

交联聚合物线团的形态和尺寸研究*

董朝霞** 吴肇亮 林梅钦 李明远

(石油大学化工学院 北京 102249)

摘 要 通过建立低压差下核孔膜过滤稀释液的方法,研究了低浓度 HPAM 与 AlCit 形成的交联聚合物溶液(LPS)中交联聚合物线团(LPC)的形态和尺寸.实验结果表明,LPC 为球形结构,由于交联作用,其剪切变形程度有限.低压差下核孔膜过滤法与动态光散射法(DLS)和扫描电镜法(SEM)相结合,可较为准确地判断 LPC 的尺寸范围,HPAM 相对分子质量为 $1.1 \times 10^7 \sim 1.4 \times 10^7$ 、浓度为 0.02%,NaCl 浓度 0.2%,交联比 20:1 的 LPS 中 LPC 的直径小于 $1.38 \mu\text{m}$,相当多的 LPC 直径在 450 nm 以上,平均流体力学直径约为 492 nm.在一定聚合物浓度范围内,相同实验条件下,随着聚合物相对分子质量的增大,LPC 尺寸逐渐增大.LPS 制成干片后,LPC 的尺寸收缩有限,利用 SEM 法直接观测其形态,具有一定的准确性,可用此法对其进行研究.

关键词 聚丙烯酰胺,交联聚合物浓液,线团,形态,尺寸

低浓度部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)(浓度低于 0.03%)与柠檬酸铝(AlCit)形成的交联体系,称为交联聚合物溶液(Linked Polymer Solution,即 LPS)^[1],是交联聚合物线团(Linked Polymer Coils,即 LPC)在水中的分散体,在原油开采技术中有重要的应用前景^[2-11].

国内学者对此体系的形成条件^[12]、交联过程^[13]、微观形态^[14,15]、流动性能^[16]和吸附滞留^[17]等方面进行了研究.此体系中交联聚合物线团的形态和尺寸研究对其应用十分重要,受到包括聚合物相对分子质量、聚合物浓度,交联剂浓度和体系盐浓度等在内的多种因素影响.

现用的测定 LPS 中 LPC 形态的方法主要有显微摄影法和动态光散射(DLS)技术,两种方法各有其特点及局限性.显微摄影法是将溶液制成干片后进行观测,优点是可直接观测线团凝聚形态,不足之处在于无法直接测定溶液中线团的形态,且溶液制成干片后,线团的形态发生何种变化尚不可知.DLS 技术优点是可直接测定溶液中线团的形态和尺寸,但对样品及溶液的洁净度要求较高,除尘较难;且聚合物浓度较低,分散相与分散介质的折射率相差很小,很难准确测定线团的分布情况.本文建立了低压差下核孔膜过滤稀释液的方法,与显微摄影法和 DLS 技术相结合研究 LPC 的形态.

1 实验部分

1.1 实验试剂

HPAM 四种:A,大庆助剂厂生产,粘均相对分子质量 $1.1 \times 10^7 \sim 1.4 \times 10^7$,水解度 25.8%.实验室合成 B,粘均相对分子质量 1.75×10^6 ,水解度 25%;C,粘均相对分子质量 7.7×10^6 ,水解度 25%;D,粘均相对分子质量 1.58×10^7 ,水解度 25%.交联剂柠檬酸铝(AlCit):实验室自制.氯化钠:分析纯.去离子水:经 $0.22 \mu\text{m}$ 醋酸纤维素微孔滤膜过滤.

1.2 LPS 的配制

将聚合物 A 用异丙醇沉淀提纯后配成母液待用(聚合物 B、C、D 不必提纯).按实验配方将 HPAM 母液用去离子水稀释至一定浓度,加入定量 NaCl 母液,摇匀后按交联比(HPAM 与 Al 质量比)为 20:1 加入定量 AlCit 母液,摇匀.于 40℃ 下反应 7 天.

