

双尾型丙烯酰胺类疏水缔合聚合物的合成与性能评价

蒲万芬^{1,2}, 杜代军^{1,2*}, 任豪³, 姜峰^{1,2}, 刘锐^{1,2}

- (1. 西南石油大学石油与天然气工程学院, 四川成都610500;
2. 油气藏地质及开发工程国家重点实验室(西南石油大学), 四川成都610500;
3. 中石油新疆油田分公司风城油田作业区, 新疆克拉玛依834000)

摘要:为解决油田用丙烯酰胺类聚合物抗温、抗盐性能差的问题,以丙烯酰胺、丙烯酸及双尾型疏水单体 *N*-苯乙基-*N*十二烷基甲基丙烯酰胺(PEDMAM)为主要原料,合成了一种新型疏水缔合聚合物(DTHAP-12)。采用KYPAM作为对比,研究了DTHAP-12的增黏性能、抗温抗盐能力和驱油性能,结果表明,聚合物的临界缔合质量浓度在2400 mg/L左右,95℃聚合物的黏度保留率达72.39%,同时在一定的矿化度范围内表现出明显的盐增稠效应。岩心驱替实验表明,水驱至含水率为98%后,0.3 PV DTHAP-12驱及后续水驱的采收率提高了15.14%;聚合物驱第2段塞DTHAP-12采收率提高了10.53%,远远高于第2段塞KYPAM的3.28%。

关键词:疏水缔合聚合物;黏度;耐温抗盐

中图分类号:TE357

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)04-0117-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.04.028

Synthesis and performance evaluation of a hydrophobic associating acrylamide-based copolymer with double-tailed hydrophobic monomer

PU Wan-fen^{1,2}, DU Dai-jun^{1,2*}, REN Hao³, JIANG Feng^{1,2}, LIU Rui^{1,2}

- (1. School of Oil and Gas Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China;
2. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 3. Fengcheng Oilfield Production Company, Xinjiang Oilfield Company, PetroChina, Karamay 834000, China)

Abstract: In order to improve salt resistance and temperature tolerance of the acrylamide-based copolymer, a hydrophobic associating copolymer(DTHAP-12) is synthesized by using acrylamide(AM), acrylic acid(AA) and *N*-phenethyl-*N*-dodecylmethacrylamide(PEDMAM) as monomers. Taking KYPAM as control, the viscosifying ability, salt resistance and temperature tolerance of DTHAP-12 are studied. The critical association concentration of DTHAP-12 is about 2400 mg/L. Even if the temperature is raised to 95℃, the viscosity retention rate is also kept for 72.39%. Meanwhile, with a certain degree of mineralization, polymer shows obvious salt thickening efficiency. When water cut is achieved 98% with water flooding, 15.14% of oil recovery can be increased by subsequent 0.3 PV DTHAP-12 flooding and water flooding. For DTHAP-12 flooding, the oil recovery is further increased by 10.53%, which is higher than that of KYPAM(3.28%).

Key words: hydrophobic associating polymer; viscosity; temperature resistance and salt tolerance

我国许多油田都已进入水驱中后期,由于储层的非均质性,在水驱后的储层仍然有大量的剩余油未开采出来。三次采油中的聚合物驱,技术简单,成本较低,能提高采收率10%,已成为一项提高采收率的关键技术^[1-2]。

我国部分油藏温度较高甚至偏离酸性^[3],部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)和梳型抗盐聚合物(KYPAM)在高温高盐条件下易发生分子链降解,稳定性差^[4-5]。为了解决这一难题,合成出了一种新型疏水缔合聚合物DTHAP-12,在一定浓度条件下分子间产生缔合作用,形成可逆的物理网状结构^[6-7],与传统的聚合物水溶液相比,这种结构使DTHAP-12的水溶液具有独特的流体力学性质,表

现出良好的增黏性、耐盐和耐温性,同时疏水基团使得疏水缔合聚合物较常规聚合物具有黏弹性,与非牛顿流体存在一定的差异^[8]。

目前制备疏水缔合聚合物最常用的方法是胶束共聚法,该方法合成的疏水缔合聚合物具有疏水微嵌段结构,具有明显的增黏效果^[3]。因此采用水溶液胶束聚合法合成了双尾型丙烯酰胺类疏水缔合聚合物(DTHAP-12),对其溶液性能、驱油性能进行了评价,并与KYPAM进行了对比。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2-羟基-4-(2-羟乙氧基)-2-甲基苯丙酮

