

# P( AA - AM) @ SA @ 淀粉复合暂堵剂颗粒的 制备及性能研究

吴彦飞<sup>1 2</sup> 张定军<sup>1 2</sup> 杨斌<sup>1 2</sup> 董莉<sup>1 2</sup> 赵文锦<sup>1 2</sup> 陈振斌<sup>1 2</sup>

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050;

2. 兰州理工大学 省部共建有色金属先进加工与再利用国家重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

**摘要:**以丙烯酰胺(AM)和一定中和度的丙烯酸(AA)为主要单体,海藻酸钠(SA)为辅助单体,过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ )为自由基引发剂,采用溶液聚合法制备P(AA-AM)@SA复合颗粒;然后以淀粉( $C_6H_{10}O_5$ )为辅助单体,硝酸铝( $Al(NO_3)_3$ )为交联剂,通过糅合造粒制备一种溶解性能良好、颗粒尺寸3~5 mm的P(AA-AM)@SA@淀粉复合暂堵剂颗粒,考察了SA用量、 $Al(NO_3)_3$ 用量、 $C_6H_{10}O_5$ 用量和AA用量对暂堵剂颗粒吸水性能的影响。结果表明,最佳条件为:SA用量为6%(质量分数), $Al(NO_3)_3$ 用量为0.2%(质量分数), $C_6H_{10}O_5$ 用量为15%(质量分数),丙烯酸与丙烯酰胺摩尔之比为1:1,70℃反应3 h。此时吸水倍率为26.8 g/g。

**关键词:**暂堵剂;复合材料;吸水倍率;溶解性

中图分类号:TQ 2;TQ 3;TQ 425.23;TB 324 文献标识码:A 文章编号:1671-3206(2019)03-0521-04

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2019.03.002

## Study on preparation and properties of P( AA - AM) @ SA @ starch compound temporary plug material

WU Yan-fei<sup>1 2</sup> ZHANG Ding-jun<sup>1 2</sup> YANG Bin<sup>1 2</sup> DONG Li<sup>1 2</sup> ,  
ZHAO Wen-jin<sup>1 2</sup> CHEN Zhen-bin<sup>1 2</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering ,Lanzhou University of Technology ,Lanzhou 730050 ,China;

2. State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Nonferrous Metals ,Lanzhou

University of Technology ,Lanzhou 730050 ,China)

**Abstract:** Acrylamide (AM) and a certain degree of neutralization of acrylic acid (AA) as the main monomer ,sodium alginate (SA) as the auxiliary monomer material ,potassium persulfate ( $K_2S_2O_8$ ) as the free radical initiator ,P(AA-AM)@SA composite particles were prepared by solution polymerization ,and then starch ( $C_6H_{10}O_5$ ) was used as the auxiliary monomer material ,and aluminum nitrate ( $Al(NO_3)_3$ ) was used as the crosslinking agent ,a P(AA-AM)@SA@ starch composite temporary plugging agent particle with good solubility and particle size of 3~5 mm was prepared by the method of granulation. The amount of SA ,the amount of  $Al(NO_3)_3$  ,the amount of  $C_6H_{10}O_5$  and the amount of AA were used to investigate the water absorption properties of the temporary plugging agent. The results showed that the optimum formula of each additive SA was 6% , $Al(NO_3)_3$  was 0.2% ,and  $C_6H_{10}O_5$  was 15% ,the ratio of AA to AM molar ratio was 1:1 ,when the 70℃ reaction 3 h ,the absorption capacity was 26.8 g/g.

