

引用格式:李玺,周希,叶仲斌,等.水溶性环糊精聚合物提高疏水缔合聚合物性能研究[J].油气藏评价与开发,2021,11(6):884-889.

LI Xi, ZHOU Xi, YE Zhongbin, et al. Performance enhancement of hydrophobically associative polymer by watersoluble  $\beta$ -cyclodextrin polymer[J]. Petroleum Reservoir Evaluation and Development, 2021, 11(6): 884-889.

DOI:10.13809/j.cnki.cn32-1825/te.2021.06.013

## 水溶性环糊精聚合物提高疏水缔合聚合物性能研究

李玺<sup>1,2</sup>,周希<sup>3</sup>,叶仲斌<sup>3,4</sup>,舒政<sup>4</sup>,陈文娟<sup>5</sup>,陆一新<sup>1</sup>,邱诚<sup>1</sup>,何姝蕊<sup>1</sup>

(1.成都工业学院材料与环境工程学院,四川成都611730;2.西南石油大学化学化工学院,四川成都610500;

3.成都工业学院,四川成都611730;4.西南石油大学油气藏地质及开发工程国家重点实验室,四川成都610500;

5.海洋石油高效开发国家重点实验室,北京100028)

**摘要:**为了提高疏水缔合聚合物(HAP)的流变性能和在多孔介质中的流度控制能力,将环糊精和环氧氯丙烷缩聚得到一种水溶性的环糊精聚合物( $\beta$ -CDP),并将其与HAP混合。结果表明,环糊精聚合物与疏水缔合聚合物之间的主客体包合作用大幅改善了疏水缔合聚合物溶液的增黏能力和黏弹性,并且主客体包合体系( $\beta$ -CDP/HAP)保持了显著的剪切稀释性。 $\beta$ -CDP/HAP表现出独特的黏-温关系,其黏流活化能随温度变化,表现出极强的耐温能力。岩心流动实验表明, $\beta$ -CDP/HAP在多孔介质中形成多层吸附,比HAP具有更强的流度控制能力。通过疏水基团和环糊精基团之间的主客体作用来可以增强分子间的相互作用,能提高缔合聚合物的综合性能。

**关键词:**疏水缔合聚合物; $\beta$ -环糊精聚合物;主客体包合;流变性;流度控制

中图分类号:TE39

文献标识码:A

### Performance enhancement of hydrophobically associative polymer by watersoluble $\beta$ -cyclodextrin polymer

LI Xi<sup>1,2</sup>, ZHOU Xi<sup>3</sup>, YE Zhongbin<sup>3,4</sup>, SHU Zheng<sup>4</sup>, CHEN Wenjuan<sup>5</sup>, LU Yixin<sup>1</sup>, QIU Cheng<sup>1</sup>, HE Shurui<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Environmental Engineering, Chengdu Technological University, Chengdu, Sichuan 611730, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China;

3. Chengdu Technological University, Chengdu, Sichuan 611730, China; 4. State Key Laboratory of Oil and Gas Reservoir Geology and Exploitation, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, China; 5. State Key Laboratory of Offshore Oil Exploitation, Beijing 100028, China)

**Abstract:** In order to improve the rheological properties of hydrophobically associating polymers (HAP) and the mobility control ability in porous media, a water-soluble cyclodextrin polymer,  $\beta$ -CDP, is synthesized by condensation of the cyclodextrin and epichlorohydrin, meanwhile, mixed with the HAP. The results showed that the host-guest interaction improves the thickening ability and viscoelasticity of the HAP solution. The host-guest inclusion system of  $\beta$ -CDP and HAP maintained shear thinning behavior.  $\beta$ -CDP/HAP demonstrated special viscosity-temperature curves and its activation energy changes with temperature, showing a strong ability of temperature resistance. The core flooding experiments showed that  $\beta$ -CDP/HAP formed multilayer adsorption in porous media and had stronger mobility control ability than HAP. By the host-guest interaction between the hydrophobes and the cyclodextrin groups, the intermolecular interaction can be enhanced, and the comprehensive performance of HAP can be improved.

