

乙醇中沉淀聚合合成聚(AAm-DVB)微球

贺 杰*, 岳湘安, 孙 雨, 谭 鑫

(中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249)

摘要:以偶氮二异丁腈为引发剂,采用沉淀聚合法在低毒性溶剂乙醇中制备出了平均粒径在 $2.933\mu\text{m}\sim 4.742\mu\text{m}$ 之间的聚(丙烯酸胺-二乙烯基苯)微球。通过粒度分析、电镜扫描、热重分析,研究不同因素对反应产物的形态和耐温性的影响发现:只有当温度为 70°C ,交联单体二乙烯基苯的加量控制在 $25\%\sim 50\%$ 之间,单体浓度低于 4% 时,反应才可得到形状规则的微球;增加单体中二乙烯基苯的含量有利于增加微球的耐温性,微球耐温可高达 320°C ;延长反应时间有利于增大微球粒径,增加引发剂用量有利于降低微球粒径,但二者均能增加微球的产率。

关键词:沉淀聚合;乙醇;丙烯酸胺;微球;耐温性

引言

利用聚合物微球对油藏进行深部调剖堵水,是近年来发展起来一种新型调剖堵水技术。目前,油田所用聚合物微球品种单一,主要为采用反相乳液聚合法、反相悬浮聚合以及分散聚合制备的聚(丙烯酸胺- N,N' 亚甲基双丙烯酸胺)微球^[1~8]。该微球因其“进得去、堵得住”的特点,已在国内部分油田进行了矿场实验,并取得了较好的调剖堵水效果^[9,10]。对于高温油藏而言,提高微球在油藏中的耐生物降解性、耐温性,对微球调剖堵水的持久性至关重要。

提高微球耐生物降解性、耐温性的方法较多,如向微球中引入环结构,提高微球的交联度等。二乙烯基苯,因其分子结构中含有苯环和两个不饱和双键,常被用作合成耐高温交联聚合物微球的单体^[11~14]。因此,如果将其引入到聚丙烯酰胺微球中,则聚丙烯酰胺微球的耐温性必将有大幅度的提升。但关于丙烯酸胺与二乙烯基苯二元共聚制备聚(丙烯酸胺-二乙烯基苯)微球的报道甚少。至今,只有 Choe 等以乙腈作为溶剂,采用沉淀聚合法,对其作出了研究^[15,16]。由于乙腈毒性较大,很容易对人体造成类似于氰化物中毒的症状。另外,若乙腈随调剖剂进入地层,不仅会对地下水资源造成严重污染,而且在油藏条件(高温高压)下,水解产生的酸碱物质还会破坏地层的岩石骨架,影响油藏的后续开发。因此,若能实现在低毒溶剂中沉淀聚合制备聚(丙烯酸胺-二乙烯基苯)微球,则更为有利,更具发展前景。

乙醇作为一种低毒性的有机溶剂,已在沉淀聚合制备聚合物微球领域逐渐受到重视^[17,18]。因此,本文以乙醇作为溶剂,采用沉淀聚合法合成了聚(丙烯酸胺-二乙烯基苯)微球,并详细研究了影响微球粒径和形貌的因素。

1 实验部分

1.1 实验试剂

丙烯酸胺(AAm,工业级,濮阳生物科技有限公司);偶氮二异丁腈(AIBN,化学纯);无水乙醇(化学纯)及二乙烯基苯(DVB,化学纯(含量 80%))均购于天津光复化学试剂公司。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.06.006

收稿:2015-01-27;修回:2015-03-19;

基金项目:973 国家重点基础研究发展计划项目(编号:2011CB707305);

作者简介:贺杰,中国石油大学(北京)在读博士,主要从事油田化学品合成和提高采收率方向的研究;

* 通讯联系人, E-mail: hechuanlie520@163.com.