**Key words:** temporary plugging agent; composites; absorption capacity; solubility

随着油田开采时间的延长,我国的大部分油田现处于高含水阶段<sup>[1-5]</sup>,适用于水井和高含水油井作业中所用的水溶性暂堵剂<sup>[6-9]</sup>,在油井开采过程中得到了广泛的应用。丙烯酰胺类暂堵剂是众多水

溶性暂堵剂中使用率最高,且应用最为广泛的一类堵剂<sup>[10-12]</sup>,然而目前常用的暂堵剂普遍存在解除堵塞时间长、承压强度低、封堵强度低等缺点<sup>[13-15]</sup>。

本文拟以水溶性良好的丙烯酰胺(AM)和丙烯

收稿日期:2018-06-28 修改稿日期:2018-07-19

基金项目:国家自然科学基金(51663013)

作者简介:吴彦飞(1992-),男,宁夏固原人,兰州理工大学在读硕士研究生,师从张定军副教授,从事高分子材料方面的研究。电话:15002603742,E-mail:1109692895@qq.com

通讯联系人:张定军(1972-),男,甘肃天水人,副教授,博士,主要从事功能高分子材料及其应用方面的研究。电话:13609321215,E-mail:zhangdingjunlut@163.com

酸(AA)为主要单体,海藻酸钠(SA)、淀粉( $C_6H_{10}O_5$ )为辅助单体材料,过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ )为自由基引发剂,采用两步法制备出一种溶解性能良好、颗粒尺寸为3~5 mm的P(AA-AM)@SA@淀粉复合暂堵剂颗粒,并对暂堵剂颗粒的性能进行表征。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺(AM)、过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ )、丙烯酸(AA)、海藻酸钠(SA)、氢氧化钠、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺(MBA)、硝酸铝、轻质碳酸钙均为分析纯;蒸馏水,自制。

JJ-1 增力电动搅拌器; HH-S<sub>1s</sub> 型电热恒温水浴锅; 325 型傅里叶变换红外光谱仪; GXZ-9070MBE 型数显鼓风干燥机; DZF-6050 型真空干燥箱; CP225D 型 1/10000 电子天平; SBN-1 数显粘度计。

### 1.2 实验方法

1.2.1 P(AA-AM)@SA 复合颗粒的制备 将 1.4 mol/L 丙烯酰胺(AM)溶液、70% 中和度的丙烯酸(AA)水溶液、海藻酸钠(SA)水溶液按照一定的配比,依次加入三口烧瓶中,打开搅拌装置,使溶液混合均匀,同时打开冷凝和加热装置,待反应温度到达 75 °C 之后,通氮气 30 min,滴加过硫酸钾溶液,过硫酸钾溶液滴加完毕后,开始计时反应 3 h。将产物置于培养皿中,于 60 °C 干燥至恒重,粉碎,过 160 目筛,制得 P(AA-AM)@SA 复合颗粒。

1.2.2 P(AA-AM)@SA@淀粉暂堵剂颗粒的制备 将 P(AA-AM)@SA 复合颗粒、淀粉、硝酸铝、轻质碳酸钙等按照一定的比例混合均匀,加入适量的蒸馏水,通过糅合造粒制备出粒径范围 3~5 mm 的 P(AA-AM)@SA@淀粉复合暂堵剂颗粒,70 °C 干燥至恒重。

### 1.3 性能测试

1.3.1 颗粒吸水倍率的测定 准确称取 0.2 g 试样( $m_0$ ),装入 200 目无纺布袋中,密封袋口,称重( $m_1$ )。将 50 mL 蒸馏水加入到 100 mL 烧杯中,将盛装试样的无纺布袋浸在该溶液中,间隔 30 min 取出 1 次,用干燥的滤纸吸干吸附在无纺布袋上的蒸馏水,称重( $m_2$ )。以此方法进行测量,直至达到吸涨平衡,计算暂堵剂的吸水倍率( $Q$ )<sup>[16]</sup>。

$$Q = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.3.2 颗粒溶解性的测定 将恒温水浴锅温度调节至 60 °C,取 4 颗复合颗粒试样装入装有 50 mL 水的 100 mL 烧杯中,用保鲜膜密封杯口,分别做好代表试样的烧杯的标记,把烧杯放入恒温水浴锅中,每

