

油田化学品与油品添加剂

反相乳液聚合法制备缔合型耐盐 聚合物及其流变性能

刘雅梦¹, 赖小娟^{1*}, 杨振福², YASIR M. F. Mukhtar³,
文新¹, 卢丽娟¹

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院 轻化工助剂化学与技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油集团川庆钻探工程有限公司 长庆石油工程监督公司, 陕西 西安 710021; 3. 苏丹科技大学 工程学院, 苏丹 喀土穆 47500)

摘要:以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-十二烷基磺酸钠(AMC₁₂S)、疏水单体 29-(4-辛基苯氧基)-3,6,9,12,15,18,21,24,27-壬氧烷酮基甲基丙烯酸酯(GTE-10)为原料,通过反相乳液聚合法制备了一种缔合型耐盐聚合物 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10)。通过 FTIR、¹HNMR、SEM、TEM 及激光粒度分析仪对其结构和形貌进行了表征,并对其流变性能、触变性能和黏弹性进行了评价。结果表明,疏水单体 GTE-10 成功引入聚合物中,聚合完成后的乳液粒径分布集中且均一,盐(NaCl、CaCl₂)的加入使 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10)分子聚集态更紧密,形成的空间网络结构更稳定。质量分数为 0.7%的 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10)聚合物水溶液在 140 °C 时表现出较好的耐温性能;在 120 °C、170 s⁻¹ 条件下剪切 1 h,在质量浓度为 20000 mg/L 的 NaCl 和 CaCl₂ 水溶液中分别配制质量分数 0.7% 的聚合物溶液,其表观黏度分别为 64.8 和 54.1 mPa·s;聚合物具有较好的剪切恢复性能;盐水条件下储能模量大于损耗模量,金属离子与苯氧乙基发生络合反应,使分子间作用力增强,形成的空间结构更稳定且难被破坏,黏弹性更高。

关键词:反相乳液聚合;耐盐;流变性能;黏弹性;触变性;油田化学品

中图分类号: TE348 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 01-0195-11

Preparation and rheological properties of associative salt tolerant polymer by inverse-phase emulsion polymerization

LIU Yameng¹, LAI Xiaojuan^{1*}, YANG Zhenfu², YASIR M. F. Mukhtar³,
WEN Xin¹, LU Lijuan¹

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry of the Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Changqing Petroleum Engineering Supervision Company of CNPC Chuanqing Drilling Engineering Co., Ltd., Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. College of Engineering, Sudan University of Science and Technology, Khartoum 47500, Sudan)

Abstract: An associative salt tolerant polymer p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) was prepared from reverse-phase emulsion polymerization of acrylamide (AM), 2-acrylamide-sodium dodecyl sulfonate (AMC₁₂S) and hydrophobic monomer 29-(4-octylphenoxy)-3,6,9,12,15,18,21,24,27-nonaoxanonacosyl methacrylate (GTE-10). The structure and morphology of the obtained polymer were then characterized by FTIR, ¹HNMR, SEM, TEM and laser particle size analyzer, followed by evaluation on its rheological properties, thixotropic properties and viscoelasticity. The results showed that the hydrophobic monomer GTE-10 was successfully introduced into the polymer, and the particle size distribution of the emulsion after polymerization was narrow and uniform. The addition of salt (NaCl, CaCl₂) made the aggregation of p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) molecules more compact and the spatial network structure formed more stable. p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) polymer aqueous solution with a

收稿日期: 2023-04-06; 定用日期: 2023-06-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230279

基金项目: 陕西省外国专家服务计划项目(2023WGZJ-ZD-03); 陕西省重点研发计划项目(2023-YBGY-307); 陕西省教育厅产业化项目(23JC008)

作者简介: 刘雅梦(1998—),女,硕士生, E-mail: 2280719380@qq.com。联系人: 赖小娟(1984—)女,教授, E-mail: 3578466@163.com。

mass fraction of 0.7% showed good temperature resistance at 140 °C. After being sheared at 120 °C and 170 s⁻¹ for 1 h, the polymer solutions with a mass fraction of 0.7% prepared in mass concentration of 20000 mg/L NaCl and CaCl₂ aqueous solutions exhibited apparent viscosities of 64.8 and 54.1 mPa·s, respectively, with good shear recovery performance. Meanwhile, the energy storage modulus was higher than the loss modulus, and the complex reaction between metal ion and phenoxyethylene group enhanced the intermolecular force, leading to more stable spatial structure and higher viscoelasticity.

Key words: inverse-phase emulsion polymerization; salt tolerance; rheological property; viscoelasticity; thixotropy; oil field chemicals

聚丙烯酰胺是一种人工合成高分子聚合物, 可通过改变聚合单体或聚合方法来人为控制相对分子质量(简称分子量)、分子结构, 从而实现特定的增黏、流变性能^[1-6]。随着页岩油气资源的勘探开发, 体积压裂已成为非常规油气储层改造的主要手段, 具有储能模量(G')的聚合物是高效减阻、携砂的保证^[7-10]。通过改变聚合物的结构使其黏度发生变化, 从而提高黏弹性, 在压裂过程中可减少聚合物用量, 提高流体对支撑剂的携带能力^[11-12]。

吴伟等^[13]以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、氯化甲基丙烯酸二甲基十六烷基氨基乙醇酯、4-丙烯酰基氨基苯磺酸钠为原料, 通过反相乳液聚合法合成了四元疏水缔合聚合物 AAMS-1, 在 150 °C、170 s⁻¹ 条件下, 质量分数为 0.6% 的聚合物水溶液持续剪切 2 h 后, 黏度仍大于 50 mPa·s, G' 始终大于损耗模量(G''), 表明该体系在 150 °C 下具有良好的黏弹性。MAO 等^[14]以丙烯酰胺、丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸、十八烷基二甲基烯丙基氯化铵、29-(4-辛基苯氧基)-3,6,9,12,15,18,21,24,27-壬氧烷酮基甲基丙烯酸酯(GTE-10)为原料, 通过水溶液聚合法得到一种疏水缔合聚合物 SRHV, 质量浓度为 3000 mg/L 的 SRHV 在 90 °C、质量分数 26.5% 的 NaCl 水溶液中仍具有较好的黏弹性, 表明盐溶液中的金属离子有助于聚合物内部疏水缔合网络的形成, 在高温下很难被破坏。

本文通过引入疏水单体 GTE-10, 以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺-十二烷基磺酸钠(AMC₁₂S)、GTE-10 为原料, 采用反相乳液聚合法制备一种在盐溶液中具有强疏水缔合网络结构的聚合物乳液, 实现低黏度高弹性的流变行为。通过 FTIR、¹HNMR、SEM、TEM 及激光粒度分析仪对聚合物的结构形貌进行表征, 通过测定聚合物水溶液的耐盐性能、流变性能, 为基于弹性的悬砂研究提供思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

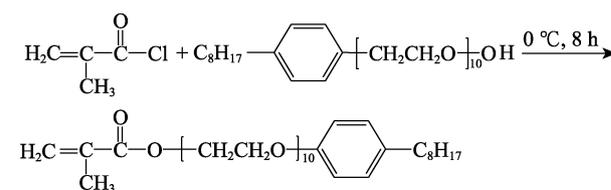
二氯甲烷、三乙胺、甲基丙烯酰氯, 分析纯,

济南宏巨化工有限公司; 乳化剂: 辛基苯酚聚氧乙烯(10)醚(OP-10), 分析纯, 西亚化学科技有限公司; AM, 工业级, 济南智恒致远化工有限公司; 氢氧化钠、无水乙醇, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 白油, 工业级, 山东昊化工有限公司; 氯化钠(NaCl)、无水氯化钙(CaCl₂), 分析纯, 山东诚泰化工有限公司; 过硫酸铵[(NH₄)₂S₂O₈]、亚硫酸氢钠(NaHSO₃), 分析纯, 江顺化工科技有限公司; 吐温-80、司盘-80, 工业级, 济宁棠邑化工有限公司; AMC₁₂S, 上海植信化工有限公司。

