

研究论文

阳离子聚丙烯酰胺微球浓乳液制备及粒径演化

李光辉, 张贵才, 王浩, 葛际江, 刘月亮

(中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 浓乳液聚合产品稳定性好, 颗粒尺寸更接近地层孔隙尺寸, 在油田开发中具有较大的应用价值。基于微乳液制备了一系列甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵和丙烯酰胺的浓乳液, 通过电导率测试、流变性分析、显微镜观察, 研究了聚合前后浓乳液结构、粒径分布及稳定性。结果表明浓乳液的黏度及屈服应力, 随着水相单体浓度 (C_M) 增加而降低, 随着油相中表面活性剂含量 (m_S) 增加先升高后降低, 乳液稳定性有相同趋势; 浓乳液在 $C_M > 40\%$ 及 $m_S = 2.5$ g 时的失稳, 原因分别是渗滤作用和高黏度下乳化不充分; 聚合前液滴粒径分布在 $1 \sim 30 \mu\text{m}$, 聚合后微球粒径在 $0.4 \sim 5 \mu\text{m}$, 且粒径分布由聚合前双峰变为聚合后单峰, 这一现象可以由 Kolmogoro-Hinze 的乳化解理论解释, 并由微球乳液的黏度增加至原始浓乳液的 10 倍证实。

关键词: 聚合; 聚丙烯酰胺; 浓乳液; 流变性; 粒度分布

DOI: 10.3969/j.issn.0438-1157.2014.08.035

中图分类号: TE 256

文献标志码: A

文章编号: 0438—1157 (2014) 08—3107—07

Preparation of cationic polyacrylamide microspheres by concentrated emulsion polymerization and its size evolution

LI Guanghui, ZHANG Guicai, WANG Hao, GE Jijiang, LIU Yueliang

(School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China)

Abstract: Concentrated emulsion polymerization has great potential use in oil production due to its product characteristics of high stability and proper particle size close to formation pore, which complements the gel particles synthesized by microemulsion polymerization and suspension polymerization. A series of concentrated emulsion were prepared based on microemulsion with acrylamide and methylacryloxylethyl trimethyl ammonium chloride as monomers. The structure, size distribution, stability of this emulsion before and after polymerization were determined by conductivity measurement, rheology analysis, and microscope observation. The results showed that both viscosity and yielding stress decreased with increasing monomer concentration (C_M) in water phase and had a maximum value with increasing surfactant content (m_S). The same trend was found for emulsion stability. The emulsion destability of $C_M > 40\%$ or $m_S = 2.5$ g was separately attributed to percolation effect and insufficiency emulsification in high dispersion viscosity; especially, the particle size with $1 \sim 30 \mu\text{m}$ and bimodal distribution before polymerization evolved to that with $0.4 \sim 5 \mu\text{m}$ and unimodal distribution after polymerization. This size evolution could be explained by Kolmogoro-Hinze emulsification theory, further testified by the phenomenon that the viscosity of microsphere emulsion was enhanced as much as ten times that of emulsion before polymerization.

2013-10-31 收到初稿, 2013-11-19 收到修改稿。

联系人: 张贵才。第一作者: 李光辉 (1982—), 男, 博士研究生。

基金项目: 山东省自然科学基金项目 (ZR2011EEQ001)。

Received date: 2013-10-31.

Corresponding author: Prof. ZHANG Guicai, 13706368080@vip.163.com

Foundation item: supported by the Natural Science Foundation of Shandong Province (ZR2011EEQ001).

Key words: polymerization; polyacrylamide; concentrated emulsion; rheology; particle size distribution

引 言

聚合物调驱在我国东部油田有着广泛的应用,其相关研究现阶段多集中于聚合物微球体系的调剖和聚合物驱提高采收率的机理及数学模型研究^[1-2]。在应用过程中,由于各油田地理环境及油藏地质条件差异,一些细节问题的重要性突显出来。首先,现有的调驱用微球主要是微乳液聚合制备的纳米微球^[1]及悬浮聚合制备数微米至数十微米的微球颗粒^[3-6],粒径与多数中高渗地层孔喉在尺度上匹配性较差。再者,现有聚合物驱常使用聚丙烯酰胺干粉,其制备工艺复杂冗长,生产成本低,设备投资大,在应用时溶解慢、对设备要求高,对于复杂断块油田、海上油田及没有配置注聚站的水井,干粉产品由于溶解效果差,很大程度上限制了其应用^[7-8]。浓乳液聚合法合成的微球粒径在 0.1~10 μm ,介于前两者之间,膨胀数倍后粒径更接近中高渗地层孔喉尺寸。且浓乳液聚合(concentrated emulsion polymerization)合成的胶乳体系具有以下特点^[9-10]:内相分数大于刚性单分散颗粒的最大堆积体积分 74%;存在屈服应力阻止体系流动或发生宏观分相;乳胶粒的大小可通过选用乳化剂品种、浓度及其他条件来调节。加入少量的相反转乳化剂即可使反相乳液方便地溶于水^[7-8]。因此反相浓乳液聚合可以较为完善地解决以上问题。

