

ABSCHLUSSBERICHT FÜR DEN ZEITRAUM 1.10.84 - 31.07.87

ZUM F + E - VORHABEN PLE 03E - 6364 A/B ✓

Projektzeitraum: 1.10.84 bis 31.07.87

Projektleiter: Prof. Dr. W.-M. Kulicke

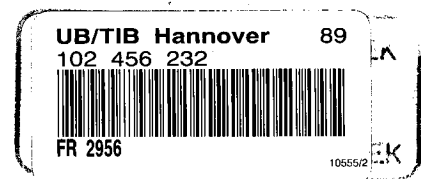
Projektbearbeiter: Dr. N. Böse

"SYNTHESE HOCHVISKOSER, SALZSTABILER POLYMERE UND AUFBAU
EINER KOMBINIERTEN SEC - LICHTSTREUPHOTOMETER - ANLAGE ZUR
QUANTITATIVEN CHARAKTERISIERUNG"

DOK. ERL.

Inhalt des Abschlußberichtes

- 1 Einleitung und Grundlagen
- 2 Synthese hochviskoser, salzstabiler Polymere
 - 2.1 Nichtionische Polyacrylamide einschließlich
N-substituierter Polyacrylamide
 - 2.2 Anionische Polyacrylamid-co-Acrylate
 - 2.3 Polyacenaphtylen
 - 2.4 Polyvinylsaccharide
 - 2.5 Hydroxyethylstärke
 - 2.6 Polyparacyclophane



- 3 *Bestimmung der molekularen Parameter und Lösungseigenschaften*
 - 3.1 *Maximumverhalten bei den Polyacrylamid-co-Acrylaten*
 - 3.2 *Alterung an wasserlöslichen Polymeren*
 - 3.3 *Einfluß und Bestimmung der Oberflächenspannung*
 - 3.4 *Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Viskosimetrie und Lichtstreuung*
- 4 *Aufbau einer kombinierten Ausschluß-Chromatographie (SEC) und Lichtstreuphotometer (LALLS) Anlage*
 - 4.1 *Experimentelles und Aufbau*
 - 4.2 *Ergebnisse zur Molmassenverteilung*
- 5 *Untersuchungen zum Fließverhalten*
 - 5.1 *Scherfließen in laminarer Strömung*
 - 5.2 *Dehnströmverhalten in einer porösen Modellschüttung*
- 6 *Vergleich der Polymere*

1. Einleitung und Grundlagen

Erdöl ist eine weltweit bedeutende Energiequelle; allerdings läßt sich absehen, daß bei einer weiteren Steigerung des jährlichen Erdölbedarfes der Weltbevölkerung diese Energiequelle unter Ausnutzung der mit bisherigen Technologien förderbaren Erdölreserven in ca. 70 Jahren erschöpft sein wird. Eine weitaus größere Menge ist aber mit konventioneller Fördertechnik nicht zugänglich und verbleibt in der Lagerstätte. Mit Hilfe von polymeren Fluthilfsmitteln ist eine Steigerung der Förderung möglich, wobei die Polymere selber ein Erdölprodukt sind. Zu ihrer Herstellung werden etwa 0.1% der Welterdölproduktion benötigt; die durch diese Fluthilfsmittel erreichbaren Ausbeuteverbesserungen liegen aber in geeigneten Lagerstätten bei 10 - 20%. Eine Steigerung der Welterdölproduktion durch verbesserte Fördertechnologien um ein Prozent reicht unter gegenwärtigen Aspekten zur Deckung des Bedarfes der Weltbevölkerung für weitere 1.7 Jahre.

Die oben erwähnte Ausbeuteverbesserung läßt sich nur erreichen, wenn die Viskosität des Polymeren eine Annäherung des Mobilitätsverhältnisses $M = (k_F \cdot \eta_O) / (k_O \cdot \eta_F)$ an den Wert 1 ermöglicht, und dies auch unter Lagerstättenbedingungen erhalten bleibt. Das heißt, daß das Polymer Stabilität gegen zwei- und mehrwertige Kationen, gegen hohe Temperaturen, gegen Scher- und vor allem Dehnkräfte, gegen mikrobiellen Abbau sowie gegen Adsorption an den Wänden des porösen Lagerstättengesteins aufweisen sollte. Für eine sinnvolle Anwendung in der erdölfördernden Industrie ist natürlich auch ein ökonomischer Aspekt für das Erreichen eines bestimmten Viskositätsniveaus erforderlich.

Aus diesem Grunde wurden im Rahmen dieses Projektes eine Reihe von Polymeren synthetisiert und in möglichst praxisnahen Untersuchungen auf ihre Tauglichkeit für den Einsatz als Fluthilfsmittel in der EOR getestet. Dazu wurden einerseits bekannte Polymerstrukturen untersucht um ein besseres Verständnis für das Verhalten während des Flutprozesses (poröse Medien) zu bekommen, andererseits wurden neue Monomere synthetisiert und daraus die entsprechenden Polymere polymerisiert, die aus theoretischen Gesichtspunkten vom Aufbau der Monomereinheit her eine Verbesserung der Fluteigenschaften in einem oder mehreren Punkten versprochen. Diese neuen Strukturen sind sowohl nichtionische Polymere sowie anionische und kationische Polyelektrolyte als auch Biopolymere und semisynthetische Polymere.

Bei den Messungen war es notwendig, die molekularen Parameter der untersuchten Polymere zu berücksichtigen. Dabei ergaben sich große Probleme

mit der Alterung hochmolekularer Polymere in wässriger Lösung, die sich in einem drastischen Viskositätsabfall im Zeitraum von wenigen Tagen zeigen kann. Auch das Maximumverhalten der anionischen Copolymere mußte berücksichtigt werden. Für die Untersuchung der Molmassenverteilung, die einen großen Einfluß auf die Brauchbarkeit eines zur EOR eingesetzten Polymeren hat, wurde eine kombinierte Ausschluß-Chromatographie (SEC) und Kleinwinkel-Laser-Lichtstreuanlage (LALLS) aufgebaut. Nur so war es möglich, einen Absolutwert der Verteilungsbreite zu messen. Einen wichtigen Aspekt bei den Untersuchungen stellte das Fließverhalten dar. Neben der Scherströmung ist beim Fließen in porösen Medien (Lagerstättengestein) ganz besonders die Dehnströmung von Bedeutung. Abschließend soll ein Vergleich verschiedener Polymere erfolgen.

2. Synthese hochviskoser, salzstabiler Polymere

Ziel des F + E - Vorhabens ist die Entwicklung von salzstabilen, temperaturstabilen und nicht an der Gesteinsoberfläche adsorbierenden Polymeren. Durch die Synthese einer neuen Polymerklasse mit steifer Hauptkette und voluminösen Seitengruppen (Paracyclophane und Acenaphtylene) soll eine starke Knäuelaufweitung, die mit einer Viskositätserhöhung einhergeht, erreicht werden. Beim Acenaphtylen sind keine freien CH_2 - Gruppen im "backbone" vorhanden. Durch Substitution an den Seitengruppen sollen maßgeschneiderte Monomereinheiten erhalten werden, die die Vorteile der starken Knäuelaufweitung durch $-\text{COO}^-$ -Gruppen und den Vorteil der hohen Salzstabilität (Me^{2+}) durch $-\text{SO}_3^-$ -Gruppen verbinden.

Außerdem wurden semisynthetische Polymere und Biopolymere synthetisiert und untersucht, da diese eine hohe Knäuelaufweitung zeigen.

2.1 Nichtionische Polyacrylamide einschließlich N-substituierter Polyacrylamide

Reines Polyacrylamid (PAAm) bildet in Lösung zwischen den Wasserstoffatomen am Stickstoff und dem Carbonyl-Sauerstoff intramolekulare Wasserstoff-Brückenbindungen aus, deren Bindungsstärke reine elektrostatische Wechselwirkungen übersteigt. Dies hat einen ausgeprägten Einfluß auf die Lösungsstruktur von PAAm. Beim Vergleich der Scherviskosität mit der komplexen Schwingungsviskosität läßt sich eine Abweichung von der COX--

MERZ-Regel beobachten, die auf Wechselwirkungen wie H-Brückenbindungen zurückzuführen ist. Besonders konnte aber gezeigt werden, daß PAAm beim Stehen in Lösung im Verlauf von Tagen einer Konformationsänderung unterliegt, die auf eine intramolekulare Änderung der Knäuelgestalt zurückgeführt wurde und sich in einer teilweise drastischen Viskositätserniedrigung äußert. Dieser Vorgang wird als Alterung bezeichnet. Um diesem unerwünschten Effekt zu begegnen, wurden Polymere synthetisiert, deren Wasserstoffatome am Stickstoff durch aliphatische Kohlenwasserstoff-Reste teilweise oder ganz substituiert wurden. Zur Polymerisation kamen N-Isopropyl-Acrylamid (IpAm) sowie N,N-Dimethyl-Acrylamid (DMAm) (Abb. 1). Die Monomere wurden in Wasser radikalisch polymerisiert, wobei als Initiator das Red/Ox-System Natriumbisulfit/Ammoniumperoxodisulfat bei ca. 2-4°C angewendet wurde. Der Umsatz wurde auf maximal 40% begrenzt, um Nebenreaktionen zu vermeiden. In der industriellen Fertigung kann das nicht umgesetzte Monomer zurückgewonnen werden.

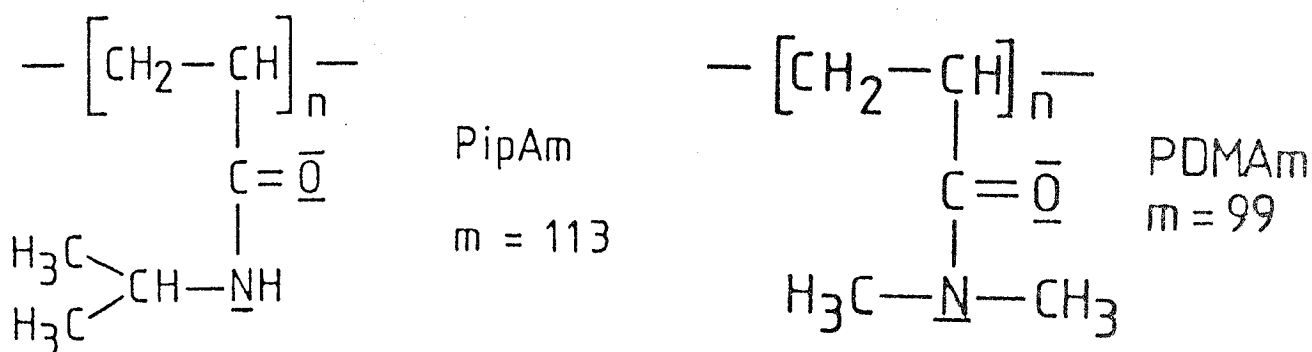


Abb. 1
Stickstoff-substituierte Polyacrylamide

Ausgefällt wurde Polyisopropylamid durch Erhitzen der Reaktionslösung auf ca. 70°C, da dieses Polymer eine thermodynamische Mischungslücke zeigt. Das Polydimethylacrylamid wurde erst in kaltem Aceton angefällt und in Diethylether ausgefällt.

2.2 Anionische Polyacrylamid-co-Acrylate

Ein häufig diskutiertes und auch angewendetes Polymer ist partiell verseiftes Polyacrylamid, welches genaugenommen als Polyacrylamid-co-acrylat bezeichnet werden muß. Die Lösungskonformation dieses Polymeren ent-

spricht der eines durch elektrostatische Abstoßung der gleichsinnigen Ladungen aufgeweiteten, statistischen Knäuels.

Die Polyelektrolyte wurden in einer polyanalogen Umsetzung aus PAAM gewonnen, da nur so sichergestellt ist, daß mehrere unterschiedliche Verseifungsgrade bei der gleichen Polymerisationsgradverteilung untersucht werden können.