1.3 实验方法

1.3.1 核孔膜过滤 过滤装置如图 1 所示,其滤膜夹持器放大如图 1 中 a 所示.为减小高压差下剪切作用引起交联聚合物线团的变形和滤膜表面的机械滞留,更真实地反映体系中线团的大小,在低压差下过滤 LPS.同时为使线团间更好地分散,将 LPS 用去离子水或盐水稀释.调节盛液容器高度,使其中液面与滤膜夹持器间高度为 20 cm,

* 2001-09-10 收稿,2001-12-30 修稿;重质油加工国家重点实验室开放基金资助项目(基金号 200013);** 通讯联系人

在此压差(2 kPa)下用不同孔径的核孔膜过滤,记录每滤出 1 mL 溶液的时间。

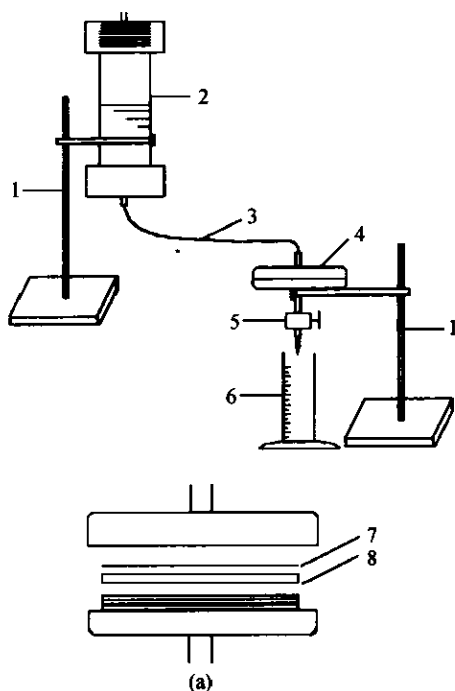


Fig. 1 Filtrating installation

a) Magnification of filtrating membrane holder

1) Iron support; 2) Container; 3) Pipe; 4) Filtrating membrane holder; 5) Valve; 6) Measuring cylinder; 7) Nuclepore membrane; 8) Filtrating membrane bolster

1.3.2 动态光散射(DLS)粒度分析 基于 DLS 技术,用英国 Malvern 公司产的 Zetasizer 2000HS PCS V1.4 型高灵敏度纳米粒度分析仪测定 LPC 的粒度分布. 分析仪采用 He-Ne 光源,功率 10 mW,波长 633 nm.

1.3.3 扫描电镜(SEM)观测 用滴管吸取 LPS 滴 1~2 滴于洁净盖玻片上,于超净工作平台中自然干燥即可得 LPS 干片.干片喷金后,用英国剑桥和德国莱卡 Leica 联合有限公司生产的 Leica Cambridge S-360 型扫描电镜观察,选择典型区域进行拍照。

2 结果与讨论

2.1 LPC 的形态判断

用孔径为 $1.2\ \mu\text{m}$ 的滤膜在压差 2 kPa 下分别过滤浓度为 0.005% 的聚合物 A 溶液(其中 NaCl 浓度 0.2%)和经相同浓度 NaCl 溶液稀释 2000 倍的 LPS(原 LPS 中聚合物 A 浓度 0.02%,NaCl 浓度 0.2%),实验结果如图 2 示。

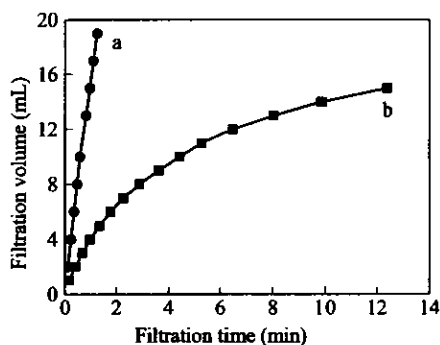


Fig. 2 Filtration volume versus filtration time curve
a) HPAM; b) LPS

由图 2 可知,HPAM 盐溶液与 LPS 的过滤规律不同,虽然 HPAM 浓度相差 500 倍,但 LPS 在过滤过程中,过滤速度变化较大,很快对滤膜造成了封堵;HPAM 溶液在流过较大体积范围内过滤速度的变化不大.结果表明,LPS 中的交联聚合物线团与 HPAM 盐溶液中的聚合物线团形态和尺寸不同. HPAM 盐溶液中的聚合物线团虽然在盐存在下卷缩成团,但此高分子线团是可舒展的,在一定的压差下,较易变形伸展,可较快通过滤膜;而 LPS 中的 LPC 形态为球型结构,其球型结构中交联点的存在,使其形态的变化有较大的局限性,不能伸展,容易在微孔内架桥滞留,对滤膜微孔形成封堵。

