

基于核碱基的仿生自组装聚合物 用于提高原油采收率的研究

张志荣^{1*}, 孔维敏², 邹永昆³, 刘先贵⁴, 孙灵辉⁴

(1. 怀柔实验室新疆研究院, 新疆 乌鲁木齐 842208; 2. 杭州百子尖科技股份有限公司, 浙江 杭州 311121; 3. 江西省教育厅能量转换光电功能材料重点实验室, 江西 吉安 343009; 4. 中国科学院大学, 北京 101408)

摘要: 聚合物驱替作为重要的三次采油技术, 可显著提高油藏波及效率。但传统聚合物存在注入困难、易剪切降解、堵塞低渗油藏及环境风险等问题。基于核糖核酸中的鸟嘌呤和胞嘧啶构建仿生超分子聚合物 HPAM-C≡G-HPAM, 通过氢键与疏水作用形成多重相互作用网络, 表现出高黏度、注入性和抗剪切性能。表征分析和流变测试结果验证其结构与性能优势。岩心驱替实验表明, 该材料在低渗透油藏中注入压力降低至传统聚合物的 1/3, 15 mD 岩心水驱后采收率可提高 16.31%。该体系在低渗透油藏开发中具有广阔应用前景。

关键词: 聚合物驱; 低渗透油藏; 提高采收率; 仿生自组装; 超分子聚合物

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)06-0149-09

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.06.025

A study on bioinspired self-assembled polymers based on nucleobases for enhanced oil recovery

ZHANG Zhi-rong^{1*}, KONG Wei-min², ZOU Yong-kun³, LIU Xian-gui⁴, SUN Ling-hui⁴

(1. Xinjiang Research Institute of Huairou Laboratory, Urumqi 842208, China; 2. Hangzhou APOGEE TECH Co., Ltd., Hangzhou 311121, China; 3. Key Laboratory of Energy Conversion Photoelectric Functional Materials, Jiangxi Provincial Department of Education, Ji'an 343009, China; 4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 101408, China)

Abstract: Polymer flooding, as a key tertiary oil recovery technique, can significantly enhance the sweep efficiency of reservoirs. However, conventional polymers face several challenges, including poor injectivity, susceptibility to shear degradation, plugging in low-permeability formations, and potential environmental risks. In this study, a bioinspired supramolecular polymer, HPAM-C≡G-HPAM, was designed by grafting guanine and cytosine bases derived from ribonucleic acid onto a polyacrylamide backbone. The resulting polymer network is constructed through multiple supramolecular interactions involving hydrogen bonding and hydrophobic forces, endowing it with excellent viscosity, injectivity, and shear resistance. Structural characterization and rheological measurements confirmed the superior properties of the system. Core flooding experiments demonstrated that the injection pressure of HPAM-C≡G-HPAM in low-permeability reservoirs is reduced to one-third of that required for conventional polymers of equivalent viscosity, and the oil recovery in 15 mD cores reached up to 16.31% after water flooding. These results suggest that HPAM-C≡G-HPAM holds great promise for enhanced oil recovery in low-permeability reservoirs.

Key words: polymer flooding; low permeability reservoir; enhance oil recovery; bionic self-assembly; supramolecular polymer

在当前全球多数油田中, 化学驱作为提高采收率的重要技术手段, 主要包括表面活性剂驱、碱驱和聚合物驱等方式^[1-3]。其中, 聚合物驱通过注入高黏度聚合物溶液, 能够改善油水两相间的流度比并降低水相渗透率, 从而显著扩大波及体积, 提高驱油效率^[4-5]。然而, 中高渗透油田经历水驱后期后, 往往进入高含水阶段, 导致进一步开采原油变得十分困难^[1-2]。目前, 开发重点已逐渐转向储量大但地

质条件复杂的低品位油藏。传统驱油聚合物如聚丙烯酰胺(PAM)在高温高盐环境下性能受限, 且难以注入至低渗透油藏, 难以满足实际生产需求。因此, 开发具有特殊分子结构、可适应恶劣地层条件的新型聚合物具有重要意义。

由于聚丙烯酰胺在高温高盐油藏环境中不可避免地发生黏度损失, 因此有必要采用合理的聚合物改性策略。已有研究表明, 引入具备耐温耐盐性能

收稿日期: 2025-08-01; 修回日期: 2026-04-14

基金项目: 湖北省自然科学基金(2021CFB160)

作者简介: 张志荣(1998-), 男, 博士, 研究方向为油田化学, 通讯联系人, 1352633269@qq.com。

的功能性单体是保护聚合物主链的一种有效方式。大量疏水基团及阴阳离子单体被广泛研究,并发展出多种新型耐温耐盐聚合物^[5-7],典型代表包括疏水缔合聚合物(KYPAM)、两性离子聚合物、梳状聚合物等。这些聚丙烯酰胺(HPAM)衍生物通常具有良好的黏弹性和流度控制能力,在一定程度上能够削弱聚合物分子链在高温下的蜷缩效应以及高盐条件下金属离子的电荷屏蔽效应^[8]。然而,随着油藏开发程度的加深及长期强注采操作,传统改性聚合物的性能与不断恶化的地层条件之间存在巨大差距,多数基于共价键的聚合物网络仍面临“难注入、难提高采收率”的现实困境。近年来,基于超分子聚合物网络的油田化学材料不断被提出,以应对低渗透、高温高盐等复杂油藏条件的挑战^[9-11]。特别是在 2019 年,四川大学冯玉军课题组^[9]首次在低渗透油藏中验证了超分子高黏聚合物的渗流适应性,并揭示了其在多孔介质中穿过程序中的自组行为。随着超分子化学理念在油田化学工程领域的应用逐步深入,越来越多学者认为,超分子驱油体系正成为聚合物驱提高采收率的另一类潜力材料。

然而,目前广泛使用的疏水基团与离子型功能单体多来源于石化工业,其不可降解且对环境具有一定毒性^[12-14]。受环保法规限制^[15],这些不可再生化学品的使用需格外谨慎,以避免对生态环境和生物体产生不良影响。目前已有部分生物基超分子材料在油田化学驱油中获得初步应用。例如,Zhao 等^[16-17]以葡萄糖为原料合成绿色环保驱油聚合物,在盐度达 200 g/L 的苛刻条件下仍具备优异黏度保持能力;Pu 等^[18]设计了以绿色低毒的金刚烷-环糊精为超分子单元的驱油聚合物,具有良好的耐温、耐盐及抗剪切性能。因此,开发性能优异且环境友好的生物基超分子驱油剂,成为在严酷油藏条件下实现提高采收率与环境协调并重的关键。

