

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200910058253.3

[51] Int. Cl.

C08J 3/075 (2006.01)
C08F 220/56 (2006.01)
C08F 220/06 (2006.01)
C08F 220/52 (2006.01)
C08F 228/02 (2006.01)
C08F 222/02 (2006.01)

[43] 公开日 2009 年 7 月 8 日

[11] 公开号 CN 101475691A

[51] Int. Cl. (续)

C08F 220/34 (2006.01)

C08F 220/60 (2006.01)

C08F 236/02 (2006.01)

C09K 8/588 (2006.01)

[22] 申请日 2009.1.23

[21] 申请号 200910058253.3

[71] 申请人 成都理工大学

地址 610059 四川省成都市二仙桥东三路 1 号

[72] 发明人 钟传蓉 蒋留锋 王世高 彭绣花
蒋笙翠

权利要求书 1 页 说明书 7 页

[54] 发明名称

丙烯酸胺改性聚合物微交联凝胶及其制备方法

[57] 摘要

本发明公开一种丙烯酸胺改性聚合物微交联凝胶及其制备方，其特点是将含有功能大单体的丙烯酸胺改性聚合物 PAE 配成浓度为 0.1 ~ 4g/L，交联剂浓度为 0.01 ~ 1.0g/L，表面活性剂浓度为 0.01 ~ 8mmol/L，热稳定剂亚硫酸钠浓度为 0.005 ~ 1.0g/L 的水溶液，加入带有搅拌装置的混合容器中，在室温下搅拌均匀，调节溶液 pH = 4 ~ 11，获得用作三次采油驱油、调驱、调剖或堵水的丙烯酸胺改性聚合物微交联凝胶的聚合物溶液体系，该聚合物溶液体系在油层内流动过程中发生微交联形成凝胶。该凝胶的弹性好，不容易脱水，凝胶性能稳定，具有优异的增粘、耐温、抗盐、抗剪切和抗老化的性能。

1. 丙烯酰胺改性聚合物 PAE 的制备

一种丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶及其制备方法, 其特征在于:

将丙烯酰胺 20 份, 阴离子单体或/和阳离子单体 1~10 份, 功能大单体 0.5~15 份, 去离子水 30~1000 份加入三颈反应瓶中, 调节溶液 pH=4~9, 通 N₂ 30 min 后, 于温度 30~70 °C 下加入引发剂过硫酸盐 0.002~0.5 份, 反应 12~36 小时, 制得聚合物 PAE。

其中阴离子单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、3-丙烯酰亚胺基-3-甲基丁酸、2-丙烯酰胺基-C₁₋₁₈ 烷基 C₂₋₁₈ 烷基磺酸、衣康酸或/和乙烯基苯磺酸中的至少一种; 阳离子单体为二甲基二烯丙基氯化铵、甲基丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵、丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵或/和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基三甲基氯化铵中的至少一种; 功能大单体为 4-乙烯基苄基烷基酚聚氧乙烯醚 (CH₂=CH-C₆H₄-CH₂(OCH₂CH₂)_n-O-C₆H₄-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、4-乙烯基苄基烷基聚氧乙烯醚 (CH₂=CH-C₆H₄-CH₂(OCH₂CH₂)_n-O-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、烯丙基烷基酚聚氧乙烯醚 (CH₂=CH-CH₂(OCH₂CH₂)_n-O-C₆H₄-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、烯丙基烷基聚氧乙烯醚 (CH₂=CH-CH₂(OCH₂CH₂)_n-O-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、烷基酚聚氧乙烯醚丙烯酸酯 (CH₂=CH-CO(OCH₂CH₂)_n-O-C₆H₄-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、烷基酚聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯 (CH₂=C(CH₃)-CO(OCH₂CH₂)_n-O-C₆H₄-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯 (CH₂=CH-CO(OCH₂CH₂)_n-O-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20) 或/和烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯 (CH₂=C(CH₃)-CO(OCH₂CH₂)_n-O-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20) 中的至少一种。