VERTE 70 傅里叶变换红外光谱仪, 德国 PE 公司; ADVANCE III 400 MHz 核磁共振波谱仪, 德国布鲁克公司; FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜、FEI various 460 高分辨场发射扫描电子显微镜, 美国 FEI 公司; HAKKE Mars 40 旋转流变仪, 赛默飞世尔科技(中国)有限公司; BT-9300ST 激光粒度分析仪, 丹东百特仪器有限公司; RE-52A 旋转蒸发仪, 上海亚荣生化仪器厂; ZNN-D6 型黏度计, 山东美科仪器有限公司。

1.2 疏水单体 GTE-10 的合成

称取 OP-10 (64.6 g, 0.1 mol)、二氯甲烷(250 mL), 加入 500 mL 反应瓶中, 冰浴至体系温度降为 0 °C, 加入三乙胺(10.1 g, 0.1 mol), 再使用恒压漏斗滴入甲基丙烯酰氯(10.5 g, 0.1 mol)和二氯甲烷(25 mL), 反应 8 h, 得到粗产物; 用旋转蒸发仪除去溶剂, 即得疏水单体 GTE-10^[14], 其合成路线如下所示:

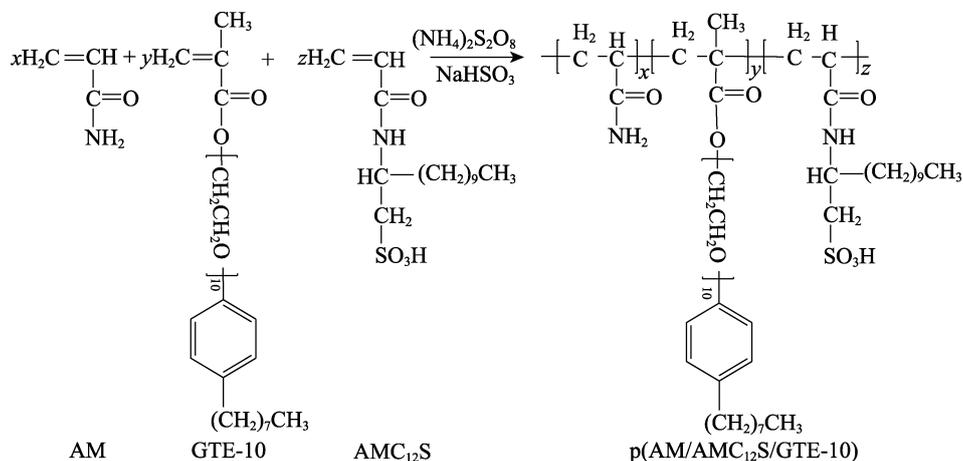


1.3 反相乳液聚合物 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10)的合成

称取 AM (240 g, 3.4 mol)、AMC₁₂S (32 g, 0.1 mol)、疏水单体 GTE-10 (4 g, 0.005 mol)、2 mL 质量分数 1% 过硫酸铵溶液, 加入 350 g 蒸馏水中, 得到水相溶液, 再用 100 mL 质量分数 40% 的氢氧

化钠水溶液调节水相的 pH 为 6.5~7.0; 称取 22 g 司盘-80、8 g 吐温-80, 加入 240 g 白油中, 得到油相溶液; 将水相与油相混合均匀, 用高速搅拌机在 11000 r/min 下进行 15 min 预乳化, 得到均匀的油包水型预乳液。向预乳液中通入氮气 1 h 后, 用微量

注射泵滴加 3 mL 质量分数 1% NaHSO₃ 溶液作为引发剂, 控制温度为 45 °C, 继续保温反应 2~3 h 后, 将反应体系冷却至室温并加入 3.5 g 转相剂 OP-10, 得到稳定的聚合物乳液 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10)。其合成路线如下所示:



1.4 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 向聚合物乳液中加入无水乙醇, 抽滤、干燥后研磨得到样品粉末, 与溴化钾混合压片, 采用 FTIR 对聚合物进行测试。

¹HNMR 测试: 向聚合物乳液中加入无水乙醇, 抽滤、干燥后研磨得到样品粉末; 以氧化氙为溶剂, 采用核磁共振波谱仪进行结构表征。

粒径测试: 将聚合物乳液配制成质量分数 0.3% 的水溶液, 超声分散 5 min, 在测试温度为 25 °C 下, 采用激光粒度分析仪测定聚合物乳液反应前后的粒径分布。

TEM 测试: 将质量分数 0.3% 的聚合物水溶液滴涂于铜网表面, 干燥后用透射电子显微镜测试聚合物乳液反应前后的微观结构。

SEM 测试: 样品用液氮冷冻并在室温下真空干燥, 对表面进行喷金镀膜后, 用扫描电子显微镜观察样品在水溶液和盐溶液中的聚集形态。

流变性能测试: 分别在清水和盐水中配制质量分数为 0.7% 聚合物溶液, 设定剪切速率为 170 s⁻¹, 在 140 °C 下, 进行耐温性能测试; 设定剪切速率为 170 s⁻¹, 分别在 90 和 120 °C 下进行耐剪切性能测试; 设定以 170、510 和 1022 s⁻¹ 交替改变剪切速率, 在 30 °C 下进行剪切恢复性能测试; 设定剪切速率变化范围为 0~1000 s⁻¹, 在 30 °C 下进行触变性能测试; 设定频率为 1 Hz 时, 应力扫描范围 0.1~10 Pa 或设定应力为 1 Pa 时, 频率扫描范围 0.1~10 Hz, 在 30 °C 下进行黏弹性能测试。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为功能单体 GTE-10 及聚合物 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) 的 FTIR 谱图。

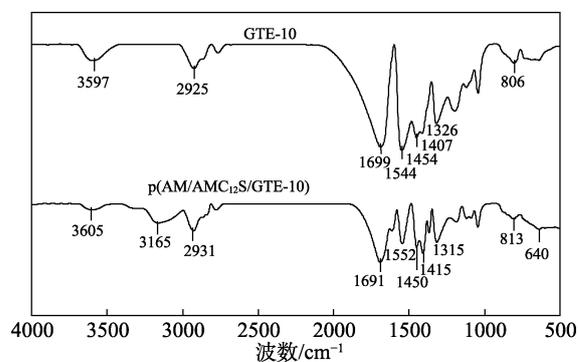


图 1 功能单体 GTE-10 及聚合物 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of functional monomer GTE-10 and polymer p(AM/AMC₁₂S/GTE-10)

由图 1 可知, 3605 cm⁻¹ 处为羧基中 O—H 键的伸缩振动吸收峰; 3165 cm⁻¹ 处为酰胺基中 N—H 键的伸缩振动吸收峰; 2931 cm⁻¹ 处为甲基和亚甲基中 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 1691 cm⁻¹ 处为 C=O 键的伸缩振动吸收峰; 1415 cm⁻¹ 处为磺酸基的特征峰; 1315 cm⁻¹ 处为酰胺基中仲胺的 C—N 键的伸缩振动吸收峰; 640 cm⁻¹ 处为—(CH₂)₉—的特征峰; p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) 在 1450 和 1552 cm⁻¹ 处均出现对应于苯环上 C=C 键的伸缩振动吸收峰, 806、

813 cm^{-1} 处出现对应于苯环上 C—H 键的弯曲振动吸收峰。结果表明, 疏水单体 GTE-10 成功引入聚合物中, 所得聚合物分子结构与预期一致。

2.2 ^1H NMR 分析

图 2 为功能单体 GTE-10 的 ^1H NMR 谱图。

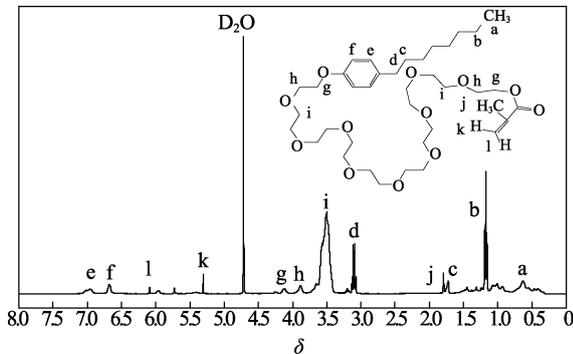


图 2 功能单体 GTE-10 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2 ^1H NMR spectra of functional monomer GTE-10

