

研究简报

乳液聚合制备交联聚(苯乙烯/丙烯酰胺)微球

贺 杰^{1*}, 向春林¹, 陈庆梅², 赵 伟³, 陈 馥¹

(1.西南石油大学 化学化工学院 四川省油气田应用化学重点实验室, 成都 610500;

2.中国石油西南油气田分公司天然气研究院, 成都 610213;

3.中国石油川庆钻探工程有限公司地质勘探开发研究院, 成都 610051)

摘要:针对目前聚合物微球调剖剂品种单一、生产成本高的问题,本文以苯乙烯(St)、丙烯酰胺(AAm)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)为原料,采用乳液聚合法,制备出了粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的交联聚(St/AAm)微球。采用粒度分析、SEM、TEM等手段详细研究不同反应条件对微球粒径的影响规律,并对其影响机理进行了探讨。SEM和TEM结果表明,AAm与St质量比和MBA加量是制备微球的关键,只有控制AAm与St质量比 $\leq 3:17$,MBA加量 $\leq 18.5\text{g/L}$ 才能制备出形状规则的微球。粒度分析结果表明,AAm与St质量比和MBA加量对微球粒径的影响最大;微球的粒径随AAm与St质量比的增加而变大,随着MBA加量的增加,呈先减小后增加的趋势;AES浓度、APS加量以及温度对微球粒径的影响不大。微球的最佳制备条件是:AAm与St质量比 $\leq 3:17$,MBA浓度 $\leq 6.25\text{g/L}$,AES浓度 $\leq 7\text{g/L}$,APS浓度为 1.25g/L ,温度 70°C 。在此条件下,通过调节反应条件,可实现微球平均粒径在 $58.5\sim 559.8\text{nm}$ 之间可调。

关键词:乳液聚合; 交联聚(苯乙烯/丙烯酰胺)微球; 低渗油藏; 调剖剂

聚合物微球调剖是近年来在交联聚合物溶液调剖技术基础上,发展起来的一项油藏深部调剖技术。与聚合物凝胶类调剖剂相比,聚合物微球调剖技术具有以下优点:(1)能实现对低渗油藏逐级调剖;(2)配置简单,对水没有特殊要求,甚至可用油田污水配置;(3)其悬浮液粘度低,几乎与水相当,因此在低渗油藏中具有良好的注入性;(4)具有更优良的剪切稳定性、化学稳定性及热稳定性^[1~5]。正是因为上述优点,聚合物微球调剖技术已在大庆、长庆、胜利、中原等油区的低渗透油藏先导试验中,取得了较好的控水增油效果^[7~10]。

从现有文献报道不难看出,无论是室内研究还是先导试验,所用的微球绝大部分为交联聚丙烯酰胺微球^[1~9]。然而,不同区块的储层性质差异很大,对微球的性能要求也不同。交联聚丙烯酰胺微球的确在一些低渗透油藏中能取得良好的调剖效果,但不一定适应于所有低渗油藏。另外,交联聚丙烯酰胺微球的生产成本也比较高。虽然制备交联聚丙烯酰胺微球的方法较多,如反相乳液聚合法^[1,2,4,5]、蒸馏沉淀聚合法^[1]以及在盐水中沉淀聚合^[12]等,但这些制备方法并不经济。因为采用这些方法制备设计尺寸的微球产品时,需要使用大量的有机溶剂、表面活性剂或盐等外加剂。例如,使用反相乳液聚合制备平均粒径小于 $1\mu\text{m}$ 的微球时,所需的表面活性剂的量大约是单体数量的 $2\sim 3$ 倍^[1,2,4,5]。

针对上述问题,本文以苯乙烯、丙烯酰胺、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺为原料,采用乳液聚合法,制备了一种交联聚(苯乙烯/丙烯酰胺)微球,并详细研究不同反应条件对微球粒径及产率的影响规律。相比于交联聚丙烯酰胺微球,交联聚(苯乙烯/丙烯酰胺)微球具有两个突出的优点:一是生产成本低,因为乳液

10.14028/j.cnki.1003-3726.2019.08.004

收稿:2019-01-07;修回:2019-06-10;

基金项目:本文受石油工程教育部重点实验室开放课题基金,西南石油大学青年学者发展基金(201599010115),十三五国家科技重大专项(2017ZX05009-004)支持;

* 通讯联系人:贺杰,博士,西南石油大学讲师,现从事油气田化学品研发和提高采收率技术研究。E-mail: hechuanlie520@163.com.

