

盐刺激响应疏水缔合聚合物溶液的流变性能

刘永^{1,2}, 王磊^{1,2*}, 刘利锋³, 苗林⁴, 赖小娟^{1,2},
文新^{1,2}, 范美玲^{1,2}, 刘贵茹^{1,2}

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院, 陕西 西安 710021; 2. 陕西科技大学 化学与化工学院 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 中国石油长庆油田分公司 油气工艺研究院, 陕西 西安 710021; 4. 西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710021)

摘要: 以丙烯酰胺、十八烷基二甲基烯丙基氯化铵和异构十烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯 (ECY) 为原料, 通过水溶液聚合反应合成了一种抗盐疏水缔合聚合物 (HLMY)。通过表观黏度、荧光光谱、SEM 和流变性能测试考察了 HLMY 在水溶液中的自组装缔合性能以及盐和温度对 HLMY 缔合行为的影响。结果表明, HLMY 的临界缔合质量分数为 0.30%~0.35%。盐的加入增强了拟空间网络结构, 同时, HLMY 分子在 NaCl 溶液中比在 CaCl₂ 溶液中聚集得更紧密。在 90、120 和 180 °C, 170 s⁻¹ 下, 将质量分数为 0.6% 的 HLMY 溶液 (以质量分数为 5% NaCl 水溶液为溶剂) 剪切时间 < 500 s 时, 表观黏度随温度的升高而增加, 说明 HLMY 在 NaCl 中具有优异的盐增稠能力, 继续剪切 2500 s 后, 表观黏度仍 > 50 mPa·s。弹性模量 (*G'*) 随 HLMY 质量分数的增加而增大, 体系的弹性增大, 形成密集的拟空间网络结构。

关键词: 疏水缔合效应; 盐增稠; 刺激响应; 协同效应; 黏弹性; 油田化学品

中图分类号: TE357 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 07-1486-09

Rheological properties of hydrophobic associating polymer solutions in response to salt stimulation

LIU Yong^{1,2}, WANG Lei^{1,2*}, LIU Lifeng³, MIAO Lin⁴, LAI Xiaojuan^{1,2},
WEN Xin^{1,2}, FAN Meiling^{1,2}, LIU Guiru^{1,2}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Research Institute of Petroleum Technology, Petrochina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: A novel salt-resistant hydrophobic associating polymer (HLMY) was synthesized via aqueous solution polymerization of acrylamide (ECY), octadecyldimethylpropyl ammonium chloride and iso-decane polyoxyethylene ether acrylate. The self-association properties as well the effects of salt and temperature on the association behavior of HLMY were investigated by apparent viscosity, fluorescence, SEM and rheological properties tests. The results showed that the critical association mass fraction of HLMY was about 0.30%~0.35%. Meanwhile, salt addition enhanced the quasi-spatial network structure with more close clustering of HLMY molecules in NaCl solution than in CaCl₂ solution. Moreover, it was found that the apparent viscosity of HLMY with a mass fraction of 0.6% in 5% NaCl solution increased with the increment of temperature from 90 to 180 °C at the conditions of shear time < 500 s and shear rate at 170 s⁻¹, indicating excellent salt thickening ability of HLMY in NaCl. The apparent viscosity still remained larger than 50 mPa·s when shear time elongated to 2500 s. The elastic modulus (*G'*) increased with the increase of HLMY

收稿日期: 2022-01-28; 定用日期: 2022-04-12; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220106

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2021GY-142); 陕西省国际科技合作项目 (2020KW-025); 西安市科技计划项目 (2020KJRC0004); 陕西省教育厅项目 (21JC005)

作者简介: 刘永 (1995—), 男, 硕士生, E-mail: 3093913285@qq.com。联系人: 王磊 (1981—) 男, 教授, E-mail: 346341247@qq.com。

mass fraction, and the elasticity of the system increased, forming a dense quasi-spatial network structure.

Key words: hydrophobic association effect; salt thickening; stimulus response; synergistic effect; viscoelasticity; oil field chemicals

随着高渗透储层的储油量逐渐减少,低渗透和超低渗透储层的非常规油气资源开发已成为接替石油工业常规油气能源、支撑油气革命的重要力量。但非常规油气资源所处的地质特征复杂,大部分是通过压裂技术开发的^[1-3],因此,对压裂液的性能提出了更高的要求,如对地层伤害小、耐高温耐盐、地层适应性强、环境友好等^[4]。

目前,天然植物胶压裂液、清洁压裂液和合成聚合物压裂液已被广泛用作水力压裂液。天然植物胶压裂液具有良好的增稠性、生物降解性和生物相容性,但作为压裂液时耐温性差、对储层伤害大^[5-6];清洁压裂液是低分子表面活性剂,具有易制备、摩阻低、残渣少和携砂性强^[6-11]等优点,但成本高、耐高温耐盐性差;合成聚合物压裂液具有增稠能力强、破胶性能好、热稳定性好等特点,可根据不同的要求灵活设计,因此,被广泛使用^[12-18]。ZHU等^[19]开发了一种疏水缔合聚合物,其在质量浓度为10 g/L NaCl水溶液中质量分数为0.15%时黏度保持率为50%;MAO等^[20]在高盐度(5000 mg/L Ca²⁺/3000 mg/L Mg²⁺)条件下,将质量分数为0.6%聚合物在120 °C、170 s⁻¹下剪切2 h后保持高黏度(50 mPa·s/70 mPa·s);QUAN等^[21]以质量分数为5%的CaCl₂和质量分数为10%的NaCl水溶液为溶剂配成质量分数为0.5%的聚合物溶液在100 °C、170 s⁻¹下剪切0.5 h后黏度仍保持55 mPa·s左右。

本文通过对聚合物的分子结构进行优化,改善其耐盐性。采用自由基水溶液聚合法,以亲水性丙烯酰胺为分子骨架,十八烷基二甲基烯丙基氯化铵(ODAAC)为阳离子疏水性单体,再引入自制抗盐性非离子功能单体异构十烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯(ECY),制备一种在盐水中溶解速度快,缔合作用强的疏水缔合聚合物(HLMY),并测定其耐高温耐盐性能,以期用于高含盐压裂返排液的开发,同时研究了HLMY在金属盐离子溶液中的自组装行为和机理。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

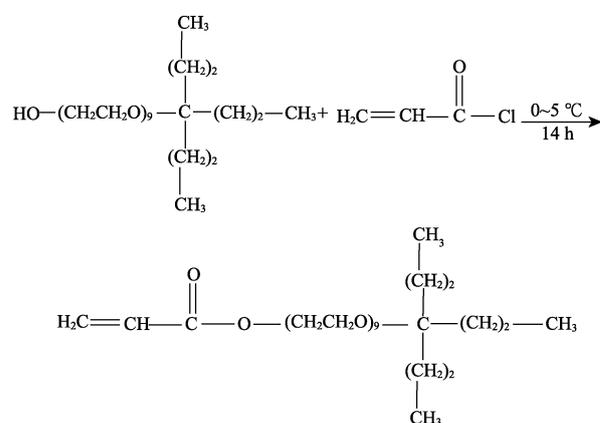
丙烯酰胺(AM),工业品,河南铭之鑫化工产品有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,无锡市亚泰化工有限公司;抗坏血酸(V_C),分析纯,山东德彦化工有限公司;偶氮二异丁脒盐酸盐(V₅₀),

