

卢祥国◎著

化学调驱剂油藏适应性 及其评价方法

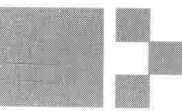
Adaptability reservoir of chemical profile control and
displacement agents and its evaluation method



化学工业出版社

卢祥国◎著

化学调驱剂油藏适应性 及其评价方法



Adaptability reservoir of chemical profile control and
displacement agents and its evaluation method



化学工业出版社

·北京·

本书是作者近二十年来从事提高油气采收率技术研究主要成果总结。从油田开发实际需求出发,依据仪器检测数据系统地论述了常用调驱剂(聚合物溶液、聚/表二元复合体系、碱/表面活性剂/聚合物三元复合体系、聚合物凝胶和抗盐聚合物)中聚合物分子聚集体的结构特征和线团尺寸等影响因素及作用机理;依据岩心驱替实验数据建立了聚合物分子聚集体与岩石孔隙匹配关系评价方法,绘制了常用调驱剂渗透率极限图版;等等。

本书可供油田开发技术和管理人员阅读,也可作为高等学校师生的教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

化学调驱剂油藏适应性及其评价方法 / 卢祥国著. —北京:
化学工业出版社, 2016.9

ISBN 978-7-122-27361-1

I. ①化… II. ①卢… III. ①化学驱油-驱油剂-研究
IV. ①TE357.46

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 133862 号

责任编辑: 李晓红

装帧设计: 刘丽华

责任校对: 王素芹

出版发行: 化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 11 字数 176 千字 2016 年 9 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究



前言

FOREWORD

目前,国内主要油田开发都已经进入高含水或特高含水开发阶段,化学驱或调剖堵水技术正成为油田“稳油控水”的主要技术手段。大庆油田、胜利油田、渤海油田、辽河油田、新疆油田、大港油田、河南油田和吉林油田等都先后实施了化学驱矿场试验或工业化推广应用,取得明显增油降水效果。大庆油田从1996年开始实施聚合物驱工业化应用,2003年至今化学驱(聚合物驱和三元复合驱)原油产量超过一千万吨,成为油田高产稳产的主要开发技术。由此可见,调驱剂选择对于化学驱或调剖堵水取得良好的增油效果具有决定性意义。

笔者1983年大学毕业分配来到大庆石油学院(现东北石油大学),主要从事提高油气采收率技术研究和教学工作。在此期间,在老一辈石油专家的培育和指导下,作为子课题负责人参与了“八五”国家重点科技攻关项目《大庆油田聚合物驱完善配套技术研究》,确定了大庆油田不同孔隙结构油层与聚合物分子量适应性及其评价方法。2006—2008年承担了渤海地区《LD10-1油田井组聚合物凝胶驱矿场技术服务》课题研究,确定了与目标油藏相适应的驱油体系组成和段塞组合方式,开创了早期注聚矿场试验先例,为海上油田大幅度提高采收率提供了技术途径。将近20年来的研究成果整理出版,这既是作者提高油气采收率技术研究工作的阶段总结,也是与同行分享研究工作心得体会的重要机会。

本书依据仪器检测数据系统地论述了常用调驱剂[聚合物溶液、聚/表二元复合体系、碱/表面活性剂/聚合物三元复合体系、聚合物凝胶和抗盐聚合物(聚表剂和疏水缔合聚合物)]中聚合物分子聚集体的结构特征、线团尺寸等影响因素及作用机理。依据岩心驱替实验数据建立了聚合物分子聚集体与岩石孔隙匹配关系的评价方法,绘制了常用调驱剂渗透率极限

图版。通过布氏黏度计黏度的测试原理和调驱剂储层岩石孔隙的工作原理对比分析,发现调驱剂黏度大小与其增油降水效果间没有必然联系,调驱剂与非均质储层间的良好适应性才是制约增油降水效果的主要因素。对于抗盐型聚合物如聚表剂和疏水缔合聚合物,不仅要考虑聚合物溶液能否进入低渗透层岩石孔隙,而且也要考虑聚合物在高渗透层中的滞留及其产生的液流转向效果。利用调节剂 β -环糊精可以调节疏水缔合聚合物的缔合程度,进而改善其油藏适应性。

本书主要研究工作得到了中国石油勘探开发研究院、大庆油田、大港油田、辽河油田、新疆油田、中海石油渤海油田、中海石油研究总院、国家自然科学基金面上项目和黑龙江省基金重点项目等课题经费资助,姜维东、王晓燕、周彦霞、刘进祥、牛丽伟、李强、王荣健和谢坤等研究生承担了相关实验工作,东北石油大学石油工程学院提供了良好的研究条件,作者在此表示衷心感谢!

