文章编号:1673-5005(2015)01-0176-06 doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2015.01.026

阳离子聚丙烯酰胺微球的黏度特征

李光辉[1,2], 葛际江[1], 张贵才[1], 申金伟[3]

(1. 中国石油大学石油工程学院,山东青岛 266580; 2. 燕山大学车辆与能源学院,河北秦皇岛 066004;
3. 中海油田服务股份有限公司,天津 300450)

摘要:聚合物微球通过延迟膨胀后的增黏作用及吸附、滞留堵塞窜流孔道,这一调剖机制与体系黏度密切相关。基于反相微乳液聚合合成一系列阳离子微球,通过测量吸水膨胀后微球的黏度,考察交联剂浓度、阳离子度对微球相互作用的影响规律。结果表明,合适的稳定交联剂浓度是颗粒空间结构形成及增强相互作用的重要条件;阳离子度为 10% 即有较好的增黏作用;微球质量浓度在 0.1% ~1% 的范围内,不同阳离子度微球的黏度变化符合 Tan 修改的 Krieger-Dougherty 模型,该模型扩大了现有模型的浓度范围,其中比体积参数 k 及其下降指数 m 的变化可以衡量颗粒之间缠连作用及反离子造成的渗透失胀的程度。Herschel-Bulkely 方程的黏性指数可以衡量电黏作用最强时的微球浓度。

关键词:聚丙烯酰胺; 微球; 调剖; 黏度模型

中图分类号:TE 357.46 **文献标志码**:A

引用格式:李光辉,葛际江,张贵才,等. 阳离子聚丙烯酰胺微球的黏度特征[J]. 中国石油大学学报:自然科学版, 2015,39(1):176-181.

LI Guanghui, GE Jijiang, ZHANG Guicai, et al. Viscosity characteristics of cationic polyacrylamide microsphere[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2015,39(1):176-181.

Viscosity characteristics of cationic polyacrylamide microsphere

LI Guanghui[1,2], GE Jijiang[1], ZHANG Guicai[1], SHEN Jinwei[3]

(1. *School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum*, *Qingdao* 266580, *China*;
2. *College of Vehicles and Energy in Yanshan University*, *Qinhuangdao* 066004, *China*;
3. *China Oilfield Services Limited*, *Tianjin* 300450, *China*)

Abstract: The polymer microspheres plug water-channeling pores through viscosification, adsorption, and retention after delayed swelling, in which the profile control has an intimate relationship with system viscosity. On the basis of the inverse microemulsion polymerization a series of cationic microspheres were synthesized. And the influence of crosslinker concentration and cationic degree on the particle interaction was explored by the viscosity of swollen microsphere solution. The results show that the appropriate crosslinker concentration in microspheres plays an important role in the formation of spatial structure and interaction enhanment. The cationic degree of 10% is good to obtain great viscositification. Within microsphere mass concentration 0.1% - 1%, the viscosity evolution of different cationic degree microspheres corresponds to the Krieger-Dougherty model modified by Tan, in which the specific volume k and constant m characterize the interaction extent of particles, including particle intertangling and osmotic deswelling by counterion. The viscosity index in Herschel-Bulkely equation reflects the microsphere concentration at the maximum electroviscous effect.

Keywords: polyacrylamide; microsphere; profile control; viscosity model

收稿日期:2014-01-10

基金项目:国家自然科学基金项目(51474234);山东省自然科学基金项目(ZR2012EEM007,ZR2011EEQ001);燕山大学青年教师自主研究计划课题(14LGB024)