聚合是以水作为连续相;二是其结构中含有大量刚性基团,具有更好的热稳定性,有望应用于温度更高的低渗油藏调剖。

1 实验部分

1.1 实验药品

苯乙烯(St,分析纯),齐鲁石油化工公司;丙烯酰胺(AAm,分析纯),成都科龙化工试剂有限公司; N,N' -亚甲基双丙烯酰胺(MBA,分析纯),成都科龙化工试剂有限公司;过硫酸铵(APS,分析纯),衡阳市亿久鑫精细化工有限公司;脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES,化学纯),石家庄市海森化工有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 微球的制备 在 25℃下,将一定量的丙烯酰胺、 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠、去离子水加入 250mL 带有冷凝回流装置的三口烧瓶中,搅拌至固体组分完全溶解。在保持搅拌不变的情况下,将设定量的苯乙烯加入至三口烧瓶中,并通氮除氧 30min;然后开始升温,当温度升至 70℃时,加入过硫酸铵,开始反应;5h 后,将温度降至 25℃,结束反应。

反应结束后,向反应液中加入反应液两倍体积的无水乙醇,然后离心分离出固体;将所得固体,用去离子水洗涤,再离心,如此重复三次后,即得到交联聚苯乙烯/丙烯酰胺微球。将微球在 50℃真空干燥箱中干燥 24h 后,称重,并计算产率。

1.2.2 微球的表征 采用 Zeta 电位仪(Zeta PALS 90 Plus)测量交联聚(St/AAm)微球的粒径和粒径分布。采用透射电子显微镜(FEI Tecnai G2 F20 S-Twin)和场发射扫描电子显微镜(Quanta 200F)来观测产物的形貌。

2 结果与讨论

为得出制备交联聚(St/AAm)微球的最佳条件,本文研究了不同反应条件对产物形貌特征、粒径、以及产率的影响规律,并对其影响机理进行了探讨。本文的基本配方如表 1 所示,在研究某一条件对反应的影响规律时,其它条件均保持不变。

表 1 乳液聚合体系基本配方

Table 1 Basic formula of emulsion polymerization system

总单体浓度 g/L	AAm : St (质量比)	MBA 浓度 g/L	APS 浓度 g/L	AES 浓度 g/L	反应温度 ℃	反应时间 h
250	0.5 : 19.5	0.25	1.25	1	70	5

2.1 不同反应条件的影响

2.1.1 AAm/St 质量比的影响 在保持 AES 为其临界胶束浓度(cmc)1g/L,以及其它因素不变的情况下,研究了 AAm 与 St 质量比对制备微球的影响,结果如图 1 和图 2 所示。由图 1 可知,只有控制 AAm 与 St 质量比 $\leq 3 : 17$ 才能够制备出形状规则微球;当 AAm 与 St 质量比为 4 : 16 时,所得微球的形状开始变得不规则(如图 1(d)所示);当 AAm 与 St 质量比为 5 : 15 时,反应结束后得到的是不规则形状微球与绒毛状颗粒的混合物(如图 1(e)所示);AAm 与 St 质量比一旦超过 5 : 15,反应大约进行 1.5h 便生成白色整体凝胶。从粒径分析结果(如图 2(a)所示)来看,在 AAm 与 St 质量比 $\leq 3 : 17$ 范围内,通过调节质量比可实现微球粒径在 206.5~559.8nm 之间可调。微球的粒径随 AAm 与 St 质量比的增加而增加,但在质量比 $< 1.5 : 18.5$ 范围内,增加幅度不大,且粒径分布指数呈下降趋势;在质量比为 1.5 : 18.5~3 : 17 范围内,增加幅度较大,且微球的粒径分布指数呈现出上升趋势。由图 2(b)可知,微球的产率随 AAm 与 St 质量比的增加而增加,当 AAm 与 St 质量比为 3 : 17 时,微球产率可达 89.8%。

