油田化学品与油品添加剂

疏水缔合型稠化剂的合成和耐地层水稀释性能

逯越婧[1]，赖小娟[1,2*]，石华强[3]，李海斌[4]，
陈加利[4]，王 磊[1,2]，党志强[1]

（1. 陕西科技大学 化学与化工学院，陕西 西安 710021；2. 陕西农产品加工技术研究院，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 710018；4. 西安万德能源化学股份有限公司，陕西 西安 710075）

摘要：以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、十八烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯为原料，通过水溶液聚合法制备了疏水缔合型稠化剂 PAAOD。采用 FTIR、^{1}HNMR、^{13}CNMR、XRD 和 SEM 对其进行了表征，通过表观黏度、流变特性和酸岩反应速率等测试，考察了 PAAOD 的耐地层水稀释性、抗高温剪切和缓速性能。结果表明，PAAOD 质量分数为 0.8%的酸液体系（即 PAAOD 溶解在质量分数 15%的盐酸中）在 130 ℃、剪切速率 170 s^{-1} 的条件下，剪切 2 h 后其表观黏度保持在 63.39 mPa·s，表现出良好的耐温耐剪切性能；PAAOD 质量分数 0.8%的 PAAOD 固体酸体系（PAAOD 溶解在去离子水中，然后加入氨基磺酸），经模拟地层水稀释 2 倍后，在 25、90 ℃下的表观黏度损失率分别为 43.75%和 44.80%，表现出良好的耐地层水稀释性，且在静置 30 min 后，其黏度损失率有所减小；在 130 ℃下 PAAOD 的酸岩反应速率为 0.06 mg/(cm^2·s)，平均缓速率为 94.7%。

关键词：疏水缔合；耐稀释；耐剪切；稠化剂；缓速性；油田化学品

中图分类号：TE357 **文献标识码：**A **文章编号：**1003-5214 (2025) 06-1376-09

Synthesis and dilution resistance of novel hydrophobic associative thickener

LU Yuejing[1], LAI Xiaojuan[1,2*], SHI Huaqiang[3], LI Haibin[4],
CHEN Jiali[4], WANG Lei[1,2], DANG Zhiqiang[1]

（1. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an* 710021, *Shaanxi, China*; 2. *Shaanxi Agricultural Products Processing Technology Research Institute, Xi'an* 710021, *Shaanxi, China*; 3. *Oil & Gas Technology Research Institute of Changqing Oilfield Branch Company, PetroChina, Xi'an* 710018, *Shaanxi, China*; 4. *Xi'an Wonder Energy Chemical Co., Ltd., Xi'an* 710075, *Shaanxi, China*）

Abstract: A hydrophobic associative thickener (PAAOD) was prepared from aqueous polymerization of acrylamide, 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid, methylacryloxyethyl trimethyl ammonium chloride as well as octylpolyoxyethylene ether methacrylate, characterized by FTIR, ^{1}HNMR, ^{13}CNMR, XRD and SEM, and evaluated for its dilution resistance, shear resistance and retardation properties by means of performance tests such as apparent viscosity, rheology and acid rock reaction rate. The results showed that mass fraction of 0.8% PAAOD acid solution (PAAOD dissolved in mass fraction of 15% hydrochloric acid solution) maintained an apparent viscosity of 63.39 mPa·s after being sheared at 130 ℃ with a shear rate of 170 s^{-1} for 2 h, showing good temperature and shear resistance. The mass fraction of 0.8% PAAOD solid acid system (PAAOD dissolved in deionized water and then added sulfamic acid), diluted twice by simulated formation water, exhibited an apparent viscosity loss rate of 43.75% and 44.80%

收稿日期：2024-06-21；**定用日期：**2024-07-29; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20240495

基金项目：秦创原“科学家+工程师”队伍建设项目（2024QCY-KXJ-052）；陕西省重点研发计划项目（2024GX-YBXM-393）；陕西省教育厅产业化项目（23JC008）；西安市科技计划项目（22GXFW0014）

作者简介：逯越婧（1998—），女，硕士生，E-mail：2329760296@qq.com。**联系人：**赖小娟（1984—），女，教授，E-mail：3578466@163.com。

at 25 ℃ and 90 ℃, respectively, showing good resistance to formation water dilution. After standing for 30 min, the viscosity loss rate decreased. At 130 ℃, the acid-rock reaction rate of PAAOD was 0.06 mg/(cm^2·s), and the slow rate was 94.7%.

