文章编号:1673-5005(2019)03-0121-08

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2019.03.014

聚磷酸酯抑制 AMDAC 冻胶失水机制

何绍群^{1,2},汪庐山²,郑万刚²,于田田²,戴彩丽¹,陈立峰³

(1.中国石油大学(华东)石油工程学院,山东青岛 266580; 2.中国石化胜利油田分公司,山东东营 257000;
 3.长江大学石油工程学院,湖北武汉 430100)

摘要:考察聚磷酸酯(PAE)对丙烯酰胺/丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共聚物(AMDAC)冻胶失水规律的影响,研究 PAE 对冻胶微观形貌、AMDAC流体力学直径、重均相对分子质量、黏度的影响,通过红外光谱技术分析 PAE 抑制冻 胶失水的作用机制。结果表明:PAE 可有效抑制冻胶失水;基于 PAE 与 AMDAC 的水解反应,PAE 与 AMDAC 之间发 生交联反应生成 C—O—P 化学键,该交联反应使得 AMDAC 分子的流体力学直径、重均相对分子质量、溶液黏度增 大,冻胶持水能力获得提高;PAE 与 AMDAC 的交联反应使冻胶由单基团交联(酚醛与胺基交联)变为双基团交联, 冻胶初始网格密度增大,冻胶中的水更加牢固地固定在网格中;PAE 与 AMDAC 的交联反应生成了热稳定性优异的 高分子氨基磷酸酯,交联后的 AMDAC 热稳定性获得极大提高,分子链不易发生断裂,从而改善了高温条件下冻胶的 稳定性。

关键词:聚磷酸酯; 收缩失水; 冻胶; 交联机制

中图分类号:TQ 225.261 文献标志码:A

引用格式:何绍群,汪庐山,郑万刚,等.聚磷酸酯抑制 AMDAC 冻胶失水机制[J].中国石油大学学报(自然科学版), 2019,43(3):121-128.

HE Shaoqun, WANG Lushan, ZHENG Wangang, et al. Mechanism of PAE inhibiting syneresis of AMDAC gel[J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2019, 43(3):121-128.

Mechanism of PAE inhibiting syneresis of AMDAC gel

HE Shaoqun^{1,2}, WANG Lushan², ZHENG Wangang², YU Tiantian², DAI Caili¹, CHEN Lifeng³

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;

2. Shengli Oilfield Company of SINOPEC, Dongying 257000, China;

3. College of Petroleum Engineering in Yangtze University, Wuhan 430100, China)

Abstract: The effect of sodium tripolyphosphate (PAE) on the syneresis of the hydrogel formulated with acrylamide copolymer of acryloyloxyethyltrimethyl ammonium chloride (AMDAC) was investigated. And the influence of PAE on the microstructure of gel, the hydrodynamic radius, weight-average molecular weight and viscosity of AMDAC were studied as well. Besides, the mechanism of PAE inhibiting the syneresis of gel was characterized by infrared spectroscopy. It is found that PAE can inhibit the gel syneresis effectively. Due to the hydrolysis reaction of PAE and AMDAC, the crosslinking reaction occurs between PAE and AMDAC, which produces the C-O-P bond. In this way, the viscosity, weight-average molecular weight and hydrophilicity of AMDAC are significantly increased by PAE, whereby the water-holding capacity of the gel is improved. Besides, the above crosslinking reaction changes the gel from single group crosslinking (crosslinking between phenolic and amino) to double groups crosslinking, leading to the increase of initial mesh density of the gel. Hence, the water in gel is firmly fixed in the grid. In addition, this crosslinking reaction generates the poly-phosphoramidate with excellent thermal stability, whereby the thermal stability of the crosslinked AMDAC increases and the macromolecular chain is not easy to be destroyed.

