

# Study of Performance Changes of Polymer Flooding Agent (I)\*

## —Study of Thermal Stability of Polymer Flooding Agent

Yuejun Zhu

State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, CNOOC Research Institute, Beijing  
Email: zhuyj3@cnooc.com.cn

Received: Apr. 18<sup>th</sup>, 2013; revised: May 24<sup>th</sup>, 2013; accepted: Jun. 8<sup>th</sup>, 2013

Copyright © 2013 Yuejun Zhu. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Abstract:** The effect of aging time, water salinity, and aging temperature on the structure and aqueous behavior of the water-soluble hydrophobically associating polymer is investigated by FTIR, DLS, rheological and fluorescence technologies. The influence of macromolecular composition and conformation on intermolecular entanglement and hydrophobically associating are explored. For different salinities, the thermal degradation binary kinetic equation with aging time and temperature are established. The results show that after shearing, the thickening effect will rise up in a certain time, due to the hydrophobically associating structure. And the thickening property is enhanced by moderate increase of hydrolysis level caused by aging effect.

**Keywords:** Polymer Flooding Agent; Thermal Stability; Fluorescence; Dynamic Light Scattering; Infrared Spectroscopy

# 聚合物驱油剂的性能变化规律研究(I)\*

## ——聚合物驱油剂的热稳定性研究

朱玥珺

中海油研究总院海洋石油高效开发国家重点实验室, 北京  
Email: zhuyj3@cnooc.com.cn

收稿日期: 2013年4月18日; 修回日期: 2013年5月24日; 录用日期: 2013年6月8日

**摘要:** 本文采用红外、动态光散射、流变、荧光技术, 研究了老化时间、模拟水矿化度、老化温度对水溶性疏水缔合聚合物本体结构和溶液性质的影响, 探讨了分子组成、构象变化对分子间缠结、疏水缔合等结构的作用, 建立了不同矿化度下水溶性疏水缔合聚合物溶液的温度、老化时间相关的热降解二元动力学方程。实验结果表明, 疏水缔合结构的存在使其在发挥抗盐、增稠作用时能够经受一定时间的考验, 老化引起的水解程度的适度增加反而有利于聚合物的增粘性。

**关键词:** 聚合物驱油剂; 热稳定性; 荧光; 动态光散射; 红外

## 1. 引言

水溶性疏水缔合聚合物已成为当今高分子材料

科学研究的新热点之一, 它是指在聚合物亲水性大分子链上带有少量疏水基团的一类水溶性聚合物, 其溶液特性与一般聚合物溶液大相径庭<sup>[1-3]</sup>。在水溶液中, 此类聚合物的疏水基团由于疏水作用而发生聚集, 使

\*资助信息: “十二五”国家重大专项项目 24 课题 4 “海上稠油化学驱油技术”项目 (2011ZX05024-004)。

大分子链产生分子内和分子间缔合。当聚合物浓度高于某一临界浓度(临界缔合浓度)后,大分子链通过疏水缔合作用聚集,形成以分子间缔合为主的超分子结构——动态物理交联网络,流体力学体积增大,溶液粘度大幅度升高<sup>[4]</sup>。在高剪切作用下,疏水缔合形成的动态物理交联网络被破坏,溶液粘度下降,剪切作用降低或消除后大分子链间的物理交联重新形成,粘度又将恢复,不发生一般相对高分子质量的部分水解聚丙烯酰胺在高剪切速率下的不可逆机械降解<sup>[5,6]</sup>。这些特殊的性质使得水溶性疏水缔合聚合物可在许多领域得到应用,如作为石油三次采油的驱油剂、化妆品和涂料的增粘剂、水处理剂、磨擦减阻剂、流度控制剂等<sup>[7-9]</sup>。

目前,丙烯酰胺基的水溶性疏水缔合聚合物在渤海稠油油田聚合物驱现场试验中取得增油降水的显著效果<sup>[10]</sup>。对驱替剂来说,溶液的流变性和热稳定性是非常重要的。聚合物在提高原油采收率中的作用是增加水相粘度、提高波及系数为主<sup>[11-16]</sup>,但是也存在着很多问题。聚合物注入油层后,在高温条件下会发生热降解和进一步水解,破坏聚合物的稳定性,大大降低聚合物的驱油效果<sup>[17-19]</sup>。因此驱油剂不仅应有较强的增粘性,同时也有较好的稳定性,从而使聚物流变性能研究中对其长期稳定性的考察显得尤为重要。