本研究中,采用胶束聚合法合成了两种含鸟嘌呤和胞嘧啶结构单元的核碱基功能化聚丙烯酰胺(HPAM-G 和 HPAM-C),并将其应用于低渗透油藏的提高采收率研究。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和核磁共振(NMR)对合成的核碱基单体进行结构表征;利用环境扫描电镜(ESEM)观察自组装聚合物的微观形貌;通过动态光散射(DLS)与微孔滤膜法测定其水合半径与分子尺寸。对其溶液性能如增稠性、黏弹性和抗剪切性能进行了系统评价,并通过岩心驱替实验考察其在低渗透油藏中的注入性与驱油性能。

1 材料与试剂

1.1 材料

鸟嘌呤(G,98%)、胞嘧啶(C,99%)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,99.5%)、6-溴-1-己烯(95%)、三乙胺(TEA,99%)及十二烷基硫酸钠(SDS,98.0%),均购自上海阿拉丁生化科技有限公司。丙烯酰胺(AM,99%)、丙烯酸(AAc,99.7%)、过硫酸铵(APS,99.5%)、重亚硫酸钠(NaHSO_3 ,99%)、异丙醇和无水乙醇购自国药集团化学试剂有限公司。实验中所用不同盐度的模拟盐水由福晨化学试剂有限公司提供的分析纯氯化钠(NaCl)、氯化钙(CaCl_2)和氯化镁(MgCl_2)配制。所有化学试剂均按供货时的质量标准使用,未经进一步纯化。部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)取自大港油田。

1.2 仪器及试剂

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR,WQF-510A,中国);利用 FluoroMax-4 进行荧光光谱实验;¹HNMR 和 ¹³CNMR 光谱在 CDCl_3 或 $\text{DMSO}-d_6$ 中、400 MHz 下通过 BRUKER AVANCE 400 测试;Leeman EA3000(USA)测试采用 CNHS 方法;BROOKFIELD DV2TLVJ0 流变仪,美国;环境扫描电镜 QUANTA2200(ESEM);动态光散射仪 Zetasizer Nano ZS90,德国;高分辨质谱仪 Thermo Scientific Q Exactive,美国(ESI 方法);试管架、试管、烧杯、三颈烧瓶、水浴锅。

2 实验方法

2.1 特性粘度的测定

在 25℃、1.0 mol/L NaCl 溶液体系中用乌氏粘度计测定样品的特性粘度,计算公式如式(1)、(2)所示。

$$\eta_r = t_1/t_0 \quad (1)$$

$$M = 802[\eta] \quad (2)$$

其中, η_r 和 $[\eta]$ 分别为比粘度和特性粘度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$; t_1 为聚合物溶液的流动时间,s; t_0 为 1.0 mol/L NaCl 溶液的流动时间,s; M 为聚合物的分子量,g/mol。

2.2 6-核碱基-1-己烯(C_h 、 G_h)的制备

G_h 的合成步骤与 C_h 相同。以 C_h 的合成为例,称取 0.01 mol 胞嘧啶(C)于 500 mL 三颈烧瓶中,加入 75 mL *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF,或 69 mL 丙酮)作为反应相,并加入氢氧化钠(NaOH)作为酸性结合剂,在 25℃下搅拌 1.0~2.0 h。随后在氮气保护下,缓慢滴加含有 6-溴-1-己烯的 DMF 溶液,其

中 $n_C:n_{\text{NaOH}}:n_{6\text{-溴-1-己烯}}=1:0.75:1.6$ 。上述合成的有机产物通过大量异丙醇沉淀,经真空抽滤装置过滤后,将所得滤渣置于真空干燥箱中,于 60.0°C 下干燥 12.0 h ,最终得到 6-胞嘧啶-1-己烯(C_h)。其合成路线见图 1。

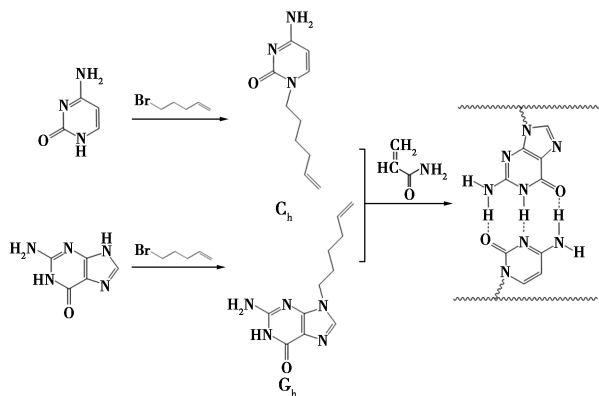


图 1 核碱基单体合成路线

2.3 核碱基功能化自组装聚合物的制备

将 0.30 g SDS、 0.2 g NaCl、 0.107 g C_h 溶解在 45.0 mL 水中,得到光学透明的溶液。将丙烯酰胺(AM)、丙烯酸钠(NaAA)和引发剂(APS)按一定比例加入去离子水中,其中 $n_{\text{AM}}:n_{\text{AA}}:n_{\text{Ch}}:n_{\text{APS}}=60:30:2.25:0.20$,在氮气保护下搅拌至完全溶解,在 60°C 下反应 4 h 后终止反应,冷却至室温,产物经无水乙醇洗涤、真空干燥后粉碎,得到核碱基功能化的自组装聚合物,命名为 HPAM-C。HPAM-C 和 HPAM-G 的混合物表示为 HPAM-C≡G-HPAM,两种聚合物的最佳混合比如图 2 所示。

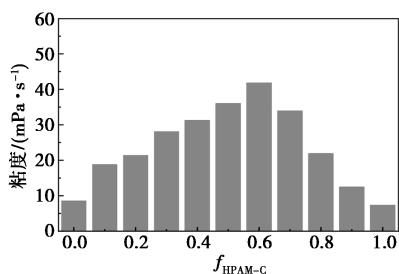


图 2 $1\ 000\text{ mg/L}$ HPAM-C 与 HPAM-G 的最佳复配比例($f_{\text{HPAM-C}}$ 表示 HPAM-C 的配比)

