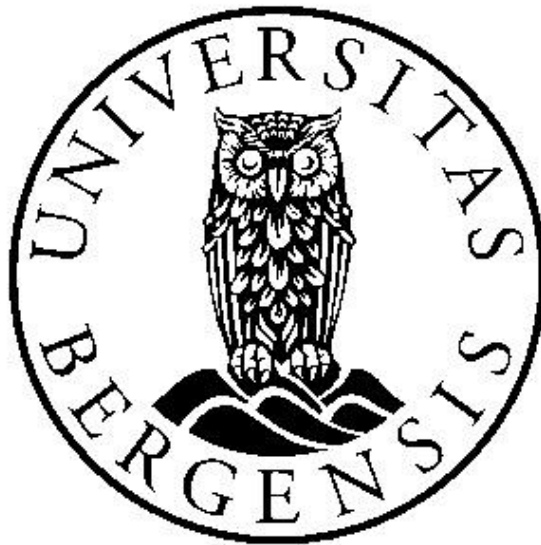


-Temperatur og salinitets påvirkning på viskositeten til delvis  
hydrolyserte polymer med og uten hydrofobe substituent

Masteroppgave

Petroleumsteknologi- Reservoarkjemi

PER ERIK SVENDSEN



Kjemisk institutt

UNIVERSITETET I BERGEN

August 2017

## Forord

Jeg ønsker å takke min veileder Kristine Spildo for hennes hjelp og veiledning gjennom denne oppgaven. Hun har vært tilgjengelig for vitenskapelig råd og samtaler når jeg har trengt det. Spesielt er jeg takknemlig for hjelpen jeg er gitt i slutfasen.

Videre vil jeg takke med- veileder Kjetil Djurhuus, Tormod Skauge, Jonas Solbakken og Alette Viken for teknisk støtte, opplæring og vitenskapelig råd. De har tatt seg tid til å hjelpe meg med uansett hva det har måtte være.

Takk til CIPR og kjemisk institutt for lån av laboratorier, utstyr og for å ha ordnet fast kontor plass som jeg har benyttet i 2år. En takk går også til BASF SE og SNF Floerger for å ha bidradd med polymerer.

Til mine medstudenter vil jeg uttrykke min takknemmelighet for tiden vil har tilbrakt sammen, og da spesielt Peter Aarestad Time for gode samtaler om hva det enn måtte være.

Uten min familie og venner hadde ikke dette vært mulig. Spesielt gjelder dette mine herlige barn Eline og Olivia, og samboer Katarina. Dere har gitt meg motivasjon når jeg har trengt det, og avkobling når det har stått på som verst. Jeg er utrolig takknemlig for å ha dere i mitt liv.

En ekstra takk går også til mine fantastiske svigerforeldre Pål og Torhild. Hjelpen dere gitt er uvurderlig. Dere har bidradd mer enn dere aner til dette «eventyret», både med mentalt- og praktisk støtte. Jeg er for evig i gjeld til dere.

Per Erik Svendsen

Bergen, August 2017



## Sammendrag

I denne oppgaven sammenlignes viskositetsutviklingen som funksjon av temperatur for to hydrofobisk modifiserte polyelektrolytter og en polyelektrolytt uten hydrofobe substituent. Målingene er utført ved to ulike saltkonsentrasjoner med konstant ioneforhold 9:1 natrium og kalsium. De tre polymerene som ble benyttet har tilnærmet lik molekylvekt og hydrolysegrad, mens de to assosiative polymerene har lik mengde hydrofobe substituent (mol%). Forskjellen mellom de assosiative polymerene ligger i HLB- verdi som er knyttet til forskjell i sammensetningen av de hydrofobe substituentene. Til måling av de reologiske egenskapene til polymerene ble et reometer benyttet med tilhørende utstyr som ville minimere effekten av fordampning. Viskositetsmålingene ble utført stegvis innenfor et temperaturområde mellom 25°C og 70°C.

Når temperaturen til polymerløsningene økte, viste begge de assosiative polymerene termotykkende egenskaper, men var avhengig av parameterne temperatur, salt- og polymer konsentrasjon. I tilfellene hvor viskositeten øker som funksjon av temperatur skyldes det at den hydrofobe interaksjonen favoriseres av økende temperatur. Når hydrofobe bindinger dannes øker det hydrodynamiske volumet, og viskositeten øker. Polymeren uten hydrofobe substituent viste avtagende viskositet som funksjon av temperatur uavhengig av salt- og polymer konsentrasjon.

Viskositeten til de assosiative polymerene utviklet seg forskjellig når temperaturen økte. Polymeren med høyest HLB- verdi var den polymeren som var mest termoresponsiv. Avhengig av om løsningen befant seg over kritisk aggrereringskonsentrasjon viste polymeren termotykkende egenskaper. Når saltkonsentrasjonen økte i polymerløsningen ble den termotykkende egenskapen til polymeren mer framtrædende. Den økte saltkonsentrasjonen førte termotykkende oppførsel ved en lavere polymer konsentrasjon og førte til en høyere maksimums viskositet. Den assosiative polymeren med lavest HLB- verdi viste seg å være mer sensitiv ovenfor temperatur i form av avtagende viskositet som funksjon av temperatur. For en gitt polymerkonsentrasjon viste den termotykkende egenskaper. I dette tilfelle var også saltkonsentrasjonen høy.



# Nomenklatur

## Variabler

<i>cP</i>	Centipoise [mPa*s]
<i>C*</i>	Kritisk aggregeringskonsentrasjon [ppm]
<i>E<sub>D</sub></i>	Mikroskopis fortrengningseffektivitet [dimensjonsløs]
<i>E<sub>R</sub></i>	Total fortrengningseffektivitet [dimensjonsløs]
<i>E<sub>V</sub></i>	Volumetrisk fortrengningseffektivitet [dimensjonsløs]
<i>G</i>	Skjærmodul [Pa]
<i>K</i>	Absolutt permeabilitet [cm <sup>2</sup> ]
<i>K<sub>rel</sub></i>	Relativ permeabilitet [dimensjonsløs]
<i>M</i>	Mobilitetsforhold [dimensjonsløs]
Mol%	Molprosent [dimensjonsløs]
Wt%	Vektprosent [dimensjonsløs]

## Forkortelse

<i>AP</i>	Assosiativ polymer
<i>API</i>	American Petroleum Institute
<i>BC</i>	Bob Cup
<i>CMC</i>	Kritisk micelle konsentrasjon
<i>CIPR</i>	Center for Integrated Petroleum Research
<i>CP</i>	Cone- plate
EOR	Enhanced Oil Recovery
<i>HMPAM</i>	Hydrofobisk modifisert polyakrylamid
<i>HPAM</i>	Delvis hydrolysert polyakrylamid
<i>OOIP</i>	Original Oil In Place
<i>PPM</i>	<i>Parts Per Million</i>
<i>RPM</i>	Revs Per Minute
<i>BASF</i>	Badische Anilin- und Soda- Fabrik

### Greske bokstaver

$\dot{\gamma}$	Skjærrate [s <sup>-1</sup> ]
$\eta$	Skjærviskositet [Pa*s]
$\lambda_o$	Mobilitet til olje [m <sup>2</sup> /mPa*s]
$\lambda_w$	Mobilitet til vann [m <sup>2</sup> /mPa*s]
$\tau$	Skjærstress [Pa]
$\gamma$	Skjærbelastning [

### Enhetskonvertering

$$1 \text{ [mPa*s]} = 1 \text{ [cP]}$$

# Innholdsfortegnelse

Forord .....	I
Sammendrag .....	III
Nomenklatur .....	V
1 INTRODUKSJON .....	1
1.1 EOR .....	1
1.2 Polymerflømming .....	2
1.3 Problemstilling .....	6
2 EOR polymerer .....	7
2.1 HPAM .....	8
2.2 Assosiativ polymer .....	9
2.3 HPAM i vannløsning .....	13
2.3.1 Konsentrasjon .....	13
2.3.2 Temperatur .....	14
2.3.3 Salinitet .....	15
2.4 Assosiativ polymer i vannløsning .....	17
2.4.1 Konsentrasjon .....	17
2.4.2 Temperatur .....	19
2.4.3 Salinitet .....	24
3 Reologi .....	28
3.1 Skjærviskositet .....	28
3.2 Viskoelastisitet .....	30
4 Material og metode .....	31
4.1 Material .....	31
4.2 Apparat .....	35
4.3 Innledning til arbeidet .....	38
4.4 Usikkerheter .....	46
5 Resultat .....	47
5.1 Viskositet som funksjon av temperatur: 1wt% saltløsning .....	47
5.2 Viskositet som funksjon av temperatur: 10wt% saltløsning .....	53
5.3 Viskositet som funksjon av temperatur: 1wt% mot 10wt% .....	59
5.4 Konsentrasjonsregimer 1wt% og 10wt% saltløsning 25°C .....	62
6 Diskusjon .....	64
6.1 Effekt av økt temperatur .....	64
6.2 Effekten av økt salinitet på temperaturoppførsel .....	68



7 Konklusjon.....	72
8 Videre arbeid.....	73
Kilder .....	74
Vedlegg A: 1wt% saltløsning.....	80
Vedlegg B: 10wt% saltløsning.....	101

# 1 INTRODUKSJON

I tiden som kommer vil det være viktig å optimalisere utvinning av petroleumsprodukter for å kunne supplere etterspørselen etter olje og gass. Store deler av verdens energiproduksjon genereres av ikke-fornybare ressurser, hvor anslag på så mye som 85 % av energi kommer fra fossilt brennstoff (Sheng, 2011a). Med en utvinningsfaktor for verdens reservoar på 20- 40 %, er det store mengder olje som ligger igjen som uberørt (Muggeridge et al., 2014). Et estimat av oljevolumet som vil ligge igjen etter utvinning med konvensjonelle metoder er ifølge Thomas (2008) 300 milliarder kubikkmeter lett olje, og 800 milliarder kubikkmeter tung olje. EOR står for *Enhanced Oil Recovery*, som per definisjon betyr å tilsette noe til reservoaret som ikke er der fra før. Ved å ta i bruk EOR metoder er det mulig å senke restoljemetningen ved å mobilisere olje som enten er utilgjengelig eller kapillært fanget. Et eksempel på potensialet som ligger i å iverksette EOR tiltak er oljefeltet Daqing i Kina, hvor polymerflømming økte utvinningen med 12 % sammenliknet med vannflømming (Niu et al., 2001). Polymerflømming er en metode som først ble tatt i bruk på 1950 tallet, og kan under rette forhold senke restoljemetningen (Standnes and Skjevrak, 2014). For at polymerflømming og andre EOR metoder skal være økonomisk lønnsomt, er det gitt at oljeprisen er høy grunnet investeringer som må foretas.

## 1.1 EOR

EOR tiltak iverksettes som del av utvinningsstrategi eller på bakgrunn av avtagende utvinning ved primære og sekundære metoder (Donaldson et al., 1989). Oljeproduksjon foregår ved tre ulike metoder; primær-, sekundær- og tertiære utvinning (Sheng, 2011a). Primærutvinning dreier seg i all hovedsak om å produsere med eksisterende energi i reservoaret, hvor utvinningsgraden ligger på rundt 25% av den opprinnelig oljen som er tilstede (OOIP) (Thomas, 2008). Energien genereres eksempelvis fra overliggende gasskappe, størrelse på akvifer, oppdrift og ekspansjon av det porøse mediet (Donaldson et al., 1989). Sekundær utvinning baserer seg på å øke eller opprettholde trykket ved å injisere eksempelvis vann eller gass. Vannet og gassen vil kunne supplere energi til reservoaret, og føre til mer effektiv drenering

(Skarestad and Skauge, 2014). Sekundærutvinning kan være med på å gi en utvinning av OOIP på 30-40% (Thomas, 2008). Ved bruk av primær- og sekundær utvinningsmetode vil det fortsatt være olje igjen i reservoaret, og olje vil da regnes som immobil grunnet dårlig arealsveip. På bakgrunn av dårlig arealsveip kan tertiære utvinningsmetoder iverksettes for å øke utvinningsgraden av OOIP. Tertiærutvinnings metoder kan deles inn i tre ulike kategorier; blandbare prosesser, kjemiske prosesser og termiske metoder (Thomas, 2008). I en blandbar prosess er fortregende og fortregte fase blandbare, og dreier seg i all hovedsak om gass. Polymer og surfaktant er eksempler på kjemiske prosesser som kan veie opp for uønsket mobilitetsforhold og/eller øke kapillærtallet. I reservoarer med tungolje kan termiske metoder benyttes for å mobilisere oljen. Dette kan gjøres enten ved bruk av damp eller «in-situ» forbrenning (Thomas, 2008).

## 1.2 Polymerflømming

Polymerflømming er en kjemisk prosess, og for å vurdere polymer som EOR tiltak er det viktig å ha kunnskap om reservoarforhold for å sikre optimal prestasjon. Denne kunnskapen kan være med på å predikere hvordan de reologiske egenskapene til polymerene vil utvikle seg grunnet sensitivitet overfor ytre påvirkninger (Zolotukhin and B. Ursin, 2000). Ved polymerflømming injiseres polymer som en slug på 20- 40 % av porevolumet (Chang, 1978), og ifølge Thomas (2008) ligger konsentrasjonen av polymer rundt 200- 2000ppm.

Polymerflømming er foretrukket i reservoar med høyviskøs olje og/eller i heterogene reservoar, og gjør det mulig å forbedre og akselerere utvinning (Skarestad and Skauge, 2014). Polymerflømming dreier seg i hovedsak om å utjevne mobilitetsforholdet mellom olje og vann, og begrense betydningen av heterogenitet i reservoarbergarten (Sorbie, 1991). I figur 1.2.1. og 1.2.2 er det illustrert hvordan ugunstig mobilitetsforhold og reservoarheterogenitet kan påvirke utvinning av OOIP. Det optimale tidspunktet for når polymerinjeksjon bør iverksettes er ifølge Chang (1978) tidlig i vanninjeksjonen når metningen av olje fortsatt er høy. Analyser gjort av polymerflømming iverksatt sent i vanninjeksjonsfasen har imidlertid vist lovende resultater. Olje som er fanget som følge av kapillære krefter kan mobiliseres ved å øke viskositeten og følgelig fortrengningsevnen til injeksjonsvannet.

Ved sekundær utvinning injiseres vann for å opprettholde trykket og forbedre sveip av olje. Vanninjeksjon kan imidlertid skape problemer med tidlig vanngjennombrudd i reservoaret. Problemene skyldes reservoarheterogenitet, samt ugunstig mobilitetsforhold mellom olje og vann (Sorbie, 1991).

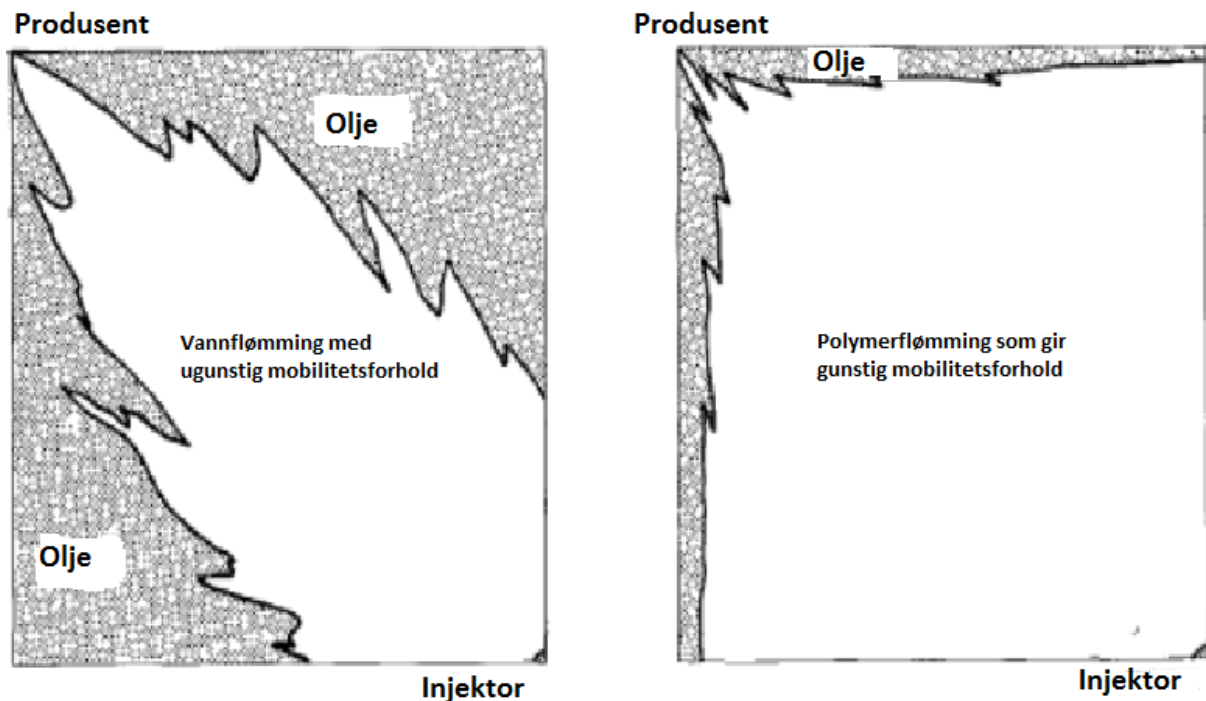
Fortrengningseffektiviteten ( $E_R$ ), er et produkt av parameterne arealsveip- ( $E_A$ ), vertikalsveip- ( $E_V$ ) og mikroskopisk fortrengnings effektivitet ( $E_D$ ) og er uttrykt i formel 1.1 (Lien, 2014). Polymerflømming kan ha individuell innvirkning på de ulike parameterne, samtidig som samhandlingen og størrelsen på parameterne vil påvirke utvinningsgraden.

$$E_R = E_A * E_V * E_D \quad (1.1)$$

Arealsveip-effektivitet ( $E_A$ ) er avhengig av mobilitet til fortrengende og fortrengte fase. Mobilitetsforhold mellom olje og vann er gitt ved formel 1.2, hvor de forskjellige betegnelsene  $\lambda$ ,  $\mu$  og  $K$  beskriver mobilitet, viskositet og relativ permeabilitet til de respektive fasene olje og vann (Sorbie, 1991).

Mobilitetsforholdet beskriver fronten som dannes mellom fortrengende og fortrengte fluid. Ved  $M \leq 1$  vil det være tilnærmet stempelformet fortrengning som gir full utvinning ved vanngjennombrudd (Sorbie, 1991). Når mobilitetsforholdet  $M > 1$  vil vannet være mer mobilt enn oljen og skape en ustabil front, som kan føre til viskøs fingring (Sheng, 2011b). Viskøs fingring er en betegnelse på at vann forbigår olje-fasen og skaper vannkanaler i oljen. Dette kan føre til at noe av oljen vil ligge igjen immobil og gi lav arealsveip ( $E_A$ ) (Lien, 2014). For å vurdere tilsetning av polymer burde det ifølge Sorbie (1991) være et mobilitetsforhold på  $M \geq 5$ .

$$M = \frac{\lambda_O}{\lambda_V} = \frac{\left(\frac{\mu_O}{K_O}\right)}{\left(\frac{\mu_V}{K_V}\right)} \quad (1.2)$$



Figur 1.2.1 Arealveieffektiviteten. Bildet til venstre viser ugunstig mobilitetsforhold, mens bildet til høyre viser gunstig mobilitetsforhold i vann/- olje. Modifisert fra Sorbie (1991) s.248.

Vertikalsveip-effektivitet ( $E_v$ ) påvirkes av reservoar heterogenitet og kommunikasjon i lagdelte reservoar. Hvis et reservoar regnes som heterogent, betyr det at reservoaret består av sedimentære lag med ulike egenskaper. Egenskapene har betydning for bergartens permeabilitet både horisontalt og vertikalt. Permeabilitet er definert som et porøst mediums gjennomstrømmingsevne for fluider, og er uttrykt i formel 1.3 (Lien et al., 2007). Dette er en empirisk formel utviklet av Henry Darcy, med navnet *Darcy's lov* (Zolotukhin and B. Ursin, 2000).  $K$  er permeabilitet,  $\mu$  er viskositet,  $L$  er lengden,  $Q$  er strømningsrate,  $A$  er areal og  $\Delta P$  er differansetrykket.

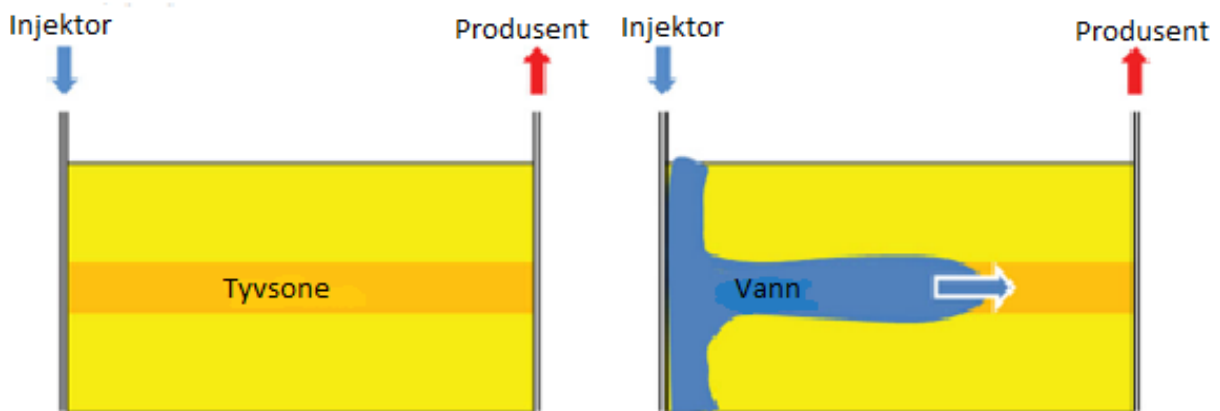
$$K = \frac{\mu L Q}{A \Delta P} \quad (1.3)$$

Formel 1.4 representerer uttrykk for relativ permeabilitet, og viser til forholdet mellom den effektive- og den absolutte permeabiliteten. Effektiv permeabilitet defineres fra væskens evne til å strømme, og er avhengig av metningen til den aktuelle fluiden. Hvis et medie er 100% mettet med en fluid vil den effektive permeabiliteten være lik den absolutte (Zolotukhin and B. Ursin, 2000). I tillegg til at den effektive permeabiliteten er avhengig av metningen, er den også avhengig av en bergarts egenskaper, absolutt permeabilitet, fluide egenskaper og forhold

i reservoaret, som trykk og temperatur. Absolutt permeabilitet er en bergartsparameter, og er knyttet til den sedimentære bergartens gjennomstrømningsevne av fluider.

$$K_{rel} = \frac{K_{eff}}{K_{abs}} \quad (1.4)$$

Under vanninjeksjon kan forskjeller i permeabilitet mellom lagene føre til at oljen strømmer hurtigere i de mer permeable lagene, uavhengig av mobilitetsforholdet mellom olje og vann. Figur 1.2.2 illustrerer hvordan injeksjonsvannet fortrenger først og fremst oljen i høypermeable lag, og fører til dårlig sveip i lagene med lavere permeabilitet. Dette fører til dårlig vertikalsveipeffektivitet ( $E_V$ ) (Sorbie, 1991), og kan skade framtidig oljeproduksjon grunnet tidlig vanngjennombrudd. Oljen som ligger igjen vil regnes som immobil, og for å øke den vertikale sveipen kan det være aktuelt å blokkere de høypermeable sonene med polymer (Muggeridge et al., 2014).



Figur 1.2.2 Representativt eksempel på utfall av heterogenitet i reservoar. Tyvsone er en høypermeabel sone hvor injeksjonsvannet strømmer hurtigere. Figuren er modifisert fra Muggeridge et al. (2014).

Mikroskopisk fortrengningseffektivitet ( $E_D$ ) beskriver bevegelig olje som kan utvinnes.  $E_D$  er avhengig av flømningssegenskapene på porenivå, som innebærer opprinnelig vannmetning og residuell oljemetning. Den residuelle oljemetningen er igjen avhengig av parametere som vætningsegenskaper, overflatespenning og kapillærtrykk (Lien, 2014).

### 1.3 Problemstilling

Når polymer brukes for å bedre mobilitetsforholdet mellom injeksjonsvannet og olje, er det viktig at polymeren som benyttes genererer stabil høy viskositet ved den aktuelle reservoartemperaturen. En av de mest brukte syntetiske EOR polymerene er delvis hydrolysert polyakrylamid (HPAM) er kjent for å irreversibelt degraderes ved høye temperaturer. Dette begrenser polymerens bruksområde ettersom mange oljereservoar holder høy temperatur. En har imidlertid funnet at dersom HPAM modifiseres ved å inkorporere hydrofobe grupper i molekylstrukturen så vil temperaturstabiliteten øke i mange tilfeller. Slike polymerer kalles hydrofobt modifisert polyakrylamid (HMPAM), og har vært foreslått som et alternativ til HPAM ved høye reservoartemperaturer.

I denne oppgaven er det undersøkt viskositet som funksjon av temperatur for en HPAM og to HMPAM polymerer. Alle polymerene har tilnærmet lik molekylvekt og anionisk ladning, mens de to HMPAM polymerene har samme mengde av hydrofob substitusjon, men ulike hydrofobe substituenten. Formålet har vært å undersøke i hvor stor grad substituentens hydrofile-lipofile balanse (HLB-verdi) påvirker polymerens viskositetsgivende egenskaper ved ulik temperatur, salt- og polymerkonsentrasjon.

For å forenkle beskrivelsen av hydrofobisk modifisert polyakrylamid, vil denne betegnes med *Assosiativ polymer* eller forkortelsen AP. Dette gjøres for å ikke skape forvirring mellom alternerende bruk av for eksempel hydrofobisk modifisert polyakrylamid, HMPAM og assosiativ polymer.

## 2 EOR polymerer

Polymerer er sammensatt av monomerer med to eller flere repeterende enheter, og kan inneholde en eller flere typer repeterende monomerer. Sammensatte monomerer utgjør strukturelle enheter som bindes sammen ved hjelp av kovalente bindinger hvor to atom deler elektronene mellom seg (Flory, 1953).

Polymerer produseres enten ved en syntetisk eller mikrobiell prosess, og polymerflømming utføres i all hovedsak ved bruk av de to polymerene HPAM og Xanthan (Skarestad and Skauge, 2014; Taylor and Nasr-El-Din, 1998). HPAM er en vannløselig syntetisk framstilt polymer, mens Xanthan er en biopolymer som framstilles gjennom en mikrobiell prosess.

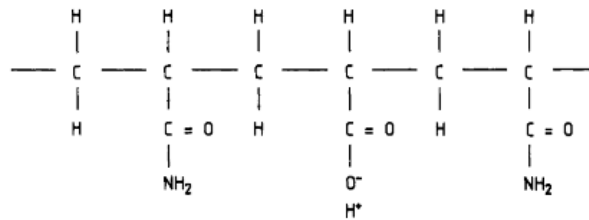
Hensikten for bruk av polymerer til oljeutvinning er å øke viskositeten til injeksjonsvannet, og ved relativ lav konsentrasjon av polymer kan viskositeten på injeksjonsvannet mangedobles. Den viskositetsøkende effekten til polymerer i vannløsning ligger i molekylvekt og utstrekning. Grunnen til dette er at store molekyler sprer mer energi enn mindre molekyler (Sorbie, 1991).

Dersom polymerer utsettes for ytre påvirkninger kan degradering av de ønskelige egenskapene forekomme. Det knyttes tre kilder til polymer degradering; biologisk-, mekanisk- og kjemisk degradering. Biologisk degradering av polymerer forårsakes i all hovedsak av bakterier styrt av enzymer. Et eksempel på polymer som påvirkes av bakterier er biopolymeren Xanthan (Skarestad and Skauge, 2014). Mekanisk degradering kan oppstå når polymerer utsettes for høye skjærkrefter. Molekylene kan da potensielt brytes opp avhengig av polymertype og egenskaper. Eksempel på mekanisk degradering er ved injisering av polymerer i et reservoar. Store skjærkrefter vil da potensielt ødelegge molekylene med mindre de har en robust struktur. Kjemisk degradering er fortrinnsvis knyttet til tilstedeværelse av salt, temperatur og oksygen. I tillegg til de tre kildene som er nevnt er også polymeradsorpsjon en form for degradering. Polymerer kan adsorberes på poreveggene i reservoaret, som igjen vil føre til lavere konsentrasjoner av polymerer enn det som opprinnelig ble injisert (Taylor and Nasr-El-Din, 1998).



## 2.1 HPAM

Delvis hydrolysert polyakrylamid, eller HPAM er en fleksibel co-polymer sammensatt av monomerer av vekselvis akrylamid (CONH<sub>2</sub>) og akrylsyre (COOH). Den viskositetsøkende effekten til HPAM ligger i molekylvekt, utstrekning og grad av hydrolyse (Sorbie, 1991). Ifølge Manrique et al. (2006) utføres de fleste kjemiske EOR operasjoner ved bruk av HPAM og det foreligger mye forskning om dette på reservoarskala. Standnes (2014) har gjennomgått 72 polymerprosjekter på reservoarskala, og 92% av disse prosjektene baserte seg på bruk av HPAM. Sammensetningen av HPAM er illustrert i figur 2.1.1 (Littmann, 1988).



Figur 2.1.1 Typisk HPAM med hydrolysegrad på 25% (Littmann, 1988)

Typisk molekylvekt for HPAM i polymerflømming er 2- 10 x 10<sup>6</sup> g/mol (Sorbie, 1991). Molekylvekten til HPAM påvirker viskositeten i løsning grunnet størrelsen på molekylene. Størrelsen på polymermolekylene gjør at de opptar et større hydrodynamisk volum og sprer mer energi gjennom vekselvirkning med de andre molekylene (Wenli et al., 2011). Problemer er knyttet til økt molekylvekt hvor molekylene i større grad utsettes for irreversibel polymerdegradering som følge av for eksempel skjærkrefter (Taylor and Nasr-El-Din, 1998).

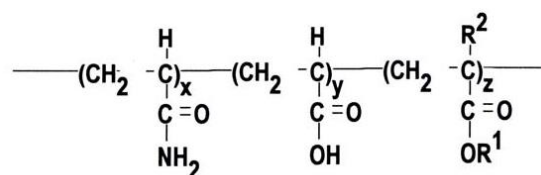
HPAM er en polyelektrolytt med negative ladninger lokalisert langs ryggraden. En polyelektrolytt er makromolekylkjeder som bærer et antall med ladning enten negativ eller positiv når det løses opp i et passende løsemiddel (Hara, 1993). Den anioniske karakteren til HPAM gjør at molekylet strekker seg ut som følge av elektrostatiske repulsjonskrefter (Littmann, 1988). Når HPAM molekylet er utstruktet vil viskositeten øke som følge av at molekylet opptar et større hydrodynamisk volum og kan vekselvirke med andre molekyler. HPAM molekylene i løsning vil innbyrdes frastøte hverandre grunnet elektrostatiske krefter.

De negative ladningene tilvirkes gjennom hydrolyse av polyakrylamidmonomerene til akrylsyre, og graden av hydrolyse er gitt som mol-fraksjonen av amidgruppene som er

konvertert til akrylsyre (Sheng, 2011b). Den optimale hydrolysegraden til HPAM ligger ifølge Lake (1989) mellom 25 og 35%, og er med på å definere egenskaper som løselighet og motstand mot salinitet og hardhet. For lav hydrolysegrad vil føre til at HPAM blir mindre motstandsdyktig mot ionepåvirkning, og hvis hydrolysegrad er for høy kan dette gjøre molekylet mer sensitiv og utsatt for faktorer som salinitet og hardhet i løsning (Shupe, 1981). Hvis hydrolysegraden til HPAM overstiger 40% vil dette ifølge Choi et al. (2014) føre til usortering og komprimering av polymerene i løsning. Hydrolysegraden til HPAM er på ingen måte konstant, og endringer kan forekomme i løsning grunnet variasjon av temperatur og pH. Når HPAM utsettes for endring av temperatur og pH vil hydrolyse av amid- monomerene fortsette til det oppnås en likevekt (Qing et al., 2011).

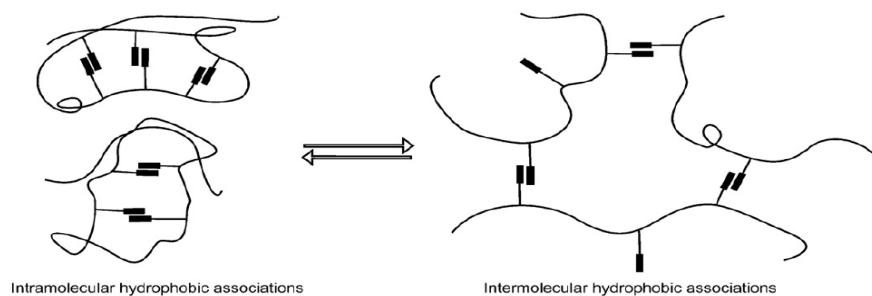
## 2.2 Assosiativ polymer

Hydrofobisk modifisert polyakrylamid (HMPAM) er en assosiativ polymer. Utvikling av vannløselig assosiativ polymer (AP) oppstod på 1950 tallet i forbindelse med malingsindustrien. Omfattende forskning angående bruk av AP i oljeindustrien startet for fullt under oljekrisen på 1980 tallet, hvor mange patenter ble opprettet (Taylor and Nasr-El-Din, 1998). Assosiative polymerer skiller seg fra de mer tradisjonelle polymerene som for eksempel HPAM og Xanthan ved at de har et gitt innhold av hydrofobe substituenten knyttet til ryggraden av molekylene (Taylor and Nasr-El-Din, 2007). Normalt er innholdet av hydrofobe substituenten lavere enn 2 mol% (Feng et al., 2002), mens kjedelengden på substituentene kan variere fra 8 til 18 karbonenheter (Dupuis et al., 2009). Figur 2.2.1 representerer et skjematisk bilde av en *Hydrofob Modifisert Polyakrylamid*, hvor sidegruppene  $R^1$  viser alternativ plassering av de hydrofobe substituentene, mens ved  $R^2$  vil det være enten et hydrogen eller metyl- gruppe.



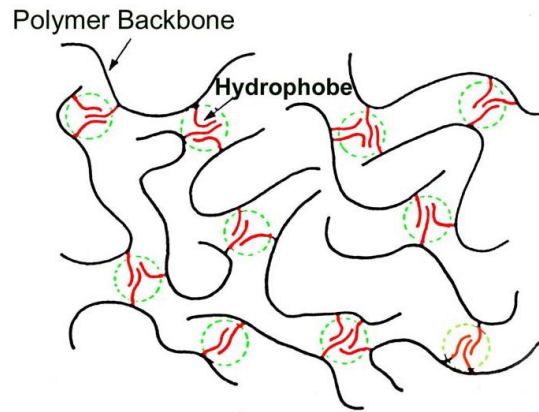
Figur 2.2.1 Generell HMPAM, modifisert (Taylor and Nasr-El-Din, 2007)

Formen til hydrofobe polyelektrolytter i løsning er styrt av samspillet mellom hydrofobe og elektrostatiske interaksjoner (Dobrynin and Rubinstein, 1999). Assosiative polymerer kan som følge av de hydrofobe gruppene danne intramolekylære og intermolekylære forbindelser som vist i figur 2.2.2. Forbindelsene oppstår grunnet attraktive krefter, og ved å knytte sammen polymermolekyler dannes større reversible mikrodomener (Jiang et al., 2015). Evnen disse molekylene har til å assosiere gjør det mulig å øke viskositeten til en gitt løsning ved å bruke en lavere konsentrasjon enn polymer uten hydrofob karakter (Argillier et al., 1996). Den viskositetsøkende effekten til assosiative polymerer avhenger av flere parametere. Disse er molekylvekt, hydrolysegrad, type hydrofobe, innlemmelsen av hydrofobe grupper og fordelingen av de hydrofobe gruppene langs polymermolekylet (McCormick and Johnson, 1989).



Figur 2.2.2 Skjematisk illustrasjon av intramolekylære bindinger til venstre og intermolekylære bindinger til høyre (Wever et al., 2011).

De hydrofobe substituentens plassering kan variere mellom å ligge i hver sin ende av molekylet, langs med molekylets rygggrad, eller det kan være en kombinasjon av begge (Jiménez-Regalado et al., 2004; Volpert et al., 1998). For at det skal kunne dannes mikrodomener av flere molekylet, vil dette være avhengig av flere hydrofobe substituentter (Winnik and Yekta, 1997). Figur 2.2.3 illustrerer interaksjonen mellom de hydrofobe gruppene som er plassert langs med polymermolekylet.



Figur 2.2.3 Intermolekylær interaksjon mellom hydrofobe substituenters langs med ryggraden av et polymermolekyl (Taylor and Nasr-El-Din, 2007)

Assosiative polymerer øker viskositet på samme måte som de tradisjonelle polymerene HPAM og XANTHAN i form av masse og utstrekning. Størrelsen er til gjengjeld ikke like betydelig siden AP kan danne intermolekylære bindinger mellom flere polymermolekyler. Molekylvekten vil for assosiative polymerer ha en betydning for hvordan molekylene oppfører seg i løsning (Wever et al., 2011).

Hydrolyse av assosierende polymerer har vist seg å ha en økt effekt på viskositeten ifølge Bock et al. (1989). I studiet avdekket de at viskositeten som ble generert var høyere for hydrolysert assosiativ polymer i forhold til uhydrolysert. Samtidig viste det seg at avhengig av konsentrasjonsområde vil hydrolyseringen ha forskjellig effekt. I fortynnet regime vil den anioniske karakteren og de hydrofobe substituentene ha motsatt effekt. Mens den anioniske karakteren er med på å åpne opp molekylene og gi økt viskositet, vil de hydrofobe substituentene bidra til redusert viskositet som følge av komprimering av molekylene grunnet intramolekylære interaksjoner (Bock et al., 1989).

Den molare fraksjonen (mol %) av hydrofobe substituenters kan være med på å påvirke løselighet til hydrofobisk assosiative polymerer. Siden de hydrofobe substituentene i seg selv er uløselige, kan høyt innhold gjøre molekylene uløselige (Wever et al., 2011). Ifølge Argillier et al. (1996) bør mengden av hydrofob innhold holdes under 5 mol % for at polymeren skal være løselig. For stor mengde hydrofob innhold kan føre til fase-separasjon, og de individuelle molekylene vil kunne trekke seg sammen og danne intramolekylære bindinger. I studiet utført av Dupuis et al. (2009) avdekket de hvilke variasjoner mellom mengde hydrofob innhold som førte til at AP ble uløselig. Den hydrofobe kjedelengden ble

holdt konstant, mens det hydrofobe innholdet varierte mellom 0,5 mol % og 1 mol %. I dette studiet viste det seg at polymeren med 1 mol % var uløselig. De konkluderte med at høyere konsentrasjon av hydrofobe substituenten og salt fremmer interaksjon.

I separate studier utført av McCormick et al. (1988) og Feng et al. (2005) avdekket sammenheng mellom hydrofob innhold og generert viskositet. Eksempelvis varierte McCormick et al. (1988) mengden hydrofobe substituenten med 0,75, 0,50 og 0,25 mol % med lik hydrofob kjedelengde. Det viste seg at molekylene med størst hydrofob innhold genererte høyest viskositet. Lignende funn ble avdekket i studiet til Feng et al. (2005).

Lengden på den hydrofobe kjeden kan være avgjørende i forhold til effekten den assosiative polymeren har på viskositeten til en gitt løsning (McCormick et al., 1988). McCormick et al. (1988) studerte også forskjeller på hydrofob kjedelengde hvor den molare fraksjonen med hydrofobe substituenten ble holdt konstant. I studiet ble det avdekket at viskositeten økte betydelig som funksjon av konsentrasjonen for kjedelengde med 12 karbon, mens kjedelengde på 10 og 8 karbon viste en mye svakere viskositetsøkning. Den hydrofobe kjedelengden kan påvirke løseligheten til assosiative polymerer. I studiet av Feng et al. (2005) observerte at løseligheten gikk betydelig ned når antall karbon i kjedelengden økte fra 8 til 12 med konstant hydrofob mengde (mol%).

Volpert et al. (1998) avdekket forskjeller mellom type hydrofobe substituenten. Parametere som ble variert var molekylvekt, hydrofob kjedelengde og type hydrofob. Det ble benyttet to forskjellige assosiative polymerer med forskjellig mengde og størrelse på de hydrofobe substituentene, samt ulik molekylvekt. I tillegg til å ha forskjellig type hydrofob substituent, hadde den ene assosiative polymeren et hydrofob innhold på 5 mol %, mens den andre hadde et hydrofob innhold på 1 mol %. Den assosiative polymeren med 5 mol % hadde dobbelt så mange hydrofobe grupper og dobbelt så lang kjedelengde på den hydrofobe substituenten. Studiet viste at den assosiative polymeren med lavest hydrofob innhold (1 mol %) og hydrofob kjedelengde økte viskositeten betydelig mer ved økende polymer konsentrasjon. Det ble konkludert med at utforming og plassering av de hydrofobe substituentene er det som har størst innvirkning på viskositeten.

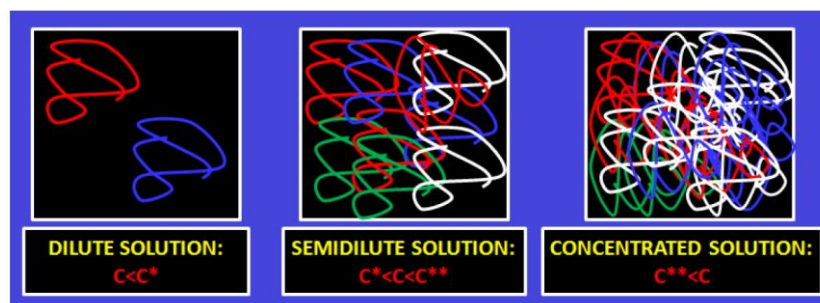
Hydrofobisiteten til assosiative polymerer kan karakteriseres ved å se på den hydrofile- lipofile balansen til molekylene. Hydrofil- lipofil balanse, eller HLB- verdien er en parameter brukt for

å karakterisere emulsjonsegenskaper til molekyler. Verdien er med på å forklare balansen mellom hydrofile og lipofile deler av et molekyl (Berg, 2010). HLB- verdien varierer mellom 0 og 20, hvor 0 gir en indikasjon på at molekylet er hydrofobt, mens med en HLB- verdi på 20 er et molekyl lipofilt (Wu et al., 2006). Verdier mellom 0 og 20 gir en indikasjon på amfifil natur, som forteller at molekylet inneholder både hydrofob og hydrofil karakter. Dette betyr at med synkende HLB verdi fra 20 opptar molekyler mer hydrofobisk karakter.

## 2.3 HPAM i vannløsning

### 2.3.1 Konsentrasjon

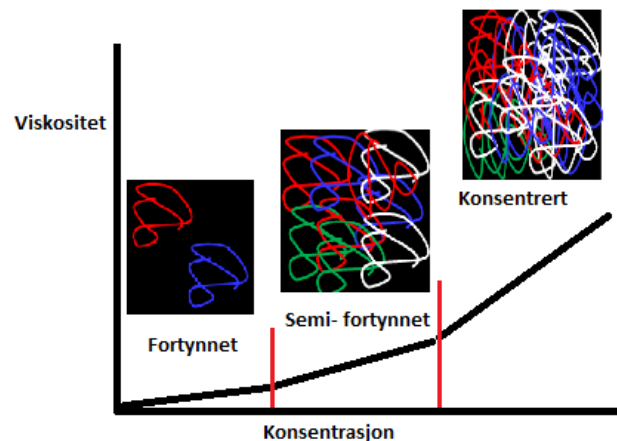
For at HPAM effektivt skal øke viskositeten til en vannløsning må det være tilstrekkelig antall molekyler tilstede, siden konsentrasjonen avgjør om det vil oppstå vekselvirkning og viklinger mellom molekylene. De ulike konsentrasjonsregimene er illustrert i figur 2.3.1, og kan deles opp i tre; fortynnet, semi-fortynnet og konsentrert regime (Zhang and Seright, 2013).



Figur 2.3.1 Konsentrasjonsregimer for HPAM, fra venstre mot høyre; fortynnet-, delvis-fortynnet- og konsentrert regime (Zhang and Seright, 2013)

Fortynnet regime er ikke preget av vekselvirkning mellom molekyl grunnet stor avstand mellom molekylene, og viskositeten i dette område vil være lav. Viskositeten vil ha en tilnærmet lineær økning som funksjon av konsentrasjonen. Når konsentrasjonene øker, vil kritisk overlappkonsentrasjon representere en glidende overgang mellom fortynnet og delvis-fortynnet regime. Over kritisk overlappkonsentrasjon vil molekylene være nær nok til at interaksjon mellom molekylene forekommer. Denne interaksjonen vil gi vekselvirkninger mellom molekylene, og vikling av molekyler kan forekomme (Sukpisan et al., 1998). Når vekselvirkninger oppstår mellom molekylene vil dette føre til energioverføringer som er med

på å øke viskositeten (Sorbie, 1991). Utviklingen til viskositeten vil som funksjon av konsentrasjon øke brattere enn i fortynnet område. Konsentrert regime er preget av store vekselvirkninger og vikling av molekyler. Viskositeten har en brattere stigning som funksjon av konsentrasjonen enn de to foregående områdene. Figur 2.3.2 illustrerer viskositetsutvikling som funksjon av konsentrasjon for HPAM, og bildene demonstrerer vekselvirkning i de tre ulike konsentrasjonsregimene.



Figur 2.3.2 De ulike konsentrasjonsregimene for HPAM. Illustrasjoner av de ulike konsentrasjonsregimene er hentet fra Zhang and Seright (2013)

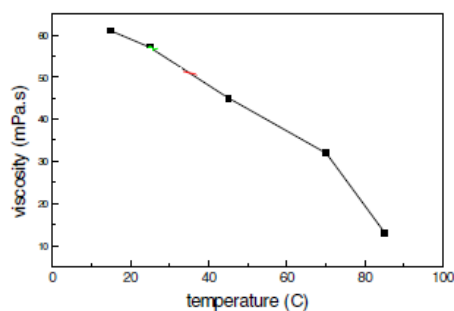
### 2.3.2 Temperatur

HPAM er sensitiv overfor endring i temperatur, hvor økt temperatur vil føre til videre hydrolyse av amidgruppene (Choi et al., 2014; Moradi-Araghi and Doe, 1987; Ryles, 1988; Seright et al., 2010; Sorbie, 1991). Som følge av den høye temperaturen vil amid-grupper bli hydrolysert til karboksylatgrupper. Typisk hydrolysegrad for HPAM er mellom 25 og 35 % (Lake, 1989), og ved videre hydrolyse 40 % vil det være risiko for flokkulering som fører til fase-separasjon og redusert viskositet (Sheng, 2011b). Avhengig av saltkonsentrasjon og type ioner vil økt antall negative ladninger gjøre polymeret mer utsatt for skjerming fra kationer. Utfelling kan da forekomme grunnet nedgang i vannløselighet til polymer, og viskositeten reduseres (Sorbie, 1991). I følge Seright et al. (2010) vil hydrolyse inntreffe etter 60°C, og avhengig av hvor høy temperaturen er og hvor lang tid polymerne tilbringer på høy temperatur vil påvirke hydrolysegraden (Moradi-Araghi and Doe, 1987).