本书对于化学调驱剂选择和改善其作用效果具有借鉴和指导意义,可供油田从事提高油气采收率技术人员使用,也可供高等学校相关专业师生参考。

由于时间仓促和能力所限,书中问题和不足之处在所难免,希望同行批评指正。

卢祥国

2016年6月



目录

CONTENTS

第1章 绪论	1
1.1 概述	1
1.2 化学调驱油技术	2
1.3 聚合物分子聚集体形态及其表征	6
1.3.1 聚合物分子聚集体形态	6
1.3.2 聚合物分子聚集体形态表征方法	8
参考文献	10
第2章 聚合物分子聚集体形态及其影响因素	14
2.1 实验条件	14
2.1.1 药剂	14
2.1.2 溶剂水	15
2.1.3 仪器设备	15
2.1.4 实验步骤	16
2.2 聚合物溶液中聚合物分子聚集体形态及其影响因素	17
2.3 多元复合体系中聚合物分子聚集体形态	20
2.4 聚表剂和聚合物凝胶中聚合物分子聚集体形态	22
2.5 疏水缔合聚合物溶液中聚合物分子聚集体形态	24
2.6 小结	29
参考文献	30

第3章 聚合物分子聚集体尺寸及其影响因素 31

3.1 实验条件	31
3.1.1 实验材料	31
3.1.2 仪器设备及实验原理	32
3.2 聚合物溶液中聚合物分子聚集体尺寸及其影响因素	34
3.3 多元复合驱油体系中聚合物分子聚集体尺寸	45
3.4 聚合物凝胶中聚合物分子聚集体尺寸	47
3.5 聚表剂溶液中聚合物分子聚集体尺寸	49
3.6 疏水缔合聚合物溶液中聚合物分子聚集体尺寸	50
3.7 小结	52
参考文献	52

第4章 调驱剂传输运移能力和渗流特性及其影响因素 54

4.1 实验条件与方案设计	54
4.1.1 实验材料	54
4.1.2 仪器设备	55
4.1.3 实验原理	55
4.1.4 方案设计	56
4.2 调驱剂传输运移能力及其影响因素	57
4.2.1 聚合物溶液	57
4.2.2 多元复合体系	61
4.2.3 聚合物凝胶和聚表剂溶液	63
4.2.4 疏水缔合聚合物溶液	65
4.3 调驱剂渗流特性及其影响因素	67
4.3.1 聚合物溶液	67
4.3.2 多元复合体系	70
4.3.3 聚合物凝胶和聚表剂溶液	71
4.3.4 疏水缔合聚合物	72
4.4 小结	75
参考文献	75

