



Original Research

Petroleum Research

Petroleum Research, 2025(December-January), Vol. 35, No. 144, 15-17
DOI: 10.22078/pr.2025.5683.3524

Optimization of the Rheological Properties of Acrylamide-based Copolymer Solutions under high Temperature and Salinity for Enhanced Oil Recovery (EOR)

Saeid Baratzadeh* & Mohammad Sharifi

m_sharifi@aut.ac.ir

DOI: 10.22078/pr.2025.5683.3524

Received: May 14, 2025

Modify Date: December 08, 2025

Accepted: July 09, 2025

Introduction

Well logging provides one of the most powerful tools for reservoir characterization, offering continuous and quantitative information on rock and fluid properties. Moreover, among various logs, sonic logs play a pivotal role by recording compressional (V_p) and shear (V_s) wave velocities, which are closely linked to rock dynamics, lithology, and the pore-permeability system. In addition, these data are particularly valuable in carbonate reservoirs, where heterogeneity, complex pore networks (interparticle, moldic, and fracture porosity), and variable geomechanical behavior complicate reservoir evaluation. Furthermore, the correlation between acoustic velocities and reservoir properties such as porosity, permeability, and mineral composition has been widely applied to improve reservoir modeling and guide exploration and production strategies.

Compressional and shear waves provide complementary information: while compressional waves propagate through solids, liquids, and gases, shear waves are restricted to solids and are therefore more sensitive to lithology and pore structure. Also, previous studies have investigated the empirical relationships between these waves. Pickett [1] suggested a near-constant ratio between V_p and V_s across different lithologies, whereas Castagna et al. [2] developed predictive equations for V_s from V_p in various rock types, with later work confirming their

applicability to carbonate systems. More recent studies [3] emphasized the utility of V_p - V_s ratios in assessing micro-porosity, compaction trends, and flow unit identification in carbonates.

Despite these advances, few studies have explicitly examined the individual and combined effects of key reservoir parameters on both V_p and V_s , particularly in the carbonate reservoirs of the Persian Gulf. The present study addresses this gap by investigating the relationship between porosity, permeability, matrix density, lithology, and pore type with compressional and shear wave velocities in the Permian-Triassic Kangan and Dalan formations. The novelty of this work lies in the simultaneous comparison of V_p and V_s responses and the delineation of their distinct roles in reflecting reservoir quality. The integrated use of sonic log data and laboratory measurements provides a robust basis for identifying the dominant controls on acoustic behavior and enhances the applicability of sonic data in log interpretation and carbonate reservoir modeling.

Materials and Methods

This study utilized 418 m of core, 1,388 plug samples, 1,575 thin sections (prepared approximately every 25 cm), and 1,388 porosity-permeability measurements from a well located in the central Persian Gulf. Plug samples were cleaned using the Soxhlet method and subsequently prepared for porosity and permeability

measurements, determined by Boyle's law and Darcy's law, respectively. Matrix density was estimated from dry weight calculations and porosity data.

Half of each thin section was stained with Alizarin Red solution to distinguish between limestone and dolomite. Moreover, mineral composition and dominant pore type were identified through visual estimation and comparison with standard petrographic charts. In addition, data were recorded either as estimated percentages (for mineral abundance and porosity) or on a semi-quantitative scale from 0 to 4 (for the intensity of diagenetic processes such as dissolution, cementation, and dolomitization). Also, this approach follows standard methodologies for petrographic analysis of carbonate rocks and provided a basis for integrating microscopic observations with petrophysical results.

Wireline log data comprised 402 m of gamma ray, sonic, and density logs. Moreover, the acoustic data were obtained from a Dipole Sonic Imager (DSI) tool operated by Schlumberger. Furthermore, this device generates a dipole acoustic source in contact with the borehole wall, enabling the simultaneous acquisition of compressional (V_p) and shear (V_s) wave velocities. Moreover, travel times were recorded by multiple receivers at different offsets and subsequently converted to velocity after initial processing. In addition, a key advantage of the DSI over conventional sonic logs is its ability to directly measure V_s in carbonate formations, where strong attenuation often prevents reliable recording.

To ensure depth consistency, the borehole gamma log was depth-matched to core gamma measurements based on correlation of gamma-ray patterns, thereby correcting depth shifts introduced during drilling and core retrieval. Following this calibration, all core-derived petrophysical and petrographic data were integrated with the log dataset for subsequent analysis.

Results and Discussion

Analysis of the dataset demonstrates that lithology, porosity, pore type, permeability, and matrix density exert distinct influences on compressional (V_p) and shear (V_s) wave velocities. The average velocities were measured as 5058.11 m/s for V_p and 2802.03 m/s for V_s . Moreover, dolomitic samples, characterized by higher matrix density (2.83 g/cm^3), exhibit greater velocities for both waves compared to limestones (2.72 g/cm^3), despite their higher average porosity.

The relationship between wave velocities and dolomite content indicates that up to ~50% dolomite, V_p increases moderately, while V_s remains nearly constant. Furthermore, at higher dolomite proportions, V_p decreases whereas V_s shows no significant change. Moreover, increasing dolomite content is also accompanied by enhanced permeability. Also, porosity exhibits an inverse relationship with velocity

for both waves, with a stronger reduction observed in V_s . In addition, pore-type analysis shows maximum velocities in interparticle porosity and minimum values in moldic porosity, the latter being dominant in limestones.

Matrix density displays a direct relationship with velocity: as density increases, both V_p and V_s increase proportionally, indicating similar sensitivity of both waves to this parameter. In contrast, permeability exerts a nonlinear effect. At values below 5 mD, both V_p and V_s decrease with increasing permeability, reflecting the absence of a continuous pore network. Beyond this threshold, V_s increases with permeability, while V_p shows a slight rise up to ~100 mD followed by a decline.

Overall, these results demonstrate that the controlling parameters affect compressional and shear waves differently. Moreover, lithology and pore type emerge as the dominant controls on acoustic velocity in the Kangan and Dalan carbonate reservoirs, whereas permeability introduces more complex, nonlinear effects.

The results indicate that compressional (V_p) and shear (V_s) wave velocities are systematically higher in dolomitic samples than in limestones. Furthermore, this trend is primarily attributed to the higher matrix density of dolomite (2.83 g/cm^3) compared to limestone (2.72 g/cm^3). Although dolomitic samples generally show higher average porosity, this does not reduce their velocity, confirming that the effect of matrix density and framework stiffness outweighs porosity. The positive relationship between matrix density and both V_p and V_s contrasts with the negative relationship observed with porosity, where increasing pore volume reduces velocity. The velocity reduction in limestones is further linked to moldic porosity, which introduces discontinuities in the rock fabric. Furthermore, shear waves are more strongly affected by pore type than compressional waves, as evident from the greater velocity drop in moldic porosity. In contrast, samples with interparticle porosity display the highest velocities due to their lower pore volume, while vuggy porosity yields slightly higher velocities than moldic porosity because of its smaller volume fraction.

