

利安隆是一家全球领先的生物化学平台型公司，公司秉承以创新驱动发展的经营理念，通过全球化布局实现生产与运营的高效协同，聚焦化学和生物领域前瞻、高效、成熟的新技术，为客户提供高品质的产品和服务，做细分行业的领导者。

为实现百年利安隆品牌的愿景，公司规划布局了第一生命曲线——高分子材料抗老化业务、第二生命曲线——润滑油添加剂业务、第三生命曲线——生命科学业务，基于三条业务曲线扎实的基本盘，公司持续扩展新业务的管理能力、实体经济运营能力和全球营销能力，我们又拓展布局了新兴业务——聚酰亚胺 (PI) 等新材料领域，持续推动公司高质量发展。

利安隆坚持以“客户至上、奋斗为本，创新驱动、追求卓越，简单高效、开放包容”的核心价值观，践行“用化学和生物创造多彩生活”的企业使命，力争成为客户信赖、员工自豪、社会尊重、可持续发展的世界一流企业。



天津汉沽基地 TIANJIN HANGU



宁夏中卫基地 NINGXIA ZHONGWEI



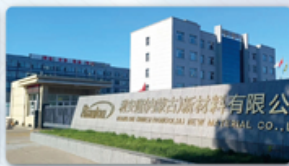
浙江常山基地 ZHEJIANG CHANGSHAN



河北衡水基地 HEBEI HENGSHUI



广东珠海基地 GUANGDONG ZHUHAI



内蒙古赤峰基地 NEIMENGGU CHIFENG



辽宁锦州基地 LIAONING JINZHOU

全球认证



全球客户

通过近三十年的积累和发展，公司客户遍及全球，几乎涵盖所有高分子材料及各个应用领域全球著名的高分子材料公司。



全球化工50强



TFS 57家



全球涂料10强

天津利安隆新材料股份有限公司

地址:天津华苑产业区开华道20号智慧山西塔20层 邮编:300384

电话:022-83718769

邮箱:market@rianlon.com

公司网址:www.rianlon.com



疏水缔合聚合物压裂增稠剂的研究进展

于斌, 潘一, 杨双春, 王博

(辽宁石油化工大学 石油天然气工程学院, 辽宁 抚顺 113001)

摘要: 疏水缔合聚合物压裂增稠剂合成原料来源广泛、成本可控、对环境友好, 具有独特的两亲结构, 比天然产物增稠剂和普通合成聚合物增稠剂具有更加优异的耐温、耐盐及耐剪切性能, 已成为开发非常规油气藏的重要化学品之一。该文首先简述了疏水缔合聚合物压裂增稠剂的合成方法, 介绍了疏水缔合聚合物压裂增稠剂的增稠机理和影响因素; 然后, 综述了基于不同疏水单体(长链烷基型、季铵盐型、烷基聚醚型、季尾型、双取代型和复合型)结构分类的疏水缔合聚合物压裂增稠剂的性能特征、作用机制及“压裂驱油(气)一体化”等应用方式; 最后, 对疏水缔合聚合物压裂增稠剂的发展进行了展望, 指出应进行精细优化重组及协同构筑, 从新的维度优化体系性能, 推动此研究领域向着协同创新及一体化建设的方向发展。

关键词: 疏水缔合聚合物; 压裂增稠剂; 增稠机理; 结构分类; 压裂驱油(气)一体化

中图分类号: TE39 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2025)08-1684-12

Research progress on hydrophobic associative polymer fracturing thickeners

YU Bin, PAN Yi, YANG Shuangchun, WANG Bo

(College of Petroleum Engineering, Liaoning Petrochemical University, Fushun 113001, Liaoning, China)

Abstract: Hydrophobic associative polymer fracturing thickeners have become one of the important chemicals for the development of unconventional oil and gas reservoirs due to their rich raw material sources, controllable costs, environmental friendliness, unique amphiphilic structures, as well as better temperature, salt, and shear resistance than natural product thickeners and ordinary synthetic polymer thickeners. In this review, the synthesis methods of hydrophobic associative polymer fracturing thickeners were described, followed by introduction on the thickening mechanism and the influencing factors. The performance characteristics, action mechanism, and application methods for integrated fracturing and oil (gas) displacement of hydrophobic associative polymer fracturing thickeners based on the structural classification of different hydrophobic monomers (long-chain alkyl type, quaternary ammonium salt type, alkyl polyether type, twin tail type, double substituted type, and composite type) were reviewed. Finally, the development directions of hydrophobic associative polymer fracturing thickeners was discussed, and it was pointed out that fine optimization, recombination, and collaborative construction should be carried out to optimize system performance from a new dimension, promoting the development of this research field towards collaborative innovation and integrated construction.

Key words: hydrophobic associative polymers; fracturing thickeners; thickening mechanisms; structural classification; integrated fracturing and oil (gas) displacement

目前, 中国非常规油气产量已占油气总产量的 20% 以上, 并呈逐年递增态势^[1]。油气行业已将目光投向低渗透和超低渗透油藏、致密油气、页岩油气、煤层气等非常规油气资源的开发和利用上^[2]。为了在

非常规油气资源储层基质中顺利进行油气的驱替, 需要大力发展以水力压裂为代表的提升储层基质导流能力的相关技术, 而提升压裂过程中使用的水基压裂液的表现黏度是其重要指标之一^[3]。为了保持和提升压

收稿日期: 2024-10-08; 定用日期: 2024-11-11; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240763

基金项目: 辽宁省教育厅 2021 年度科学研究经费项目(面上项目)(LJKZ0393); 辽宁石油化工大学科研启动基金项目(2017XJJ-049)

作者简介: 于斌(1984—), 男, 博士, 讲师, E-mail: iamyu_bin@163.com。

裂液黏度则需要加入压裂增稠剂。水基压裂液中使用的增稠剂主要分为天然产物和合成聚合物两个来源。天然增稠剂中以瓜尔胶及其衍生物为代表^[4-5],目前主要依赖进口,价格波动较大,且存在压裂后破胶不完全,耐高温性能较差等问题^[6];其他种类天然增稠剂,如其他植物胶类^[7]、淀粉类^[8]、纤维素类^[9]以及微生物多糖类^[10]等,在压裂实践中使用相对较少。相比之下,合成聚合物增稠剂的使用正大规模铺开。合成聚合物具有成本可控、增稠能力强、破胶效果好等优势,然而,普通合成聚合物往往耐温、耐盐及耐剪切性能较差。为了解决上述问题,EVANI^[11]提出了疏水缔合聚合物水溶性稠化剂的概念,此类聚合物的亲水主链上带有少量疏水基团(摩尔分数 $\leq 2\%$)。之后,罗平亚院士提出并建立了基于缔合作用构建超分子聚集体结构溶液,进而提升压裂液黏度等参数的相关理论^[12]。目前,研究人员围绕疏水缔合聚合物压裂增稠剂,从引入疏水单体的类型、结构、含量、亲水性以及功能单体的选择、聚合物相对分子质量(简称分子量)及其分布、合成和交联方式等多方面,进行了一系列系统而深入的研究。而且,压裂增稠剂的应用场景和用途也在不断拓展,如带有油气驱替功能

的一体化应用场景下的新型压裂液的研发等。然而,目前尚缺少对疏水缔合聚合物压裂增稠剂进行的专题综述。

本文将系统综述目前国内外疏水缔合聚合物常规和多用途压裂增稠剂的研究进展,在更好地了解该领域的发展特点基础上,为研发新型压裂增稠剂提供技术参考。

1 疏水缔合聚合物压裂增稠剂的合成方法

亲水单体和疏水单体难以直接混溶,因此需要改变合成工艺。表1对疏水缔合聚合物压裂增稠剂的合成方法及优缺点进行了比较。

对于非均相共聚法,HILL等^[13]研究发现,以丙烯酸酰胺(AM)和N-4-乙基苯基丙烯酰胺为原料,采用非均相共聚法合成的二元共聚物组成难以准确控制,重复性较低,而且由于疏水单体和亲水单体结合和共聚程度较低,产物的疏水缔合性能较差。HUANG等^[14]使用均相共聚法合成具有一定增稠能力的疏水缔合聚合物。然而,采用均相共聚法获得的聚合产物通常会形成沉淀,加之反应溶剂的链转移作用,难以获得高分子量产物,且产物的疏水缔合性能相对较差^[15]。

表1 疏水缔合聚合物压裂增稠剂的合成方法
Table 1 Synthesis methods of hydrophobic polymer fracturing thickeners