分析纯,湖北德科化学品有限公司;CaCl₂、NaCl,分析纯,天津市鼎盛鑫化工有限公司;无水乙醇,郑州卓利化工产品有限公司;异构十醇聚氧乙烯醚(AEO-10-9),工业级,江苏省海安石油化工厂;三乙胺,分析纯,上海西陇化工有限公司;二氯甲烷,分析纯,山东天茂化工有限公司;丙烯酰氯,分析纯,淄博沃德化工科技有限公司;偶氮二异丁脒(AIBN),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;十八烷基二甲基烯丙基氯化铵(ODAAC)、部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)、阴离子聚丙烯酰胺(PAM),工业品,陕西长海油田助剂有限公司。

HTD-06BX 充电便携式六速旋转黏度计,青岛恒泰达机电设备有限公司;TY10HAAKE MARS III 流变仪,德国哈克公司;Nicolet iS5 傅里叶变换红外光谱仪,美国热电公司;布鲁克 600 MHz 核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司;Lumina 荧光光谱仪,赛默飞世尔科技公司;S4800 扫描电子显微镜(SEM),中科院仪器厂;RE52CS-2 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂。

1.2 疏水性功能单体 ECY 的制备

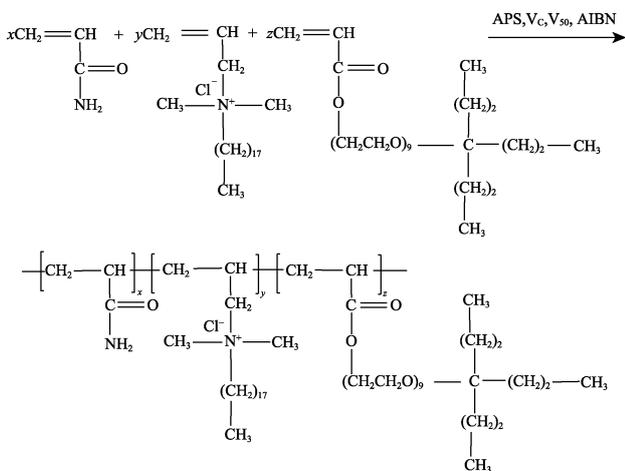
将 91.83 g (0.3 mol) AEO-10-9、35.42 g (0.35 mol) 三乙胺和 250 mL 二氯甲烷依次加入到 500 mL 三口烧瓶中,在冰水浴中放置 0.5 h,待反应体系温度降至 0 °C 以下,将溶有 38.46 g (0.425 mol) 丙烯酰氯的 70 mL 二氯甲烷溶液倒入滴液漏斗,并逐滴加入到三口烧瓶中,在 0~5 °C 下反应 14 h,即得粗产物;反应结束后,抽滤除去多余的盐,旋转蒸发除去溶剂,用乙醚萃取,在室温下真空干燥,得到产物疏水单体 ECY^[21]。合成路线如下所示:



1.3 HLMY 的制备

称取 340 g (4.8 mol) AM、20 g (0.06 mol) ODAAC 和 30 g (0.05 mol) 疏水单体 ECY 溶于 600 g

去离子水，充分搅拌直至单体完全溶解；用 NaOH 水溶液将 pH 调至 7~8 后，将溶液装瓶冷藏，待溶液温度降到 7 °C 以下时，将单体溶液装入反应釜并接通 N₂ 来除去溶液中的 O₂，通 N₂ 30 min 后，加入 0.5 g (0.002 mol) APS、0.2 g (0.001 mol) V_C、0.1 g (0.0004 mol) V₅₀ 和 0.5 g (0.003 mol) AIBN；待溶液起黏时停止通 N₂，密封反应釜，放置于保温套中，每隔 0.5 h 记录体系的温度变化，直至温度升到 60~80 °C 时，视为反应结束。待其冷却至室温后，取出胶块，剪碎，60 °C 下干燥 3 h。粉碎并造粒，即得 HLMY 粉剂。合成路线如下所示：



1.4 HLMY 结构表征与性能测试

1.4.1 FTIR 和 ¹HNMR 测试

采用 KBr 压片法对 HLMY 干粉的分子结构进行 FTIR 表征。使用核磁共振波谱仪测定 HLMY 的 ¹HNMR，D₂O 为溶剂。

1.4.2 荧光性能测试

首先配成不同质量分数的聚合物 HLMY 水溶液，待用。再将 5×10⁻⁵ L 芘溶液 (1×10⁻³ mol/L 乙醇溶液) 移至 50 mL 容量瓶中，边摇动容量瓶边通入 N₂，待瓶内乙醇挥发后。加入配好的聚合物水溶液至刻度线，放在水浴中超声 30 min 后，再通 N₂ 30 min，排除溶液中的 O₂，静置 24 h。用荧光光谱仪测定 HLMY 溶液中芘的荧光光谱，测试温度为 25 °C，荧光激发波长为 335 nm，扫描范围 350~450 nm^[22]。

1.4.3 耐盐性能测试

以不同质量分数 CaCl₂、NaCl 水溶液为溶剂，配制质量分数分别为 0.2%、0.4%、0.6% 的聚合物 HLMY 溶液 (标记为 HLMY-0.2~0.6，下同)，使用六速黏度计测定在 30 °C、170 s⁻¹ 条件下 HLMY 溶液的表现黏度。

1.4.4 SEM 测试

分别以清水、质量分数为 5% 的 NaCl 水溶液、

质量分数为 1% 的 CaCl₂ 水溶液为溶剂，制备质量分数为 0.1% 和 0.3% 的聚合物 HLMY 溶液，将溶液放入冷冻机 (-50 °C，48 h) 冷冻干燥后，采用 SEM 观察样品冷冻表面。

1.4.5 黏弹性能测试

分别在清水、质量分数为 1% 的 CaCl₂ 水溶液和质量分数为 5% 的 NaCl 水溶液中，配制质量分数为 0.1%、0.3% 和 0.6% 的聚合物 HLMY 溶液 (标记为 HLMY-0.1~0.6，下同)，采用流变仪测试弹性模量 (G') 与黏性模量 (G'') 随应力和频率的变化关系，测试温度为 30 °C。

