

疏水缔合聚合物在石英砂表面的吸附 ——疏水基含量和微嵌段长度对吸附的影响

柳建新^a 周薇^b 刘义刚^c 郭拥军^{a*} 冯茹森^a 舒炼^a

(^a西南石油大学 油气藏地质及开发工程国家重点实验室 成都 610500;

^b中国海洋石油总公司,海洋石油高效开发国家重点实验室 北京;^c中海石油(中国)有限公司天津分公司 天津)

摘要 研究了不同分子结构的疏水缔合聚合物和部分水解聚丙烯酰胺在 45、55 和 65 ℃ 下的静态吸附特征。实验结果表明,疏水缔合聚合物的疏水基含量和微嵌段长度可以改变聚合物在石英砂表面的最大吸附量,而其中疏水基含量是主要影响因素,等温吸附曲线出现 2 个平台区。随着温度的升高,部分水解聚丙烯酰胺吸附量增大,而缔合聚合物则表现出相反的规律;缔合聚合物通过改变疏水基含量和微嵌段长度来影响其吸附性能。

关键词 疏水缔合聚合物,微嵌段共聚物,静态吸附,最大吸附量,等温吸附,吸附焓

中图分类号:O647.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)07-0785-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00531

聚合物在岩石矿物和孔隙介质中的吸附滞留损失,一方面使聚合物溶液的浓度降低,导致其流度控制能力下降,驱油效率降低;另一方面又可使地层水相渗透率下降,增大其微观波及效率,对驱油有利^[1]。疏水缔合聚合物(HAWSPs)是具有抗温抗盐抗剪切性能的新型聚合物,它的吸附滞留特性不同于常规的聚丙烯酰胺(PAM)和部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)^[2]。文献^[3-5]报道了一些缔合聚合物的吸附特征,通过与 PAM 和 HPAM 等进行对比,对缔合聚合物的吸附特征及其机理形成不同的认识。从分子角度而言,吸附性能是由吸附质和吸附剂的分子间相互作用的类型和大小所决定的,由于缔合聚合物中的疏水基团类型、含量和在链段上的分布灵活多变,其分子结构具有多样性和复杂性,这也为实现聚合物溶液的吸附滞留性能的可调控提供了丰富的手段,而目前尚未见到从疏水基含量及其在链段上分布的角度研究缔合聚合物吸附滞留特性的报道。本文参考文献^[6-7]以十六烷基二甲基烯丙基氯化铵为疏水单体,通过改变疏水单体加入量合成出不同疏水基含量的 X 系列缔合聚合物,通过调整共聚反应溶液极性合成出不同微嵌段长度(由于溶液聚合无法得到准确的嵌段长度,因此参考文献用相对微嵌段长度进行比较)的 NH 系列缔合聚合物,通过研究不同分子结构的系列疏水缔合模型聚合物以及 2 种 HPAM 在 45、55 和 65 ℃ 条件下的静态吸附特征来探讨分子结构对静态吸附性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

UV-2601 型紫外分光光度计(上海菁华科技仪器有限公司);SHA-CA 型数显恒温振荡器(金坛市荣华仪器制造有限公司);CENTRIFUGE MODEL 0406-1 型台式离心机(上海医疗器械有限公司);DV-III 型数字粘度计(美国 Brookfield 公司)。

2 种市售部分水解聚丙烯酰胺 MO4000(日本,相对分子质量 2 500 万,自测水解度 17.6%)、HPAM-2500(大庆助剂厂,相对分子质量 2 500 万,自测水解度 20.8%);疏水缔合微嵌段模型聚合物 X 系列(不同疏水基含量)、NH 系列(不同微嵌段长度),固含量 90%,结构参数见表 1(其中特性粘数、水解度