2.4 注入能力评价和提高采收率(EOR)实验

对于类聚合物化学驱,溶液能否注入岩心是首要问题。在实验室进行新型自组装聚合物材料的注入实验,可以有效分析一定浓度的自组装聚合物溶液在不同渗透率条件下的注入和深部传播能力。为此,制备了透气性类型为 10.00×10^{-3} 、 15.00×10^{-3} 、 $25.00\times 10^{-3}\ \mu\text{m}^2$ 的人造岩心,用注入压力、阻力因

子(RF)和残余阻力因子(RRF)考察了自组装聚合物的流度控制能力。人造岩心的参数见表 1。阻力系数和剩余阻力系数计算如式(3)、式(4)所示。

$$RF = \Delta P_{\text{polymer}} / \Delta P_{\text{water flooding}} \quad (3)$$

$$RRF = \Delta P_{\text{Subsequent water flooding}} / \Delta P_{\text{water flooding}} \quad (4)$$

式中, $\Delta P_{\text{water flooding}}$ 是注聚前注水溶液的平衡压差,MPa; $\Delta P_{\text{polymer}}$ 为注入聚合物溶液时的平衡压差,MPa; $\Delta P_{\text{Subsequent water flooding}}$ 为后续水驱过程中的平衡压差,MPa。

石油采收率以累积产油量与原始含油量的体积比计算。产油量达到初始饱和度并以百分比表示,使用式(5)估算聚合物驱的提高石油采收率。

$$EOR = E_t - E_w \quad (5)$$

式中, E_t 为整个驱油过程的采油量,%; E_w 为聚合物驱前的初始水驱采收率,%。

表 1 模拟地层水

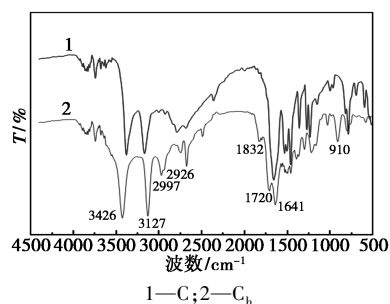
离子	浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	离子	浓度/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)
Cl^-	2760.04	Ca^{2+}	317.11
SO_4^{2-}	214.24	Mg^{2+}	112.68
HCO_3^-	31.70	总盐	5310.96
N^{n+}	2360.63		

3 结果与分析

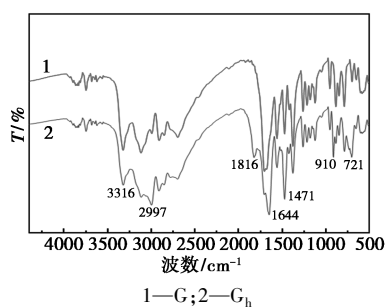
3.1 核碱基功能化自组装聚合物的表征

在本研究中,通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)对合成的核碱基功能单体分子结构进行了表征。如图 3(a)所示,对比分析了胞嘧啶(C)与 C_h 的红外光谱。结果表明, C_h 的红外光谱中, $2\ 997\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\ 926\text{ cm}^{-1}$ 吸收峰分别对应于 $=\text{CH}_2$ 基团的伸缩振动与 $-\text{CH}_2-$ 基团的伸缩振动; $1\ 641\text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{C}=\text{C}$ 双键的伸缩振动峰; $1\ 832\text{ cm}^{-1}$ 和 909 cm^{-1} 则分别为 $=\text{CH}_2$ 平面弯曲振动峰的二倍频峰和基频峰。

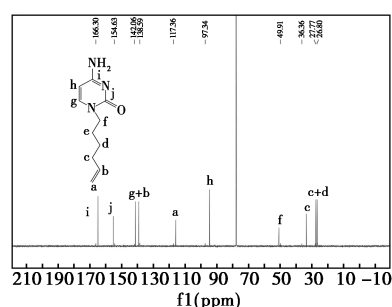
在图 3(b)中,对比分析了鸟嘌呤(G)与 G_h 的红外光谱。同样地, $2\ 997\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰由 $=\text{CH}_2$ 的对称伸缩振动与 $-\text{CH}_2-$ 的非对称伸缩振动叠加



(a) 胞嘧啶(C)与 C_h 的红外光谱



(b) 鸟嘌呤(G)与 G_h 的红外光谱



(d) C_h -CNMR

图 3 核碱基功能单元的 FT-IR 曲线

图 4 核磁表征

产生; 1 832、1 641 cm^{-1} 和 909 cm^{-1} 的峰位则与 $-C=CH_2$ 的振动特征相符, 且与 C_h 的表征结果一致。此外, 当碳链长度超过 3 个碳原子时, $-CH_2-$ 基团的摇摆振动在 721 cm^{-1} 处出现明显吸收峰。此外, NMR 结果如图 4 所示。

G_h 的 1H NMR (400 MHz, $DMSO-d_6$): 1.24 ~ 1.33(m, 2H, Hd), 1.71 ~ 2.00 (m, 2H, he), 2.09 ~ 2.16(m, 2H, Hc), 4.01 ~ 4.06 (t, 2H, Hf), 4.86 (d,

1H, Ha), 5.11(d, 1H, Ha')。

G_h (100 MHz, $CDCl_3$) 的 ^{13}C NMR: 26.24, 30.44, 32.82, 44.97, 115.02, 117.57, 138.52, 139.39, 153.08, 156.49, 157.11。

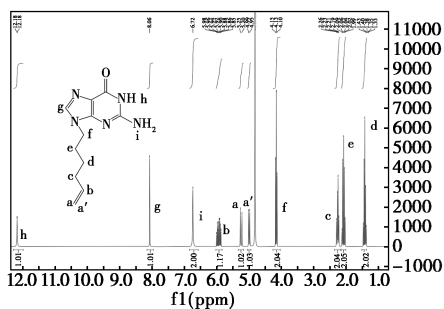
C_h 的 1H NMR (400 MHz, $CDCl_3$): 3.93 ~ 4.05 (m, 6H, Hd+e+i), 4.64 ~ 4.71 (m, 2H, Hc), 6.01 ~ 6.05(t, 2H, Hf), 6.93 (d, 1H, Ha), 7.66 ~ 7.71 (t, 2H, Ha'+h), 8.33 ~ 8.43 (m, 1H, Hb), 11.24 (d, 1H, Ha)。

C_h (100 MHz, $CDCl_3$) 的 ^{13}C NMR: 26.80, 27.77, 36.36, 49.91, 97.34, 117.36, 138.59, 142.06, 154.63, 166.30。