收稿日期:2018-11-20

基金项目:中石化重点攻关项目(217024)

作者简介:何绍群(1972-),男,博士研究生,研究方向为油田化学与提高采收率。E-mail:chm20110402@126.com。

通信作者:戴彩丽(1971-),女,教授,博士,博士生导师,研究方向为提高采收率与油田化学。E-mail:daicl@upc.edu.cn。

Therefore the gel stability at high temperature is improved.

Keywords: sodium tripolyphosphate; syneresis; gel; crosslink mechanism

油田的持续挖潜和油层的非均质性使油井出水 问题越来越严重[1-3],油田普遍使用的堵水化学剂为 聚合物冻胶.其中聚丙烯酰胺冻胶是最常用的冻胶 体系之一[48]。聚丙烯酰胺冻胶在地层孔隙及裂缝 中长期存在,受地层温度、无机盐以及自身结构稳定 性的影响,冻胶会发生体积收缩现象,导致水相从冻 胶本体中分离出来,产生冻胶和水两相,缩减了油田 堵水的有效期^[9]。相对于普通的聚丙烯酰胺,丙烯 酰胺/丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵共聚物(AMDAC) 分子带正电,具有更好的耐盐性,通过静电吸附更容 易在砂岩地层中的大孔道及裂缝有效驻留,提高冻 胶的封堵率。为增强 AMDAC 冻胶的耐温性,扩大 AMDAC 冻胶在高温高盐油藏中应用范围,笔者考 察聚磷酸酯(PAE)抑制丙烯酰胺/丙烯酰氧乙基三 甲基氯化铵共聚物-酚醛冻胶失水的作用规律,研 究 PAE 对 AMDAC 黏度、流体力学直径以及冻胶微 观形貌的影响,结合红外光谱分析,探讨 PAE 抑制 AMDAC 冻胶失水的作用机制。

1 实验材料与方法

1.1 实验药品及仪器

实验药品: AMDAC 相对分子质量与阳离子度 分别为 800 万及 15%,北京恒聚集团;苯酚、甲醛、 硫脲、氯化钠、PAE,分析纯,阿拉丁试剂有限公司。

实验仪器:S-4800 冷场扫描电镜,日本 Hitachi; Zetasizer Nano S90 激光光散射仪,英国 Malvern; Nicolet6700 智能傅里叶红外光谱仪,美国 Nicolet; BI-200SM 广角度动/静态激光散射仪,美国布鲁克 海文; Brookfield LVDV-II+pro 旋转式黏度计,美国 Brookfield;电子分析天平,精度为0.0001g; JJ-1型 搅拌器、恒温水浴锅和恒温箱等。

1.2 失水率测定

基础配方:0.5% AMDAC+0.1% 苯酚+0.1% 甲 醛+0.3% 硫脲+5.8% NaCl。配制成含有不同质量 分数 PAE 的成胶液,分别将 20 g 成胶液置于安瓿瓶 中,用酒精喷灯封口,最后放置于 130 ℃恒温箱中 (每种样品烧制多个安瓿瓶),待其成胶后于不同时 间取出一个安瓿瓶,打开安瓿瓶,用天平称量由于冻 胶体积收缩所脱出的水的质量,该质量与初始成胶 液的质量(20 g)之比即为失水率。

1.3 黏度测定

将含有不同质量分数 PAE 的 0.5% AMDAC 溶

液置于 60℃水浴锅中,分别处理 1~30 d,在 25 ℃ 条件下利用 Brookfield LVDV-II+pro 黏度计(ULA 转子)测定不同 AMDAC 溶液的黏度,测定值与 AM-DAC 黏度的初始值之比即为黏度保留率;将含有不 同质量分数 PAE 的 AMDAC 冻胶置于 130 ℃恒温箱 中,分别于不同时间取出,冷却,在 60 ℃条件下利用 SA-70 转子(专门测定超黏稠物质黏度)测定冻胶 的黏度。