1.4.6 流变性能测试

分别在清水、质量分数为 1% 的 CaCl₂ 水溶液和质量分数为 5% 的 NaCl 水溶液中，配制质量分数为 0.6% 的聚合物 HLMY 溶液，在同一搅拌器下充分溶解，在 90、120 和 180 °C 下，用流变仪测定其剪切对流变性能的影响。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

通过 FTIR 对 HLMY 的结构进行了表征，结果如图 1 所示。

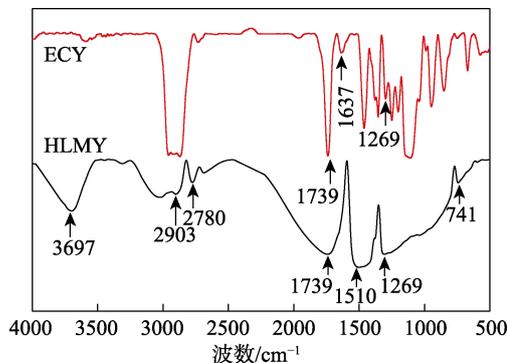


图 1 ECY、HLMY 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of ECY and HLMY

由图 1 可见，ECY 谱图中 1739 cm⁻¹ 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰；1269 cm⁻¹ 处为醚键 C—O—C 键的伸缩振动吸收峰；1637 cm⁻¹ 处为 C=C 键的弯曲振动吸收峰。HLMY 谱图中，3697 cm⁻¹ 处为 HLMY 中 N—H 键的伸缩振动吸收峰；2903 和 2780 cm⁻¹ 处为 —CH₃ 和 —CH₂ 中 C—H 键的伸缩振动吸收峰；1739 cm⁻¹ 处为 C=O 的伸缩振动吸收峰；1510 cm⁻¹ 处为 C—H 键的弯曲振动吸收峰；1269 cm⁻¹ 处为醚键 C—O—C 和 C—N 键的伸缩振动吸收峰；1637 cm⁻¹ 处并没有出现 C=C 键的吸收峰，说明疏水单体 ECY 已聚合，并且在 741 cm⁻¹ 处的吸收峰面积很小，是由聚合物 HLMY 疏水链中的 —(CH₂)₁₇— 引起的。研究表明，合成的疏水缔合聚合物 HLMY 的分

子结构与所设计的吻合较好。

2.2 ¹HNMR 分析

聚合物 HLMY 的 ¹HNMR 如图 2 所示。

由图 2 可知, δ 4.70 为 D₂O 的溶剂峰, δ 1.06(a) 为 —CH₃ 的质子峰, δ 1.17(b) 为 ODAAC 中 —(CH₂)₁₇— 的质子峰, δ 1.53(c) 为 ECY 中 —CH₂— 的质子峰, δ 1.60~1.66(d) 和 δ 2.06~2.15(e) 为 —CH₂—CH— 的质子峰, δ 3.22(g) 为季铵盐上 —CH₃ 的质子峰, δ 3.46~3.57(h) 为 ECY 中 —CH₂CH₂O— 的质子峰, δ 1.60~1.66(d) 和 δ 2.16~2.28(f) 为 ECY 中 —CH₂—CH— 的质子峰。结果表明, 合成的疏水缔合聚合物 HLMY 与所设计的相吻合。

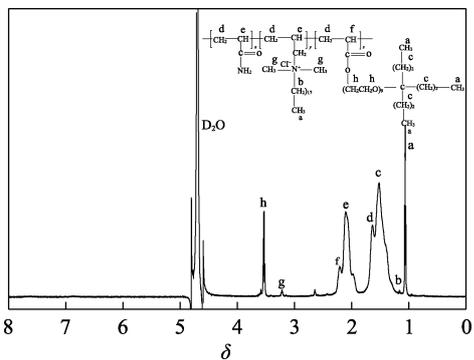


图 2 HLMY 的 ¹HNMR 谱图
Fig. 2 ¹HNMR spectrum of HLMY

2.3 HLMY 临界缔合质量分数的测定

图 3 是聚合物 HLMY 质量分数对表观黏度的影响。

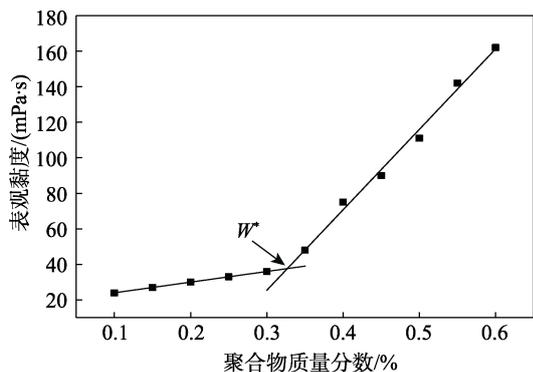


图 3 质量分数对 HLMY 溶液表观黏度的影响
Fig. 3 Effect of mass fraction on apparent viscosity of HLMY solution

由图 3 可知, 低质量分数 HLMY 溶液的表观黏度随着 HLMY 溶液质量分数的增加而缓慢增大; 当 HLMY 溶液质量分数达到一定值时, 其表观黏度急剧上升。其质量分数-黏度曲线出现一个转折点, 即临界缔合质量分数 (W^*), 表明加入 ECY 疏水单体在溶液中存在缔合, 这是因为 HLMY 的自聚集行为由分子内缔合向分子间缔合转变。当 HLMY 质量分数高于 0.32% 后, HLMY 分子的自聚集行为由分子

间疏水缔合主导, 形成拟空间网络结构, 增大了分子线团流体力学体积, 表现出表观黏度增大。

疏水缔合聚合物自发形成胶束和小的疏水微区, 可溶解芘, 作为荧光探针反映疏水缔合效应的强度。荧光光谱中, 373 nm 处荧光强度 (I_1) 与 391 nm 处荧光强度 (I_3) 的比值为 I_1/I_3 , 比值取决于周围环境的极性。当周围环境的极性越强时, I_1/I_3 值越高; 反之, 一旦聚合物分子形成明显的动态物理交联网络, I_1/I_3 值将明显降低^[21]。图 4 为芘在不同质量分数聚合物 HLMY 溶液的荧光光谱图。图 5 为不同质量分数 HLMY 溶液的 I_1/I_3 变化。

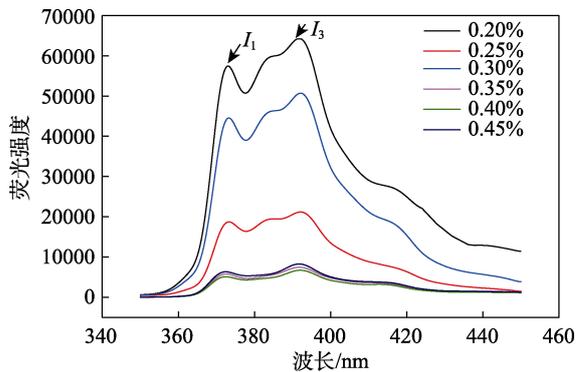


图 4 芘在不同质量分数 HLMY 溶液中的荧光光谱图
Fig. 4 Fluorescence spectra of pyrene in HLMY solutions with different mass fractions

