

耐温抗盐驱油聚合物溶液黏弹性

伊卓* 刘希方 昭杜超 胡晓娜 张文龙 祝纶宇

(中国石化北京化工研究院 北京 100013)

摘要 对3种不同结构类型的耐温抗盐驱油聚合物〔高分子量聚丙烯酰胺(HPAM)、磺化聚丙烯酰胺(S-HPAM)和疏水缔合聚丙烯酰胺(A-HPAM)〕的溶液黏弹性能进行了研究。在温度85℃下,通过稳态剪切和动态剪切试验,考察了质量浓度和矿化度对聚合物溶液黏弹性的影响。结果表明,随剪切速率增加,溶液表观黏度逐渐降低。质量浓度越高,溶液的储能模量(G')和损耗模量(G'')越大。由动态剪切实验数据,计算得到第一法向应力差(N_1)。随质量浓度增加,聚合物溶液的 N_1 逐渐增大;随矿化度增加,聚合物溶液的 N_1 出现不同盐敏感区域,说明不同结构类型的驱油聚合物溶液对矿化度的弹性响应不同。研究结果为高温高盐油藏聚合物驱剂的选择及开发提供了理论参考。

关键词 聚丙烯酰胺;黏弹性;储能模量;损耗模量;法向应力差

中图分类号:O631.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2017)02-0187-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2017.02.160118

实践证明高相对分子质量聚丙烯酰胺(HPAM)溶液作为驱替介质,可以显著提高石油采收率(EOR)^[1-2]。基础理论研究认为,HPAM可调解驱替液的流变性、通过增加溶液黏度,提高宏观波及体积,依靠溶液弹性,提高微观驱油效率^[3]。溶液黏弹性是由分子链间缠结作用引起,溶液的第一法向应力差(N_1)是衡量溶液弹性大小的重要指标^[4-5]。HPAM对温度、矿化度和机械剪切敏感,不适合高温高盐油藏使用^[6]。以中石化为例,基于HPAM的聚合物驱技术已在Ⅰ类、Ⅱ类油藏进行工业化应用,但Ⅲ类油藏以上高温高盐油藏聚合物驱技术的研究与应用至今尚未形成成熟技术。近些年,为满足此类油藏开发的需求,学术界和企业界相继开发了不同结构类型的耐温抗盐驱油聚合物产品,如超高分子量聚丙烯酰胺(HPAM)^[7]、磺化聚丙烯酰胺(S-HPAM)^[8-11]和疏水缔合聚丙烯酰胺(A-HPAM)^[12-13],其中部分产品已经开展油田先导试验,正处在效果观察阶段。这些产品仍是以丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)结构单元为主的聚合物,分子结构的改进使聚合物的性能,如表观黏度、耐温抗盐性能和老化稳定性能得到提升。但现有研究工作多集中在产品开发上,对高温高盐条件下聚合物溶液黏弹性,尤其是衡量溶液弹性大小的 N_1 关注较少^[14-17]。

本文根据中石化Ⅲ类油藏分类标准,在85℃条件下,对上述3种不同结构类型的驱油聚合物产品溶液的黏弹性参数,如线性黏弹区、储能模量(G')、损耗模量(G'')和表观黏度等进行较系统研究。并通过动态流变数据,计算得到聚合物溶液 N_1 ,确定溶液质量浓度和矿化度对3种聚合物溶液 N_1 的影响规律。初步分析了聚合物分子结构与溶液黏弹性能关系。为高温高盐油藏聚合物驱剂的选择及开发提供理论参考。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

HPAM(工业品,由AM和AA结构单元组成,质量分数89.2%),郑州聚合物科技有限公司;S-HPAM(工业品,由AM、AA和2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)结构单元组成,质量分数90.3%),

北京化工研究院;A-HPAM(工业品,由AM、AA和少量疏水烷基结构单元组成,固含量89.6%),四川光亚聚合物化工有限公司;氯化钠为分析纯。RW20型机械搅拌机(德国IKA公司);DV-III型黏度计(美国Brookfield公司);PVS型微机黏度测量系统(德国LAUDA公司);DHG-9070A型电热恒温鼓风干燥箱(上海一恒科技有限公司);RS6000型流变仪(德国HAAKE公司)。

1.2 实验方法

根据胜利油田企业标准(Q/SH 1020 1572-2006)测试聚合物固含量、特性黏数和水解度等参数;采用RS6000流变仪测量聚合物溶液的流变性能。选用C60/1 Ti L08082锥板测量系统,锥板直径60 mm,锥角 1° ,两板间隙0.052 mm,试验温度 85°C 。聚合物配液用水分别采用蒸馏水和矿化度为10000、30000和60000 mg/L的氯化钠盐水。聚合物质量浓度分别为1000、2500和4500 mg/L。

稳态流变测定:剪切速率范围 $0.01 \sim 1000 \text{ s}^{-1}$ 。线性黏弹区测定:固定频率0.5 Hz,应力扫描范围为 $0.01 \sim 10 \text{ Pa}$,进行应力振幅扫描,测定复合模量(G^*)和线性黏弹区范围。