近年来,国内不乏对浓乳液聚合的研究。为了降低聚合温度,避免由于聚合升温 and 单体挥发造成的浓乳液失稳,张洪涛等^[11-12]利用氧化-还原引发剂低温快速引发的特点进行浓乳液聚合,研究了引发剂浓度、温度等对聚合速率、聚合稳定性及粒径分布的影响,发现过快的引发速率可能引起聚合过程中液滴聚并而使粒径分布变宽。后来,他们又提出了薄层浓乳液聚合用于解决聚合过程中的传热问题^[13]。俞发全等^[14]应用氧化还原引发剂引发丙烯酸、丙烯酰胺和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚合,发现合成的超浓乳胶粒具有双峰分布特征,并应用小尺寸胶粒的“楔子”效应解释了超浓乳液的稳定性。当前相关研究集中于苯乙烯与甲基丙烯酸酯类单体,对丙烯酰胺类单体反相浓乳液聚合的研究不多,且鲜有对反相浓乳液制备过程的详细报道。本文着重介绍通过反相微乳液制备反相浓乳液的方法,研究水相单体浓度和油相中表面活性剂含

量对浓乳液流变性和稳定性的影响,并对比了合成的微球与原始乳液液滴粒径分布差异。

1 实验材料与方法

1.1 实验材料

3[#]白油(沸程 150~300 $^{\circ}\text{C}$),工业级,克拉玛依石化厂;丙烯酰胺(AM,分析纯), N,N -亚甲基二丙烯酰胺(MBA,分析纯),过硫酸钾(KPS,分析纯),失水山梨醇单油酸酯(Span80,化学纯),聚氧乙烯壬酚醚(OP-10,化学纯),上海国药集团化学试剂有限公司;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC),78%水溶液,淄博益利化工新材料有限公司。

1.2 实验方法

1.2.1 浓乳液的制备 将 Span80 与 OP-10 质量比为 7:3 的混合表面活性剂(用 S 表示)共 1 g 溶于 3 g 白油制备成油相(用 O 表示),不同的配方中油相质量恒为 4 g,在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌均匀。以一定浓度的 DMC、AM 和 MBA 混合单体溶液(单体质量分数用 C_M 表示)为水相(用 W 表示),其中 DMC 与 AM 的物质的量比为 1:9, MBA 占水相质量分数为 0.1%;并配制 1%过硫酸钾,引发剂(用 I 表示)的含量根据需要调节,约占单体质量分数的 0.001%~0.50%。接着把加有引发剂的水相 24 g 在 30 min 内缓慢滴加至油相中,滴加过程中不断搅拌,即制得待反应的单体浓乳液。最后升温至 40~50 $^{\circ}\text{C}$ 引发,反应 10 h,即得微球的浓乳液。另取一份相同组成的油相,分步滴入水相,每步加入后搅拌 5 min,静置 1 min,通过电导率仪(DDS-11A,上海雷磁仪器厂)监测并绘制溶液的电导率变化曲线。不同单体浓度时水相电导率为 1000~7000 $\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

1.2.2 流变性 通过 1.2.1 节所述方法制备了 1 g 混合表面活性剂时水相中单体质量分数分别为 20%、30%、40%、50%、60%以及 30%混合单体浓度时油相中不同表面活性剂质量(0.5、1、1.5、2、2.5 g)的浓乳液。为了比较方便,水相质量分数保持恒定为 85.7%(即 4 g 油相中滴加 24 g 水相),对应的水相体积分数随着水相或油相密度改变稍有差异,介于 83.3%~84.4%。浓乳液的黏度-剪切速率及剪切应力-剪切速率曲线使用 Brookfield Viscometer LVDVII plus pro (SC4 系列转子)测量,测量温度为 40 $^{\circ}\text{C}$ 。

1.2.3 静置稳定性 将 1.2.2 节中制备的乳液取 10 ml 装入有刻度的具塞试管, 然后在 40℃ 恒温水浴中放置 12 h, 观察分离水相体积, 并用水相体积分数表示乳液稳定性; 水相体积分数是指乳液分出水相体积占总乳液体积的百分数。同时测量上层乳液相的电导率, 衡量乳液相的相对稳定程度。

1.2.4 聚合前后乳液颗粒形貌及粒径分布 将 1.2.1 节反应体系中各物质的量增加至 7 倍, 应用混合单体浓度 30% 的水相 168 g, 混合表面活性剂 7 g, 白油 21 g 的体系进行反相浓乳液聚合, 聚合前乳液液滴及聚合后微球颗粒形貌使用显微镜 (SMARTE-320, 重庆奥特光学仪器有限责任公司) 在常温下观察, 图像处理采用 OPTPro2008 数码显微图像分析软件。浓乳液的液滴较小, 且排列密集, 不易图像采集和处理, 因此将聚合前后乳液用白油稀释 100 倍后观察。计算粒径分布时统计颗粒数大于 1000 个, 并通过对数正态分布拟合, 计算平均粒径及标准差。

1.2.5 聚合反应转化率 1.2.4 节中体系的反应转化率使用重量法测量, 在 10 h 反应过程中每 1 h 取 2 g 反应物, 使用乙醇破乳, 丙酮和石油醚各洗涤两次, 去除表面活性剂及没有参加反应的单体, 然后在 105℃ 下真空烘干 12 h, 以剩余固体量与初始单体质量比表示反应转化率。