第 5 章 聚合物分子聚集体与岩石孔隙配伍性及其评价方法 77

5.1 人造岩心.....77

5.1.1 实验条件77

5.1.2 方案设计79

5.1.3 聚合物溶液渗透率极限及其影响因素81

5.1.4 “表面活性剂/聚合物”二元复合体系渗透率极限及其影响因素90

5.1.5 “碱/表面活性剂/聚合物”三元复合体系渗透率极限及其影响因素96

5.1.6 聚表剂溶液渗透率极限及其影响因素104

5.1.7 疏水缔合聚合物溶液渗透率极限及其影响因素109

5.1.8 小结127

5.2 天然岩心127

5.2.1 实验条件128

5.2.2 方案设计128

5.2.3 岩心物性参数131

5.2.4 岩心性质对调驱剂渗透率极限值的影响136

5.2.5 小结148

参考文献148

第 6 章 调驱剂油藏适应性及其评价方法 150

6.1 调驱剂油藏适应性评价标准150

6.2 调驱剂油藏适应性评价应用实例151

6.2.1 目标油藏储层的渗透率和厚度资料151

6.2.2 目标油藏调驱剂的渗透率极限值151

6.3 疏水缔合聚合物油藏适应性及其改进方法158

6.3.1 聚合物浓度对疏水缔合聚合物驱油效果的影响158

6.3.2 β -环糊精对疏水缔合聚合物驱油效果的影响160

6.3.3 岩心非均质性对疏水缔合聚合物驱油效果的影响162

6.4 小结165

参考文献165

1.1 概述

目前,国内主要油田开发已进入特高含水开发期,“控水稳油”任务十分艰巨。另一方面,新油田勘探难度逐渐加大,短时间内新增可采储量难有大发现。随着国内原油消费量快速增加和国际原油价格大幅度波动,挖掘国内老油田生产潜力、提高原油采收率已成为石油工业的必然选择。为此,石油科技工作者在致力于开发调驱油技术,以期更大幅度地提高原油采收率^[1-4]。2003 年以来,大庆油田调驱尤其是聚合物驱油技术研究和应用取得重大突破。截止到 2015 年底,大庆油田聚合物驱和复合驱油累计增产原油超过 1.3 亿吨 ($1.3 \times 10^8 \text{t}$),胜利油田累计增产原油也超过 4 千万吨 ($4 \times 10^7 \text{t}$)。在实际应用过程中,由于储层自身非均质加剧性和聚合物溶液的冲刷作用,现有聚合物溶液与储层间的适应性变差,聚合物抑制注入液在高渗透层内低效或无效循环能力减弱。随普通常规油藏聚合物驱应用规模增加,聚合物驱油技术可以应用的储量资源逐渐减小,而大量普通稠油、高温高矿化度和低渗透油藏又缺乏有效开发技术^[5-11]。近年来,一些新型调驱剂如疏水缔合聚合物、聚表剂和功能性聚合物等开始投入矿场试验,取得了较好的增油降水效果。但也必须看到,由于黏度是业内评价调驱剂性能优劣的主要指标,而改变聚合物分子聚集体形态是提高黏度的最经济而有效的方法。因此,现有抗盐聚合物的良好增黏性或抗盐性都是通过改变聚合物分子聚集体形态来实现的,而改变聚合物分子聚集体形态也会导致聚合物溶液与储层间的配伍性变差,进而降低调驱增油降水效果的技术风险。

近年来,石油科技工作者围绕新型调驱剂产品开发和性能评价做了大量研究,但主要工作集中在宏观性能如增黏性、流变性、黏弹性和驱油效果等方面,对不同类型调驱剂中聚合物分子聚集体形态及其影响因素方面的研究工作还不多,尤其是有关聚合物分子聚集体与储层岩石孔隙间的匹配关系和由此对调驱增油降水效果带来影响方面的研究报道就更少。此外,现有调驱剂性能评价指标如黏度、弹性模量和损耗模量等能否客观反映调驱剂提高采收率能力也存在争议。理论分析和实践表明,在聚合物注入油藏过程中,聚合物会首先进入高渗透层或大孔隙并发生滞留,引起孔隙过流断面减小,渗流阻力增加。若聚合物溶液注入过程中保持速度恒定,聚合物滞留就会引起注入压力升高,进而导致中低渗透层或小孔隙吸液压差增大,吸液量增加,最终达到扩大波及体积和提高采收率目的。聚合物溶液视黏度是由布氏黏度计测量、反映溶液内摩擦力大小的技术指标,聚合物溶液视黏度测试原理与聚合物溶液在储层多孔介质内工作原理并不相同,因而调驱剂黏度大小与调驱采收率增幅大小并不存在正相关性。

1.2 化学调驱油技术

美国自 20 世纪 70 年代调驱油技术应用达到高峰后,调驱矿场应用开始逐渐减少。与此相反,国内调驱油技术研究和矿场实践规模都在不断扩大。大庆油田自 1996 年开始聚合物驱油技术工业化应用以来,增油降水效果明显。2003 年至今,大庆油田聚合物驱原油年产量超过一千万吨 (10^7t),占到总产量 25%,累计增产原油超过 1.3 亿吨 ($1.3 \times 10^8\text{t}$),成为世界上聚合物驱应用规模最大和增油降水效果最好的应用实例,平均采收率幅度达到 13%~14%。在聚合物驱油技术成功应用基础上,大庆油田还开展了“碱/表面活性剂/聚合物”三元复合驱油技术研究和矿场试验,采收率增幅超过 20%。胜利、大港、新疆和渤海油田开展了“表面活性剂/聚合物”无碱二元复合驱技术研究和矿场试验,取得了明显增油降水效果。聚合物凝胶调驱技术在渤海和河南等油田进行了矿场试验,已经成为提高水驱开发效果的重要技术措施。