作者简介:李光辉(1982-),男,讲师,博士,从事油田化学与提高采收率研究。E-mail:Jakielgh@163.com。

通讯作者:葛际江(1972-),男,教授,博士,博士生导师,从事油田化学与提高采收率研究。E-mail:gejj@upc.edu.cn。

中国各大油田水凝胶微球深部调剖效果并不理想,可归因于微球与地层性质的不匹配,即地层结构在时间和空间上存在复杂多变性,以及微球体系性质因受合成条件和环境限制存在差异性。BP、Nalco 等[1]公司于 2001 年率先使用乳液聚合合成的 0.1 ~3 μm 的聚丙烯酰胺微球做深部调剖剂,这种微球由不稳定交联剂和稳定交联剂共同交联。它们提出了微球调剖的“popcorn”机制,即一定条件下通过不稳定交联剂降解引起微球颗粒膨胀增黏及微球吸附、滞留两种作用堵塞窜流孔道,并根据不同温度下不同时间内微球体系黏度的变化分类微球[2-3]。由此可见,微球的黏度在调剖适用性评价中有着举足轻重的地位。另外,当前随着地层条件的恶化,调驱时微球的应用浓度越来越大[4],甚至有些超出了现有聚丙烯酰胺微球的黏浓经验公式应用范围(<6 000 mg/L)[5],影响数值模拟中黏度模型的选用。笔者应用反相微乳液聚合,加入少量稳定交联剂制备一系列阳离子聚丙烯酰胺微球,研究不同交联剂浓度、阳离子度时微球水分散液的黏度特征,并引入 Tan 修改的 Krieger-Dougherty(K-D)模型描述高浓度下的黏浓关系。

1　理论与方法

1.1　微球的流变理论

微球水分散液实际上是一种颗粒悬浮体系。颗粒悬浮体系的黏度-体积分数(φ)关系通常分为 3 个区域:(1)稀释区,是线性黏度区,为牛顿流体黏度特征;(2)半稀释区,体系黏度对 φ 依赖增加,表现出近牛顿流体特征;(3)高浓区,黏度随着体积分数增加迅速增大,表现出非牛顿流体特征。

Einstein 于 1905 年[6]通过分子热运动理论对布朗运动进行了定量描述,提出在颗粒稀释区($\varphi<0.02$)时,单个颗粒的布朗运动不影响流体的整体流速及体积应力。这时相对黏度(η_r)可以使用 Einstein 公式描述:

$$\eta_r = 1+\frac{5}{2}\varphi. \tag{1}$$

在半稀释区颗粒的黏度可以 Huggins 方程描述。该公式考虑布朗运动造成的体积应力改变及颗粒之间的流体力学作用。

$$\eta_{r0} = 1+c[\eta]_0+K_H c^2[\eta]_0^2. \tag{2}$$

式中,下标 0 表示剪切率为零时的黏度;K_H 为 Huggins 常数;c 为浓度。对于理想稀释体系,忽略表征颗粒相互作用的二次项,可得 Einstein 公式,其中 $[\eta]_0$ 为零剪切特性黏度,对于硬颗粒 $[\eta]_0=2.5$,此时颗粒的视体积分数(φ_a)与浓度关系可表示为:$\varphi_a=2c[\eta]_0/5$。Shi 等[5]修改了 Huggins 方程,将上述公式中加入了浓度的三次方项,将适用的微球质量浓度扩展到 6 000 mg/L。

对于更高浓度的微球体系,Tan 等[7]研究了交联剂质量分数在 1% ~4% 的甲基丙烯酸乙酯与不同中和度的甲基丙烯酸纳米微球体系,将有效体积分数 $\varphi_{eff}=kc$(其中 k 表示比体积,即单位浓度微球的体积)代入描述硬球体系相对黏度的 Krieger-Dougherty(K-D)模型[8]

$$\frac{\eta_0}{\eta_s}=\eta_r=\left(1-\frac{\varphi}{\varphi_m}\right)^{-[\eta]\varphi_m}. \tag{3}$$

得到了修改的 K-D 公式

$$\eta_r=\left(1-\frac{kc}{\varphi_m}\right)^{-[\eta]\varphi_m}. \tag{4}$$

式中,φ_m 为硬球体系的最大自由堆积分数,在本文中取 63.7[9];$[\eta]$ 为特性黏度,此处取 2.5。式中 k 与浓度 c 的关系可以用如下方程表示:

$$\frac{k-k_{min}}{k_0-k_{min}}=\left[1+\left(\frac{c}{c_0}\right)^2\right]^{-m}. \tag{5}$$

