

文章编号:1673-5005(2010)02-0145-05

磺甲基酚醛树脂在水中的分散特性

李明远¹, 郭亚梅¹, 贺辉宗², 林梅钦¹, 彭勃¹, 郭继香¹

(1. 中国石油大学 提高采收率中心, 北京 102249; 2. 中国石化安全工程研究院, 山东 青岛 266071)

摘要: 测定磺甲基酚醛树脂水溶液流体力学直径和 ζ 电势, 以此考察磺甲基酚醛树脂在水中的分散特性。结果表明: 在去离子水中, 当磺甲基酚醛树脂的质量浓度小于0.05 g/L时, 体系分子聚集体的流体力学直径为105 nm, 其表面带负电; 当磺甲基酚醛树脂质量浓度高于0.05 g/L时, 磺甲基酚醛树脂分子聚集体之间开始聚集, 聚集体的流体力学直径随之增加; 不同电解质对磺甲基酚醛树脂水溶液的聚沉作用不同, NaCl与CaCl₂, MgCl₂, AlCl₃, Na₂SO₄聚沉值之比为1:0.032:0.66:0.00058:0.79; 随NaCl质量浓度的增加, 磺甲基酚醛树脂分子聚集体的流体力学直径随之增加, ζ 电势随之降低; pH=3.0时聚集体流体力学直径最大, ζ 电势绝对值最小。

关键词: 磺甲基酚醛树脂; 聚沉; 流体力学直径; ζ 电势; 分散特性

中图分类号: TE 357.46

文献标志码: A

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2010.02.029

Dispersion property of sulfomethyl phenol formaldehyde resin in water

LI Ming-yuan¹, GUO Ya-mei¹, HE Hui-zong², LIN Mei-qin¹, PENG Bo¹, GUO Ji-xiang¹

(1. Enhanced Oil Recovering Research Center in China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. Qingdao Safety Engineering Institute, SINOPEC, Qingdao 266071, China)

Abstract: The dispersion property of sulfomethyl phenol formaldehyde resin in water was studied by measuring its hydrodynamic diameter and zeta potential. The results show that the hydrodynamic diameter of the resin molecular aggregate is 105 nm and the aggregate is negative charged when the mass concentration of the resin is less than 0.05 g/L in distilled water. The molecular aggregates begin to congregate and the hydrodynamic diameter of the resin molecular aggregate becomes bigger when the mass concentration of the resin is more than 0.05 g/L. The coagulation of the molecular aggregates is affected by different electrolytes. The ratio of critical coagulating concentration of NaCl to CaCl₂, MgCl₂, AlCl₃, Na₂SO₄ for the same solution is 1:0.032:0.66:0.00058:0.79. The hydrodynamic diameter of resin molecular aggregate increases but the absolute value of zeta potential decreases with the mass concentration of NaCl increasing. When the pH value of the solution is 3.0, the hydrodynamic diameter of aggregate is the biggest but the absolute value of zeta potential is the least in the solution.

Key words: sulfomethyl phenol formaldehyde resin; coagulation; hydrodynamic diameter; zeta potential; dispersion property

磺甲基酚醛树脂是在酚醛树脂的分子骨架上引入了一定比例的磺甲基基团, 是一种油田常用的钻井液降滤失剂, 液体为棕红色黏稠物质, 干粉为棕红色粉末, 易溶于水, 主要用于深井盐水体系中^[1,2]。任何一种物质的性能都与其分子结构密不可分, 在磺甲基酚醛树脂基团的结构单元上含有一CH₂SO₃Na, 是一种聚电解质, 在磺甲基酚醛树脂的水溶液中, 存在静电吸引和静电斥力作用, 故热稳定

性强, 耐高温耐盐性能良好^[3], 但溶液中存在的阳离子、阴离子及pH值等因素会影响磺甲基酚醛树脂在水中的分散状态和微观形态, 进而影响其实际的应用性能。关于磺甲基酚醛树脂的研究多集中在合成方法及应用性能上^[4-6], 对磺甲基酚醛树脂水溶液分散状态和微观形态的研究较少。笔者考察磺甲基酚醛树脂在水中的分散状态和微观形态特征, 及电解质(以NaCl为例)、pH值对磺甲基酚醛树脂水溶

