

特高矿化度 Cr^{3+} 交联聚合物溶液渗流特性及其机制

刘进祥¹, 卢祥国¹, 李国桥², 王荣健¹, 牛丽伟¹

(1. 东北石油大学提高油气采收率教育部重点实验室, 黑龙江大庆 163318; 2. 大庆油田采油二厂, 黑龙江大庆 163414)

摘要:针对特高矿化度油藏深部调剖需求, 研制具有优良抗盐性的 Cr^{3+} 交联聚合物溶液, 用黏度计、动态光散射仪、流变仪和岩心流动等实验方法对其进行表征, 研究矿化度对 Cr^{3+} 交联聚合物溶液黏度、分子线团尺寸、黏弹性和流动特性的影响。结果表明:与聚合物溶液相比, Cr^{3+} 交联聚合物溶液的黏度略有下降, 分子线团的尺寸小幅增加, 黏弹性有所上升, 阻力系数和残余阻力系数大幅度增加; 当预热时间较短时, 随着溶剂水矿化度的增加 Cr^{3+} 交联聚合物溶液的阻力系数和残余阻力系数逐渐增大; 当预热时间较长时, 随着矿化度的增加阻力系数和残余阻力系数逐渐减小; 在 Cr^{3+} 交联聚合物溶液中, 交联反应首先发生在同一分子的不同支链间(简称分子内交联), 然后扩展到不同聚合物的分子链间(简称分子间交联), 形成区域性网状聚集态。

关键词:特高矿化度; 交联聚合物溶液; 黏弹性; 分子线团尺寸; 渗流特性; 交联机制

中图分类号:TE 357.4

文献标志码:A

Seepage characteristics and mechanism of Cr^{3+} cross-linked polymer solution in ultra-high salinity media

LIU Jin-xiang¹, LU Xiang-guo¹, LI Guo-qiao², WANG Rong-jian¹, NIU Li-wei¹

(1. Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery of Education Ministry, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;
2. No. 2 Oil Production Plant of Daqing Oilfield, Daqing 163414, China)

Abstract: A new type of Cr^{3+} cross-linked polymer solution with good salt resistance was developed due to the demand of deep fluid diversion technique in the ultra-high salinity reservoir. Bush viscometer, dynamic light scattering, rheometer and core flow experimental device were used to characterize this solution. The influences of mineralization on the viscosity of the Cr^{3+} polymer solution, molecular coil dimensions, viscoelasticity and flow characteristics were investigated. The results show that compared with the polymer solution, the viscosity of Cr^{3+} polymer solution decreases slightly, the molecular coil dimensions of Cr^{3+} polymer solution increase slightly, the viscoelasticity of Cr^{3+} polymer solution increases, and the drag coefficient and residual resistance coefficient of Cr^{3+} polymer solution significantly increases. When the preheating time is shorter, the drag coefficient and residual resistance coefficient of Cr^{3+} polymer solution gradually increase with the increase of salinity. However, when the preheating time becomes long, the drag coefficient and residual resistance coefficient of Cr^{3+} polymer solution gradually decrease with the increase of salinity. In the Cr^{3+} cross-linked polymer solution, the cross-linked reaction preferably occurs between the different branched-chain of the same molecule, i. e. intra-molecular cross-linked, then the cross-linked reaction extends to the different polymer molecular, i. e. inter-molecular cross-linked, and form regional dictyo-aggregate state.

Key words: ultra-high salinity media; cross-linked polymer solution; viscoelasticity; molecular coil dimensions; seepage characteristics; cross-linked mechanism

对于高矿化度和特高矿化度油藏, 现有的转向剂难以适应其高矿化度条件^[1]。研究^[2-4]表明, 在

高矿化度(>30 g/L), 尤其是高含 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 等二价离子溶剂水中, 聚合物分子链会发生卷曲, 导致聚

收稿日期:2013-08-01

基金项目:“十二五”油气国家重大专项(2011ZX05010-003;2011ZX05057-005);黑龙江省自然科学基金重点项目(ZD201302)

作者简介:刘进祥(1980-),男,博士研究生,研究方向为油田化学和提高油气采收率。E-mail: liujx_118@163.com。

合物溶液黏度降低,调驱效果变差。在较高矿化度和较低聚合物质量浓度(<1.6 mg/L)条件下,Cr³⁺易于引起同一聚合物的不同支链间发生交联反应,形成具有局部性网状聚集态的黏度低、阻力系数和残余阻力系数大的聚合物凝胶^[5-7]。渤海 LD10-1 油田矿场试验表明,此类聚合物凝胶具有成胶速度快和液流转向能力强等特点,取得了较好的增油降水效果^[8]。针对特高矿化度油藏深部液流转向技术需求,笔者利用仪器检测和理论分析方法,开展特高矿化度条件下聚合物溶液和 Cr³⁺交联聚合物溶液黏

度、分子线团尺寸 D_h、黏弹性和流动特性等实验研究,并对交联反应机制和交联反应动力学理论进行探索。

1 实验条件

- (1)实验用水为模拟水,其离子组成见表 1。
- (2)聚合物为中国石油大庆炼化公司生产部分水解聚丙烯酰胺,相对分子质量 1.9×10⁷,固含量 88.1%,水解度为 25.6%。
- (3)交联剂为自制有机铬,Cr³⁺含量为 1.2%。