(1) 聚合物驱

聚合物驱油是通过在注入水中加入一定量部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM),宏观上表现为注入水黏度增加、油水流量比 (K/μ) 减小,本质上是聚合物在储层岩石孔隙内滞留(化学吸附和机械捕集),造成过流断面减小

和渗流阻力增加^[12-26]。对于非均质储层,注聚初期聚合物会首先进入渗流阻力较低的高渗透层(或较大孔径毛细管)并在其中滞留,造成孔隙过流断面减小和渗流阻力增加。若注聚和注水速度相同,全井注入压力就会升高,这促使中低渗透层(孔隙)吸液压差提高,吸液量增加,最终达到扩大波及体积和提高采收率目的。聚合物溶液在岩石孔隙内滞留量大小可以用阻力系数和残余阻力系数等指标来评价。研究表明,随阻力系数和残余阻力系数增大,注入压力增加,中低渗透层吸液压差增加,吸液量增大,扩大波及体积效果提高。但注入压力增加幅度受到储层岩石破裂压力和注入设备能力限制,它不可能无限制提高。

美国于20世纪60年代初提出聚合物驱油技术,1964年进行了首次聚合物驱矿场试验。杰威特(Jewntt)和斯卡兹(Schurtz)统计了1964—1969年间61个聚合物驱矿场试验的油藏参数和工艺参数,评价了增油降水效果,认为其中10个矿场试验效果良好,采收率增幅最高达8.6%。

我国20世纪70年代初在大庆油田率先开始了聚合物驱油试验,取得初步试验效果。与国内其他油田相比较,大庆油田具有应用聚合物驱油技术的得天独厚储层自然条件。大庆油田是大型陆相沉积砂岩储层,油层埋藏深度1000m左右,油藏温度45℃左右,原始地层水矿化度7000mg/L,注入水400~1000mg/L,渗透率变异系数在0.5~0.8间。自1972年以来,油田已先后开展了小井距南井组S₁₁7+8层特高含水期注聚合物驱油试验、厚层试验区特高含水期(中心井含水99%)聚合物驱油试验、中区西部单层和双层聚合物驱油试验以及北一区断西和喇嘛甸油田南块工业性聚合物驱油试验,取得了较好增油降水效果。2003—2014年聚合物驱年产量连续12年超过一千万吨(1×10^7 t),为保持油田原油产量稳定起到十分重要的作用。胜利油田、大港油田、河南双河油田和辽河油田也都进行了矿场试验或应用,并取得好增油降水效果,已经成为油田“稳油控水”的重要技术措施。

在聚合物驱矿场试验和应用过程中,国内外科技人员也十分注重聚合物驱油机理研究,取得了聚合物驱油机理方面新认识。王德民等通过微观驱油实验研究认为^[23,24],与水相比较,聚合物溶液是黏弹性流体,聚驱后孔隙内“盲状”剩余油明显减少,表明聚合物驱可以提高驱油效率。进一步研究表明,对于油湿微观模型,随聚合物溶液弹性增加,盲端类残余油减小,驱油效率提高。对于水湿微观模型,聚合物溶液不能动用“盲端”剩余油。宋考平等根据分子动力学基本原理,分析了聚合物驱过程中驱替作用力,认为聚合物

溶液黏弹性驱油机理是聚合物分子与原油分子摩擦力和撞击力的宏观表现。

(2) “聚合物/表面活性剂”二元复合驱

“聚合物/表面活性剂”二元复合驱是一种充分发挥表面活性剂和聚合物各自功效的提高采收率技术^[27]。最初,“聚合物/表面活性剂”二元复合驱是采用将它们分别注入储层,即先注表面活性剂段塞,用以降低油水间界面张力,然后注聚合物段塞,用以控制流度。但由于表面活性剂在储层孔隙内滞留量较大,加之表面活性剂溶液沿高渗透层窜流问题,这种注入方式增油降水效果不佳。为此,科技人员提出把表面活性剂与聚合物溶液混合,形成二元复合体系。