Key words: hydrophobic association; resistance to dilution; shear resistance; thickening agents; retardative property; oil field chemicals

碳酸盐岩油气藏是世界油气藏的重要组成之一，其蕴含极其丰富的油气资源，约占全球油气总储量的 50%[1-6]。碳酸盐岩储层分布范围广泛，具有很大的开发潜能，其有效开发对保障全球能源的安全至关重要。酸化压裂液能够提高裂缝导流效果，可显著提高油气产量[7-9]，其效果主要通过导流能力与酸的有效作用距离来评价[10-15]。常规的酸化压裂工作液为交联酸和胶凝酸，通过增加酸液的黏度来降低酸岩反应速率，增加酸的有效作用距离[16-18]，使其进入更深的地层中。

目前，随着油气田的不断开发，碳酸盐岩油气藏储层变得更加复杂，呈现非均质地层、厚储层和埋藏深等特征[19-21]。而酸压工艺的不断进步和酸液体系的革新促使提高深部酸化效果的固体酸体系应运而生。固体酸体系利用稠化剂的黏性来包裹固体酸，以减缓固体酸在运移过程中的酸含量损失，协助其进入地层深部进行更深的酸岩反应。固体酸具有其他酸所不具备的优势，其有效作用距离与水力压裂相当，因此，固体酸在碳酸盐岩油气藏开发领域有非常广阔的应用前景[22]。

LI 等[23]使用 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸（AMPS）、丙烯酰胺（AM）和二甲基二烯丙基氯化铵（DMDAAC）合成了耐温耐酸的三元共聚增稠剂。在有无质量分数 20% HCl 的条件下表观黏度分别为 45 和 135 mPa·s，在 120 ℃和剪切速率为 170 s^{-1} 时，表观黏度为 99.7 mPa·s。李朋等[16]以 AM、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵（DMC）和十八烷基甲基丙烯酸酯（SMA）合成了酸液稠化剂 SY-2。当质量分数为 0.8%的稠化剂（以质量分数 20%的盐酸溶液为溶剂）升温至 120 ℃、剪切 1 h 后，其终点黏度为 43.50 mPa·s。然而，固体酸在运移至深部地层过程中，容易被地层水稀释[24]而提前释放，导致酸化压裂效果不理想。因此，研究一种具有耐稀释性能的携带剂是当前的主要研究方向。

本文拟以 AM、AMPS、DMC 和十八烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯（OEMA）为原料进行水溶液聚合，制备了一种疏水缔合稠化剂作为固体酸携带剂，基于 FTIR、NMR 表征和耐稀释性、酸岩反应速率测试，希望通过稠化剂中的疏水单体之间发生分子间、分子内缔合作用，减缓水分子对聚合物网络结构的破坏，从而达到耐稀释的目的。以期为稠化剂在碳酸盐岩油气藏储层深部酸化中耐稀释领域的研究提供技术支持。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

AM，分析纯，天津市科密欧化学试剂有限公司；AMPS，分析纯，西安化学试剂厂；DMC、OEMA、固体酸（氨基磺酸），工业级，山东寿光松川工业助剂有限公司；过硫酸铵〔$(NH_4)_2S_2O_8$〕、亚硫酸氢钠（$NaHSO_3$）、偶氮二异丁腈（AIBN）、氢氧化钠（NaOH）、无水乙醇，分析纯，国药集团化学试剂有限公司。

VERTEX 80 型傅里叶变换红外光谱仪（FTIR）、AVANCE NEO 600 MHz 型核磁共振波谱仪（NMR），德国 Bruker 公司；FEI Q45 型扫描电子显微镜（SEM），美国 FEI 公司；ZNN-D6B 型六速旋转黏度计，肯测仪器（上海）有限公司；HAAKE MARS 40 型旋转流变仪，美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

