文章编号:1000-4092(2020)04-730-08

环境自适应油田化学材料*

冯玉军

(四川大学高分子研究所,高分子材料工程国家重点实验室,四川 成都 610065)

摘要:历经半个多世纪的发展,油田化学剂已成为油气开采不可或缺的关键材料,但低渗、高温、高盐等苛刻油气环境也给聚合物、表面活性剂等有机类油田化学材料的研发提出了新的挑战,传统的"被动抵抗"研究思路已难以完全满足要求。本文提出了性能可随环境条件变化而自发调节的"环境自适应油田化学材料"的新思路,并立足作者自己的工作,介绍了渗透率自适应聚合物、温度自适应聚合物及表面活性剂、盐度自适应聚合物、CO_2自适应黏弹性表活剂、pH自适应黏弹性表活剂的原理、性能和潜在应用。最后,展望了环境自适应油田化学材料在油气开采中的发展方向。图16参82

关键词:油田化学剂;环境自适应;刺激响应;智能聚合物;黏弹性表面活性剂;综述

中图分类号:TE357.46 **文献标识码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.04.028

1 油田化学发展历史及现状

油田化学是油气田应用化学的简称,是研究油气开采过程即石油、天然气工业上游作业过程中各种化学问题的应用科学,是化学、化工与石油工程所形成的交叉学科,是随着石油工业以及化学、化工学科的发展而快速发展的一门新兴学科。

自20世纪70年代初提出"油田化学"的概念[1]以来,美国石油工程师协会(SPE)自1973年开始,连续召开了24届每两年一度的油田化学专题研讨会;自2014年开始,SPE官方期刊《石油技术杂志》连续出版了技术聚焦及专题关注的每年国际会议中涉及到的防垢、除蜡、防腐、天然气水合物抑制、除硫化氢[2-8]等油田化学问题。美国化学会(ACS)高分子材料科学与工程分会(PMSE)于1986年组织了"提高采收率用水溶性高分子"的专题讨论会[9],其石油化学分会和地球化学分会于1988年195届ACS年会上专题召开了基于提高采收率和增产措施的专题油田化学会议[10],其绿色化学分会针对页岩气开采的水力压裂和深海钻井的环境问题先后于2015年和2020年召开了圆桌会议[11-12]。英国皇家化学会(RSC)自1983年以来连续组织了16届以"石油工业中的化学"为主题的专题会议[13-15]。国内西南石油学院1978年创办了"油田化学"专业,原成都科技大学1984年创办了《油田化学》杂志,在人才培养和科学研究上呈现出蓬勃发展的势头。近年来,随着纳米材料[16]、微流控芯片[17]和人工智能[18]等新兴技术的引入,油田化学进一步焕发了新的活力。

经过50多年的发展,油田化学按作业环节划分为钻井化学、采油化学和集输化学[19];从研究内容上看,主要包括基础理论、应用工艺和化学材料。油田化学材料由于多以添加剂的形式使用,因此又常被称之为"油田化学剂"或"油田化学品"。

根据化学特性划分,油田化学材料主要分为无机和有机两大类,前者包括重晶石、水泥、超细碳酸钙等,后者则包括各类有机小分子和高分子物质,

* **收稿日期**:2020-11-25。

基金项目:国家自然科学基金委员会-中国石油天然气集团公司石油化工联合基金(A类)重点支持项目"中低渗油藏自适应聚合物驱油体系的研究"(项目编号U1762218)。

作者简介:冯玉军(1971-),男,研究员,博士生导师,西南石油大学应用化学博士(1999),研究方向为智能软物质材料及油田化学,自2015年以来,一直担任美国石油工程师协会(SPE)双年油田化学会议技术委员会委员,通讯地址:610065 四川成都四川大学高分子研究所,电话:028-85408037,E-mail:yjfeng@scu.edu.cn。

特别是表面活性剂和水溶性高分子材料。从市场规模上看,油田化学剂从上世纪70年代初的数十亿美元[20]发展到了如今的330亿美元左右[21]。以中国的三次采油为例,每年消耗约30万吨聚合物干粉、约10万吨表面活性剂,增产原油约1400万吨。

2　油田化学材料面临的挑战

油田化学材料属于专用化学品[22-24],种类繁多,应用于油气开采的钻井、固井、完井、压裂、酸化、堵水、调剖、三次采油、破乳、水质净化等众多环节。有机类油田化学材料由于被赋予了众多功能,因此需要在分子结构中引入较多的官能团,故普遍在结构上体现出复杂性;聚合物类油田化学剂由于其高相对分子质量、长链特性,因此分子结构具有柔顺性。有机类油田化学品完全满足软物质的"复杂性"和"柔顺性"特点[25],属于软物质材料[26]的范畴。

油田化学材料特别是聚合物驱油剂在使用过程中面临的首要问题是可注入性问题。随着化学驱三次采油转向中低渗油藏,现有的高相对分子质量聚合物驱油剂——部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)面临"注不进、采不出"的难题。如果聚合物的相对分子质量太低,则驱替液的增黏能力太弱,无法充分改善油水流度比和扩大波及体积;如果聚合物的相对分子质量太高,聚合物线团尺寸和孔喉不匹配而导致无法注入,此外,注入过程中的剪切和拉伸降解作用会使聚合物溶液的黏度大幅度降低。例如,加拿大 Pembina 油田的 Cardium 油藏储量高达74亿桶,但孔隙度仅 12.9%,渗透率仅 25.3×10^{-3} μm²。尽管自1960年代便开始水驱,但水驱采收率不到17%;注入 0.04 PV 1000 mg/L 的聚合物溶液后,仅有1/2的油井见效,6口注入井中的两口井因聚合物堵塞,注入性降低了80%,采出液中聚合物的降解达到了50%～70%[27]。