二元复合驱在国内胜利、大港、吉林、新疆和渤海等油田都有矿场试验或应用,一些取得了较好增油降水效果。2003年,胜利油田首个二元复合驱先导试验项目在孤东油田七区西南试验区实施,它是在吸取三元复合驱成功经验和失败教训基础上设计和完善先导试验项目。到目前为止,试验区共有10口油井见效,见效井比例为60%。试验区产液由1883.5t/d上升到1992.5t/d,上升了109.0t/d,原油产量由试验前34.5t/d上升到101t/d,产量增加了66.5t/d。含水由98.2%降到94.9%,下降了3.3%。

(3) “碱/表面活性剂/聚合物”三元复合驱

“碱/表面活性剂/聚合物”三元复合驱是20世纪80年代发展起来的强化采油新技术,三元复合体系由碱、表面活性剂和聚合物等混合而成,简称ASP体系^[28]。三元复合体系中常用碱包括NaOH、 Na_2CO_3 和 Na_2SiO_3 等,前者又称为强碱三元复合体系,后者称为弱碱三元复合体系。目前,大庆油田与NaOH配合使用的表面活性剂为重烷基苯石油磺酸盐,与 Na_2CO_3 配合使用的表面活性剂为石油磺酸盐。三元复合体系中所用聚合物为部分水解聚丙烯酰胺。大庆原油有机酸含量较低,难以用碱与有机酸作用生成表面活性物质的传统理论来解释降低界面张力机理,为此科技人员提出了新的作用机理。与强碱三元复合体系相比较,弱碱三元复合体系克服了由碱与储层矿物溶蚀作用而引起的采出端结垢技术难题,弱碱三元复合体系已经成为矿场重点推广应用的调驱剂。与国内研究和矿场试验相比较,国外无论是研究工作还是矿场试验都比较少,美国壳牌石油公司在White Castle油田、Terra Resource公司在West Kiehl油田分别开展了三元复合驱油矿场试验,加拿大在David Lloydminster油田三元复合驱油矿场试验。尽管West Kiehl和Cambridge油田三元复合驱矿场试验取得了一定增油降水效果,但是由于该技术存在“高

成本、高风险”的问题使其无法工业化推广应用,进而转向深度调剖和二氧化碳混相驱油技术研究和矿场试验。

(4) 聚合物凝胶调驱

聚合物凝胶调驱技术研究始于 20 世纪 60 年代,目前已在国内外许多油田推广应用,已经成为改善水驱油藏开发效果的主要技术措施^[29-41]。聚合物凝胶技术发展经历了以下几个阶段:

① 近井地带调剖技术。其技术特点是聚合物和交联剂浓度较高,成胶速度较快,凝胶强度较大(交联反应以“分子间”交联为主),段塞尺寸较小。主要适用于油藏开发初期近井地带高渗透层封堵,封堵距离一般在几米至十多米。

② 油藏深部液流转向技术。其技术特点是聚合物和交联剂浓度较低,并且采用延迟交联技术,可以在发生交联反应前将聚合物和交联剂混合液输送到油藏深部,从而使得高渗透层在较大范围渗透率大幅度降低,达到深部液流转向目的,主要适用于油藏开发中期高渗透层封堵,封堵距离一般为 $1/5 \sim 1/3$ 注采井距。

③ 聚合物凝胶调驱技术。其技术特点是聚合物和交联剂浓度较低,交联反应以“分子内”交联为主,成胶速度快慢与储层或溶剂水温度相关。与“分子间”交联反应形成“区域性”网状聚集体不同,“分子内”交联反应主要形成“局部性”网状聚集体,视黏度不增加,但其在储层岩石孔隙内滞留能力远大于具有相同视黏度的聚合物溶液,因而可以取得更好的液流转向效果。

