

部分水解聚丙烯酰胺/柠檬酸铝体系临界交联浓度的研究*

林梅钦^{1**} 董朝霞¹ 宋锦宏¹ 唐亚林² 李明远¹ 吴肇亮¹

(¹ 石油大学提高采收率研究中心 北京 102249) (² 中国科学院化学研究所分子科学中心 北京 100080)

摘 要 采用落球粘度计、核孔膜过滤、动态光散射(DLS)和²⁷Al-NMR法,研究了高分子量、低浓度的部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)与柠檬酸铝(AlCit)体系形成交联聚合物溶液(LPS)的临界交联浓度.研究表明,HPAM/AlCit体系在聚合物浓度较低时,溶液中主要发生形成交联聚合物线团(LPC)的交联反应,此时形成的是LPS,聚合物浓度增加到某一临界值后,体系中形成线团后,存在线团间的交联,此时形成的是弱凝胶.不同方法所测得的HPAM/AlCit体系的临界交联浓度基本相同,对于粘均相对分子质量为 1.4×10^7 的HPAM,在NaCl浓度为2000 mg/L,交联比20:1时形成的交联体系,其临界交联浓度在200~300 mg/L间.

关键词 聚丙烯酰胺, 柠檬酸铝, 交联聚合物溶液, 交联聚合物线团, 临界交联浓度

部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)与柠檬酸铝(AlCit)形成的交联体系可以用于油田的堵水调剖,改善非均质油层的波及效率,提高原油采收率,该交联体系的性质已引起了广泛的重视^[1-4].当交联体系中聚合物浓度较高时,HPAM与AlCit发生分子间交联反应,形成的体系是网状结构的整体凝胶(Bulk gel),主要用于近井地带的调剖^[5];而当聚合物浓度较低时,HPAM与AlCit发生分子内交联反应,形成交联聚合物线团在水中的分散体系,即交联聚合物溶液(LPS),主要用于油田的深部调剖^[6-10].在整体凝胶与交联聚合物溶液这两种体系之间还存在一种过渡状态的弱凝胶体系,它是HPAM与AlCit反应形成交联聚合物线团后,交联聚合物线团间再发生反应形成的,也可以用于油田堵水调剖.研究表明,交联聚合物溶液比其它两种凝胶具有更好的深部调剖、提高采收率的作用.因此确定交联聚合物溶液与弱凝胶体系间的临界交联聚合物浓度对于HPAM/AlCit交联体系的室内研究和油田现场应用都极为重要.本文采用不同的方法研究了HPAM/AlCit交联体系的临界交联聚合物浓度.

1 实验部分

1.1 实验试剂

HPAM,大庆助剂厂生产,粘均相对分子质量 1.4×10^7 ,水解度25.8%.交联剂柠檬酸铝(AlCit),实验室自制,母液中Al质量浓度为2000

mg/L.氯化钠,分析纯.去离子水,经0.22 μ m的醋酸纤维素微孔滤膜过滤.

1.2 LPS的配制

称取一定量的HPAM母液于烧杯中,依次加入10% NaCl母液、柠檬酸铝母液及适量去离子水,混合均匀,使体系分别含HPAM 50、100、200、300 mg/L,体系中HPAM与AlCit交联比(HPAM与Al的质量比)为20:1,NaCl质量浓度为2000 mg/L,配置好的交联体系在40℃恒温下反应.

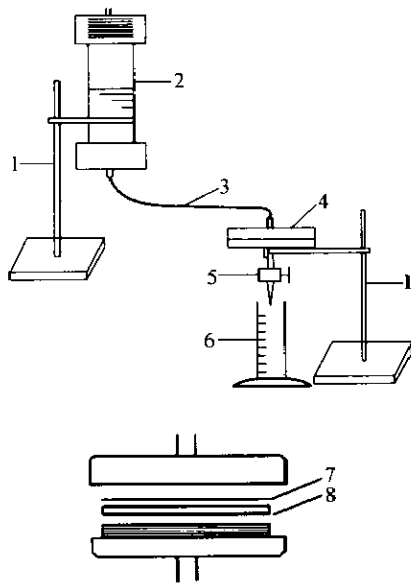
1.3 实验方法

1.3.1 粘度测定 将配制好的HPAM/AlCit交联体系置于落球粘度计中,在 (40 ± 0.1) ℃恒温水浴中反应,测定体系在不同反应时间下的粘度.