动态流变测定:为了使频率扫描实验结果具有可比性,选择应力 0.02 Pa ,频率扫描范围为 $0.01 \sim 10 \text{ Hz}$ 。法向应力差(N_1)计算:在低剪切速率下,剪切速率($\dot{\gamma}$)与角速度(ω)近视相等,采用公式 $N_1 = 2G' [1 + (G'/G'')^2]^{0.7} (\omega \approx \dot{\gamma})$,由动态数据计算聚合物溶液的 N_1 [5]。

2 结果与讨论

2.1 稳态流变

聚合物溶液的表观黏度与剪切速率有关。图1是聚合物溶液表观黏度随剪切速率变化曲线。以聚合物溶液质量浓度为2500 mg/L,矿化度为30000 mg/L为例。随剪切速率增加,3种聚合物溶液表观黏度逐渐降低,均呈假塑性流体特征。这是因为聚合物溶液体系中存在分子间相互缠结和分子间相互作用,当受到剪切作用时,这种结构部分被破坏,不能及时地恢复到原来的状态,在宏观上表现为黏度下降。在当前测试范围内,对应不同剪切速率,溶液表观黏度顺序为:A-HPAM > S-HPAM > HPAM。

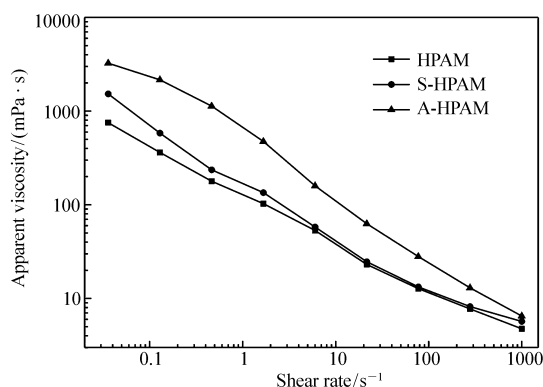


图1 聚合物溶液表观黏度随剪切速率变化曲线

Fig. 1 The effect of shear rate on the apparent viscosity of polymer solutions

Test conditions: 85°C , mass concentration 2500 mg/L, salinity 30000 mg/L

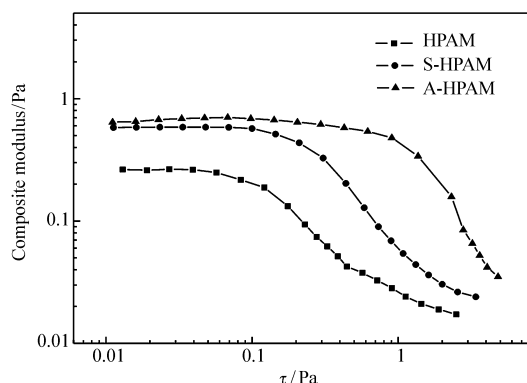


图2 聚合物溶液复合模量随应力变化曲线

Fig. 2 Effects of the stress on the composite modulus of polymer solutions

Test conditions: 85°C , mass concentration 2500 mg/L, salinity 30000 mg/L

2.2 线性黏弹区

在进行聚合物溶液动态剪切试验之前,首先需确定线性黏弹区。图2是聚合物溶液 G^* 随应力变化曲线。以聚合物溶液浓度为2500 mg/L,矿化度为30000 mg/L为例。在测试应力范围内,3种聚合物溶液均出现线性黏弹区(即, G^* 不随应力变化区域),但每种聚合物溶液对应的具体应力范围不同。HPAM在 $0.01 \sim 0.04 \text{ Pa}$,S-HPAM在 $0.01 \sim 0.10 \text{ Pa}$,A-HPAM在 $0.01 \sim 0.14 \text{ Pa}$ 。线性黏弹区范围大小顺序为:A-HPAM > S-HPAM > HPAM。线性黏弹区范围越宽,说明溶液体系中分子链间缠结或分子间相互作用越强。当应力大于线性黏弹区应力上限后,随着应力的继续增加, G^* 开始逐渐降低,表明溶液体系结

构遭到破坏,产生了剪切稀释。采用同样方法,对其它组浓度和矿化度的聚合物溶液进行应力振幅扫描,确定了线性黏弹区。为使实验结果具有可比性,统一固定应力为 0.02 Pa,进行动态流变实验。

2.3 动态流变

2.3.1 浓度影响 图 3 是不同浓度的聚合物溶液动态流变曲线。在聚合物溶液浓度为 1000 ~ 4500 mg/L 时,随角频率的增加,3 种聚合物溶液的 G' 和 G'' 逐渐增大。在相同角频率条件下,浓度越大,溶液的 G' 和 G'' 越大,这说明浓度越大,聚合物分子缠结和分子间相互作用越强,溶液体系黏弹性越显著。当前角频率测试范围内,除 A-HPAM 溶液在浓度 1000 mg/L 时出现 G' 和 G'' 交点外,其它聚合物溶液 G' 要大于 G'' ,说明溶液的弹性大于黏性,溶液体系主要体现为弹性流体特征。