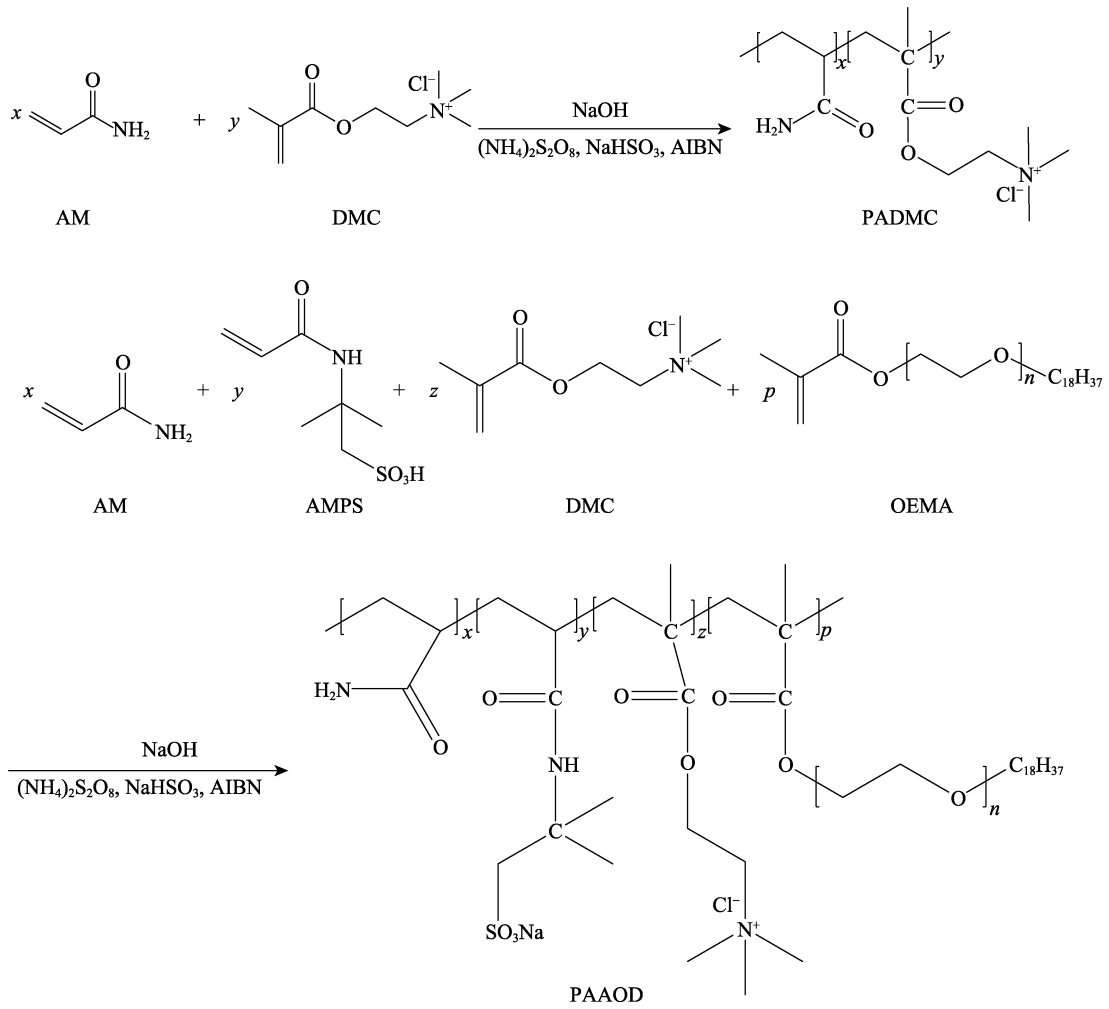
1.2　合成方法

首先，将 AM（142 g，2 mol）、DMC（207 g，1 mol）溶于 651 g 去离子水中充分搅拌溶解，得到 ADMC 溶液，并按上述步骤制备两份；然后，在 1 份 ADMC 溶液中加入 AMPS（207 g，1 mol）、OEMA（3.82 g，0.01 mol），搅拌溶解，得到 AAOD 溶液。分别将 ADMC 溶液和 AAOD 溶液用 NaOH 溶液调节至 pH≈6，放入冰箱中降温至 5 ℃后装入保温瓶，向其中通入 N_2（40 mL/min）约 30 min，以除去溶液中溶解的氧气；然后，分别加入引发剂$(NH_4)_2S_2O_8$（0.048 g，0.2 mmol）、$NaHSO_3$（0.033 g，0.3 mmol）、AIBN（0.500 g，0.3 mmol），待反应体系自行升温至最高温度（约 96 ℃），保温反应 3 h，得到凝胶状且具有弹性的聚合物；最后，将凝胶取出并剪碎、烘干（70 ℃）、粉碎造粒后过 120 目筛，得到白色稠化剂粉末，分别记为 PADMC 和 PAAOD。经无水乙醇洗涤纯化后，进行表征和测试。PADMC 和 PAAOD 的合成路线如下所示。

1.3　表征与测试

1.3.1　结构表征

FTIR 测试：溴化钾压片法，波数范围 4000~500 cm^{-1}，分辨率 4 cm^{-1}，扫描次数 32 次。NMR 测试：溶剂 D_2O，频率 600 MHz。



SEM 测试：用去离子水配制质量分数分别为 0.2%、0.8%的 PADMC 和 PAAOD 溶液，冷冻（–50 ℃）真空干燥 7 d 后表面喷金处理，低位二次电子（LEI）模式，工作电流 20 μA，电子加速电压 5.0 kV。

1.3.2　性能测试

酸溶性测试：在质量分数 15%的盐酸中加入 PADMC 和 PAAOD，分别得到质量分数 0.8%的酸液，搅拌溶解，每 5 min 测 1 次表观黏度，当连续 2 次测试的黏度趋于稳定或相同时，停止记录，将表观黏度稳定的第一时间点记作酸溶时间。