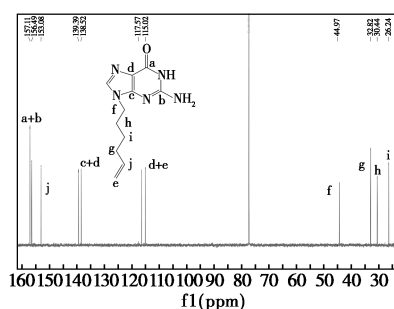
分子结构表征结果表明, 成功合成了带有可聚合双键的胞嘧啶和鸟嘌呤单体。

如图 5 所示, 在 HPAM-C \equiv G-HPAM 聚合物中, 核碱基功能单体以微嵌段方式分布于聚丙烯酰胺主链上。受生物 DNA 双螺旋结构启发, 该体系以胞嘧啶与鸟嘌呤之间的三重氢键作为自组装驱动力, 在聚丙烯酰胺链之间构建三维网络结构, 从而赋予聚合物高黏度。具体而言, 考虑到极性小分子(水)易与碱基对氢键活性位点结合并削弱三重氢键^[19-21], 我们在此前报道的分子结构基础上^[22] 进一步改进, 在 HPAM 主链与碱基功能单体之间引入烷基链间隔基团, 以增强氢键网络的稳定性。

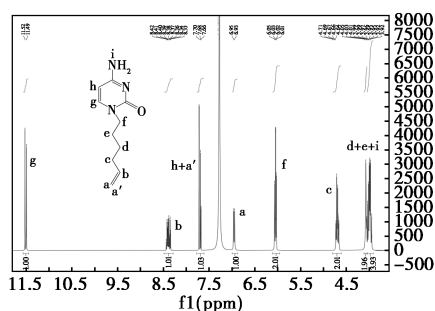
荧光光谱结果表明, HPAM-C 和 HPAM-G 的 I_1/I_3 值均高于未改性 HPAM, 表明二者之间存在疏水缔合。混合自组装后, HPAM-C \equiv G-HPAM 的 I_1/I_3 值进一步增大, 显示出更强烈的疏水缔合行为。这可解释为: 一方面, 疏水性间隔碱基在聚合物链间形成疏水微域, 隔绝水分子以保护三重氢键^[23-24]; 另一方面, 有序的氢键阵列在一定程度上增强了体系的疏水性。总体而言, 在 HPAM-C \equiv G-HPAM 中, 聚丙烯酰胺主链分子通过氢键与疏水相互作用构建了多重超分子相互作用网络, 驱动 HPAM



(a) G_h -HNMR



(b) G_h -CNMR



(c) C_h -HNMR

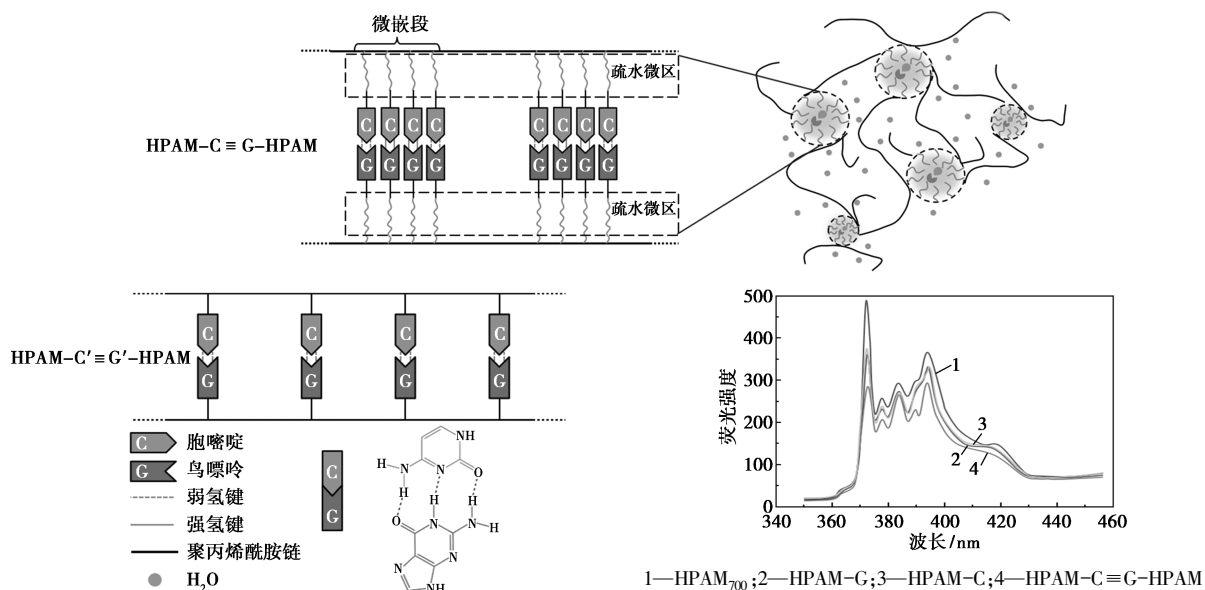
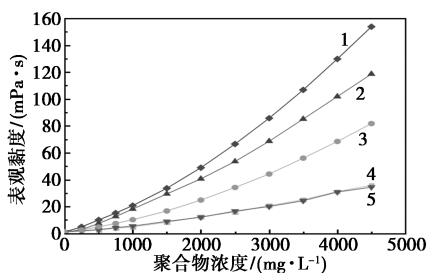


图5 HPAM-C≡G-HPAM 自组装聚合物结构图与荧光光谱表征

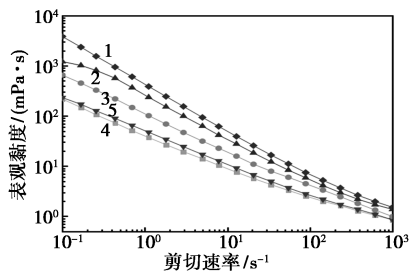
链构建三维网络结构。

3.2 流变学研究

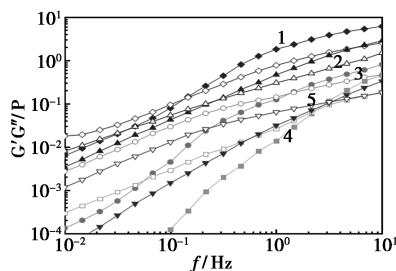
在 60℃、5 000 mg/L 盐溶液中,分别测定了不同浓度下 HPAM₇₀₀、HPAM₁₀₀₀、HPAM-C、HPAM-G 及 HPAM-C≡G-HPAM 聚合物溶液的表观粘度。结果如图 6 所示。图 6(a) 显示,所有聚合物溶液的粘度均随聚合物浓度的增加而升高,其中 HPAM₁₀₀₀ 由于分子量较大,分子链在水相中相互缠结,形成更大团聚体,表现出最高的表观粘度。当 HPAM-C 和 HPAM-G 的浓度超过 1 500 mg/L 时,其粘度亦显著上升,这是由于聚合物分子间的疏水缔合所致^[25]。尤其值得指出的是,HPAM-C≡G-HPAM 在较低浓度下即表现出更高的粘度。