1.2 实验方法

1.2.1 聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)微球的合成 先将丙烯酸酰胺、二乙烯基苯、偶氮二异丁腈按照反应设定的比例加入至乙醇中,在室温下通氮气搅拌至完全溶解。升温至 70℃ 开始反应,待反应进行至预设定时,停止反应,并对反应液进行离心分离,分离所得固体依次用乙醇、水多次洗涤。洗涤后,将固体在 50℃,真空条件下干燥 24h,称重,计算产率。

1.2.2 聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)微球的表征 采用马尔文粒度分析仪 Mastersizer 2000 测定固体的粒径分布;采用场发射电镜扫描仪 Quanta 200F 分析固体的形貌特征;采用热重分析仪 NETZSCH STA409PC,在 10K/min 的升温速率下分析微球在 O₂ 环境中的耐温性能。

2 结果与讨论

为得出在乙醇中沉淀聚合制备聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)微球的最佳条件,本文研究了不同反应因素对产物产率、形貌特征、粒径分布以及耐温性能等方面的影响。

2.1 温度的影响

由于温度是反应产物的形态和产率决定性因素之一,因此在总单体浓度 3%、引发剂加量为单体总量 4%、搅拌速率 10rpm 条件下,首先研究了温度对反应体系的影响。结果发现,当温度低于 65℃ 时,反应体系在 7h 后依然保持无色透明状态,即使将时间延长至 24h,体系依然未出现浑浊;当温度为 80℃ 时,反应体系变浑浊的时间要比 70℃ 时提前至少 30min,而且产率也由 70℃ 时的 32.5% 提高至 58.4%。但从产物形态来看(图 1),80℃ 时的产物绝大部分为形状不规则的颗粒,而且颗粒上明显有聚并的痕迹。造成这种结果的原因可能是,高温一方面加剧了聚合反应速率,使得齐聚物沉淀析出并聚集成核的速率明显加快;另一方面也加剧了体系中粒子的热运动,致使初始核之间的碰撞机率增加,核不能稳定且均匀的捕集新产生的齐聚物至其表面来实现长大。因此,要得到形状规则的微球,需将温度严格控制在 70℃。

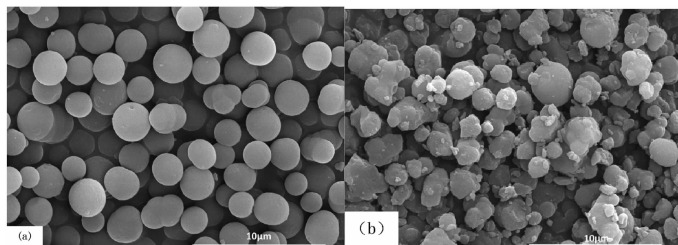


图 1 反应温度对产物的形貌影响

(a) 70℃; (b) 80℃

Figure 1 Effect of the reaction temperature on product morphology

(a) 70℃; (b) 80℃

2.2 二乙烯基苯用量的影响

在控制温度 70℃、总单体浓度 3%、引发剂加量为单体总量 4%、搅拌速率 10rpm 条件下,通过改变二乙烯基苯用量,研究产物的产率和形态变化。结果表明,只有当二乙烯基苯的加量控制在一定范围(25%~50%)之内,才能得到微球,并且微球的粒径随着二乙烯基苯加量的增加而变大(见表 1)。若加量过低,容易导致絮状物的产生;若加量过高,则容易导致微球出现大量聚并(见图 2)。这可能是因为,当反应体系中二乙烯基苯含量较低时,反应生成的齐聚物所含二乙烯基苯结构单元较少,导致齐聚物在沉淀-成核过程中,无法迅速聚集成核或参与成核的量偏少,所以产生大量絮状物;随着在反应体系中二乙烯基苯含量的增加,反应产生的齐聚物所含二乙烯基苯结构单元增多,齐聚物的沉淀-成核速率及成核率增加,并且成核后,核表面上的残余双键数量较多,因此核能通过更多的自由基与其它齐聚物或单体进行反应,最终形成具有紧密交联结构的微球;但当二乙烯基苯加量超过某一临界值时,反应生成的齐聚物

因含有过多的二乙烯基苯结构单元,沉淀-成核速率过快,导致成核后,核与核之间极易发生聚并。

表 1 二乙烯基苯用量对产物产率和形貌的影响
Table 1 Effect of DVB additions on product yield and morphology

