

# 阴离子表面活性剂 SDS 对聚合物溶液粘度的影响研究

罗健辉 卜若颖 王平美 张颖

(中国石油勘探开发研究院采油工程研究所 北京 100083)

**摘 要** 在不同条件下,进行了不同含量阴离子表面活性剂 SDS 对不同类型聚合物溶液粘度的影响研究,结果表明 SDS 对非疏水缔合类聚合物——超高分子量聚丙烯酰胺 MO-4000、KYPAM-2 抗盐聚合物溶液的粘度基本上没有影响,而对疏水缔合类聚合物——烯丙基铵型疏水缔合聚合物及共混聚合物(疏水缔合聚合物与 SDS 的混合物)溶液的粘度影响很大,存在极大值。

**关键词** 驱油用聚合物 水溶性聚合物 表面活性剂 表面活性剂/聚合物相互作用

## The Effective of Anionic Surfactant Sodium Dodecyl Sulfate on the Polymer Solution Viscosity

Luo Jianhui, Bu Ruoying, Wang Pingmei, Zhang Ying

(Department of Oil Production Engineering, Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Beijing 100083)

**Abstract** The effects of anionic surfactant SDS on the solution viscosity of various kinds of polymers were investigated. The results showed that: for the nonhydrophobically associating type polymers --- ultrahigh molecular weight polyacrylamide MO-4000, KYPAM-2 salt resistant polymer, the surfactant SDS has no effect on their solution viscosity basically; whereas for those hydrophobically associating type polymers ---allyl ammonium hydrophobically associating type polymer and admixed polymer, the surfactant has great influence on the solution viscosity of the polymers, there exists a maximum value.

**Key words** Polymers for enhanced oil recovery, EOR, Water-soluble polymers, Surfactants, Surfactant/polymer interaction

三次采油技术已成为我国提高原油采收率的主要措施之一,三次采油中以聚合物-碱-表面活性剂组成的三元复合驱技术提高原油采收率的幅度最大,成为各油田广泛研究和现场试验的技术。研究表面活性剂对聚合物溶液粘度的影响,对三元复合体系配方的确定具有重要的意义。表面活性剂对聚合物溶液粘度的影响与聚合物的结构类型(聚合物的侧基结构)密切相关。笔者<sup>[1]</sup>曾对国内外耐温耐盐聚合物进行了较系统的分析,但未涉及表面活性剂对聚合物溶液粘度的影响方面。郭拥军等<sup>[2,3]</sup>进行了聚合物/SDBS(十二烷基苯磺酸钠)混合溶液研究,但仅研究了聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮与 SDBS 混合溶液的表面张力和粘度的变化,未涉及疏水缔合聚合物与 SDBS 混合溶液。徐鹏等<sup>[4]</sup>综述了表面活性剂对疏水缔合聚合物水溶液性质的影响,但没有涉及混合溶液对油田三次采油筛选聚合物的具体应用分析问题。殷勤俭等<sup>[5]</sup>利用表面活性剂对

罗健辉 男,40岁,高级工程师,从事油田三次采油、水溶性高分子合成与改性、水处理剂研制。

国家重点基础研究“大幅度提高石油采收率的基础研究”专项资助项目(G199022500)

2002-07-09 收稿,2002-11-04 修回

疏水缔合聚合物的相互作用规律, 制备出了共混聚合物增稠剂, 虽然文中指出了疏水缔合聚合物和共混聚合物用于三次采油存在的问题, 但没有深入分析产生这些问题的内在原因。本文通过在不同条件下, 进行不同含量十二烷基硫酸钠表面活性剂(SDS)对不同类型聚合物溶液粘度的影响研究, 探讨了 SDS 与聚合物的相互作用机理。