Die unterschiedlichen Verseifungsgrade erreicht man dadurch, daß man das reine PAAM unter milden basischen Bedingungen verseift und so ohne weitere Reaktion an der Hauptkette ein Copolymeres mit konstantem P_w/P_n erhält. Mit dieser Methode ist der Copolymerisationsgrad allerdings auf 33 Mol% AAM beschränkt. Um höhere Verseifungsgrade zu erhalten und trotzdem Seitengruppenreaktionen zu vermeiden, wurde eine PAAM-Probe bei Raumtemperatur in mehreren Schritten bis zu einem Gehalt von 36 Mol% AAM verseift. Dies war die Ausgangsprobe, um Copolymere mit weniger als 36 Mol% AAM mit Hilfe saurer Verseifung herzustellen. Die saure Hydrolyse wurde in weniger als drei Tagen unter Stickstoffatmosphäre mit HCl in Gegenwart von Salz durchgeführt und durch schnelles Abkühlen beendet. Um den pH-Wert auf pH 9 einzustellen, fügte man 1N NaOH hinzu und fällte das Copolymer in Methanol aus. Nach wiederholtem Ausfällen in Methanol wurde es mehrmals gewaschen und anschließend gefriergetrocknet. So wurden Verseifungsgrade bis herunter zu 3.7 Mol% Restamidgehalt erhalten.

2.3 Polyacenaphtylen

Des weiteren wurden Versuche unternommen, Acenaphtylen zu polymerisieren, da dieses Polymer in Hinblick auf die geforderten Eigenschaften mit steifer Hauptkette und voluminösen Seitengruppen gute Voraussetzungen mitbringt.

Das Monomer (EGA-Chemie) wurde der thermischen Substanzpolymerisation unterworfen, da hierbei die höchsten Molmassen erreicht wurden. Die Polymerisation wurde bei einer Temperatur von 100°C ausgeführt; diese liegt nur knapp über dem Schmelzpunkt des Monomeren. Dieses sollte die zu erwartenden Molmassen so hoch wie möglich halten. Ein radikalischer Initiator wurde nicht zugesetzt. Es zeigt sich, daß nach einer Reaktionsdauer von 24 bis 120 Stunden das Acenaphtylen unter Sauerstoffausschluß polymerisierte und anschließend in Benzol gelöst werden konnte. Das Polymer wurde durch Ausfällen in Methanol in Form von weißlichen Flocken erhalten. Die Umsatz--Zeit-Kurve der Polymerisation ist in Abb. 2 gezeigt.

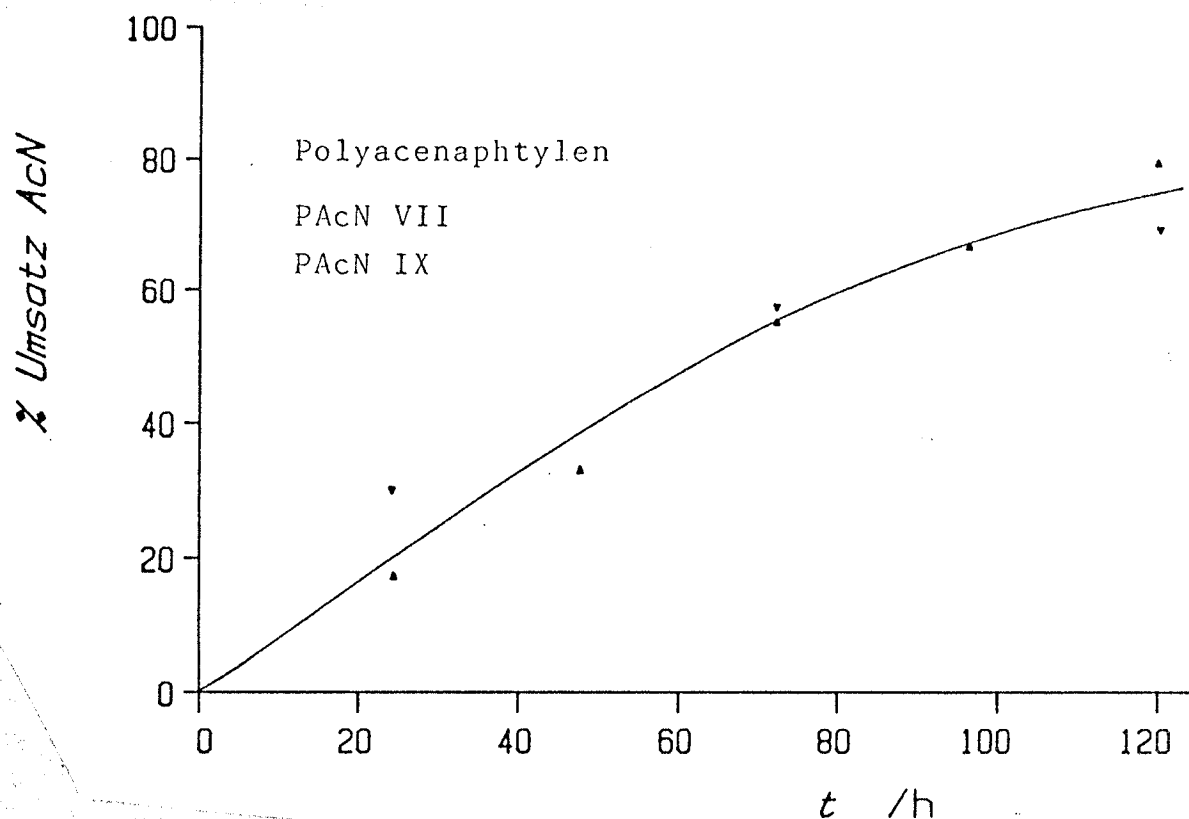


Abb. 2

Umsatz von Acenaphtylen (AcN) zu Polyacenaphtylen über die Reaktionsdauer.

2.4 Polyvinylsaccharide

Von den möglichen semisynthetischen Polymeren versprechen solche mit synthetischer Hauptkette und Saccharid-Seitengruppen die höchste Viskosität durch eine hohe Knäuelaufweitung bei gleichzeitiger Stabilität gegen mikrobiellen Abbau. Die dichte Besetzung längs der Kette mit Saccharidseitengruppen könnte - aus sterischen Gründen - eine Kettenversteifung und damit eine Knäuelaufweitung bewirken. Die Möglichkeit der H-Brückenbildung über die an den Zuckergruppen vorhandenen OH-Gruppen kann eine günstige Voraussetzung für energetische intermolekulare Wechselwirkungen sein. Diese sind für das Erreichen sehr großer Viskositäten von hoher Bedeutung.

Derartige Polymere wurden auf der Basis von Glucose synthetisiert. Durch Umsetzung von Glucose mit Aceton wurde unter saurer Katalyse die 1.2;5.6-Diisopropyliden-glucose hergestellt (Abb. 3). Diese wurde in Pyridin gelöst, bei 65°C mit Methacrylsäureanhydrid umgesetzt und durch doppelte Destillation gereinigt (Ausbeute 65%). Die Polymerisation dieses Monomeren wurde in Benzol mit AIBN als Initiator durchgeführt.

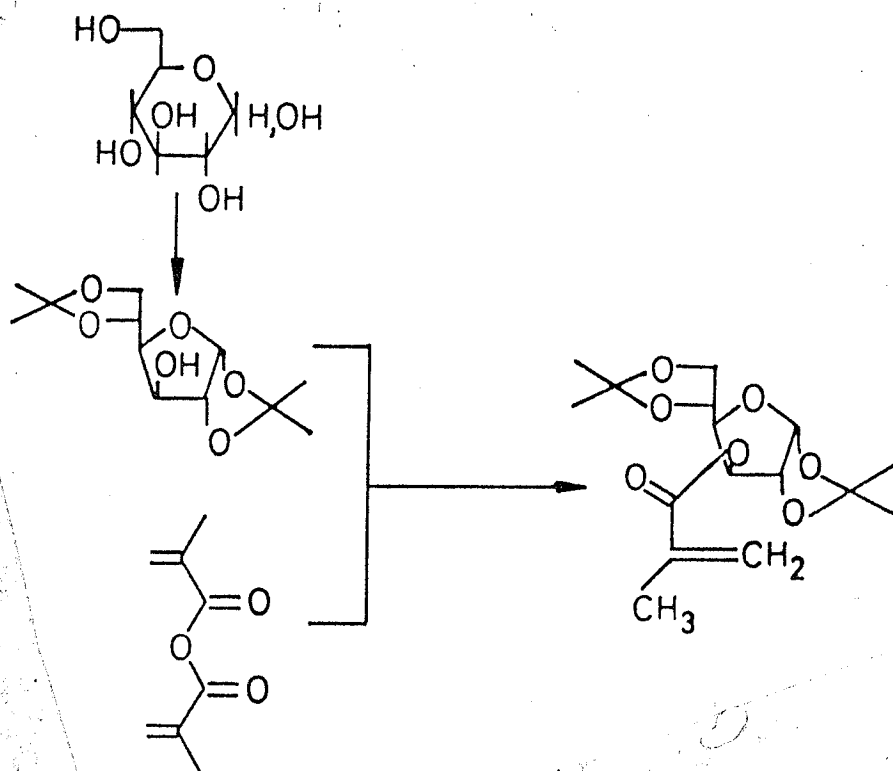


Abb. 3
Reaktion von Glucose zur 1,2;5,6-Diisopropyliden-glucose

Die Überführung der erhaltenen Polymere erfolgte durch Abspaltung der Schutzgruppen mit Ameisensäure. Diese Abspaltung erfolgte quantitativ, ohne daß die Estergruppen dabei angegriffen wurden (Abb. 4).

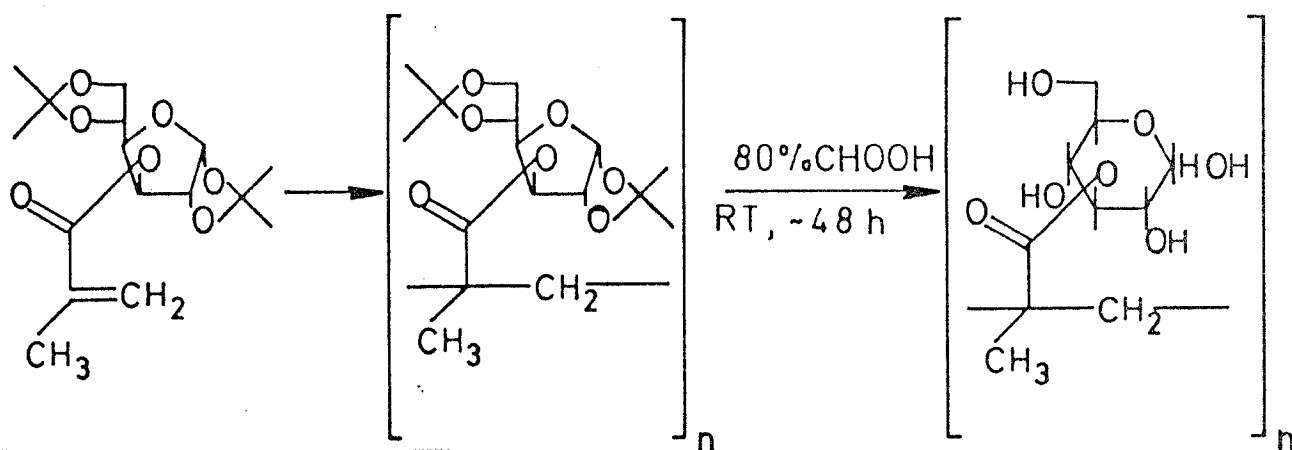


Abb. 4
Abspaltung der Schutzgruppen in Ameisensäure

Als eine bessere Polymerisationstechnik für das verwendete Monomer stellte sich die Emulsionspolymerisation heraus. Die nach Abspaltung der Schutzgruppen erhaltenen Polymere sind vollkommen wasserlöslich und zeigen in Wasser und in 5%iger NaCl-Lösung fast die gleichen Viskositätseigenschaften.