本工作利用红外、流变、动态光散射和荧光技术研究模拟经过地面注入流程和井底过炮眼的强烈机械剪切后水溶性疏水缔合聚合物驱油剂体系的性能变化,比较老化时间和老化温度对聚合物本体结构及其溶液性能的影响,探讨分子组成、构象变化对分子间缠结、缔合等结构的作用,建立不同矿化度下水溶性疏水缔合聚合物溶液的温度、老化时间相关的热降解二元动力学方程。

## 2. 实验部分

### 2.1. 原料

水溶性疏水缔合聚合物由四川光亚公司提供,固含量 91.22%,粘均分子量为  $1.2 \times 10^7$ 。实验用模拟水总矿化度和离子浓度见表 1。

### 2.2. 溶液配制

1) 将 500 mL 烧杯置于  $(45 \pm 0.5)^\circ\text{C}$  恒温水浴中,

Table 1. Total salinity and ion concentration of experimental water  
表 1. 实验用模拟水离子浓度和总矿化度

总矿化度 (mg/L)	(Na <sup>+</sup> ) + (K <sup>+</sup> )	Mg <sup>2+</sup>	Ca <sup>2+</sup>	Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
3908	1258	12	40	434	29	1553	582
6664	2454	38	95	4039	6	32	0
9374	3092	159	276	5436	85	312	14

同时插入搅拌棒,向烧杯中加入 70 mL 模拟水,并调整搅拌器速度至  $(400 \pm 5)$  r/min,恒温搅拌 10 min;

2) 准确称取 0.384 g 聚合物干粉,在 1 min 内缓慢均匀地把聚合物干粉撒入恒温搅拌的模拟水中,继续恒温搅拌 2 h,即配制成 5000 mg/L 的母液;

3) 量取 130 mL 模拟水倒入母液中,即将母液稀释成 1750 mg/L 的目标液,恒温搅拌 10 min,室温静置 30 min;

4) 用 WARING 搅拌器 1 档剪切 20 s 模拟聚合物溶液经过地面注入流程和井底过炮眼的强烈机械剪切后的状态,目标液在室温下剪切后通氮除氧 30 min,转入窄口样品瓶密封储存,即为待测溶液;

5) 将待测溶液置于恒温培养箱中,定时等量取样测试。

### 2.3. 红外

用德国 Bruker 公司 VERTEX 70 型傅立叶转换红外光谱仪分析聚合物在 9374 mg/L 模拟水和  $65^\circ\text{C}$  条件下老化前后的分子组成和结构变化,聚合物经溴化钾压片后,选择频率收集范围在  $400\sim 4000\text{ cm}^{-1}$  之间。

### 2.4. 动态光散射

用 Wyatt 公司 DAWN HELEOS 多角度激光光散射仪测定聚合物在溶液中的流体动力学半径。

### 2.5. 流变

用 HAAKE 公司生产的 RS600 型同轴圆筒式流变仪在  $65^\circ\text{C}$  测定聚合物溶液粘度随剪切速率变化的趋势。

### 2.6. 荧光

采用芘作为荧光探针,使用 LS-55 荧光/磷光/发光光度计考察聚合物在溶液中的缔合行为。芘探针浓度为  $1 \times 10^{-6}$  mol/L,荧光激发波长为 335 nm,激发

狭缝宽度为 5 nm, 发射狭缝宽度为 5 nm, 发射波长范围 350~600 nm。

### 3. 结果与讨论

水溶性疏水缔合聚合物分子链上含有亲水的酰胺基、带电基团和疏水基团, 分子内的静电斥力及极性基团的水化作用导致排除体积增大, 使分子链扩张伸展。分子内的缔合使分子链卷曲, 与分子内的排除体积作用相抗衡, 分子间的缔合使聚合物的流体动力学体积显著增大, 直至形成具有一定强度的三维物理交联网络结构, 但分子间的缔合会降低体系的混合熵。所以, 对于水溶性疏水缔合聚合物溶液体系, 不仅存在分子的链缠结, 而且还存在着与时间相关的分子内和分子间的疏水缔合相互作用。

#### 3.1. 水解度的变化

水溶性疏水缔合聚合物在 9374 mg/L 模拟水和 65 °C 条件下老化前后的红外光谱及各吸收峰的归属分别见图 1 和表 2。

羧酸根基团在 1558.43  $\text{cm}^{-1}$  波数处呈现强的特征吸收峰, 可利用该峰与酰胺基 1672.22  $\text{cm}^{-1}$  波数峰吸光度之比  $R$  来表征聚合物中羧酸根含量的变化(表 3)。