2010-09-13 收稿,2010-12-03 修回

国家高技术研究发展计划(863 计划)(2007AA090701-1)资助项目

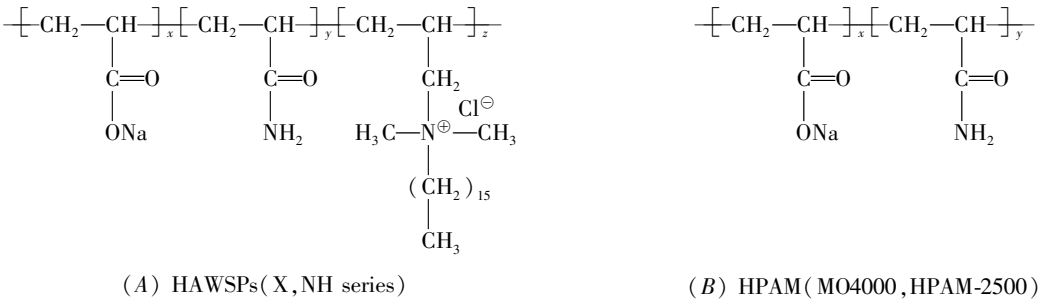
通讯联系人:郭拥军,研究员;Tel:0817-4982686;Fax:0817-2642947;E-mail:gyfzgyj@126.com;研究方向:油田化学品生产管理及应用机理

在 30 ℃ 下测定,临界缔合浓度(CAC)在 65 ℃、6 r/min 下测定);聚合物分子结构如 Scheme 1 所示。

表 1 疏水缔合模型聚合物的结构参数
Table 1 Structural parameters of HAWSPs

Copolymer	Intrinsic viscosity/(mL·g ⁻¹)	Hydrolysis degree/%	CAC/(mg·L ⁻¹)	Relative length of block	Hydrophobe content ^a /%
NH-1	735.29	24.6	950	0.1	0.5
NH-2	846.02	24.2	900	1	0.5
NH-3	822.37	22.1	880	5	0.5
NH-4	757.46	23.6	1 200	50	0.5
X-1	2 679.15	22.1	—	5	0.05
X-2	1 448.2	21.7	880	5	0.7
X-3	1 206.8	21.2	800	5	1.0
X-4	731.625	21.2	747	5	1.5

a. molar fraction.



Scheme 1 Chemical structures of HAWSPs(A) and HPAM(B)

吸附剂为洗净干燥后的石英砂(粒度 0.25 ~ 0.12 mm);实验用水为去离子水,配成 5 000 mg/L 氯化钠溶液使用。

1.2 实验方法

1.2.1 聚合物溶液的配制 分别将各种聚合物溶于 5 000 mg/L 的氯化钠溶液配制成浓度为 5 000 mg/L 的聚合物溶液,用盐水稀释成各种浓度的标准溶液。

1.2.2 聚合物浓度的测量 采用淀粉-碘化铬法^[8]测定聚合物质量浓度,并建立聚合物质量浓度与吸光度关系的标准曲线,经测定聚合物质量浓度在 10 ~ 200 mg/L 范围内与吸光度具有良好的线性关系,其线性相关系数 $R^2 > 0.99$ 。

1.2.3 静态吸附量的测定 参照文献[8]方法,将聚合物溶液与石英砂按固液比 1:5(质量比)加入到 100 mL 试剂瓶中充氮除氧后密封混合均匀,放置在水浴恒温振荡器在设定温度下振荡 48 h。吸附完成后的聚合物溶液在 3 500 r/min 的转速下离心分离 30 min。取出离心管中上层清液,并稀释至 10 ~ 200 mg/L 范围内测定其浓度,再乘以稀释倍数得到平衡质量浓度 ρ_e 。

根据如下静态吸附计算公式计算其静态吸附量:

$$\Gamma = \frac{(\rho_0 - \rho_e)V}{G}$$

(1)

式中, Γ 为静态吸附量,为每克石英砂吸附聚合物的微克数($\mu\text{g/g}$); ρ_0 为聚合物初始质量浓度(mg/L); ρ_e 为聚合物吸附后的平衡质量浓度(mg/L); V 为聚合物溶液的体积(mL); G 为石英砂颗粒的质量(g)。