耐酸性测试：将 PAAOD 分散至质量分数分别为 5%、10%、15%、20%和 25%的盐酸中，搅拌溶解，配成质量分数 0.8%的酸液，通过六速旋转黏度计测其表观黏度的变化，反映出其耐酸性。

模拟地层水的配制：将 $CaCl_2$（32.19 g）、$MgCl_2$•$6H_2O$（10.36 g）、Na_2SO_4（0.3909 g）、$NaHCO_3$（0.2001 g）、KI（0.0097 g）、KBr（0.3740 g）、KCl（0.0958 g）、NaCl（176.71 g）加入适量去离子水溶解后，定容至 1 L，作为模拟地层水，备用。

耐稀释性能测试：首先，将 PADMC 和 PAAOD 溶于去离子水中配成质量分数 0.8%的溶液，取 100 g 溶液分别加入 30 g 固体酸（氨基磺酸）组成固体酸体系；然后，用模拟地层水分别将上述混合物稀释 0、0.5、1.0、1.5、2.0 倍，在常温（25 ℃）与高温（90 ℃）中静置 5 和 30 min 后测其表观黏度。

流变性能测试：将 PAAOD 溶于质量分数 15%的盐酸中配成质量分数 0.8%的酸液，以升温速率 0.05 ℃/s 从室温升至 180 ℃，测定酸液在剪切速率 170 s^{-1} 条件下的终点表观黏度（表示耐温性能）。

将 PAAOD 溶于质量分数 15%的盐酸中配成质量分数 0.8%的酸液，以升温速率 0.05 ℃/s 从室温升至 90、130 和 150 ℃，测定酸液在不同温度下剪切（剪切速率 170 s^{-1}）2 h 后的耐剪切性能。

1.3.3　缓速性能测试

将 PAAOD 溶于去离子水中配成质量分数 0.8%的 PAAOD 溶液，再按照固体酸与 PAAOD 溶液质量比 30∶100 加入固体酸（氨基磺酸），得到固体酸体系。根据 Q/SHXB 0033—2018《酸压/酸化工作液通用技术要求》，评价 PAAOD 的缓速性能。以质量分数 15%的盐酸作为空白对照液。利用岩心钻取机在碳酸盐岩样上取规格为 40 mm×30 mm×20 mm 的岩心，干燥 30 min 后称重，然后分别将其放入固体酸

