文章编号:1000-4092(2019)03-411-04

阴离子聚丙烯酰胺微球降解规律*

李晓丹,李光辉,严美容,周伟康

(燕山大学石油工程系,河北 秦皇岛 066004)

摘要:为揭示阴离子聚丙烯酰胺微球的降解规律,以2-丙烯酰胺-2甲基丙磺酸(AMPS)与丙烯酰胺(AM)为单体,采用乳液聚合法制备了阴离子聚丙烯酰胺P(AM-AMPS)微球。通过透射电镜、红外光谱仪、热重分析仪分析了所制备微球的结构与热稳定性,并测量了在水中溶胀后的微球在80℃下降解不同时间的黏度、pH值和粒径。结果表明,合成的P(AM-AMPS)微球分布均匀,粒径约为70 nm,其与线性聚丙烯酰胺在无水条件下的热稳定性相近。与线性聚丙烯酰胺水解后呈碱性且pH值缓慢上升不同,微球在溶液中降解的0～4 h内,自由基氧化降解使微球溶液黏度急剧下降,而水解反应相对缓慢,pH值维持在2.75左右;4 h后,自由基氧化降解速率减小,水解反应促使溶液pH值迅速上升。在降解反应的0～4 h内,微球外层的阴离子聚合物链段首先降解,而后微球内核部分破碎,微球粒径迅速降低。图7参20

关键词:聚丙烯酰胺;聚合物;微球;降解;水解

中图分类号:TE357.46:TE39 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2019.03.006

近年来,聚合物微球深部调剖技术迅速发展[1-4],已广泛应用于青海、长庆、胜利等多个油田,并取得良好的效果[5-6]。然而,聚丙烯酰胺微球在提高采收率的同时,产生了大量含有聚合物的采出水,对地面水处理造成一定影响。尤其是注入地层的聚丙烯酰胺微球随原油和水混合液进入地面油水分离与水处理终端,大幅增加了混合液的黏度,使油水分离难度加大[7-8]。因此,对聚丙烯酰胺微球降解的研究十分重要。

有关聚丙烯酰胺降解的研究较多。李金环等[9]通过质谱仪研究了部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)降解的中间产物,主要有乙酰胺、丙酰胺和乙酸等。Levitt等[10-11]的研究表明聚丙烯酰胺(PAM)中丙烯酸骨架通过自由基机理裂解,导致分子量下降和黏度降低。Rong等[12]指出光催化剂在光照下产生活性自由基,引发PAM氧化降解为NO_3^-、H_2O和CO_2。张汝生等[13]认为在酸和高温的作用下线性两性离子共聚物酸液稠化剂CXS的降解以主链的断链为主,伴有酯键和酰胺键的水解。陈奎等[14]研究线性阳离子型聚丙烯酰胺P(DMC-AM)降解时得出了相似的结果。然而有关阴离子聚丙烯酰胺微球的降解鲜有报道。本文采用乳液聚合法制备了P(AM-AMPS)微球,通过高温降解实验分析了微球的降解规律。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、白油、丙烯酰胺(AM)、过硫酸铵、*N*,*N*-亚甲基双丙烯酰胺、亚硫酸氢钠、无水乙醇、环己烷,分析纯,吐温60、司班

* **收稿日期**:2018-10-12;**修回日期**:2018-11-29。

基金项目:国家自然科学基金"纳米微球缔合成胶的新型低伤害压裂液研制"(项目编号51504215),河北省高等学校科学技术研究项目"高固含量的异电荷聚合物纳米微球复合乳液制备和应用基础研究"(项目编号ZC2016097),燕山大学青年教师自主研究计划课题"缔合纳米微球压裂液体系的研制"(项目编号14LGB024)。

作者简介:李晓丹(1996-),女,燕山大学石油与天然气工程专业硕士(2017-),从事提高采收率与采油化学的研究,E-mail:1506503911@qq.com。李光辉(1982-),男,副教授,本文通讯联系人,中国石油大学(华东)油气田开发工程专业博士(2014),从事提高采收率与采油化学的研究,通讯地址:066004 秦皇岛市海港区河北大街西段燕山大学车辆与能源学院,E-mail:Ligh@ysu.edu.cn。

