

三次采油用疏水缔合型 AM/DBA 共聚物的研究

冯志强 辛 伟 孔 瑛* 王云芳 杨金荣 侯影飞

(石油大学(华东)化学化工学院 东营 257061)

摘 要 由 N, N -二甲基丙烯酰胺(DBA)与丙烯酰胺(AM)经自由基微乳液聚合制备了水溶性疏水缔合共聚物 P(AM-DBA)。研究了原料配比对共聚物的溶液性能影响及共聚物耐温耐盐性能。结果表明,疏水单体质量分数 $\omega(\text{DBA})$ 在 0.8%~1.0%、 N_H 值在 8~12 时,所得聚合物耐温耐盐性能优异,有明显的盐增稠现象。得到的聚合物特性粘度大于 22 dL/g、溶解时间小于 2 h、过滤比小于 2.0 的耐温耐盐聚合物,解决了疏水缔合聚合物的水溶性与耐温耐盐性之间的矛盾。

关键词 微乳液,疏水缔合,耐温耐盐聚合物,三次采油

中图分类号: O631

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2004)06-0556-05

聚合物驱油技术在三次采油提高采收率的诸方法中占有重要地位,但目前所用的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)驱油剂耐温耐盐性能差^[1],在高盐和高温油藏条件下聚合物溶液粘度损失严重,驱油效果差,亟待研究开发适用于高温高盐油田开采的水溶性聚合物。

水溶性疏水缔合聚合物具有盐增稠的溶液特性,表现出十分优异的耐盐性能^[2],但至今尚未见应用报道。其主要原因在于油田注聚驱油实际生产过程中,除了对聚合物溶液的粘度有要求外,对溶解速度、不溶物含量和过滤比等指标亦有相应要求^[3]。因此,综合协调聚合物的溶解速度、过滤比、聚合物成本及耐温耐盐性能各项指标是耐温耐盐聚合物推广应用的关键之所在。

根据 Biggs 等^[4]的研究,采用 N, N 双取代丙烯酰胺可以避免由于胶束聚合造成的分子链上疏水基分布的不均匀性。再综合考虑疏水碳链长度对聚合物水溶性及缔合能力的影响,本文采用 N, N -二甲基丙烯酰胺(DBA)为疏水单体,与丙烯酰胺微乳液共聚,通过对反应条件的优化,得到的聚合物特性粘度大于 22 dL/g,溶解时间小于 2 h,过滤比 <2.0 ,符合油田注驱要求。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

N, N -二甲基丙烯酰胺(DBA),按文献[5]方法制备,色谱分析纯度为 92%;氢氧化钠,丙烯酰胺(AM),十二烷基硫酸钠(SDS),EDTA、尿素、过硫酸铵、三乙胺均为分析纯;部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)(中国万达集团化工一厂),粘均分子量约 2×10^7 ,水解度 25%。

NDJ-1 型旋转粘度计;Varian3800 型气相色谱仪(美国);乌氏粘度计(测试温度: $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$)。

1.2 聚合物合成

取一定量 DBA、SDS、50 g AM、0.15 g EDTA、5 g 尿素加入去离子水,稍加搅拌即可得到均匀透明溶液,然后用 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液 pH=9,通 N_2 气保护下恒温 20°C ,加入 0.02 g 三乙胺、0.01 g 过硫酸铵引发剂,反应 8 h 得到胶体聚合物。取一部分胶体烘干粉碎,溶解测溶液性能;另一部分用乙醇-水沉淀洗涤后,真空烘干,用于仪器分析。

1.3 聚合物溶液性能测试

聚合物过滤比的测定:按照胜利油田《国产聚合物干粉评价技术附件第 2001-B》标准,首先用胜利

盐水(总矿化度为 5.858×10^{-3} , 其中 $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为 0.294×10^{-3} , $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为 0.237×10^{-3} , NaHCO_3 为 0.551×10^{-3} , Na_2SO_4 为 0.133×10^{-3} , NaCl 为 4.643×10^{-3})配制成 5 g/L 的聚合物母液, 将该溶液在 700 r/min 桨式搅拌机下搅拌 1 h 后, 将该溶液在室温下静置 24 h, 取部分母液稀释成 400 mL 1 g/L 溶液, 继续以 300 r/min 搅拌 15 min, 将该溶液倒入过滤比测试管中, 在 0.2 MPa 气压下用孔径为 0.3 μm 的滤膜过滤, 记录每 100 mL 滤液所需时间, 计算过滤比:

$$\text{过滤比} = \frac{t_{300} - t_{200}}{t_{200} - t_{100}}$$

式中, t_{100} 、 t_{200} 、 t_{300} 分别为得到第 1 个、第 2 个、第 3 个 100 mL 滤液所用的时间。

2 结果及讨论

2.1 原料配比对聚合物水溶性的影响

2.1.1 $m(\text{DBA})/m(\text{AM})$ 对溶解性能的影响 疏水单体含量越高的聚合物溶解速度越慢, 在盐水中尤为明显。由于在过滤比的测定过程中, 仅仅搅拌 1 h, 因此, 部分疏水单体含量高的样品由于溶解不充分, 出现测定的过滤比偏高、分子量偏低、表观粘度偏低。不同含量 DBA 的聚合物过滤比列于表 1。

表 1 疏水缔合聚合物样品的基本性能
Table 1 Properties of the hydrophobically association copolymers P(DBA-AM)

Copolymer code	$\omega(\text{DBA})/\%$	N_{H}	Filter ratio	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	Solubility *	
					In Shengli brine	In deionized water
D1151	1.5	10	> 2.0	insoluble	—	—
D1161	1.0	15	> 2.0	18.9	—	+
D1162	1.0	8	1.36	23.7	+	+
D1163	0.8	8	1.15	23.9	+	+
D1182	0.8	10	1.22	22.2	+	+
D1164	0.8	12	1.57	21.8	+	+

*“+”No visible colloid was observed in polymer solutions being stirred for 1 h at speed of 700 r/min. N_{H} : number of hydrophobes per micell

2.1.2 $m(\text{DBA})/m(\text{AM})$ 对水溶液粘度的影响 在原料配比相同的条件下, 聚合物的粘度与 DBA 的添加量的关系见图 1。在 $\omega(\text{DBA}) < 1\%$ 时, 聚合物粘度差别较小; 但在 $\omega(\text{DBA}) > 1\%$ 后, 聚合物溶解困难, 其溶液呈冻胶状; $\omega(\text{DBA})$ 超过 1.5%, 聚合物样品不溶。

2.1.3 $m(\text{DBA})/m(\text{SDS})$ 对聚合物水溶性的影响

Selb 等^[4-6] 最早对胶束聚合中表面活性剂与疏水单体的比例对聚合物性能的影响进行了较为深入的研究。由于单体在胶束中比在本体相中有着更高的反应活性, 溶解在胶束中的疏水单体一经引发, 就很快在聚合物分子链上形成疏水的嵌段结构, 直至胶束中的疏水单体全部消耗完毕。故以每个胶束中疏水单体分子的数量 (N_{H}) 作为衡量聚合物疏水基之间缔合程度的标准。

$$N_{\text{H}} = \frac{[\text{M}_{\text{H}}]}{([\text{SDS}] - \text{CMC})/N_{\text{agg}}}$$

式中, $[\text{M}_{\text{H}}]$ 为溶液中疏水单体的初始浓度, $[\text{SDS}]$ 为表面活性剂 SDS 的浓度, CMC 为临界胶束浓度, N_{agg} 为胶束聚集数。

疏水单体含量相同的情况下, N_{H} 值越高, 聚合物中的嵌段结构越长, 疏水链段间的缔合作用越强,

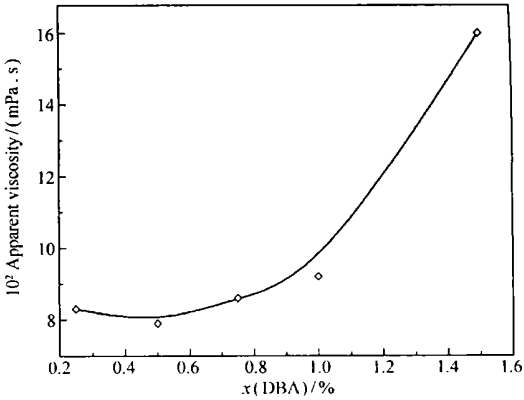
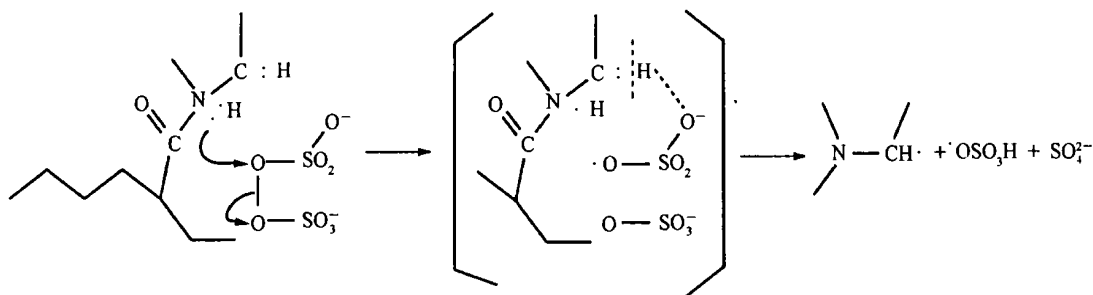