The relationship between permeability and acoustic velocity is nonlinear. At permeabilities below 5 mD, V_p decreases markedly as pore connections are not fully developed, causing the wave to traverse the solid framework. At higher permeabilities, V_s shows an increasing trend, while V_p rises slightly up to ~100 mD and then decreases. This complex behavior reflects the greater abundance of dolomite in high-permeability intervals, which counteracts the velocity-reducing effect of porosity. Since shear waves do not propagate through pore fluids, their response is less sensitive to pore connectivity, explaining the weaker correlation

with permeability.

These findings are consistent with previous research. Salih et al. [5] reported higher velocities in dolomites due to increased matrix density and framework stiffness. The nonlinear link between permeability and velocity agrees with the observations of Archilha et al. [6], who showed that acoustic velocity depends not only on permeability magnitude but also on pore network connectivity and dolomite proportion [7, 8].

Conclusions

This study investigated the influence of key reservoir parameters on compressional (V_p) and shear (V_s) wave velocities in the carbonate reservoirs of the Kangan and Dalan formations. In addition, the results highlight lithology as the dominant control on acoustic behavior, with moldic porosity in limestones exerting the strongest velocity-reducing effect due to reduced density and structural discontinuities, whereas intercrystalline porosity in dolomites maintained matrix continuity and resulted in higher velocities. The relationship between permeability and velocity followed a nonlinear trend best described by a logarithmic model. Moreover, dolomite content enhanced both V_p and V_s up to ~70%, beyond which the effect approached saturation. Anhydrite contributed positively to velocity at intermediate concentrations but reduced it at higher amounts owing to increased heterogeneity.

The findings underscore the importance of distinguishing between compressional and shear wave responses when evaluating carbonate reservoirs. While V_s is more sensitive to lithological variations and pore type, V_p primarily reflects porosity and fluid effects. This interpretive distinction provides new insight into the complementary roles of V_p and V_s in assessing reservoir quality. The integrated approach of combining core measurements, petrographic analysis, and sonic log data enhances the reliability of well-log interpretation and reservoir modeling in heterogeneous carbonate systems.

Future studies should examine the combined influence of pressure and temperature on acoustic responses, as well as spatial variability of reservoir parameters at the field scale. Such investigations would contribute to

more robust predictive models for carbonate reservoir behavior and improve strategies for hydrocarbon exploration and production.

References

1. Pickett, G. R. (1963). Acoustic Character Logs and Their Applications in Formation Evaluation. *Journal of Petroleum Technology*, 15(06), 659–667. <https://doi.org/10.2118/452-PA>.
2. Castagna, J. P., Batzle, M. L., & Eastwood, R. L. (1985). Relationship between compressional-wave and shear-wave velocities in clastic silicate rocks. *Geophysics*, 50(4), 571–581. doi.org/10.1190/1.1441933.
3. Neto, I. A. L., Misságia, R. M., Ceia, M. A., & Archilha, N. L. (2015). Carbonate pore system evaluation based on prediction of microporosity and S-wave velocity under pressure effects. 77th EAGE Conference and Exhibition 2015: Earth Science for Energy and Environment, 1946–1950. doi.org/10.3997/2214-4609.201413152.
4. Salih, M., El-Husseiny, A., Reijmer, J. J. G., Eltom, H., & Abdelkarim, A. (2023). Factors controlling sonic velocity in dolostones. *Marine and Petroleum Geology*, 147, 105954. doi.org/10.1016/j.marpetgeo.2022.105954.
5. Archilha, N. L., Missagia, R., Hollis, C., de Ceia, M. A. R., McDonald, S. A., Lima Neto, I. A., Eastwood, D. S., & Lee, P. D. (2016). Permeability and acoustic velocity controlling factors determined from X-ray tomography images of carbonate rocks. *AAPG Bulletin*, 100(8), 1289–1309. doi.org/10.1306/02251615044.
6. Leisi, A., & Falahat, R. (2021). Investigation of some porosity estimation methods using seismic data in one of the South Iranian oil fields. *Journal of Petroleum Research*, 31(119), 88–97. <https://doi.org/10.22078/pr.2021.4438.3007>.
7. Tofighi, F., Armani, P., Chehrazi, A., & Alimoradi, A. (2021). Comparison of the function of conventional neural networks for estimating porosity in one of the Southeastern Iranian oil fields. *Journal of Petroleum Research*, 31(118), 90–105. <https://doi.org/10.22078/pr.2021.4318.2957>.

بهینه‌سازی خواص رئولوژی محلول‌های کوپلیمر بر پایه اکریل آمید در دما و شوری بالا در ازدیاد برداشت

سعید برات‌زاده و محمدشریفی*

دانشکده مهندسی نفت و زمین انرژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران

تاریخ دریافت: ۱۴۰۴/۰۲/۲۴ تاریخ آخرین تغییرات: ۱۴۰۴/۰۹/۱۷ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۴/۰۴/۱۸

چکیده

در روش‌های ازدیاد برداشت نفت با تزریق پلیمر، همواره مشکلات ناشی از دما و شوری بالا وجود دارد. از آنجا که پلیمرها به دما و شوری حساس هستند هنگام تزریق، گرانیوی سیال کاهش یافته که این موضوع باعث کاهش غلظت جبهه تزریق و در نهایت کاهش بازدهی پلیمرها در فرآیند ازدیاد برداشت نفت می‌شود. این پژوهش به طراحی و تولید یک سیستم پلیمری جدید برای استفاده در فرآیند ازدیاد برداشت نفت در شرایط سخت مخازن پرداخته است. در این مطالعه، یک کوپلیمر سه‌جزئی شامل اکریل آمید، اکریلیک اسید و استایرن با استفاده از پلیمریزاسیون رادیکالی در محیط آبی توسط یک راکتور دما بالا و کنترل برروی طول زنجیره‌ها ساخته شده است. بررسی ویسکوزیته سیالات در دما و شوری نشان داد که نمونه حاوی استایرن در مقایسه با پلی اکریل آمید معمولی و کوپلیمر دوجزئی (اکریل آمید/اکریلیک اسید)، پایداری حرارتی و مقاومت به شوری بالاتری دارد. نتایج آزمایشگاهی بیانگر این بود که کوپلیمر در شرایط سخت (دمای °C ۸۰ و شوری ۴٪ وزنی سدیم کلراید) بدون حضور یون‌های چند ظرفیتی، به‌صورتی که ۲۰٪ کاهش گرانیوی دارد، درحالی‌که این کاهش ویسکوزیته برای پلی اکریل آمید خالص و کوپلیمر اکریل آمید/اکریلیک اسید به ترتیب ۸۵٪ و ۷۵٪ اندازه‌گیری شده‌اند. تحلیل‌های طیف‌سنجی مادون قرمز (FTIR) تشکیل صحیح ساختار کوپلیمر را تأیید کردند. مطالعات مکانیسمی نشان داد که وجود هم‌زمان گروه‌های آبدوست (آمید و کربوکسیلات) و آب‌گریز (حلقه‌های آروماتیک استایرن) منجر به تشکیل یک ساختار شبکه‌ای پایدار می‌شود که می‌تواند خواص رئولوژیکی، از جمله ویسکوزیته سیال را در شرایط سخت محیطی حفظ کند. این نتایج گام مهمی در توسعه سیالات پلیمری مؤثر برای استفاده در مخازن نفتی با شرایط عملیاتی چالش‌برانگیز به‌شمار می‌رود.

