



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118546292 A

(43) 申请公布日 2024. 08. 27

(21) 申请号 202310195031.6

C08F 8/12 (2006.01)

(22) 申请日 2023.02.27

C09K 8/588 (2006.01)

(71) 申请人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

申请人 中石化(北京)化工研究院有限公司

(72) 发明人 赵方园 李晶 伊卓 杨捷
王晓春

(74) 专利代理机构 北京知舟专利事务所(普通
合伙) 11550

专利代理师 杜云英

(51) Int. Cl.

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 216/14 (2006.01)

C08F 222/40 (2006.01)

权利要求书2页 说明书9页

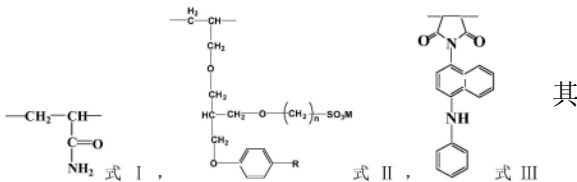
(54) 发明名称

率高于2000mD)中作为调驱剂和调堵剂应用。

调驱材料用聚丙烯酰胺共聚物及其制备方法、调驱材料和应用

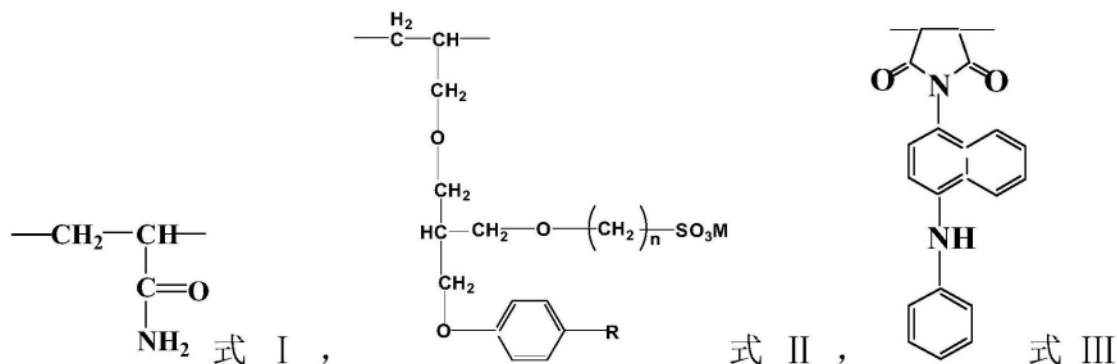
(57) 摘要

本发明涉及油田注水开发中调剖堵水领域，公开了一种调驱材料用聚丙烯酰胺共聚物及其制备方法、调驱材料和应用。该聚丙烯酰胺共聚物含有结构单元一、结构单元二和结构单元三，其中，所述结构单元一具有式I所示的结构，所述结构单元二具有式II所示的结构，所述结构单元三具有式III所示的结构；



中,R为C5-C15的烷基,n为1-6的整数,M为金属元素。该可动型凝胶调驱材料可以进入到油藏深部,并且在高温、高盐条件下具有较高的粘度,还能够降低油水表界面张力,具有较好的乳化性能,具有较高的封堵率,适于在高渗透油藏(渗透

1. 一种聚丙烯酰胺共聚物, 所述聚丙烯酰胺共聚物含有结构单元一、结构单元二和结构单元三, 其中, 所述结构单元一具有式 I 所示的结构, 所述结构单元二具有式 II 所示的结构, 所述结构单元三具有式 III 所示的结构;



其中, R 为 C5-C15 的烷基, n 为 1-6 的整数, M 为金属元素。

2. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯酰胺共聚物, 其特征在于:

以所述丙烯酰胺共聚物的总重量为 100% 计, 所述结构单元一的含量为 85-97.5 重量%, 所述结构单元二的含量为 2-12 重量%, 所述结构单元三的含量为 0.5-3 重量%; 优选地,

以所述丙烯酰胺共聚物的总重量为 100% 计, 所述结构单元一的含量为 88-94 重量%, 所述结构单元二的含量为 5-10 重量%, 所述结构单元三的含量为 1-2 重量%。

3. 根据权利要求 1 所述的聚丙烯酰胺共聚物, 其特征在于:

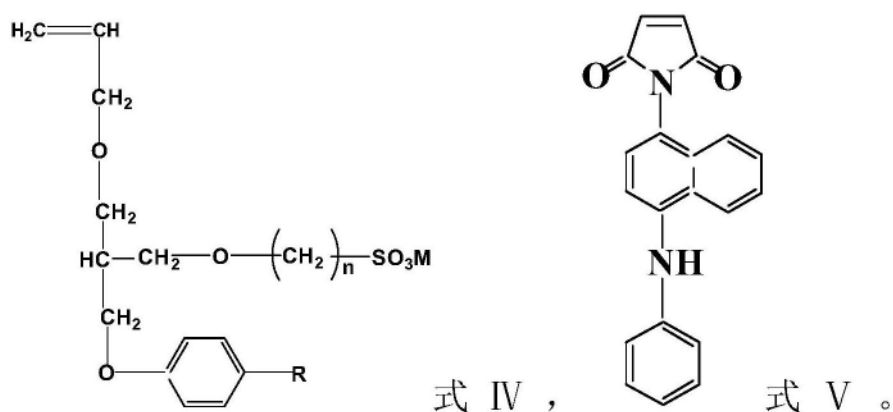
R 为 C5-C15 的直链烷基, 优选为 C7-C12 的直链烷基; 和/或,

n 为 3-5 的整数; 和/或,

M 为碱金属元素, 优选为钾或钠。

4. 一种权利要求 1-3 之一所述的聚丙烯酰胺共聚物的制备方法, 包括在引发剂存在下, 将单体混合物在溶剂中进行聚合反应, 得到共聚物胶体; 再将共聚物胶体进行水解反应;

其中, 所述单体混合物含有丙烯酰胺、单体二和单体三, 所述单体二具有式 IV 所示结构、所述单体三具有式 V 所示结构;



5. 根据权利要求 4 所述的制备方法, 其特征在于包括以下步骤:

1) 在引发剂存在下, 将单体混合物在水中进行溶液聚合反应, 得到共聚物胶体;

2) 将所述共聚物胶体进行水解反应。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于:

所述溶液聚合反应的条件还包括：在络合剂和/或促进剂存在下进行；优选地，

相对于100重量份的所述单体混合物，所述络合剂的用量为0.01-0.1重量份，和/或，所述促进剂的用量为0.05-0.2重量份；和/或，

所述络合剂为乙二胺四乙酸二钠；和/或，所述促进剂为2-萘基硫脲。

7. 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于包括以下步骤：

所述溶液聚合反应的条件包括：所述溶液聚合反应在惰性气氛下进行；和/或，聚合反应温度为30-40℃；和/或，时间为8-10h；和/或，pH值为6-8。

8. 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于：

所述引发剂为氧化-还原体系引发剂，和/或，相对于100重量份的所述单体混合物，所述氧化-还原体系引发剂的用量为0.015-0.15重量份；优选地，所述氧化-还原体系引发剂选自过硫酸盐和亚硫酸盐；更优选地，

所述过硫酸盐选自过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵中的至少一种；和/或，所述亚硫酸盐选自亚硫酸氢钾和/或亚硫酸氢钠；和/或，

相对于100重量份的所述单体混合物，所述过硫酸盐的用量为0.01-0.1重量份；所述亚硫酸盐的用量为0.005-0.05重量份。

9. 根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于：

所述水解反应在碱性条件下进行，优选通过将共聚物胶体与固体碱性物质混合，进一步优选所述固体碱性物质选自氢氧化钠和/或氢氧化钾；和/或，所述固体碱性物质与共聚物胶体的质量比为1：(15-44)；

优选地，所述水解反应的条件包括：温度为80-90℃，和/或，时间为2-3h。

10. 一种调驱材料，含有权利要求1-3之一所述的聚丙烯酰胺共聚物或者权利要求4-9之一所述的制备方法制备得到的聚丙烯酰胺共聚物，以及交联剂和水。

11. 根据权利要求10所述的调驱材料，其特征在于：

相对于100重量份的水，所述聚丙烯酰胺共聚物的含量为0.2-0.6重量份，优选为0.3-0.6重量份，所述交联剂的含量为0.004-0.01重量份，优选为0.005-0.009重量份；和/或，

所述交联剂选自甲醛、乙二醛和六次甲基四胺中的至少一种。

12. 权利要求1-3之一所述的聚丙烯酰胺共聚物或者权利要求4-9之一所述的制备方法制备得到的聚丙烯酰胺共聚物或者权利要求10-11之一所述的调驱材料在油田注水开发调剖堵水中的应用。

调驱材料用聚丙烯酰胺共聚物及其制备方法、调驱材料和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及油田注水开发中调剖堵水领域，具体地，涉及一种调驱材料用聚丙烯酰胺共聚物及其制备方法、调驱材料和应用。

背景技术

[0002] 近些年来，聚合物驱油技术已经在大庆、胜利等常规油田条件取得了良好的应用效果和经济效益，主要聚合物为部分水解聚丙烯酰胺。但是由于部分水解聚丙烯酰胺的耐温耐盐性差、稳定性差等缺点，使其在高温高盐油藏中的应用受到了严重的限制。近十几年来，国内外开展了大量聚丙烯酰胺聚合物的改性工作，其目的在于改进传统聚合物固有的缺点，以使其能够更好地适用于高温高盐等苛刻条件油藏。