2.5 Hydroethylstärke

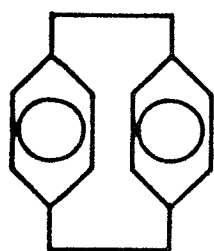
Hydroxyethyl-Stärke (HES) ist ein Biopolymer, das durch Hydrolyse aus Wachsmais-Stärke gewonnen werden kann. Das hydrolysierte Produkt ist vollständig und gelfrei löslich. Es wird bislang hauptsächlich in der Medizin eingesetzt, wo es als sogenannter Plasmaexpander bei bestimmten Krankheitsbildern zur Stützung des Blutplasmas eingesetzt wird. Es ist daher auch kommerziell erhältlich.

Die HES wurde als Vertreter der Biopolymere untersucht, da die erzielte Viskosität in Relation zum Preis recht hoch ist. Es ist jedoch möglich, daß sie mikrobiell abgebaut wird.

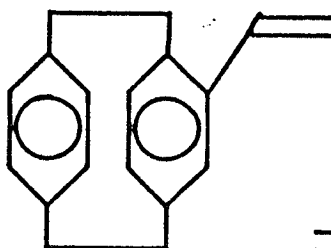
2.6 Paracyclophane

Die Synthese der Paracyclophane in Zusammenarbeit mit Prof. HOPF beginnt bei der Synthese des Monomeren. Ausgehend vom Handelsprodukt [2.2]paracyclophan (3) (Parylene N, Merck, Darmstadt) wurde durch Formylierung zum Aldehyd und durch anschließende Wittig-Reaktion zum Monomer 4-Vinyl-[2.2]paracyclophan (1) nahezu vollständig umgesetzt. Andere Synthesewege ergaben große Mengen an Nebenprodukten, die durch chromatographische Aufarbeitung abgetrennt werden mußten. Bei den hier benötigten Mengen und in Hinsicht auf rationelle Produktion wurden diese Synthesewege verworfen. Die Synthese von 4,12-Divinyl-[2.2]paracyclophan (2) wurde ausgehend von 1,2,4,5-Hexatetraen und Propinal in Angriff genommen, und liefert über mehrere Zwischenstufen das Monomer (2) mit einer Ausbeute von 21%. Weitere Synthesewege wurden eingeschlagen, konnten aber die Ausbeute nicht steigern. Da eine Polymerisation von (2) mit Sicherheit zu vernetzten Produkten führen wird, wurden erste Polymerisationsversuche mit (1) durchgeführt.

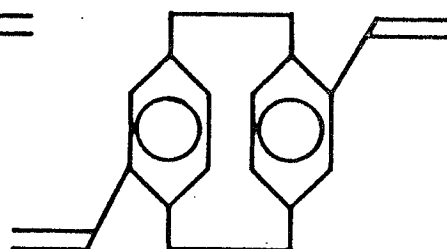
Da keine Polymerisationserfahrungen mit diesem Monomeren vorlagen, wurde in Anlehnung an die Polymerisation von Styrol gearbeitet.



3



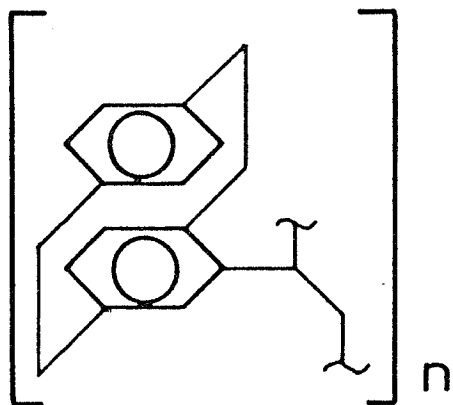
1



2

Für die Polymerisation von Polyvinyl-[2.2]paracyclophan (4) wurde zuerst eine Lösungspolymerisation in Toluol versucht, als Initiator kam 2,2'-Azobisisobutyronitril (AIBN) zur Anwendung. Größte Sorgfalt wurde auf die Absolutierung der verwendeten Lösungsmittel, die Reinheit des Monomeren und die Sauerstofffreiheit des Polymerisationsansatzes gelegt. Trotz mehrerer Versuche mit unterschiedlichen Monomer- und Initiatorkonzentrationen wurde auf diesem Wege kein Polymer erhalten.

Da das Monomer einen niedrigen Schmelzpunkt hat, wurden weitere Versuche als Substanzpolymerisation durchgeführt. Bei Reaktionstemperaturen von 80-100°C und Reaktionszeiten von 5.5 bis 9 Stunden wurde auf diese Weise das gewünschte Polymer in 40 bis 50%iger Ausbeute erhalten. Es erschien als nicht sinnvoll, eine höhere Ausbeute anzustreben, da aus bisherigen Erfahrungen angenommen werden mußte, daß bei sehr hohen Ausbeuten Nebenreaktionen auftreten können. Das Produkt ist gut löslich in Dichlormethan, Chlorbenzol, Benzol und Cyclohexanon. Löseversuche in Toluol führten zu getrübbten, nicht rückstandsfreien Lösungen. Der mittlere Zersetzungspunkt der Polymere lag bei 260°C.



4 Polyvinyl-[2.2]paracyclophan

3. Bestimmung der molekularen Parameter und Lösungseigenschaften

3.1 Maximumsverhalten bei den Polyacrylamid-co-Acrylaten

Eine der Möglichkeiten, das Knäuelvolumen und damit die Viskosität eines gegebenen Polymeren zu vergrößern, besteht in der Einführung ionischer Gruppen. Dies kann mit einer Copolymerisation eines nichtionischen mit einem ionischen Monomeren erreicht werden. Solcherart hergestellte Copolymere gestatten jedoch keine Untersuchungen in Abhängigkeit des Anteils ionischer Gruppen, da die Kettenlänge und damit der Polymerisationsgrad und die Polymerisationsgradverteilung bei verschiedenen Polymerisationen nicht konstant bleibt. Es wurde daher eine polymeranaloge Umsetzung an einem nichtionischen Basispolymer durchgeführt. So lassen sich durch unterschiedlich lange Verseifung eines Polyacrylamides in alkalischer Lösung Polyacrylamid-co-acrylate mit einem Anteil anionischer Gruppen von 0 bis 67 Mol% herstellen. Höhere Verseifungsgrade sind auch bei erheblich längeren Reaktionszeiten nicht möglich. Beim Wechsel der Reaktionsbedingungen zur sauren Verseifung konnte der restliche Bereich von 67 bis 96 Mol% Acrylatgruppen erreicht werden. Der STAUDINGER-Index durchläuft in diesem Bereich ein deutliches Maximum bei 67 Mol% Acrylatgehalt. Dies ist durch die bei der alkalischen Verseifung überwiegend ausgebildeten Dreiergruppen *Säure-Amid-Säure* bedingt, die durch eine starke interne Stabilisierung über Wasserstoffbrückenbindungen ein Maximum an Unflexibilität und damit ein Maximum an Knäuelaufweitung bewirken. Das eingeschlossene Amid ist durch die umgebenen Säuregruppen vor Verseifung geschützt. Bei der sauren Weiterverseifung gilt dies nicht mehr und die Dreiergruppen und damit die starke Knäuelaufweitung werden zerstört. Diese Befunde konnten ^{13}C -NMR-Spektroskopisch bestätigt werden.

3.2. Alterung von wasserlöslichen Polymeren

Sehr viele Polymere für die Anwendung in der tertiären Erdölförderung zeigen in wässriger Lösung eine zeitabhängige Veränderung der Viskosität, die als Alterung bezeichnet wird. Das rheologische Verhalten kann sich in diesem Zeitraum vollständig verändern. Abbildung 5 gibt einen Überblick über mögliche Alterungsmechanismen.

Biologische Alterungsmechanismen beobachtet man bei Biopolymeren wie

z.B. Polysacchariden (Xanthan, Hydroxyethylcellulose etc.). Es konnte gezeigt werden, daß eine Reihe von Bakterien, die in Ölfeldwässern vorkommen, die Xanthankette unter anaeroben Bedingungen angreifen und zerstören können. Daraus resultiert ein drastischer Viskositätsverlust. Aus diesem Grunde sind Versuche mit Polymeren unternommen worden, die eine synthetische Hauptkette und die synthetischen Seitengruppen von Biopolymeren haben (Polyvinylsaccharide). Diese zeigen gute Beständigkeiten gegen mikrobiellen Angriff.

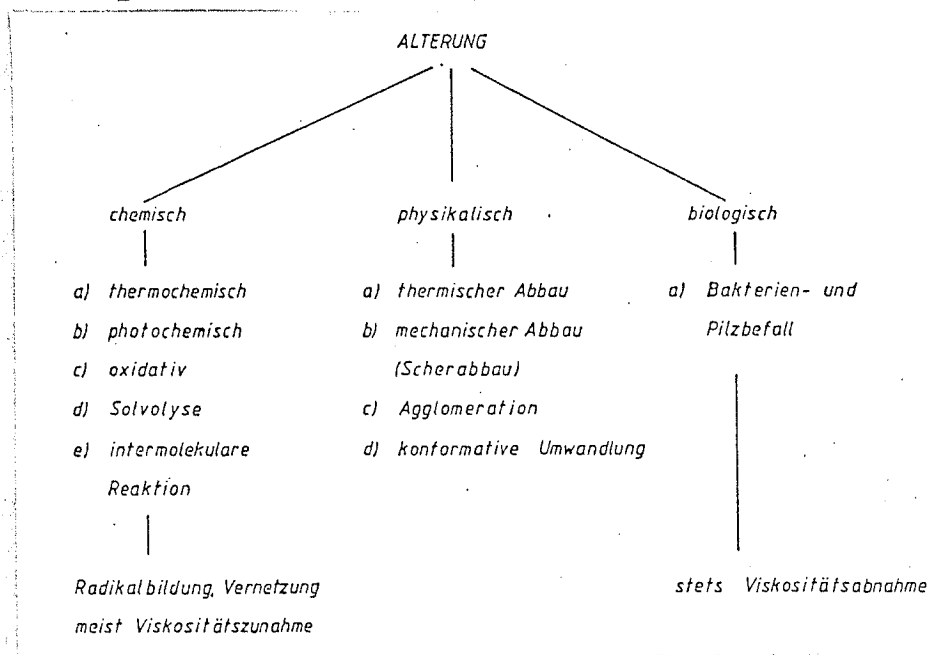


Abb. 5:
Überblick über chemische, physikalische und biologische Alterungsmechanismen.

Chemische Alterung kann zu einer Änderung der Struktur eines Polymeren z.B. durch Hydrolyse oder zu Kettenbruch über Radikalreaktionen führen. Besonders bei der Anwesenheit des Diradikals Sauerstoff unter dem Einfluß von höheren Temperaturen kann eine Vernetzung oder ein Kettenabbau eintreten.

Am meisten ist die physikalische Alterung untersucht. Abbildung 6 zeigt, daß sowohl eine Viskositätserhöhung als Folge von einer Assoziation mehrerer Moleküle als auch eine Viskositätserniedrigung mit zunehmender Lagerdauer eintreten kann. Beide Verhaltensweisen beobachtet man nur in wäßriger Lösung, nicht aber in organischen Lösungsmitteln.

Das letztere Verhalten zeigt Polyacrylamid und in stärkerem Maße Polyacrylamid-co-acrylat oberhalb einer kritischen Molmasse. Das Verhalten läßt sich als Konformationswechsel beschreiben, der mit einer Umorientierung der Wasserstoff-Brückenbindungen einhergeht.