## 1 SDS 对聚合物溶液粘度的影响

笔者收集了日本三菱化成株式会社生产的超高分子量聚丙烯酰胺 MO-4000、北京恒聚油田化学剂有限公司生产的 KYPAM-2 抗盐聚合物、四川大学提供的烯丙基铵型疏水缔合聚合物及共混聚合物(疏水缔合聚合物与 SDS 的混合物)样品。采用大庆油田模拟污水(总矿化度为 4000mg/L, 其中 NaCl 434.4 mg/L、 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  201.2mg/L、KCl 152.8mg/L、 $\text{CaCl}_2$  144.0mg/L、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  200.8mg/L、 $\text{NaHCO}_3$  2974.0mg/L)将聚合物配制成 1000mg/L 浓度, 分别添加不同含量的 SDS, 混合均匀后, 在 45℃下, 用布氏粘度计(LVT 型, UL 转子,  $7.34\text{s}^{-1}$  剪切速率)分别测定聚合物溶液的粘度, 所得结果见图 1。

从图 1 看到, SDS 对聚丙烯酰胺和 KYPAM-2 抗盐聚合物溶液粘度基本上没有影响, 而对本文采用的疏水缔合聚合物(烯丙基铵型疏水缔合聚合物)和共混聚合物(疏水缔合聚合物与 SDS 的混合物)溶液粘度的影响很大。随着 SDS 添加量的升高, 疏水缔合聚合物溶液粘度迅速增大, 当 SDS 添加量在 200mg/L 左右时出现极大值, 继续添加 SDS 时, 疏水缔合聚合物溶液粘度则迅速下降; SDS 对共混聚合物溶液粘度的影响与对疏水缔合聚合物溶液粘度的影响规律相似, 但影响幅度较小, 极大值出现在 SDS 添加量为 80~150mg/L 的区间, 这可能与共混聚合物已经含有 SDS 有关。这些结果也证明聚丙烯酰胺和 KYPAM-2 抗盐聚合物不存在疏水缔合增粘作用。

## 2 不同矿化度下 SDS 对疏水缔合聚合物溶液粘度的影响

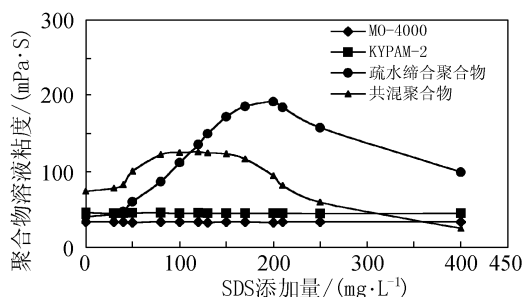


图1 SDS 对聚合物溶液粘度的影响

Fig.1 SDS effects on the solution viscosity of polymers

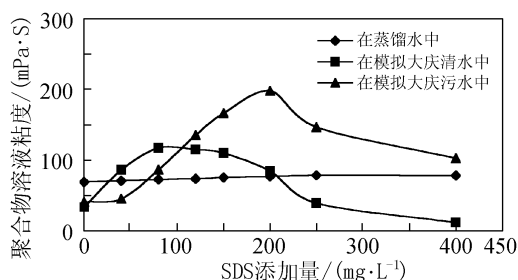


图2 45℃下 SDS 对聚合物溶液粘度的影响

Fig.2 SDS effects on the solution viscosity of polymers under 45℃ and different salinity

前面的试验结果表明, SDS 对非疏水缔合类聚合物(聚丙烯酰胺和 KYPAM-2 抗盐聚合物)溶液的粘度基本上没有影响。在进一步进行 SDS 对聚合物溶液粘度的影响研究中, 将只对疏水缔合聚合物进行研究。用蒸馏水、大庆油田模拟清水(总矿化度为 1000mg/L, 其中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  503.0mg/L、KCl 382.0mg/L、 $\text{CaCl}_2$  360.0mg/L、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  502.0mg/L、 $\text{NaHCO}_3$  743.5mg/L)和大庆油田模拟污水(总矿化度为 4000mg/L, 其中  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  201.2mg/L、KCl 152.8mg/L、 $\text{CaCl}_2$  144.0mg/L、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  200.8mg/L、 $\text{NaHCO}_3$  2974.0mg/L)分别将疏水缔合聚合物配制成