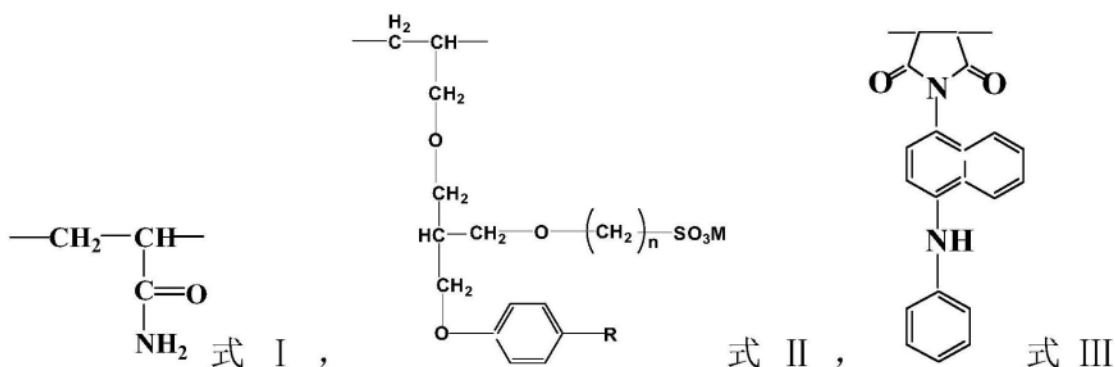
[0003] 近年来，随着我国油田注水开发程度地不断提高，致使油藏含水率进一步升高，含水率达到95%以上，由此提出了在油藏深部调整吸水剖面，迫使液流转向，改善注水开发效果，实现提高原油采收率的目的。随科研人员对地层注水开发的不断深入认识和技术的发展，逐渐形成了深部调驱技术研究的新热点，在稳油控水等额方面发挥重要的作用，相应地研制了强凝胶、弱凝胶、颗粒凝胶等新型化学剂。凝胶是指一定浓度的聚合物与交联剂反应后，在一定条件下形成具有三维空间网络结构的粘弹体，交联主要方式为分子间交联。冻胶是目前使用最为广泛的堵剂，但其高分子链仍为聚丙烯酰胺，故其性能受外界物理化学条件影响大，导致耐温抗盐性差。在油田现场应用时应充分考虑其与地层水、地层温度、矿化度等的配伍性，优选新型改性聚合物与交联剂，以提高在高温高盐下的适应性，并解决无法到达油藏深部调驱的目的。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的上述问题，提供一种调驱材料用聚丙烯酰胺共聚物及其制备方法、调驱材料和应用，该聚丙烯酰胺共聚物形成的可动型凝胶调驱材料可以进入到油藏深部，并且在高温、高盐条件下具有较高的粘度，还能够降低油水表界面张力，具有较好的乳化性能，适于在高渗透油藏（渗透率高于2000mD）中作为调驱剂和调堵剂应用，具有较高的封堵率。

[0005] 本发明的第一个方面是提供一种调驱材料用聚丙烯酰胺共聚物，所述聚丙烯酰胺共聚物含有结构单元一、结构单元二和结构单元三，其中，所述结构单元一具有式I所示的结构，所述结构单元二具有式II所示的结构，所述结构单元三具有式III所示的结构；

[0006]



[0007] 其中,R为C5-C15的烷基,n为1-6的整数,M为金属元素。

[0008] 在本发明中,各结构单元的含量具有较宽的选择范围,在本发明一种优选的实施方式中,以所述丙烯酰胺共聚物的总重量为100%计,所述结构单元一的含量为85-97.5重量%,所述结构单元二的含量为2-12重量%,所述结构单元三的含量为0.5-3重量%。

[0009] 更优选地,以所述丙烯酰胺共聚物的总重量为100%计,所述结构单元一的含量为88-94重量%,所述结构单元二的含量为5-10重量%,所述结构单元三的含量为1-2重量%。

[0010] 本发明中,聚合物中的结构单元的含量可以通过本领域的检测得到。后文的实施例中通过单体的投料量进行计算。

[0011] 在本发明中,一种优选的实施方式中,R为C5-C15的直链烷基,优选为C7-C12的直链烷基。

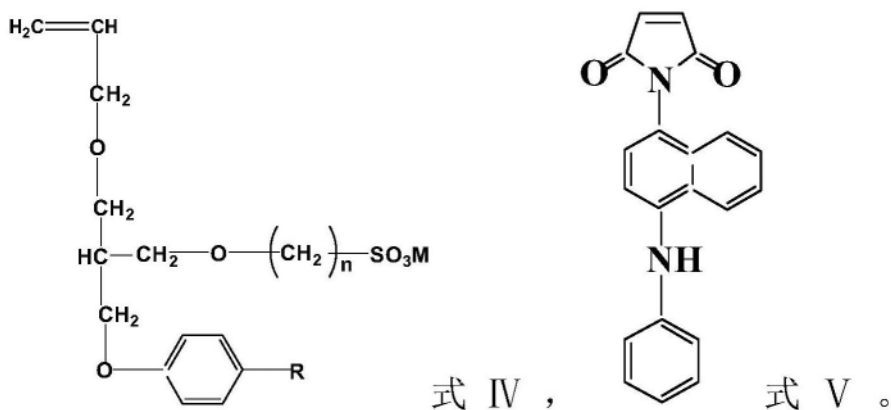
[0012] 在本发明中,n具有较宽的选择范围,在本发明一种优选的实施方式中,n为3-5的整数。