收稿日期: 2009-11-20

作者简介: 李明远(1955-), 男(汉族), 辽宁清源人, 教授, 博士生导师, 从事胶体与界面化学及三次采油教学与研究。

液流体力学直径和 ζ 电势的影响。

1 实验

1.1 试剂和仪器

主要试剂:NaCl, CaCl₂, MgCl₂ · 6H₂O, AlCl₃ · 6H₂O, HCl, NaOH, 均为分析纯(北京精细益利化学品有限公司生产);磺甲基酚醛树脂,实验室自制;去离子水,使用前经孔径为0.22 μm的混合纤维素膜过滤。

主要仪器:酸度计, P^H-3C型(上海累磁仪器厂);纳米粒度和zeta电势仪,英国Malvern公司Zatasizer 2000HS PCSV114型。

1.2 实验方法

(1)溶液配制。为防止空气中灰尘、杂质等混入溶液中而影响测定值,所用溶液的配制均在无菌工作台上进行:①20%磺甲基酚醛树脂母液,使用时稀释,使用前经孔径0.8 μm的混合纤维素膜过滤;②不同质量分数的NaCl溶液,使用前经孔径0.22 μm的混合纤维素膜过滤;③4.28 mol/L的NaCl溶液、1.97 mol/L的MgCl₂溶液、0.129 mol/L的AlCl₃溶液、2.82 mol/L的Na₂SO₄溶液(在35℃条件下溶解)、5.00 × 10⁻³ mol/L的NaOH溶液和5.00 × 10⁻³ mol/L的HCl溶液,使用前均经孔径

0.22 μm的混合纤维素膜过滤。

(2)聚沉值的测定。取浓度为1 g/L的磺甲基酚醛树脂溶液250 mL于锥形瓶中,放入磁子,将锥形瓶放在电磁搅拌器上,在一定的速度下搅拌,分别用电解质溶液滴定,直至溶液刚刚产生浑浊。记录所用电解质溶液的体积,计算聚沉值。根据文献[7],聚沉值(*c*)的计算公式如下:

$$c = c_1 V_1 / (V_1 + V_2) \quad (1)$$

式中,*c*₁为滴定用电解质的浓度, mol/L; *V*₁为滴定的体积, mL; *V*₂为被滴定溶液的体积, mL。

(3)流体力学直径和 ζ 电势的测定。工作溶液配制24 h后,测定体系中酚醛树脂分子聚集体的流体力学直径 d_h 和 ζ 电势,测定温度为25℃。其中,流体力学直径指的是聚集体流体力学直径分布图中的峰值,即强度分数最大的聚集体的流体力学直径。

2 结果分析

2.1 磺甲基酚醛树脂的结构

经红外光谱和液质联用分析,合成产物为结构不同的缩聚物的混合物,磺甲基基团连接在苯环上;以首端磺化为主,末端和中部磺化为辅;亚甲基主要以邻、对位方式连接。组分主要的分子结构如图1所示。

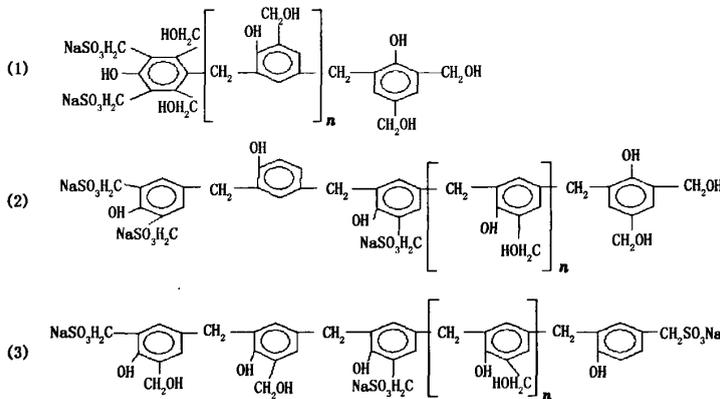


图1 合成磺甲基酚醛树脂的分子结构($n=0\sim7$)

Fig. 1 Molecular structure of sulfomethyl phenol formaldehyde resin ($n=0\sim7$)