کلمات کلیدی: شرایط سخت، تزریق پلیمر، محلول پلیمری، اکریل آمید، کوپلیمریزاسیون

مقدمه

پیشرفت می‌کند، وابستگی جهان به منابع انرژی هیدروکربنی نه تنها کاهش نیافته است، بلکه روند افزایشی در استخراج و مصرف این سوخت‌ها مشاهده می‌شود.

در عصری که فن‌آوری با سرعت بی‌سابقه‌ای

*مسئول مکاتبات
آدرس الکترونیکی
شناسه دیجیتال: (DOI: 10.22078/pr.2025.5683.3524)
m_sharifi@aut.ac.ir

به بهبود راندمان بازیافت نفت در شرایط چالش‌برانگیز کمک کنند [۹ و ۱۰] از طرفی، کوپلیمرهای اصلاح‌شده با گروه‌های عاملی نظیر سولفونات (SO_3^-) به‌عنوان گزینه‌ای امیدبخش مطرح شده‌اند. تحقیقات گذشته حاکی از آن است که این ساختارها به‌دلیل برهم‌کنش‌های قوی‌تر مولکولی، مقاومت بالاتری در برابر شوری و دما از خود نشان می‌دهند [۳ و ۱۱]. برای نمونه، کوپلیمرهای مبتنی بر اکریل‌آمید (AM) (Acrylamide) و سدیم استایرن سولفونات (So-) (SO_3^-) (diium styrene (SSS) sulfonate) بهبود چشم‌گیری در پایداری رئولوژیکی تحت شرایط دشوار مخزن ایجاد کرده‌اند [۱۲]. با وجود پیشرفت‌های صورت گرفته، هنوز چالش‌های عمده‌ای از جمله کاهش ویسکوزیته، شکست زنجیره‌ها و یا حتی از بین رفتن آن‌ها، ناسازگاری آب سازندی با پلیمر تزریقی و چالش‌های زیست‌محیطی در زمینه بهینه‌سازی ساختار پلیمری برای کاربردهای صنعتی وجود دارد. این پژوهش با هدف سنتز و ارزیابی یک کوپلیمر جدید بر پایه اکریل‌آمید و مونومرهای اکریلیک اسید و استایرن^۳ طراحی شده است تا با بررسی سیستماتیک خواص رئولوژیکی در شرایط مختلف دما و شوری، گامی مؤثر در جهت بهبود کارایی روش تزریق پلیمر بردارد. یافته‌های این مطالعه می‌تواند به توسعه فرمولاسیون‌های پلیمری پایدارتر برای مخازن نفت با شرایط سخت منجر گردد.

مواد و روش انجام آزمایش‌ها

مواد

مونومر اکریل‌آمید (AM)، ۹۹٪ شرکت سیگما، آب دیونیزه (شرکت تمادکالا)، اکریلیک اسید (شرکت مینا تجهیز، گرید صنعتی)، مونومر استایرن (شرکت مینا تجهیز، گرید صنعتی)، آمونیوم پرسولفات (شرکت مینا تجهیز، گرید صنعتی) و نمک سدیم کلرید از شرکت مرک آلمان تهیه شده‌اند.

این امر لزوم بهینه‌سازی فرآیندهای استحصال از مخازن نفت و گاز را بیش از پیش آشکار می‌سازد. در این میان، روش‌های افزایش ضریب بازیافت نفت در این میان، روش‌های افزایش ضریب بازیافت نفت (Enhanced Oil Recovery (EOR) به‌عنوان راهکاری کلیدی برای بهبود بازدهی مخازن هیدروکربنی مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱]. یکی از روش‌های مؤثر در این حوزه، تزریق پلیمرهای محلول در آب^۱ است که با مکانیسم افزایش گرانشی سیال تزریقی و بهبود نسبت تحرک‌پذیری^۲، کارایی عملیات جاروب سیال را افزایش می‌دهد [۲]. با این حال، عملکرد این پلیمرها تحت تأثیر عوامل مخرب محیطی از جمله دمای بالا، شوری زیاد و تنش‌های برشی قرار دارد که منجر به کاهش بازدهی فرآیند می‌شود [۳ و ۴]. پلیمرهای متداول نظیر پلی‌اکریل‌آمید (Polyacryl-) (PAM) (amide) و پلی‌اکریل‌آمید هیدرولیزشده (Hy-) (drolyzed Polyacrylamide (HPAM) در شرایط مخزن (دما و شوری بالا) با چالش‌های جدی از جمله تخریب شیمیایی و کاهش گرانشی مواجه هستند [۵-۷]. مطالعات نشان می‌دهند که رفتار رئولوژیکی شبه‌پلاستیکی این پلیمرها در محیط متخلخل مخزن می‌تواند منجر به ناهمگونی در پروفایل جابه‌جایی سیال و کاهش راندمان بازیافت شود [۸]. در پاسخ به این چالش‌ها، به‌منظور بهبود عملکرد این پلیمرها، پلی‌اکریل‌آمیدهای هیدروفوبیک اصلاح‌شده توسعه یافته‌اند. پلی‌اکریل‌آمید هیدرولیزشده و کلرید تری‌متیل آمونیوم متیل آکریلویلاکسی‌اتیل از طریق پلیمریزاسیون رادیکالی اکریل‌آمید با یک مونومر هیدروفوبیک مانند استایرن در شرایط آبی سنتز شده. این پلیمرها ویژگی‌های بهتری نسبت به پلی‌اکریل‌آمیدهای معمولی دارند و به‌دلیل تشکیل میکرودامنه‌های هیدروفوبیک، حجم هیدرودینامیکی آن‌ها در محلول‌های آبی افزایش می‌یابد. این امر باعث افزایش ویسکوزیته و مقاومت بیشتر آن‌ها در برابر شرایط سخت می‌شود. با استفاده از روش‌های ساده و کم‌هزینه، پلیمرهایی با وزن مولکولی بالا و خواص بهینه‌سازی شده تولید شده‌اند که می‌توانند