二乙烯基苯用量/%	产率/%	粒径分布/ μm			形貌
		$d_{[0.1]}$	$d_{[0.5]}$	$d_{[0.9]}$	
15	39.0	—	—	—	微球和大量絮状物
25	37.0	1.763	2.933	5.591	微球和极少量聚并物
35	36.6	1.995	3.504	6.156	微球和极少量聚并物
50	32.5	2.228	3.501	5.511	微球和极少量聚并物
65	29.0	—	—	—	微球和大量聚并物

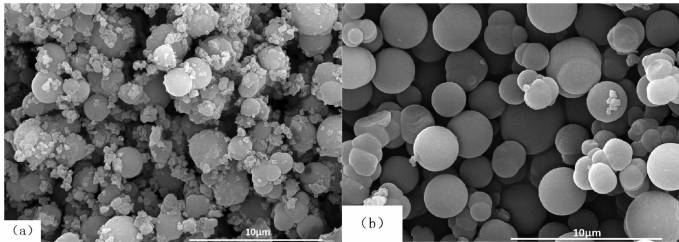


图 2 二乙烯基苯加量对产物的形貌影响
(a) 15%；(b) 65%

Figure 2 Effect of DVB additions on product morphology
(a) 15%；(b) 65%

为证实二乙烯基苯含量的增加会增加齐聚物所含二乙烯基苯结构单元的数量,进而导致具有紧密交联结构的微球的形成这一推断,我们对在不同二乙烯基苯加量下所得到的产物进行了热重分析(见图 3)。从图 3 中可看出,产物的失重发生在 50~100℃、260~320℃、330~460℃三个阶段。结合图 1 我们认为第一阶段为低聚物失重,第二阶段为微球表面与核之间这部分球体失重,第三阶段为微球核失重。随着单体中二乙烯基苯含量的增加,第一阶段的失重率逐渐接近于 0%,第二阶段的初始分解温度从 260℃增加至 320℃。这就说明,增加二乙烯基苯含量能增加齐聚物所含二乙烯基苯结构单元的数量,提高微球的交联度。

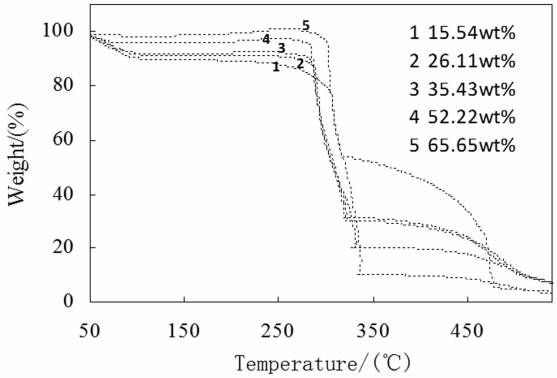


图 3 二乙烯基苯加量对产物耐温性的影响

Figure 3 Effect of DVB additions on the temperature-resistance of the product

从表 1 可看出,产物的产率随二乙烯基苯加量的增加而降低,这可能是因为二乙烯基苯未进一步纯

化,其加量的增加会引起反应体系中阻聚剂的量也随之增加,从而在一定程度上降低了引发剂的引发效率,进而导致产率的下降。

2.3 引发剂加量的影响

在固定其它反应条件不变的情况下,通过改变引发剂加量,研究引发剂加量对反应的影响。结果表明,引发剂用量的增加有利于增加微球产率和减小微球的粒径及粒径分布(见表 2)。这可能是由于在引发剂浓度较高时,体系反应速率较快,单位时间生成的齐聚物较多,齐聚物沉淀-成核的速率较快,导致核的直径较小,但数量较多,因此最终形成的微球粒径较小,产量较高。

表 2 引发剂对微球产率和粒径的影响
Table 2 Effects of initiator concentration on microspheres yield and particle size distribution

引发剂加量/%	产率/%	粒径分布			
		$d_{[0.1]}/\mu\text{m}$	$d_{[0.5]}/\mu\text{m}$	$d_{[0.9]}/\mu\text{m}$	$(d_{[0.9]}-d_{[0.1]})/d_{[0.5]}$
2	19.0	2.842	4.246	6.907	0.957
4	32.5	2.228	3.504	5.551	0.948
6	41.2	2.045	3.205	5.039	0.934