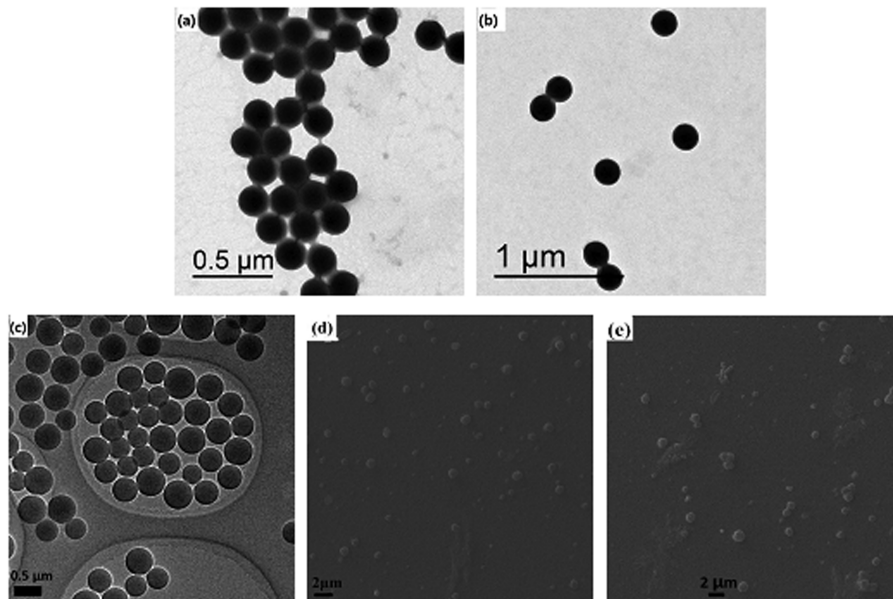


图 1 不同 AAm 与 St 质量比所得产物的形态

AAm 与 St 质量比:(a)0 : 20;(b)0.5 : 19.5;(c)3 : 17;(d)4 : 16;(e)5 : 15

Figure 1 Morphology of the products obtained at various AAm-to-St mass ratio

AAm-to-St mass ratio:(a)0 : 20;(b)0.5 : 19.5;(c)3 : 17;(d)4 : 16;(e)5 : 15

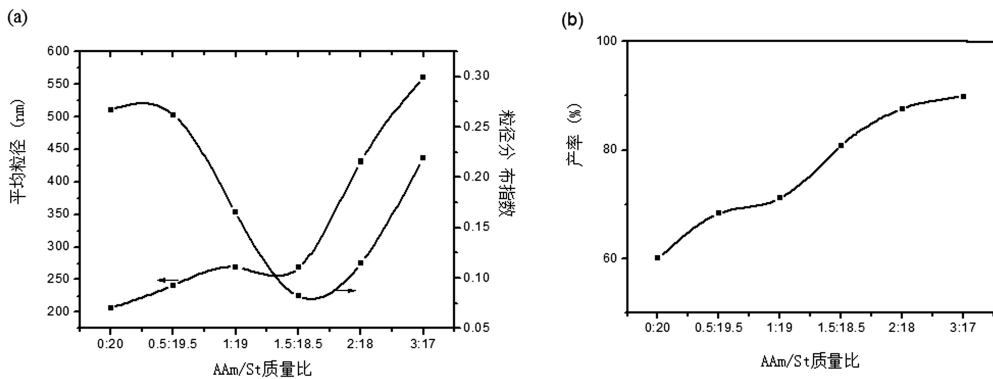


图 2 AAm 与 St 质量比对制备微球的影响

(a)AAm 与 St 质量比对微球平均粒径及粒径分布的影响;(b)AAm 与 St 质量比对微球产率的影响

Figure 2 Effect of the mass ratio of AAm to St on preparation of microspheres

(a)Effect of the mass ratio of AAm to St on the average particle size and PDI of microspheres;