在磺甲基酚醛树脂的合成中,磺化反应必须在碱性条件下进行,所以生成产物为酚醛树脂的磺酸盐^[8-10]。另外,碱性催化剂也使得酚羟基的电离作用加强。因此,在磺甲基酚醛树脂的水溶液中,磺甲基酚醛树脂以负离子的形式存在。由图1中磺甲基酚醛树脂的结构可以看出,疏水的芳环结构上连有亲水的羟甲基、酚羟基和磺甲基基团,芳环之间通过

亚甲基桥联。由于芳环是刚性的,仅靠一个碳原子连接,再加上磺甲基基团的位阻效应,所以整个分子的刚性较强,变形性较弱。

由于体系中分散质点为单分子还是聚集体尚未明确,因此文中都以聚集体表示分散相在水中的分散单元。当分子聚集体分散在水中时,刚性苯环的结构使得分子的伸展性较好,磺甲基基团的亲水作

用也会使分子聚集体周围的水化层相应增厚,因此分子聚集体在水中具有一定的流体力学直径。为尽量避免分子聚集体之间的相互影响,测定了去离子水中磺甲基酚醛树脂质量浓度为 0.01 g/L 时聚集体的流体力学直径分布,如图 2 所示。

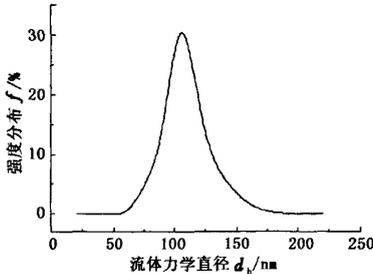


图 2 去离子水中低浓度磺甲基酚醛树脂聚集体流体力学直径分布(25 °C)

Fig. 2 Hydrodynamic diameter distribution of molecular aggregate of resin in distilled water (25 °C)

在磺甲基酚醛树脂的质量浓度小于 0.05 g/L⁻¹ 时,体系中分散相的流体力学直径为 105 nm。因磺甲基酚醛树脂在水中以负离子形式存在,所以磺甲基酚醛树脂在水中带负电荷,并与阳离子形成双电层。在磺甲基酚醛树脂质量浓度为 0.01 g/L 时,其聚集体的 ζ 电势为 -31 mV 左右。根据上述结果,由胶体体系的定义可知^[11],在水中,磺甲基酚醛树

脂形成的分散体系属于胶体体系。

2.2 磺甲基酚醛树脂水溶液的聚沉值

磺甲基酚醛树脂溶解在去离子水中,形成高分子溶液。该溶液分散相-磺甲基酚醛树脂分子聚集体的粒径约为 100 nm,且表面带负电,具有胶体的特性,属于亲液胶体。加入电解质后磺甲基酚醛树脂分子聚集体 ζ 电势绝对值降低,双电层的排斥作用减弱,导致分子聚集体进一步聚集、沉淀,其分散稳定性下降。因此,可通过聚沉值^[7]的测定考察电解质对磺甲基酚醛树脂水溶液稳定性的影响。

对磺甲基酚醛树脂水溶液在不同电解质中聚沉值的测定结果如表 1 所示。对同一体系,NaCl 与 CaCl₂, MgCl₂, AlCl₃, Na₂SO₄ 的聚沉值比例是 1:0.032:0.66:0.00058:0.79。聚沉值的测定结果进一步证明溶液中磺甲基酚醛树脂分子聚集体表面带负电,对阳离子敏感,且阳离子价态越高,影响越显著。这主要是由于电解质对磺甲基酚醛树脂聚集体的双电层压缩,导致磺甲基酚醛树脂分子聚集、絮凝,引起聚集体的聚沉。

与孙立梅等^[12]对水溶性酚醛树脂聚沉值的测定结果相比,磺甲基酚醛树脂对不同电解质聚沉值和 NaCl 与电解质聚沉值的比值都远远大于前者。与水溶性酚醛树脂相比,磺甲基酚醛树脂对钠、钙、镁离子具有更强的抵抗性。