合成方法	方法概述	优缺点		参考文献
		优点	缺点	
非均相共聚法	通过机械搅拌促使疏水单体在水中分散,并与水中的亲水单体进行聚合	方法简单	难以准确控制产物组成,工艺重复性较差;产物的疏水缔合作用和增稠能力较弱	[13]
均相共聚法	通过使疏水单体和亲水单体同时溶解于一种或多种(混合)溶剂中发生聚合	一定程度上解决了亲、疏水单体共溶问题	产物的分子量较低,溶解性较差,疏水缔合作用和增稠能力较弱	[14-15]
正相(或反相)微乳液聚合	通过使疏水单体和亲水单体分别溶解于体系形成微乳液油相和水相,并进行共聚	微乳液的稳定性较高,可实现单链分子聚合,反应速度快,且产物的分子量较高,溶解性较好,疏水缔合作用和增稠能力较强	需要加入乳化剂,并对产物进行后续纯化处理	[16-19]
胶束聚合	通过向水溶液中加入一定量的表面活性剂,使其与疏水单体通过疏水缔合作用形成混合胶束,或者使疏水单体增溶于表面活性剂胶束中,从而使疏水单体与亲水单体通过胶束发生聚合反应	有效解决了亲、疏水单体共溶问题,可实现对产物组成的准确控制,产物溶解性较好,疏水缔合作用和增稠能力较强	需要加入表面活性剂,并对产物进行后续纯化处理	[20-22]
水溶液自由基聚合	使用可聚合两性单体和亲水单体在水中完成自由基共聚	方法简单,一般无需加入表面活性剂,后处理工艺简单,产物溶解性较好,疏水缔合作用和增稠能力较强且稳定	对聚合单体的种类和性能有一定要求	[23-24]
可逆加成-断裂链转移聚合	在自由基聚合的基础上,通过向反应体系中加入链转移常数较高的特种链转移剂来促使增长链自由基与链转移剂之间发生退化转移,进而使得自由基浓度和终止反应同步下降,最终获得分子量分布较窄的共聚物	产物的分子量分布较窄,溶解性较好,疏水缔合作用和增稠能力较强	需要加入链转移常数较高的特种链转移剂	[25-26]

在正相微乳液聚合过程中,大粒径溶胀胶束的存在能够极大地提高自由基的传递几率,因此共聚效率较高^[16]。张海波^[17]以 AM、对苯乙烯磺酸钠(SSS)、甲基丙烯酸十八酯(SMA)为原料,采用正相微乳液聚合法,制备了一种具备盐增稠和剪切增稠特性的疏水缔合型三元共聚物。值得注意的是,采用该法获得的共聚物往往具有宽分子量分布的特征^[17]。周新超^[18]以 AM、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、丙烯酸十八酯(SA)为原料,采用反相微乳液聚合法,制备了疏水缔合型三元共聚物。在 180 °C、170 s⁻¹的剪切条件下,质量分数 2% 聚合物溶液的表现黏度达 90 mPa·s。而且,反相微乳液聚合法不仅反应速度较快,产物的分子量也相对较高,已成为合成疏水缔合聚合物压裂增稠剂的有效方法之一^[19]。ZHAO 等^[21]以 AM、AMPS、丙烯酸(AA)、丙烯酸 1*H*,1*H*,2*H*,2*H*-十七氟癸酯(HFA)为原料,采用胶束聚合法,制备了四元共聚物(FAPAM),FAPAM 的耐温、耐盐及耐剪切性能均十分优异,是一种综合性较强的压裂增稠剂。后续研究发现,胶束聚合法不仅为亲水单体和疏水单体提供了一个能够有效完成共聚的平台,更能通过改变疏水单体与表面活性剂的物质的量之比来对产物的分子结构进行直接调控^[22]。目前,该法已成为合成疏水缔合聚合物压裂增稠剂的重要方法之一。

相较于上述几种合成方法,水溶液自由基聚合法所需实验条件和后续处理工艺更加简单,共聚物性能更加稳定^[23]。范美玲^[24]以 AM、AA、十八烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯(SGA)为原料,采用水溶液自由基聚合法,制备了疏水缔合型三元共聚物,在 140 °C 下,质量分数 0.8% 的聚合物溶液的表现黏度达到 84 mPa·s,而且,该聚合物溶液体系具备优异的耐剪切性能。

可逆加成-断裂链转移聚合法能获得窄分子量分布的共聚物,其为疏水缔合聚合物体系和性能的研究与应用开辟了新的路径。而且,可逆加成-断裂链转移聚合法制备的产物中不溶物和残渣含量较低,对储层更加友好^[25]。杨波^[26]以 AM、丙烯酸钠(NaAA)、*N*-甲基丙烯酰胺基丙基-*N*,*N*-二甲基-*N*-十二烷基溴化铵(M₁₂)为原料,采用可逆加成-断裂链转移聚合法,制备了一系列分子量分布窄的疏水缔合型三元共聚物(AAM)。在 160 °C、170 s⁻¹的剪切条件下,质量分数 0.5% 的各系列 AAM (相对分子质量 1×10⁶~3×10⁶) 溶液的表现黏度均高于 50 mPa·s,增黏、耐温和耐剪切性能优异,并可进一步通过引入功能单体提升其增稠潜力。

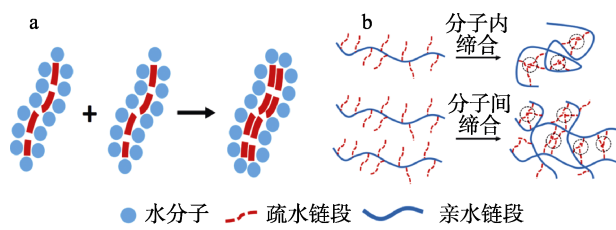
由此可以看出,微乳液聚合法、胶束聚合法和

水溶液自由基聚合法已成为疏水缔合聚合物压裂增稠剂的主要合成方法。可逆加成-断裂链转移聚合法等有助于深化对疏水缔合聚合物压裂增稠剂体系的认识,并从全新的维度进一步提升体系性能。与此同时,随着多学科交叉的深入,一系列新型聚合方法有望被开发和应用。

2 疏水缔合聚合物压裂增稠剂增稠机理及影响因素

2.1 增稠机理

疏水缔合聚合物分子中除了含有亲水基团外,还含有少量疏水基团。当疏水缔合聚合物溶于水时,亲水的极性基团在氢键的作用下能够逐渐促使其亲水主链伸展开来,而疏水的非极性基团由于受到水分子的排斥作用,只能与其他疏水基团聚集到一处(图 1a),即疏水缔合过程^[27]。



a—疏水缔合过程; b—动态交联网络形成过程

图 1 增稠机理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of thickening mechanism

此外,疏水缔合聚合物分子间还可通过范德华力、偶极等非共价键,以及氢键和疏水作用协同形成可逆的物理交联^[28]。如图 1b 所示,当聚合物浓度较低时,聚合物以分子内缔合为主,分子链段趋于卷曲;而当聚合物浓度超过临界缔合浓度(CAC)后,聚合物将开始进行分子间缔合,促使水溶液中形成三维动态交联网络,从而实现溶液体系表现黏度的大幅度提升^[29]。

由于疏水缔合作用是吸热的熵驱动过程,并受溶液极性环境的影响,加之形成的交联网络依靠的并不是强化学交联键,而是可逆的物理交联,因此,交联网络能够对压裂过程中的高温、高盐以及高剪切环境作出响应,并在环境因素重新变得温和后通过自组装完成体系结构和性能的重建^[24,30]。

2.2 影响因素

2.2.1 疏水链段长度

疏水缔合聚合物分子中所含疏水链段的长度直接影响其溶液体系内部发生疏水缔合作用的范围和强度^[31]。随着疏水链段长度的改变,其溶液体系的微观形貌将发生巨大变化。

ZHANG 等^[32]以 AM、AA、烷基丙烯酸酯型疏水单体和 AMPS 为原料, 采用反相乳液聚合法, 制备了四元共聚物压裂增稠剂 (PAM-C_n, 烷基碳数 $n=8、12、18、22$)。结果发现, 随着烷基链段长度的增长, 第二维里系数 (A_2) 不断减小 (图 2), 动态空间网络结构变得更加紧凑和稳固。更强的疏水缔合作用以及其诱导的空间位阻效应, 能够提高体系的抗剪切性能。其中, PAM-C₂₂ 不仅具备较强的抗剪切性能, 而且表现出优异的耐温性能和黏弹性能。

值得注意的是, 疏水链段长度也并非越长越好。石伟^[33]以甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC) 和二甲基二烯丙基氯化铵 (DMAAC) 为原料, 分别以二甲基十四烷基(2-丙烯酰胺基丙基)溴化铵 (DTAB)、二甲基十六烷基(2-丙烯酰胺基丙基)溴化铵 (DHAB) 以及二甲基十八烷基(2-丙烯酰胺基丙基)溴化铵 (DOAB) 为疏水单体, 采用水溶液聚合法制备了 3 种三元共聚物。结果表明, 使用中等烷基链段长度的 DHAB 制备的聚合物增稠剂具有更好的增黏、耐温和耐剪切性能。这是因为, 随着疏水链段长度的增长, 分子间缔合变得更容易; 然而, 当疏水链段过长时, 分子内缔合发生的频次和强度显著提升, 分子间相互作用能和水动力半径同步降低^[31]。另外, 聚合物合成过程中, 更长疏水链段带来的更高空间位阻也能显著影响疏水单体含量和聚合物分子量。

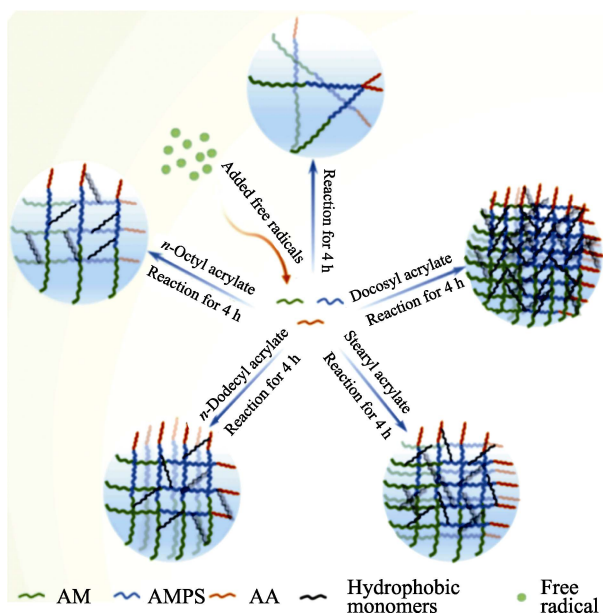


图 2 烷基链段长度对动态空间网络的影响^[32]