表 1 水质分析
Table 1 Ion composition of experimental water

序号	离子含量 c _i /(mg·L ⁻¹)						总矿化度
	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺ +K ⁺	c/(g·L ⁻¹)
1	93 322	24. 2	285	6 124	1 502	78 445	180
2	62 214. 7	16. 1	190	4 082. 7	1 001. 3	52 296. 7	120
3	31 107. 3	8. 1	95	2 041. 3	500. 7	26 148. 3	60
4	15 553. 7	4	47. 5	1 020. 7	250. 3	13 074. 2	30

(4)岩心为石英砂环氧树脂胶结人造柱状岩心,几何尺寸 Φ2.5 cm×10 cm,气测渗透率为 2400×10⁻³ μm²。

(5)实验仪器。黏度采用 DV-Ⅱ 型布氏黏度仪测试,转速为 6 r/min。聚合物分子线团尺寸 D_h 采用美国布鲁克海文 BI-200SM 型广角动/静态光散射仪系统(Brookhaven Instruments Cop, USA)测试,测定散射角为 90°。测试前,所有样品经 0.8 μm 核微孔滤膜过滤,测试后,采用 CONTIN 数学模型进行数据处理。黏弹性采用 Haake100 流变仪测定。流动特性测试仪器设备及流程见参考文献[5]。

(6)实验温度 60 ℃。

若未特殊说明,聚合物溶液矿化度 c_p = 2 000 mg/L,Cr³⁺交联聚合物溶液 c_p = 2 000 mg/L,聚合物与 Cr³⁺质量比为 180 : 1。

2 结果分析

2.1 黏度及其影响因素

溶剂水矿化度对聚合物(PS)溶液和 Cr³⁺交联聚合物(CPS)溶液的黏度影响结果见表 2。

从表 2 看出,溶剂水矿化度和时间对聚合物溶液和 Cr³⁺交联聚合物溶液黏度存在影响。随矿化度增加,聚合物溶液和 Cr³⁺交联聚合物溶液黏度降低。随时间增加,聚合物溶液黏度变化不大,Cr³⁺交联聚合物溶液黏度略有降低。与聚合物溶液相比,Cr³⁺交联聚合物溶液黏度较低,但绝对值相差不大,说明

Cr³⁺交联聚合物溶液中可能发生了以分子内交联为主

表 2 黏度测试数据

Table 2 Viscosity data of experiment

样品	矿化度	黏度 μ/(mPa·s)			
	c/(g·L ⁻¹)	0.5 h	3 h	6 h	24 h
PS	30	8. 9	10. 7	9. 2	9. 5
	60	8. 1	6. 8	6. 1	6. 3
	120	5. 2	5. 6	4. 6	4. 5
	180	3. 7	5. 2	4. 3	4. 4
CPS	30	6. 5	5. 4	4. 4	4. 3
	60	5. 4	5. 2	3. 8	3. 9
	120	5. 0	4. 8	3. 7	3. 8
	180	4. 6	3. 7	3. 1	3. 1

2.2 分子线团尺寸

溶剂水矿化度对聚合物溶液和 Cr³⁺交联聚合物溶液中 D_h 的影响结果见表 3。样品制备好后,在 60 ℃恒温条件下放置 0.5、3、6 和 24 h,然后稀释至 100 mg/L。从表 3 看出,溶剂水矿化度和时间对分子线团尺寸 D_h 存在影响。无论预热多长时间,聚合物溶液中 D_h 随矿化度增加而降低。与聚合物溶液相比,在常温放置 0.5 h 并测量,Cr³⁺交联聚合物溶液中 D_h 有所降低,可能是还未发生交联反应或发生了分子内交联。在 60 ℃条件下,当预热 0.5 h 时,Cr³⁺交联聚合物溶液中 D_h 随溶剂水矿化度增加而略有增加,说明此时发生了交联反应。当预热 3 h 时,D_h 随溶剂水矿化度增加而增大,表明发生分子间交联反应。当预热 6 h 时,D_h 随溶剂水矿化度增

加而降低。当预热 24 h 时, D_h 值几乎不变,说明交联反应基本结束。

表 3 分子线团尺寸 D_h

Table 3 D_h of polymer molecule and cross-linked polymer gel

样品	矿化度 $c/(g \cdot L^{-1})$	D_h/nm							
		0 h *	0.5 h *	0 h	0.5 h	3 h	4 h	6 h	24 h
PS	30	48.6	49.1	53.2	58.5	59.4	60.9	62.8	65.4
	60	42.3	42.9	45.2	47.2	56.3	57.0	57.4	58.2
	120	27.5	27.9	30.1	33.4	45.2	46.2	46.5	47.5
	180	22.1	22.6	24.3	27.7	32.1	35.2	36.2	37.2
CPS	30	45.2	43.5	48.5	52.4	75.2	115.8	496.6	498.8
	60	41.2	40.2	43.2	56.2	82.6	196.5	450.2	452.4
	120	26.3	25.4	28.5	58.5	102.5	265.2	390.4	391.3
	180	20.8	20.1	21.8	62.2	143.2	302.2	306.8	308.1