1. Water-Soluble Polymer Flooding

2. Mobility Ratio

3. Styren (St)

روش انجام آزمایش‌ها

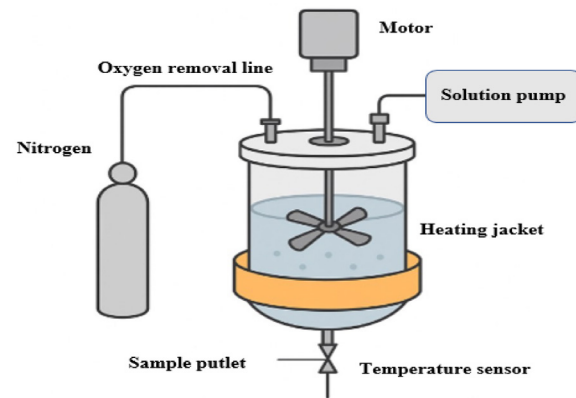
ویسکومتر افایت امریکا که نسخه به روزتر آن دارای یک محفظه گرمایی می‌باشد، اندازه‌گیری شد. برای بهینه‌سازی محلول پلیمری در برابر شوری و دما به‌طور کلی سه نمونه محلول براساس ویژگی‌هایی که به جنس محصول می‌دهند ساخته شد که در **جدول ۱** مقدار مواد و مقادیر استفاده شده در پلیمریزاسیون رادیکالی کاملاً مشخص است. نمونه‌ها را در آون تحت دمای 88°C به مدت چند ساعت مانده و با توجه به **جدول ۲**، ۲٪ وزنی پلیمر ساخته شده در محلول اندازه‌گیری گردید و بخش جامد این مواد برای آزمایش FTIR^۱ مورد استفاده قرار گرفت. نمونه اول به‌عنوان محلول پایه انتخاب و آنالیز حساسیت در برابر شوری و دما نسبت به این محلول انجام گردید.

نتایج و بحث

بهینه‌سازی محلول ساخته‌شده توسط اکریلیک اسید

با توجه به **شکل ۱** در نمونه ۲ با اضافه کردن اکریلیک اسید به سیستم پلیمریزاسیون اکریل‌آمید کوپلیمر حاصل (P(AM-co-AA) دارای خواص منحصر به فردی در محیط‌های شور می‌شود. گروه‌های کربوکسیلیک اسید (COOH) موجود در اکریلیک اسید در محیط آبی یونیزه شده و به (COO^-) تبدیل می‌شوند که این امر دو اثر عمده دارد: اولاً، بارهای منفی ایجاد شده بر روی زنجیر پلیمری باعث افزایش دافعه الکترواستاتیک بین زنجیرها شده و از تجمع آن‌ها جلوگیری می‌کند. ثانیاً، این گروه‌های باردار با جذب مولکول‌های آب، یک لایه هیدراته تشکیل می‌دهند که پلیمر را در محلول پایدار نگه می‌دارد. در حضور نمک‌های تک‌ظرفیتی مانند سدیم کلراید، یون‌های سدیم (Na^+) اگرچه ممکن است تا حدی باعث فشردگی زنجیرها شوند، اما به‌دلیل حضور هم‌زمان گروه‌های آمید (CONH_2) آب‌دوست در اکریل‌آمید، پلیمر همچنان در محلول باقی می‌ماند.

در مرحله اول آزمایش، ۶ g مونومر اکریل‌آمید در آب دیونیزه حل شد و به مدت ۱۰ min با سرعت بالا توسط همزن مغناطیسی همگن گردید. پس از حصول اطمینان از انحلال کامل مونومر، محلول حاصل به راکتور واکنش وارد شد. با توجه به **شکل ۱** شماتیک دستگاه راکتور را نشان می‌دهد که مجهز به دو ورودی است. ورودی اول مربوط به پمپ تزریق برای اضافه کردن تدریجی شروع‌کننده و ورودی دوم خط لوله حذف اکسیژن برای بهینه کردن شرایط سنتز می‌باشد، در ادامه، محیط راکتور با جریان گاز نیتروژن خالص‌سازی شد تا اکسیژن موجود حذف گردد و هم‌زمان دما در بازه 65°C تا 75°C تثبیت گردید. نهایتاً ۰/۸ از آغازگر آمونیوم پرسولفات (Am^-) APS monium persulfate که به‌صورت محلول آماده شده بود، تدریجی به سیستم اضافه گردید و فرآیند پلیمریزاسیون به مدت ۵ h در این شرایط ادامه یافت.



شکل ۱ شماتیک راکتور دما بالا.
Fig. 1 Schematic of the high-temperature reactor

در این پژوهش برای بررسی نمونه‌های ساخته شده در دما و شوری بالا از یک نمونه آب شور ۰/۴٪ وزنی سدیم کلراید به‌عنوان یون تک‌ظرفیتی استفاده شده است. پس از تکمیل سنتز نمونه‌ها و اطمینان از انجام کامل واکنش با داشتن درصد وزنی پلیمر محلول، به مقدار ۰/۱٪ وزنی (با دقت $0/0001\text{ g}$) توسط ترازو AND ژاپن) محلول تهیه شد و میزان گرانشی نمونه‌ها با نسبت یک به یک در دو حالت، آب با شوری ۰/۴٪ وزنی سدیم کلراید و آب دیونیزه توسط

1. Fourier Transform Infrared Spectroscopy

جدول ۱ مقدار مواد در پلیمریزاسیون رادیکالی در هر نمونه

Table 1 Amount of materials used in the radical polymerization for each sample.