(a) 聚合物溶液表观粘度随浓度变化曲线



(b) 1 500 mg/L 聚合物溶液表观粘度随剪切速率变化曲线



(c) 1 500 mg/L 聚合物溶液复合模量随频率变化曲线

1—HPAM₁₀₀₀;2—HPAM-C≡G-HPAM;3—HPAM₅₀₀;4—C;5—G

图6 聚合物流变学测试

图 6(b) 显示了聚合物溶液表观粘度随剪切速率的变化曲线。所有聚合物溶液均表现出不同程度的剪切增稠特性,其中 HPAM-C≡G-HPAM 在低剪切速率区间出现,随着剪切速率的增加,其表观粘度缓慢下降,这正是由分子间相互作用形成的超分子聚集体剪切稀化的典型规律^[26-27]。基于碱基对之间氢键与疏水缔合的协同作用,多条聚合物链之间形成超分子网络结构,使体系在低剪切区仍能维持较高粘度;在高剪切区,这些由氢键和疏水缔合构筑的复合聚集体被逐步解离,其破坏速率大于重构速率,因而出现明显的剪切变稀现象。

粘弹性是衡量聚合物流变性能的重要指标,对聚合物的微观驱油效率具有显著影响^[28-29]。图 6(c) 给出了各聚合物体系复合模量随频率变化的关系曲线,其中 G' 表征储能模量, G'' 表征耗能模量。从图中可见,随着频率增大, G' 与 G'' 均上升。在低频区, $G'' > G'$,表明粘性主导,体系呈粘性流体特征;在高频区, $G' > G''$,表明弹性主导,体系呈弹性固体特

征。此外,与混合前相比,HPAM-C≡G-HPAM 溶液的储能模量和耗能模量均显著提高,说明由非共价相互作用构建的超分子网络增强了 HPAM 的空间结构强度^[30]。从图 7 中各样品的对比可见,HPAM-C 与 HPAM-G 溶液单体表现出的粘弹性较差,经混合自组装后,体系粘弹性显著提升,并出现悬挂行为。

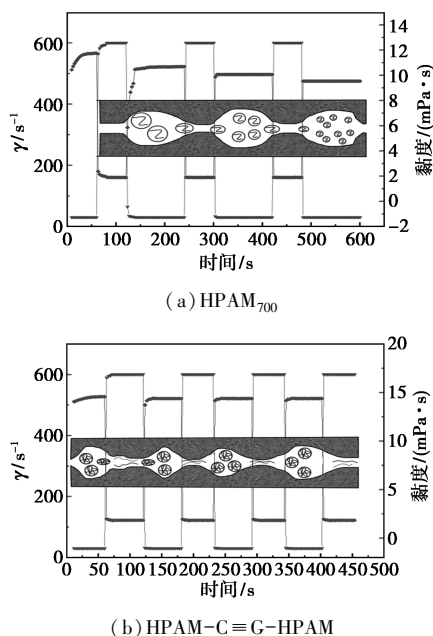


图 7 1 500 mg/L 聚合物溶液剪切恢复试验

此外,对聚合物溶液进行了剪切恢复性能测试,以模拟聚合物分子簇在多孔介质中的迁移过程。高剪切速率用于模拟分子簇通过微细孔道时所受的剪切作用,而低剪切速率则模拟其进入大孔隙后的状态。图中可见,在高剪切速率下,两种聚合物溶液的粘度均显著下降;当恢复至低剪切速率后,粘度得以回升。然而,对于 HPAM₇₀₀,连续剪切过程会导致分子簇解聚,使得粘度保持率持续下降。相比之下,HPAM-C≡G-HPAM 由于具备自组装机制,其粘度恢复率较高。因此,该自组装聚合物在低渗透油藏中的迁移过程中粘度损失较小。

3.3 微观结构和聚集体表征

图 8 显示了 HPAM-C、HPAM-G 及 HPAM-C≡G-HPAM 水溶液的 ESEM 图像。由于 HPAM-C 和 HPAM-G 分子量较低且在低浓度下主要表现为分子内聚合,其三维网络结构在微观上难以观察,反而呈现出较为平滑的片状聚集态,因而在宏观尺度上其黏弹性较低。而如图 8 所示,HPAM-C≡G-HPAM 则表现出明显的网络结构;碱基对之间通过氢键与疏水缔合形成物理交联,多条聚合物链相互

交错,构筑出清晰可见的三维网络。在高倍放大下,该三维网络可被观察为由物理交联连接于延伸主链上的片状超分子聚集体。

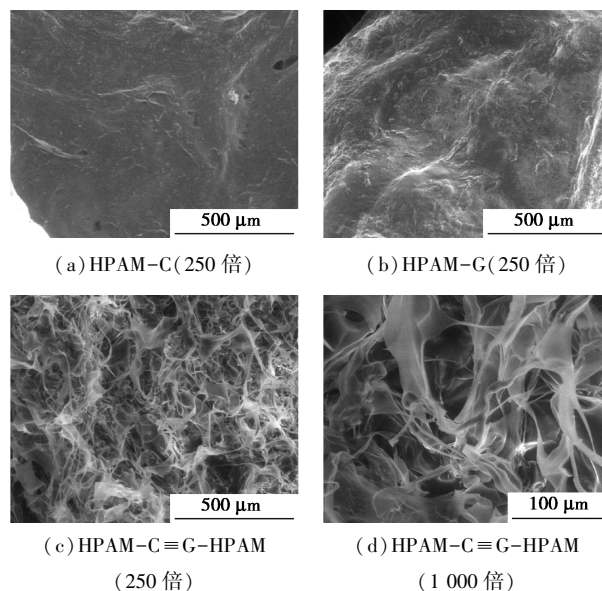
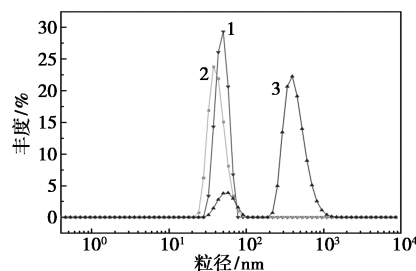