注: * 为常温 25 ℃ 放置并测量。

研究表明,影响 HPAM 分子线团尺寸的主要是溶液中的阳离子质量浓度和类型^[12]。依据 Stern-Grahame 双电层模型理论^[13],阳离子对 HPAM 分子线团尺寸的影响主要来源于两方面,一方面是其通过影响 HPAM 分子双电层厚度使得 ζ 电势发生变化,另一方面是阳离子对 HPAM 大分子链上羧基负离子之间的静电排斥起到的屏蔽作用,使得 HPAM 分子链卷曲程度发生变化。 ζ 电势和 HPAM 分子双电层厚度 κ^{-1} 可分别用下列公式表示:

$$\zeta = \psi_0 e^{-k\delta}, \tag{1}$$

$$\kappa^{-1} = (\varepsilon K T / 8 \pi n_0 z^2 e^2)^{1/2}. \tag{2}$$

式中, n_0 为阳离子在溶液内部($\psi=0$)的浓度; z 为离子的价数; e 为电子电荷; ψ_0 为表面电势; δ 为 Stern 吸附层厚度,与 Stern 层内阳离子吸附量有关,在表面最大吸附范围内,阳离子吸附地越多, δ 越大。Stern 吸附层中阳离子的吸附量可用其占据表面吸附位的份数 θ 表示, θ 可用 Langmuir-Stern 公式解释:

$$\theta = 1 / (1 + (1/x) \exp((ze\psi + \phi) / (KT))). \tag{3}$$

式中, x 为溶液中阳离子的摩尔分数; ψ 为双电层内某点处的电势; ϕ 为特性吸附能。

由式(1)、(2)和(3)可知,在较低矿化度水中,由于阳离子质量浓度较低,聚合物分子间的静电排斥及水化作用使本来卷曲的聚合物分子链较伸展开,形成较疏松的无规则线团, D_h 较大。当阳离子质量浓度增加后,较多的外加阳离子进入 Stern 吸附层,这些阳离子部分中和了 HPAM 大分子链上的负电荷,一方面使得双电层厚度 k^{-1} 减小,同时增大了 Stern 层内的阳离子的占据表面吸附位的份数 θ ,使得吸附层厚度 δ 越大,从而减小了 ζ 电势,链段的负电性减小,造成分子链卷曲,形成较为紧密的无规则线团,分子线团尺寸 D_h 减小;更重要的是分布在双

电层内的阳离子对 HPAM 大分子链上羧基负离子之间的静电排斥起到了屏蔽作用,导致羧基负离子之间的静电排斥力大大降低,使 HPAM 大分子链卷曲和收缩而排除水分子包裹的作用增强,导致流体力学直径减小,从而使 HPAM 分子线团尺寸减小。

2.3 黏弹性

溶剂水矿化度对聚合物溶液和 Cr³⁺交联聚合物溶液储能模量 G' 、损耗模量 G'' 和第一法向应力差 N_1 的影响结果见图 1(预热 0.5 h),溶剂水矿化度对 Cr³⁺交联聚合物溶液储能模量 G' 、损耗模量 G'' 和第一法向应力差 N_1 的影响结果见图 2(预热 0.5 h 和 24 h)。其中“PS-30”代表溶剂水矿化度为 30 g/L 的聚合物溶液,“CPS-60-0.5”代表溶剂水矿化度为 60 g/L 预热时间为 0.5 h 的交联聚合物溶液。

由图 1、2 看出,矿化度和预热时间对聚合物溶液和 Cr³⁺交联聚合物溶液储能模量、损耗模量和第一法向应力差存在影响。对于聚合物溶液,随矿化度增加,储能模量、损耗模量和第一法向应力差逐渐变差。对于 Cr³⁺交联聚合物溶液,当预热 0.5 h 时,随矿化度增加,储能模量、损耗模量和第一法向应力差逐渐增强。当预热 24 h 时,随矿化度增加,储能模量、损耗模量和第一法向应力差逐渐变差。其原因在于,随溶剂水矿化度增加,交联反应速度加快,即在 0.5 h 时,矿化度较高 Cr³⁺交联聚合物溶液中发生交联反应的聚合物分子数量较多,而影响储能模量、损耗模量和第一法向应力差的主要因素是交联反应程度。但当交联反应一段时间(24 h)后基本停止,影响储能模量、损耗模量和第一法向应力差的主要因素是矿化度,即随矿化度降低,黏弹性和第一法向应力差增加。与聚合物溶液相比较,Cr³⁺交联聚合物溶液的储能模量、损耗模量和第一法向应力差较大。

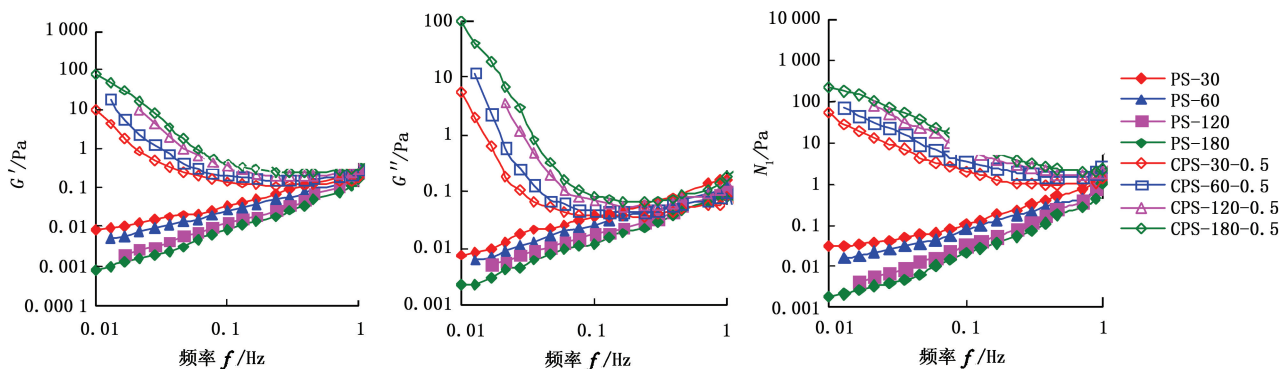


图 1 聚合物溶液和预热 0.5 h 的交联聚合物溶液的黏弹性曲线

Fig.1 Viscoelastic curves of polymer solution and preheating 0.5 h Cr^{3+} cross-linked polymer solution