1.4 激光光散射分析

流体力学直径测定:分别将含有 0% 与 0.5% PAE 的 0.5% AMDAC 溶液置于 60 ℃条件下热处理 不同时间,然后将 AMDAC 溶液稀释至 5 mg/L,用美 国 Milipore 公司的孔径为 380 nm 的滤膜对样品过 滤除尘,随后移入英国 Malvern 公司的长方体石英 光散射池中待测,石英光散射池在使用前作除尘处 理。测量条件:散射角为 90°,温度为 25 ℃。

重均相对分子质量测定:分别将除氧后的含有 0% 与 0.5% PAE 的 0.5% AMDAC 溶液 (氧质量浓 度低于 0.1 mg/L)置于 60 ℃条件下热处理不同时 间,用美国 Milipore 公司的孔径为 380 nm 的滤膜对 样品过滤除尘,通过静态光散射技术测定重均相对 分子质量。测量条件:散射角为 10°~180°,温度为 25 ℃,溶剂为甲苯。

1.5 冻胶微观形貌观察

分别取少量含有 0% 与 0.5% PAE 的未失水冻 胶于干净的云母片上,在-80 ℃条件下冷冻 6 h 后, 利用真空冷冻干燥机将冻胶中的水除去,然后在干 燥的冻胶表面喷金,最后利用扫描电镜对冻胶的微 观形貌进行观察分析。

1.6 红外光谱分析

分别将含有 0% 与 0.5% AMDAC 的 0.5% PAE 溶液置于 60 ℃条件下热处理 48 与 72 h,利用冷冻 干燥技术将以上样品以及未做任何处理的 AMDAC 粉末进行干燥,将得到的样品利用研钵磨细,以质量 比 1:100 的比例与 KBr 混合再次研磨,通过 Nicolet6700 智能傅里叶红外光谱仪对研磨制得的混合 粉末进行红外光谱分析。

2 结果分析

2.1 PAE 对冻胶失水的影响

针对新疆油区某区块的油藏状况,利用 AM-

DAC 研制了一种堵水用冻胶,考察其在不同温度 条件下的失水规律,结果如图 1 所示。可以看出: 当温度为 100 ℃时,冻胶热处理 30 d 后几乎不收 缩失水,该冻胶在 100 ℃下具有优异的稳定性;随 着热处理温度的升高,冻胶失水加剧,当温度升高 至 130 ℃时,冻胶 5 d 失水率即达 40%,30 d 失水 率超过 50%,这是由于升高温度使得聚合物降解 加剧,冻胶网格结构受到破坏,进而导致冻胶持水 能力下降^[10]。







为降低冻胶失水率, 拟通过向成胶液中加入助剂 来提高冻胶的耐温能力。通过大量筛选实验发现, PAE 对冻胶失水有明显的抑制作用(图 2)。在 130 ℃条件下,随着成胶液中 PAE 质量分数的增大, 冻胶 失水率明显下降, 当 PAE 质量分数增大至 0.5% 时, 冻胶热处理 30 d 后几乎不失水。由此可见, PAE 可 有效抑制 AMDAC 冻胶失水, 有利于延长调剖堵水的 有效期。由于 PAE 价格低廉, 经济效益明显。



冻胶失水主要有两种方式:破胶失水和收缩失

水。当聚合物和交联剂用量较低.形成的冻胶强度 较弱时,冻胶易发生破胶失水。一方面,由于冻胶交 联速度较慢,冻胶无法形成稳定的网格结构,因此冻 胶的持水能力较低:另一方面,在油藏条件下(温 度、无机盐的影响),聚合物必然会发生降解,聚合 物分子链的断裂导致冻胶网格结构的破坏,使得水 从冻胶网格结构中脱出。对于冻胶收缩失水,过交 联被公认为失水的主要原因,同时聚合物降解也是 冻胶收缩失水的一个重要原因。Gales 等^[11]将失水 现象解释为冻胶从一种较高的溶胀状态转变为较低 溶胀状态的过程,而溶胀状态的变化取决于高分子 和溶剂的混合自由能以及交联网络的弹性自由能。 冻胶处于稳定状态时,混合自由能与弹性自由能相 等;当冻胶初始形成未过交联时,冻胶弹性自由能较 小,小于混合自由能,随着交联密度的增大,弹性自 由能不断增大,当冻胶过交联时,弹性自由能超过混 合自由能,为维持化学平衡状态,冻胶通过体积收缩 来减小混合自由能与弹性自由能之间的差值,因而 出现失水现象。通过在成胶液中加入延迟交联剂, 控制交联速度,抑制过交联现象的发生,是当下有效 控制冻胶失水的主要措施^[12-13]。