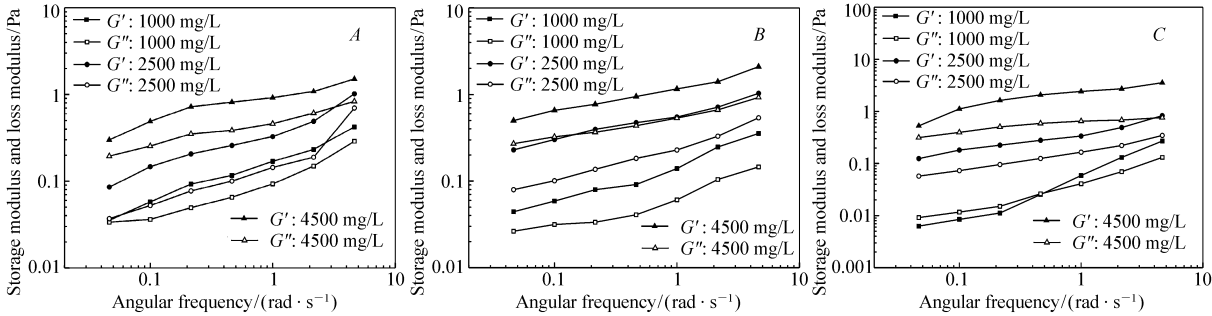


图 3 不同浓度的聚合物溶液动态流变曲线

Fig. 3 The dynamic rheological curves of polymer solutions with different concentrations

A. HPAM; B. S-HPAM; C. A-HPAM

Test conditions: 85 °C, salinity 30000 mg/L

2.3.2 矿化度影响 图 4 是不同矿化度的聚合物溶液动态流变曲线。随着角频率升高,3 种聚合物溶液的 G' 和 G'' 逐渐增大。随着矿化度增加,3 种聚合物溶液 G' 和 G'' 变化趋势不同。其中 HPAM 和 S-HPAM 的 G' 和 G'' 逐渐降低,但 S-HPAM 下降幅度要小于 HPAM。随着矿化度增加到 30000 mg/L, A-HAPM 的 G' 和 G'' 逐渐降低,继续增加矿化度到 60000 mg/L,溶液的 G' 和 G'' 反而增加。

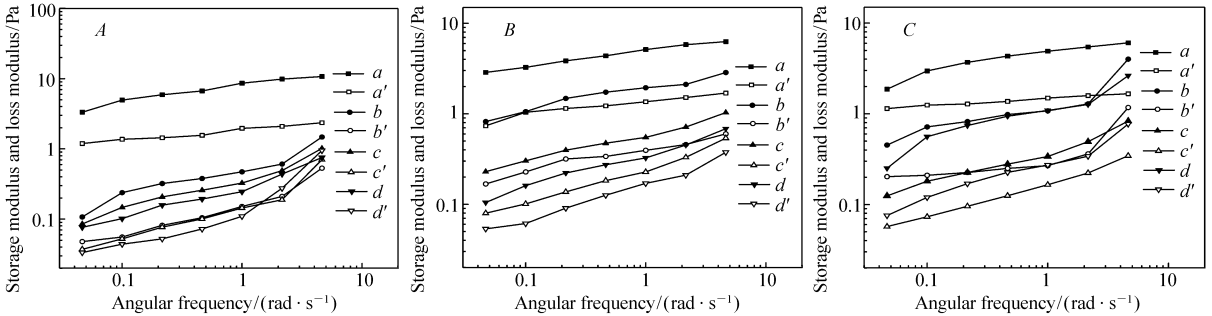


图 4 不同矿化度的聚合物溶液动态流变曲线

Fig. 4 The dynamic rheological curves of polymer solutions with different salinity

A. HPAM; B. S-HPAM; C. A-HPAM. G' : a. 0 mg/L; b. 10000 mg/L; c. 30000 mg/L; d. 60000 mg/L. G'' : a'. 0 mg/L; b'. 10000 mg/L; c'. 30000 mg/L; d'. 60000 mg/L

Test conditions: 85 °C, mass concentration 2500 mg/L

2.4 法向应力差

驱油聚合物溶液的 N_1 是衡量溶液弹性大小的重要指标,其对提高微观驱油效率至关重要。动态剪切实验测定的 G' 不能作为溶液体系弹性效应的量化指标。低剪切速率下,稳态剪切实验测定的 N_1 数据不准确。以聚合物溶液浓度为 2500 mg/L,矿化度为 30000 mg/L 为例。在稳态条件下,以剪切速率(γ)函数测定剪切粘度(η);在动态条件下,以角频率(ω)函数测定动态复合粘度(η^*)。图 5 为聚合物溶液动态和稳态剪切条件下粘度与 ω, γ 关系曲线。可以看出,在 γ 与 ω 对应相等时,3 种聚合物溶液的 η 与

η^* 近似相等,所以上述 3 种聚合物溶液,在低 γ 和 ω 条件下,基本符合 Cox-merz 叠加定律。因此,采用公式 $N_1 = 2G'[1 + (G'/G'')^2]^{0.7}(\omega \approx \gamma)$,由动态数据计算稳态数据 $N_1^{[5]}$,进一步比较 3 种聚合物溶液 N_1 受浓度和矿化度影响的变化规律。

