

文章编号:1674-2869(2015)05-0060-05

聚乙烯醇/丙烯酰胺耐温耐盐调剖剂的合成与表征

徐黎刚,杨 隽*,闫 霜,姚 棋,潘小杰,王 芬
武汉工程大学材料科学与工程学院,湖北 武汉 430074

摘 要:为了提高丙烯酰胺类调剖剂的耐温耐盐性,以丙烯酰胺(AM)、聚乙烯醇(PVA)和 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)为主剂、过硫酸铵(APS)为引发剂、N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)为交联剂,采用水溶液聚合法制备凝胶调剖剂,并研究其耐温耐盐性能.结果表明,所用 AM 质量分数为 5%,AMPS 质量分数为 0.5%,PVA 质量分数为 2%,引发剂 APS 质量分数为 0.05%,交联剂 BIS 质量分数为 0.003%时,调剖剂表现出最好的耐温耐盐性;该调剖剂在温度为 130 ℃、粗盐浓度为 250 g/L 的条件下仍能保持较好的性能,可应用于高温高盐油藏的堵水调剖.

关键词:调剖剂;丙烯酰胺;聚乙烯醇

中图分类号:TQ31

文献标识码:A

doi:10.3969/j.issn.1674-2869.2015.05.012

0 引 言

随着油田的不断开采,油层非均质性愈加严重,加之注入水的长期冲刷形成水流优势通道导致注水井吸水剖面不均、水驱效果不佳、油井含水率升高等问题,严重影响石油开采效率及产率.为了调整注水井吸水剖面,提高水驱效果及采油效率,需要采用调剖堵水技术对油井进行处理^[1-2].

凝胶调剖堵水剂是目前应用十分广泛的一类调剖堵水剂^[3].严永刚^[4]采用聚丙烯酰胺和钠基土,以铬盐为交联剂,制备的调剖剂具有较高的强度以及良好的封堵性能;Xin^[5]采用聚丙烯酰胺、1,3,4,6-四羟甲基甘脲和交联剂柠檬酸铝制备凝胶调剖剂,可以通过改变柠檬酸铝的用量调节成胶时间.Aalaie^[6]以醋酸铬作为交联剂,以部分水解丙烯酰胺与羧甲基纤维素制备出凝胶调剖剂,当羧甲基纤维素含量为 50%时,该调剖剂的弹性模量增大了 2 倍以上,在氯化钠、氯化钙以及地层水中的膨胀率随着纤维素含量的增加略有降低.丙烯酰胺类调剖剂在调剖堵水方面应用的非常广泛,但其耐温耐盐性能并不理想,且采用的交联剂多为苯酚、甲醛或一些铬盐等,对环境均会造成较大的污染.

本文采用对环境影响小且交联效率高的 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS)作为交联剂,过硫酸铵作为引发剂,丙烯酰胺(AM)作为主剂进行共聚,通过 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)来引

入具有很好抗盐性的磺酸基团,并加入聚乙烯醇(PVA)来制备聚合物凝胶调剖剂.该调剖剂对环境影响小,稳定性好,且耐温耐盐性能满足国内高温高盐油田的要求.

1 实验部分

1.1 实验材料及仪器

丙烯酰胺(AM),分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS),分析纯,潍坊泉鑫化工有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司;N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(BIS),分析纯,天津市百化化工有限公司;聚乙烯醇(PVA,平均聚合度 1 700,醇解度 88%),分析纯,成都市科龙化工试剂厂;粗盐,工业级,淮安市同波海水晶有限公司.

电子分析天平,AL204,海垒固仪器有限公司;集热式恒温加热搅拌器,DF-101S,上海东玺制冷仪器设备有限公司;真空干燥箱,DZF-6020,上海新苗医疗器械有限公司;数字旋转粘度计,NDJ-8S,上海舜宇恒平科学仪器有限公司.