美国怀俄明州 RainbowRanch 油田进行了弱凝胶深部液流转向试验,聚合物凝胶由部分水解聚丙烯酰胺和醋酸铬混合而成,分 3 个段塞注入,各段塞部分水解聚丙烯酰胺浓度分别为 0.15%、0.3% 和 0.45%。3 个弱凝胶段塞注入量 9540m^3 。施工结束后注水压力上升了 6.89MPa,累计增油 2385m^3 ,取得明显增油降水效果。

国内中原油田于 2000 年 10 月—2002 年 3 月在胡 19 块进行了聚合物凝胶调驱先导试验,共有 5 个井组,累计注入聚合物凝胶 85200m^3 (0.1PV)。调驱试验实施后见到了较好增油降水效果,试验区注聚前产液 $286.2\text{m}^3/\text{d}$,产油 $12.2\text{t}/\text{d}$,含水率 96%,见效后产液 $310.5\text{m}^3/\text{d}$,产油 $30\text{t}/\text{d}$,含水率 90.3%。到 2003 年 1 月,平均产液 $277.9\text{m}^3/\text{d}$,产油 $16.8\text{t}/\text{d}$,含水率 94%,累计增油 3500t 。此外,注入井吸水剖面得到明显改善,水驱特征曲线直线段斜率变小,开发效果变好。依据水驱特征曲线计算提高采收率 3.9%,自然递减由 13.07%减小到

1.89%。2000年11月—2002年3月底,大庆油田在葡北二断块中部进行聚丙烯酰胺/柠檬酸铝弱凝胶深度调剖施工,区内包括5口油井,1口注入井。调驱后试验区产油量增加,综合含水下降,产油最高时达到18t/d,比试验前增加6t/d,综合含水率81.3%,比试验前下降8.8%,阶段累积增油 0.332×10^4 t,提高采收率3.20%。

国内渤海LD10-1油田于1996年开始注入 Cr^{3+} 聚合物凝胶施工,形成6注22采规模。LD10-1油田位于渤海辽东湾海域辽西凹陷中部,目的层为东营组东二下段,构造形态为古潜山背景上发育起来的断裂半背斜,沉积相为三角洲前缘亚相沉积。油层平均埋藏深度2660m,平均厚度65m,孔隙度19.9%~28.1%,渗透率 $(127.9 \sim 5078.2) \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,温度65℃,地层水矿化度5491mg/L(NaHCO_3),注入水8870mg/L,原油黏度13~19mPa·s。由此可见,该油田储层具有平均渗透率较高、非均质性较严重、岩石胶结强度低和溶剂水矿化度较高等特点。针对油藏地质和流体特点,科技人员设计了具有“分子内”交联特征 Cr^{3+} 聚合物凝胶,其组成为:聚合物 $c_p=1200\text{mg/L}$,聚合物: $\text{Cr}^{3+}=180:1$ 。截止到2016年,累计增油量超过 76.2×10^4 t,增油降水效果十分明显。

国内外科技人员在聚合物凝胶调驱机理方面也取得大量成果。孙志斌等^[38]采用毛玻璃模型和并联岩心实验,研究了聚合物凝胶溶液封堵机理,认为聚合物凝胶分子聚集体与水湿岩心孔隙表面相互作用力较强,易在多孔介质喉道处发生化学吸附和机械捕集,获得较高强度封堵效果。与此相反,聚合物凝胶分子聚集体与油湿岩心孔隙表面相互作用力较弱,聚合物凝胶分子聚集体难以在孔喉道处发生化学吸附和机械捕集。张继红等开展了可视化聚合物凝胶调驱实验,证明聚合物凝胶在孔隙中具有驱油和封堵双重功效,聚合物凝胶先进入水流优势通道,在吼道处发生捕集,并逐渐堆积形成桥堵,进而促使后续调驱剂转向进入中低渗透层或小孔隙,最终达到扩大波及体积和提高采收率目的。