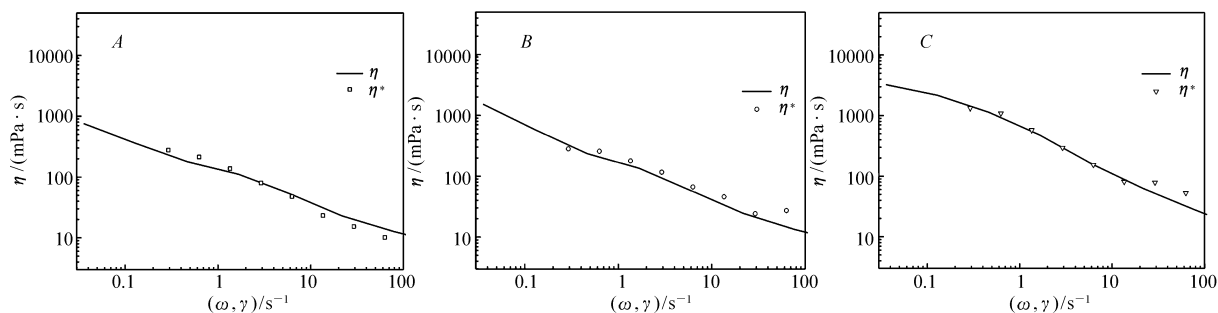


图 5 聚合物溶液动态和稳态剪切条件下粘度与 ω , γ 关系曲线

Fig. 5 The effect of shear rate and frequency on the viscosity of polymer solutions in the dynamic and steady shear experiments

A. HPAM; B. S-HPAM; C. A-HPAM

Test conditions: 85 °C, mass concentration 2500 mg/L, salinity 30000 mg/L

2.4.1 浓度影响 图 6 为不同浓度的聚合物溶液 N_1 随剪切速率变化曲线。3 种聚合物溶液的 N_1 均随剪切速率和溶液质量浓度的增加而增大。聚合物溶液浓度为 1000 mg/L 时, N_1 大小顺序为: S-HPAM > HPAM > A-HPAM。浓度为 2500 mg/L 时, 在低剪切速率下, A-HPAM 溶液的 N_1 已接近 HPAM 溶液的 N_1 。当剪切速率大于 3.82 s^{-1} 时, A-HPAM 溶液的 N_1 已超过 S-HPAM 溶液的 N_1 。浓度为 4500 mg/L 时, N_1 大小顺序为: A-HPAM > S-HPAM > HPAM。在当前测试条件下, 随着剪切速率和溶液质量浓度的增加, A-HPAM 溶液的 N_1 增幅趋势最大。

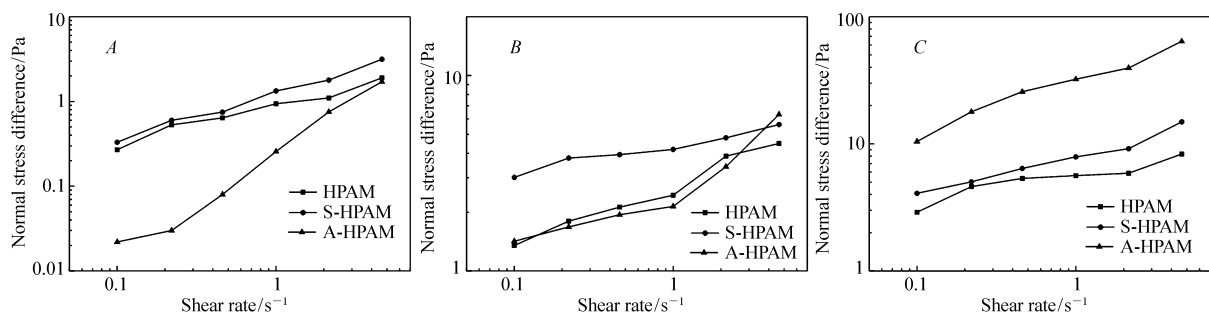


图 6 不同浓度的聚合物溶液法向应力差随剪切速率变化曲线

Fig. 6 The effect of shear rate on the normal stress difference of polymer solutions with different mass concentrations

A. 1000 mg/L; B. 2500 mg/L; C. 4500 mg/L

Test conditions: 85 °C, salinity 30000 mg/L

2.4.2 矿化度影响 图 7 是不同矿化度的聚合物溶液 N_1 随剪切速率变化曲线。在去离子水中, N_1 大小顺序为: HPAM > S-HPAM > A-HPAM, 当矿化度为 10000 mg/L 时, 3 种聚合物溶液的 N_1 均降低, A-HPAM 溶液 N_1 已经大于 HPAM 溶液 N_1 , N_1 大小顺序为: S-HPAM > A-HPAM > HPAM。当矿化度为 60000 mg/L 时, N_1 大小顺序为: A-HPAM > S-HPAM > HPAM。