(b)Effect of the mass ratio of AAm to St on yield of microspheres

2.1.2 MBA 加量的影响 在保持 AES 浓度为 1g/L,以及其它条件不变情况下,研究了 MBA 浓度对制备微球的影响。结果表明,当 MBA 浓度小于 6.25g/L 时,微球的粒径及粒径分布指数随 MBA 浓度的增加而降低;当 MBA 浓度为 6.25g/L 时,微球的粒径最小,为 58.5nm;当 MBA 浓度大于 6.25g/L 时,微球的粒径及粒径分布指数随 MBA 浓度的增加而增加(如图 3(a)所示);当 MBA 浓度超过 18.75g/L 时,体系反应约 2.5h 便形成白色的整体凝胶。由图 3(b)可知,微球的产率随 MBA 浓度的增加而增加,当 MBA 浓度为 18.75g/L 时,微球的产率可达 91.6%。

2.1.3 APS 加量和温度的影响 在研究引发剂(APS)加量和温度对制备微球的影响过程中,我们发现,当 APS 加量小于 1.25g/L 或温度低于 70℃时,反应不能被引发;当 APS 加量 ≥ 1.25g/L 或温度 ≥ 70℃

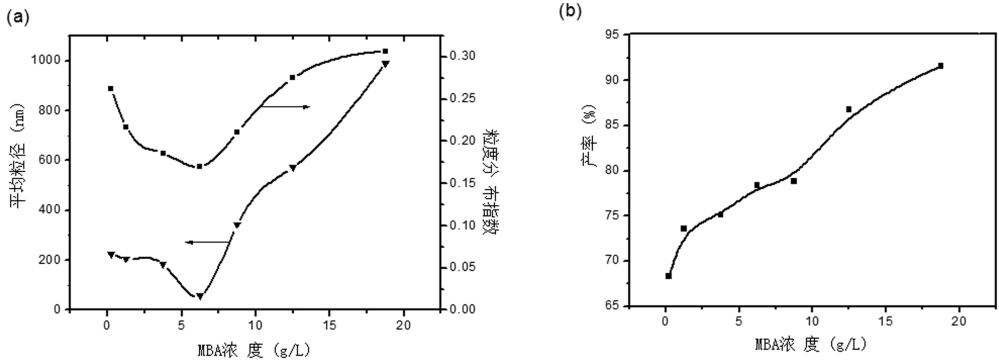


图 3 MBA 浓度对制备微球的影响

(a)MBA 浓度对微球平均粒径及粒径分布的影响;(b)MBA 浓度对微球产率的影响

Figure 3 Effect of the MBA concentration on preparation of microspheres

(a)Effect of the MBA concentration on the average particle size and PDI of microspheres;

(b)effect of the MBA concentration on yield of microspheres

时,反应结束后能够得到形状规则的微球。从图 4(a)和图 5(a)可以看出,微球的粒径随 APS 用量的增加或温度的升高,均呈现出增加的趋势;微球的粒径分布指数随温度的升高而增加,但随 APS 加量的增加,呈现出先降低后增加的变化规律。由图 4(b)和图 5(b)可知,微球的产率随着 APS 用量的增加或温度的升高而增加。当 APS 加量增加至 2.5g/L 或温度升高至 75℃时,微球的产率均能达到 90%以上,但当 APS 加量超过 2.5g/L 或温度超过 75℃时,微球的产率基本保持不变。