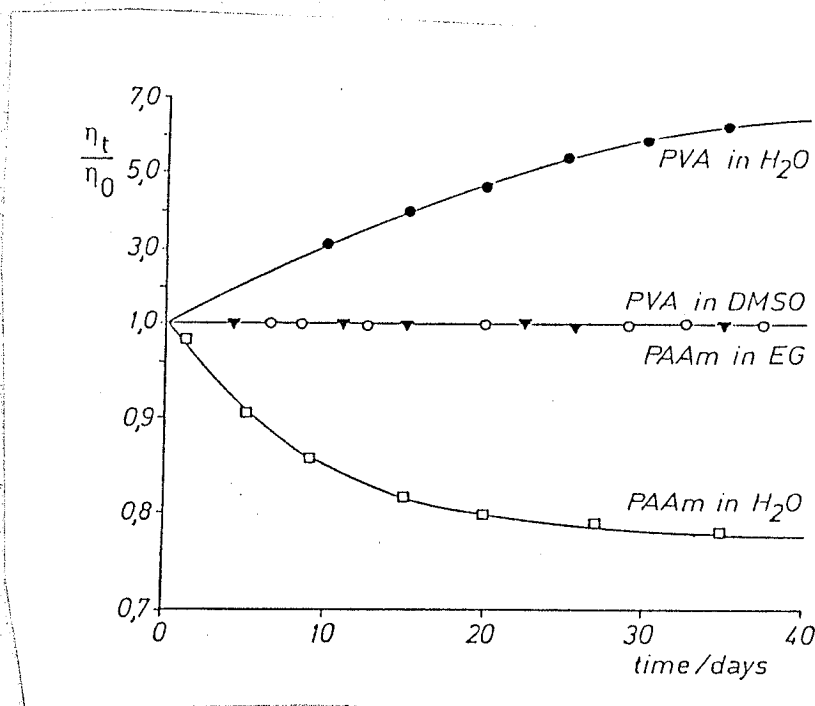


Abb. 6:

Lösungsviskosität von Polyvinylalkohol und Polyacrylamid in wäßrigen und nicht-wäßrigen Lösungsmitteln als Funktion der Lagerdauer.

Kettenbruch wurde jedenfalls durch Molmassenbestimmung mittels Lichtstreuung eindeutig ausgeschlossen. Da diese Alterung auch in der ruhenden Lösung unter sterilen Bedingungen unter Ausschluß von Licht gefunden wurde, sind keine äußeren Einflüsse für dieses Verhalten verantwortlich. Polymere, in denen die Möglichkeit zur Ausbildung von H-Brücken vermindert oder unmöglich ist, zeigen verminderte oder keine Alterung. Dies wurde an zwei mono- und di-N-substituierten Derivaten des Polyacrylamides gezeigt. Die physikalische Alterung ist außerdem vom Lösungsmittel abhängig. So ist die Alterung in reinem Wasser stärker als in wäßrigen Salzlösungen; bei Zusatz von 2% 2-Propanol kann sie ganz unterdrückt werden.

3.3 Einfluß und Bestimmung der Oberflächenspannung

Die bisher betrachteten Polymere führen überwiegend durch eine Erhöhung der makroskopischen, arealen Verdrängung zu einer Mehrentölung. Eine weitere Steigerung könnte durch die Verbesserung der mikroskopischen Verdrängung erreicht werden. Dies ist nur möglich, wenn die Grenzflächenspannung zwischen Flutwasser und Öltröpfchen gesenkt werden kann, d.h. daß es durch Herabsetzen der Grenzflächenspannung möglich ist, eine verbesserte, mikroskopische Verdrängung zu erreichen, wobei im Gegensatz zum Tensidfluten, bei dem die Einphasigkeit erreicht werden muß, hier trotz

bleibender Mehrphasigkeit Öltropfen besser durch Verengungen gefördert werden (PUSCH). In Abbildung 7 ist dargestellt, wie ein Öltropfen bei herabgesetzter Grenzflächenspannung Öl/Polymerslug eine Verengung in dem porösen Lagerstättengestein passieren kann.

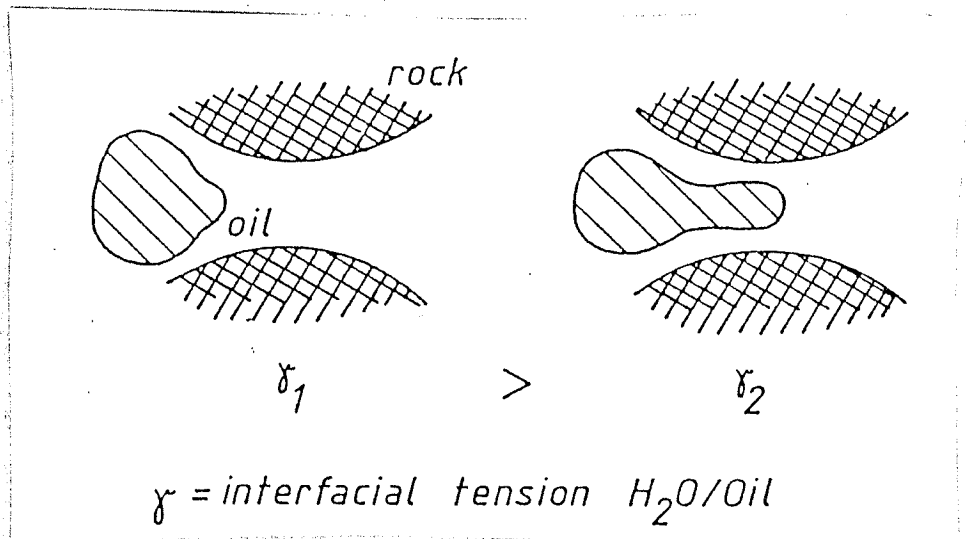


Abb. 7:

Schematische Darstellung der Entölung eines porösen Lagerstättengesteins mit einem polymerhaltigen Fluthilfsmittel: links bei normaler Grenzflächenspannung zwischen Öl und Polymerlösung, rechts bei verminderter Grenzflächenspannung. Rechts wird der Öltropfen durch die Verengung gefördert werden, links nicht.

Um den Schluß von der Oberflächenspannung auf die Grenzflächenspannung zu ermöglichen, wurden auch Messungen der Grenzflächenspannung von verdünnten Polymerlösungen gegen Paraffinöl durchgeführt. Neben den in einem Zwischenbericht gezeigten Messungen an N-substituierten Polyacrylamiden sind hier Messungen an der bereits erwähnten Hydroxyethyl-Stärke im Vergleich zu anderen Biopolymeren gezeigt. Die N-substituierten Polyacrylamide und hier besonders die Poly-N-Isopropyl-Acrylamide zeigen zwar eine besonders geringe Oberflächenspannung, sind aber nicht bei höheren Temperaturen einsetzbar, da hier eine thermodynamisch begründete Entmischung eintritt.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse für die Biopolymere und das halbsynthetische Polyvinylsaccharid. Die Werte wurden mit einem Interfacialtensiometer nach Lecomte du Nouy gemessen und sind auf Wasser korrigiert. Die Werte für die Grenzflächenspannung schwankten recht stark. Sie weisen auch einen etwas anderen Gang auf, als die Werte für die Oberflächenspannung. Lediglich das Xanthan, welches auch die höchste Oberflächenspannung hat, hat

auch die höchste Grenzflächenspannung.

	Wasser	Xanthan	HES	Schizo- phyllan	Polyvinyl- saccharid	
$10^3 \cdot \sigma$	72.8	67.44	56.06	63.74	57.81	$/(N \cdot m^{-1})$
$10^3 \cdot \gamma$	36.4	41.2	36.1	35.8	38.7	$/(N \cdot m^{-1})$

Tabelle 1

Oberflächenspannung σ sowie Grenzflächenspannung γ gegen Paraffinöl für eine Reihe von Biopolymeren und das halbsynthetische Polyvinylsaccharid in jeweils 0.1 Gew.% iger Lösung in Wasser.

Sie sollten daher mit einer anderen als der Ringmethode überprüft werden, da diese Methode aufgrund der starken Schwankung der Meßergebnisse für die Grenzflächenspannung nicht sehr geeignet erscheint. Es werden daher besonders für die Grenzflächenspannung bessere Meßmethoden erarbeitet werden und weitere Messungen durchgeführt werden.

3.4 Zusammenfassung der Ergebnisse aus der Viskosimetrie und Lichtstreuung

Als Laborparameter für die Effizienz eines Polymeren für den Einsatz als Flutwasserzusatz in der EOR dient die Scherviskosität in wäßriger Lösung. Dieser Wert hat einen direkten Einfluß auf das Mobilitätsverhältnis. Als Einflußgrößen auf die Scherviskosität sind zu nennen:

- Konzentration
- Molmasse
- Lösungskonformation
- chemische Natur

Eine Erhöhung der Konzentration und/oder der Molmasse, eine Veränderung in der Lösungskonformation oder eine Veränderung der chemischen Natur z.B. mit voluminösen Seitengruppen führt immer zu einer ansteigenden Scherviskosität.

In einer tabellarischen Übersicht (Tabelle 2) sollen hier die hergestellten Polymere mit ihren Molmassen und den erzielten Viskositäten zusammenge-

stellt werden. Es ist jedoch bei weitem nicht nur die Viskosität, die ein Polymer als geeignet für die EOR ausweist. Vorhergehende Betrachtungen zeigten, daß sehr viele andere Parameter wie Stabilität, Grenzflächenspannung mit in die Betrachtung einbezogen werden müssen.

Polymer	Gewichtsmittel der Molmasse g/mol	Viskosität bei Konzentration oder Staudingerindex mPa·s bei g/cm ³ oder cm ³ /g
Polyacrylamid (PAAm)	0.5·10 ⁶	1,2 bei 1·10 ⁻³ (0,1%)
	1.7·10 ⁶	2 bei 1·10 ⁻³
	6.9·10 ⁶	4,1 bei 1·10 ⁻³
	"	10 bei 2·10 ⁻³ (0,2%)
Poly-N-isopropyl-acrylamid (PipAm)	2.3·10 ⁶	[η] = 410
	5.2·10 ⁶	[η] = 821
Poly-N,N-dimethylacrylamid (PDMAm)	3.3·10 ⁶	[η] = 388
	218 000	[η] = 51
Polyacenaphtylen (PacN)	335 000	[η] = 42.3
	600 000	[η] = 51.8
	700 000	[η] = 56.0
Poly-vinyl-[2,2] paracyclophan	39 000	[η] = 10
Polyvinylsaccharide: Poly-N-Methacrylamido- D-glucosamin	4.3·10 ⁶	[η] = 158
	8.47·10 ⁶	[η] = 220
Poly-l-Acrylamido- l-desoxy-glucitol	7·10 ⁶	[η] = 297

Tab. 2:
Viskosität bzw. STAUDINGER-Index [η] für verschiedene Polymere mit unterschiedlichen Molmassen.

4. Aufbau einer kombinierten Ausschluß-Chromatographie (SEC)- und Lichtstreuophotometer (LALLS) Anlage

4. Experimentelles und Aufbau

Die absolute Bestimmung der Molmassenverteilung ist nur möglich, wenn die Eichbeziehung nicht mit Standardpolymeren aufgestellt wird, sondern die Molmasse ständig mit einer Absolutmethode überwacht wird. Werden neue Polymer-Lösungsmittelsysteme untersucht, ist die Absolutbestimmung überhaupt die einzige Möglichkeit, Verteilungsfunktionen zu erhalten, weil keine engverteilten Standards zur Verfügung stehen. Als Absolutmethode bietet sich die Kleinwinkel-Laser-Lichtstreuung (LALLS) an, weil die Information über die Molmasse sofort als Funktion der Streulichtintensität erhalten werden kann. Bei dem sehr kleinen Winkel (ca. 0.007 rad) erübrigt sich die Berücksichtigung eines Molekülformfaktors auch bei Molekülen, die größer als ca. $\lambda/20$ sind. Berücksichtigt man ferner, daß die momentane Konzentration in der Lichtstreuizelle klein bleibt, damit eine Wechselwirkung zwischen zwei Polymermolekülen vernachlässigt werden kann, so läßt sich die ZIMM-DEBYE-Gleichung nach dem zweiten Glied abbrechen, in dem nur der zweite Virialkoeffizient A_2 vorkommt, der die Wechselwirkungen zwischen einem Polymermolekül und einem Lösungsmittelmolekül beschreibt. Bei höheren Konzentrationen müßte der dritte Virialkoeffizient A_3 im dritten Glied der ZIMM-DEBYE-Gleichung berücksichtigt werden. Für organische Systeme wie z.B. Polystyrol in Toluol läßt sich A_3 sogar recht einfach über eine empirische Beziehung von FLORY berechnen. In diesem Fall aber lassen sich die Molmassen aus der verkürzten ZIMM-DEBYE-Gleichung berechnen:

$$\frac{k \cdot c}{R_\theta} = \frac{1}{M_w} + \frac{2 \cdot A_2}{RT} \cdot c \quad (1)$$

$$\text{mit } k = [4 \cdot \pi^2 \cdot n_0^2 / (\lambda^4 \cdot N_L)] \cdot (dn/dc)_\mu^2 \quad (2)$$

für vertikal polarisiertes Primärlicht und isotrope Teilchen.