1.2 实验方法

1.2.1 PVA 溶液的配制 称取一定量的 PVA 置于三口烧瓶中,加入 30 mL 蒸馏水,升温至 90 ℃并匀速搅拌,待 PVA 完全溶解后,保温 90 ℃.

1.2.2 聚合物凝胶的制备 称取 5 g AM 置于三口烧瓶中,加入 70 mL 蒸馏水,再称取一定量的 BIS、AMPS 加入其中,搅拌溶解并加热到 60 ℃,在 N₂

收稿日期:2015-03-10

作者简介:徐黎刚(1991-),男,湖北应城人,硕士研究生.研究方向:高分子合成与改性.*通信联系人

氛围下,加入 APS 反应 30 min 后加入 PVA 溶液,并在 90 ℃下反应直至得到聚合物凝胶。

1.2.3 聚合物凝胶的提纯 用大量蒸馏水浸泡聚合物凝胶,除去残留未反应部分,然后用乙醇浸泡聚合物凝胶,并烘干至恒重。再将其置于索氏抽提器中用丙酮抽提后,真空干燥至恒重即得纯的聚合物凝胶。

1.3 表征测试

1.3.1 红外光谱表征 使用 Impact420 型傅里叶显微红外光谱仪对 PVA 以及提纯后的凝胶产品进行红外测试。

1.3.2 聚合物凝胶黏度测试 使用 NDJ-8S 数字旋转粘度计对聚合物凝胶进行黏度测试。

1.3.3 聚合物凝胶耐盐性测试 取一定量的聚合物凝胶,测试其在粗盐质量浓度为 50、100、150、200、250 g/L 环境下的黏度。

1.3.4 聚合物凝胶耐温性测试 将聚合物凝胶置于烧杯中,密封后并置于真空干燥箱中,测试其在 90、100、110、120、130 ℃温度下凝胶的黏度。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

聚合物凝胶的红外谱图见图 1。

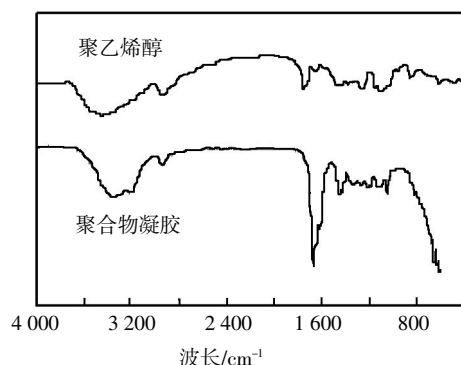


图1 PVA 和 PVA/AM/AMPS 聚合物凝胶红外谱图

Fig.1 IR spectra of PVA and PVA/AM/AMPS polymer gel

由图 1 可知,聚合物凝胶含有 PVA 在 3347 cm^{-1} 处出现 O—H 及其氢键的特征吸收峰、AM 中 C=O 在 1659 cm^{-1} 处的特征吸收峰以及 1100 cm^{-1} 处出现磺酸基团 O=S=O 的伸缩振动峰;在 1454 cm^{-1} 处出现两个弱峰,这是由于 PVA 中一部分—OH 基团产生的自由基与丙烯酰胺产生接枝反应; 1186 cm^{-1} 处出现 C—O—C 的伸缩振动峰,说明 PVA 在受到引发后发生了自交联^[7];对比 PVA 和聚合物凝胶的谱图可以发现, PVA 在 1094 cm^{-1} 处的 C—O 伸缩振动峰移动至 1041 cm^{-1} 处,主要是因为 PVA 与 AMPS 及 AM 之间形成了氢键^[8];

因此证明,成功制得 PVA/AM/AMPS 凝胶调剖剂。

2.2 各单体用量对凝胶体系黏度的影响

2.2.1 交联剂用量对凝胶体系黏度的影响 交联剂用量对聚合物凝胶体系黏度的影响如图 2 所示。

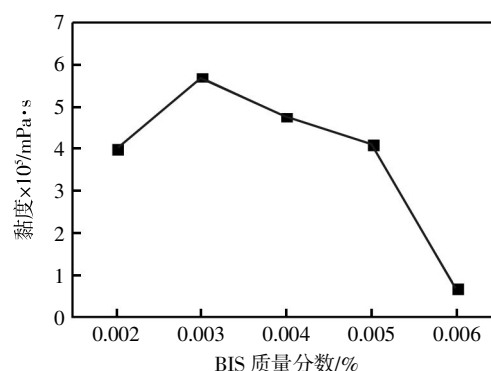


图2 交联剂用量对凝胶体系黏度的影响

Fig.2 Effect of crosslinking agent amount on the viscosity of gel

由图 2 可知,随着交联剂质量分数的增加,体系的黏度呈现先增加后减小的趋势,当交联剂质量分数达到 0.003% 时,体系的黏度达到最大值。这主要是因为:交联剂用量较小时,交联密度小,线形分子之间不能完全形成网状结构,而导致黏度低;随着交联剂的用量增加,聚合物凝胶黏度增大。但是,当交联剂用量过多时,聚合物凝胶体系过度交联而使凝胶体系不稳定,甚至脱水,导致体系黏度降低。