由于 PAE 能有效抑制 AMDAC 冻胶失水,推测 PAE 是一种延迟交联剂,考察 PAE 对冻胶成胶时间 的影响,结果见图3。可以看出:当成胶液中不含 PAE 时,成胶时间约为28h:随着成胶液中PAE 质 量分数的提高,冻胶黏度升高速率增大,成胶时间缩 短,当 PAE 质量分数达到 1% 时,成胶时间降低至 10 h。PAE 不是一种延迟交联剂,不能降低冻胶的 交联速度:在成胶液中加入 PAE 可提高冻胶的最终 成胶黏度,且随着 PAE 质量分数的升高,冻胶最终 成胶黏度逐渐增大。向成胶液中加入普通无机盐 (NaCl、CaCl₂、MgCl₂)时,由于无机盐可压缩聚合物 分子的扩散双电层、减小水化层厚度,使得聚合物分 子变得蜷曲,减少了聚合物分子链上的有效交联点 数目,使得冻胶形成后的网格结构强度变弱,因此普 通无机盐的存在会降低冻胶黏度[14-15]。当向成胶 液中加入延迟交联剂(草酸钠、乳酸钠、醋酸钠等) 时,由于延迟交联剂与交联剂之间的络合作用,交联 剂的反应活性降低,冻胶交联速度减小,最终也会导 致冻胶形成后黏度减弱[16-20]。因此向成胶液中加 人普通无机盐以及无机盐类的延迟交联剂均会降低 冻胶黏度,然而分子结构中含有一价阳离子的 PAE 却会增大冻胶黏度,其中必定存在未知的反应导致 交联速度加快、冻胶黏度提高。



Fig. 3 Effect of PAE on gelation time

2.3 PAE 对 AMDAC 黏度、流体力学直径及相对 分子质量的影响

冻胶收缩失水的一个重要原因是聚合物的降 解,聚合物溶液的黏度能有效反映聚合物的降解程 度。由于 PAE 不能降低冻胶的交联速度,推测 PAE 可能会抑制聚合物的降解,考察 PAE 对热处理不同 时间的 AMDAC 黏度的影响,结果见图 4。可以看 出:当 AMDAC 溶液中不含 PAE 时,在 60 ℃条件下





热处理 1 d, AMDAC 的黏度保留率即降至 50% 以下, AMDAC 本身的热稳定性较差; 当向 AMDAC 溶液中加入 PAE 时, AMDAC 溶液黏度不降反增, 当PAE 质量分数为 0.5% 时, AMDAC 黏度保留率最大可增至 250%, 热处理 30 d 后, 黏度保留率仍保持为200%。一般而言, 普通无机盐可压缩聚合物分子的双电层, 使得聚合物分子变得蜷曲, 流体力学直径减小, 因此聚合物溶液黏度降低^[15]。然而 PAE 对AMDAC 却有增黏作用, 因此推测 PAE 可能与 AM-DAC 产生了交联作用, 导致聚合物溶液黏度升高。

