

反相悬浮法合成交联微球的工艺及吸水性能研究

张雁¹, 纪彦玲², 王涛³, 靳彦欣³, 汪庐山³, 李再峰^{2*}

(1. 中国石油大学石油工程学院, 山东 青岛 266555;

2. 青岛科技大学生态化工国家重点实验室培育基地, 山东 青岛 266042;

3. 胜利油田采油工艺研究院, 山东 东营 257000)

摘要:以丙烯酸、丙烯酰胺为主要单体, N , N -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 采用反相悬浮聚合法合成出交联微球。研究了搅拌效率、分散剂、交联剂、协同引发剂等参数对聚合工艺的影响。结果表明: 分散剂用量越大, 转速越高, 微球粒径越小; 当转速为 450 r/min, 分散剂用量为 29% 时, 微球粒径为 15 μm ; 当交联剂用量为 0.1% 时, 吸淡水倍率达到最大值 980 g/g, 但交联剂对粒径影响不大。在矿化水中, 交联微球的吸水率迅速下降, 离子强度越大, 下降幅度越大。随着微球的粒径变小, 吸水率越大; 当粒径为 50 μm 左右时, 最大吸水率达到极值。加入助引发剂 AIBN 后, 微球粒径由微米级下降至纳米级。

关键词: 交联微球 合成 性能 反相悬浮

中图分类号: TE357.46 文献标识码: A

交联吸水树脂是一种具有三维交联网状结构的新型功能高分子材料, 能够迅速吸收自重几十倍乃至上千倍的液态水而呈凝胶状, 丙烯酸类合成树脂由于保水性好、吸水速率快、吸水倍率高等优点成为使用最多的一种高吸水膨胀树脂^[1-2]。目前, 新型丙烯酸酯型交联聚合物微球调剖技术在采油工程中得以迅速发展^[3-5]。由反相微乳液聚合得到的纳米级交联聚合物分散颗粒可用油田污水配制, 表现出耐温、耐盐、成本低廉等优点^[3-4], 在油田应用较广。此外, 反相悬浮聚合也是合成丙烯酸类树脂重要的方法, 与其他方法相比, 该方法具有散热好、黏度低、后处理简单等优点, 且能够直接得到粉末状产物, 目前已成为高吸水树脂制备的重要方向^[5-8]。

笔者以环己烷为反应介质, 以 span80-span60 为分散体系, 丙烯酸和丙烯酰胺为主要单体, N , N -亚甲基双丙烯酰胺为交联剂, 采用反相悬浮聚合法研究了交联膨胀微球的制备及性能, 优化了工艺参数。

1 实验部分

1.1 试剂

丙烯酸(AA, 分析纯)、Span80(工业级), 天津市大茂化学试剂厂; 丙烯酰胺(AM)和 N , N -亚甲基双丙烯酰胺(MBA), 分析纯, 天津市科密

欧化学试剂有限公司; 过硫酸钾(KPS), 分析纯, 天津市广成化学试剂有限公司; 亚硫酸氢钠(分析纯)、环己烷(工业级), 天津市博迪化工股份有限公司。

1.2 交联微球的制备

向装有冷凝管、氮气管、温度计和搅拌器的四口瓶加入环己烷和定量的分散剂, 升温到 62 $^{\circ}\text{C}$, 使其溶解分散均匀, 通氮气除氧 30 min。在低温下将 AA 用定量的氢氧化钠溶液预中和, 加入 AM、交联剂 N , N -亚甲基双丙烯酰胺、KPS-NaHSO₃ 为氧化还原引发剂, 搅拌使其溶解混合均匀。将单体混合溶液加入到含有分散剂的溶液中, 反应 2.5 h 后升温到 65 $^{\circ}\text{C}$, 继续反应 0.5 h, 以使单体反应完全, 反应结束后, 将所得产物过滤、烘干, 即得球形颗粒树脂。