[0013] 在本发明中,M具有较宽的选择范围,在本发明一种优选的实施方式中,M为碱金属元素,优选为钾或钠。

[0014] 本发明的第二个方面是提供一种第一个方面所述的聚丙烯酰胺共聚物的制备方法,包括在引发剂存在下,将单体混合物在溶剂中进行聚合反应,得到共聚物胶体;再将共聚物胶体进行水解反应;

[0015] 其中,所述单体混合物含有丙烯酰胺、单体二和单体三,所述单体二具有式IV所示结构、所述单体三具有式V所示结构;

[0016]



[0017] 其中,式IV中R为C5-C15的烷基,n为1-6的整数,M为金属元素。

[0018] 在本发明中,各单体的用量具有较宽的选择范围,在本发明一种优选的实施方式中,各单体的用量使得:以所述丙烯酰胺共聚物的总重量为100%计,所述结构单元一的含

量为85-97.5重量%，所述结构单元二的含量为2-12重量%，所述结构单元三的含量为0.5-3重量%。

[0019] 更优选地，各单体的用量使得：以所述丙烯酰胺共聚物的总重量为100%计，所述结构单元一的含量为88-94重量%，所述结构单元二的含量为5-10重量%，所述结构单元三的含量为1-2重量%。

[0020] 在本发明中，一种优选的实施方式中，式IV中R为C5-C15的直链烷基，优选为C7-C12的直链烷基。

[0021] 在本发明中，式IV中n具有较宽的选择范围，在本发明一种优选的实施方式中，n为3-5的整数。

[0022] 在本发明中，M具有较宽的选择范围，在本发明一种优选的实施方式中，M为碱金属元素，优选为钾或钠。

[0023] 在本发明一种优选的实施方式中，该制备方法包括以下步骤：

[0024] 1) 在引发剂存在下，将单体混合物在水中进行溶液聚合反应，得到共聚物胶体；

[0025] 2) 将所述共聚物胶体进行水解反应。

[0026] 在本发明中，所述溶液聚合反应的条件具有较宽的选择范围，在本发明一种优选的实施方式中，所述溶液聚合反应的条件还包括：在络合剂和/或促进剂存在下进行。

[0027] 对于络合剂的用量，选择范围较宽，优选地，相对于100重量份的所述单体混合物，所述络合剂的用量为0.01-0.1重量份。

[0028] 对于促进剂的用量，在本发明中选择范围较宽，在本发明一种优选的实施方式中，所述促进剂的用量为0.05-0.2重量份。

[0029] 本发明中，所述络合剂可以有多种选择，优选为乙二胺四乙酸二钠。

[0030] 在本发明中，促进剂可以有多种选择，在本发明一种优选的实施方式中，所述促进剂为2-巯基硫脲。

[0031] 在本发明一种更优选的实施方式中，所述溶液聚合反应的条件还包括：在络合剂和促进剂存在下进行。在溶液聚合反应过程中加入促进剂能够进一步提高制备得到的丙烯酰胺共聚物的增粘性和乳化性能。优选地，相对于100重量份的所述单体混合物，所述氧化-还原体系引发剂为0.015-0.15重量份，所述络合剂为0.01-0.1重量份，所述促进剂0.05-0.2重量份。

[0032] 在本发明中，所述溶液聚合反应的条件具有较宽的选择范围，在本发明一种优选的实施方式中，所述溶液聚合反应的条件包括：所述溶液聚合反应在惰性气氛下进行；和/或，聚合反应温度为30-40℃；和/或，时间为8-10h；和/或pH值为6-8。

[0033] 在本发明一种更加优选的实施方式中，所述溶液聚合反应的条件包括：所述溶液聚合反应在惰性气氛下进行，所述引发剂为氧化-还原体系引发剂，温度为30-40℃，时间为8-10h，pH值为6-8。所述惰性气氛可以由氮气提供。pH值的调节可以采用现有技术中常用的手段进行，例如通过加入氢氧化钠等碱性物质。

[0034] 在本发明中，所述引发剂可以选择本领域常规的引发剂，在本发明一种优选的实施方式中，所述引发剂为氧化-还原体系引发剂。

[0035] 对于引发剂的用量，本领域技术人员也可以在较宽的范围调整，在本发明一种优选的实施方式中，相对于100重量份的所述单体混合物，所述氧化-还原体系引发剂的用量