Temperaturstudier av HPAM viser at viskositeten reduseres som funksjon av temperaturen (Jiang et al., 2015; Lai et al., 2013b; Niu et al., 2001; Reichenbach-Klinke et al., 2011; Zhong et al., 2009). Andre kilder til redusert viskositet i tillegg til videre hydrolyse er svekking av hydrogenbindinger knyttet til polymeren. I studiet utført av Zhong et al. (2009) konkluderte de med at årsaken til den reduserte viskositeten er hurtigere bevegelse i løsning og svekking av hydrogenbindinger (Zhong et al., 2009).

En annen årsak til redusert viskositet kan være brudd mellom intermolekylære bindinger forårsaket av divalente ioner. De attraktive krefter som binder sammen ulike polymermolekyl vil brytes som følge av termisk bevegelse, og føre til redusert viskositet.

Et eksempel for viskositetsutvikling som funksjon av temperatur til en HPAM er gitt i figur 2.3.3. Kurven i figuren viser hvordan viskositeten reduseres som funksjon av økende temperatur, med en lineær utvikling mellom 20°C og 70°C. Etter 70°C oppstår endring hvor viskositeten avtar hurtige som funksjon av temperatur. Funnene til Niu et al. (2001) samsvarer med andre studier hvor lignende utvikling er funnet.



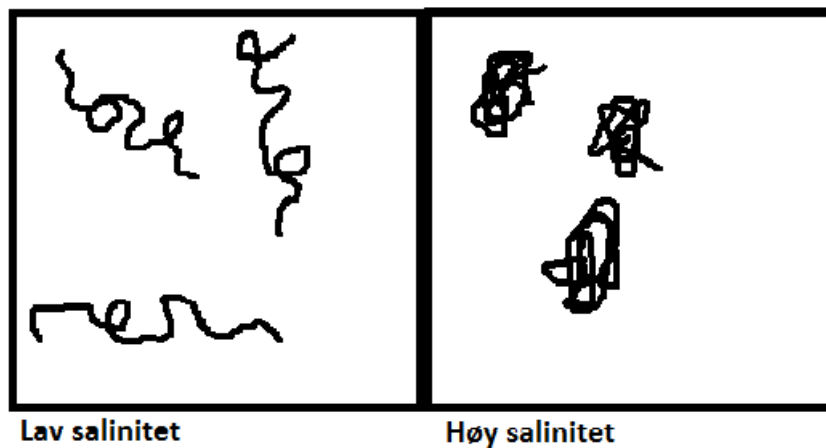
Figur 2.3.3 Viskositetsutvikling hos HPAM ved økende temperatur. Figuren er modifisert fra (Niu et al., 2001).

### 2.3.3 Salinitet

HPAM er sensitiv overfor salinitet grunnet den anioniske karakteren til molekylene (Sorbie, 1991). For HPAM i løsning uten tilstedeværelse av salt vil molekylet kunne strekke seg ut som følge av elektrostatiske repulsjon mellom de negative ladningene langs ryggraden. Hvis kationer tilsettes i en løsning med HPAM vil de negative anionene tiltrekke seg kationer. Som følge av dette vil kationene skjerme de negative ladningene og minske den elektrostatiske repulsjonen mellom anionene (Sheng, 2011b). Dette fører til at viskositeten går ned siden molekylene

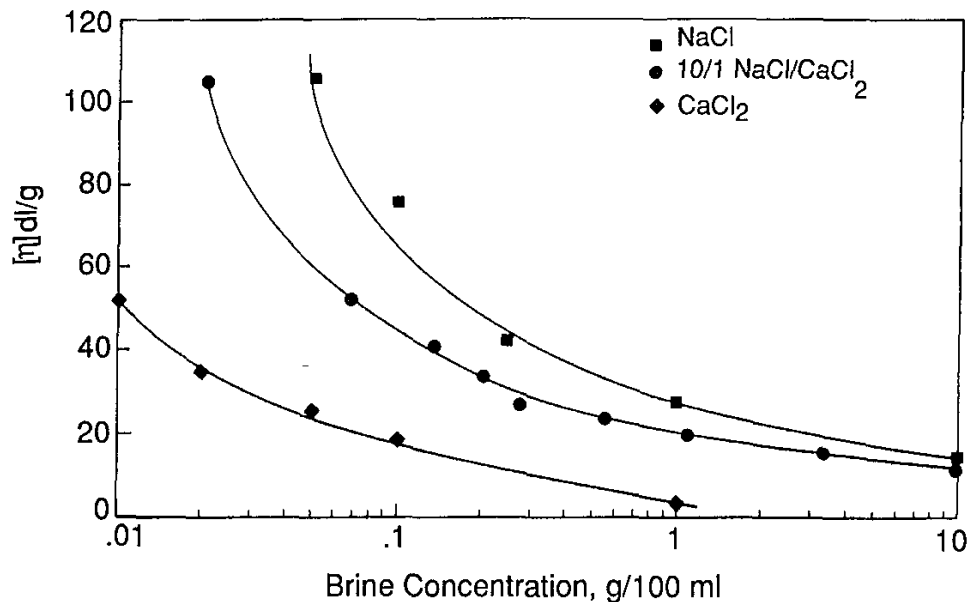


kveiler seg sammen (Sorbie, 1991). Figur 2.3.4 gir en illustrasjon av hvordan HPAM påvirkes av saltkonsentrasjon. Bildet til venstre representerer et utstruktet molekyl ved lav salinitet, mens bilde til høyre viser hvordan molekylet kan kveile seg ved økt salinitet. Graden av hydrolyse til HPAM påvirker hvordan strukturen til molekylene vil oppføre seg ved istedeværelse av salt. Ward and Martin (1981) fant at kationer påvirker viskositeten mer ved økende grad av hydrolyse. Grunnen til dette er at økt mengde anioner langs molekylets ryggrad mer effektivt kan skjermes av kationer.



Figur 2.3.4 Effekten av ionestyrke til løsning, lavt salt innhold til venstre, høyt salt innhold til høyre. Figur er modifisert fra Gouveia et al. (2008)

Divalente ioner innehar en større ionestyrke sammenlignet med monovalente ioner grunnet elektrontettheten. Ionestyrken har en signifikant effekt på HPAM, hvor divalente ioner som  $\text{Ca}^{2+}$  og  $\text{Mg}^{2+}$  har en betydelig større effekt på- og kan mer effektivt redusere viskositeten mer effektivt sammenlignet med et monovalent ioner som  $\text{Na}^+$  (Muller, 1981; Ward and Martin, 1981). Grunnen til at divalente ioner reduserer viskositeten mer effektivt er bindingene mellom karboksylgruppen til HPAM i løsning. Figur 2.3.5 illustrerer resultat avdekket av Sandvik and Maerker (1977), hvor de studerte påvirkningen økende konsentrasjon av natrium og kalsium har på viskositeten til en HPAM. Figuren viser hvordan  $\text{Ca}^{2+}$  påvirker viskositeten betydelig mer enn  $\text{Na}^+$ .



Figur 2.3.5 Påvirkningsgraden til mono og divalente ioner på viskositeten til HPAM løsnings (Sandvik and Maerker, 1977)

I tillegg til at divalente ioner mer effektivt kan skjerme de anioniske ladningene langs ryggraden til HPAM, kan de knytte sammen HPAM molekyl i form av intramolekylære og intermolekylære interaksjoner (Peng and Wu, 1999). Intramolekylære interaksjoner fører til redusert viskositet siden polymermolekylene vil kveile seg opp. Intermolekylære interaksjoner vil føre til økt viskositet siden flere polymermolekyl kan binde seg sammen og oppta et større hydrodynamisk volum. Illustrasjon er gitt i figur 2.4.9.

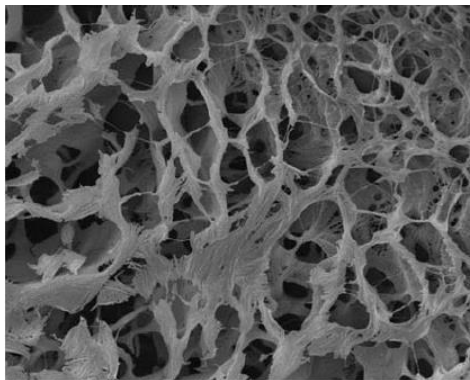
## 2.4 Assosiativ polymer i vannløsning

### 2.4.1 Konsentrasjon

For at de hydrofobe substituentene skal kunne assosiere må konsentrasjonen av polymerer være tilstrekkelig så det er mulig for molekylene å vekselvirke med hverandre (Schulz and Bock, 1991). Avhengig av konsentrasjonen, dannes det enten intramolekylære eller intermolekylære bindinger mellom assosiative polymerer i løsnings (Volpert et al., 1996). Overgangen mellom intra- og inter-molekylære bindinger vil oppstå ved kritisk aggregeringskonsentrasjon ( $C^*$ ) som representerer en overgang mellom fortynnet og delvisfortynnet regime (Argillier et al., 1996; Jiang et al., 2015; McCormick et al., 1988). En assosiativ

polymerløsning kan deles opp i tre forskjellige konsentrasjonsregimer; fortynnet, delvis fortynnet uten vikling og delvis fortynnet med vikling (Dupuis et al., 2009; Jiménez-Regalado et al., 2004).

Dannelse av intermolekulære interaksjoner mellom de hydrofobe gruppene gjør at AP molekylene kan danne 3D nettverk (Feng et al., 2002; Lu et al., 2008). 3D nettverket avdekket av Jiang et al. (2015) er illustrert i figur 2.4.1 hvor figuren viser et forstørret bilde av strukturen som dannes mellom molekylene i løsning med tilstrekkelig høy assosiativ polymer konsentrasjon. Saltkonsentrasjonen i løsningen er 4wt%.



*Figur 2.4.1 3D nettverk dannet av assosiativ polymer, bilde er forstørret 2000 ganger (Jiang et al., 2015).*

I fortynnet regime vil assosiative polymerer fremstå som enkle kjeder, og regime vil domineres av intramolekulære interaksjoner. Intra-molekulære interaksjoner oppstår mellom hydrofobe substituentter innad i samme molekyl (Taylor and Nasr-El-Din, 1998). Molekylene vil trekke seg sammen og oppta et mindre hydrodynamisk volum i forhold til hva de ville gjort hvis molekylene var utstrakt (Argillier et al., 1996). Som følge av sammentrekning og nedgang i hydrodynamiske volum, vil det i fortynnet område være mindre kontakt mellom molekylene. Dette fører til at polymerene har relativt liten innvirkning på viskositeten.

Mellom fortynnet- og delvis fortynnet- regime er det en overgangssone som kalles kritisk aggregeringskonsentrasjon ( $C^*$ ). Ved  $C^*$  vil det oppstå et skarpt skille i økning av viskositet (Jiang et al., 2015). Før  $C^*$  nås vil viskositeten øke som funksjon av konsentrasjon som følge av flere molekyler i løsning. En økende mengde av molekyler i løsning vil føre til hyppigere kontakt mellom molekylene og intermolekulær interaksjon vil kunne gi økt viskositet. I

overgangssonen  $C^*$ , vil intermolekylære bindinger oppstå når konsentrasjonen av polymerer er høy nok, og dette medføre en kraftig økning i viskositeten (Volpert et al., 1996).

Over kritisk aggregeringskonsentrasjon entrer løsninger delvis- fortynnet regime. Delvis fortynnet regime er preget av intermolekylære interaksjoner mellom forskjellige assosiative polymer molekyl (Liu et al., 2016). Dette regimet deles i to ulike regioner; delvis fortynnet uten- og med vikling avhengig av viskositetsutviklingen som funksjon av konsentrasjon. I delvis fortynnet regime uten vikling vil molekylene danne mikrodomener med andre molekyler, men det er ikke tilstrekkelig konsentrasjon av polymerer i løsning som fører til hyppig kontakt. I delvis fortynnet med vikling oppstår det kontakt mellom de ulike assosiative polymerene i løsningen. I dette regimet vil igjen viskositeten øke som følge av kombinert effekt knyttet til intermolekylær interaksjon og vikling av polymermolekyl.

#### 2.4.2 Temperatur

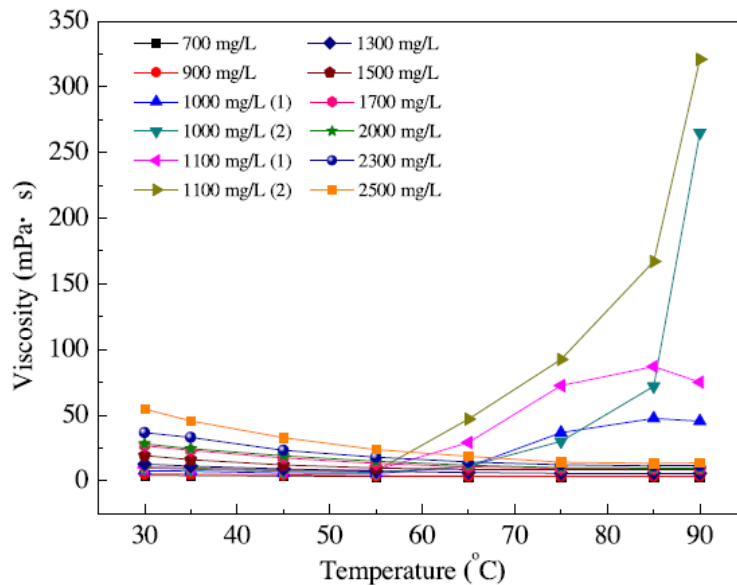
Hvis HPAM utsettes for høye temperaturer over tid kan molekylene utsettes for irreversibel degradering i form av økt hydrolysegrad (Sorbie, 1991). Assosiativ polymer med sine hydrofobe substitusjoner gjør de mindre utsatt for hydrolyse, og dette gjør at assosiative polymerer vil generere høy og stabil viskositet i reservoarer med høy temperatur (Reichenbach-Klinke et al., 2011). Hydrofobe interaksjoner er entropi drevet endoterm prosess (BenNaim, 1980; McCormick et al., 1988; Sarsenbekuly et al., 2017; Shi et al., 2013). Dette innebærer at energi som tilføres en løsning med hydrofobiske assosiative polymerer kan stimulere til hydrofobe interaksjoner. For assosiative polymerer som er vannløselige ved romtemperatur vil en temperaturøkning føre til at de i økende grad blir mer hydrofobe (Reichenbach-Klinke et al., 2011). De hydrofobe gruppene vil så kunne danne intra- eller intermolekylære interaksjoner avhengig av konsentrasjonsregimet løsningen befinner seg i. For at temperaturøkning skal stimulere til økt viskositet gjennom hydrofobe interaksjoner må løsningen befinne seg over kritisk aggregeringskonsentrasjon (L'Alloret et al., 1995). Gjennom intermolekylær interaksjon vil større mikrodomener dannes, og dette vil følgelig øke viskositeten ved at det hydrodynamiske volumet til polymerene øker.

Flere studier har vist termotykkende egenskaper til assosiative polymerer (Jiang et al., 2015; McCormick et al., 1988; Niu et al., 2001; Reichenbach-Klinke et al., 2011; Zhong et al., 2009). I studiene er det forskjellige parametere som er variert, slik som; polymerkonsentrasjon,

saltkonsentrasjon, hydrofob mengde (mol %) og sammensetning. Resultatene som er oppnådd gir en indikasjon på at assosiative polymerer favoriserer økt temperatur hvor viskositeten er stabil eller økende som funksjon av temperatur. I studie utført av L'Alloret et al. (1995) viste det seg at saltkonsentrasjon har en innvirkning på viskositet som funksjon av temperatur. De fant at termotykkende egenskaper var mer markant ved lave saltkonsentrasjoner. I tillegg til dette viste det seg at maksimum viskositeten oppnås ved en høyere temperatur ved lav saltkonsentrasjon.

I motsetning til studiene som har avdekket termotykkende egenskaper som funksjon av temperatur, er det flere som har avdekket motsatt effekt (McCormick et al., 1986a; McCormick et al., 1986b; Sarsenbekuly et al., 2017). Disse studiene viser til markant avtagende viskositet som funksjon av temperatur. McCormick et al. (1986a) konkluderer med at det hydrodynamiske volumet går ned grunnet endringer i konformasjonene i løsning, samt at assosiasjonsladning oppstår som følge av den økte temperaturen. Konfirmasjonsendringene som følge av termisk vibrasjon vil bryte hydrogenbindinger og svekke de hydrofobe interaksjonene.

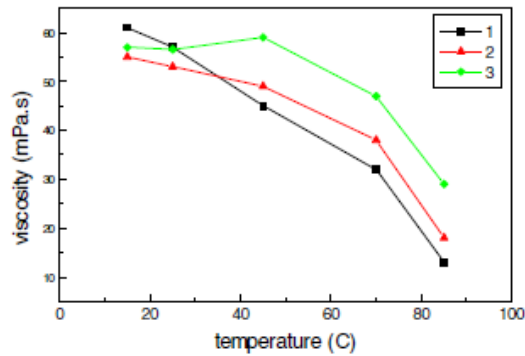
I studiet til Sarsenbekuly et al. (2017) observerte de derimot to tilfeller av temperaturoppførsel avhengig av konsentrasjon. Konsentrasjonsområde som ble utforsket var 700ppm til 2500ppm. For de ulike konsentrasjoner av assosiativ polymerer viste det seg at to av de undersøkte konsentrasjonene var termotykkende, 1000ppm og 1100ppm. I studiet fant de at viskositeten for alle konsentrasjonene hadde samme utvikling opp mot 55°C, men etter dette økte viskositeten for de to konsentrasjonene. Viskositetsutviklingen er illustrert i figur 2.4.2. De konkluderer med at de intermolekylære assosiasjonene økes med økende temperaturer for disse gitte konsentrasjonene.



Figur 2.4.2 Viskositet som funksjon av temperatur for spesifikke konsentrasjoner (Sarsenbekuly et al., 2017).

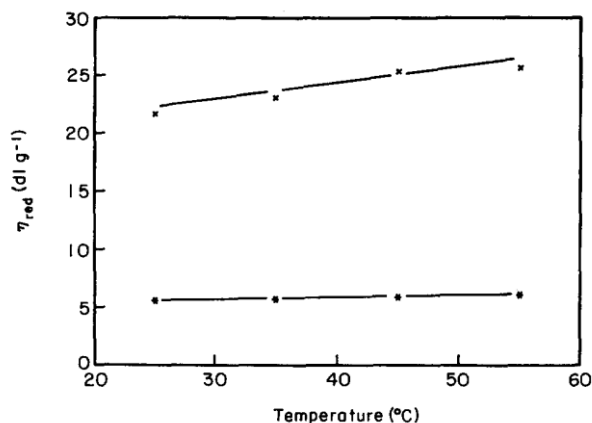
I studiene hvor det ble observert økt viskositet som funksjon av temperatur, viste det seg at viskositeten når en maksimum viskositet ved en gitt temperatur (Jiang et al., 2015; Niu et al., 2001; Reichenbach-Klinke et al., 2011; Zhong et al., 2009). Etter denne temperaturen avtar viskositeten ved videre temperaturøkning. Omslagspunktet for viskositeten skyldes termisk vibrasjon til både de omkringende vannmolekylene og de hydrofobe gruppene knyttet til polymerene. Vibrasjonene vil svekke de hydrofobe interaksjonene og føre til at mikrodomener som er dannet bryter opp (Hwang and Hogen-Esch, 1995; Niu et al., 2001; Shi et al., 2013).

Forskjellige parametere kan påvirke temperaturoppførsel til assosiative polymerer. I studie utført av Niu et al. (2001) observerte de at mengden (mol %) hydrofobt innhold i en gitt polymer skilte mellom termotykkende og termotynnende oppførsel. Den hydrofobe mengden ble variert mellom 3.0 mol % og 7.0 mol %, og utviklingene er illustrert på figur 2.4.3. Prøven med 7.0 mol % viser en svak økning av viskositeten mot 45°C, hvor viskositeten deretter avtar. For prøven med hydrofobt innhold på 3.0 mol % avtar viskositeten over hele temperaturområdet. Studiet omfattet også HPAM, hvor den sammenlignet med de assosiative polymerene viser dårligere termiske egenskaper.



Figur 2.4.3 Viskositet som funksjon av temperatur. Graf 3 viser til 7 mol% hydrofobt innhold, Graf 2 viser til 3 mol% hydrofobt innhold. Graf 1 er viskositets utvikling til HPAM (Niu et al., 2001). Skjærrate ved dette forsøket var  $7.34s^{-1}$

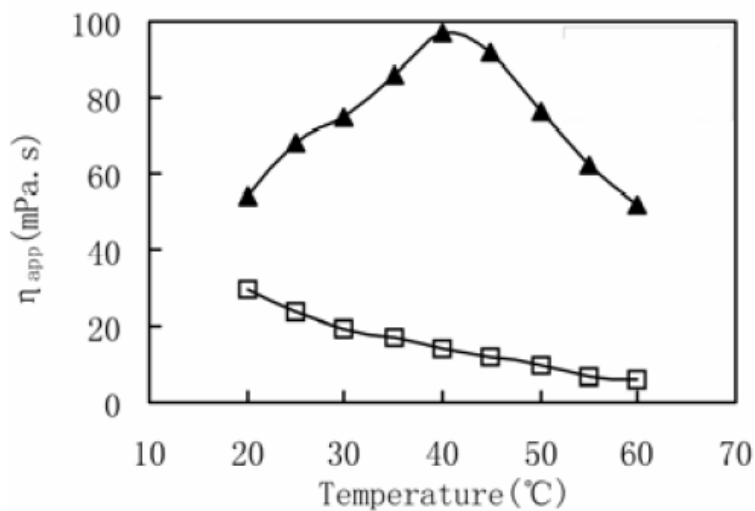
Figurene 2.4.4 til 2.4.6 viser resultatene oppnådd av McCormick et al. (1988), Zhong et al. (2009) og (Reichenbach-Klinke et al., 2011). Likt for alle studiene er at viskositeten øker som funksjon av temperatur. I studiet utført av McCormick et al. (1988) konkluderes det med gode termiske egenskaper ved økende temperatur innenfor et temperaturområde på 25°C til 55°C for en assosiativ polymer med hydrofobt innhold på 0,75 mol %. Stigningen av viskositeten i dette studiet er relativt moderat, og det er ikke mulig å avdekke et vendepunkt for viskositeten, muligens grunnet et for lavt temperaturområde.



Figur 2.4.4 Viskositetsutvikling som funksjon av temperatur med polymerkonsentrasjon 1900ppm. Den øverste grafen representerer en assosiativ polymer med 0.75 mol % hydrofobt innhold, mens nederste graf representerer en uhydrolysert polyakrylamid (PAM) (McCormick et al., 1988)

Zhong et al. (2009) og Reichenbach-Klinke et al. (2011) avdekket utvetydig termotykkende oppførsel med synlig vendepunkt for viskositeten. For Zhong et al. (2009) nådde viskositeten et maksimum ved 40°C, se figur 2.3.9. Fra en temperatur på 20°C til 40°C dobles nesten

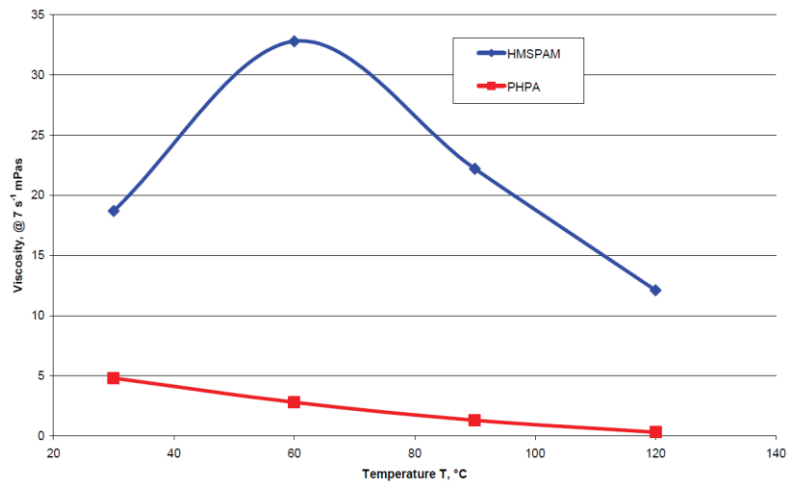
viskositeten for den assosiative polymerløsningen med en konsentrasjon på 2000ppm. I figuren sammenlignes polymer med og uten hydrofobt innhold med en tilnærmet lik molekylvekt. Den assosiative polymeren har et hydrofobt innhold på 0,75 mol %, og sammenlignet med (McCormick et al., 1988) som har samme mengde hydrofobe innhold, forteller dette at forskjeller på polymer og hydrofob type kan gi ulike egenskaper.



Figur 2.4.5 Viskositet som funksjon av temperatur for konsentrasjon 2000ppm. Polymer med og uten hydrofobt innhold, hvor figuren som stiger som funksjon av temperatur representerer polymer med hydrofobt innhold (Zhong et al., 2009).

En av forskjellene som skiller studiet til Reichenbach-Klinke et al. (2011) fra Zhong et al. (2009) er temperaturområdet som er undersøkt. Reichenbach-Klinke et al. (2011) benyttet et temperaturområde mellom 25°C og 120°C, hvor viskositeten til den assosiative polymeren når en maks ved 60°C. I likhet med Zhong et al. (2009) sammenlignes temperaturoppførselen med en HPAM ved lik konsentrasjon på 900ppm. Den assosiative polymeren viser høyere viskositet uavhengig av temperatur. Ved 120°C genererer den assosiative polymeren fortsatt 10ganger høyere viskositet enn vann med en skjærrate på 7s<sup>-1</sup>, mens viskositeten til HPAM er tilnærmet lik den hos vann.





Figur 2.4.6 Viskositet som funksjon av temperatur. Polymer konsentrasjon på 900PPM løst i saltvann. Den blå figuren representerer AP (Reichenbach-Klinke et al., 2011).

### 2.4.3 Salinitet

Assosiative polyelektrolytter regnes som amfifile og er sammensatt av hydrofile og hydrofobe deler. Den hydrofile vannløselige karakteren ligger i ryggraden til molekylet, mens den hydrofobe karakteren ligger hos de hydrofobe substituentene knyttet til ryggraden (Magny et al., 1994). Assosiative polyelektrolytter bærer vekselvis anioniske ladninger langs molekylet, og vil som følge av elektrostatiske repulsjoner føre til at polymermolekylet strekker seg ut (Taylor and Nasr-El-Din, 1998). Den elektrostatiske frastøtning mellom anionene i tillegg til hydrofobisk assosiasjon gir assosiativ polyelektrolytt to viskositetsøkende effekter (Dupuis et al., 2009; Kujawa et al., 2006; Li and Kwak, 2004; Magny et al., 1994).

Elektrolytter kan påvirke assosiative polymerer på to måter; elektrisk skjerming og endring av polaritet. Kationer kan skjerme de negative ladningene langs ryggraden av molekylene, men vil påvirke forskjellig avhengig av konsentrasjonsregimet løsningen befinner seg i. Fortynnet regime er preget av intramolekylære interaksjoner og lav viskositet. Elektrolytter vil føre til en ytterligere redusert viskositet som følge av skjerming av de negative ladningene langs ryggraden. Skjermingen vil i tillegg til de intramolekylære interaksjonene komprimerer molekylet (Argillier et al., 1996). Delvis fortynnet regime domineres av intramolekylære interaksjoner, og elektrisk skjerming fra elektrolyttene vil ikke ha samme effekt som i fortynnet regime (Feng et al., 2005). I delvis fortynnet regime kan tilføring av elektrolytter fremme hydrofob interaksjon. Effekten av elektrolyttene vil være med på å senke løseligheten

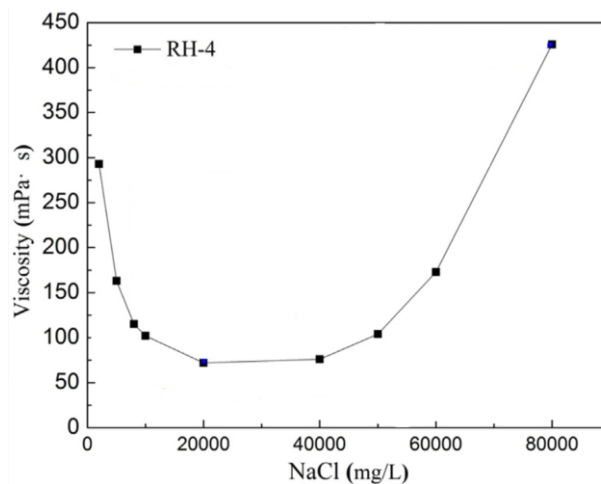
til-, og øke interaksjonen mellom de hydrofobe gruppene (Argillier et al., 1996). Polariteten vil fremme hydrofob interaksjon for å begrense hvor utsatt de er for det omkringende vannet (Taylor and Nasr-El-Din, 1998). Som følge av polariteten kan viskositeten øke siden microdomene som dannes vil øke det hydrodynamiske volumet til polymerene.

Når polariteten øker i en assosiativ polymerløsning bruker noen betegnelsen «salting out effect» når viskositeten øker som funksjon av saltkonsentrasjon (Hwang and Hogen-Esch, 1995). Utsaltingeffekten er demonstrert av Hofmeister- serien som gir en oversikt over forskjellige ioners påvirkningskraft på løseligheten (Thormann, 2012). Hofmeister- serien gir i korte trekk oversikt over ioner som har en «salt-in» effekt, som øker løseligheten til hydrofobe substituent, og andre som har en «salt-out» effekt som minsker løseligheten til de hydrofobe substituentene.

Ved å ta utgangspunkt i en overgang fra ferskvann til saltvann er det stor sannsynlighet for at viskositeten reduseres. Reichenbach-Klinke et al. (2011) tok for seg tre tilfeller av saltkonsentrasjon i et studie av assosiativ polymer. De observerte at overgangen fra ferskvann til saltvann senket viskositeten betydelig. Den reduserte viskositeten skyldes elektrisk skjerming av de negative ladningene langs med polymermolekylet. Som følge av denne skjermingen vil polymeren trekke seg sammen og danner intramolekylære assosiasjoner. Dette vil føre til redusert viskositet på grunn av at polymeren opptar et mindre hydrodynamisk volum (Dupuis et al., 2009). Når de i studiet til Reichenbach-Klinke et al. (2011) økte saltkonsentrasjonen ytterligere førte dette til en viskositetsøkning. Når polariteten i en gitt løsning øker som følge av tilstedeværelse av flere ioner vil de hydrofobe gruppene bli mer uløselige, og fremme intermolekylær interaksjon (Zhong et al., 2009).

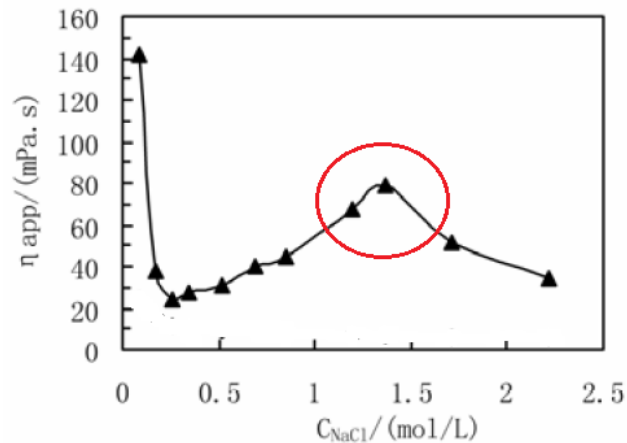
Flere studier har vist at viskositeten til assosiative polymerløsninger øker som funksjon av saltkonsentrasjonen (Argillier et al., 1996; Feng et al., 2005; Gouveia et al., 2008; Jiang et al., 2015; Kamal et al., 2015; Ma et al., 2005). Dette skyldes i all hovedsak at den økte polariteten i løsningen gjør de hydrofobe gruppene mindre løselig og intermolekylær interaksjon vil fremmes. I motsetninger til studier som har avdekket økt viskositet som funksjon av saltkonsentrasjon, er det også studier som avviker fra dette (Lai et al., 2013a; Niu et al., 2001). I studier utført av Lai et al. (2013a) og Niu et al. (2001) observerte de at viskositeten ble redusert som funksjon av saltkonsentrasjon, hvor viskositeten avtar relativt kraftig før den flater ut som funksjon av saltkonsentrasjonen.

Reichenbach-Klinke et al. (2011) avdekket avtagende og økende viskositet som funksjon av saltkonsentrasjoner. Andre studier har også vist denne typen oppførsel (Sarsenbekuly et al., 2017; Time, 2017). Sarsenbekuly et al. (2017) og (Time, 2017) utforsket i sine studier en rekke saltkonsentrasjoner, og resultatene gir en konkav viskositetsutvikling som funksjon av saltkonsentrasjon innenfor et gitt saltkonsentrasjonsområde. Sarsenbekuly et al. (2017) konkluderte med at utviklingen skyldes at elektrolyttene som tilsettes vil komprimere molekylene grunnet elektrisk skjerming som svekker repulsjonen mellom de negative ladningene langs molekylet. Fra et bunnpunkt stiger viskositeten grunnet at polariteten i løsningen øker og intermolekylær interaksjon vil føre til ekspansjon av det hydrodynamiske volumet til polymeren, figur 2.4.7.



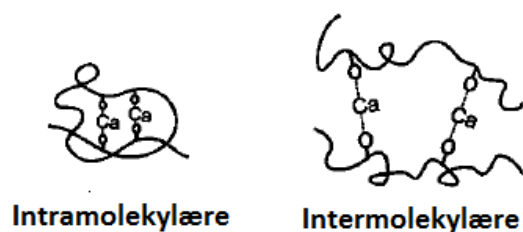
Figur 2.4.7 Kurven i figuren representerer viskositet som funksjon av saltkonsentrasjon for en 2000ppm assosiativ polymerløsning (NaCl). Figuren er modifisert fra (Sarsenbekuly et al., 2017).

Zhong et al. (2009) avdekket samme type oppførsel som Sarsenbekuly et al. (2017) med en konkav viskositetsutvikling. Derimot ble det observert ny nedgang i viskositet hvor ytterligere økning i saltkonsentrasjon førte til redusert viskositet. Viskositetsutviklingen er demonstrert i figur 2.4.8 hvor den røde ringen representerer kritisk saltkonsentrasjon. De observerte at den hydrofobe mikrostrukturen ble mer kompakt og tilslutt endte i fase separasjon.



Figur 2.4.8 Kritisk saltkonsentrasjon. Figur modifisert fra Zhong et al. (2009)

På samme måte som HPAM, har forskning av påvirkningen divalente ioner har på assosiative polymerer vist at viskositeten reduseres i større grad sammenlignet med monovalente (McCormick et al., 1988). Dette skyldes ionestyrket til divalente ioner grunnet at elektrontettheten er høyere og vil mer effektivt kunne skjerme anioniske polyelektrolytter. På den andre siden er det forskning som viser til økt viskositet som følge av divalente ioner (Feng et al., 2005). Ved å tilsette divalente ioner til anioniske polyelektrolytter er det også en mulighet for at det dannes intra- eller inter-molekylære interaksjoner slik som illustrert i figur 2.4.9 (Peng and Wu, 1999). Dette kan føre til enten redusert eller økt viskositet, avhengig av om det dannes intra- eller inter- molekylære bindinger.



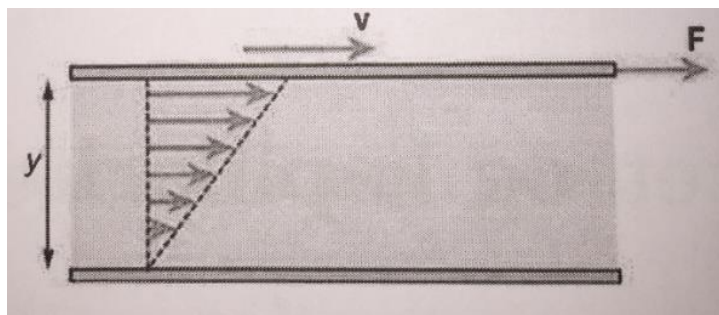
Figur 2.4.9 Intra- og inter-molekylære interaksjoner som følge av attraktive interaksjoner. Figuren er modifisert fra Peng and Wu (1999).

### 3 Reologi

Begrepet reologi ble akseptert i 1929 når *American Society of Rheology* ble startet. Begrepet ble etablert av Professor Bingham på *Lafayette College* (Walters, 1989). Reologi omhandler studie av deformasjon og strøm til materie når det utsettes for ytre påvirkninger (Berg, 2010). Viskositet er et måltall for hvor «tykk» en væske er, og praktiske eksempler som honning og vann kan beskrive viskositet i enkelhet. Konsistensen til honning er betydelig tykkere enn vann, som forteller at honning har en høyere viskositet enn vann. En annen måte å forklare viskositet på er at energi fordeles gjennom molekylære interaksjoner (Sorbie, 1991).

#### 3.1 Skjærviskositet

Viskositet er en fluids (væske og gass) evne til å motsette seg skjærkrefter (Sorbie, 1991). Figur 3.1.1 illustrerer hvordan en fluids indre friksjon påvirker ulike «lag» i en laminær væskestrøm når en kraft påføres. Friksjonen i en fluid er avhengig av sammensetningen, og kan påvirkes av temperatur og størrelsesorden på kreftene.



Figur 3.1.1 Illustrasjon av hastigheter som oppstår mellom forskjellige lag i en laminær strøm grunnet friksjon (Lien, 2014)

Skjærviskositet defineres i formel (3.1) som dynamisk viskositet:

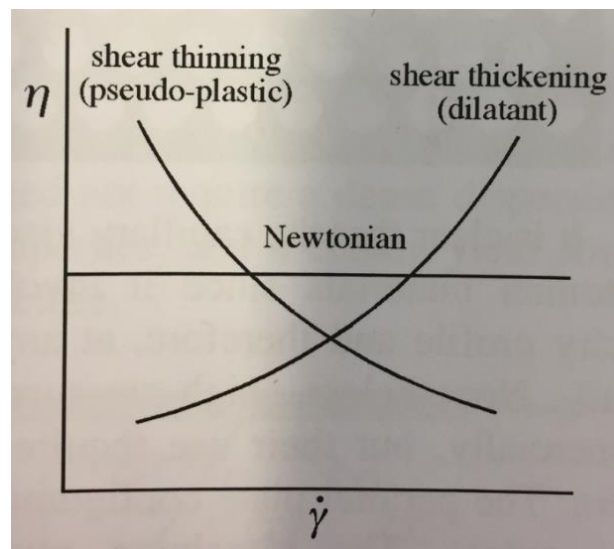
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3.1)$$

Dynamisk viskositet ( $\eta$ ) beskriver forholdet mellom skjærstress ( $\tau$ ) og skjærrate ( $\dot{\gamma}$ ) i laminær strøm (Schramm, 1994). SI- enheten for viskositet er Pascal- sekund [Pa\*s], men mer brukt er

Poise som er 10ganger mindre enn Pascal-sekund. Uttrykk for viskositet vil derfor være  $\text{mPa}\cdot\text{s}$  eller  $\text{cP}$ , som har et en-til- en forhold.

Oppførselen til fluider når de påføres skjærkrefter kan karakteriseres enten som newtonsk eller ikke- newtonsk. Fluider som viser typisk newtonsk oppførsel er eksempelvis olje og vann, hvor det er et lineært forhold mellom skjærstress og skjærrate (Sorbie, 1991), mens for ikke- newtonske fluider vil det være et ikke- lineært forhold mellom skjærstress og skjærrate (Shaw, 2012).

Avhengig om en fluid er newtonsk eller ikke- newtonsk vil viskositeten utvikle seg forskjellig som funksjon skjærrate. For newtonske fluider vil viskositeten utvikle seg konstant, mens en ikke- newtonsk fluid vil enten være skjærtykkende eller skjærtynnende som funksjon av skjærraten (Sorbie, 1991), se figur 3.1.3. Polymerløsninger er normal skjærtynnende hvor viskositeten avtar som funksjon av skjærrate, men oppførselen kan være avhengig av størrelsesorden på skjærraten.



Figur 3.1.3 Ulike eksempler på viskositet som funksjon av skjærrate. Newtonsk, skjærtynnende og skjærtykkende (Berg, 2010)

### 3.2 Viskoelastisitet

Polymerløsninger viser både viskøse og elastiske egenskaper når det utsettes for deformasjon i form av skjærstress og skjær belastning (Schramm, 1994). Elastisk materiale vil når det utsettes for krefter returnere til sin opprinnelige form når kreftene opphører (Sorbie, 1991). For polymer er det en øvre deformasjonsgrense hvor løsningen ikke vil kunne returnere til sin opprinnelige form.

Elastisk oppførsel kan beskrives gjennom Hooke`s lov. Når en løsning eller fast stoff utsettes for skjærstress som fører til bevegelse, vil skjærbelastningen være proporsjonal til skjærstress. Under disse betingelsene vil Hooke`s lov være gyldig, og kan uttrykkes ved formel 3.2 (Sorbie, 1991).

$$G = \frac{\tau}{\gamma} \quad (3.2)$$

$G$  representerer elastisk modulus,  $\tau$  er skjærstress, mens  $\gamma$  er skjærbelastning. Elastisk modulus  $G$ , beskriver viskoelastiske egenskaper til et materiale i form av tilbakegang til opprinnelig form (Sorbie, 1991).

## 4 Material og metode

Material og metode gir en oversikt over kjemikalier og utstyret som er benyttet i denne oppgaven. Det er også med en innledning til det eksperimentelle arbeidet, hvor utprøvde fremgangsmåter er presentert.

### 4.1 Material

#### 4.1.1 Salter

Syntetisk saltvannsløsning tillages i en gitt vektprosent av salt, og brukes i forbindelse med tillaging av morløsninger og fortyndinger. Tabell 4.1.1 viser spesifikasjoner for de to saltene som er benyttet.

Tabell 4.1.1 Type salt, formel, produsent, renhet og molar masse

Navn	Formel	Produsent	Renhet [%]	Molar masse [g/mol]
Natriumklorid	NaCl	Sigma- Aldrich	≥ 99,8	58,44
Kalsiumklorid	CaCl <sub>2</sub> *2H <sub>2</sub> O	Sigma- Aldrich	≥ 99,0	147,02

Mol-forholdet mellom natriumklorid og kalsiumklorid holdes konstant 9:1 for de to saltkonsentrasjonene 1wt% og 10wt% som er brukt i oppgaven. Tillaging av saltløsningene er gjort ved å veie inn destillert vann og salt hver for seg. De ulike saltene veies separat før saltet tilsettes det innveide vannet i en 2 liters flaske. Løsningen røres med tilstrekkelig stor magnet over natten for å sikre at alt saltet løser seg tilstrekkelig opp.

#### 4.1.2 Polymer

Polymerene som ble benyttet i denne oppgaven kom fra to forskjellige leverandører. Flopaam 3530s er levert av SNF Floerger, mens de assosiative polymerene P5 og P6 er levert av BASF. De ulike polymerene og deres egenskaper er gitt i tabell 4.1.2.

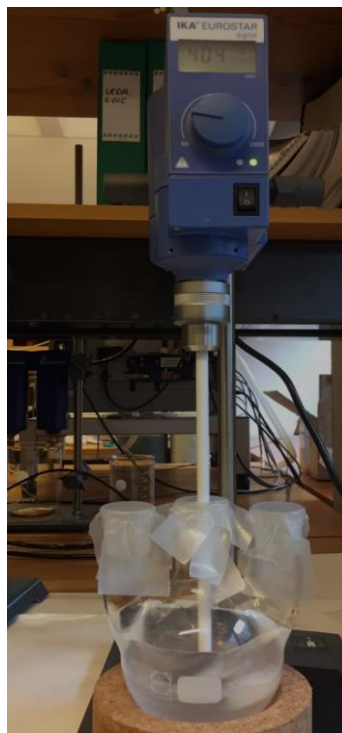
Tabell 4.1.2 Spesifikasjonene til polymer

Type polymer/ Batch nummer	Navn	Hydrolysegrad	Hydrofobt innhold	HLB
HPAM (X2208)	Flopaam 3530s (FP3530)	30%	Nei	Ikke av interesse
HMPAM (A29695)	P5	30%	Ja	12,5
HMPAM (A22049)	P6	30%	Ja	11,9



De to ulike typene med polymerer som er benyttet har forskjellige blandingsprosedyrer. Blandingsprosedyrene for P5 og P6 er bestemt av polymerprodusenten BASF og er beskrevet i avsnittet under. Blandingsprosedyren for FP3530 følger *American Petroleum Institute (API)* sin standard prosedyre for polymer beskrevet i kapittel 2.3 i første utgave. Blanding av morløsning P5 og P6 har en konsentrasjon på 10000ppm, mens morløsning for Floopam 3530s benyttes en konsentrasjon på 5000ppm. Polymerpulveret blandes ut i syntetisk- saltvann med saltkonsentrasjon på enten 1wt% eller 10wt%.

Ved tillaging av morløsning for P5 og P6 på 10000ppm blir polymerpulveret og syntetisk-saltvann veid inn hver for seg. Blandingsprosessen utføres i en tre-halset kolbe hvor det er mulig å røre og tilsette polymer på samme tid. Det benyttes elektrisk rører med digital innstilling av omdreiningstallet for å sikre nøyaktighet i røreprosessen, og rotorbladene sørger for å bidra med tilstrekkelige skjærkrefter i blandingsprosessen. Det syntetiske saltvannet ble først veid inn i kolben. Dette må gjøres med forsiktighet for å unngå at vann kommer opp på veggen inni kolben hvor polymerpulveret skulle tilsettes. Hvis det kommer opp på veggene kan dette ført til at polymerpulveret fester seg til veggen i flasken, og forblir uløst. Etter saltvannet var blitt veid inn ble kolben plassert under den elektriske røreren og rotoren monteres (se oppsett illustrert i figur 4.1.1).