**Keywords:** hydrophobically associative polymer;  $\beta$ -cyclodextrin polymer; host-guest inclusion; rheology; mobility control

收稿日期:2021-04-19。

第一作者简介:李玺(1988—),男,博士,讲师,主要从事油田化学相关研究。地址:四川省成都市郫都区中信大道二段1号,邮政编码:611730。E-mail:lixifantasy@sina.com

基金项目:海洋石油高效开发国家重点实验室“海上油田驱油聚合物的化学速溶方法探索”(CCL2018RCPS0037RON);油气藏地质及开发工程国家重点实验“超分子协同作用提高缔合聚合物增黏效率机理研究”(PLN2020-3)。

随着全球能源需求的增长和储量的枯竭,提高采收率(EOR)变得越来越重要。聚合物驱作为一种可靠的提高采收率技术应用广泛<sup>[1-4]</sup>。在聚合物驱中,水溶性聚合物可以通过增稠和降低渗透率来调整水油流度比( $M$ ),得到更高的采收率。疏水缔合聚合物(HAP)是一种改性丙烯酰胺(HPAM)共聚物,可以通过引入少量的疏水基团(通常少于2 mol%)到HPAM骨架上而得到<sup>[2]</sup>。疏水基团的分子间缔合可形成可逆的三维网络结构,使HPAM溶液黏度显著增加。升温 and 盐可以在一定程度上增强疏水缔合作用,因此,HAP对高温和高矿化度有很强的耐受性。此外,被高剪切速率拆散的疏水缔合连接可以在剪切作用消除后再次形成,这使得HAP对剪切作用也有很好的抵抗力。可逆疏水缔合连接使得HAP在增黏和适应复杂油藏环境方面都有优异的性能<sup>[5-7]</sup>。因此,在聚合物分子间引入非共价相互作用是开发优良EOR聚合物体系的好办法。

$\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)是一种环状低聚物,由7个通过1,4- $\alpha$ -糖苷键连接的葡萄糖单元组成<sup>[8]</sup>(图1)。由于环糊精的外缘亲水而内腔疏水, $\beta$ -CD的内腔可选择性地将大小合适的疏水性分子包合,形成主体-客体包合物。环糊精及其聚合物具有调节疏水改性聚合物溶液流变性质的能力,引起了科学界的广泛关注。环糊精聚合物与HAP通过主体-客体包合产生更强的相互作用,能够进一步提高溶液流变性能。已报道的这类环糊精聚合物通常将环糊精作为支链或悬挂基团<sup>[9-11]</sup>。此外,还有另外一种环糊精整合在聚合物骨架中的水溶性环糊精聚合物<sup>[12]</sup>。这类聚合物的环糊精含量更高,且可以通过一锅法简单的合成,有望与HAP在溶液中形成更多的网络连接。

这项工作通过 $\beta$ -CD与环氧氯丙烷(EP)缩聚,制备了水溶性环糊精聚合物( $\beta$ -CDP),尝试利用环糊精含量更高的 $\beta$ -CDP和HAP之间的主体-客体相互作用来形成的高效增稠的溶液体系( $\beta$ -CDP/HAP)。通过流变实验评价了 $\beta$ -CDP/HAP溶液的流变性质,包括耐温性,抗盐性,抗剪切性能和黏弹性,并通过岩心实验评估了该体系的流度控制能力。

## 1 实验部分

### 1.1 实验仪器与试剂

仪器:数显悬吊臂搅拌器,江苏亿晨搅拌科技有

限公司; Brookfield DV-III黏度计,美国 Brookfield 公司; HAAKE MARS III 旋转流变仪,德国 Thermo Fisher 公司; 冷冻干燥机,宁波双嘉仪器有限公司; Waring 混合器,北京海富达科技有限公司; 电子天平,量程 120 g,精度 0.000 1 g,上海精密科学仪器有限公司。

试剂: $\beta$ -CD,阿拉丁生物化学技术有限公司; EP、氢氧化钠(NaOH)、丙酮、NaCl均为分析纯,盐酸(HCl),科龙化学试剂厂; HPAM(水解度为25%;  $M_w=1.6 \times 10^7$ ; 特性黏数  $19.4 \text{ dLg}^{-1}$ ), HAP(水解度为21%;  $M_w=6.6 \times 10^6$ , 特性黏数  $21.7 \text{ dLg}^{-1}$ ),光亚聚合物化工有限公司。