2.2 LPC 的大小判断

将同一 LPS(聚合物 A 浓度 0.02%,NaCl 浓度 0.2%)用去离子水稀释 400 倍,在压差为 2 kPa 时用不同孔径的核孔膜过滤,结果如图 3 所示。

微孔滤膜的封堵机理如图 4 所示,当 LPS 中相当多的 LPC 半径 r 大于微孔半径 R 时,线团不能通过微孔,此时 LPS 在滤膜表面形成滤饼,在此较低压差下过滤速度很快变小;当相当多的 LPC 半径 r 小于微孔半径 R 但大于 $0.46R$ 时,除 r 等于 $0.50R$ 特殊情况外,线团可能是一个或两个同时通过微孔,此时线团间不能形成架桥,无法封堵微孔;当大多数的 LPC 半径 r 等于或小于 $0.46R$ 时,线团可同时三个或三个以上在微孔中架桥,形成强度较大的封堵.因此,一般只有 LPC 半径等于或小于 $0.46R$ 时,才会对滤膜造成封堵。

由于过滤溶液为同一 LPS 稀释而成,过滤液中 LPC 的大小和个数相同.因此,通过不同孔径滤膜时,在过滤初期,随滤膜孔径的增大,滤过速度逐渐加大.随着过滤的进行,情况发生变化,由图 3 可知,当滤膜孔径为 $0.4\ \mu\text{m}$ 时,过滤速度很

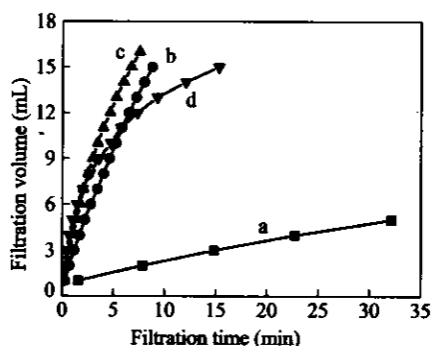


Fig. 3 Filtration volume versus filtration time curve through nucleopore membrane with different apertures
a) 0.4 μm ; b) 1.2 μm ; c) 2.0 μm ; d) 3.0 μm

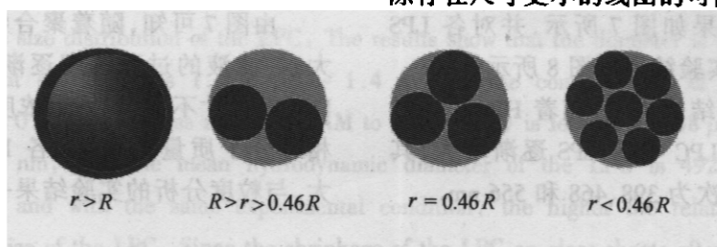


Fig. 4 Plugging mechanism of the nucleopore membrane filtration

The gray part is the micro pore with radius R , the dark part is the LPC with radius r .

由于稀释 LPS 用的是去离子水,体系离子强度的降低可能造成 LPC 尺寸因水化层变厚而加大,因此,线团的直径不应超过此范围。

核孔膜过滤实验得出 LPC 的尺寸上限,小于 1.38 μm 。为了得出 LPC 尺寸的确切范围,对相同的 LPS(其中 HPAM 浓度 0.02%, NaCl 浓度 0.2%)体系进行了 DLS 测定和 SEM 测定,实验结果分别如图 5 和图 6 所示。

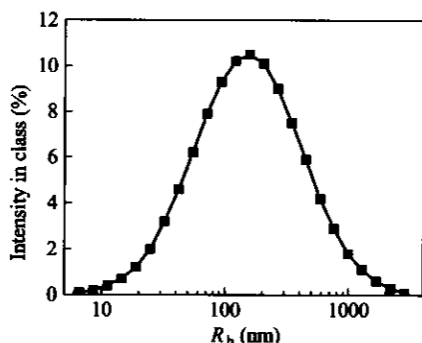


Fig. 5 The size distribution of LPC

图 5 的 DLS 结果表明, LPS 为多分散体系,实验所用的 LPS 体系(其中 HPAM 浓度 0.02%, NaCl 浓度 0.2%)的平均流体力学直径为 492 nm。图 6 的 SEM 照片中多数 LPC 的尺寸在 450 nm 以上。