1.3 聚合物分子聚集体形态及其表征

1.3.1 聚合物分子聚集体形态

国内外学者在聚合物和聚合物凝胶分子聚集体形态方面开展了大量研究工作,在诸多方面取得了新认识和成果^[42-65]。姚同玉等用自组装技术将聚

合物溶液在云母片表面制备成固体膜,借以研究聚合物分子聚集体形态。结果表明,聚合物分子聚集体在云母片表面呈现规则分布,但不同类型聚合物分子聚集体形态差别很大,有的呈花朵状,有的呈树枝状,有的呈梳子状。朱怀江和赵常青等采用液氮冷冻和真空干燥制样技术,研究聚合物分子聚集体形态,该制样技术能够基本保持聚合物溶液中聚合物分子聚集体形态,而风干制样技术会引起聚合物分子链卷缩,无法保留聚合物溶液中聚合物分子聚集体的原貌。在使用扫描电镜观测聚合物分子聚集体形貌时,放大倍数小于 2000 适于观测聚合物分子聚集体骨架全貌,放大倍数大于 10000 更适于观察聚合物分子聚集体骨架的局部形态。观测表明,聚合物分子在水溶液中呈现非均匀网络骨架,存在较粗主干和较细分枝。这种网络骨架既可以为水分子提供支撑作用,又能够吸附和包裹大量水分子,进而产生形变阻力。需要特别强调,大部分网络骨架不是由单个聚合物分子构成,而是聚合物分子聚集体。董朝霞和罗宪波等利用动态光散射和扫描电镜实验方法,研究了部分水解聚丙烯酰胺与柠檬酸铝交联反应过程及其聚合物凝胶分子聚集体,认为 Al^{3+} 聚合物凝胶中既存在“分子内”交联反应,又存在“分子间”交联反应,后者聚合物分子聚集体尺寸较大。这种由化学键交联形成分子聚集体与原始聚合物溶液中无规分子聚集体不同,前者柔性变差,通过岩石孔隙喉道时易于发生机械捕集,因而渗流阻力较大。

卢祥国等通过改变溶剂水中 Na^+ 、 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 组成及聚合物浓度,对 Al^{3+} 聚合物凝胶分子聚集体形态及其影响因素进行了研究,并对发生“分子内”交联反应的凝胶药剂组成、渗流特性和微观形态进行了实验研究和机理分析。结果表明,当聚合物凝胶中发生“分子内”交联反应时,聚合物凝胶黏度保持恒定或略微下降,但阻力系数和残余阻力系数明显大于具有相同黏度的聚合物溶液,且残余阻力系数大于阻力系数。溶剂水中 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 和聚合物浓度会影响聚合物凝胶分子聚集体形态,其中 $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$ 影响程度较大。王兆军、林梅钦等采用核微孔滤膜(孔径为 $1.2\mu\text{m}$)过滤、落球黏度计和动态光散射法等实验方法,研究了阳离子型 Gemini 表面活性剂对聚合物凝胶(LPS)黏度、聚合物凝胶聚集体(LPC)大小和封堵性能影响,观测到当加入 50mg/L 和 100mg/L Gemini 表面活性剂后,LPS 对核微孔滤膜封堵性能增强,但当 Gemini 表面活性剂质量浓度达到 200mg/L 时,LPS 对核孔膜的封堵性能变化不大。“LPS/Gemini 表面活性剂”二元复合体系黏度低于聚合物凝胶值。在“LPS/Gemini 表面活性剂”二元复合体系中,聚合物分子聚集体

平均流体力学半径为 180nm, 比不加表面活性剂时的粒径小。卢祥国等通过室内实验和理论分析, 研究了表面活性剂和碱对聚合物溶液性能影响, 指出表面活性剂和碱可以大幅度降低油水界面张力, 但它们也会对聚合物分子聚集体产生影响, 进而影响其流变性和黏弹性, 并最终影响驱油效果。侯吉瑞等利用 HAAK 流变仪, 研究了复合体系流变性, 指出碱破坏了聚合物溶液黏弹性和聚合物分子聚集体形态。

1.3.2 聚合物分子聚集体形态表征方法

(1) 激光光散射检测技术

光散射技术是一门多学科综合性技术, 它已成为科研院所和生产部门重要检测工具之一。光散射技术不仅可以研究流体性质, 而且可以研究晶体、液晶和凝聚态物质的性能。近年来, 光电子和计算机技术飞速发展, 这使得光散射技术已经发展成为高分子和胶体材料研究的常用测试手段。高聚物和生物大分子的许多重要性质主要取决于大分子的相对分子质量、分子聚集体形态和分子内部可动性。前者可通过静态光散射来检测, 而大分子内部运动和分子质心运动信息则需要用动态光散射检测技术。