为0.015-0.15重量份；优选地，所述氧化-还原体系引发剂选自过硫酸盐和亚硫酸盐；更优选地，所述过硫酸盐选自过硫酸钾、过硫酸钠和过硫酸铵中的至少一种；和/或，所述亚硫酸盐选自亚硫酸氢钾和/或亚硫酸氢钠。

[0036] 在本发明一种更加优选的实施方式中，相对于100重量份的所述单体混合物，所述过硫酸盐的用量为0.01-0.1重量份；所述亚硫酸盐的用量为0.005-0.05重量份。

[0037] 在本发明中，所述水解反应的条件具有较宽的选择范围，在本发明一种优选的实施方式中，所述水解反应在碱性条件下进行，优选通过将共聚物胶体与固体碱性物质混合，进一步优选所述固体碱性物质选自氢氧化钠和/或氢氧化钾。

[0038] 对于固体碱性物质的用量，本领域技术人员也可以灵活调整，在本发明一种优选的实施方式中，所述固体碱性物质与共聚物胶体的质量比为1：(15-44)；

[0039] 优选地，所述水解反应的条件包括：温度为80-90℃，和/或，时间为2-3h。

[0040] 在本发明中，所述水解反应可以在碱性条件下进行，碱性条件可以通过加入氢氧化钠粒碱等物质实现，对碱性物质的加入量没有特别限定，本领域技术人员可以根据反应的需要进行调整。优选地，所述水解反应的条件包括：温度为80-90℃，时间为2-3h。

[0041] 优选地，在进行水解反应之后，对反应产物进行造粒、干燥、粉碎、筛分得到丙烯酰胺共聚物。

[0042] 根据本发明提供的一种优选的具体实施方式中，制备丙烯酰胺共聚物的方法包括：

[0043] 1)将丙烯酰胺加入到反应器中配成水溶液，然后加入单体二、单体三、络合物水溶液和促进剂，调节pH值，充分搅拌使其成为稳定的溶液；

[0044] 2)加入氧化-还原体系引发剂，鼓入惰性气体使其混合均匀后，密封后聚合得到聚合物胶体；

[0045] 3)取出胶体，经造粒后加入碱性物质，使其糅合均匀后进行水解反应；

[0046] 4)将水解反应产物进行造粒、干燥、粉碎、筛分后得到丙烯酰胺共聚物。

[0047] 本发明的第三个方面是提供一种调驱材料，含有第一个方面所述的聚丙烯酰胺共聚物或者第二个方面所述的制备方法制备得到的聚丙烯酰胺共聚物，以及交联剂和水。

[0048] 本发明提供了本发明第一方面所述的丙烯酰胺共聚物和由本发明第二方面所述方法制备得到的丙烯酰胺采用现场水配制后，加入交联剂，在油藏地层下2-5天后形成可动型凝胶，这种可动型凝胶在高渗透油藏(渗透率高于2000mD)中作为调驱剂和调堵剂应用。

[0049] 在本发明中，调驱材料中聚丙烯酰胺共聚物、交联剂的含量具有较宽的选择范围，在本发明一种优选的实施方式中，相对于100重量份的水，所述聚丙烯酰胺共聚物的含量为0.2-0.6重量份，优选为0.3-0.6重量份，所述交联剂的含量为0.004-0.01重量份，优选为0.005-0.009重量份。

[0050] 在本发明中，交联剂具有较宽的选择范围，在本发明一种优选的实施方式中，所述交联剂选自甲醛、乙二醛和六次甲基四胺中的至少一种。

[0051] 在本发明中，“和/或”意味着可以为两者中的任一种情况，也可以两种情况并存。

[0052] 本发明的第四个方面是提供一种第一个方面所述的聚丙烯酰胺共聚物或者第二个方面所述的制备方法制备得到的聚丙烯酰胺共聚物或者第三个方面所述的调驱材料在油田注水开发调剖堵水中的应用。

[0053] 本发明通过在聚丙烯酰胺的大分子链中同时引入单体二和单体三,制备得到的聚丙烯酰胺共聚物在高温(150℃)、高矿化度(150000mg/L)条件下具有较高的粘度,与交联剂混合后注入地层,可以进入到油藏深部,在2-5天后形成可动型凝胶实现有效封堵,尤其适应于高渗透油藏(渗透率高于2000mD),并且能够降低油水表界面张力,具有较好的乳化性能。通过验证以看出,本发明提供的丙烯酰胺共聚物在温度为95℃,矿化度为150000mg/L的条件下具有更高的表观粘度和良好的表面活性,在地层温度150℃下可形成可动型凝胶,具有优异的封堵效果,可应用于高渗透油藏(高于2000mD),对提高原油采收率具有重要意义。

[0054] 本发明所述的丙烯酰胺共聚物及其制备方法,与现有技术相比,发明人通过研究验证,发现本发明在分子设计合成和性能上具有以下优点和效果:

[0055] 本发明是在聚丙烯酰胺的大分子链上同时引入功能单体二和功能单体三,大幅度提高了共聚物的耐温抗盐性和表界面活性,与交联剂混合后可有效进入高温高盐油藏深部,达到深部调驱的目的,同时在2-5天后可形成可动型凝胶,对油藏地层中高渗层形成有效封堵。功能单体二含有超亲水基团和亲油基团,具有良好的乳化效果,在聚合体系中发挥自乳化作用,形成的共聚物具有良好的乳化携油作用。功能单体三在促进剂的作用下,其聚合活性得到显著提升,可使三种共聚单体的结构单元无规地分布在高分子链中,进而使其具有优异的增粘性和乳化洗油能力。

[0056] 本发明的丙烯酰胺共聚物采用油田现场水配制成溶液与交联剂混合后一并注入油藏地层,具有很好的流动性,可以顺利进入油藏深部,达到深部调驱和调堵的效果,而且在关井2-5天后形成可动型凝胶,增强对油藏地层中高渗层形成有效封堵,可大幅度提高原油采收率,尤其适应于高渗透油藏(渗透率高于2000mD),对油田增产增效具有重要的意义。

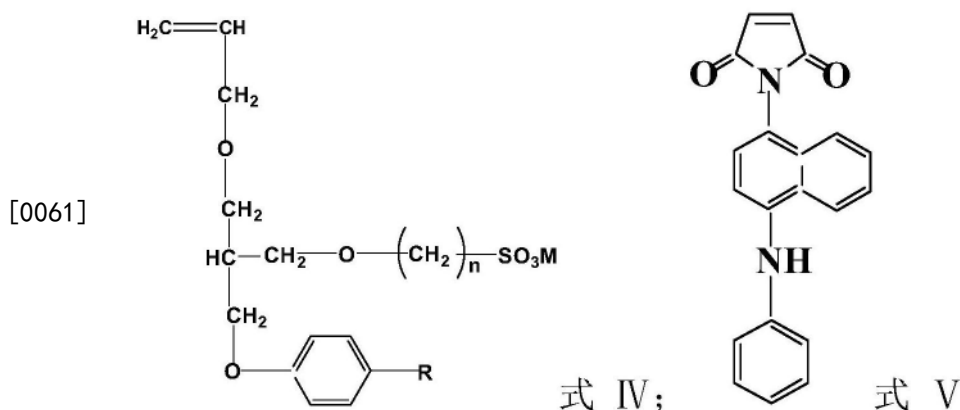
具体实施方式

[0057] 下面结合具体实施例对本发明进行具体的描述,有必要在此指出的是以下实施例只用于对本发明的进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域技术人员根据本发明内容对本发明做出的一些非本质的改进和调整仍属本发明的保护范围。

[0058] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0059] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中,

[0060] 除特殊说明外,所有原料均来自商购。其中,丙烯酰胺购于东营宝莫环境工程有限公司,功能单体二的结构式如式IV所示,M为Na,n、R分别见对应的实施例,均购于广州科的化工有限公司,功能单体三如式V所示,购于天津希恩思生化科技有限公司。



[0062] 所述丙烯酰胺共聚物采用现场水(矿化度150000mg/L)配制后测试其表观粘度和表面张力,与交联剂混合后注入岩心后,在150℃下稳定保持90天,然后测定封堵率。

[0063] 封堵率通过实验室岩心物模试验测定。具体地:

[0064] 封堵率的测定:将人造岩心装入岩心夹持器,先用水饱和后水驱测量渗透率(K_1),注入0.5PV丙烯酰胺聚合物和交联剂的混合溶液,在150℃下养护48h后,最后再水驱测定封堵后的渗透率(K_2), $(1-K_2/K_1) \times 100\%$,即为封堵率。

[0065] 通过Brookfield粘度计62号转子进行测定丙烯酰胺共聚物溶液的表观粘度,测试温度为95℃;通过DCAT-21表面张力仪进行测定丙烯酰胺共聚物溶液的表面张力,测试温度为25℃。

[0066] 实施例1

[0067] 1) 将714g丙烯酰胺加入到保温聚合反应瓶中,加入去离子水3360g溶解配成水溶液,依次加入功能单体二(其中R为C5的直链烷基, $n=1$) 100.8g,功能单体三25.2g,EDTA-2Na0.09g,2-萘基硫脲1.68g,再加入氢氧化钠调节溶液pH至6.0,充分搅拌成为稳定的溶液;

[0068] 2) 在40℃下,向上述溶液中通高纯氮气除氧30分钟后,再加入1重量%的过硫酸钾水溶液84g和1重量%的亚硫酸氢钠水溶液42g,引发反应,继续通氮气五分钟后停止,密封后聚合反应8小时得到聚合物胶体;

[0069] 3) 取出胶体,造粒后加入94.6g氢氧化钠粒碱混合均匀后,在85℃下进行水解反应3小时;