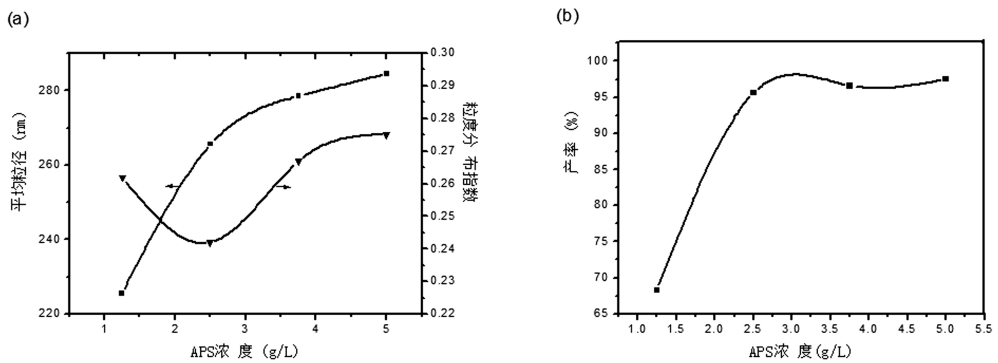


图 4 APS 浓度对制备微球的影响

(a)APS 浓度对微球平均粒径及粒径分布的影响;(b)APS 浓度对微球产率的影响

Figure 4 Effect of the APS concentration on preparation of microspheres

(a)Effect of the APS concentration on the average particle size and PDI of microspheres;

(b)effect of the APS concentration on yield of microspheres

2.1.4 AES 浓度的影响 在保持其它条件不变的情况下,研究 AES 浓度对制备微球的影响,发现:当 AES 浓度低于 7g/L 时,随着 AES 浓度的增加,微球的粒径呈现出明显的下降趋势,且粒径分布变窄;当 AES 浓度高于 7g/L 时,随着 AES 浓度增加,微球的粒径呈现出上升趋势,且粒径分布变宽(如图 6(a)所示)。微球的产率随 AES 浓度的增加一直呈现出上升趋势,当 AES 浓度为 10g/L 时,微球的产率可达 89.6%(如图 6(b)所示)。

2.2 各因素影响机理探讨

由于采用 APS 作引发剂,且聚合体系中除了苯乙烯外,还含有水溶性单体丙烯酰胺和交联单体 N,

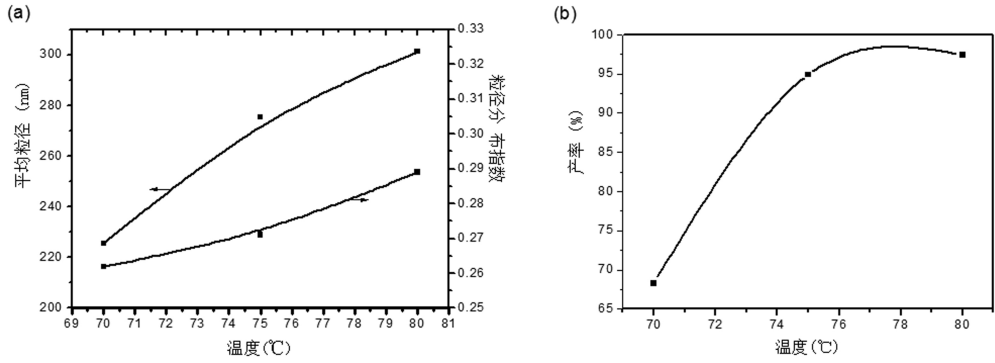


图 5 温度对制备微球的影响

(a)温度对微球平均粒径及粒径分布的影响;(b)温度对微球产率的影响

Figure 5 Effect of the temperature on preparation of microspheres

(a)Effect of the temperature on the average particle size and PDI of microspheres;