1.3.2 自旋-晶格弛豫时间测定 所有的核磁共振实验均在Bruker DMX-300核磁共振波谱仪上完成,²⁷Al共振频率为78.20 MHz,谱宽为46728.97 Hz,实验温度为40℃,累加次数为1196.自旋-晶格弛豫时间用反转恢复法测定.

1.3.3 核孔膜过滤 过滤装置如图1所示,其滤膜夹持器放大如图1中(a)所示.为减小高压差下剪切作用引起交联聚合物线团的变形和滤膜表面的机械滞留,更真实地反应体系中线团的大小,在低压差下过滤LPS.实验中利用高位槽原理,调节盛液容器中液面与滤膜夹持器间高度为20 cm,在此压差(2 kPa)下用1.2 μ m孔径的核孔膜过滤稀释后的LPS,记录每滤出1 mL溶液的时间.

* 2002-11-25 收稿,2002-12-26 修稿;石油大学重质油国家重点实验室开放基金资助项目(基金号 200013);** 通讯联系人



a) Magnification of filtrating membrane holder
Fig. 1 Filtrating installation
1) Iron support; 2) Container; 3) Pipe; 4) Filtrating membrane holder; 5) Valve; 6) Measuring cylinder; 7) Nuclepore membrane; 8) Filtrating membrane bolster

1.3.4 动态光散射(DLS)粒度分析 基于 DLS 技术,用英国 Malvern 公司产的 Zatasizer 2000HS PCS V1.4 型高灵敏度纳米粒度分析仪测定 LPC 的粒度分布. 分析仪采用 He-Ne 光源, 功率 10 mW, 波长 633 nm.

2 结果与讨论

2.1 落球粘度计法

不同聚合物质量浓度下,HPAM/AlCit 交联反应体系粘度随反应时间的变化见图 2. 由图 2 可以看出,当 HPAM/AlCit 交联体系中 HPAM 质量浓度为 100 mg/L 和 200 mg/L 时,交联体系的粘度随反应的进行逐渐降低. 而当交联体系中 HPAM 质量浓度为 300 mg/L 时,随着交联反应的进行,在反应开始一段时间(0~56 h),交联体系的粘度也是随反应的进行逐渐降低,当反应进行到 56 h 后,其粘度是随反应时间的增加而上升. 分子量足够大的线形聚合物分子(如 HPAM),在交联剂(AlCit)作用下,可以发生形成网络状结构的分子间交联反应,也可以发生形成交联聚合物线团的分子内交联反应,并且这两种交联反应过程是类似的,即相互靠近链段上的羧基在交联剂的作用下发生交联反应,使不同的链段桥接起来;不同之处在于两种反应所产生的结果不同,当交联反应

形成网状结构时,反应使体系趋向整体结构,将导致体系粘度逐渐增大;当线型聚合物分子在交联剂作用下形成卷曲收缩的交联聚合物线团时,反应使体系成为分散结构的溶液,并导致体系粘度逐渐下降. 两种反应可同时发生在同一个 HPAM/AlCit 体系中,在反应过程中该体系的粘度变化是两种反应共同作用的结果. 而在其他实验条件一定的状况下,聚合物溶液质量浓度是影响两种反应发生的重要因素.

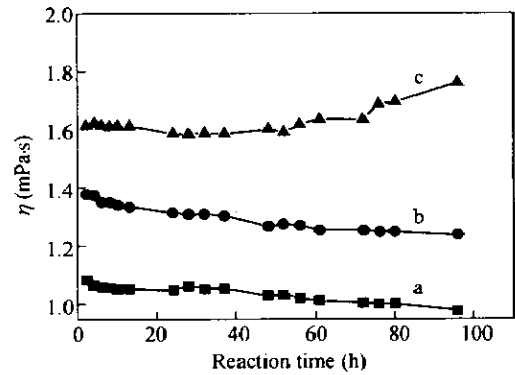


Fig. 2 Viscosity of HPAM/AlCit crosslinking system versus reaction time curve
a)100 mg/L ;b)200 mg/L ;c)300 mg/L