Zur Auflösung dieser Gleichung nach M_w sind folgende Funktionen zu kennen:

$$R_\theta = f(V_e), \quad c = f(V_e) \quad \text{und} \quad A_2 = f(V_e)$$

Doch nun zunächst zur Anlage, deren Schema in Abbildung 8 gezeigt ist.

Als Ergebnis der Analyse erhält man vom Refraktometer und vom Lichtstreuophotometer je eine Funktion auf einem Zweikanalschreiber aufgezeichnet:

$$\begin{aligned} \text{Brechungsindex} &= f(V_e) \\ \text{und Streulichtintensität} &= f(V_e) \end{aligned}$$

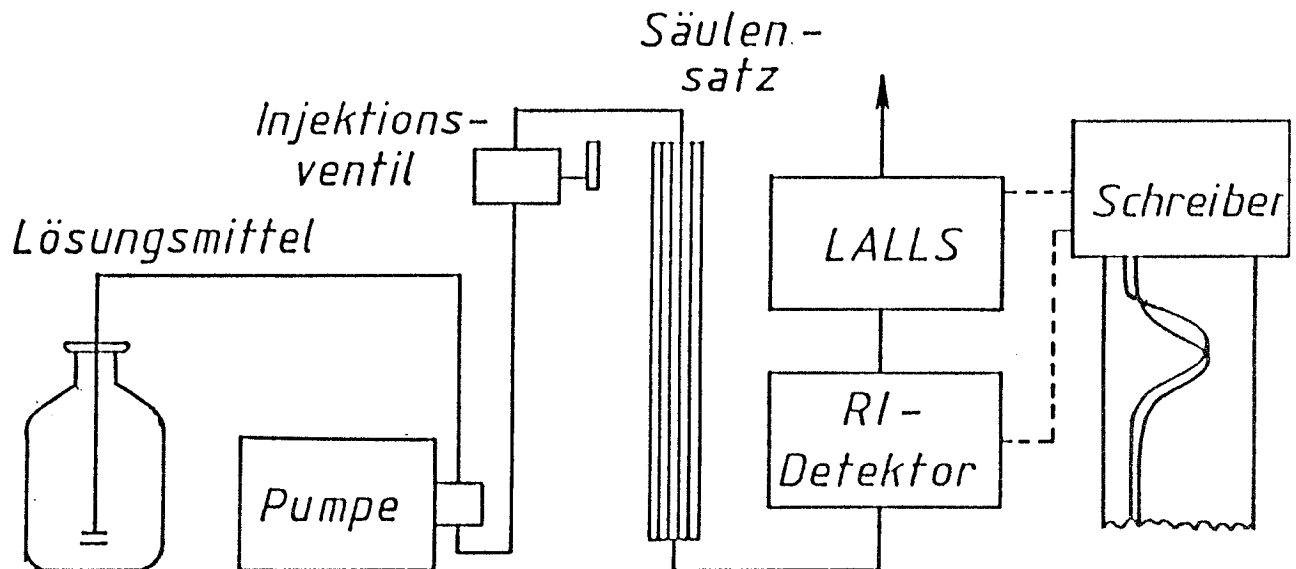


Abb. 8

Schematische Darstellung der SEC-LALLS-Anlage zur Absolutbestimmung der Molmassenverteilung wasserlöslicher Polymere. Bestehend aus einer GYNKO-TEK HPLC-Pumpe, einem CHROMATIX KMX-6 Lichtstreuophotometer und einem SHODEX RI-SE 51 Brechungsindexdetektor.

Die Streulichtintensität läßt sich direkt in R_9 umrechnen, wohingegen der Brechungsindex nicht ohne weiteres in eine Konzentration übergeführt werden kann. Eine Umrechnung mit dem bekannten $(dn/dc)_\mu$ -Wert hätte nur dann Erfolg, wenn die Komponenten Polymer, Lösungsmittel und evtl. Salz bei gleichem chemischen Potential vorlägen und wenn die Lichtquelle des Refraktometers nur eine definierte Wellenlänge aussenden würde. Da beide Voraussetzungen nicht erfüllt sind, wurde ein anderer Weg beschritten. Die Fläche unter der Refraktometerkurve ist direkt proportional zur eingespritzten Menge Polymer, so daß unter der Voraussetzung, daß kein Polymer adsorbiert wird, die Konzentration für beliebig schmale Kurvenabschnitte (Slices) berechnet werden kann.

Kenntnis über die dritte erforderliche Funktion $A_2 = f(V_e)$ ist nicht ohne weiteres zu erlangen. Das liegt daran, daß der zweite Virialkoeffizient nicht

als Gewichtsmittel sondern als Z-Mittel vorliegt. Eine molmassenunabhängige Einbeziehung von A_2 würde bedeuten, daß Gleichung (1) nur noch iterativ zu lösen wäre. Außerdem ist es bei den hier zu untersuchenden wäßrigen Systemen nicht möglich, eine Korrelation zwischen dem A_2 -Wert und der Molmasse aufzustellen, was z.B. bei dem System Polystyrol in Toluol ohne weiteres möglich ist. Das liegt an der großen Schwankung der A_2 -Werte, die nicht auf eine ungenaue Messung zurückzuführen sind, sondern daraus resultieren, daß die A_2 -Werte den Konformationswechsel reflektieren, den die Polymerknäule des Polyacrylamides in wäßrigen Lösungsmitteln durchmachen. Dieser Vorgang ist unter dem Schlagwort 'Alterung' schon viel untersucht worden. Die Einbeziehung der Molmassenabhängigkeit von A_2 ist aber auch gar nicht erforderlich, da aufgrund sehr kleiner Konzentrationen der Einfluß von A_2 auf die zu berechnende Molmasse ebenfalls sehr klein ist. Es gibt Autoren, die das zweite Glied in Gleichung (1) aufgrund dieser Tatsache ganz vernachlässigen. Dies ist dann zulässig, wenn sich das untersuchte Polymer-Lösungsmittelsystem ohnehin nahe am Theta-Punkt befindet und damit A_2 ebenfalls klein ist. Für alle anderen Fälle ist es ausreichend, für A_2 den konstanten Wert einzusetzen, der aus einer vorhergegangenen statischen Lichtstreuung erhalten wurde. Somit ist Gleichung (1) unter Berücksichtigung einiger Material- und Gerätekosten, die überwiegend in den Faktor k eingehen, lösbar.

Zur Aufnahme der Verteilungsfunktion sind sehr viele Einzelpunkte über die gesamte Elutionszeit erforderlich. Gleichung (1) muß dazu ca. 400mal berechnet werden. Dazu ist ein Rechnerprogramm für VICTOR-Sirius 1 in FORTRAN77 entwickelt worden, das es gestattet, das Schreibdiagramm auf einem HP 7470A Plotter zu digitalisieren. Die kompletten Werte werden von dem Programm berechnet und die Verteilungsfunktionen sowie die Zusammenhänge $\log M_w$ über V_e , c über V_e und R_s über V_e graphisch auf dem Bildschirm dargestellt sowie geplottet.

4.2 Ergebnisse der Molmassenverteilung

Polyacrylamid (PAAm) ist eins der am häufigsten untersuchten Polymere zum Einsatz in der EOR. KLEIN und WESTERKAMP haben bereits SEC-Untersuchungen durchgeführt, um das Maß der Adsorption sowie der Degradation nach Durchgang der Flutlösung durch poröse Medien zu untersuchen. Hierbei ist jedoch noch keine Absolutmethode zur Bestimmung der Molmasse eingesetzt worden. Es wurden daher von uns Messungen an linearen Poly-

acrylamiden in wäßriger 0.1 molarer Natriumsulfatlösung an einer kombinierten SEC-LALLS-Anlage durchgeführt. Als Säulenfüllmaterial wurde dabei Controlled Pore Glass CPG-10 verwendet, weil es eine ausgezeichnete Druckstabilität besitzt und in gleichmäßiger Porenverteilung vorliegt.

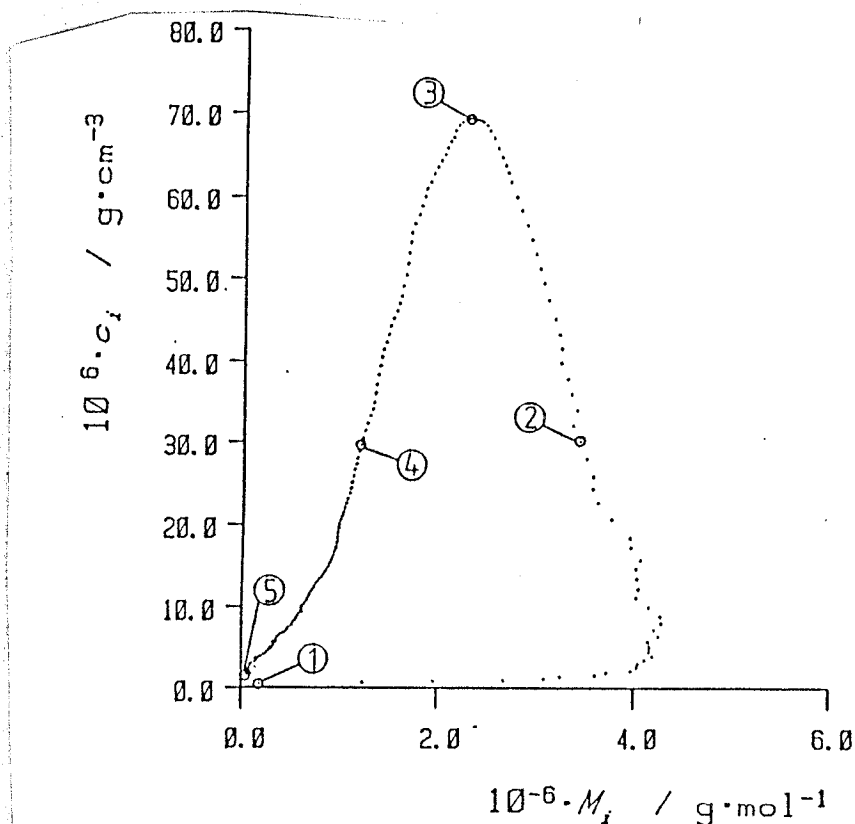


Abb. 9

Durch Degradation verzerrte Molmassenverteilung eines Polyacrylamides mit $M_w = 4.3 \cdot 10^6$ g/mol und $M_w/M_n = 2.5$ in 0.1 molarer Natriumsulfatlösung. Die Messung wurde mit einer kombinierten SEC-LALLS-Anlage durchgeführt.

Die Säulen wurden selbst gefüllt. Die Verwendung von 0.1 molarer Natriumsulfatlösung als Eluent war erforderlich, da in reinem Wasser auf der Silikatoberfläche des CPG-10 Molekülausschluß auftrat, der nicht auf sterischen Grundlagen beruhte, sondern durch elektrostatische Effekte erklärt werden muß. Bei den Messungen wurde festgestellt, daß bereits Polymere mit einem Gewichtsmittel der Molmasse von 500 000 g/mol und höher und einer Verteilung M_w/M_n von ca. 2.5 bei einer Durchflußgeschwindigkeit von 1 ml/min in der in der Säule herrschenden Dehnströmung durch Kettenbruch degradiert werden. Dies konnte mit Hilfe einer dimensionslosen Kennzahl, der DEBORAH-Zahl erklärt und auch vorhergesagt werden, die das Verhältnis der Relaxationszeit der porösen Matrix zu einer charakteristischen Relaxationszeit des Polymeren darstellt. Bei vorliegender Degradation ist in der berechneten Molmassenverteilung die Konzentration keine Funktion der Molmasse mehr, sondern es tritt eine Verzerrung auf, bei der das hochmoleku-

lare Ende der Verteilung umgekehrt wird und scheinbar zurückläuft. Abbildung 9 zeigt eine derart verzerrte Verteilungsfunktion. Dies ist darauf zurückzuführen, daß hochmolekulare Teilchen zu Beginn der Elution aufgrund ihrer Größe schnell über die Säule gespült werden. Irgendwann auf ihrem Weg werden sie degradiert und vom Streulichtdetektor als niedermolekulare Teilchen registriert, die aber für ihre jetzige Molmasse viel zu früh die Säule verlassen. Werden die Bedingungen so gewählt, daß keine Degradation auftritt (langsame Durchflußgeschwindigkeit, größerer Partikeldurchmesser, thermodynamisch schlechteres Lösungsmittel etc.), so ist es einwandfrei möglich, korrekte Molmassenverteilungen von nicht-ionischen Polymeren in wäßrigen Lösungsmitteln zu erhalten.