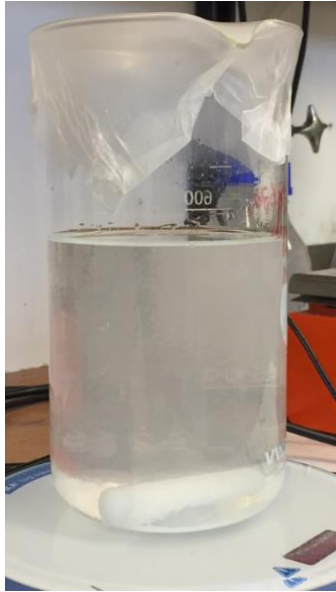
Figur 4.1.1 Blande polymer med rører og Duran flaske med tre-halser

Før polymerpulveret tilsettes innstilles rørreren på 200 omdreininger per minutt (rpm). Når en tilstrekkelig vortex er dannet kunne pulveret tilsettes. Polymeren må forsiktig tilføres løsningsvannet over en periode på ca.30 sekund for å sørge for god spredning av polymerene. Det er viktig at polymeren ikke tilsettes for nært flaskeveggen, men nedenfor skulderen av vortexen. Dette gjøres for å unngå uoppløst polymer som fester seg til veggen av flasken, samt få god spredning i løsningen. Når hele mengden av polymer er tilsatt blir omdreiningen (rpm) på rørreren økt til 400rpm i 30minutter for at polymermolekylene skal fordele seg tilstrekkelig rundt i løsningen. Etter 30 minutter ble omdreiningen redusert tilbake til 200rpm og løsningen røres i 16.5 timer. Når røringen var ferdig ble polymerløsningen overført til en 500mL Duran flaske og plassert i kjøleskap. Ved å la løsningen hvile vil luftbobler som er dannet under røring forsvinne, og polymerene vil stabilisere seg, og assosiering mellom molekylene kan starte.

Fortynning av P5 og P6 gjøres varsom grunnet de assosiative egenskapene. Morløsningen ble fortynnet gradvis nedover i konsentrasjonene. Ved fortynning veies først polymerløsning inn i flaske før innveid syntetisk saltvann tilsettes. Fortynningene ble rørt ved hjelp av magnetrører med en omdreining som ikke overgikk 150rpm. Etter hver fortynning ble løsningene plassert i kjøleskapet. Hvert fortynningssteg ble utført etter at løsningene hadde stått i kjøleskap i minimum et døgn.

For Flopaam 3530s (FP3530) ble det blandet 5000ppm morløsninger ved bruk av begerglass og magnetrører. Begerglasset har et volum på 800mL, og magneten en lengde på rundt 5cm. Den store størrelsen på magneten er nødvendig for å skape nok skjærkrefter for å tilstrekkelig kunne fordele polymermolekylene. Det syntetiske saltvannet blir først veid inn i beerglasset og deretter plassert på magnet-rører (se oppsett illustrert i figur 4.1.2). Polymerpulveret blir veid inn for seg selv. Før polymeren kan tilsettes må det være dannet en vortex i saltvannet for å sørge for tilstrekkelig fordeling av polymerpulveret. Når vortexen har stabilisert seg rundt 2 centimeter over bunnen av beerglasset kan polymeren tilsettes. Polymerpulveret skal tilsettes rett under skulderen av vortexen. Dette gjøres for å unngå ujevn fordeling i løsningen som kan føre til ansamlinger med uoppløst polymer. Polymerpulveret ble tilsatt jevnt over en periode på rundt 30 sekunder, og når alt polymerpulveret var tilsatt ble hastigheten redusert til den laveste hastigheten hvor polymeren fortsatt vil være flytende. Dette ble sjekket kontinuerlig over en periode for å sikre at hastigheten ikke er for høy eller lav. Begerglasset ble dekket med parafilm for å minske løsningens kontakt med omgivelsene. Dette gjøres for å

forhindre degradering som følge av oksidasjon. Løsningene skal røres mellom 2 og 3 timer før de settes til ro i romtemperatur over natten. Dette ble gjort for å sørge for tilstrekkelig hydrering av polymeren. Løsningen overføres så til en 1000mL Duran flaske og plasseres i kjøleskap for å redusere den kjemisk degradering.



*Figur 4.1.2 Tillaging av FP3530 HPAM morløsning.*

FP3530 fortynnes stegvis nedover fra konsentrasjon 3000ppm til 500ppm på samme måte som de assosiative polymerene P5 og P6. Ved fortynning veies polymerløsning inn i flaske, og innveid syntetisk saltvann tilsettes. Fortynningene blandes med magnetrører i en time før den settes til ro i kjøleskap. Omdreiningshastigheten ble begrenset til mindre enn 150rpm for å unngå at store skjærkrefter degradere polymerene.

Alle morløsninger og fortynninger som ble tillagt av P5, P6 og FP3530 ble oppbevart i kjøleskap for å øke holdbarheten. Hele morløsninger ble fortynnet nedover i konsentrasjonene for å eliminere usikkerheter.

## 4.2 Apparat

### 4.2.1 Kinexus

Utstyret knyttet til viskositetsmålingene var Malvern Kinexus pro+ (figur 4.2.1). På figuren har maskinen påmontert cone-plate geometri. Cone-plate geometrien ble benyttet i innledende arbeid for å avdekke metode som var best tilpasset til måling av viskositetsoppførsel ved ulike temperaturer. Maskinen er levert av Malvern Instruments Ltd, og arbeidsområde for temperatur er  $-30^{\circ}\text{C}$  til  $200^{\circ}\text{C}$  ved hjelp av varme- og kjøle enhet (Malvern, 2017). Arbeidsområde som var nødvendig for dette studiet var fra  $25^{\circ}\text{C}$  til  $70^{\circ}\text{C}$ .



*Figur 4.2.1 Kinexus pro+*

Geometrien som ble funnet til å gi best resultat i dette studiet var koaksial sylinder, også kalt bob-cup (BC) (figur 4.2.2). Den koaksiale sylindren vil bli betegnet som «bob», mens koppen som rommer prøve volum vil betegnes «cup», eller sammen bare «BC». Bob- cup var av de metodene som ble utforsket den som best eliminerer usikkerheter knyttet til temperatur endringer og fordamping. Boben er laget av rustfritt solid stål med en diameter på 25mm. Betegnelsen på selve boben er C25 SW 1122 SS. Cupen som inneholdt prøvevolumet består av aluminium, og har en diameter som er proporsjonert til boben. Cupen rommer et totalt prøvevolum på 17.61mL, og betegnelsen på cupen er PC25 C0172 AL. Fra programvare på tilhørende PC kan et utvalg av forskjellige sekvenser velges avhengig av hvilke målinger som skal utføres. Forsøk gjort i denne oppgaven består av stegvise viskositetsmålinger for bestemte temperaturer mellom  $25^{\circ}\text{C}$  og  $70^{\circ}\text{C}$ . Sekvensen som ble benyttet ble opprettet etter

erfaringer gjort etter gjentatte forsøk, og hensikten var å ta unna for usikkerheter knyttet til målemetoden. Sekvensen som ble benyttet ble satt sammen av ti ulike temperatursteg fra 25 til 70°C, hvor temperaturøkningen mellom hvert steg var 5°C. Tiden for temperaturlikevekten mellom stegene var på 5 min, og dette var vurdert som tilstrekkelig for å gi gode viskositetsmålinger.

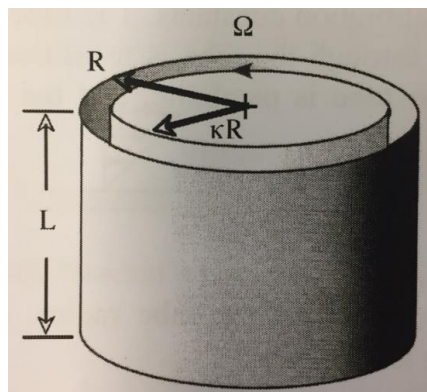


Figur 4.2.2 Bob geometri med tilhørende kopp og kassett

Med BC måles viskositeten ved hjelp av dreiemoment som kreves for at boben skal kunne rotere (Berg, 2010). Utregning av viskositeten kan da utføres ved hjelp av formel 4.1.

$$\mu = \frac{T}{4\pi L \Omega R^2 \left( \frac{k^2}{1-k^2} \right)} \quad (4.1)$$

$\mu$  er viskositeten som beregnes,  $T$  er momentet som kreves for stabil rotasjon av boben,  $\Omega$  er vinkelhastigheten,  $R$  er radius til ytre sylinder overflate,  $k$  er forhold mellom indre og ytre radius fra senter av boben, se figur 4.2.3.



Figur 4.2.3 Beskrivende bilde av de ulike parameterene som brukes for utregning av viskositet ved hjelp av BC (Berg, 2010)

#### 4.2.2 Bakgrunn for målinger med Kinexus

Måling av viskositeten ved de ulike temperaturstegene ble gjort med en konstant skjærrate på  $10 \text{ s}^{-1}$ . Bakgrunnen for valget av skjærrate var ifølge veileder Kristine Spildo å legge skjærraten høyere enn normal skjærrate som er forventet at polymerene vil utsettes for i et porøst medie. Dette kan støttes av litteratur hvor forventet skjærrate i et reservoar etter injeksjonsbrønnen ligger på  $7.3 \text{ s}^{-1}$  (Lake, 1989; Sorbie, 1991).

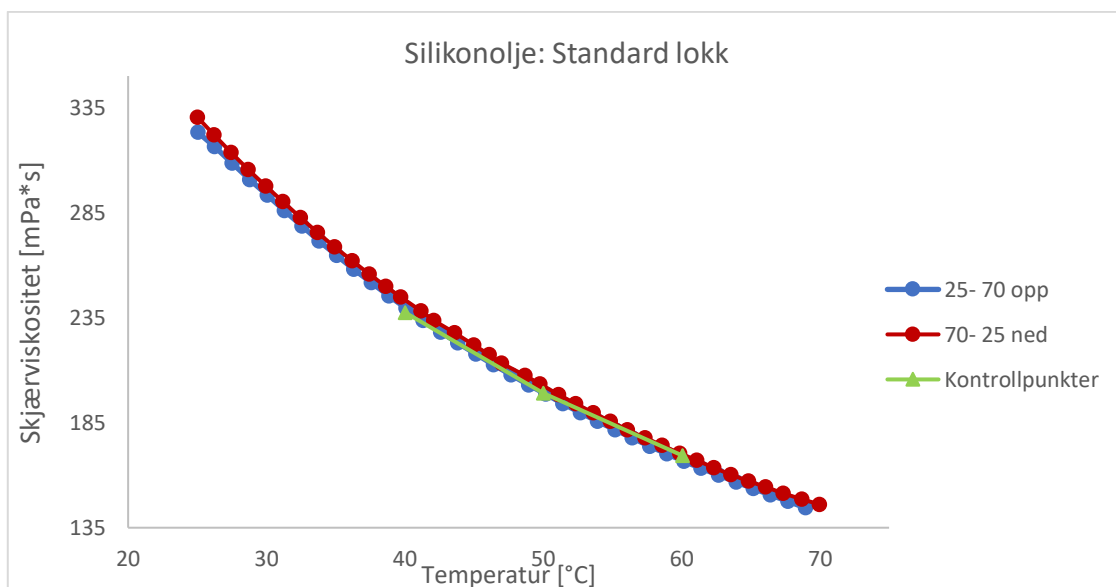
Siden begge polymertypene som er benyttet i denne oppgaven påvirkes av temperaturendringer, ble prøvene som skulle måles temperert (romtemperatur) på forhånd slik at prøvene er i temperaturlikevekt når viskositetsmålingene starter. Prøvene ble lastet inn i koppen ved hjelp av en auto-pipette for å få likt prøvevolum for hvert forsøk, samt for å unngå å måtte laste inn ny prøve ved enten å over- eller under- fylle. Anbefalt i instruksjonen var at polymerløsning skulle lastes inn ved bruk av beger eller skje, men for eksakt volum hver gang ble auto-pipette valgt. Visuelle undersøkelser og målinger ble gjort for å avdekke eventuelle forskjeller mellom beger og auto-pipette uten at det ble avdekket noe forskjell mellom disse metodene.

For de gitte polymerene ble det utført måling av tre ulike paralleller per konsentrasjon, dette for å kunne identifisere mulige utliggerere. For å forhindre fordampningseffekt på prøveløsningen ble det lagt et tynt lag med silikonolje på toppen av løsningene med en viskositet på 50cP. Liu et al. (2016) viser til at de har brukt lavviskøs olje for å forhindre fordampning. For å hindre at silikonoljen hadde en innvirkning på prøveresultatet, ble det utført målinger for å avdekke eventuelle forskjeller med og uten silikonolje. Forsøk viste at silikonoljen hadde liten eller ingen innvirkning på resultatet.

### 4.3 Innledning til arbeidet

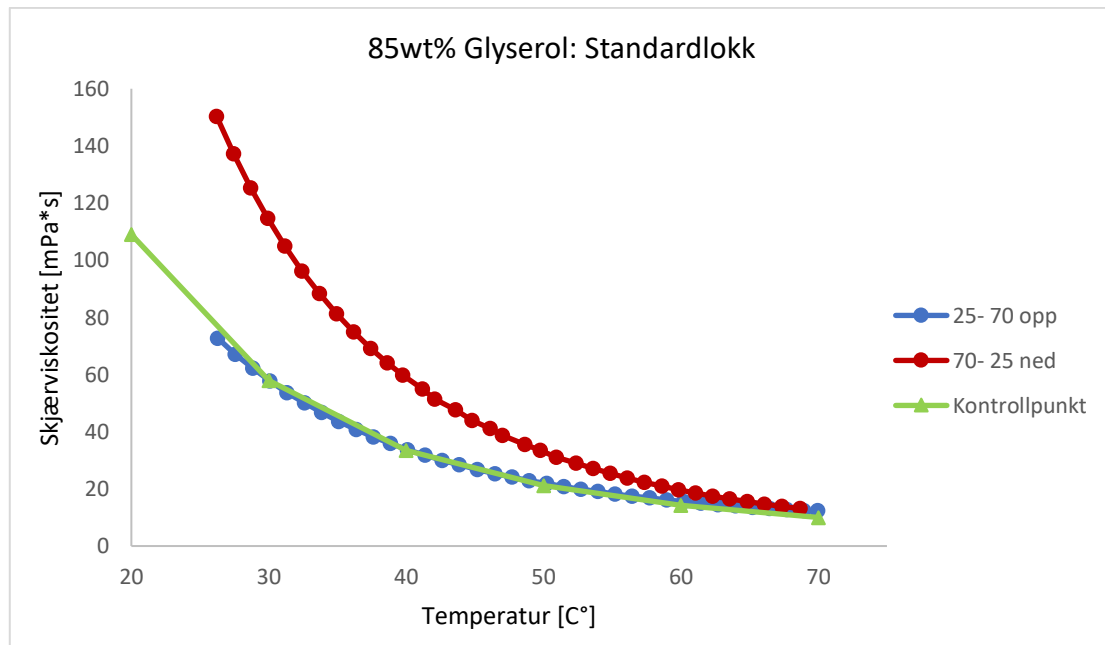
Før prosessen med viskositetsmålinger på polymer startet, ble det innledende gjort forsøk for å skape en metode som ville gi resultater med lav usikkerhet. Et av hovedproblemene i forhold til målingene er fordampning av selve prøven. Fordampning gir stor usikkerhet siden dette fører til endring i konsentrasjonen i prøven. I første omgang skulle fordampningsproblematikk undersøkes med «cone- plate» (CP) geometri med forhåndsinstallert sekvens. Sekvensen går tur/ retur i et bestemt temperaturområde, og måler viskositeten stegvis. Temperaturområdet av interesse er 25°C- 70°C, og løsninger som ble benyttet var standard 350 [mPa\*s] silikonolje og 85 wt% glyserol. Fordampning kan føre til endring i konsentrasjonen, og vil gi utslag på tur/- retur kurvene. Forskjellen kalles hysteresese og kan identifiseres ved at det er forskjell mellom tur/ retur kurvene. I den kommende teksten er det et kort sammendrag av prosessen som resulterer i endelig metode.

Første fordampningsforsøk med den forhåndsinstallerte sekvensen ble gjort på silikonolje med en kjent viskositet på 350 [mPa\*s] ved 22°C. Resultatet er presentert i figur 4.3.1. Forskjellen mellom grafene på figur 4.9 viser at det er lite som tyder på fordampning av silikonoljen. Det er lite eller ingen hysteresese mellom kurvene for tur/ retur temperatur. Kontrollmålingene for konstant temperatur 40°C, 50°C og 60 °C bekrefter også dette ved at de faller på linje med tur/-retur temperaturgrafene. Kokepunktet til silikonolje og vanninnhold gjør at resultatet var som forventet.



Figur 4.3.1 Viskositet som funksjon av temperatur for silikonolje CP med standard lokk.

Etter lovende resultat for silikonolje ble videre undersøkelse av ulike konsentrasjoner utført med glyserol. I utgangspunktet skulle det gjøres målinger for flere konsentrasjoner av glyserol, men forsøkene som er presentert er gjort på 85wt% glyserol. Første del av testing på glyserol ble gjort med standard lokk, med resultat presentert i figur 4.3.2. Resultatet for glyserol tur/- retur viser stor hysteresse mellom kurvene, som tyder på fordampning. Fordampningen endrer sammensetning og mengde i prøveløsningen, og fører til forskjell mellom kurvene.



Figur 4.3.2 85wt% glyserol: Standard lokk

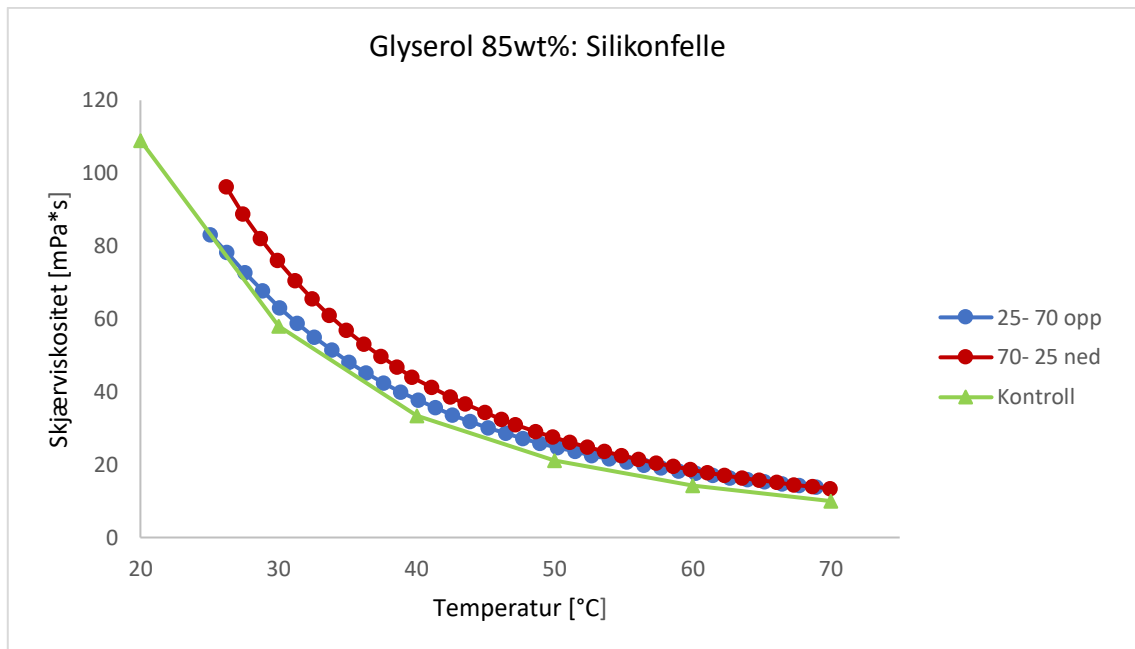
For å begrense fordampningen ble et nytt lokk tatt i bruk. Lokket har en felle som fylles med silikonolje for å hindre væske å unnslipe. Fellen er lokalisert på spindelen og er merket med rød pil på figur 4.3.3.



Figur 4.3.3 Lokk med silikonfelle. Silikon legges i ringen som er tredd på spindelen merket med rød pil

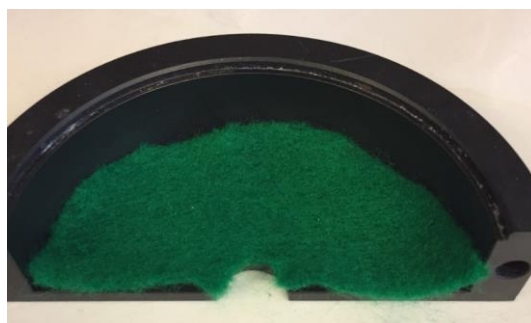


I figur 4.3.4 er resultatet for med silikonlokket illustrert. Resultatet viser en klar forbedring i forhold til hysteresese på tur/ retur temperatur. Ulempen med denne metoden var at målingene for viskositet ble systematisk feil i forhold til standardlokket og litteraturverdi ved at viskositeten som ble målt var noe høyere. Forsøk med silikonfellen ble gjort gjentatte ganger med samme resultat, og det var ikke mulig å konkludere med hva som skyldes avviket mellom målt viskositet og litteraturverdi.



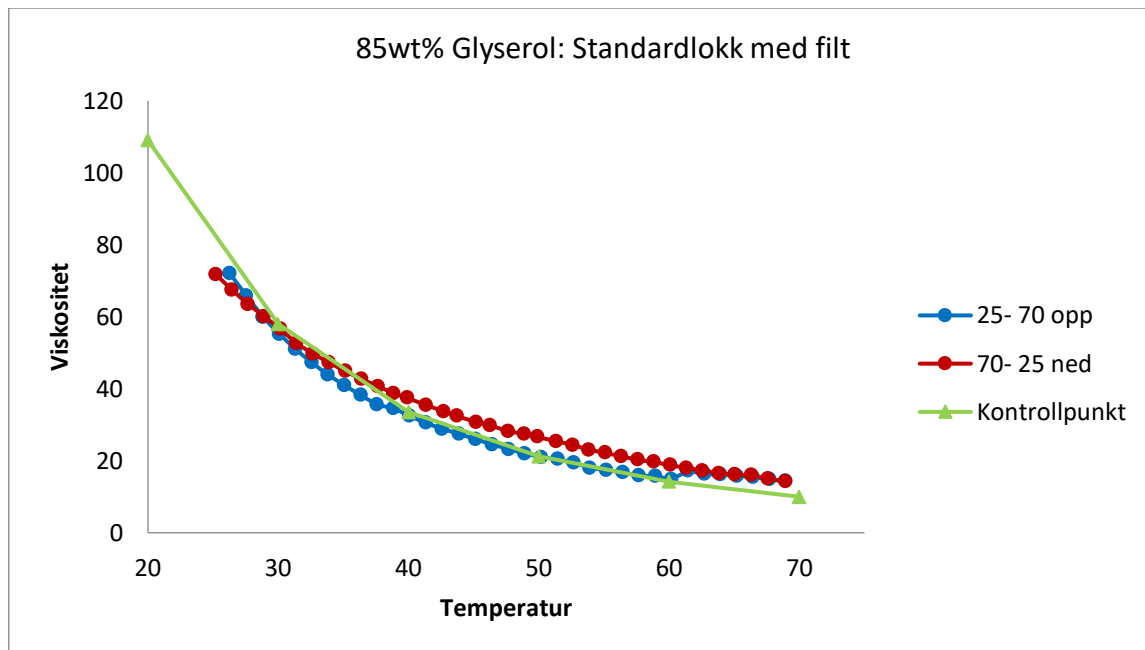
Figur 4.3.4 85wt% glyserol: Lokk med silikonfelle

En tredje metode ble foreslått, denne gangen ble det standardlokket utstyrt med filt på undersiden som ble fuktet med vann, se figur 4.3.5. Hensikten med å fukte filten er å øke luftfuktigheten i miljøet under lokket for å hindre fordampning.



Figur 4.3.5 Standard lokk utstyrt med filt. Bildet er bare for illustrasjon, ikke av den aktuelle filten som ble benyttet.

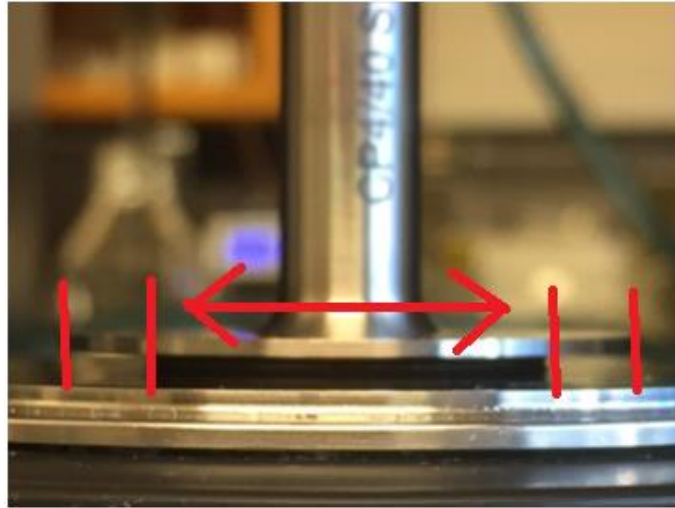
Figur 4.3.6 illustrerer resultatet som ble oppnådd ved bruk av standardlokk med filt. Resultatet som ble avdekket ved bruk av filt samsvarte best med litteraturverdiene glyserol i forhold til andre metoder.



Figur 4.3.6 85wt% glyserol: Standardlokk med filt

Uten andre hensyn enn viskositetsmålingene som ble utført med filt under standardlokket (figur 4.3.6), ble det konkludert med at dette var den beste metoden. Metoden ble så tatt med videre for å måle viskositet som funksjon av temperatur på polymerløsninger.

Målingene som ble utført på polymeren FP3530 og P5 avdekket klare feil ved bruk av filt i forhold til hvordan filteren var montert og evnen den har til å forhindre fordampning. Enkelte av forsøkene ble ødelagt ved at filteren løsnet, og visuelle undersøkelser av løsning som var igjen under spindelen avdekket stor fordampning slik som vist i figur 4.3.7. Den røde pilen i figur viser hvor det er væske, mens de ytterste strekene viser hvor væsken faktisk skulle vært. Dette tyder på stor fordampning.



*Figur 4.3.7 Visuell fordampning av prøveløsning ved bruk av CP med standardlokk og filt*

Dette førte tilbake til metoden med silikonfellen, men igjen viste det seg at fordampning var vanskelig å kontrollere. Figur 4.3.8 viser det visuelle tapet av væske etter at sekvens var kjørt. Den røde pilen viser hvor det er væske, mens ytterstrekene viser hvor væsken faktisk skulle vært.



*Figur 4.3.8 Visuell fordampning av prøveløsning ved bruk av CP med silikonfelle.*

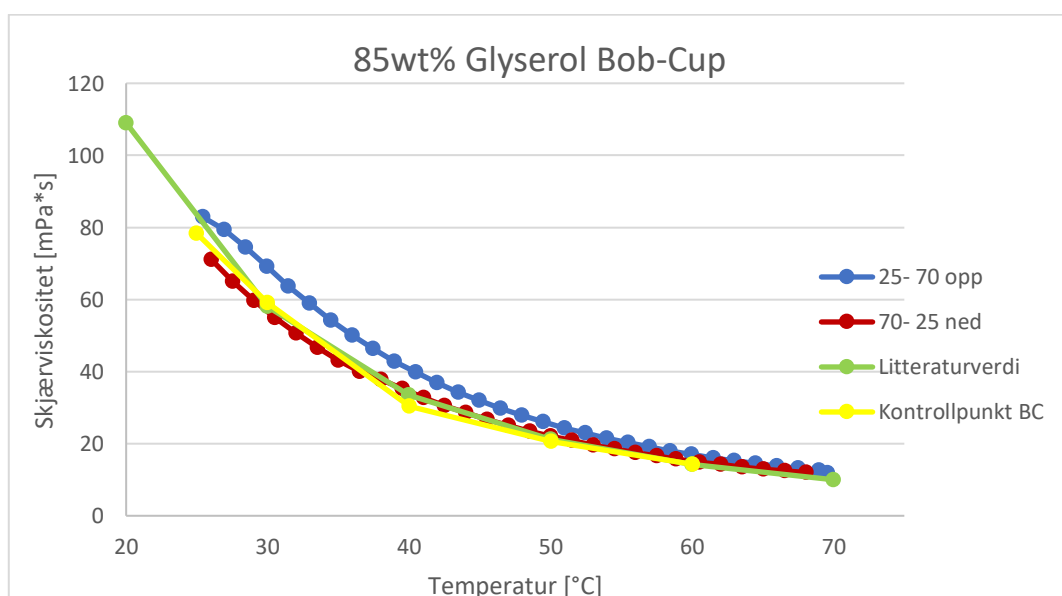
På bakgrunn av de observasjonene som er gjort, regnes cone-plate metoden som uegnet til å forhindre fordampning. Alle prøvene utført med CP viste seg å ha store problemer med fordampning hvor mye av væsken under spindelen var fordampet når sekvensen var ferdig. Dette var ikke tidligere tatt høyde for siden hovedfokuset hadde vært på eventuell hysteres mellom tur/retur kurvene. Når væsken under spindelen fordampes fører dette til endring i konsentrasjonen i prøveløsningen. Når vannet fordampes vil konsentrasjonen av polymer øke,

og dette fører til økt i viskositet. En motvirkende effekt til tapet av prøveløsning under spindelen er at motstanden på spindelen avtar når væsken ikke lenger dekker hele flaten. Dette fører til at reometeret ikke måler faktisk viskositet.

Etter at resultatene fra de undersøkte metodene ble tatt opp med veileder og med-veileder ble en fjerde metode foreslått som aktuell for å forhindre fordampning av prøveløsning. Bob-cup ble introdusert, og siden denne målemetoden har et betydelig større volum, kan dette være med på å hindre fordampningseffekt.

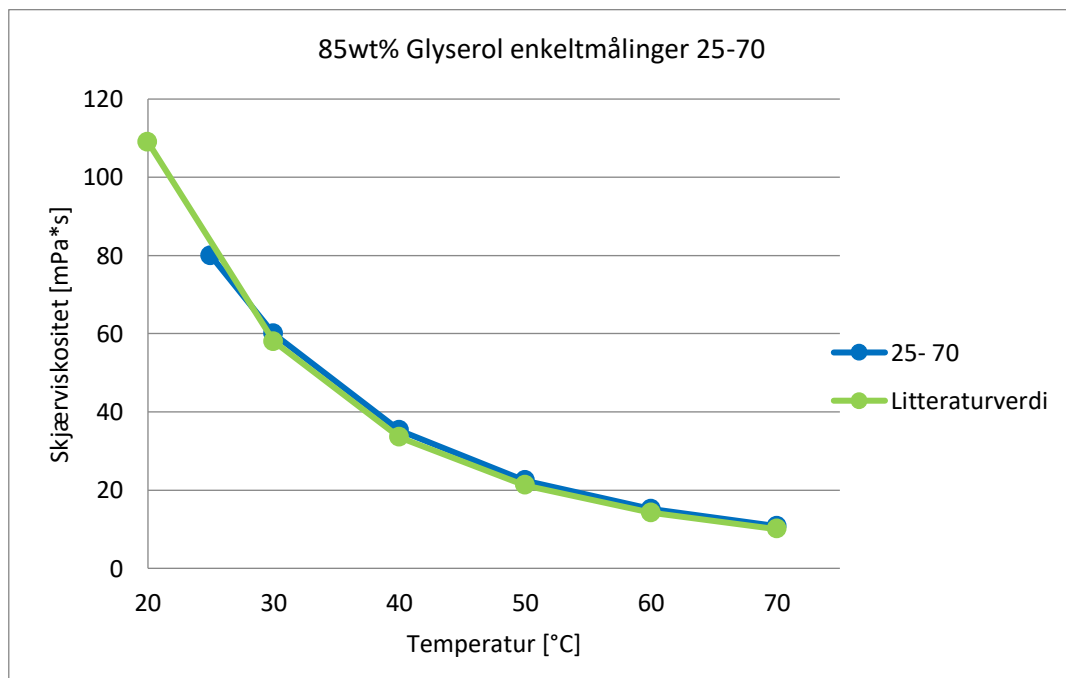
Samme målingene som ble gjort med cone-plate ble utført med bob-cup, og resultatene er presentert i figurene 4.3.9- 4.3.11. I tillegg til større volum er det også mulighet for å legge en ekstra barriere mot fordampning i form av et tynt lag med silikonolje på toppen av løsningen.

Figur 4.3.9 viser temperaturforsøk utført med BC med samme sekvens som de foregående metodene, samt kontrollpunkter målt ved konstant temperatur over tid. Det oppsto hysteresis mellom tur/ retur viskositet som funksjon av temperatur. I tillegg til dette viste målingene med BC at viskositeten mellom 25°C - 70°C ligger seg systematisk over litteraturverdiene, mens retur 70°C - 25°C faller på linje med litteraturverdiene. Forsøket tok totalt 90min tur/ retur, og noe av årsaken til hysteresen kan være at systemet ikke kommer i temperaturlikevekt. Det er betydelig mer masse stål og væske som skal varmes opp i forhold til CP, så usikkerheten her er stor siden det ikke er noen mulighet til å måle den individuelle temperaturen til alle komponentene i systemet.



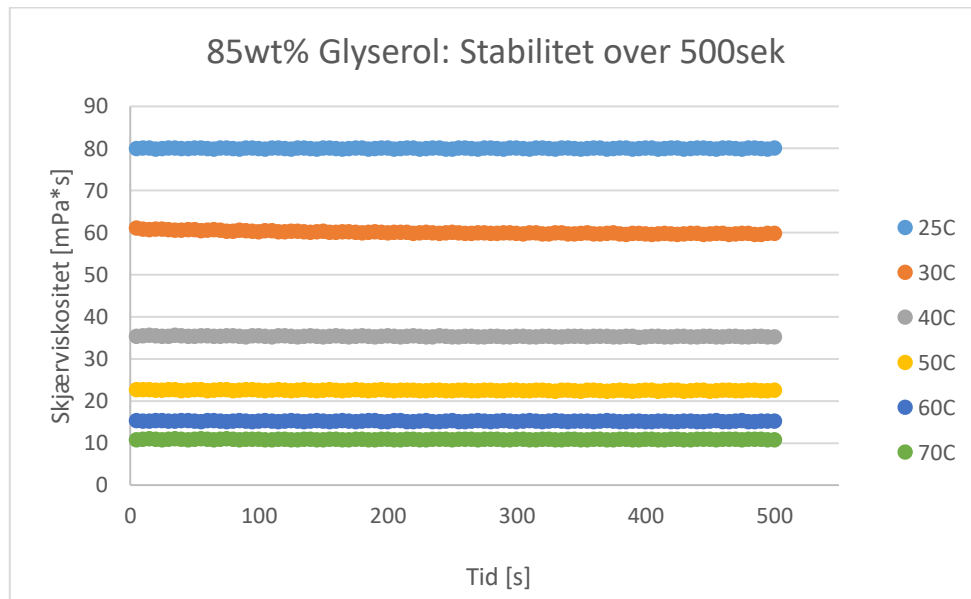
Figur 4.3.9 Temperatur tur/retur med BC 85wt% glyserol, med litteraturverdi og individuelt målte kontrollpunkt.

For at systemet skulle få mulighet til å komme i likevekt før viskositetsmålingene ble foretatt, ble enkeltmålinger for temperaturene 25, 30, 40, 50, 60 og 70°C utforsket. Mellom hvert steg varmes systemet opp for å oppnå likevekt. Oppvarming og likevekt mellom temperaturstegene tok fem minutter, mens selve viskositetsmålingen i første omgang tok åtte minutter. Resultatet for 85wt% glyserol er gitt i figur 4.3.10. Stegvis enkeltmålinger viste seg å være å stemme bra overens med litteraturverdiene for 85wt% glyserol.



Figur 4.3.10 BC målinger sammenlignet med litteraturverdier

Viskositetsstabiliteten over måletiden er gitt i figur 4.3.11. Den viser at viskositeten holder seg stabil over hele måleperioden for glyserol.



Figur 4.3.11 Stabilitet til viskositet over måleperiode

Med disse resultatene ble denne metoden og sekvensen benyttet for måling på polymerene P5, P6 og FP3530. Sekvensen ble noe senere modifisert for å få inn flere målepunkter siden det var knyttet noe usikkerhet til målingen som ble gjort på polymer i forhold til temperaturlikevekt og ustabilitet i viskositeten. For å bedre dette ble temperatursteget kortet ned til å måle være 5°C, slik at det skulle være lettere for systemet å komme i temperaturlikevekt. Dette førte med seg fem ekstra målepunkt, som fører til totalt ti målepunkter mellom 25 og 70°C. For å ytterligere sikre stabiliteten til de ulike temperaturstegene ble sekvensen modifisert slik at reometeret generere færre punkter per temperatur, men kvaliteten på målingene ble bedre. Dette medførte at målingene per individuelle temperatursteg ble utvidet til ti minutter.

#### 4.4 Usikkerheter

Usikkerhetene til metoden som er benyttet er i all hovedsak knyttet opp mot reometeret. Reometeret Kinexus pro+ har en usikkerhet oppgitt fra produsent på  $\pm 5\%$ . Usikkerhetene for innveieringer faller bort grunnet at usikkerheten til reometeret er betydelig større enn usikkerheten til vektene som er benyttet. Andre kilder til usikkerhet er tillaging og påføringsmetode. Ved tillaging av fortyninger kan løsningsheterogenitet og kontaminering være en årsak til ujevne resultater. Auto pipette ble benyttet til påføringsmetode, og denne kan være en årsak til usikkerhet ved at den kan skape luftbobler i løsningen. I resultatdelen er det gitt en usikkerhet for hele måleserien, uavhengig av temperatur. Den er systematisk valgt for alle løsningene til å være 5% av viskositeten som er målt ved 45°C.

For hver konsentrasjon er det utført tre paralleller for å sammenligne viskositetstrenden som funksjon av temperatur. Det var ønskelig at de tre parallellene var innenfor 5% i forhold til hverandre, men i noen tilfeller er usikkerheten opp mot 10%. Hvis forskjellen for to av tre paralleller var innenfor 5% ble det ikke utført en fjerde parallell. Data presentert i resultatdel baserer seg på viskositetsmålingen til en gitt parallell. Denne parallellen er utvalgt på bakgrunn av visuelle forskjeller i avstand mellom kurvene, hvor midterste parallell er valgt. Alle parallellene som er målt er gitt i vedlegg A og B fra side 80.

For å begrense usikkerhetene er samme prosedyre fulgt i forberedelse med målinger. Alle løsninger er oppbevart i kjøleskap for å forhindre degradering som kan forårsakes av varierende temperaturer og påvirkning fra lys. Målinger på løsningene er gjort fortløpende, og hele morløsningen er fortynnet ned stegvis. Før målinger er utført er løsningene temperert til romtemperatur, og etter hver måling blir utstyret som har vært i kontakt med løsning og silikonolje grundig rengjort.

## 5 Resultat

### 5.1 Viskositet som funksjon av temperatur: 1wt% saltløsning

I denne seksjonen presenteres resultatet for viskositet som funksjon av temperatur for polymer P5, P6 og FP3530 i 1wt% saltløsning. Figurene sammenlignes i siste avsnitt 5.1.4 for utvalgte konsentrasjoner.

#### 5.1.1 Polymer P5

Figur 5.1 viser viskositeten som funksjon av temperatur for polymer P5 1wt% saltløsning generert fra måledata presentert i tabell 5.1.

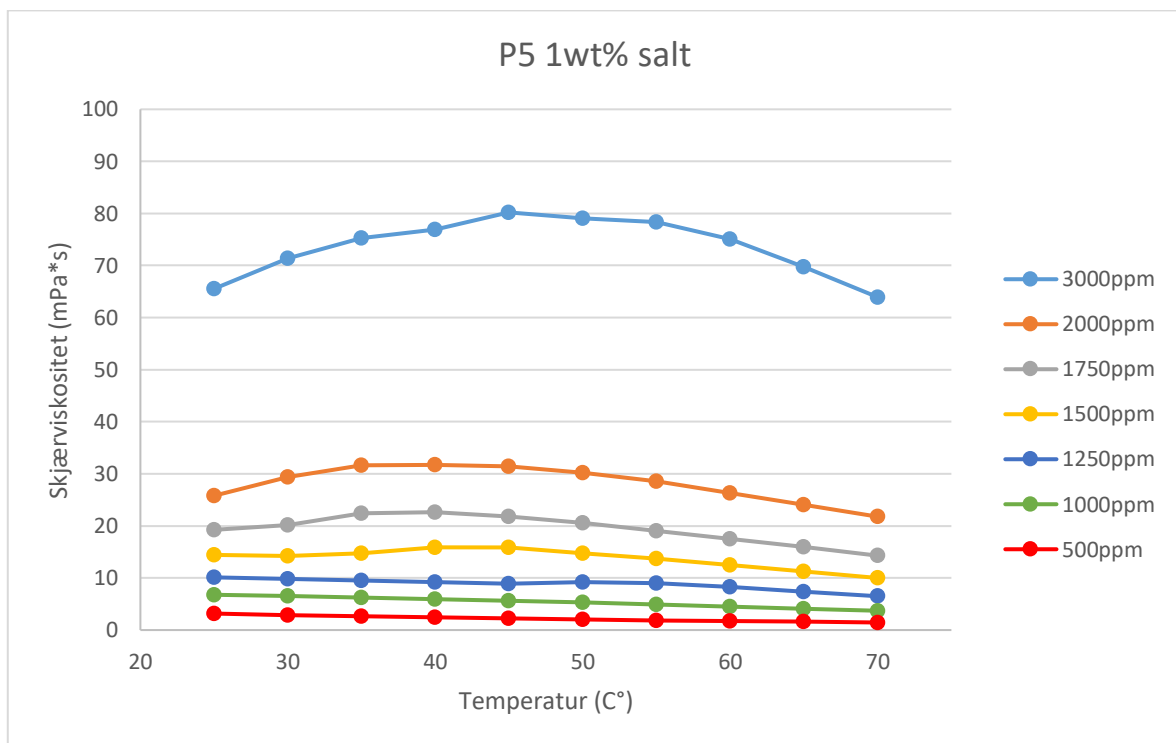
Tabell 5.1 Målt viskositet for P5 1wt% salt fra temperatur 25°C til 70°C. Viskositetene har enhet [mPa\*s].

[C°]	3000ppm	2000ppm	1750ppm	1500ppm	1250ppm	1000ppm	500ppm
25	66	26	19	14,4	10,1	6,8	3,2
30	71	29	20	14,2	9,9	6,6	2,9
35	75	32	22	14,8	9,5	6,2	2,6
40	77	32	23	15,9	9,2	6,0	2,4
45	80	31	22	15,9	8,9	5,6	2,2
50	79	30	21	14,8	9,2	5,3	2,0
55	78	29	19	13,8	9,0	4,9	1,9
60	75	26	18	12,5	8,2	4,5	1,7
65	70	24	16	11,3	7,4	4,1	1,6
70	64	22	14	10,0	6,5	3,7	1,5
Usikkerhet	± 4	± 2	± 1	± 0,8	± 0,4	± 0,3	± 0,1

For de lavere konsentrasjonene 500ppm og 1000ppm synker viskositeten med økende temperatur, og løsningene taper mye av sin viskositetsøkende effekt mellom 25°C og 70°C. Med utgangspunkt i usikkerheten som er bestemt viser konsentrasjonene mellom 1000ppm og 1500ppm stabil viskositet mot 40/45°C. Resultatet for P5 viser at viskositeten har en svak økning for 1500ppm og 1750ppm mot 45°C. For de høyere konsentrasjonene 2000ppm og 3000ppm er det tegn til termotykkende egenskaper hvor viskositeten stiger mot en maksviskositet rundt 40/45°C.



Det stabile konsentrasjonsområdet for P5 som strekke seg fra 1250ppm til 1750ppm. Det representere trolig en overgangssone for hvor temperaturen har liten innvirkning på viskositeten, og temperaturen fører til svak økning i viskositet hos løsningene. Konsentrasjonen på 3000ppm som har størst økning i viskositet i forhold til viskositeten målt ved 25°C. Viskositeten stiger fra 65cP ved 25°C til 80cP ved 45°C. Maks punktet ser ut til å endre seg fra høy konsentrasjon til lav, hvor konsentrasjon 3000ppm har maksviskositet ved høyest temperatur.



Figur 5.1 Viskositet som funksjon av temperatur for P5 1wt% salt.

### 5.1.2 Polymer P6

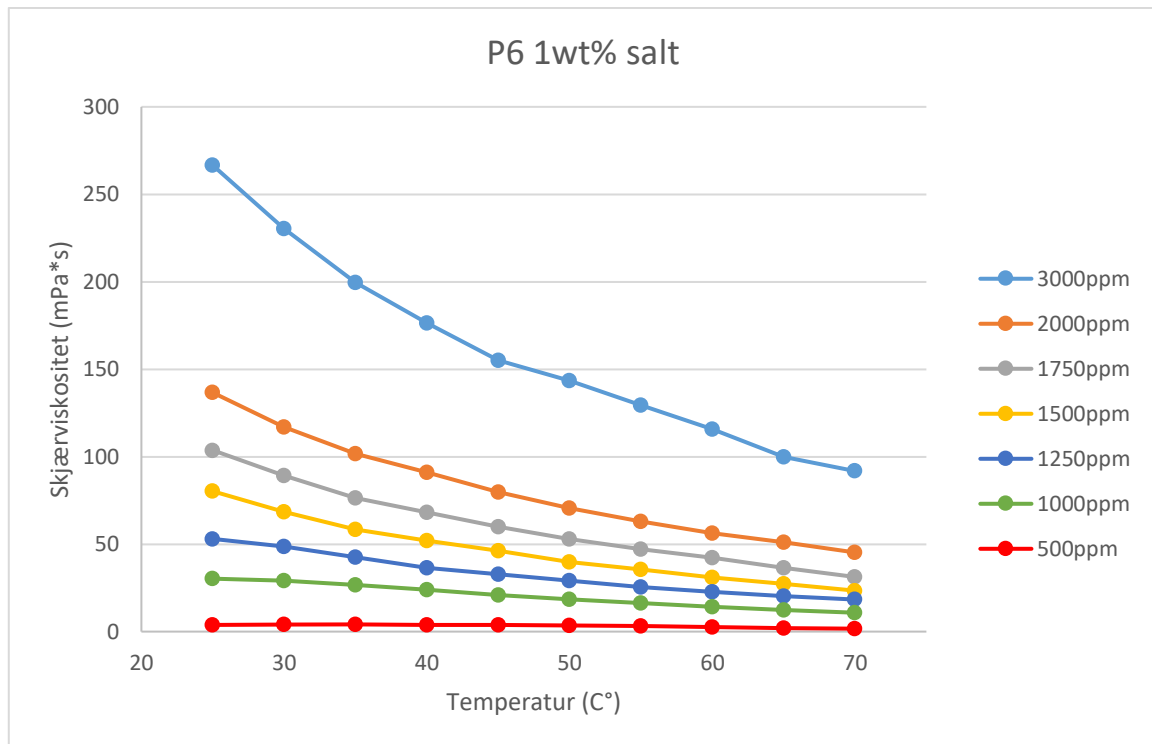
Figur 5.2 illustrerer viskositet som funksjon av temperatur for polymer P6 i 1wt% saltløsning generert fra måledata som er presentert i tabell 5.2.

Tabell 5.2 Målt viskositet for P6 1wt% salt fra temperatur 25°C til 70°C. Viskositetene har enhet [mPa\*s].