Fig. 2 Influence of alkyl chain segment length on dynamic spatial networks^[32]

2.2.2 疏水单体含量

虽然疏水缔合聚合物分子中的疏水单体的摩尔

分数通常 $\leq 2\%$, 但是该参数的微小变化能对整个压裂增稠体系产生巨大影响。周成裕等^[34]以 AM、*N*-烷基丙烯酰胺、*N*-乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 为单体, 采用水溶液聚合法制备了三元共聚物压裂增稠剂 (ANN), 研究发现, 体系表观黏度随着体系疏水单体含量的增加而显著提升, 但当疏水单体含量 $> 1.5\%$ 后, 黏度趋于稳定。过高的疏水单体含量不但对增黏效果没有提升, 反而会导致其溶解度的进一步下降。ZHAO 等^[35]在针对季铵盐型疏水缔合聚合物进行研究中也得到了相似的结论。值得注意的是, 在低温或常温下所呈现的规律, 有可能在氢键和缔合结构遭到强烈破坏的高温环境下发生改变。杨波^[26]以 AM、NaAA、M₁₂ 为原料, 在制备三元共聚物 (AAM) 的过程中发现, 低温阶段, 增稠剂耐温性能和疏水单体含量呈现正相关; 而在高温阶段, 出现逆转, 即耐温性能随着疏水单体含量的增大而降低。结果表明, 对高温地层可以适当地降低疏水单体含量, 不但可以提升压裂增稠剂的高温性能, 而且可在一定程度上降低地面相对低温环境下的压裂液配制及泵注等施工的难度。

2.2.3 分子量及其分布

疏水缔合聚合物压裂增稠剂的“结构黏度”备受关注, 而体系的“非结构黏度”, 即本体黏度同样十分重要^[36]。为此, 围绕分子量及其分布, 杨波^[26]对季铵盐型疏水缔合聚合物进行深入研究后发现, 在 170 s^{-1} 下进行长时间剪切, 温度 $< 140 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 压裂增稠剂的耐温和抗剪切性能与其分子量呈正相关, 而在温度 $> 160 \text{ }^\circ\text{C}$ 后, 高分子量的压裂增稠剂不再具有耐温和抗剪切优势。与此同时, 相对均一的分子量可在增稠剂现场配制初期保持低黏度, 而在后期仍具备与宽分子量分布增稠剂相当的黏度水平, 因此, 窄分子量分布有利于提升压裂增稠剂初期的配制和泵送效率。

2.2.4 溶液体系含量

改变溶液体系含量, 疏水缔合聚合物溶液内部将经历 CAC 节点前后由分子内缔合向分子间缔合的转变, 其微观形貌的变化可以细分为更多阶段。贾文峰等^[37]以 AM、AMPS、二甲基十六烷基乙烯基溴化铵 (C16DMAAB) 为原料制备了三元共聚物, 利用耗散粒子动力学模拟 (DPD) 研究发现, 随着聚合物增稠剂含量的增大, 其溶液体系的自组装行为发生显著变化。当加入增稠剂质量分数为 1% 时, 在两性离子间的静电作用和疏水基团间缔合作用的协同作用下, 体系中主要存在聚合物单分子自组装形成的球形胶束; 当增稠剂质量分数为 5% 时, 多个分子之间能够自组装形成混合胶束; 当增稠剂质量分数为 13% 时, 聚集体由球形胶束转变为棒状胶束; 之

后,随着增稠剂质量分数的进一步增多,体系内部开始出现三维动态网络结构,且变得越发紧凑和致密。

2.2.5 聚合单体类型及相关因素

疏水缔合聚合物压裂增稠剂分子主要是由亲水单体、疏水单体和功能单体共聚而成。其中,亲水单体主要包括 AM 和 AA (或 NaAA) 等。AM 具有优异的水溶性,其所含的双键加成能力较强^[38],且聚合过程易控制,易于得到较高分子量的聚合物,其价廉易得^[26],因此,AM 被广泛应用于水溶性聚合物的合成。将 AM 的酰胺基转化为羧(钠)基得到 AA (或 NaAA),其能够在水溶液中形成较强的氢键,并引入新的负电荷,从而带来更优越的水溶性和体系表观黏度^[26]。

随着油田开发的不断深入,油田现场常需要在高温、高盐环境中完成压裂作业,由此产生的分子剧烈热运动、盐离子静电屏蔽以及压缩扩散双电层等作用常导致压裂增稠剂溶液体系的表观黏度大幅度下降,为此需要进一步向聚合物分子中引入具有耐温、耐盐结构的功能单体,以保障其增稠性能的稳定,部分功能单体的特征和功能见表 2。

与亲水单体相比,疏水单体种类较多,从单体所带电性可较为笼统地分为非离子型、阳离子型、阴离子型以及两性离子型等^[44-47]。然而,电性仅是影响疏水缔合聚合物压裂增稠性能的众多因素之一,为此,下文将直接基于疏水单体的结构差异对疏水缔合聚合物压裂增稠剂进行分类综述。

表 2 部分功能单体的特征和功能
Table 2 Characteristics and function of some functional monomers

功能单体	特征	主要功能	参考文献
N-乙烯基吡咯烷酮 (NVP)	含有五元环结构,能够提升分子结构的刚性和稳定性,促使聚合物分子在溶液中更加伸展	耐温	[26]
AMPS	含有强极性磺酸基团,对盐不敏感,即使面对二价金属离子也不易发生链段的卷曲;具有较为庞大的侧基,能够显著提升聚合物分子空间位阻和链段刚性,优化体系中聚合物的构象	耐温、耐盐	[38]
SSS	含有阴离子磺酸基团,具有较强的水化能力,并对金属离子的干扰有较强的抵抗能力;结构中的苯环结构能够提升分子链段的刚性	耐温、耐盐	[39]
N,N-二甲基丙烯酰胺 (DMAM)	分子稳定性较强,有利于耐温、耐盐性能的提升	耐温、耐盐	[40]
二甲基二烯丙基氯化铵 (DMAAC)	具有侧基效应,能够显著提升聚合物分子空间位阻;含有的阳离子基团能够进一步提升高温、高盐环境下的稳定性	耐温、耐盐	[33]
4-丙烯酰基氨基苯磺酸钠 (刚性单体 S)	含有苯环结构,能够增强链段刚性;含有强极性磺酸基团,对盐不敏感;具备优异的水溶性	耐温、耐盐	[41]
两性可聚合型离子表面活性剂 (H-66)	不仅含有能够提升耐盐能力的强极性的阴离子磺酸基团,而且其两性结构具有一定的反聚电解质性能	耐盐	[42]
两性甜菜碱耐盐单体 (MADPS)	具有独特的反聚电解质性质	耐盐	[43]

3 疏水缔合聚合物压裂增稠剂的分类

3.1 长链烷基型疏水缔合聚合物压裂增稠剂

长链烷基型疏水单体主要包括 N-烷基丙烯酰胺型^[34]、烷基丙烯酸酯型^[33]和烯丙基烷基胺型^[43]等。研究人员围绕该类型疏水单体从聚合物合成方法、疏水链段长度、疏水单体含量等进行了系列研究。然而,为了应对油藏更高温度、矿化度和剪切速率等的考验,研究人员引入了氟化烷基和相关功能单体。ZHAO 等^[48]在聚合物合成中引入了 HFA 和 AMPS 功能单体。由于氟化疏水基团的疏水缔合作用更强,其临界缔合浓度显著下降,加之 AMPS 的刚性结构,即使在 100 °C 下加热 180 min,体系黏度仍保持稳定。周成裕等^[34]以 AM、N-烷基丙烯酰胺和 NVP 为原料制备了三元共聚物 (ANN),具有

刚性五元环 NVP 的引入显著提升了空间位阻,其结构刚性和稳定性得到优化^[26],在 100 °C, 170 s⁻¹ 条件下剪切 60 min,质量分数 0.8% 的 ANN 溶液表观黏度仍能达到 97 mPa·s。ZHANG 等^[32]以 AM、AA、烷基丙烯酸酯型疏水单体和 AMPS 为原料制备了四元共聚物 (PAM-C_n, n 为疏水烷基碳数),由于 AMPS 支链相对较大,并能够与水分子形成更强、更多的氢键,因此,在 120 °C, 100 s⁻¹ 剪切条件下, PAM-C₂₂ 的表观黏度仍 > 70 mPa·s。崔文宇等^[42]以 AM、烯丙基十二胺和两性可聚合型离子表面活性剂 (H-66) 为单体,采用胶束聚合法制备了三元共聚物 (RDTA)。研究发现,聚合物溶液表现出明显的盐增稠现象。可能的原因有三:一是盐浓度的提升强化了疏水缔合作用,提升了缔合结构强度;二是烯丙基十二胺中氮原子的孤对电子能够进攻金属盐离子的空轨

道, 因此可以与金属盐离子发生络合, 进而同步提升疏水缔合作用和耐盐性; 三是 H-66 单体含有强极性的磺酸基团, 且两性结构具有一定的反聚电解质性能, 综合作用下导致 RDTA 具有盐增稠能力。