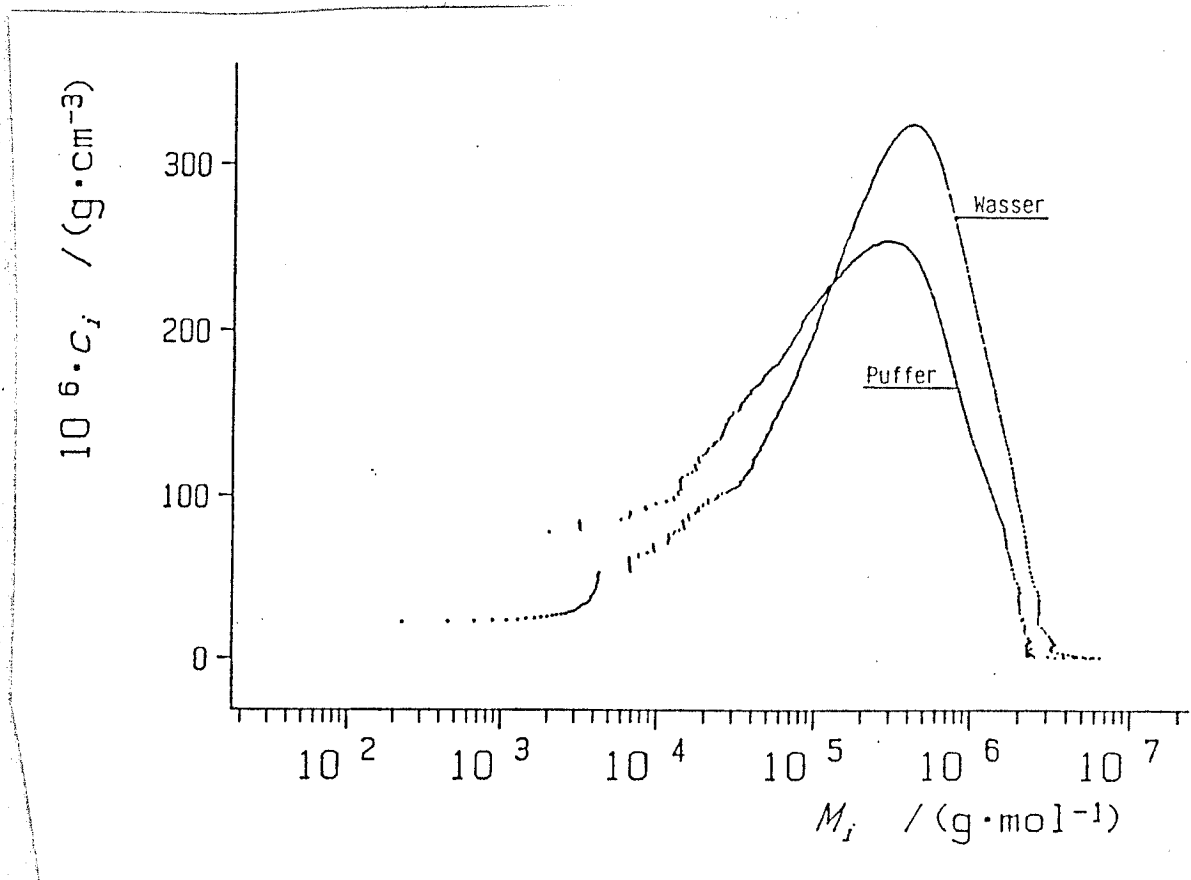


Abb. 10:
Molmassenverteilungen von Hydroxyethyl-Stärke in reinem Wasser und in einer Acetatpuffer-Lösung, ermittelt mit gekoppelter SEC-LALLS-Messung.

Des weiteren wurden Messungen an Hydroxyethylstärke (HES) durchgeführt. Als Lösungsmittel für HES und als Eluent der SEC-LALLS-Anlage wurde einmal reines Wasser und einmal Acetatpuffer-Lösung verwendet. Der Acetatpuffer bestand aus 5.44 g Natriumacetat · 3 H₂O und 10 ml Eisessig pro Liter

Lösung. Der pH-Wert war 4.1. Beiden Lösungsmitteln wurde ca. 1 Tropfen des Mikrobizids KATHON WT der Fa. Rohm und Haas pro Liter zugesetzt, da ein bakterieller Befall des Eluenten zu einem Verstopfen der Säule führen würde. Die Verteilungsfunktionen für HES mit und ohne Pufferlösung sind in Abb. 10 gezeigt.

Das gleiche Produkt scheint in reinem Wasser eine höhere Molmasse und eine engere Molmassenverteilung zu haben. Dies kann nicht mit dem hydrodynamischen Volumen erklärt werden, da eine Absolutmethode zur Molmassenbestimmung herangezogen wird. Es ist aber möglich, daß in reinem Wasser eine geringfügige Neigung zur Assoziation einzelner Moleküle vorliegt, wodurch die höheren Molmassen erklärt würden. Der Sinn der Pufferlösung ist es ja, solche Assoziationen zu verhindern und auf der Säule elektrostatische Ausschlußerscheinungen zu vermeiden.

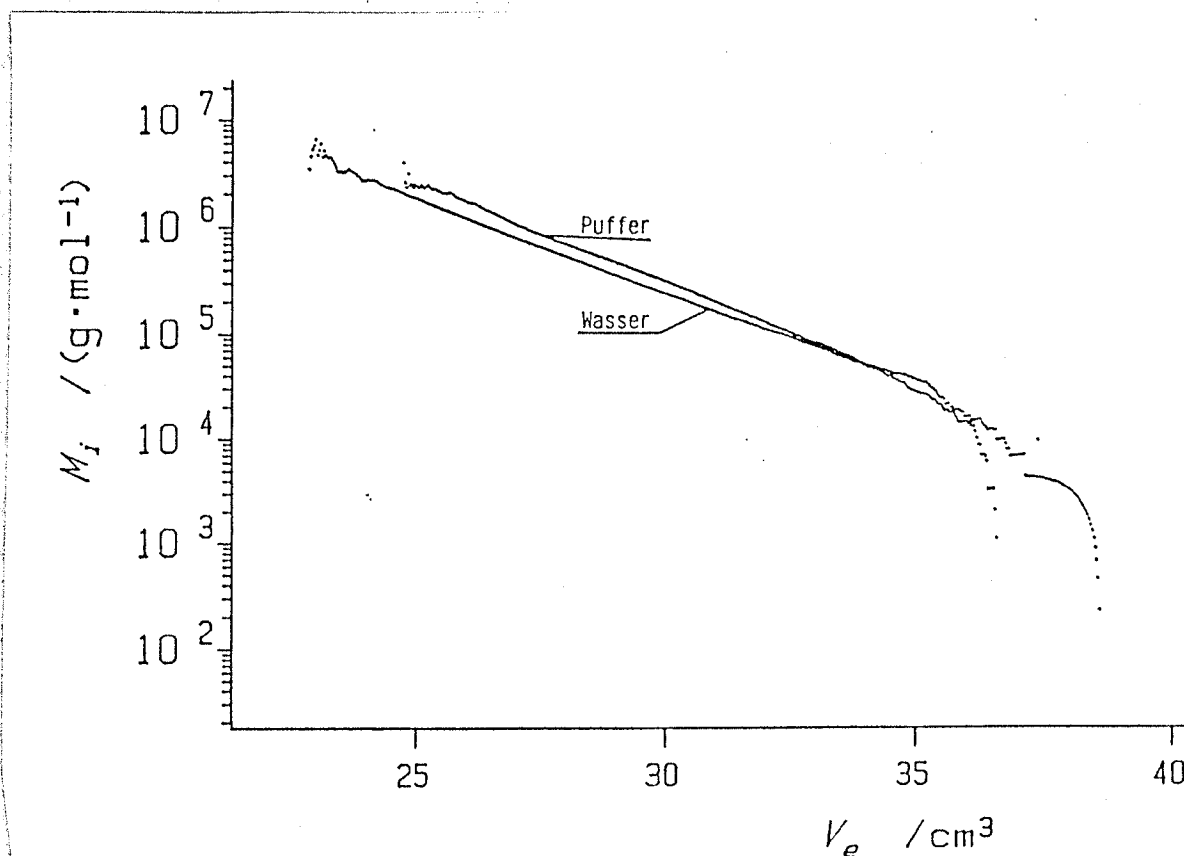


Abb. 11:
Eichfunktionen für Hydroxyethyl-Stärke in Wasser und in Acetatpuffer-Lösung für einen Satz aus zwei SHODEX-Ionpack Säulen, berechnet aus absoluten Molmassen aus Lichtstreuemessungen.

Abb. 11 zeigt die Eichfunktion der verwendeten Säulen wie in allen anderen Abbildungen für die beiden Eluenten Wasser und Acetatpuffer-Lösung. Die Eichfunktionen wurden aber nicht auf dem konventionellen Wege erhalten, da eine Eichung mit Polymerstandards aus den eingangs erwähnten Gründen

nicht in Frage kam, sondern basieren auf den absoluten Molmassen, die aus den Lichtstreuemessungen erhalten wurden.

Die Funktionen zeigen, daß das Gebiet der großen Poren (kleine Elutionsvolumina und große Molmassen) durch die Hydroxyethyl-Stärke nicht ausgenutzt wurde, weil keine Teilchen so hoher Molmasse vorhanden sind.

Im Gebiet der kleinen Poren (große Elutionsvolumina und kleine Molmassen) ist die Funktion dagegen schon nicht mehr linear, d.h., daß durchaus Teilchen vorhanden sind, die kleiner sind als solche, die bereits in alle Poren hineindiffundieren können. Für dieses spezielle Problem sollte daher noch eine Säule mit kleineren Poren hinzugefügt werden. Dieser nichtlineare Bereich ist aber gegenüber dem linearen Trennbereich klein, so daß der Fehler durch nicht-äquidistante M-Intervalle bei der Berechnung der Mittelwerte auch klein sein dürfte.

5. Untersuchungen zum Fließverhalten

Das Fließverhalten der Polymere ist von großer Bedeutung für ihren Einsatz in der EOR. Das Scherfließen und besonders das Dehnströmverhalten sind daher intensiv untersucht worden.

5.1 Scherfließen in laminarer Strömung

Auf das Fließverhalten von Polymeren ist bislang nur mit dem Parameter Viskosität eingegangen worden, der geeignet ist, das Mobilitätsverhältnis M vom Flutmittel zum Öl zu senken. Um verschiedene Polymere vergleichen zu können, ist es erforderlich, Struktur-Eigenschafts-Beziehungen aufzustellen.

Das Mobilitätsverhältnis sollte nahe eins und deshalb sollte die Lösungsviskosität so hoch wie möglich sein. Es ist daher erforderlich zu wissen, welchen Einfluß die chemische Natur eines Polymeren auf seine Viskosität hat.