### 1.2 测定方法

#### 1.2.1 $\beta$ -CDP的合成

$\beta$ -CDP通过环糊精与环氧氯丙烷在碱性溶液中按照文献<sup>[12-13]</sup>缩聚而成。将5 g  $\beta$ -CD(0.44 mmol)溶解在10 mL NaOH溶液中并搅拌过夜。将混合物加热至35 °C,迅速加入EP(4.709 mL)。恒温35 °C至聚合反应形成胶体前,加入丙酮停止聚合过程。除去上层有机层,加入1 mol/L HCl调整产物pH值到12,加热至50 °C,水解过夜。冷却后,用HCl调整该溶液至中性,并渗滤(分子量截留值2万)。最后冷冻干燥分离出聚合物样品。该聚合物的 $\beta$ -CD分子被不同长度的聚(2-羟丙基)醚序列修饰,具有自由端或充当多个CD之间的桥。由于该产物含有大量支链结构,其构象非常紧凑<sup>[13]</sup>。

#### 1.2.2 溶液制备及流变性能测定

通过将预称重的聚合物以所需的质量分数(0.5%)溶解在去离子水中,然后搅拌均匀获得的聚合物母液,加入盐水稀释得到目标溶液。优化了组

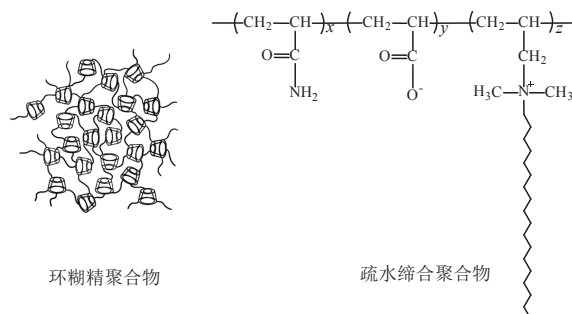


图1 环糊精聚合物和疏水缔合聚合物结构示意图

Fig. 1  $\beta$ -CDP and HAP structures

分比例后,获得了具有最出色流变性能的主客体包合聚合物溶液 $\beta$ -CDP/HAP(HAP: $\beta$ -CDP=0.2%:0.5%)。通过用brookfield DV-III黏度计在 $7.34\text{ s}^{-1}$ 下测量表观黏度,评价HPAM、HAP和 $\beta$ -CD/HAP的溶液性质。在Waring混合器中以 $6\ 000\text{ r/min}$ 剪切不同时长,通过剪切前后的剪切降解率(%)定量描述聚合物抗剪切能力,见式(1):

$$S_d = \frac{\mu_0 - \mu}{\mu_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: $S_d$ 为剪切降解率; $\mu_0$ 为聚合物溶液的原始黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ; $\mu$ 为剪切后聚合物溶液的黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。

聚合物样品的黏弹性通过流变仪测定。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下,进行小振幅振荡分析以确定弹性模量( $G'$ )和黏性模量( $G''$ )与频率的关系。所有测量均在线性响应区域中进行。在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下使用锥板进行了黏度测试,评价聚合物溶液的剪切稀释性。实验中聚合物溶液的浓度都为 $1\ 750\text{ mg/L}$ 。

### 1.2.3 流度控制能力测定

在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 下,进行了岩心驱油实验以研究聚合物的流度控制能力和EOR能力。实验中使用盐水为 $4\ 500\text{ mg/L}$ 的NaCl溶液。不同溶液的驱替过程采用相同驱替速度, $4\text{ mL/min}$ 。实验使用了3个人造砂岩岩心,基本参数见表1。