80,化学纯,上海国药集团化学试剂有限公司。

HT7700透射电子显微镜,日本日立高新技术公司;STA449C热重分析仪,德国耐驰仪器制造公司;Equinox55傅里叶红外光谱仪,德国布鲁克公司;LVDV3T旋转黏度计,美国博勒飞公司;pHS-3c pH计,上海雷磁公司;Nano-ZS90动态光散射仪,英国马尔文仪器有限公司。

1.2 实验方法

(1)微球的制备与降解。在装有温度计、搅拌器以及氮气保护装置的三口烧瓶中加入一定配比的司班80、吐温60和白油,用搅拌器搅拌均匀,再加入AM和AMPS单体水溶液(其中AMPS单体占总单体的物质的量比为10%),加入少量过硫酸铵和N,N-亚甲基双丙烯酰胺,通入氮气后加入少量引发剂亚硫酸氢钠,30℃下反应1 h,即可得到阴离子度为10%的P(AM-AMPS)微球溶液。将微球溶液用无水乙醇清洗数次后置于60℃真空干燥箱中干燥5 h至恒重,得到微球颗粒。

配制0.5% P(AM-AMPS)溶液,分装于蓝色高硅丝扣瓶中,通高纯N_2除氧后,密封置于80℃鼓风干燥箱中降解1 h、2 h、4 h、1 d、5 d、10 d。

(2)微球形貌表征。用超声波将微量P(AM-AMPS)微球分散于适量环己烷中,得到均匀的微球环己烷分散液。用透射电镜(TEM)分析微球的形貌特征。

(3)热重分析。取5 mg P(AM-AMPS)微球样品,在温度25～250℃、升温速率20℃/min、通N_2速率10 mL/min的条件下,用热重分析仪测定样品的失重情况。

(4)红外光谱表征。取制备的P(AM-AMPS)微球压片制样,用傅里叶红外光谱仪测定微球样品的红外光谱。

(5)黏度的测定。在25℃下,用旋转黏度计测定0.5% P(AM-AMPS)微球溶液降解不同时间后的黏度,剪切速率从2 s^{-1}增至20 s^{-1}。

(6)pH值的测定。在25℃下,用pH计测定0.3% P(AM-AMPS)聚合物和0.5%微球溶液在不同降解时间下的pH值,以此表征其降解速率及程度。

(7)粒径表征。在25℃下,分别将降解不同时间后的0.5% P(AM-AMPS)微球溶液稀释至1‰,用超声波超声分散30 min后,用动态光散射仪测定P(AM-AMPS)微球在水中溶胀后的粒径。

2 结果与讨论

2.1 微球形貌

阴离子度为10%的P(AM-AMPS)微球在环己烷中没有溶胀时的TEM照片见图1。合成的微球呈球形,粒径约70 nm,分布较为均匀。

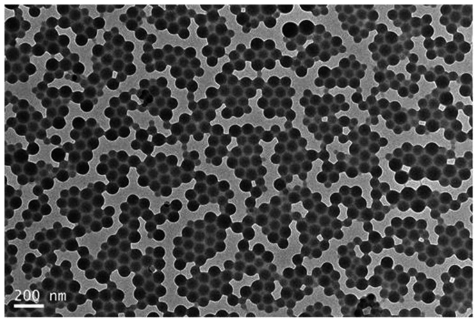

图1 P(AM-AMPS)微球透射电镜照片

2.2 微球结构

合成微球的红外光谱(图2)中,3323 cm^{-1}和3192 cm^{-1}处为伯酰胺—NH_2的特征吸收峰;1656 cm^{-1}处的强吸收峰为酰胺基团中C=O伸缩振动吸收峰;2960、2923、2854 cm^{-1}处为饱和—CH_3、—CH_2的不对称及对称伸缩振动吸收峰;1420 cm^{-1}处为—CH_2剪式弯曲振动吸收峰;1450 cm^{-1}处为C—N伸缩振动吸收峰;1182、1038、620 cm^{-1}处为—SO_3—的对称和不对称伸缩振动吸收峰[13]。结合TEM分析结果,说明合成的微球即为P(AM-AMPS)微球。