隔一定时间取出一次,观察复合颗粒的溶解情况。

## 2 结果与讨论

### 2.1 暂堵剂颗粒的 FTIR 表征

图 1 为 P(AA-AM)@SA@淀粉复合暂堵剂颗粒的红外光谱图。

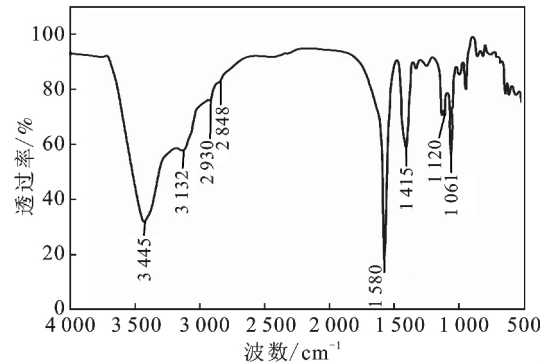


图 1 P(AA-AM)@SA@淀粉复合暂堵剂颗粒的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of P(AA-AM)@SA@starch compound transient plug particles

由图 1 可知 3 500 3 132  $cm^{-1}$  为丙烯酰胺中的一  $NH_2$  的伸缩振动吸收峰,由于 SA 和 Starch 中存在大量的  $-OH$  羟基的伸缩振动与氨基的伸缩振动重叠,呈现出较高的吸收强度; 2 930 2 848  $cm^{-1}$  处为亚甲基中  $C-H$  的对称性特征吸收峰, 1 580 1 415  $cm^{-1}$  为丙酸盐、海藻酸盐及 Starch 中的  $-COO^-$  的伸缩特征吸收峰, 1 580  $cm^{-1}$  为  $C=O$  的特征吸收峰。可知,所制备的产物为 P(AA-AM)@SA@复合淀粉暂堵剂颗粒。

### 2.2 SA 用量对吸水倍率的影响<sup>[17]</sup>

图 2 为海藻酸钠用量对暂堵剂颗粒吸水倍率的影响。

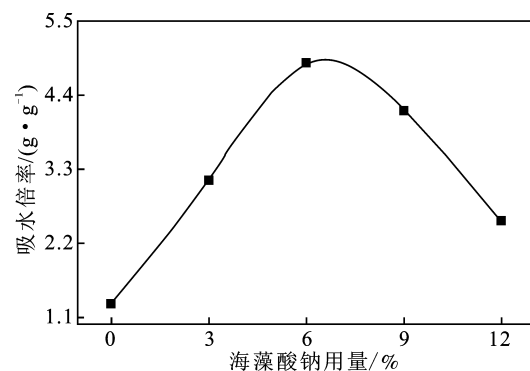


图 2 SA 用量对吸水倍率的影响

Fig. 2 Effect of SA dosage on water absorption rate

由图 2 可知,随着海藻酸钠用量的增加,吸水倍率呈先上升再下降趋势。海藻酸钠作为载体材料具有很强的传质性能,含有大量羧基和羟基,可以通过多种反应或氢键相互作用等进行改性<sup>[18]</sup>;可以与乙烯基单体或其他单体进行接枝反应,进而形成有一定交联网络的结构<sup>[19]</sup>。海藻酸钠在溶液中的含量比较低,活性点少,导致接枝率低,不同基团的协同

效应不明显,所制备的暂堵剂颗粒吸水倍率不同;随着海藻酸钠含量的增加,活性点多,提升了接枝率,不同基团的特性与其协同效应也变得明显,吸水倍率增加;当海藻酸钠用量为6%时,吸水倍率达到最大值;当海藻酸钠的含量高于6%时,接枝率下降,不同基团的协同效应减弱,吸水倍率降低。海藻酸钠用量6%为最佳。