小,对比图 4 滤膜封堵机理,说明滤液中相当多的 LPC 直径大于 0.4 μm ,在滤膜表面滞留,形成滤饼。过滤溶液滤过孔径为 2.0 μm 或 2.0 μm 滤膜时,在实验所测的滤液体积内,过滤速度下降较慢,说明相当多的 LPC 半径大于 0.46 R (0.276 μm)小于 R (1.0 μm),可能是一个或两个线团通过膜孔,未形成架桥封堵,过滤较快。孔径为 3.0 μm 时,过滤开始较快,后阶段比滤过 2.0 μm 的滤膜慢,说明大多数 LPC 半径 r 等于或小于 0.46 R (0.69 μm),线团可同时三个或三个以上在微孔中架桥,形成强度较大的封堵。结果表明,此实验条件下, LPC 直径小于 1.38 μm ,相当多的 LPC 直径大于 0.55 μm ,但不排除存在尺寸更小的线团的可能。

SEM 为 LPS 的干片图象,干燥过程中 LPC 可能会有所缩小。对比二者的实验结果,说明干片中 LPC 收缩有限。因此,用 SEM 进行 LPS 体系中 LPC 形态研究切实可行。

综合三种方法的实验结果, HPAM 浓度 0.02%, NaCl 浓度 0.2% 的 LPS 中 LPC 的尺寸范围为小于 1.38 μm ,多数在 450 nm 以上,平均流体力学直径约为 492 nm。

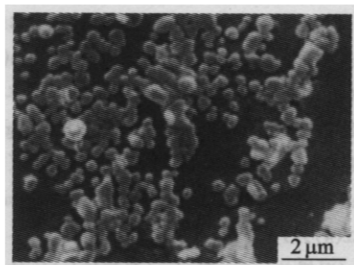


Fig. 6 SEM photographs of LPC

2.3 聚合物相对分子质量的影响

聚合物相对分子质量是影响 LPS 中 LPC 尺寸的关键因素之一。为研究聚合物相对分子质量对 LPC 大小的影响,分别将室内合成的聚合物 B、聚合物 C 和聚合物 D 形成的 LPS(其中 HPAM 浓度 0.02%, NaCl 浓度 0.2%)用相应浓度的盐溶液稀释 200 倍,用孔径为 1.2 μm 的滤膜在压差为

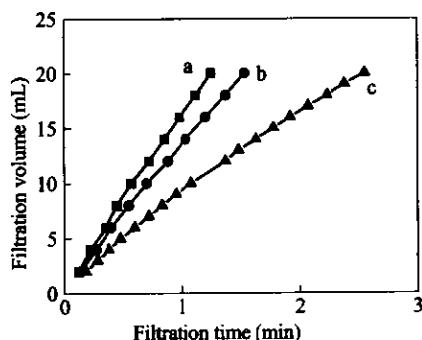


Fig. 7 LPC Filtration volume versus filtration time curve with different polymer relative molecular weight
a) 0.175×10^7 ; b) 0.770×10^7 ; c) 1.58×10^7

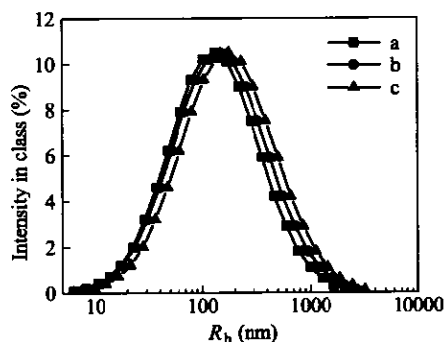


Fig. 8 The size distribution of LPC with different polymer relative molecular weight
a) 0.175×10^7 ; b) 0.770×10^7 ; c) 1.58×10^7

2 kPa 时过滤, 实验结果如图 7 所示. 并对各 LPS 进行 DLS 粒度分析, 实验结果如图 8 所示.

图 8 的粒度分析结果表明, 随着 HPAM 相对分子质量的增大, 各 LPC 中的 LPS 逐渐增大, 其平均流体力学直径依次为 398、468 和 556 nm.