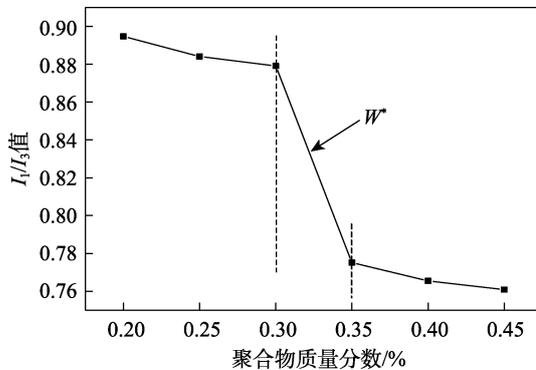


图 5 不同质量分数 HLMY 溶液 I_1/I_3 的比值
Fig. 5 Ratio of I_1/I_3 of HLMY solutions with different mass fractions

由图 4 可见, 芘在不同质量分数聚合物 HLMY 溶液均在 373 和 391 nm 两处出现峰值。当聚合物 HLMY 溶液质量分数的逐渐增加时, I_1/I_3 值逐渐降低。由图 5 可见, 当 HLMY 质量分数 > 0.30% 后时, I_1/I_3 值突然下降, 说明当 HLMY 质量分数超过 0.30% 后, 聚合物分子形成大量疏水区域, 芘探针周围环境的极性减弱。因此, 通过表观黏度和荧光光谱测定 HLMY 的 W^* 为 0.30%~0.35%

2.4 耐盐性能

聚合物 HLMY 溶液在不同质量分数 NaCl 和 CaCl₂ 溶液中的表观黏度, 见图 6。

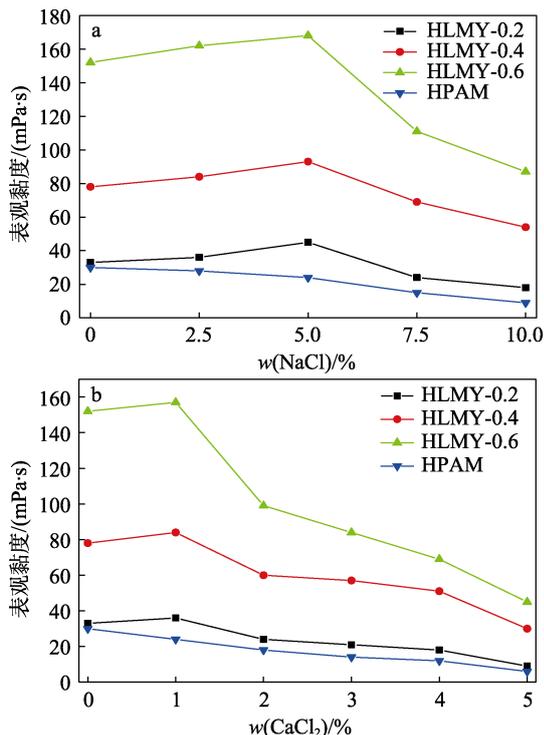


图 6 不同质量分数 NaCl (a) 和 CaCl₂ (b) 溶液对 HLMY 溶液表观黏度的影响

Fig. 6 Effects of different mass fractions of NaCl (a) and CaCl₂ (b) on apparent viscosity of HLMY solutions

由图 6 可知,HPAM 的表观黏度因 NaCl 及 CaCl₂ 质量分数升高而降低,这是由于 HPAM 属于阴离子聚合物,受到盐离子与聚合物带电基团之间的相互作用,聚合物的线性黏度降低。引入的 ECY 疏水单体可抵抗无机盐的静电屏蔽作用,同时盐的电荷作用可使两种疏水单体发生增溶作用,增大疏水微区体积,因此,在一定盐含量下,随 NaCl 和 CaCl₂ 质量分数的增加,聚合物 HLMY 表观黏度呈逐渐上升趋势;当盐质量分数继续增大时,离子的静电屏蔽作用加剧,使分子主链发生卷曲,同时减弱了疏水单体间的增溶效应,聚合物表观黏度开始逐渐降低。在 $w(\text{NaCl}) \leq 5\%$ 时,聚合物在盐离子作用下黏度逐渐增大。这是因为 NaCl 的极性很强,聚合物分子线团体积增大,表观黏度随之增加。在 $w(\text{NaCl}) > 5\%$ 后,由于 Na⁺ 含量的增加,静电屏蔽作用增强,流体力学体积减少,黏度随之降低。由图 6b 可知,在 $w(\text{CaCl}_2) \leq 1\%$ 时,聚合物在盐离子作用下黏度逐渐增大;在 $w(\text{CaCl}_2) > 1\%$ 后,由于 Ca²⁺ 含量的增加,电荷密度增强,电荷压缩聚合物分子,导致分子链卷曲,黏度随之降低。

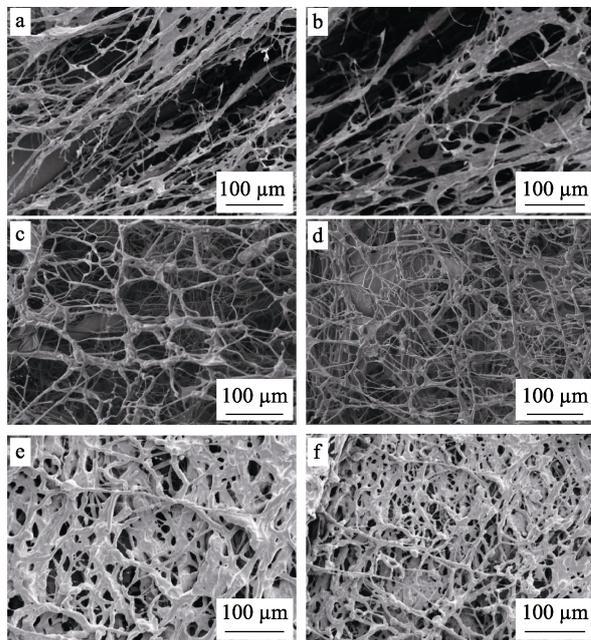
由于引入的 ECY 功能化聚醚结构的特殊性,以及水溶液中氢键、疏水缔合和静电力的协同作用,聚合物 HLMY 的耐盐性优于 HPAM。ECY 的引入增强了聚合物分子链之间的相互作用,使分子结构

