拌器上搅拌均匀至完全溶解,缓慢加入装有一定量溶剂油、Span80 和 OP-10 的三口烧瓶中,快速搅拌乳化得透明泛黄的微乳液,并通高纯氮气排除体系中的氧气。加入引发剂 V50、APS 和 NaHSO_3 ,控制反应温度 30~40℃,搅拌反应 4~6h 后冷却至室温,得到含表面活性单体的疏水缔合共聚物乳液 SPAMA(结构如下所示)。其中,油水质量比为 1.15 : 1,Span80 占体系总质量 5%,OP-10 与 Span80 质量比 1 : 2, $m(\text{AM}) : m(\text{AA}) : m(\text{SADS}) = 84 : 15 : 1$,单体总量占体系总质量的 32%,引发剂 V50、APS 和 NaHSO_3 分别占单体总质量的 0.1%、0.1% 和 0.08%。



R=C12/14 alkyl group

1.4 测试评价方法

1.4.1 表面活性 采用 K100 型全自动表面/界面张力仪测试 SADS 的表面张力,测试温度 25℃,样品配好后静置 10min 再进行测量。

1.4.2 SPAMA 乳液粒径及粒径分布 采用激光散射粒度仪测定乳液的粒径(Dz)及其多分散系数(PDI),测试温度 25℃。

1.4.3 流变性能 采用美国 TA AR2000ex 动态流变仪,在稳态剪切模式下测定 SPAMA 水溶液的剪切变稀特性(剪切速率变化范围为 $0.01 \sim 200 \text{ s}^{-1}$);在 25°C 震荡剪切模式下对 SPAMA 水溶液进行应变扫描测定黏弹性,测试频率 $f=1\text{Hz}$,应变范围 $0.01\% \sim 100\%$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 SADS 表面活性

SADS 分子既有疏水长链烷基,又有亲水性的磺酸基团、羧酸盐基团和丙烯酰胺基链段,符合两亲性表面活性剂的结构要求,应具有较高的表面活性^[19]。采用 K100 全自动表面张力仪,测得 SADS 的表面张力与质量浓度的关系如图 1 所示。

从图 1 可以看出, SADS 在低质量浓度时, 随着质量浓度的增加, 表面张力快速下降; 而当质量浓度大于 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, 表面张力不再随质量浓度的增加继续下降, 这表明 SADS 在液-气界面的吸附达到饱和。对图 1 中的两段曲线分别进行拟合, 两直线交点的横坐标即为 SADS 的临界胶束浓度 (CMC)。可以看出, 在 25°C 下, SADS 的 CMC 为 $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, 此时的表面张力为 $25.42 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。该结果说明, SADS 确实具有较高的表面活性, 是一种表面活性单体。

2.2 SPAMA 乳液粒径分析

图 2 为 SPAMA 乳液粒径分布图。

由图 2 粒径测试结果可以看出, SPAMA 乳液粒径为单峰分布, 符合高斯分布, 且分布均匀, 平均粒径为 68.06nm, 多分散系数 PDI 仅为 0.055, PDI 值越小, 说明乳液粒子分布越集中, 表现为粒径分布图

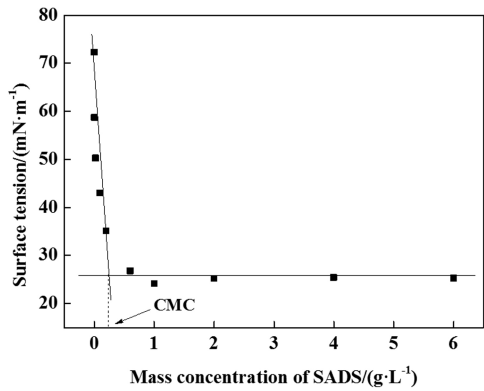


图 1 SADS 溶液表面张力与质量浓度的关系曲线

Figure 1 Relationship between mass concentration and surface tension of SADS solution