### 2.3 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 用量对颗粒吸水性能的影响

图3为硝酸铝(交联剂)用量与暂堵剂颗粒吸水倍率的关系图。

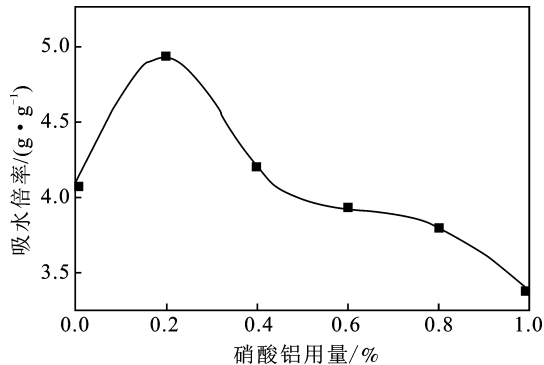


图3  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  用量对吸水倍率的影响

Fig. 3 Effect of  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  dosage on water absorption

由图3可知,随着交联剂用量的增加,暂堵剂颗粒的吸水倍率先增加再减少,交联剂用量为0.2%时,吸水倍率达到最大值。交联剂用量太少,不能有效起到“链桥”的作用,使得聚合物未能形成三维网络结构,不利于对液体的束缚,致使暂堵剂吸液倍率较低。根据离子网络理论,交联剂用量的增加有助于形成网络结构的暂堵剂<sup>[19]</sup>。

硝酸铝用量越大,共聚物的交联度越大,凝胶中可溶解部分越少,具有适当交联度的凝胶可以有效地阻止自由水的流失,所以随硝酸铝的用量的增大,吸水倍率增加。交联剂量大小决定了产物的空间网络的大小,可以改变高分子网络交联点之间的链段平均分子量,从而对树脂的吸水倍率有很大的影响<sup>[11]</sup>。根据 Flory 理论可知,当交联剂用量过多时,交联度过高,网络交联点之间的链段平均分子量变小,空间网格变小,水分子也很难进入到空间网格中<sup>[20]</sup>。因此当交联剂用量在0.2%时,暂堵剂吸水倍率达到最大值。

### 2.4 淀粉含量对颗粒吸水性能的影响

图4为淀粉用量与暂堵剂颗粒吸水倍率的关系图。

由图4可知,随着淀粉用量的增加,吸水倍率先增加而后减小。淀粉是一种高分子聚合物,具有一定的保水性<sup>[11]</sup>。淀粉用量为15%时,暂堵剂颗粒的吸水倍率达到最大值,当淀粉用量超过15%时,