(b)Effect of the temperature on yield of microspheres

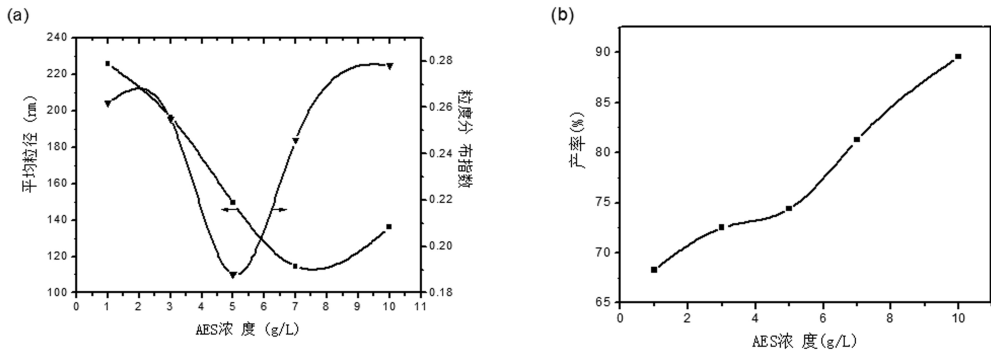


图 6 AES 浓度对制备微球的影响

(a) AES 浓度对微球平均粒径及粒径分布的影响;(b) AES 浓度对微球产率的影响

Figure 6 Effect of the AES concentration on preparation of microspheres

(a)Effect of the AES concentration on the average particle size and PDI of microspheres;

(b)effect of the AES concentration on yield of microspheres

N'-亚甲基双丙烯酰胺,根据文献报道的苯乙烯和丙烯酰胺乳液共聚机理,在 AES 浓度为其 cmc(1g/L)时,聚合反应符合均相成核机理,而在 AES 浓度高于其 cmc 时,聚合反应为均相成核和胶束成核共存^[13,14]。在符合均相成核的条件下,微球的形成可分为三个阶段^[15~21]。第一阶段:当过硫酸铵分解产生自由基时,溶解在水相中的丙烯酰胺和 *N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺将首先被引发聚合,产生具有交联结构的聚丙烯酰胺分子链。当交联聚丙烯酰胺分子链达到临界沉淀链长时,便沉淀析出。第二阶段:沉淀析出的交联聚丙烯酰胺分子链迅速聚并成核。第三阶段:随着反应的进行,这些核会从苯乙烯液滴中捕集苯乙烯单体继续聚合,直至苯乙烯液滴消失,然后再捕集水相中残余的丙烯酰胺单体,直至反应结束。但是在第三阶段,可能会发生苯乙烯自聚生成苯乙烯齐聚物的反应,这些苯乙烯齐聚物由于强的疏水性,会在水相中聚并形成新的核,即二次成核。

2.2.1 AAm/St 质量比的影响机理 在 AES 浓度为 1g/L,以及其它条件不变的情况下,增加 AAm 与 St 的质量比,会使反应第一阶段生成的交联聚丙烯酰胺分子链的数量增加,但交联度降低,临界沉淀链长变长。因此,在反应第二阶段形成的初始核的数量和粒径均会增加,最终使第三阶段形成的微球的粒径变大。另外,第二阶段成核数量的增加有利于降低第三阶段二次成核的概率,因此,微球的粒径分布会

减小。但当 AAm 与 St 的质量比高于 1.5 : 18.5 时,可能会造成体系在第二阶段生成的核的数量超过体系对核的最大容量限,因此核与核之间会发生聚并,最终导致第三阶段形成的微球粒径变大,粒径分布变宽。当 AAm 与 St 的质量比达到 5 : 15 时,第一阶段生成的交联聚丙烯酰胺分子链的数量不仅多,而且交联度很低,此时已无法保证所有交联聚丙烯酰胺分子链第二阶段聚并成核。由此在反应第二阶段会存在部分“游离的”交联聚丙烯酰胺分子链。这些“游离的”交联聚丙烯酰胺分子链在反应第三阶段,也会捕集反应体系中的单体和齐聚物继续反应,并最终形成如图 1(e)所示的绒毛状颗粒。如果继续增加 AAm 与 St 的质量比,就会导致第一阶段生成的交联聚丙烯酰胺分子链数量过多、交联度过低,这些分子链会在反应第二阶段直接生成凝胶,并在第三阶段继续与体系中的单体或齐聚物反应,最终形成白色整体凝胶。