1) 发展简史

早在 1802 年, Richter J.B. 就观察到了光照射金溶胶后所形成的散射光。1948 年, Zimm 在一张图上同时将角度和浓度外推到零, 提出了著名的 Zimm 作图法。从此, 光散射技术成为测定高分子物质相对分子质量的经典方法。在激光器出现之前, 光散射技术主要应用在测定高分子凝胶体系的静态特性。自 1960 年激光器出现以后, 特别是过去 10 多年里, 激光技术日趋成熟, 电子器件迅速发展以及个人计算机突飞猛进, 使得测定高分子凝胶体系动态特性的动态光散射技术逐步从理论走向实践, 从激光光散射实验室里的专门工具演变成一般高分子实验室里的常用测试手段, 从学术研究机构里的高级科研设备进化成工业开发乃至生产线上的常规检测仪器。

2) 基本原理

当一束单色、相干激光照射到聚合物稀溶液时, 光束中聚合物溶液中电子云在光电磁波作用下极化, 形成诱导偶极子, 它随电磁波振动并向各个方向辐射出电磁波即成为二次波源, 这就是散射光来源。现代激光散射技术包括静态和动态两个部分。如果分子是静止的, 则散射光和入射光的频率相同, 即弹性散射, 也称静态光散射。而实际上, 任何均相或多相液体中散射粒子

都存在分子热运动或布朗运动, 散射体积中诸散射质点位相关系会随时间不断变化, 这造成在某处观察到的散射光强也随时间不断变化, 进而引起散射光频率发生变化。通常在入射光频率附近存在一个分布, 这种频率变化称为 Doppler 频移, 这种频率分布称为频谱。把散射光频率随时间而变化的散射称为动态光散射 (dynamic light scattering), 简称 DLS 技术, 也称准弹性光散射。由于 Doppler 频移直接与散射粒子热运动有关, 所以测定动态光散射频谱就可了解散射粒子动态性质。

3) 动态光散射

与静态光散射相比, 动态光散射不是测量时间平均散射光强, 而是测量散射光强随时间涨落。动态光散射检测技术是借助光子相关原理检测因布朗运动和 Doppler 效应所产生散射光微小频移、从而得到散射质点动态行为信息的检测技术。由于频率空间无法直接测量散射光微小频移, 于是就可以利用快速光子相关仪通过时间相关函数来测得。因此, 动态光散射又称光子相关光谱。在采用激光做光源以前, 散射光强度弱, 且频移量一般小于 $10 \sim 6\text{mm}$, 无法用传统的滤波法测定动态光散射的频谱。近来, 由于激光技术与计算机技术发展和应用, 可利用快速数字时间相关仪记录散射光随时间涨落, 即散射光电场强度自相关函数, 进而直接用 DLS 观测散射粒子动态性质。通过 DLS 可得到光散射特性衰减时间 τ_c , 进而求得溶质分子或粒子平动扩散系数 D 和与之对应流体力学半径 R_h 等动力学参数, 经计算机处理还可得到体系中粒度分布和分子量分布。在动态光散射测定中, 通常所有实验都拥有共同部分, 即采用相同电子和光学装置来测量散射光电场强度的时间相关函数。根据某一具体应用领域, 采用不同数学模型进行数据分析, 得到体系动态性质。数学模型可以把体系动态性质与散射光电场强度的时间相关函数联系起来, 目前聚合物浓溶液、聚合物稀溶液和聚合物凝胶等体系都有与之对应的数学模型。

在高分子材料或聚合物溶液中, 由于分散相性质及其与溶剂间相互作用不同, 分散相在溶剂中形态也就不同。通过动态光散射测定平动扩散系数 D 与浓度间的关系, 就可以判断大分子链或聚合物的分子聚集体尺寸和粒径分布。由于大分子固有性质和溶剂性质不同, 不同高分子材料在溶剂中的分子聚集体形态不同。Guy Muller 和 Shufu Peng 的研究表明, 在添加氯化钠的情况下, 在低聚合物浓度范围内, 部分水解聚丙烯酰胺和聚苯乙烯磺酸钠水溶液的平动扩散系数 D 随聚合物浓度变化幅度很小。但当浓度超过一定值后,