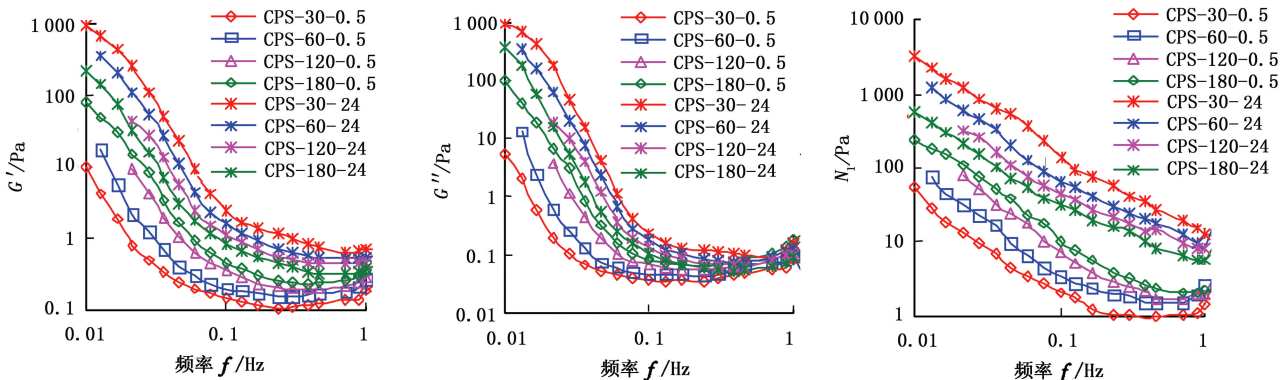


图 2 预热 0.5 h 和 24 h 的交联聚合物溶液的黏弹性曲线

Fig.2 Viscoelastic curves of preheating 0.5 h and 24 h Cr^{3+} cross-linked polymer solution

相同矿化度下,交联聚合物凝胶的 G' 、 G'' 和 N_1 大于聚合物溶液的,且趋势不同。

黏弹性理论^[14]认为,弹性是体系的固体行为,黏性是体系的液体行为,可用储能模量和损耗模量表示体系的弹性和黏性的强度。复数剪切模量(G^*)与储能模量(G')、损耗模量(G'')的关系^[14]为

$$G^* = G' + iG''.$$

根据 Maxwell 模型可以推导出

$$G' = \eta\tau\omega^2 / (1 + \tau^2\omega^2), \quad G'' = \eta\omega / (1 + \tau^2\omega^2).$$

可以看出,当振动频率(即角速度 ω)较小时,弛豫时间(τ)影响较为明显,即体系滞后现象影响体系的 G' 、 G'' 较为明显。而从分子运动和变化角度分析,体系的滞后现象与其本身的化学结构有关,一般刚性分子的滞后现象小,而柔性分子的滞后现象严重^[15]。聚合物溶液中 HPAM 分子链为线性结构,大分子链之间没有较强的化学键连接,柔性好;交联聚合物凝胶中由于有配位键起交联作用,因此聚合物分子刚性较强。交联聚合物凝胶的 G' 、 G'' 明显大于聚合物溶液的;而当振动频率较大时,角速度影响占主导地位,交联聚合物凝胶的 G' 、 G'' 比较接近聚合物溶液的。

在聚合物溶液中,随着频率升高,聚合物溶液的 G' 和 G'' 都相应增大,即黏弹性具有增大特性。主要是因为振荡频率较小即力作用时间较长时,大分子线团有充足的时间改变构象,摆脱缠绕,缓慢和相互超越地流动,同时链的弹性拉伸可在流动中逐渐回复,因此溶液的黏性占优势,弹性不明显。而振荡频率较大,力作用时间较短时,弹性变形能大部分储存在体系内部,黏性损耗的能量相对较少,因此弹性占主导^[16]。在交联聚合物凝胶中则不同,由于发生分子内交联,有起交联作用的配位键作用^[15],聚合物的构象不能够随意改变,只有当键能较弱的配位键被破坏后^[17],构象才能像聚合物溶液中的聚合物分子一样发生改变。而当振动频率足够大时,分子内交联的配位键基本断裂完全,因此它的 G' 和 G'' 和聚合物溶液的 G' 和 G'' 趋于一致。