未老化和老化 96 h 后的聚合物样品水解度变化不大, 老化时间达到 600 h 后, 聚合物中羧酸根含量增大, 说明聚合物水解程度增加, 但水解速率较慢。

#### 3.2. 溶液粘度和粒径分布的变化

水溶性疏水缔合聚合物分别在 3908 mg/L、6664 mg/L、9374 mg/L 模拟水和 65 °C 条件下老化前后的表观粘度、粒径分布见图 2~图 4。

由图可知, 粒径越大, 粒径分布越宽, 相应的溶液粘度也越大。粒径分布随矿化度升高而变宽, 分散性由单分散变为多分散, 说明水溶性疏水缔合聚合物具有一定的盐增稠特性; 粒径随老化时间延长先增大后减小, 粒径分布先变宽后变窄, 分散性由多分散变为单分散; 聚合物在高矿化度水中的粘度稳定性大于低矿化度水, 说明水溶性疏水缔合聚合物具有一定的抗盐特性。

#### 3.3. 热降解的二元动力学方程

由于不同矿化度溶液中的离子含量, 尤其是二价

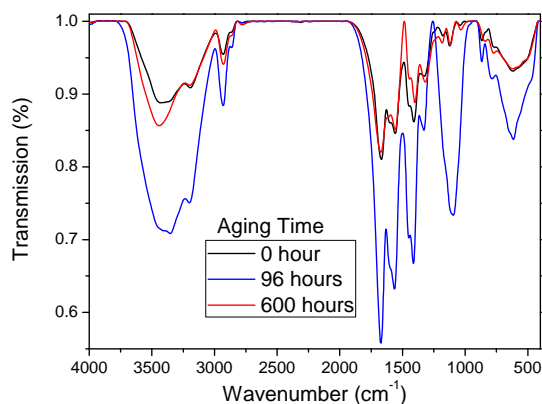


Figure 1. IR spectra of polymer after different aging time  
图 1. 不同老化时间后聚合物的红外光谱

Table 2. Ascription of the absorption peaks  
表 2. 各吸收峰的归属

波数( $\text{cm}^{-1}$ )	强度	归属
3440.89	强	-CONH <sub>2</sub> 基团 N-H 不对称伸缩振动
3197.86	强	-CONH <sub>2</sub> 基团 N-H 对称伸缩振动
2929.77	中	-CH <sub>3</sub> 伸缩振动
2865.41	弱	-CH <sub>2</sub> 伸缩振动
2777.40	弱	-CH 伸缩振动
1672.22	强	-CONH <sub>2</sub> 基团 C=O 对称伸缩振动
1614.02	中	-CONH <sub>2</sub> 基团 N-H 弯曲振动
1558.43	强	-COO <sup>-</sup> 基团 C=O 对称伸缩振动
1444.26	中	-CONH <sub>2</sub> 基团 C-N 弯曲振动
1400.27	中	-CONH <sub>2</sub> 基团 C-N-H 弯曲振动
1319.26	弱	-CONH <sub>2</sub> 基团 C-N 伸缩振动

Table 3. Aging effect on transmission, absorbance and the degree of hydrolysis  
表 3. 老化时间对透光率、吸光度及水解度的影响

降解时间	$T_{V_s}(-\text{CONH}_2)$	$T_{V_s}(-\text{COO}^-)$	$A_{V_s}(-\text{CONH}_2)$	$A_{V_s}(-\text{COO}^-)$	$R$
0 h	0.820	0.851	0.0860	0.0670	18.74
96 h	0.559	0.633	0.2526	0.1986	21.38
600 h	0.789	0.853	0.1029	0.0690	32.91

钙镁离子的含量不同, 水溶性疏水缔合聚合物的伸展状态、疏水基团间的缔合程度不同, 因而使聚合物在溶液中表现出了不同的流变性。

根据剪切速率为 7.3  $\text{s}^{-1}$  时, 矿化度分别为 3908 mg/L、6664 mg/L、9374 mg/L 的水溶性疏水缔合聚合物溶液在 35 °C、45 °C、57 °C、65 °C、75 °C 条件下老化不同时间后的表观粘度值, 以粘度  $\zeta$  对老化时间  $x$  和