Es ist bekannt, daß zur Bestimmung der Viskosität einer verdünnten Lösung nicht allein die Molmasse eine Rolle spielt, sondern die Lösungsmittelgüte in die Betrachtung einbezogen werden muß. So konnte gezeigt werden, daß eine gute Normierung erreicht werden kann, wenn die spezifische Viskosität $\eta_{sp} = (\eta_0 - \eta_s) / \eta_s$ über dem Knäuelüberlappungsparameter $c \cdot [\eta]$ aufgetragen wird. So kann die Viskosität von verdünnten und gemäßigt kon-

zentrierten Lösungen nach einer modifizierten HUGGINS-Gleichung wiedergegeben werden:

$$\eta_{sp} = c \cdot [\eta] + k_H \cdot (c \cdot [\eta])^2 + K_b \cdot (c \cdot [\eta])^b$$

Der Exponent b ist dabei eine Funktion der Lösungsmittelgüte ($b = 3.4/a$). Unter Benutzung der $[\eta]$ - M -Beziehung läßt sich die Gleichung umschreiben in:

$$\eta_{sp} = k \cdot c \cdot M^a + k' \cdot (c \cdot M^a)^2 + k'' \cdot (c \cdot M^a)^b$$

Es wäre also sinnvoll, die schergeschwindigkeitsabhängigen Bereich der Fließkurve in die Normierung mit aufzunehmen.

Eine Normierung kann erreicht werden, wenn man die reduzierte Viskosität η/η_0 gegen die reduzierte Schergeschwindigkeit $\beta = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{krit}$ aufträgt. Eine von BUECHE vorgeschlagene Berechnung von β aus molekularen Parametern führt leider bei verdünnten und gemäßigt konzentrierten Lösungen nicht zu einer befriedigenden Normierung, weil sie von einer charakteristischen Relaxationszeit τ des Polymerknäuels ausgeht, die in diesem Konzentrationsbereich aber auch von den Polymer-Lösungsmittel-Wechselwirkungen abhängt. Es wurde daher eine Gleichung entwickelt, die es gestattet, β auch für den verdünnten Bereich aus molekularen Parametern zu berechnen:

$$\beta' = [(\eta_0 - \eta_s) \cdot M^a] / [c^{1/a} \cdot R \cdot T] \qquad \eta/\eta_0 = f(\beta')$$

Um die gewünschten Eigenschaften der Polymerlösung zu erreichen, muß verhindert werden, daß bereits bei der Injektion Abbau eintritt. Daher ist es wichtig, über die Bedingungen Bescheid zu wissen, unter denen Kettenbruch eintreten kann. Diese Untersuchungen wurden mit eng verteilten Polystyrol-Standards durchgeführt um Interferenzen zu vermeiden, die bei breit verteilten Proben möglich gewesen wären.

Die Ergebnisse zeigen, daß alle Verschlaufungen der Polymersegmente bis zu einem kritischen Wert der Schergeschwindigkeit gelöst sind. Beim Überschreiten dieses kritischen Wertes kann Kettenbruch auftreten. Abbildung 12 zeigt diese Ergebnisse in schematischer Form. Die kritische spezifische Viskosität einer gescherten Polymerlösung ist der Schnittpunkt (A) zwischen der Vertikalen (a) und der Linie mit der Steigung eins (theoretische Viskosität einer nicht verhakten Lösung). Höhere Schergeschwindigkeiten führen

zur Degradation. Die resultierende Molmasse eines auf diese Art degradier-
ten Polymeren kann aus dem Schnittpunkt (B) zwischen der Horizontalen (b)
und der Linie mit der Steigung eins. Mit diesen Voraussagen ist es möglich,
die Injektionsbedingungen so zu wählen, daß keine Degradation auftreten
kann.

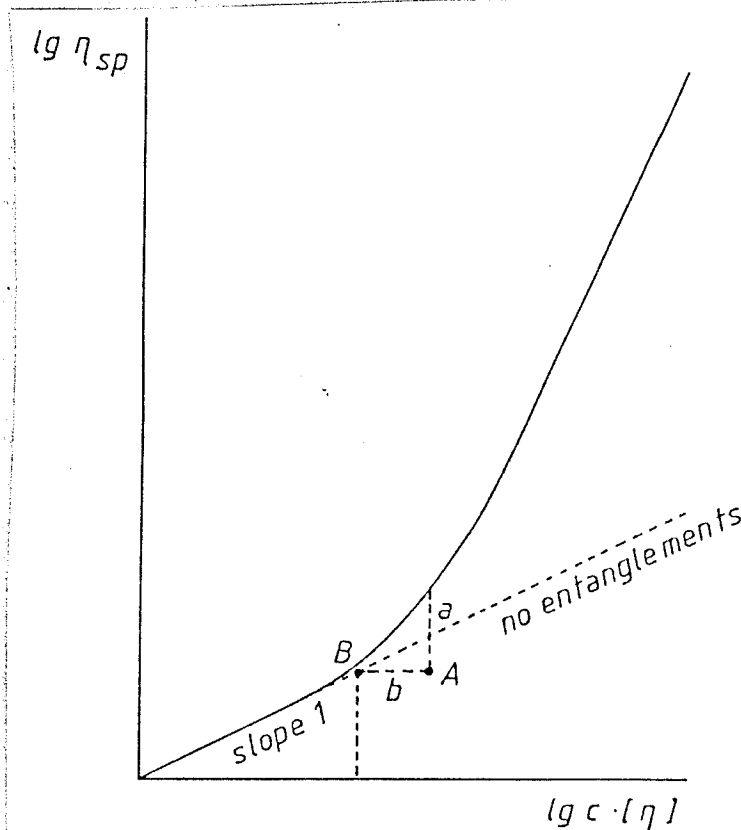


Abb. 12:

Schematische Auftragung
der spezifischen Viskosi-
tät über dem Knäuelüber-
lappungsparameter $c \cdot [\eta]$.
Die Schnittpunkte A und
B kennzeichnen die kriti-
schen Werte.

5.2 Dehnströmverhalten in einer porösen Modellschüttung

Die Verhältnisse beim Strömen einer Polymerlösung durch eine Lagerstätte lassen sich am besten als Dehnströmung beschreiben. Als Modell einer Lagerstätte wurden Untersuchungen an regelmäßigen Kugelschüttungen vorgenommen. Bei Polymeren ist es nicht möglich, die Dehnviskosität η_e direkt zu messen, wie dies bei Polymerschmelzen der Fall ist.

Bei Lösungen mißt man den Druckabfall Δp über eine Strecke Δl einer porösen Matrix und berechnet daraus einen Widerstandskoeffizienten Λ als Maß für die Dehnviskosität.

Das Polymerknäuel wird beim Strömen durch die Kugelschüttung fortwährend gedehnt mit anschließenden Relaxationspausen. Wenn die Zeit zwischen zwei Dehnungen (ε^{-1}) länger als die doppelte Relaxationszeit τ des Polymeren ist, können keine signifikanten Änderungen des Fließverhaltens fest-

gestellt werden. Wenn allerdings die Strömungsgeschwindigkeit so groß wird, daß die Moleküle nicht mehr die Zeit haben, zwischen zwei Dehnungen vollständig zu relaxieren, wird ein signifikanter Anstieg des Druckabfalls Δp beobachtet. In diesem Fall wird das Polymerknäuel permanent im Geschwindigkeitsfeld deformiert. Der effektive hydrodynamische Radius des Knäuels ist in diesem Fall größer als der eines statistischen Knäuels im Gleichgewicht. Dies läßt sich mit dem Hantelmodell von BIRD erklären, das die Polymere als nicht-lineare, viskoelastische Hanteln beschreibt. Eine dimensionslose Kennzahl für diesen Mechanismus ist die DEBORAH-Zahl De . Sie ist definiert als das Produkt aus der Relaxationszeit τ und der Dehnrate $\dot{\epsilon}$ ($De = \tau \cdot \dot{\epsilon}$). Von DURST und HAAS wurde vorhergesagt, daß der Anstieg des Druckverlustes dann erfolgt, wenn die DEBORAH-Zahl den Wert 0.5 hat. Dieser Effekt kann gezeigt werden, wenn der Widerstandskoeffizient Λ über der REYNOLDS-Zahl Re aufgetragen wird.

$$f = \frac{\Delta p \cdot d \cdot n^3}{\Delta l \cdot \bar{v}^2 \cdot (1-n)} \quad Re = \frac{\bar{v} \cdot d \cdot \rho}{\eta(1-n)} \quad \Lambda = Re \cdot f$$

Der kritische Onset-Wert der REYNOLDS-Zahl Re_0 kann auf der Basis von molekularen Parametern wie folgt berechnet werden:

$$\dot{\epsilon} = \frac{k \cdot (1-n) \eta \cdot Re}{\rho \cdot d^2} \quad \tau = \frac{\eta_s \cdot [\eta] \cdot M}{R \cdot T}$$

$$Re_0 = \frac{\rho \cdot R \cdot T \cdot d^2}{16 \cdot \eta_s^2 \cdot (1-n) \cdot (1 + [\eta] \cdot c) \cdot k \cdot M^{1+a}}$$

In Abbildung 13 ist die Konzentrationsabhängigkeit des REYNOLDS-Onset gezeigt. Es ist deutlich zu sehen, daß bei REYNOLDS-Zahlen größer als Re_0 die Dehnviskosität die beherrschende Materialfunktion ist. In diesem Fließbereich ist die Scherviskosität vollständig zu vernachlässigen ($\eta_e \gg \eta_s$). Die vorgenannten Gleichungen sind allerdings nur für statistische Knäuele gültig. Sie sind daher nicht anwendbar, wenn die kritischen Werte für stäbchenförmige Moleküle wie z.B. Xanthan oder Hydroxyethylcellulose berechnet werden sollen. Allerdings ist der Zahlenwert der Dehnviskosität für solche Moleküle erheblich kleiner als für statistische Knäuele. Für Stäbchenmoleküle liegen jedoch nur wenige experimentelle Daten vor, sodaß keine genaueren Aussagen getroffen werden können. Wie gezeigt wurde, ist für De -Zahlen größer als 0.5 mit Degradation zu rechnen. Unter diesen Bedingungen ist das Knäuel ständig gedehnt. Wenn solch ein Knäuel weiter gedehnt wird,

muß die zugeführte Energie zwangsläufig zu einem Kettenbruch führen

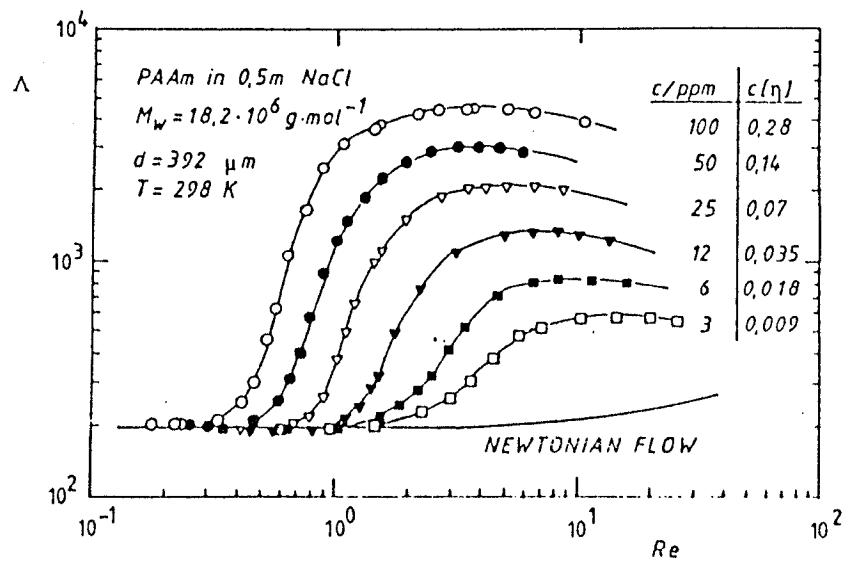


Abb. 13:
Konzentrationsabhängigkeit des REYNOLDS-Onset für Polyacrylamid in Wasser

Dies ist für Polyacrylamide mit einem $M_w > 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ mittels Ausschlußchromatographie gezeigt worden sowie für eng verteiltes Polystyrol in Toluol mit Lichtstreuuntersuchungen. Glücklicherweise sind die normalerweise bei der Tertiärförderung auftretenden REYNOLDS-Zahlen viel kleiner als Re_0 , sodaß Degradation normalerweise nicht auftritt. Nur in Löchern oder Rissen im Gestein kann durch Erhöhung der Fließgeschwindigkeit Re_0 überschritten werden. Dies führt zu einem starken Druckanstieg, sodaß auch aus diesen Inhomogenitäten das Öl verdrängt werden kann.