收稿日期:2015-09-26

作者简介:蒲万芬(1961-),女,本科,教授,博士生导师,研究方向为提高采收率理论及技术研究,pwf58@163.com;杜代军(1991-),男,硕士生,研究方向为提高采收率理论及技术研究,通讯联系人,524142645@qq.com。

(Irgacure 2959), GC, 北京英利科技发展有限公司生产; *N*-苯乙基-*N*-十二烷基甲基丙烯酰胺 (PEDMAM), 实验室自制^[3]; 丙烯酰胺 (AM)、丙烯酸 (AA)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、无水乙醇、氢氧化钠、氯化钠、氯化钙, GC, 成都科龙化工试剂厂生产。

WQF-520 红外光谱仪 (KBr 压片); Quanta 450 环境扫描电镜 (美国, FEI); DV-III + ULTRA 流变仪 (美国, Brookfield); MCR302 高温高压流变仪 (中国, 安东帕)。

1.2 疏水缔合聚合物的合成

称取一定量的 AM、AA, 加入蒸馏水溶解, 用 NaOH 水溶液调节 pH 为 6 ~ 8, 加入一定量的 PEDMAM 和 SDS, 控制总单体质量分数为 25%, 在磁力搅拌器上搅拌均匀, 通氮除氧 30 min 后, 加入一定量的 Irgacure 2959, 置于光引发装置下反应 3 h, 得疏水缔合聚合物, 其结构式如图 1 所示。将聚合物剪碎后放入 60℃ 真空烘箱干燥 24 h (用于红外表征的部分先用丙酮反复洗涤、沉淀), 粉碎后得到白色粉末状聚合物。

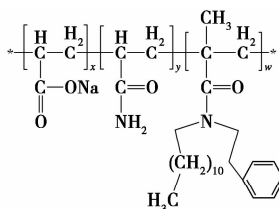


图 1 DTHAP-12 的结构式

1.3 疏水缔合聚合物溶液分子结构和微观结构表征

对多次提纯的聚合物进行红外光谱表征 (FT-IR)。配制 2 000 mg/L 的 DTHAP-12 溶液, 用环境扫描电镜表征 DTHAP-12 在矿化度为 4×10^4 mg/L 的氯化钠溶液中的微观结构。

1.4 疏水缔合聚合物的性能测试

1.4.1 增黏性能

用清水配制不同质量浓度的 DTHAP-12 和 KYPAM 溶液, 在室温条件下, 用 Brookfield 流变仪测定聚合物溶液的表现黏度 (剪切速率为 7.34 s^{-1})。

1.4.2 耐温性能

用清水配制质量浓度为 2 000 mg/L 的聚合物溶液, 利用 MCR302 高温高压流变仪测试聚合物溶液在不同温度下的黏度 (剪切速率为 7.34 s^{-1})。

1.4.3 剪切稀释性

用清水配制质量浓度为 2 000 mg/L 的聚合物溶液, 利用 MCR302 高温高压流变仪测定溶液在不同剪切速率下的黏度。

1.4.4 抗盐性能

配制一系列含有不同浓度 Na^+ 和 Ca^{2+} 的聚合物溶液 (质量浓度为 2 000 mg/L), 用 Brookfield 流变仪测量其表现黏度 (剪切速率为 7.34 s^{-1})。

1.4.5 岩心流动实验

模拟中国石化西北分公司某油藏条件进行岩芯驱替实验。(原油黏度为 $42.69 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 地层水矿化度为 112 459 mg/L, 用地层水作注入水, 地层温度为 75°C , 其中钙镁质量浓度为 821 mg/L)。

实验步骤: ①测定岩心尺寸和干重后真空饱和模拟地层水。②测定岩心渗透率, 再以相同的速度进行聚合物驱和后续水驱, 记录驱替压力和流量, 计算阻力系数 (f_r) 和残余阻力系数 (f_{rr})。③重复步骤 ①, 将岩心饱和原油进行水驱至含水率为 98%, 随后以相同的驱替速度注 0.3 PV 聚合物段塞, 随后转水驱, 注入 0.5 PV 的注入水, 计算原油的采收率。④重复步骤 ①, 将岩心饱和原油进行水驱至含水率为 98%, 随后以相同的驱替速度注 0.3 PV 聚合物段塞, 随后转水驱, 注入 0.5 PV 的注入水后再次注入 0.3 PV 的聚合物。计算原油采收率。