2 结果与讨论

2.1 单体浓乳液的制备和性质

2.1.1 相行为 以 30% 单体水相为例, 随着水相体积分数增加, 微乳液向浓乳液转变过程中的电导率变化见图 1。在浓乳液制备时, 初始油相中表面活性剂含量为 25%, 水相体积分数小于 20% 时, 体系为澄清透明的 W/O 微乳液, 4000 r·min⁻¹ 下离心 30 min 无分相; 水相体积分数为 20%~40% 时, 乳液颗粒相互接触碰撞, 出现渗滤现象电导率稍有上升^[15], 体系依然透明, 但离心分离后有少量水相析出; 水相体积分数大于 40% 的常规乳液阶段, 乳液逐渐变混浊, 少量小液滴聚并成大液滴并逐渐增多, 使电导率缓慢上升。在水相含量 74%~92% 的浓乳液阶段, 电导率一直在 5 μS·cm⁻¹ 左右波动, 而 10% DMC 水溶液电导率为 1000~7000 μS·cm⁻¹, 说明乳液仍没有明显转相, 形成了相对稳定的浓乳液。

2.1.2 流变性 水相单体浓度及油相乳化剂量对乳液流变性的影响, 分别见图 2 和图 3。在图 2(a) 中

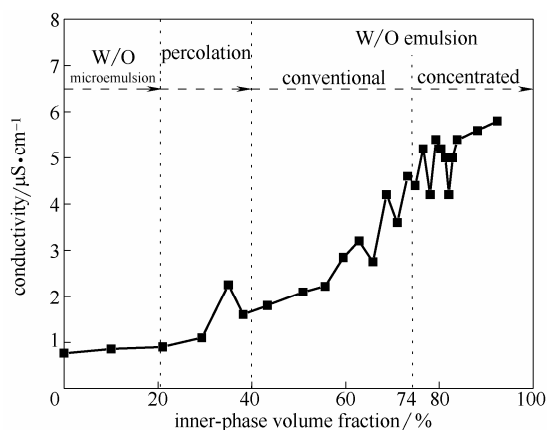


图 1 乳液电导率随着内相体积分数的变化

Fig.1 Conductivity evolution of emulsion with internal-phase volume fraction

[$m_s=1$ g, $m(\text{Span80}):m(\text{OP-10})=7:3$, $m_o=4$ g, $n(\text{DMC}):n(\text{AM})=1:9(\text{mol})$, $C_M=30\%$, 30℃]

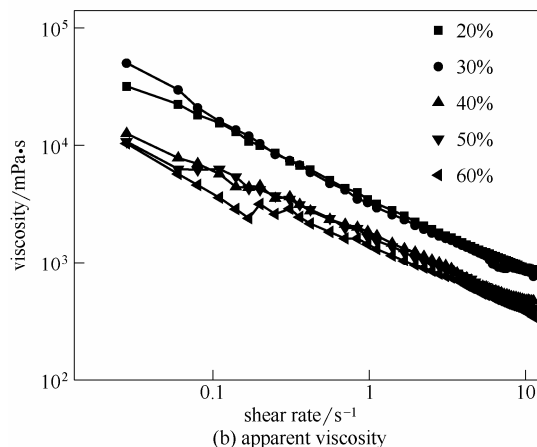
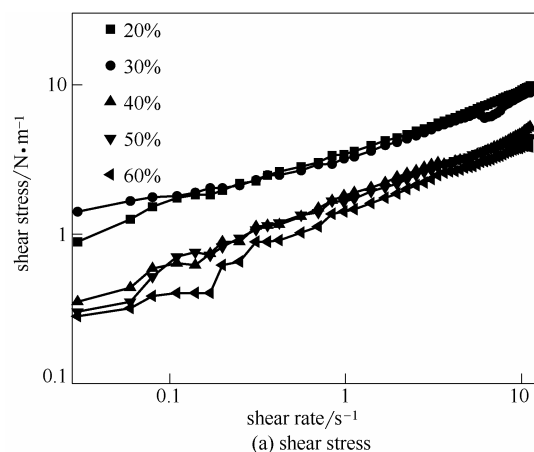


图 2 单体浓度对浓乳液剪切应力及表观黏度的影响

Fig.2 Effect of monomer concentration on shear stress and apparent viscosity of concentrated emulsion

[$m_s=1$ g, $m(\text{Span80}):m(\text{OP-10})=7:3$, $m_o=4$ g, $n(\text{DMC}):n(\text{AM})=1:9(\text{mol})$, $m_w=24$ g, 40℃]