由图 2 可知, δ 4.71 为氧化氘的溶剂峰; δ 0.63 (a) 处为功能单体 GTE-10 中长烷基链 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 上 $-\text{CH}_3$ 的质子峰; δ 1.16 (b)、 δ 1.72 (c)、 δ 3.11 (d) 为 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 中重复单元内 $-\text{CH}_2-$ 的质子峰; δ 6.68 (f)、 δ 6.95 (e) 为苯环上的两组质子峰; δ 4.12 (g)、 δ 3.88 (h)、 δ 3.50 (i) 为重复单元 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}$ 中 $-\text{CH}_2-$ 的质子峰; δ 1.79 (j) 为 GTE-10 末端双键碳上 $-\text{CH}_3$ 的质子峰; δ 5.31 (k)、 δ 6.09 (l) 为末端双键碳上的两组质子峰。

图 3 为功能单体 GTE-10 的 ^{13}C NMR 谱图。

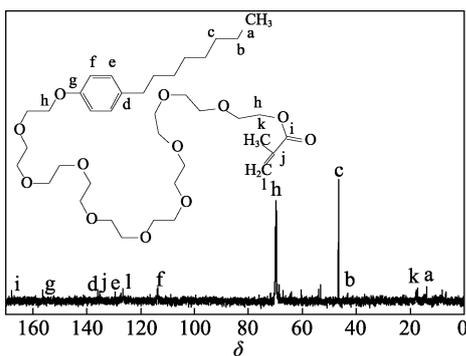


图 3 功能单体 GTE-10 的 ^{13}C NMR 谱图
Fig. 3 ^{13}C NMR spectra of functional monomer GTE-10

由图 3 可知, δ 13.9 (a) 为功能单体 GTE-10 中长烷基链 $-(\text{CH}_2)_7\text{CH}_3$ 上 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰; δ 43.2 (b)、 δ 46.6 (c) 为重复单元 $-(\text{CH}_2)_7-$ 的吸收峰; δ 135.8 (d)、 δ 129.6 (e)、 δ 113.7 (f)、 δ 156.3 (g) 分别苯环上 4 组碳的吸收峰; δ 69.8 (h) 为重复单元 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}$ 中 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰; δ 167.7 (i) 为羰

基碳的吸收峰; δ 17.8 (k) 为 GTE-10 末端双键碳上 $-\text{CH}_3$ 的吸收峰; δ 135.2 (j)、 δ 126.6 (l) 为末端双键碳的两个吸收峰。

图 4 为聚合物 $\text{p}(\text{AM}/\text{AMC}_{12}\text{S}/\text{GTE-10})$ 的 ^1H NMR 谱图。

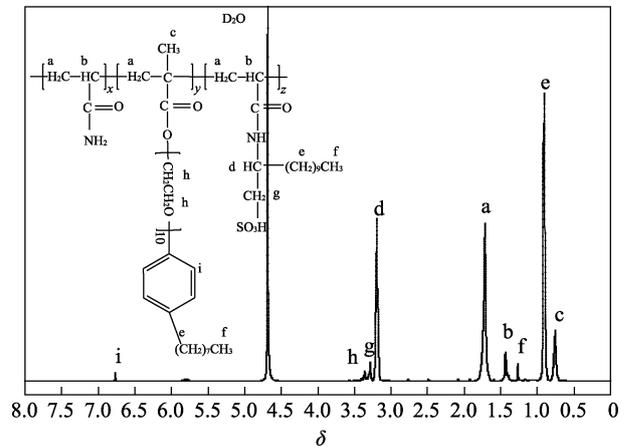
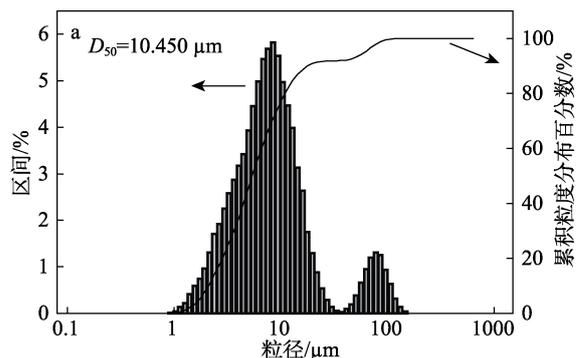


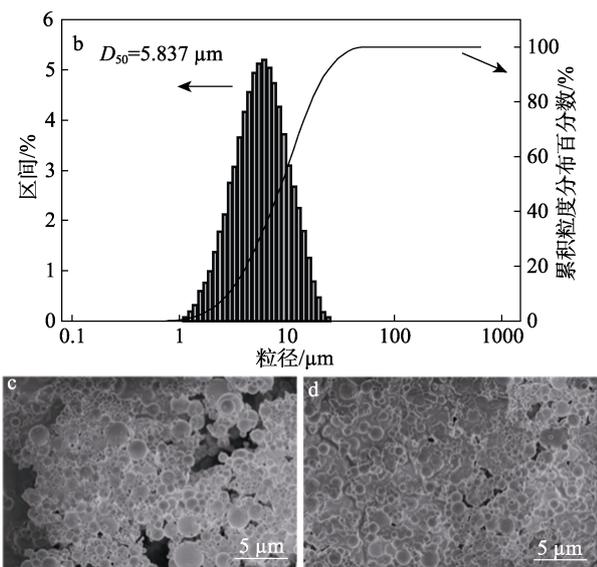
图 4 $\text{p}(\text{AM}/\text{AMC}_{12}\text{S}/\text{GTE-10})$ 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 4 ^1H NMR spectrum of $\text{p}(\text{AM}/\text{AMC}_{12}\text{S}/\text{GTE-10})$

由图 4 可知, δ 4.71 为氧化氘的溶剂峰; δ 1.71 (a)、 δ 1.43 (b)、 δ 0.76 (c) 为主链中 $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的质子峰; δ 3.20 (d)、 δ 3.28 (g) 为单体 AMC_{12}S 侧链中的 $-\text{CH}-$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的质子峰; δ 0.91 (e)、 δ 1.26 (f) 为重复单元 $-(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3$ 中 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 的质子峰; δ 3.36 (h) 为功能单体 GTE-10 侧链上重复单元 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{10}$ 中 $-\text{CH}_2-$ 的质子峰; δ 6.78 (i) 为苯环上的质子峰。结果表明, 单体 AMC_{12}S 、GTE-10 均参与了聚合反应, 所得聚合物分子结构与预期一致。

2.3 粒径分析

图 5 为聚合反应前后乳液的粒径分布和微观形貌。由图 5a、c 可看出, 预乳化后形成的油包水型预乳液的平均粒径偏大且分布不均, 平均粒径 (D_{50}) 为 $10.450 \mu\text{m}$; 由图 5b、d 可看出, 聚合反应完成后油包水结构更加均一, 粒径分布范围更窄, D_{50} 为 $5.837 \mu\text{m}$, 使得聚合物展现出更好的溶解性^[15-17]。





a、c—反应前；b、d—反应后

图 5 聚合反应前后乳液的粒径分布 (a、b) 和 TEM 图 (c、d)

Fig. 5 Particle size distribution (a, b) and TEM images (c, d) of emulsion before and after polymerization

通过反相自由基聚合反应合成聚合物 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) 的反应机理示意图见图 6。首先, 将配制的乳液进行预乳化形成油包水型微液滴, 预乳化后油相通过乳化剂作用将聚合单体与水相进行包裹, 形成大小不一的球形结构; 在反应过程中, 游离在油包水结构外的单体首先与引发剂形成预聚自由基, 在搅拌作用下, 逐渐进入油包水反应内核, 通过调整链转移剂的用量, 使游离单体反应更充分, 聚合反应完成后油包水结构更加均一, 粒径分布范围更窄。

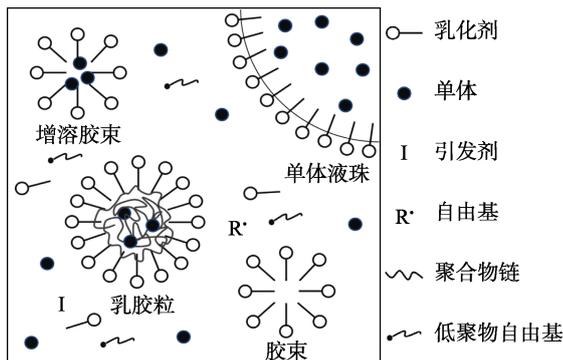


图 6 反相乳液聚合反应机理示意图

Fig. 6 Schematic diagram of reaction mechanism of inverted emulsion polymerization