考察 PAE 对 AMDAC 流体力学直径的影响,结 果见图 5。可以看出:当 AMDAC 溶液中不含 PAE 时,随着热处理时间的增加,AMDAC 分子流体力学 直径不断减小,说明在热处理的过程中,AMDAC 发 生降解,分子链断裂,导致流体力学直径变小;当 AMDAC 溶液中含 0.5% PAE 时,随着热处理时间的 增加,AMDAC 分子流体力学直径不断增大。一般 而言,普通无机盐会压缩聚电解质分子的扩散双电 层,导致聚电解质分子蜷曲,流体力学直径减小;此 外,由于金属阳离子在水溶液中具有一定的水合能 力(Hofmeister 效应)^[21],因此在含盐的聚电解质溶 液中金属阳离子和聚电解质分子有竞争吸水的行 为。无机盐的存在使得聚电解质分子对水分子的水 合能力降低,而聚电解质分子水溶能力的下降会导 致分子链蜷曲,因此聚电解质流体力学直径减小。 综上所述,普通无机盐的存在不会增大 AMDAC 分 子的流体力学直径,更不能随着热处理时间的增加 而提高 AMDAC 分子的流体力学直径。因此推断 PAE 与 AMDAC 确实发生了交联反应。





通过静态光散射技术测定了 PAE 对 AMDAC 重均相对分子质量(M_w)的影响,结果见图 6。可以 看出:当 AMDAC 溶液中不含 PAE 时,随着热处理 时间的延长,AMDAC 的 M_w 缓慢减小,这是由于 AMDAC 发生降解导致的;当 AMDAC 溶液中含 0.5%的 PAE 时,在热处理过程中,AMDAC 的 M_w 不 降反增,特别是热处理初期,AMDAC 的 M_w 增长迅 速,当热处理至第5 d 时,AMDAC 的 M_w 略微降低。 在热处理条件下,只有分子间发生交联反应时,聚合 物的 M_w 才会出现增大的现象。因此可以断定 PAE 与 AMDAC 确实发生了交联反应。



molecular weight of AMDAC

2.4 PAE 与 AMDAC 的交联机制

为进一步验证 PAE 与 AMDAC 之间交联作用 的存在,分别对初始 AMDAC、热处理 72 h 后的 PAE 以及热处理48、72h后的AMDAC-PAE体系进行红 外光谱分析,结果见图 7。可以看出:对于初始 AM-DAC, 波数 1730 cm⁻¹ 处的吸收峰归属于酯基中 C = O的伸缩振动吸收峰^[22]; AMDAC 与 PAE 在 60 ℃下反应 48 h 后,1 730 cm⁻¹处的吸收峰依然存 在,表明此时 AMDAC 分子中的酯基并未完全水解: 在波数1560及1060 cm⁻¹处生成了两个新的吸收 峰,分别归属于羧基中C = 0的伸缩振动吸收峰以 及 C—O—P 的伸缩振动吸收峰^[23],说明酯基水解 生成羧基的同时,也与 PAE 发生了交联反应;当 AMDAC 与 PAE 在 60 ℃下反应 72 h 后,1730 cm⁻¹ 处的吸收峰消失,说明此时所有酯基均发生了水 解,这正是热处理 3 d 后 AMDAC 的 M_{μ} 不再增大 的原因。