将剪切应力-剪切速率曲线延长至剪切速率为零时对应的剪切应力即为屈服应力, 由图可知不同单体浓度时浓乳液都存在屈服应力, 且屈服应力的大小随着单体浓度增加, 整体上呈降低趋势。由图 2(b) 可知, 浓乳液的黏度随着单体浓度增加而降低。这种趋势是由于单体浓度升高时渗滤作用增强造成液滴粒径增加所致。浓乳液的黏度与分散相体积分数和液滴大小密切相关。相同分散相体积分数下, 液滴的粒径越大乳液黏度越小。单体浓度升高时渗滤作用增强, 可以从两方面解释: 一方面液滴之间的作用强度受油水相的密度差影响敏感, 单体浓度增加时密度差增加, 使得液滴相互吸引增强^[16]; 另一方面单体具有表面活性, 浓度增加时界面柔韧性增强, 液滴在碰撞时的接触时间也相应增长。Candau 等^[17]通过测定微乳液体系的第二维里系数对这一现象进行了说明。

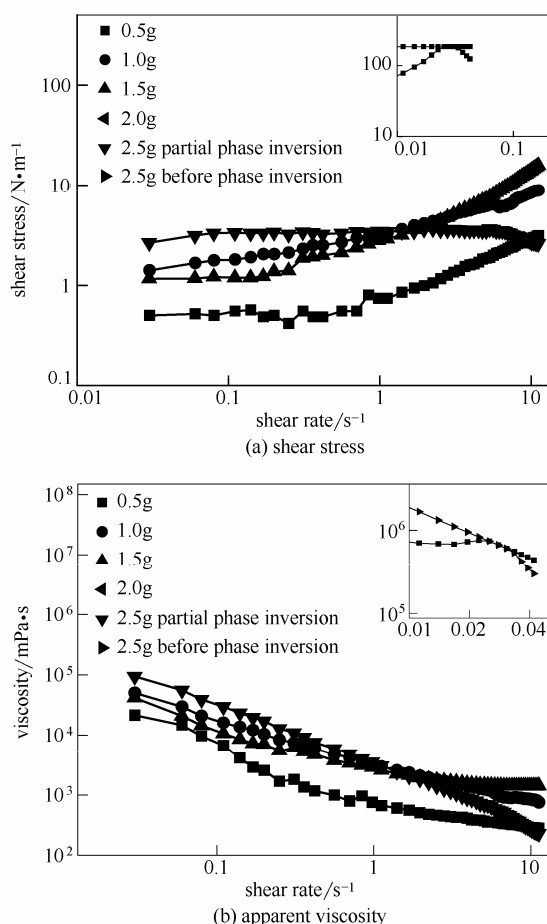


图 3 油相乳化剂含量对浓乳液剪切应力及表观黏度的影响
Fig.3 Effect of emulsifier content in oil phase on shear stress and apparent viscosity of concentrated emulsion

$[m(\text{Span80}):m(\text{OP-10})=7:3, m_{\text{O}}=4 \text{ g}, n(\text{DMC}):n(\text{AM})=1:9(\text{mol}), m_{\text{W}}=24 \text{ g}, C_{\text{M}}=30\%, 40^{\circ}\text{C}]$

图 3 为恒定油相为 4 g 时表面活性剂的质量 (m_{S}) 对浓乳液流变特性的影响, 图 3 中 $m_{\text{S}}=2.0 \text{ g}$ 和 $m_{\text{S}}=2.5 \text{ g}$ 的浓乳液体系转相前曲线较短, 是由于体系黏度太大, 在较低剪切速率下已经超出了黏度计的测量范围。分析图 3(a) 可知, m_{S} 增大, 浓乳液的屈服应力基本呈增加趋势; 由图 3(b) 可知, m_{S} 增加时体系的黏度显著增加。然而, 表面活性剂增加时, 体系的稳定性并非一直增加, 这可以由图 3(a)、(b) 中 $m_{\text{S}}=2.5 \text{ g}$ 和 $m_{\text{S}}=2.0 \text{ g}$ 时的两条变化曲线说明, 在图 3(a) 中转相前 $m_{\text{S}}=2.5 \text{ g}$ 浓乳液体系的初始屈服应力较 $m_{\text{S}}=2.0 \text{ g}$ 体系大, 但是随着剪切速率增加, $m_{\text{S}}=2.5 \text{ g}$ 体系剪切应力迅速下降, 转相过程中剪切应力随剪切速率基本不变, 最后在剪切速率为 8 s^{-1} 时, 剪切应力迅速下降, 出现部分转相; 图 3(b) 中 $m_{\text{S}}=2.5 \text{ g}$ 体系的黏度变化特征也有这一趋势, 且剪切速率在 10 s^{-1} 时, 体系的黏度降至 $230 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, 大于 O/W 乳液的黏度 (测量为 $23.92 \text{ mPa} \cdot \text{s}$), 说明体系只是部分转相为 O/W 乳液, 而 $m_{\text{S}}=2.0 \text{ g}$ 体系在测量过程中没有出现这一失稳现象。当 $m_{\text{S}}=2.5 \text{ g}$ 时, 体系的迅速失稳是由于浓乳液体系的黏度随着连续相黏度增加迅速增加, 在内相体积分数还没有达到目标值时, 体系黏度过大, 造成后续滴加的水相难于分散, 这些难于分散的水相大液滴加速了体系失稳^[9]。

