

疏水缔合效应对聚丙烯酰胺类水溶液结构和流变性质的影响*

孙焕泉¹ 张坤玲² 陈 静² 曾胜文¹ 平郑骅² 许元泽^{2**}

(¹ 中国石化胜利油田地质科学研究院 东营 257015)

(² 聚合物分子工程教育部重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

摘 要 以聚合物驱油为背景,研究了部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)和缔合型部分水解聚丙烯酰胺(AHPAM)水溶液的结构与流变性质的差别.通过粘度法和静态激光光散射法得到了所分析的聚丙烯酰胺的分子量,用动态激光光散射法和粘度法分析了特定 AHPAM 分子缔合形态,并用流变学法测定了 AHPAM 在地层温度与矿化度条件下的线性粘弹性与非线性流变特性.着重讨论了临界缔合浓度的概念,研究了结构和流变性质的关系,以及分析了缔合对聚合物驱油的可能影响.实验结果表明,AHPAM 水溶液在宽浓度范围存在分子缔合;一般临界缔合浓度的概念实际反映在进入亚浓溶液范围分子间缔合的效应,剪切速率约为 10 s^{-1} 时,剪切粘度突降数倍,反映缔合结构在剪切场中的变化,该现象在高缠结浓度下较不明显;拉伸粘度随拉伸速率变化与 HPAM 定性不同,该拉伸特性反映了疏水缔合近程作用的本质.

关键词 缔合型部分水解聚丙烯酰胺, 临界缔合浓度, 流变性, 强化采油, 聚合物驱油

在强化采油过程中,聚丙烯酰胺(PAM)是得到最大规模应用的水溶性高分子,其中,最成功的还属部分水解聚丙烯酰胺类(HPAM)高分子体系.为进一步提高 HPAM 的驱油效果,须对 HPAM 大分子结构进行改进,其一是提高分子量^[1],但过高的分子量不但增加聚合反应难度,也难以进行溶解和使用;其二是提高水解度^[2],用水解得到的羧基带电基团之间的静电斥力增大高分子的流体力学半径,从而得到更强的增粘效果,但是在高矿化度的环境下,由于高离子强度的屏蔽,链段间静电斥力大大减弱,这一优点也不显著.高温不但降粘,也加速水解,使 HPAM 失效.此外由于采油过程的复杂性,需要开发一系列牌号的 HPAM 驱油剂,以满足千差万别的地层的要求.近年来,使 HPAM 单体与疏水单体共聚得到的新型驱油剂缔合型部分水解聚丙烯酰胺(AHPAM)受到重视^[3-7].其基本原理是利用疏水基团之间的相互作用使高分子间进一步形成缔合的超分子结构.这种结构比较不受高温和高矿化度条件的影响^[8],以期用较少的聚合物投入量获得更高的驱油效果.这方面的初步工业实践效果往往好坏参半,因此对于 AHPAM 的详细结构表征和反映驱油过程的流变行为的基本研究显得更为重要,但完整的数据还比较缺乏.我们认为,弄清结构与流

变性质的关系,即进行结构流变学的研究十分关键.本文对 HPAM 和 AHPAM 进行对照性研究,用各种手段表征其结构,并研究在矿化水中的线性、非线性剪切流变性质和收敛流拉伸特性.基于结构和流变性质的关系,探讨这类聚合物的分子设计 and 应用前景.

1 实验部分

1.1 试样

HPAM 是驱油用的工业产品. AHPAM 是西南石油学院研制的丙烯酰胺/丙烯酸钠/十八烷基二甲基烯丙基氯化铵共聚物,水解度约为 20%,极性单体含量约为 2%.

1.2 粘度法测聚丙烯酰胺的分子量

将聚合物试样配制在 1 mol/L 的 NaNO_3 溶液中,浓度为 0.5 g/L ,静置 24 h 待体系均一稳定后,置于 30°C 恒温槽中,用乌氏粘度计测定溶剂和样品溶液的流出时间.以增比粘度 η_{sp}/c 和比浓对数粘度 $\ln\eta_r/c$ 对 c 作图.将曲线外推至 $c \rightarrow 0$,截距应重合于一点,其值等于溶液的特性粘度 $[\eta]$.由特性粘度与分子量的关联公式^[9], $[\eta] = 3.73 \times 10^{-2} M^{0.66}$,即可计算出分子量.