2.2.2 MBA 的影响机理 在 AES 浓度为 1g/L,以及其它条件不变的情况下,增加交联单体的用量,同样会使反应第一阶段生成的交联聚丙烯酰胺分子链的数量增加,但交联度增加,临界沉淀链长变短。因此,在反应第二阶段形成的初始核的数量增加,但粒径变小,最终使第三阶段形成的微球的粒径变小。但当 MBA 浓度大于 6.25g/L 时,可能会造成体系在反应第二阶段形成的核的数量超过了体系对核的最大容量限,因此核与核之间会发生聚并,最终导致第三阶段形成的微球粒径变大,粒径分布变宽。当 MBA 浓度超过 18.75g/L 时,可能会造成第一阶段单位时间沉淀出的交联聚丙烯酰胺分子链数量过多,绝大部分分子链来不及在第二阶段聚并成核,而是在第一阶段直接通过链端的自由基互相连接形成交联的体型结构,并捕集体系中的单体继续反应,最终形成整体凝胶。

2.2.3 APS 用量和温度的影响机理 APS 用量和温度决定了体系产生自由基的数量。当 APS 加量 < 1.25g/L 或温度 < 70℃ 时,可能是由于体系产生的自由基数量少,不能够克服阻聚剂的作用,因此反应不能被引发。随着 APS 用量或温度的增加,体系产生的自由基数量增加,聚合反应速率加快,反应第二阶段会有少量核与核之间的聚并,最终使所得微球粒径变大,粒径分布变宽,产率增加。

2.2.4 AES 浓度的影响机理 当 AES 浓度超过 1g/L 时,体系不再是单独的均相成核,而是均相成核与胶束成核并存,并且胶束成核的量比例会随 AES 浓度的增加而增加。随着 AES 浓度的增加,胶束的数量增加,被胶束增容的苯乙烯的量也会增加,致使单体液滴的数量减少。由此导致体系中核的总数量(包括胶束中苯乙烯单体聚合形成的核和交联聚丙烯酰胺分子链聚并形成的核)增加,而核在捕集单体液滴中的单体长大成球过程中,能被核捕集的单体的数量减少,最终形成的微球的粒径变小。当 AES 浓度超过一定值时,体系形成的初始核的数量会超过体系对核的最大容量限,核与核之间会发生聚并,从而使得到的微球粒径变大,粒径分布变宽。

3 结论

本文研究了不同因素对乳液聚合制备联聚(苯乙烯/丙烯酰胺)微球的影响,发现只有控制 AAm 与 St 质量比 $\leq 3 : 17$,MBA 加量 $\leq 18.5\text{g/L}$ 才能制备出形状规则的微球,并且这两个因素对微球的粒径影响最大;微球的粒径随 AAm 与 St 质量比的增加而增加,随 MBA 加量的增加呈现出先减小后增加的趋势;AES 浓度、APS 加量以及温度也会对微球的粒径产生影响,但从粒径的变化幅度来看,这三个因素的影响不大。根据各因素下微球粒径、粒径分布以及产率的变化规律,得出微球的最佳制备条件是:AAm 与 St 质量比 $\leq 3 : 17$,MBA 浓度 $\leq 6.25\text{g/L}$,AES 浓度 $\leq 7\text{g/L}$,APS 浓度为 1.25g/L,温度 70℃。在该条件下,通过对各因素进行调节,可实现微球平均粒径在 58.5~559.8nm 之间可调。

参考文献:

- [1] Yao C, Xu X, Wang D, Lei G, Xue S, Hou J. SPE-179531-MS, 2016.
- [2] Yao C, Lei G, Li L, Gao X. J Appl Polym Sci, 2013, 127(5): 3910~3915.
- [3] Yao C, Lei G, Gao X, Li L. J Appl Polym Sci, 2013, 130(2): 1124~1130.