面对更高的压裂要求, 可以进一步向体系内引入交联剂^[49], 以往常采用高价态金属离子进行化学交联, 然而该法对地层环境并不友好, 还常出现破胶效果不佳等问题^[50]。BIGGS 等^[51]曾提出表面活性剂与疏水缔合聚合物相互作用的“三阶段”理论模型, 通过形成混合胶束能够显著改变动态交联网络的结构, 进而影响体系的增黏能力。为了实现物理交联, WEI 等^[52]以 AM、AA、*N*-十二烷基丙烯酰胺 (*N*-DAM) 和 AMPS 为单体, 采用水溶液聚合合法制备了四元共聚物 (HAT-1)。当使用表面活性剂进行交联后, 体系在 90 °C, 170 s⁻¹ 下剪切 60 min 后仍保持 130 mPa·s 的表观黏度, 增黏效果优异, 而且携砂比达到 35%, 破胶后黏度 < 4.7 mPa·s, 残留量较少。

郭钢等^[53]以 AM 和 AA 为亲水单体, *N*-十八烷基丙烯酰胺为疏水单体, AMPS 和 NVP 为复合功能单体, 制备了五元共聚物。当使用聚醚型 EP-35 交联剂质量分数达到 0.8% 时, 体系表观黏度达到 160 mPa·s, 满足现场压裂要求。在长庆安塞、靖安、合水油田现场, 使用采出水配制的压裂液显示出优异的耐温、耐盐性能和携砂性能, 解决了采出水处理的难题, 累计增油 9355 t, 实现了降本增效的目的。

综上所述, 长链烷基型疏水缔合聚合物压裂增稠剂虽然只包含最基础的疏水基团结构, 但是经过合理有效的结构参数及含量优化、氟化烷基及功能单体的引入以及交联剂的配合, 同样能够达到压裂增稠的目的。

3.2 季铵盐型疏水缔合聚合物压裂增稠剂

随着对疏水缔合聚合物压裂增稠剂研究的深入, 研究人员发现, 如果在疏水侧链中引入特定的水溶性基团 (如季铵盐), 能够在不添加乳化剂的条件下完成聚合^[54], 此举不但可以降低聚合难度, 而且可以免除后续处理乳化剂的困扰, 甚至水溶性基团两亲特征也能在一定程度上提升疏水链段的含量, 强化疏水缔合作用。因此, 季铵盐型疏水缔合聚合物压裂增稠剂已成为该领域的研究热点之一。

3.2.1 疏水单体电性的影响

为了深入研究盐环境下季铵盐的正电性对溶液体系的影响, 刘娅^[55]以 AM 和 *N,N*-二甲基烯丙基十八烷基氯化铵 (DOAC) 为单体, 采用水溶液自由基聚合合法制备了二元共聚物, 之后分别向共聚物 [P(AM/DOAC)] 溶液中逐渐加入 NaCl、Na₂SO₄、水杨酸钠 (NaSal) 和 NaOH, 发现共聚物溶液的表

观黏度均呈现先上升后下降的趋势。如图 3 所示, 加入 NaOH 前, 共聚物溶液微观上呈现纤维结构; 加入 NaOH 后, 共聚物溶液微观上转变为交联网络结构。究其原因有二, 一是新加入的反离子能够对季铵盐型疏水链段间的正电斥力形成屏蔽, 从而有利于分子间缔合的发生; 二是反离子的氢键作用和水化作用能够增厚水化膜及双电层, 使分子链段更加舒展。在两方面协同作用下形成了交联网络结构。然而, 随着反离子加入量的进一步增加, 在盐析作用下, 网络结构遭到破坏。因此, 可以利用该机理对该类型聚合物进行可逆的 pH 调控。

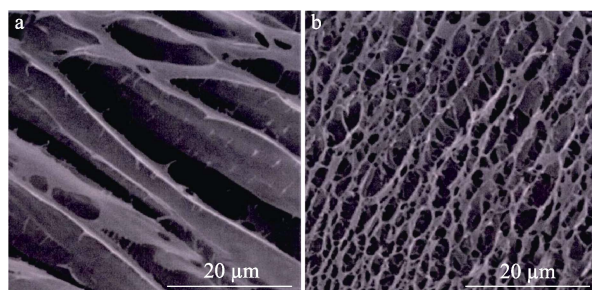


图 3 加入 NaOH 前 (a) 后 (b) P(AM/DOAC) 溶液的 SEM 图^[55]

Fig. 3 SEM images of P(AM/DOAC) solution before (a) and after (b) adding NaOH^[55]

在此基础上, 张轩^[56]引入两性季铵盐型疏水单体和 NaAMPS 后发现, 制备的聚合物增黏性能更强。其主要原因是, 两性结构可破坏阳离子季铵盐与阴离子磺酸根之间的静电引力, 从而促使分子链更加舒展, 显著提升体系的表观黏度。

此外, 疏水单体的电性对复配用表面活性剂的选择同样有直接影响。王春蕾^[57]以烷基烯丙基氯化铵、AM、AA 和 NVP 为单体, 用水溶液自由基聚合合法制备了四元共聚物 (AACV)。研究发现, 相较于十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB), SDBS 复配后的增黏效果更好。这是因为, SDBS 为阴离子型表面活性剂, 而 CTAB 为阳离子型表面活性剂, 前者与季铵盐型疏水链段相互吸引, 更利于形成混合胶束^[58]。

3.2.2 疏水单体和功能单体结构的影响

结合对烷基疏水基团的研究, 要求季铵盐型疏水单体中的烷基链段应具备一定长度, 从而能够支撑疏水缔合作用的实现, 提升溶液体系黏度^[38]。然而, 季铵盐疏水链段过长会导致溶解性降低, 因此, 疏水链段不易过长。为了降低链段的卷曲程度以及聚合难度, 要求疏水链段应距离不饱和键有一定距离^[26]。随着研究的深入, 相继合成出含有不饱和双键的丙烯酰胺基^[59]、丙烯酰基^[42]、烯丙基^[38]等系列季铵盐型疏水单体。

针对含有丙烯酰胺基团的季铵盐型疏水单体,

应关注压裂过程中高温和氧对其结构带来的影响^[60], 高温会加速酰胺基团的水解, 甚至直接导致其发生断链; 而氧则会促使聚合物链段发生氧化降解, 在高温作用下氧化降解速率将进一步提升^[61]。为此, YANG 等^[62]提出了耐高温性能的“三重保护”策略, 即首先引入含有刚性结构的单体; 其次选择一种环保的除氧剂用来最大化降低体系中溶解氧对聚合物的氧化降解作用; 最后添加高温响应型交联剂。研究发现以 AM、NaAA、NVP 和 *N*-(3-甲基丙烯酰胺丙基)-*N,N*-二甲基-*N*-十二烷基溴化铵 (MAP-12DMA) 为原料合成的四元共聚物由于引入了刚性结构单体 NVP 并进一步使用了除氧剂碳酰肼, 即实施了前两项保护策略, 其体系的耐温能力提升到 160 °C, 进一步使用交联剂聚乙烯亚胺实施第三重交联保护措施后, 体系的耐温能力能够达到 200 °C。

此外, AMPS 单体也能够与季铵盐型疏水单体聚合得到性能优越的增稠剂。因为随着盐含量的提升, 缔合作用会增强, 加之反聚电解质性质以及盐离子在疏水缔合聚合物间的“盐桥”交联作用等, 通常使体系具有盐增稠能力^[63]。王春龙^[38]和焦文超^[64]的研究也都得到了相似的结论。

引入含刚性苯环及其他芳香结构的单体, 可以显著优化疏水缔合聚合物分子结构和性能。吴伟等^[41]以 AM、甲基丙烯酰氧乙基二甲基十六烷基氯化铵、AMPS 和 4-丙烯酰基氨基苯磺酸钠为单体, 采用反相微乳液聚合法制备了四元共聚物 (AAMS-1)。其中, 4-丙烯酰基氨基苯磺酸钠功能单体含有苯环结构, 能够增强链段刚性, 而且具备优异的水溶性。研究发现, 在双重功能单体的加持下, 在 150 °C、170 s⁻¹ 下剪切 120 min, 质量分数 0.6% 的 AAMS-1 水溶液的表现黏度仍保持在 50 mPa·s 以上。将该类型增稠剂应用于胜利油田某稠油油藏, 施工过程共使用携砂液 210 m³, 加砂 85 m³, 取得了良好的增产效果。吴伟等^[65]使用相同的功能单体也制备了具有较好耐温、耐剪切性能的增稠剂。李卓柯^[39]以 SSS 为功能单体, 将其与 AM 及 *N,N*-二甲基十八烷基烯丙基氯化铵 (DMAAC-18) 单体, 通过水溶液自由基共聚法制备了三元共聚物。SSS 中的阴离子磺酸基团能够优化聚合物的耐温性能, 加之结构中的苯环给分子链段带来的结构刚性, 进一步优化了其耐温性能。在 140 °C 和 170 s⁻¹ 下剪切 3500 s 后, 质量分数 0.5% 的增稠剂溶液体系表现黏度保持在 92 mPa·s。

除功能单体外, 还可引入含芳香结构的季铵盐型疏水单体。MA 等^[66]引入 1-乙烯基-3-十六烷基咪唑溴盐 (VIM-16) 为疏水单体, 并结合 AM 和 AMPS 制备了三元共聚物 (PAAV)。由于咪唑类季铵盐型