由于受到键能及分子构象的影响,在加热条件

下.PAE 分子主链 P-0-P-0-P 中的 P-0 易发 生断裂,即 PAE 发生水解反应,断裂后的残键易与 其他反应活性高的基团发生反应^[24],推断 AMDAC 与 PAE 反应机制如图 8 所示。当 PAE 分子主链 P-0-P-0-P 中只有一个 P-0 发生断裂时(反 应途径 a),残余的磷酸根基团与 AMDAC 中酯基水 解产生的残基交联,当交联后的磷酸根进一步水解 时,反应产生的磷酸根残基又可与 AMDAC 分子发 生交联反应(反应途径 c),使得 AMDAC 分子发生 分子内或分子间交联:如果 PAE 分子主链 P-0-P--O--P中有2个P--O发生断裂时(反应途径 b),磷酸根直接导致 AMDAC 分子发生分子内或分 子间交联。由于体系中含有大量的 PAE 分子,因此 PAE 会使更多的 AMDAC 分子交联缠绕在一起并最 终形成三维网络结构。据此可知 PAE 抑制冻胶失 水的机制:一方面由于 PAE 具有极强的水化能力. PAE 与 AMDAC 发生交联反应后会显著提高 AM-DAC 分子的流体力学直径,使得 AMDAC 亲水性增 强,导致冻胶持水能力获得提高;PAE 与 AMDAC 的 交联反应使得冻胶由原始的单基团交联(酚醛与胺 基交联)变为双基团交联,冻胶初始网格密度增大, 使得网格中的水更加牢固地固定在网格中,因此失 水得以抑制。另一方面,长链脂肪族磷酸酯,特别是 含氨基的高分子磷酸酯,具有优异的热稳定性,通常 用于阻燃材料^[25],由于 PAE 与 AMDAC 发生交联后 的反应产物是一种含氨基的高分子磷酸酯,因此与 单独的 AMDAC 相比, 交联后的 AMDAC 热稳定性 获得极大提高,分子链不易发生断裂,使得冻胶的网 格结构更加稳定,从而显著改善了高温条件下冻胶 的稳定性。

由图7可知,AMDAC与PAE在60℃下反应72 h后,AMDAC中的酯基消失,说明AMDAC已经完 全水解。结合图4与图5可知,AMDAC与PAE反 应72h后,聚合物的黏度和流体力学直径依然在增 大,这表明体系中存在其他因素导致聚合物黏度和 流体力学直径增大。一般而言,聚丙烯酰胺类聚合 物在热处理的过程中均会出现水解现象(酰胺基转 变为羧基),当部分水解聚丙烯酰胺相对分子质量 相同时,分子中羧基含量越高,其黏度及流体力学直 径越大。由图4可知,当AMDAC溶液中不含PAE 时,随着热处理时间的延长,溶液黏度呈现持续降低 的趋势,说明单纯的AMDAC水解反应不足以使溶 液黏度升高。







由图 6 及图 7 可知,在 PAE 存在条件下,一部 分 AMDAC 与 PAE 发生了交联反应,另一部分 AM-DAC 水解生成了部分水解聚丙烯酰胺(HPAM),因 此推测 HPAM 与 PAE 发生了反应,从而导致 AM-DAC 完全水解之后体系的黏度依然增大。考察 60℃下不同含量的 PAE 对 HPAM 黏度的影响(图 9),表明 PAE 对 HPAM 也具有增黏效应,但增黏幅 度较小。Chen 等^[26]认为在一定条件下,磷酸盐可 与羧基产生络合反应,因此能够提高羧基聚合物的 亲水性及其黏度。这说明 PAE 对 AMDAC 的作用 分为两个方面:PAE 与 AMDAC 中酯基水解产生的 残基的交联反应是聚合物黏度增大、冻胶失水减少 的主要因素;PAE 与 AMDAC 中酯基水解产生的羧 基的络合效应可在一定程度上增大聚合物黏度、抑 制冻胶失水。



图 9 PAE 对 HPAM 黏度的影响 Fig. 9 Effect of PAE on viscosity of HPAM

2.5 PAE 对冻胶微观形貌的影响

图 10 为 PAE 质量分数分别为 0% 和 0.5% 的 冻胶扫描电镜图像。可以看出:不含 PAE 的冻胶是 由微小颗粒组成的体型结构,颗粒大小不均,粒径分 布主要在 1~3 µm,在体型结构中存在着大量的孔 隙,这些孔隙是冻胶的容水空间;当放大 2000 倍 时,含 0.5% PAE 的冻胶为含有微小孔洞的膜状结 构,当放大倍数提高至 10 000 倍时,冻胶呈现为由 微小颗粒组成的体型结构。与不含 PAE 的冻胶相 比,PAE 的存在使得颗粒粒度减小,粒径主要分布 在 0.5~1 μm,而且颗粒分布密集,颗粒间的孔隙体 积减小。同时颗粒之间有丝状结构相连,使得冻胶 结构更加稳固。由此 PAE 与 AMDAC 的交联作用 使得冻胶微观结构更加紧密,单位容水孔隙体积减 小,冻胶中的水被分散为更微小的液滴吸附在聚合 物分子链上,进而导致小液滴不易聚并形成大液滴, 无法轻易从冻胶网格结构中"逃逸"出去,因此冻胶 失水得以抑制。