- [4] Li G, Zhang G, Wang L. *Energ Fuel*, 2013, 27(11): 6632~6636.
- [5] Yao C, Lei G, Li L, Gao X. *Energ Fuel*, 2012, 26(8): 5092~5101.
- [6] Hua Z, Lin M, Guo J, Xu F, Li Z, Li M. *J Petrol Sci Eng*, 2013, 105: 70~75.
- [7] Tian Q Y, Wang L, Tang Y, Liu C, Ma C, Wang T. SPE-156999-MS, 2012.
- [8] Guo H, Dong J, Wang Z, Liu H, Ma R, Kong D, She H. SPE-190286-MS, 2018.
- [9] 黎晓茸,张营,贾玉琴,刘笑春,杨棠英,马丽萍. *油田化学*, 2012, 29(4): 419~422.
- [10] 林伟民,陈永浩,曹敏,杨斌. *油田化学*, 2011, 28(3): 327~330.
- [11] Liu G, Yang X, Wang Y. *Polym Int*, 2007, 56(7): 905~913.
- [12] He J, Aryana S, Dong J, Guo F. *Aust J Chem*, 2017, 70(7): 816~822.
- [13] 许冰文,王红,何艳萍,肖小琴,孙彦琳. *化工进展*, 2014, 11: 2882~2887.
- [14] 王竹青,葛圣松,邵谦. *胶体与聚合物*, 2008, 4: 28~31.
- [15] Zhang L, Zeng Z, Chen Y, Wu C, Gao J. *J Appl Polym Sci*, 2015, 66(13): 2543~2549.
- [16] Yan L, Ji J, Xie D, Li W, Zhang G. *Polym Advan Technol*, 2010, 19(3): 221~228.
- [17] Fang S J, Fujimoto K, Kondo S, Shiraki K, Kawaguchi H. *Colloid Polym Sci*, 2000, 278 (9): 864~871.
- [18] Kawaguchi H, Sugi Y, Ohtsuka Y. *ACS Sym Ser*, 1981, 180(8): 26.
- [19] Minsk L M, Kotlarchik C, Meyer G N. *J Polym Sci Pol Chem*, 1973, 11(12): 3037~3042.
- [20] Vanderhoff J W. *J Polym Sci Polym Symp*, 2010, 72(1): 161~198.
- [21] Harkins W D. *J Am Chem Soc*, 1947, 69(6): 1428~1444.

Preparation of Cross-linked Poly(St/AAM) Microspheres by Emulsion Polymerization

HE Jie^{1*}, XIANG Chun-lin¹, CHEN Qing-mei², ZHAO Wei³, CHEN Fu¹

(1. *Oil & Gas Field Applied Chemistry Key Laboratory of Sichuan Province, College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China*; 2. *Research Institute of Natural Gas Technology, Southwest Oil & Gas-field Company, CNPC, Chengdu 610213, China*; 3. *Geological Exploration and Development Research Institute of Chuangxing Drilling Engineering Co. Ltd, CNPC, Chengdu 610051, China*)

Abstract: In view of the fact that the current polymer microsphere profile control agent has a single variety and high production cost, cross-linked poly(styrene-acrylamide) microspheres with the mean diameters lower than $1\mu\text{m}$, were developed by emulsion polymerization in the study. Styrene(St), acrylamide(AAM), and N, N'-methylenebisacrylamide (MBA), were selected as the monomers. The factors which influence the mean diameter of the microspheres were investigated by particle size analysis, transmission electron microscopy(TEM), and scanning electron microscopy(SEM). The SEM and TEM results show that the mass ratio of AAM to St and MBA addition is the key to prepare well-defined microspheres, the mass ratio of AAM to St must $\leq 3:17$ and the MBA concentration must $\leq 18.5\text{g/L}$. The results of particle size analysis show that the mass ratio of AAM to St and MBA concentration influence the particle size of the microspheres significantly; the mean diameter of the microspheres increased with the increase of the mass ratio of AAM to St. Increasing MBA concentration, the mean diameter of the microspheres increased firstly, and then decreased; The influence of AES concentration, APS addition and temperature on the mean diameter of the microspheres is insignificant. The results show that the optimum conditions for preparing well-defined microspheres are the mass ratio of AAM to St $\leq 3:17$, MBA concentration $\leq 6.25\text{g/L}$, AES concentration $\leq 7\text{g/L}$, APS concentration 1.25g/L , and temperature 70°C . Under the optimum conditions, the microspheres with mean diameters ranging from 58.5 to 559.8 nm can be prepared.

Key words: Emulsion polymerization; Cross-linked poly(styrene-acrylamide) microspheres; Low permeability reservoir; Profile control agent