2.4 耐盐性能分析

在室温条件下, 质量分数为 0.3%、0.5% 和 0.7% 的聚合物在不同质量浓度 NaCl 和 CaCl₂ 水溶液中的表观黏度变化如图 7 所示。

如图 7 所示, 随着盐溶液质量浓度的增加, 聚合物溶液的表观黏度呈先增加后降低的趋势; 质量分数 0.7% 的聚合物溶液初始黏度为 123 mPa·s, 在

80000 mg/L NaCl 溶液和 CaCl₂ 溶液中质量分数 0.7% 的聚合物溶液的表观黏度分别为 39 和 24 mPa·s, 黏度保留率分别为 31.71% 和 19.51%。由于功能单体 GTE-10 中含有的苯氧乙烯基具有络合金属离子的能力, 降低了静电屏蔽作用带来的负面影响, 增大了流体力学体积, 促进了空间网络结构的形成, 从而促使聚合物表观黏度随着聚合物质量分数的增加而增加^[18-19]; 疏水长链以及苯环等基团的引入增强了分子链的刚性, 使分子链不易卷曲, 提升了体系的增黏抗盐能力。而在高盐质量浓度下, 金属离子对分子链的静电屏蔽作用超过了分子间的缔合作用, 压缩了聚合物分子的流体力学体积, 导致聚合物溶液的表观黏度下降。

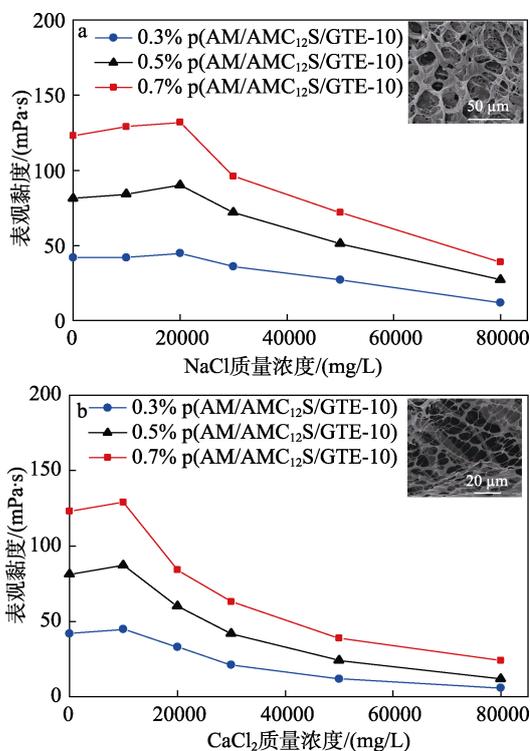


图 7 不同质量浓度盐溶液对聚合物表观黏度的影响 (插图为质量分数 0.3% 的聚合物在质量浓度为 10000 mg/L 盐溶液中的 SEM 图)

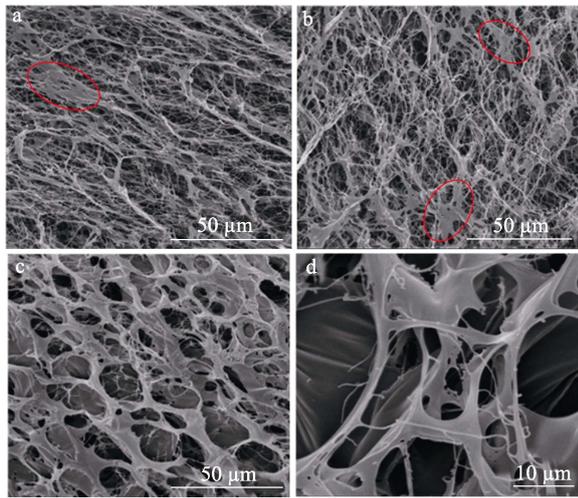
Fig. 7 Effect of salt solution with different mass concentrations on polymer apparent viscosity (Inset is SEM image of the polymer with a mass fraction of 0.3% in a salt solution with a mass concentration of 10000 mg/L)

2.5 SEM 分析

图 8 为质量分数 0.3% 的聚合物 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) 在清水和质量浓度为 10000 mg/L 的 NaCl 水溶液中的 SEM 图。图 9 为 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) 的耐盐机理示意图。

如图 8、9 所示, 在清水中聚合物完全伸展, 聚合物中接枝的功能单体 GTE-10 自发聚集, 形成一定强度的疏水微区, 分子间形成缔合结构, 使得聚

合物形成的三维网络结构具有一定强度，宏观上表现为聚合物溶液的黏弹性；在盐水中功能单体 GTE-10 中的苯氧乙基具有络合盐离子的作用，由于苯氧乙基的孤对电子填充金属离子的空轨道，增强了分子间作用力，减小了静电屏蔽作用对聚合物骨架的影响，提高了聚合物对金属阳离子的抗性，因此，在盐水中聚合物具有更强的空间网络结构^[20-21]。



a、b—清水；c、d—质量浓度为 10000 mg/L NaCl 溶液

图 8 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10)在清水和盐水中的 SEM 图
Fig. 8 SEM images of p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) in clear water and salt water

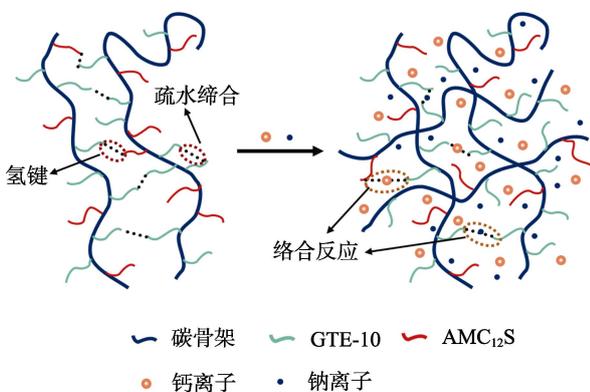


图 9 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10)的耐盐机理示意图

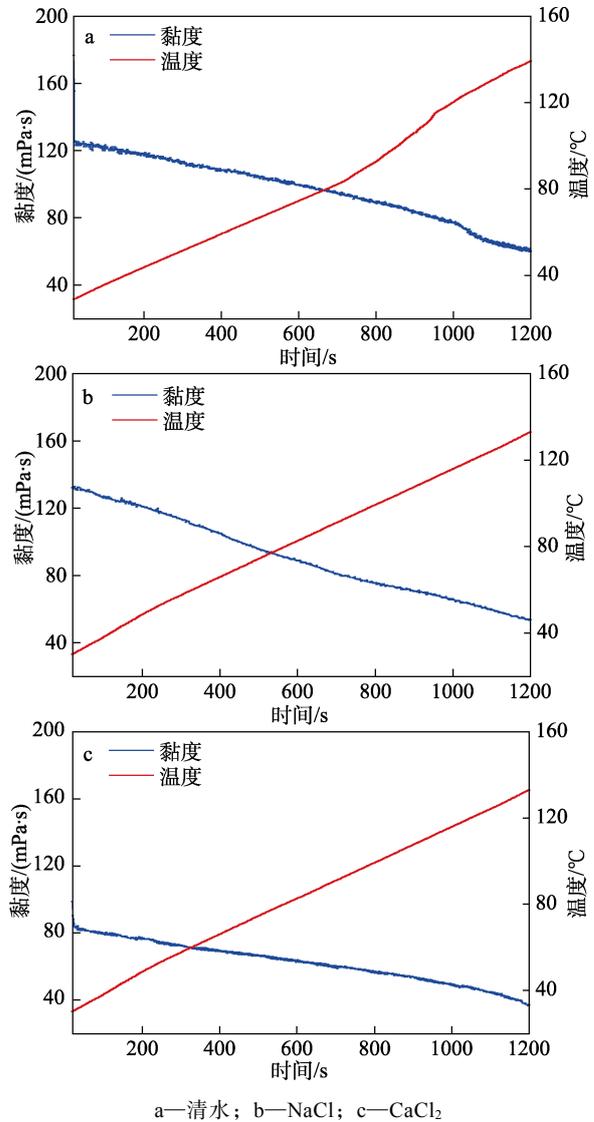
Fig. 9 Salt tolerance mechanism of p(AM/AMC₁₂S/GTE-10)