2 结果与讨论

2.1 不同聚合物的静态吸附性能

表 2 列出了本文所采用的 2 个系列的缔合聚合物和 2 种 HPAM 在同等实验条件下测得的最大吸附量。其中 Γ_{max} 为聚合物在石英砂表面所能达到的最大静态吸附量; ρ_{emax} 为达到 Γ_{max} 时所对应的平衡浓度。

表 2 不同聚合物在石英砂表面的最大吸附量
Table 2 Maximum adsorptions of different copolymers on sand

Copolymer	45 ℃		55 ℃		65 ℃	
	$\Gamma_{\max}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$\rho_{\text{emax}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\Gamma_{\max}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$\rho_{\text{emax}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\Gamma_{\max}/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	$\rho_{\text{emax}}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$
X-1	204	750	187	940	147	980
X-2	509	900	400	930	247	950
X-3	699	860	429	1 100	195	970
X-4	141	970	135	970	131	1 170
NH-1	845	1 200	452	1110	286	1 150
NH-2	483	1 200	324	1140	288	1 150
NH-3	511	1 100	259	1155	172	1 170
NH-4	403	1 120	191	1165	138	1 170
HPAM-2500	148	970	187	970	225	970
MO4000	138	970	153	970	170	970

2.2 疏水基含量对静态吸附性能的影响

由图 1 可知,随疏水基含量增加,最大吸附量变化并不是单调的,疏水基含量超过某一特定值后,吸附量下降。表明通过疏水基含量的改变,缔合效应的强弱也发生改变,从而影响聚合物-溶剂-石英砂三者之间的作用力。结合表 2 数据可见,几种聚合物均在大致相当的浓度达到吸附平衡,且随温度升高,最大吸附量有所下降。同时在较低浓度范围内(ρ_e 为 200 ~ 400 mg/L),有一个不太明显的平台区。

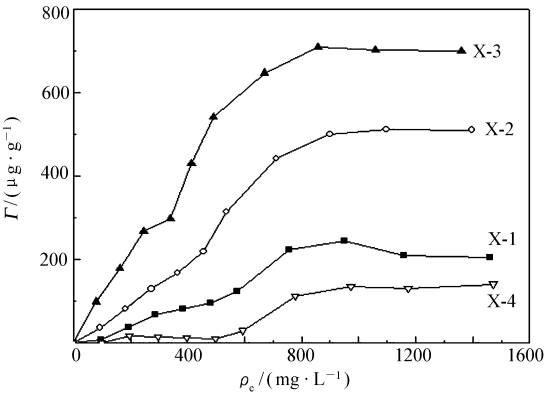


图 1 45 ℃时不同疏水基含量缔合聚合物的等温吸附曲线

Fig.1 Adsorption isotherms for HAWSPs with different hydrophobe content at 45 ℃

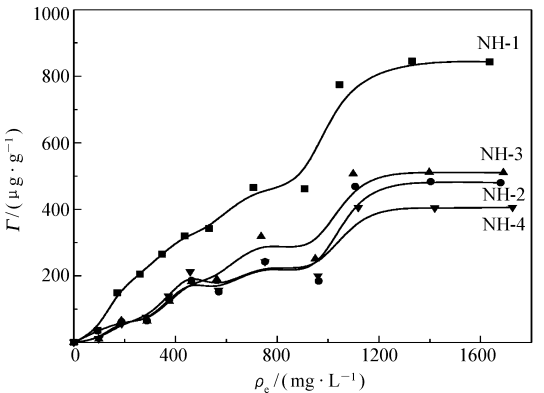


图 2 45 ℃时不同微嵌段长度缔合聚合物的等温吸附曲线

Fig.2 Adsorption isotherms for HAWSPs with different length of hydrophobic block at 45 ℃

2.3 疏水微嵌段长度对静态吸附性能的影响

由图 2 结合表 2 的数据可知,随着嵌段长度的增加,最大吸附量缓慢下降,可能是由于嵌段长度的增加,聚合物链段在固体表面以更加舒展的方式进行吸附,从而减小了其它链段接触固体表面吸附位的机会。与 2.2 节的规律类似,随着温度升高,最大吸附量也有不同程度的下降。在较低浓度范围内(ρ_e 为 600 ~ 1 000 mg/L),也有一个平台区,但该平台区范围比 2.2 节中的第一平台区更大。