* 2005-04-22 收稿, 2005-07-14 修稿;胜利油田资助项目(合同号 2217)和国家自然科学基金(基金号 20394005)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: yunazexu@fudan.edu.cn

1.3 静态激光光散射法(SALS)测聚丙烯酰胺的重均分子量

将聚合物试样配制在 1 mol/L 的 NaNO_3 溶液中,浓度为 1 g/L,静置 24 h.用英国 Malvern 公司的 Autosizer 4700 激光光散射仪在 25℃ 进行测量,以甲苯为参比液体测定不同散射角对应的散射光强度,保持测量浓度在 0.01 ~ 0.1 g/L.由 Zimm 图的纵坐标交点的倒数得到高分子的重均分子量 M_w .

1.4 动态激光光散射法(DLS)测定溶液中聚丙烯酰胺分子形态

将聚合物试样配制在 1 mol/L 的 NaNO_3 溶液中,浓度为 0.3 g/L,静置 24 h.用英国 Malvern 公司的 Autosizer 4700 激光光散射仪在 25℃ 进行测量.

1.5 粘度法测定 AHPAM 分子临界缔合浓度

将 AHPAM 试样溶于地层矿化水(表 1)中,静置 24 h 后,置于 80℃ 恒温,由乌氏粘度计测定溶液的比浓对数粘度 $\ln \eta_r/c$ (浓度范围在 0.01 ~ 1 g/L).

Table 1 Composition of the brines for experiments (g/L)					
No.	CaCl_2	MgCl_2	NaCl	KCl	NaHCO_3
s1	1.143	0.404	16.99	0.060	0.734
s2	1.939	0.679	28.95	0.029	1.248

1.6 流变性的表征

样品溶液的剪切流变性是用 TA 公司的同轴圆筒式 ARES 流变仪在 80℃ 测得.表观拉伸流动特性采用收敛流动的方法得到,仪器为自制气动式控压流变仪,采用 90 度收敛口,流出孔径 $R = 0.25 \text{ mm}$,测试温度为 25℃.实验配制试样质量浓度分别为 1%、0.5%、0.2%、0.1%,溶解在两种矿化水(表 1)中.

2 结果与讨论

2.1 粘度法与静态光散射法所得分子量对比

比较粘度法与静态光散射法所得数据(表 2),测得的 HPAM 分子量数值基本接近,而光散射测定的 AHPAM 的重均分子量数值远大于粘度法所得数值,这种差别可能与 AHPAM 样品溶液中存在缔合形态有关.由于这里测得的 AHPAM 粘均分子量是由 PAM 的粘度-分子量公式得到的,难以下定量结论.不过 McCormick 和 Johnson 从激光荧光实验发现疏水缔合发生的浓度远低于粘度开始上升的浓度^[10].

Table 2 The molecular weight measured by two different methods

Sample	$M_v(\text{visco})$	$M_w(\text{SALS})$	Difference(%)
HPAM	1.174×10^7	1.176×10^7	0.2
AHPAM	3.248×10^6	1.187×10^7	265

2.2 动态激光光散射法和粘度法分析聚丙烯酰胺分子缔合形态

2.2.1 聚丙烯酰胺样品 DLS 谱图 由图 1 可知,HPAM 样品在溶液中不存在缔合体,只出现一个峰.而 AHPAM 样品则在同 PAM 类似峰以上出现明显大颗粒散射峰,说明 AHPAM 样品的较稀溶液中存在大分子缔合体^[11],其直径约为单分子的 3 倍,即体积为 20 多倍.图中分别以数量(number)和体积(volume)为权重对散射粒子尺寸作图,显然在体积分布中大散射颗粒的散射峰面积要明显高于对应的数量分布.