依据反应动力学理论,溶液中起反应的分子(HPAM 和 AlCit)要经过扩散通过溶剂分子(盐水)之后,才能彼此接近发生接触. 当聚合物的质量浓度较低时(100、200 mg/L),聚合物分子线团在整个溶液中呈不均匀分布,且彼此相距较远,由于聚合物分子较大,在溶剂中的扩散能力较弱,因此,溶剂分子限制了聚合物分子线团作远距离移动,而减少了与其他分子线团的碰撞机会,也减少了分子间形成网状结构交联反应的几率;而小分子交联剂在溶液中是均匀分布的,可与同一大分子线团上不同链段上的羧基发生分子内交联反应,形成交联聚合物线团,致使体系粘度降低(见图 1 中 a、b). 因此,低聚合物质量浓度的 HPAM/AlCit 反应体系中,主要生成大量交联聚合物线团在水中的分散体系. 本实验条件下,大庆生产的 HPAM 质量浓度为 100~200 mg/L 的 HPAM/AlCit 体系形成上述交联聚合物溶液(LPS),落球粘度计测得体系的粘度随反应时间的延长而降低.

聚合物质量浓度继续增加(HPAM 质量浓度为 300 mg/L),溶液中聚合物分子开始相互靠近,使得整个溶液中的链段分布相对趋于均一,小分

子交联剂柠檬酸铝加入后,便可以与任意相邻高分子链上的羧基发生交联反应,溶液中可发生局部网状交联反应,此时交联体系中形成交联聚合物线团的交联反应(分子内交联)与形成局部网状结构的交联反应(分子间交联)可同时发生,形成介于 LPS 与网状结构凝胶体系之间的过渡状态的体系即弱凝胶体系. HPAM 质量浓度为 300 mg/L 交联体系在反应初期粘度随反应进行而降低,是由于 HPAM 与 AlCit 形成分子内交联反应占主导的结果. 随着反应的继续进行,生成的交联聚合物线团数量进一步增加,相互靠近的 LPC 之间可进一步发生分子间交联反应,因此,反应后期交联体系中 HPAM 与 AlCit 分子间交联反应占主导地位,交联体系粘度随反应进行而上升. 在本实验条件下,大庆生产的 HPAM 质量浓度为 300 mg/L 的 HPAM/AlCit 体系形成上述过渡状态的体系,反应过程中,体系粘度的变化是两种交联反应共同作用的结果. HPAM/AlCit 交联体系的临界交联浓度是指体系从 LPS 转变成弱凝胶的聚合物浓度,即 LPC 刚好紧密堆积时的聚合物浓度,因此落球粘度计测得 HPAM 与 AlCit 交联反应时形成交联聚合物溶液的临界交联浓度在 200~300 mg/L 之间.

2.2 核磁共振法

核的自旋-晶格弛豫时间主要来自于核之间的偶极-偶极相互作用的贡献,与原子间的相互作用大小直接相关,与聚合物分子链运动快慢有关. 在反转恢复(Inversion-Recovery)实验中,谱线强度随时间的衰减为:

$$I(t) = \sum_{i=1}^n I_{0i} \left(1 - 3 \times \exp\left(-\frac{t}{T_{1i}}\right) \right)$$

其中 t 为延迟时间, T_{1i} 为第 i 组分的自旋-晶格弛豫时间, $I(t)$ 为时间 t 时的总磁矩, I_{0i} 为第 i 组分的初始磁矩, n 为具有不同弛豫环境的组分数目. 用 ^{27}Al 核磁共振波谱跟踪 40℃ 下 HPAM/AlCit 交联体系的反应过程,对实验所获得的弛豫曲线进行非线性拟合,不同聚合物浓度下 HPAM 与 AlCit 发生交联反应后形成的交联态 Al 的自旋-晶格弛豫时间 T_{13} 随反应时间的变化见图 3. 由图 3 可以看出,在聚合物质量浓度为 100 mg/L 和 200 mg/L 的 HPAM/AlCit 形成的交联体系中, HPAM 与 AlCit 反应后所形成的交联态 Al 的自旋-晶格弛豫时间 T_{13} 随反应时间的增加而降低,而聚合物质量浓度为 300 mg/L 时, HPAM 与 AlCit 反应后所形成的交联态 Al 的自旋-晶格弛豫时间随反应时间

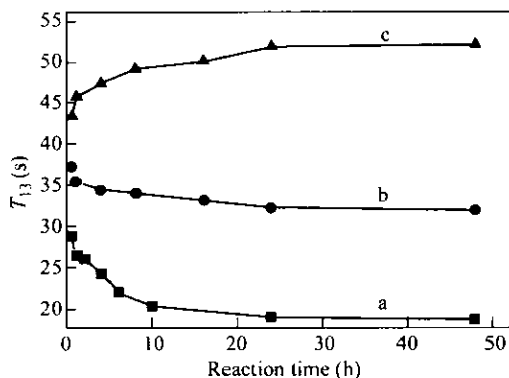


Fig. 3 Spin-lattice relaxation time of HPAM/AlCit crosslinking system versus reaction time curve
a) 100 mg/L ; b) 200 mg/L ; c) 300 mg/L

的延长而升高.