2.4 温度对静态吸附性能的影响

为在同等实验条件下比较缔合聚合物与 HPAM 静态吸附性能的差异,本文选择了 2 种 HPAM 的工业化产品 (MO4000, HPAM-2500) 在 45、55 和 65 ℃ 进行静态吸附实验。由表 2 数据可知,MO4000 和 HPAM-2500 的最大吸附量比较接近,并且随着温度升高,2 种 HPAM 的最大吸附量均增加。

以下选取了 4 种水溶性聚合物不同温度下的等温吸附曲线进行对比。

MO4000 和 HPAM-2500 随着温度升高,吸附量增加,吸附焓(聚合物分子取代固体表面水分子过程的焓变)为正值,这与文献^[9]报道的趋势一致;而模型缔合聚合物随着温度升高,吸附量下降,吸附焓为负值,表现出与 HPAM 完全相反的趋势。文献^[10]中的实验结果也证实了这种趋势。可能由于 HPAM 分子间作用力主要通过链段互穿缠绕来形成,温度升高加剧了聚合物分子线团的收缩,使聚合物更容易以

直立的方式进行吸附,到达固体表面的聚合物分子增多,促使吸附量上升;而对于缔合聚合物,当聚合物浓度达到临界聚集浓度(CAC)时明显出现缔合效应,由于缔合过程是个吸热过程,温度升高有利于增强疏水链段的缔合效应,增大聚合物分子间作用力,与此同时聚合物和固体作用力随着温度升高而减弱;并且由于本文采用的疏水基团为阳离子型表面活性基团,而离子型表面活性剂的溶解度随着温度升高而增大,所以疏水基团从液-固界面上逃逸的趋势增加,两方面共同作用的结果促使吸附量下降^[9]。

结合表 2 数据可知,在较低温度时,大部分缔合聚合物的最大吸附量要高于 HPAM,这个现象与大多数文献^[3,10-12]中的规律一致。这是因为目前大部分缔合聚合物采用的是阳离子型疏水单体,在具有负电性的石英砂表面具有较强的吸附能力,这也是目前普遍认为缔合聚合物在油藏中的吸附滞留量高于 PAM 或 HPAM 的原因。但由本文中 2 个系列模型缔合聚合物的实验结果看,通过调整缔合聚合物中的疏水基含量及分布可在较低温度下达到或低于 HPAM 的最大吸附量。并且随温度升高,最大吸附量的变化趋势与 HPAM 完全相反。因而对于高温油藏,缔合聚合物可能具有比 HPAM 更小的吸附滞留量。

由图 3 可知,温度的变化同时还影响了第一平台区的宽度,无论是 HPAM 还是缔合聚合物,随着温度的升高,第一平台区宽度均在增加,与文献^[10]趋势一致,这个平台区主要出现在 ρ_e 为 200 ~ 600 mg/L 浓度范围内。表明这个平台区的出现不是缔合效应作用的结果。