式中,k_{min} 为软颗粒被压缩为等效硬颗粒时的极限比体积;c_0 为临界浓度,此时微球电离的反离子浓度开始引起软微球失胀;失胀造成比体积 k 变小,k_0 为开始失胀时的比体积;指数 m 为比体积的下降速度。

以上公式中非牛顿流体的零剪切黏度由 Cross 方程[10]计算

$$\frac{\eta}{\eta_0}=\frac{1}{1+(\kappa\gamma)^a}. \tag{6}$$

式中,γ 为剪切速率;κ 和 a 为常数。

另外,非牛顿流体剪切特性可以由 Herschel-Bulkely 方程[11]描述:

$$\tau=\tau_a+p\gamma^n. \tag{7}$$

式中,τ 为剪切应力;τ_a 为屈服应力,在本文研究范围内 τ_a 为零;p 为稠度系数;n 为黏性指数。

结合上述公式,对不同交联度和不同阳离子度的聚丙烯酰胺微球的黏浓特征进行研究。

1.2　实验方法

1.2.1　微球的制备

以白油做外相,丙烯酰胺(AM)、甲叉双丙烯酰胺(MBA)与甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)的水溶液为水相,Span80 与 Tween60 为乳化剂,过硫酸铵与亚硫酸氢钠为氧化还原引发剂,30 ℃下反相微乳液聚合合成微球。共制备了两个系列

微球,在混合表面活性剂的亲水亲油平衡值(HLB)为 7 时,恒定阳离子度为 10% 制备了交联度(MBA 占水相的质量分数)分别为 0.005%、0.01%、0.02%、0.05%、0.1%、1% 的微球;在混合表面活性剂 HLB 为 7 ~ 11 时,恒定交联度为 0.02% 制备了阳离子度(阳离子单体占总单体的物质的量分数)分别为 0%、5%、10%、20%、50% 的微球。将制备的微球使用丙酮沉淀后,用乙醇提纯 3 次,50 ℃ 真空干燥 24 h 备用。为了描述方便,这里采用"ADM-x-y-z"表示不同的微球,其中 A 表示 AM,D 表示 DMC,M 表示 MBA,x、y、z 表示反应物中三者分别对应的含量,例如编号 ADM-90-10-0.01 表示微球中单体的物质的量分数 AM 为 90%,DMC 为 10%,交联剂 MBA 占水相质量分数为 0.01%。

1.2.2　流变测量

根据测量需要配制不同质量浓度(以下简称浓度)、不同矿化度的微球水分散体系,使用 Brookfield LVDV-Ⅱ+pro 黏度计 ultra 及 SC4 系列转子,25 ℃ 下测量体系的黏度-剪切速率曲线,每个计数点测量 2 min 使测量黏度达到平衡。微球的特性黏度由毛细管黏度计稀释法测量,按照 Tan 等[12] 提出的方法计算。

1.2.3　粒度分析

微球的粒径使用 Malvern Zetasizer 3600 测量,激光波长为 633 nm,使用 173°背光散射模式。测量前将微球配制成质量分数为 0.01% 的水分散体系,超声分散 15 min,测量温度 25 ℃。

2　结果与讨论

2.1　交联剂量的影响

2.1.1　特性黏度

微球为空间立体结构的聚合物颗粒,交联剂的含量对微球的形成和结构有重要影响。图 1 为阳离子度为 10% 的微球在不同交联度时的特性黏度。由图 1 可知,特性黏度随着交联度先升高后降低,表明交联度较低时合成产品是线性聚合物。这是因为交联剂将较小分子量的聚合物交联成较大分子,表现出交联剂量在 0.01% 时特性黏度最大。随着交联剂量继续增多,聚合物交联得更加紧密,形成空间立体结构,故特性黏度有所下降[12]。以上分析表明,交联剂量 0.01% 时,微球有相对完整的空间网络结构且膨胀倍数最大。在合成微球时,稳定交联剂决定最终膨胀后微球的体积,进而影响微球适用的地层渗透率范围。考虑微球强度和膨胀性平衡时,这一交联剂量可做参考。