2.4 流动性

2.4.1 矿化度的影响

溶剂水矿化度对聚合物溶液和 Cr^{3+} 交联聚合物溶液的阻力系数(F_R)和残余阻力系数(F_{RR})的影响结果见表 4。

表 4 阻力系数和残余阻力系数

Table 4 Drag coefficient and residual resistance coefficient

样品	预热时间 <i>t</i> /h	阻力系数和残余阻力系数							
		30 g · L ⁻¹		60 g · L ⁻¹		120 g · L ⁻¹		180 g · L ⁻¹	
		<i>F_R</i>	<i>F_{RR}</i>	<i>F_R</i>	<i>F_{RR}</i>	<i>F_R</i>	<i>F_{RR}</i>	<i>F_R</i>	<i>F_{RR}</i>
PS	0.5	17.7	15.8	14.2	12.4	7.5	5.2	4.7	3.1
CPS	0.5	67.5	787.5	377.5	1 737.5	1 375	3 762.5	4 462.5	>4 462.5
CPS	24	4 262.5	堵塞	4 312.5	堵塞	4 362.5	堵塞	4 480	堵塞

由表 4 可以看出,随着矿化度的提高,聚合物溶液的阻力系数和残余阻力系数逐渐降低。预热时间为 0.5 h,随着矿化度的提高 Cr³⁺交联聚合物溶液的阻力系数和残余阻力系数逐渐升高。预热时间延长到 24 h,随着矿化度的提高,Cr³⁺交联聚合物溶液的阻力系数和残余阻力系数逐渐降低。这是因为,在 0.5 h 时,影响阻力系数和残余阻力系数的主要因素是分子线团尺寸,矿化度愈高,分子线团尺寸愈

大,阻力系数和残余阻力系数愈大;在 24 h 时,交联反应都基本完成,由于四个体系的聚合物浓度和交联剂质量浓度相同,因此交联度相近,根据 Stern-Grahame 双电层模型理论^[13],影响分子线团尺寸的主要因素是矿化度,矿化度愈高,分子线团尺寸愈小,封堵能力愈差,阻力系数和残余阻力系数愈小。

不同溶剂水矿化度配制聚合物溶液和交联聚合物溶液注入压力与孔隙体积(*V_p*)关系见图 3。

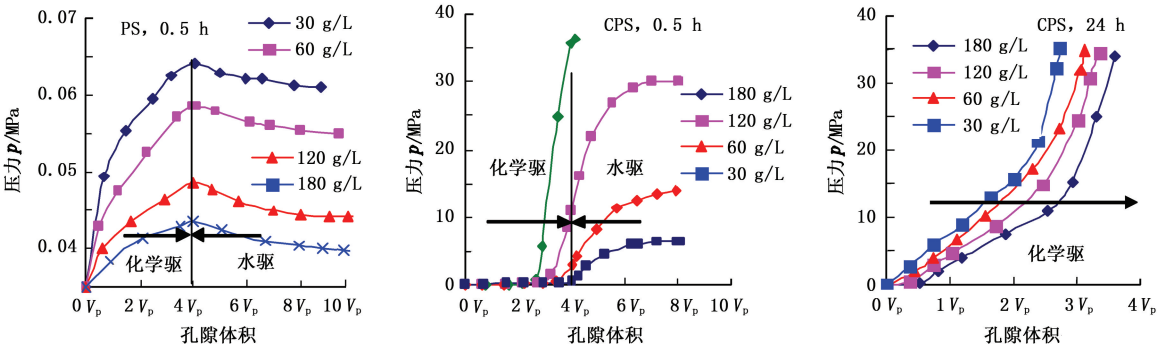


图 3 注入压力与孔隙体积的关系

Fig. 3 Relation of injection pressure and *V_p*

由图 3 可以看出,矿化度对聚合物溶液的注入压力存在影响。矿化度愈高,注入压力愈低。由图 3 还可以看出,溶剂水矿化度和时间对 Cr³⁺交联聚合物溶液注入压力存在影响。当预热时间为 0.5 h 时,随矿化度增加,Cr³⁺交联聚合物溶液注入压力升幅增加,这是由于随矿化度增加,交联反应速度加快,形成的交联聚合物分子数量增多。张祥云等^[18]研究发现,聚合物(HPAM)/柠檬酸铝(AlCit)交联体系中 NaCl、MgCl₂ · 6H₂O、Na₂SO₄ · 7H₂O 和 CaSO₄ · 2H₂O 含量愈多,聚合物分子与交联剂反应时间愈短,而 NaHCO₃ 和 Na₂CO₃ 对交联反应的影响效果正好相反。研究表明,在低盐聚合物溶液中,沿聚合物链上电负性羧基互相接近,扩大了缠绕环。当向聚合物溶液中加入盐时,聚合物分子链上电荷彼此屏蔽开,导致分子链松弛到最小环,这种屏蔽作用使得同一聚合物分子链各支链段或不同聚合物分子链段彼此间更接近,交联反应速度呈线性增加,成

胶时间缩短。当预热时间为 24 h 时,随矿化度增加,Cr³⁺交联聚合物溶液注入压力逐渐降低,主要是因为 24 h 时交联反应基本完成,影响阻力系数和残余阻力系数主要因素是溶剂水中的阳离子浓度,阳离子浓度愈高,交联聚合物分子线团愈卷起,分子线团尺寸愈小,导致阻力系数和残余阻力系数愈小。