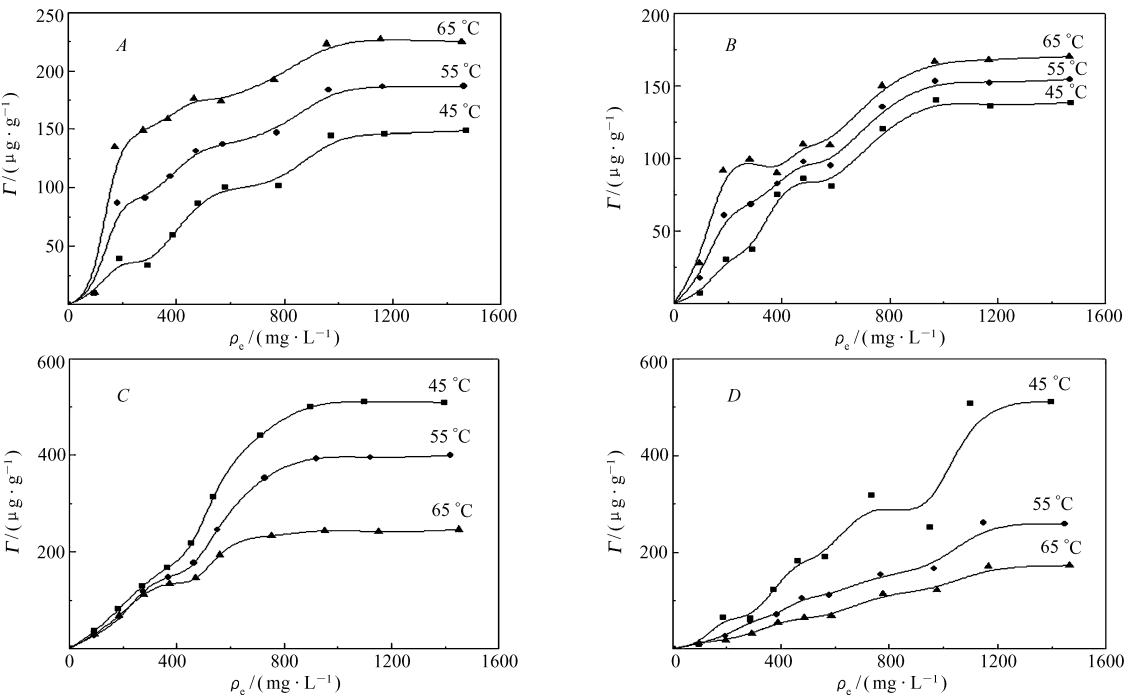


图 3 HPAM-2500(A)、MO4000(B)、X-2(C)和 NH-3(D)在不同温度下的等温吸附曲线

Fig. 3 Adsorption isotherms for four kinds of copolymers at different temperatures

2.5 缔合聚合物的吸附焓

由表 2 中不同温度(318、328 和 338 K)下的缔合聚合物吸附数据,利用 Clausius-Clapeyron 公式可计算聚合物吸附焓:

$$\text{dln } \Gamma_{\text{max}}/\text{dln } T^{-1} = - \Delta H/R \tag{2}$$

作出 $\ln \Gamma_{\text{max}}$ 与 $\ln T^{-1}$ 关系图,求出斜率,进而计算出吸附焓 ΔH 。

表 3 聚合物结构对吸附焓的影响

Table 3 Effect of polymer structures on the adsorption enthalpy

Copolymer	NH-1	NH-2	NH-3	NH-4	X-1	X-2	X-3	X-4	HPAM-2500	MO4000
$\Delta H/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	-148.01	-106.95	-148.41	-146.14	-44.91	-98.80	-171.20	-9.50	56.26	28.21

通过表 3 计算的数据分析可知,缔合聚合物的 $\Delta H < 0$,而 2 种 HPAM 的 $\Delta H > 0$,表现出相反的趋

势;嵌段长度的变化对吸附焓的影响很小,而疏水基含量的变化会明显影响吸附焓的大小。

2.6 缔合聚合物吸附机理探讨

缔合聚合物在多孔介质表面的吸附表现为较为复杂的吸附特征,影响静态吸附行为的原因很多,从作用力的类型而言,包括范德华力、静电力和氢键作用等^[13];从外部条件而言,温度、盐浓度、多孔介质的性质(孔径大小、润湿性等)均有影响^[2,14];从分子结构而言,聚合物的分子量及其分布、水解度、疏水基含量、嵌段长度和所带电荷种类等均会在不同程度上影响聚合物的等温吸附特征^[2,10-11,15-16]。这些条件通过影响聚合物-溶剂-石英砂三者之间的作用力大小来影响其吸附曲线形状和吸附量,目前难以建立这些因素与吸附焓的定量关系,但从本文的结果来看,缔合聚合物的疏水缔合效应在吸附过程中起到了不可忽略的作用。