聚合物溶液在实际渗流过程中, 平均剪切速率低于 10 s^{-1} , 选择剪切速率为 4.64 s^{-1} , 聚合物浓度为 2500 mg/L, 考察矿化度对聚合物溶液 N_1 影响。图 8 为剪切速率 4.64 s^{-1} 下, 不同矿化度的聚合物溶液的 N_1 。在去离子水中, HPAM 溶液的 N_1 大于其它 2 种聚合物, 但随矿化度增高, 其溶液的 N_1 下降最为显著。S-HPAM 溶液的 N_1 也随矿化度增加而降低, 但其 N_1 绝对值大于 HPAM。此外, 在矿化度为 30000 mg/L 以内时, A-HPAM 溶液的 N_1 随矿化度增高逐渐降低, 其值与 S-HPAM 相当, 当矿化度大于

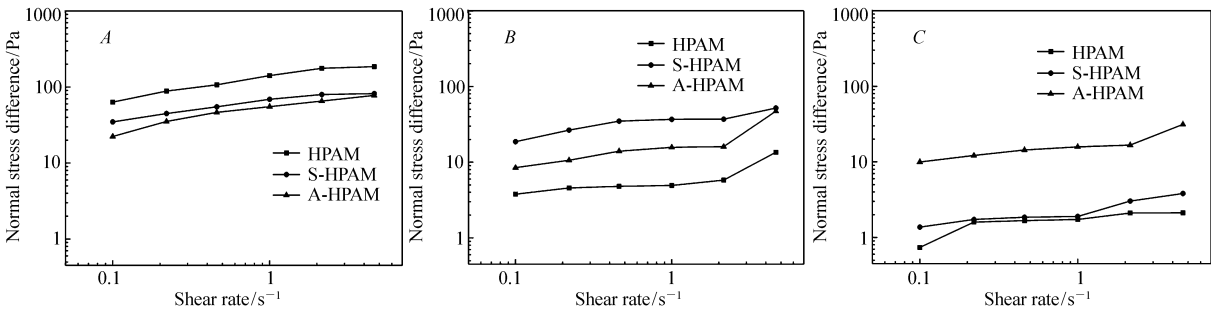


图 7 不同矿化度的聚合物溶液法向应力差随剪切速率变化曲线

Fig. 7 The effect of shear rate on the normal stress difference of polymer solutions with different salinity

A. 0 mg/L; B. 10000 mg/L; C. 60000 mg/L
Test conditions: 85 ℃, mass concentration 2500 mg/L

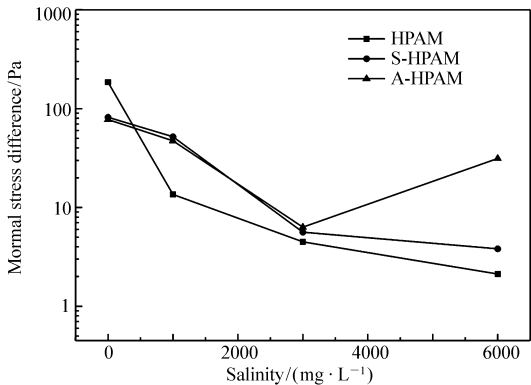


图 8 剪切速率 4.64 s⁻¹下,不同矿化度的聚合物溶液法向应力差

Fig. 8 The effect of salinity on the normal stress difference of polymer solutions

Test conditions: 85 ℃, mass concentration 2500 mg/L, shear rate 4.64 s⁻¹

30000 mg/L 时, 进一步增加矿化度, 溶液的 N_1 反而升高。表 1 给出了不同质量浓度、矿化化度和剪切速率下的聚合物溶液 N_1 。

表 1 不同质量浓度、矿化度和剪切速率下的聚合物溶液法向应力差

Table 1 The normal stress difference of the polymer solutions with different mass concentrations, salinity and shear rates

Product	Concentration/(mg·L ⁻¹)	Salinity/(mg·L ⁻¹)	Angular frequency/(rad·s ⁻¹)					
			0.1	0.22	0.46	1	2.15	4.64
HPAM	1 000	30 000	0.27	0.53	0.64	0.94	1.10	1.90
	2 500	30 000	1.35	1.80	2.12	2.31	4.10	4.49
	4 500	30 000	2.90	4.61	5.35	5.62	5.87	8.32
	2 500	0	63.29	88.54	106.85	141.42	176.45	185.54
	2 500	10 000	3.78	4.57	4.81	4.93	5.81	13.53
	2 500	60 000	0.74	1.60	1.67	1.73	2.1	2.12
	2 500	30 000	0.33	0.60	0.65	1.33	1.79	3.15
S-HPAM	1 000	30 000	0.33	0.60	0.65	1.33	1.79	3.15
	2 500	30 000	3.01	3.78	3.94	4.19	4.80	5.61
	4 500	30 000	4.08	5.02	6.41	7.90	9.16	14.87
	2 500	0	34.72	44.73	54.92	68.93	79.84	81.92
	2 500	10 000	18.67	26.48	34.86	36.92	37.06	52.02
	2 500	60 000	1.37	1.73	1.85	1.90	3.03	3.82
	2 500	30 000	0.33	0.60	0.65	1.33	1.79	3.15

continued from previous page

Product	Concentration/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Ssalinity/($\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$)	Angular frequency/($\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$)					
			0.1	0.22	0.46	1	2.15	4.64
A-HPAM	1 000	30 000	0.02	0.03	0.08	0.26	0.75	1.71
	2 500	30 000	1.42	1.68	1.94	2.14	3.42	6.32
	4 500	30 000	10.43	17.87	25.7	32.25	39.48	64.05
	2 500	0	22.35	35.22	46.33	55.10	65.27	77.66
	2 500	10 000	8.48	10.61	13.96	15.72	16.06	47.33
	2 500	60 000	9.98	12.16	14.37	15.8	16.69	31.33