2.4.2 预热时间的影响

当溶剂水矿化度为 60 g/L 时,预热时间对 Cr³⁺交联聚合物溶液阻力系数(*F_R*)和残余阻力系数(*F_{RR}*)的影响结果见表 5。

从表 5 可以看出,预热时间对 Cr³⁺交联聚合物溶液的阻力系数和残余阻力系数存在影响。随预热时间增加,阻力系数和残余阻力系数逐渐升高。

在岩心渗透率相同条件下,不同预热时间 Cr³⁺交联聚合物溶液注入压力与空隙体积的关系见图 4。

表 5 阻力系数和残余阻力系数

Table 5 Drag coefficient and residual resistance coefficient

样品	阻力系数和残余阻力系数									
	0 h		0.5 h		3 h		6 h		24 h	
	F_R	F_{RR}	F_R	F_{RR}	F_R	F_{RR}	F_R	F_{RR}	F_R	F_{RR}
CPS	133.9	656.0	377.5	1 737.5	4 187.5	>4 187.5	4 309.5	堵塞	4 312.5	堵塞

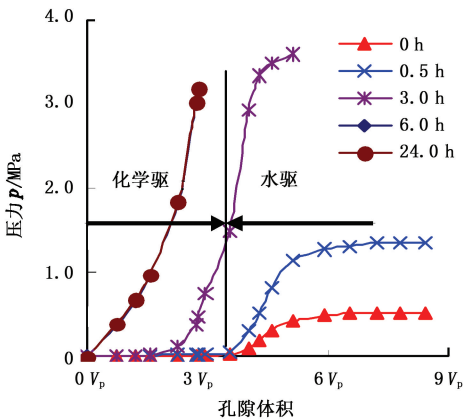


图 4 注入压力与孔隙体积的关系

Fig.4 Relation of injection pressure and V_p

由图 4 看出,预热时间对 Cr^{3+} 交联聚合物溶液注入压力存在影响。随预热时间增加,注入压力逐渐升高。其原因在于,随预热时间增加,发生交联反应聚合物分子数量增多,封堵作用增强,流动阻力增加。

3 机制分析

3.1 交联反应机制

根据分形生长理论^[19]和 Stern-Grahaime 双电层

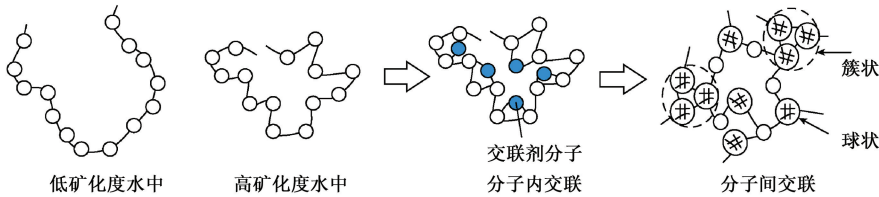


图 5 聚合物交联反应示意图

Fig.5 Cross-linking reaction of polymer morphology diagram

谭忠印等^[21]利用原子力显微镜进行聚合物分形结构研究时发现,当把 Cr^{3+} 羟配聚合物加入到聚合物溶液中时, Cr^{3+} 羟配聚合物就会随意游走,慢慢分布均匀。当它碰触到聚合物分子链时,就通过化学键与之发生反应,构成一个结构单元。聚合物凝胶并不是由这些单元一个个简单连接而成,而是以聚集体-聚集体结合方式形成^[22]。开始时,单元成对结合而成为二聚体,然后二聚体再同二聚体发生结合,从而形成越来越大的结构。“树枝”的不断增长,主要是因为“屏蔽效应”存在,即最前面分枝的

模型理论^[13],造成聚合物分子聚集态差异的主要原因是溶剂水电解质、交联剂和聚合物浓度。在溶剂水中,聚合物大分子链上存在羧基负离子,邻近羧基之间存在静电相互排斥作用,从而使聚丙烯酰胺分子链较为伸展。

当水中阳离子浓度较高时,阳离子会向聚合物分子链表面 Stern 层运移,一部分还将进入 Stern 层中和分子链表面上的部分负电荷,导致聚合物分子扩散层厚度减小,分子链卷曲收缩,线团尺寸减小,不同分子间的接触变得困难。此时将 Cr^{3+} 逐渐添加到聚合物溶液中,它会促使同一聚合物分子链上不同支链间的交联反应,分子链收缩形成密实线团,又称为单分子球,这个过程对聚合物溶液黏度影响不大,分子线团尺寸略有下降。随着 Cr^{3+} 浓度增加,发生单分子球间的交联,即分子间交联反应,这个期间交联反应不断进行,单位时间交联点不断增加,分子线团尺寸逐渐增加,黏度迅速增加。分子间交联结束后,黏度不再变化。综上所述,若溶剂水电解质、交联剂和聚合物浓度间相匹配,就可以控制交联反应只发生第一步,即只发生分子内交联,或者以分子内交联反应为主,分子间交联反应为辅^[20]。

尖端能够有效地俘获住扩散过来的粒子^[19],这种屏蔽效应对凝胶结构的影响是明显的。随小分枝的不断增长,聚集体体积逐渐增大。这也从一方面说明,交联反应是首先发生分子内交联,然后才发生分子间交联。汪庐山等^[23]利用 ZetaSizer3000 粒度仪研究交联聚合物聚集态发现,首先,由单分子 HPAM 的部分羧基与酰胺基间的氢键作用、分子内部分羧基与 Cr^{3+} 的化学键作用形成的单分子球及少量的单分子球簇;然后,靠分子间的部分羧基与 Cr^{3+} 的化学键作用交联形成空间网络结构。

3.2 交联反应动力学

根据 Flory-Huggins 溶液理论^[15], 聚合物分子是以链节或统计单元视为体积单元(图6)。在一个格子点上出现聚合物分子的链节或统计单元的概率可用 φ_1 表示。