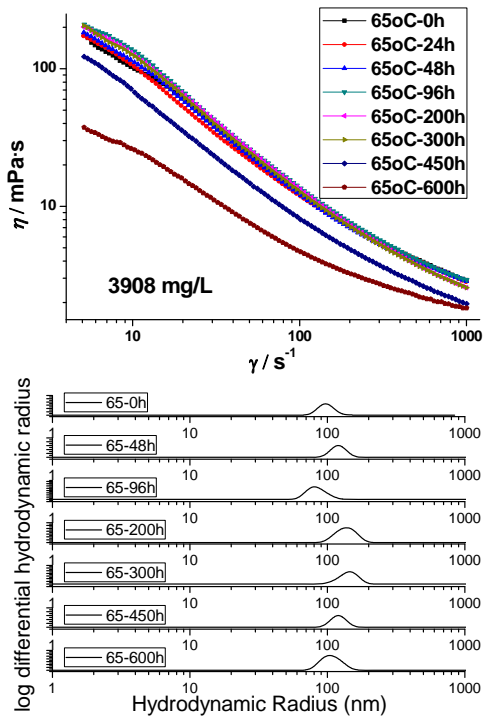


Figure 2. Apparent viscosity, particle size distribution changes with the aging time with salinity 3908 mg/L  
图 2. 聚合物在 3908 mg/L 模拟水中的溶液表现粘度、粒径分布随老化时间的变化

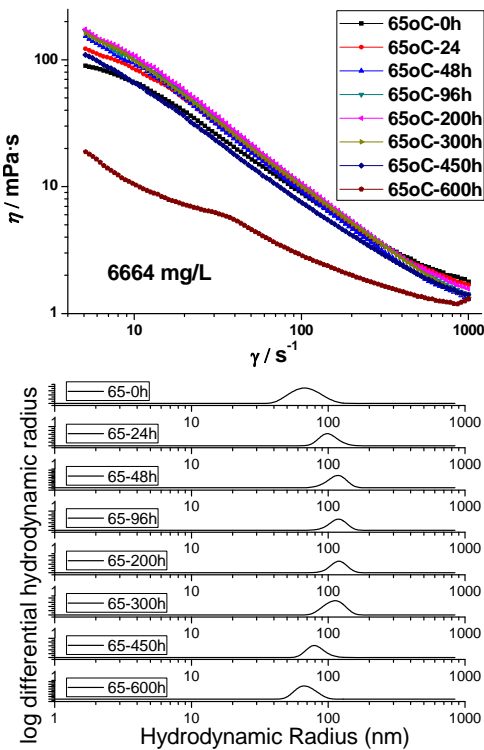


Figure 3. Apparent viscosity, particle size distribution changes with the aging time with salinity 6664 mg/L  
图 3. 聚合物在 6664 mg/L 模拟水中的溶液表现粘度、粒径分布随老化时间的变化

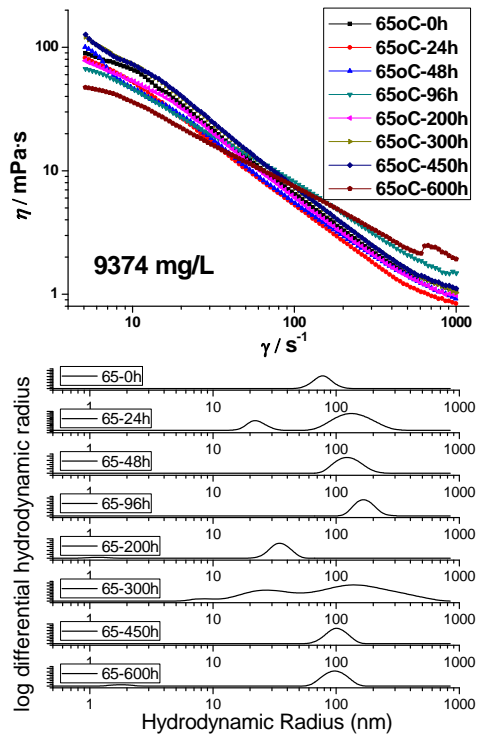


Figure 4. Apparent viscosity, particle size distribution changes with the aging time with salinity 9374 mg/L  
图 4. 聚合物在 9374 mg/L 模拟水中的溶液表现粘度、粒径分布随老化时间的变化