Styrene (g)	Acrylic acid (g)	Acrylamide (g)	Potassium persulfate (g)	Water (cm ³)	Sample No.
0	0	6	0.8	300	Sample 1
0	2	4	0.8	300	Sample 2
0.333	2	4	0.8	300	Sample 3

جدول ۲ محاسبات درصد وزنی پلیمر موجود در نمونه‌های سنتز شده بعد از خشک‌شدن تحت دمای ۸۸ °C

Table 2 Calculations of the weight percentage of polymer present in the synthesized samples after drying at 88 °C

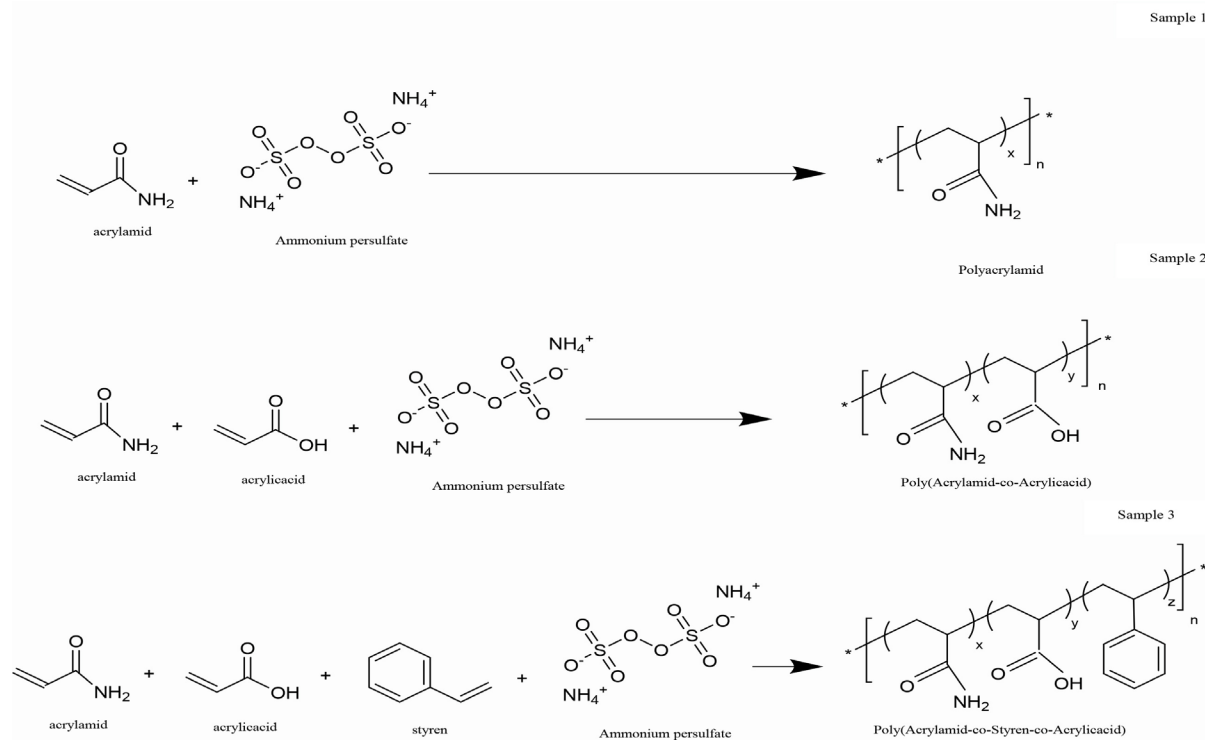
Sample No.	Polymer weight percentage in solution	Dry sample weight (g)	Wet sample weight (g)
Sample 1	1.03811	0.201	19.3621
Sample 2	1.2038	0.1404	11.6627
Sample 3	1.3754	0.1452	10.5571

در مورد نمک‌های چندظرفیتی مانند کلسیم کلراید یون‌های کلسیم (Ca^{2+}) می‌توانند بین زنجیره‌های پلیمری پل تشکیل دهند، اما حضور گروه‌های آمید و تنظیم مناسب نسبت اکریلیک‌اسید به اکریل‌آمید (معمولاً ۳۰-۱۰٪) از رسوب جلوگیری می‌کند [۱۳]. در محیط‌های با دمای بالا (معمولاً بالای ۷۰ °C)، کوپلیمر اکریل‌آمید-اکریلیک‌اسید رفتار ترمودینامیکی پیچیده‌ای از خود نشان می‌دهد که ناشی از برهم‌کنش سه عامل کلیدی است: تغییرات ساختاری زنجیر پلیمری، دینامیک یونیزاسیون گروه‌های کربوکسیلیک و پایداری حرارتی سیستم. با افزایش دما از ۵۰ °C به بالا، ابتدا کاهش گرانشی ناشی از افزایش تحرک زنجیره‌های پلیمری مشاهده می‌گردد، اما پس از عبور از دمای بحرانی (معمولاً حدود ۶۵-۷۵ °C، بسته به ترکیب کوپلیمر)، یک انتقال فاز قابل توجه رخ می‌دهد. در این دما، با افزایش شدید دافعه الکترواستاتیک بین زنجیره‌ها، دو اثر متضاد ایجاد می‌شود: از یک طرف باعث تورم زنجیره‌های پلیمری و افزایش ظاهری گرانشی می‌شود، و از طرف دیگر تحرک زنجیره‌ها را افزایش داده و گرانشی را کاهش می‌دهد. نتیجه نهایی این رقابت به پارامترهایی مانند غلظت پلیمر، قدرت یونی محیط و نسبت مولی اکریل‌آمید به اکریلیک‌اسید بستگی دارد. در دماهای بالاتر (°C)

بهینه‌سازی محلول ساخته‌شده توسط اکریلیک اسید و استایرن

همان‌طور که در شکل ۲ نشان داده شده، در نمونه سوم با اضافه کردن استایرن به‌عنوان مونومر سوم در سیستم پلیمریزاسیون تشکیل کوپلیمر اکریل‌آمید-اکریلیک‌اسید-استایرن^۱ دینامیک رفتاری سیستم در دمای بالا دستخوش تحولات اساسی می‌شود.

1. P(AM-co-AA-co-St)



شکل ۲ کopolymerیزاسیون رادیکالی برای سه نمونه سنتز شده.
Fig. 2 Radical copolymerization for the three synthesized samples.

نرم‌تر شده و تحرک بیشتری پیدا می‌کنند و (۳) احتمال تشکیل پیوندهای عرضی بین زنجیرهای استاتین از طریق مکانیسم‌های رادیکالی ثانویه افزایش می‌یابد. نتیجه نهایی این فرآیندها تشکیل یک شبکه پلیمری نانو ساختار است که در آن حوزه‌های استاتین به‌عنوان نقاط اتصال فیزیکی عمل می‌کنند. این ساختار هیبریدی هم‌زمان هم مقاومت حرارتی بالایی دارد (به‌دلیل پایداری ذاتی حلقه‌های آروماتیک استاتین) و هم قابلیت تنظیم‌پذیری توسط pH و قدرت یونی محیط را حفظ می‌کند [۱۴ و ۱۵]. تأثیر نمک‌ها در این سیستم حتی پیچیده‌تر نیز می‌شود. یون‌های مثبت (مانند Na^+ یا Ca^{2+}) از یک طرف با گروه‌های کربوکسیلات برهم‌کنش داده و دافعه الکترواستاتیک را کاهش می‌دهند، اما از طرف دیگر با کاهش ضخامت لایه الکتریکی، باعث فشرده‌تر شدن حوزه‌های آب‌گریز می‌شوند.