2.5 黏弹性与结构关系

表 2 为 3 种耐温抗盐驱油聚合物的结构特点和相关理化参数。高分子量 HPAM 是由 AM 和 AA 结构单元组成的线型聚合物,特性黏数为 2950 mL/g,水解度为 22.6%;S-HPAM 结构单元包括 AM、AA 和 AMPS,特性黏数为 2780 mL/g,水解度为 20.8%;A-HPAM 结构单元包括 AM、AA 和疏水缔合结构单元,特性黏数为 1960 mL/g,水解度为 23.5%。

表 2 耐温抗盐驱油聚合物的结构特点和相关理化参数

Table 2 Structure features and related physical and chemical parameters of temperature-tolerant and salt-resistant flooding polymer^a

Product	Structure unit	Structure feature	$[\eta]/(\text{mL}\cdot\text{g}^{-1})$	Hydrolysis degree/%
HPAM	AM, AA	High molecular mass	2 950	22.6
S-HPAM	AM, AA, AMPS	Sulfonic acid group	2 780	20.8
A-HPAM	AM, AA, hydrophobic group	Hydrophobic interaction	1 960	23.5

a. HPAM: High molecular weight polyacrylamide, S-HPAM: Sulfonated polyacrylamide, A-HPAM: Hydrophobic associating polyacrylamide, AM: acrylamide, AA: acrylic acid, AMPS: 2-Acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid, $[\eta]$: intrinsic viscosity.

在高温高盐下, 聚合物溶液粘弹性能主要取决于溶液中聚合物分子的水力学体积大小和溶液体系中物理及化学交联点的多少^[6]。图 9 为 3 种耐温抗盐驱油聚合物结构示意图。高分子量 HPAM 通过提高相对分子质量, 来增加分子水力学体积, 但分子仍为 AM、AA 结构单元组成的柔性分子链, 分子水力学体积对温度和矿化度敏感。S-HPAM 分子结构中除 AM、AA 结构单元外, 引入 AMPS 结构单元, 磺酸基团亲水性强, 对温度和矿化度不敏感, 并且具有较大空间位阻, 增加分子链刚性, 提高分子在高温高盐下的水力学体积。A-HPAM 分子结构中的疏水基团, 可在分子内(间) 发生缔合, 形成物理交联点, 使分子形成网络结构。从粘弹性成因看, HPAM 和 S-HPAM 溶液的粘弹性主要由分子间的链缠结作用引起。A-HPAM 溶液粘弹性由分子链间的链缠结和缔合作用共同引起, 且其缔合作用的程度随溶液浓度、矿化度和剪切速率变化而变化。从驱油机理角度, 聚合物溶液表观黏度和 N_1 分别是衡量溶液波及能力和驱油效率的两个关键指标。表观黏度和 N_1 同时受溶液浓度、矿化度和剪切速率影响, 但因 3 种耐温抗盐驱油聚合物分子结构不同, 这两个指标受外界条件变化响应程度不同。如在矿化度 30000 mg/L, 浓度 2500 mg/L 时, 聚合物溶液表观黏度顺序为: A-HPAM > S-HPAM > HPAM。但对于溶液的 N_1 , 在低剪切速率下, 溶液 N_1 顺序为: S-HPAM > HPAM > A-HPAM, 当剪切速率大于 3.82 s^{-1} 时, 溶液 N_1 顺序为: A-HPAM > S-HPAM > HPAM。所以在高温高盐油藏聚合物驱剂的筛选上, 应结合实际应用条件, 如矿化

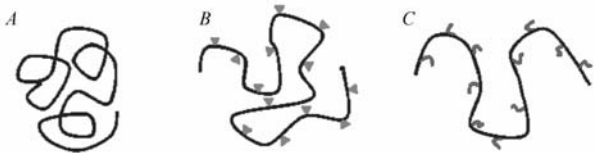


图 9 耐温抗盐驱油聚合物结构示意图

Fig. 9 The structure diagram of temperature-tolerant and salt-resistant flooding polymers
A. HPAM; B. S-HPAM; C. A-HPAM