2 结果与讨论

2.1 聚合物溶液结构表征

由提纯后的 DTHAP-12 的红外光谱图可知, $3\,446 \text{ cm}^{-1}$ 为酰胺基 N—H 伸缩振动的吸收峰, $2\,929 \text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2-$ 伸缩振动峰, $1\,643 \text{ cm}^{-1}$ 为羰基的特征吸收峰, $1\,551 \text{ cm}^{-1}$ 为苯环骨架振动, $1\,396 \text{ cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2-$ 面内弯曲振动吸收峰, 694 cm^{-1} 为苯环的 C—H 面外弯曲振动。红外光谱图中出现了疏水单体中苯环的特征峰以及各种水溶性单体的特征峰。

2 000 mg/L 的 DTHAP-12 溶液在矿化度为 4×10^4 mg/L 的氯化钠溶液中的微观结构如图 2 所示。

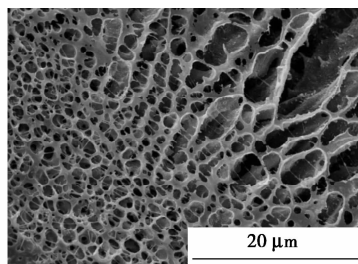


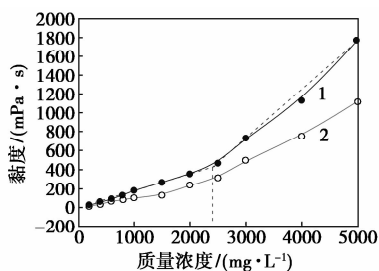
图 2 DTHAP-12 的微观形貌

由图 2 可知, 聚合物溶液中形成了大量的空间网状结构, 这种特征与疏水缔合聚合物的溶液特征

相符,从侧面验证了疏水单体成功地引入到聚合物分子的主链中。

2.2 聚合物的增黏性能

不同质量浓度下聚合物溶液的表现黏度如图3所示。通过作图得到 DTHAP-12 临界缔合质量浓度约为 2 400 mg/L。质量浓度较低时,DTHAP-12 以分子内缔合作用为主,聚合物分子链卷曲,黏度增长缓慢;当聚合物质量浓度达到临界缔合浓度后,DTHAP-12 以分子间缔合作用为主,形成可逆且具有一定强度的三维物理交联网络结构^[9-10],聚合物溶液的黏度显著增大。KYPAM 溶液黏度增大的主要原因是分子间相互缠绕的程度增强。所以,DTHAP-12 的增黏效果明显优于 KYPAM。

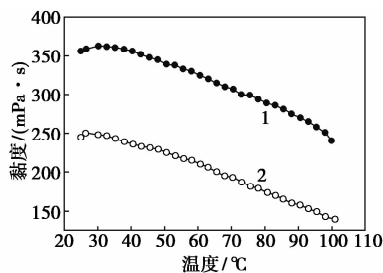


1—DTHAP-12;2—KYPAM

图3 聚合物的黏度浓度关系

2.3 聚合物的耐温性能

DTHAP-12 和 KYPAM 的黏温关系如图4所示。由图4可知,随溶液温度的升高黏度先略微升高后降低,计算得到 DTHAP-12 和 KYPAM 2种聚合物的黏度在 95℃时的黏度保留率分别为 72.39% 和 61.06%。



1—0.2% DTHAP-12;2—0.2% KYPAM

图4 聚合物的黏度温度关系

疏水缔合是吸热的熵驱动过程。在一定范围内,温度升高导致缔合作用增强,聚合物溶液黏度增高^[11];体系温度超过一定值后,随着温度升高,疏水单元和水分子的运动加剧,疏水作用减弱,聚合物溶液黏度降低。聚合物溶液黏度的变化就是由上述2个因素控制的^[11]。

2.4 聚合物的剪切稀释性

DTHAP-12 和 KYPAM 的黏度-剪切速率关系如图5所示。由图5可知,随着剪切速率的增加,2种溶液的表现黏度先下降最后趋于平缓。主要原因是当剪切速率变大时,分子间的缔合和缠绕会发生解构现象,物理交联网络被剪切力逐渐拆散甚至基本平衡,溶液表现黏度则逐渐降低直至最后变化不大^[12-13]。较为成熟且可以用于聚合物驱油油藏数值模拟的幂律(Power-Law)模型表达式为:

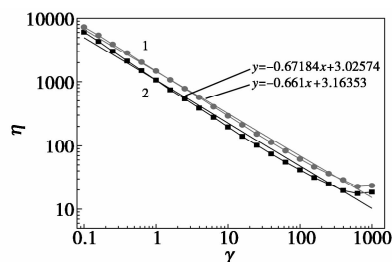
$$\eta = K \cdot \gamma^{n-1} \quad (1)$$

式中, K 为稠度系数, γ 为流变指数。

通过对式(1)两边取对数,线性化幂律模型为:

$$\lg \eta = \lg K + (n-1) \lg \gamma$$

求出 KYPAM 和 DTHAP-12 的稠度系数和流变指数。其中 KYPAM 的稠度系数 K 为 1 061.1 mPa·s·sⁿ⁻¹,流变指数 n 为 0.33;DTHAP-12 的稠度系数 K 为 1 457.2 mPa·s·sⁿ⁻¹,流变指数 n 为 0.34。2种聚合物的流变指数相当,但是 DTHAP-12 的稠度系数大于 KYPAM 的稠度系数,其增黏性优于 KYPAM。

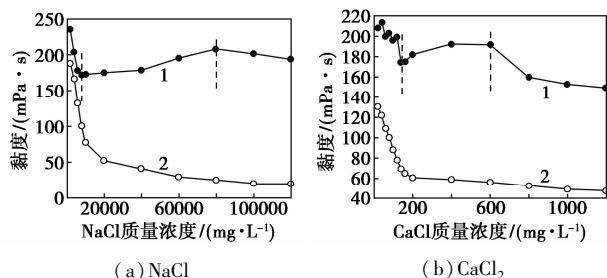


1—0.2% KYPAM;2—0.2% DTHAP-12

图5 聚合物的黏度与剪切速率关系

2.5 抗盐性能

聚合物在不同矿化度下的黏度如图6所示。由图6可知,DTHAP-12 在一定矿化度范围内,随着矿化度的升高,黏度增大,表现出明显的盐增稠效应,在较低和较高质量浓度范围,随着矿化度的增高黏度降低。对于 KYPAM,随着 Na⁺ 和 Ca²⁺ 2种离子质量浓度的升高,聚合物的黏度急剧下降。



(a) NaCl

(b) CaCl₂

1—0.2% DTHAP-12;2—0.2% KYPAM

图6 盐离子对聚合物表现黏度的影响

盐使 DTHAP-12 的黏度发生变化的主要原因有:①阳离子屏蔽了聚合物链上的阴离子,使得链上离子基团之间的斥力降低,高分子链卷曲收缩,流体力学体积减小;②盐的加入使得溶剂的极性变强,疏水基团的缔合作用增强,物理交联点变多,使得聚合物的黏度变大。这 2 种作用相互竞争,决定了聚合物的溶液的黏度^[14]。

2.6 岩心流动实验

2.6.1 阻力系数及残余阻力系数

聚合物的阻力系数及残余阻力系数如表 1 所示。

表 1 聚合物的阻力系数与残余阻力系数

岩芯 编号	渗透率/ mD	聚合物 种类	质量分 数/%	黏度/ (mPa·s)	阻力 系数 f_r	残余阻力 系数 f_{rr}
1	473	KYPAM	0.2	30.5	12.87	4.44
2	430	DTHAP-12	0.2	102.8	44.10	8.39

由表 1 可知,DTHAP-12 具有更好的增黏性,能够明显地改善油水流度比,阻力系数 f_r 为 44.10;聚合物分子在多空介质中滞留,调节非均质性达到较低的残余阻力系数 f_{rr} 为 8.39,有利于注入施工。

2.6.2 驱油能力

不同黏度的聚合物驱岩心流动实验结果如表 2 所示。

表 2 聚合物驱岩心流动实验结果

岩芯 编号	聚合物体系	渗透率/ mD	E_1 / %	E_2 / %	EO R/ %
1	1.5 g/L KYPAM	405.3	41.22	48.59	7.37
2	1.5 g/L DTHAP-12	412.8	40.40	53.88	13.48
3	2.0 g/L DTHAP-12	431.84	45.76	60.90	15.14

由表 2 可知,对于相同质量浓度的聚合物体系,DTHAP-12 提高采收率高于 KYPAM;对比不同质量浓度的 DTHAP-12,质量浓度越大,提高采收率的幅度越大。DTHAP-12 提高采收率高的原因是疏水缔合聚合物具有黏弹性,在多孔介质中能够携带部分水流通道的盲孔壁处的原油^[15],同时疏水缔合聚合物具有一定的流体力学体积,在孔喉处起到类似于调剖的作用^[16]。