HPAM对机械降解尤其敏感,因为其长链线性分子在多孔介质传导时,会受到剪切和拉伸双重作用,导致分子链不可逆剪切降解,最终使其相对分子质量降低,相对分子质量分布变宽,驱替液的有效黏度降低。在地面配注和注入过程中,HPAM主要发生剪切降解[28];而在通过近井地带的炮眼、油层多孔介质的孔喉时,剪切、拉伸降解并存[29],且相对分子质量越高的HPAM越易降解[30-31],因为临界降解相对分子质量(M_c)与聚合物分子链所受的剪切应力(τ)满足关系 $M_c=G\tau^d$(G 和 d 均为正的常数)的指数关系[28]。

钻井和采油过程所使用的油田化学材料都要经历从地表到井筒最终到井底或目的层甚至返排或循环的过程,因此,其作用环境会经历由低温到高温再到低温的变化及低矿化度到高矿化度的历程。聚合物上需要引入不同功能的基团,例如醚键、酯键、酰胺键等,这些基团在赋予油田化学材料功能的同时,在高温环境下极易水解,从而使聚合物丧失功能。以三次采油用HPAM为例,其在淡水和室温条件下具有很强的增黏能力,但在高温、高盐油藏条件下黏度急剧下降,无法满足驱油要求。

作为阴离子聚电解质,HPAM的性能极易受配制用水及油藏中的无机盐的影响:Na^+、K^+等一价阳离子会屏蔽HPAM分子链内和链间的静电排斥,导致在淡水中膨胀的聚合物线团收缩,使其水动力学体积减小;Ca^{2+}、Mg^{2+}会与HPAM分子链上的羧酸根基团络合,导致HPAM溶液分相[32-33]。在从地表向井底的泵送过程中,聚合物溶液经历从低温到高温的过程,黏度自然降低;当温度高于75°C时,聚合物分子中的酰胺基会进一步水解为羧酸根,此时如有高价阳离子存在,聚合物溶液极易发生沉淀分相,导致视黏度丧失。含有羧酸根、硫酸根的离子型表面活性剂在高温、高矿化度条件下也存在沉淀分相、丧失功能的问题。

此外,油田化学材料还面临酸化和ASP三元复合驱过程中pH的变化、CO_2驱过程中酸性环境下CO_2的气窜、堵水调剖材料高温高盐环境下的脱水等问题。

综上所述,油田化学材料在应用过程中面临苛刻环境因素的影响,比如,低渗透率(本质上是高剪切和高拉伸)、高温、高盐、高pH,也面临使用过程中环境条件的变化,如钻井液循环过程中温度的变化,酸化过程中酸化液pH的变化等。

为了增强油田化学材料对这些苛刻环境的抵抗能力,目前主要通过在油田化学材料分子结构中引入磺酸基等耐温、抗盐基团,或者增大聚合物驱油剂的相对分子质量,从而增大使用过程中的黏度保留率。这些"被动抵抗"的方式在一定程度上能发挥作用,但无法从根本上解决问题。

3 苛刻环境用油田化学材料的新思路——环境自适应

从某种意义上讲，油藏环境与人体环境面临的环境因素极为类似。如图1所示，人体环境中的温度、盐度、pH、CO_2、微生物等条件在油藏环境中都存在，人体服用的药丸从口到胃的过程中要经历温度和pH的变化，组织修复工程所使用的水凝胶在注入过程中也要经历温度的变化。这些因素和变化与油田化学材料的使用过程极为类似。

根据这些变化，材料科学家早就研究出了环境刺激响应的生物医学材料[34-35]和温度、pH等刺激响应的载药体系[36-39]。受该思路的启发，我们设想：能否将刺激响应材料应用于油气开采过程呢？具体而言，通过在油田化学材料分子结构中引入刺激响应基团或超分子作用力，将油藏中天然存在的热、pH、CO_2、剪切力等作为刺激因子，当油田化学材料在使用过程中受到这些因素的刺激时，其通过构象转变或分子间自组装，形成有利于性能增强的聚集体，从而实现性能由“被动抵抗”向“主动适应”的转变[40]，可望实现油田化学材料在油气开采过程中的“靶向”作用，达到高效开采的目的。

环境自适应油田化学材料的研究基础是自适应化学和超分子化学[41-43]。通过在材料的分子结构中引入对环境条件敏感的基团实现环境条件变化后的自发转变，例如，对温度敏感的低临界溶解温度（LCST）或高临界溶解温度（UCST）基团，对pH敏感的弱酸性或弱碱性基团。此外，还可以通过氢键、π-π堆叠、静电作用、金属配位作用、主体-客体相互作用等，实现油田化学材料性能的自修复。

4 环境自适应油田化学材料

4.1 渗透率自适应驱油用聚合物

中低渗油藏尽管储量丰富，但聚合物的可注入性是决定其能否开展化学驱的关键，其实质是聚合物在溶液中的无规线团尺寸与油藏孔喉的匹配关系[44]。早期的研究[45]表明，HPAM的相对分子质量愈大，阻力系数、残余阻力系数愈大，采收率愈高，但机械降解愈严重；岩心孔隙半径中值（R_{50}）与聚合物分子在水溶液中的均方旋转半径（r_G）之比大于5时不会发生油层堵塞。根据此判据估算，要使聚合物注入渗透率为200×10^{-3} μm²的油藏，聚合物的相对分子质量不能高于1000万，但降低聚合物相对分子质量又会导致聚合物的增黏能力变差。