阻力系数( $R_F$ )和残余阻力系数( $R_{RF}$ )用于表征聚合物在多孔介质中的流度控制能力。用式(2)和(3)分别计算 $R_F$ 和 $R_{RF}$ 。

$$R_F = \frac{K_w/\mu_w}{K_p/\mu_p} \quad (2)$$

$$R_{RF} = \frac{K_{wb}}{K_{wa}} \quad (3)$$

式(2)一式(3)中: $K_w$ 为水相渗透率, $10^{-3}\mu\text{m}^2$ ; $K_p$ 为聚合物溶液渗透率, $10^{-3}\mu\text{m}^2$ ; $\mu_w$ 为水的黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ; $\mu_p$ 为聚合物溶液黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ; $K_{wb}$ 为聚合物驱之前水相渗透率, $10^{-3}\mu\text{m}^2$ ; $K_{wa}$ 为聚合物驱后水相渗透率, $10^{-3}\mu\text{m}^2$ 。

聚合物吸附层的平均流体动力学厚度可以根据

Poiseuille方程由式(4)计算得出<sup>[3,4,14]</sup>:

$$e = r_p \left(1 - R_{RF}^{-1/4}\right) \quad (4)$$

式中: $e$ 为聚合物层的平均流体动力学厚度, $\mu\text{m}$ ; $r_p$ 为多孔介质孔喉半径, $\mu\text{m}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溶液流变性质

#### 2.1.1 剪切稀释性

在温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$ ,剪切速率从 $0.01\text{ s}^{-1}$ 到 $1\ 000\text{ s}^{-1}$ 的条件下研究了HPAM、HAP、 $\beta$ -CDP/HAP溶液的剪切稀释性。

图2所示,3种聚合物溶液的黏度与剪切速率的关系图可分为两部分:牛顿平台或剪切增稠区;剪切稀释区。实验数据与改进的Carreau模型一致<sup>[5,14]</sup>,见式(5):

$$\eta_s = \frac{\eta_0}{\left[1 + (\lambda_s \dot{\gamma})^2\right]^{1-n/2}} \quad (5)$$

式中: $\eta_s$ 为剪切黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ; $\eta_0$ 为零剪切黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ; $\lambda_s$ 为时间常数, $\text{s}$ ; $1/\lambda_s$ 为临界剪切速率( $\dot{\gamma}_c$ ),高于该临界剪切速率,黏度开始下降; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, $\text{s}^{-1}$ ; $n$ 为标准幂律指数。

表2显示了3种聚合物溶液的参数,表现出以下

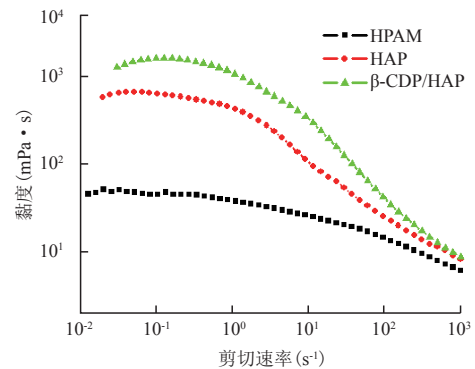


图2 聚合物溶液黏度随剪切速率的变化

Fig. 2 Viscosity of polymer solution varies with shear rate

表2 三种溶液的Carreau模型参数

Table 2 Carreau model parameters for three solutions

样品	零剪切黏度 ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	时间常数 ( $\text{s}$ )	临界剪切速率 ( $\text{s}^{-1}$ )	$n$
HPAM	47.5	0.52	1.94	0.77
HAP	624.5	0.64	1.57	0.40
$\beta$ -CDP/HAP	1 513.9	0.81	1.24	0.35

表1 岩心基础数据

Table 1 Basic data of core

编号	直径(cm)	长度(cm)	孔隙度(%)	渗透率( $10^{-3}\mu\text{m}^2$ )
1	3.804	7.69	18.93	884
2	3.801	7.71	19.16	917
3	3.810	7.68	19.42	846

显著特征:①3种聚合物溶液, $n$ 都小于1,表现出经典的幂律流体行为;②HAP溶液的 $\eta_0$ 远高于HPAM,但低于 $\beta$ -CDP/HAP,表明HAP和 $\beta$ -CDP/HAP溶液中都存在结构黏度,且 $\beta$ -CDP/HAP溶液中的结构黏度更高;③HAP和 $\beta$ -CDP/HAP的 $\dot{\gamma}_c$ 值比HPAM更小,也即 $\beta$ -CDP/HAP的零剪切和幂律区域的转变向较低剪切速率方向移动。