表 1 不同电解质对磺甲基酚醛树脂的聚沉值

Table 1 Coagulations of resin in different electrolytes

电解质	电解质浓度 $n/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	电解质体积 V/mL	聚沉值 $c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	聚沉值比例	聚沉值参考 ^[12] $c_c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$
NaCl	4.28	54.20	2.226	1	3.96×10^{-2}
CaCl ₂	1.35	57.14	0.720	0.032	—
MgCl ₂	1.968	150	1.476	0.66	1.05×10^{-3}
AlCl ₃	0.129	0.500	1.30×10^{-3}	0.00058	1.31×10^{-5}
Na ₂ SO ₄	2.82	85.0	1.781	0.79	1.94×10^{-2}

注:Na₂SO₄ 溶液在 35 °C 条件下溶解。

2.3 磺甲基酚醛树脂水溶液的流体力学直径及 ζ 电势特征

胶体体系分散度是表征分散体系特性的重要参数,分散相粒径则是分散度的主要表征方式。根据 DLVO 理论^[11],胶体的稳定取决于质点之间的相互吸引和排斥,若斥力大于引力则体系稳定,反之则不稳定,胶体体系中,带电胶体的稳定性与其 ζ 电势密切相关, ζ 电势绝对值越高,质点之间的排斥能越高,体系越稳定。因而分散相粒径和体系 ζ 电势是影响胶体体系物理化学性质的重要因素。在磺甲基酚醛树脂的水溶液中,分子聚集体、电解质、pH 值均会对分散体系粒径和 ζ 电势产生影响。

2.3.1 磺甲基酚醛树脂浓度对聚集体流体力学直径和 ζ 电势的影响

去离子水中不同质量浓度的磺甲基酚醛树脂流体力学直径和 ζ 电势的变化如图 3 所示。磺甲基酚醛树脂水溶液基本为弱碱性,pH 值在 8.0~9.2。

图 3 中,随磺甲基酚醛树脂质量浓度增加,分子聚集体流体力学直径先降低后增加, ζ 电势的绝对值则随之增加。溶液质量浓度较低时,溶液中分子聚集体数目较少,分子聚集体之间距离较远,带同种负电荷的分子聚集体之间以静电斥力为主。小范围质量浓度的增加增强了分子聚集体之间的静电斥力,分子聚集体发生卷曲,粒径降低。但是,由于苯

环的刚性和空间位阻效应,分子聚集体的卷曲程度很小,因此粒径只是出现少许降低。同时由于分子聚集体的卷曲使得分子聚集体表面电荷密度增加,从而 ζ 电势的绝对值增加。随着产物质量浓度继续增加,当分子聚集体之间的距离足够近后,分子聚集体之间的氢键及相互引力克服了静电斥力的影响,分子聚集体相互聚集,分子聚集体表面电荷密度增加,因此,粒径和 ζ 电势绝对值随磺甲基酚醛树脂质量浓度的增加而增大。

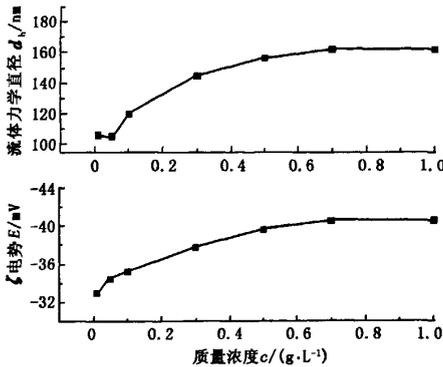


图3 去离子水中聚集体流体力学直径与 ζ 电势随体系质量浓度的变化(25℃)

Fig.3 Change of hydrodynamic diameter and zeta potential of molecular aggregate in distilled water with mass concentration of resin increasing(25℃)

2.3.2 电解质对磺甲基酚醛树脂粒径和 ζ 电势的影响

以NaCl为例考察了电解质对磺甲基酚醛树脂聚集体的影响。图4所示为磺甲基酚醛树脂的质量浓度为0.1 g/L时,体系中分子聚集体的流体力学直径和 ζ 电势随NaCl质量浓度的变化曲线。质量浓度为0.1 g/L的磺甲基酚醛树脂水溶液基本为弱碱性,pH值为8.2。