体系与空白对照液中，置于 130 ℃中反应 10 min，取出岩样冲洗后干燥 30 min，再次称重。利用岩样反应前后的质量差（Δm）来测定酸液的静态反应速率，研究 PAAOD 的缓速性能以及酸岩反应速率。根据公式（1）和（2）计算酸岩反应速率和缓速率。

$$V=\frac{\Delta m\times 1000}{S\times \Delta t} \quad (1)$$

$$K/\%=\frac{V_0-V_a}{V_0}\times 100 \quad (2)$$

式中：V 为酸岩反应速率，mg/(cm^2·s)；V_a 和 V_0 分别为固体酸体系与空白对照液酸岩反应速率，均按公式（1）计算得到；Δm 为岩样测试前后质量差，g；Δt 为反应时间，s；S 为岩样总表面积，为 52 cm^2；K 为缓速率，%。

2　结果与讨论

2.1　表征结果分析

2.1.1　FTIR 分析

图 1 为 PADMC 和 PAAOD 的 FTIR 谱图。

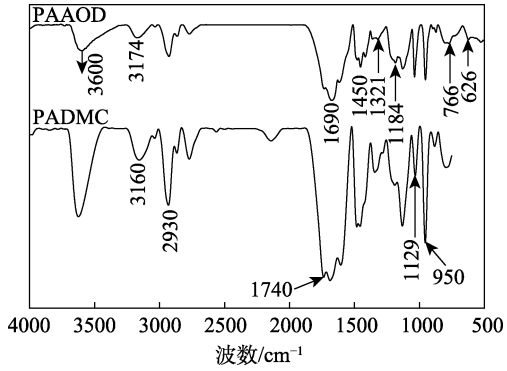


图 1　PADMC 和 PAAOD 的 FTIR 谱图

Fig. 1　FTIR spectra of PADMC and PAAOD

从图 1 可以看出，3600 和 3174 cm^{-1} 处为丙烯酰胺中酰胺基 N—H 键的伸缩振动峰；1690 和 1740 cm^{-1} 处分别为 C═O 键的伸缩振动峰；1129 和 950 cm^{-1} 处为 C—O 键的伸缩振动峰和—CH_2—$N(CH_3)_3$ 季铵盐基团的弯曲振动特征峰；对比 PADMC 谱图，PAAOD 谱图中在 1184 和 626 cm^{-1} 出现新峰，分别为 S═O 键的不对称伸缩振动和 C—S 键的伸缩振动，验证了 AMPS 成功嵌入聚合物骨架；1321 cm^{-1} 处是长链烷基上—CH_3 的弯曲振动峰，并且在 766 cm^{-1} 处出现了较弱的峰，是长链烷基中—$(CH_2)_{17}$—的弯曲振动。结果表明，稠化剂 PAAOD 成功制备。