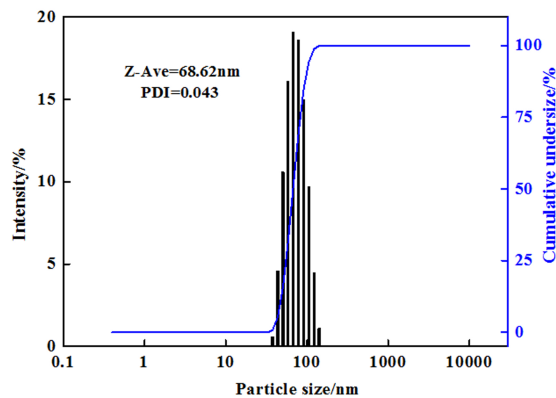


图 2 SPAMA 乳液粒径及分布

Figure 2 Particle size distribution of SPAMA emulsion

显示出的峰形较窄^[20, 21]。这主要是因为合成的 SPAMA 分子链较长,所形成的分子链较为疏松,分子链柔顺性好,因此 SPAMA 很容易在水中分散。另外,SPAMA 乳液平均粒径较小,分布较窄,符合微乳液粒径分布特征。

2.3 SPAMA 水溶液的流变性

分别配制不同质量浓度的 SPAMA 水溶液,采用流变仪,评价了不同剪切速率下各溶液的表观黏度,结果如图 3 所示,图中 SPAMA-0.5、SPAMA-1、SPAMA-3、SPAMA-5、SPAMA-7、SPAMA-10 表示配制的 SPAMA 水溶液的质量浓度分别为 $0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $7\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $10\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$,下同;将 SPAMA 聚合反应前的透明泛黄的微乳液配成 $3\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水溶液,记为 Blank。

由图 3 看出,不同质量浓度下,随着剪切速率的增加,SPAMA 聚合反应前的透明泛黄的微乳液表观黏度保持不变,表现为牛顿流体;而各个 SPAMA 水溶液表观黏度下降,表现为典型的假塑性流体。随着质量浓度的增大,SPAMA 水溶液由于分子链发生缠绕,溶液表观黏度上升。当剪切速率变大时,分子链间缠绕会发生解构现象,体系表观黏度降低,从而表现出剪切变稀的特性^[22]。SPAMA 中由于长链表面活性单体 SADS 的引入,使聚合物分子中存在长链疏水基团,在溶液中会发生分子内和分子间缔合,在溶液中形成交联网络结构,该结构会抵抗外在剪切力,因此,当剪切速率达到一定值后表观黏度下降趋势变缓,或者几乎不变。而 SPAMA 聚合前,体系中的其它物质没有此性能。

图 4 为不同质量浓度 SPAMA 水溶液的表观黏度曲线,其中剪切速率为 169.6s^{-1} 。随着 SPAMA 质量浓度的增加,开始时溶液的表观黏度缓慢增加,随后迅速升高。表观黏度迅速升高时的质量浓度称

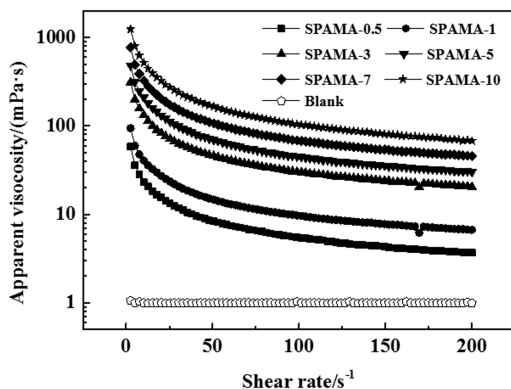


图 3 剪切速率对 SPAMA 水溶液表观黏度的影响

Figure 3 Effect of shear rate on the apparent viscosity of SPAMA aqueous solution