图 8 1 500 mg/L 聚合物溶液的 ESEM 图像

动态光散射(DLS)结果与上述表征一致。如图 9 所示,在 HPAM-C 和 HPAM-G 溶液中, $R_c = 37.84$ nm 和 $R_c = 50.75$ nm 的峰值分别对应于分子内疏水缔合结构,而 $R_c = 255$ nm 和 $R_c = 295.31$ nm 的峰值则代表分子间疏水聚集体。相较之下,HPAM-C≡G-HPAM 溶液中出现了新的峰值 $R_{CG} = 596.05$ nm 且峰位明显向右偏移,表明疏水链与碱基对之间的氢键协同作用,促成了比分子间疏水缔合更大的超分子聚集体结构,其水合动态尺寸显著增大,并在宏观上表现出更高的表观粘度。



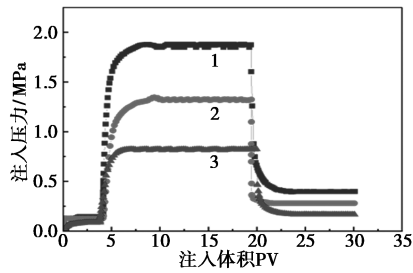
1—HPAM-C;2—HPAM-G;3—HPAM-C≡G-HPAM

图 9 1 500 mg/L 聚合物溶液的 DLS 结果

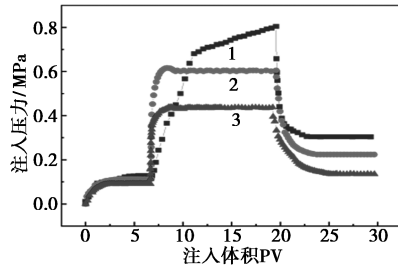
3.4 注入性评估

一般认为,聚合物的可注入性是决定其化学驱性能的关键因素,因此首先需关注聚合物溶液在低渗透岩心中的可注入性,如图 10 所示。

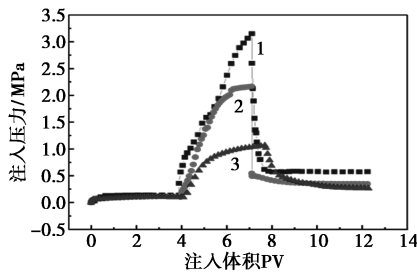
在渗透率为 25 mD 和 15 mD 的岩心注入试验中,HPAM-C≡G-HPAM 溶液的平衡注入压力分别



(a)



(b)



(c)

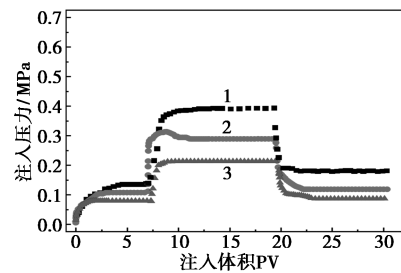
1— $10.00 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$; 2— $15.00 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$; 3— $25.00 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$

图10 相同粘度(21 mPa·s)的聚合物溶液
岩心注入压力曲线

小于0.5 MPa和0.7 MPa,表现出良好的注入性;然而,2 000 mg/L HPAM₇₀₀溶液的注入压力较高且上升迅速,HPAM₁₀₀₀溶液难以建立平衡注入压力,其注入性能较差。注入压力差异源于HPAM-C≡G-HPAM中氢键与疏水缔合作用所形成的可逆解离—聚集过程:在低渗介质中,超分子聚集体可解离为含刚性碱基单元的单链结构,使聚合物得以通过狭窄孔喉;而基于共价静态网络的HPAM则需破坏相对坚固的碳链才能进入孔喉,该过程不可逆,因而二者在可注入性上存在明显差异。当渗透率降低至10 mD时,HPAM-C≡G-HPAM在注入体积累积至约20 PV时平衡注入压力为0.83 MPa,且呈持续上升趋势;同等条件下,HPAM₁₀₀₀在约7 PV时即达3.14 MPa,两种聚合物均表现出注入受限。这一结果表明,基于侧链自组装的共价聚合物始终存在“注入极限”,而基于多重互补基元构筑的主链型超分子增粘网络则显现为另一种可供选择的驱

油材料体系。

HPAM-C≡G-HPAM溶液的阻力系数(RF)介于3.0~5.0之间,残余阻力系数(RRF)为1.0~2.5。与具有相同表观粘度的HPAM₁₀₀₀溶液相比,其RF和RRF均低于HPAM₁₀₀₀,但RRF与HPAM₇₀₀相当。此外,HPAM-C≡G-HPAM的RF和RRF均高于分子量200万的聚丙烯酰胺溶液,表明该低分子量自组装聚合物具有一定的流度控制能力(图11)。

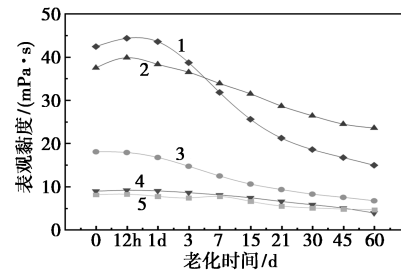


1— $10.00 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$; 2— $15.00 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$; 3— $25.00 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$

图11 21 mPa·s HPAM₂₀₀溶液在21 mPa·s下的
岩心注入压力曲线

3.5 提高采收率实验

由于提高采收率作业周期长,可能持续数月乃至数年,因此聚合物需具备储层中的长期稳定性。自组装聚合物的长期抗老化结果见图12,所有聚合物在高温条件下表观粘度均显著下降,随后在一段时间内缓慢降低。与HPAM相比,HPAM-C和HPAM-G的粘度下降具有明显滞后性,其粘度保持率显著高于HPAM,可能归因于核碱基的环状结构增强了分子链刚性,从而延缓了聚合物链的卷曲水解。鉴于HPAM₁₀₀₀在15 mD低渗透岩心中可注入性较差,本研究开展了HPAM₁₀₀₀、HPAM₇₀₀及HPAM-C≡G-HPAM的实验室岩心驱替试验,以评估其提高采收率能力。