疏水单体含有芳香结构, 而具有热稳定性优势。在此基础上, 使用乙酰丙酮锆对 PAAV 聚合物进行交联, 形成凝胶, 该凝胶以弹性为主, 在 120 °C、170 s⁻¹ 下剪切 100 min 后, 其表现黏度仍保持在 180 mPa·s 以上, 且破胶后黏度 < 5 mPa·s。

综上所述, 季铵盐型疏水缔合聚合物压裂增稠剂能够依靠其独特的静电性能以及各型功能单体和交联剂的配合, 实现优异的压裂增稠性能。

3.3 烷基聚醚型疏水缔合聚合物压裂增稠剂

为了向疏水侧链中引入水溶性基团, 可以考虑引入烷基聚醚型疏水单体。由于聚氧乙烯链段中含有的氧原子能够与水分子形成氢键, 具有较强的亲水性, 因此, 需要关注氧乙烯基长度与增稠剂性能的关系。

WANG 等^[67]以 AA、烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯为原料, 采用水溶液自由基聚合法制备了二元共聚物。研究发现, 随着烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯单体中氧乙烯基段数的增多, A_2 在氧乙烯基段数为 10 时出现最大值。与此同时, 随着聚合物分子中烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯单体比例的增大, 缔合作用不断增强, 而水动力学半径呈现出先增大后减小的变化趋势。这是因为, 疏水单体比例过高时, 会出现分子内部基团间的缔合, 从而导致水动力半径减小。

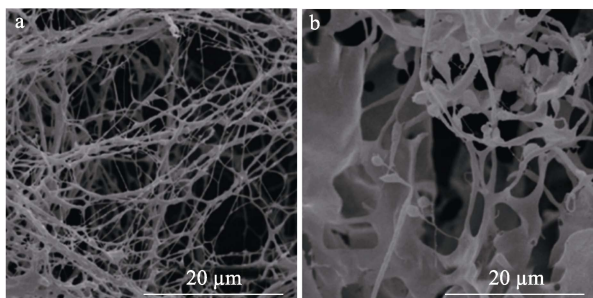
范美玲^[24]以 AM、AA 及十八烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯为单体, 采用水溶液自由基聚合法制备了三元共聚物 (PAMS- n , n 为氧乙烯基段数)。研究发现, 在 30~140 °C 的温度变化过程中, PAMS-3 到 PAMS-15 的黏度保留率从 23.51% 提升至 53.63%。这是因为, 在体系水溶液中, 随着聚合物中氧乙烯基链段的生长, 聚合物更易于在水中溶解的同时, 线性纠缠也显著增多, 疏水缔合和线性纠缠相结合, 使聚合物间的混合熵升高, 空间三维网络结构更加紧凑, 导致其能够抵抗更强的作用力, 显著提升其耐温性能。进一步研究发现, 体系的黏弹性行为符合 Maxwell 模型^[68], 氧乙烯基段数的增长提高了聚合物分子的柔性, 因此, 在低频振荡阶段以黏性为主, 在高频振荡阶段以弹性为主^[69]。

3.4 季尾型疏水缔合聚合物压裂增稠剂

常规疏水单体的局部疏水基团密度有限, 可以引入季尾型疏水单体以提升疏水缔合作用^[70]。MAO 等^[71]以 AM、NaAA、AMPS 和季尾型疏水单体 *N,N*-二正十二烷基丙烯酰胺为原料, 采用光引发聚合法制备了四元共聚物 (DiPHAM)。研究发现, 体系的临界缔合质量浓度为 490 mg/L, 其值较低是由于季尾型疏水单体具备更强的缔合能力^[72]。在质量浓度为 500 mg/L 的 DiPHAM 水溶液中加入不同量 NaCl, 其 SEM 图如图 4 所示, 随着 NaCl 质量浓度

的增大, 体系中出现片状结构, 当 NaCl 质量浓度为 8×10^4 mg/L 时, 聚集体尺寸有所上升。这是因为, 孪尾型疏水单体的疏水性较强, 在分子链趋于卷曲的过程中, 仍然能保持一定分子间缔合的机会和数量, 因此, 体系的表现黏度也出现了一段上升的过程。但随着 NaCl 质量浓度的进一步增大, 片状结构抗剪切性能逐渐变差, 体系黏度出现下降。

在此基础上, 王桂芹等^[43]使用两性甜菜碱耐盐单体 (MADPS) 替换 AMPS, 制备了四元共聚物 (HASPAM), 研究发现, 其临界缔合质量浓度为 400 mg/L, 分子间缔合能力较强。由于两性甜菜碱型单体具备反聚电解质性质, 因此, 当 NaCl 质量浓度达到 2.0×10^5 mg/L 时, 体系的黏度保持在初始黏度的 125%, 具备出色的抗盐性能。使用该压裂液对鄂尔多斯盆地青平川油田岩心进行实验, 整体效果较好, 且对岩心的伤害率仅为 14.56%。



a— 4×10^4 mg/L; b— 8×10^4 mg/L

图 4 不同 NaCl 质量浓度下 DiPHAM 水溶液 (质量浓度为 500 mg/L) 的 SEM 图^[71]

Fig. 4 SEM images of DiPHAM aqueous solutions (mass concentration 500 mg/L) with different NaCl mass concentrations^[71]

3.5 双取代型疏水缔合聚合物压裂增稠剂

除了孪尾型疏水单体, 研究人员通过进一步设计, 在双取代型单体中引入具有不同特性的取代基, 从而在协同作用下优化体系性能。MA 等^[73]用 AM 和 DMC 为单体, 配合含刚性苯环的双取代型疏水单体 (PMB-16), 制备了三元共聚物 (PADM), 并进一步引入有机锆进行交联。交联过程为 PADM 分子中的酰胺基团首先发生水解, 之后羧基会发生电离, 产生的羧酸根离子与有机锆水解络合形成多核羟桥络离子交联。该压裂液体系可耐温 120 °C, 在 90 °C, 170 s⁻¹ 下剪切 30 min 后, 其表现黏度仍能达到初始值的 93.9%, 并且体系具备优异的携砂性能和低伤害性。

郑苗等^[74]以 AM 和 AA 为亲水单体, 含有磺酸基团的阴离子型疏水单体 (AJ-16) 为双取代型疏水单体, AMPS 为功能单体, 制备了四元共聚物 (GAF-TE)。研究发现, 采用高盐水配制压裂体系

能够减少对油藏地层中盐矿的溶蚀, 在高盐水使用环境中, GAF-TE 能够在盐效应、两亲作用、分子间链段缠绕、缔合作用下形成混合疏水微区, 极大提高表现黏度。引入有机硼铝缓交联剂后, 在 120 °C, 170 s⁻¹ 下剪切 60 min 后, 质量分数 1.8% 的交联压裂体系的表现黏度达 121.45 mPa·s。在新疆玛湖某井进行的压裂测试中, 33 d 连续排采, 仅有少量结盐, 能够有效抑制储层溶蚀, 保持地层压力相对稳定。

3.6 复合型疏水缔合聚合物压裂增稠剂

3.6.1 季铵盐型/长链烷基型疏水单体

FAN 等^[75]以 AM 为亲水单体, AMPS 为功能单体, 复合使用十八烷基二甲基烯丙基氯化铵和十八烷基甲基丙烯酸酯两种疏水单体, 制备了四元共聚物 (HPAOS)。研究发现, 复合单体间能够产生协同效应, 使 HPAOS 在相同盐离子含量下相较于普通聚合物增稠剂具有更高的黏度保持率。在 180 °C, 170 s⁻¹ 下剪切 80 min 后, 质量分数 0.7% 的 HPAOS 溶液表现黏度仍能达到 87.0 mPa·s。

3.6.2 季铵盐型/烷基聚醚型疏水单体

WANG 等^[76]以 AM 和 AA 为亲水单体, AMPS 为功能单体, 复合使用季铵盐型疏水单体 (NDA-12) 和辛烷聚氧乙烯醚丙烯酸酯疏水单体 (MAA-EO₂₀C₁₈), 采用胶束聚合法制备了五元共聚物 (HSRP)。研究发现, HSRP 具备盐响应特征 (图 5)。这是因为, 一方面, 随着盐的加入, 盐离子能够屏蔽聚合物分子侧链所带的负电荷, 压缩聚合物链的扩散双电层^[77-78], 削弱水化膜厚度, 导致分子链趋于卷曲^[79]; 另一方面, HSRP 的低分子量、复合疏水链段间碳链长度的差异以及溶液极性的增强, 能够进一步提升缔合密度和强度; 并且, 金属离子与聚氧乙烯链段的络合也在一定程度增强了疏水链段间的关联性。

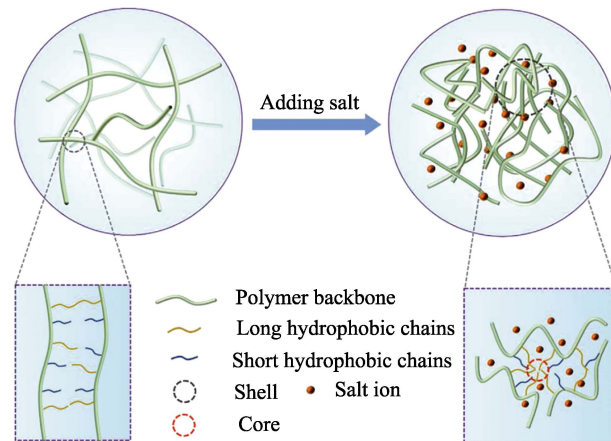


图 5 HSRP 自组装结构的变化^[76]