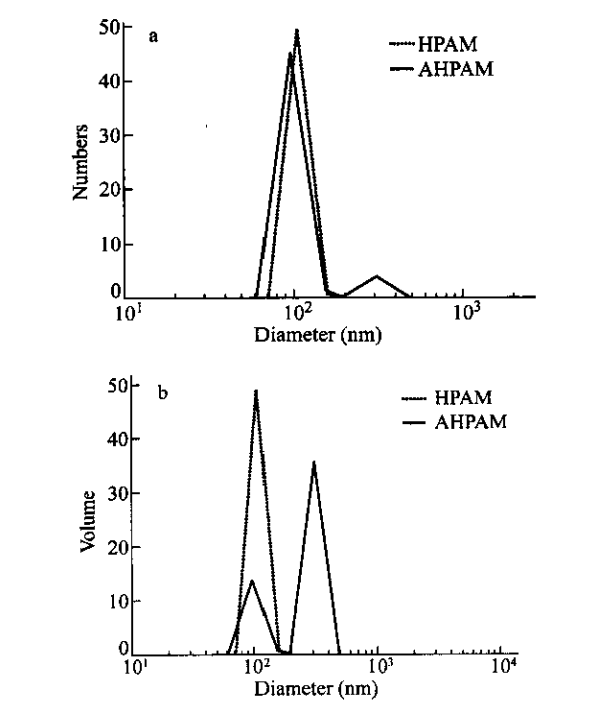


Fig. 1 Number(a) and volume(b) distribution of PAM solutions(0.3 g/L) by DLS

2.2.2 缔合型聚丙烯酰胺的浓度依赖性 在肯定了 AHPAM 溶液中存在分子缔合体的条件下,进一步用粘度法在模拟地层的矿化度和温度下进一步测量其比浓对数粘度 $\ln \eta_r/c$ 随浓度的变化,得到的实验数据作 $\ln \eta_r/c-c$ 图(图 2).因为 $\ln \eta_r/c$ 反映流体力学体积,可以更灵敏地反映这种依赖性的变化.

由 $\ln \eta_r/c-c$ 图中发生的转折可能反映了在亚

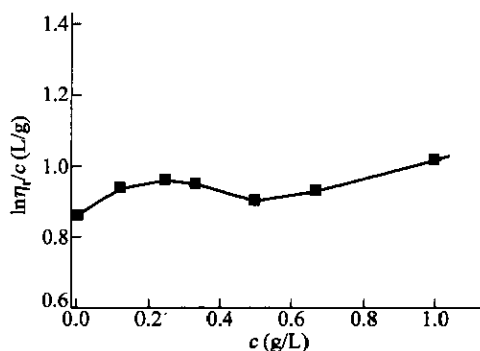


Fig. 2 $\ln \eta_0/c$ at different concentrations of AHPAM

浓溶液中高分子线团的聚集状态^[12,13].通常,在较稀溶液中 $\ln \eta_0/c$ 反映了单独高分子线团的流体力学尺寸.随溶液浓度增大,该尺寸会有所收缩,这也是溶液理论和荧光激基复合物实验证实的^[10,13],但浓度增加也使高分子线团发生分子间缔合而进入缠结范围,从而粘度突增.显然,疏水缔合效应会使表观分子量增加很多,从而使亚浓溶液范围及其向浓溶液的转化向低浓度方向移动,因此观察到在该浓度下类似分子量的 HPAM 尚未达到的转折浓度.由此看来,一般称谓的临界缔合浓度^[14~16]并非从非缔合到缔合的转变,而是进入亚浓溶液发生分子间缔合,这种缔合形成的瞬时交联网使亚浓溶液向浓溶液的转变提前到达.本工作中的 AHPAM 分子在模拟地层水环境中的临界转变浓度范围为 0.2 ~ 0.5 g/L.

2.3 缔合型聚丙烯酰胺的流变表征

2.3.1 线性粘弹性 图 3 是不同浓度 HPAM 和 AHPAM 样品溶液在 s1 矿化度下动态粘度随频率的变化.由图可以看出,两种溶液的动态粘度随浓度的增加表现出依次增高的特性,较高浓度溶液表现出明显的剪切变稀,而在较稀浓度下(0.2%),HPAM 样品溶液的剪切变稀现象已不明显.而在相同浓度下,AHPAM 与 HPAM 相比,其动态粘度更大,剪切变稀更加明显,即使在较低浓度和较低剪切速率下仍表现出明显的剪切变稀,说明特征松弛时间较长,运动单元尺度较大,这正是聚合物分子间缔合的特征.在 s2 矿化水中也有相同的结论.