图 1 疏水单体含量对共聚物表观粘度的影响
Fig.1 Apparent viscosity as a function of hydrophobic group content in copolymers $\omega(\text{copolymer})=0.15\%$; Temperature= 20 $^{\circ}\text{C}$

其水溶性越差。不同 N_H 值对过滤比及溶解情况的影响见表 1, 样品 D1162 与 D1161 疏水单体质量分数均为 1%, 但 D1162 ($N_H=8$) 可以直接用胜利盐水配置母液, 而 D1161 ($N_H=15$) 则难溶于胜利盐水。这可能是由于分子链上长的疏水基链段产生了较强的分子间作用力而抑制了聚合物的溶解。

2.1.4 还原剂种类的影响 还原剂的种类对 DBA/AM 体系影响较大, 活性低的还原剂不仅影响聚合物分子量, 还会造成样品凝胶不溶。这可能是由于 DBA 是一种叔胺, 在与过硫酸盐反应时, 叔胺上与 N 相连的亚甲基上的氢容易失去质子形成自由基^[7]:



2.2 聚合物溶液的耐盐耐温性能评价

2.2.1 粘浓关系 已有的研究表明^[8], 疏水缔合型聚合物只能在高于其临界缔合浓度时使用, 因为此时以分子间缔合为主; 该浓度以下时, 以分子内缔合为主。

从图 2 中可以看出, 在 60 °C 时, 随着聚合物浓度的增加, 疏水缔合聚合物 D1182 的粘度比 HPAM 有很大的增长。并可看出 D1182 的临界缔合浓度大约在 1.4 g/L 左右。

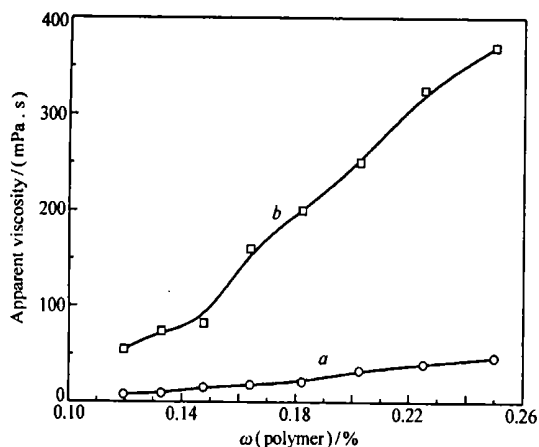


图 2 聚合物粘度与浓度的关系曲线

Fig. 2 Plots of apparent viscosity vs concentration for two polymers

a. HPAM; b. D1182;

salinity: $\omega(\text{NaCl}) = 1\%$; $t = 60\text{ }^\circ\text{C}$; $\omega(\text{Polymer}) = 0.15\%$

HPAM: partially hydrolyzed polyacrylamide

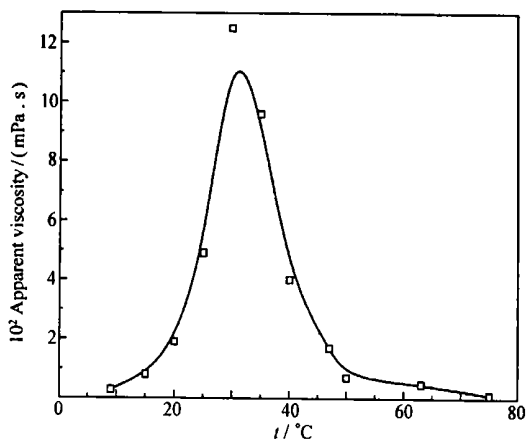


图 3 疏水缔合聚合物 D1182 溶液的粘度与温度关系曲线

Fig. 3 Effect of temperature on apparent viscosity of D1182 in brine

$\omega(\text{D1182}) = 0.15\%$; $\omega(\text{NaCl}) = 2\%$

2.2.2 粘温关系 如图 3 所示, 聚合物 D1182 的表观粘度随温度升高先增后降, 一般认为这是由于基团的水化作用、疏水基的缔合作用、分子热运动等因素随着温度发生变化的共同作用结果^[9, 10]。由于碳氢基团之间的缔合是焓驱动的, 溶液温度低于 10 °C 时, 疏水基之间的缔合作用较弱, 随着温度的逐渐升高, 缔合作用很快加强, 并在 30 °C 左右达到峰值。温度进一步升高, 由于水化作用的减弱及分子热运动加剧, 导致粘度下降。