1000mg/L 浓度,再分别添加不同含量的 SDS,混合均匀后,在 45°C 下,用布氏粘度计(LVT 型,UL 转子,7.34s<sup>-1</sup>剪切速率)分别测定聚合物溶液的粘度,所得结果见图 2;用胜利油田孤东模拟污水(总矿化度为 5727mg/L,其中 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 133.0mg/L、NaCl 4688.0mg/L、CaCl<sub>2</sub> 222.0mg/L、MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O 237.0mg/L、NaHCO<sub>3</sub> 551.0mg/L)、大港油田关 195 模拟污水(总矿化度为 21636mg/L,其中 Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>7856mg/L、Ca<sup>2+</sup>426mg/L、Mg<sup>2+</sup>50mg/L、Cl<sup>-</sup>12583mg/L、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>37mg/L、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>684mg/L)分别将疏水缔合聚合物配制成 1000mg/L 浓度,再分别添加不同含量的 SDS,混合均匀后,在 70°C 下,用布氏粘度计(LVT 型,UL 转子,7.34s<sup>-1</sup>剪切速率)分别测定聚合物溶液的粘度,所得结果见图 3。从图 2 和图 3 看到:(1)疏水缔合聚合物在蒸馏水中的粘度最大,溶液中存在盐时,粘度大大降低,增大盐含量时,溶液粘度略有上升。(2)在蒸馏水中,SDS 对疏水缔合聚合物溶液的粘度影响很小。在矿化水中,SDS 对疏水缔合聚合物溶液的粘度影响很大。

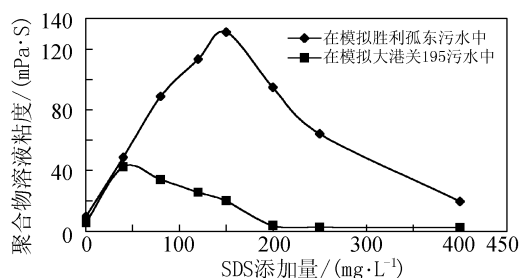


图 3 70°C 不同矿化度下 SDS 对聚合物溶液粘度的影响  
Fig.3 SDS effects on the solution viscosity of polymers under 70°C and different salinity

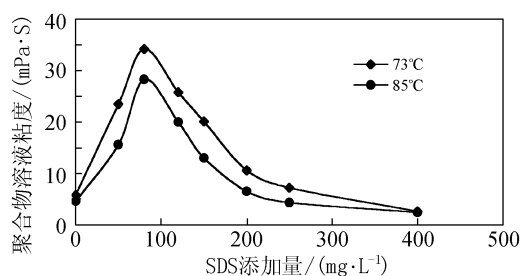


图 4 不同温度下 SDS 对聚合物溶液粘度的影响  
Fig.4 SDS effects on the solution viscosity of polymers under different temperature

### 3 不同温度下 SDS 对疏水缔合聚合物溶液粘度的影响规律

用胜利油田胜坨模拟污水(总矿化度为 19334mg/L,其中 Na<sup>+</sup>+K<sup>+</sup>6914mg/L、Ca<sup>2+</sup>412mg/L、Mg<sup>2+</sup>102mg/L、Cl<sup>-</sup>11373mg/L、HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>533mg/L)分别将疏水缔合聚合物配制成 1000mg/L 的浓度,再分别添加不同含量的 SDS,混合均匀后,分别在 73°C 和 85°C 下,用布氏粘度计(LVT 型,UL 转子,7.34s<sup>-1</sup>剪切速率)测定聚合物溶液的粘度,所得结果见图 4。

从图 4 看到,在相同矿化度、不同温度下,SDS 对疏水缔合聚合物溶液粘度的影响规律完全一致,只是温度升高,疏水缔合聚合物溶液的粘度下降。

## 4 结果讨论

### 4.1 矿化度对疏水缔合聚合物溶液粘度的影响

疏水缔合聚合物在水溶液中同时存在分子内和分子间的缔合效应。在蒸馏水中可能是由于受到分子链上的电荷排斥作用,主要靠分子链上的电荷排斥效应使聚合物分子更为舒展,而分子内和分子间的缔合均较少,因而溶液粘度最大。溶液矿化度越高,分子链上的电荷排斥效应越小,疏水缔合聚合物溶液中分子内和分子间的缔合效应增强。分子间的缔合使聚合物产生超分子结构,宏观上表现出“分子量增大”的现象,聚合物溶液粘度增大,而分子内的缔合使聚合物分子大大卷曲,溶液粘度大大下降。在较低矿化度范围内,分子链上的电荷排斥效