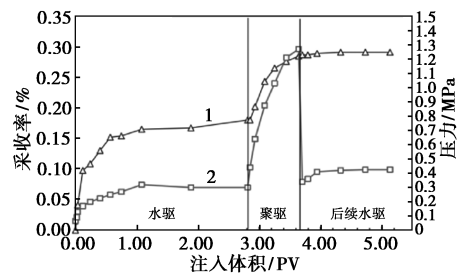


1—HPAM₁₀₀₀; 2—HPAM-C≡G-HPAM; 3—HPAM₇₀₀; 4—G; 5—C

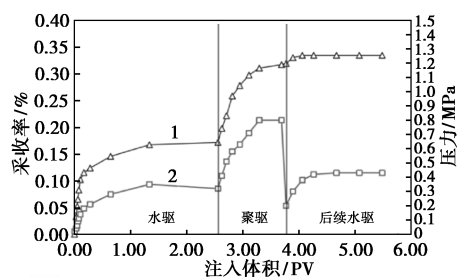
图12 1 500 mg/L 聚合物抗老化实验

首先,需要关注压力曲线,如图13所示。同类型岩心在水驱阶段的驱油效果及注入压力基本一

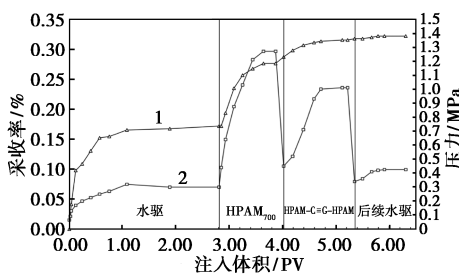
致,其变化规律均为先快速上升后缓慢趋稳。然而,在随后的聚合物驱阶段,HPAM-C≡G-HPAM 显示出更低的稳定注入压力,该结果与注入性能评价相符。岩心驱替结果明确表明,HPAM-C≡G-HPAM 对提高采收率具有显著作用;在水驱后,采收率提高了 16.31%,而 HPAM₇₀₀ 的提高仅为 11.09% (表 2)。分析认为,HPAM 溶液占据主通道后,大部分小孔隙难以进入;在低渗透条件下,HPAM 系统更易受剪切流和拉伸流影响,导致长链柔性线圈断裂降解为短链,此过程不可逆,使降解后的 HPAM 无法充分发挥驱油能力。相比之下,HPAM-C≡G-HPAM 溶液在流经低渗透岩心时,虽然也会发生剪切,但分子链间的氢键先行断裂,作为一种“牺牲键”保护刚性碱基单元维持分子构象,使两条单链更易通过狭窄孔喉,并在注入压力驱动下,通过对小孔喉中原油的“牵引”发挥驱油作用。当两条单链在大孔隙中相遇时,胞嘧啶与鸟嘌呤功能单体之间的非共价相互作用促成超分子聚集体自组装,恢复高粘度,从而使 HPAM-C≡G-HPAM 超分子体系在兼顾驱油效率



(a) HPAM₇₀₀



(b) HPAM-C≡G-HPAM



(c) HPAM₇₀₀, HPAM-C≡G-HPAM

1—采收率;2—含水率

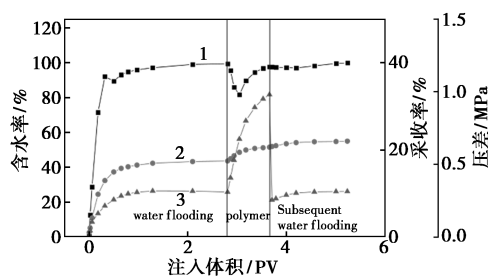
图 13 15 mD 岩心聚合物溶液的强化采油曲线

表 2 提高采收率结果

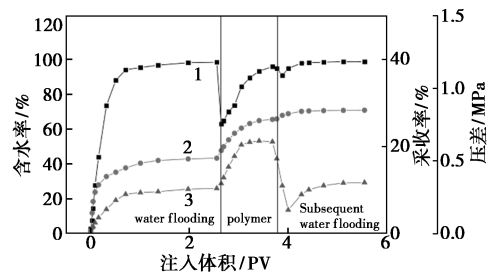
注入体系	分子量	η	K	压力/ MPa	E_w / %	E_i / %	EOR/ %
HPAM ₁₀₀₀	10.12	14	15.00	—	—	—	—
HPAM ₇₀₀	7.04	14	15.00	1.27	18.04	29.13	11.09
HPAM-C≡G-HPAM	1.64	14	15.00	0.80	17.20	33.48	16.31
HPAM ₇₀₀ ;	5.04;	14	15.00	1.27;	17.17	32.20	15.03
HPAM-C≡G-HPAM	1.64			1.01			

与可注入性方面具有独特优势。此外,在进行 HPAM 驱含水量达到 98% 后注入 1.2 PV HPAM-C≡G-HPAM 溶液,采收率继续提高了 3.94%,表明该自组装聚合物能够进一步渗透并驱替剩余原油,具有在长期聚合物驱油项目的老油田中回采残余油的潜在应用价值。

在高温高盐 (80℃, 21 000 mg/L NaCl, 2 000 mg/L CaCl₂, 2 000 mg/L MgCl₂) 条件下,评估了 HPAM-C≡G-HPAM 提高采收率的能力,结果见图 14。由于温度升高及金属阳离子屏蔽效应导致 HPAM 链段热降解和电荷屏蔽,HPAM₇₀₀ 与 HPAM-C≡G-HPAM 在岩心中的驱替粘度均有所下降,进而造成采收率降低。HPAM₇₀₀ 水驱后的采收率仅为 4.56%,显著降低。而 HPAM-C≡G-HPAM 中多重超分子相互作用构建的聚丙烯酰胺网络具有更优异的耐温耐盐性能;聚合物链上分布的刚性嘌呤和嘧啶环亦增强了分子链刚性并改善了耐温性。因此,HPAM-C≡G-HPAM 在该苛刻条件下仍可使采收率提高 10.01%。



(a) HPAM₇₀₀



(b) HPAM-C≡G-HPAM

1—采收率;2—含水率;3—压差

图 14 高温高盐条件下聚合物提高采收率曲线

4 结论

(1)通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振(NMR)、环境扫描电镜(ESEM)和动态光散射(DLS)等手段,验证了鸟嘌呤与胞嘧啶功能单体的成功合成及其在聚丙烯酰胺主链上的微嵌段分布,证明了HPAM-C≡G-HPAM超分子网络结构的形成。