2.1.2　黏度-浓度关系

根据以上研究结果,在此选取交联度分别为 0.01%、0.05%、0.1% 的 ADM-90-10 体系,进一步研究其黏度随着浓度的变化关系。图 2 是典型的微球黏浓曲线,图中微球的交联度为 0.01%。由图 2 可知,在浓度极低(<0.04%)时,基本为牛顿流体;随着浓度升高,低剪切率下体系黏度不随剪切率的增长而变化,出现一牛顿段,当剪切率升高时黏度随剪切率升高而降低,表现出非牛顿流体特征。这种流型随着剪切速率的变化而转变的原因是微球交联不均匀,从核向外交联度逐渐降低[13],因而在水中吸水膨胀后外层的聚合物交联非常疏松,不同颗粒会缠连形成强度较弱的结构,剪切力较小时,这一结构没有被破坏,表现为牛顿流体;达到一定剪切速率后,结构逐渐被破坏,呈现黏度随剪切率升高而降低的趋势。

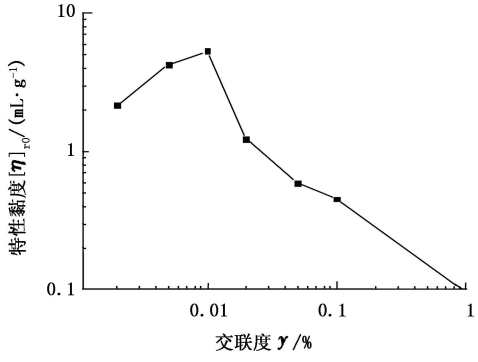

图 1　ADM-90-10 在不同交联度 y 时的特性黏度

Fig. 1　Intrinsic viscosities with varied crosslinked degrees in ADM-90-10

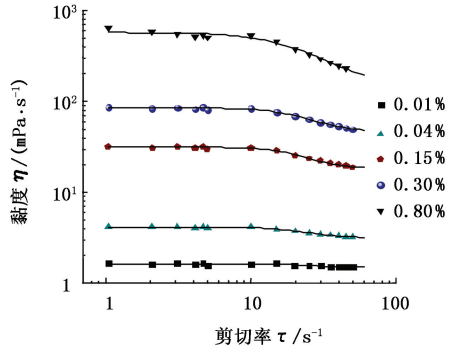

图 2　不同质量分数 ADM-90-10-0.01 体系黏度与剪切率的关系

Fig. 2　Viscosity-shear rate curves of ADM-90-10-0.01 with varied concentration

在图 2 中微球浓度与黏度关系的第一牛顿段,应用 Cross 公式[10] 拟合并外推,可以得到三种不同交联度微球体系的零剪切黏度 η_{r0} 与视体积分数 φ_a

的关系曲线,见图 3。随着微球交联度增加,颗粒之间的相互作用减弱,其黏度与视体积分数的关系曲线逐渐接近描述硬球体系的 K-D 曲线。在浓度较低时,由于微球之间的静电斥力引起电黏效应[14],同时颗粒外部聚合物链间的相互渗透造成缠连作用[15],造成微球黏度几倍于硬球体系;但由于交联度增加时微球的缠连作用减弱,所以 0.1% 交联度微球在低视体积时相对黏度比交联度 0.05% 的微球小。可见微球合成时,控制合适的交联剂浓度,使颗粒间存在一定的缠连作用,有助于形成聚集体。

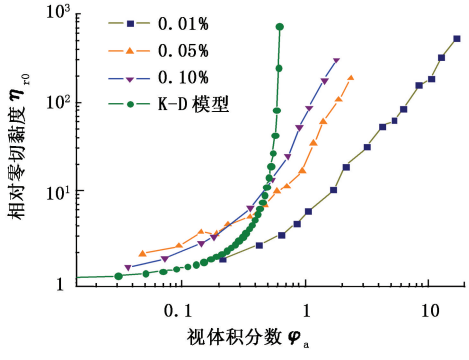

图 3　不同交联度 ADM-90-10 相对零切黏度与视体积分数关系

Fig. 3　Relationship of relative zero-shear viscosity and apparent volume fraction for ADM-90-10 with different crosslinked degrees