2.2.2 引发剂用量对凝胶体系黏度的影响 引发剂用量对聚合物凝胶体系黏度的影响如图 3 所示。

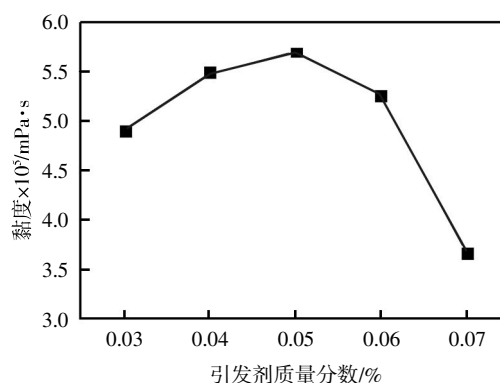


图3 引发剂用量对凝胶体系黏度的影响

Fig.3 Effect of initiator amount on the viscosity of gel

由图 3 可知,随着引发剂用量的增加,体系黏度先增大后减小,当引发剂质量分数为 0.05% 时达到最大值。当引发剂用量少时,引发剂分解所形成的活性自由基少,反应速率慢且反应并不完全,生成的聚合物交联密度低,体系黏度小;随着引发剂用量的增加,分子链之间的交联点增多,交联密度增大,体系黏度越来越大;引发剂用量过多,形成的自由基浓度过高,虽然可以提高反应速率,但是

同样会使链终止速率增大.同时,也会导致单体与单体、交联剂与交联剂之间的均聚增多,对体系的交联产生不利的影响,导致聚合物黏度下降.

2.2.3 AMPS 用量对凝胶体系黏度的影响

AMPS 用量对聚合物凝胶体系黏度的影响如图 4 所示.

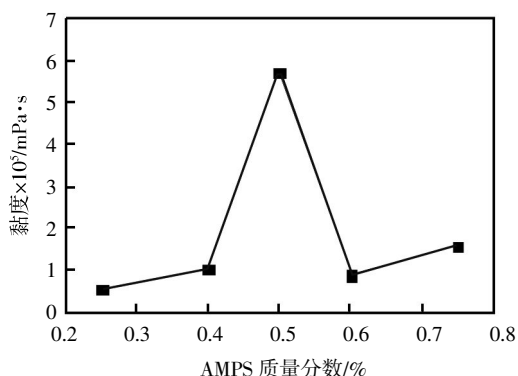


图 4 AMPS 用量对凝胶体系黏度的影响

Fig.4 Effect of AMPS amount on the viscosity of gel

由图 4 可知,当 AMPS 用量为 0.5% 时凝胶体系黏度达到最大值.这主要是因为:AMPS 单体上除了酰胺基团以外,还带有两个甲基和阴离子磺酸基团.当 AMPS 用量较小时,其引入的阴离子基团会使分子链因为静电斥力的作用而伸展,使凝胶体系黏度增大.但当 AMPS 用量过多时,导致静电斥力越来越大,同时由于 AMPS 较大的侧基位阻,增加了反应的困难^[9-10].

2.2.4 PVA 用量对凝胶体系黏度的影响 PVA 用量对凝胶体系黏度的影响如图 5 所示.

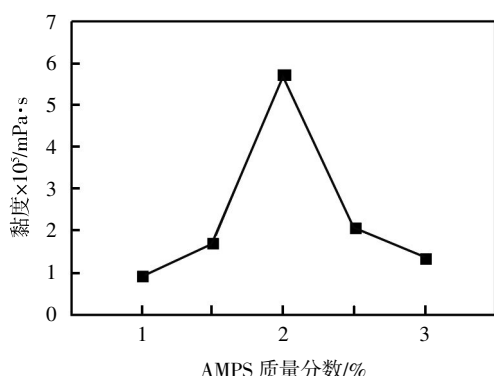


图 5 PVA 用量对凝胶体系黏度的影响

Fig.5 Effect of PVA amount on the viscosity of gel

由图 5 可知,当 PVA 用量低时,凝胶体系黏度较低.随着 PVA 用量增加,聚合物组分浓度增加,同时 PVA 之间还能形成氢键,使凝胶黏度增大.当 PVA 过量时,部分 PVA 会溶解在体系中,导致体系黏度降低.

2.3 粗盐浓度对凝胶体系黏度的影响

筛选出最佳实验配方所得的凝胶进行耐盐性测试,测试结果如图 6 所示.