温度  $y$  作图(图 5(a)、6(a)、7(a)), 经 LogisticCum(式 1)回归, 得到聚合物在不同矿化度条件下的热降解动力学拟合曲面(图 5(b)、6(b)、7(b))和方程(式 2、3、4)。

$$z = z_0 + \frac{B}{\left[1 + e^{\frac{C-x}{D}}\right] \left[1 + e^{\frac{E-y}{F}}\right]} \quad (1)$$

矿化度为 3908 mg/L 的聚合物溶液粘度随温度和老化时间变化的二元非线性回归式为:

$$z = 209.48772 + \frac{-382.61654}{\left[1 + e^{\frac{40.91169-x}{8.32298}}\right] \left[1 + e^{\frac{789.85058-y}{3643.00254}}\right]} \quad (2)$$

R-Square = 0.7706, F = 71.65384

矿化度为 6664 mg/L 的聚合物溶液粘度随温度和老化时间变化的二元非线性回归式为:

$$z = 106.90410 + \frac{-116.77279}{\left[1 + e^{\frac{29.13222-x}{5.29956}}\right] \left[1 + e^{\frac{651.01917-y}{272.16554}}\right]} \quad (3)$$

R-Square = 0.71091, F = 50.39361

矿化度为 9374 mg/L 的聚合物溶液粘度随温度和老化时间变化的二元非线性回归式为:

$$z = 84.98164 + \frac{77.09660}{\left[ 1 + e^{\frac{4.62868-x}{0.25959}} \right] \left[ 1 + e^{\frac{32.86358-y}{4.72289}} \right]} \quad (4)$$

R-Square = 0.78115, F = 65.10942

实验结果说明,当地层水矿化度较低时,温度对聚合物的稳定性的影响较小;当地层水矿化度较高时,聚合物对温度比较敏感,即温度对聚合物的稳定性的影响较大。

### 3.4. 微观结构的变化

由于疏水性探针在水中溶解度极小,体系的荧光强度很低,而水溶性疏水缔合聚合物在溶液中能形成分子内和分子间的疏水缔合微区,作为探针的芘将增溶到这些疏水微区中,溶解度显著增大,体系的荧光强度也相应得到提高。利用荧光探针的此种性质,通过测定不同聚合物体系荧光强度,验证疏水微区的形成,探针分子由水相进入到聚集体的疏水微区中,以判断聚合物的聚集行为。

芘单体的荧光光谱显示五个峰,其中,第一峰(373 nm)与第三峰(384 nm)的荧光强度之比( $I_3/I_1$ )强烈地依赖于芘分子所处环境的极性。芘分子荧光光谱中的  $I_1/I_3$  与芘分子所处环境的微极性  $\epsilon_m$  存在如下线性关系(式 5):

$$\epsilon_m = 86.2(I_1/I_3) - 87.8 \quad (5)$$

因此,可以通过测定探针的  $I_1/I_3$  判断有序组合体的微区极性。

如图 8 所示,24~300 h 范围内,芘在聚合物溶液中的荧光强度随老化时间的延长而增大,说明聚合物中增溶芘的疏水微区数量逐渐增多,即聚合物的缔合比例逐渐增大。

同时  $I_3/I_1$  的增大说明疏水微区的非极性也随之增强(图 9)。

超过 450 h 后,溶液荧光强度显著降低,即老化约 20 天后,聚合物体系中的缔合比例降低。这可能与聚合物水解度增大,分子链构象更为伸展,骨架刚性增强,造成缔合障碍有关。同时  $I_3/I_1$  随老化时间延长而降低说明疏水微区的非极性也随之减弱。

老化时间超过 600 h 后,  $I_3/I_1$  又呈上升趋势,这

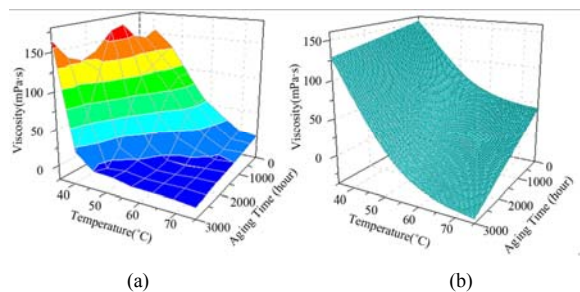


Figure 5. (a) Three-dimensional color surface map; and (b) The binary polynomial regression surface chart; of viscosity vs aging time and temperature with salinity 3908 mg/L