(a) PAE质量分数为0%冻胶



(b) PAE质量分数为0.5%冻胶图 10 PAE 对冻胶微观结构的影响Fig. 10 Effect of PAE on microstructure of gels

3 结 论

(1) PAE 与 AMDAC 之间通过生成 C—O—P 化 学键产生交联作用,该交联反应使得 AMDAC 分子 的重均相对分子质量和流体力学直径增大,增强了 AMDAC 分子的水化能力,导致冻胶持水能力获得 提高。

(2) PAE 与 AMDAC 的交联反应使冻胶由单基 团交联(酚醛与胺基交联)变为双基团交联,冻胶初 始网格密度大幅增大,导致网格中的水更加牢固地 固定在网格中,因此失水得以抑制。

(3) PAE 与 AMDAC 发生交联后的反应产物是 一种含氨基的高分子磷酸酯,因此与 AMDAC 相比, 交联后的 AMDAC 热稳定性获得极大提高,分子链 不易发生断裂,使得冻胶的网格结构更加稳定,从而 显著改善了高温条件下冻胶的稳定性。

参考文献:

- [1] DEOLARTE C, VASQUEZ J E, SORIANO J E, et al. Successful combination of an organically crosslinked polymer system and a rigid-setting material for conformance control in Mexico [J]. SPE Production & Operations, 2009,24(4):522-529.
- [2] 齐宁,陈国彬,李柏杨,等. 基于核磁共振 T₂分布的自 生气可膨胀泡沫冻胶调堵机制[J].中国石油大学学 报(自然科学版),2017,41(6):132-139.

QI Ning, CHEN Guobin, LI Boyang, et al. Mechanism of profile control and water shutoff for authigenic gas expandable foamgel based on NMR T_2 distribution [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2017,41(6):132-139.

- [3] HE H, WANG Y, QI Z, et al. The study of an inorganic gel for profile modification in high-temperature and lowpermeability sandstone reservoirs [J]. Petroleum Science and Technology, 2013,31(19):1940-1947.
- [4] 卢祥国,谢坤,曹豹,等. Cr³⁺聚合物凝胶成胶效果及其 影响因素[J].中国石油大学学报(自然科学版), 2015,39(3):170-176.

LU Xiangguo, XIE Kun, CAO Bao, et al. Study on gelling effect of Cr^{3+} polymer gel and its influence factors [J]. Journal of China University of Petroleum(Edition of Natural Science), 2015,39(3):170-176.

- [5] URLWIN-SMITH P L. Blocking composition for use in subtermean formation: US6192986 [P]. 2001-01-07.
- [6] DALRYMPLE E D, EVERETT D M, EOFF L S. Global field results of a polymeric gel system in conformance applications[R]. SPE 101822,2006.
- [7] 王春智,李兆敏,李松岩,等.水平井开发底水稠油油 藏氮气泡沫和冻胶控水三维物理模拟试验[J].中国 石油大学学报(自然科学版),2015,39(6):118-123.
 WANG Chunzhi, LI Zhaomin, LI Songyan, et al. Experimental study on water control and oil recovery in bottom water driving reservoirs using plugging agents[J]. Journal

of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2015,39(6):118-123.