حلقه بنزنی آب‌گریز استاتین با ایجاد نواحی هیدروفوبیک (Hydrophobic) در ساختار پلیمر، یک معماری مولکولی ناهمگن ایجاد می‌کند که پیامدهای قابل توجه‌ای دارد. در دماهای متوسط ($50^{\circ}C - 70^{\circ}C$)، بخش‌های آب‌گریز استاتین تمایل به تجمع و تشکیل حوزه‌های فشرده دارند که این امر منجر به ایجاد ساختارهای شبه-مایسل با هسته‌های هیدروفوبیک (متشکل از زنجیرهای استاتین) و پوسته‌های هیدروفیل (حاوی گروه‌های اکریل‌امید و اکریلیک اسید) می‌شود. این خودآرایی^۱ دمایی، یک انتقال فاز قابل توجه ایجاد می‌کند که در آن گرانشی سیستم ابتدا کاهش یافته (به‌دلیل افزایش تحرک زنجیرها) و سپس در دمای بحرانی (معمولاً $75^{\circ}C - 85^{\circ}C$) به‌دلیل تشدید برهم‌کنش‌های آب‌گریز، افزایش می‌یابد. در دماهای بالاتر ($80^{\circ}C - 120^{\circ}C$)، سه پدیده کلیدی به‌طور هم‌زمان رخ می‌دهد: (۱) گروه‌های کربوکسیلیک اسید یونیزاسیون شدیدتری نشان می‌دهند که منجر به افزایش بار منفی پوسته پلیمری می‌شود، (۲) حوزه‌های استاتین

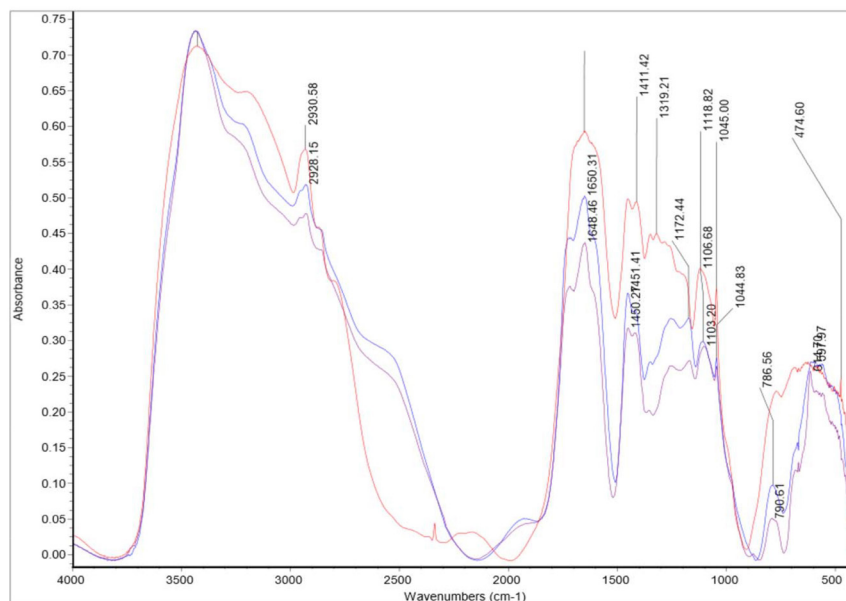
1. Self-Assembly

افزون بر این، پیک جدیدی به صورت شولدر (شانه) در حوالی 1722 cm^{-1} مشاهده می‌شود و به پیک 1650 cm^{-1} اضافه شده که مربوط به ارتعاش کششی گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) اسید کربوکسیلیک (مولفه اکریلیک اسید) است [۱۶]. پیک 1650 cm^{-1} همچنان نشان‌دهنده کربونیل آمیدی بخش اکریل‌آمید در کوپلیمر است. همچنین در ناحیه 1257 cm^{-1} ، پیک مربوط به ارتعاش کششی گروه $\text{C}-\text{O}$ حضور دارد که ناشی از گروه کربوکسیلیک است. در طیف کوپلیمر اکریل‌آمید/اکریلیک اسید/استاتین با افزودن استاتین، باندهای جدیدی قابل مشاهده است که اختصاص به ساختار آروماتیک استاتین دارند. باند ضعیفی در 873 cm^{-1} ظاهر می‌شود که متعلق به ارتعاش خمشی برون صفحه‌ای پیوند $\text{C}-\text{H}$ حلقه بنزن است. پیک 1045 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش خمشی درون صفحه‌ای حلقه آروماتیک است. پیک 1145 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش خمشی پیوند $\text{C}-\text{H}$ است، همچنین، پیک مشاهده شده در 1690 cm^{-1} مربوط به پیوند دوگانه $\text{C}=\text{C}$ حلقه بنزن است که با پیک‌های کربونیل بخش‌های اکریل‌آمید و اکریلیک اسید همپوشانی دارد [۱۹].

این اثر دوگانه منجر به ایجاد یک رفتار نیمه-پایدار^۱ می‌شود که در آن سیستم می‌تواند به‌طور هم‌زمان هم ویژگی‌های یک پلیمر آب‌گریز و هم یک پلیمر آب‌دوست را از خود نشان دهد [۱۶].

بررسی و تحلیل نتایج تست FTIR

طیف FTIR کوپلیمرهای سنتز شده در نمودار شکل ۳ ارائه شده است. در طیف مربوط به ساختار پلی‌اکریل‌آمید، پیک شاخصی در 1651 cm^{-1} مشاهده می‌شود که به ارتعاش کششی گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) مرتبط است. همچنین، حضور یک باند پهن در بازه 3200 cm^{-1} تا 3400 cm^{-1} نشان‌دهنده ارتعاش کششی پیوند $\text{N}-\text{H}$ در ساختار پلی‌اکریل‌آمید است. پیک مشاهده شده در 1415 cm^{-1} نیز مربوط به ارتعاش خمشی پیوند $\text{C}-\text{H}$ می‌باشد [۱۷]. در طیف کوپلیمر اکریل‌آمید/اکریلیک اسید علاوه بر پیک‌های شاخص پلی‌اکریل‌آمید، پیک‌های جدیدی نیز ظاهر شده است. باند پهن در محدوده 2500 cm^{-1} تا 3500 cm^{-1} به ارتعاش کششی گروه هیدروکسیل ($\text{O}-\text{H}$) اسید کربوکسیلیک و همچنین حضور آب در ساختار و نیز $\text{N}-\text{H}$ مربوط می‌شود که تأییدی بر حضور هر دو گروه عاملی در ساختار کوپلیمر است.



شکل ۳ نتایج طیف FTIR انجام شده برای هر سه نمونه خشک شده.
Fig. 3 FTIR spectra obtained for the three dried samples.