更加稳定。这使得聚合物能够在高浓度无机盐溶液中保持高黏度。

2.5 SEM 分析

图 7 为聚合物 HLMY 的 SEM 图。

由图 7 可以看出,在清水中,HLMY 分子聚集态较为舒展,分布均匀,形成拟空间网络结构;在盐水中,分子聚集得更加紧密,增强了拟空间网络结构,盐的静电屏蔽作用使分子链部分发生卷曲^[23]。甚至在 NaCl 溶液中比在 CaCl₂ 溶液中聚集得更紧密。同时疏水单体间发生协同效应,缔合胶束发生增溶,分子间结构强度变大,使聚合物抗盐性能有所提升。HLMY 分子在 NaCl 溶液中比在 CaCl₂ 溶液中聚集得更紧密。



a—0.1% HLMY(清水); b—0.3% HLMY(清水); c—0.1% HLMY (质量分数 5% NaCl 水溶液); d—0.3% HLMY (质量分数 5% NaCl 水溶液); e—0.1% HLMY (质量分数 1% CaCl₂ 水溶液); f—0.3% HLMY (质量分数 1% CaCl₂ 水溶液)

图 7 不同质量分数 HLMY 溶液的 SEM 图

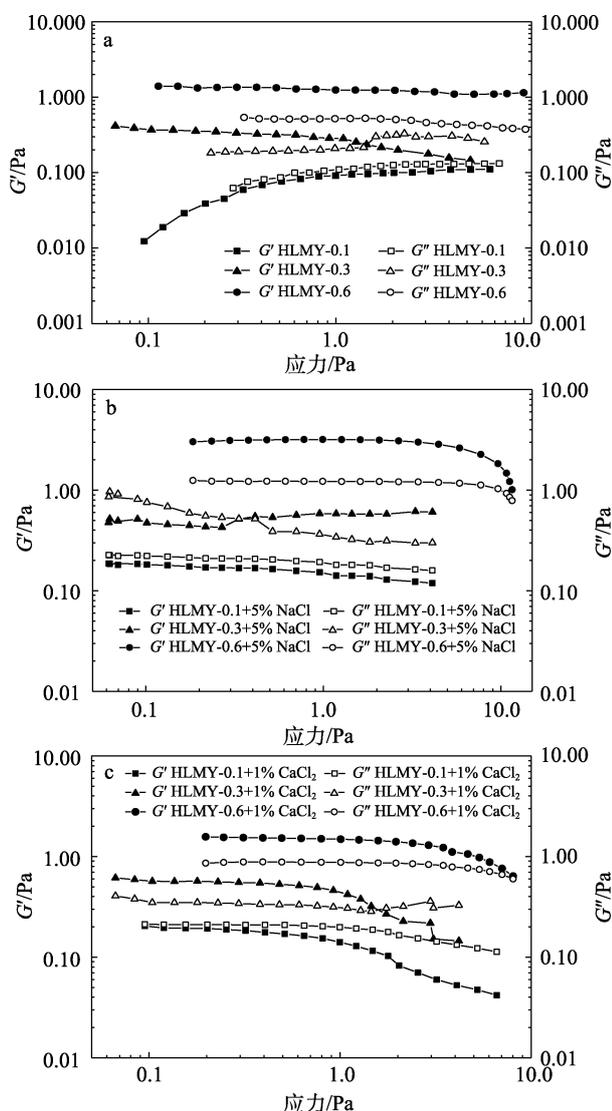
Fig.7 SEM images of HLMY solutions with different mass fractions

2.6 黏弹性能

在清水、质量分数为 5% NaCl 水溶液和质量分数为 1% CaCl₂ 水溶液中,分别配制质量分数为 0.1%、0.3% 和 0.6% 的聚合物 HLMY 溶液,测试其 G' 与 G'' 随应力与频率的变化曲线,结果见图 8、9。

由图 8 可知,在 0~10 Pa 的应力扫描范围内,当 HLMY 质量分数为 0.1% 时, G' < G'', 且没有良好的线性平台区,此时聚合物以黏性为主,聚合物分子主要表现为分子内缔合;当 HLMY 质量分数为

0.3%时, 在低剪切应力时, 表现出线性平台区, 随着剪切应力的增大, 平台区消失, 说明聚合物分子间缔合不稳定, 高剪切会破坏缔合结构, 导致缔合结构发生变化; 当 HLMY 质量分数为 0.6%时, $G' > G''$, 出现线性平台区, 缔合作用较强, 可抵抗较强的外界剪切作用, 此时以弹性为主, 聚合物分子主要表现为分子间缔合, 并且盐的作用使聚合物的剪切线性平台区更稳定, 在高剪切应力下, 体系不会发生屈服。同时, G' 随 HLMY 质量分数的增加而增大, 体系的弹性增大, 形成密集的拟空间网络结构。因此, 选定了线性平台区的应力值为 0.5 Pa, 并对 HLMY 进行频率扫描测试, 结果见图 9。



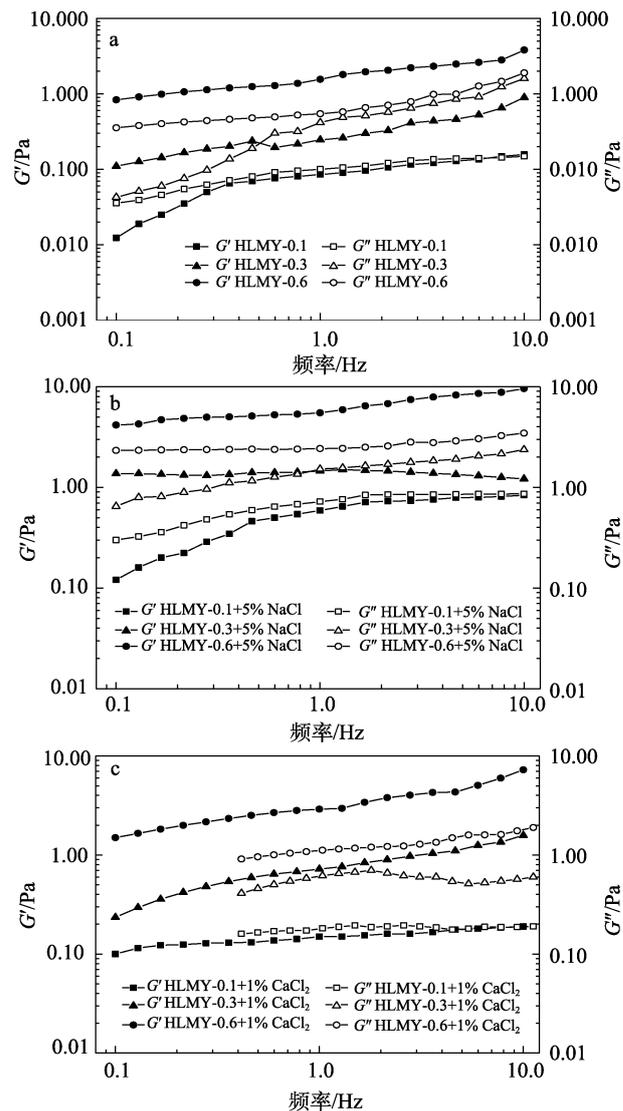
a—清水; b—质量分数 5% NaCl 水溶液; c—质量分数 1% CaCl₂ 水溶液