[C°]	3000ppm	2000ppm	1750ppm	1500ppm	1250ppm	1000ppm	500ppm
25	267	137	104	80	53	30	3,8
30	230	117	89	68	49	29	4,0
35	200	102	76	58	43	27	4,0
40	176	91	68	52	37	24	3,9
45	155	80	60	46	33	21	3,7
50	143	71	53	40	29	18	3,4
55	129	63	47	36	25	16	3,1
60	116	56	42	31	23	14	2,6
65	100	51	36	27	20	12	2,1
70	92	45	31	23	18	11	1,7
Usikkerhet	± 8	± 4	± 3	± 2	± 2	± 1	± 0,2

For samtlige av de utforskede konsentrasjonene avtar viskositeten som funksjon av temperatur mellom 25°C og 70°C. Den avtagende viskositeten observeres allerede fra første temperaturøkning mellom 25°C og 30°C. Eksempelvis minker viskositeten for konsentrasjon 3000ppm fra 267cP til 92cP mellom 25°C og 70°C, mens for konsentrasjon 1000ppm reduseres viskositeten fra 30cP til 11cP.

I forhold til kurvaturen på grafene (figur 5.2) ser det ut til at hastigheten til den avtagende viskositeten avtar som funksjon av temperatur, og kurvene flater ut.



Figur 5.2 Viskositet som funksjon av temperatur for P6 1wt% salt.

### 5.1.2 Polymer FP3530

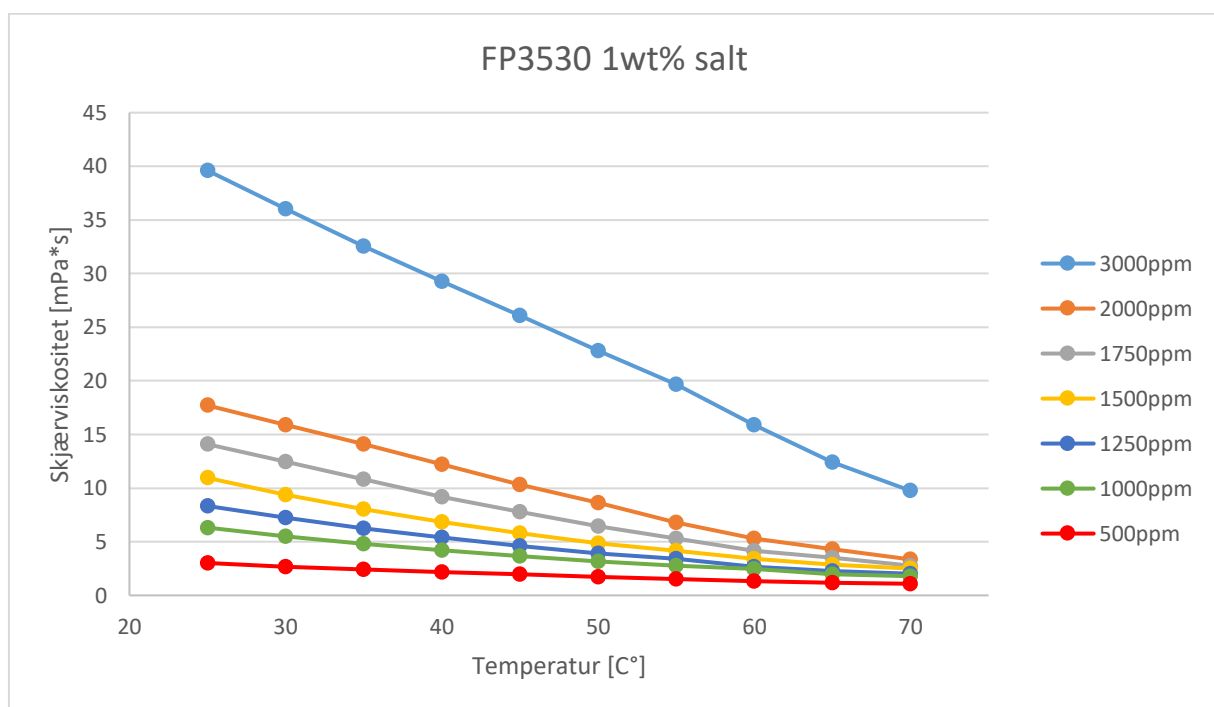
Figur 5.3 illustrerer viskositeten som funksjon av temperatur for polymer FP3530 i 1wt% saltløsning generert fra måledata presentert i tabell 5.3.

Tabell 5.3 Målt viskositet for FP3530 1wt% salt fra temperatur 25°C til 70°C. Viskositetene har enhet [mPa\*s].

[C°]	3000ppm	2000ppm	1750ppm	1500ppm	1250ppm	1000ppm	500ppm
25	40	18	14,1	11,0	8,3	6,3	3,0
30	36	16	12,5	9,4	7,2	5,5	2,7
35	33	14	10,8	8,0	6,2	4,8	2,4
40	29	12	9,2	6,8	5,4	4,2	2,2
45	26	10	7,8	5,8	4,6	3,6	2,0
50	23	9	6,5	4,9	3,9	3,2	1,7
55	20	7	5,3	4,1	3,4	2,8	1,5
60	16	5	4,2	3,4	2,7	2,5	1,3
65	12	4	3,5	2,9	2,3	2,0	1,2
70	10	3	2,8	2,5	2,0	1,8	1,1
Usikkerhet	± 1	± 1	± 0,4	± 0,3	± 0,2	± 0,2	± 0,1

Resultat for FP3530 i 1wt% saltløsning er illustrert figur 5.3. Likheter for alle konsentrasjonene er at viskositeten avtar mellom 25°C til 70°C. Eksempelvis faller viskositeten for konsentrasjon 3000ppm fra 39cP til 10cP mellom 25°C og 70°C. For samtlige av konsentrasjonene, med unntak av 3000ppm, faller viskositeten til under 5cP ved 70°C.

Konsentrasjon 3000ppm viser lineær avtagende viskositeten mellom 25°C og 70°C. For konsentrasjonene mellom 500ppm til 2000ppm minker viskositeten lineært mot 55°C, hvor mellom 55°C og 70°C avtar raten noe og kurvene ser ut til å flate ut.

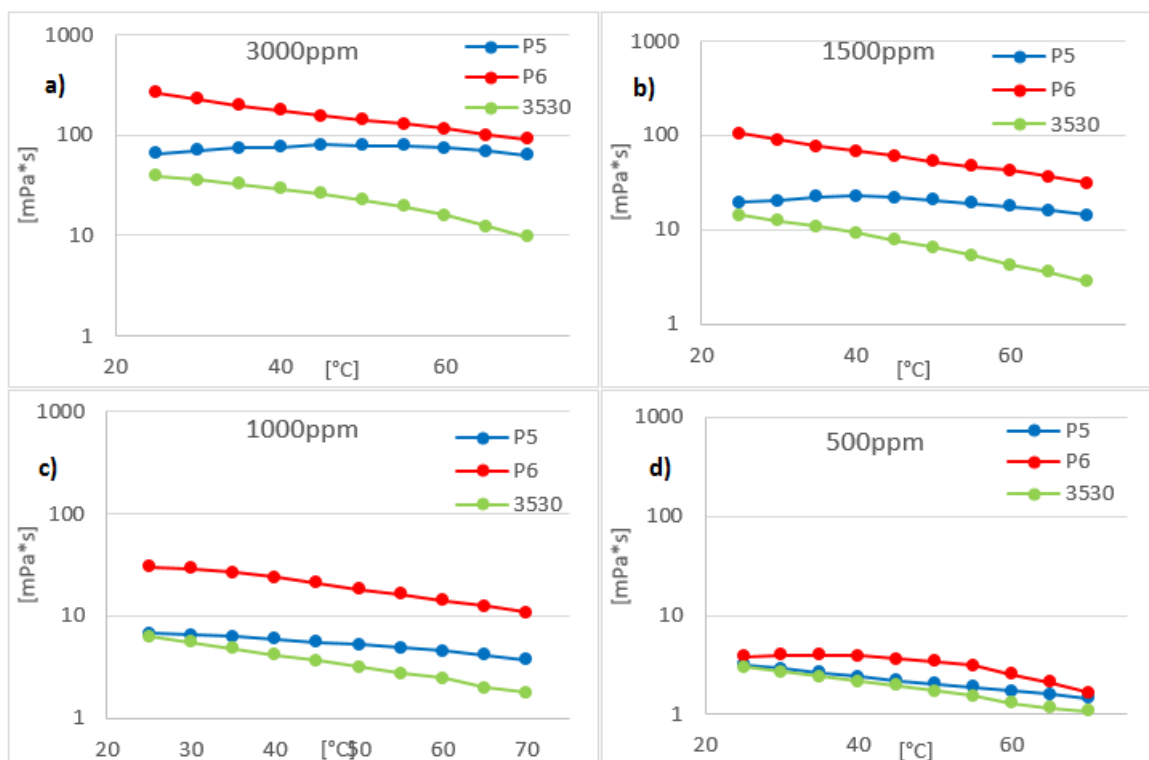


Figur 5.3 Viskositet som funksjon av temperatur for FP3530 1wt% salt.

### 5.1.4 Sammenligne polymerene i 1wt% saltløsning

Figur 5.4 illustrerer samlet plott av de tre polymerene for fire utvalgte konsentrasjoner. Fra de fire plottene utmerker P5 seg med termotykkende oppførsel for konsentrasjoner mellom 1500ppm og 3000ppm. For konsentrasjon 1000ppm viser alle polymerene lik oppførsel, men viskositeten til P5 avtar med en lavere rate enn P6 og FP3530. P6 genererer den høyeste viskositeten av de tre polymerene uavhengig av temperatur og konsentrasjon, mens Floopam 3530 genererer den laveste viskositeten. Derimot viser P6 og FP3530 lik temperaturutvikling med gradvis avtagende viskositet for økende temperatur.

Polymer P5 representerer den polymeren som genererer mest stabil viskositet mellom 25°C og 70°C. I tillegg til termotykkende egenskaper ved høye konsentrasjoner, avtar viskositeten med en lavere rate enn de to andre polymerene P6 og FP3530 som funksjon av temperatur.



Figur 5.4 Sammenlikning av viskositetsutvikling som funksjon av temperatur i 1wt% saltløsning. a) 3000ppm, b) 1500ppm, c) 1000ppm og d) 500ppm. Y-aksen er logaritmisk.

## 5.2 Viskositet som funksjon av temperatur: 10wt% saltløsning

Denne seksjonen presenteres resultatet for viskositet som funksjon av temperatur i 10wt% saltløsning for polymerene P5, P6 og FP3530.

### 5.2.1 Polymer P5

Figur 5.5 viser viskositeten som funksjon av temperatur for polymer P5 10wt% saltløsning generert fra måledata presentert i tabell 5.4.

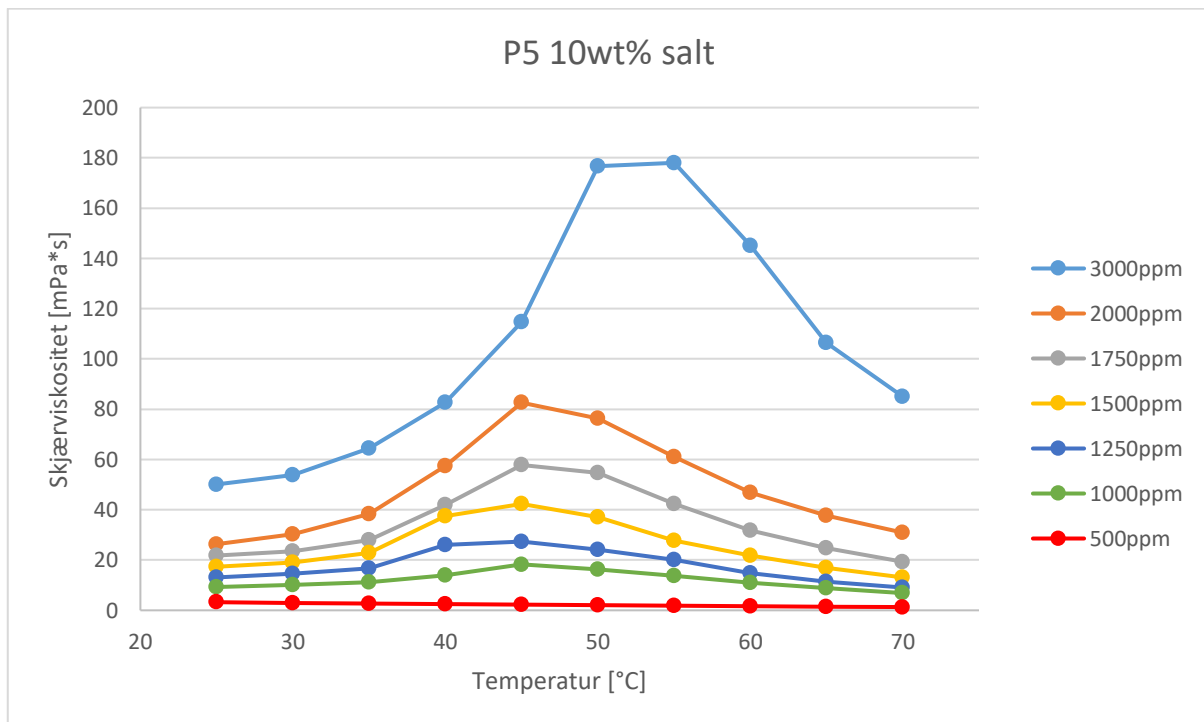
Tabell 5.4 Målt viskositet for P5 10wt% salt fra temperatur 25°C til 70°C. Viskositetene har enhet [mPa\*s].

[C°]	3000ppm	2000ppm	1750ppm	1500ppm	1250ppm	1000ppm	500ppm
25	50	26	22	17	13,2	9,3	3,2
30	54	30	23	19	14,6	10,1	2,9
35	64	38	28	23	16,7	11,2	2,7
40	83	57	42	38	26,1	13,9	2,5
45	115	83	58	42	27,3	18,3	2,2
50	177	76	55	37	24,2	16,2	2,0
55	178	61	42	28	20,0	13,8	1,8
60	145	47	32	22	14,9	10,9	1,6
65	106	38	25	17	11,5	8,8	1,5
70	85	31	19	13	9,1	6,9	1,3
Usikkerhet	± 6	± 4	± 3	± 2	± 1,4	± 0,9	± 0,1

For P5 i 10wt% saltløsning øker viskositeten mot en maks som funksjon av temperaturen for konsentrasjonene 1000ppm til 3000ppm. Konsentrasjon 2000ppm og 3000ppm viser høyere viskositet ved 70°C i forhold til startviskositeten ved 25°C. Forskjellen mellom start og endeviskositet minker gradvis mellom konsentrasjonene 500ppm til 1750ppm.

Den termotykkende egenskapen til P5 gir størst utslag for konsentrasjon 3000ppm. For 3000ppm øker viskositeten mot en maksimums viskositet ved 55°C, hvor viskositeten øker fra 50cP ved 25°C til 178cP ved 55°C. For de lavere konsentrasjonene mellom 1000ppm og 2000ppm øker makspunktet for viskositeten ved økende konsentrasjon, hvor maksviskositet for konsentrasjonene mellom 1000ppm og 2000ppm ligger rundt 45°C.

Mellom konsentrasjon 500ppm og 1000ppm oppstår det en endring i kurveutviklingen. Mens det observeres en dobling i viskositet for 1000ppm mot 45°C, avtar viskositeten til 500ppm mellom 25°C til 70°C. Dette gir en indikasjon på at endringen i temperaturoppførsel inntreer et sted mellom 500ppm og 1000ppm.



Figur 5.5 Viskositet som funksjon av temperatur for P5 10wt% salt for ulike polymer konsentrasjoner.

## 5.2.2 Polymer P6

Figur 5.6 viser viskositeten som funksjon av temperatur for polymer P6 i 10wt% saltløsning generert fra måledata presentert i tabell 5.5.

Tabell 5.5 Målt viskositet for P6 10wt% salt fra temperatur 25°C til 70°C. Viskositetene har enhet [mPa\*s].

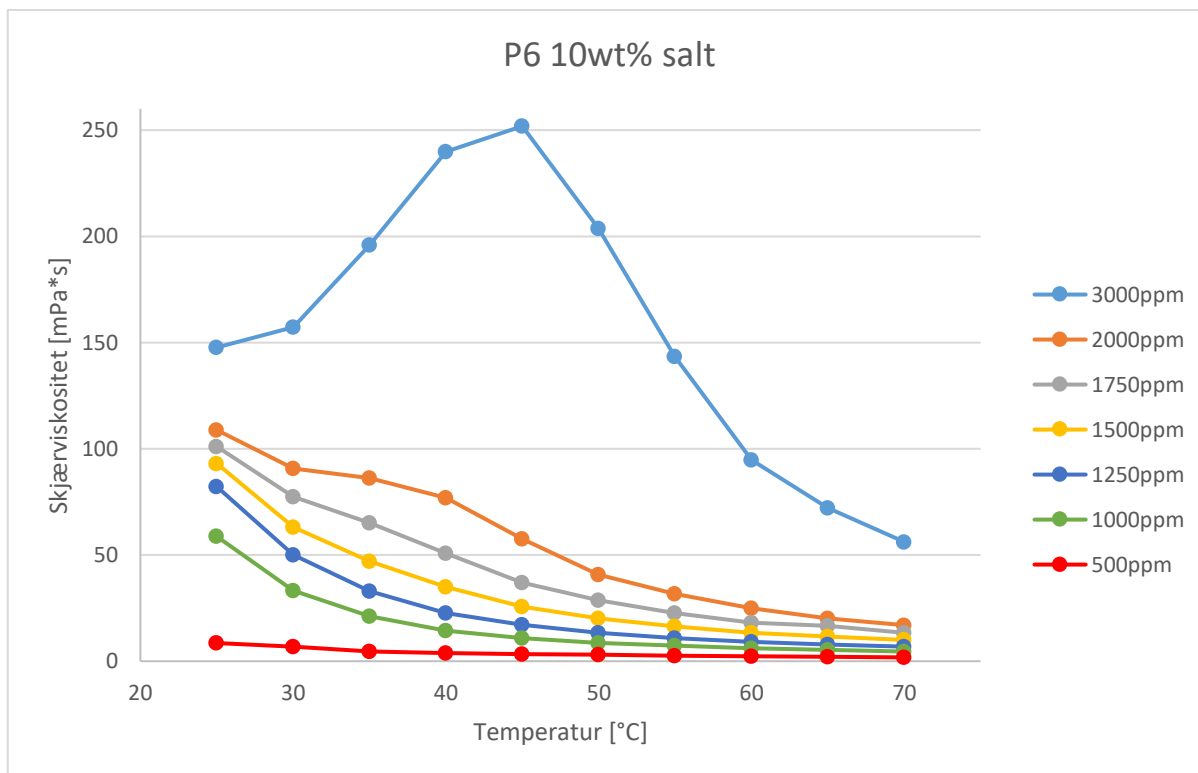
[C°]	3000ppm	2000ppm	1750ppm	1500ppm	1250ppm	1000ppm	500ppm
25	148	109	101	93	82	58,7	8,5
30	157	91	77	63	50	33,3	6,7
35	196	86	65	47	33	21,1	4,7
40	240	77	51	35	23	14,5	3,8
45	252	58	37	26	17	10,8	3,3
50	204	41	29	20	13	8,6	3,0
55	143	32	23	16	11	7,2	2,6
60	95	25	18	13	9	6,1	2,3
65	72	20	17	11	8	5,3	2,0
70	56	17	13	10	7	4,5	1,8
Usikkerhet	± 13	± 3	± 2	± 1	± 1	± 0,5	± 0,2

Fra figuren 5.6 observeres det at P6 i 10wt% saltløsning viser termotykkende egenskaper for konsentrasjon 3000ppm. For de resterende konsentrasjonene mellom 500ppm til 2000ppm avtar viskositeten mellom 25°C til 70°C.

Temperaturoppførselen til de ulike løsningene ser ut til å endre seg gradvis mellom 500ppm til 3000ppm, spesielt observeres det en endring mellom temperatur 25°C og 50°C for økende konsentrasjon. Det er tydelig at den termotykkende oppførselen til P6 oppstår et sted mellom 2000ppm og 3000ppm, hvor viskositeten går fra avtagende til økende som funksjon av temperatur. For 3000ppm øker viskositeten fra 148cP til 252cP mellom 25°C og 45°C. Etter 45°C avtar viskositeten brått mot 70°C.

Mellom konsentrasjon 500ppm og 1000ppm øker viskositeten kraftig. Forskjellen er mest merkbar for ved temperatur 25°C, hvor viskositeten øker fra 5.5cP til 59cP mellom 500ppm og 1000ppm.





Figur 5.6 Viskositet som funksjon av temperatur P6 10wt% salt for ulike polymer konsentrasjoner.

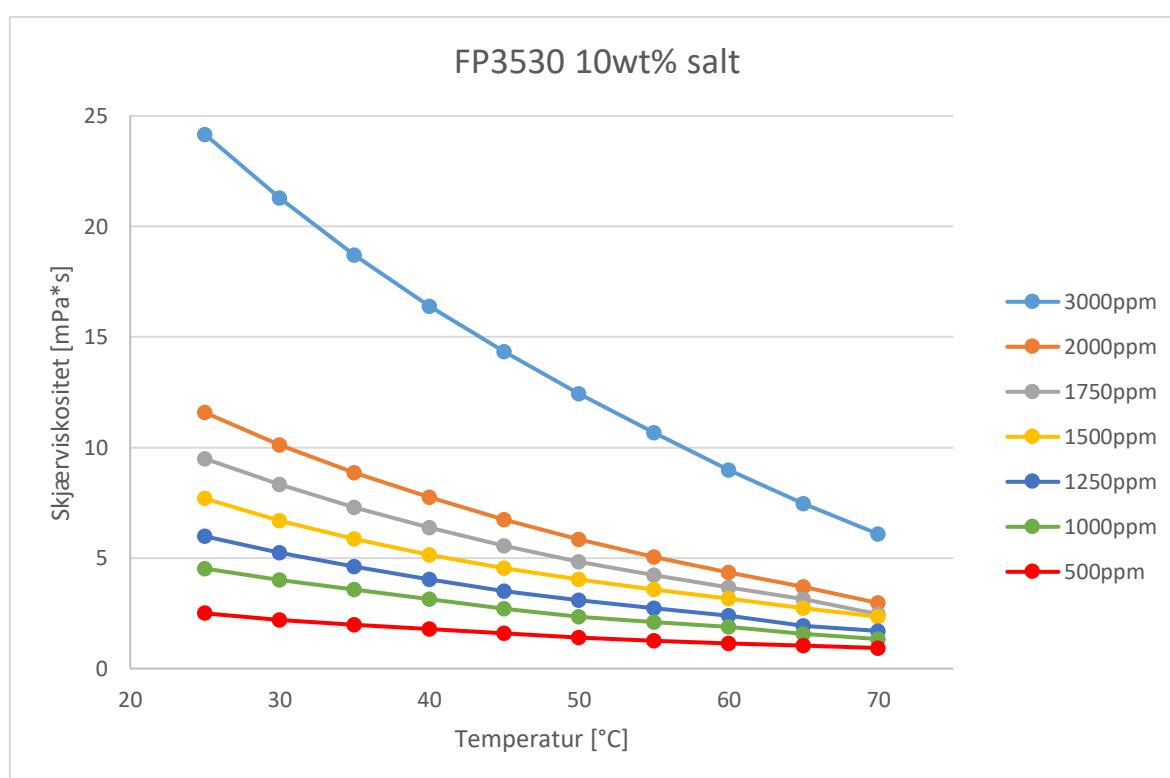
### 5.2.3 Polymer FP3530

Figur 5.7 viser viskositeten som funksjon av temperatur for polymer FP3530 i 10wt% saltløsning generert fra måledata presentert i tabell 5.6.

Tabell 5.6 Målt viskositet for FP3530 10wt% salt fra temperatur 25°C til 70°C. Viskositetene har enhet [mPa\*s].

[C°]	3000ppm	2000ppm	1750ppm	1500ppm	1250ppm	1000ppm	500ppm
25	24,2	11,6	9,5	7,7	6,0	4,5	2,5
30	21,3	10,1	8,3	6,7	5,3	4,0	2,2
35	18,7	8,9	7,3	5,9	4,6	3,6	2,0
40	16,4	7,7	6,4	5,1	4,0	3,1	1,8
45	14,3	6,7	5,5	4,5	3,5	2,7	1,6
50	12,4	5,8	4,8	4,0	3,1	2,4	1,4
55	10,7	5,0	4,2	3,6	2,7	2,1	1,3
60	9,0	4,3	3,7	3,2	2,4	1,9	1,1
65	7,5	3,7	3,1	2,7	1,9	1,6	1,0
70	6,1	3,0	2,5	2,3	1,7	1,3	0,9
Usikkerhet	± 1	± 0,3	± 0,3	± 0,2	± 0,2	± 0,1	± 0,1

Figur 5.6 viser resultatet av viskositet som funksjon av temperatur for polymer FP3530 i 10wt% saltløsning. Viskositeten avtar for alle konsentrasjonene mellom 500ppm til 3000ppm som funksjon av temperatur. Viskositetsforholdet mellom konsentrasjonene ser ut til å utvikle seg i forhold til hverandre, samt at kurveutvikling for de ulike konsentrasjonene er relativ lik. Fra kurveutviklingen til de ulike konsentrasjonene i figur 5.7 observeres det at kurvene ser ut til å flate ut ved høy temperatur. Raten viskositeten avtar med øker for økende konsentrasjon. Eksempelvis avtar viskositeten for 3000ppm fra en startviskositet på 24cP ved 25°C til endeviskositet på 6.1cP ved 70°C.

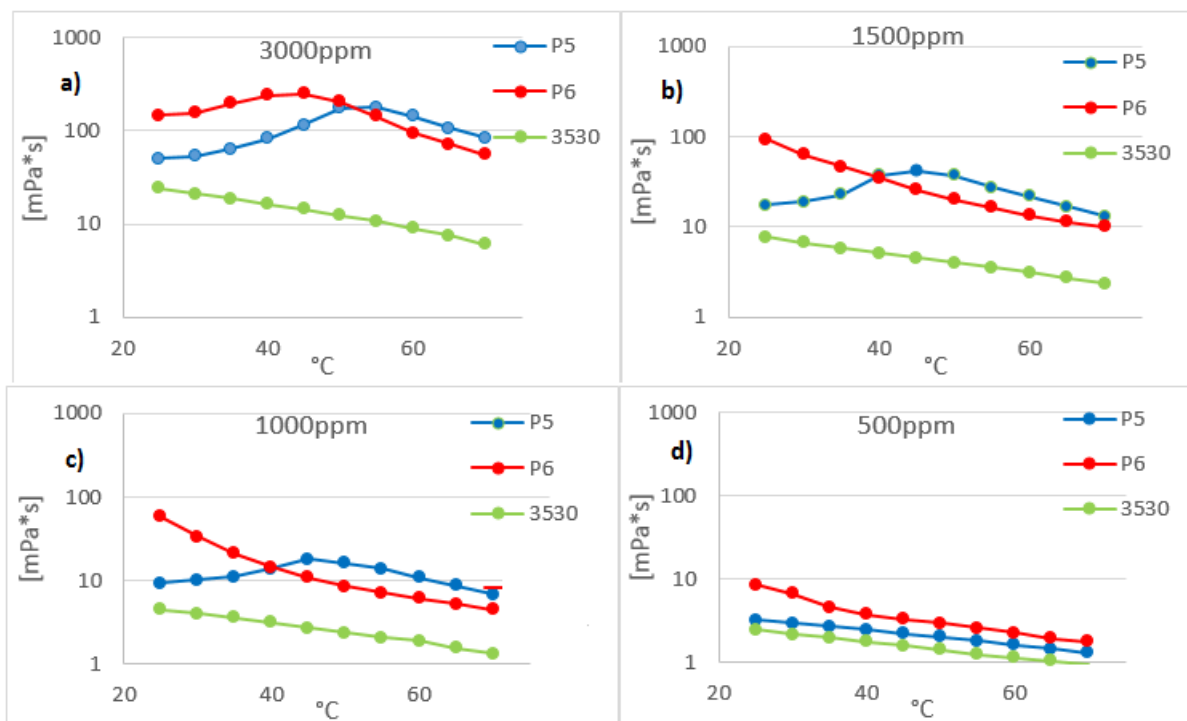


Figur 5.7 Viskositet som funksjon av temperatur FP3530 10wt% salt for ulike polymer konsentrasjoner.

### 5.2.4 Sammenligne polymerene i 10wt% saltløsning

I figur 5.8 er det samlet plott av polymerne P5, P6 og FP3530 for fire utvalgte konsentrasjoner. Med unntak av konsentrasjon 500ppm, viser figurene at P6 genererer den høyeste viskositeten ved lav temperatur, mens et krysningpunkt oppstår hvor P5 genererer den høyeste viskositeten ved de høyere temperaturene. Temperaturen hvor dette oppstår er høyest ved 3000ppm (50°C), men temperaturen i krysningpunktet avtar mot de lavere konsentrasjonene. Polymer FP3530 har lavest viskositet uavhengig av temperatur og konsentrasjon.

Polymer P5 og P6 viser termotykkende effekt for enkelte av konsentrasjonene. Mens P5 viser termotykkende effekt for konsentrasjonene mellom 1000ppm og 3000ppm, observeres det samme oppførsel for P6 ved 3000ppm. Med unntak av konsentrasjon 3000ppm for P6, avtar viskositeten for P6 og FP3530 mellom 25°C og 70°C.



Figur 5.8 Sammenlikning av viskositetsutvikling som funksjon av temperatur i 10wt% saltløsning. a) 3000ppm, b) 1500ppm, c) 1000ppm og d) 500ppm polymerkonsentrasjon. Y-aksen er logaritmisk.

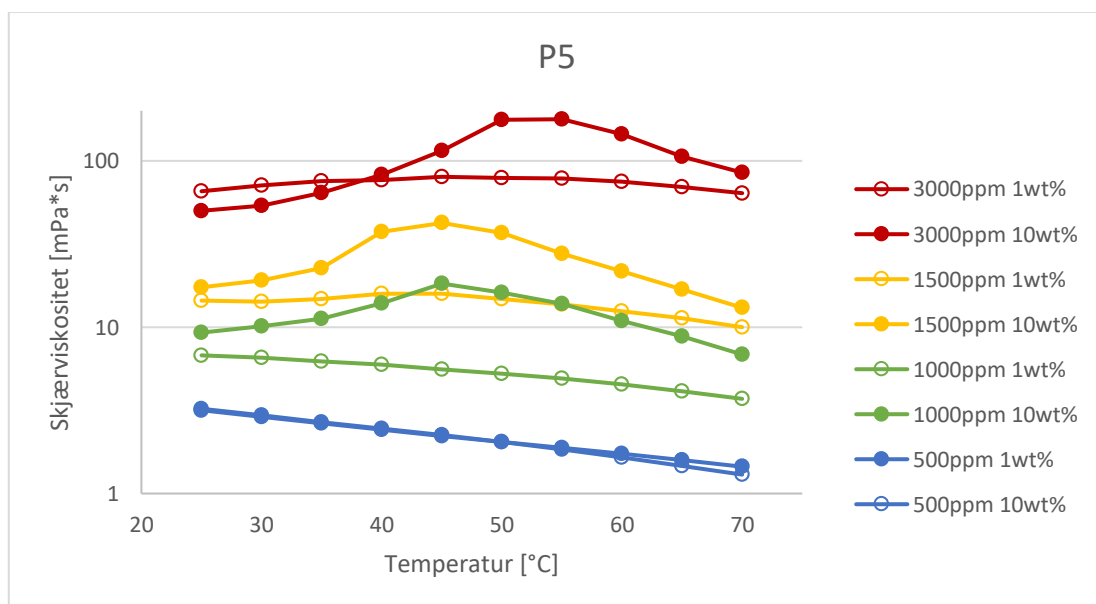
### 5.3 Viskositet som funksjon av temperatur: 1wt% mot 10wt%

I denne delen sammenlignes polymerene hver for seg for å se hvilken effekt saltkonsentrasjon har på viskositeten.

#### 5.3.1 Polymer P5

En sammenligning av P5 i de ulike saltløsningene er illustrert i figur 5.9, og viser at økt saltkonsentrasjon endrer temperaturoppførselen til polymeren. Fra figuren viser 1wt% en mer stabil og lineær viskositetsutvikling sammenlignet med 10wt%. P5 i 1wt% har termotykkende egenskap mellom konsentrasjon 1500ppm og 3000ppm. P5 i 10wt% viser en markant termotykkende egenskap fra konsentrasjonene mellom 1000ppm og 3000ppm. Mellom de to salt konsentrasjonene nås maksviskositet ved en høyere temperatur for 10wt%. Eksempelvis har 3000ppm i 1wt% en økning i viskositet opp mot 45°C, mens for 10wt% med samme konsentrasjon overdobles viskositeten mot en maks viskositet mellom 50-55°C. Kurveutviklingen til 1wt% er mer lineær og stabil sammenlignet med 10wt%.

Det observeres en endring i viskositet ved 25°C mellom 1wt% og 10wt%. Ved å sammenligne figur 5.9 med tabell 5.1 og 5.4 viser resultatet at 10wt% genererer høyere startviskositet enn 1wt% for konsentrasjonene mellom 500ppm og 1750ppm, men lavere for 2000ppm og 3000ppm.

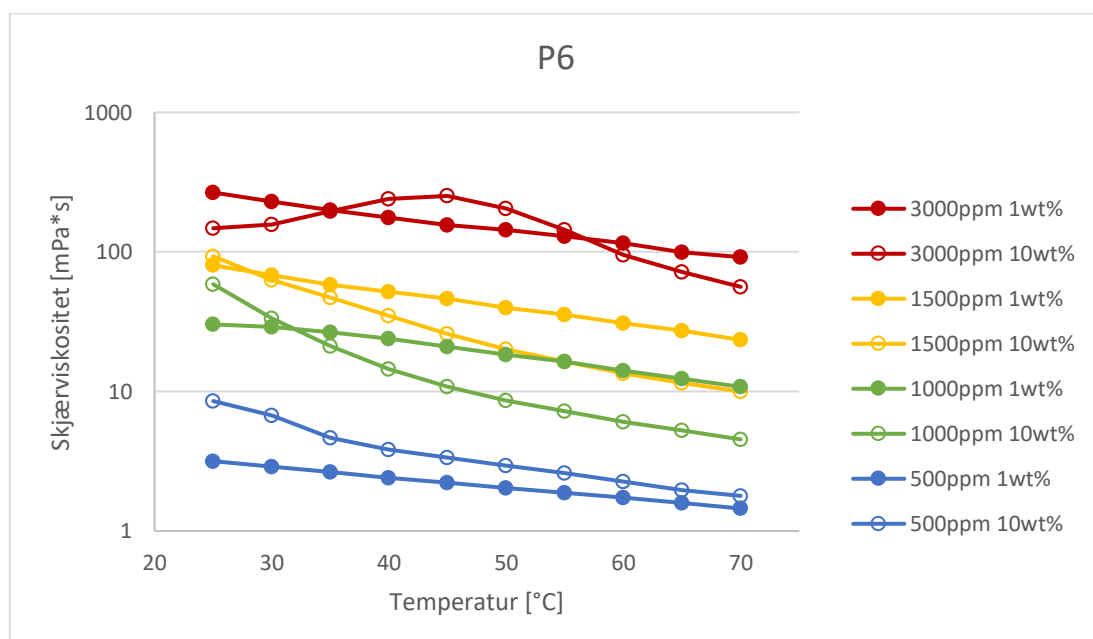


Figur 5.9 Sammenligne P5 for 1wt% og 10wt% saltløsning, y-akse er logaritmisk.

### 5.3.2 Polymer P6

Figur 5.10 illustrerer hvilken påvirkning økt saltkonsentrasjon har på polymer P6. Konsentrasjon 3000ppm i 10wt% saltløsning utmerker seg med termotykkende oppførsel mot en maksviskositet rundt 45°C. For de resterende konsentrasjonene uavhengig av saltkonsentrasjon avtar viskositeten mellom 25°C og 70°C. Tatt i betraktning hvordan viskositeten utvikler seg når temperaturen øker, observeres det at P6 i 1wt% saltløsning genererer en mer stabil viskositet som funksjon av temperatur. For 1wt% minker viskositeten tilnærmet lineært sammenlignet med 10wt%, hvor viskositeten for 10wt% avtar mer brått mot 50°C.

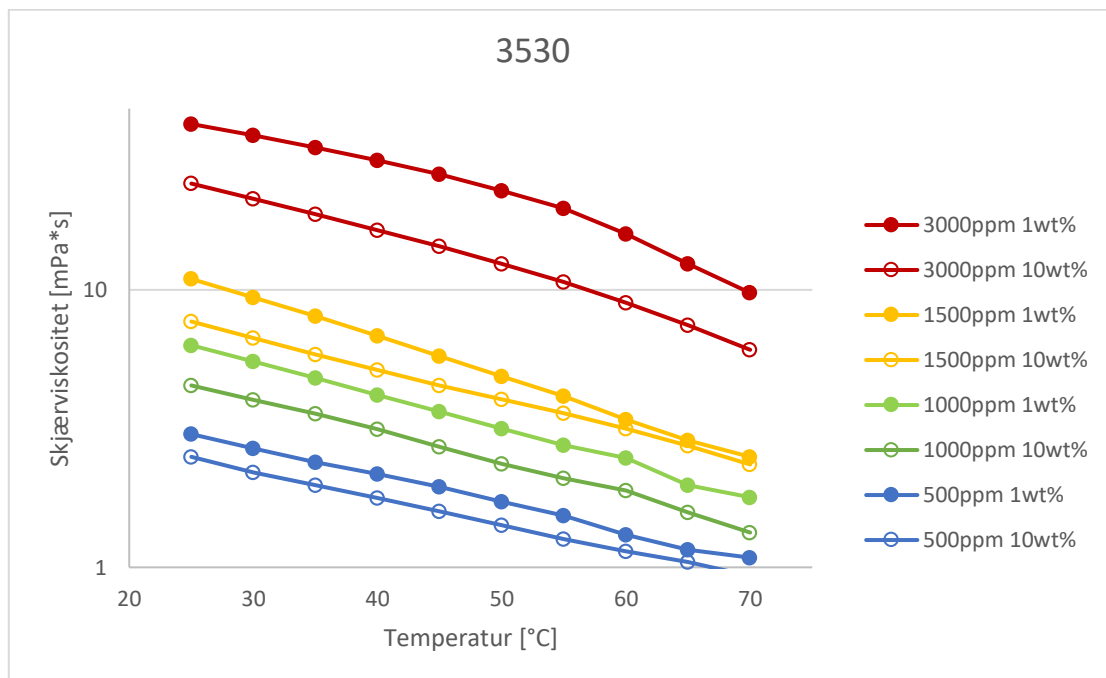
For P6 viser det seg at startviskositeten ved 25°C endrer seg mellom P6 i 1wt%- og 10wt% saltløsning. Ved å sammenligne figur 5.10 med tabell 5.2 og 5.5 observere det at viskositeten øker som funksjon av saltkonsentrasjon mellom konsentrasjonene mellom 500ppm og 1500ppm. For konsentrasjonene mellom 1750ppm og 3000ppm er viskositeten lavere for P6 i 10wt% saltløsning sammenlignet med 1wt% saltløsning ved 25°C. For konsentrasjon 500ppm er viskositeten høyere for 10wt% over hele temperaturskalaen.



Figur 5.10 Sammenligne P6 1wt% og 10wt% saltløsning, y-akse er logaritmisk.

### 5.3.3 Polymer FP3530

Figur 5.11 illustrerer forskjellen i temperaturutviklingen for FP3530 i 1wt%- og 10wt% saltløsning for utvalgte konsentrasjoner. Forskjellen mellom grafene for de ulike saltkonsentrasjonene viser at viskositeten avtar når saltmengden øker. Viskositetsutviklingen som funksjon av temperatur er lik for begge saltkonsentrasjonene, med avtagende viskositet mellom 25°C og 70°C.

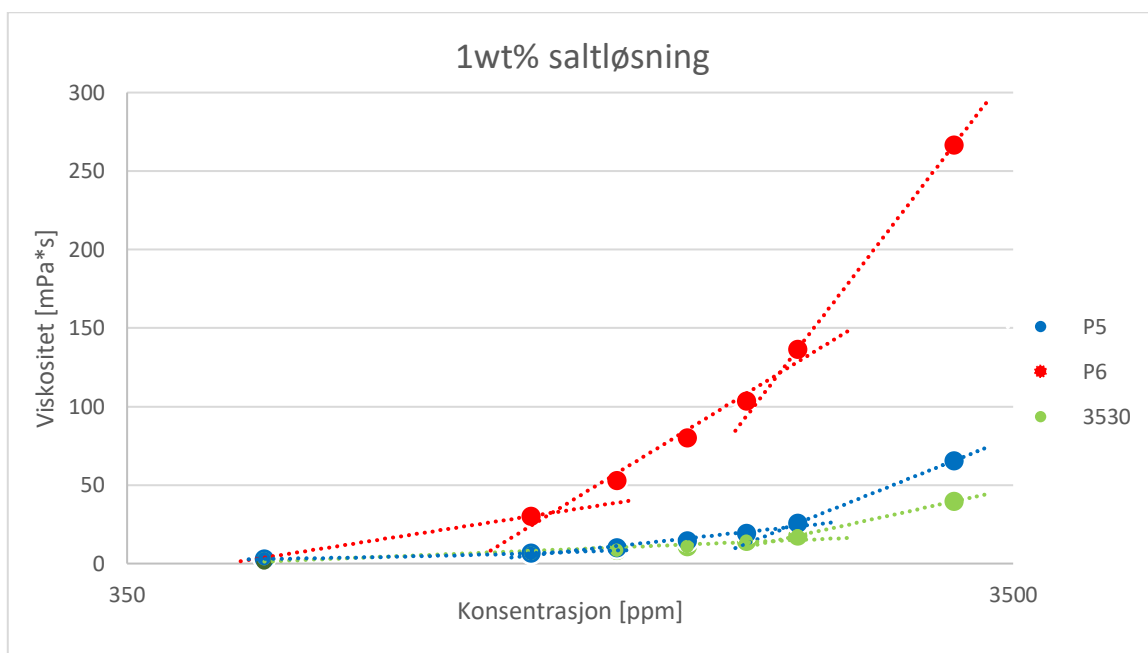


Figur 5.11 Sammenligne FP3530 1wt% og 10wt% saltløsning, y-akse er logaritmisk.

#### 5.4 Konsentrasjonsregimer 1wt% og 10wt% saltløsning 25°C

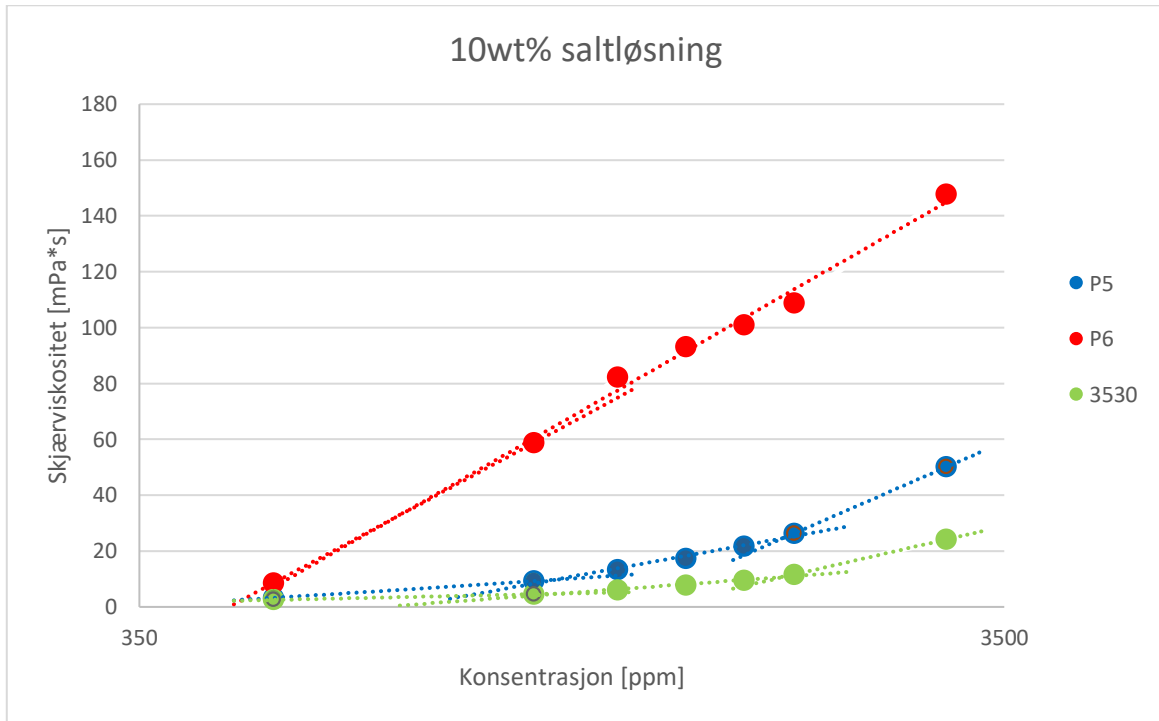
Fra teori som er presentert i kapitlene 2.3 og 2.4 er det definert tre forskjellige konsentrasjonsregimer for HPAM og assosiative polymerer. For HPAM er de tre regimene fortynnet, delvis-fortynnet og konsentrert regime, mens for assosiativ er de tre regimene definert som fortynnet, delvis- fortynnet uten vikling og delvis- fortynnet med vikling. Konsentrasjonsregimene bestemmes ut i fra observerte endringer i viskositetsutviklingen som funksjon av konsentrasjon. De stiplede trendlinjene i figur 5.12 og 5.13 representerer konsentrasjonsregimene. Viskositetsdataen som er benyttet i figurene hentet fra målinger gjort ved 25°C.

Figur 5.12 viser viskositet som funksjon av konsentrasjon i 1wt% saltløsning. Uavhengig av polymer er trendlinjene trukket mellom 500ppm-1000ppm, 1000ppm- 2000ppm og 2000ppm- 3000ppm. Dette er gjort på bakgrunn av observert endring i kurveutviklingen. Alle polymerene befinner seg i fortynnet område mellom 500ppm og 1000ppm. P5 og P6 befinner seg i delvis- fortynnet uten vikling mellom 1000ppm og 2000ppm, og delvis- fortynnet med vikling mellom 2000ppm og 3000ppm. FP3530 befinner seg i delvis- fortynnet mellom 1000ppm og 2000ppm, og konsentrert regime mellom 2000ppm og 3000ppm.



Figur 5.12 Viskositet som funksjon av konsentrasjon for polymer P5, P6 og FP3530 i 1wt% saltløsning ved 25°C. Y-aksen er logaritmisk.