بررسی پایداری نمونه‌ها در دما و شوری

نمونه‌های ساخته شده با ۰/۵٪ وزنی پلیمر در شرایط مختلف محیطی مورد بررسی قرار گرفته شده است. **جدول ۳** مقدار گرانشی نمونه‌ها در نرخ برش ۳ rpm را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود نمونه ۲ که حاوی ۰/۵٪ وزنی کوپلیمر اکریل‌آمید و اکریلیک اسید است که گرانشی بیشتری نسبت به دو نمونه دیگر دارد و بعد از آن نمونه ۱ که نمونه پایه می‌باشد بیشترین گرانشی را دارد. از طرفی، کمترین گرانشی مربوط به نمونه ۳، حاوی کوپلیمر اکریل‌آمید و اکریلیک اسید به همراه استایرن می‌باشد. این جدول مربوط به حالتی است که نمونه‌ها تحت تأثیر شوری و دمای بالا قرار نگرفته‌اند.

جدول ۳ گرانشی نمونه‌ها با ۰/۵٪ وزنی پلیمر در آب شور و دمای محیط.

Table 3 Viscosity of the samples at 0.5 wt% polymer in deionized water at room temperature.

Samples	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Viscosity	27.1	35.9	24.6

باتوجه به اینکه در **جدول ۴** هر سه نمونه دارای غلظت ۰/۴٪ وزنی محلول سدیم کلراید می‌باشند، مشخص است که گرانشی نمونه‌های ۲ و ۳ به میزان قابل توجهی نسبت به نمونه اول کاهش داشته‌اند و به اهمیت وجود گروه‌های کربوکسیلیک اسید در نمونه‌ها می‌توان پی برد که با افزایش دافعه الکترواستاتیک بین زنجیرها و جذب مولکول‌های آب، یک لایه هیدراته تشکیل می‌دهند و پلیمر را در محلول پایدار نگه می‌دارد. در دمای بالا (۸۰ °C) **جدول ۵** نشان می‌دهد حضور اکریلیک اسید در نمونه‌های ۲ و ۳ سبب کاهش کمتر میزان گرانشی سیال می‌گردد.

جدول ۴ گرانشی نمونه‌ها با ۰/۵ درصد وزنی پلیمر در آب شور و دمای محیط

Table 4 Viscosity of the samples at 0.5 wt% polymer in saline water at room temperature.

Samples	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Viscosity	8.1	25.1	23.6

جدول ۵ گرانشی نمونه‌ها با ۰/۵ درصد وزنی پلیمر در آب دیونیزه و دمای ۸۰ °C

Table 5 Viscosity of the samples at 0.5 wt% polymer in deionized water at 80 °C.

Samples	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Viscosity	9.6	20.2	19.7

یافته‌های کلیدی نشان می‌دهند که نمونه حاوی استایرن با ایجاد ساختار مولکولی هیبریدی، عملکرد برجسته‌ای از خود به نمایش گذاشته است. مکانیسم عملکرد این کوپلیمر مبتنی بر دو ویژگی کلیدی است: (۱) گروه‌های آب‌دوست (اکریل‌آمید و اکریلیک اسید) که پایداری کلئیدی را در محیط شور تضمین می‌کنند و (۲) گروه‌های آب‌گریز (استایرن) که با تشکیل نقاط اتصال فیزیکی شبکه پلیمری پایداری در دمای بالا ایجاد می‌نمایند. علاوه بر نتایجی که از میزان تغییرات گرانشی در نمونه‌ها در شرایط مختلف مشاهده شده است، برای بررسی دقیق‌تر شرایط مخزن، همان‌طور که در **جدول ۶** و نمودار **شکل ۴** نشان داده شده، نمونه‌ها در شرایط شوری و دما بالا قرار گرفته‌اند. اهمیت حضور استایرن در نمونه سوم کاملاً در این نمودار آشکار است که به دلیل پایداری ذاتی حلقه‌های آروماتیک استایرن، یک شبکه پلیمری نانوساختار که در آن حوزه‌های استایرن به‌عنوان نقاط اتصال فیزیکی عمل می‌کنند، تشکیل می‌دهد. این ساختار هیبریدی هم‌زمان هم مقاومت حرارتی بالایی دارد و هم می‌تواند در شوری بالا مقاومت بالاتری از خود نشان دهد، به‌طوری که در **جدول ۷** نشان داده شده، در نمونه ۳ که در حالت شرایط عادی دما و بدون شوری بوده گرانشی ۲۴/۶ cP داشته ولی بعد از قرار گرفتن در شرایط سخت گرانشی آن با ۲۰٪ کاهش به ۱۹/۴ cP رسیده است.

جدول ۶ گرانشی نمونه‌ها با ۰/۵ درصد وزنی پلیمر در آب شور و دمای ۸۰ °C

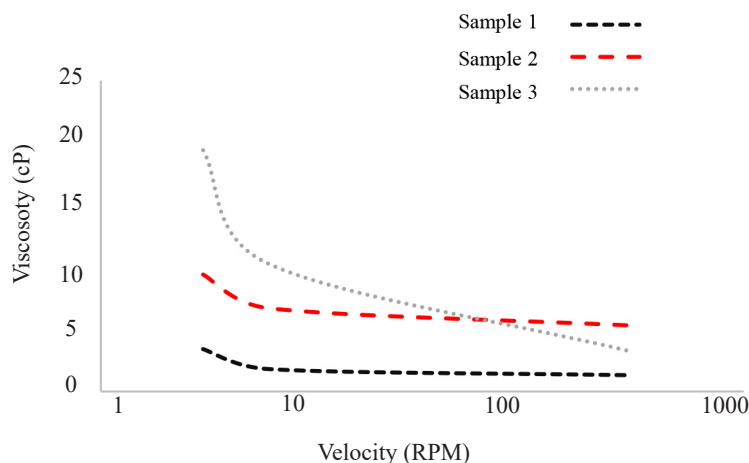
Table 6 Viscosity of the samples at 0.5 wt% polymer in saline water at 80 °C

Samples	Sample 1	Sample 2	Sample 3
Viscosity	3.4	9.4	19.4

جدول ۷ مقایسه میزان گرانیوی نمونه‌ها با ۵٪ وزنی پلیمر در شرایط مختلف

Table 7 Comparison of the viscosity of the samples at 0.5 wt% polymer under different conditions.

Sample No	Viscosity reduction (%)	Viscosity at 80 °C in 4% NaCl solution (cP)	Viscosity at room temperature in the absence of salinity (cP)
Sample 1	85	3.4	27.1
Sample 2	75	9.4	35.9
Sample 3	20	19.4	24.6



شکل ۴ نمودار گرانیوی نمونه‌ها با ۵٪ وزنی پلیمر در آب شور و دمای ۸۰ °C

Fig. 4 Viscosity profiles of the samples at 0.5 wt% polymer in saline water at 80 °C.