2. 如权利要求 1 所述, 一种丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶及其制备方法, 其特征在于:

将共聚物 PAE 配成浓度为 0.1~4.0 g/L, 交联剂浓度为 0.01~1.0 g/L, 表面活性剂浓度为 0.01~8 mmol/L, 热稳定剂亚硫酸钠浓度为 0.005~1.0 g/L 的水溶液, 加入带有搅拌装置的混合器中, 在室温下搅拌均匀, 调节溶液 pH=4~11, 获得用作驱油、调驱、调剖或堵水的丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶的聚合物溶液体系, 该聚合物溶液体系在油层内流动过程中发生微交联形成凝胶。

其中表面活性剂含: 阴离子表面活性剂 C₈₋₁₆ 烷基苯磺酸钠, C₈₋₁₆ 烷基硫酸钠; 阳离子表面活性剂为 C₈₋₁₆ 烷基三甲基溴(氯)化铵或/和 C₈₋₁₆ 烷基聚氧乙烯醚中的一种。交联剂为氯化铝、氯化铬、重铬酸钾/亚硫酸钠、甲酸铬、乳酸铬、乙酸铬、丙酸铬、丁酸铬、草酸铬、丙二酸铬、柠檬酸铝、低聚酚醛树脂、甲醛、乙二醛、戊二醛、三聚氰胺甲醛树脂、苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、或/和六亚甲基四胺中的至少一种。

丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶及其制备方法

一、技术领域

本发明涉及一种丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶及其制备方法，属于高分子材料和油田化学领域。

二、技术背景

可流动的弱凝胶驱油、弱凝胶调驱调剖和强凝胶堵水技术是提高石油采收率的重要技术,而目前油田现场使用的凝胶体系主要是部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 凝胶,但 HPAM 凝胶体系存在如下的不足:耐温性较差(低于 80℃),耐盐性较差(低于 10000 mg/L),易脱水,体系弹性较低,长期抗老化稳定性较差,有效期短,因此,HPAM 凝胶体系在高温、高矿化度油藏中的应用受到限制。另外,聚合物 HPAM 为超高分子量,分子链尺寸大,在溶解、注入过程中易发生大分子的剪切降解。因此,研制能适用于高温(高于 80℃)、高盐、抗老化性稳定的聚合物凝胶体系,降低采油成本,是提高石油采收率的重要研究目标。为了改善 HPAM 凝胶体系的耐温抗盐性能,对作为凝胶主剂的 HPAM 进行了改性,在聚丙烯酰胺分子链中,引入大侧基或刚性基团合成耐温抗盐共聚物;引入疏水基团合成疏水缔合共聚物。这些聚丙烯酰胺改性凝胶体系各有其突出的优点,但耐温、抗盐及其它性能还有待提高,聚合物用量偏高。吕鑫等,高分子材料科学与工程,2006,22(3):研究比较了有机铝与酚醛交联 HPAM 弱凝胶体系,发现由于交联结构的存在,聚合物刚性增强,构象改变难度增大,HPAM 弱凝胶体系在高温、高矿化度下具有较高的溶液粘度,但温度只限于(75—90℃),高于 90℃后,弱凝胶因过度交联而脱水,同时高温条件下聚合物还存在热降解,这些因素都致使高温条件下弱凝胶不稳定性。郭拥军等,油田化学,2007,24(4):343-346,研究了聚合物和交联剂用量影响疏水缔合聚合物 AP-P4 弱凝胶调驱剂的成胶性能,研究所用聚合物浓度为 1.5~1.8 g/L,但成胶液用的矿化度不高,只有 9.34 g/L,温度也只限于 84℃。刘庆旺等,浙江大学学报(理学版),2005,32(3):295-299,研究了阳离子型聚丙烯酰胺弱凝胶调驱剂的组成与性能,结果发现,质量浓度为 5 g/L 的聚合物成胶后的最高凝胶粘度为 50000mPa·s,由此可见,成胶所用聚合物的用量偏高。