图 5. 矿化度为 3908 mg/L 的聚合物溶液粘度随温度和老化时间变化的: (a) 三维彩色映射表面图; (b) 二元多项式回归曲面图

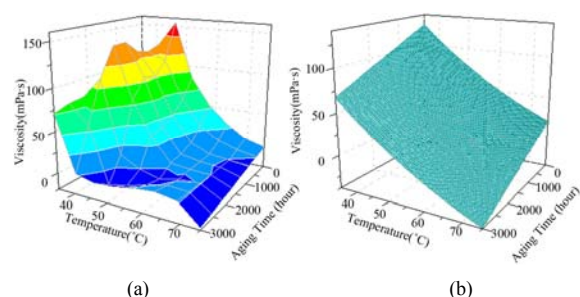


Figure 6. (a) Three-dimensional color surface map; and (b) The binary polynomial regression surface chart; of viscosity vs aging time and temperature with salinity 6664 mg/L

图 6. 矿化度为 6664 mg/L 的聚合物溶液粘度随温度和老化时间变化的: (a) 三维彩色映射表面图; (b) 二元多项式回归曲面图

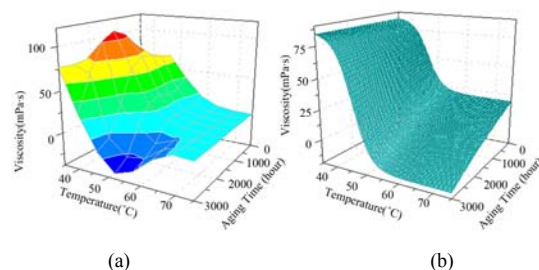


Figure 7. (a) Three-dimensional color surface map; and (b) The binary polynomial regression surface chart; of viscosity vs aging time and temperature with salinity 9374 mg/L

图 7. 矿化度为 9374 mg/L 的聚合物溶液粘度随温度和老化时间变化的: (a) 三维彩色映射表面图; (b) 二元多项式回归曲面图

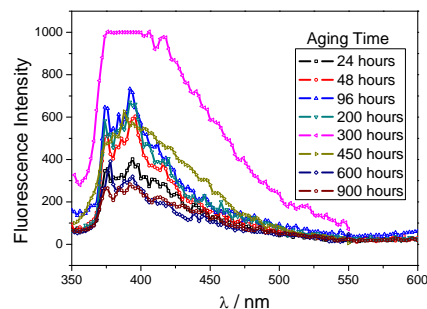


Figure 8. Fluorescence spectra of pyrene molecules in the polymer solution under different aging time

图 8. 芘分子在不同老化时间下的聚合物溶液中的荧光光谱图

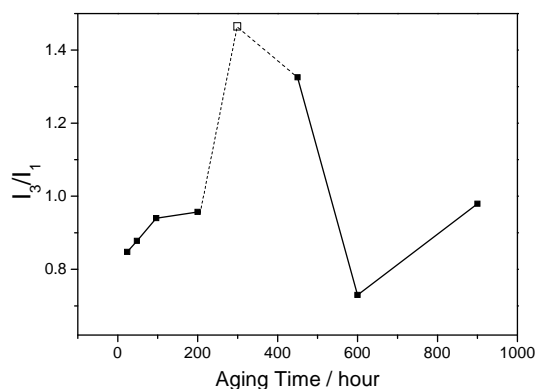


Figure 9. Variation of  $I_3/I_1$  with aging time  
图 9. 芘分子的  $I_3/I_1$  随聚合物溶液老化时间的变化规律

可能是聚合物主链断裂成小片段,一些带有疏水基团的小片段发生聚集并增溶芘分子,由于主链的缩短使聚集体中的疏水基团空间位阻减小,因而它们的聚集体结构更为紧密,使芘分子所处环境的非极性增强。

#### 4. 结论

1) 随老化时间的延长,水溶性疏水缔合聚合物水解除度增大,但水解速度较慢;

2) 模拟水矿化度越高,水溶性疏水缔合聚合物缔合程度越高,粒径越大,粒径分布越宽,相应的溶液粘度也越大,说明水溶性疏水缔合聚合物具有一定的盐增稠特性;

3) 聚合物在高矿化度水中的粘度随老化时间延长的降低速率较低,说明水溶性疏水缔合聚合物具有一定的抗盐特性;

4) 矿化度越高,聚合物溶液的温度敏感性越强;