2.2　阳离子度的影响

同图 2,根据微球 $\eta-c$ 曲线使用 Cross 公式外推,得到 0.02% 交联度时不同阳离子度(用 α 表示)微球的零剪切黏度 η_{r0} 与浓度 c 的关系曲线,见图 4。由图 4 可知,微球的黏度随着浓度和阳离子度增加呈增大趋势,非离子微球的黏度在研究浓度范围内变化很平缓。在相同浓度下,50% 阳离子度微球黏度可达非离子微球的数十倍。

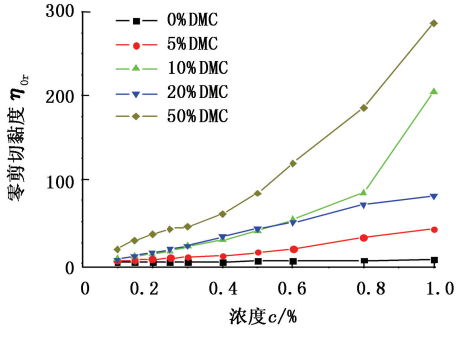

图 4　不同阳离子度微球零剪切时黏度-浓度曲线

Fig. 4　Relationship of concentration and zero-shear viscosity for microspheres with varied cationic degrees

根据公式(4)和图 4 中相对黏度,可以计算有效体积分数 φ_{eff},由此不同阳离子度的微球浓度与有效体积分数的关系归一化为 Tan 修改的 K-D 模型,见图 5。由 $\varphi_{eff}=kc$,计算出不同阳离子微球在各浓度时的比体积 k,将 k 与 c 的关系曲线用公式(5)拟合,具体结果见图 6,可信度 R^2 均大于 0.99,相关的拟合参数见表 1。可见不同阳离子度聚丙烯酰胺微球的黏浓关系可以使用 Tan 修改的 K-D 模型精确描述。

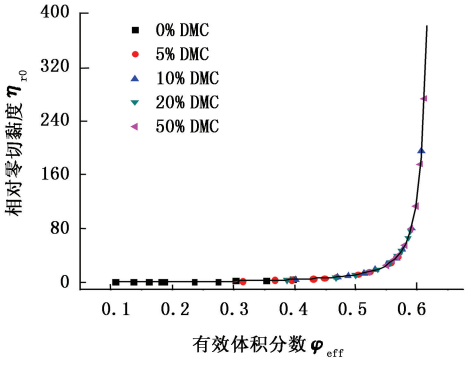

图 5　归一化后的零剪切黏度与有效体积分数关系曲线

Fig. 5　Normalized zero-shear viscosity evolution with effective volume

如图 6 和表 1 所示,在实验研究的 0.1% ~1% 的浓度范围内,随着微球的浓度增加,不同阳离子微球的比体积迅速下降;除了阳离子度 10% 与 20% 时比较接近外,整体上阳离子度越大,k 下降越快,表现为 m 值随着阳离子度增加而增加。

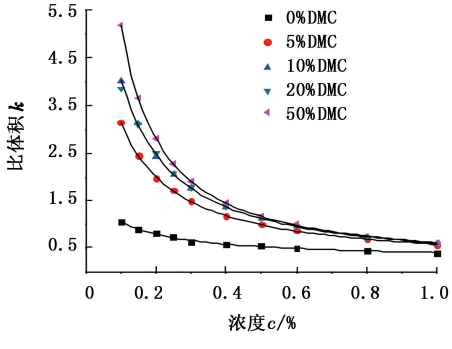

图 6　零剪切时比体积与浓度关系

Fig. 6　Specific volume evolution with concentration at zero-shear condition

表 1　比体积拟合相关参数

Table 1　Parameters for the best fit of specific volume

阳离子度 α/%	k_{min}/ ($0.1\ L\cdot g^{-1}$)	k_0/ ($0.1\ L\cdot g^{-1}$)	c_0/ %	m	临界交叠浓度 c^*/%
0	0.176	1.50	0.063	0.32	0.559
5	0.074	4.96	0.071	0.43	0.099
10	0.070	6.12	0.093	0.49	0.081
20	0.079	5.28	0.110	0.52	0.094
50	0.074	12.32	0.047	0.53	0.043