- [8] BRATTEKAS B, HAUGEN A, GRAUE A, et al. Gel dehydration by spontaneous imbibition of brine from aged polymer gel[J]. SPE Journal, 2014,19(1):122-134.
- [9] 韩明,张健,向问陶,等.聚合物凝胶在油藏条件下的 长期稳定性研究[J].石油学报,2006,27(1):69-72.
 HAN Ming, ZHANG Jian, XIANG Wentao, et al. Study on long-term stability of polymer gel system under reservoir conditions [J]. Acta Petroleum Sinica, 2006, 27 (1): 69-72.
- [10] KOOHI A D, MOGHADDAM A Z, SEFTI M V, et al. Swelling and gelation time behavior of sulfonated polyacrylamide/chromium triacetate hydrogels [J]. Journal of Macromolecular Science: B, 2011,50(10):1905-1920.
- [11] GALES J R, YOUNG T S, WILLHITE G P, et al. Equilibrium swelling and syneresis properties of Xanthan gum-Cr(III) gels[J]. SPE Advanced Technology Series, 1994,2(2):190-198.
- DIGIACOMO P M, SCHRAMM C M. Mechanism of polyacrylamide gel syneresis determined by ¹³C NMR
 [R]. SPE 11787,1983.
- [13] ERIKSEN O I, DAASVATN K, VIGERUST B, et al. Gel formation and thermal stability of gels made from novel water-soluble polymers for enhanced oil recovery applications[R]. SPE37247, 1997.
- [14] ZHAO G, DAI C, ZHANG Y, et al. Enhanced foam stability by adding comb polymer gel for in-depth profile control in high temperature reservoirs [J]. Colloids & Surfaces A: Physicochemical & Engineering Aspects, 2015,482(3):115-124.
- [15] ZHAO G, DAI C, ZHAO M, et al. The use of environmental scanning electron microscopy for imaging the microstructure of gels for profile control and water shutoff treatments [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014,131(4):1001-1007.
- [16] ALBONICO P, LOCKHART T P. Stabilization of polymer gels against divalent ion-induced syneresis [J].
 Journal of Petroleum Science and Engineering, 1997,18 (1):61-71.
- [17] HARDY M B. Methods and compositions for reducing the permeabilities of subtermean zones: US6196317[P]. 2001-03-06.
- ZHAO G, DAI C, CHEN A, et al. Experimental study and application of gels formed by nonionic polyacrylamide and phenolic resin for in-depth profile control [J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2015,135: 552-560.

- [19] AL-MUNTASHERI G A, BAKHTYAROV A, SIERRA L. Ammonium halide as gelation retarder for crosslinkable polymer compositions: US12717020[P]. 2010-03-03.
- [20] LIAO Q, DOBRYNIN A V, RUBINSTEIN M. Molecular dynamics simulations of polyelectrolyte solutions: osmotic coefficient and counterioncondensation [J]. Macromolecules, 2003,36(9):3399-3410.
- [21] HICKS J F, MILES D T, MURRAY R W. Quantized double-layer charging of highly monodisperse metal nanoparticles[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002,124(44):13322-13328.
- [22] XIN H, CHEN H, WANG X, et al. Fabrication of the weak gel based on hydrolyzed polyacrylamide crosslinked by inorganic-organic mixed crosslinker [J]. Journal of Polymer Research, 2013,20(12):1-7.

- [23] ZHAO Q, SUN J, LIN Y, et al. Study of the properties of hydrolyzed polyacrylamide hydrogels with various pore structures and rapid pH-sensitivities [J]. Reactive and Functional Polymers, 2010,70(9):602-609.
- [24] LEE S T, MI F L. Equilibrium and kinetic studies of copper (II) up-take by chitosan—tripolyphosphate chelating resin[J]. Polymer, 2001,42:1879-1892.
- [25] LEY C R, BEATTIE R. Synthesis and evaluation of constrained phosphoramidate inhibitors of prostate-specific membrane antigen [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2015,25(12):2536-2539.
- [26] CHEN L, ZHANG G, GE J, et al. Mechanism of sodium tripolyphosphate inhibiting the syneresis of HPAM hydrogel[J]. RSC Advances, 2015(5):84872-84878. (编辑 刘为清)