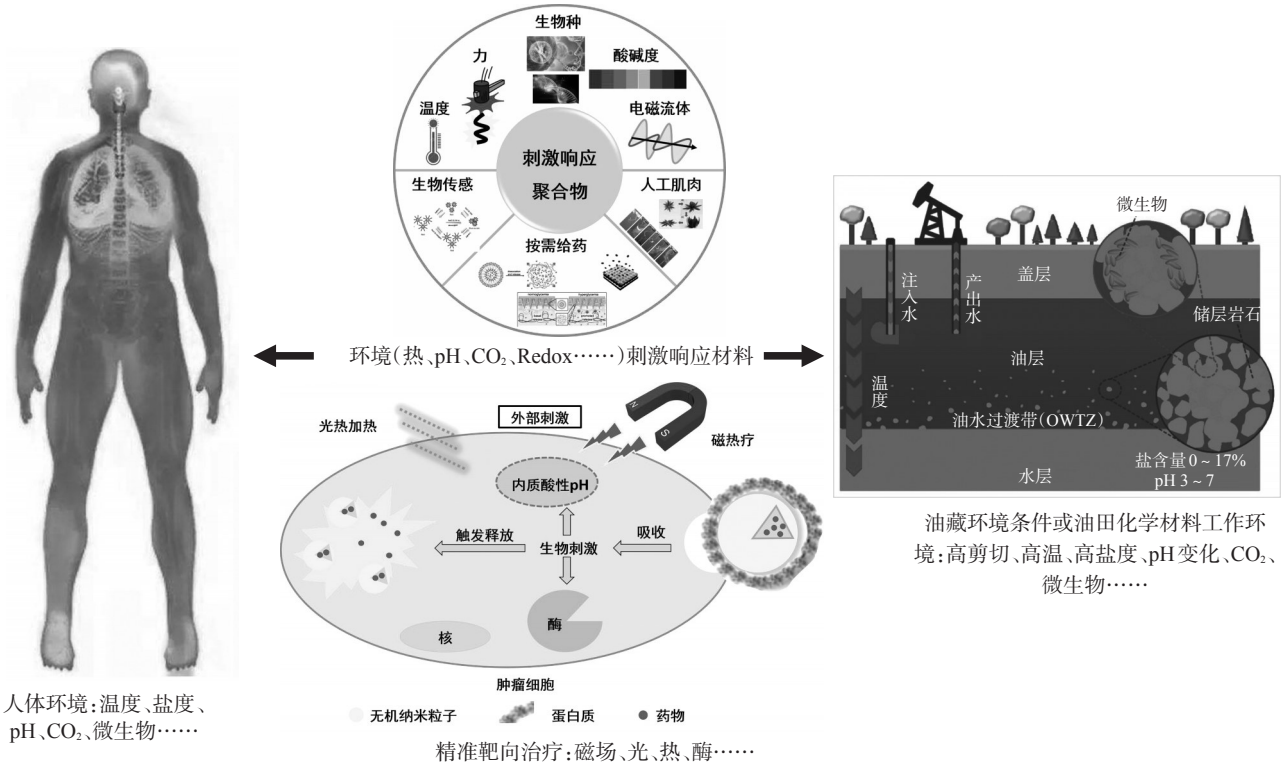

图1 油藏环境与人体环境的相似性以及生物医学用环境刺激响应材料研发思路用于油田化学材料研究的设想

为了达到聚合物注入性和增黏能力的平衡，Zhang等[46]将聚合物相对分子质量降至860万，同时在侧链上引入刚性离子基，增强分子链内和链间的静电排斥，使聚合物线团尺寸增大，此外，还在聚合物分子结构中引入超分子基元而形成分子间超分子聚集体。在聚合物溶液流经孔喉受到剪切和拉伸作用时，分子间超分子作用被破坏，而单个聚合物链不受影响；流经下一个孔喉前，超分子作用可以重新形成，实现聚合物性能针对剪切、拉伸的“自适应”，从而避免注入以及在多孔介质流动过程中的黏度损失(图2(a))。

通过对基于该设想的模型聚合物的研究发现，自适应聚合物在溶液中存在主链缠结、侧链缔合的两重网络结构[47]。在经过10和167 s^{-1}的反复可逆剪切后，自适应聚合物SAP溶液的黏度能恢复到初始值(图2(b))。拉伸实验结果表明，在拉伸力作用下，相对分子质量为870万的自适应聚合物SAP的分子链逐渐解缠和解缔合，其与相对分子质量相近的HPAM-1拉伸黏度趋于平稳，未发生机械降解，而相对分子质量2400万的HPAM-2拉伸黏度先急剧增加再急剧降低，说明分子链发生了突然的卷曲-伸直转变，发生了机械降解(图2(c))。注入实验结果也表明，相对分子质量较低的SAP和HPAM-1能平稳注入，而HPAM-2则在注入初期即发生明显的堵塞(图2(d))。在温度45°C、矿化度4500 mg/L的条件下，质量分数0.1%的SAP比同浓度的HPAM-1多提高采收率12%，比相同黏度的HPAM-1多提高采收率5%[46]。这些室内研究结果都证明了我们设想的正确性和将该类聚合物用于中低渗油藏化学驱的可行性。

4.2　温度自适应聚合物及表面活性剂

高温是影响聚合物溶液黏度的关键因素。不同于传统聚合物溶液黏度随温度升高而降低，温度自适应聚合物的溶液黏度可以随温度升高而自发升高。通过在聚合物侧链上引入LCST基团，在温度高于LCST时，侧链从亲水转变为疏水，发生分子间的热缔合(图3(a))，宏观上表现出热增黏特性[48-49]。

尽管早在20世纪90年代初，Hourdet团队[50]就提出了热缔合和热增黏聚合物的概念，但所得到聚合物的相对分子质量较低，需要在较高的聚合物浓度下才能实现热增黏，部分聚合物甚至需要使用K_2CO_3调节热增黏性能，多采用低浓度母体聚合物接枝温敏侧链，难以实现规模化生产。为了克服这些缺陷，作者团队先后使用双丙酮丙烯酰胺大单体[50-56]或聚醚大单体[57-58]与丙烯酰胺共聚，实现了低聚合物浓度下的热增黏(图3(b))。最近，还实现