由图4可以发现,体系中分子聚集体的流体力学直径随NaCl质量浓度增加,先降低然后随之增加。随NaCl质量浓度的增加,进入聚集体扩散层的 Na^+ 离子数量增加,双电层厚度减小, ζ 电势绝对值也随之降低。但是少量NaCl的加入使得溶液中分散存在的小分子聚集体发生卷曲,但并没有克服分子聚集体之间的斥力,没有发生分子聚集体之间的聚集作用,因此粒径降低。当NaCl质量浓度大于10 g/L时,大量电解质的中和作用使得分子聚集体之间的排斥能减弱,分子聚集体之间发生聚集,并随NaCl质量浓度的增加聚集、絮凝作用加剧,导致其流体力学直径明显增加, ζ 电势绝对值也随之降低。

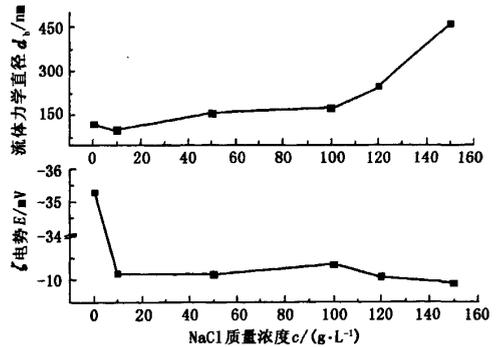


图4 不同NaCl质量浓度下聚集体的流体力学直径及 ζ 电势变化(25℃)

Fig.4 Hydrodynamic diameter and zeta potential of system at different mass concentrations of NaCl (25℃)

2.3.3 pH值对磺甲基酚醛树脂流体力学直径和 ζ 电势的影响

图5为磺甲基酚醛树脂质量浓度为0.1 g/L时,聚集体的流体力学直径和 ζ 电势随pH值的变化曲线。

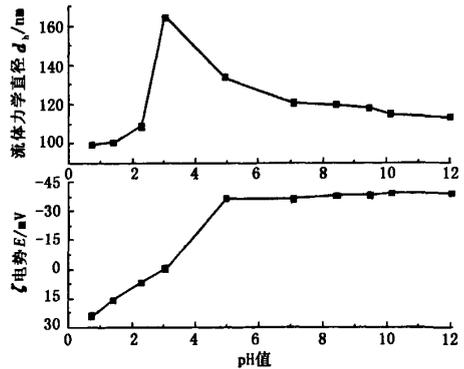


图5 不同pH值对聚集体流体力学直径与 ζ 电势的影响(25℃)

Fig.5 Effects of pH value on hydrodynamic diameter and zeta potential of system (25℃)

由图5可知,随pH值的增加, ζ 电势由正值变为负值。当pH值约为3.0时, ζ 电势接近零,磺甲基酚醛树脂分子聚集体的流体力学直径达到最大值。pH < 3.0时,随pH值减小, H^+ 的增加使分子聚集体表面正电荷密度增加, ζ 电势绝对值增加;当pH > 3.0时,随pH值增加,溶液中 H^+ 数量减少,分子聚集体表面负电荷密度增加, ζ 电势绝对值增加。根据DVLO理论,同条件下, ζ 电势绝对值越大,聚集体之间的排斥能越高,聚集体之间越不易聚集。因此,当pH < 3.0时,随pH值增加,分子聚集体表面正电荷密度降低,静电斥力减弱,聚集体流体力学

直径随之增加;pH > 3.0 时,随 pH 值增加,分子聚集体表面负电荷密度增加,静电斥力随之增强,聚集体流体力学直径随之降低;pH 值约为 3.0 时, ζ 电势接近零,静电斥力基本为零,磺甲基酚醛树脂分子聚集体更容易发生聚集,因此,分子聚集体的流体力学直径达到最大值。

3 结 论

(1) 电解质对磺甲基酚醛树脂水溶液的稳定影响显著。不同电解质对体系影响不同,NaCl 与 CaCl₂, MgCl₂, AlCl₃, Na₂SO₄ 的聚沉值比例是 1:0.032:0.66:0.00058:0.79。

(2) 在去离子水中,磺甲基酚醛树脂分子聚集体表面带负电荷,当其质量浓度为 0.01 g/L 时,磺甲基酚醛树脂聚集体的流体力学直径为 105 nm 左右。随磺甲基酚醛树脂质量浓度的增加,体系中分子聚集体之间会发生聚集作用,造成聚集体流体力学直径增加。