کاهش گرانیوی در شرایط ترکیبی دمای ۸۰ °C و شوری ۴٪ را داشته، درحالی‌که این مقدار برای پلیمرهای متداول به ۸۵٪ می‌رسد. چنین ویژگی‌هایی، این کوپلیمر را به گزینه‌ای امیدبخش برای کاربرد در روش‌های افزایش بازیافت نفت در مخازن با شرایط عملیاتی دشوار تبدیل می‌سازد. این تحقیق مسیر جدیدی را برای توسعه مواد پلیمری پایدار با قابلیت تنظیم خواص رئولوژیکی در صنعت نفت ایجاد می‌کند.

این درحالی است که این کاهش گرانیوی به میزان ۸۵٪ برای نمونه ۱ (پایه) و به میزان ۷۵٪ برای نمونه ۲ بوده که پایداری نمونه ۳ را بسیار قابل توجه می‌کند.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه به یک کوپلیمر جدید متشکل از اکریل‌آمید، اکریلیک اسید و استایرن با هدف بهبود عملکرد در شرایط سخت نفتی پرداخته شد. نتایج آزمایشگاهی نشان داد این ترکیب جدید تنها ۲۰٪

مراجع

- [1]. Abidin, A. Z., Puspasari, T., & Nugroho, W. A. (2012). Polymers for enhanced oil recovery technology. *Procedia Chemistry*, 4, 11-16. doi.org/https://doi.org/1016/10/j.proche.06/2012.002.
- [2]. Wei, B. (2015). β -Cyclodextrin associated polymeric systems: Rheology, flow behavior in porous media and enhanced heavy oil recovery performance. *Carbohydrate polymers*, 134, 398-405. doi.org/https://doi.org/1016/10/j.carbpol.08/2015.011.
- [3]. Wever, D. A. Z., Picchioni, F., & Broekhuis, A. A. (2011). Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution. *Progress in polymer science*, 36(11), 1558-1628. https://doi.org/1016/10/j.progpolymsci.05/2011.006.
- [4]. Zhou, C., Yang, W., Yu, Z., Zhou, W., Xia, Y., Han, Z., & Wu, Q. (2011). Synthesis and solution properties of novel comb-shaped acrylamide copolymers. *Polymer bulletin*, 66(3), 407-417. https://doi.org/1007/10/s00289-010-0360-4.
- [5]. Pu, W. F., Liu, R., Peng, Q., Du, D. J., & Zhao, Q. N. (2016). Amphiphilically modified chitosan copolymer

- for enhanced oil recovery in harsh reservoir condition. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 37, 216-223. <http://dx.doi.org/1016/10/j.jiec.03/2016.034>.
- [6]. Ye, Z., Gou, G., Gou, S., Jiang, W., & Liu, T. (2013). Synthesis and characterization of a water-soluble sulfonates copolymer of acrylamide and N-allylbenzamide as enhanced oil recovery chemical. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(3), 2003-2011. <https://doi.org/1002/10/app.38385>.
- [7]. Liu, X., Jiang, W., Gou, S., Ye, Z., Feng, M., Lai, N., & Liang, L. (2013). Synthesis and evaluation of novel water-soluble copolymers based on acrylamide and modular β -cyclodextrin. *Carbohydrate polymers*, 96(1), 47-56. <https://doi.org/1016/10/j.carbpol.03/2013.053>.
- [8]. Druetta, P., Raffa, P., & Picchioni, F. (2019). Chemical enhanced oil recovery and the role of chemical product design. *Applied energy*, 252, 113480. <https://doi.org/1016/10/j.apenergy.113480/2019>.
- [9]. Wang, Z., Wang, L., Liang, M., Li, X., Shi, X., Wen, X., Lai, X., Wang, L., Chen, J. and Hu, Q., (2025). Enhancing the temperature resistance, salt resistance, and viscoelasticity of polyacrylamide via hydrophobic association: a rheological perspective. *Colloid and Polymer Science*, 303(8), pp.1623-1636.
- [10]. Dutra, C. P., Peres, A. C., Petzhold, C. L., & Silveira, N. P. (2025). Synthesis and solution properties of hydrophobically modified polyacrylamide with styrene. *Journal of Molecular Liquids*, 426, 127470. doi.org/10.1016/j.molliq.2025.127470.
- [11]. Jeirani, Z., Jan, B. M., Ali, B. S., See, C. H., & Saphanuchart, W. (2014). Pre-prepared microemulsion flooding in enhanced oil recovery: a review. *Petroleum Science and Technology*, 32(2), 180-193. <https://doi.org/1080/10/2011/10916466.586968>.
- [12]. Taylor, K. C., & Nasr-El-Din, H. A. (1998). Water-soluble hydrophobically associating polymers for improved oil recovery: A literature review. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 19(3-4), 265-280. [https://doi.org/1016/10/S0920-4105\(97\)00048-X](https://doi.org/1016/10/S0920-4105(97)00048-X).
- [13]. Hiemenz, P.C. and T.P. Lodge, *Polymer chemistry*. 2007: CRC press.
- [14]. Dowling, K. C., & Thomas, J. K. (1990). A novel micellar synthesis and photophysical characterization of water-soluble acrylamide-styrene block copolymers. *Macromolecules*, 23(4), 1059-1064. <https://doi.org/1021/10/ma00206a025>.
- [15]. Lai, N., Dong, W., Ye, Z., Dong, J., Qin, X., Chen, W., & Chen, K. (2013). A water-soluble acrylamide hydrophobically associating polymer: Synthesis, characterization, and properties as EOR chemical. *Journal of applied polymer science*, 129(4), 1888-1896. <https://doi.org/1002/10/app.38893>.
- [16]. Haddadi Asl, N. (2019). *Fundamentals of Polymerization Engineering*, Amirkabir University of Technology Press, Tehran. (in Persian).
- [17]. Silverstein, R. M., & Bassler, G. C. (1962). Spectrometric identification of organic compounds. *Journal of Chemical Education*, 39(11), 546. doi.org/10.1021/ed039p546.
- [18]. Jayakumar, S., Li, H., Chen, J., & Yang, Q. (2018). Cationic Zn-porphyrin polymer coated onto CNTs as a cooperative catalyst for the synthesis of cyclic carbonates. *ACS applied materials & interfaces*, 10(3), 2546-2555. <https://doi.org/1021/10/acsami.7b16045>.
- [19]. Walter, M. G., & Wamser, C. C. (2010). Synthesis and characterization of electropolymerized nanostructured aminophenylporphyrin films. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(17), 7563-7574. <https://doi.org/1021/10/jp910016h>.