本文合成的缔合聚合物的等温吸附曲线具有2个平台区,在较低浓度下出现较弱的第一平台区可能是由于氢键作用或聚合物中低分子量部分优先吸附的结果^[13,17];第二平台区均发生在临界缔合浓度(CAC)附近,表明缔合效应增强会使聚合物分子间的作用力大于聚合物与石英砂的结合力,从而使部分聚合物分子脱离固体表面进入溶液,吸附量会有所下降^[2]。

3 结 论

缔合聚合物随着疏水基含量增加,最大吸附量的变化不是单调的,在疏水基含量为1%左右达到最大值;随着嵌段长度的进一步增加,最大吸附量随之降低;缔合聚合物在石英砂表面的吸附特征主要表现为一弱一强2个平台区;HPAM的吸附焓为正值,表现为随着温度升高,吸附量增加,而本文中所有缔合聚合物吸附焓为负值,它们均随温度升高吸附量下降,表现出缔合效应的强弱对其吸附量的变化有着明显的影响;通过调整缔合聚合物疏水基含量和在链段上的分布,可以改变聚合物最大吸附量以适应不同油藏条件的驱油要求。

参 考 文 献

- [1] YANG Chengzhi. Enhanced Oil Recovery with Chemical Flooding[M]. 2nd Ed. Beijing:Petroleum Industry Press, 2007: 216-219(in Chinese).
杨承志. 化学驱提高石油采收率[M]. 北京:石油工业出版社, 2007:216-219.
- [2] LI Huabin. New Progress in Alkaline Surfactant Polymer Flooding and Reservoir Experiment[M]. Beijing:Science Press, 2007:169-171(in Chinese).
李华斌. 三元复合驱新进展及矿场试验[M]. 北京:科学出版社,2007:169-171.
- [3] ZHU Huaijiang, LUO Jianhui, YANG Jingbo, *et al.* Three Key Factors Influencing Oil-displacement Capacity in Hydrophobically Associating Polymer Flooding[J]. *Acta Petrolei Sin*, 2005, (3):52-55(in Chinese).
朱怀江,罗健辉,杨静波,等. 疏水缔合聚合物驱油能力的三种重要影响因素[J]. 石油学报,2005,(3):52-55.
- [4] GUO Yongjun, LI Fusheng, LI Linhui, *et al.* Adsorption Behavior of Water-Soluble Hydrophobic Associative Polymer at Water/Kaolin Interface[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2002, **19**(1):26-29(in Chinese).
郭拥军,李富生,李林辉,等. 水溶性疏水缔合聚合物在高岭土/水界面的吸附[J]. 应用化学,2002,**19**(1):26-29.
- [5] ZHANG Jian, ZHANG Liming, LI Zhuomei, *et al.* Interactions Between the Hydrophobically Modified Water Soluble Amphoteric Cellulosic Graft Copolymer and Clay[J]. *Acta Phys-Chim Sin*, 2002, **18**(4):315-320(in Chinese).
张健,张黎明,李卓美,等. 疏水化水溶性两性纤维素接枝共聚物与粘土的相互作用[J]. 物理化学学报,2002,**18**(4):315-320.
- [6] Piotr K, Annie A H, Joseph S, *et al.* Compositional Heterogeneity Effects in Multisticker Associative Polyelectrolytes Prepared by Micellar Polymerization[J]. *Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2003, **41**(21):3261-3274.
- [7] Volpert E, Selb J, Candau F. Influence of the Hydrophobe Structure on Composition, Microstructure, and Rheology in Associating Polyacrylamides Prepared by Micellar Copolymerization[J]. *Macromolecules*, 1996, **29**(5):1452-1463.
- [8] CHEN Tielong, PU Wanfen. Polymer Applied Evaluation Method[M]. Beijing:Petroleum Industry Press, 1997:104-106(in Chinese).
陈铁龙,蒲万芬. 聚合物应用评价方法[M]. 北京:石油工业出版社,1997:104-106.