三、发明内容

本发明的目的是针对目前用于驱油、调驱、调剖和堵水技术的凝胶体系性能上的不足和较高的聚合物用量，根据耐温、抗盐对凝胶聚合物分子结构和性能的要求，提供了一种丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶及其制备方法，其特点是以来源广泛、价格低、聚合活性高的丙烯酰胺（AM）作为主要的亲水单体，以少量的阴离子单体或/和阳离子单体为增溶亲水单体，以 4-乙烯基苄基烷基酚聚氧乙烯醚（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ， $n=1\sim60$ ， $m=1\sim20$ ）、4-乙烯基苄基烷基聚氧乙烯醚（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ， $n=1\sim60$ ， $m=1\sim20$ ）、烯丙基烷基酚聚氧乙烯醚（ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_m\text{H}_{2m+1}$ ， $n=1\sim60$ ， $m=1\sim20$ ）

$n-O-C_6H_4-C_mH_{2m+1}$, $n=1\sim60$, $m=1\sim20$)、烯丙基烷基聚氧乙烯醚($CH_2=CH-CH_2(OCH_2CH_2)$
 $n-O-C_mH_{2m+1}$, $n=1\sim60$, $m=1\sim20$)、烷基酚聚氧乙烯醚丙烯酸酯($CH_2=CH-CO(OCH_2CH_2)$
 $n-O-C_6H_4-C_mH_{2m+1}$, $n=1\sim60$, $m=1\sim20$)、烷基酚聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯($CH_2=C(CH_3)-CO(OCH_2CH_2)$
 $n-O-C_6H_4-C_mH_{2m+1}$, $n=1\sim60$, $m=1\sim20$)、烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯($CH_2=CH-CO(OCH_2CH_2)$
 $n-O-C_mH_{2m+1}$, $n=1\sim60$, $m=1\sim20$)或/和烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯($CH_2=C(CH_3)-CO(OCH_2CH_2)$
 $n-O-C_mH_{2m+1}$, $n=1\sim60$, $m=1\sim20$)中的至少一种功能大单体为共聚单体, 采用水溶液自由基共聚合方法合成了梳型共聚物 PAE, 然后在共聚物 PAE 溶液中加入交联剂氯化铝、氯化铬、重铬酸钾/亚硫酸钠、甲酸铬、乳酸铬、乙酸铬、丙酸铬、丁酸铬、草酸铬、丙二酸铬、柠檬酸铝、低聚酚醛树脂、甲醛、乙二醛、戊二醛、三聚氰胺甲醛树脂、苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、或/和六亚甲基四胺中的至少一种, 再加入表面活性剂和热稳定剂亚硫酸钠, 获得一种形成丙烯酰胺改性聚合物凝胶的聚合物溶液体系, 该聚合物溶液体系在油层内流动过程中发生微交联, 根据聚合物浓度的不同, 凝胶体系的表现粘度明显或急剧增加, 凝胶体系用作驱油、调驱、调剖或堵水, 从而提高石油采收率。

本发明者发现在共聚物 PAE 与交联剂的交联反应中, 各种因素如功能大单体浓度、共聚物浓度、交联剂浓度、地层温度、地层矿化度、表面活性剂浓度和热稳定剂浓度对所得凝胶体系的结构和性能有很大影响。当含有适量功能大单体的梳型共聚物 PAE 发生微交联后, 共聚物的分子量增加, 本身就含有长侧链的共聚物的刚性结构进一步明显增强。不同的共聚物浓度能保证不同用途的凝胶体系的良好性能。在交联体系中加入适量的交联剂, 抗盐性和抗老化性能显著提高。地层温度能明显影响交联反应的时间, 因此, 不同的交联体系适用于不同温度的油藏。