对于聚合物质量浓度为 100 mg/L 和 200 mg/L 的交联聚合物体系,由于反应过程 HPAM 与 AlCit 发生了以分子内交联为主的反应,使得交联聚合物线团收缩,交联聚合物分子链运动加快,所以交联态 Al 的自旋-晶格弛豫时间(T_{13})在反应过程中逐渐减小. 而聚合物质量浓度为 300 mg/L 的交联聚合物体系,由于反应过程中 HPAM 与 AlCit 除发生了分子内交联的反应形成交联聚合物线团外,还发生了交联聚合物线团间交联的反应,使得交联聚合物线团交叠,交联聚合物分子链运动减慢,所以交联态 Al 的自旋-晶格弛豫时间(T_{13})在反应过程中逐渐升高. 从 HPAM/AlCit 交联体系中交联态 Al 的自旋-晶格弛豫时间(T_{13})随反应时间的变化规律,可以看出 HPAM 质量浓度在 300 mg/L 以下, HPAM 与 AlCit 反应形成的交联体系是交联聚合物溶液,而 HPAM 质量浓度在 300 mg/L 以上时, HPAM 与 AlCit 反应形成的交联体系为弱交联凝胶. 因此,由 NMR 法测得的结果可以判断, HPAM 与 AlCit 交联反应时形成交联聚合物溶液的临界交联浓度在 200~300 mg/L 之间.

2.3 核孔膜过滤法

将不同浓度聚合物与交联剂 AlCit 经过 40℃ 下 7 天反应后所形成的体系用 0.2% 的盐溶液稀释至 HPAM 浓度为 1 mg/L,用 1.2 μm 的核孔膜过滤,结果如图 4 所示. 由图 4 可知,聚合物浓度在 50~200 mg/L 范围内,随着聚合物浓度的增高,交联聚合物体系的过滤速度基本相同,说明在此聚合物浓度下交联聚合物体系中 HPAM 与 AlCit 反应所形成的交联聚合物线团(LPC)尺寸基本相

同,HPAM 与 AlCit 发生分子内交联反应,形成交联聚合物溶液.当聚合物浓度增大到 300 mg/L 时,交联聚合物体系的过滤速度明显减慢,说明溶液中 LPC 明显增大,即 HPAM 与 AlCit 除发生分子

内交联反应外还发生了分子间交联反应,形成弱凝胶.因此,核孔膜过滤法测得 HPAM 与 AlCit 交联反应时形成交联聚合物溶液的临界交联浓度在 200 ~ 300 mg/L 之间.

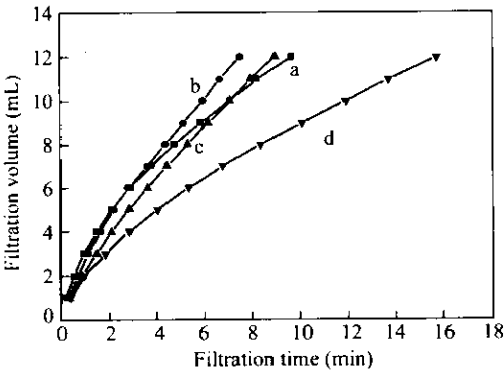


Fig. 4 Filtration volume versus filtration time curve with different polymer concentrations
a) 50; b) 100; c) 200; d) 300/mg L⁻¹

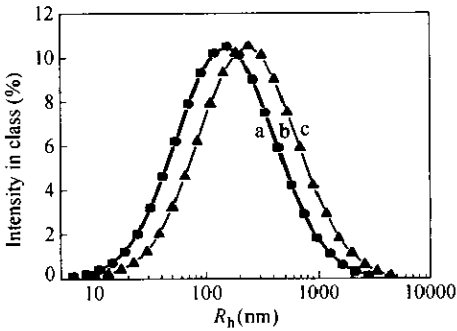


Fig. 5 The size distribution of LPC with different polymer concentrations
a) 100; b) 200; c) 300/mg L⁻¹