2.1.3 静置稳定性 图 4 从乳液分相体积和电导率两个角度, 评价了浓乳液体系的稳定性。由图 4(a) 可知, 当单体浓度小于 40% 时体系 12 h 内没有水相分离, 但是 40% 体系的电导率有一定增加; 单体浓度大于 40% 的体系有少量水相分离, 电导率显著增加。这说明丙烯酸胺浓乳液体系的渗滤作用随着单体浓度增加而增强^[17]。本文单体浓度小于 40% 时浓乳液体系 12 h 内有较好的稳定性。由图 4(b) 表面活性剂含量 $m_{\text{S}} \leq 1.5 \text{ g}$ 时, 体系水相分离体积小于 2%, $m_{\text{S}}=1.0 \text{ g}$ 时几乎不分相, 电导率也没有明显变化; 而在 $m_{\text{S}} > 1.5 \text{ g}$ 时, 体系的电导率在 12 h 时有明显上升, 有部分转相的趋势, $m_{\text{S}}=2.5 \text{ g}$ 电导率可达 $200 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 有明显的部分转相, 这与 2.1.2 节流变性测量结果相对应。

2.1.4 单体液滴形貌和粒径分布 图 5(a) 为浓乳液的原始形貌照片。从图 5(a) 中可见, 簇状紧密分布的小液滴中间点缀着少量大液滴。这一特征也可以从白油稀释后的浓乳液照片[图 5(b)] 得到印证。由图 6 中浓乳液液滴粒径的分布曲线, 可知浓乳液

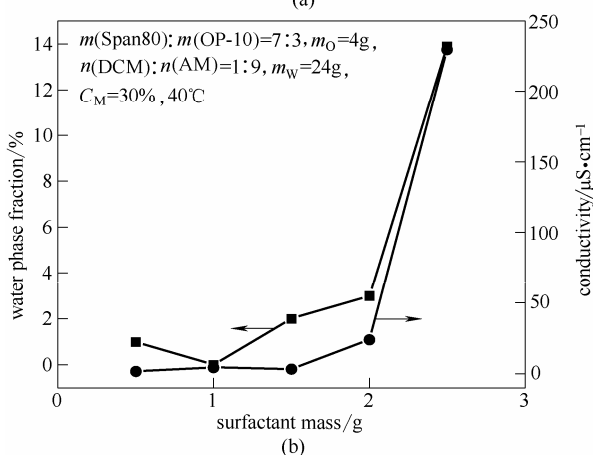
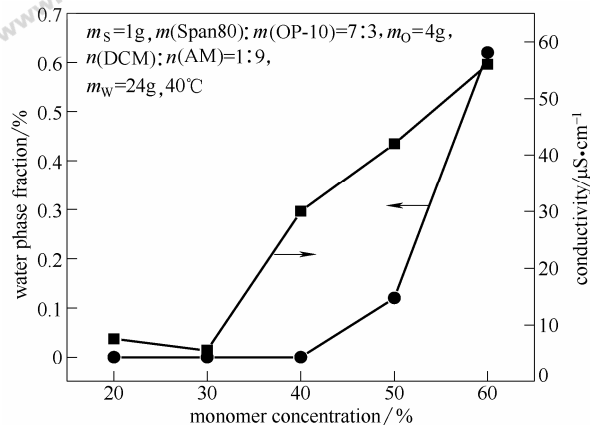


图4 浓乳液稳定性与单体浓度 (a) 及乳化剂含量 (b) 的关系

Fig.4 Relationship of stability of concentrated emulsion with monomer concentration (a) and emulsifier content (b)

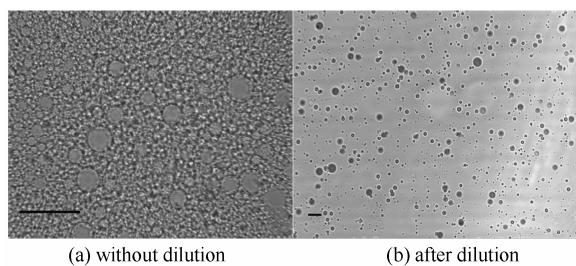


图5 稀释前与稀释后浓乳液的显微镜照片

Fig.5 Microscopic photos of concentrated emulsion

[scale bar is 30 μm ; $m_{\text{S}}=7\text{ g}$, $m(\text{Span80}):m(\text{OP-10})=7:3$, $m_{\text{O}}=28\text{ g}$, $n(\text{DMC}):n(\text{AM})=1:9(\text{mol})$, $m_{\text{W}}=168\text{ g}$, $C_{\text{M}}=30\%$, 30°C]

液滴粒径分布在 $1\sim 30\text{ }\mu\text{m}$, 呈双峰分布, 峰值分别在 $4\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.3\sim 1.5\text{ }\mu\text{m}$ 附近, 由于显微镜分析时不同放大倍率物镜下统计的粒径范围限制, 小粒径的液滴在软件进行色差分析时部分被忽略, 使得 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ 附近峰值变弱。图6中将实际粒径分布进行对数正态分布拟合, 结果表明聚合前浓乳液的液滴粒径中值为 $5.31\text{ }\mu\text{m}$, 标准偏差 0.64 。