3种溶液呈现出不同的临界剪切速率表明,HAP和 $\beta$ -CDP/HAP中的通过非共价键作用力(疏水缔合和包合作用)形成的连接点首先被拆除,然后再发生聚合物链的解缠结。在低剪切速率区, $\beta$ -CDP/HAP出现了最明显的剪切增稠现象,这一现象也经常发生在HAP溶液体系中观察到<sup>[2,8,15]</sup>。对于疏水缔合溶液体系这一现象的解释通常是,剪切导致了分子内向分子间缔合转化或者高分子链的非高斯链伸展<sup>[16]</sup>。在 $\beta$ -CDP/HAP溶液中,主要是疏水基团与环糊精空腔的包合连接,因此,剪切增稠现象表明,剪切有利于链的诱导取向和延伸,进一步增强了环糊精空腔与疏水基团之间的包合作用。显著的剪切增稠也意味着, $\beta$ -CDP/HAP溶液中的HAP链段可能处于较为蜷缩的构象。随着剪切速率进一步增加,可逆网络结构被完全破坏,此时 $\beta$ -CDP/HAP表现出与HAP相似的黏度。最高的零切黏度,有助于 $\beta$ -CDP/HAP体系在多孔介质中低速流动时建立流动阻力,而最强的剪切稀释行为,则使其保持良好的可注入性。

### 2.1.2 抗剪切性能

机械降解现象会发生在聚合物的配制、运输、注入、流经井筒附件地层以及整个油层渗流过程中,造成聚合物溶液的黏度不可逆地下降<sup>[6-7]</sup>。

图3绘制了聚合物样品的剪切降解率与剪切时

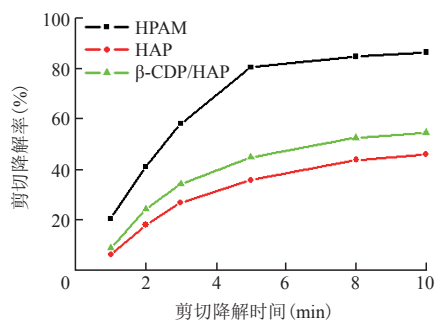


图3 聚合物溶液的剪切降解率随剪切时间的变化  
Fig. 3 Shear degradation rate of polymer solution varies with shear time

间的函数关系。聚合物样品的剪切降解随着剪切时间的增加先急剧增加而后达到平稳。剪切10 min后,HPAM的剪切降解率约为86.4%,而HAP和 $\beta$ -CDP/HAP的剪切降解率分别约为45.9%和54.6%。HPAM的剪切降解主要是由聚合物链断裂引起的。HPAM的流体力学体积随着剪切而减小,从而黏度降低。剪切作用对HAP和 $\beta$ -CDP/HAP溶液的影响不仅是聚合物链断裂,还破坏疏水缔合结构或主客体包合结构。因此,在剪切作用的初始阶段,溶液黏度迅速降低。但由于HAP分子量较小,聚合物链断裂程度较低,且疏水基团或主客体作用在剪切消失后会重新形成网络结构。因此,HAP和 $\beta$ -CDP/HAP溶液的剪切降解率低于HPAM。

对比2种具有“非共价键”连接的聚合物溶液, $\beta$ -CDP/HAP溶液的剪切降解率略微高于HAP溶液。这可能与 $\beta$ -CDP/HAP溶液黏度更高,受到的剪切应力更高有关。这也意味着 $\beta$ -CDP/HAP分子间的由于额外的包合作用产生了比疏水缔合更强的分子间作用。虽然 $\beta$ -CDP/HAP溶液的剪切降解率比HAP溶液更高,但考虑其最高初始黏度, $\beta$ -CDP/HAP溶液依然有最高的保留黏度。

### 2.1.3 耐盐性

NaCl质量分数和聚合物溶液黏度之间关系见图4。

随NaCl质量分数增加,聚合物溶液黏度先下降然后达到平稳。这是因为随着矿化度的增加,聚合物链的静电排斥力持续降低,缩小了聚物流体力学尺寸。尽管盐会促进缔合作用和包合作用,但电荷屏蔽效应同样降低HAP和 $\beta$ -CDP/HAP的增稠能力,导致聚合物溶液黏度在第一阶段急剧下降。虽