图 8 G' 与 G'' 随应力的变化曲线

Fig. 8 G' and G'' varying with stress and frequency

由图 9 可见, 在 0.1~10 Hz 的扫描频率范围内, 聚合物的 G' 和 G'' 均随频率的增加而增加, 这是由于

在低频条件下, 聚合物 HLMY 分子链间处于松弛状态, 分子间缔合作用较弱, 大部分能量通过黏性流动来释放, 随着频率的增加, 一部分分子内缔合打开, 形成分子间缔合, 分子间缠绕点增加, 形成类交联状态, 导致体系的拟空间网络结构增强, G' 逐渐升高。在相同条件下, 盐溶液中的 G' 和 G'' 均大于清水, 这是由于盐的电荷刺激聚合物 HLMY 的疏水胶束微区, 使疏水单体发生增溶作用, 在溶液中, 胶束聚集更加紧密, 黏弹性更高。



a—清水; b—质量分数 5% NaCl 水溶液; c—质量分数 1% CaCl₂ 水溶液

图 9 扫描频率对 HLMY 黏弹性的影响

Fig. 9 Effect of scanning frequency on viscoelasticity of HLMY

2.7 耐温耐剪切性能

图 10 为质量分数为 0.6% 的 HLMY 水溶液在 90、120 和 180 °C, 170 s⁻¹ 下的耐温耐剪切性能。

由图 10 可知, 在升温阶段, 剪切黏度随着温度

的升高而逐渐降低,这是由于温度升高加剧了分子的热运动,疏水缔合作用处于混乱状态;当温度与剪切速率达到稳定时,分子间缔合打开并处于动态平衡,此时体系黏度也处于稳定状态。当体系温度分别升至 90、120 和 180 °C 时, HLMY 水溶液经过剪切之后,黏度基本保持不变,最终表观黏度分别为 111.35、66.14 和 53.11 mPa·s。

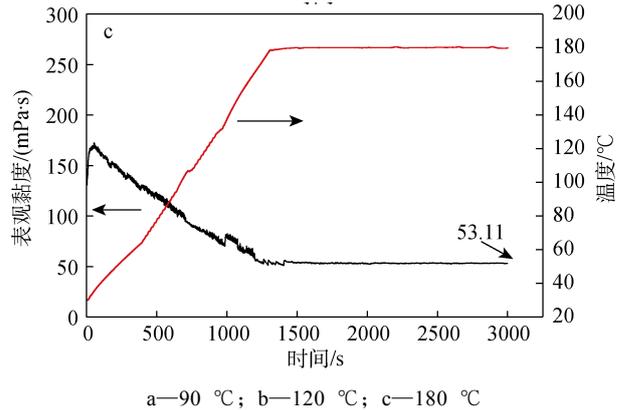
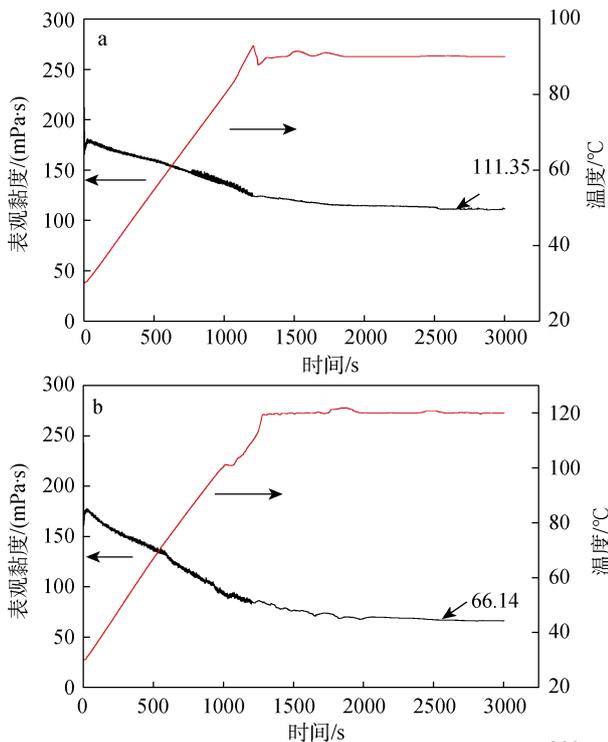
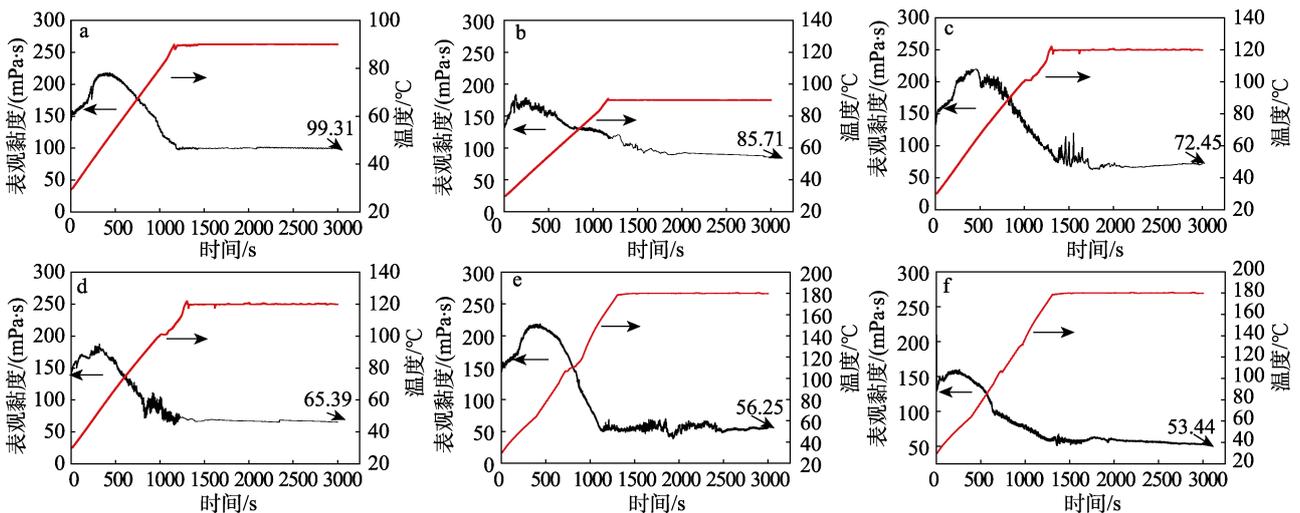


图 10 170 s⁻¹下质量分数为 0.6% 的 HLMY 水溶液表观黏度与热剪切之间的关系

Fig. 10 Relationship between apparent viscosity of HLMY aqueous solution with 0.6% mass fraction and thermal shear at 170 s⁻¹