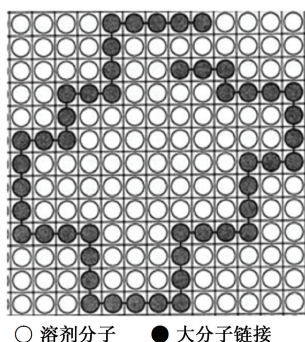


图6 Flory-Huggins 格子模型

Fig. 6 Grid model of Flory-Huggins

在聚合物和交联剂的混合溶液中, 由于聚合物相对分子质量较大, 其液体中分子碰撞的自由路程很短, 高分子线团常较溶液反应的“笼子”大得多, 且聚合物分子的热运动较交联剂分子慢得多, 因此, 可以认为聚合物的可交联基团是不动的, 是交联剂分子由于热运动与聚合物可交联基团发生有效碰撞而反应的。在 Cr^{3+} 交联聚合物溶液中, 首先是醋酸铬分子水解得到 Cr^{3+} , 然后 Cr^{3+} 再与水反应生成多核羟桥配离子, 多核羟桥配离子要与聚合物分子的两个羧基发生配位反应, 才能起到交联作用。根据溶液中的笼效应理论, 反应是在多核羟桥配离子周围的“笼”内进行的。因此交联反应的发生将取决于聚合物的两个羧基处于多核羟桥配离子周围的“笼”内或达到可能发生交联的近距离的概率。在聚合物分子的一个羧基附近出现另一个羧基的概率与 φ_1 有关。当 φ_1 较大时, 在一个多核羟桥配离子周围的“笼”内出现两个羧基的概率较大, 交联反应速率较大。因此在聚合物浓度较大时, 即 φ_1 较大时, 聚合物分子是交叠的, 在同一“笼”内出现不同聚合物分子的两个羧基的概率较大, 容易在不同位置同时发生交联反应, 形成区域性网状分子结构, 即分子间交联反应。

对于相同聚合物浓度、交联剂浓度和不同溶剂水矿化度的 Cr^{3+} 交联聚合物溶液来说, 反应的活化能相同, 但溶液的矿化度和阳离子含量不同, 根据扩散双电层理论^[13], 阳离子会压缩聚合物分子的扩散双电层, 并会对聚合物分子上的羧基阴离子间的静电斥力起屏蔽作用, 从而使聚合物分子线团尺寸有所不同, 聚合物分子的卷曲程度不同, 从而造成在一

个多核羟桥配离子周围的“笼”内出现两个羧基的概率不同。因此, 溶剂水的矿化度愈高, 分子卷曲程度愈严重, 一个多核羟桥配离子周围的“笼”内出现两个羧基的概率愈大, 交联反应速度愈快。

4 结 论

(1) 特高矿化度溶剂水会使聚合物分子线团尺寸明显减小, 从而使聚合物溶液增黏性变差, 阻力系数和残余阻力系数降低。

(2) 在特高矿化度聚合物溶液中加入 Cr^{3+} 交联剂后, 溶液黏度略有下降, 但分子线团尺寸、阻力系数和残余阻力系数明显增大。

(3) 随溶剂水矿化度增加, Cr^{3+} 与聚合物分子间交联反应速度加快, 分子线团尺寸、黏弹性及阻力系数和残余阻力系数达到稳定的时间缩短。

(4) 在特高矿化度条件下, 阳离子压缩聚合物溶液中聚合分子扩散双电层, 从而使聚合物分子链大幅收缩, 结果造成不同聚合物分子间的碰撞概率明显降低, 相同聚合物分子上不同支链间的接触概率大幅增加。因此, 在高和特高矿化度条件下, 低聚合物质量浓度和低交联剂质量浓度的 Cr^{3+} 交联聚合物溶液中, 交联反应以分子内交联为主, 分子间交联反应为辅。

参考文献:

- [1] 王业飞, 曲萍萍, 刘巍, 等. 耐温耐盐无机调剖剂的室内研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2007, 26(5): 117-120.
WANG Ye-fei, QU Ping-ping, LIU Wei, et al. Lab research on temperature and salt resistant inorganic profile control agent[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2007, 26(5): 117-120.
- [2] 卢祥国, 王伟, 孙刚. 电解质对聚合物溶液渗流特性影响及作用机制研究[J]. 大庆石油地质与开发, 2007, 26(1): 104-107.
LU Xiang-guo, WANG Wei, SUN Gang. Effect of electrolyte on flow characteristics of polymer solution and its acting mechanism[J]. Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing, 2007, 26(1): 104-107.
- [3] 卢祥国, 王伟. Al^{3+} 交联聚合物分子构型及其影响因素[J]. 物理化学学报, 2006, 22(5): 631-634.
LU Xiang-guo, WANG Wei. The molecular configuration and its influential factors of Al^{3+} cross-linked polyacrylamide gel[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2006, 22(5): 631-634.
- [4] 康万利, 孟令伟, 牛井岗, 等. 矿化度影响 HPAM 溶液黏度机制[J]. 高分子材料科学与工程, 2006(22):