上述下降趋势是由聚电解质微球自身性质决定的。聚电解质微球溶于水中,迅速吸水膨胀,膨胀体积与颗粒内外渗透压、交联密度密切相关。阳离子度升高时,渗透压增加;但总单体物质的量下降,在相同交联剂质量分数下,颗粒的交联密度相对增加,又限制了微球的膨胀[16]。此时微球的颗粒粒径随着阳离子度先增加后减小(图 7),$\alpha=10\%$ 微球膨胀性能好,$\alpha=20\%$ 微球静电作用强,共同作用导致两者比体积变化曲线相近。

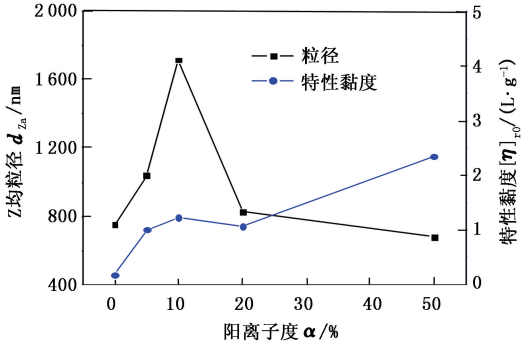

图 7　微球的 Z 均粒径、特性黏度与阳离子度的关系

Fig. 7　Z-average diameter and intrinsic viscosity of microspheres with varied cationic degrees

颗粒外交联疏松的聚合物层发生相互渗透而缠连,浓度增加缠连增加,使比体积降低;同时反离子浓度增加,屏蔽静电作用使双电层压缩从而造成比体积也降低,两者共同作用使得比体积迅速下降。静电作用在图 8(不同阳离子微球的黏性指数随浓

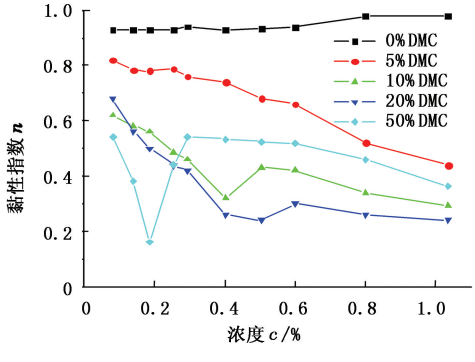

图 8　不同阳离子度微球的黏性指数 n 与浓度关系

Fig. 8　Viscosity index evolution with concentration for microspheres with varied cationic degrees

度的变化曲线)中表现更明显,非离子微球在 1% 浓度下表现为近牛顿流体,$\alpha=5\%$ 时静电作用弱,表现为黏性指数随着浓度的线性降低,而 $\alpha\geqslant10\%$ 时微球体系有一个明显下凹剪切变稀区,且阳离子度越大,这一区域出现的浓度越小。究其原因,随着阳离子度增加,电黏作用增强,使得这一区域更早出现,而反离子浓度增加时则有相反作用效果,从而表现出黏性指数先降低后增加。黏性指数的最小值点反映了电黏效应最强时的微球浓度,此时体系形成的网络结构最强。

另外,根据图 7 中的微球特性黏度,由临界交叠浓度 $c^*=1/[\eta]$ 可以近似计算出微球的 c^*,阳离子微球的这一浓度与拟合结果中的 c_0 非常接近,说明阳离子微球浓度达到临界交叠浓度附近时,由于微球间的缠连或反离子渗透压缩作用使微球失胀[17-18],微球的比体积开始减小。表 1 中非离子微球在临界浓度 c_0 为 0.063% 时开始表现微弱失胀,这是由于非离子微球没有离子渗透压缩作用,颗粒表面聚合物链之间的弱缠连作用弱造成有效体积分数减小,因而比体积减小。比较不同阳离子度时微球的黏浓曲线及粒径,可知阳离子度为 10% 时,微球在较低成本的同时有较好的膨胀性能,易于发挥微球间的缠连作用和电黏效应,可扩大其渗透率适用范围。