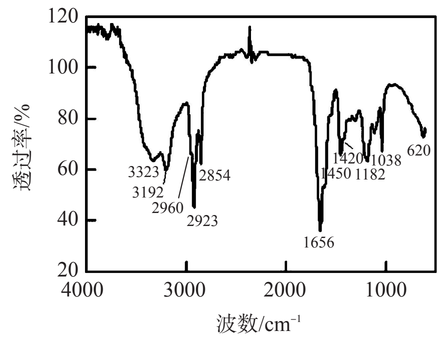

图2 P(AM-AMPS)微球的红外光谱图

2.3 微球热稳定性

P(AM-AMPS)微球的热重曲线(图3)中存在两个失重阶段:45～125℃区间内热失质量为6.32%,这是由样品内残留的水挥发导致,与DSC曲线上75.4℃处吸热峰对应;150～225℃区间内热失质量

为28.34%，与酰胺基团热分解的理论值30.15%相近，并与DSC曲线上194.5℃处的吸热峰相对应[12]。从热失重曲线分析可以看出，微球在150℃以下的无水条件中没有降解，与线性聚丙烯酰胺具有相同的热稳定性。

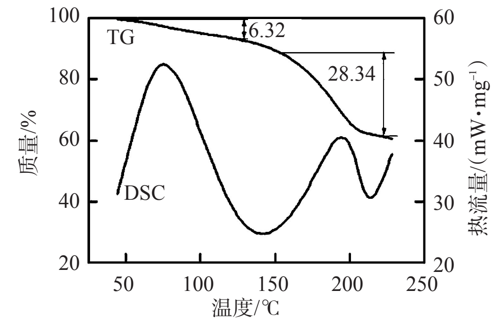

图3　P(AM-AMPS)微球差热-热重分析

2.4　微球溶液黏度随降解时间的变化

P(AM-AMPS)微球溶液黏度随降解时间的变化如图4所示。微球溶液黏度随着降解时间的延长迅速降低。由于微球制备过程中残留的引发剂引起自由基氧化断链反应，使大分子聚合物降解为小分子聚合物链段[14]。当剪切速率为7 s^{-1}时，球溶液初始黏度为832 mPa·s，降解4 h后黏度降至95 mPa·s，黏度保留率为12.89%。降解1～10 d后，黏度降至10 mPa·s以下。

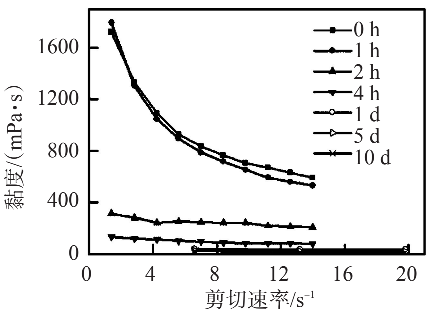

图4　P(AM-AMPS)微球溶液降解不同时间后的黏度

2.5　微球溶液pH值随降解时间的变化

P(AM-AMPS)微球溶液pH值随降解时间的变化如图5所示。微球溶液的pH值在0～4 h内维持在2.75左右，4 h后pH值明显上升。过硫酸铵热解生成·SO_4^-，其攻击聚合物链上H而生成H^+，使微球溶液呈酸性，见反应式(1)和(2)[15]。其中，PH代表聚合物，P·代表聚合物链自由基。同时，酰胺基(—$CONH_2$)水解成羧基(—COOH)和NH_4^+，使溶液pH