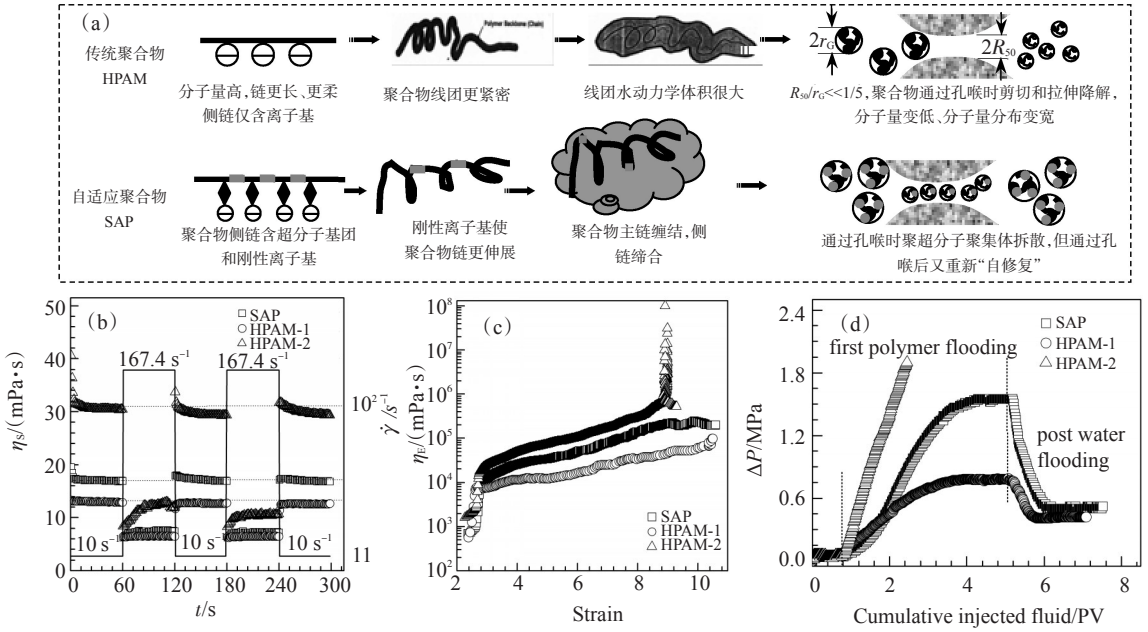

图2　(a)自适应聚合物分子结构及其在流经中低渗油藏孔喉前后聚集-解聚集示意图；自适应聚合物与现用不同相对分子质量HPAM的可逆剪切(b)，拉伸流变(c)及注入性(d)对比[46]

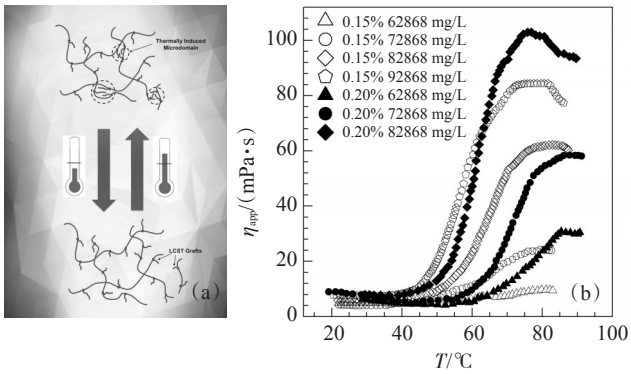

图3 (a)热增黏聚合物的作用机理[48];(b)不同矿化度下0.15%和0.2%双丙酮丙烯酰胺大单体与丙烯酰胺的二元共聚物的热增黏行为[51]

了该类聚合物在温度125°C和矿化度22×10⁴ mg/L的极端苛刻条件下的热增黏[59]。

除了应用于三次采油外,热增黏聚合物还可以用在滑溜水压裂液[60-61]、固井水泥浆[62-64]、蒸汽驱体系[65]以及恒流变钻井液[66-67]和堵漏材料中[68]。除了热增黏聚合物外,Chu等[69]还报道了棕榈基酰胺磺酸甜菜碱表面活性剂能在30～40°C之间发生可逆热胶凝。

4.3 盐度自适应聚合物

遇盐降黏是现有绝大多数水溶性聚合物的共性问题,但通过如下几种方式也可以实现盐增黏。一是两性离子聚合物的"反聚电解质"效应,这系列聚合物由于聚合物链上阴、阳离子的静电吸引,在纯水中线团收缩;加入无机盐后,静电吸引被屏蔽,聚合物线团膨胀,因此在宏观上显现出一定的盐增黏特性;但由于这类聚合物相对分子质量较低,盐增黏幅度极为有限。二是利用阴离子聚电解质和阳离子聚电解质形成复合物增黏。Zhang等[70]利用阳离子聚电解质和阴离子聚电解质形成复合物,通过优化两种聚电解质的比例,发现优化后的复合物的黏度随着盐含量的增加而增大(图4(a)),即使在饱和NaCl盐水中也能发挥携砂功能,在盐间页岩储层的压裂液稠化剂上表现出了应用潜力。

疏水缔合聚合物溶液也会表现出一定程度的盐增黏[71],随着无机盐含量的增大,溶剂极性增强,非极性的疏水基团间的分子间缔合进一步增强,因此宏观上表现出"盐增黏"特性(图4(b))。类似地,盐增黏聚合物在高于临界缔合浓度时,也会表现出盐增黏特性。Li等[72]基于此原理研制了基于热增黏聚合物的盐间页岩储层压裂液。作者团队[51]还发现基于双丙酮丙烯酰胺的非离子热增黏聚合物

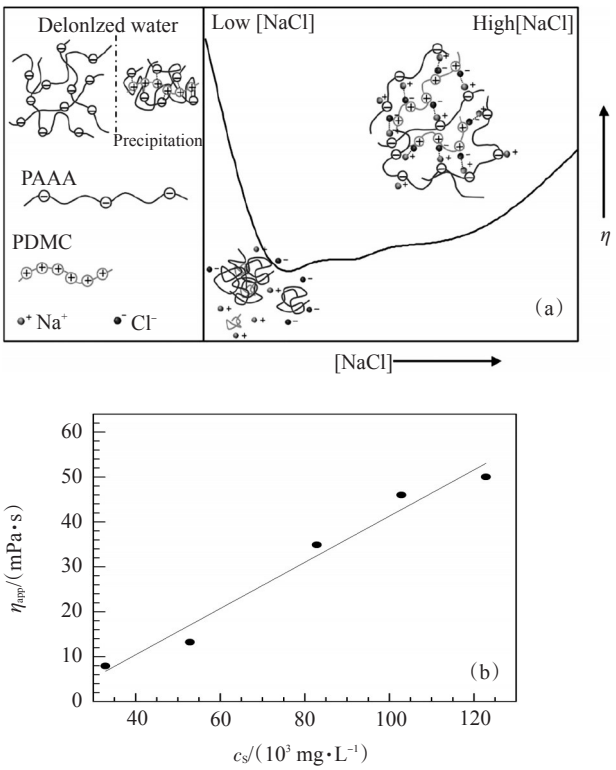

图4 (a)阳离子和阴离子聚电解质复合物的盐增黏行为及机理[70];(b)非离子热增黏聚合物的黏度随含盐量的变化[50]