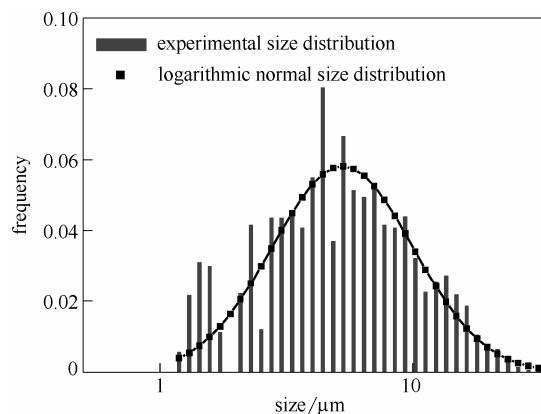


图6 聚合前浓乳液的液滴粒径分布

Fig.6 Drop size distribution of concentrated emulsion before polymerization

[$m_{\text{S}}=7\text{ g}$, $m(\text{Span80}):m(\text{OP-10})=7:3$, $m_{\text{O}}=28\text{ g}$, $n(\text{DMC}):n(\text{AM})=1:9(\text{mol})$, $m_{\text{W}}=168\text{ g}$, $C_{\text{M}}=30\%$, 30°C]

2.2 浓乳液聚合转化率及微球粒径分布

2.2.1 时间转化率曲线 图7为1.2.4节中所述反应体系在引发剂占单体质量分数分别为 0.06% 和 0.20% 时的浓乳液聚合转化率-时间曲线。由图7可知, 聚合反应前 8 h 进行较为平稳, 8 h 时浓乳液的转化率可达 90% 以上, 10 h 转化率接近 98% 。不同于甲基丙烯酸酯与苯乙烯类单体的浓乳液聚合^[9,18-19]和悬浮聚合^[20], 文中 30% 单体的浓乳液聚合没有自动加速现象, 且引发剂浓度增加没有显著提高最终转化率和缩短反应时间。比较图7中两条转化率曲线可知, 在转化率较低时, 0.20% 引发剂体系有较大反应速率; 随着转化率升高, 颗粒的交联密度增加, 自由基笼蔽效应显著降低了引发剂的引发效率^[21], 因而引发剂的浓度增加没有明显缩短最终反应时间。

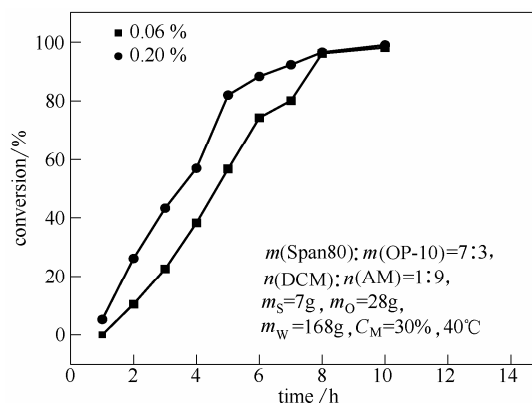


图7 不同引发剂含量时浓乳液聚合转化率-时间曲线
Fig.7 Conversion-time curve of concentrated emulsion polymerization for different initiator concentrations

2.2.2 微球形貌及粒径分布 图 8(a) 为聚合后的聚合物微球照片。图 8(b) 是应用引发剂量为水相质量 0.20% 时, 聚合后乳胶颗粒粒径分布, 微球粒径分布在 $0.4 \sim 5 \mu\text{m}$, 呈单峰分布, 平均粒径为 $1.39 \mu\text{m}$, 标准偏差 0.61。本文聚合后微球呈单峰分布与文献[14]所述浓乳液聚合胶乳颗粒呈双峰分布不同。可以这样解释, 聚合后产品的粒径分布与乳化剂的浓度、种类、聚合速率密切相关^[12], 文献[14]应用氧化还原引发剂, 引发速率极快, 液滴中聚合物迅速生成使其再分裂困难而形成双峰分布, 且其最终颗粒粒径较常规乳液聚合要大得多, 分布在 $4 \sim 42 \mu\text{m}$; 反应速率快可能造成液滴聚并也是其粒径较大的一个原因^[11]。

对比图 8(b) 与图 6 可知, 聚合后微球较原始乳液液滴粒径小得多, 且乳液中大粒径峰在聚合后消失, 这一现象未见相关文献报道。它可以由 Kolmogoro-