2.4 动态光散射法

聚合物在不同浓度下与 AlCit 反应后形成的交联体系的粒度分析结果如图 5 所示. HPAM 浓度由 100 mg/L 增大到 200 mg/L 时,动态光散射测得 HPAM 与 AlCit 反应所形成的交联聚合物线团(LPC)尺寸变化不大,表观流体力学半径 R_h 由 238 nm 变为 246 nm. HPAM 浓度增大到 300 mg/L

时,LPC 尺寸明显增大, R_h 为 379 nm,这是由于 HPAM 浓度增大时,HPAM 与 AlCit 反应所形成的 LPC 间发生了交联反应,使 LPC 尺寸增大.因此,用动态光散射法测得 HPAM 与 AlCit 交联反应时形成交联聚合物溶液的临界交联浓度在 200 ~ 300 mg/L 之间,与粘度法、NMR 法及核孔膜过滤法所测的实验结果一致.

REFERENCES

1 Lin Meiqin(林梅钦),Li Mingyuan(李明远),Peng Bo(彭勃). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),1999,(5):606 ~ 611

2 Ji Shuling(纪淑玲),Peng Bo(彭勃),Lin Meiqin(林梅钦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2000,(1):65 ~ 68

3 Zhang Xi(张熙),Huang Ronghua(黄荣华),Xu Xi(徐僖). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2001,(1):8 ~ 12

4 Dong Zhaoxia(董朝霞),Wu Zhaoxiang(吴肇亮),Lin Meiqin(林梅钦). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(4):493 ~ 497

5 Needham R B,Threlkeld C B,Gall J W. SPE 4747,1974,139 ~ 147

6 Fletcher A J P,Flew S,Forsdyke I N. J Pet Sci Eng,1992,7:33 ~ 43

7 Fielding R C,Gibbons D H,Legrand F P. SPE 27773,1994,433 ~ 443

8 Mack J C,Smith J E. SPE 27780,1994,527 ~ 539

9 Smith J E,Mack J C. SPE 35352,1996,67 ~ 77

10 Li Mingyuan(李明远),Lin Meiqin(林梅钦),Zheng Xiaoyu(郑晓宇). Oilfield Chemistry(油田化学),2000,17(2):144 ~ 147

THE STUDY OF THE CRITICAL CROSSLINKING CONCENTRATION FOR HPAM/AlCit SYSTEM

LIN Meiqin¹, DONG Zhaoxia¹, SONG Jinhong¹, TANG Yalin², LI Mingyuan¹, WU Zhaoliang¹

(¹ Enhanced Oil Recovery Research Center, University of Petroleum, Beijing 102249)

(² Center of Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The critical crosslinking concentration of linked polymer solutions (LPS) formed by low concentration and high molecular weight partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) and aluminum citrate (AlCit) was investigated by using dynamic viscosimetry, nuclear pore membrane, dynamic light scattering and ²⁷Al-NMR measurements. The experimental results show that the viscosity and spin-lattice relaxation time ($T_{1\rho}$) of HPAM/AlCit crosslinking systems decrease with reaction time in low concentrations (the concentration of HPAM is between 100 mg/L and 200 mg/L) and increase with reaction time in a high concentration (300 mg/L). The results measured by dynamic light scattering show that the mean hydrodynamic radius of linked polymer coils (LPC) is about 238 nm and 246 nm with HPAM concentrations of 100 mg/L and 200 mg/L in the solution, respectively. The filtration velocity of the LPS with HPAM concentrations of 100 mg/L and 200 mg/L in the solution is almost the same. The mean hydrodynamic radius of LPC is about 379 nm in the LPS with HPAM concentrations of 300 mg/L, and the filtration velocity of the LPS is lowered obviously. These results indicate that the linked polymer solution is formed by intra-molecular crosslinking of HPAM and AlCit forming linked polymer coils in the system of lower concentration. When the polymer concentration of HPAM/AlCit system is increased to a critical concentration, the weak gel is formed by crosslinking of LPC. The critical crosslinking concentration of LPS is between 200 mg/L and 300 mg/L for the system made up of HPAM molecular weight 1.4×10^7 and NaCl concentration 2000 mg/L. The critical crosslinking concentrations of the linked polymer solution measured by different methods are consistent with each other.

Key words Partially hydrolyzed polyacrylamide, Aluminum citrate, Linked polymer solution, Linked polymer coil, Critical crosslinking concentration