的溶液黏度在85°C下随盐含量的上升而线性上升。

4.4 CO_2自适应黏弹性表面活性剂

超临界CO_2驱油或CO_2泡沫驱油过程中极易发生气窜。为了封堵CO_2的窜逸,作者团队先后构建了CO_2开关"拟双子表面活性剂"[73]、多胺表面活性剂[74]、超长链叔胺表面活性剂[75](图5(a))黏弹性体系。Li等[76]利用上述超长链叔胺表面活性剂增黏CO_2-水交替驱(WAG),在第二和第三个周期中,阻力系数明显上升(图5(b)),表明驱替过程的流度控制得到了改善。

4.5 pH自适应聚合物和黏弹性表面活性剂

油气开采用流体涉及到pH变化的主要是在酸化和ASP三元复合驱过程中。Sharma团队率先研究了系列pH敏感聚合物用于砾石充填[77]、调剖[78]、流度控制[79]的可能性。

作者团队利用芥酸构建了在pH 9.0和12.3之间可逆开关黏弹性表面活性剂体系[80],还利用疏水尾链为C22叔胺和马来酸胺构建了"拟双子表面活性剂"[81-82](图6(a)),发现该表面活性剂能在pH6.2和7.3之间实现零剪切黏度10万倍幅度的可逆调控(图6(b))。这些pH敏感的黏弹性体系有望用于酸

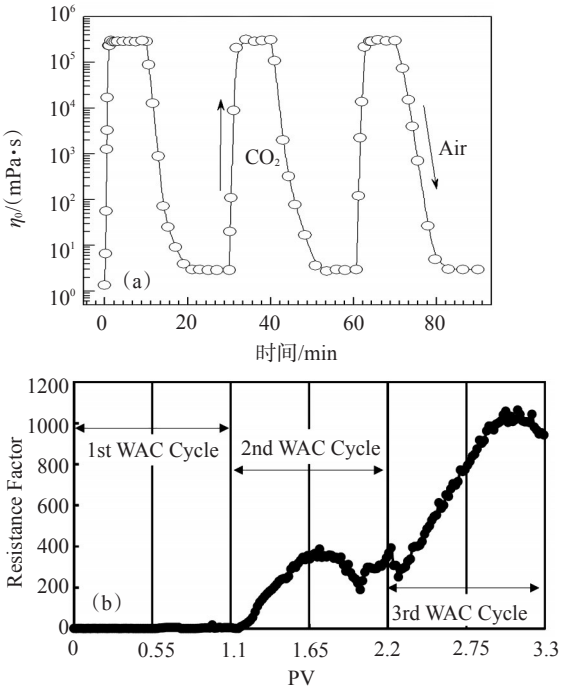

图5　(a)超长链叔胺水溶液在CO_2的刺激下黏度可增大20万倍[75];(b)超长链叔胺表面活性剂增黏CO_2-水交替驱,阻力系数明显上升[76]

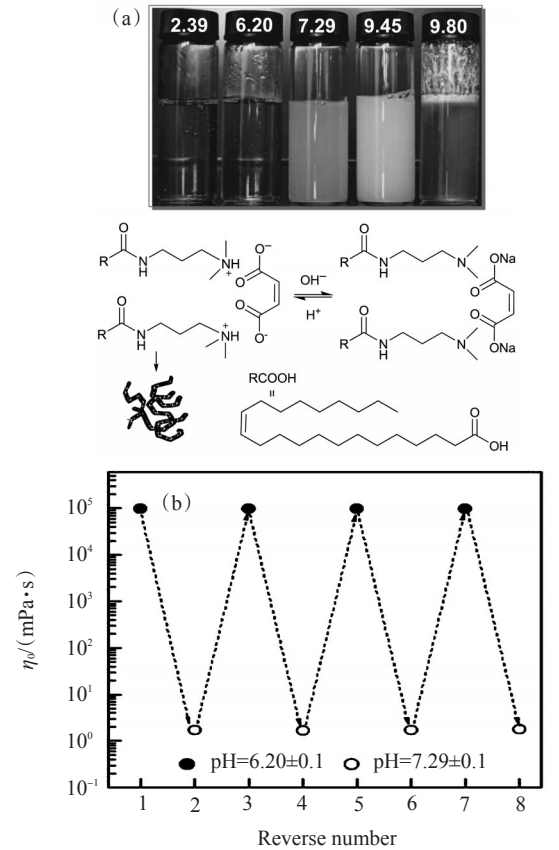

图6　(a)C22长链叔胺和马来酸形成pH刺激响应"拟双子表面活性剂"示意图及不同pH下的溶液外观[80];(b)"拟双子表面活性剂"溶液零剪切黏度在pH6.2和7.3之间可实现10万倍的可逆升高和降低[80]

液增稠剂和ASP三元复合驱后调剖剂的应用。

5　结论与展望

经过半个多世纪的发展,油田化学已成为油气开采的"硬核"科技,其不仅随着石油工程应用要求的发展而发展,也不断将化学、化工领域的新成果"嫁接"到石油工程的应用中。油田化学材料是油气开采不可或缺的关键材料,随着油气开采向低渗、致密、深海、高温、高盐等恶劣环境下的转移,现场应用对油田化学材料也提出了更高的要求。

自适应化学的出现为油田化学材料的研究提供了新思路,使油田化学材料的性能在使用环境下自发原位调控,以满足不同应用环节的具体要求。但这些材料规模化的应用还依赖于成本的下降以及在模拟作业环境下的性能的进一步研究。除此之外,绿色化学、超分子化学以及化学、化工领域出现的新设备也值得油田化学研究借鉴和应用。

参考文献:

[1] VETTER O J. Oilfield chemistry—A challenge for the industry [J]. J Petro Technol, 1972, 24(8): 994-995.