I figur 5.13 illustreres viskositet som funksjon av konsentrasjon i 10wt% saltløsning. Fra resultatet observeres det at P5 og Floopam 3530 viser sammen utvikling som i figur 5.12. Kurve utviklingen for P6 har derimot endret seg når saltkonsentrasjonen øker. Mye tyder på fortynnet område mellom 500ppm og 1000ppm, mens delvis- fortynnet område strekker seg fra 1000ppm til 3000ppm.



Figur 5.13 Viskositet som funksjon av konsentrasjon for polymer P5, P6 og FP3530 i 10wt% saltløsning ved 25°C. Y-aksen er logaritmisk.



## 6 Diskusjon

Ved bruk av både assosiative polymerer og HPAM til EOR operasjoner er det viktig å prekvantifisere mulige kilder som kan føre til polymerdegradering. Hensikten ved bruk av polymerer er å generere høy viskositet under reservoarforhold med potensielt høy temperatur og saltkonsentrasjon. Hvordan polymerer vil oppføre seg i vannløsning avhenger av balansen mellom anionisk ladning, molekylvekt, hydrofobt innhold og sammensetningen av de hydrofobe substituentene.

De tre polymerene som er benyttet er alle polyelektrolytter med lik anionisk ladning og tilnærmet lik molekylvekt. Det som skiller polymerene fra hverandre er at de assosiative polymerene P5 og P6 har en gitt mengde med hydrofobe substituent, med unntak av FP3530. Det som skiller P5 og P6 fra hverandre er sammensetningen til de hydrofobe substituentene. Hensikten med studiet er å avdekke temperaturoppførsel til de ulike polymerene som er benyttet og hvordan økt temperatur påvirker viskositeten. Det er også undersøkt hva som skjer når saltkonsentrasjonen øker og om dette vil endre viskositetsoppførselen som funksjon av temperatur.

### 6.1 Effekt av økt temperatur

Polymer P5 i 1wt% saltløsning viser termotykkende egenskaper i konsentrasjonsområdet mellom 1750ppm til 3000ppm (figur 5.1). Polymer P6 i 1wt% saltløsning viser derimot avtagende viskositet med økende temperatur for alle konsentrasjoner selv om den genererer høy viskositet ved lave temperaturer (figur 5.2). Tidligere temperaturstudier av assosiative polymerer har vist både at viskositeten øker med økende temperatur som for P5 (Jiang et al., 2015; Niu et al., 2001; Reichenbach-Klinke et al., 2011), og at viskositeten avtar med økende temperatur som for P6 (McCormick et al., 1986a; McCormick et al., 1986b; Sarsenbekuly et al., 2017).

Når viskositet øker som funksjon av temperatur skyldes dette at det hydrodynamiske volumet til polymerene øker som følge av hydrofobe interaksjoner; hvor polymermolekyler knyttes sammen og danner større mikrodomener (Argillier et al., 1996; McCormick et al., 1988). En

slik oppførsel skyldes at vekselvirkningene er entropidominert siden hydrofobe interaksjoner er endoterme (BenNaim, 1980; McCormick et al., 1988). Dersom temperaturen øker over en gitt temperatur vil løsningsviskositet imidlertid avta grunnet økende termiske vibrasjoner til molekylene i løsningene (Niu et al., 2001; Shi et al., 2013). Når energi overføres i form av varme vil den termiske vibrasjonen av omliggende vannmolekyl og de hydrofobe gruppene medføre at de intermolekulære hydrofobe interaksjonene brytes. Større mikrodomener vil da brytes opp som følge av at de fysiske tilknytningene opphører (McCormick et al., 1986a). For stigende konsentrasjon av P5 øker maksimumspunkt for viskositeten, hvor 3000ppm har den høyeste temperaturen for maks viskositet. Dette skyldes trolig at økt antall polymermolekyl i løsning vil føre til økt antall interaksjoner og flere mikrodomener, som igjen vil styrke motstand mot termisk vibrasjon.

Temperaturresponsen til polymer P5 er relativt moderat sammenlignet med andre studier som er utført av eksempelvis Reichenbach-Klinke et al. (2011). I studiet til Reichenbach-Klinke et al. (2011) ble temperaturforsøk utført med og uten salt tilstede i løsningene med polymerkonsentrasjon på 900ppm, og i begge tilfellene fant man at viskositeten økte til nesten det dobbelte fra 30°C til 60°C. Forskjellene i resultatet kan skyldes ulik saltkonsentrasjon, type ioner eller hydrofob type/ sammensetning.

I følge Hourdet et al. (1994) vil ikke en termotykkende effekt oppstå før over kritisk aggregeringskonsentrasjon ( $C^*$ ). Ved  $C^*$  vil de hydrofobe vekselvirkningene gå over fra å være dominert av intramolekulære til å være dominert av intermolekulære bindinger (Argillier et al., 1996). For P5 observeres det en gradvis endring i temperaturoppførsel mellom konsentrasjon 500ppm og 1500ppm, som kan tyde på at  $C^*$  ligger i dette området. Hvis viskositet plottes som funksjon av konsentrasjon med konstant temperatur 25°C, kan konsentrasjonsregime avdekkes fra endringer i kurveutviklingen (Jiménez-Regalado et al., 2004; Sorbie, 1991). Ved å sammenligne resultatet fra viskositet som funksjon temperatur (figur 5.1) med viskositet som funksjon av konsentrasjon (figur 5.12), ser man at  $C^*$  ligger rundt 1000ppm. Likevel fører ikke økende temperatur til økt viskositet før konsentrasjonen er 1500ppm eller høyere.

Viskositeten til polymer P6 er avtagende ved økende temperatur for alle konsentrasjonene mellom 500ppm og 3000ppm (figur 5.2). På bakgrunn av at P6 er en assosiativ polymer var resultatet noe uventet. Den høye viskositeten P6 genererer er et resultat av samhandling i løsningen mellom hydrofob interaksjon, elektrostatiske forbindelser og hydrogenbindinger. Hvis løsningen er dominert av eksempelvis hydrogenbindinger mellom polymer og vannmolekyl vil disse være mindre motstandsdyktig mot temperaturendringer grunnet de termiske bevegelsene dette forårsaker (Ringsdorf et al., 1991). Størrelsesorden på den minkende viskositeten skyldes trolig at de hydrofobe interaksjonene brytes grunnet endret struktur i løsningene som følge av temperaturendringen (McCormick et al., 1986a). Når de hydrofobe interaksjonene er svake blir entropiendringen for dannelse av domener liten, og termisk vibrasjon kan bli dominerende.

HPAM polymeren FP3530 i 1wt% viser avtagende viskositet ved økende temperatur for alle de utforskede konsentrasjonene (figur 5.3). Resultatene som er avdekket i dette studiet samsvarer med tidligere studier (Jiang et al., 2015; Niu et al., 2001; Zhong et al., 2009).

Den avtagende viskositeten skyldes at det hydrodynamiske volumet til polymerene går ned (Sorbie, 1991). Grunnen til at dette forekommer for FP3530 kan være sammensatt av flere mulige årsaker. Zhong et al. (2009) avdekket lignede resultat for HPAM, og Zhong et al. (2009) konkluderte med at den avtagende viskositeten skyldes raskere bevegelser i løsningen og svekking av hydrogenbindinger mellom polymer og vannmolekyler. Andre mulige kilder til redusert viskositet som funksjon av temperaturen er endring av hydrolysegraden til polymeren. Det er velkjent at HPAM er temperatursensitiv hvor høye temperaturene kan føre til videre hydrolyse av amidgrupper til akrylsyre. Sett vekk ifra dette vil ikke hydrolyse inntreffe ifølge Seright et al. (2010) før ved 60°C. På bakgrunn av tiden FP3530 tilbringer over 60°C og observasjoner fra kurveutviklingen er det lite trolig at hydrolyse har innvirkning på resultatet. Hvis hydrolysegraden skulle øke fra opprinnelig 30%, vil monovalente og divalente kationer i større grad kunne påvirke i form av skjerming av det negative ladningene (Sorbie, 1991).

Ved å sammenligne resultatet som er avdekket for Floopam 3530s med eksempelvis Niu et al. (2001) (figur 2.2.3) observeres det en forskjell i kurveutviklingen mellom de to polymerene. HPAM polymeren i studiet til Niu et al. (2001) har en lineær nedgang i viskositeten mellom 20 og 70 grader celsius, mens FP3530 ser ut til å flate ut ved de høyeste temperaturene uavhengig av konsentrasjon (figur 5.3). På bakgrunn av den lave viskositeten som måles for FP3530 ved

høye temperaturer vil det være naturlig at polymermolekylene opptar et visst hydrodynamisk volum, da særlig ved høy konsentrasjon. Dette kan være årsaken til at viskositeten ikke faller ytterligere.

En sammenligning av de tre polymerene i dette studie gir en oversikt over hvilken av polymerene som viser termotykkende egenskaper, og hvilken polymer som viser mest stabil viskositet i 1wt% saltløsning (figur 5.4). Fra figur 5.4 observeres det at FP3530 genererer den laveste viskositeten uavhengig av konsentrasjon og temperatur. Sammenlignet med de andre polymerene P5 og P6 vil FP3530 kun øke viskositeten ved hjelp av utstrekning og molekylvekt grunnet manglende innhold av hydrofobe grupper. Temperaturoppførselen til FP3530 er forskjellig fra polymer P5, men har noen likheter knyttet P6 hvor også viskositeten avtar som funksjon av temperaturen. Tilsvarende viskositetsoppførsel som funksjon av temperatur mellom en hydrofobisk modifisert polymer og dens ikke modifiserte analog er også avdekket i andre studier (Niu et al., 2001; Reichenbach-Klinke et al., 2011; Zhong et al., 2009). Studiene har konkludert med at assosiative polymerer viser bedre temperaturegenskaper enn HPAM, hvor viskositeten er økende og mer stabil når temperaturen øker grunnet de hydrofobe substituentene.

Det er tydelige forskjeller i viskositetsutvikling som funksjon av temperatur mellom de to assosiative polymerene P5 og P6 (figur 5.4). Den kjente forskjellen mellom P5 og P6 ligger i HLB-verdien (tabell 4.1.3). Mens P5 har en HLB-verdi på 12.5, er HLB-verdien til P6 11.9. HLB-verdien gir en indikasjon på den hydrofobiske karakteren til polymermolekylene, hvor polymeren med lavest verdi er har den mest hydrofobe karakteren (Berg, 2010). At P6 har en mer hydrofob karakter, forteller at polymeren kan evne mer til å knytte hydrofobe interaksjoner. Dette kan være grunnen til at utgangsviskositeten til P6 ved 25°C er høyere enn P5 uavhengig av konsentrasjon og temperatur.

En av årsakene til at P6 har en lavere HLB-verdi kan være størrelsen på kjedelengeten til de hydrofobe substituentene, men også kjemiske sammensetningen. I forskjellige studier har det blitt undersøkt forskjellen i viskositet ved å variere den hydrofobe kjedelengeten mens det hydrofobe innholdet er holdt konstant (Feng et al., 2005; McCormick et al., 1988). Fra studier av McCormick et al. (1988) og Feng et al. (2005) ble det avdekket tydelige forskjeller i viskositet hvor kjedelengeten ble variert. De assosiative polymerne med lengst hydrofob kjedelengete var de som genererte høyest viskositet i løsningen ved konstant temperatur.

## 6.2 Effekten av økt salinitet på temperaturoppførsel

Studier av salinitets påvirkning på assosiative polymerer har vist motstridende resultater. Noen av årsakene til dette er forskjellig sammensetning av de hydrofobe substituentene, samt den molare mengden (mol%) av hydrofobt innhold. Andre årsaker kan være tilknyttet til løsningen polymerene oppholder seg i som saltkonsentrasjon, type ioner, eller konsentrasjonsregime. I Dette studiet er det et 9:1 forhold mellom natriumklorid (NaCl) og kalsiumdiklorid (CaCl<sub>2</sub>) (tabell 4.1.2). I teori presentert i avsnitt 2.4 er det nevnt flere mulige utfall som følge av økt saltkonsentrasjon. Mens enkelte studier har observert økt viskositet for assosiative polymerer som funksjon av saltkonsentrasjon (Feng et al., 2005; Hwang and Hogen-Esch, 1995; Jiang et al., 2015), har andre observert redusert viskositet som funksjon av saltkonsentrasjon (Lai et al., 2013a; Niu et al., 2001). I tillegg til dette er det også studier som har avdekket begge tilfellene med en konveks viskositetsutvikling hvor viskositeten først minker, før den øker over en viss saltkonsentrasjon (Sarsenbekuly et al., 2017; Time, 2017). Studiene tar utgangspunkt i viskositetsmålinger utført ved konstant temperatur mellom 20°C til 25°C. På bakgrunn av dette vil resultatet i utgangspunktet bli diskutert for 25°C først, for så å diskutere hvordan økt saltkonsentrasjon påvirker viskositeten som funksjon av temperatur.

Resultatet for polymer P5 i 10wt% saltløsning viser at viskositeten går ned sammenlignet med 1wt% for konsentrasjonene 2000ppm og 3000ppm ved 25°C, som stemmer overens med tidligere studier (Lai et al., 2013a; Niu et al., 2001). Kationer kan ha en skjermende effekt på de negative ladning langs ryggraden til polymeren. Skjerming av disse ladningene kan føre til redusert viskositet som følge av at polymermolekylet trekker seg sammen og opptar et mindre hydrodynamisk volum (Lai et al., 2013a). Derimot endrer situasjonen seg for konsentrasjonene mellom 500ppm til og med 1750ppm hvor det observeres en økt i viskositeten som funksjon av saltkonsentrasjon. Dette resultatet samsvarer med andre studier hvor økt antall ioner i assosiativ polymerløsning har ført til økt viskositet (Feng et al., 2005; Jiang et al., 2015). At viskositeten øker kan skyldes «salting-out effekt», hvor økt antall ioner er med på å øke polariteten i løsningen. Polariteten vil føre til at løseligheten til de hydrofobe substituentene går ned (Hwang and Hogen-Esch, 1995). Når løseligheten går ned vil dette føre til økt interaksjon mellom de hydrofobe substituentene, og intermolekulære bindinger dannes (Argillier et al., 1996).

Når temperaturen øker for polymer P5 med i 10wt% saltløsning, viser resultatet økt viskositet som funksjon av temperatur for alle konsentrasjonene med unntak av 500ppm (figur 5.5). At viskositeten til 500ppm ikke øker som funksjon av konsentrasjon skyldes konsentrasjonsregime løsningen befinner seg i, hvor det ikke er tilstrekkelig med molekyler tilstede for å danne intermolekylære forbindelser (L'Alloret et al., 1995). Ved å sammenligne 10wt% og 1wt% saltløsning, er det tydelige at økt saltkonsentrasjon påvirker temperaturoppførselen til P5 (figur 5.9). I 10wt% saltløsning viser P5 en thermotykkende oppførsel mellom konsentrasjon 1000ppm til 3000ppm, mens i 1wt% saltløsning observeres thermotykkende oppførsel for konsentrasjonene 1750ppm til 3000ppm.

At P5 viser thermotykkende egenskaper med økt saltkonsentrasjon ved lavere konsentrasjon, tyder på at økt salinitet kan være med på å senke kritisk aggregeringskonsentrasjon ( $C^*$ ). Ved at  $C^*$  senkes og inntreffer ved lavere konsentrasjon, vil energien som tilføres i form av varme øke interaksjonen mellom de hydrofobe gruppene. Resultatet som er avdekket støttes av Taylor and Nasr-El-Din (1998), som nevner at økt salinitet kan være med på å fremme intermolekylær assosiasjon, samt senke  $C^*$ . Som følge av den økte polariteten til løsningen vil de hydrofobe substituentene søke sammen til større domener for å skjerme/ beskytte seg mot ionepåvirkning.

I motsetning til funn gjort av L'Alloret et al. (1995) viser P5 en mer markant thermotykkende oppførsel med mer ioner tilstede i løsningen. For høyere salinitet gir økt temperatur større utslag i forhold til maksimal viskositet som oppnås som funksjon av temperatur. Ved å sammenligne enkelte konsentrasjoner av 1wt% og 10wt% salinitet, observeres store forskjeller i viskositetsutvikling som funksjon av temperatur for de to salinitetene (figur 5.9). Også temperaturen for makspunktet har økt for 10wt%, som strider med funn gjort av L'Alloret et al. (1995) som observerte at temperaturen for maksviskositet minket ved økt saltkonsentrasjon. En årsak til at maksviskositeten oppnås ved høyere temperatur og generelt høyere viskositet som funksjon av temperatur kan være at den økte polariteten forsterker de hydrofobe interaksjonene, og at de blir mer motstandsdyktig mot termal vibrasjon.

På samme måte som P5, viser resultatet for P6 i 10wt% saltløsning to forskjellige egenskaper når saltkonsentrasjonen øker ved 25°C. For konsentrasjonene 500ppm til 1750ppm i 10wt% saltløsning øker viskositeten sammenlignet med 1wt%, som tyder på at økt antall ioner i løsning fremmer intermolekylær interaksjon (Argillier et al., 1996). For disse konsentrasjonene

har økt salinitet en viskositetsøkende effekt som kan samsvare med tidligere studier, gitt at det tas utgangspunkt i temperaturen er 25°C (Feng et al., 2005). For de høye konsentrasjonene 2000ppm og 3000ppm reduseres imidlertid viskositeten sammenlignet med 1wt%, som gir en indikasjon de er mer sensitiv til ionepåvirkning i form av elektrisk skjerming og komprimering av molekyl.

Når temperaturen øker for løsningsene med P6 10wt%, reduseres viskositeten for alle konsentrasjonene mellom 500ppm og 2000ppm. Den avtagende viskositeten som funksjon av temperatur mellom konsentrasjon 500ppm og 2000ppm skyldes at det hydrodynamiske volumet til polymermolekylene går ned, og mikrodomener som er dannet brytes opp (McCormick et al., 1986a). Derimot viser P6 termotykkende egenskaper for konsentrasjon 3000ppm, som tyder på at temperaturøkningen stimulerer hydrofob interaksjon (McCormick et al., 1988). Mot maksviskositeten er det en stor økning mot 45°C, og avtar deretter brått mot 70°C. Den brå reduksjonen tyder på at de hydrofobe interaksjonene er svake. De svake interaksjonene vil da i større grad påvirkes av den termiske vibrasjonen og føre til at viskositeten reduseres kraftig (Niu et al., 2001). P6 sammenlignet med P5 i 10wt% saltløsning er mindre motstandsdyktig mot den termiske vibrasjonen den utsettes for når temperaturen øker og det samme ble observert i 1wt% saltløsning for de to assosiative polymerene. Avhengig av hva som gir P6 en viskositetsøkende effekt, viser resultatet at P6 har dårlig motstand mot endringer i løsning som følge av økt temperatur.

Forskjeller i temperaturutvikling for P6 i 1wt% og 10wt% saltløsning gir indikasjoner på at P6 er mer sensitiv i tilstedeværelse av ioner (figur 5.10). Uavhengig av de gitte konsentrasjonene hvor det observeres økt viskositet ved 25°C avtar viskositeten mer brått når det er flere ioner tilstede mellom 25°C og 70°C. Et unntak er derimot konsentrasjon 500ppm hvor viskositeten som funksjon temperatur er høyere over hele temperaturskalaen for 10wt%. Den økte saltkonsentrasjonen ser ut til å påvirke sensitiviteten til P6 ovenfor temperaturøkning. En årsak til dette er at økt mengde ioner vil mer effektivt kunne skjerme ladningene langs ryggraden (Lai et al., 2013a). Reduksjonen kan også skyldes en kombinert effekt av skjerming av de negative ladningene langs ryggraden på molekylene og termisk vibrasjon.

FP3530 i 10wt% saltløsning viser samme temperaturtrend som den avdekket for 1wt% saltløsning med avtagende viskositet som funksjon av temperatur. Viskositetstrenden samsvarer med liknede studier (Niu et al., 2001; Reichenbach-Klinke et al., 2011). I motsetning

til de assosiative polymerene hvor det ble avdekket både økt og redusert viskositet ved 25°C, viser FP3530 utelukkende redusert viskositet som funksjon av temperatur sammenlignet med resultatene funnet for Floopam i 1wt% saltløsning (figur 5.11). Grunnen til dette er mer effektiv skjerming av ladningene langs ryggraden på molekylet når det er større konsentrasjon av ioner er tilstede (Sorbie, 1991). Forskjellen i temperaturutvikling mellom FP3530 i 1wt% og 10wt% saltløsning virker å være lik, og det tyder på at det er samme årsak til redusert viskositet uavhengig av saltkonsentrasjon. Årsaken til reduksjonen er trolig økt termisk bevegelse og svekking av hydrogenbindinger (Zhong et al., 2009). Tidligere er det nevnt at hydrolyse kan være årsak til avtagende viskositet som funksjon av temperatur for HPAM. På bakgrunn av lik kurveutvikling mellom FP3530 i 1wt% og 10wt% saltløsning, er det lite trolig at hydrolyse er årsaken til reduksjonen. Grunnen til dette er at videre hydrolyse av polymeren vil gjøre den mer sensitiv ovenfor ioner i løsningen, og viskositeten ville trolig avtatt med en høyere rate for 10wt% sammenlignet med 1wt% saltløsning.

Økt saltkonsentrasjon har vist seg å påvirke de tre polymerene på forskjellig måte. I figur 5.8 illustreres de tre polymerene P5, P6 og Floopam 3530 10wt% salt for fire utvalgte konsentrasjoner. Hvis denne figuren sammenlignes med figur 5.4 for 1wt% observeres det at det har skjedd en endring i forhold til hvilken polymer som genererer den høyeste viskositeten. I Figur 5.4 observeres det at polymer P6 genererer den høyeste viskositeten uavhengig av temperatur og konsentrasjon. Dette endrer seg når saltkonsentrasjonen øker, men er avhengig av temperaturen. P6 genererer fortsatt høyest viskositet, men det begrenser seg til de lavere temperaturene. Med unntak av konsentrasjon 500ppm genererer P5 den høyeste viskositeten når temperaturen øker over et gitt punkt for alle konsentrasjoner. For 1wt% ble det diskutert hvordan HLB- verdien er årsak til hvorfor P6 genererte høyere viskositet enn P5 og FP3530 ved 1wt% salt uavhengig av temperatur og konsentrasjon. At situasjonen mellom P5 og P6 endrer seg ved 10wt% salt tyder på P6 er mer sensitiv ovenfor temperatur og salt sammenlignet med P5.



## 7 Konklusjon

I denne oppgaven er det studert to typer anioniske polymerer, HPAM og HMPAM. Det er hovedsakelig lagt vekt på hvordan de assosiative polymerene P5 og P6 responderer på temperaturøkning, og at det eneste som skiller disse fra hverandre er de hydrofobe gruppene som fører til forskjellig HLB- verdi. Resultatene fra forsøkene tyder på at den assosiative polymerer P5 responderer best på temperaturøkning i forhold til den høyeste og mest stabile viskositeten. Det tyder på at lav HLB- verdi slik som P6 ikke er en sikkerhet for stabil viskositet selv om den genererer høy utgangsviskositet. Å ha kjennskap til en polymers temperaturoppførsel kan være økonomisk hensiktsmessig når målet er å oppnå reell viskositet ved en eventuell polymerflømming, enten det dreier seg om å redusere permeabiliteten eller for å bedre mobilitetsforholdet mellom olje og injeksjonsvannet. Resultatene viste at parameterne temperatur, salt og konsentrasjon har innvirkning på viskositetsøkende effekten til polymerene.

Tabell 7.1 oppsummere hvilke av polymerene som viser thermotykkende oppførsel. P5 viste thermotykkende egenskaper for begge saltløsningene, hvor den mest markante effekten ble oppnådd ved 10wt% saltløsning. Ved 10wt% salt viste også P5 høyest viskositet for temperaturer over 40°C med unntak av 500ppm. P6 viste kun thermotykkende oppførsel ved polymerkonsentrasjon 3000ppm i 10wt% saltløsning. Uavhengig av thermotykkende oppførsel genererte P6 den høyeste viskositeten i 1wt% saltløsning mellom 25°C og 70°C, og ved de lave temperaturene i 10wt% saltløsning. FP3530 genererte den laveste viskositeten sammenlignet med de assosiative polymerene.

*Tabell 7.1 Oversikt over hvilke av polymerene som viste termotykkende oppførsel som funksjon av temperatur, polymer- og salt-konsentrasjon.*

Polymer	Termotykkende	Når
P5	Ja	1wt% saltløsning= Polymerkons. $\geq$ 1500ppm 10 wt% saltløsning= Polymerkons. $\geq$ 1000 ppm Maksimum viskositet øker med konsentrasjon
P6	Noe	10 wt% saltløsning Polymerkons. $\geq$ 3000 ppm
FP3530	Nei	Aldri

## 8 Videre arbeid

Degradering i form av temperatur kan permanent skade polymermolekyl. Derimot hevder studier og litteratur at assosierende polymerer regenererer viskositeten når løsninger varmes opp for deretter å kjøles til opprinnelig temperatur. Dette tyder på at mikrodomene som dannes gjennom hydrofob interaksjon er reversible, og at molekylene ikke blir permanent degradert. Dette ville vært interessant å studere videre. For sammenligning vil det vært interessant å se hvordan viskositeten til HPAM ville utviklet seg på en silk tur/ retur temperatur.

Et utvidet analysegrunnlag basert på flere saltkonsentrasjoner kunne vært hensiktsmessig å undersøke videre. Dette spesielt med hensyn til P6 som vise termotykkende egenskaper ved 3000pp og 10wt%, men også se hvordan viskositeten til P5 utvikler seg som funksjon av temperatur ved høyere saltkonsentrasjoner.

## Kilder

- Argillier, J.F., Audibert, A., Lecourtier, J., Moan, M. and Rousseau, L., 1996. Solution and adsorption properties of hydrophobically associating water-soluble polyacrylamides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 113(3): 247-257.
- BenNaim, A., 1980. *Hydrophobic Interactions*. Plenum Press, New York, 311 pp.
- Berg, J.C., 2010. *An introduction to INTERFACES and COLLOIDS The bridge to Nanoscience*. World Scientific Co. Pte. Ltd, Singapore, 785 pp.
- Bock, J., Siano, D.B., Valint, P.L. and Pace, S.J., 1989. Structure and Properties of Hydrophobically Associating Polymers, *Polymers in Aqueous Media. Advances in Chemistry*. American Chemical Society, pp. 411-424.
- Chang, H.L., 1978. *Polymer Flooding Technology Yesterday, Today, and Tomorrow*. Society of Petroleum Engineers, SPE 7043
- Choi, B., Jeong, M.S. and Lee, K.S., 2014. Temperature-dependent viscosity model of HPAM polymer through high-temperature reservoirs. *Polymer Degradation and Stability*, 110: 225-231.
- Dobrynin, A.V. and Rubinstein, M., 1999. Hydrophobic Polyelectrolytes. *Macromolecules*, 32(3): 915-922.
- Donaldson, E.C., Chilingarian, G.V., Yen, T.F. and Sharma, M.K., 1989. Chapter 1 Introduction. In: G.V.C. Erle C. Donaldson and Y. Teh Fu (Editors), *Developments in Petroleum Science*. Elsevier, pp. 1-11.
- Dupuis, G., Rigolini, J., Clisson, G., Rousseau, D., Tabary, R. and Grassl, B., 2009. Determination of the Macromolecular Dimensions of Hydrophobically Modified Polymers by Micellar Size Exclusion Chromatography Coupled With Multiangle Light Scattering. *Analytical Chemistry*, 81(21): 8993-9001.
- Feng, Y., Billon, L., Grassl, B., Bastiat, G., Borisov, O. and François, J., 2005. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 2. Properties of non-hydrolyzed polymers in pure water and brine. *Polymer*, 46(22): 9283-9295.
- Feng, Y., Billon, L., Grassl, B., Khoukh, A. and François, J., 2002. Hydrophobically associating polyacrylamides and their partially hydrolyzed derivatives prepared by post-modification. 1. Synthesis and characterization. *Polymer*, 43(7): 2055-2064.
- Flory, P.J., 1953. *Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, New York, 672 pp.

- Gouveia, L.M., Paillet, S., Khoukh, A., Grassl, B. and Müller, A.J., 2008. The effect of the ionic strength on the rheological behavior of hydrophobically modified polyacrylamide aqueous solutions mixed with sodium dodecyl sulfate (SDS) or cetyltrimethylammonium p-toluenesulfonate (CTAT). *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 322(1–3): 211-218.
- Hara, M., 1993. *Polyelectrolytes; Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc, New York, 389 pp.
- Hwang, F.S. and Hogen-Esch, T.E., 1995. Effects of Water-Soluble Spacers on the Hydrophobic Association of Fluorocarbon-Modified Poly(acrylamide). *Macromolecules*, 28(9): 3328-3335.
- Jiang, F., Pu, W., Li, Y. and Du, D., 2015. A double-tailed acrylamide hydrophobically associating polymer: Synthesis, characterization, and solution properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 132(38): n/a-n/a.
- Jiménez-Regalado, E.J., Cadenas-Pliego, G., Pérez-Álvarez, M. and Hernández-Valdez, Y., 2004. Study of three different families of water-soluble copolymers: synthesis, characterization and viscoelastic behavior of semidilute solutions of polymers prepared by solution polymerization. *Polymer*, 45(6): 1993-2000.
- Kamal, M.S., Sultan, A.S., Al-Mubaiyedh, U.A. and Hussein, I.A., 2015. Review on Polymer Flooding: Rheology, Adsorption, Stability, and Field Applications of Various Polymer Systems. *Polymer Reviews*, 55(3): 491-530.
- Kujawa, P., Audibert-Hayet, A., Selb, J. and Candau, F., 2006. Effect of Ionic Strength on the Rheological Properties of Multisticker Associative Polyelectrolytes. *Macromolecules*, 39(1): 384-392.
- L'Alloret, F., Hourdet, D. and Audebert, R., 1995. Aqueous solution behavior of new thermoassociative polymers. *Colloid and Polymer Science*, 273(12): 1163-1173.
- Lai, N., Dong, W., Ye, Z., Dong, J., Qin, X., Chen, W. and Chen, K., 2013a. A water-soluble acrylamide hydrophobically associating polymer: Synthesis, characterization, and properties as EOR chemical. *Journal of Applied Polymer Science*, 129(4): 1888-1896.
- Lai, N., Qin, X., Ye, Z., Peng, Q., Zhang, Y. and Ming, Z., 2013b. Synthesis and Evaluation of a Water-Soluble Hyperbranched Polymer as Enhanced Oil Recovery Chemical. *Journal of Chemistry*, 2013: 11.
- Lake, L.W., 1989. *Enhanced oil recovery*. Prentice Hall. Englewood Cliffs, N.J, 550pp
- Li, Y. and Kwak, J.C.T., 2004. Rheology of Hydrophobically Modified Polyacrylamide-co-poly(acrylic acid) on Addition of Surfactant and Variation of Solution pH. *Langmuir*, 20(12): 4859-4866.
- Lien, J.R., 2014. PTEK212. UNIVERSITETET I BERGEN, Norge, 173 pp.

- Lien, J.R., Jacobsen, M. and Skauge, A., 2007. PTEK 100 Introduksjon til petroleums- og prosessteknologi. UNIVERSITETET I BERGEN, 99 pp.
- Littmann, W., 1988. Polymer flooding, 24. ELSEVIER SCIENCE PUBLISHING COMPANY INC., New York, 211pp
- Liu, J.-X., Peng, T.-J., Meng, K.-Q., Wang, H., Zhao, Z.-C. and Wang, L.-Q., 2016. Kinetic behavior in self-assembly process of associative polymer solutions. *Journal of Macromolecular Science, Part A*, 53(4): 215-221.
- Lu, H., Feng, Y. and Huang, Z., 2008. Association and effective hydrodynamic thickness of hydrophobically associating polyacrylamide through porous media. *Journal of Applied Polymer Science*, 110(3): 1837-1843.
- Ma, J.-T., Huang, R.-H., Zhao, L. and Zhang, X., 2005. Solution properties of ionic hydrophobically associating polyacrylamide with an arylalkyl group. *Journal of Applied Polymer Science*, 97(1): 316-321.
- Magny, B., Iliopoulos, I. and Audebert, R., 1994. Aggregation of Hydrophobically Modified Polyelectrolytes in Dilute Solution: Ionic Strength Effects. In: P. Dubin, J. Bock, R. Davis, D.N. Schulz and C. Thies (Editors), *Macromolecular Complexes in Chemistry and Biology*. Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, pp. 51-62.
- Malvern, 2017. Peltier Cylinder cartridge.
- Manrique, E.J., Muci, V.E. and Gurfinkel, M.E., 2006. EOR Field Experiences in Carbonate Reservoirs in the United States. Society of Petroleum Engineers, SPE/DOE Symposium on Improved Oil Recovery, 22-26 April, Tulsa, SPE 100063
- McCormick, C.L., Blackmon, K.P. and Elliott, D.L., 1986a. Water-soluble copolymers: 22. Copolymers of acrylamide with 2-acrylamido-2-methylpropanedimethylammonium chloride: Aqueous solution properties of a polycation. *Polymer*, 27(12): 1976-1980.
- McCormick, C.L., Elliott, D.L. and Blackmon, K.P., 1986b. Water-soluble copolymers. 18. Copolymers of acrylamide with sodium 3-methacrylamido-3-methylbutanoate: microstructural studies and solution properties. *Macromolecules*, 19(6): 1516-1522.
- McCormick, C.L. and Johnson, C.B., 1989. Synthetically Structured Water-Soluble Copolymers, *Polymers in Aqueous Media*. Advances in Chemistry. American Chemical Society, pp. 437-454.
- McCormick, C.L., Nonaka, T. and Johnson, C.B., 1988. Water-soluble copolymers: 27. Synthesis and aqueous solution behaviour of associative acrylamide-N-alkylacrylamide copolymers. *Polymer*, 29(4): 731-739.
- Moradi-Araghi, A. and Doe, P.H., 1987. Hydrolysis and Precipitation of Polyacrylamides in Hard Brines at Elevated Temperatures. Society of Petroleum Engineers, SPE 13033

- Muggeridge, A., Cockin, A., Webb, K., Frampton, H., Collins, I., Moulds, T. and Salino, P., 2014. Recovery rates, enhanced oil recovery and technological limits. *Philosophical transactions. Series A, Mathematical, physical, and engineering sciences*, 372(2006): 20120320.
- Muller, G., 1981. Thermal stability of high-molecular-weight polyacrylamide aqueous solutions. *Polymer Bulletin*, 5(1): 31-37.
- Niu, Y., Jian, O., Zhu, Z., Wang, G., Sun, G. and Shi, I., 2001. Research on Hydrophobically Associating Water-soluble Polymer Used for EOR. Society of Petroleum Engineers, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, SPE 65378
- Peng, S. and Wu, C., 1999. Light Scattering Study of the Formation and Structure of Partially Hydrolyzed Poly(acrylamide)/Calcium(II) Complexes. *Macromolecules*, 32(3): 585-589.
- Qing, Y., Caili, D., Yefei, W., Engao, T., Guang, Y. and Fulin, Z., 2011. A Study on Mass Concentration Determination and Property Variations of Produced Polyacrylamide in Polymer Flooding. *Petroleum Science and Technology*, 29(3): 227-235.
- Reichenbach-Klinke, R., Langlotz, B., Wenzke, B., Spindler, C. and Brodt, G., 2011. Associative Copolymer with Favorable Properties for the Application in Polymer Flooding. Society of Petroleum Engineers, SPE International Symposium on Oilfield Chemistry, 11-13 April, SPE-141107
- Ringsdorf, H., Venzmer, J. and Winnik, F.M., 1991. Fluorescence studies of hydrophobically modified poly(N-isopropylacrylamides). *Macromolecules*, 24(7): 1678-1686.
- Ryles, R.G., 1988. Chemical Stability Limits of Water-Soluble Polymers Used in Oil Recovery Processes. Society of Petroleum Engineers. Society of Petroleum Engineers, SPE 13585
- Sandvik, E.I. and Maerker, J.M., 1977. Application of Xanthan Gum for Enhanced Oil Recovery, Extracellular Microbial Polysaccharides. ACS Symposium Series. AMERICAN CHEMICAL SOCIETY, pp. 242-264.
- Sarsenbekuly, B., Kang, W., Fan, H., Yang, H., Dai, C., Zhao, B. and Aidarova, S.B., 2017. Study of salt tolerance and temperature resistance of a hydrophobically modified polyacrylamide based novel functional polymer for EOR. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 514: 91-97.
- Schramm, G., 1994. A Practical Approach to Rheology and Rheometry. Gebrueder HAAKE GmbH, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 290 pp.
- Schulz, D.N. and Bock, J., 1991. Synthesis and Fluid Properties of Associating Polymer Systems. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry*, 28(11-12): 1235-1243.
- Seright, R.S., Campbell, A., Mozley, P. and Han, P., 2010. Stability of Partially Hydrolyzed Polyacrylamides at Elevated Temperatures in the Absence of Divalent Cations. Society of Petroleum Engineers, SPE 121460

- Shaw, M.T., 2012. Introduction to Polymer Rheology. John Wiley & Sons, Incorporated, Hoboken, UNITED STATES. 416pp
- Sheng, J.J., 2011a. Chapter 1 - Introduction, Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Gulf Professional Publishing, Boston, pp. 1-11.
- Sheng, J.J., 2011b. Chapter 5 - Polymer Flooding, Modern Chemical Enhanced Oil Recovery. Gulf Professional Publishing, Boston, pp. 101-206.
- Shi, L.-T., Li, C., Zhu, S.-S., Xu, J., Sun, B.-Z. and Ye, Z.-B., 2013. Study on Properties of Branched Hydrophobically Modified Polyacrylamide for Polymer Flooding. Journal of Chemistry, 2013: 5.
- Shupe, R.D., 1981. Chemical Stability of Polyacrylamide Polymers. 17. Society of Petroleum Engineers, SPE 9299
- Skarestad, M. and Skauge, A., 2014. PTEK213 Reservoarteknikk II. UNIVERSITETET I BERGEN, Norge, 220 pp.
- Sorbie, K.S., 1991. POLYMER-IMPROVED OIL RECOVERY. CRC Press, Inc, USA og Canada. 359pp
- Standnes, D.C. and Skjevraak, I., 2014. Literature review of implemented polymer field projects. Journal of Petroleum Science and Engineering, 122: 761-775.
- Sukpisan, J., Kanatharana, J., Sirivat, A. and Wang, S.Q., 1998. The specific viscosity of partially hydrolyzed polyacrylamide solutions: Effects of degree of hydrolysis, molecular weight, solvent quality and temperature. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 36(5): 743-753.
- Taylor, K.C. and 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.
- Taylor, K.C. and Nasr-El-Din, H.A., 2007. Hydrophobically Associating Polymers for Oil Field Applications. Petroleum Society of Canada. Canadian International Petroleum Conference, 12-14 June, Calgary, PETSOC-2007-016
- Thomas, S., 2008. Enhanced oil recovery - An overview. Oil Gas Sci. Technol., 63(1): 9-19.
- Thormann, E., 2012. On understanding of the Hofmeister effect: how addition of salt alters the stability of temperature responsive polymers in aqueous solutions. RSC Advances, 2(22): 8297-8305.
- Time, P.A., 2017. Rheological properties of hydrophobically modified anionic polymers: The effect of varying salinity in polymer solution, Masteroppgave, Universitetet i Bergen: Bergen, 123 pp.

- Volpert, E., Selb, J. and Candau, F., 1996. Influence of the Hydrophobe Structure on Composition, Microstructure, and Rheology in Associating Polyacrylamides Prepared by Micellar Copolymerization. *Macromolecules*, 29(5): 1452-1463.
- Volpert, E., Selb, J., Candau, F., Green, N., Argillier, J.F. and Audibert, A., 1998. *Adsorption of Hydrophobically Associating Polyacrylamides on Clay*. *Langmuir*, 14(7): 1870-1879.
- Walters, H.A.B.J.F.H.K., 1989. *An Introduction To Rheology*. Elsevier Science B.V, Amsterdam, 185 pp.
- Ward, J.S. and Martin, F.D., 1981. Prediction of Viscosity for Partially Hydrolyzed Polyacrylamide Solutions in the Presence of Calcium and Magnesium Ions. Society of Petroleum Engineers, SPE 8978
- Wenli, L., Desheng, M., Meiqin, L., Gang, L., Xiaobin, N. and Qingxia, L., 2011. Matching Relation between HPAM Polymer DQ3500 and Pores of Reservoir Rock. *Procedia Engineering*, 18: 261-270.
- Wever, D.A.Z., Picchioni, F. and 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.
- Winnik, M.A. and Yekta, A., 1997. Associative polymers in aqueous solution. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2(4): 424-436.
- Wu, S., Shanks, R.A. and Bryant, G., 2006. Properties of hydrophobically modified polyacrylamide with low molecular weight and interaction with surfactant in aqueous solution. *Journal of Applied Polymer Science*, 100(6): 4348-4360.
- Zhang, G. and Seright, R.S., 2013. Effect of Concentration on HPAM Retention in Porous Media. Society of Petroleum Engineers. Society of Petroleum Engineers, SPE 166265
- Zhong, C., Luo, P., Ye, Z. and Chen, H., 2009. Characterization and Solution Properties of a Novel Water-soluble Terpolymer For Enhanced Oil Recovery. *Polymer Bulletin*, 62(1): 79-89.
- Zolotukhin, A. and Ursin, J.-R., 2000. *Introduction to Petroleum Reservoir Engineering*. Høyskoleforlaget AS, Norge, 407 pp.

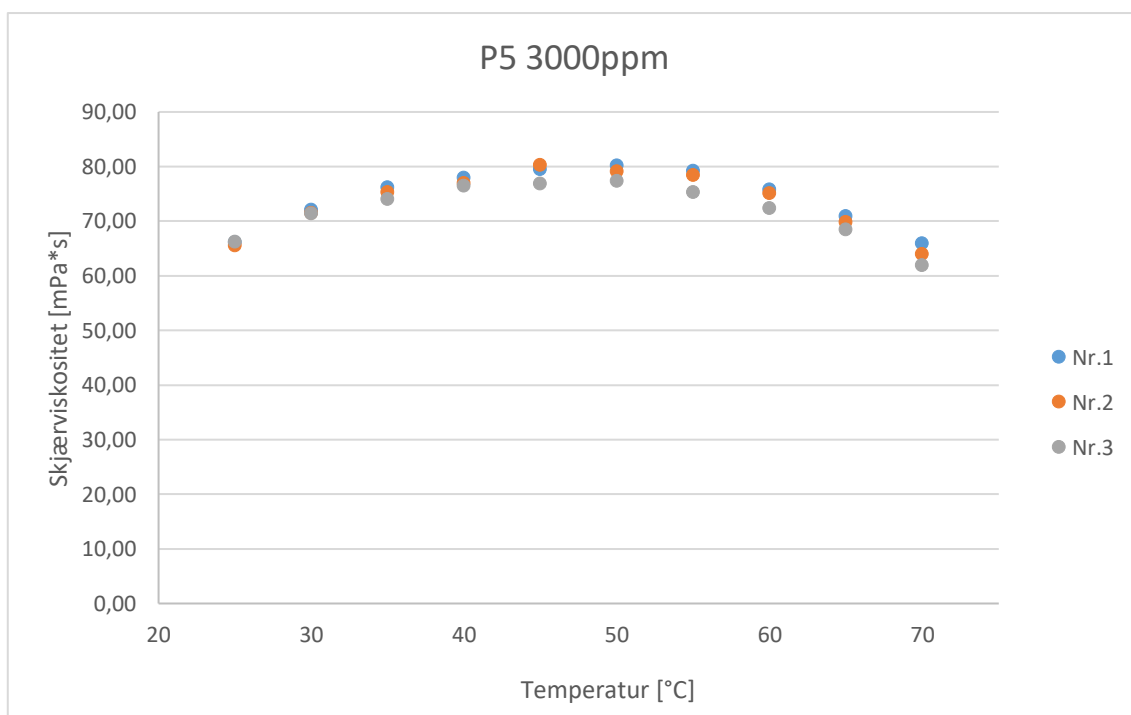


## Vedlegg A: 1wt% saltløsning

### A.1 P5 1 wt%

Tabell A.1.1 P5 3000ppm 1wt% salt.

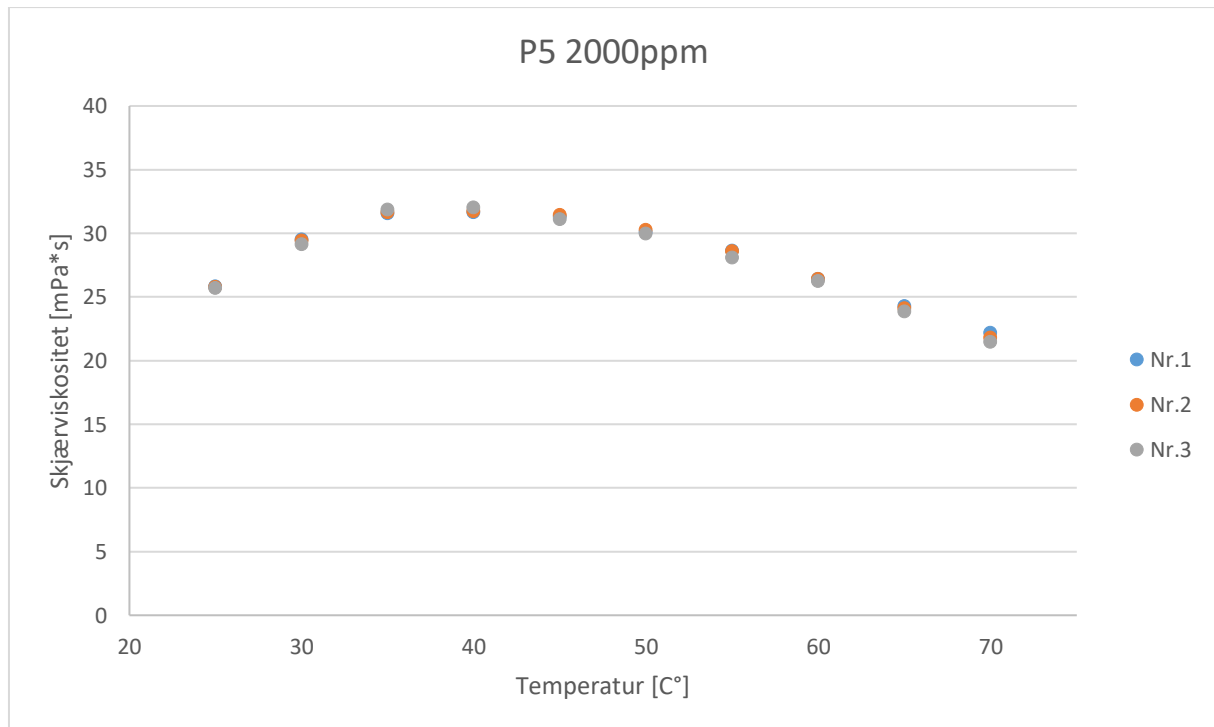
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[C°]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	66,05	65,50	66,21
30	72,05	71,42	71,41
35	76,14	75,29	74,04
40	77,92	76,9	76,42
45	79,45	80,21	76,8
50	80,16	79,05	77,32
55	79,14	78,37	75,25
60	75,75	75,05	72,38
65	70,85	69,79	68,44
70	65,91	63,93	61,93



Figur A.1.1 3000ppm 1wt% salt.