2.2.3 粘盐关系 有研究认为^[10, 11], 盐对聚合物的影响主要有屏蔽带电基团电荷、减弱水化基团水化作用及增加溶剂极性。常规的聚电解质溶液(如 HPAM)的粘度随含盐量的增加而下降。图 4 中对比了 DBA/AM 共聚物与 HPAM 的粘度随溶液盐含量的变化情况。HPAM 表现出常规的聚电解质的特

性,即溶液粘度随盐含量的增加而逐渐降低。而 DBA/AM 共聚物则不同,图中 D1163 在 $\omega(\text{NaCl})$ 为 0.75 % 以下时,溶液粘度随含盐量增加而降低,当 $\omega(\text{NaCl})$ 超过 0.75 % 后,溶液粘度随含盐量上升逐渐上升,此时具有盐增稠能力。D1182 在 $\omega(\text{NaCl})$ 大于 0.5 % 时,其粘度即随盐度增加而迅速上升,在 $\omega(\text{NaCl})$ 达到 1 % 后增加幅度变缓。

由于加入小分子电解质既可以促进疏水基之间的缔合而使溶液粘度升高,又可以屏蔽聚合物链上带电基团(如 $-\text{COO}^-$)的电荷而使溶液粘度下降。此外,电解质水化要消耗部分溶剂造成聚合物浓度相对升高^[12]。因此,疏水缔合聚合物的粘盐关系出现先升后降的趋势可能是由于以上因素综合作用的结果。

从图 4 中还可以看出,相同疏水单体含量不同 N_{H} 值的聚合物,其盐增稠能力有较大的差别。如 N_{H} 值较低的样品 D1163,曲线比较平缓,即盐增稠能力较弱;而 N_{H} 值较高的 D1182,盐增稠能力较强。

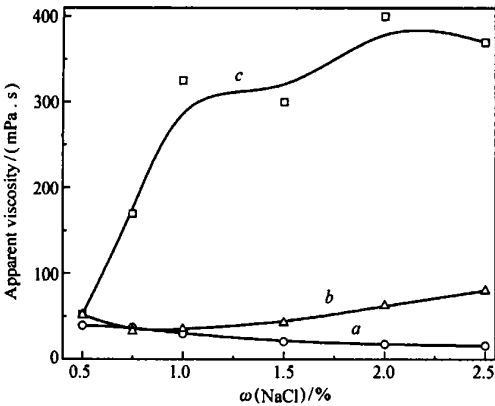


图 4 NaCl 含量对不同 N_{H} 值聚合物溶液粘度的影响
Fig. 4 Effect of NaCl content on the apparent viscosity of polymers with different N_{H} value
a. HPAM ($N_{\text{H}}=0$); b. D1163 ($N_{\text{H}}=8$); c. D1182 ($N_{\text{H}}=10$);
 $t=20\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\omega(\text{Polymer})=0.15\%$

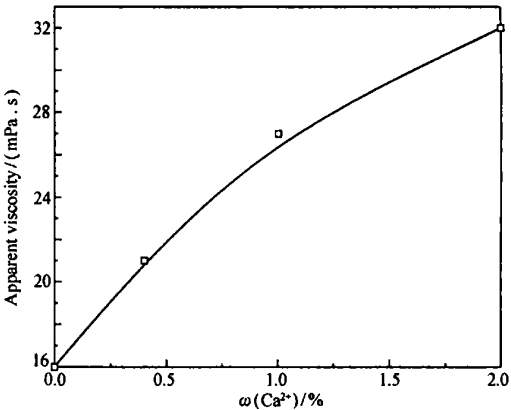


图 5 Ca^{2+} 浓度对疏水缔合共聚物 D1163 的粘度影响
Fig. 5 Effect of Ca^{2+} on the apparent viscosity of D1163
 $\omega(\text{NaCl})=1\%$; $t=75\text{ }^{\circ}\text{C}$;
 $\omega(\text{D1163})=0.15\%$