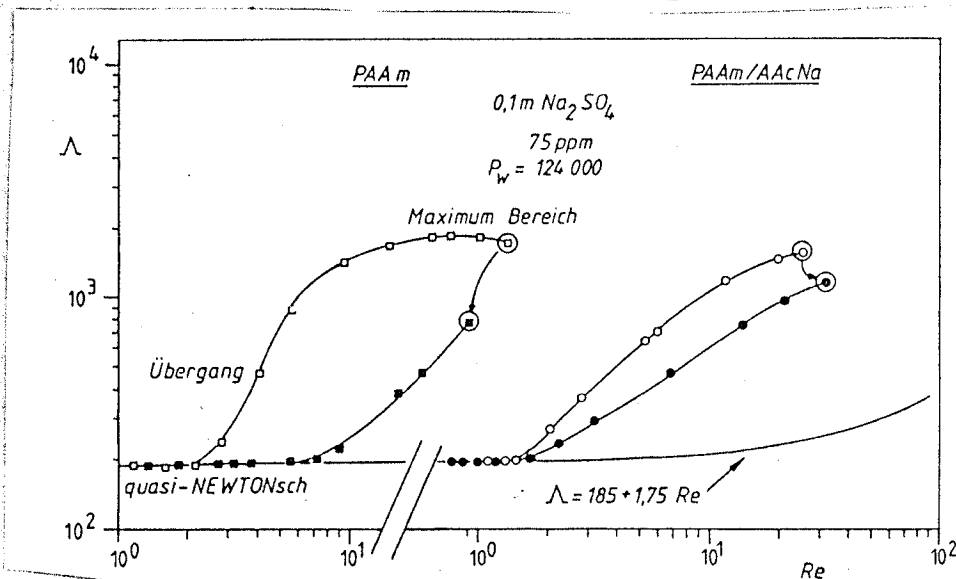


Abb 14:
Verschiebung des REYNOLDS-Onset bei einer PAAm-Probe im zweiten Durchlauf im Gegensatz zu einer PAAm/AACNa-Probe.

In Abb. 14 sind Messungen gezeigt, bei denen eine Polymerprobe nach der Messung aufgefangen und in einem zweiten Durchlauf vermessen wurde. Diese Messung wurde einmal mit nichtionischem PAAM und einmal mit anionischem PAAM/AACNa mit gleichem Polymerisationsgrad und Polymerisationsgradverteilung durchgeführt. Es ist zu sehen, daß beim PAAM aufgrund der eingetretenen Degradation eine Verschiebung der Onset-REYNOLDS Zahl auftritt. Bei dem anionischen Produkt ist das nicht der Fall. Dies mag mit der Stäbchenstruktur des letzteren zusammenhängen.

6. Vergleich der Polymere

	ADVANTAGES	DISADVANTAGES
$\{CH_2-CH\}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ linear and branched	- good injectability - no sensitivity to brine	- ageing - sensitive to oxygen - poor viscosity level
$\{CH_2-CH\}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{N}-R(H) \\ \\ R \end{array}$	- no ageing - no sensitivity to brine	- very poor viscosity level
$\{CH_2-CH\}-\{CH_2-CH\}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	- good injectability - high productivity in fresh water	- ageing - no resistance to brine - sensitive to oxygen
Polyacrylamid-co-sodium-2-sulfoethylmethacrylate	- no sensitivity to Me^{++}	- ageing
$\{CH_2-CH\}-\{CH_2-CH\}-\{CH_2-CH\}$ $\begin{array}{c} \text{Y} \\ \\ \text{SO}_3^- \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{N}-R \\ \\ \text{C}=\text{O} \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ Y = carbonamide derivatives R = organic groups	- stability at high temperatures - no sensitivity to Me^{++}	- viscosity level still improvable
BIOPOLYMERS	- high productivity in brine	- problematic injectability
Xanthan	- resistant at high shear rates and temperature	- sensitive to microbial degradation
Scleroglucan		- sensitive to oxygen
Dextran	- adsorption (salt)	
Cellulose	- good solubility - resistant to brine	- sensitive to pH - " " Fe^{+++} - low temperature stability - no shear thinning
Derivatives		

	ADVANTAGES	DISADVANTAGES
$\{CH_2-CH\}$ $\begin{array}{c} \text{SO}_3^- \end{array}$	- high viscosity level - no sensitivity to Me^{++}	- ageing - possibly side reactions
$\{CH-CH\}$ $\begin{array}{c} \text{SO}_3^- \text{SO}_3^- \end{array}$	- stability even in presence of high concentration of Me^{++}	- possibly side reactions - possibly degradation
$\{CH_2-CH\}-\{CH_2-CH\}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	- low viscosity loss in brine - chain stiffening - no precipitation with Ca^{++}	- possibly cross-linking and phase separation
$\{CH_2-CH\}-\{CH_2-CH\}$ $\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C}=\text{O} \quad \text{C}=\text{O} \\ \quad \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$ $n = 8 - 12$	- viscosity increase due to association - low influence of salt and high temperature	- low viscosity level
Polyvinylsaccharides	- stability against microorganisms - stability against brine	- low viscosity level
$\{CH_2-CH\}$ $\begin{array}{c} \text{R} \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$ $R = H, CH_3$		
$\{CH-CH_2\}$ $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} \\ \\ \text{O} \end{array}$ $R = \text{glucose, galactose, saccharose, raffinose}$	- mechanical stability - microbiological " - stability against brine, including Ca^{++}	- low viscosity level

Tab. 3:

Vergleich von Polymeren und Polymergruppen mit ihren Vor- und Nachteilen, die bisher für die Anwendung in der EOR untersucht wurden.

Dieser Abschnitt gibt einen Vergleich verschiedener wasserlöslicher Polymere, welche in Verbindung mit der Tertiärförderung von Erdöl (EOR) bis

heute untersucht worden sind. Ihre möglichen Vor- und Nachteile werden diskutiert. Zudem werden die Anforderungen an ein hypothetisches Polymer formuliert, das ideal geeignet ist. Die Eigenschaften einiger Polymere sind garnicht so weit entfernt von dieser Idealkonzeption. Tabelle 3 zeigt die Polymere und Polymergruppen, die bis heute untersucht worden sind.

Von diesen ist Polyacrylamid (PAAm) am besten untersucht. Das geringe Interesse an PAAm in EOR ist hauptsächlich auf das geringe Viskositätsniveau des reinen Polymeren zurückzuführen. Es muß jedoch vermerkt werden, daß es als nicht-ionisches Polymer überhaupt nicht anfällig gegen mehrwertige Kationen ist. Kommerzielle PAAm werden meist aus ökonomischen und ökologischen (Restmonomergehalt !) Gründen zu nahezu 100% Umsatz polymerisiert. Dies kann zur Folge haben, daß das Polymer teilhydrolysiert oder/und verzweigt ist. Zudem unterliegt PAAm der Alterung (Kapitel 2.4), die sich in einem zeitlichen Viskositätsverlust zeigt. Die von uns hergestellten N-substituierten PAAm zeigen keine Alterung, ihr Viskositätsniveau ist jedoch noch niedriger.

Partiell verseiftes PAAm zeigt aufgrund seiner Knäuelaufweitung ein hohes Viskositätsniveau, unterliegt jedoch noch stärker als PAAm der Alterung und fällt in Gegenwart von zwei- und mehrwertigen Kationen aus. Wenn jedoch die Möglichkeit besteht, die Lagerstätte mit Süßwasser vorzuspülen um so den Salzgehalt zu senken, können mit partiell verseiftem PAAm, das ansonsten ein gutes Temperatur- und Scherverhalten zeigt, gute Resultate erzielt werden. Im Gegensatz dazu zeigt das Polyacrylamid-co-natrium-2-sulfoethyl-methacrylat keine Empfindlichkeit gegen mehrwertige Kationen, obwohl es anionische Gruppen enthält. Es zeigt jedoch Alterungseffekte. Terpolymere mit Vinylamingruppen, Sulfonsäure und Acrylamid-Seitengruppen zeigen überwiegend gute Eigenschaften wie z.B. Temperaturstabilität, das Viskositätsniveau ist aber noch zu verbessern.

Biopolymere wie Xanthan oder Scleroglucan zeigen sehr gute Temperatureigenschaften und hohe Viskositätswerte, sie werden jedoch leicht durch mikrobiellen Abbau zerstört. Cellulose in ihrer wasserlöslichen Form Hydroxyethylcellulose (HEC) wurde von der Deutschen Texaco untersucht. Ihre Lösungseigenschaften sind sehr gut, aber die erforderliche Menge für eine Lösungsviskosität von 10 mPa·s ist zu groß. In letzter Zeit wurden Untersuchungen an Dextran durchgeführt, die noch nicht ganz abgeschlossen sind. Es zeigte sich, daß Dextran hohe Molmassen aufweist ($M_w = 20$ bis $50 \cdot 10^6$ g/mol).

Polystyrolsulfonat ist ebenfalls untersucht worden, aber die Empfindlich-

keit gegen Salzionen, der Alterungseffekt und die Möglichkeit unerwünschter Nebenreaktionen führten nicht zu einem weitergehenden Interesse für die Anwendung in EOR. Polymere wie Polyacenaphtylensulfonat (PACSAc) zeigen eine hohe Lösungsviskosität wegen der eingeschränkten Drehbarkeit der Hauptkette und des Polyelektrolyteffektes und daher resultierender Knäuelaufweitung. Zudem ist PACSAc trotz anionischem Charakter nicht empfindlich gegen zweiwertige Kationen. Neuere Entwicklungen von McCORMICK et al. wie das Natrium-3-acrylamido-3-methyl-butanoat-co-acrylamid Copolymer zeigen ebenfalls eine hohe Viskosität aufgrund einer Kettenversteifung und keine Salzempfindlichkeit. Assoziative Polymere, die ebenfalls von McCORMICK et al. untersucht wurden zeigen hohe Viskositäten aufgrund der scheinbaren starken Zunahme der Molmasse die ihrerseits durch die intermolekulare Aggregation hervorgerufen wird. Bei der Einwirkung von Scherenergie wird die Aggregation reversibel zerstört. Eine weitere Polymergruppe ist die Gruppe der Polyvinylnsaccharide. Sie zeigen eine hohe Stabilität gegen mikrobiellen Angriff aufgrund ihrer synthetischen Hauptkette und sind zudem kaum gegen Salzionen empfindlich. Ihr Viskositätsniveau ist noch etwas verbesserungsfähig, obwohl die Trägheitsradien der Knäuele, die über Lichtstreuungsmessungen ermittelt wurden, sehr hohe Werte aufweisen.

Prinzipiell könnten kationische Polymere ebenso verwendet werden, sie zeigen jedoch eine starke Adsorption auf der Oberfläche von Silica-Materialien (Gestein) und führen zu einer Blockierung der Poren in der Lagerstätte. In manchen Fällen ist aber die gezielte Blockierung von Makroporen durchaus erforderlich. Zu diesem Zweck werden auch kationische Polymere eingesetzt.

Der Weg der Entwicklung ging vom nicht-ionischen PAAM und seinen Derivaten aufgrund des niedrigen Viskositätsniveaus zu der Einführung ionischer Gruppen um durch COULOMBSche Abstoßung zu einer Knäuelaufweitung zu kommen. Jedoch ist hier ein starker Viskositätsverlust bishin zum Ausfallen des Polymeren aus der Lösung zu beobachten, wenn zweiwertige Ionen anwesend sind bzw. die Lagerstätte nicht mit Süßwasser vorgespült werden kann. Sulfonierte Polymere sind zwar hier weniger empfindlich, zeigen jedoch andere Nachteile wie Nebenreaktionen etc. Biopolymere einschließlich der Polyvinylnsaccharide können Alternativen sein, doch sind hier noch Probleme mit der mikrobiellen Stabilität und der Adsorption zu lösen. Ein ideales Polymer für alle Lagerstätten gibt es nicht, wohl aber ein für eine spezielle Lagerstätte maßgeschneidertes Polymer.