- [9] SONG Xiang, YANG Guanying, KE Jie, *et al.* Adsorption Amount and Adsorption Enthalpy of PAM on Oil Sand[J]. *Chemistry*, 1998, (1): 39-41 (in Chinese).
宋湘, 杨冠英, 柯杰, 等. 聚丙烯酰胺在油砂上吸附量和吸附焓[J]. 化学通报, 1998, (1): 39-41.
- [10] Lu H, Huang Z. Solution and Adsorption Properties of Hydrophobically Associating Polyacrylamide Prepared in Inverse Microemulsion Polymerization[J]. *J Macromol Sci Part A: Pure Appl Chem*, 2009, **46**(4): 412-418.
- [11] Volpert E, Selb J, Candau F, *et al.* Adsorption of Hydrophobically Associating Polyacrylamides on Clay[J]. *Langmuir*, 1998, **14**(7): 1870-1879.
- [12] Argillier J F, Audibert A, Lecourtier J, *et al.* Solution and Adsorption Properties of Hydrophobically Associating Water-soluble Polyacrylamides[J]. *Colloids Surf A*, 1996, **113**(3): 247-257.
- [13] Seiichi K, Tatsuo I, Ikuo A. Adsorption Science[M]. LI Guoxi Trans. 2nd Edn. Beijing: Chemical Industry Press, 2006: 168-173 (in Chinese).
近藤精一, 石川达雄, 安部郁夫. 吸附科学[M]. 李国希译. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2006: 168-173.
- [14] Song X Y, Cao M W, Han Y C, *et al.* Adsorption of Hydrophobically Modified Poly (acrylamide)-co-(acrylic acid) on an Amino-functionalized Surface and Its Response to the External Solvent Environment[J]. *Langmuir*, 2007, **23**(8): 4279-4285.
- [15] Deng Y, Dixon J B, White G N. Adsorption of Polyacrylamide on Smectite, Illite, and Kaolinite[J]. *Soil Sci Soc Am J*, 2006, **70**(1): 297-304.
- [16] Schwarz S, Bratskaya S, Jaeger W, *et al.* Effect of Charge Density, Molecular Weight, and Hydrophobicity on Polycations Adsorption and Flocculation of Polystyrene Latexes and Silica[J]. *J Appl Polym Sci*, 2006, **101**(5): 3422-3429.
- [17] HOU Qianghua, ZHANG Xiangyun. The Influence of pH and Salinity to Adsorption of HPAM on Sand[J]. *J Daqing Pet Inst*, 1986, (1): 39-43 (in Chinese).
侯强华, 张祥云. pH 及矿化度对 HPAM 在砂岩表面吸附的影响分析[J]. 大庆石油学院学报, 1986, (1): 39-43.

Adsorption of Hydrophobically Associating Polymer on Sand: Influence of Hydrophobe Content and Micro-block Length

LIU Jianxin^a, ZHOU Wei^b, LIU Yigang^c, GUO Yongjun^{a*}, FENG Rusen^a, SHU Lian^a

(^aState Key Laboratory of Oil and Gas Reservoirs Geology and Exploration,
Southwest Petroleum University, Chengdu 610500;

^bState Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, China National
Offshore Oil Corporation (CNOOC), Beijing;

^cTianjin Branch of CNOOC China Limited, Tianjin)

Abstract The static adsorption properties of several water soluble polymers, including different kinds of partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) and hydrophobically associative water soluble polymers (HAWSPs), have been studied at 45 °C, 55 °C and 65 °C. The results show that the maximum adsorption of HAWSPs on sand is affected by the hydrophobe contents and the lengths of micro-block, with the former one playing the major role. The isothermal adsorption curves show two platform areas. The maximum adsorption of HPAM rises with the increase of temperature, but the situation for HAWSPs is in the contrary. It indicates that the hydrophobe contents and the lengths of micro-block may affect the adsorption.

Keywords hydrophobically associative water soluble polymer, micro-block copolymer, static adsorption, maximum adsorption, isothermal adsorption, adsorption enthalpy