[0070] 4) 取出胶粒再进行造粒、60℃下干燥至恒重、粉碎、过筛得到白色颗粒状丙烯酰胺共聚物NJD1。

[0071] 取现场水(矿化度150000mg/L) 1000g,加入丙烯酰胺共聚物NJD1样品2.2g,搅拌后形成溶液,分别测试其表观粘度和表面张力,在上述溶液中加入0.043g交联剂甲醛混合均匀后注入岩心,在150℃下稳定保持90天,然后测定封堵率。

[0072] 实施例2

[0073] 1) 将739.2g丙烯酰胺加入到保温聚合反应瓶中,加入去离子水3360g溶解配成水溶液,依次加入功能单体二(其中R为C7的直链烷基, $n=3$) 84.0g,功能单体三16.8g,EDTA-2Na 0.44,2-萘基硫脲0.62g,再加入氢氧化钠调节溶液pH至6.8,充分搅拌成为稳定的溶液;

[0074] 2) 在35℃下,向上述溶液中通高纯氮气除氧30分钟后,再加入1重量%的过硫酸钾

水溶液12.4g和1重量%的亚硫酸氢钠水溶液6.2g,引发反应,继续通氮气五分钟后停止,密封后聚合反应10小时得到聚合物胶体;

[0075] 3) 取出胶体,造粒后加入104.1g氢氧化钠粒碱混合均匀后,在90℃下进行水解反应2小时;

[0076] 4) 取出胶粒再进行造粒、60℃下干燥至恒重、粉碎、过筛得到白色颗粒状丙烯酰胺共聚物NJD2。

[0077] 取现场水(矿化度150000mg/L)1000g,加入丙烯酰胺共聚物NJD2样品4.2g,搅拌后形成溶液,分别测试其表观粘度和表面张力,在上述溶液中加入0.064g交联剂甲醛混合均匀后注入岩心,在150℃下稳定保持90天,然后测定封堵率。结果见表1。

[0078] 实施例3

[0079] 1) 将772.8g丙烯酰胺加入到保温聚合反应瓶中,加入去离子水3360g溶解配成水溶液,依次加入功能单体二(其中R为C9的直链烷基,n=5)58.8g,功能单体三8.4g,EDTA-2Na 0.62g,2-萘基硫脲0.88g,再加入氢氧化钠调节溶液pH至7.1,充分搅拌成为稳定的溶液;

[0080] 2) 在35℃下,向上述溶液中通高纯氮气除氧30分钟后,再加入1重量%的过硫酸钾水溶液40.8g和1重量%的亚硫酸氢钠水溶液20.4g,引发反应,继续通氮气五分钟后停止,密封后聚合反应9小时得到聚合物胶体;

[0081] 3) 取出胶体,造粒后加入118.3g氢氧化钠粒碱混合均匀后,在90℃下进行水解反应2.5小时;

[0082] 4) 取出胶粒再进行造粒、60℃下干燥至恒重、粉碎、过筛得到白色颗粒状丙烯酰胺共聚物NJD3。

[0083] 取现场水(矿化度150000mg/L)1000g,加入丙烯酰胺共聚物NJD3样品6.0g,搅拌后形成溶液,分别测试其表观粘度和表面张力,在上述溶液中加入0.082g交联剂甲醛混合均匀后注入岩心,在150℃下稳定保持90天,然后测定封堵率。结果见表1。

[0084] 实施例4

[0085] 1) 将785.4g丙烯酰胺加入到保温聚合反应瓶中,加入去离子水3360g溶解配成水溶液,依次加入功能单体二(其中R为C12的直链烷基,n=4)42.0g,功能单体三12.6g,EDTA-2Na 0.78g,2-萘基硫脲1.25g,再加入氢氧化钠调节溶液pH至6.9,充分搅拌成为稳定的溶液;

[0086] 2) 在30℃下,向上述溶液中通高纯氮气除氧30分钟后,再加入1重量%的过硫酸钾水溶液64.4g和1重量%的亚硫酸氢钠水溶液32.2g,引发反应,继续通氮气五分钟后停止,密封后聚合反应10小时得到聚合物胶体;

[0087] 3) 取出胶体,造粒后加入123.0g氢氧化钠粒碱混合均匀后,在85℃下进行水解反应3小时;

[0088] 4) 取出胶粒再进行造粒、60℃下干燥至恒重、粉碎、过筛得到白色颗粒状丙烯酰胺共聚物NJD4。

[0089] 取现场水(矿化度150000mg/L)1000g,加入丙烯酰胺共聚物NJD4样品3.5g,搅拌后形成溶液,分别测试其表观粘度和表面张力,在上述溶液中加入0.058g交联剂甲醛混合均匀后注入岩心,在150℃下稳定保持90天,然后测定封堵率。结果见表1。