2.6 耐温性能分析

在清水、质量浓度均为 20000 mg/L 的 NaCl 水溶液和 CaCl₂ 水溶液中配制质量分数为 0.7% 的 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10)溶液，其在 140 °C 下的耐温性能如图 10 所示。

如图 10 所示，随着温度的升高，聚合物溶液的表现黏度（简称黏度）持续降低。经疏水改性后聚合物分子链的内聚力增强，增大了流体的黏流活化能，因此，聚合物对温度的变化具有一定的依赖性。当温度升高时，聚合物溶液的黏度降低；140 °C 下，在清水与 NaCl 溶液中聚合物溶液的黏度均大于

50 mPa·s；在 CaCl₂ 溶液中，温度高于 115.3 °C 后聚合物溶液的黏度低于 50 mPa·s，整体看聚合物溶液的耐温性能较好。



a—清水；b—NaCl；c—CaCl₂

图 10 质量分数为 0.7% 的 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10)溶液的耐温性能

Fig. 10 Temperature resistance of p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) solutions with a mass fraction of 0.7%

2.7 耐剪切性能分析

在清水、质量浓度为 20000 mg/L 的 NaCl 和 CaCl₂ 水溶液中配制质量分数为 0.7% 的 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10)溶液，在剪切速率恒定为 170 s⁻¹ 的条件下，分别测定其在 90 和 120 °C 下的耐剪切性能，如图 11、12 所示。

如图 11 所示，随着温度的升高，聚合物水溶液的黏度呈现出先下降后不变的趋势；由于体系温度升高，基团热运动加剧，使得分子间聚集减弱，聚合物溶液的黏度降低；当温度恒定时，聚合物溶液的黏度对温度的依赖性解除，分子间缔合作用与分子热运动处于平衡状态。在 90 和 120 °C 的高温下

剪切 1 h 后, 聚合物水溶液的黏度基本保持不变, 分别为 88.5 和 72.6 mPa·s。

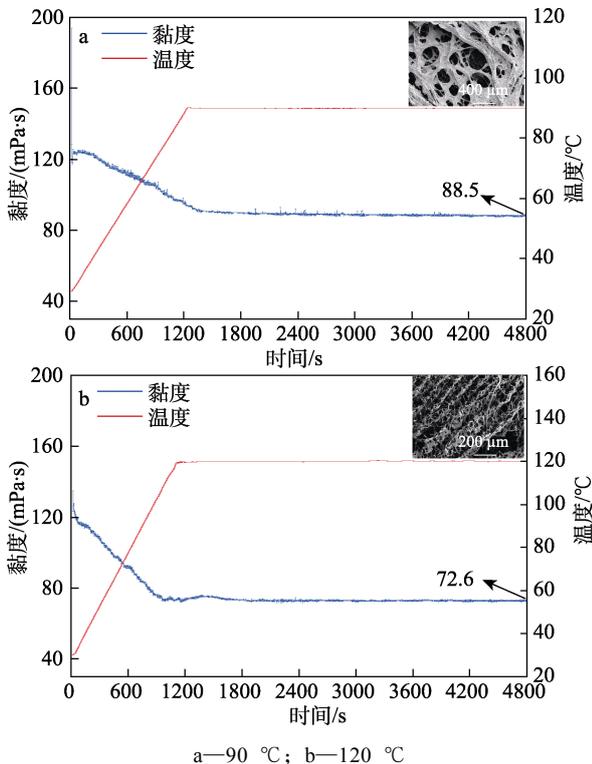


图 11 质量分数 0.7% 的 p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) 水溶液的耐剪切性能 (插图为聚合物水溶液的 SEM 图)
Fig. 11 Shear resistance of p(AM/AMC₁₂S/GTE-10) aqueous solution with a mass fraction of 0.7% (Inset is SEM image of polymer aqueous solution)

如图 12 所示, 在质量浓度为 20000 mg/L 的 NaCl 水溶液中 90 和 120 °C 下剪切 1 h 后, 聚合物溶液的黏度分别为 79.3 和 64.8 mPa·s; 在质量浓度为 20000 mg/L 的 CaCl₂ 水溶液中 90 和 120 °C 下剪切 1 h 后, 聚合物溶液的黏度分别为 63.9 和 54.1 mPa·s。功能单体 GTE-10 中疏水长链和苯环的存在增强了分子链的刚性和构象转变难度, 形成的空间网络结构更稳定; 而盐溶液中的金属离子会与苯氧乙烯基发生络合反应, 减少盐离子带来的负面影响, 抗剪切性能增强。

在 30 °C 下, 以剪切速率为 170、510 和 1022 s⁻¹ 交替改变, 考察其对聚合物溶液黏度的影响, 结果如图 13 所示。当剪切速率从 170 s⁻¹ 到 510 s⁻¹ 再增加到 1022 s⁻¹ 时, 黏度持续降低; 当剪切速率恒定时, 黏度基本保持不变; 在 1022 s⁻¹ 剪切一段时间后, 恢复到 170 s⁻¹ 时, 黏度恢复至初始值。结果表明, 聚合物黏度具有良好的剪切恢复性能, 可能是由于高剪切速率下, 分子缔合形成的动态物理交联网络结构没有被完全破坏, 当剪切速率降低时, 缔合作用使分离的分子链再次形成疏水微区, 宏观上表现为黏度增加或恢复到初始值^[22]。

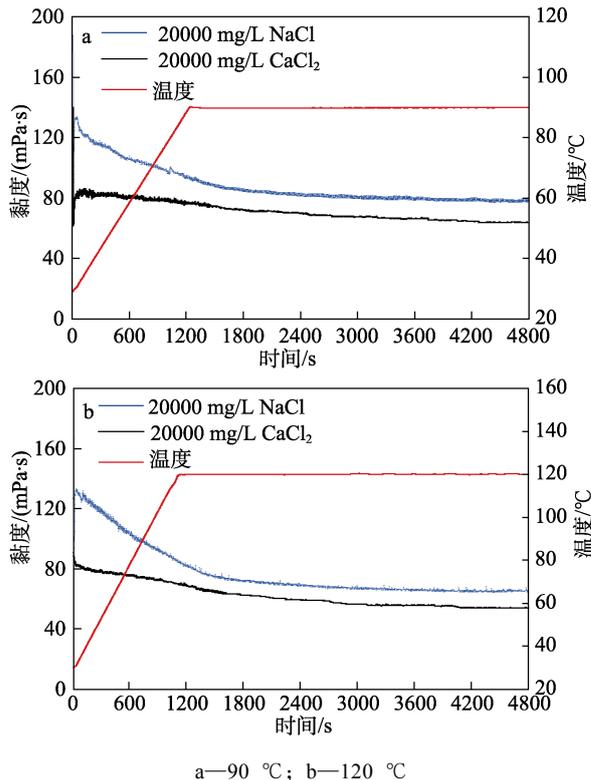


图 12 质量分数 0.7% 聚合物在盐溶液中的耐剪切曲线
Fig. 12 Shear resistance curves of polymer with a mass fraction of 0.7% in salt solutions

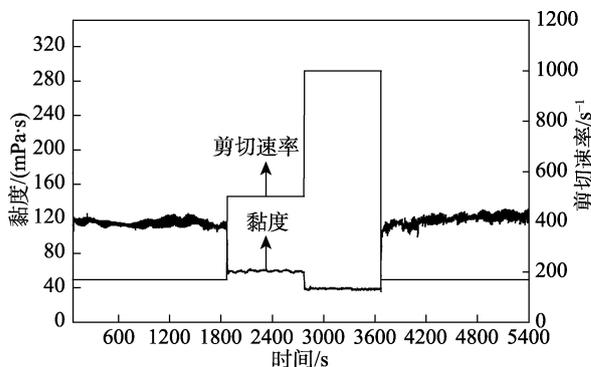


图 13 质量分数为 0.7% 的聚合物水溶液在不同剪切速率下的黏度曲线
Fig. 13 Viscosity curves of polymer aqueous solution with a mass fraction of 0.7% at different shear rates

聚合物溶液的流变行为可用幂律方程 (1) 来描述:

$$\lg \tau = \lg \kappa + n \lg \gamma \quad (1)$$

式中: τ —剪切应力, Pa; κ —稠度系数, mPa·sⁿ; n —幂律指数, 当 $0 < n < 1$ 时, 为表观黏度随着剪切应力或剪切速率的增大而减小的流动, 称为假塑型流动, $n=1$ 时, 为理想的牛顿流体; γ —剪切速率, s⁻¹。