[2] WYLDE J. Technology focus: oilfield chemistry [J]. J Petro Technol, 2014, 66(9): 148-148.

[3] WYLDE J. Technology focus: oilfield chemistry [J]. J Petro Technol, 2015, 67(9): 150-150.

[4] WYLDE J. Technology focus: oilfield chemistry [J]. J Petro Technol, 2016, 68(9): 106-106.

[5] WYLDE J. Technology focus: oilfield chemistry [J]. J Petro Technol, 2017, 69(9): 91-91.

[6] WYLDE J. Technology focus: oilfield chemistry [J]. J Petro Technol, 2018, 70(9): 108-108.

[7] WYLDE J. Technology focus: oilfield chemistry [J]. J Petro Technol, 2019, 71(9): 93-93.

[8] WYLDE J. Technology focus: oilfield chemistry [J]. J Petro Technol, 2020, 72(9): 78-78.

[9] STAHL G A, SCHULZ D N. Water-soluble polymers for petroleum recovery [M]. Springer, Boston, 1988.

[10] BORCHARDT J K, YEN T F. Oil-Field Chemistry: Enhanced Recovery and Production Stimulation [M]. ACS Symp Ser 396. American Chemical Society, Washington D C, 1989.

[11] BOMGARDNER M M. Better chemistry flows to the oil and gas industry [J]. Chem Engin New, 2015, 93(15): 13-17.

[12] REYNOLDS M A. A technical playbook for chemicals and additives used in the hydraulic fracturing of shales [J]. Energy

Fuels, 2020, 34(12):15106 - 15125.

[13] https://rscspecialitychemicals.org.uk/previous-conferences/chemistry- in-the-oil-industry-series.

[14] COOKSON L, OGDEN P H. Chemistry in the Oil Industry VI: Recent Developments [M]. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1997.

[15] BALSON T, CARDDOCK H A, DUNLOP J, FRAMPTON H, PAYNE G, REID P. Chemistry in the Oil Industry VII: Performance in a Challenging Environment [M]. Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2001.

[16] LI L, YUAN X B, SUN J S, et al. Vital role of nanotechnology and nanomaterials in the field of oilfield chemistry [C]// International Petroleum Technology Conference, Beijing, China, March 26-28, 2013.

[17] JACOBS T. Reservoir-on-a-chip technology opens a new window into oilfield chemistry [J]. J Petro Technol, 2019, 71(1): 25-27.

[18] GIRO R, FILHO S P L, FERREIRA R N B, et al. Artificial intelligence-based screening of enhanced oil recovery materials for reservoir-specific applications [C]//Offshore Technology Conference, Rio de Janeiro, Brazil, October 29-31, 2019.

[19] 佟曼丽,陈大钧,姚晓. 油田化学[M]. 东营: 石油大学出版社, 1996.

[20] VETTER O J. Oil-field chemistry—a multi-billion dollar challenge [C]//SPE Oilfield Chemistry Symposium, Denver, Colorado, May 24-25, 1973.

[21] https://www.freedoniagroup.com/World-Oilfield-Chemicals.html.

[22] AINLEY B, CLOUSE D, HILL D, CATRETT M, KUBALA G. Specialty chemicals in the oilfield [J]. Oilfield Rev, 1997, 9(1): 26-39.

[23] MAITLAND G. Oil and gas production [J]. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2000, 5(5): 301-311.

[24] ZOVEIDAVIANPOOR M. Oil Field Chemicals-Ingredients in Petroleum Industry. In: Petroleum Chemicals—Recent Insight [M]. IntechOpen, 2019, DOI: 10.5772/intechopen.85957.

[25] 冯玉军. 智能软物质软材料在油气开采中的应用[C]//中国化学会第十五届胶体与界面化学会议, 武汉, 2015 年 7 月 17-21 日.

[26] DE GENNES P G. Soft matter [J]. Science, 256(5056): 495-497.

[27] OMASTONE E, BAGHERI M, GALAS C, et al. Redevelopment of the Cardium formation using fractured horizontal wells: reservoir engineering perspectives and early case histories [C]// the Canadian Unconventional Resources and International Petroleum Conference, Calgary, Alberta, October 19-21, 2010.

[28] SORBIE K S. Polymer-improved Oil Recovery [M]. CRC Press, Boca Rotan, 1991.

[29] VELA S, PEACEMAN D, SANDVIK E. Evaluation of polymer flooding in a layered reservoir with cross flow, retention and degradation [C]//The 49th Annual Fall Meeting of the Society of Petroleum Engineers of AIME, Houston, Texas, October 6-9, 1974.

[30] CHAUVETEAU G. Mobility control by polymers. In: Basic Concepts in Enhanced Oil Recovery Process [M]. BAVIÈRE M, Ed. Elsevier, London, 1991:43-87.

[31] FLETCHER A J P, FLEW S G, LAMB S P, et al. Measurement of polysaccharide polymer properties in porous media [C]//The SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, Anaheim, California, February 20-22, 1991.

[32] FRANÇOIS J, TRUONG N D, MEDJAHDI G, et al. Aqueous solutions of acrylamide-acrylic acid copolymers: stability in the presence of alkalinoearth cations [J]. Polymer, 1997, 38(25): 6115-6127.

[33] PENG S, WU C. Light scattering study of the formation and structure of partially hydrolyzed poly(acrylamide)/calcium(II) complexes [J]. Macromolecules, 1999, 32(3): 585-589.

[34] STUART M A C, HUCK W T S, GENZER J, et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials [J]. Nat Mater, 2010, 9(2): 101-113.

[35] 张志斌, 唐昌伟, 邱凯, 等. 生物医用智能高分子材料刺激响应性研究[J]. 生物医学工程学杂志, 2004, 21(5): 852-855.

[36] MURA S, NICOLAS J, COUVREUR P. Stimuli-responsive nanocarriers for drug delivery [J]. Nat Mater, 2013, 12(11): 991-1003.