1.3 测试与表征

1.3.1 吸水倍率的测试

称取一定量的干燥处理的交联微球(m_1), 置于盛有 500 mL 蒸馏水的烧杯中, 待吸水树脂达

收稿日期: 2012-07-08; 修改稿收到日期: 2012-12-04。

作者简介: 张雁(1989-)女, 在读研究生, 主要从事提高采收率与采油化学方向研究。

基金项目: 国家重大专项“胜利油田特高含水期提高采收率技术”(2011ZX05011)。

* 通信联系人, E-mail: lizfengphd@126.com。

到溶胀平衡后,在300目的筛中,静置2 h直至不再滴水,然后称量溶胀后样品的质量(m_2),计算吸水倍率 $\varphi(\text{g/g})$ 。

$$\varphi = (m_2 - m_1) / m_1$$

1.3.2 粒子形貌及尺寸

采用SEM对合成出的微球形貌扫描,并根据图片中大小测量尺寸。

2 结果与讨论

2.1 不同搅拌速度下分散剂浓度对微球粒径的影响

反相悬浮聚合体系中,当剪切力与液体的表面张力达到平衡时,单体液滴在分散和聚并之间达到动态平衡,转速越高,存在的液滴越小,反应结束生成的微球的尺寸越小,实验中采取450 r/min要比300 r/min制备微球的粒径要小得多,转速和分散剂用量对粒径的影响见表1。在搅拌剪切力的作用下,大液滴变成小液滴,分散剂的浓度增加有利于小液滴稳定,制备的交联微球的粒径减小^[9]。当分散剂大于23%,随着分散剂用量增加,粒径减小的速度缓慢。

表1 不同转速下分散剂用量对膨胀粒子粒径的影响

转速/ (r·min ⁻¹)	粒径/ μm					
	14%*	17%	20%	23%	26%	29%
300	480	320	245	170	149	131
450	90	70	38	19	17	15

* 分散剂质量分数。

2.2 微球粒径对吸水倍率的影响

不同介质中微球粒径对吸水倍率的影响见表2。

表2 不同介质中微球粒径对吸水倍率的影响

粒径/ μm	吸水倍率/(g·g ⁻¹)		
	淡水	10%NaCl溶液	10%CaCl ₂ 溶液
20	930	92	16
50	990	93	17
100	980	93	17
200	930	88	12
300	740	74	8
400	520	68	7
500	440	60	7

由表2可知:随着交联微球粒径的增大,微球的吸水倍率逐渐减小。这是因为高吸水树脂属于高分子电解质,当与水接触时,树脂的亲水基团与水作用,水慢慢渗入吸水树脂微球内部,树脂微球内部的羧酸钠基团遇水离解成不能移动的COO⁻和自由移动的Na⁺。

在矿化水中,微球的吸水倍率迅速减少,由于

COO⁻基团不能向水中扩散,随着树脂微球粒径的增加,其内部质点数逐渐增加,渗透压随着增加,由于水的进一步渗透,部分Na⁺脱离高分子链向溶剂区扩散,导致高分子链带静电荷,由于静电斥力作用,引起高分子链的扩展,高分子链的扩展又导致了高分子网络的弹性收缩,这两种作用达到平衡时,即高吸水树脂达到溶胀平衡,高分子链越伸展,网络的弹性收缩能力越小,树脂的吸水能力越高,反之则越低,但是随着树脂微球的粒径的减小,在聚合过程中不能形成较好的三维网络结构,从而导致吸水率的降低。

2.3 引发剂用量对微球吸水率的影响

引发剂用量对微球吸水倍率的规律见表3。

表3 引发剂用量对微球的吸水率的影响

$w(\text{引发剂}), \%$	吸水倍率/(g·g ⁻¹)		
	淡水	10%NaCl溶液	10%CaCl ₂ 溶液
0.04	700	58	6
0.07	860	75	10
0.10	1050	100	19
0.13	920	84	13
0.15	720	74	6

由表3可知:交联微球无论在淡水还是在矿化水中,当引发剂用量占单体质量分数的0.1%时,所得交联微球的吸水率最大。这是由于引发剂浓度增加会导致反应活性中心的浓度增加,生成的聚合物的分子量变小,微球的粒径减少,吸水率增加。当引发剂的浓度超过0.1%时,随着引发剂的浓度增加,微球的相对分子质量变得更小,难以形成完美的交联网络,聚合物已被水分子溶解析出,膨胀微球的膨胀倍率反而逐渐减少。

2.4 交联剂用量的影响

交联剂用量与聚合物网络结构密切相关,交联网络对微球的吸水率有直接影响,当交联剂用量过少时,体系无法充分交联,部分分子链易溶解而非溶胀,吸水倍率较低;当交联剂用量过多时,微球的交联密度增大,进入树脂网络结构中的水相对变少,吸水倍率也不高。只有当 $w(\text{MBA})$ 为单体质量适当时,吸水倍率最高。交联剂用量对吸水性能的影响见表4。由表4可知:当工作介质为矿化度为5 000的NaCl溶液和CaCl₂溶液,交联微球的最高吸水率迅速下降。由于CaCl₂的离子强度相对NaCl较大,阻碍了吸水后期丙烯酸电离而导致的渗透压吸水,使得其最大吸水量较淡水和NaCl溶液低得多^[10]。

表 4 交联剂用量对吸水性能的影响

$w(\text{交联剂}), \%$	吸水倍率/ $(\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$		
	淡水	NaCl 溶液	CaCl ₂ 溶液
0.01	580	62	11
0.02	690	73	12
0.03	760	82	12
0.07	880	85	15
0.10	980	89	17
0.13	820	72	14
0.17	750	65	14