5) 水溶性疏水缔合聚合物缔合程度与老化时间和随之发生的水解、断链等变化有关,相应的溶液粘度也随之改变。

#### 参考文献 (References)

[1] A. Hill, F. Candau and J. Selb. Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: Influence of the method of synthesis. *Macromolecules*, 1993, 26(17): 4521-4532.  
[2] K. C. Taylor, H. A. Nasr-El-Din. Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature re-

view. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 1998, 19 (3-4): 265-280.  
[3] L. Ye, R. Huang, J. Wu, et al. Synthesis and rheological behavior of Poly[acrylamide-acrylic acid-N-(4-butyl) phenylacrylamide] hydrophobically modified polyelectrolytes. *Colloid and Polymer Science*, 2004, 282(4): 305-313.  
[4] 谢明辉, 周国忠, 刘敏, 吴华晓等. 搅拌槽内新型疏水缔合聚合物 AP-P4 的溶解性[J]. *华东理工大学学报*, 2010, 36(3): 329-333.  
[5] A. M. S. Maia, R. Borsali and R. C. Balaban. Comparison between a polyacrylamide and a hydrophobically modified polyacrylamide flood in a sandstone core. *Materials Science & Engineering C-Biomimetic and Supramolecular Systems*, 2009, 29(2): 505-509.  
[6] C. R. Zhong, R. H. Huang and J. Y. Xu. Characterization, solution behavior, and microstructure of a hydrophobically associating nonionic copolymer. *Journal of Solution Chemistry*, 2008, 37(9): 1227-1243.  
[7] I. V. Blagodatskikh, O. V. Vasil'eva, E. M. Ivanova, et al. New approach to the molecular characterization of hydrophobically modified polyacrylamide. *Polymer*, 2004, 45(17): 5897-5904.  
[8] F. Boschet, C. Branger, A. Margaillan, et al. Synthesis, characterisation and aqueous behaviour of a one-ended perfluorocarbon-modified Poly(ethylene glycol). *Polymer*, 2002, 43(19): 5329-5334.  
[9] J. Yang, W.Y. Huang. Synthesis and characterization of a novel fluorine-containing hydrophobically associating polymer. *Chinese Journal of Polymer Science*, 1999, 17(3): 281-288.  
[10] 周守为, 韩明, 张健等. 用于海上油田化学驱的聚合物研究[J]. *中国海上油气(工程)*, 2007, 19(1): 25-29.  
[11] J. Hou, Z. Q. Li, S. K. Zhang, et al. Computerized tomography study of the microscopic flow mechanism of polymer flooding. *Transport in Porous Media*, 2009, 79(3): 407-418.  
[12] H. E. Meybodi, R. Kharrat and X. Q. Wang. Study of microscopic and macroscopic displacement behaviors of polymer solution in water-wet and oil-wet media. *Transport in Porous Media*, 2011, 89(1): 97-120.  
[13] T. S. Urbissinova, J. J. Trivedi and E. Kuru. Effect of elasticity during viscoelastic polymer flooding: A possible mechanism of increasing the sweep efficiency. *Journal of Canadian Petroleum Technology*, 2010, 49(12): 49-56.  
[14] E. L. Yang, K. P. Song. Displacement mechanism of polymer flooding by molecular tribology. *Chinese Physics Letters*, 2006, 23(9): 2491-2493.  
[15] Q. Yu, H. Jiang, Y. Song, et al. Chemical flooding for enhanced recovery. *Energy Sources, Part A*, 2012, 34(5-8): 478-483.  
[16] J. C. Zhang, K. P. Song, L. Liu, et al. Investigation on mechanisms of polymer enhanced oil recovery by nuclear magnetic resonance and microscopic theoretical analysis. *Chinese Physics Letters*, 2008, 25(5): 1750-1752.  
[17] M. Q. Lin, M. Y. Li, Z. J. Wang, et al. A study of thermal stability of linked polymer solution. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2009, 30(6): 753-756.  
[18] R. S. Seright, A. R. Campbell, P. S. Mozley, et al. Stability of partially hydrolyzed polyacrylamides at elevated temperatures in the absence of divalent cations. *SPE Journal*, 2010, 15(2): 341-348.  
[19] G. J. Wang, X. L. Yi, X. F. Feng, et al. Synthesis and study of a new copolymer for polymer flooding in high-temperature, high-salinity reservoirs. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2012, 48(2): 112-119.