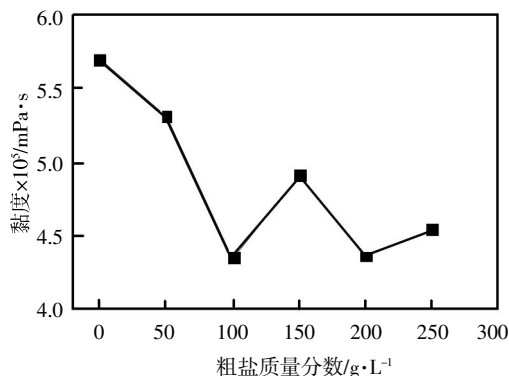


图 6 凝胶体系耐盐测试

Fig.6 Salt tolerance testing of gel system

由图 6 可知,随着粗盐使用量的增加,凝胶体系的黏度会出现波动,但是总体呈现降低趋势.这是因为粗盐的加入会破坏分子链间的氢键,导致凝胶黏度降低.同时,粗盐的加入还会在一定程度上导致聚合物网络失水,分子链间距降低,内摩擦力增大,黏度会有一定程度增加.

2.4 温度对凝胶体系黏度的影响

选取在最佳条件下所制备的凝胶进行耐温性能测试,测试结果如图 7 所示.

由图 7 可知,随着温度的升高,凝胶体系黏度逐渐降低.温度升高使聚合物内能增加,分子热运动加剧,分子间距增大,内摩擦力减弱,导致凝胶体系黏度降低.同时,当温度逐渐升高,部分聚合物分子链以及分子链之间的氢键被破坏,分子间作用力减小.但是由于交联网状结构的限制,在 130 ℃ 时,凝胶体系仍具有较好的黏度和强度.

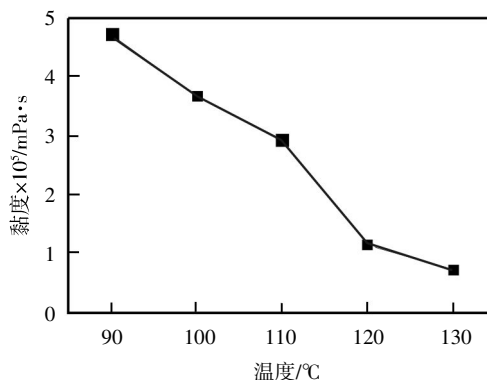


图 7 凝胶体系耐温测试

Fig.7 Temperature resistance testing of gel system

3 结 语

为了提高丙烯酸胺类调剂剂的耐温耐盐性,

以 AM, AMPS, PVA 为原料制备聚合物凝胶, 最佳配方为: AM 质量分数为 5%, AMPS 质量分数为 0.5%, PVA 质量分数为 2%, 引发剂质量分数为 0.05%, 交联剂 BIS 质量分数为 0.003%, 预聚合温度为 60 ℃, PVA 加入时间为反应开始 30 min. 此凝胶调剖体系能耐 130 ℃ 高温, 在粗盐质量浓度为 250 g/L 的条件下仍能保持较好的性能, 具有较好的耐温耐盐性.

致 谢

感谢实验室所有人员对本课题实验的帮助和建议!

参考文献:

- [1] 黄德胜, 齐宁, 姜慧, 等. 高温油藏深部复合调剖技术研究[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2014, 29(3): 68-72.
HUANG De-sheng, QI Ning, JIANG Hui, et al. Study on deep composite profile control technology of high-temperature reservoir[J]. Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition, 2014, 29(3): 68-72. (in Chinese)
- [2] 熊春明, 唐孝芬. 国内外堵水调剖技术最新进展及发展趋势[J]. 石油勘探与开发, 2007, 34(1): 83-88.
XIONG Chun-ming, TANG Xiao-fen. Technologies of water shut-off and profile control: An overview [J]. Petroleum Exploration and Development, 2007, 34(1): 83-88. (in Chinese)
- [3] 贾虎, 蒲万芬. 有机凝胶控水及堵水技术研究[J]. 西安石油大学学报: 自然科学版, 2013, 35(6): 141-152.
JIA Hu, PU Wan-fen. Research on water control and water shutoff technologies of organic-gel[J]. Journal of Xi'an Shiyou University: Natural Science Edition, 2013, 35(6): 141-152. (in Chinese)
- [4] 严永刚, 孙华慧, 周亚清, 等. 注水井调剖用网络互穿凝胶的研制[J]. 化学工程师, 2011, 191(8): 52-55.
YAN Yong-gang, SUN Hua-hui, ZHOU Ya-qing, et al. Study of stereonet interpenetrating gel for profile in injection wells[J]. Chemical Engineer, 2011, 191(8): 52-55. (in Chinese)
- [5] 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.
- [6] AALAIE J, VASHEGHAN F E, RAHMATPOUR A, et al. Gelation rheology and water absorption behavior of semi-interpenetrating polymer networks of polyacrylamide and carboxymethyl cellulose [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B, 2013, 52(4): 604-613.
- [7] 林建明, 唐群委, 吴季怀. 高强度 PAM/PVA 互穿网络水凝胶的合成[J]. 华侨大学学报: 自然科学版, 2010, 31(1): 41-48.
LIN Jian-ming, TANG Qun-wei, WU Ji-huai. Two step synthesis of a high mechanical strength polyacrylamide/poly(vinyl alcohol) interpenetrating network hydrogel [J]. Journal of Huaqiao University: Natural Science, 2010, 31(1): 41-48. (in Chinese)
- [8] 袁丛辉, 余娜, 林松柏, 等. PVA-PAMPS-PAA 三元互穿网络型水凝胶的合成及其性能研究 [J]. 高分子学报, 2009, 3: 249-256.
YUAN Cong-hui, YU Na, LIN Song-bai, et al. Synthesis and properties of PVA-PAMPS-PAA T-IPN hydrogels[J]. Acta Polymerica Sinica, 2009, 3: 249-256. (in Chinese)
- [9] JULIO V, FARUK C, THOMAS M. Laboratory Evaluation of high-temperature conformance polymer systems [R]. SPE, 2003, 80904.
- [10] 杨凤艳, 刘昆元, 韩淑珍, 等. 反相悬浮法合成超高分子量 AM/AA/AMPS 及盐的共聚物[J]. 北京化工大学学报, 2003, 30(2): 5-9.
YANG Feng-yan, LIU Kun-yuan, HAN Shu-zhen, et al. Synthesis of super high molecular weight Co-polymer of AM/AA/AMPS and its salt by inverse suspension polymerization[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2003, 30(2): 5-9. (in Chinese)

Synthesis and characterization of temperature resistant and salt tolerant profile control agent based on polyvinyl alcohol and acrylamide

XU Li-gang, YANG Jun, YAN Shuang, YAO Qi, PAN Xiao-jie, WANG Fen

School of Material Science and Technology, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: To improve the temperature resistance and salt tolerance of profile control agent based on acrylamide, the polymer gel profile control agent was prepared by aqueous solution polymerization using acrylamide(AM), polyvinyl alcohol(PVA) and 2-acrylamide-2-methyl propane sulfonic acid(AMPS) as main agents, Ammonium persulphate(APS) as a initiator, N,N'-methylene-bis-acrylamide(BIS) as a cross-linking agent. The profile control agent exhibits the best temperature resistance and salt tolerance when the mass fractions of AM, AMPS, PVA, initiator APS and cross-linking agent BIS are 5%, 0.5%, 2%, 0.05% and 0.003% respectively; the profile control agent still keeps a good performance at temperature of 130°C and salt concentration of 250 g/L, so we can use it to water shutoff and profile control in high temperature and high salinity reservoir.

Keywords: profile control agent; acrylamide; polyvinyl alcohol

(上接第 27 页)

ZHAO Yun-an, WANG Yan. Analysis of the shear lag effect in curved continuous box-girder bridge un-

der the vehicle load[J]. Railway Engineering, 2013, (2):9-11. (in Chinese)

Shear lag effect of curved box-girder under moving load

LU Hai-lin, NAN Zi-jun, ZHANG Wei

School of Resource and Civil Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430074, China

Abstract: Large general-purpose software ANSYS was adopted to analyze the shear lag effect of curved box-girder under the moving load. Three different sizes of moving loads and three different positions were set to investigate the distribution of shear lag effect of the cross-section when the loads moved to the mid-span of curved box-girder. The results show that the distribution of shear lag effect of both inside and outside section is uneven when the loads move along the box-girder midline; the phenomenon of positive shear lag is obvious at the outside web, the phenomenon of negative shear lag is obvious at the inside web and flange plate when the loads move along the outside web; the phenomenon of positive shear lag is obvious at the inside web, the phenomenon of negative shear lag is obvious at the web and flange plate when the loads move along the inside web. The change of the size of moving load has influences on the distribution of shear lag effect of curved box-girder. But the partial shear lag effect increases slightly with the increase of moving load.

Keywords: curved box girder; shear lag; moving load; finite element

本文编辑: 龚晓宁