3　结　论

(1)稳定交联剂浓度大于 0.01% 能使微球形成空间结构,在此基础上选择合适的交联剂浓度有利于发挥颗粒间缠连增黏作用;10% 阳离子度微球即可达到较好的增黏效果。

(2)在微球质量浓度为 0.1% ~1% 时,不同阳离子度的聚丙烯酰胺微球黏浓曲线可以使用 Tan 修改的 Krieger-Dougherty 方程描述。该方程扩大了现有微球黏浓经验公式的应用范围,其中比体积参数及其下降指数反映了颗粒之间的缠连作用及反离子渗透压缩作用的程度。Herschel-Bulkely 方程的黏性指数可以衡量电黏作用最强时的微球浓度。

参考文献:

[1]　FRAMPTON H, MORGAN J, CHEUNG S, et al. Development of a novel waterflood conformance control system [R]. SPE 89391, 2004.

[2]　REED P E, CHANG K T. Composition and method for recovering hydrocarbon fluids from a subterranean reservoir: US, 7928042 [P]. 2010-01-28.

[3]　KURIAN P, CHANG K T. Composition and method for recovering hydrocarbon fluids from a subterranean reservoir:US,7902127 [P]. 2009-10-22.

[4]　GARMEH G, IZADI M, SALEHI M, et al. Thermally active polymer to improve sweep efficiency of waterfloods: simulation and pilot design approaches[J]. SPE Reser-

voir Evaluation & Engineering, 2012,15(1):86-97.

[5] SHI J, VARAVEI A, HUH C, et al. Viscosity model of preformed microgels for conformance and mobility control [J]. Energy & Fuels, 2011,25(11):5033-5037.

[6] EINSTEIN A. Investigations on the theory of the Brownian movement[J]. Ann der Physik, 1905,17:1-19.

[7] TAN B, TAM K, LAM Y, et al. A semi-empirical approach for modeling charged soft microgel particles[J]. Journal of Rheology, 2004,48(4):915-926.

[8] KRIEGER I M, DOUGHERTY T J. A mechanism for non-newtonian flow in suspensions of rigid spheres[J]. Transactions of the Society of Rheology, 1959,3(1):137-152.

[9] GREENWOOD R, LUCKHAM P, GREGORY T. The effect of diameter ratio and volume ratio on the viscosity of bimodal suspensions of polymer latices[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1997,191(1):11-21.

[10] CROSS M M. Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems[J]. Journal of Colloid Science, 1965,20(5):417-437.

[11] HERSCHEL W, BULKLEY R. Measurement of consistency as applied to Rubber-Benzene solutions: proceedings of the American Society for the Testing of Materials [C]. West Conshohocken: Am Soc Testing Mater, c1926:621-633.

[12] TAN B H, TAM K C, DUPIN D, et al. Rheological behavior of acid-swellable cationic copolymer latexes[J]. Langmuir, 2009,26(4):2736-2744.

[13] RODRIGUEZ B, WOLFE M, FRYD M. Nonuniform swelling of alkali swellable microgels[J]. Macromolecules, 1994,27(22):6642-6647.

[14] HIDALGO-ALVAREZ R, MARTIN A, FERNANDEZ A, et al. Electrokinetic properties, colloidal stability and aggregation kinetics of polymer colloids[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 1996,67:1-118.

[15] FLEER G J, TUINIER R. Analytical phase diagram for colloid-polymer mixtures[J]. Physical Review E, 2007,76(4):041802.

[16] HOARE T, PELTON R. Functionalized microgel swelling: comparing theory and experiment[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2007,111(41):11895-11906.

[17] SENFF H, RICHTERING W, NORHAUSEN C, et al. Rheology of a temperature sensitive core-shell latex[J]. Langmuir, 1999,15(1):102-106.

[18] ROMEO G, IMPERIALI L, KIM J W, et al. Origin of de-swelling and dynamics of dense ionic microgel suspensions[J]. The Journal of Chemical Physics, 2012,136:124905.

(编辑　修荣荣)