[0090] 实施例5

[0091] 1) 将819.0g丙烯酰胺加入到保温聚合反应瓶中,加入去离子水3360g溶解配成水溶液,依次加入功能单体二(其中R为C15的直链烷基,n=6)16.8g,功能单体三4.2g,EDTA-2Na 0.84g,2-萘基硫脲1.04g,再加入氢氧化钠调节溶液pH至8.0,充分搅拌成为稳定的溶液;

[0092] 2) 在40℃下,向上述溶液中通高纯氮气除氧30分钟后,再加入1重量%的过硫酸钾水溶液31.2g和1重量%的亚硫酸氢钠水溶液15.6g,引发反应,继续通氮气五分钟后停止,密封后聚合反应8.5小时得到聚合物胶体;

[0093] 3) 取出胶体,造粒后加入118.5g氢氧化钠粒碱混合均匀后,在80℃下进行水解反应3小时;

[0094] 4) 取出胶粒再进行造粒、60℃下干燥至恒重、粉碎、过筛得到白色颗粒状丙烯酰胺共聚物NJD5。

[0095] 取现场水(矿化度150000mg/L)1000g,加入丙烯酰胺共聚物NJD5样品2.5g,搅拌后形成溶液,分别测试其表观粘度和表面张力,在上述溶液中加入0.059g交联剂甲醛混合均匀后注入岩心,在150℃下稳定保持90天,然后测定封堵率。结果见表1。

[0096] 实施例6

[0097] 按照实施例3的方法制备聚合物以及可动性凝胶,不同的是,单体的配比不同,其中丙烯酰胺的用量为814.8g,功能单体二的用量为16.8g,功能单体三的用量为8.4g,即丙烯酰胺质量比为97%,功能单体二质量比为2%,功能单体三质量比为1%,得到丙烯酰胺共聚物NJD6。结果见表1。

[0098] 实施例7

[0099] 按照实施例3的方法制备聚合物以及可动性凝胶,不同的是,功能单体二中R为C9的直链烷基替换为C14的直链烷基,得到丙烯酰胺共聚物NJD7。结果见表1。

[0100] 实施例8

[0101] 按照实施例3的方法制备聚合物,不同的是,以2,5-二硫代联二脲为促进剂替代实施例3中的2-萘基硫脲,得到丙烯酰胺共聚物NJD8。结果见表1。

[0102] 对比例1

[0103] 按照实施例3的方法制备聚合物,不同的是,以N-苯基马来酰亚胺替代实施例2中的功能单体三,得到丙烯酰胺共聚物D1。结果见表1。

[0104] 对比例2

[0105] 按照实施例3的方法制备聚合物,不同的是,不加入功能单体三,得到丙烯酰胺共聚物D2。结果见表1。

[0106] 表1

[0107]

产品编号	表观粘度 (mPa · s)	表面张力 (mN/m)	封堵率 (%)
实施例1	97.2	30.2	95.6
实施例2	132.7	31.4	99.1
实施例3	148.5	31.9	99.4
实施例4	122.4	32.2	98.9
实施例5	102.8	32.4	96.2

实施例6	110.6	32.7	97.3
实施例7	116.2	31.8	98.0
实施例8	104.6	32.2	87.6
对比例1	65.3	33.5	68.8
对比例2	49.8	35.8	56.4

[0108] 应当注意的是,以上所述的实施例仅用于解释本发明,并不构成对本发明的任何限制。通过参照典型实施例对本发明进行了描述,但应当理解为其中所用的词语为描述性和解释性词汇,而不是限定性词汇。可以按规定在本发明权利要求的范围内对本发明作出修改,以及在不背离本发明的范围和精神内对本发明进行修订。尽管其中描述的本发明涉及特定的方法、材料和实施例,但是并不意味着本发明限于其中公开的特定例,相反,本发明可扩展至其他所有具有相同功能的方法和应用。

[0109] 本说明书提到的所有出版物、专利申请、专利和其它参考文献全都通过引用并入本文。除非另有定义,本说明书所用的所有技术和科学术语都具有本领域技术人员常规理解的含义。在有冲突的情况下,以本说明书的定义为准。

[0110] 当本说明书以词头“本领域技术人员公知”、“现有技术”或其类似用语来导出材料、物质、方法、步骤、装置或部件等时,该词头导出的对象涵盖本申请提出时本领域常规使用的那些,但也包括目前还不常用,却将变成本领域公认为适用于类似目的的那些。

[0111] 在本申请文件中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。在下文中,各个技术方案之间原则上可以相互组合而得到新的技术方案,这也应被视为在本文中具体公开。

[0112] 在本说明书的上下文中,除了明确说明的内容之外,未提到的任何事宜或事项均直接适用本领域已知的那些而无需进行任何改变。

[0113] 而且,本文描述的任何实施方式均可以与本文描述的一种或多种其他实施方式自由结合,由此而形成的技术方案或技术思想均视为本发明原始公开或原始记载的一部分,而不应被视为是本文未曾披露或预期过的新内容,除非本领域技术人员认为该结合是明显不合理的。