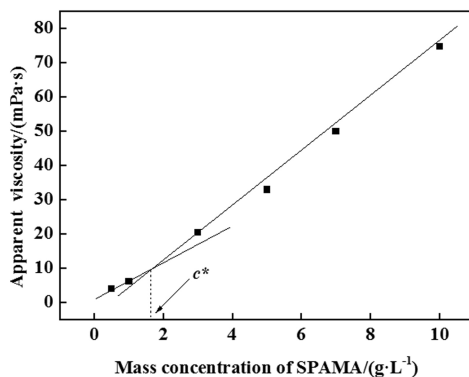


图 4 SPAMA 临界缔合浓度的测定

Figure 4 Determination of critical associating concentration of SPAMA

为临界缔合浓度(c^*),反映了水溶液体系中开始形成三维网络结构时的浓度^[23]。

由图 4 看出,SPAMA 的临界缔合浓度为 $1.62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,说明 SPAMA 水溶液存在缔合现象。在低质量浓度时,溶液中的疏水基团含量较少,溶液中聚合物分子链间的缠绕程度较小,分子链主要以分子内缔合为主,分子间形成的交联网络结构较少。当质量浓度达到 c^* 时,随着 SPAMA 质量浓度的增大,分子链之间的距离变小,分子链间的缠绕程度加剧,分子间形成的交联网络结构增多,溶液中的聚合物分子链主要以分子间缔合为主,多个分子链之间通过疏水缔合作用交织形成三维网络结构,高分子的流体力学体积急剧增大,导致溶液的表观黏度显著增加^[24]。由此说明,临界缔合浓度 c^* 就是疏水缔合聚合物溶液中分子内缔合向分子间缔合转变的临界质量浓度。SPAMA 分子内和分子间的缔合作用示意图见图 5。

2.4 SPAMA 水溶液黏弹性测试

黏弹性是评价流体性能的一个最重要指标,有弹性和黏性双重特性,分别用 G' 和 G'' 来表示储能模量和损耗模量。选用参数 δ 来反映流体消耗能量的特征,称为损耗角,并且 $\tan\delta = G''/G'$,当 $\tan\delta < 1$ 时,说明储能模量 G' 大于损耗模量 G'' ,弹性占主导地位;当 $\tan\delta > 1$ 时,说明损耗模量 G'' 大于储能模量 G' ,黏性占主导地位;当 $\tan\delta = 1$ 时,储能模量 G' 等于损耗模量 G'' ,体系处于即将流动的临界状态^[25]。

评价了不同应变条件下 SPAMA 水溶液的 G' 和 G'' 及 $\tan\delta$ (见图 6)。

由图 6 可以看出,SPAMA 水溶液是一种典型的黏弹性结构流体,在整个应变扫描过程中,只观察到剪切平台区,存在线性黏弹区,并且储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随应力变化基本不发生变化,这是因为