Fig. 5 Change of HSRP self-assembly structure^[76]

综合作用下, 溶液中动态交联网络结构转化为

独特的“核壳”结构超分子球形胶束，因此，体系在高盐含量下具有更好的黏弹性能和触变性能。

为了最大化助力复合型疏水缔合聚合物结构的优化，研究人员同时从“结构黏度”和“非结构黏度（本体黏度）”^[36]入手进行研究。MAO 等^[36]为了提升体系的抗剪性能，以高缔合作用和低聚合物分子量为目标，在 AM、AA 和 AMPS 3 种单体的基础上，复合引入了甲基丙烯酰氧丙基二甲基十六烷基氯化铵（NPA-16）和十二烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯（MAA-EO₂₃C₂₁）两种疏水单体，通过胶束聚合法制备了五元共聚物（HALMP）。研究发现，HALMP 能够在 5.3 min 内溶于水，其相对分子质量仅为 1.5×10^6 ，然而，质量分数 0.3% 的 HALMP 溶液在 511 s^{-1} 剪切速率下，表观黏度达到 $126.3 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。表明复合型疏水单体的引入能够强化聚合物的结构黏度，提升其抗剪切性能。

刘永等^[80]以异构癸烷聚氧乙烯醚丙烯酸酯（ECY）与十八烷基二甲基烯丙基氯化铵、AM 为单体，通过水溶液聚合反应制备了三元聚合物（HLMY）。ECY 含有爪形异构烷基疏水链，既可以在一定程度上抵抗盐离子的静电屏蔽，又可以在盐离子的作用下与季铵盐型疏水链段进行联合增溶，扩大疏水微区，加之金属离子在聚氧乙烯链段间的络合作用和复合疏水单体间的氢键等，进一步提升了增稠剂体系的耐盐性能。在体系中 NaCl 和 CaCl₂ 的质量分数分别 $\leq 5\%$ 和 1% 时，能够表现出盐增稠的能力。

3.6.3 孪尾型/烷基聚醚型疏水单体

SHI 等^[81]以 AM、AA、孪尾疏水单体（DHM）和 AMPS 为原料，采用水溶液聚合法制备了四元共聚物（ASD），在此基础上，引入非离子聚醚型两亲单体（NPS）制备了五元共聚物（ASDM）。结果表明，NPS 的引入使 ASDM 的溶解时间比 ASD 减少 66.7%。质量分数 0.5% 的 ASDM 溶液在盐质量浓度达到 $1 \times 10^5 \text{ mg/L}$ 时的表观黏度比 ASD 提高 100.6%，达到 $175.9 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ 。在 $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ， 170 s^{-1} 下剪切 120 min，质量分数 0.5% 的 ASDM 溶液的表观黏度仍可比 ASD 提升 46.6%。由此可见，通过复合引入 NPS 确实能够显著提升体系性能。这是因为，复合疏水单体间能够同时实现疏水缔合和线型纠缠的协同作用，使 ASDM 空间网络结构变得更加致密。

3.6.4 孪尾型/孪尾型疏水单体

ZHANG 等^[82]用 2-亚甲基丁二酰二氯分别与十二烷基聚氧乙烯醇和 2-羟基丙磺酸钠二甲基十八烷基氯化铵反应制得 D-AEO-MAOZ1 和 D-MAOZ2 两种孪尾型疏水单体，并结合 AM、AA 和 AMPS 制备了五元共聚物（PDMA1）。研究发现，随着温度

的升高，PDMA1 的旋转半径不降反升。这是因为，PDMA1 分子链间的不同孪尾型疏水链段产生了协同物理交联，从而产生了更密集的疏水结构以及更高的结构强度，而温度的升高进一步优化了疏水链段间的相互作用。围绕复合孪尾型疏水缔合聚合物的耐盐性，ZHANG 等^[83]对相同结构的聚合物进行了深入研究，发现在高盐含量时，体系能够表现出盐增稠现象。这是因为，随着盐离子含量的增大，合成的五元共聚物 PDMA1 分子中含有的内盐结构间的吸引被打破，分子链段变得更加舒展，加上缔合作用的增强，突显了盐增稠效果。

3.6.5 其他复合型疏水单体组合

其他复合型疏水单体组合，如长链烷基型/长链烷基型疏水单体^[84]、环糊精功能化/苯环型疏水单体^[85]及环糊精功能化/季铵盐型疏水单体^[86]等。其中，环糊精含有 6~8 个葡萄糖单元，每个单元通过 1,4-糖苷键结合形成杯状结构，其结构外部亲水，内部空腔部分疏水并可以与其他疏水基团通过主客体包合作用相结合，因此，含有环糊精的链段在一定程度上可看作“疏水链段”^[86]。而苯环型疏水单体的刚性结构则可以显著提升聚合物分子的耐温、耐盐性能。PU 等^[85]以 AM 和 NaAA 为亲水单体，复合引入 β -环糊精功能化疏水单体（F β -CD）和 *N*-苯乙基甲酰胺（NPML），制备了四元共聚物（HMPAM），之后将 HMPAM 与由 *N,N',N''*-十二烷基二乙烯三胺五乙酸钠、油酸钠和氯化钾复合制备的黏弹性表面活性剂（VES）复配组成压裂液（NAF）。研究表明，NAF 溶液体系的表观黏度是单独使用 HMPAM 或 VES 的数倍，这一表现是疏水缔合、主客体包合以及疏水链段与蠕虫状胶束自组装等的共同作用下实现的。而且，NAF 体系还具有优异的耐温、耐剪切性能，压裂后破胶可完全破碎无残留。

3.7 疏水缔合聚合物压裂驱油（气）一体化增稠剂

随着研究的深入，新型压裂驱油（气）一体化技术被提出来。这是由于，在压裂施工完成后，需要对压裂液进行破胶返排，而此时，如果体系中含有能够强化渗吸的活性物质，那么当活性物质自发渗吸进入孔隙中时，通过孔隙内壁由亲油转变为亲水的润湿反转，以及油水界面张力的下降，就有可能激活毛管压力的驱油能力，进而提高石油的采收率。而能够渗吸进入储层孔隙的活性物质就“隐藏”在疏水缔合聚合物分子中，由于此聚合物具有两亲性，经有效降解破坏后，就可能得到大量低分子量的活性物质，从而实现压裂和驱油的一体化，该技术也被称为“缝网增产+渗吸置换”技术^[24]。因此，围绕该技术进行渗吸驱油型增稠剂的研发，对以致密油气为代表的非常规油气资源增产具有重要意义。

为了实现降解后得到大量具有潜在渗吸能力活性物质的目标, 在压裂增稠剂的制备过程中, 最好选用本身具有较好界面活性的单体, 为此, 范美玲^[24]在 AA、AM 和 AMPS 单体的基础上, 同时引入了 *N,N*-二甲基二十二烷基烯丙基氯化铵 (DDAC) 和聚醚型疏水单体 (SGA-*n*, *n*=5、10、15、40) 两种复合疏水单体, 采用自由基聚合法制备了五元共聚物 (MHAP-*n*, *n*=5、10、15、40)。如图 6 所示, 对 MHAP-15 的研究发现, 由于聚合物主链和氧乙烯基链段具有亲水性, 聚醚型两亲链段中所含的十

八烷基碳链和季铵盐型疏水链段中所含的二十二烷基碳链均具有疏水性, 在体系中, 聚醚型两亲链段之间会形成缔合胶束, 两种复合疏水链段之间也会形成混合缔合胶束。然而, 在用热量激活强氧化剂过硫酸铵 (APS) 后, 会生成羟基自由基, 随后在羟基自由基的不断进攻下, 疏水缔合聚合物发生化学键断裂, 进而形成具有类似表面活性剂结构的新胶束。新活性物和新胶束具有较高的界面活性, 能够发生单分子层吸附渗吸以及胶束增溶过程, 从而能够将油膜进行有效剥离和驱替。

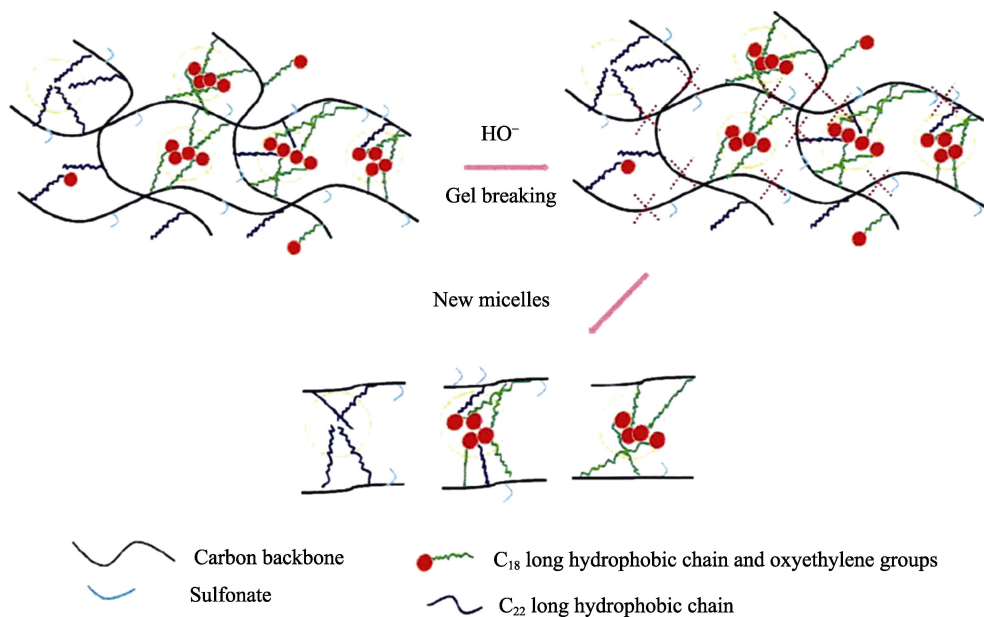


图 6 MHAP-15 聚合物水化降解示意图^[24]