Tabell A.1.2 P5 2000ppm 1wt% salt.

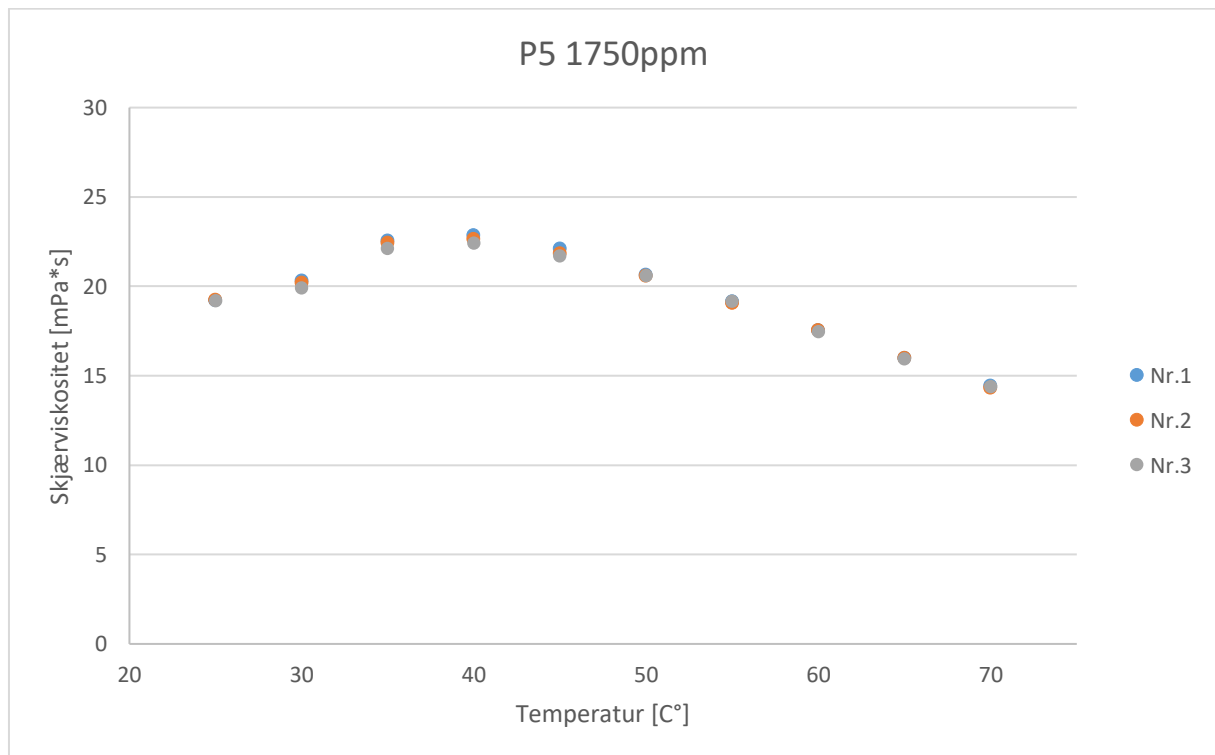
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 2
[C°]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	25,80	25,76	25,67
30	29,47	29,39	29,12
35	31,51	31,62	31,80
40	31,63	31,72	31,99
45	31,26	31,41	31,07
50	30,05	30,23	29,93
55	28,61	28,56	28,06
60	26,36	26,36	26,22
65	24,26	24,07	23,84
70	22,13	21,78	21,45



Figur A.1.2 2000ppm 1wt% salt.

Tabell A.1.3 1750ppm 1wt% salt.

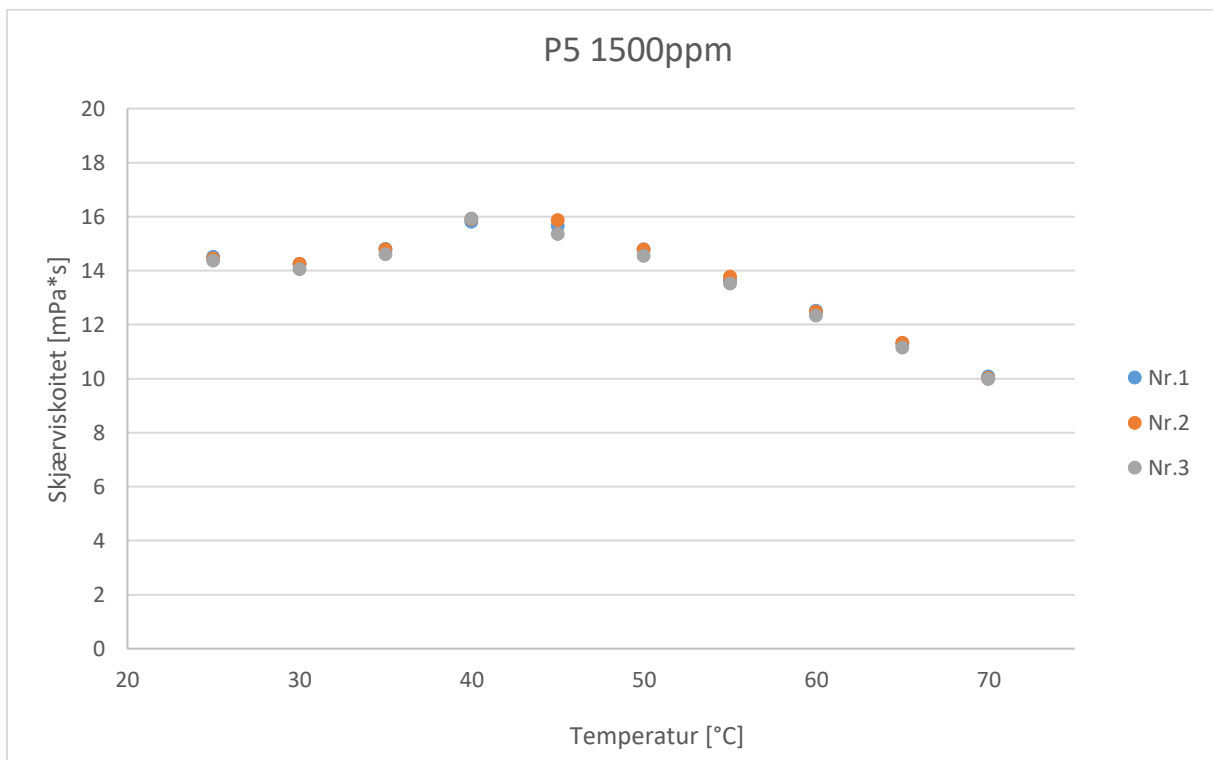
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 2
[C°]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	19,20	19,21	19,19
30	20,31	20,17	19,91
35	22,53	22,41	22,11
40	22,82	22,64	22,41
45	22,08	21,83	21,69
50	20,63	20,57	20,59
55	19,15	19,04	19,14
60	17,52	17,53	17,45
65	15,96	15,96	15,93
70	14,43	14,29	14,39



Figur A.1.3 1750ppm 1wt% salt.

Tabell A.1.4 1500ppm 1wt% salt.

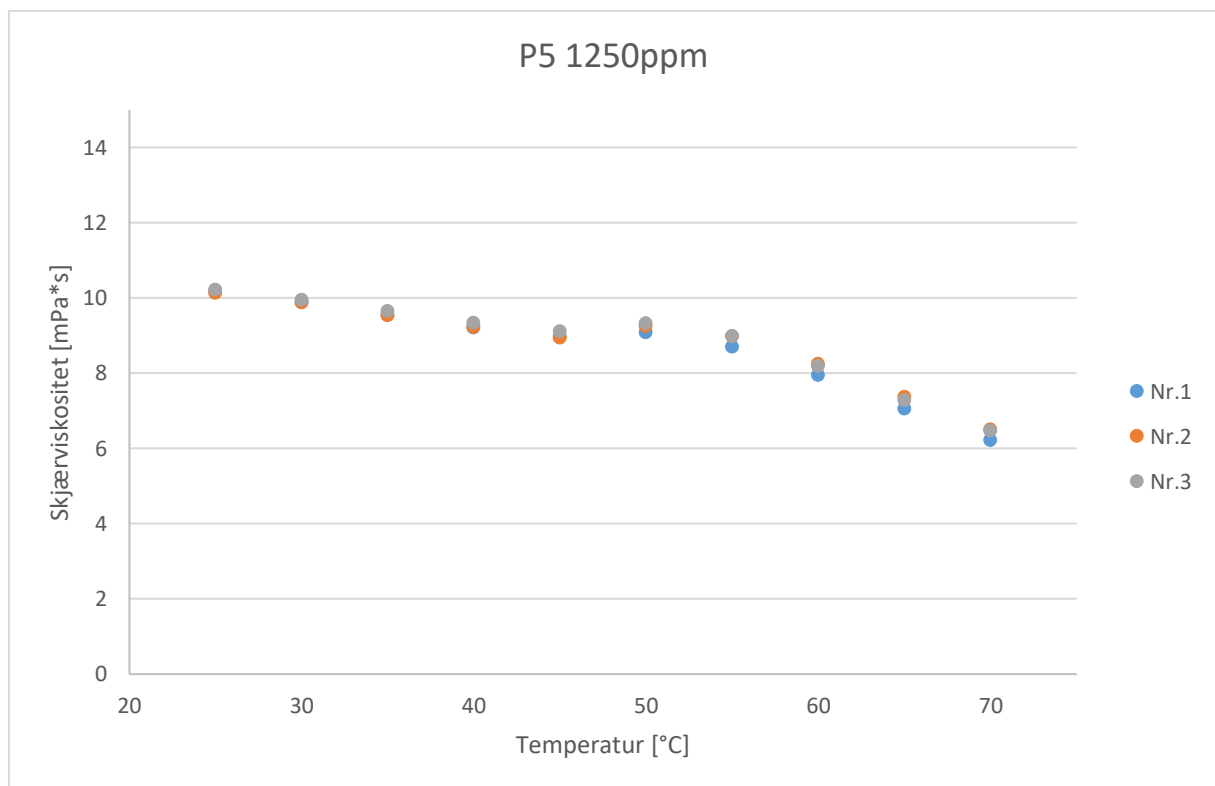
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	14,48	14,43	14,34
30	14,22	14,24	14,04
35	14,78	14,77	14,58
40	15,78	15,89	15,91
45	15,62	15,86	15,33
50	14,76	14,76	14,53
55	13,62	13,75	13,50
60	12,50	12,45	12,32
65	11,30	11,30	11,12
70	10,07	10,00	9,97



Figur A.1.4 1750ppm 1wt% salt.

Tabell A.1.5 1250ppm 1wt% salt.

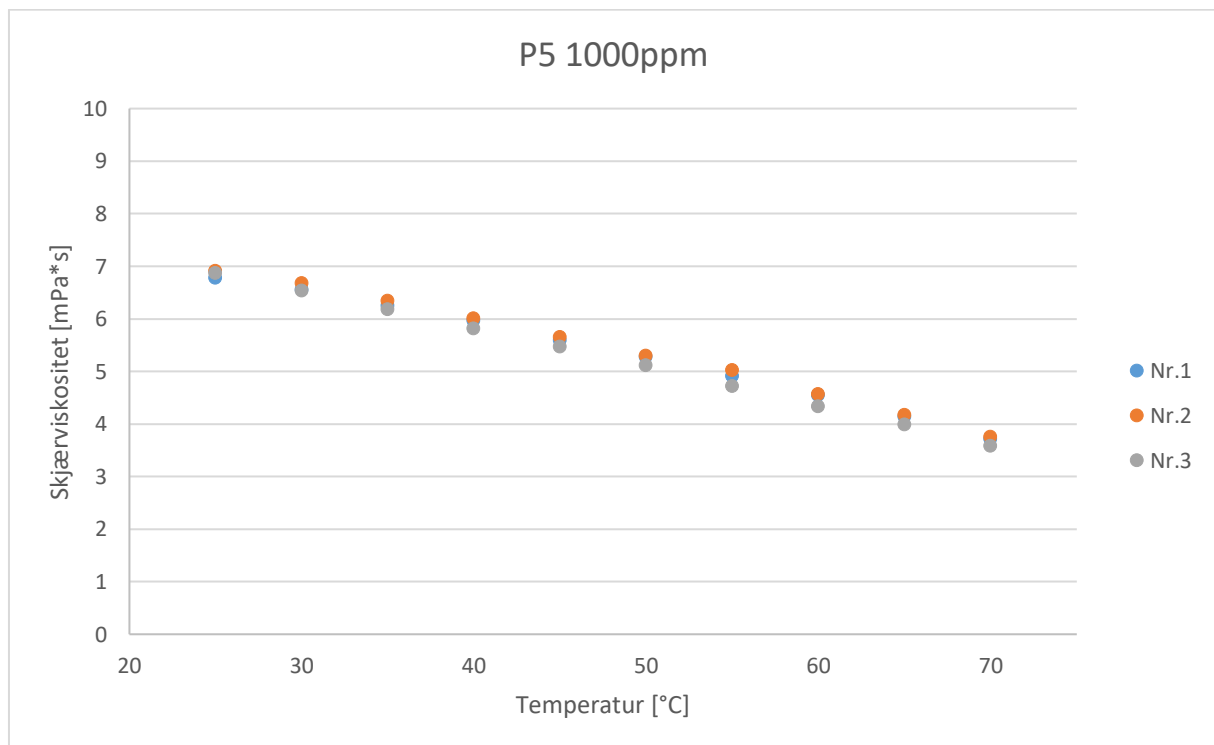
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	10,18	10,12	10,20
30	9,87	9,86	9,94
35	9,53	9,53	9,64
40	9,20	9,21	9,33
45	8,95	8,93	9,10
50	9,07	9,24	9,31
55	8,69	8,97	8,97
60	7,93	8,24	8,17
65	7,05	7,35	7,28
70	6,21	6,50	6,46



Figur A.1.5 1250ppm 1wt% salt.

Tabell A.1.6 1000ppm 1wt% salt.

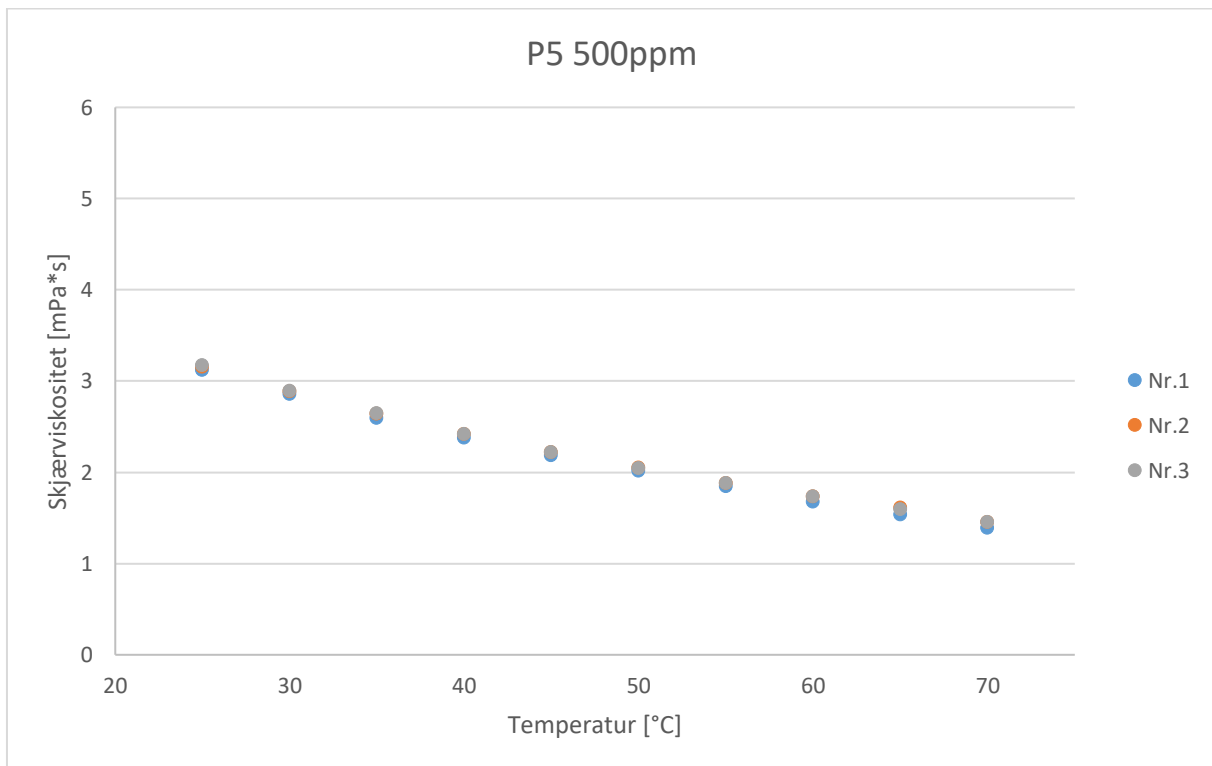
	parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	6,77	6,90	6,86
30	6,55	6,67	6,53
35	6,25	6,34	6,17
40	5,96	6,00	5,81
45	5,59	5,64	5,46
50	5,27	5,29	5,10
55	4,90	5,01	4,71
60	4,54	4,56	4,33
65	4,13	4,17	3,98
70	3,71	3,75	3,58



Figur A.1.6 1000ppm 1wt% salt.

Tabell A.1.7 500ppm 1wt% salt.

	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	3,11	3,15	3,17
30	2,85	2,88	2,89
35	2,59	2,64	2,64
40	2,37	2,41	2,41
45	2,18	2,22	2,22
50	2,01	2,05	2,04
55	1,84	1,88	1,88
60	1,67	1,73	1,73
65	1,53	1,61	1,59
70	1,39	1,45	1,45

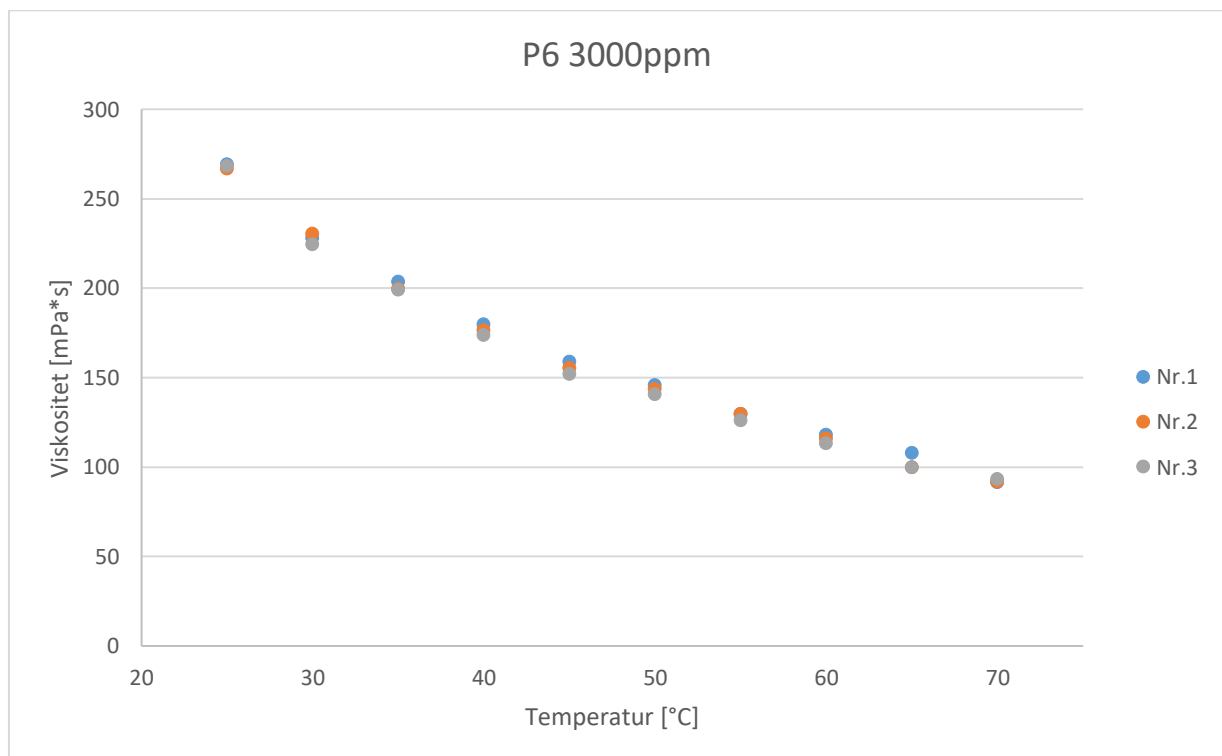


Figur A.1.7 500ppm 1wt% salt.

## A.2 P6 1 wt%

Tabell A.2.1 3000ppm 1wt% salt.

	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	269,22	266,58	268,22
30	227,86	230,36	224,34
35	203,44	199,56	198,98
40	179,72	176,36	173,60
45	158,80	155,16	151,92
50	145,56	143,46	140,70
55	129,70	129,44	125,86
60	117,80	115,72	113,16
65	107,74	99,76	99,80
70	91,40	91,79	93,19

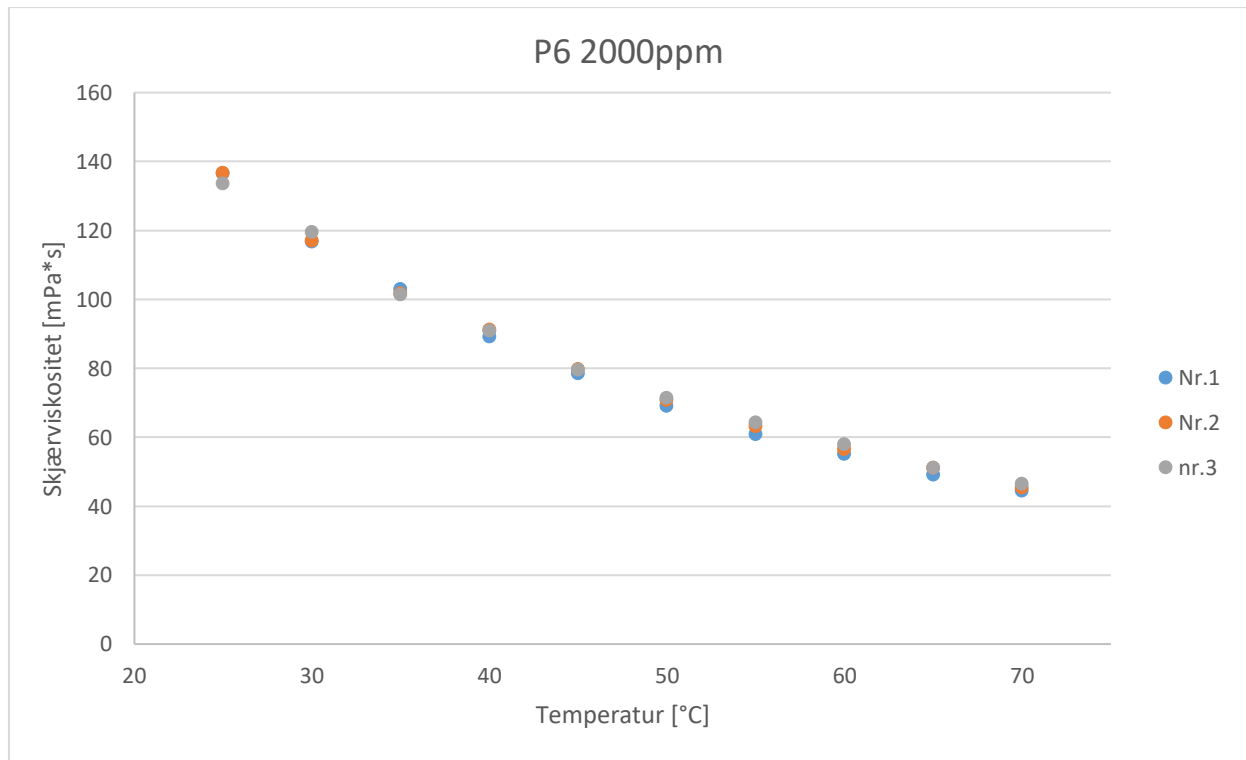


Figur A.2.1 3000ppm 1wt% salt.



Tabell A.2.2 2000ppm 1wt% salt

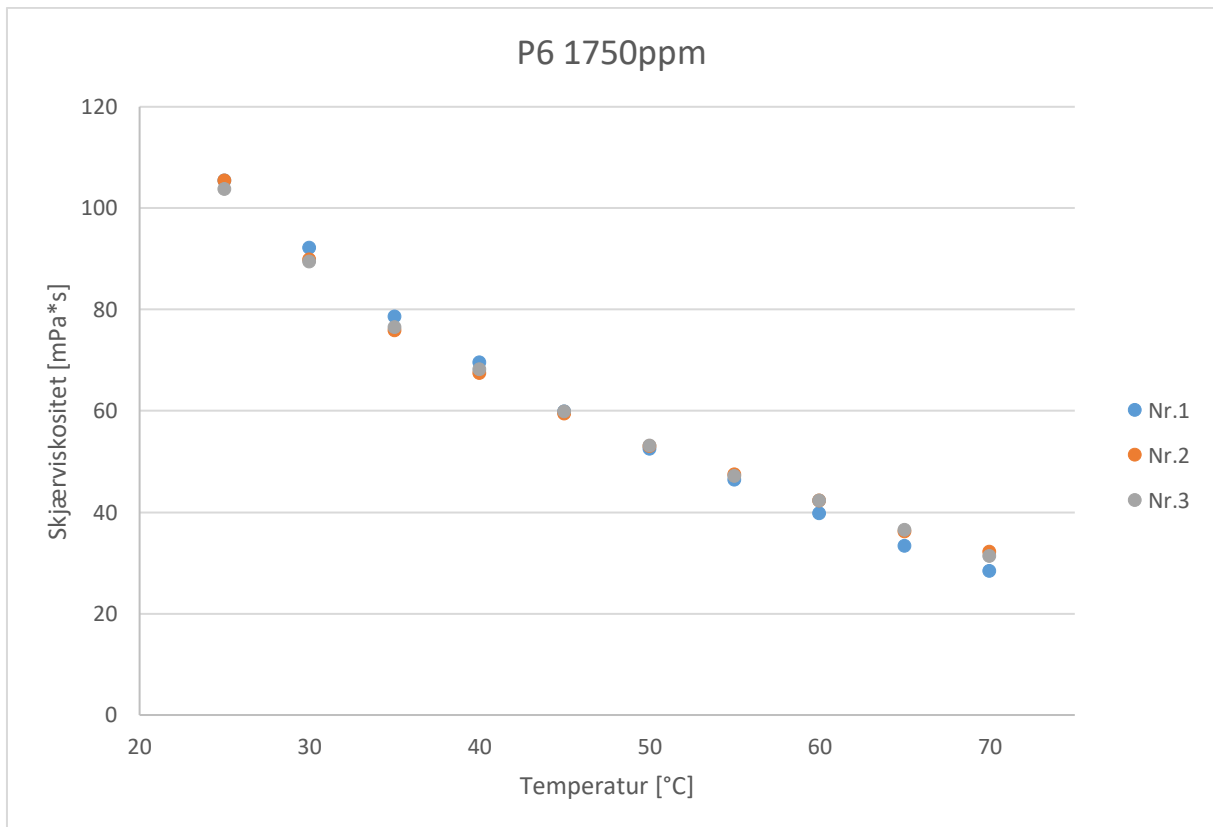
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	136,38	136,63	133,52
30	116,58	116,90	119,38
35	102,80	101,56	101,24
40	89,08	91,10	90,79
45	78,34	79,67	79,47
50	68,89	70,64	71,34
55	60,72	63,005	64,16
60	55,11	56,39	57,89
65	48,94	50,99	50,94
70	44,36	45,25	46,31



Figur A.2.2 2000ppm 1wt% salt.

Tabell A.2.3 1750ppm 1wt% salt.

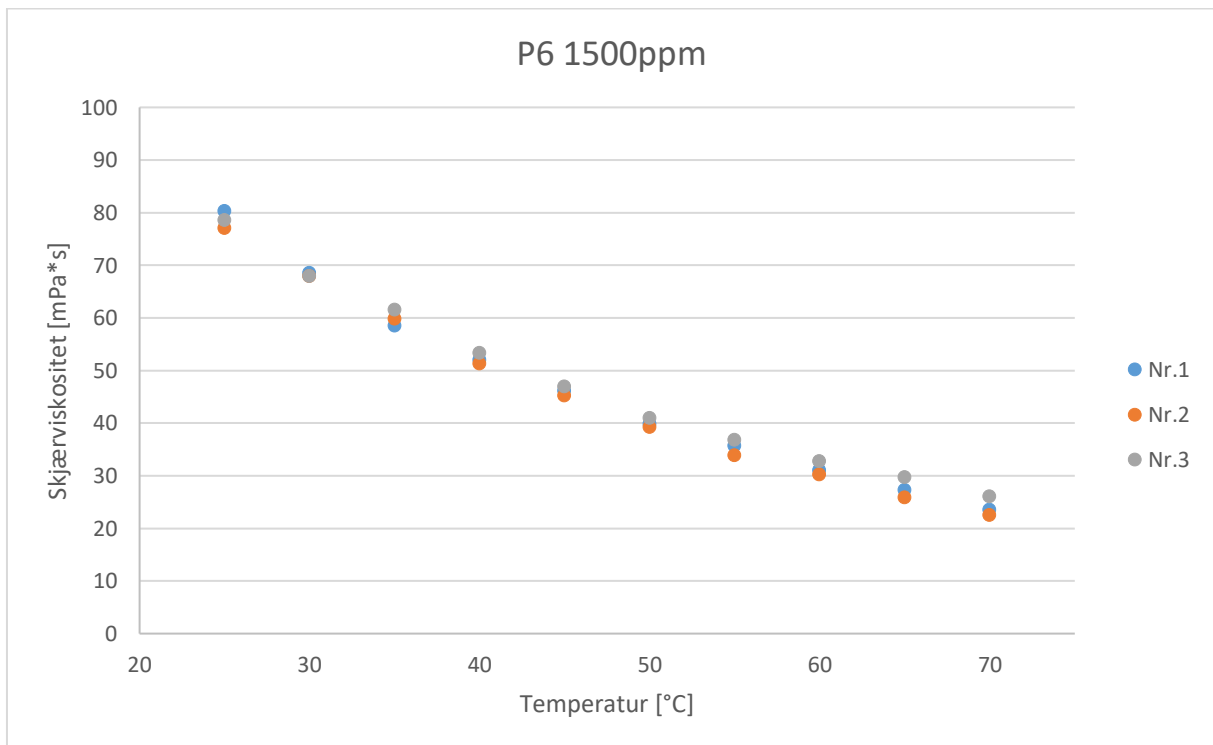
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	105,35	105,36	103,68
30	92,05	89,82	89,33
35	78,50	75,76	76,36
40	69,44	67,38	68,12
45	59,79	59,41	59,80
50	52,44	52,93	53,02
55	46,34	47,41	47,07
60	39,72	42,24	42,23
65	33,30	36,08	36,40
70	28,34	32,07	31,24



Figur A.2.3 1750ppm 1wt% salt.

Tabell A.2.4 1500ppm 1wt% salt.

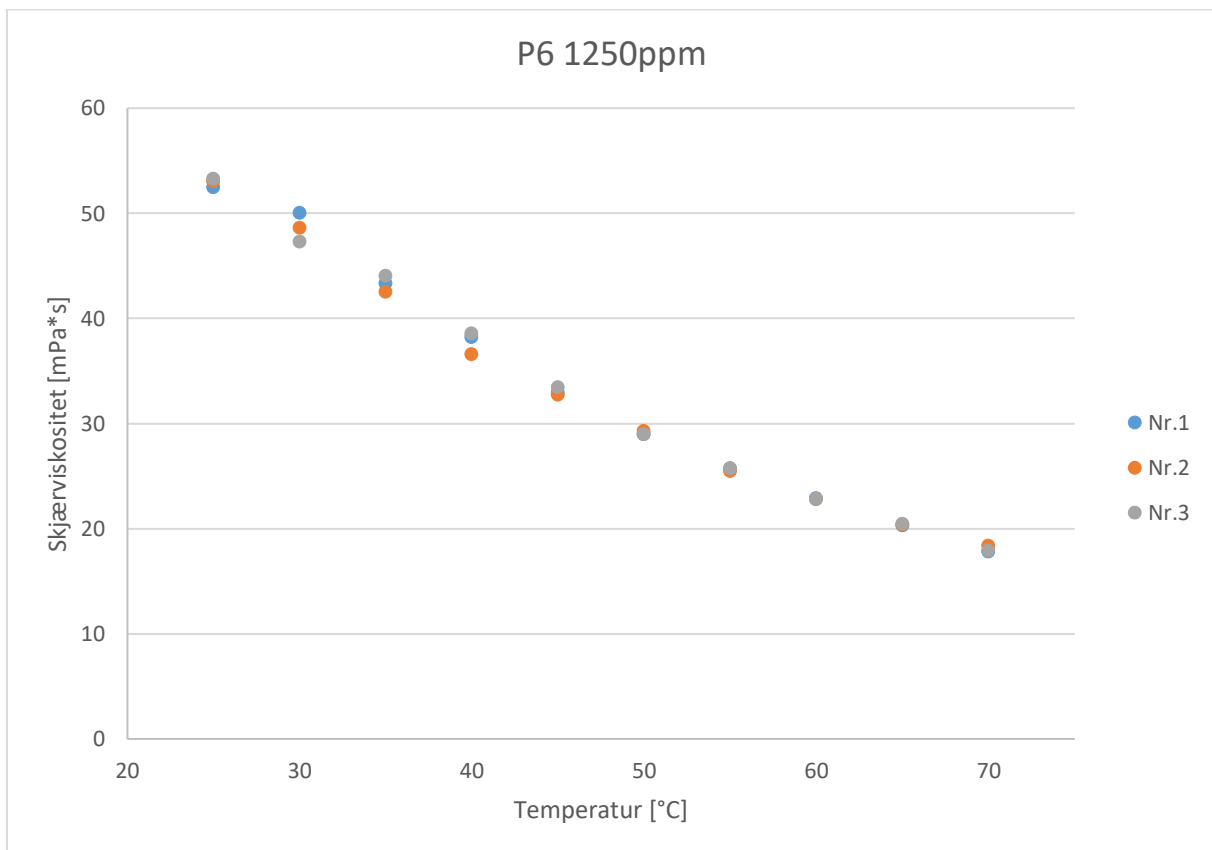
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	80,24	76,94	78,44
30	68,42	67,86	67,84
35	58,39	59,76	61,41
40	51,96	51,24	53,22
45	46,05	45,17	46,82
50	39,78	39,19	40,88
55	35,63	33,81	36,701
60	30,95	30,18	32,63
65	27,21	25,78	29,5
70	23,42	22,40	25,95



Figur A.2.4 1500ppm 1wt% salt.

Tabell A.2.5 1250ppm 1wt% salt.

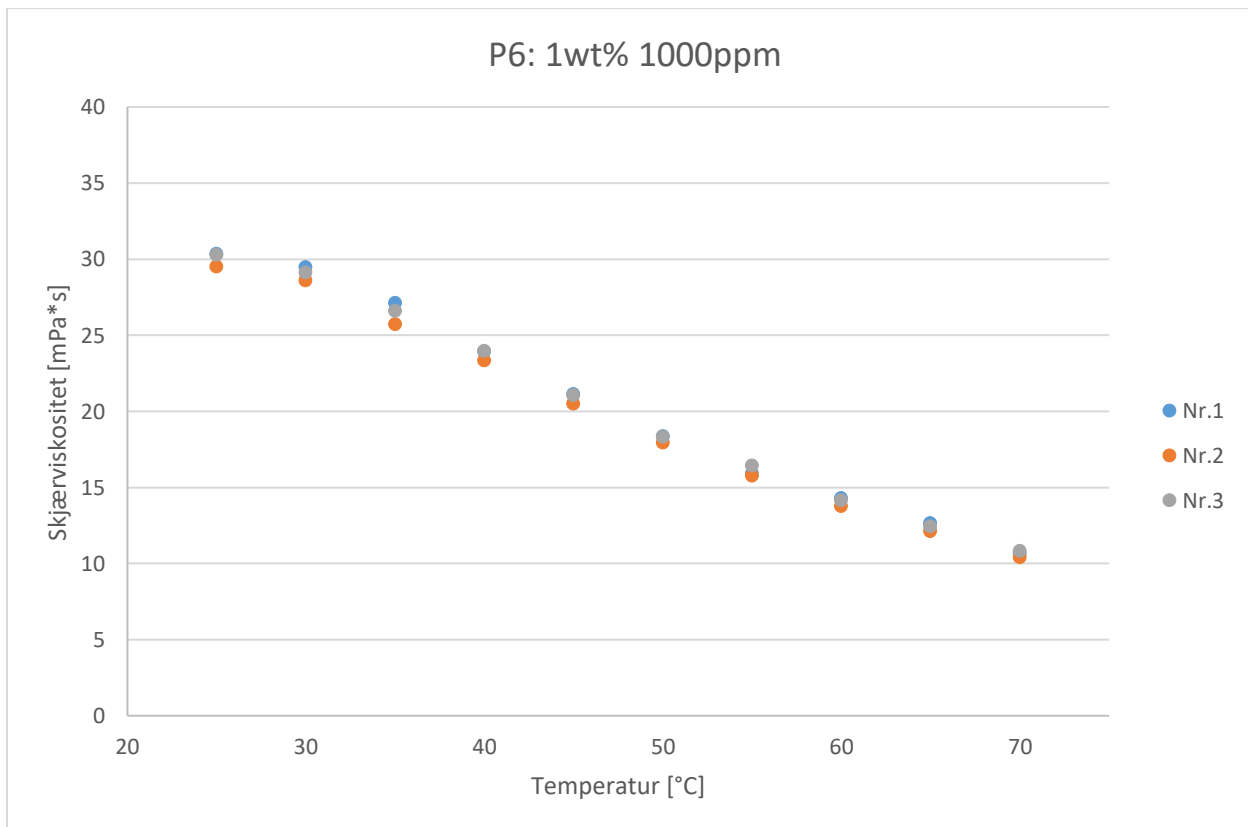
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	52,41	53,00	53,23
30	49,99	48,59	47,24
35	43,32	42,51	44,03
40	38,19	36,55	38,51
45	32,90	32,68	33,38
50	28,94	29,24	28,93
55	25,69	25,44	25,71
60	22,85	22,75	22,78
65	20,26	20,33	20,43
70	17,79	18,32	17,85



Figur A.2.5 1250ppm 1wt% salt.

Tabell A.2.6 1000ppm 1wt% salt.

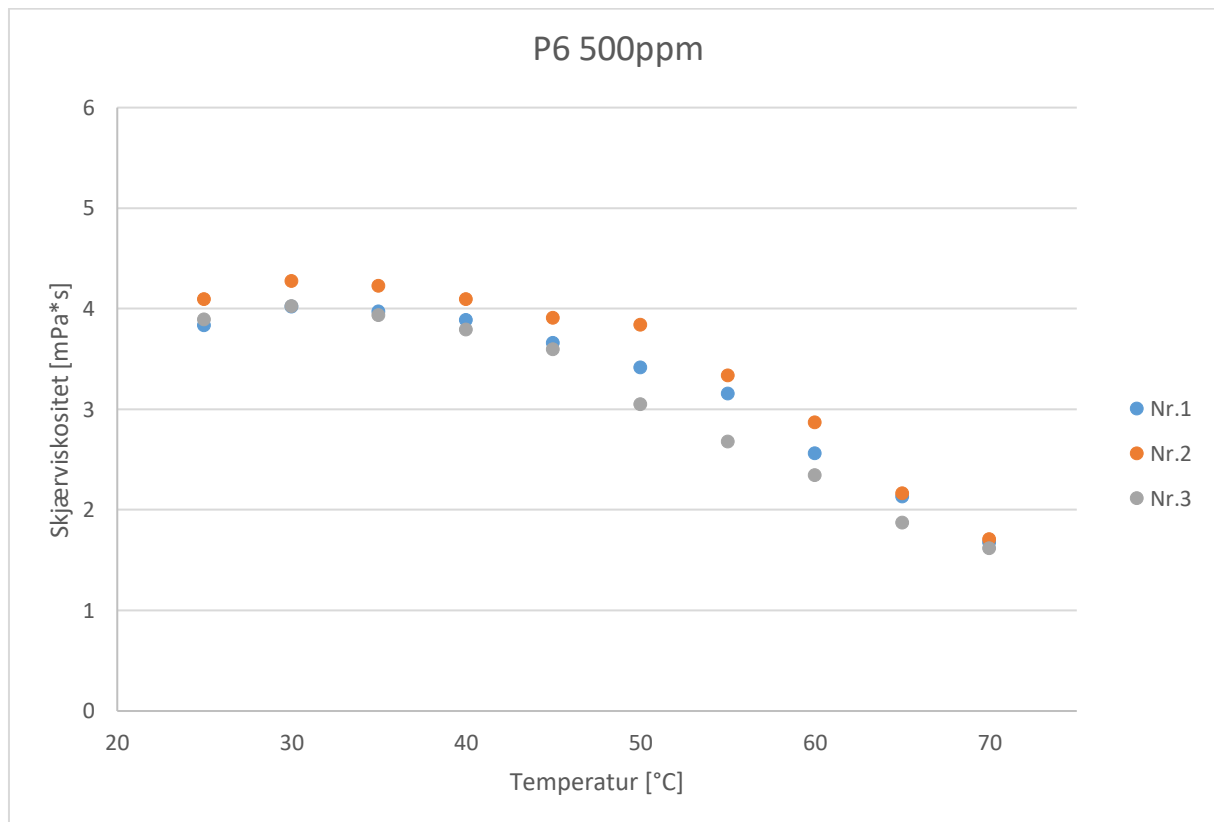
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*]	[mPa*]	[mPa*]
25	30,33	29,48	30,25
30	29,44	28,57	29,11
35	27,11	25,71	26,56
40	23,90	23,31	23,93
45	21,12	20,46	21,02
50	18,34	17,93	18,29
55	15,89	15,74	16,42
60	14,27	13,72	14,14
65	12,62	12,11	12,40
70	10,64	10,38	10,80



Figur A.2.6 1000ppm 1wt% salt.

Tabell A.2.7 500ppm 1wt% salt.

	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	3,83	4,09	3,89
30	4,01	4,27	4,02
35	3,97	4,22	3,93
40	3,88	4,09	3,79
45	3,66	3,90	3,59
50	3,41	3,83	3,04
55	3,15	3,33	2,67
60	2,56	2,86	2,34
65	2,12	2,16	1,87
70	1,67	1,70	1,61

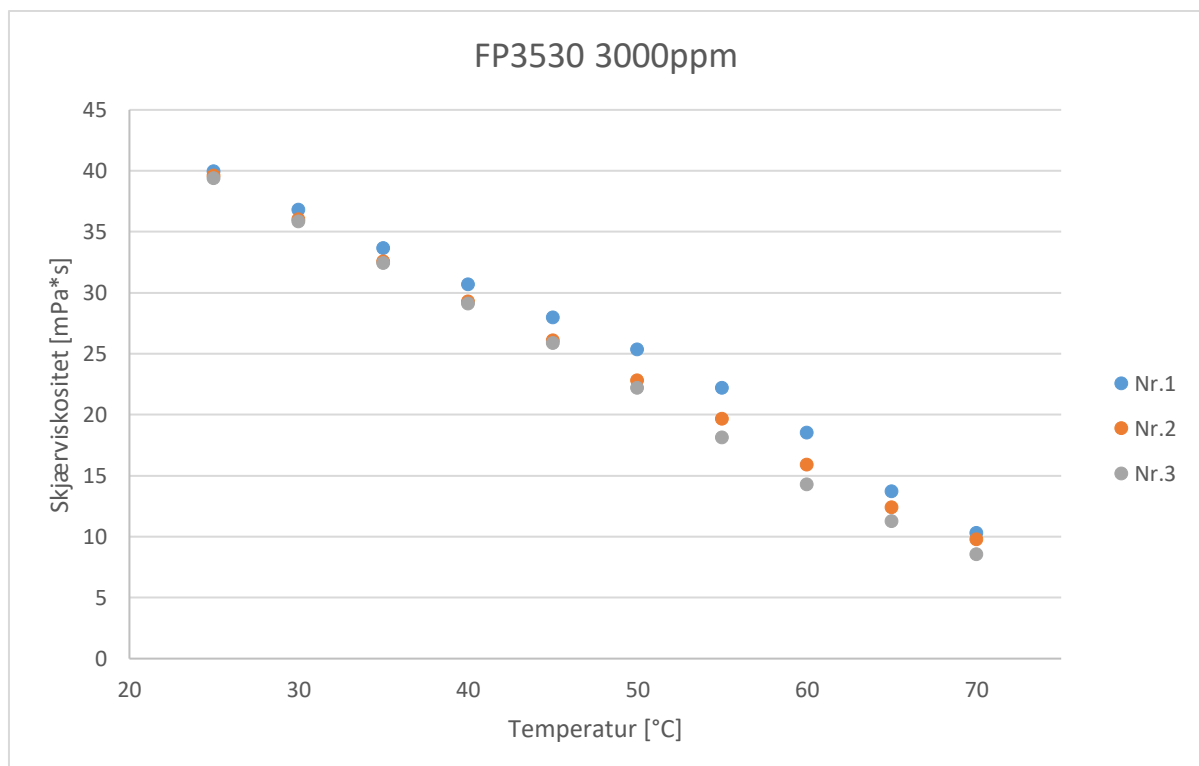


Figur A.2.7 500ppm 1wt% salt.

### A.3 FP3530 1 wt%

Tabell A.3.1 3000ppm 1wt% salt.