度和剪切速率等因素,进行综合考量。

3 结 论

通过 RS6000 流变仪,在温度 85 ℃,聚合物浓度范围 1500 ~ 4500 mg/L,矿化度范围 0 ~ 60000 mg/L,对高分子量 HPAM、S-HPAM 和 A-HPAM 溶液的黏弹性能进行了对比研究。3 种聚合物溶液均呈假塑性流体特征。随浓度增高,溶液的 G' 和 G'' 逐渐增大。随矿化度增高,HPAM 和 S-HPAM 溶液的 G' 和 G'' 逐渐降低,A-HPAM 溶液的 G' 和 G'' 呈先降低后升高趋势。根据动态剪切实验数据,计算得到 3 种聚合物溶液的 N_1 。随浓度增加,溶液的 N_1 逐渐增大,其中 A-HPAM 溶液的 N_1 增加幅度最大。随矿化度增高,HPAM 和 S-HPAM 溶液的 N_1 逐渐降低。在去离子水中,HPAM 溶液的 N_1 最大。但其随矿化度增加,降低程度最显著。A-HPAM 溶液的 N_1 先减小后增大。可以推测,HPAM 和 S-HPAM 溶液的黏弹性是由分子链间的缠结作用引起的,在高矿化度盐水中,S-HPAM 溶液粘弹性优于 HPAM 溶液粘弹性,主要是由于 S-HPAM 分子结构中的 AMPS 结构单元对盐不敏感,并增强分子链刚性引起的;A-HPAM 溶液的黏弹性主要是由分子链间缠结和缔合作用引起,缔合作用可以提高粘弹性,但具有浓度、矿化度和剪切速率依赖性。本研究从粘弹性角度,为高温高盐油藏聚合物驱剂的选择及开发提供理论参考。

参 考 文 献

- [1] WANG Demin, CHENG Jiecheng, WU Junzheng, *et al.* Application of Polymer Flooding Technology in Daqing Oilfield[J]. *Acta Petrol Sin*, 2005, **26**(1): 74-78 (in Chinese).
王德民,程杰成,吴军政,等. 聚合物驱油技术在大庆油田的应用[J]. 石油学报, 2005, **26**(1): 74-78.
- [2] SUN Huanquan. Practice and Understanding on Tertiary Recovery in Shengli Oil field[J]. *Pet Explor Dev*, 2006, **33**(3): 262-266 (in Chinese).
孙焕泉. 胜利油田三次采油技术的实践与认识[J]. 石油勘探与开发, 2006, **33**(3): 262-266.
- [3] XIA Huifen, WANG Demin, LIU Zhongchun, *et al.* Study on the Mechanism of Polymer Solution with Visco-elastic Behavior Increasing Microscopic Oil Displacement Efficiency[J]. *Acta Petrol Sin*, 2001, **22**(4): 60-65 (in Chinese).
夏惠芬,王德民,刘中春,等. 粘弹性聚合物溶液提高微观驱油效率的机理研究[J]. 石油学报, 2001, **22**(4): 60-65.
- [4] XIA Huifen, WANG Demin, GUAN Qingjie, *et al.* Experiment of Viscoelasticity of Polymer Solution[J]. *J Daqing Petrol Inst*, 2002, **26**(2): 105-108 (in Chinese).
夏惠芬,王德民,关庆杰,等. 聚合物溶液的粘弹性实验[J]. 大庆石油学院学报, 2002, **26**(2): 105-108.
- [5] XIA Huifen, ZHANG Jiuran, LIU Songyuan. Viscoelasticity and Factors of Polymer Solution[J]. *J Daqing Petrol Inst*, 2011, **35**(1): 37-41 (in Chinese).
夏惠芬,张九然,刘松原. 聚丙烯酰胺溶液的黏弹性及影响因素[J]. 大庆石油学院学报, 2011, **35**(1): 37-41.
- [6] YI Zhuo, LIU Xi, FANG Zhao, *et al.* Structure and Properties of Temperature-Tolerant and Salt-Resistant Polyacrylamide for Tertiary Oil Recovery[J]. *Petrol Chem Technol*, 2015, **44**(6): 770-778 (in Chinese).
伊卓,刘希,方昭,等. 三次采油耐温抗盐聚丙烯酰胺的结构与性能[J]. 石油化工, 2015, **44**(6): 770-778.
- [7] LIU Jianping, WANG Xuefang, YANG Xiaomin. Progress of Synthesis and Application of High Molecular Weight Polyacrylamide[J]. *Chem Eng*, 2010, (8): 26-28 (in Chinese).
刘建平,王雪芳,杨小敏. 高分子量聚丙烯酰胺的合成与应用进展[J]. 化学工程师, 2010, (8): 26-28.
- [8] YI Zhuo, HUANG Fengxing. Research on the Copolymer of AM and AMPS and Its Drying[J]. *Fine Spec Chem*, 2010, **18**(8): 25-28 (in Chinese).
伊卓,黄凤兴. AM/AMPS 二元共聚物及其干燥研究[J]. 精细与专用化学品, 2010, **18**(8): 25-28.
- [9] ZHAO Fangyuan, MAO Bingquan, YI Zhuo, *et al.* Synthesis of AM/AMPS Copolymer by Adiabatic Reaction and Its Performance[J]. *Fine Chem*, 2012, **29**(12): 1226-1231 (in Chinese).
赵方园,毛炳权,伊卓,等. 绝热反应合成 AM/AMPS 共聚物及其性能[J]. 精细化工, 2012, **29**(12): 1226-1231.
- [10] YI Zhuo, ZHAO Fangyuan, LIU Xi, *et al.* Synthesis and Performance Evaluation of Temperature-tolerated and Salt-resisted Polymers for Tertiary Oil Recovery[J]. *Sci Sin Chim*, 2014, **44**(11): 1-9 (in Chinese).
伊卓,赵方园,刘希,等. 三次采油耐温抗盐聚合物的合成与评价[J]. 中国科学, 2014, **44**(11): 1-9.
- [11] YI Zhuo, YANG Fulin, LIU Xi, *et al.* Preparation and Properties of Flooding Copolymer P(AM/AMPSNa/AANa) for High-Temperature and High-Salinity Oil Reservoir with Mid-Low Permeability[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2015, **32**(5): 519-526 (in Chinese).
伊卓,杨付林,刘希,等. 中低渗透高温高盐油藏驱油共聚物 P(AM/AMPSNa/AANa)的合成与性能[J]. 应用化学, 2015, **32**(5): 519-526.