以 $\lg \gamma$ 为横坐标, $\lg \tau$ 为纵坐标绘制剪切速率与剪切应力的拟合线, 得到拟合方程为 $y=0.28839x+0.90339$ ($R^2=0.99805$), 其中幂律指数 $n=0.28839 < 1$, 稠度系数 $\kappa=8.01$ 。因此, 聚合物溶液属于假塑型流体, 具有剪切变稀性质。

2.8 触变性能分析

测试质量分数为 0.3%、0.5% 和 0.7% 的聚合物水溶液的触变性能, 结果如图 14 所示。

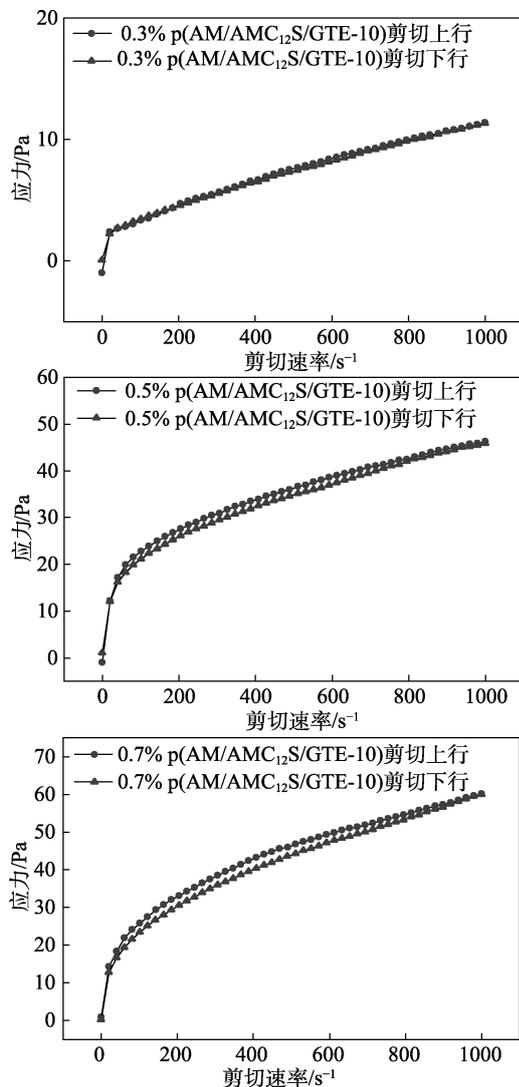


图 14 不同质量分数聚合物溶液的触变性能

Fig. 14 Thixotropic properties of polymer solutions with different mass fractions

图 14 中, 随着聚合物溶液质量分数的增加, 滞回线面积与剪切应力均增大, 这表明聚合物分子间缔合作用的增加导致了空间网络结构强度的提升, 引起了更大的反抗形变作用, 使得破坏网络结构所需的能量增加, 说明聚合物具有良好的抗剪切能力。

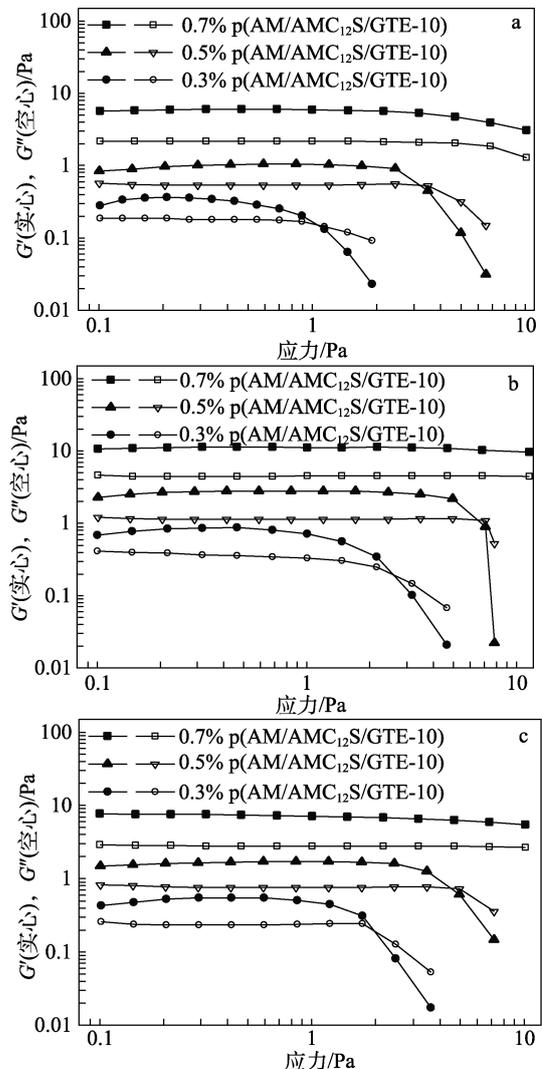
2.9 黏弹性分析

研究表明, 聚合物溶液是一种黏弹性流体, 即在稳态简单剪切流动中, 是具有非牛顿黏性和法向应力差的流体。由于法向应力差的存在, 从而产生了很多特殊的流动现象, 例如: Weissenberg 效应、悬空虹吸现象、射流胀大现象等^[23]。因此, 为了分析聚合物溶液黏弹性的变化规律, 测定了 G' 、 G'' 、

复合模量 (G^*)、第一法向应力差 (N_1) 等参数。

2.9.1 G' 与 G'' 的变化规律

图 15 和图 16 为在质量浓度为 20000 mg/L NaCl、质量浓度为 10000 mg/L CaCl₂ 和清水中, 不同质量分数的聚合物溶液的 G' 和 G'' 随应力与频率的变化曲线。



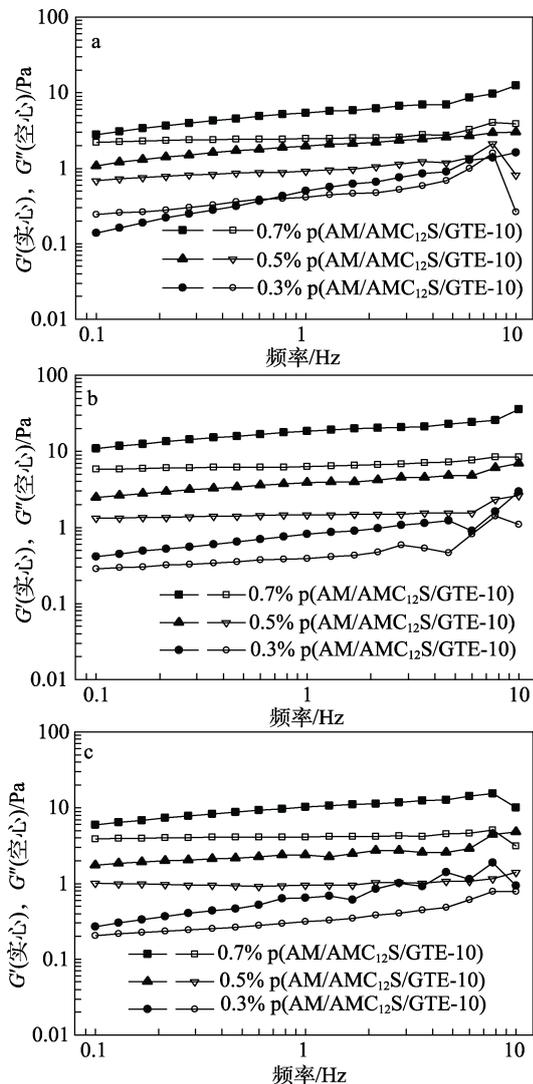
a—清水; b—质量浓度为 20000 mg/L NaCl 溶液; c—质量浓度为 10000 mg/L CaCl₂ 溶液