Fig. 6 Schematic diagram of hydration degradation diagram of MHAP-15 polymer^[24]

除了上述通过降解的方式实现渗吸驱替之外, 还可以通过制备低分子量的压裂增稠剂, 使其在对压裂液进行增稠的同时提升采收率。例如: 在为开采天然气水合物而进行压裂的过程中, 随着水逐渐渗透进岩石孔隙中, 毛细管压力的作用常会增加流动阻力, 形成水锁效应, 这对于采收率的提高是非常不利的。而 WANG 等^[87]以 AA 和烷基聚氧乙烯醚丙烯酸酯为单体, 采用水溶液自由基聚合法制备的二元共聚物具备优异的界面活性, 可以大幅度降低由于水相渗透引起的水锁效应, 极大地提高天然气水合物的采收率。

4 结束语与展望

疏水缔合聚合物压裂增稠剂作为开发非常规油气藏的重要化学品之一, 其研究虽然已经取得了较大进展, 但仍需从以下两方面继续开展深入的研究。

(1) 为了提升疏水缔合聚合物压裂增稠剂的性

能, 适应日益严苛的地下油藏环境, 研究人员选取了种类繁多的亲、疏水单体及功能单体, 将分子内结构优化带动整体性能提升的技术路线提升到了新的高度。值得注意的是, 目前研究的微观聚集体及动态交联网络, 往往是以相同类型疏水缔合聚合物分子为基元构筑的。应通过精细合成, 或对现有压裂增稠剂多分散分子体系进行组分分离两条技术路线, 获得不同类型及结构参数的疏水缔合聚合物分子, 将其作为构筑聚集体及动态交联网络的基元, 从而依托不同基元间的自组装能力, 进行精细地优化重组及协同构筑, 以期从新的维度优化体系性能。

(2) 目前, 压裂增稠剂的应用场景和用途不断拓展, 研究人员积极应对, 建立了如“压裂驱油(气)一体化”的全新应用模式, 相关研究的深度和广度还有待提升。应不断拓宽视野, 关注压裂前后油田现场的非压裂工作内容, 积极进行交叉学科和知识技能的交流和学习, 从而创新研究出一批新的“压

裂+X”一体化实施机理及方案，为中国非常规油气藏的稳产和增产贡献力量。

参考文献：

- [1] CHEN T (陈涛). Synthesis and performance evaluation of hydrophobic associating polymer gel[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China) (中国石油大学: 华东), 2017.
- [2] WANG L H (王礼恒), DONG Y H (董艳辉), YANG C (杨春), *et al.* Environmental impacts of shale gas hydraulic fracturing development: A critical review[J]. Journal of Engineering Geology (工程地质学报), 2024, 32(4): 1447-1458.
- [3] HU X J (胡晓娟). Synthesis of high temperature resistant polymer nanocomposite thickener and evaluation of fracturing fluid performance[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing) (中国石油大学: 北京), 2023.
- [4] MURTHY R, CHAVALI M. A novel hydraulic fracturing gel realization for unconventional reservoirs[J]. Beni Suf University Journal of Basic and Applied Sciences, 2020, 9(37): 1-7.
- [5] WANG C N, ZHANG Z F, DU J, *et al.* Titanium-based nanoscale cross-linker for guar gum fracturing fluid: Effects on rheological behaviour and proppant-carrying ability[J]. Micro & Nano Letters, 2019, 14(10): 1096-1101.
- [6] XU D (徐栋), ZHU W P (朱卫平), LIU C Q (刘川庆), *et al.* Synthesis and performance evaluation of organic boron crosslinking agent JSA-1 for guar gum fracturing fluid[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(5): 1-11.
- [7] GAO Y (高燕), AN Z X (安子轩), ZHANG M (张冕), *et al.* Development and application of Fenugreek gum fracturing fluid system with high sand carrying performance[C]//2020 International Field Exploration and Development Conference (2020 油气田勘探与开发国际会议), 2020: 1301-1308.
- [8] ZHANG S B (张松柏). Optimization of fracturing fluid formulation in Sulige gas field[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China) (中国石油大学: 华东), 2018.
- [9] WANG Y L, ZHANG C B, XU N, *et al.* Synthesis and properties of organoboron functionalized nanocellulose for crosslinking low polymer fracturing fluid system[J]. RSC Advances, 2021, 11(22): 13466-13474.
- [10] ZHENG K (郑凯), SHI L J (史璐皎), CAO H (曹辉). Preparation and performance evaluation of cationic hydroxypropyl xanthan gum[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2019, 36(1): 74-82.
- [11] EVANI S. Water-dispersible hydrophobic thickening agent: US19810232327[P]. 1984-02-21.
- [12] BAO J (鲍晋). Fundamental research of hydrophobically associating water-soluble polymer fracturing liquid used in shale gas reservoir stimulated reservoir volume fracturing[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2015.
- [13] HILL A, CANDAU F, SELB J. Properties of hydrophobically associating polyacrylamides: Influence of the method of synthesis[J]. Macromolecules, 1993, 26(17): 4521-4532.
- [14] HUANG X H, XU G Q, XU C. Synthesis and thickening properties of poly(acrylamide octadecyl acrylate)[J]. Applied Chemistry, 2001, 1: 64-66.
- [15] GUO X (郭兴). Preparation and property of low viscosity fracturing fluid and hydrophobically associating polymer for low viscosity fracturing fluid[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2017.
- [16] KANG W L (康万利), XIE A Q (谢安清), ZHOU B B (周博博), *et al.* Study on the design and synthesis of amphiphilic polymers and their synergistic systems (II): Theories and methods of the synthesis of amphiphilic polymers[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2020, 50(2): 86-91, 117.
- [17] ZHANG H B (张海波). Synthesis and performance of poly(AM/SMA/SSS) hydrophobically associating copolymer[D]. Chengdu: University of Technology (成都理工大学), 2013.
- [18] ZHOU X C (周新超). Preparation and properties of hydrophobic associating polyacrylamide thickener by inverse emulsion polymerization [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology (河北科技大学), 2022.
- [19] KATIME I, ALVAREZ B, MENDIZABAL E, *et al.* Synthesis of poly[acrylamide-co-(2-acryloyloxy ethyl) trimethyl ammonium chloride] star-shaped polymers by inverse microemulsion polymerization[J]. Advanced Materials Letters, 2013, 4(2): 115-120.
- [20] ZHU Z, KANG W L, 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.
- [21] ZHAO Q M, ZHAO L, MA C. Synthesis and properties of fluorinated hydrophobic association polyacrylamide as thickener for hydraulic fracturing fluid[J]. Iranian Polymer Journal, 2017, 26(8): 589-595.
- [22] GUO R W (郭睿威), NING H B (宁海宾), QI G C (戚桂村), *et al.* Progress of synthesis and characterization of hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2006, 25(1): 25-30.
- [23] ZHU Z (朱洲), YANG H B (杨红斌). Synthesis of a amphiphilic polymer for oil displacement and viscosity behavior of its solution [C]//The 16th Colloid and Interface Chemistry Conference of China Chemical Society (中国化学会第 16 届胶体与界面化学会议), 2017: 243-250.
- [24] FAN M L (范美玲). Synthesis and performance of thickening agent for enhanced imbibition of polymer fracturing fluids[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2023.
- [25] WILSON J, DESTARAC M, CADIX A. Preparation of amphiphilic block polymers by controlled radical micellar polymerisation: US201214353360[P]. 2014-12-25.
- [26] YANG B (杨波). The development of hydrophobically associating polymer fracturing fluid with high temperating fluid with high temperature resistant and the exploration of its temperature resistance mechanism[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2020.
- [27] GONG X M (龚雪梅). Study on preparation and associative properties of fluorinated hydrophobically associating polyacrylamide [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2014.
- [28] JIN L (金磊). Shear/thermo induced thickening of associative polyelectrolyte in aqueous solution[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2014.
- [29] CADIX A, WILSON J, CAROUHY T, *et al.* A new class of associative polymer for hydraulic fracturing applications[C]//SPE European Formation Damage Conference and Exhibition, 2015: 174210.
- [30] YU B, KANG W L, SARSENBEKULY B, *et al.* Thickening behavior and synergistic mechanism of mixed system of two hydrophobically associating polymers[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2017, 38(8): 1196-1203.
- [31] WANG Z L (王增林), SHI S B (史树彬), TIAN Y Q (田玉芹), *et al.* Relationship between molecular structure and properties of anti-dilution fluidity regulation system based on molecular simulation[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2021, 38(1): 112-118.
- [32] ZHANG Y, YAN E Y, CHEN Q M, *et al.* Influence of alkyl chain length on the performance of inverse emulsion polyacrylamide fracturing fluid thickeners[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2024, 63(13): 5513-5526.
- [33] SHI W (石伟). Research on the synthesis of cationic polymer acid thickener[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2017.
- [34] ZHOU C Y (周成裕), CHEN F (陈馥), HUANG L G (黄磊光), *et al.* Indoor study on a hydrophobic associative polymer fracturing fluid thickener[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化工), 2008(1): 62-64.
- [35] ZHAO J Z, YANG B, MAO J C, *et al.* A novel hydrophobic associative polymer by RAFT-MADIX copolymerization for fracturing fluids with high thermal stability[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(3): 3039-3051.
- [36] MAO J C, WANG Q H, ZHAO J Z, *et al.* Development of a hydrophobically associating polymer with ultrahigh shear recovery performance based on the characteristics of stronger association and lower molecular weight[J]. Energy & Fuels, 2022, 36(10): 5240-5252.
- [37] JIA W F (贾文峰), CHEN Z (陈作), SUI S Y (眭世元), *et al.* Thickening mechanism of amphoteric hydrophobically associating polymer by experimental study and simulation[J]. Science Technology and Engineering (科学技术与工程), 2017, 17(3): 213-217.