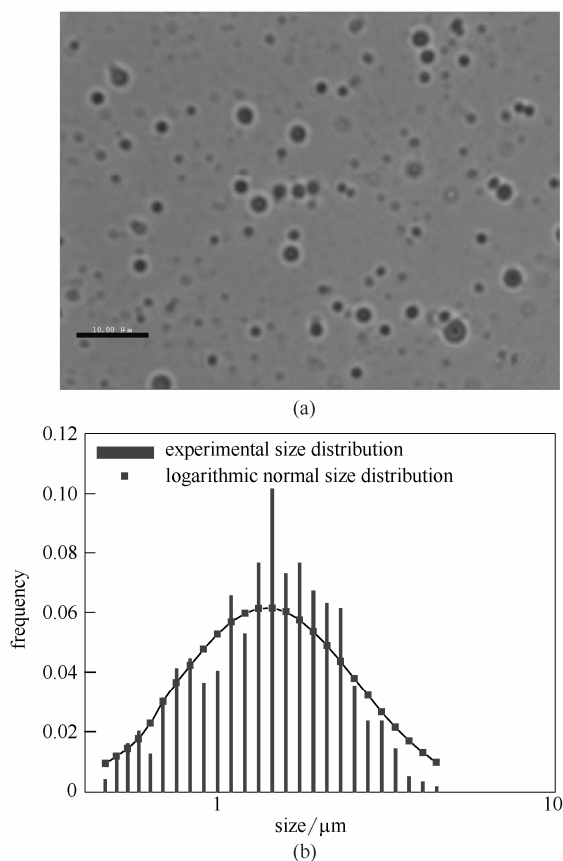


图 8 聚合物微球浓乳液的颗粒形貌 (a) 及粒径分布 (b)
Fig. 8 Particle morphology(a) and particle size distribution (b) of concentrated microsphere emulsion

[scale bar is $10 \mu\text{m}$; $m_s=7 \text{ g}$, $m(\text{Span80}):m(\text{OP-10})=7:3$, $m_o=28 \text{ g}$,
 $n(\text{DMC}):n(\text{AM})=1:9(\text{mol})$, $m_w=168 \text{ g}$, $C_M=30\%$,
 $C_I=0.20\%$, 40°C]

Hinze 的乳化理论解释, 在高内相分数下, 湍流乳化处于黏性区, 随着聚合进行, 反应体系黏度增加, 颗粒的最大粒径及平均粒径与黏度呈负指数关系, 两者都会变小^[22]; 本文使用的水相单体浓度为 30%, 单体浓度较低, 40°C 下聚合反应进行较慢 (图 7), 液滴需要较长的时间固化成为微球颗粒, 有利于大液滴被剪切分散成小液滴而消失; 并且黏性分裂会产生更小的卫星颗粒, 使得部分微球的粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 。图 9 是聚合后微球乳液的流变曲线, 对比图 2 中 30% 单体浓度曲线, 微球体系的黏度及屈服应力较聚合前浓乳液增加约 10 倍, 为这一结论提供了证据。本文制备的微球浓乳液在室温下已放置 6 个月无明显分相, 对比浓乳液的稳定性可知, 聚合后微球粒径变小引起体系黏度的大幅度增加对乳液稳定性有较大贡献。

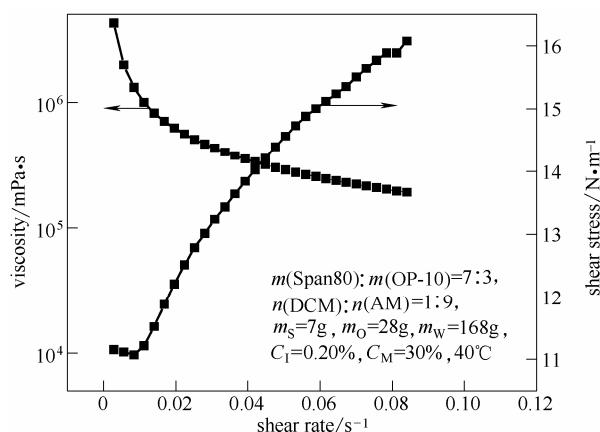


图 9 浓微球乳液的流变曲线

Fig. 9 Rheology curve of concentrated microsphere emulsion

另外, 由 Carman-Kozeny 公式^[23]可以推算渗透率在 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}^2$ 地层孔喉平均半径在 $1 \sim 20 \mu\text{m}$, 相对于微乳液聚合合成的纳米微球^[1]及悬浮聚合合成数十微米级微球^[3-6], 与本文合成的微球粒径 $0.4 \sim 5 \mu\text{m}$ 更接近孔隙粒径, 考虑架桥规则及微球的膨胀, 这种微球将能更好地封堵窜流孔道。

3 结 论

(1) 本文以白油与混合表面活性剂 OP10-Span80 为油相, DMC、AM 和少量 MBA 混合单体水溶液为水相, 以 4 g 油相-24 g 水相的体系制备单体的反相浓乳液, 制备过程中电导率变化能较好地反映乳液结构从微乳液向浓乳液的相态转变和浓乳液的稳定性。

(2) 制备的单体浓乳液屈服应力及表观黏度随

着水相单体浓度增加而降低, 随着油相表面活性剂浓度增加先升高后降低, 乳液稳定性有相同趋势。水相单体浓度小于 40%, 油相表面活性剂含量小于 50% 时乳液稳定性较好。水相单体浓度大于 40% 时渗滤作用导致体系失稳, 油相表面活性剂含量大于 50% 时浓乳液黏度增大造成的乳化不充分使体系失稳。

(3) 聚合前浓乳液液滴粒径分布在 1~30 μm , 聚合后微球粒径在 0.4~5 μm , 且粒径分布由聚合前双峰变为聚合后的单峰, 分析是由于聚合过程中体系黏度逐渐增加, 湍流乳化致使大粒径产生黏性分裂所致。最终所得微球浓乳液的黏度和屈服应力可达原始浓乳液的 10 倍, 且长期放置不分层。