图 1 为不同交联剂含量下膨胀微球的 SEM。由图 1 可知:交联剂 MBA 的用量对膨胀微球粒径的影响不大,粒径在 15 μm 左右。

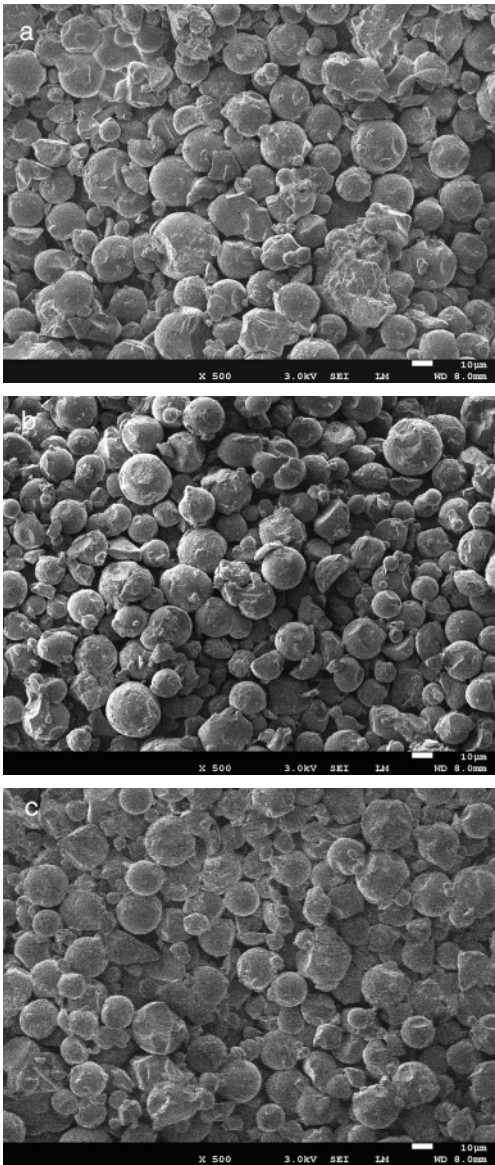


图 1 不同交联剂质量分数膨胀微球的 SEM
交联剂质量分数:a—0.02%;b—0.10%;c—0.17%

2.5 助引发剂 AIBN 对微球粒径的影响

反相悬浮聚合中水相和油相中分别含有一定

量的单体,KPS-NaHSO₃ 氧化还原引发体系能够使油包水液滴中单体得到充分反应,但不能引发油相中的单体,因此制备的微球的产率不高。为了进一步提高单体的转化率,考察了自由基引发剂 AIBN 用量对微球膨胀性能的影响。结果表明,AIBN 作为一种油溶性引发剂,它的加入使反应体系的单体的反应场所由原来的油包水液滴转移到胶束之中,乳液聚合机制成为控制步骤,制备的粒子的粒径由微米级戏剧性减小为纳米级,当 AIBN 用量为单体的 0.3% 时,所得吸水树脂粒径只有 60~70 nm,由此可以推断,反应体系中胶束数量远大于液滴的数量,当 AIBN 与 KPS 并存时,胶束中的反应成为主导,乳液聚合反应影响着粒子的粒径,制备的粒子的形貌见图 2 所示。

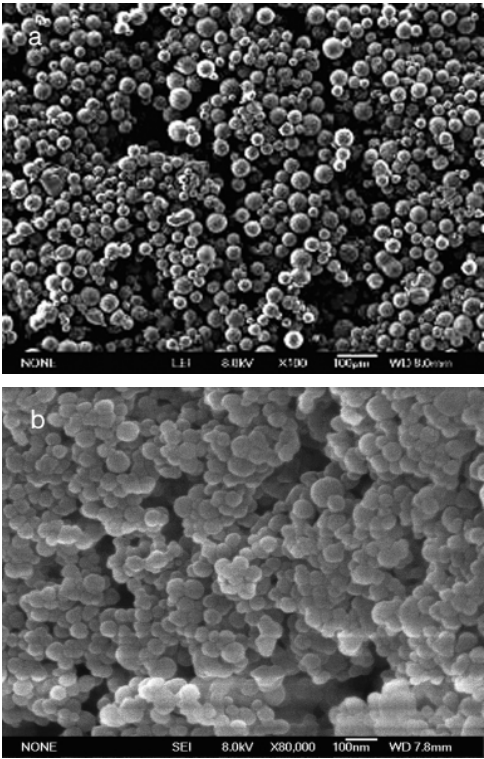


图 2 不同引发体系制备的膨胀微球的 SEM 比较
a—0.1% KPS;b—0.3% AIBN+0.1%KPS

在油田封堵试验中,当粒径较小时,粒子在中高渗油藏的封堵率较低,一般仅为 30%~50%,封堵强度不能满足油藏需求。因此,可控制备微米级膨胀微球对提高油藏的封堵率非常重要。