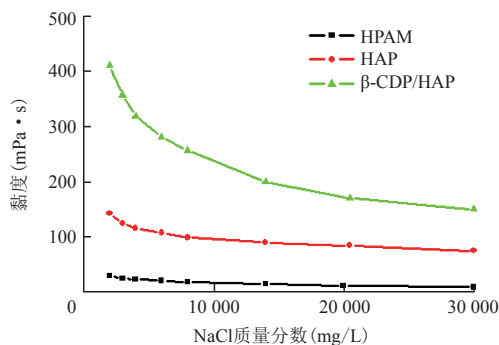


图4 聚合物溶液黏度随NaCl浓度的变化  
Fig. 4 Viscosity of polymer solution varies with NaCl concentration

然相同质量分数的 $\beta$ -CDP/HAP溶液具有更高的黏度,但在高盐质量分数的溶液(30 000 mg/L的NaCl溶液)中, $\beta$ -CDP/HAP的黏度保留率(37%)不如HAP(52%)。这可能是因为盐促进疏水基团与环糊精的包合,而构象极其蜷缩的 $\beta$ -CDP导致HAP呈现出更为蜷缩的构象,导致溶液网络密度降低。

#### 2.1.4 耐温性

聚合物溶液黏度与温度的关系见图5。

HPAM溶液黏度随温度升高持续降低,这是高温下分子热运动加剧导致。而HAP和 $\beta$ -CDP/HAP溶液的黏度先升高而后降低。两溶液的黏度峰值都出现在35℃,因此,可以认为这部分黏度的增加应该是由温度升高促进疏水缔合导致,类似的现象在其他缔合体系溶液中也经常观察到<sup>[1,17]</sup>。继续升温,水分子热诱导运动加剧将削弱疏水基团形成的聚集结构,导致溶液黏度再次降低。

通过Arrhenius方程 $\ln \eta = \frac{E_a}{RT} + \ln A$ 分析了溶液在35~95℃的黏-温关系。HPAM和HAP溶液温度范围内在 $\ln \eta$ 和 $1/T$ 之间显示出良好的线性关系。这表明在该温度范围内,表观黏流活化能( $E_a$ )恒定且与温度无关。对于HPAM溶液,活化能为16.5 kJ/mol,而对于HAP溶液,通过Arrhenius方程计算出来的活化能仅为5.8 kJ/mol。 $E_a$ 大小通常代表着聚合物链间作用强度(结合能或能垒),而很明显疏水缔合聚合物链间作用比HPAM有更强,但HAP计算得到的表观活化能却比HPAM更低。这可能是因为温度促进疏水缔合,降低了溶液黏度对温度的敏感性,而Arrhenius方程通过黏温关系计算得到的活化能仅代表着聚合物溶液对温度的敏感程度。这种异常结果通常出现在热增黏聚合物(thermoviscosifying

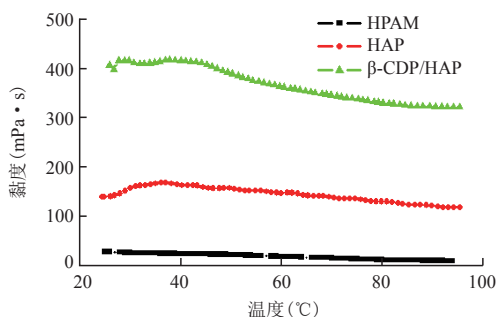


图5 聚合物溶液黏度随温度的变化

Fig. 5 Viscosity of polymer solution varies with temperature

polymers)中<sup>[18-19]</sup>。

$\beta$ -CDP/HAP溶液的 $E_a$ 随着温度不断变化,这表明不同温度下 $\beta$ -CDP/HAP溶液网络结构连接机理不同。随着温度的升高,分子热运动增强,环糊精与疏水基团形成的包合物的离解率逐渐升高,未被 $\beta$ -CDP包合的疏水基团数量增加,被释放出来的疏水基团在溶液中可能形成新的缔合网络结构。因此,不同温度下包合作用和缔合作用形成的网络结构的比例不同。随温度变化的黏流活化能,表明 $\beta$ -CDP/HAP能通过调整网络结构,抵抗升温的不利影响。在90℃左右, $\beta$ -CDP/HAP溶液的黏温关系曲线几乎趋平现出优异的耐温性能。