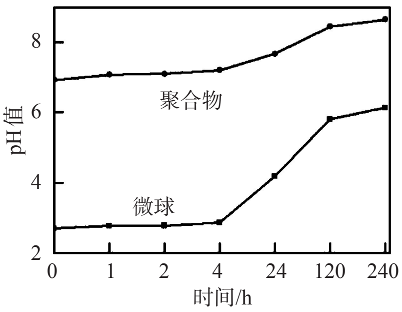

图5　线性聚合物和微球pH值随降解时间的变化

值升高。降解时间小于4 h时，水解反应速率接近氧化降解产生H^+的速率，pH值基本稳定在2.75左右；4 h后，氧化断链反应速率下降，水解反应使溶液的pH值迅速上升。

$$S_2O_8^{2-} \xrightarrow{受热} 2\cdot SO_4^- \tag{1}$$

$$\cdot SO_4^- + PH \rightarrow P\cdot + H^+ + SO_4^{2-} \tag{2}$$

对比阴离子聚丙烯酰胺微球与线性聚合物的降解可见，由于聚丙烯酰胺在酸性条件下的水解过程表现出自加速作用[16]，微球中丙烯酰胺链节水解产生的羧基加速邻位酰胺基及酯基的水解，使微球pH值迅速上升。而线性聚丙烯酰胺几乎没有残留引发剂，只有微量溶解氧引起其降解，对pH值没有影响。而其酰胺基团的水解使得pH值呈弱碱性，且生成的—OH催化酰胺基团(—$CONH_2$)水解生成—COO^-。由于—COO^-对亲核基团—OH有静电排斥作用，阻碍了—OH催化相邻的酰胺基和酯基，线性聚丙烯酰胺的水解速率较慢，pH值上升缓慢[17]。

2.6　微球粒径随降解时间的变化

P(AM-AMPS)微球在水中溶胀后的粒径随降解时间的变化如图6所示。微球粒径随降解时间的延长呈下降趋势。微球初始粒径为774 nm，降解

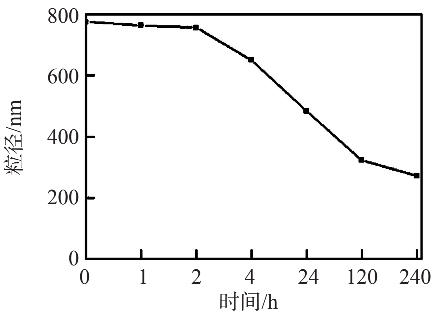

图6　P(AM-AMPS)微球溶胀后的粒径随降解时间的变化

4 h后粒径降至650 nm。对比图4可见,0～4 h内溶液黏度的降低远远快于微球有效体积减小造成的黏度降低。这是由于聚合物微球的交联密度从内层到外层逐渐减少(图7a),当微球在水中溶胀时,部分聚合物支链随机伸展到水中(图7b)。由于阴离子聚合物链段具有亲水作用,更容易伸展到水中。微球外层交联密度小,因此伸展出的聚合物链段更容易被氧化降解(图7c),从而使这些阴离子聚合物链段的电黏性效应和缠结效应大幅降低,加剧了黏度的降低。4 h后,微球内核逐渐破碎,粒径快速下降,如图7d所示。最终,微球由大分子聚合物降解为小分子链段(图7e),溶液黏度降至几mPa·s。