(2)HPAM-C≡GHPAM在60℃、高盐环境下表现出高黏度、耐剪切及优异的粘弹性;剪切恢复实验和低渗透岩心注入测试表明,其在10~25 mD岩心中注入压力大幅低于常规HPAM,并具有稳定的阻力系数(RF)与残余阻力系数(RRF),展现出出色的流度控制能力。

(3)岩心驱替实验中,HPAM-C≡G-HPAM在15 mD岩心水驱后可将采收率提升至16.31%,较HPAM₇₀₀提高约5.2个百分点;在高温高盐条件下仍能实现约10.01%的驱油效果,并可渗透至小孔喉盲端回采残余油,显示出在低渗透及复杂油藏环境中的广阔应用前景。

参考文献

- [1] Seright R S, Wang D M. Polymer flooding: Current status and future directions[J]. *Petroleum Science*, 2023, 20(2): 910-921.
- [2] 张虢雷. 驱油用疏水缔和聚合物合成研究进展[J]. *精细石油化工*, 2023, 40(6): 69-72.
- [3] 刘占, 王中华, 孙举, 等. 支化聚合物在油田化学领域的研究与应用进展[J]. *应用化工*, 2024, 53(12): 3011-3015.
- [4] Mahajan S, Yadav H, Rellegadla S, et al. Polymers for enhanced oil recovery: Fundamentals and selection criteria revisited[J]. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 2021, 105(21/22): 8073-8090.
- [5] Akbari S, Mahmood S M, Nasr N H, et al. A critical review of concept and methods related to accessible pore volume during polymer-enhanced oil recovery[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 182: 14.
- [6] Afolabi R O, Oluyemi G F, Officer S, et al. Hydrophobically associating polymers for enhanced oil recovery-part a: A review on the effects of some key reservoir conditions[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 180: 681-698.
- [7] Sarsenbekuly B, Kang W L, Fan H M, et al. Study of salt tolerance and temperature resistance of a hydrophobically modified polyacrylamide based novel functional polymer for EOR[J]. *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 514: 91-97.
- [8] Ma J Y, Yu P Z, Xia B R, et al. Effect of salt and temperature on molecular aggregation behavior of acrylamide polymer[J]. *E-Polymers*, 2019, 19(1): 594-606.
- [9] Zhang Y, Feng Y J, Li B, et al. Enhancing oil recovery from low-permeability reservoirs with a self-adaptive polymer: A proof-of-concept study[J]. *Fuel*, 2019, 251: 136-146.
- [10] 张志荣, 孙灵辉, 陈灿灿, 等. 超分子材料在油田化学工程中的研究进展[J]. *应用化工*, 2022, 51(8): 2380-2385.
- [11] 刘佳伟, 戴彩丽, 李琳. 基于多重超分子作用的自修复凝胶研究进展及在油田领域应用前景[J]. *高分子通报*, 2022(10): 9-15.
- [12] Mariyate J, Bera A. Paradigm shift towards the sustainability in upstream oil industry for enhanced recovery-A state-of-art review[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 386: 24.
- [13] Al-Kindi S, Al-Bahry S, Al-Wahaibi Y, et al. Partially hydrolyzed polyacrylamide: Enhanced oil recovery applications, oil-field produced water pollution, and possible solutions[J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2022, 194(12): 19.
- [14] Xiong B Y, Loss R D, Shields D, et al. Polyacrylamide degradation and its implications in environmental systems[J]. *NPJ Clean Water*, 2018, 1: 9.
- [15] Hye Y S. Legislative system on marine micro-plastics pollution control in China[J]. *Environmental Law Review*, 2019, 41(2): 143-171.
- [16] Zhao T H, Xing J Y, Dong Z M, et al. Synthesis of polyacrylamide with superb salt-thickening performance[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2015, 54(43): 10568-10574.
- [17] Zhao T H, Peng J, Zhang Y W, et al. Synthesis of ultra-high concentration of salt-resistant polyacrylamide[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2020, 31(12): 2980-2989.
- [18] Pu W F, Yang Y, Wei B, et al. Potential of a β -cyclodextrin/adamantane modified copolymer in enhancing oil recovery through host-guest interactions[J]. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 2016, 55(31): 8679-8689.
- [19] 郝潇婷, 李舵, 姜江, 等. 高黏附强度超分子聚合物黏附材料研究进展[J]. *精细化工*, 2024, 41(7): 1-12.
- [20] Chen J S, Wu M, Gong L, et al. Mechanistic understanding and nanomechanics of multiple hydrogen-bonding interactions in aqueous environment[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(7): 4540-4548.
- [21] 王振宇, 牛文文, 张卓强, 等. 氢键交联超分子聚合物材料: 从结构性能到功能应用[J]. *高分子学报*, 2023, 54(9): 1272-1289.
- [22] Liu X, Zhang Q, Gao Z J, et al. Bioinspired adhesive hydrogel driven by adenine and thymine[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2017, 9(20): 17646-17653.
- [23] 尹显益. 基于疏水缔和氢键的高强度水凝胶的制备与性能研究[D]. 湘潭: 湘潭大学, 2022.
- [24] Obert E, Bellot M, Bouteiller L, et al. Both water- and organo-soluble supramolecular polymer stabilized by hydrogen-bonding and hydrophobic interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, 129(50): 15601-15605.
- [25] Wever D Z, Picchioni F, Broekhuis A A. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution[J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(11): 1558-1628.
- [26] Seiffert S. Effect of supramolecular interchain sticking on the low-frequency relaxation of transient polymer networks[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2016, 37(3): 257-264.
- [27] Van Der Gucht J, Lemmers M, Knobben W, et al. Multiple shear-banding transitions in a supramolecular polymer solution[J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(10): 4.
- [28] 张戎甫. 粘弹性聚合物驱普通稠油微观流动特性研究[D]. 大庆: 东北石油大学, 2023.
- [29] 张帅. 具有超分子结构的水溶性聚合物制备及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2022.
- [30] Sun L H, Zhang Z R, Leng K Q, et al. Can supramolecular polymers become another material choice for polymer flooding to enhance oil recovery? [J]. *Polymers*, 2022, 14(20): 37. ■