这归因于:一方面,聚合物分子间的热运动使聚合物分子间的缔合交联效应处于一个动态平衡中,相比稳态条件,体系黏度降低;另一方面,在一定范围内升高温度可以增强疏水缔合强度,会增加溶液的表观黏度。由于 ECY 疏水单体的引入,使聚合物 HLMY 自身具有优异的耐温耐剪切性能。

分别在 90、120 和 180 °C, 170 s⁻¹下,测定盐溶液对质量分数 0.6% 的聚合物 HLMY 溶液(分别以质量分数为 1% 的 CaCl₂ 水溶液和质量分数为 5% 的 NaCl 水溶液为溶剂)流变性能的影响,结果见图 11。



a—90 °C, 质量分数为 5% NaCl 水溶液; b—90 °C, 质量分数为 1% CaCl₂ 水溶液; c—120 °C, 质量分数为 5% NaCl 水溶液; d—120 °C, 质量分数为 1% CaCl₂ 水溶液; e—180 °C, 质量分数为 5% NaCl 水溶液; f—180 °C, 质量分数为 1% CaCl₂ 水溶液

图 11 170 s⁻¹下, 质量分数 0.6% 的 HLMY 盐溶液黏度与热剪切之间的关系

Fig. 11 Relationship between apparent viscosity of HLMY salt solutions with 0.6% mass fraction and thermal shear at 170 s⁻¹

由图 11a、b 可以看出,在 90 °C、170 s⁻¹下,质量分数为 5% 的 NaCl 和质量分数为 1% 的 CaCl₂

水溶液中 HLMY 的最终表观黏度分别保持在 99.31 和 85.71 mPa·s,具有优异的耐温耐剪切性能。

此外, HLMY 在质量分数为 5% 的 NaCl 水溶液中剪切时间 < 500 s 时, 表观黏度随着温度的升高而增加, 具有优异的盐增稠能力; 而 HLMY 在质量分数为 1% 的 CaCl₂ 溶液中剪切时间 < 500 s 时, 黏度随着温度的升高增幅并不大; 这是由于一价盐离子 (Na⁺) 的引入不仅可使 HLMY 溶液产生反电解质效应, 还可通过与周围疏水单体 ECY 中的聚醚基团形成离子相互作用来显著增加聚合物 HLMY 的流体力学体积和溶液的极性, 从而影响聚合物溶液的自聚集行为。由图 11c、d 可以看出, 在 120 °C、170 s⁻¹ 下, HLMY 在质量分数为 1% 的 CaCl₂ 和质量分数为 5% 的 NaCl 水溶液中的最终表观黏度分别保持在 65.39 和 72.45 mPa·s。由图 11e、f 可以看出, 在 180 °C、170 s⁻¹ 下, HLMY 在质量分数为 1% 的 CaCl₂ 和质量分数为 5% 的 NaCl 水溶液中的最终表观黏度仍 > 50 mPa·s。因此, 聚合物 HLMY 在质量分数为 5% 的 NaCl 溶液中要比在质量分数为 1% 的 CaCl₂ 溶液中具有更优的耐盐、耐温耐剪切性能。

为了进一步确定聚合物 HLMY 的耐温耐盐性, 相同条件下, 测定了 PAM 在 90 °C、170 s⁻¹ 下, 质量分数为 5% NaCl 和质量分数为 1% CaCl₂ 水溶液中的流变性能, 结果见图 12。

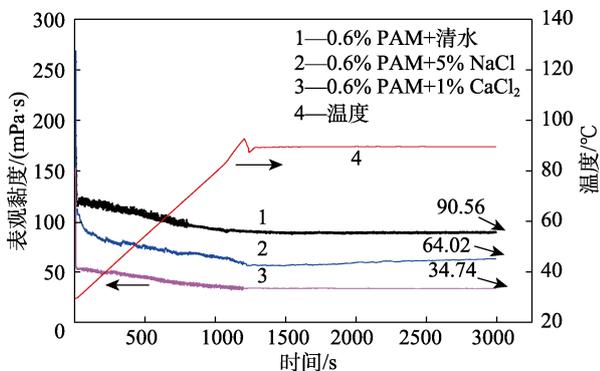


图 12 170 s⁻¹ 下, 质量分数为 0.6% 的 PAM 盐溶液的黏度与热剪切之间的关系

Fig. 12 Relationship between apparent viscosity of PAM salt solutions with 0.6% mass fraction and thermal shear at 170 s⁻¹

由图 12 可看出, 剪切前期 PAM 盐溶液并未出现盐增稠现象, 最终表观黏度均低于 HLMY 盐溶液。综上所述, 聚合物 HLMY 与 PAM 相比, 具有更优异的耐温耐盐性能。

2.8 耐盐机理分析

聚合物 HLMY 的耐盐机理分析见图 13。

由图 13 可以看出, 当加入易溶疏水单体 ECY 后, 疏水基团数量增多, 疏水链之间缔合作用增强, 更易形成超分子结构, 使聚合物 HLMY 的流体力学体积显著增加。其次, ECY 的聚氧乙烯基团与金属

盐离子发生络合反应, 即氧乙烯基上氧原子的孤对电子被金属盐离子填入空轨道。在盐水中, 多分子聚集通过络合作用促进聚合物溶液的生成, 从而提高了盐离子抗性, 增强了基团的极性和聚醚的疏水性。此外, 聚合物主链上的长疏水链的桥联作用类似于桥墩对桥面的支撑, 使得聚合物链刚性增加, 热稳定性增强。由于 ODAAC 与 ECY 的协同作用, 聚合物 HLMY 表现出优异的流变性能和耐盐性能。

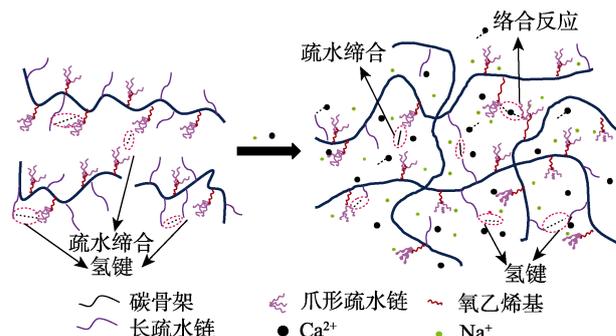


图 13 HLMY 的耐盐机理图

Fig. 13 Diagram of salt tolerance mechanism of HLMY

3 结论

(1) 含有功能化聚醚结构的非离子疏水单体 ECY 的引入, 克服了传统疏水单体的耐盐性差的问题, 由于结构的特殊性, 以及疏水缔合和静电力的协同效应, 聚合物 HLMY 表现出良好的耐盐耐温性, 使得体系能够在高浓度无机盐中获得更高的表观黏度。