本发明的目的由以下技术措施实现, 其中所述原料份数除特殊说明外, 均为重量份数。

1. 丙烯酰胺改性聚合物 PAE 的制备

将丙烯酰胺 20 份, 阴离子单体或/和阳离子单体 1~10 份, 功能大单体 0.5~15 份, 去离子水 30~1000 份加入三颈反应瓶中, 调节溶液 pH=4~9, 通 N_2 30 min 后, 于温度 30~70 °C 下加入引发剂过硫酸盐 0.002~0.5 份, 反应 12~36 小时, 制得 PAE, 再用水稀释, 得到 PAE 浓溶液。

其中阴离子单体为丙烯酸、甲基丙烯酸、3-丙烯酰亚胺基-3-甲基丁酸、2-丙烯酰胺基-2- C_{1-18} 烷基 C_{2-18} 烷基磺酸、衣康酸或/和乙烯基苯磺酸中的至少一种; 阳离子单体为二甲基二烯丙基氯化铵、甲基丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵、丙烯酸乙酯基三甲基氯化铵或/和 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基三甲基氯化铵中的至少一种; 功能大单体为 4-乙烯基苄基烷基酚聚氧乙烯醚($CH_2=CH-C_6H_4-CH_2(OCH_2CH_2)$
 $n-O-C_6H_4-C_mH_{2m+1}$, $n=1\sim60$, $m=1\sim20$)、4-乙烯基苄基烷基聚氧乙烯醚($CH_2=CH-C_6H_4-CH_2(OCH_2CH_2)$
 $n-O-C_mH_{2m+1}$, $n=1\sim60$, $m=1\sim20$)、烯丙基烷基酚聚氧乙烯醚($CH_2=CH-CH_2(OCH_2CH_2)$
 $n-O-C_6H_4-C_mH_{2m+1}$, $n=1\sim60$, $m=1\sim20$)、烯丙基烷基聚氧乙烯醚($CH_2=CH-CH_2(OCH_2CH_2)$
 $n-O-C_mH_{2m+1}$, $n=1\sim60$, $m=1\sim20$)、烷基酚聚氧乙烯醚丙烯酸酯($CH_2=CH-CO(OCH_2CH_2)$
 $n-O-C_6H_4$

—C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、烷基酚聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯(CH₂=C(CH₃)—CO(OCH₂CH₂)_n—O—C₆H₄—C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯(CH₂=CH—CO(OCH₂CH₂)_n—O—C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)或/和烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯(CH₂=C(CH₃)—CO(OCH₂CH₂)_n—O—C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)中的至少一种。

2. 丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶的的制备

将共聚物 PAE 配成浓度为 0.1~4.0 g/L, 交联剂浓度为 0.01~1.0 g/L, 表面活性剂浓度为 0.01~8 mmol/L, 热稳定剂亚硫酸钠浓度为 0.005~1.0 g/L 的水溶液, 加入带有搅拌装置的混合器中, 在室温下搅拌均匀, 调节溶液 pH=4~11, 获得用作驱油、调驱、调剖或堵水的丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶的聚合物溶液体系, 该聚合物溶液体系在油层内流动过程中发生微交联形成凝胶。

其中表面活性剂含: 阴离子表面活性剂 C₈₋₁₆ 烷基苯磺酸钠, C₈₋₁₆ 烷基硫酸钠; 阳离子表面活性剂为 C₈₋₁₆ 烷基三甲基溴(氯)化铵或/和 C₈₋₁₆ 烷基聚氧乙烯醚中的一种。交联剂为氯化铝、氯化铬、重铬酸钾/亚硫酸钠、甲酸铬、乳酸铬、乙酸铬、丙酸铬、丁酸铬、草酸铬、丙二酸铬、柠檬酸铝、低聚酚醛树脂、甲醛、乙二醛、戊二醛、三聚氰胺甲醛树脂、苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、或/和六亚甲基四胺中的至少一种。