聚合物段塞驱替的实验结果如表 3 所示。

由表 3 可知,与 KYPAM 相比,DTHAP-12 为聚合物段塞驱替中的第 2 段塞,在相同的质量浓度条件下,可以提高采收率 10.53%,大于 KYPAM 的

3.28%。其主要原因是 DTHAP-12 的缔合作用使得他的水动力体积增大,在孔喉处起到了调剖作用,扩大了波及效率。由表 2、表 3 可知,合成的疏水缔合聚合物 DTHAP-12 发挥了较好的驱替效果,在油田三次采油中具有很大的应用前景。

表 3 聚合物段塞驱替的实验结果

岩芯 编号	注入方案	E_1 / %	E_2' / %	E_2 / %	EO R/ %	EO R'/ %
1	1.5 g/L KYPAM + 1.5 g/L KYPAM	42.3	49.51	52.79	7.21	3.28
2	1.5 g/L KYPAM + 1.5 g/L DTHAP-12	41.9	49.32	59.85	7.42	10.53

注: E_2' 为第 1 次聚合物驱时总的采收率, E_2 为总的采收率, $EO R = E_2' - E_2, EO R' = E_2 - E_2'$ 。

3 结论

(1)丙烯酰胺、丙烯酸、N-苯乙基-N 十二烷基甲基丙烯酰胺共聚合成了疏水缔合聚合物 DTHAP-12,通过红外光谱和扫描电镜表征了聚合物的微观结构和目标产物在一定矿化度下的微观形貌。

(2)对 KYPAM 和 DTHAP-12 2 种聚合物进行了耐温测试,DTHAP-12 表现出了良好的耐温性,加热到 95℃ 仍然具有 72.39% 的黏度保留率,明显高于 KYPAM 的 61.06%。

(3)在 NaCl 质量浓度范围为 (0.8 ~ 8) × 10⁴ mg/L 时,DTHAP-12 对 Na⁺ 表现出明显的盐增稠效应;在 CaCl₂ 质量浓度介于 140 ~ 600 mg/L 时,DTHAP-12 对 Ca²⁺ 表现出一定的盐增稠效应。

(4)DTHAP-12 能够有效地控制流度比,获得较高的阻力系数,水驱至含水率 98% 时,能够大幅度地提高采收率。注入 0.3 PV 的聚合物溶液及后续水驱,提高 15.14% 的原油采收率。在聚合物段塞驱替时,二次注聚 DTHAP-12 能够提高采收率 10.53%,明显优于 KYPAM 的 3.28%。

参考文献

[1] Wever D, Picchioni F, Broekhuis 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.
 [2] Guo Z, Dong M, Chen Z, et al. Dominant scaling groups of polymer flooding for enhanced heavy oil recovery[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 52(2): 911 - 21.

置(首先将 0.03 g 石墨烯置于小石墨坩埚中,然后将 2.8 g Si 粉及装有石墨烯的小坩埚置于密闭的大石墨坩埚中)。然后置于真空热压烧结炉中(型号 ZT-40-20Y),在真空 10^{-3} Pa 下分别升温至 1 200、1 250、1 300℃ 及 1 350℃,保温 6 h,随后随炉冷却至室温。为研究加热时间对实验的影响,在 1 200℃ 加热条件下,加热时间延长至 12 h 制备样品,作为对比实验。

1.2 样品的测试表征

样品的物相组成和晶相结构由 X 射线衍射仪(XRD)(PANalytical X'Pert, 荷兰, 铜靶, 40 kV, 40 Ma)测试得出;样品的形貌和微观结构由场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)(JEOL JSM-7000F, 日本生产)和场发射透射电子显微镜(TEM)(FEI Tecnai F20, USA 生产)观察分析;并用 Raman 光谱仪(Dilor LABRAM-1B, 法国生产)对样品的组成及结构进一步分析。

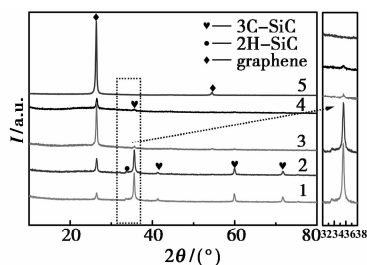
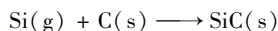
2 结果与讨论