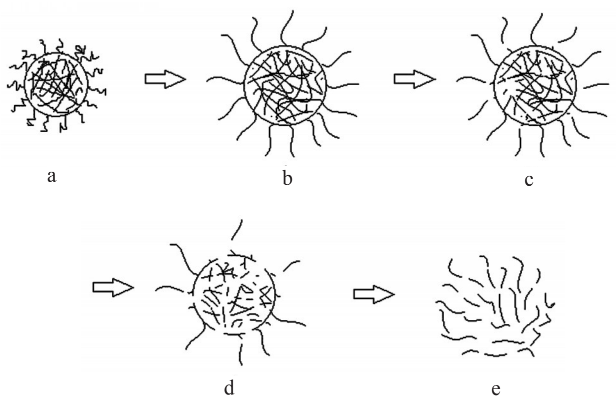

图7 P(AM-AMPS)微球降解过程

3 结论

以2-丙烯酰胺-2甲基丙磺酸(AMPS)与丙烯酰胺(AM)为单体,采用乳液聚合法制备了分布均匀、粒径约为70 nm的P(AM-AMPS)微球,其与线性聚丙烯酰胺在无水条件下的热稳定性相近。微球在溶液中降解的0～4 h内,自由基氧化降解作用使溶液黏度迅速降低,其与酰胺基水解反应共同作用使微球溶液pH值维持在2.75左右,微球外层的阴离子聚合物链段首先降解,微球粒径逐渐降低;4 h后,自由基氧化降解反应速率大幅降低,水解反应使溶液的pH值迅速上升,这与线性聚烯酰胺水解后呈碱性且pH值缓慢上升不同,4 h后微球内核逐渐破碎,导致粒径快速降低。

参考文献:

[1] 赵修太, 王静, 王增宝, 等. 我国油田深部调剖技术研究进展[J]. 应用化工, 2012, 41(9): 1596-1598.

[2] 郑晓宇, 张健, 孙君, 等. 交联聚合物微球分散体系性能研究[J]. 油田化学, 2012, 29(2): 172-175.

[3] 林莉莉, 郑晓宇, 刘可成, 等. 分散聚合法制备深部调剖用交联聚合物微球[J]. 油田化学, 2014, 31(3): 361-365.

[4] 杨长春, 岳湘安, 周代余, 等. 耐温耐盐聚合物微球性能评价[J]. 油田化学, 2016, 33(2): 254-260.

[5] 王西强, 郝栋, 刘智玮, 等. HJ油田侏罗系油藏聚合物微球调驱技术矿场实践[J]. 油田化学, 2018, 35(3): 417-421.

[6] 李秋言, 岳湘安, 杨长春, 等. 聚合物微球有效作用距离对调剖效果的影响: 以高浅南油藏为例[J]. 断块油气田, 2018, 25(2): 262-265.

[7] 包木太, 陈庆国, 王娜, 等. 油田污水中聚丙烯酰胺(HPAM)的降解机理研究[J]. 高分子通报, 2008(2): 1-9.

[8] 卞立红, 郎亚军, 张奕婷, 等. 油田采出水中聚丙烯酰胺的生物降解[J]. 大庆石油地质与开发, 2018, 37(4): 114-117.

[9] 李金环, 康万利, 闫文华, 等. Eu^{3+}掺杂TiO_2纳米晶的制备及光催化降解部分水解聚丙烯酰胺[J]. 物理化学学报, 2008, 24(6): 1030-1034.

[10] LEVITT D B, POPE G A, JOUENNE S. Chemical degradation of polyacrylamide polymers under alkaline conditions [J]. SPE Reserv Eval Eng, 2011, 14(3): 281-286.

[11] LEVITT D B, SLAUGHTER W S, POPE G A, et al. The effect of redox potential and metal solubility on oxidative polymer degradation [J]. SPE Reserv Eval Eng, 2011, 14(3): 287-298.

[12] RONG Xinshan, QIU Fengxian, ZHANG Chen, et al. Preparation of Ag-AgBr/TiO_2-graphene and its visible light photocatalytic activity enhancement for the degradation of polyacrylamide [J]. J Alloys and Compd, 2015, 639: 153-161.

[13] 张汝生, 林鑫, 陈奎, 等. 两性离子型酸液稠化剂的合成与酸降解[J]. 油田化学, 2016, 33(2): 210-214.

[14] 陈奎, 张汝生, 贺甲元, 等. 离子度对丙烯酰胺(AM)和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)共聚物破胶及酸降解的影响研究[J]. 油田化学, 2017, 34(2): 234-240.

[15] 郑怀礼, 郑晓楷, 冯力, 等. 紫外光引发模板聚合阳离子聚丙烯酰胺及其表征[J]. 环境工程学报, 2016, 10(3): 1184-1190.

[16] 于志省, 夏燕敏. 红外光谱法分析丙烯酰胺系共聚物组分含量[J]. 精细石油化工, 2012, 29(4): 79-82.