3. 丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶的性能

(1) 含有 0.45 g/L PAE、0.15 g/L (苯酚+戊二醛)、0.03 g/L 亚硫酸钠、0.855 mol/L NaCl 的聚合物溶液分别在 85℃和 110℃下微交联并老化, 溶液表观粘度与时间的关系如表 1 和表 2 所示。结果表明低浓度的 PAE 在盐水溶液中发生微交联后, 溶液的表观粘度和抗老化性能明显提高。

(2) 按共聚物 PAE 与低聚酚醛树脂的质量比为 3:1、0.03 g/L 亚硫酸钠的聚合物溶液在不同聚合物浓度的 0.855 mol/L NaCl 盐水溶液中于 90℃下微交联 48h 后, 弱凝胶的表观粘度与聚合物浓度的关系如表 3 所示。结果表明, PAE 凝胶体系的增粘性能优良, 在高盐下仍具有高的表观粘度。

(3) 含有 0.45 g/L PAE、0.10 g/L 低聚酚醛树脂、0.03 g/L 亚硫酸钠的聚合物驱油剂在不同 NaCl 浓度的盐水溶液中于 110℃下微交联 48 h 后, 弱凝胶的表观粘度与 NaCl 浓度的关系如表 4 所示。结果表明, PAE 弱凝胶具有优异的抗盐性能。

(4) 含有 0.5 g/L PAE、0.15 g/L 丁酸铬、0.855 mol/L NaCl 的聚合物溶液在 70℃下微交联 24 h 后, 剪切作用对聚合物溶液粘度的影响如表 5 所示。从图中可见, 在消除剪切作用的过程中, 弱凝胶的表观粘度又逐渐恢复, 说明弱凝胶具有高的弹性, 而且并没有发生剪切降解。

(5) 含有 0.45 g/L PAE、0.25 g/L 三聚氰胺甲醛树脂、0.05 g/L 亚硫酸钠、0.855 mol/L NaCl 和 0.6 mmol/L 十二烷基苯磺酸钠的聚合物溶液在 90℃下微交联 72 h 后, 弱凝胶的表观粘度为 470 mPa.s, 结果表明, 与未加表面活性剂相比, 溶液表观粘度急剧上升。与文献报导的研究结果(<350 mPa·s, 相同测试条件下)相比, 本发明的聚合物弱凝胶的增粘性明显提

高。

4. 丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶的用途

根据凝胶的表观粘度和强度的不同, 丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶可用作三次采油用驱油剂、调驱剂、调剖剂或堵水剂。

将共聚物 PAE 配成浓度为 0.1~1.0 g/L, 交联剂浓度为 0.01~1.0 g/L, 表面活性剂浓度为 0.01~6 mmol/L, 热稳定剂亚硫酸钠浓度为 0.005~1.0 g/L 的水溶液, 加入带有搅拌装置的混合器中, 在室温下搅拌均匀, 调节溶液 pH=4~11, 获得用作聚合物驱油的丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶的聚合物溶液体系, 该聚合物溶液体系在油层内流动过程中发生微交联形成弱凝胶。

将共聚物 PAE 配成浓度为 0.8~2.5 g/L, 交联剂浓度为 0.01~1.0 g/L, 表面活性剂浓度为 0.01~7 mmol/L, 热稳定剂亚硫酸钠浓度为 0.005~1.0 g/L 的水溶液, 加入带有搅拌装置的混合器中, 在室温下搅拌均匀, 调节溶液 pH=4~11, 获得用作调驱剂或调剖剂的丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶的聚合物溶液体系, 该聚合物溶液体系在油层内流动过程中发生微交联形成弱凝胶。

将共聚物 PAE 配成浓度为 2.0~5.0 g/L, 交联剂浓度为 0.01~1.0 g/L, 表面活性剂浓度为 0.01~8 mmol/L, 热稳定剂亚硫酸钠浓度为 0.005~1.0 g/L 的水溶液, 加入带有搅拌装置的混合器中, 在室温下搅拌均匀, 调节溶液 pH=4~11, 获得用作堵水剂的丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶的聚合物溶液体系, 该聚合物溶液体系在油层内流动过程中发生微交联形成强凝胶。