图 15 聚合物溶液的 G' 与 G'' 随应力的变化曲线

Fig. 15 Change curves of G' and G'' of polymer solution with stress

图 15 中, 质量分数为 0.3%、0.5% 的聚合物溶液在低应力范围内, G' 与 G'' 基本保持平稳, 出现了线性黏弹区, 该区域反映了聚合物溶液的结构强度, 当应力持续增大, G' 与 G'' 呈下降趋势, $G' < G''$, 转变为非线性黏弹区, 溶液的空间网络结构被剪切应力破坏, 表现出剪切稀释特性。质量分数为 0.7% 的聚合物溶液在 0~10 Pa 的应力扫描范围内存在明显的线性黏弹区, 且 $G' > G''$, 表现为弹性流体。聚合物质量分数越大, 分子间缔合作用越强, 形成的空间

结构越稳定且难被破坏;适当质量浓度的盐溶液也会增强缔合效应,有利于聚合物分子黏弹性的增加。



a—清水; b—质量浓度为 20000 mg/L NaCl 溶液; c—质量浓度为 10000 mg/L CaCl₂ 溶液

图 16 聚合物溶液的 G' 与 G'' 随频率的变化曲线

Fig. 16 Change curves of G' and G'' of polymer solution with frequency

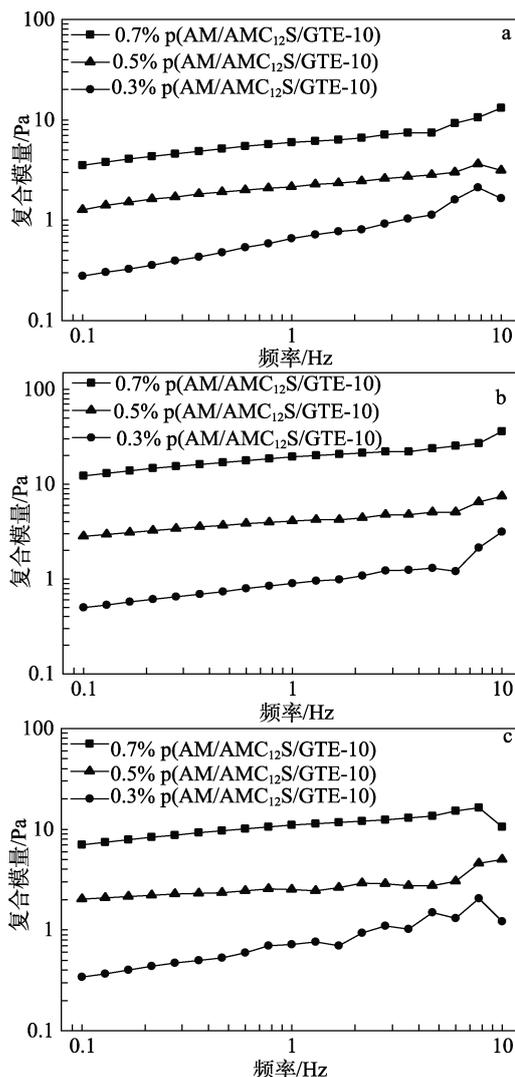
图 16 中,随着剪切频率的增加,聚合物溶液的 G' 和 G'' 增大。如图 16a 所示,清水中质量分数为 0.3% 的聚合物溶液在频率较低时,主要是分子内缔合作用,黏弹性主要是由较高的分子量贡献的,所以 $G' < G''$, 表现为黏性流动;当频率由低到高变化时,分子间缔合作用增强,复杂的网络结构提供了较好的弹性, G' 占主导地位,表现为弹性流动。如图 16b、c 所示,聚合物在盐溶液中的黏弹性大于在清水中的黏弹性,是因为金属离子与苯氧乙烯基发生络合反应,增强了分子间作用力,从而形成密集的网络结构,结构黏度也随之增加。因此,提高聚合物的结构黏度可以使溶液黏弹性增大。

2.9.2 G^* 的变化规律

G^* 研究的是聚合物溶液的线性黏弹行为,它可以同时反映流体的黏性和弹性特性。可根据 G' 与 G'' 求得^[24], 公式如下:

$$G^* = G' + iG'' = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad (2)$$

图 17 为在 20000 mg/L NaCl、10000 mg/L CaCl₂ 和清水中,质量分数为 0.3%、0.5%、0.7% 聚合物溶液的 G^* 随频率的变化曲线。



a—清水; b—质量浓度为 20000 mg/L NaCl 溶液; c—质量浓度为 10000 mg/L CaCl₂ 溶液

图 17 G^* 随频率的变化曲线

Fig. 17 Change curves of G^* with frequency

图 17 中,剪切频率增加的同时, G^* 也随之增大,趋近于直线变化。这是由于聚合物分子间缔合形成了稳定的空间网络结构后,剪切频率的增加会引起聚合物溶液更大的反抗形变作用,表现为 G^* 的增加。在同一质量分数下,盐溶液中的 G^* 大于清水中的 G^* ,是因为经疏水改性的聚合物由于缔合作用形成的动态物理交联网络受无机盐影响小,抗盐增黏

能力增强，黏弹性增大。

为了对比不同质量分数下聚合物溶液黏弹性大小，选择频率为 1 Hz 时的复合模量进行比较，结果见图 18。

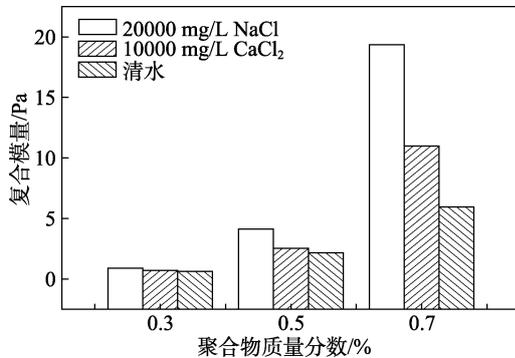


图 18 聚合物质量分数对 G^* 的影响

Fig. 18 Effect of polymer mass fraction on G^*

如图 18 所示，清水和盐水中的 G^* 均随聚合物质量分数的增加而增大，其中，20000 mg/L NaCl 溶液的上升趋势最快，其次是 10000 mg/L CaCl₂ 溶液，说明适当质量浓度的盐溶液有利于聚合物分子黏弹性的增加。聚合物质量分数为 0.3%~0.5% 时， G^* 增加缓慢，质量分数为 0.5%~0.7% 时，曲线斜率更大， G^* 增速更快。因为在质量分数较低时，黏弹性主要是由聚合物分子内缔合作用提供，随着质量分数增加，分子间缔合作用增大，形成了复杂的网络结构， G^* 明显提升。

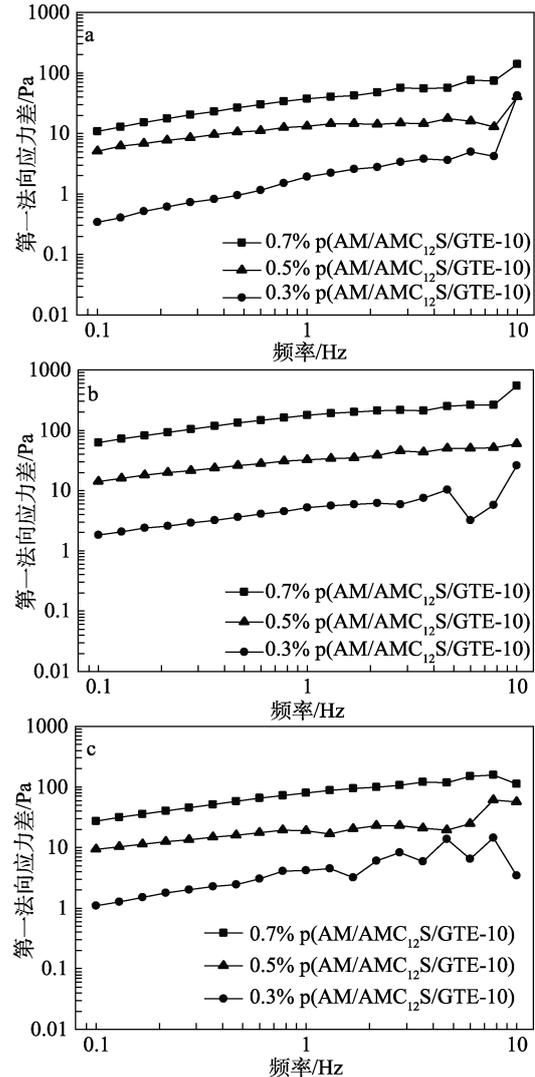
2.9.3 N_1 的变化规律

N_1 是能够定性描述聚合物溶液黏弹性的参数之一，定义为流动方向与垂直方向上法向应力的差值。 N_1 是在稳态剪切流动实验中测定出来的数值，但由于机器量程受限，导致测量所得数据不准确。因此，提出一种由动态数据估计稳态数据的方法^[25]，即以 G' 与 G'' 描述 N_1 的变化规律。