#### 2.1.5 黏弹性

聚合物溶液模量随频率的变化关系见图6。

如图6所示,弹性模量( $G'$ )和黏性模量( $G''$ )随着频率的增加而上升。HAP溶液的 $G'$ 和 $G''$ 远高于HPAM。 $\beta$ -CDP/HAP比HAP的 $G'$ 和 $G''$ 显著提高,且在整个测试区域 $G'$ 都大于 $G''$ ,表现出典型的黏弹性流体特征。这是因为疏水侧链通过空间效应和疏水作用等相互作用,紧密地固定在 $\beta$ -CDP的环糊精疏水空腔中,形成更强的网络连接,额外的包合作用能进一步提升缔合聚合物溶液的黏弹性<sup>[20]</sup>。

#### 2.2 流度控制能力

$\beta$ -CDP/HAP、HAP和HPAM在多孔介质中的流动中的 $R_F$ 和 $R_{RF}$ ,见图7。

随聚合物段塞注入,3种聚合物溶液的 $R_F$ 值先迅速增加而后逐步平稳。 $\beta$ -CDP/HAP能产生最高的

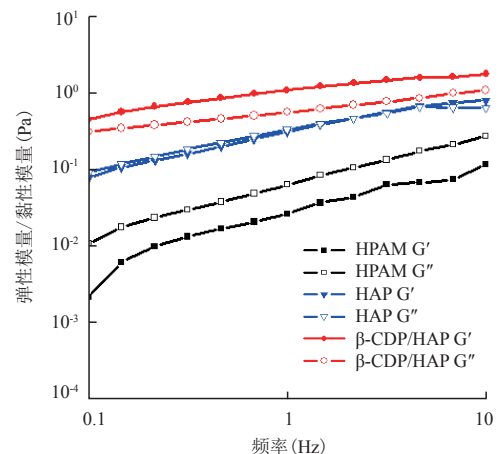


图6 聚合物溶液的频率扫描曲线

Fig. 6 Frequency sweep curve of polymer solution

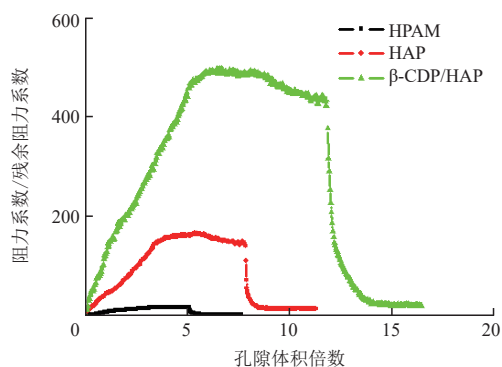


图7 阻力系数和残余阻力系数随聚合物注入孔隙体积倍数的变化

Fig. 7  $R_F$  and  $R_{RF}$  varies with pore volume of polymer injection

表3 流度控制能力实验结果

Table 3 Experimental results of fluidity control ability

聚合物	$R_F$	$R_{RF}$	$r_p(\mu\text{m})$	$e(\mu\text{m})$
HPAM	17.25	2.05	0.679	0.112
HAP	140.36	14.74	0.712	0.349
$\beta$ -CDP/HAP	431.44	19.83	0.703	0.370