[17] 朱麟勇, 常志英. 部分水解聚丙烯酰胺在水溶液中的氧化降解: Ⅰ. 温度的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(2): 113-116.

[18] 詹亚力, 郭绍辉, 闫光绪. 部分水解聚丙烯酰胺降解研究进展[J]. 高分子通报, 2004(2): 70-74.

[19] KHERADMAND H, FRANCOIS J, PLAZANET V. Hydrolysis of polyacrylamide and acrylic acid-acrylamide copolymers at neutral pH and high temperature [J]. Polymer, 1988, 29(5): 860-870.

[20] 康万利, 路遥, 李哲, 等. 部分水解聚丙烯酰胺的微流变特性研究[J]. 石油与天然气化工, 2015, 44(4): 75-78.

(下转第427页。to be continued on p.427)

Synergy Oil Displacment Effect of Polymeric Microspheres and Origin Microorganism Flooding System

HAN Zuowei, CAO Li, WANG Xiaofeng, SU Ming

(*The First Oil Production Plant, Changqing Oilfield Branch Company, PetroChina, Yan'an, Shaanxi 710075, P R of China*)

Abstract: In order to further study the synergistic oil displacement effect of polymer microspheres and origin microorganism flooding technology in low-permeability fractured reservoirs, the plugging ability of polymer microspheres to the core, the compatibility of microorganisms with reservoir temperature and formation water, and the influence of polymer microspheres on the propagation ability of microorganisms were studied, and microbiological displacement and polymer microsphere/compound microbe flooding experiments were also carried out. The test results showed that polymer microspheres had a good injectability in low-permeability cores. With the further migration of polymer microspheres in low permeability cores, the stepwise plugging effect would be produced. The optimized microorganisms could grow and propagate well in the reservoir of the target block, with the addition of polymer microspheres. The interfacial tension between oil and water could be reduced by 47% in microorganism flood test and the oil displacement efficiency could be increased by 6.91% compared with that of water flooding. Oil displacement efficiency was higher than that of water flooding with the increasing of 10.05% in microspheres/origin microorganism flooding test, which met the field profile control and flooding adjustment needs of low-permeability fractured reservoirs in Wangyao block of Ansai oilfield.

Keywords: *polymer microsphere*; *origin microorganism*; *low permeability fractured reservoir*; *Wangyao block*; *profile control and flooding adjustment*

(上接第414页。continued from p.414)

Degradation of Anionic Polyacrylamide Microsphere

LI Xiaodan, LI Guanghui, YAN Meirong, ZHOU Weikang

(*Department of Petroleum Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, P R of China*)

Abstract: In order to reveal the degradation of anionic polyacrylamide microsphere, anionic polyacrylamide P(AM-AMPS) microsphere was prepared by emulsion polymerization using 2-acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) and acrylamide (AM) as monomers. The structure and thermal stability of the prepared microsphere were analyzed by transmission electron microscopy, infrared spectrometer and thermogravimetric analyzer. The viscosity, pH value and particle size of the microsphere which degraded different times at 80℃ after swelling in water were measured. The results showed that the synthesized P(AM-AMPS) microsphere had a uniform distribution with a particle size of about 70 nm, whose thermal stability was similar to that of linear polyacrylamide under anhydrous condition. Different from the linear polyacrylamide hydrolysis, whose hydrolysate was alkaline and the pH value slowly increased, the oxidative degradation of free radical caused the viscosity of the microsphere solution to drop sharply during 0—4 h microsphere degradation in solution, while the hydrolysis reaction was relatively slow, and the pH value maintained at about 2.75. After 4 h, the oxidation degradation rate of free radical decreased, and the hydrolysis reaction promoted the pH value of solution to rise rapidly. Within 0—4 h of the degradation reaction, the anionic polymer segment in outer layer of the microsphere degraded first, and then the microsphere core partially broken, and the particle size of the microsphere rapidly decreased.

Keywords: *polyacrylamide*; *polymer*; *microsphere*; *degradation*; *hydrolysis*