- 175-177.
- KANG Wan-li, MENG Ling-wei, NIU Jing-gang, et al. Mechanism of the effect of salinity on HPAM solution viscosity[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2006(22):175-177.
- [5] 卢祥国,王晓燕,李强,等. 高温高矿化度条件下驱油剂中聚合物分子结构形态及其在中低渗油层中的渗流特性[J]. *化学学报*, 2010, 68(12):1229-1234.
- LU Xiang-guo, WANG Xiao-yan, LI Qiang, et al. The polymer molecular configuration in the oil displacement agent with high temperature and salinity and its seepage property in the medium-low permeability layer[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(12):1229-1234.
- [6] 董朝霞,吴肇亮,林梅钦,等. 交联聚合物线团的形态和尺寸研究[J]. *高分子学报*, 2002(4):493-498.
- DONG Zhao-xia, WU Zhao-liang, LIN Mei-qin, et al. The study of the confirmation and size of the linked polymer coils[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2002(4):493-498.
- [7] WANG W, LU X G, XIE X. Evaluation of intra-molecular cross-linked polymers[R]. SPE 113760, 2008.
- [8] LU Xiangguo, WANG Wei, WANG Rong-jian, et al. The performance characteristics of Cr^{3+} polymer gel and its application analysis in Bohai Oilfield[R]. SPE 130382, 2010.
- [9] 段洪东,侯万国,孙德军,等. 流变学法研究部分水解聚丙烯酰胺/ $\text{Cr}(\text{III})$ 交联反应(I):浓度的影响[J]. *化学学报*, 2002, 6(4):580-584.
- DUAN Hong-dong, HOU Wan-guo, SUN De-jun, et al. Rheological study of the crosslinking reaction between polyacrylamide and $\text{Cr}(\text{III})$ (I): effect of concentration[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 6(4):580-584.
- [10] 卢祥国,胡勇,宋吉水,等. Al^{3+} 交联聚合物分子结构及其识别方法[J]. *石油学报*, 2005, 26(4):73-76.
- LU Xiang-guo, HU Yong, SONG Ji-shui, et al. Molecular construction of Al^{3+} cross-linked polyacrylamide gel and its identification method[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2005, 26(4):73-76.
- [11] 纪淑玲,彭勃,林梅钦,等. 黏度法研究胶态分散凝胶交联过程[J]. *高分子学报*, 2000(1):65-68.
- JI Shu-ling, PENG Bo, LIN Mei-qin, et al. Study on gelation of polyacrylamide/aluminum citrate colloidal dispersion gel by measurement of viscosity [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2000(1):65-68.
- [12] 王晓燕,卢祥国,姜维东. 正负离子和表面活性剂对水解聚丙烯酰胺分子线团尺寸的影响及其作用机制[J]. *高分子学报*, 2009(12):1259-1265.
- WANG Xiao-yan, LU Xiang-guo, JIANG Wei-dong. Influences of cations, anions and surfactants on molecular dimensions of partially hydrolyzed polyacrylamide [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2009(12):1259-1265.
- [13] 沈钟,赵振国,王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京:化学工业出版社, 2008:79-84.
- [14] BURROUGHS H A, HUTTON J H, WALTERS K. An introduction to rheology[M]. Elsevier, 1989: 47-55.
- [15] 李明远,郑晓宇,肖建洪,等. 交联聚合物溶液及其在采油中的应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2006:51-53.
- [16] 李道山,康万利,朱洪军. 聚丙烯酰胺水溶液粘弹性研究[J]. *油田化学*, 2003, 20(4):347-350.
- LI Dao-shan, KANG Wan-Li, ZHU Hong-jun. Studies on viscoelasticity of aqueous hydrolyzed polyacrylamide solutions[J]. *Oilfield Chemistry*, 2003, 20(4):347-350.
- [17] 李永太,刘易非,康长久. 提高石油采收率原理和方法[M]. 北京:石油工业出版社, 2008:46-49.
- [18] 张祥云,吴凤芝,宋文玲. 矿化度对交联聚合物成胶的影响[J]. *大庆石油学院学报*, 1990, 14(2):28-33.
- ZHANG Xiang-yun, WU Feng-zhi, SONG Wen-ling. Effect of salinity on gelation of cross-linked polymer[J]. *Journal of Daqing Petroleum Institute*, 1990, 14(2):28-33.
- [19] 张济忠. 分形[M]. 北京:清华大学出版社, 1995:100-140.
- [20] LIU Jin-xiang, LU Xiang-guo, SUI Shi-lei. Synthesis, evaluation, and gelation mechanism of organic chromium [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(5):3669-3677.
- [21] 谭忠印,马金,王琛,等. 原子力显微镜对聚丙烯酰胺凝胶分形结构的研究[J]. *中国科学:B辑*, 1999, 29(2):97-100.
- TAN Zhong-yin, MA Jin, WANG Chen, et al. The study of polyacrylamide gel fractal structure by atomic force microscope [J]. *Science in China (ser B)*, 1999, 29(2):97-100.
- [22] 张志三. 漫谈分形[M]. 长沙:湖南教育出版社, 1993:95-98.
- [23] 汪庐山,侯万国,吕西辉,等. HPAM/ Cr^{3+} 体系交联机制及 HPAM/XL 耐温抗盐性[J]. *油气地质与采收率*, 2002, 9(3):10-12.
- WANG Lu-shan, HOU Wan-guo, LÜ Xi-hui. et al. Crosslinking mechanism of HPAM/ Cr^{3+} system and temperature salt resistance of HPAM/XL [J]. *Oil & Gas Recovery Technology*, 2002, 9(3):10-12.
- [24] 许越. 化学反应动力学[M]. 北京:化学工业出版社, 2005:125-130.