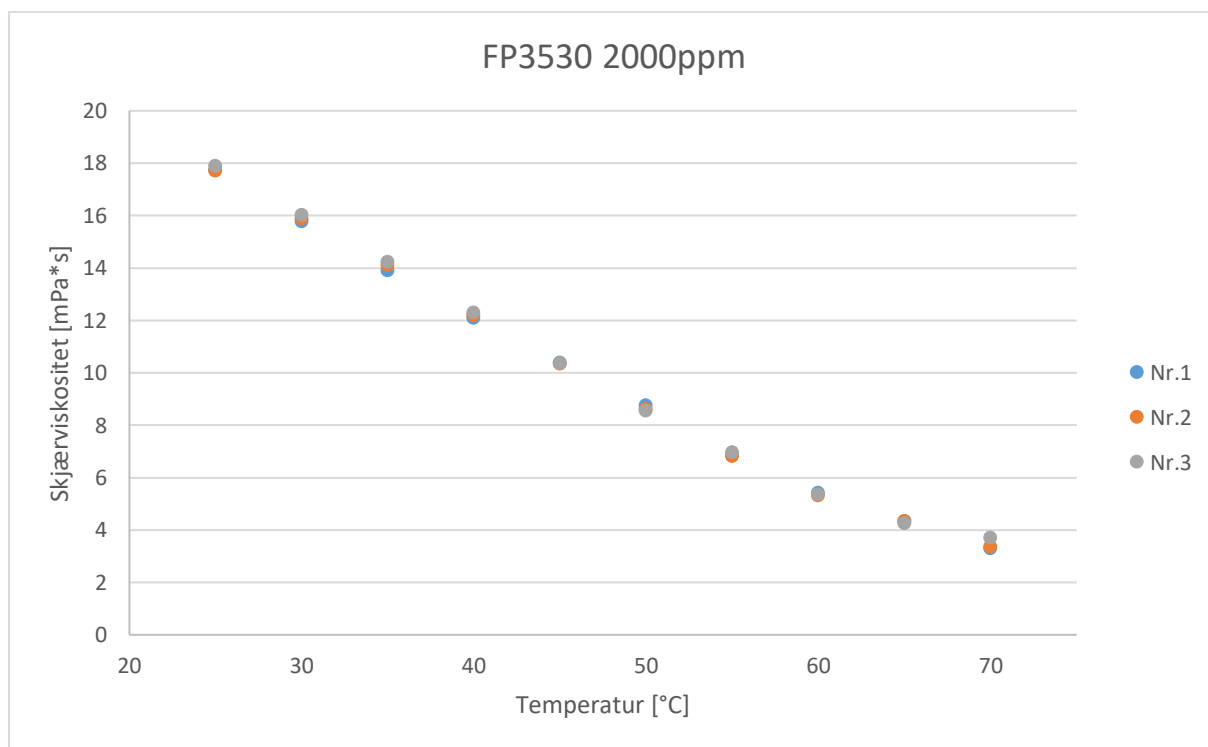
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	39,95	39,60	39,35
30	36,77	36,02	35,82
35	33,66	32,54	32,40
40	30,68	29,26	29,08
45	27,97	26,08	25,84
50	25,33	22,78	22,18
55	22,20	19,66	18,12
60	18,51	15,87	14,25
65	13,69	12,40	11,26
70	10,27	9,75	8,52



Figur A.3.1 3000ppm 1wt% salt.

Tabell A.3.2 2000ppm 1wt% salt.

	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	17,72	17,71	17,88
30	15,77	15,88	16,01
35	13,90	14,11	14,23
40	12,09	12,19	12,30
45	10,38	10,33	10,36
50	8,74	8,62	8,55
55	6,86	6,808	6,95
60	5,41	5,313	5,35
65	4,34	4,332	4,25
70	3,30	3,35	3,70

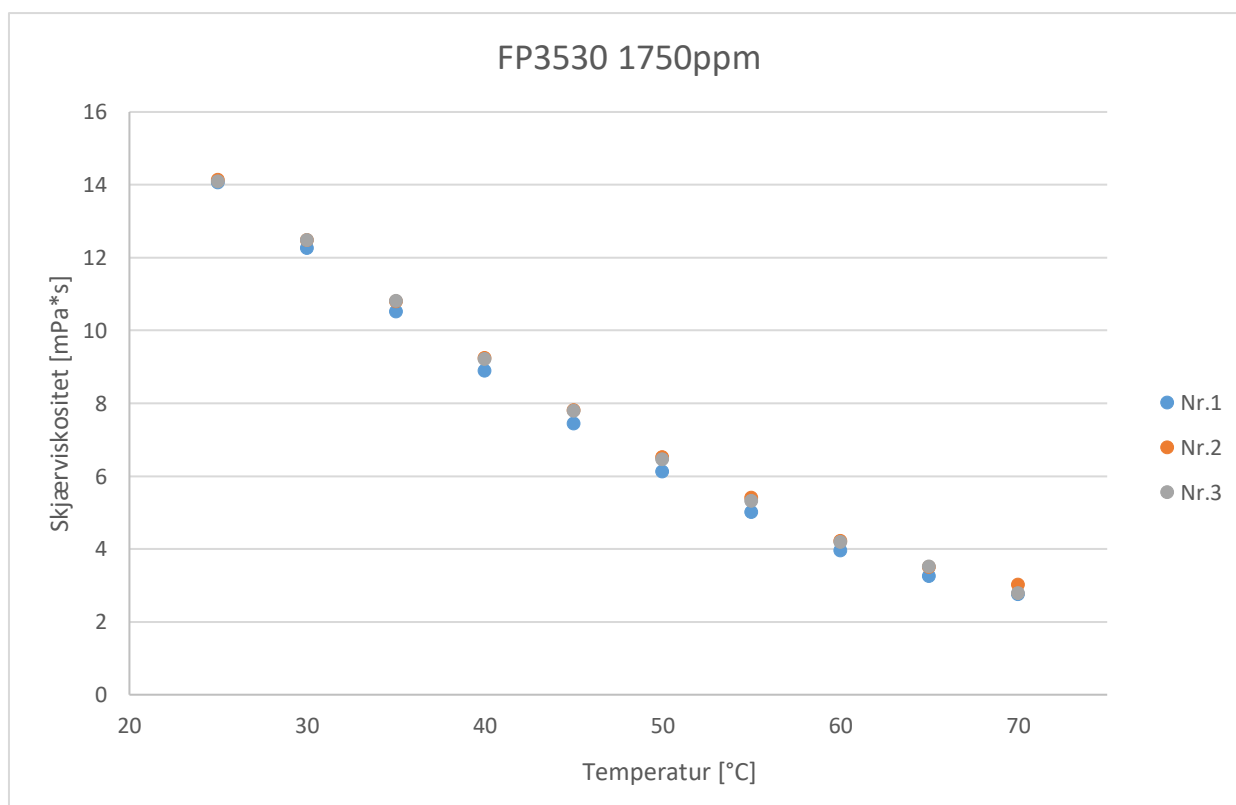


Figur A.3.2 2000ppm 1wt% salt.



Tabell A.3.3 1750ppm 1wt% salt.

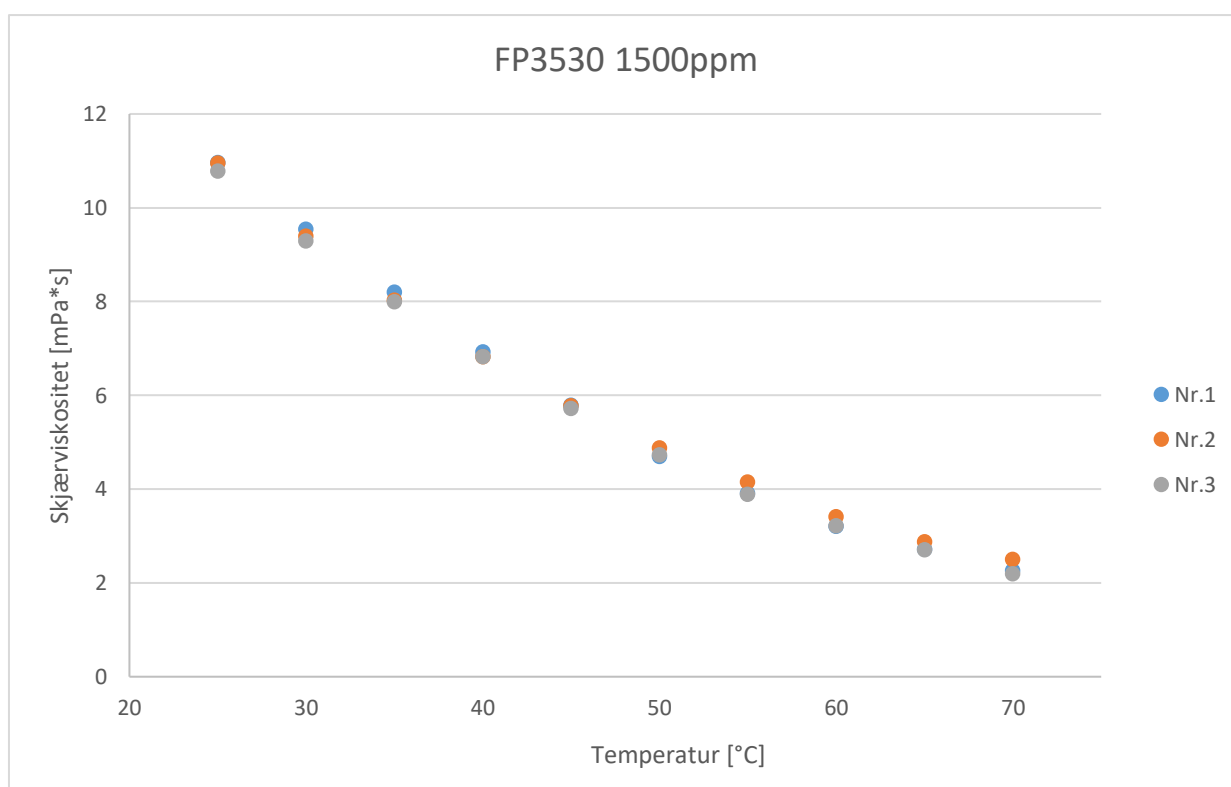
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	14,06	14,13	14,09
30	12,26	12,47	12,47
35	10,51	10,79	10,80
40	8,89	9,23	9,20
45	7,436	7,80	7,78
50	6,12	6,51	6,46
55	5,01	5,40	5,31
60	3,95	4,21	4,18
65	3,25	3,50	3,51
70	2,75	3,01	2,77



Figur A.3.3 1750ppm 1wt%

Tabell A.3.4 1500ppm 1wt% salt.

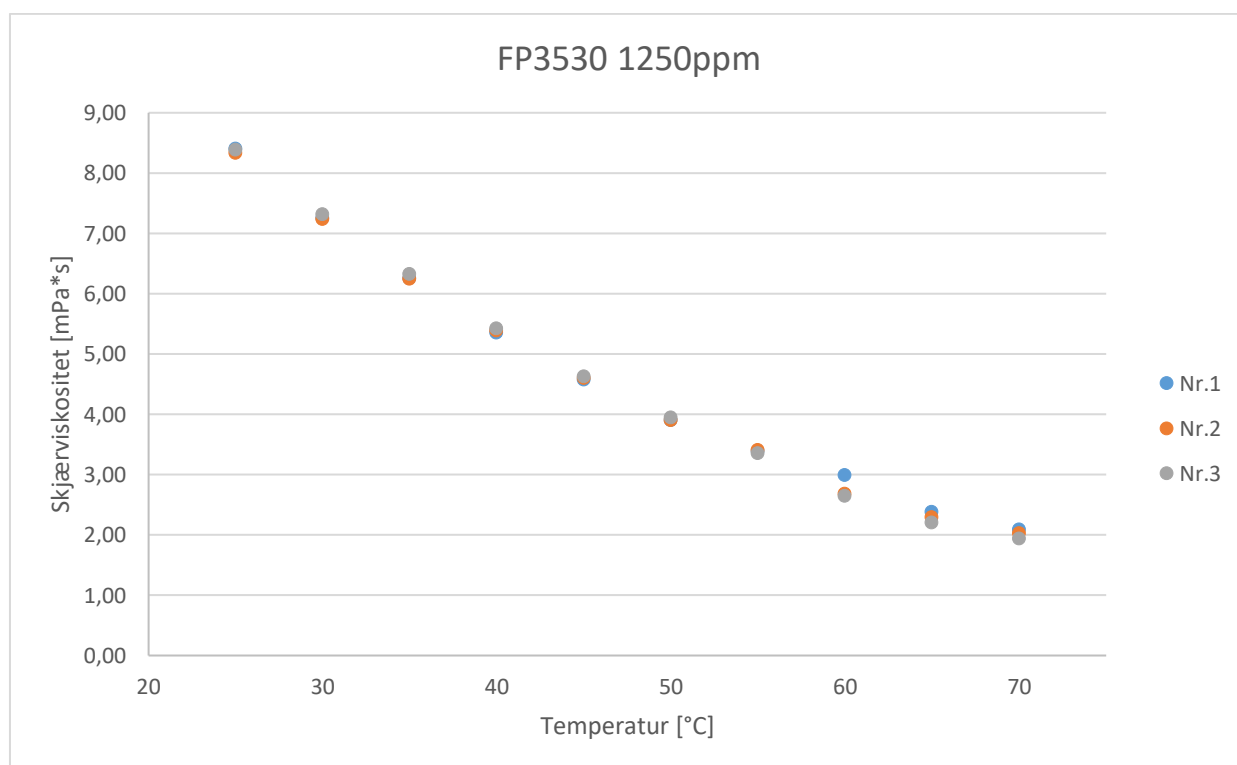
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	10,96	10,95	10,78
30	9,54	9,39	9,29
35	8,20	8,03	7,99
40	6,93	6,82	6,82
45	5,79	5,78	5,72
50	4,70	4,88	4,73
55	3,91	4,15	3,89
60	3,21	3,41	3,22
65	2,71	2,87	2,71
70	2,26	2,50	2,19



Figur A.3.4 1500ppm 1wt% salt.

Tabell A.3.5 1250pp 1wt% salt.

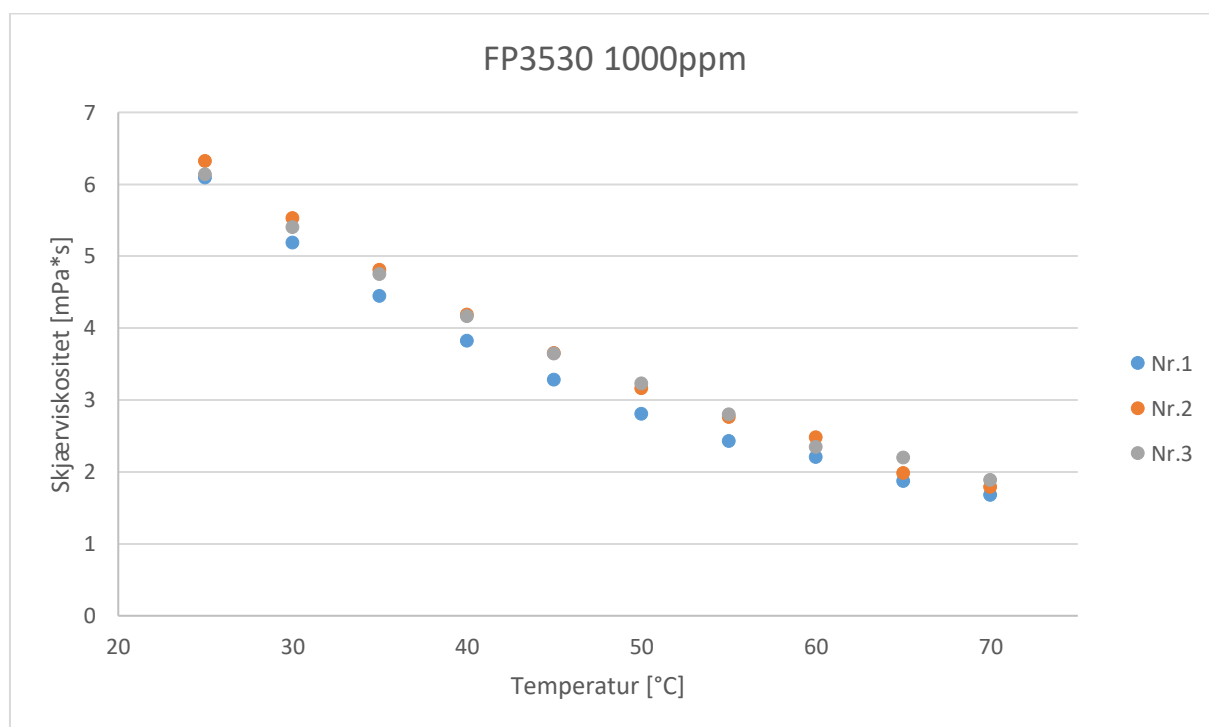
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	8,40	8,33	8,38
30	7,25	7,23	7,31
35	6,25	6,24	6,32
40	5,35	5,38	5,42
45	4,57	4,60	4,63
50	3,90	3,90	3,94
55	3,39	3,40	3,35
60	2,98	2,68	2,65
65	2,38	2,29	2,21
70	2,09	2,02	1,93



Figur A.3.5 1250ppm 1wt% salt.

Tabell A.3.6 1000ppm 1wt% salt.

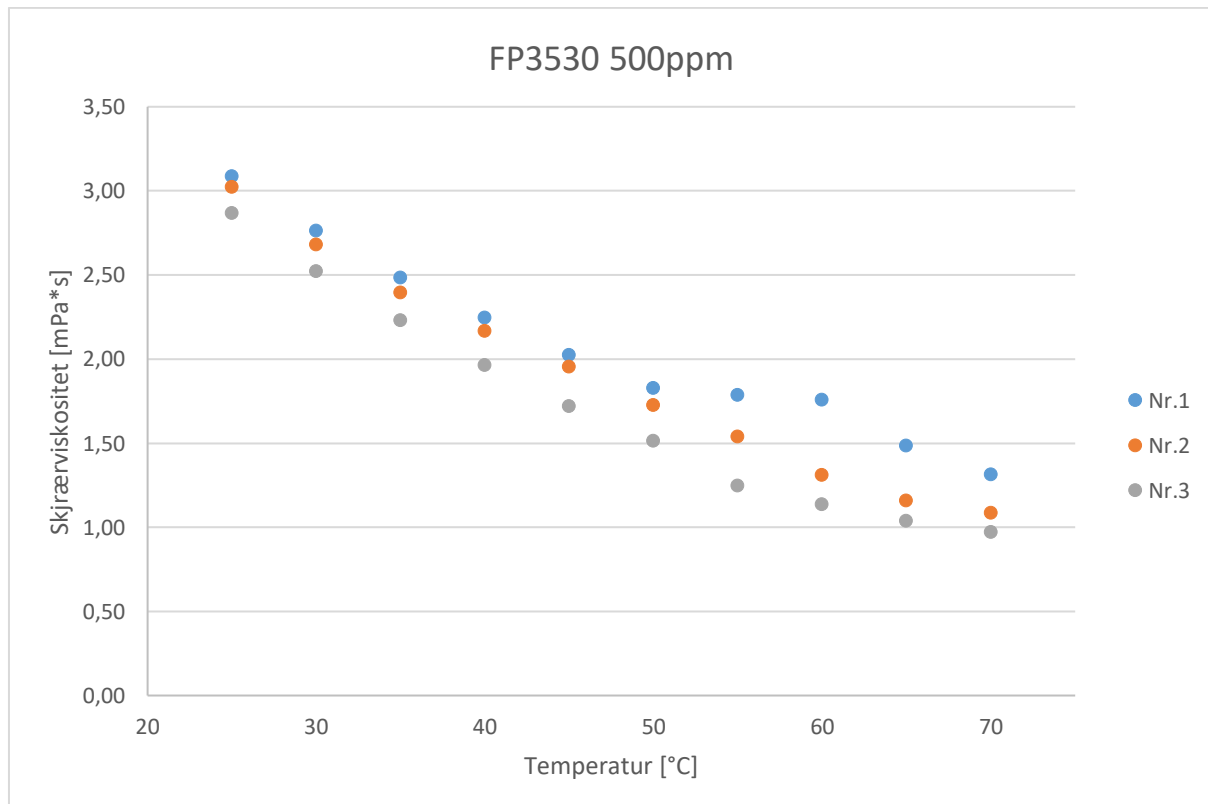
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	6,09	6,32	6,13
30	5,18	5,52	5,40
35	4,44	4,81	4,75
40	3,82	4,19	4,16
45	3,28	3,65	3,64
50	2,80	3,16	3,23
55	2,43	2,76	2,80
60	2,20	2,48	2,34
65	1,87	1,98	2,19
70	1,68	1,79	1,89



Figur A.3.6 1000ppm 1wt% salt.

Tabell A.3.7 500ppm 1wt% salt.

	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	3,09	3,02	2,87
30	2,76	2,68	2,52
35	2,48	2,39	2,23
40	2,25	2,17	1,96
45	2,02	1,95	1,72
50	1,83	1,73	1,51
55	1,79	1,54	1,25
60	1,76	1,31	1,14
65	1,49	1,16	1,04
70	1,31	1,08	0,97



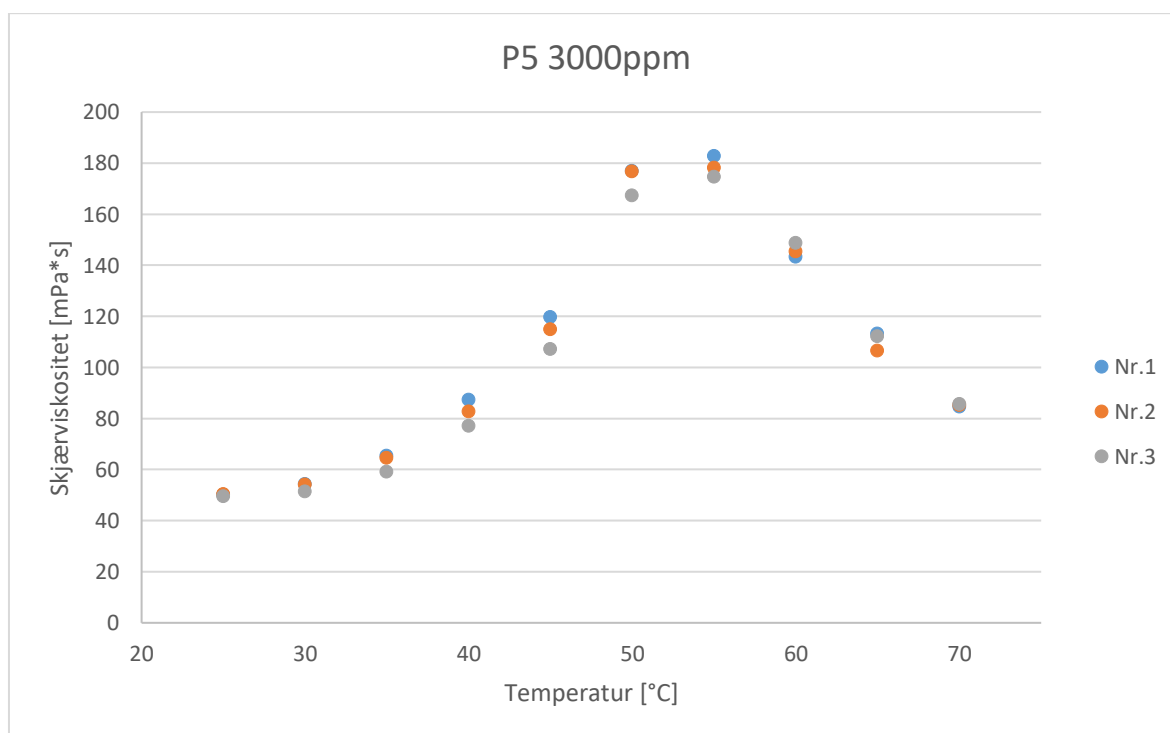
Figur A.3.7 500ppm 1wt% salt.

## Vedlegg B: 10wt% saltløsning

### B.1 P5 10 wt%

Tabell B.1.1 3000ppm 10wt% salt.

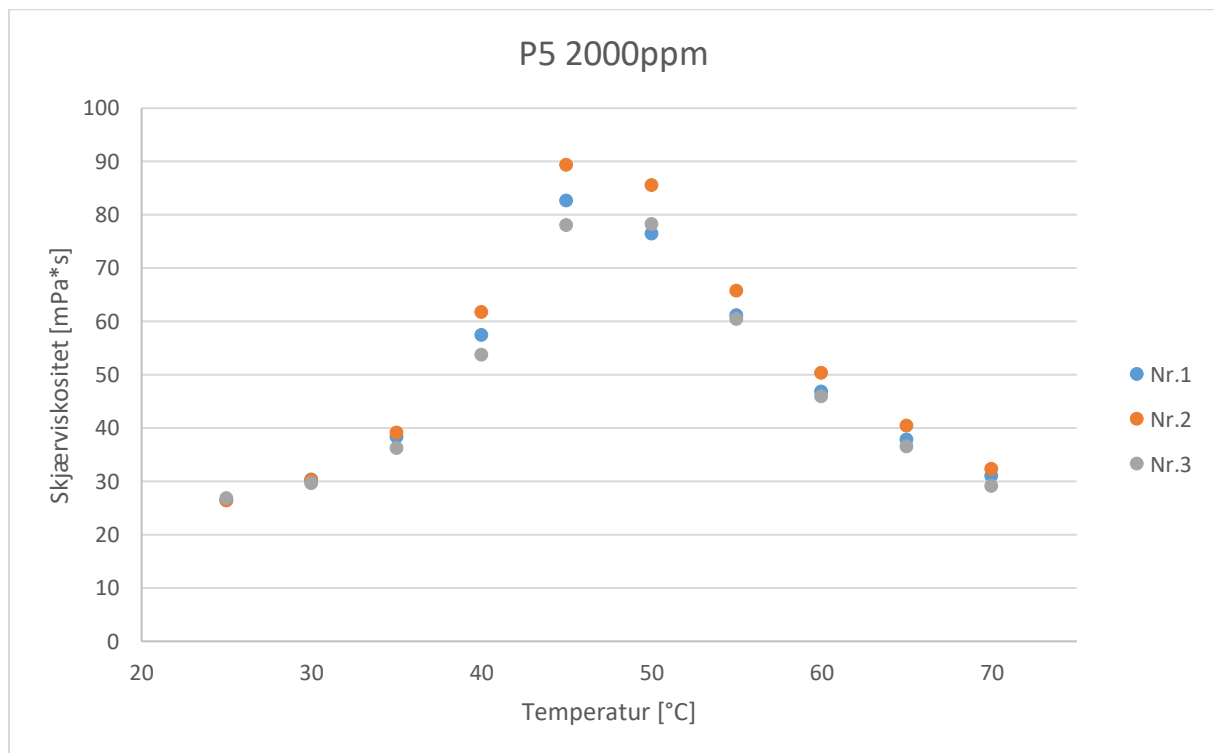
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	49,94	50,09	49,30
30	54,18	53,86	51,12
35	65,20	64,44	58,96
40	87,18	82,62	76,94
45	119,42	114,70	107,05
50	176,83	176,62	167,10
55	182,58	178,03	174,55
60	143,02	145,13	148,65
65	113,02	106,43	112,08
70	84,48	85,03	85,52



Figur B.1.1 3000ppm 10wt% salt.

Tabell B.1.2 2000ppm 10wt% salt.

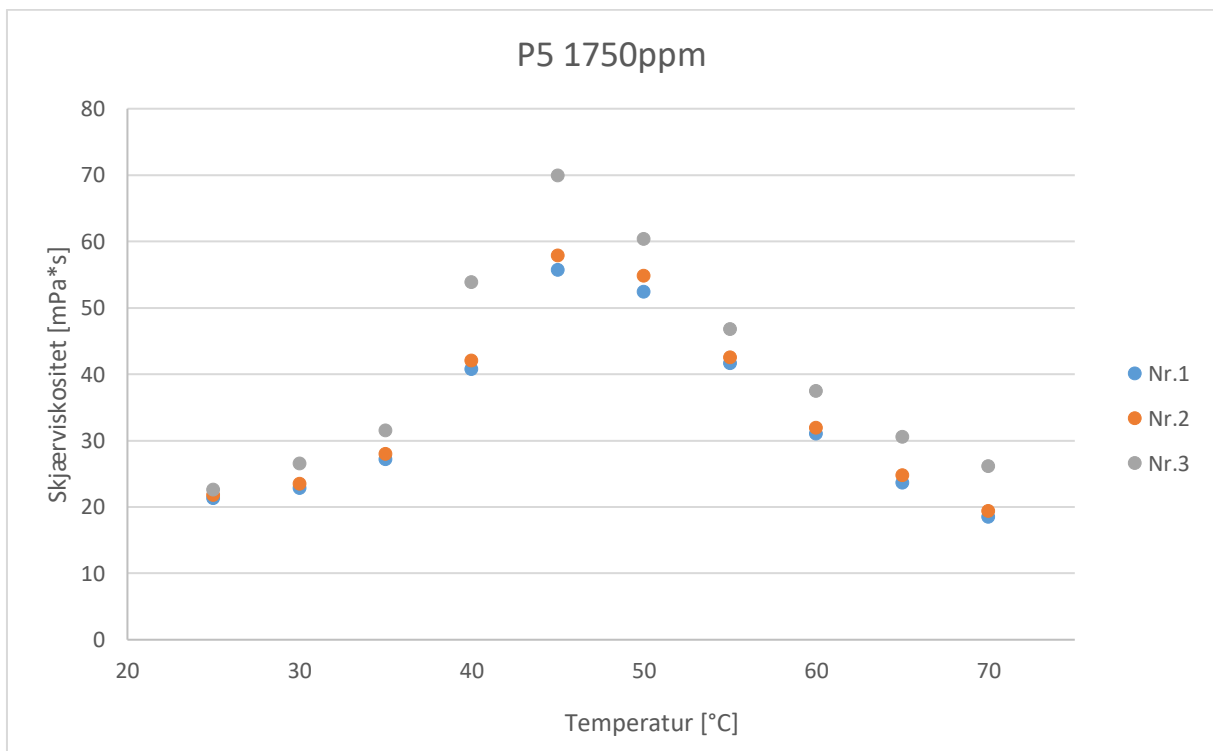
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	26,32	26,35	26,71
30	30,27	30,17	29,58
35	38,26	39,027	36,13
40	57,40	61,62	53,61
45	82,60	89,32	77,96
50	76,37	85,47	78,15
55	61,05	65,64	60,38
60	46,80	50,21	45,91
65	37,77	40,33	36,42
70	30,96	32,27	29,06



Figur B.1.2 2000ppm 10wt% salt.

Tabell B.1.3 1750ppm 10wt% salt.

	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	21,225	21,74	22,56
30	22,78	23,42	26,48
35	27,08	27,95	31,47
40	40,67	41,96	53,75
45	55,65	57,81	69,89
50	52,33	54,72	60,32
55	41,59	42,46	46,72
60	30,94	31,83	37,40
65	23,59	24,71	30,48
70	18,41	19,33	26,04

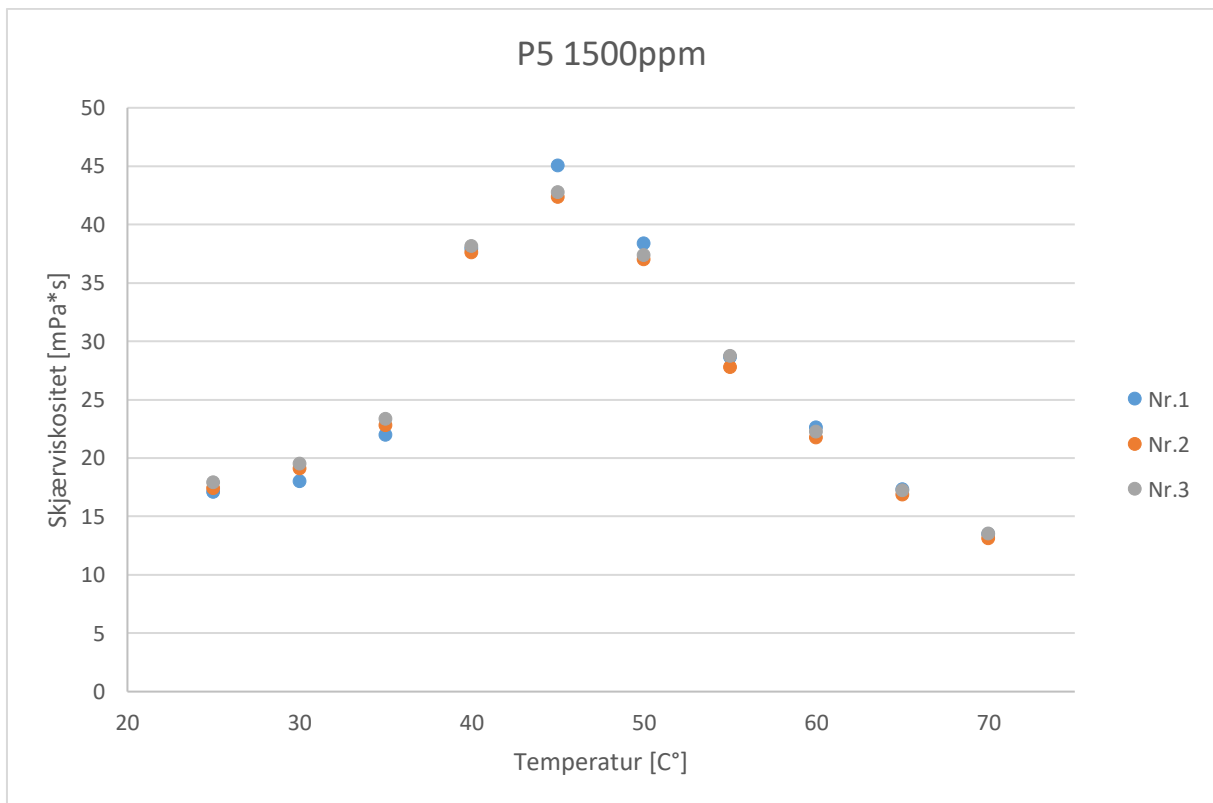


Figur B.1.3 1750ppm 1wt% salt.



Tabell B.1.4 1500ppm 10wt% salt.

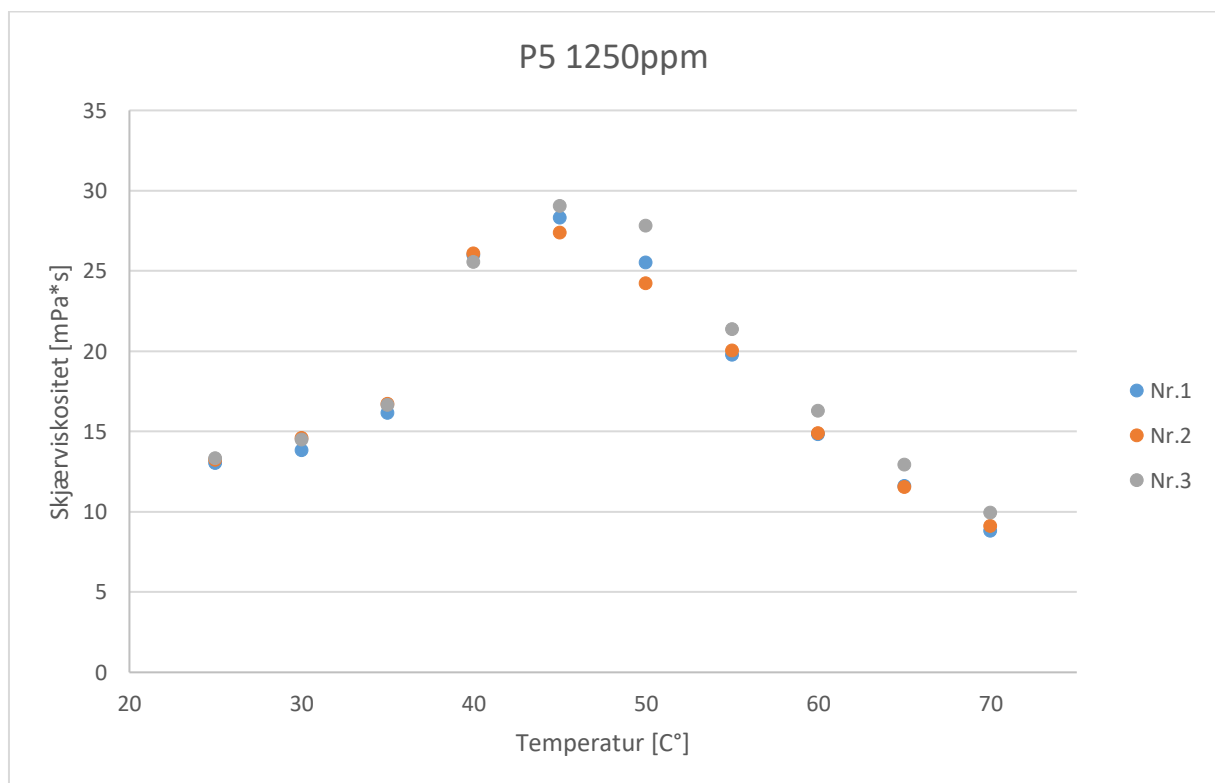
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	17,04	17,39	17,89
30	17,97	19,08	19,48
35	21,95	22,75	23,31
40	37,86	37,56	38,10
45	45,04	42,32	42,73
50	38,34	36,97	37,34
55	28,60	27,73	28,70
60	22,60	21,72	22,23
65	17,30	16,82	17,17
70	13,44	13,09	13,49



Figur B.1.4 1500ppm 1wt% salt.

Tabell B.1.5 1250ppm 10wt% salt.

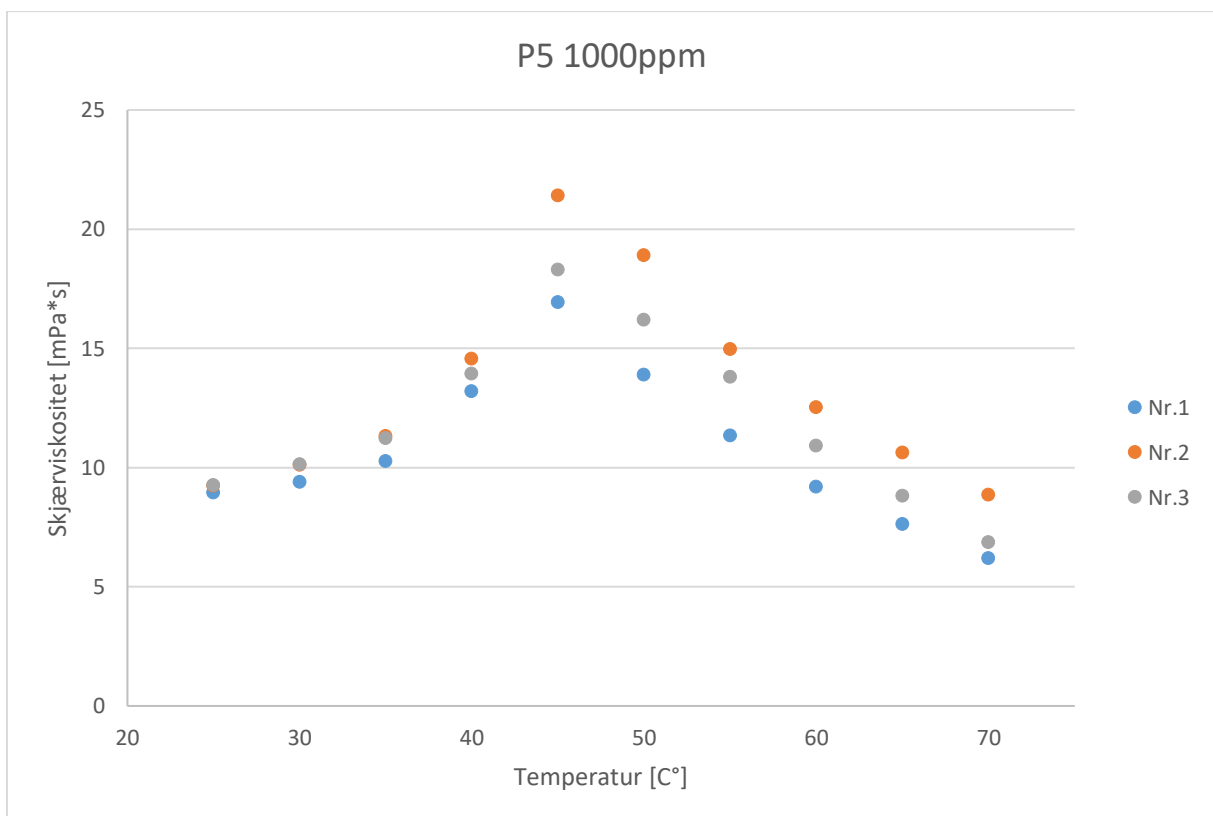
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	13,01	13,19	13,31
30	13,79	14,57	14,45
35	16,14	16,70	16,62
40	25,97	26,05	25,51
45	28,28	27,34	29,01
50	25,49	24,20	27,79
55	19,73	20,01	21,34
60	14,79	14,88	16,27
65	11,56	11,49	12,89
70	8,80	9,07	9,91



Figur B.1.5 1250ppm 10wt% salt.

Tabell B.1.6 1000ppm 10wt% salt.

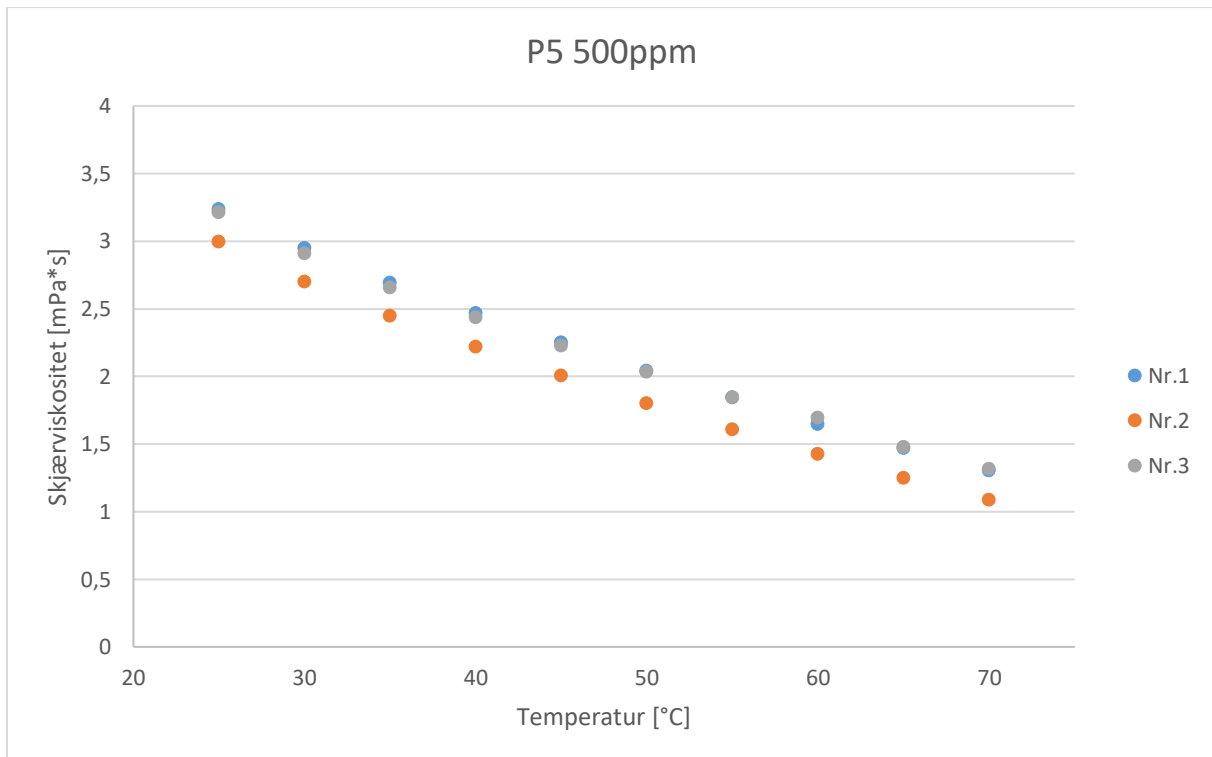
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	8,94	9,23	9,25
30	9,38	10,09	10,11
35	10,26	11,30	11,22
40	13,18	14,54	13,91
45	16,91	21,39	18,28
50	13,88	18,89	16,18
55	11,32	14,95	13,80
60	9,18	12,51	10,89
65	7,60	10,61	8,80
70	6,19	8,85	6,85



Figur B.1.6 1000ppm 10wt% salt.

Tabell B.1.7 500ppm 10wt% salt.

	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	3,23	2,99	3,21
30	2,94	2,70	2,91
35	2,69	2,44	2,65
40	2,46	2,22	2,43
45	2,25	2,00	2,23
50	2,04	1,80	2,03
55	1,84	1,61	1,84
60	1,64	1,42	1,69
65	1,47	1,25	1,48
70	1,30	1,09	1,31

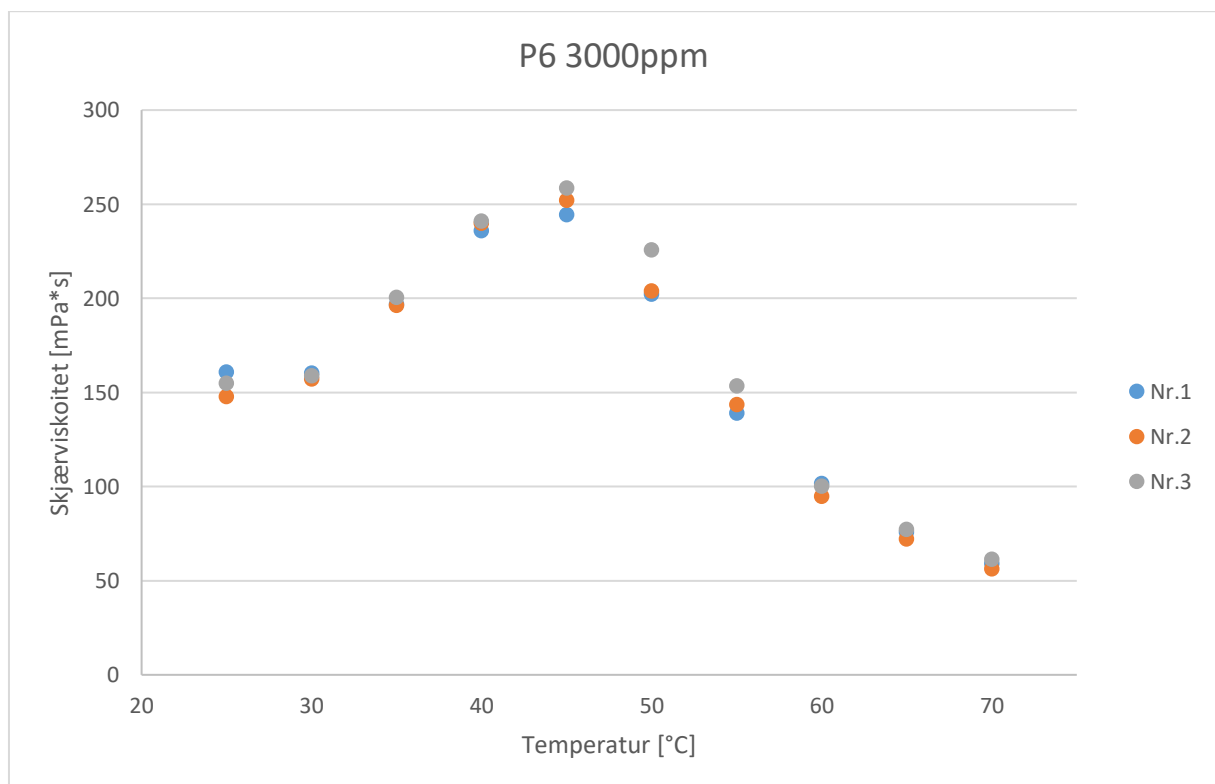


Figur B.1.7 500ppm 10wt% salt.