2.3.2 稳态剪切流变特性 一般高分子溶液的小振幅动态粘度在不同浓度下接近稳态剪切粘度,由于动态实验精度较高,往往可以用于比较各种因素对粘度的影响.但对于 AHPAM,大形变剪切具有特异效果.

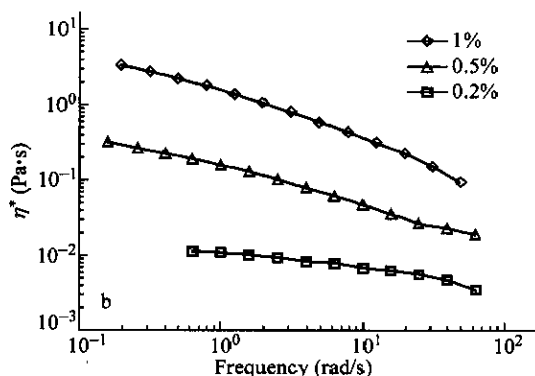
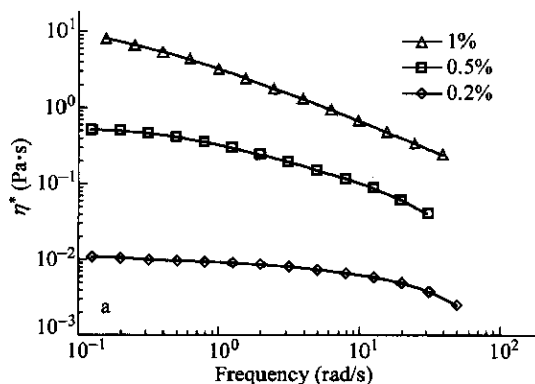


Fig. 3 Dynamic viscosity as a function of frequency for different concentrations of HPAM (a) and AHPAM (b) in brine s1

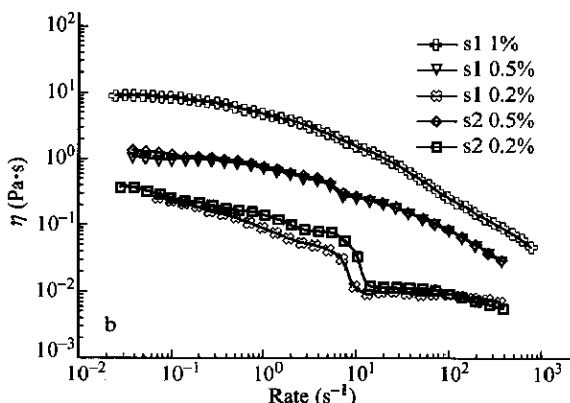
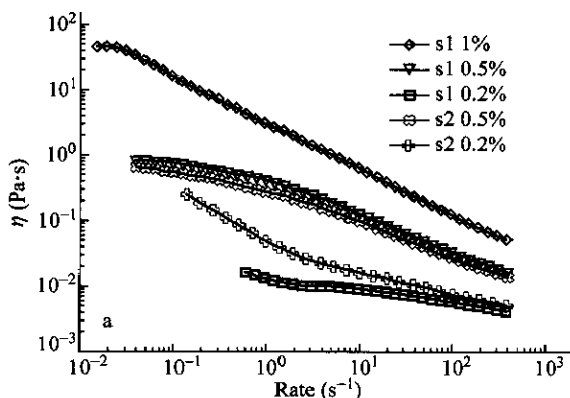


Fig. 4 Apparent viscosity versus shear rate at different concentrations for polymers (a HPAM, b AHPAM) in brines (s1, s2)

图4是HPAM和AHPAM样品溶液在不同浓度不同矿化度(表1)下的稳态剪切测试结果.可以看出HPAM在高矿化盐水中呈现平滑的剪切变稀,注入浓度为0.2%的样品在高温高矿化度时,增粘效果已很有限.而矿化度的变化对AHPAM溶液影响很小,说明AHPAM耐盐性较好.值得注意的是,粘度在切速率约为 10 s^{-1} 时,突降数倍,反映缔合结构的破散,该现象在高浓度下不明显,因为缠结网已较为完善.矿化度对高浓度($>0.5\%$)HPAM和AHPAM水溶液影响很小.在通常注入浓度为0.2%时,各种体系的增粘效果约为10倍.