2.1 温度对制备 SiC 纳米颗粒的影响

不同煅烧温度下制备样品的 XRD 图如图 1 所示。图 1 右侧是 $32 \sim 38^\circ$ 的 XRD 局部放大图。 2θ 为 26.38° 处的衍射峰对应石墨烯的(002)晶面, 35.57° 、 41.26° 、 59.89° 、 71.63° 和 75.42° 处的衍射峰分别对应 3C-SiC 相的(111)、(200)、(220)、(311)和(222)晶面(PDF 卡片号:00-001-1119)。此外, 33.53° 处的衍射峰对应着 2H-SiC 相的(100)晶面(PDF 卡片号:00-029-1126)。由图 1 可知,当温度

升高至 1 200℃ 时,样品中开始出现 3C-SiC 的衍射峰,表明样品中有 SiC 相的生成。进一步升至 1 300℃ 时,3C-SiC 衍射峰的强度明显增强,同时还有微弱的 2H-SiC 相衍射峰出现(如 XRD 局部放大图所示),表明在此温度条件下生成了 3C-SiC 和 2H-SiC 两相共存的混晶 SiC。1 350℃ 时,3C-SiC 和 2H-SiC 衍射峰的强度均达到最大,表明此温度条件下最适合 SiC 的生长。

从图 1 可看出,随着煅烧温度从 1 200℃ 升高到 1 350℃,SiC 的衍射峰强度逐渐增强,当温度为 1 200℃,Si 粉高温熔融并转化为气态 Si 原子,然后扩散并吸附于石墨烯表面。相比于石墨烯中心位置完好的价键,Si 更容易吸附在石墨烯边缘的缺陷、悬挂键和自由基上,生成 Si-C 键^[6]。Si-C 键的形成和 C-C 键的断裂同时进行,然后逐渐向石墨烯中心位置扩展。Si 与石墨烯的反应可以用下面的式子表示:



1—1 350℃;2—1 300℃;3—1 250℃;4—1 200℃;5—原料石墨烯

图 1 不同温度下保温 6 h 制备的样品 XRD 图
(右侧为 $32 \sim 38^\circ$ 的 XRD 局部放大图)

(上接第 120 页)

- [3] 姜峰,蒲万芬,杜代军,等.双尾型丙烯酸类疏水缔合共聚物的合成与表征[J].化工学报,2015,66(3):15-20.
- [4] 何江川,廖广志,王正茂.油田开发战略与接替技术[J].石油学报,2012,33(3):519-525.
- [5] 陈锡荣,黄凤兴.驱油用耐温抗盐水性聚合物的研究进展[J].石油化工,2009,38(10):1132-1137.
- [6] 于海洋.绥中 36-1 油田聚合物驱深部液流转向技术研究[D].北京:中国石油大学,2009.
- [7] Liu R, Pu W, Jia H, et al. Rheological properties of hydrophobically associative copolymers prepared in a mixed micellar method based on methacryloxyethyl-dimethyl cetyl ammonium chloride as surfmer[J]. International Journal of Polymer Science, 2014, 10(5):1-15.
- [8] Taylor K C, NASR-EL-DIN H A. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 1998, 19(3): 265-280.
- [9] FENG Y, Billon L, Grassl B, et al. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared

by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine[J]. Polymer, 2005, 46(22):9283-9295.

- [10] 马俊涛,赵林,张熙,等.非离子型疏水缔合聚合物 PBAM 的合成[J].高分子材料科学与工程,2004,20(4):89-92.
- [11] 付美龙,刘传宗,张伟,等.一种新型疏水缔合聚合物的合成及性能评价[J].西安石油大学学报:自然科学版,2013,28(5):92-95.
- [12] 梁小杰,陈鹏,梁兵.一种疏水缔合聚合物的合成及溶液性能[J].精细化工,2013,30(6):680-685.
- [13] Pu W F, Liu R, Wang K Y, et al. Water-soluble core-shell hyperbranched polymers for enhanced oil recovery[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(3):798-807.
- [14] 耿愿,罗辉辉,丁彬,等.无机离子对疏水缔合聚合物溶液行为的影响[J].油田化学,2015,32(2):232-241.
- [15] 侯吉瑞,张凤敏,赵凤兰,等.化学驱微观机理及体系优选实验研究[J].科学技术与工程,2015,15(10):72-82.
- [16] 刘锐,蒲万芬,彭欢,等.超支化缔合聚合物的制备及驱油性能[J].西南石油大学学报(自然科学版),2015,37(2):145-152. ■