2.1.2　NMR 分析

图 2 为 PADMC 和 PAAOD 的 ^{1}HNMR 谱图和 PAAOD 的 ^{13}CNMR 谱图。

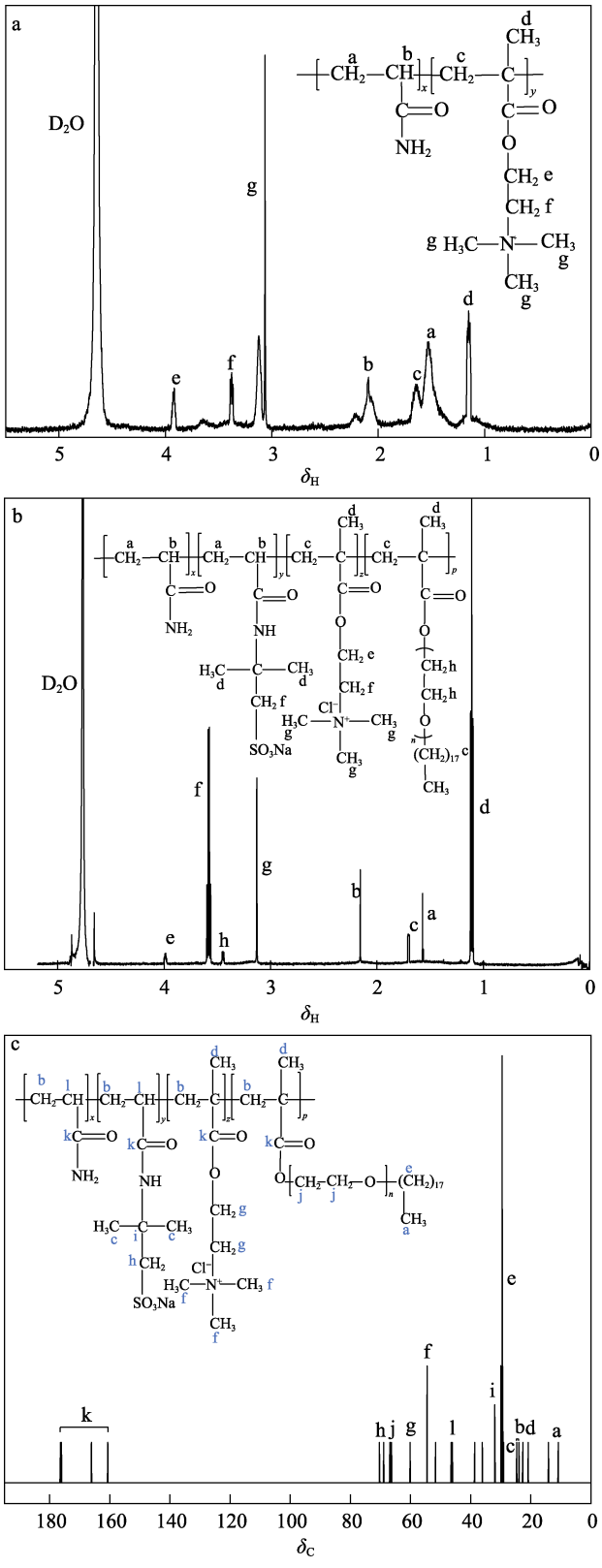


图 2　PADMC（a）和 PAAOD（b）的 ^{1}HNMR 谱图；PAAOD 的 ^{13}CNMR 谱图（c）

Fig. 2　^{1}HNMR spectra of PADMC (a) and PAAOD (b); ^{13}CNMR spectrum of PAAOD (c)

从图 2a 可以看出，PADMC 的 ^{1}HNMR 谱图中，δ 4.79 为溶剂峰（D_2O）；δ 1.68 处质子峰是—CH_2—的氢，δ 2.27 处质子峰为—CH—的氢，δ 1.78、1.27、

3.92、3.32、3.30 处质子峰分别对应—CH_2—C—、—C—CH_3、—O—CH_2、—CH_2—N、—N—$(CH_3)_3$中的氢。

从图 2b 可以看出，PAAOD 的 ^{1}HNMR 谱图中，δ 1.57、2.18 处质子峰一部分来自与—$CONH_2$ 相连的—CH_2—CH—，一部分来自—CH_2—的氢；δ 1.70 处质子峰主要是—C—CH_3 和—$(CH_2)_{17}$—中的氢；δ 3.44 处质子峰为—O—$CH_2C\mathbf{H}_2$—O—中的氢。其峰位与聚合物 PAAOD 的结构基本吻合，说明 PAAOD 制备成功。

从图 2c 可以看出，PAAOD 的 ^{13}CNMR 谱图中，δ 10.9 为长链烷基—CH_3 中 sp^3-C 的共振吸收峰，δ 23.9~25.0 为主链上—CH_2—中 sp^2-C 的共振吸收峰，δ 29.4 为—C—$(CH_3)_2$ 中—CH_3 的 sp^3-C 的共振吸收峰，δ 20.9 为主链上—CH_3 中 sp^3-C 的共振吸收峰，δ 29.6 为—$(CH_2)_{17}$—中各 sp^3-C 的共振吸收峰，δ 54.5 为—N—$(CH_3)_3$ 中 sp^3-C 的共振吸收峰，δ 60.1~66.4 为—CH_2—CH_2—N—中 sp^3-C 的共振吸收峰，δ 70.5 为—CH_2SO_3Na 中 sp^3-C 的共振吸收峰，δ 32.0 为—N—C—中 sp^3-C 的共振吸收峰，δ 66.9~69.0 为—O—CH_2CH_2—O—中 sp^2-C 的共振吸收峰，δ 160.7~176.4 为—C═O 中 sp^2-C 的共振吸收峰，δ 46.5 为主链上—CH—中 sp^2-C 的共振吸收峰。