2.3.3 拉伸特性 若忽略锥形收敛流场中的剪切变稀,表观拉伸粘度与压力降的关系^[17]为:

$$\eta_E \propto (\Delta P/\dot{\gamma})^2$$

其中, $\dot{\gamma} = \frac{4\dot{V}}{\pi R^3}$, 式中 $\dot{V}$ 为体积流量, R 为收敛口半径, ΔP 为实验测定的压力降,计算得到 $(\Delta P/\dot{\gamma})^2$,然后用 $(\Delta P/\dot{\gamma})^2$ 与出口处的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 作图,由此得到了两种聚合物溶液的拉伸特性.

图5是HPAM和AHPAM样品溶液在不同浓度不同矿化度下的拉伸流特性.从图中可以看出两种样品的拉伸性质有显著的不同,HPAM拉伸粘度随速率增大显著上升;而AHPAM溶液在同浓度下则表现出较小的拉伸粘度,随拉伸速率增大,拉伸粘度增加很少,在较高浓度(0.5%),随着拉伸速率的增加反而下降.两种矿化度对HPAM与AHPAM拉伸性质的影响很小.缔合型高分子特异结构造成其反常拉伸特性,可以理解为有别于一般柔性高分子的拉伸熵弹性,缔合型高分子中的疏水缔合相互作用是近程相互作用,在拉伸流动中一旦被拉开,就不易恢复,结构消散与熵弹性增加的效果相互抵消,使拉伸粘度随速率不增反降.

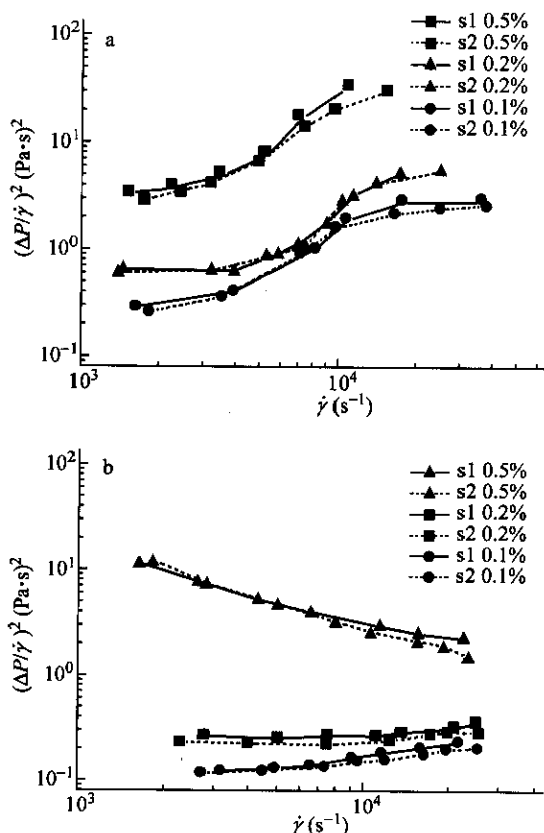


Fig. 5 Elongational characteristics at different concentrations for HPAM (a) and AHPAM (b) in brine (s1, s2)

综合分析,就聚合物驱油的应用而言,与HPAM相比,AHPAM的优点是在二者的分子量相近的情况下,粘度较高,增稠效果较明显;在高速注入时(剪切速率大于 10 s^{-1}),其粘度会有显著下降,使注入压力减小,而且在高矿化度下的粘度损失也较小.而缺点是该聚合物的溶解性能较差,溶解时残留物较多,容易堵塞多孔介质;由于拉伸粘度较小,在高渗透率地层中流体力学阻力和滞留效应受影响,改善吸水剖面的效果可能会较小.因而,有待于我们对渗透率降低和残余阻力系数,以及吸附性作进一步深入的研究.