图 19 为在质量浓度为 20000 mg/L 的 NaCl、质量浓度为 10000 mg/L 的 CaCl₂ 水溶液和清水中，不同质量分数的聚合物溶液的 N_1 随频率的变化曲线。

如图 19 所示，在同一质量分数下，盐溶液中的 N_1 大于清水中的值，是因为盐的加入使疏水链相互纠缠，分子间缔合作用增强，疏水微区体积变大导致了结构黏度增加，黏弹性更大。在同一频率下， N_1 随着质量分数的增加而增大，黏弹性也明显增强。

为了对比不同质量分数下聚合物溶液黏弹性大小，选择频率为 1 Hz 时的 N_1 进行比较。图 20 为 N_1 随聚合物质量分数的变化曲线，随着聚合物质量分数的增加，清水和盐溶液中的 N_1 均增大，20000 mg/L NaCl 溶液的 N_1 增长速度最快，与 G^* 所得结果相同。



a—清水；b—质量浓度为 20000 mg/L NaCl 溶液；c—质量浓度为 10000 mg/L CaCl₂ 溶液

图 19 聚合物溶液的 N_1 随频率的变化曲线

Fig. 19 N_1 curves of polymer solutions with frequency

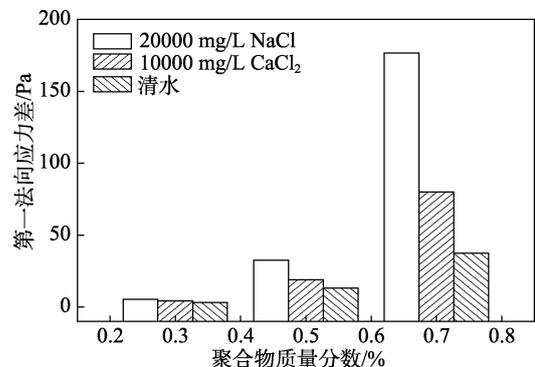


图 20 聚合物质量分数对 N_1 的影响

Fig. 20 Effect of polymer mass fraction on N_1

3 结论

(1) 将含有苯氧乙烯基结构的单体 GTE-10 引入反相乳液聚合中，制备了一种在盐溶液环境中

具有强疏水缔合网络结构的聚合物乳液。通过 FTIR、¹HNMR 对该聚合物进行表征; SEM 表明, 聚合物在盐水条件下具有致密的空间网络结构。

(2) 耐温耐剪切性能测试结果表明, 在 90 和 120 °C、170 s⁻¹ 条件下, 质量分数 0.7% 聚合物水溶液的黏度最终保持在 88.5、72.6 mPa·s, 质量分数 0.7% 聚合物盐溶液的黏度均大于 50 mPa·s。触变性能测试表明, 聚合物黏度具有良好的剪切恢复性能。

(3) 黏弹性测试结果表明, 当聚合物溶液质量分数由 0.3% 增加到 0.7% 时, 出现明显的线性黏弹区, 且 $G' > G''$, 表现为弹性流体。在盐水中, 金属离子与苯氧乙烯基发生络合反应, 缔合效应增强, 形成的空间结构更稳定且难被破坏, 黏弹性更高。

参考文献:

- [1] ZHU S J, XUE X S, ZHANG J, *et al.* Application and optimization of the rheological model for a hydrophobically associating dendrimer polymer[J]. *Polymers*, 2022, 14(9): 1747.
- [2] ZHANG L Q (张林强). Study on settlement law of proppant in slippery water[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2017, 46(4): 711-714.
- [3] YANG S, 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.
- [4] PAN Y (潘一), FENG J N (冯俊楠), YANG S C (杨双春), *et al.* Synthesis of thermo-salt-resistant hydrophobic associated polyacrylamide and its prospect[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2018, 47(8): 1772-1777.
- [5] TANG T (唐璐). Study on a fracturing fluid with high suspension sand ratio and low damage[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2018.
- [6] KANG W L, HOU X Y, CHEN C, *et al.* Study on rheological behavior and salt-thickening mechanism of a synthesized twin-tailed hydrophobically modified polyacrylamide[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 294(C): 111619-111626.
- [7] PU W F, DU D J, LIU R. Preparation and evaluation of supramolecular fracturing fluid of hydrophobically associative polymer and viscoelastic surfactant[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 167: 568-576.
- [8] 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.
- [9] HUANG C H (黄彩贺). Study on sand carrying performance of fracturing fluid and rheological dynamics of crosslinking process[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2015.
- [10] SHI J M, WU Z L, DENG Q C, *et al.* Synthesis of hydrophobically associating polymer: Temperature resistance and salt tolerance properties[J]. *Polymer Bulletin*, 2021, 79: 4581-4591.
- [11] ZHANG Z (张争). Study on sand carrying and transportation law of slippery water in fractured fracture[D]. Xi'an: Xi'an Shiyou University (西安石油大学), 2018.
- [12] HE J (何静), LI T T (李天太), WANG M X (王满学), *et al.* Study on the influencing factors of the relationship between the viscosity of clean fracturing fluid and its suspended sand[J]. *Journal of Yangtze University (长江大学学报)*, 2014, 11(14): 73-76.
- [13] WU W (吴伟), LIU P P (刘平平), SUN H (孙昊), *et al.* Synthesis and application of AAMS-1 hydrophobic association polymer thickener for fracturing fluid[J]. *Drilling Fluid and Completion Fluid (钻井液与完井液)*, 2016, 33(5): 114-118.
- [14] MAO J C, CAO H M, ZHANG H, *et al.* Design of salt-responsive low-viscosity and high-elasticity hydrophobic association polymers and study of association structure changes under high-salt conditions[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 650: 129512-129524.
- [15] CHE E Q (车二强). Study and application of water in oil polyacrylamide prepared by inverse emulsion polymerization[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2020.
- [16] LI Y W (李燕伟). Synthesis and properties of hydrophobically associating polyacrylamide in inverse microemulsion[D]. Tianjin: Hebei University of Technology (河北工业大学), 2019.
- [17] CAO T Y (曹同玉), LIU Q P (刘庆普), HU J S (胡金生). Synthesis principle, performance and application of polymer emulsion[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2007: 19-28.
- [18] PU W F, JIANG F, HE Y Y, *et al.* Synthesis of a novel comb micro-block hydrophobically associating copolymer for Ca²⁺/Mg²⁺ resistance[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(49): 43634-43637.
- [19] PU W F, JIANG F, WEI B, *et al.* Influences of structure and multi-intermolecular forces on rheological and oil displacement properties of polymer solutions in the presence of Ca²⁺/Mg²⁺[J]. *RSC Advances*, 2017, 7(8): 4430-4436.
- [20] FAN M L, WANG L, LI J, *et al.* Preparation of supramolecular viscoelastic polymers with shear, temperature, and salt resistance/sensitivity by amphiphilic functional monomer modification[J]. *Polymer Testing*, 2022, 116: 107799-107810.
- [21] LIU Y, WANG L, LIU L F, *et al.* Rheological properties of hydrophobic associating polymer solutions in response to salt stimulation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(7): 1486-1494.
- [22] MAO J C, ZHANG H, XUE J X, *et al.* Correction to: Investigation of a hydrophobically associating polymer's temperature and salt resistance for fracturing fluid thickener[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2022, 300(9): 569-582.
- [23] SHI X D (史雪冬). Viscoelastic properties and stability of high temperature resistant polymers[D]. Daqing: Northeast Petroleum University (东北石油大学), 2015.
- [24] XUE X S (薛新生). Effect of molecular structure on viscoelasticity of associated polymers and their seepage characteristics in porous media[D]. Chengdu: Southwest Petroleum Institute (西南石油学院), 2005.
- [25] XIA H F (夏惠芬), ZHANG J R (张九然), LIU S Y (刘松原). Viscoelasticity of polyacrylamide solution and its influencing factors[J]. *Journal of Daqing Petroleum Institute (大庆石油学院学报)*, 2011, 35(1): 37-41, 115-116.