(3) 电解质的加入会降低体系的 ζ 电势绝对值,同时减弱分子聚集体之间的排斥能,加剧分子聚集体的聚集,造成聚集体流体力学直径增加,体系稳定性随之降低。

(4) 在 pH 值为 0~12 内,当 pH > 3.0 时,随 pH 值增加,静电斥力增强,聚集体流体力学直径降低;pH < 3.0 时,随 pH 值增加,静电斥力减弱,聚集体流体力学直径增加。

参考文献:

- [1] 许和允,田瑞亭,陈艳丽. 磺甲基酚醛树脂的合成研究[J]. 山东化工,2002,31(6):7-9.
XU Huo-yun, TIAN Rei-ting, CHEN Yan-li. Studies on the synthesis of sulfomethyl phenol formaldehyde resin[J]. Shandong Chemical Industry, 2002,31(6):7-9.
- [2] 王庆,刘福胜,于世涛. 磺甲基酚醛树脂的制备[J]. 精细石油化工,2008,25(2):21-24.
WANG Qing, LIU Fu-sheng, YU Shi-tao. Preparation of sulfomethylated phenol formaldehyde resin[J]. Speciality Petrochemicals, 2008,25(2):21-24.
- [3] 庄银凤,朱仲祺,曹红. 磺甲基酚醛树脂水溶液的黏度行为[J]. 郑州大学学报:自然科学版,1991,23(1):109-111.
ZHUANG Yin-feng, ZHU Zhong-qi, CAO Hong. Viscometric behavior of SMP aqueous solution[J]. Journal of Zhengzhou University (Edition of Natural Science), 1991,23(1):109-111.
- [4] 王国伟,单志华. 磺甲基化反应及产品应用[J]. 皮革化工,2002,19(2):12-17.
WANG Guo-wei, SHAN Zhi-hua. Study on mechanism of sulfomethylation and application of sulfomethylated products[J]. Leather Chemicals, 2002,19(2):12-17.
- [5] 张高波,王善举,郭民乐. 对磺化酚醛树脂生产应用的认识[J]. 钻井液与完井液,2000,17(3):21-24.
ZHANG Gao-bo, WANG Shan-ju, GUO Min-le. Some understandings on the production and application of sulfonated phenolaldehyde resin[J]. Drilling and Completion Fluids, 2000,17(3):21-24.
- [6] 于培志,李均,吴文辉. 两性离子型酚醛树脂钻井液降滤失剂的合成与性能[J]. 油田化学,2004,21(1):1-4.
YU Pei-zhi, LI Jun, WU Wen-hui. Synthesis and performance properties of amphoteric phenolic resin as filtration loss reducer for drilling fluids[J]. Oilfield Chemistry, 2004,21(1):1-4.
- [7] 陈宗琪,杨孔章. 胶体化学实验[M]. 济南:山东大学出版社,1987.
- [8] 张健,李健,李春霞,等. 两性磺化酚醛树脂降滤失剂 APR 的研制[J]. 油田化学,1999,16(4):295-298.
ZHANG Jian, LI Jian, LI Chun-xia, et al. Preparation of amphoteric sulfonated phenolic resin APR as fluid loss controller for drilling fluids[J]. Oilfield Chemistry, 1999,16(4):295-298.
- [9] 黄宁. 改性磺化酚醛树脂降滤失剂 MSP[J]. 油田化学,1996,13(3):256-258.
HUANG Ning. Modified sulfonated phenolic resin MSP as filtrate loss controller for drilling mud[J]. Oilfield Chemistry, 1996,13(3):256-258.
- [10] 杨小华. 胺改性磺化酚醛树脂降滤失剂 SCP[J]. 油田化学,1996,13(3):259-260.
YANG Xiao-hua. Amine modified sulfonated phenolic resin SCP as filtrate loss reducer[J]. Oilfield Chemistry, 1996,13(3):259-260.
- [11] 沈钟,赵振国,王国庭. 胶体与表面化学[M]. 北京:化学工业出版社,2004.
- [12] 孙立梅,李明远,彭勃,等. 水溶性酚醛树脂稀溶液的稳定性[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2008,32(3):147-151.
SUN Li-mei, LI Ming-yuan, PENG Bo, et al. Stability of dilute water soluble phenol-formaldehyde resin solution[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2008,32(3):147-151.

(编辑 刘为清)