在制备以上丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶时, 其中表面活性剂含: 阴离子表面活性剂 C₈₋₁₆ 烷基苯磺酸钠, C₈₋₁₆ 烷基硫酸钠; 阳离子表面活性剂为 C₈₋₁₆ 烷基三甲基溴(氯)化铵或/和 C₈₋₁₆ 烷基聚氧乙烯醚中的一种。交联剂为氯化铝、氯化铬、重铬酸钾/亚硫酸钠、甲酸铬、乳酸铬、乙酸铬、丙酸铬、丁酸铬、草酸铬、丙二酸铬、柠檬酸铝、低聚酚醛树脂、甲醛、乙二醛、戊二醛、三聚氰胺甲醛树脂、苯酚、邻苯二酚、间苯二酚、对苯二酚、或/和六亚甲基四胺中的至少一种。

5. 本发明的丙烯酰胺改性聚合物微交联凝胶的优点

本发明以丙烯酰胺为基本结构单元, 在聚合物分子中引入功能大单体为 4-乙烯基苄基烷基酚聚氧乙烯醚 (CH₂=CH-C₆H₄-CH₂(OCH₂CH₂)_n-O-C₆H₄-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、4-乙烯基苄基烷基聚氧乙烯醚 (CH₂=CH-C₆H₄-CH₂(OCH₂CH₂)_n-O-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、烯丙基烷基酚聚氧乙烯醚 (CH₂=CH-CH₂(OCH₂CH₂)_n-O-C₆H₄-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、烯丙基烷基聚氧乙烯醚 (CH₂=CH-CH₂(OCH₂CH₂)_n-O-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、烷基酚聚氧乙烯醚丙烯酸酯 (CH₂=CH-CO(OCH₂CH₂)_n-O-C₆H₄-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、烷基酚聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯 (CH₂=C(CH₃)-CO(OCH₂CH₂)_n-O-C₆H₄-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20)、烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯 (CH₂=CH-CO(OCH₂CH₂)_n-O-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20) 或/和烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯 (CH₂=C(CH₃)-CO(OCH₂CH₂)_n-O-C_mH_{2m+1}, n=1~60, m=1~20) 中的至少一种, 在共聚物中

还引入阴离子或/和阳离子增溶单体以增加聚合物的溶解性和增粘性,首先合成了丙烯酰胺改性聚合物 PAE。含有长枝链的功能大单体的引入使得 PAE 分子链的结构为梳型的刚性结构,在盐水溶液中难于发生分子内卷曲,而且分子链的乙氧基对 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 二价阳离子具有络合作用,因此,PAE 具有良好的抗一、二价阳离子盐的能力。另外,分子侧链末端的烷基(苯)通过分子间作用力能形成超分子聚集结构,而且与线型超高分子量 HPAM 相比,PAE 的分子量并不高。因此,把具有以上特殊分子结构的聚合物 PAE 发生微交联后,聚合物的分子量增加,分子链的刚性和分子链间的疏水缔合作用明显增强,形成的凝胶体系具有优异的增粘、耐温、抗盐、抗剪切和抗老化的性能。由于 PAE 分子间存在物理可逆的疏水缔合作用,因此,交联剂和聚合物 PAE 的用量不高,而且 PAH 的分子量不高,这样凝胶的弹性好,不容易脱水。在交联体系中加入适量的表面活性剂,可通过表面活性剂中疏水基团的架桥作用,增强分子间的疏水缔合作用,使得凝胶体系的表观粘度进一步明显上升。

四、具体实施方式

下面通过实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是本实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,该领域的研究人员可以根据上述本发明的内容对本发明作出一些非本质的改进和调整。