(2) 由 SEM 观察到 HLMY 分子在水中呈现无规则的拟空间网络结构, 但在盐水条件下, 分子聚集态更加紧密, 由于静电屏蔽作用和疏水单体间协同增效作用, 缔合胶束发生增溶, 分子间结构强度增大, 聚合物抗盐性能提升。

(3) 黏弹性测试表明, 当聚合物 HLMY 质量分数为 0.1% 时, $G' < G''$, 未出现线性平台区, 以黏性为主; 当 HLMY 质量分数为 0.3% 时, 聚合物 HLMY 从分子内缔合向分子间缔合转变; 当 HLMY 质量分数增至 0.6% 时, $G' > G''$, 出现线性平台区, 以弹性为主。同时, G' 随 HLMY 质量分数的增加而增大, 体系的弹性增大, 形成密集的拟空间网络结构。HLMY 在盐溶液中的 G' 和 G'' 均高于清水, 由于盐的电荷刺激 HLMY 的疏水胶束微区, 使疏水单体发生增溶, 胶束聚集更紧密, 黏弹性更高。

(4) 流变性能测试表明, 在 90、120 和 180 °C, 170 s⁻¹ 下剪切后, 聚合物 HLMY 表观黏度基本保持稳定, 最终表观黏度分别为 111.35、66.14 和 53.11 mPa·s, 表现出良好的流变性能。在 90、120

和 180 °C, 170 s⁻¹ 下剪切后, 聚合物 HLMY 在质量分数为 1% 的 CaCl₂ 和质量分数为 5% 的 NaCl 水溶液中最终表观黏度仍保持在 50 mPa·s 以上, 表现出优异的耐温耐剪切性能。特别是在质量分数为 5% 的 NaCl 溶液中, 当剪切时间 < 500 s 时, 聚合物 HLMY 的表观黏度随着温度的升高而增加, 具有明显的盐增稠行为。因此, 该聚合物具有优异的耐盐性和广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] LIANG X Y, ZHOU F J, LIANG T B, *et al.* Impacts of low harm fracturing fluid on fossil hydrogen energy production in tight reservoirs[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(41): 21195-21204.
- [2] ZHAO S H, SUN Y H, WANG H R, *et al.* Modeling and field-testing of fracturing fluid back-flow after acid fracturing in unconventional reservoirs[J]. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2019, 176(8): 494-501.
- [3] LI D X (李东旭), WANG Y H (王永和), SUN Y (孙雨), *et al.* Evaluation and research on the influence of fracturing fluid on reservoir damage in typical block of Songbei tight oil[J]. *Oil Production Engineering (采油工程)*, 2021, (1): 21-25, 78-79.
- [4] DUAN Z Y (段志英). Research progress on weighted fracturing fluid technology for deep well with high pressure[J]. *Fault-Block Oil & Gas Field (断块油气田)*, 2010, 17(4): 500-502.
- [5] PAN Y (潘一), XIA C (夏晨), YANG S C (杨双春), *et al.* Research progress on high temperature water-based fracturing fluid[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2019, 38(8): 1913-1920.
- [6] CHEN T F (陈腾飞), CHENG F (程芳), CHENG X L (程晓亮), *et al.* Development and application of natural polymer vegetable gum flocculant[J]. *Oil-field Chemistry (油田化学)*, 2019, 36(4): 610-614, 635.
- [7] CUN M, MAO J C, SUN H L, *et al.* Development of a novel temperature-resistant and salt-resistant double-cationic surfactant with "super thick hydration layer" for clean fracturing fluid[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 617: 126306-126319.
- [8] KANG W, MUSHI S J, YANG H, *et al.* Development of smart viscoelastic surfactants and its applications in fracturing fluid: A review[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 190: 107107-107156.
- [9] TIAN J Z, MAO J C, ZHANG W L, *et al.* Salinity- and heat-tolerant VES (viscoelastic surfactant) clean fracturing fluids strengthened by a hydrophobic copolymer with extremely low damage[J]. *ChemistrySelect*, 2021, 6(9): 2126-2143.
- [10] WANG J, WANG S L, LIN W, *et al.* Formula optimization and rheology study of clean fracturing fluid[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 241: 563-569.
- [11] CAO H B (曹华宝), YE A C (叶安臣), YOU L (游龙), *et al.* YLS-03 type clean fracturing fluid performance research[J]. *Papermaking Equipment & Materials (造纸装备及材料)*, 2020, 49(2): 31-32.
- [12] SUN Y D (孙亚东), LI J (李嘉), YU S H (于世虎). Preparation and application of a multifunctional emulsion polymer as fracturing fluid[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2021, 50(4): 325-331.
- [13] LU D L (鲁大丽), CHEN Y (陈勇), ZHANG J (张俊), *et al.* Synthesis and properties of modified polymer fracturing fluid[J]. *Applied Chemistry (应用化学)*, 2018, 35(11): 1295-1300.
- [14] GAO J H (高进浩), ZHANG G H (张光华), ZHAO Y H (赵燕红), *et al.* Synthesis and rheological properties of a salt-resistant hydrophobic association polymer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(9): 1936-1942.
- [15] PU W F, JIANG F, WEI B, *et al.* A gel-like comb micro-block hydrophobic associating polymer: Synthesis, solution property and the sol-gel transition at semi-dilute region[J]. *Macromolecular Research*, 2017, 25(2): 151-157.
- [16] YUE X A (岳湘安), JING Y (景艳), ZHENG Y (郑焰), *et al.* Research on two critical concentrations behavior of a hydrophobic associating copolymer[J]. *Chemistry (化学通报)*, 2005, (10): 793-796.
- [17] YU J, GOU S H, LI Q, *et al.* A graft-modification of chitosan with twin-tail hydrophobic association polymer for enhance oil recovery[J]. *Chemical Physics Letters*, 2020, 763: 138164-138189.
- [18] ZHENG C C, HUANG Z Y. Self-assembly and regulation of hydrophobic associating polyacrylamide with excellent solubility prepared by aqueous two-phase polymerization[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 555: 621-629.
- [19] ZHU Z, KANG W, SARSENBEKULY B, *et al.* Preparation and solution performance for the amphiphilic polymers with different hydrophobic groups[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(20): 44744-44753.
- [20] MAO J C, TAN H Z, YANG B, *et al.* Novel hydrophobic associating polymer with good salt tolerance[J]. *Polymers*, 2018, 10(8): 849-868.
- [21] QUAN H P, TIAN H Y, HUANG Z Y, *et al.* Salt stimulus response of a carboxyl betaine amphoteric hydrophobic associative polyacrylamide[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, 90: 1193-1201.
- [22] GENG T M. Synthesis and properties of hydrophobically associating water-soluble polymers P(AM/NaAA/DiACl₂)[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2011, 40(9): 1599-1602.
- [23] GAO J H, ZHANG G H, WANG L, *et al.* Rheological properties of an ultra-high salt hydrophobic associated polymer as a fracturing fluid system[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(27): 15246-15256.