[37] 任天斌, 侠文娟, 吴畏, 等. 刺激响应型聚合物前药[J]. 化学进展, 2013, 25(5): 775-784.

[38] 张玉翠, 王斌, 庄善学, 等. 智能给药系统研究进展——化学刺激响应性药物释放系统[J]. 甘肃联合大学学报(自然科学版), 2006, 20(4): 9-11.

[39] 张玉翠, 王斌, 李维民, 等. 智能给药系统研究进展——物理刺激响应性药物释放系统[J]. 甘肃联合大学学报(自然科学版), 2006, 20(6): 61-64.

[40] 冯玉军, 王毓, 鲁智勇, 等. 三次采油用水溶性聚合物:进展及挑战[J]. 合成化学, 2010, 18(S1): 197-201.

[41] LEHN J M. From supramolecular chemistry towards constitutional dynamic chemistry and adaptive chemistry [J]. Chem Soc Rev, 2007, 36(2): 151-160.

[42] LEHN J M. Perspectives in chemistry-aspects of adaptive chemistry and materials [J]. Angew Chem, 2015, 54(11): 3276-3289.

[43] LIU K, KANG Y T, WANG Z Q, et al. Reversible and adaptive functional supramolecular materials: "noncovalent interaction" matters [J]. Adv Mater, 2013, 25(39): 5530-5548.

[44] DELAMAIDE E, TABARY R, ROUSSEAU D. Chemical EOR in low permeability reservoirs [C]//the SPE EOR Conference at Oil and Gas West Asia, Muscat, Oman, March 31-April 2, 2014.

[45] 程杰成, 王德民, 吴军政, 等. 驱油用聚合物相对分子质量优选[J]. 石油学报, 2000, 21(1): 102-107.

[46] ZHANG Y, FENG Y J, LI B, et al. Enhancing oil recovery from low-permeability reservoirs with a self-adaptive polymer: A proof-of-concept study [J]. Fuel, 2019, 251: 136-146.

[47] ZHU R, FENG Y J, LUO P Y. Net contribution of hydrophobic association to the thickening power of hydrophobically modified polyelectrolytes prepared by micellar polymerization [J]. Macromolecules, 2020, 53(4): 1326-1337.

[48] SU X, FENG Y J. Thermoviscosifying smart polymers for oil and gas production: state of the art [J]. Chem Phys Chem, 2018, 19(16): 1941-1955.

[49] 冯玉军, 黄荣华, 张熙. 三次采油用热增黏水溶性聚合物研究进展[J]. 高分子通报, 2013(9): 96-106.

[50] HOURDET D, L'ALLORET F, AUDEBERT R. Reversible thermothickening of aqueous polymer solutions [J]. Polymer, 1994, 35(12): 2624-2630.

[51] 冯玉军, 鲁智勇, 王毓. 基于双丙酮丙烯酰胺热增黏聚合物的研究[J]. 油田化学, 2015, 32(4): 530-535.

[52] WANG Y, FENG Y J, WANG B Q, et al. A novel thermoviscosifying water-soluble polymer: synthesis and aqueous solution properties [J]. J Appl Polym Sci, 2010, 116(6): 3516-3524.

[53] LIU X L, WANG Y, LU Z Y, et al. Effect of inorganic salts on viscosifying behavior of a thermoassociative water-soluble terpolymer based on 2-acrylamido-methylpropane sulfonic acid [J]. J Appl Polym Sci, 2012, 125(5): 4041-4018.

[54] CHEN Q S, WANG Y, LU Z Y, et al. Thermoviscosifying polymer used for enhanced oil recovery: rheological behaviors and core flooding test [J]. Polym Bull, 2013, 70(2): 391-401.

[55] KAMAL M S, SULTAN A S, AL-MUBAIYEDH U A, et al. Rheological properties of thermoviscosifying polymer in high-temperature and high-salinity environment [J]. Can J Chem Eng, 2015, 93(7): 1194-1200.

[56] LI X E, XU Z, YIN H Y, et al. Comparative studies on enhanced oil recovery: thermoviscosifying polymer versus polyacrylamide [J]. Energy Fuels, 2017, 31(3): 2479-2487.

[57] WANG M M, SUN G, HAN P H, et al. Thermoviscosifying polymers based on polyether prepared from inverse emulsion polymerization [J]. J Appl Polym Sci, 2018, 135(39): 46696.

[58] ZHOU G W, WANG M M, SUN G, et al. Polyether-based thermoviscosifying polymers for enhanced oil recovery: emulsion versus powder [J]. Energy Fuels, 2020, 34(3): 2824-2831.

[59] LI S W, BRAUN O, LAUBER L, et al. Enhancing oil recovery from high-temperature and high-salinity reservoirs with smart thermoviscosifying polymers: A laboratory study [J]. Fuel, 2021, 288: 119777.

[60] CHEN H, LIU H Z, ZHANG S, et al. Smart thermoviscosifying polymer for improving drag reduction in slickwater hydrofracking [J]. Fuel, 2020, 278: 118408.

[61] DROCHON B, COUILLET I. Thermoviscoelastic system fluid and well treatment method: US 20070281869Al [P]. 2007.

[62] MAROY P, HOURDET D, L'ALLORET F, et al. Thermoviscosifying polymers, their synthesis and their uses in particular in the oil industry: EP 0583814A1[P]. 1993.

[63] 郭锦棠, 董美美, 于永金, 等. 温敏增稠固井水泥外加剂的合成与性能研究[J]. 天津大学学报(自然科学与工程技术版), 2016, 49(6): 597-602.

[64] XIA X J, GUO J T, CHEN D, et al. Hydrophobic associated copolymer as a wide temperature range synthetic cement retarder and its effect on cement hydration [J]. J Appl Polym Sci, 2017, 134(35): 45242.

[65] 赵赍. 热致可逆水基凝胶调剖封窜剂及其先导性现场试验[J]. 油田化学, 2008, 25(3): 214-217.