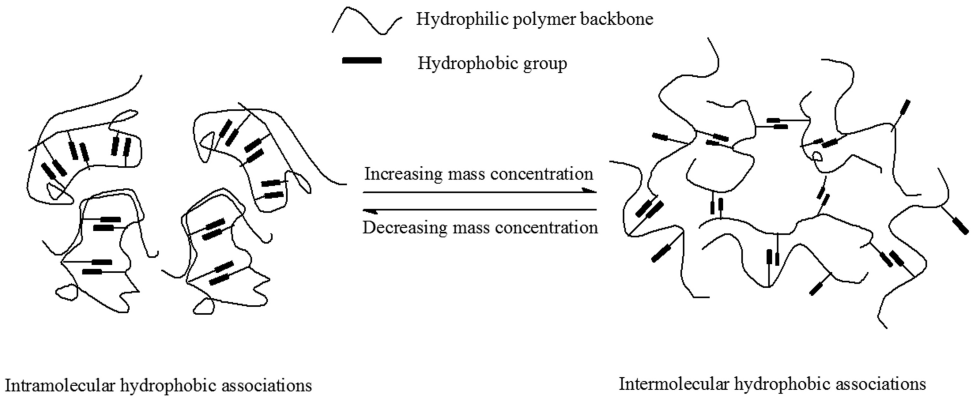


图 5 SPAMA 水溶液中分子内缔合和分子间缔合作用示意图

Figure 5 Intra- and intermolecular associations of SPAMA aqueous solution

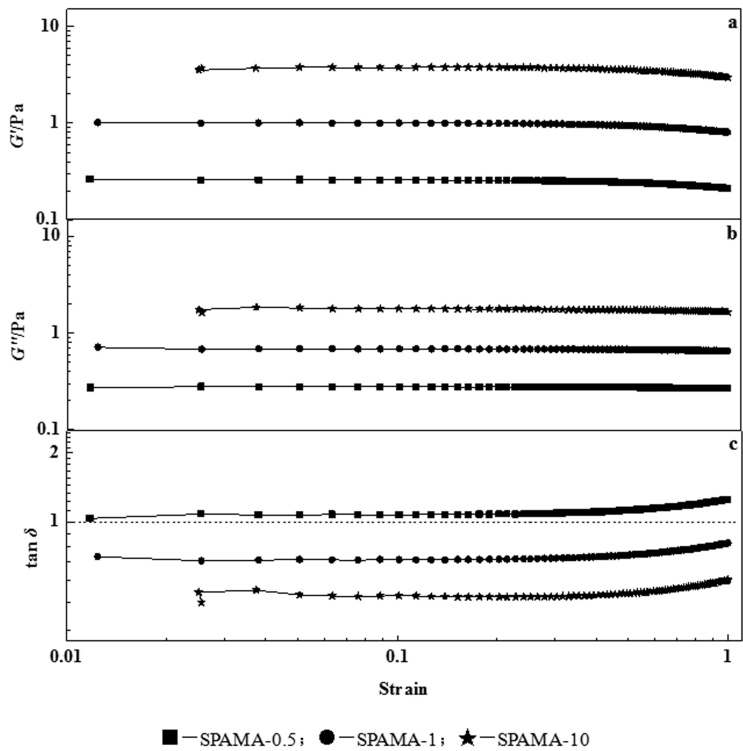


图 6 不同质量浓度 SPAMA 水溶液储能模量 G' (a)、损耗模量 G'' (b) 和 $\tan\delta$ (c) 随应变变化曲线

Figure 6 Strain dependence of G' (a), G'' (b) and $\tan\delta$ (b) for SPAMA aqueous solution with various mass concentrations

SPAMA 溶液中分子相互缠绕,多个分子链之间通过疏水缔合作用交织形成三维网络结构,这种网络结构会反抗形变^[26~28],由此说明 SPAMA 黏弹性和抗应变能力较强。

从图 6 还可看出,随着 SPAMA 质量浓度的增大, G' 和 G'' 均增大。当 SPAMA 质量浓度为 $0.5\text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $\tan\delta > 1$,即 G' 小于 G'' ,表明 SPAMA 水溶液质量浓度小于临界缔合浓度时,分子链之间的缔合作用较弱,溶液中没有形成有效的空间结构。随着 SPAMA 质量浓度的增大, G' 逐渐大于 G'' , $\tan\delta$ 越来越小于 1,说明溶液弹性越来越明显。随着质量浓度增大,分子链之间的缔合作用增强,溶液中形成的交联网络结构更强, $\tan\delta < 1$, G' 始终大于 G'' 。由此说明,SPAMA 质量浓度越大,溶液中分子缠绕程度越大,

交联网络结构越强,弹性特征越明显。

3 结 论

(1)表面活性单体 SADS 具有较高的表面活性,其 CMC 为 $0.25\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$,此时的表面张力为 $25.42\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$;

(2)表面活性单体 SADS 与 AM、AA 通过反相微乳液聚合制备出含表面活性单体的疏水缔合聚合物 SPAMA。研究表明,SPAMA 乳液平均粒径较小,分布较窄,符合微乳液粒径分布;

(3)SPAMA 溶液属于假塑性流体,其临界缔合浓度为 $1.62\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$;流变实验表明,SPAMA 溶液是一种黏弹性流体,随着质量浓度的增加弹性特征逐渐明显,缔合作用也逐渐增强;

(4)反相微乳液型疏水缔合共聚物 SPAMA 由于其优异的黏弹性,为其在酸化、压裂及三次采油中应用提供理论支撑。

参考文献:

- [1] Zhu D, Han Y, Zhang J, Li X, Feng Y. J Appl Polym Sci, 2014, 131(19): 5829~5836.
- [2] 丁艳,朱竹. 石油化工, 2013, 42(9): 973~978.
- [3] 梁小杰,陈鹏,梁兵. 精细化工, 2013, 30(6): 680~685.
- [4] 张文龙,伊卓,祝纶宇,林蔚然,刘希. 石油化工, 2015, 44(5): 607~611.
- [5] Zhong C, Luo T, Deng J. Polym Bull, 2009, 63(5): 709~722.
- [6] 雒春辉,王美怡,杨晋,张正国. 高分子通报, 2016, 4: 95~100.
- [7] 马国艳,李小瑞,刘锦,王小荣,姜雯,杨凯. 精细化工, 2018, 35(4): 676~682.
- [8] 江立鼎,高保娇,雷海波. 高分子学报, 2007, 5: 484~490.
- [9] Sun J, Du W, Pu X, Zou Z, Zhu B. Chem Pap, 2015, 69(12): 1598~1607.
- [10] Dastan S, Hassnajili S, Abdollahi E. J Polym Res, 2016, 23(9): 1~18.
- [11] 闫付臻,赵洪明,叶磊,朱乐敏,刘欢,张子敬,黄萍,冉蓉. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(3): 31~33.
- [12] 赵勇,何炳林,哈润华. 高分子学报, 2000, 5: 550~553.
- [13] Wan T, Zou C, Chen L, Zhou Z, Xu M, Cheng W, Li R. J Solution Chem, 2014, 43(11): 1947~1962.
- [14] 张海波,陈岚岚,杨艳平,商士斌,宋湛谦. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(8): 177~181.
- [15] 王琳,王显光,罗澜,杨小华,赵滩. 石油化工, 2016, 45(1): 91~96.
- [16] 曹绪龙,胡岳,宋新旺,祝仰文,韩玉贵,王鲲鹏,郭东升,刘育. 高等学校化学学报, 2015, 36(2): 395~398.
- [17] 王湘英,佟瑞利. 湖南工业大学学报, 2007, 2: 68~72.
- [18] 于亚明,高保娇,王蕊欣. 胶体与聚合物, 2005, 23(4): 26~28.
- [19] 李刚辉,沈一丁,李培枝,唐新. 高分子学报, 2010, 3: 347~351.
- [20] Lee J, Kim J, Cheong I, Kim J. J Appl Polym Sci, 2011, 121(6): 3111~3121.
- [21] 马国艳. 致密油藏体积压裂改造滑溜水压裂液体系的开发及其作用机理研究. 西安: 陕西科技大学, 2017.
- [22] 赵众从,刘通义,罗平亚,李燕,向静. 油田化学, 2014, 31(4): 594~599.
- [23] 田宜灵,邱丽娟,曹利千,朱荣娇. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2016, 49(1): 9~14.
- [24] 岳瑞丽,刘朋飞,范雅君,梁兵. 高分子学报, 2016, 8: 1128~1135.
- [25] 马国艳,沈一丁,王小荣,李楷,郭兴. 精细化工, 2016, 33(10): 1159~1164.
- [26] Wan T, Li R, Wu D, Hu Z, Xu M, Cheng W, Zou C. Polym Bull, 2014, 71(11): 2819~2831.
- [27] Zhong C, Zhang H, Feng L. J Polym Res, 2014, 21(12): 604.
- [28] 马国艳,沈一丁,李楷,王小荣,郭兴. 精细化工, 2016, 33(11): 1295~1300.

Solution Properties of Hydrophobic Associating Copolymer through Inverse Microemulsion

MA Guo-yan^{1*}, LI Xiao-rui², ZENG Li-xiang³, SHE Li-jun⁴, WANG Xiao-rong⁵, CHE Er-qiang²

(1. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China;

2. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science &

Technology, Xi'an 710021, China; 3. Xianyang Chemical Branch, Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xianyang 712000, China; 4. Oil Production Plant No. 1, CNPC Changqing Oilfield Company, Yan'an 716000, China; 5. College of Chemistry & Chemical Engineering, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China)

Abstract: A hydrophobic associating copolymer (SPAMA) emulsion was synthesized by using sodium 2-acrylamido-alkyl sulfonate (SADS) as hydrophobic monomer, acrylamide (AM) and acrylic acid (AA) as raw materials through the inverse microemulsion polymerization. The surface activity of SADS was determined by the surface tension method. The particle size distribution and rheology properties of the SPAMA emulsion were characterized by the Dynamic light scattering (DLS) and dynamic rheometer, respectively. The critical micelle concentration (CMC) of SADS is $0.25 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ at 25°C , and the surface tension is $25.42 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. The average particle size of the SPAMA emulsion is 68.06 nm , and the polydispersity coefficient is 0.055 . According to the rheological test results, SPAMA aqueous solution is a pseudoplastic fluid and its critical associating concentration (c^*) is $1.62 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$. The SPAMA is a typical viscoelastic fluid based on the viscoelasticity tests. The value of storage modulus (G') is larger than loss modulus (G''). SPAMA displays obvious elastic characteristics.

Key words: Inverse microemulsion; Surface active monomer; Hydrophobic association; Rheological behavior; Viscoelasticity