应还存在, 这时发生分子内缔合的概率小于分子间缔合, 随着溶液矿化度的增大, 分子间缔合效应大于分子内缔合效应, 所以粘度略有升高。在较高矿化度范围时, 分子链上的电荷排斥效应基本上不存在, 这时发生分子内缔合的概率大于分子间缔合, 随着溶液矿化度的增大, 分子内缔合效应大于分子间缔合效应, 因而粘度下降。

#### 4.2 SDS 对疏水缔合聚合物溶液粘度的影响

SDS 加入到疏水缔合聚合物水溶液中后, 由于表面活性剂分子内的疏水基团参与疏水缔合聚合物的分子内和分子间缔合, 同时表面活性剂分子内的亲水基会阻止疏水基的靠近, 使疏水缔合聚合物水溶液中的部分分子内和分子间缔合被等概率的隔离, 当表面活性剂的添加量足够大时, 疏水缔合聚合物水溶液中完全不存在分子间的缔合效应。在蒸馏水中疏水缔合聚合物由于受到分子链上的电荷排斥作用, 主要靠分子链上的电荷排斥效应使聚合物分子更为舒展, 而分子内和分子间的缔合均较少, 所以 SDS 对疏水缔合聚合物溶液的粘度影响很小。在较低矿化度范围内, 分子链上的电荷排斥效应还存在, 这时发生分子内缔合的概率小于分子间缔合, 随着溶液矿化度的增大, 分子间缔合效应大于分子内缔合效应, 溶液粘度增幅越大, 出现极大值的范围变窄, 极大值升高, SDS 起影响作用的添加量增大。在较高矿化度范围时, 分子链上的电荷排斥效应基本上不存在, 这时发生分子内缔合的概率大于分子间缔合, 随着溶液矿化度的增大, 分子内缔合效应大于分子间缔合效应, SDS 对疏水缔合聚合物溶液的粘度影响变小, 溶液粘度增幅变小, 出现极大值的范围变窄, 极大值下降, SDS 起影响作用的添加量降低。

#### 4.3 温度对疏水缔合聚合物溶液的影响

当温度升高时, 各类聚合物均存在链段和大分子的活动能力增强, 分子间内摩擦力减少, 流动阻力降低, 粘度变小的现象。对疏水缔合聚合物水溶液, 升高温度, 溶剂的极性增强, 还会使分子内和分子间的缔合效应等概率增强, SDS 起影响作用的添加量基本不变。

### 5 结论

SDS 对聚丙烯酰胺和 KYPAM 抗盐聚合物溶液的粘度基本上没有影响, 而对疏水缔合聚合物——烯丙基铵型疏水缔合聚合物和共混聚合物(疏水缔合聚合物与 SDS 的混合物)溶液的粘度影响很大, 存在极大值。

SDS 对疏水缔合聚合物蒸馏水溶液的粘度影响很小, 而对疏水缔合聚合物盐水溶液的粘度影响很大。

将疏水缔合聚合物与 SDS 共混, 在一特定比例下可以得到很高的溶液粘度, 但油田在进行三次采油筛选聚合物时, 不能单纯的认为溶液粘度越大聚合物的性能就越好, 必须进行矿化度、温度和表面活性剂对聚合物溶液粘度影响的全面研究分析。

#### 参考文献

- [1] 罗健辉, 王平美, 卜若颖 等. 2000 年工业表面活性剂技术经济文集. 大连:大连出版社, 2000: 370~373.
- [2] 郭拥军, 李 健, 罗兴树 等. 石油钻采工艺, 1999, 21(4): 63~65.
- [3] 郭拥军, 李 健, 罗平亚 等. 天然气工业, 2000, 20(4): 70~72.
- [4] 徐 鹏, 何 珩, 罗平亚. 油田化学, 2001, 18(3): 286~290.
- [5] 殷勤俭, 王克, 韦勇强 等. 大庆石油地质与开发, 2002, 21(3): 61~62.