由图 7 可知, 随着聚合物相对分子质量的增大, 各滤液的过滤速度逐渐变小. 说明各滤液中 LPC 的尺寸不同, 在一定浓度范围内, 随着聚合物相对分子质量的增大, 各 LPS 中的 LPC 逐渐增大, 与粒度分析的实验结果一致.

REFERENCES

- Li Mingyuan(李明远), Dong Zhaoxia(董明霞), Wu Zhaoliang(吴肇亮). Oilfield chemistry(油田化学), 2000, 17(4): 343 ~ 345
- Smith J E. SPE 18739, 1989. 473 ~ 480
- Mack J C, Smith J E. SPE 27780, 1994. 527 ~ 539
- Smith J E. SPE 28989, 1995. 461 ~ 470
- Ranganathan R, Lewis R, McCool C M. SPE 37220, 1997. 1 ~ 8
- Smith J E, Mack J C. Oil & Gas J, 1997, Jan 6: 33 ~ 39
- Fielding Jr R C, Gibbons D H, Legrand F P. SPE 27773, 1994. 433 ~ 443
- Smith J E. SPE 27774, 445 ~ 459
- Smith J E, Mack J C, Nicol A B. SPE 35352, 1996. 67 ~ 77
- Smith J E. SPE 55631, 1999. 395 ~ 403
- Norman C A, Smith J E, Thompson R S. SPE 55632, 1999. 405 ~ 412
- Lin Meiqin(林梅钦), Li Jiange(李建国), Kang Yan(康燕). Oilfield Chemistry(油田化学), 1998, 15(2): 160 ~ 163
- Ji Shuling(纪淑玲), Peng Bo(彭勃), Lin Meiqin(林梅钦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, 2(1): 65 ~ 68
- Peng Bo(彭勃), Li Mingyuan(李明远), Ji Shunling(纪淑玲). Chinese J of Chem Eng, 1998, 6(2): 171 ~ 173
- Peng Bo(彭勃), Li Mingyuan(李明远), Ji Shunling(纪淑玲). Oilfield Chemistry(油田化学), 1998, 15(4): 358 ~ 361; 353
- Lin Meiqin(林梅钦), Li Mingyuan(李明远), Ji Shunling(纪淑玲). Journal of the University of Petroleum, China(石油大学学报(自然科学版)), 1998, 22(4): 93 ~ 95
- Feng Xilan(冯锡兰), Cao Wenhua(曹文华), Lin Meiqin(林梅钦). Acta Petrolei Sinica(石油学报), 2000, 21(1): 97 ~ 100

THE STUDY OF THE CONFORMATION AND SIZE OF THE LINKED POLYMER COILS

DONG Zhaoxia, WU Zhaoliang, LIN Meiqin, LI Mingyuan

(*School of Chemical Engineering, University of Petroleum, Beijing 102249*)

Abstract A method of using microporous filter membrane (nuclepore membrane) to filtrate a dilute solution under low pressure is established to study the size and conformation of linked polymer coils (LPC) in solution made up of the low concentration partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) and aluminum citrate (AlCit, crosslinker). The results show that the LPC is spherical. Because of the crosslinking the metamorphism of the LPC under shear is limited. Integrating the method of filtration with dynamic light scattering (DLS) and scanning electron microscope (SEM) could reveal the size distribution of the LPC. The results show that the diameter of the LPC in solution (the relative molecular weight of HPAM is $1.1 \times 10^7 \sim 1.4 \times 10^7$, the concentration of HPAM is 0.02%, the concentration of NaCl is 0.2%, the mass ratio of HPAM to Al is 20:1) is less than $1.38 \mu\text{m}$, the diameter of a few LPC is more than 450 nm, and the mean hydrodynamic diameter of the LPC is 492 nm. In this range of concentration of HPAM and with the same experimental condition, the higher the relative molecular weight of HPAM, the larger the size of the LPC. Since the shrinkage of the LPC on glass sheets after drying spontaneously is limited the photographs of SEM of the LPC could describe the real size distribution of the LPC.

Key words Partially hydrolyzed polyacrylamide, Linked polymer solution, Coil, Conformation, Size