实施例 1

将丙烯酰胺 20.000 克、丙烯酸 8.042 克、4-乙烯基苄基辛基酚聚氧乙烯醚(聚氧乙烯醚的加成物 EO 为 40)1.800 克溶于 380 mL 蒸馏水,加入三口反应瓶中,用 NaOH 调节溶液 pH=8,反应温度 65℃,通 N_2 30min,加 0.05 mol/L 过硫酸钾引发剂溶液 6.50 mL,反应 32h,聚合物用水稀释,制得 PAE 浓溶液。取一定量的聚合物 PAE 配制驱油剂水溶液样品,样品呈无色透明状。把聚合物浓度为 0.5 g/L,柠檬酸铝浓度为 0.15 g/L,十二烷基苯磺酸钠浓度为 0.3 mmol/L,亚硫酸钠浓度为 0.03 g/L 的水溶液,加入带有搅拌装置的混合容器中,在室温下搅拌均匀,调节溶液 pH=5~10,获得丙烯酰胺改性聚合物驱油剂。该聚合物驱油剂在 30~110℃油层内流动过程中发生交联,溶液粘度明显增加。

实施例 2

将丙烯酰胺 20.000 克、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 6.300 克、4-乙烯基苄基辛基酚聚氧乙烯醚(聚氧乙烯醚的加成物 EO 为 20)9.500 克溶于 120 mL 蒸馏水,加入三口反应瓶中,用 NaOH 调节溶液 pH=7,反应温度 60℃,通 N_2 30min,加 0.05 mol/L 过硫酸钾引发剂溶液 5.20 mL,反应 32h,聚合物用水稀释,制得 PAE 浓溶液。取一定量的聚合物 PAE 配制驱油剂水溶液样品,样品呈无色透明状。把聚合物浓度为 2.2 g/L,低聚酚醛树脂浓度为 0.75 g/L,十二烷基苯磺酸钠浓度为 0.2 mmol/L,亚硫酸钠浓度为 0.05 g/L 的水溶液,加入带有搅拌装置的混合容器中,在室温下搅拌均匀,调节溶液 pH=5~10,获得丙烯酰胺改性聚合物微交联调剖体系。该聚合物溶液在 50~120℃油层内流动过程中发生微交联,形成弱凝胶。

实施例 3

将丙烯酰胺 20.000 克、3-丙烯酰亚胺基-3-甲基丁酸 5.100 克、烯丙基辛基酚聚氧乙烯醚(聚氧乙烯醚的加成物 EO 为 12)7.000 克溶于 630 mL 蒸馏水,加入三口反应瓶中,用 NaOH

调节溶液 pH=5，反应温度 60℃，通 N₂30min，加 0.05 mol/L 过硫酸钾引发剂溶液 12.0 mL，反应 24h，聚合物用水稀释，制得 PAE 浓溶液。取一定量的聚合物 PAE 配制驱油剂水溶液样品，样品呈无色透明状。把聚合物浓度为 1.2 g/L，苯酚和戊二醛的总浓度为 0.25 g/L，十二烷基苯磺酸钠浓度为 0.2 mmol/L，亚硫酸钠浓度为 0.03 g/L 的水溶液，加入带有搅拌装置的混合容器中，在室温下搅拌均匀，调节溶液 pH=5~10，获得丙烯酸胺改性聚合物微交联调驱体系。该聚合物溶液在 50~95℃油层内流动过程中发生微交联，形成弱凝胶。

实施例 4

将丙烯酸胺 20.000 克、乙烯基苯磺酸 6.450 克、十六烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯（聚氧乙烯醚的加成物 EO 为 10）2.600 克溶于 750 mL 蒸馏水，加入三口反应瓶中，用 NaOH 调节溶液 pH=5，反应温度 60℃，通 N₂30min，加 0.05 mol/L 过硫酸钾引发剂溶液 9.0 mL，反应 36h，聚合物用水稀释，制得 PAE 浓溶液。取一定量的聚合物 PAE 配制驱油剂水溶液样品，样品呈无色透明状。把聚合物浓度为 3.0 g/L，三聚氰胺甲醛树脂浓度为 0.800 g/L，十二烷基苯磺酸钠浓度为 0.2 mmol/L，亚硫酸钠浓度为 0.05 g/L 的水溶液，加入带有搅拌装置的混合容器中，在室温下搅拌均匀，调节溶液 pH=5~10，获得丙烯酸胺改性聚合物微交联堵水体系。该聚合物溶液在 50~120℃油层内流动过程中发生微交联，形成强凝胶。