$R_F$  值,这意味着  $\beta$ -CDP/HAP,在多孔介质中有最高的有效黏度和流度控制能力。流度控制能力实验结果见表3,  $\beta$ -CDP/HAP 和 HAP 的  $R_{RF}$  值比 HPAM 的  $R_{RF}$  值高得多。这通常归因于疏水基团缔合形成的多层吸附,内层聚合物通过氢键连接到矿物表面,而松散结合的外层通过疏水作用与内层相连。由于多层吸附,缔合聚合物能显著降低多孔介质的渗透率。 $\beta$ -CDP/HAP 的高  $R_{RF}$  的机理也应该类似,环糊精基团与疏水基团的包合作用使得外层聚合物与内层聚合物得以连接,形成了多层吸附层。比较三者吸附层厚度值,HPAM 形成了单分子吸附层,厚度与其在稀溶液中的流体力学半径相当<sup>[14]</sup>。而 HAP 和  $\beta$ -CDP/HAP 体系则通过分子间的非共价键连接形成了更厚的吸附层。 $\beta$ -CDP/HAP 比 HAP 的吸附层厚度略高,可能由于包合作用形成了聚集体的水力学半径比疏水缔合作用形成的更大<sup>[3-4]</sup>。更强的渗透率降低能力使  $\beta$ -CDP/HAP 可能用于裂缝性或非均质性油藏的调剖中。

### 3 结论

$\beta$ -CDP/HAP 溶液中聚合物链可以通过环糊精

与疏水基团的主体-客体包合增强分子间相互作用,进而提高疏水缔合聚合物溶液的增稠能力和黏弹性。 $\beta$ -CDP/HAP 还能在不同温度下调整主体-客体包合和缔合形成网络结构的比例,表现出独特的黏-温关系和极强的耐温性。由于环糊精与疏水基团通过“非共价键”作用连接, $\beta$ -CDP/HAP 能够保持剪切稀释性,有利于保持聚合物溶液的注入能力。在多孔介质流动中, $\beta$ -CDP/HAP 体系通过多层吸附,表现出更强的流度控制能力,可能适用于裂缝性或非均质性油藏的剖面调整。

#### 参考文献

- [1] 周凤军,王欣然,李金宜,等.泡沫体系改善早期聚合物驱效果实验研究[J].油气地质与采收率,2019,26(2):101-105.  
ZHOU Fengjun, WANG Xinran, LI Jinyi, et al. Experimental study on foam flooding for improving early polymer flooding in offshore oilfield[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2019, 26(2): 101-105.
- [2] 徐辉,宋敏,孙秀芝,等.新型耐特高温抗水解型聚合物驱油性能[J].油气地质与采收率,2021,28(04):101-106.  
XU Hui, SONG Min, SUN Xiuzhi, et al. Study on oil displacement performance of a new type of polymer with ultra-high temperature and hydrolysis resistance[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2021, 28(4): 101-106.
- [3] DUPUIS G, ROUSSEAU D, TABARY R, et al. Flow of hydrophobically modified water-soluble-polymer solutions in porous media: New experimental insights in the diluted regime [J]. SPE Journal, 2011, 16(1): 43-54.
- [4] 聂俊,于洪敏,王友启,等.考虑启动压力梯度的聚合物驱数值模拟[J].油气地质与采收率,2017,24(1):106-110.  
NIE Jun, YU Hongmin, WANG Youqi, et al. Numerical simulation study of polymer flooding considering start-up pressure gradient[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2017, 24(1): 106-110.
- [5] 李宗阳,王业飞,曹绪龙,等.新型耐温抗盐聚合物驱油体系设计评价及应用[J].油气地质与采收率,2019,26(2):106-112.  
LI Zongyang, WANG Yefei, CAO Xulong, et al. Design evaluation and application of a novel temperature-resistant and salt-tolerant polymer flooding system[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2019, 26(2): 106-112.
- [6] 卢祥国,曹豹,谢坤,等.非均质油藏聚合物驱提高采收率机理再认识[J].石油勘探与开发,2021,48(1):148-155.  
LU Xiangguo, CAO Bao, XIE Kun, et al. EOR mechanisms of polymer flooding in a heterogeneous oil reservoir[J]. Petroleum Exploration and Development, 2021, 48(1): 148-155.
- [7] 朱诗杰,叶仲斌,宋瑞,等.树枝状疏水缔合聚合物的吸附行为[J].精细石油化工,2021,38(3):12-17.  
ZHU Shijie, YE Zhongbin, SONG Rui, et al. Adsorption behavior of dendritic hydrophobically associating polymers[J]. Speciality Petrochemicals, 2021, 38(3): 12-17.

(下转第896页)