- [12] LI Linhui, GUO YongJun, LUO Pingya, *et al.* Synthesis and Solution Properties of a Hydrophobically Associating Water-soluble Polymer[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2003, **20**(11):1048-1051 (in Chinese).
李林辉, 郭拥军, 罗平亚, 等. 一种疏水缔合水溶性聚合物的合成及其溶液性能[J]. 应用化学, 2003, **20**(11):1048-1051.
- [13] LIU Pingde, NIU Yabin, BO Jiatai, *et al.* Synthesis and Performance of Hydrophobically Associating (Acrylamide-Hexadecyl Ally Ammonium Chloride-2-Acrylimino-2-Methyl Propane Sulfuric Acid) Terpolymers[J]. *Acta Polym Sin*, 2002, (5):692-694 (in Chinese).
刘平德, 牛亚斌, 卜家泰, 等. 疏水缔合(丙烯酰胺-十六烷基二甲基烯丙基氯化铵-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸)三元共聚物的合成与性能研究[J]. 高分子学报, 2002, (5):692-694.
- [14] LI Daoshan, KANG Wanli, ZHU Hongjun. Studies on Viscoelasticity of Aqueous Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions[J]. *Oilfield Chem*, 2003, **20**(4):347-350 (in Chinese).
李道山, 康万利, 朱洪军. 聚丙烯酰胺水溶液黏弹性研究[J]. 油田化学, 2003, **20**(4):347-350.
- [15] FENG Rusen, GUO Yongjun, Luo Pingya, *et al.* Advances in Researching Rheological Property of Hydrophobically Associated Polyacrylamide[J]. *China Offshore Oil Gas*, 2009, **21**(5):324-328 (in Chinese).
冯如森, 郭拥军, 罗平亚, 等. 疏水缔合型聚丙烯酰胺溶液流变性研究进展[J]. 中国海上油气, 2009, **21**(5):324-328.
- [16] ZHONG Chuanrong, LIAN Xiaofei, JIANG Liufeng. Association and Viscoelastic Behaviors of the Acrylamide-based Graft Polymer in Aqueous solutions[J]. *Acta Petrol Sin*, 2013, **34**(3):518-522 (in Chinese).
钟传蓉, 练小飞, 蒋留峰. 接枝丙烯酰胺共聚物在水溶液中的缔合与黏弹行为[J]. 石油学报, 2013, **34**(3):518-522.
- [17] KANG Wanli, YANG Hongbin, XU Hao, *et al.* Synthesis of Viscoelastic Microspheres and Rheological Property of Its Disperse System[J]. *Polym Mater Sci Eng*, 2015, **31**(3):1-5 (in Chinese).
康万利, 杨红斌, 徐浩, 等. 黏弹微球的合成及分散体系的流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, **31**(3):1-5.

Viscoelasticity of Temperature-Tolerant and Salt-Resistant Flooding Polymer Solutions

YI Zhuo*, LIU Xi, FANG Zhao, DU Chao, HU Xiaona, ZHANG Wenlong, ZHU Lunyu
(Beijing Research Institute of Chemical Industry, China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100013, China)

Abstract The effects of mass concentration and salinity on the viscoelasticity of three temperature-tolerant and salt-resistant flooding polymers (high molecular mass polyacrylamide (HPAM), sulfonated polyacrylamide (S-HPAM) and hydrophobic associating polyacrylamide (A-HPAM)), were investigated through the dynamic and steady state shear test at 85 °C. The results show that the higher the mass concentration, the higher the storage modulus (G') and the loss modulus (G''). The apparent viscosity of polymer solutions decreases with the increase of the shear rate. The normal stress difference (N_1) of polymer solutions was calculated by using dynamic experimental data. With the increase of the solution concentration, N_1 gradually increases. With the increase of salinity, N_1 appears different salt sensitive areas, which shows that elastic responses of polymer solutions to salinity are different. The study provides the theoretical reference for the choice and development of flooding polymers of high temperature and high salt reservoir.

Keywords polyacrylamide; viscoelasticity; storage modulus; loss modulus; normal stress difference

Received 2016-03-18; Revised 2016-05-16; Accepted 2016-07-13

Supported by the China Petroleum & Chemical Corporation Project (No. 212041)

Corresponding author: YI Zhuo, senior engineer; Tel/Fax: 010-59202934; E-mail: yiz. bjhy@ sinopec. com; Research interests: oil field chemicals