实施例 5

将丙烯酸胺 20.000 克、二甲基二烯丙基氯化铵 2.500 克、十二烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯（聚氧乙烯醚的加成物 EO 为 50）12.000 克溶于 430 mL 蒸馏水，加入三口反应瓶中，用 NaOH 调节溶液 pH=5，反应温度 70℃，通 N₂30min，加 0.05 mol/L 过硫酸钾引发剂溶液 16.0 mL，反应 36h，聚合物用水稀释，制得 PAE 浓溶液。取一定量的聚合物 PAE 配制驱油剂水溶液样品，样品呈无色透明状。把聚合物浓度为 0.7 g/L，三聚氰胺甲醛树脂浓度为 0.800 g/L，十二烷基苯磺酸钠浓度为 0.2 mmol/L，亚硫酸钠浓度为 0.05 g/L 的水溶液，加入带有搅拌装置的混合容器中，在室温下搅拌均匀，调节溶液 pH=5~10，获得丙烯酸胺改性聚合物驱油剂。该聚合物驱油剂在 30~95℃油层内流动过程中发生微交联，形成弱凝胶。

五、附表说明

表 1 盐水溶液表观粘度随交联、老化时间的变化（交联温度：85℃）

时间（天）	0	1	2	3	4	5	15	30	60	90	120
表观粘度， mPa·s	7.6	31	82	170	195	203	210	193	206	212	205

注：共聚物 0.45 g/L，NaCl 0.855 mol/L，（苯酚+戊二醛）0.15 g/L，亚硫酸钠 0.03 g/L。

表 2 盐水溶液表观粘度随交联、老化时间的变化（交联温度：110℃）

时间（天）	0	1	2	3	4	5	15	30	60	90	120
表观粘度， mPa·s	7.6	74	115	192	228	235	218	212	193	186	175

注：共聚物 0.45 g/L，NaCl 0.855 mol/L，(苯酚+戊二醛)0.15 g/L，亚硫酸钠 0.03 g/L。

表 3 聚合物浓度对溶液表观粘度的影响 (交联温度: 90℃)

PAE (g/L)	0.10	0.20	0.50	0.80	1.0	1.5	2.0	3.0	3.5
表 观 粘 度 (mPa · s)	46	82	608	2260	6250	9857	21830	66419	87659

注：共聚物:低聚酚醛树脂=3:1 (质量比)，NaCl 0.855 mol/L，亚硫酸钠 0.03 g/L。

表 4 NaCl 浓度对溶液表观粘度的影响 (交联温度: 110℃)

NaCl (mol/L)	0.0855	0.171	0.256	0.342	0.513	0.855	1.19	1.367	1.71
表 观 粘 度 (mPa · s)	320	186	115	147	198	235	306	370	240

注：共聚物 0.45 g/L，低聚酚醛树脂 0.10 g/L，亚硫酸钠 0.03 g/L。

表 5 剪切速率对溶液表观粘度的影响 (交联温度: 70℃)

剪切速率 (s^{-1})	6.01	10.0	20.0	30.0	40.0	60	70	90	100	120
表观粘度 (MPa · s)	524	553	387	230	159	115	102	98	95	87
表观粘度 (MPa · s) (第一次测后放置 30 min)	550	582	416	253	170	138	123	114	106	90

注：共聚物 0.5 g/L，NaCl 0.855 mol/L，丁酸铬 0.15 g/L。

以上表中的表观粘度除特别说明外，测试条件均为 45℃， $7.34s^{-1}$ 。