3 结 论

a. 转速恒定,分散剂用量提高有利于交联微球的粒径越小;分散剂浓度恒定,转速提高有利于交联微球的粒径减小。微球的粒径适当表现出最大的吸水率。

b. 交联剂的用量对交联微球的尺寸影响不大。合适的交联剂含量, 聚合物微球的吸水率表现出极值。在矿化水中, 微球的最大吸水率迅速下降, 离子强度越大, 下降幅度越大。

c. 在 KPS 引发体系加入 AIBN 引发剂后, 胶束中的自由基反应成为决定粒子粒径的重要因素, 微球的粒径由微米级减小至纳米级。

参 考 文 献

- [1] 李娟, 沈士军, 刘晓燕, 等. 吸水树脂改性研究进展 [J]. 合成树脂及塑料, 2011, 28(3): 78-82.
- [2] 符嵩涛, 李振宇. 高吸水性树脂研究进展 [J]. 塑料科技, 2010, 38(10): 106-113.
- [3] Motte L, Petit C, Boulanger L. Calorimetric studies on the structure of microemulsion with nonionic surfactants [J]. Langmuir, 1992, 8(4): 1049-1053.
- [4] Zhang Y X, Li T L, Jin Z H, et al. Synthesis of nanoiron by microemulsion with Span/Tween as mixed surfactants for reduction of nitrate in water [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering in China, 2007, 1(4): 466-470.
- [5] Mohammad J, Zohuriaan M, Kourosh K. Superabsorbent Polymer Materials: A Review [J]. Iranian Polymer Journal, 2008, 17(6): 451-477.
- [6] 骆小虎, 林梅钦, 董朝霞, 等. 交联聚合物溶液封堵性质的影响因素研究 [J]. 膜科学与技术, 2006(1): 88-91.
- [7] 马敬昆, 蒋庆哲, 王永宁, 等. 交联聚合物微球的制备及岩心封堵性能研究 [J]. 石油钻采工艺, 2010, 32(2): 84-88.
- [8] 唐宏科, 陈均志. 反相悬浮法制备 AA-AM 共聚耐盐高吸水性树脂 [J]. 合成化学, 2004, 12(3): 293-296.
- [9] Liu M, Liang R, Zhan F, et al. Preparation of super absorbent slow release nitrogen fertilizer by inverse suspension [J]. Polymerization, 2007, 56(6): 729-737.
- [10] 姚新建, 张保东, 詹秀环, 等. 以丙烯酸为原料的高树脂制备研究 [J]. 安徽农业科学, 2008, 36(35): 15304-15305.

STUDY ON PREPARATION PROCESS AND HYGROSCOPIC PROPERTIES OF POLYMER MICRO-SPHERE SYNTHESIZED WITH INVERSE SUSPENSION METHOD

Zhang Yan¹, Ji Yanling², Wang Tao³, Jin Yanxin³, Wang Lushan³, Li Zaifeng²

(1. School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Huadong), Qingdao 266555, Shandong, China; 2. Key Laboratory of Eco-Chemical Engineering, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China; 3. Oil Production Institute of Shengli Oilfield, Dongying 257000, Shandong, China)

Abstract: The crosslink micro-spheres were prepared based on the monomers of acrylamide, acrylic acid and the cross-linking agent of *N,N'*-Methylene bisacrylamide (MBA) by inverse suspension process. Effects of stirring rate, dispersant, cross-linking agent and co-initiator on the polymerization process were studied. The experimental results showed that the greater the dispersant dosage and the stirring rate were, the smaller the micro-spheres would be. The size of micro-spheres would be about 15 μm when stirring rate was 450 r/min and dispersant dosage was 29%. It was also observed that the content of crosslink monomer had great effect on water absorption ratio. When the dosage of cross-linking agent was 0.1%, the distilled water absorption ratio reached a maximum of 980 g/g, but it has little effect on the size of micro-spheres. Water absorption ratio decreased rapidly in salinity water. The greater the ionic strength was, the more the bibulous rate would decrease. With the decrease of the size of micro-spheres, the bibulous rate would become greater. When the size was about 50 μm , the bibulous rate reached the maximum. When we added initiator AIBN to system, the size of micro-spheres fell from micron level to nanometer level.

Key words: crosslink micro-spheres; preparation; properties; inverse suspension polymerization