References

- [1] Zhao Yuwu(赵玉武), Wang Guofeng(王国锋), Zhu Weiyao(朱维耀). Laboratory experiment and numerical simulation of nano-micron polymer flooding [J]. *Acta Petrolei Sinica*(石油学报), 2009, **30**(6): 894-897
- [2] Zhu Huaijiang(朱怀江), Zhu Ying(朱颖), Sun Shangru(孙尚如), Liu Yuzhang(刘玉章), Tang Jinxing(唐金星). Application performance of a pre-crosslinking micro-gel dispersion for profile control and oil displacement [J]. *Petroleum Exploration and Development*(石油勘探与开发), 2004, **31**(2): 115-118
- [3] Yao C, Lei G, Li L, Gao X. Selectivity of pore-scale elastic microspheres as a novel profile control and oil displacement agent [J]. *Energy & Fuels*, 2012, **26**: 5092-5101
- [4] Gao Ruichang(高瑞昶), Li Pingli(李凭力), Ren Yan(任延), Wang Shichang(王世昌). Preparation of monodispersed polyacrylamide microspheric gel [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)*(化工学报), 2000, **51**(4): 527-530
- [5] Liu Huajie(柳华杰), Bu Yuhuan(步玉环), Wang Chunyu(王春雨). Preparation of water-absorbing microspheres by double dispersion inverse suspension polymerization and self-designed equipment [J]. *CIESC Journal*(化工学报), 2013, **64**(9): 3461-3466
- [6] Chen Mifeng(陈密峰), Zhang Xiujuan(张秀娟). Synthesis of water-absorbent resin with high saline-absorbability and penetrability by inverse suspension copolymerization [J]. *Journal of Chemical Industry and Engineering(China)* (化工学报), 2003, **54**(11): 1627-1631
- [7] Rong Minjie(荣敏杰), Li Baofu(李保福), Tang Jian(唐健). The synthesis method of cationic polyacrylamide emulsion[P]: CN, 200910015050.6. 2009-09-30
- [8] Ma Yunfeng(马云峰). The inverse emulsion synthesis method of polyacrylamide[P]: CN, 201010183098.0. 2010-09-29
- [9] Ruckenstein E. Concentrated Emulsion Polymerization. Polymer Synthesis/Polymer Catalysis[M]. Berlin Heidelberg: Springer, 1997: 1-58
- [10] Ruckenstein E, Kim K J. Polymerization in gel-like emulsions [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1988, **36**(4): 907-923
- [11] Zhang Hongtao(张洪涛), Wang Anlin(王岸林), Cao Jianhua(操建华). Study on concentrated emulsion polymerization of methyl methacrylate/butyl acrylate initiated by redox system [J]. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2003(1): 23-29
- [12] Zhang Hongtao(张洪涛), Chen Li(陈莉), Duan Lingli(段铃丽). Concentrated emulsion polymerization of nonionic polymerizable polyurethane/styrene [J]. *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 2007, **65**(5): 437-444
- [13] Ai Z, Deng R, Zhou Q, Liao S, Zhang H. High solid content latex: preparation methods and application [J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2010, **159**(1): 45-59
- [14] Zhang Huiting(张慧婷), Liu Yanping(刘艳萍), Li Xiaojuan(李晓娟), Yu Faquan(俞发全). Dual latex particle size distribution of concentrated inverse polymer emulsion and its correlation with stability [J]. *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2011(8): 832-837
- [15] Lagourette B, Peyrelasse J, Boned C, Clausse M. Percolative conduction in microemulsion type systems [J]. *Nature*, 1979, **281**: 60-62
- [16] Hou M J, Shah D. Effects of the molecular structure of the interface and continuous phase on solubilization of water in water/oil microemulsions [J]. *Langmuir*, 1987, **3**(6): 1086-1096
- [17] Carver M, Hirsch E, Wittmann J, Fitch R, Candau F. Percolation and particle nucleation in inverse microemulsion polymerization [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1989, **93**(12): 4867-4873
- [18] Solans C, Esquena J. Highly Concentrated(Gel) Emulsions as Reaction Media for the Preparation of Advanced Materials. Highlights in Colloid Science[M]. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008: 291-297
- [19] Ruckenstein E, Kim K J. Copolymerization of styrene and methacrylic acid in concentrated emulsions [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1989, **27**(13): 4375-4388
- [20] Zhang Y, Wang L, Li X, He P. Salt-resistant superabsorbents from inverse-suspension polymerization of PEG methacrylate, acryamide and partially neutralized acrylic acid [J]. *Journal of Polymer Research*, 2011, **18**(2): 157-161
- [21] Batch G L, Macosko C W. Kinetic model for crosslinking free radical polymerization including diffusion limitations [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1992, **44**: 1711-1729
- [22] Vankova N, Tcholakova S, Denkov N D, Ivanov I B, Vulchev V D, Danner T. Emulsification in turbulent flow(I): Mean and maximum drop diameters in inertial and viscous regimes [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, **312**(2): 363-380
- [23] Carman P C. Fluid flow through granular beds [J]. *Transactions-Institution of Chemical Engineers*, 1937, **15**: 150-166