颗粒中极性基团( $-\text{OH}$ )含量增加,空间位阻大,阻止了水分子的自由渗透,导致吸水倍率降低。因此,选择淀粉用量为15%。

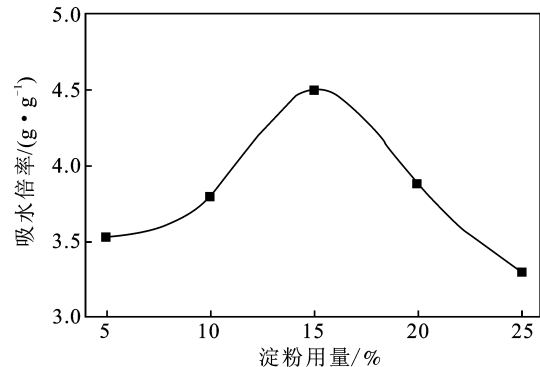


图4 淀粉用量对吸水倍率的影响

Fig. 4 Effect of starch dosage on water absorption rate

### 2.5 单体比对颗粒吸水性能的影响<sup>[11]</sup>

图5为单体的比对暂堵剂颗粒吸水倍率的影响。

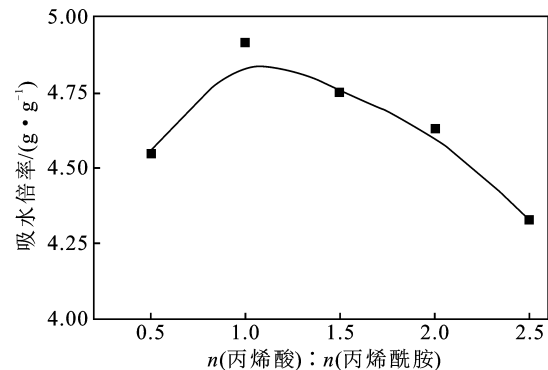


图5  $n(\text{AA}):n(\text{AM})$  对吸水倍率的影响

Fig. 5 Effect of  $n(\text{AA}):n(\text{AM})$  on water absorption rate

由图5可知,随着中和度70%的丙烯酸用量增加,颗粒吸水倍率曲线表现为先升高再降低,中和度70%的丙烯酸与丙烯酰胺摩尔之比为1:1时,吸水倍率达到最大值。淀粉和丙烯酰胺提供支架和可被引发剂引发的活性点,使之与丙烯酸反应,进而形成交联网状结构,当颗粒与水接触时,刚开始是通过颗粒表面的毛细管效应和亲水基团的水合效应来吸收水分,吸水后的颗粒高分子链上的亲水基团解离,分子链因静电排斥而伸展,产生渗透压,为水分的进一步吸收提供更大的动力,直至吸水量最终饱和<sup>[21]</sup>。

### 2.6 颗粒溶胀性的分析

颗粒直径平均在4 mm左右,放入热水中后,小球吸水速度比较快,随着吸水时间的延长,颗粒的粒径逐渐变大,3 h时颗粒完全分散在水中,4 h时,颗粒完全溶解。这主要的原因是由于选择的功能材料在水中具有良好的溶解性和降解性。

## 3 结论

采用溶液聚合法,由海藻酸钠、硝酸铝(交联剂)、淀粉、部分中和的丙烯酸制备暂堵剂微球的最

佳条件为:海藻酸钠用量 6% (质量分数) ,硝酸铝用量 0.2% (质量分数) ,淀粉用量 15% (质量分数) ,中和度为 70% 的丙烯酸与丙烯酰胺的摩尔比为 1:1 ,70 ℃ 反应 3 h。制备的 P(AA-AM)@SA@淀粉复合暂堵剂颗粒具有良好的溶解性能,颗粒尺寸分布比较均一,为 4 μm。