- [38] WANG C L (王春龙). Synthesis and performance evaluation of AM/AMPS and cationic hydrophobic monomer terpolymer thickener for fracturing fluid[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2014.
- [39] LI Z K (李卓柯). Synthesis and performance study of AM/SS/DMAAC-18 fracturing fluid thickener[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2017.
- [40] XIAO W J (肖伟杰). Development of self-crosslinking foam fracturing fluid system[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing) (中国石油大学: 北京), 2020.
- [41] WU W (吴伟), LIU P P (刘平平), SUN H (孙昊), *et al.* Synthesis and application of a hydrophobically associating polymer viscosifier for fracturing fluids[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液)*, 2016, 33(5): 114-118.
- [42] CUI W Y (崔文字), LAI X J (赖小娟), YANG X L (杨晓亮), *et al.* Synthesis and performance evaluation of temperature-resistant and salt-resistant hydrophobic associative polymer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(2): 447-457.
- [43] WANG G Q (王桂芹), CHEN T (陈涛), ZHANG R (张蕊), *et al.* Preparation and performance of a novel hydrophobic associating polymer with excellent temperature-resistance and salt-tolerance[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2020, 49(7): 657-663.
- [44] MA J T, CUI P, ZHAO L, *et al.* Synthesis and solution behavior of hydrophobic association water-soluble polymers containing arylalkyl group[J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38(8): 1627-1633.
- [45] WANG L (王琳). Synthesis and characterization of zwitterionic monomer DEPS[J]. *Fine Chemical Intermediates (精细化工中间体)*, 2022, 52(5): 85-87.
- [46] GAO B J, GUO H P, WANG J, *et al.* Preparation of hydrophobic association polyacrylamide in a new micellar copolymerization system and its hydrophobically associative property[J]. *Macromolecules*, 2008, 41(8): 2890-2897.
- [47] KATHMANN E, MCCORMICK C. Synthesis and solution behavior of responsive copolymers of acrylamide and the zwitterionic monomer 6-(2-acrylamido-2-methylpropyldimethylammonio)hexanoate [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1997, 35(2): 243-253.
- [48] ZHAO Q M, ZHAO L, MA C. Synthesis and properties of fluorinated hydrophobic association polyacrylamide as thickener for hydraulic fracturing fluid[J]. *Iranian Polymer Journal*, 2017, 26(8): 589-595.
- [49] LI Z Q (李振泉), SONG X W (宋新旺), CAO X L (曹绪龙), *et al.* Interaction study of oil-field used surfactants and hydrophobically associating water-soluble polymer[J]. *Journal of Petrochemical Universities (石油化工高等学校学报)*, 2013, 26(4): 52-56.
- [50] LU Y (路遥). The construction and synergistic mechanism of a novel polymer fracturing fluid system based on supramolecular association [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing) (中国石油大学: 北京), 2020.
- [51] BIGGS S, SELB J, CANDAU F. Effect of surfactant on the solution properties of hydrophobically modified polyacrylamide[J]. *Langmuir*, 1992, 8(3): 838-847.
- [52] WEI X B, LI X R, WANG L, *et al.* Synthesis and laboratory evaluation of a type of thickener HAT-1 for hydrophobic association fracturing fluid[J]. *Oxidation Communications*, 2016, 39(4): 2880-2894.
- [53] GUO G (郭钢), XUE X J (薛小佳), LIU J (刘锦), *et al.* Study and application of fracturing fluid prepared by produced water in Changqing oilfield[J]. *Fault-Block Oil & Gas Field (断块油田)*, 2018, 25(6): 819-822.
- [54] AN H Y (安会勇), CHEN Q (陈强), SONG C L (宋春雷). Development of hydrophobically associating polyelectrolyte[J]. *Science & Technology Review (科技导报)*, 2011, 29(15): 75-79.
- [55] LIU Y (刘娅). Study on the stimulus response behavior of P(AM/DOAC) binary copolymers and their composite systems with micelles[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2016.
- [56] ZHANG X (张轩). Synthesis and solution properties of micro block amphiphilic polymers[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2015.
- [57] WANG C L (王春蕾). Synthesis and evaluation of hydrophobically associating polymer thickener for fracturing fluid[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing) (中国石油大学: 北京), 2018.
- [58] HE K Y (何坤忆), LUO M N (罗米娜), ZHONG Y (钟尧), *et al.* Synthesis of a hydrophobically associating polymer thickening agent and evaluation of the fracturing fluid properties[J]. *Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化工)*, 2015, 44(4): 93-96.
- [59] SHAO Y, MAO J C, YANG B, *et al.* High performance hydrophobic associated polymer for fracturing fluids with low-dosage[J]. *Petroleum Chemistry*, 2020, 60(2): 219-225.
- [60] CHOI B, JEONG M, LEE K. Temperature-dependent viscosity model of HPAM polymer through high-temperature reservoirs[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 110: 225-231.
- [61] ZHU L Y, CHANG Z Y, MA C, *et al.* Oxidative degradation of partially hydrolyzed polyacrylamide in aqueous solution III. Stability at high temperature[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2002, 18: 93-96.
- [62] YANG B, MAO J C, ZHAO J Z, *et al.* Improving the thermal stability of hydrophobic associative polymer aqueous solution using a "triple-protection" strategy[J]. *Polymers*, 2019, 11(6): 949-949.
- [63] WEI R, SONG W Y, FANG F, *et al.* Bidirectionally pH-responsive zwitterionic polymer hydrogels with switchable selective adsorption capacities for anionic and cationic dyes[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, 57(24): 8209-8219.
- [64] JIAO W C (焦文超). Preparation and performance evaluation of a hydrophobic thickener for fracturing fluid[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2016.
- [65] WU W (吴伟), LIU P P (刘平平), WU J H (武继辉), *et al.* Preparation of hydrophobically associating polymer AAMS-2 by inverse emulsion polymerization and its performance as a fracturing fluid thickener[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2016, 45(2): 203-206.
- [66] MA X P, HUANG Q H, ZHOU Z B, *et al.* Synthesis and evaluation of water-soluble fracturing fluid thickener based on hydrophobic association[J]. *Materials Letters*, 2022, 325(10): 132857.
- [67] WANG X Q, WANG F, ZHANG Y, *et al.* Novel hydrophobic associative copolymers for natural gas hydrate fracturing fluids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 398: 124192.
- [68] LIU P, PEI X M, LI C W, *et al.* pH-switchable wormlike micelles with high viscoelasticity formed by pseudo-oligomeric surfactants[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 334(7): 116499.
- [69] KIM J, ZHANG G G, SHI M X Z, *et al.* Fracture, fatigue, and friction of polymers in which entanglements greatly outnumber cross-links[J]. *Science*, 2021, 374(6564): 212-216.
- [70] CANDAU F, SELB J. Hydrophobically-modified polyacrylamides prepared by micellar polymerization[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1999, 79(2): 149-172.
- [71] MAO J C, TAN H Z, YANG B, *et al.* Novel hydrophobic associating polymer with good salt tolerance[J]. *Polymers*, 2018, 10(8): 849.
- [72] QI G X, LI H B, ZHU R, *et al.* Synthesis, characterization, and solution behavior of a long-chain hydrophobic association anionic acrylamide/2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid/*n*-octyl acrylate terpolymers[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2017, 42(6): 2425-2432.
- [73] MA X P, MU H L, HU Y Y, *et al.* Synthesis and properties of hydrophobically associating polymer fracturing fluid[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 626: 127013.
- [74] ZHENG M (郑苗), PU D (蒲迪), DONG J F (董景锋), *et al.* Association cross-linked fracturing fluid with ultra-high salt resistant suitable for on-line preparation[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2024, 41(1): 26-32.
- [75] FAN M L, LAI X J, LI J, *et al.* Rheological properties and ultra-high salt resistance of novel hydrophobically associating copolymers for fracturing fluids[J]. *Polymer Bulletin*, 2022, 80(8): 8725-8743.
- [76] WANG Q H, MAO J C, ZHANG J Z, *et al.* Synthesis of a salt-responsive hydrophobically associating polymer for fracturing fluid based on self-assembling transition[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 366(8): 120201.
- [77] FENG J G (冯建国), LU F S (路福绥), CHEN T T (陈甜甜), *et al.* Effect of copolymer dispersant on the dispersion stability of flufenoxuron suspension concentrate[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2010, 31(7): 1386-1390.
- [78] KIZILAY E, KAYITMAZER A, DUBIN P. Complexation and coacervation of polyelectrolytes with oppositely charged colloids[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2011, 167(1): 24-37.