[66] ROJAS J C, BERN P, PLUTT L J, et al. New constant-rheology synthetic-based fluid reduces downhole losses in deepwater environments [C]//The 2007 Society of Petroleum Engineers Annual Technical Conference and Exhibition held in Anaheim, USA, November 11-14, 2007.

[67] SCHLEMMER R, PHOON G. A new generation associative polymer extends temperature stability of deepwater drilling fluid [C]//The International Petroleum Technology Conference held in Bangkok, Thailand, February 7-9, 2012.

[68] 王伟吉, 邱正松, 钟汉毅, 等. 页岩储层温敏型P(NIPAM-co-AA)/nano-SiO_2复合封堵剂的制备及特性[J]. 石油学报, 2015, 36(3): 378-384.

[69] CHU Z L, FENG Y J. Thermo-switchable surfactant gel [J]. Chem Commun, 2011, 47(25): 7191-7193.

[70] ZHANG Y, YIN H Y, FENG Y J. Oppositely charged polyelectrolyte complexes for high-salinity hydrofracking fluid [J]. Ind Eng Chem Res, 2019, 58(40): 18488-18497.

[71] FENG Y J, GRASSL B, BILLON L, et al. Effects of NaCl on steady rheological behaviour in aqueous solutions of hydrophobically modified polyacrylamide and its partially hydrolyzed analogues prepared by post-modification [J]. Polym Int, 2002, 51(10): 939-947.

[72] LI X, YIN H Y, ZHANG R S, et al. A salt-induced viscosifying smart polymer for fracturing inter-salt shale oil reservoirs [J]. Petrol Sci, 2019, 16(4): 816-829.

[73] ZHANG Y M, FENG Y J, WANG Y J, et al. CO_2-switchable viscoelastic fluids based on a pseudogemini surfactant [J]. Langmuir, 2013, 29(13): 4187-4192.

[74] ZHANG Y M, FENG Y J, WANG J Y, et al. CO_2-switchable wormlike micelles [J]. Chem Commun, 2013, 49(43): 4902-4904.

(下转第758页。to be continued on p.758)

Measuring Methods of the Interaction Force between Droplets in Emulsions

LI Ning[1,2], FANG Shenwen[1,2], LIU Shuai[1,2], DUAN Ming[1,2]

(*1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China; 2. Province Key Laboratory of Oil and Gas Field Applied Chemistry, Chengdu, Sichuan 610500, P R of China*)

Abstract: In-depth study of the interactions occurring between emulsion droplets is important to a range of applications from the food and pharmaceutical industries to oil recovery and mineral flotation. The traditional method of studying the stability of dispersion system is mainly based on the judgement of macroscopic properties of large number of particles. However, it is not mature to study the stability mechanism of emulsion by studying the interaction force between single droplets. The stability mechanism of emulsion can be directly elaborate by measuring the interaction force between monodisperse droplets. Based on the classic DLVO theory, the model of steric repulsion and depletion attraction, the surface force apparatus, atomic force microscope, total internal reflection microscope and optical tweezers were used to directly determine the interaction force between liquid and liquid interface. In this paper, the feasibility, principle and characteristic of the above measurement technologies applied to measure the interaction between droplets in emulsion were mainly reviewed, the advantage and disadvantage of different test methods for measuring the interaction force between droplets were compared, which provided reference for further research on the microscopic mechanism of emulsion stability.

Keywords: *emulsion*; *droplet*; *stability*; *interaction force*; *measurement method*; *review*

(上接第737页。continued from p.737)

[75] ZHANG Y M, CHU Z L, DREISS C A, et al. Smart wormlike micelles switched by CO_2 and air [J]. Soft Matter, 2013, 9(27): 6217–6221.

[76] LI D X, REN S R, ZHANG P F, et al. CO_2-sensitive and self-enhanced foams for mobility control during CO_2 injection for improved oil recovery and geo-storage[J]. Chem Eng Res Des, 2017, 120: 113–120.

[77] Al-ANAZI H A, SHARMA M M. Evaluation of a pH-sensitive polymer for gravel-packing operations [J]. SPE Drill Complet, 2002, 17(1): 27–35.

[78] Al-ANAZI H A, SHARMA M M. Use of a pH sensitive polymer for conformance control [C]//International Symposium and Exhibition on Formation Damage Control, Lafayette, Louisiana, February 20–21, 2002.

[79] KYOON C S, ERMEL Y M, BRYANT S L, et al. Transport of a pH-sensitive polymer in porous media for novel mobility-control applications [C]// SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, Tulsa, Oklahoma, USA, April 22–26, 2002.

[80] ZHANG Y M, HAN Y X, CHU Z L, et al. Thermally-induced structural transitions from fluids to hydrogels with pH-switchable anionic wormlike micelles [J]. J Colloid Interface Sci, 2013, 394: 319–328.

[81] CHU Z L, FENG Y J. pH-switchable wormlike micelles [J]. Chem Commun, 2010, 46(47): 9028–9030.

[82] FENG Y J, CHU Z L. pH-Tunable wormlike micelles based on an ultra-long-chain "pseudo" gemini surfactant [J]. Soft Matter, 2015, 11(23): 4614–4620.

Environmentally Self-Adaptive Oilfield Chemicals: A Literature Review

FENG Yujun

(*Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, P R of China*)

Abstract: After more than half a century's development, the oilfield chemical chemicals have become an indispensable materials for oil and gas production. However, the harsh oil and gas environment such as low permeability, high temperature and high salinity also poses new challenges to the research and development of organic oilfield chemical materials such as polymers and surfactants. The traditional "passive resistance" strategy cannot fully meet the requirements. In this paper, a new idea of "environmentally self-adaptive oilfield chemical materials" was proposed. Based on the author's own work, the principle, performance and potential of permeability adaptive polymer, temperature-adaptive polymer and surfactant, salinity-adaptive polymer, CO_2-adaptive viscoelastic surfactant and pH adaptive viscoelastic surfactant were introduced on principle, properties and potential applications. Finally, the future trend of environmentally adaptive materials used in oil and gas production was prospected.

Keywords: *oilfield chemicals*; *environmentally self-adaptive*; *stimuli-responsive*; *smart polymer*; *viscoelastic surfactant*; *review*