#### 参考文献:

- [1] 宗世琦. 对石油开采相关技术的研究和展望[J]. 中国新技术新产品, 2014(16): 84.
- [2] 王湘君. 石油地质工程中高含水期油田注水开发的改善措施[J]. 工业, 2016(11): 24.
- [3] 刘超. 如何加强特高含水期油田开发的探索[J]. 中国科技博览, 2015(40): 374.
- [4] 吕翔宇, 杜天娇, 刘蕊. 油田采油污水处理现状与发展趋势的探究[J]. 当代化工研究, 2015(4): 128.
- [5] 王占宇, 黄超. 高含水期周期注水提升采收率的相关探讨[J]. 工业, 2017(1): 43.
- [6] Zhao Q B, Shan G J. Preparation and evaluation of modified natural rosin oil-soluble temporary plugging agent [J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2013, 13(2): 356-360.
- [7] Zhou C Y, Wang D, Liu H, et al. The research of second acid fracturing temporary plugging agent in long interval gas well of Puguang [J]. Advanced Materials Research, 2013, 629: 370-375.
- [8] Wang S, Tang B, Cui Z, et al. A new oil soluble temporary plugging agent [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2015, 32(1): 87-89.
- [9] Qin F, Xing H E, Zhan Z, et al. Study on water shutoff technology for leaking wells in fracture-vuggy carbonate reservoir in Tahe Oilfield [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2013, 35(4): 97-100.
- [10] 赖南君, 陈科, 马宏伟, 等. 水溶性压裂暂堵剂的性能评价[J]. 油田化学, 2014, 31(2): 215-218.
- [11] 赵强, 张定军, 陈振斌, 等. 反相悬浮聚合制备淀粉-丙烯酸酰胺-丙烯酸共聚物暂堵剂[J]. 石油化工, 2011, 40(3): 308-311.
- [12] 夏光, 刘春祥, 孙林, 等. 水溶性暂堵剂 SZD-01 性能及应用[J]. 石油地质与工程, 2010, 24(1): 118-119.
- [13] 李启清, 宋显民, 武明超, 等. 新型水玻璃单液法耐酸硬性堵剂[J]. 石油钻采工艺, 2003, 25(1): 60-62.
- [14] 贾利春, 陈勉, 谭清明, 等. 承压封堵裂缝止裂条件影响因素分析[J]. 石油钻探技术, 2016(1): 49-56.
- [15] 于永生, 齐行涛, 廖翰明, 等. 水平井出水段高强度封堵配套工艺技术[J]. 钻井液与完井液, 2016, 33(5): 124-128.
- [16] 瞿朝云, 张定军, 郝杰昌, 等. AM-AA 共聚物/SA 复合材料小球堵水剂的研究[J]. 石油化工, 2014, 43(11): 1315-1318.
- [17] 张连飞. 海藻酸钠接枝聚合物研究进展[J]. 中国生化药物杂志, 2009, 30(4): 281-284.
- [18] 候金敏, 刘根起, 申娟娟. 海藻酸钠的特性及其在水处理中的应用[J]. 材料开发与应用, 2012, 27(3): 74-78.
- [19] 胡盛, 姚雪, 周红艳, 等. 海藻酸钠接枝丙烯酸-丙烯酰胺共聚物/凹凸棒石复合材料的制备与表征[J]. 塑料工业, 2012, 40(9): 96-99.
- [20] 刘延栋, 刘京. 高吸水树脂的吸水机理[J]. 高分子通报, 1994(3): 181-185.
- [21] 杨小玲, 陈佑宁. 淀粉-丙烯酸/聚丙烯酰胺复合吸水树脂的制备及性能[J]. 应用化工, 2012, 41(3): 427-429.

(上接第 520 页)

#### 参考文献:

- [1] Hsu C S. The application of side-chain liquid-crystalline polymers [J]. Progress in Polymer Science, 1997, 22(4): 829-871.
- [2] Chojnowski J, Cypryk M. Synthesis of Linear Polysiloxanes [M]// Jones R, Wataru Ando, Chojnowski J. Silicon-Containing Polymers. Berlin: Springer Netherlands, 2000: 3-41.
- [3] Krumpfer J W, McCarthy T J. Rediscovering silicones "unreactive" silicones react with inorganic surfaces [J]. Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids, 2011, 27(18): 11514-11519.
- [4] Finkelmann H, Rehage G. Investigations on liquid crystalline polysiloxanes. I. Synthesis and characterization of linear polymers [J]. Macromolecular Rapid Communications, 1980, 1(1): 31-34.
- [5] 张维邦, 王沛滋. 聚硅氧烷侧链高分子液晶的合成 [J]. 功能高分子学报, 1995, 18(1): 41-47.
- [6] 张宝砚, 孟凡宝, 贾迎钢, 等. 含向列液晶交联剂的液晶弹性体液晶性能 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2003, 24(2): 190-193.
- [7] Jia Y, Zhang B, Zhou E, et al. Synthesis and characterization of network liquid crystal elastomers and thermosets [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85(5): 1104-1109.
- [8] 何晓智, 胡建设, 张宝砚, 等. 含手性交联剂的液晶弹性体液晶性能 [J]. 东北大学学报: 自然科学版, 2004, 25(1): 99-102.
- [9] Mukbaniani O, Titvinidze G, Tatrishvili T, et al. Formation of polymethylsiloxanes with alkyl side groups [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 104(2): 1176-1183.
- [10] 姚雯还. 聚硅氧烷侧链液晶聚合物的制备与自组装行为研究 [D]. 北京: 北京科技大学, 2017.