## B.2 P6 10wt%

Tabell B.2.1 3000ppm 10wt% salt.

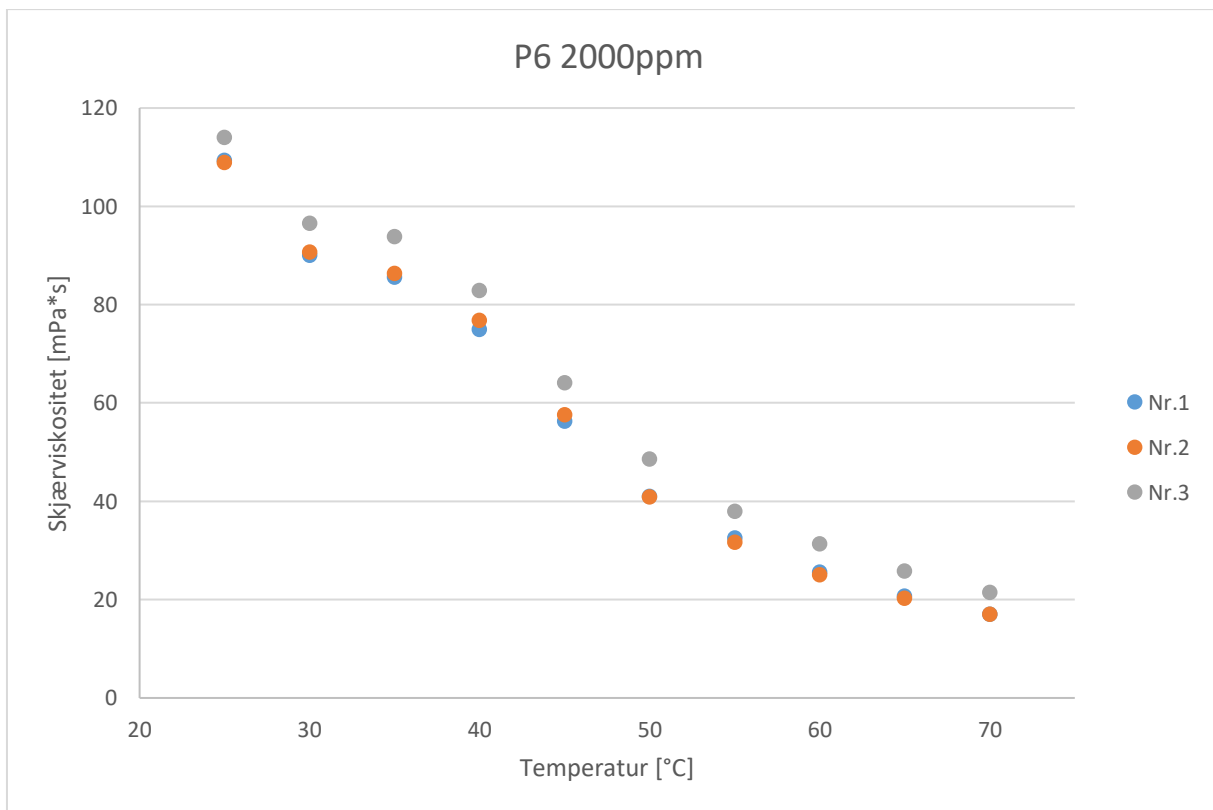
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	160,75	147,73	154,80
30	160,18	157,13	158,75
35	196,68	195,98	200,23
40	235,68	239,78	240,83
45	244,30	251,85	258,35
50	202,08	203,73	225,53
55	138,90	143,35	153,38
60	101,40	94,78	100,14
65	75,69	72,07	77,09
70	59,09	56,17	61,37



Figur B.2.1 3000ppm 10wt% salt.

Tabell B.2.2 2000ppm 10wt% salt.

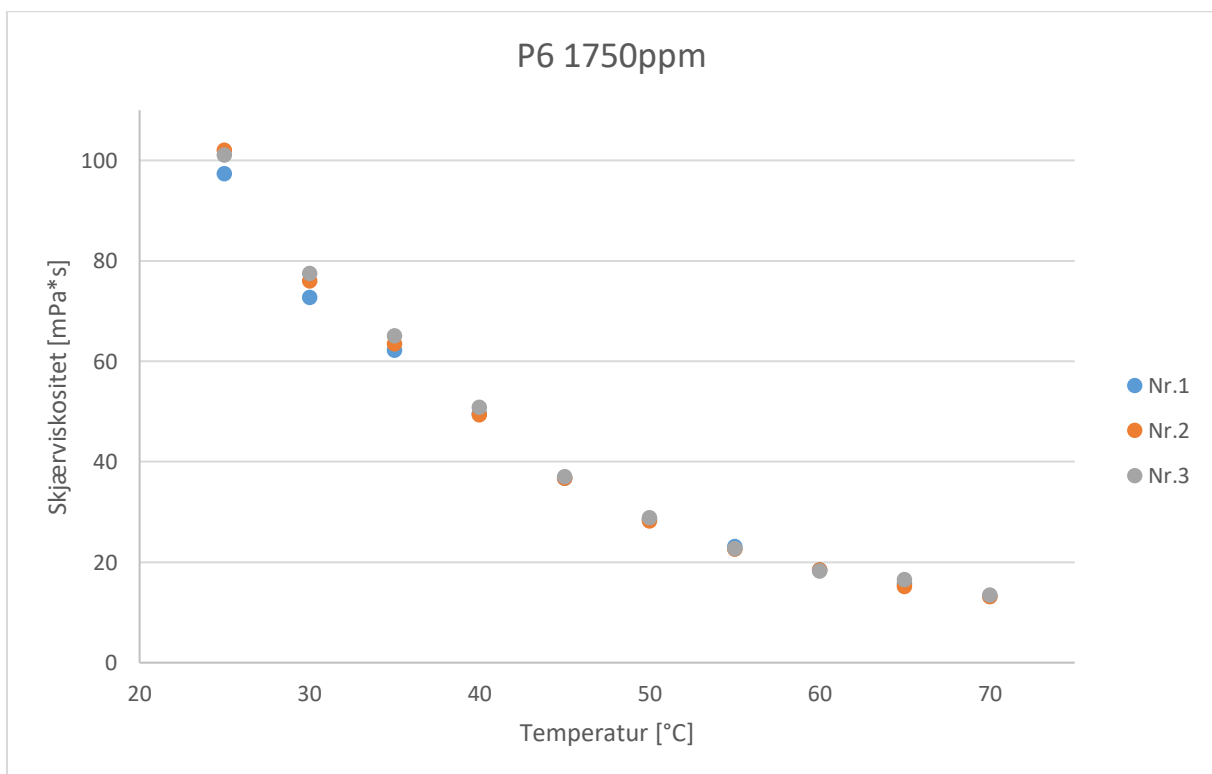
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	109,28	108,83	113,95
30	89,97	90,62	96,53
35	85,55	86,30	93,85
40	74,97	76,80	82,85
45	56,29	57,56	64,05
50	40,99	40,80	48,61
55	32,51	31,61	37,90
60	25,53	25,02	31,32
65	20,68	20,26	25,79
70	16,96	16,97	21,45



Figur B.2.2 2000ppm 10wt% salt.

Tabell B.2.3 1750ppm 10wt% salt.

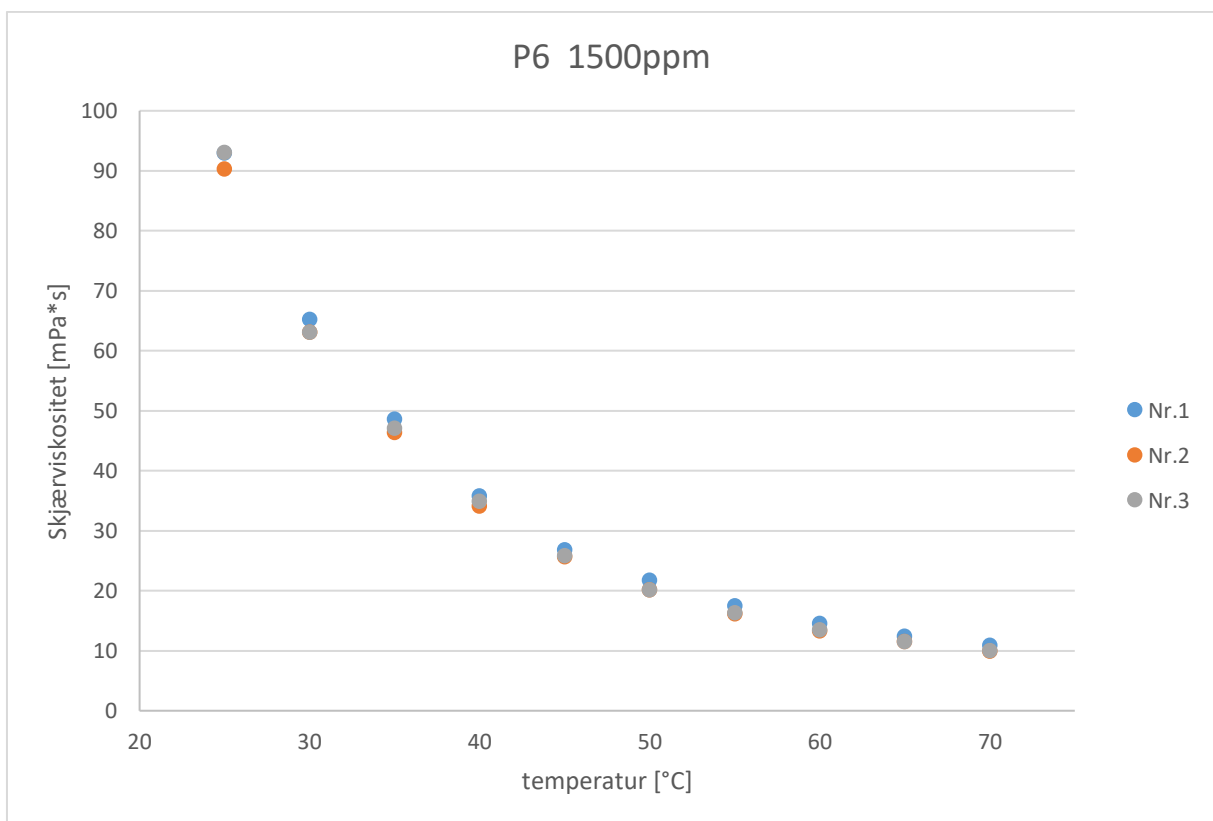
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	97,27	102,00	101,02
30	72,61	76,00	77,41
35	62,15	63,37	65,05
40	49,48	49,26	50,80
45	36,65	36,70	36,97
50	28,51	28,14	28,78
55	23,10	22,52	22,65
60	18,37	18,33	18,17
65	15,62	15,08	16,51
70	13,23	13,08	13,36



Figur B.2.3 1750ppm 10wt% salt.

Tabell x.x B.2.4 1500ppm 10wt% salt.

	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	92,94	90,28	93,04
30	65,18	63,06	63,08
35	48,51	46,30	47,04
40	35,73	34,04	34,87
45	26,81	25,60	25,78
50	21,71	20,13	20,13
55	17,45	16,14	16,31
60	14,50	13,28	13,44
65	12,36	11,45	11,49
70	10,85	9,84	10,01

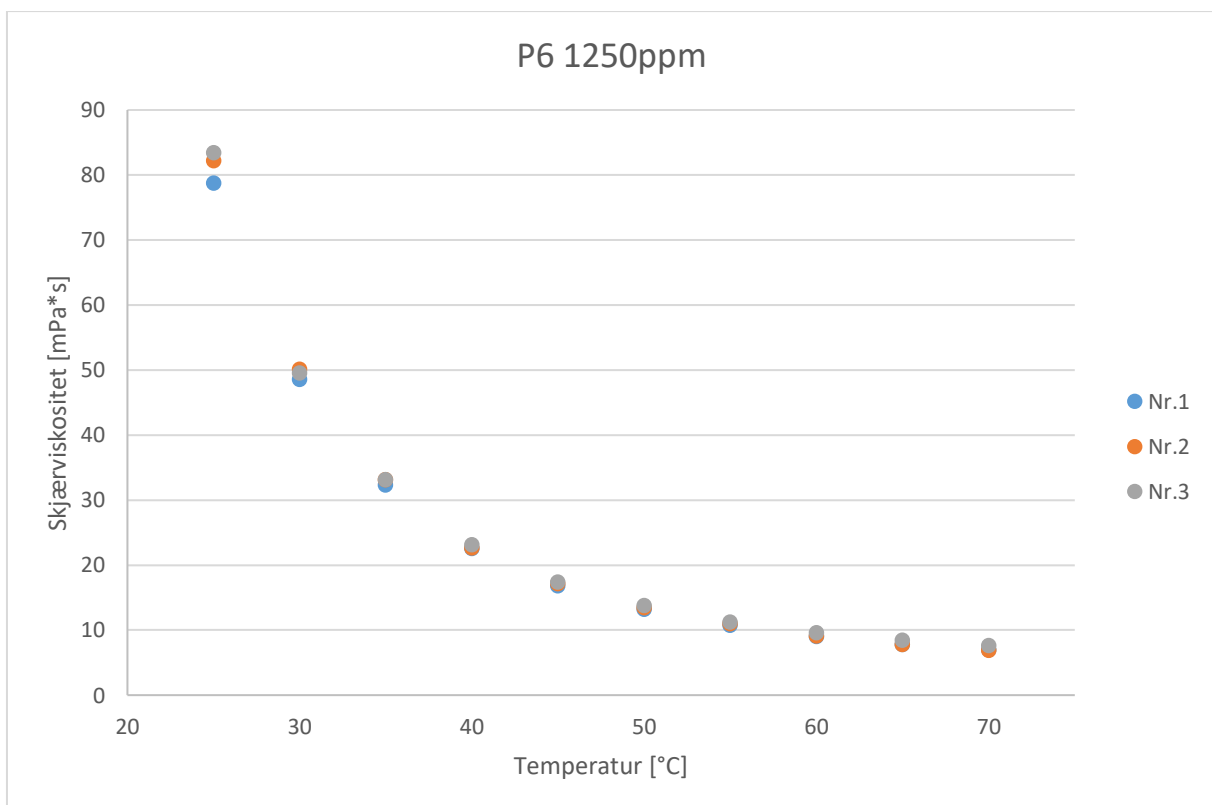


Figur B.2.4 1500ppm 10wt% salt.



Tabell B.2.5 1250ppm 10wt% salt.

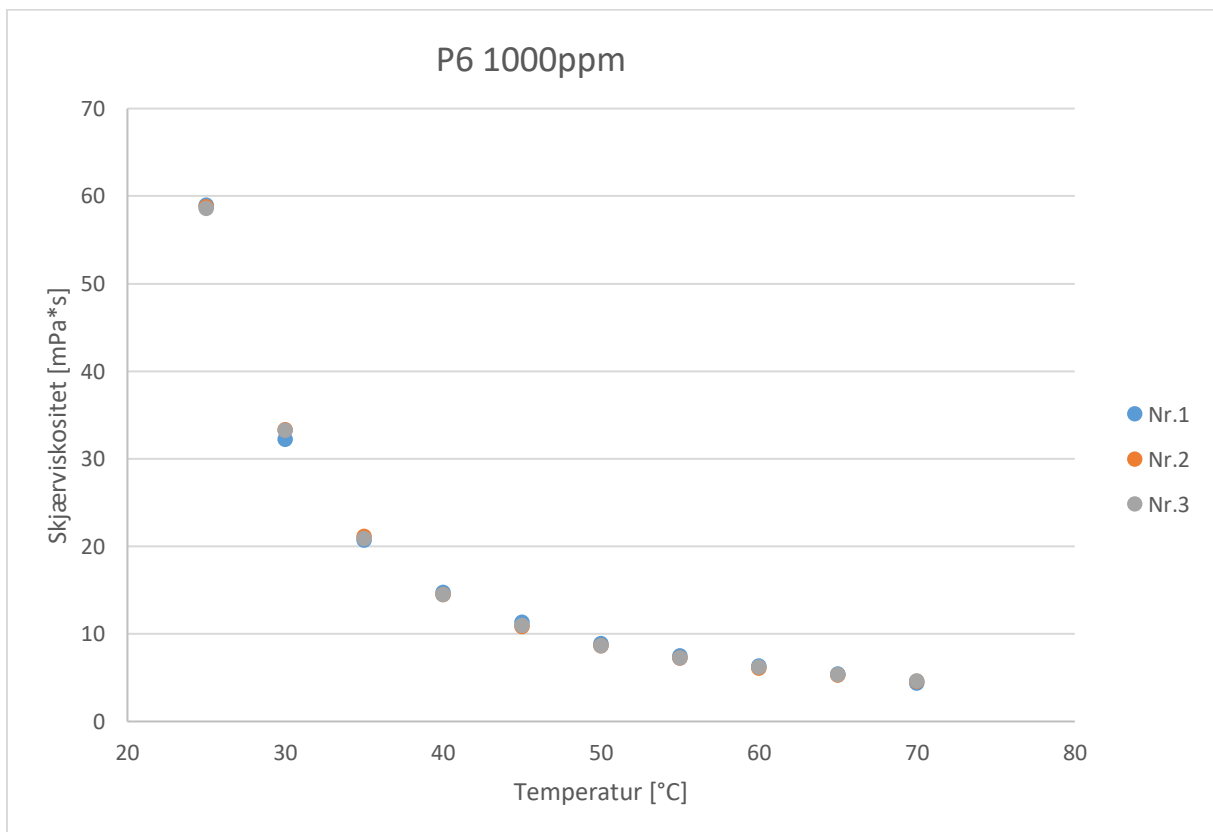
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	78,73	82,16	83,39
30	48,55	50,09	49,51
35	32,28	33,06	33,05
40	22,52	22,59	23,05
45	16,78	17,13	17,35
50	13,19	13,41	13,69
55	10,66	10,91	11,15
60	8,99	9,06	9,58
65	7,78	7,76	8,39
70	6,93	6,85	7,60



Figur B.2.5 1250ppm 10wt% salt.

Tabell B.2.6 1000ppm 10wt% salt.

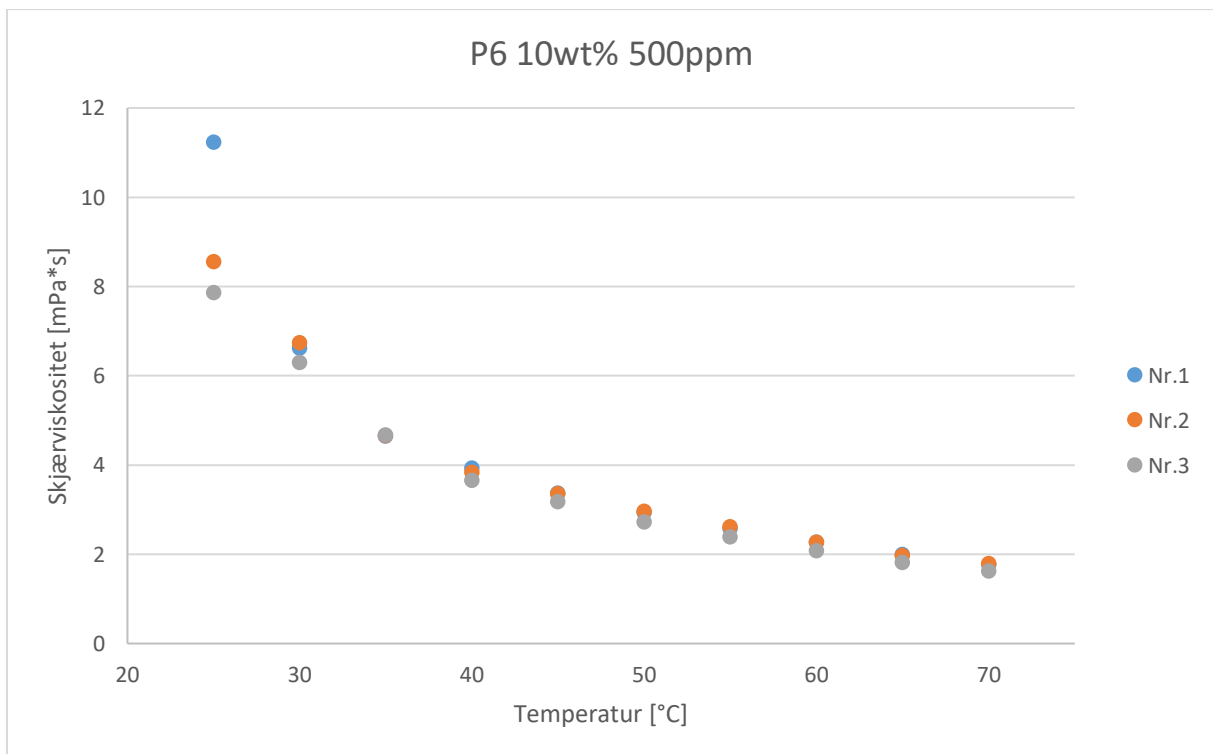
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	58,92	58,73	58,58
30	32,20	33,30	33,22
35	20,68	21,10	20,85
40	14,68	14,47	14,45
45	11,30	10,79	10,91
50	8,83	8,60	8,61
55	7,45	7,22	7,20
60	6,31	6,07	6,18
65	5,40	5,25	5,34
70	4,37	4,54	4,60



Figur B.2.6 1000ppm 10wt% salt.

Tabell B.2.7 500ppm 10wt% salt.

	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
<b>[°C]</b>	<b>[mPa*s]</b>	<b>[mPa*s]</b>	<b>[mPa*s]</b>
25	11,22	8,55	7,86
30	6,61	6,73	6,30
35	4,64	4,66	4,66
40	3,93	3,83	3,66
45	3,36	3,35	3,17
50	2,93	2,95	2,72
55	2,57	2,61	2,39
60	2,26	2,27	2,07
65	1,99	1,96	1,81
70	1,76	1,79	1,62

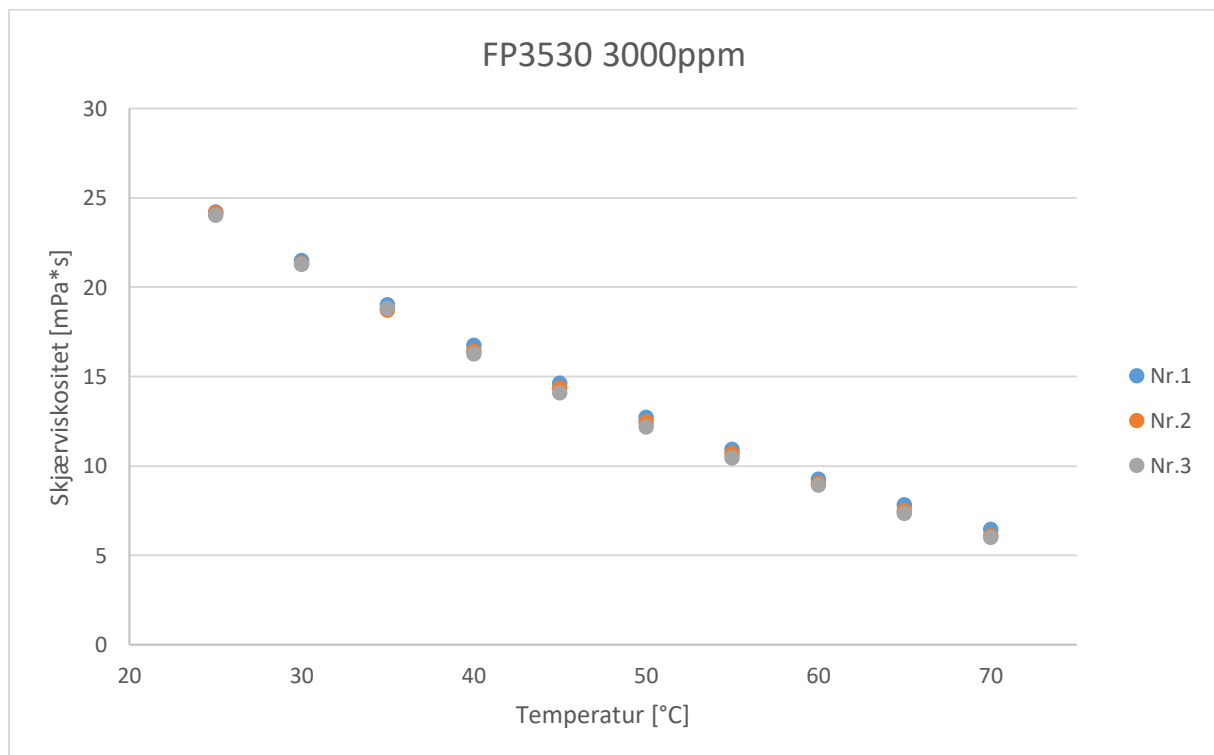


Figur B.2.7 500ppm 10wt% salt.

### B.3 FP3530 10wt%

Tabell B.3.1 3000ppm 10wt% salt.

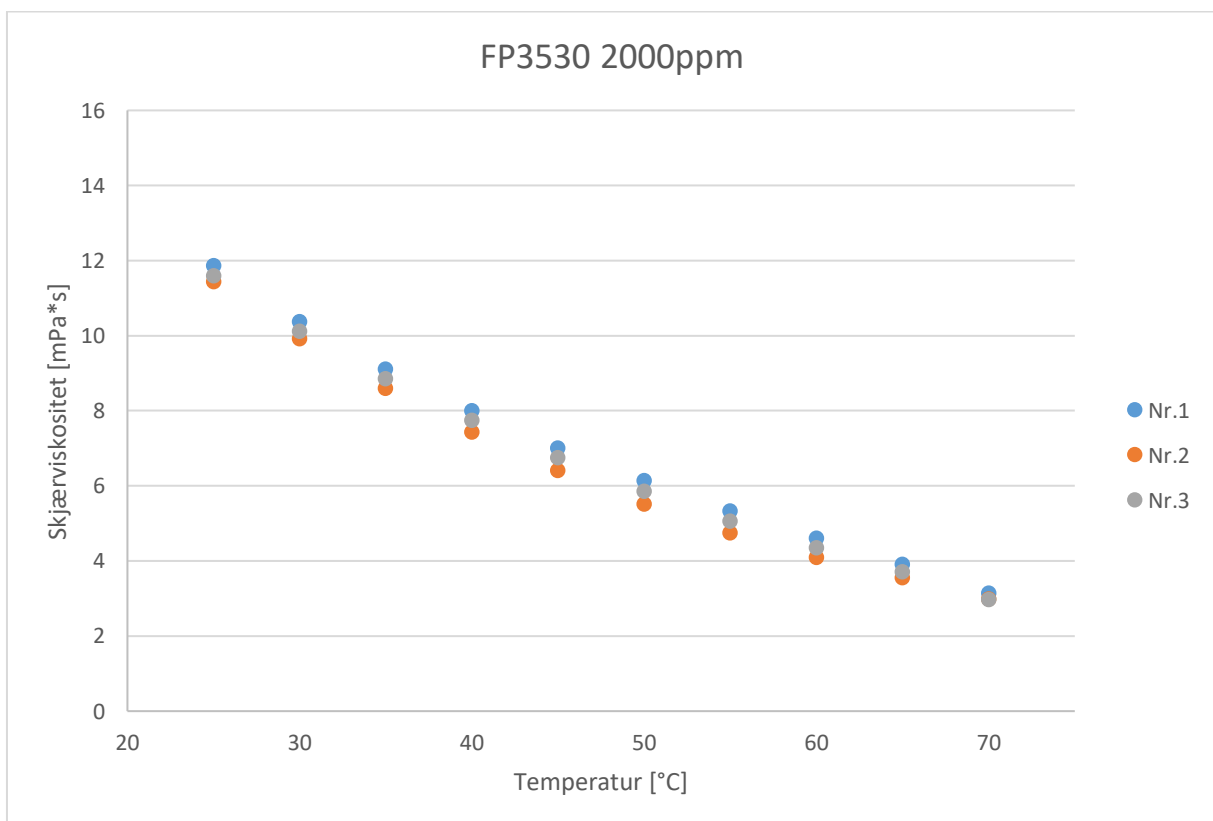
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	24,19	24,16	24,00
30	21,47	21,29	21,28
35	19,01	18,69	18,79
40	16,73	16,39	16,26
45	14,60	14,34	14,07
50	12,69	12,42	12,15
55	10,91	10,66	10,42
60	9,25	8,99	8,91
65	7,80	7,47	7,33
70	6,44	6,08	5,97



Figur B.3.1 3000ppm 10wt% salt.

Tabell B.3.2 2000ppm 10wt% salt.

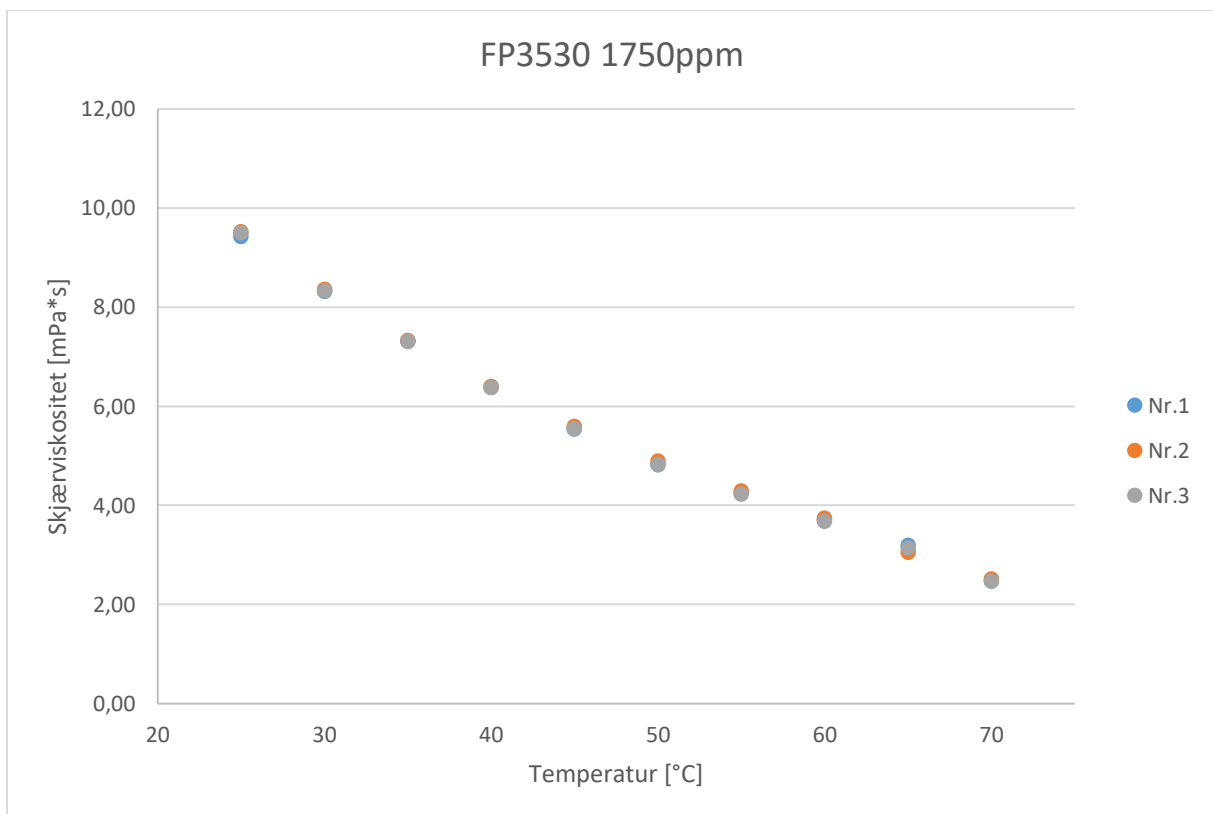
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	11,85	11,43	11,58
30	10,37	9,91	10,11
35	9,10	8,59	8,85
40	8,00	7,42	7,74
45	7,00	6,40	6,74
50	6,14	5,51	5,84
55	5,32	4,74	5,05
60	4,59	4,09	4,34
65	3,90	3,54	3,71
70	3,13	2,98	2,96



Figur B.3.2 2000ppm 10wt% salt.

Tabell B.3.3 1750ppm 10wt% salt.

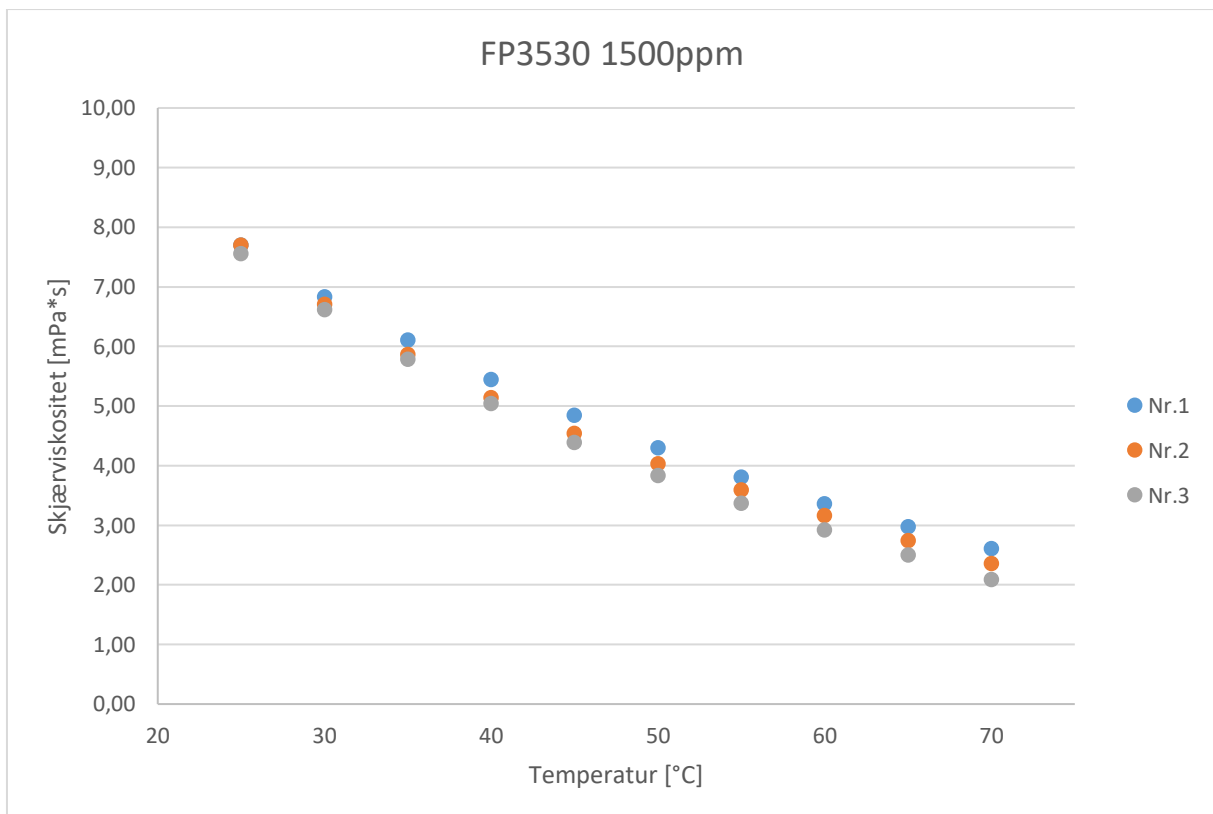
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	9,43	9,52	9,50
30	8,31	8,36	8,33
35	7,31	7,32	7,30
40	6,38	6,40	6,37
45	5,53	5,59	5,55
50	4,81	4,89	4,83
55	4,24	4,28	4,22
60	3,70	3,73	3,67
65	3,19	3,04	3,13
70	2,47	2,51	2,46



Figur B.3.3 1750ppm 10wt% salt.

Tabell B.3.4 1500ppm 10wt% salt.

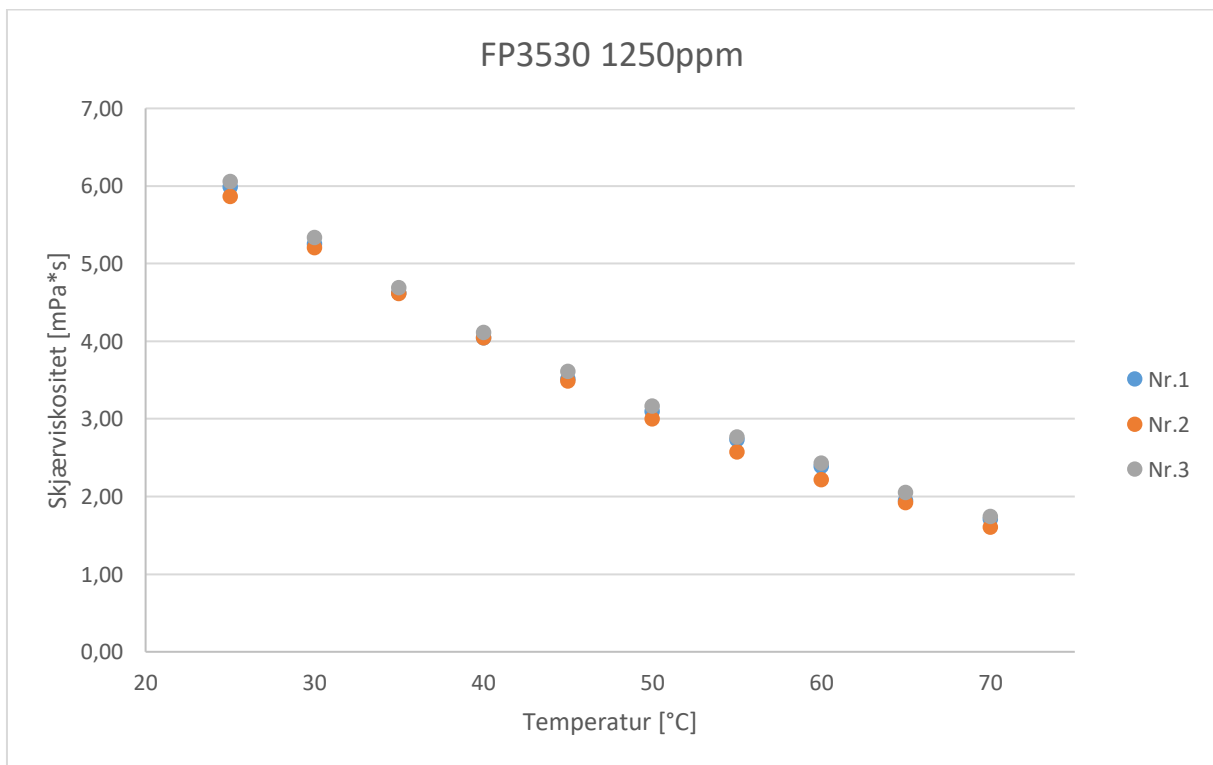
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	7,69	7,69	7,55
30	6,83	6,70	6,61
35	6,10	5,86	5,78
40	5,44	5,14	5,04
45	4,84	4,53	4,38
50	4,29	4,03	3,83
55	3,80	3,59	3,36
60	3,35	3,16	2,91
65	2,97	2,73	2,49
70	2,60	2,35	2,08



Figur B.3.4 1500ppm 10wt% salt.

Tabell B.3.5 1250ppm 10wt% salt.

	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	5,98	5,86	6,05
30	5,25	5,20	5,33
35	4,62	4,61	4,69
40	4,04	4,04	4,11
45	3,51	3,49	3,61
50	3,09	3,00	3,16
55	2,73	2,57	2,76
60	2,39	2,21	2,43
65	1,95	1,92	2,05
70	1,70	1,60	1,74

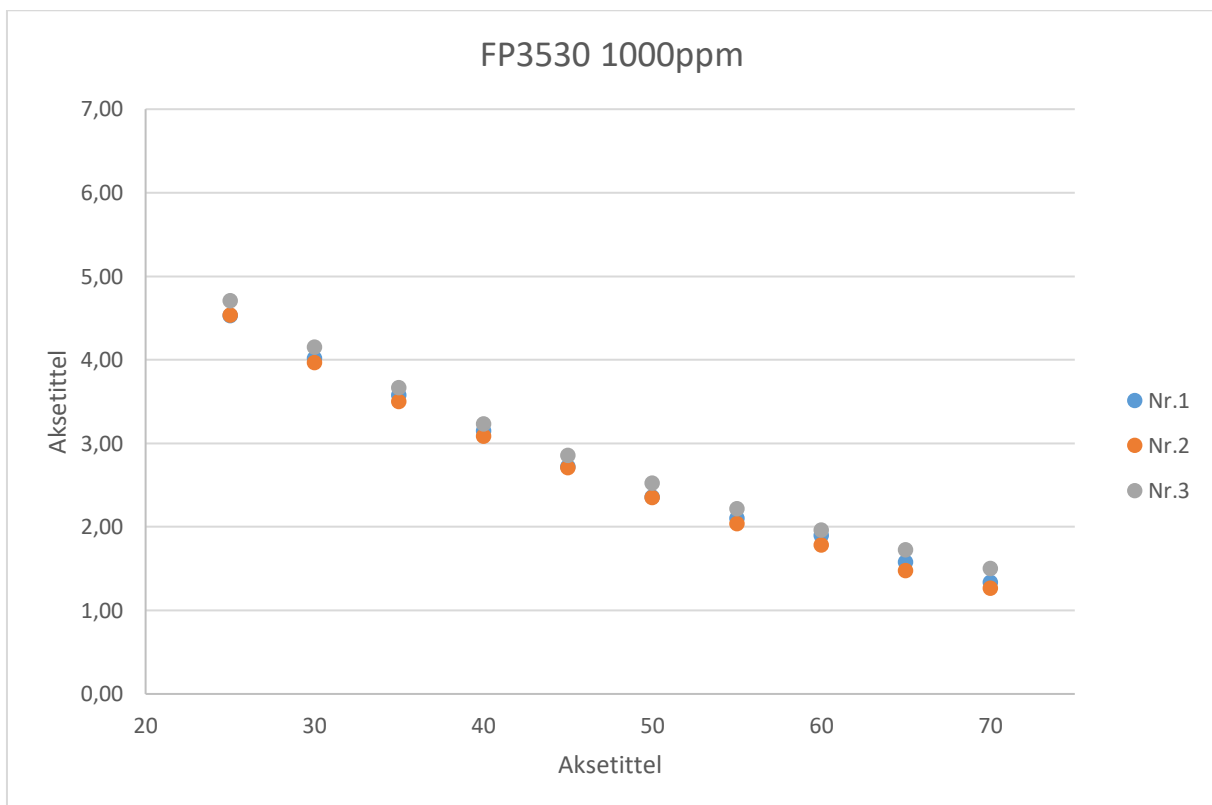


Figur B.3.5 1500ppm 10wt% salt.



Tabell B.3.6 1000ppm 10wt% salt.

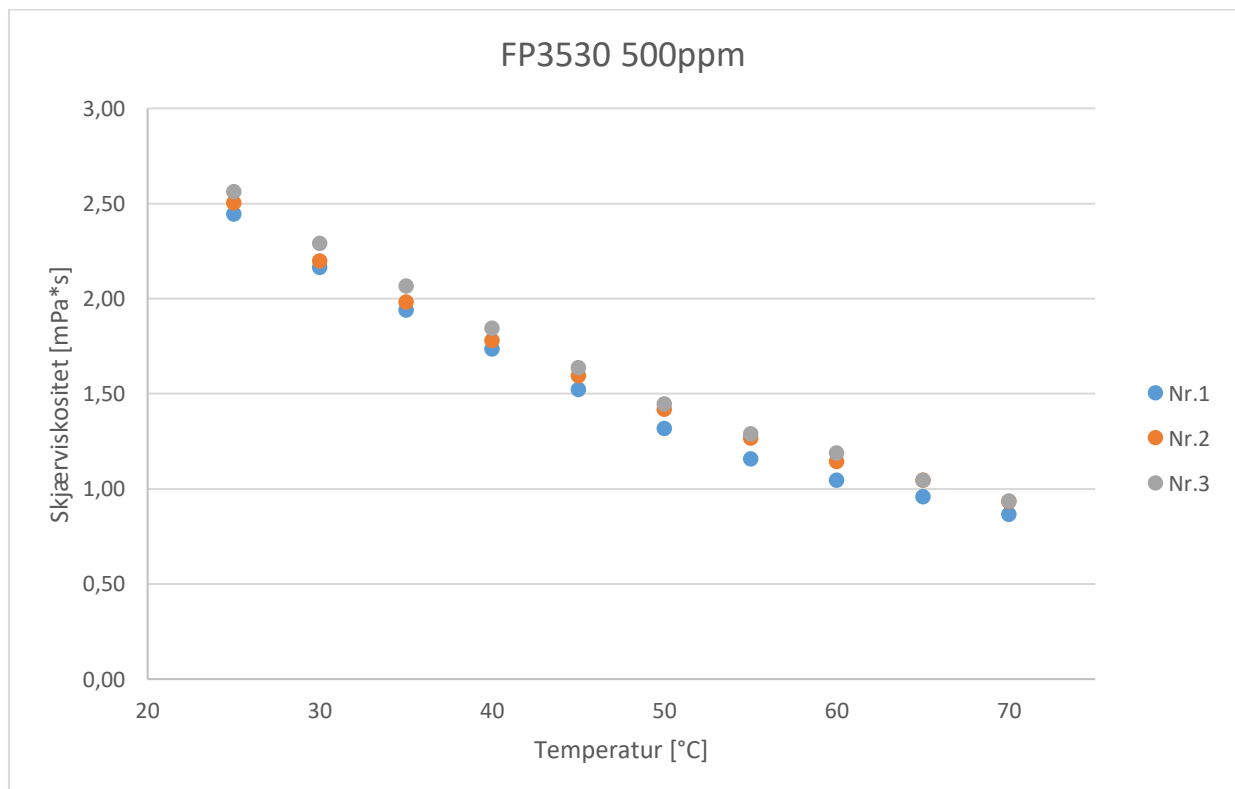
	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	4,53	4,53	4,70
30	4,02	3,96	4,15
35	3,58	3,50	3,66
40	3,14	3,08	3,23
45	2,72	2,70	2,85
50	2,36	2,35	2,52
55	2,10	2,04	2,21
60	1,89	1,78	1,96
65	1,58	1,47	1,72
70	1,34	1,26	1,50



Figur B.3.6 1000ppm 10wt% salt.

Tabell B.3.7 500ppm 10wt% salt.

	Parallell 1	Parallell 2	Parallell 3
[°C]	[mPa*s]	[mPa*s]	[mPa*s]
25	2,44	2,50	2,56
30	2,16	2,20	2,29
35	1,94	1,98	2,06
40	1,73	1,78	1,84
45	1,52	1,59	1,64
50	1,32	1,42	1,44
55	1,16	1,27	1,29
60	1,04	1,14	1,19
65	0,96	1,04	1,05
70	0,87	0,93	0,94



Figur B.3.7 500ppm 10wt% salt.