二价盐对共聚物粘度的影响见图 5。普通聚丙烯酰胺所敏感的钙离子不但不会降低共聚物 D1163 的粘度,反而会使其溶液粘度大幅度提高。

参 考 文 献

1 ZHANG Li-Ming(张黎明). *Guangzhou Chem Eng*(广州化工)[J], 1997, **25**(1): 65

2 TANG Shan-Fa(唐善法), LUO Ping-Ya(罗平亚). *Mod Chem Ind*(现代化工)[J], 2002, **22**(3): 10

3 LUO Jian-Hui(罗健辉), BU Ruo-Ying(卜若颖). *Oilfield Chem*(油田化学)[J], 1998, **15**(3): 261

4 Biggs S, Hill A, Selb J, et al. *J Phys Chem*[J], 1992, **96**: 1 501

5 Camail M, Margaillan A, Martinu I, et al. *Eur Polym J*[J], 2000, **36**: 1 853

6 Volpert E, Selb J, Candau F. *Macromolecules*[J], 1996, **29**: 1 452

7 Feng X D, Guo X Q. *Macromol Chem*[J], 1988, **189**: 77

8 ZHU Huai-Jiang(朱怀江), YANG Jing-Bo(杨静波). *Oilfield Chem*(油田化学)[J], 2003, **20**: 35

9 JING Feng(景峰), HUANG Rong-Hua(黄荣华). *Polym Mater Sci Eng*(高分子材料科学与工程)[J], 1997, **13**(6): 109

10 YE Lin(叶林), HUANG Rong-Hua(黄荣华). *J Func Polym*(功能高分子学报)[J], 1999, **12**(1): 70

11 ZHANG Jian(张健), ZHANG Li-Ming(张黎明), LI Zhuo-Mei(李卓美). *Acta Sci Nat Univ Sunyatseni*(中山大学学报(自然科学版))[J], 1999, **38**(6): 49

12 Yahaya G O, Ahdab A A. *Polymer*[J], 2001, **42**: 3 363

Hydrophobically Associating AM/DBA Copolymers for EOR

FENG Zhi-Qiang, XIN Wei, KONG Ying^{*}, WANG Yun-Fang, YANG Jin-Rong, HOU Ying-Fei
(University of Petroleum (Huadong Campus), Dongying 257061)

Abstract The hydrophobically associating acrylamide/dibutylacrylamide (AM/DBA) copolymers were synthesized by aqueous micellar polymerization for Enhanced Oil Recovery (EOR). The effects of hydrophobe and surfactant content on the dissolution behavior of the copolymers have been investigated. The results show that when the mass fraction of hydrophobic monomer was between 0.8% and 1.0%, and the N_H value was between 8 and 10, the copolymers showed both good solubility and salt-tolerance, and their filter ratio were less than 2. The contradiction between solubility and salt-tolerance of copolymers could be well settled e. g. the copolymer having intrinsic viscosity exceeding 22 dL/g can be dissolved in water for 2 h giving the solutions characteristic of salt-viscosifying.

Keywords miscellar, hydrophobically associating, salt-tolerance, enhanced oil recovery

第九届全国有机电化学与工业学术会议征文通知

由中国化工学会精细化工专业委员会主办、厦门大学承办的第 9 届全国有机电化学与工业学术会议, 拟定于 2004 年 12 月 3~7 日在厦门召开, 届时将邀请国内外著名的专家、学者与会并作大会报告, 同时进行专题讨论和学术交流。

会议主题: 交流、展示我国有机电化学近两年在基础研究、应用开发和产业化生产方面的最新进展; 展望、规划 21 新世纪我国有机电化学领域的发展前景。

1. 征文范围: 有机电化学基础研究; 有机电化学合成技术; 有机电化学工业; 电催化和修饰电极; 机电分析化学; 有机光电化学; 有机化学电源; 新材料、新技术和绿色化学。已正式发表或在全国性或国际会议上报告过的论文不予受理。

2. 征文要求: 提交论文的中文详细摘要(1 500~1 800 字)2 份, 用 A4 复印纸激光打印, 版芯规格为 245 mm×165 mm。摘要内容应包括(按下列顺序编排): 文题(三号黑体居中); 作者(四号仿宋居中); 单位(小四号宋体居中, 含所在省市、邮政编码、联系电话和电子邮址(如有)); 论文的创新性、研究意义与结果(五号宋体); 关键词和主要参考文献(自版芯左起, 五号宋体)。文稿中可穿插主要论据的图、表和照片, 图题、图注和表题、表注一律用英文表述。应征者需向会议提供摘要磁盘(请用中文 Word 软件录入并生成“.doc”文件)和单位介绍信, 并注明联系人及电话、传真、电子邮址。稿件尽可能通过 E-mail 以附件形式传送, 同时请需另附中文全文, 英文(不少于 800 字符)摘要。

(下转 570 页)