备注:反应条件为 70℃,总单体浓度 3%,二乙烯基苯加量为单体总量的 50%,搅拌速率 10rpm。

2.4 反应时间的影响

在沉淀聚合制备微球过程中,微球的形成实际上是初始核不断吸附捕集反应新产生的齐聚物或反应体系中的单体而实现自身不断长大的过程,因此反应时间是沉淀聚合制备微球的一个重要参数,它直接决定了微球粒径的大小及微球的产率^[19]。从表 3 的实验结果可明显看出,当反应时间较短(≤5h)时,微球的粒径分布较宽,这可能是因为在此时间段内,反应正处于“初始核急剧长大成球”阶段,由于核吸附捕集反应产生的齐聚物或反应体系中的单体是随机的,一部分核因为吸附捕集反应产生的齐聚物或反应体系中的单体较少,因此粒径较小。随着反应时间的延长,微球的粒径和产率均呈现出增加趋势。表 3 的结果也表明,控制反应时间在 7~9h,有利于减小微球的粒径分布宽度。

表 3 反应时间对微球产率和粒径的影响
Table 3 Effects of polymerization time on microspheres yield and particle size distribution

反应时间/h	产率/%	粒径分布			
		$d_{[0.1]}/\mu\text{m}$	$d_{[0.5]}/\mu\text{m}$	$d_{[0.9]}/\mu\text{m}$	$(d_{[0.9]}-d_{[0.1]})/d_{[0.5]}$
5	21.0	1.733	3.050	5.295	1.167
7	32.5	2.228	3.504	5.551	0.948
9	41.6	2.412	3.863	6.253	0.994
12	51.4	2.916	4.742	8.118	1.097

备注:反应条件为 70℃,总单体浓度 3%,二乙烯基苯加量为单体总量的 50%,偶氮二异丁腈加量为单体总量的 4%,搅拌速率 10rpm。

2.5 单体浓度的影响

研究发现,当单体浓度超过 4%时,反应得到产物为具有一定弹性的白色絮状物(见图 4)。这主要是因为,单体浓度较高时,反应体系一旦被引发将在极短时间内生成较多的齐聚物和齐聚物自由基,导致齐聚物和齐聚物自由基之间的距离较近,相互碰撞的机率增加,齐聚物还来不及聚集成核就因相互碰撞而形成具有交联网状结构的絮状物。这同时也说明,对于一个具体的沉淀聚合反应体系而言,体系对齐聚物的容纳量是有限度的,只有将反应生成的齐聚物的量控制在这一限度之内,反应才向着生成微球的方向发展;如果超过这一限度,反应则向生成絮状物方向发展。

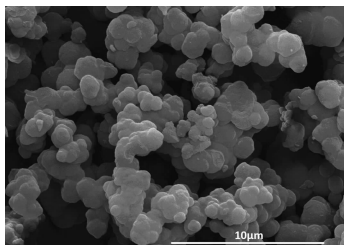


图 4 单体浓度为 4% 时产物的形态

(反应条件为 70℃, 二乙烯基苯加量为单体总量的 50%, 偶氮二异丁腈加量为单体总量的 4%, 搅拌速率 10rpm)

Figure 4 The product morphology under 4% of monomer concentration

(reaction conditions; temperature=70℃, DVB=50% based on monomers, AIBN=4% based on monomers, agitation speed=10rpm)

3 结论

本文在低毒性溶剂乙醇中, 采用沉淀聚合法成功制备出了平均粒径在 $2.933\mu\text{m}\sim 4.742\mu\text{m}$ 之间, 耐高温高达 320℃ 的聚(丙烯酸酰胺-二乙烯基苯)微球。通过研究不同因素对产物形态、产率的影响后, 发现反应温度、二乙烯基苯的加量和单体浓度对产物的形态起着决定性作用, 只有控制温度在 70℃、二乙烯基苯加量在 25%~50% 之间, 单体浓度低于 4% 时, 反应才可得到形状规则的微球; 延长反应时间有利于增加微球的粒径和产率; 增加引发剂用量不仅有利于减小微球的粒径和粒径分布, 而且有利于增加微球产率, 微球的最高产量可达 51.4%。