REFERENCES

- 1 Wu Wenxiang(吴文祥), Hou Jinli(侯吉瑞), Zhang Yunxiang(张云祥), Li Caihong(李彩虹), Hu Jingbang(胡靖邦). Oilfield Chemistry(油田化学), 1996, (3): 244 ~ 247
- 2 Kong Boling(孔柏岭), Luo Jiuming(罗九明). Petroleum Exploration and Development(石油勘探与开发), 1998, (6): 67 ~ 69
- 3 Volpert E, Selb J, Candau F. Polymer, 1998, 39: 1025 ~ 1033
- 4 Tirtaatmadja V, Tam K C, Jenkins R D. Macromolecules, 1997, 30: 3271 ~ 3282
- 5 Hill A, Candau F, Selb J. Macromolecules, 1993, 26: 4521 ~ 4532
- 6 Cui Ping(崔平), Ma Juntao(马俊涛), Huang Ronghua(黄荣华). Oilfield Chemistry(油田化学), 2001, (2): 159 ~ 162
- 7 Wang Jian(王建), Deng Yan(邓焰), Feng Yujun(冯玉军), Luo Pingya(罗平亚). Oilfield Chemistry(油田化学), 1999, (2): 1 ~ 7

- 8 Taylor K C, Nasr-El-Din H A. *J Petro Sci Eng*, 1998, 19: 265 ~ 280
- 9 Wang W, Bo S Q, Qin W. *Intern J Biol Macromol*, 1991, 13: 281 ~ 286
- 10 McCormick C L, Johnson C B. Structurally tailored macromolecules for mobility control in enhanced oil recovery. In: Stahl G A, Schulz D N, eds. *Water-Soluble Polymers for Petroleum Recovery*. New York: Plenum Press, 1988. 161 ~ 180
- 11 Klucker R, Munch J P, Schosseler F. *Macromolecules*, 1997, 30: 3839 ~ 3848
- 12 Cheng R S. *Polymers and Organic Solids*. Beijing: Science Press, 1997. 69 ~ 78
- 13 Qian R Y. Excimer studies of polymer solutions over the entire concentration range. In: Lee L H, ed. *New Trends in Physics and Physical Chemistry of Polymers*. New York: Plenum Publishing Corporation, 1989. 128 ~ 137
- 14 Qian J W, Li J, Yang Y S, Qi G R. *Chinese Journal of Polymer Science*, 1998, 16: 327 ~ 331
- 15 Li Linhui(李林辉), Guo Yongjun(郭拥军), Luo Pingya(罗平亚), Liu Jun(刘俊), Xu Chunmei(徐春梅). *Chinese Journal of Applied Chemistry* (应用化学), 2003, (11): 1048 ~ 1051
- 16 Ren K, Jiang G Y, Xu C M, Lin M Q. *Chinese J Chem Eng*, 2005, 13(2): 266 ~ 270
- 17 Xu Yuanze(许元泽). *Polymer Structural Rheology(高分子结构流变学)*. Chengdu(成都): Sichuan Education Press(四川教育出版社), 1988. 100 ~ 101

EFFECT OF HYDROPHOBIC ASSOCIATION ON STRUCTURE AND RHEOLOGICAL BEHAVIORS OF POLYACRYLAMIDE BASED AQUEOUS SOLUTIONS

SUN Huanquan¹, ZHANG Kunling², CHEN Jing², ZENG Shengwen¹, PING Zhenghua², XU Yuanze²

(¹ Geological Scientific Research Institute Shengli Oilfield, SINOPEC, Dongying 257015)

(² Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers of Ministry of Education, Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Partial hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) and associating partial hydrolyzed polyacrylamide (AHPAM) were compared focusing on the structure and rheology relations, which play important roles in enhanced oil recovery. The molecular associating state in AHPAM aqueous solutions is studied in terms of molecular weight measured by intrinsic viscosity and static light scattering method, associate size and behaviors by the dynamic light scattering and viscosity method, as well as the rheological properties at various concentrations, temperature and salinity. The results on AHPAM aqueous solution reveal that the association exists in broad concentrations. It is suggested that the concept of critical association concentration should be related to the range of semi-dilute to entangled region rather than the starting concentration of hydrophobic association. The change of the associating structure under shear was reflected in the shear viscosity which dropped down suddenly, when the shear rate was up to 10 s^{-1} , but this phenomenon became less evident at highly entangled concentrations. In addition, the elongational viscosity of AHPAM in converging flow decreased with flow rate and also reflected the intrinsic feature of short range interaction of the association. The relevant influences of polymeric hydrophobic association on the enhanced oil recovery were discussed.

Key words Associating partial hydrolyzed polyacrylamide, Critical association concentration, Rheology, Enhanced oil recovery, Polymer flooding