参考文献:

- [1] YAO C J, LEI G L, LI L, GAO X M. J Appl Polym Sci, 2013, 127: 3910~3915.
- [2] YAO C J, LEI G L, GAO X M, LI L. J Appl Polym Sci, 2013, 130: 1124~1130.
- [3] YAO C J, LEI G L, LI L, GAO X M. Energy Fuels, 2012, 26: 5092~5101.
- [4] 张增丽, 雷光伦, 刘兆年, 徐慧, 王霞. 新疆石油地质, 2007, 27(6): 749~751.
- [5] 孙焕泉, 王涛, 肖建洪, 陈辉. 油气地质与采收率, 2006, 13(4): 77~79.
- [6] 喻琴, 蒋鑫浩. 精细石油化工进展, 2011, 12(7): 13~16.
- [7] 王涛, 肖建洪, 孙焕泉, 曹正权, 宋岱峰. 油气地质与采收率, 2006, 13(4): 80~82.
- [8] 宗华, 林梅钦, 刘娜, 李振安, 刘永生, 李明远. 应用化工, 2007, 36(7): 693~695.
- [9] 付光勇. 聚合物微球调驱技术在沈 67 块的应用. 大庆: 东北石油大学硕士学位论文, 2012.
- [10] 陈治中. 海上油田聚合物微球深部调驱技术应用研究. 北京: 中国石油大学(北京) 硕士学位论文, 2010.
- [11] Feng H, Yan E, Zhang J, Yang X, Li C. Polymer, 2013, 54: 4511~4520.
- [12] Frank R S, Downey J S, Stöver H D H. J Polym Sci A Polym Chem, 1998, 36: 2223~2227.
- [13] Li W H, Stöver H D H. J Polym Sci A Polym Chem, 1999, 37: 2899~2907.
- [14] Li W H, Li K, Stöver H D H. J Polym Sci A Polym Chem, 1999, 37: 2295~2303.
- [15] Jin J M, Yang S, Shim S E, Choe S. J Polym Sci A Polym Chem, 2005, 43: 5343~5346.
- [16] Jin J M, Yang S, Han S T, Choe S. J Ind Eng Chem, 2006, 12: 268~274.
- [17] Jiang H, Chen H, Liang Y, Liu X. Polym Adv Technol, 2011, 22: 1555~1562.
- [18] Kong X Z, Gu X L, Zhu X, Zhang L. Macromol Rapid Commun, 2009, 30: 909~914.
- [19] Downey J S, McIsaac G, Frank R S, Stöver H D H. Macromolecules, 2001, 34: 4534~4541.

Preparation of Poly (AAm-DVB) Microspheres by Precipitation Polymerization in Ethanol

HE Jie* , YUE Xiang-an, SUN Yu, TAN Xin

(Key Laboratory of Petroleum Engineering, Ministry of Education, China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

Abstract: Uniform poly (AAm-DVB) microspheres with the average diameters varying from 2.933 μm to 4.74 μm were prepared in ethanol by precipitation polymerization with AIBN as the initiator. The parameters which influence both the product morphology and temperature-resistance were investigated by particle size analysis, scanning electron microscope and thermogravimetric analysis. The results show that only control the temperature at 70 $^{\circ}\text{C}$, the addition of DVB in 25%~50% and the addition of monomers below 4%, uniform microspheres could be obtained; increasing the DVB concentration in monomers, the temperature-resistance of microspheres is enhanced and which could be as high as 320 $^{\circ}\text{C}$. The average diameters of microspheres increase with the prolonging in polymerization time while decrease with the increasing in initiator concentration. However, both the prolonging in polymerization time and the increasing in initiator concentration are favorable to the increase of yield.

Key words: Precipitation polymerization; Ethanol; Acrylamide; Microspheres; Temperature-resistance