2.1.3 XRD 分析

图 3 为 PAAOD 的 XRD 谱图。

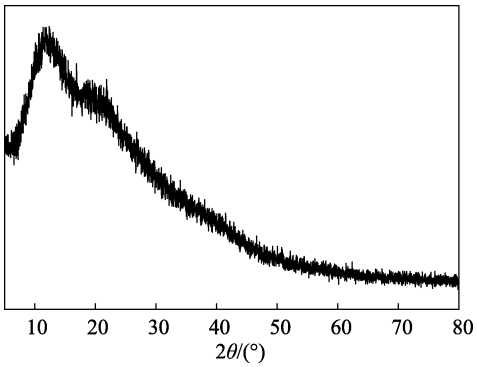


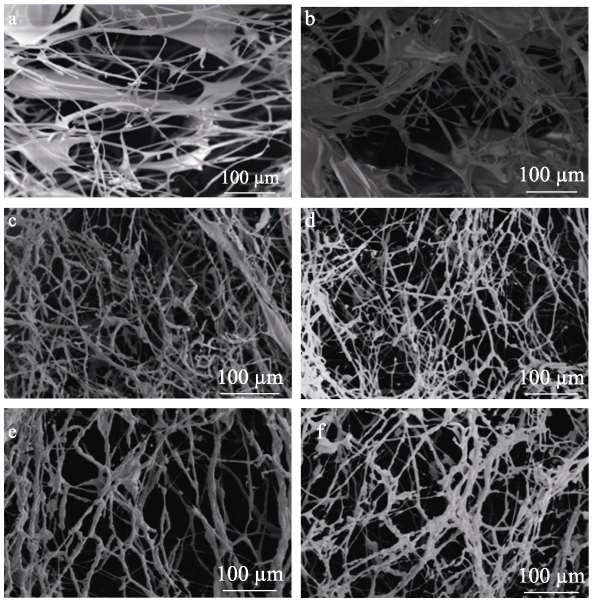
图 3 PAAOD 的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD pattern of PAAOD

从图 3 可以看出，PAAOD 的 XRD 谱图没有很尖锐的峰出现，总体呈现出一个类似馒头状的弥散峰，表明其为一种非晶态结构。这是因为，PAAOD 的分子链较长，在溶液中无法经过链段的扩散过程形成具有规律排列的晶态结构，而只能保持其无规线团或缠绕状的非晶态结构。这符合设计的要求，可以使其更容易在酸中溶解，从而更好地满足施工要求。

2.1.4 SEM 分析

图 4 为 PADMC 和 PAAOD 的 SEM 图。



a—0.8% PADMC；b—0.2% PADMC；c—0.8% PAAOD；d—0.8% PAAOD（静置 30 min）；e—0.2% PAAOD；f—0.2% PAAOD（静置 30 min），其中百分数均为质量分数，下同

图 4 PADMC 和 PAAOD 的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of PADMC and PAAOD

从图 4 可以看出，质量分数 0.8%的 PADMC（图 4a）分子间有少量的网状结构；而稀释 2 倍后质量分数 0.2%的 PADMC（图 4b）的网状结构被严重破坏。而质量分数 0.8%的 PAAOD（图 4c）分子链结构呈现出大量的空间网状结构且较为致密，放置 30 min 后（图 4d）空间网状变得更加密集。稀释 2 倍后质量分数 0.2%的 PAAOD（图 4e）网状结构被地层水破坏，结构变大，但静置 30 min 后（图 4f），网状结构有一定的恢复。这是因为，PAAOD 在 PADMC 基础上引入疏水单体 OEMA，疏水基团由于疏水作用发生聚集，使大分子链产生分子间和分子内缔合作用，网络结构更加紧密，减缓了水分子对聚合物网络结构的破坏，达到耐稀释的作用，且疏水缔合作用在外力消失后具有良好的恢复性，对稠化剂的耐稀释性有正向影响。

2.2 性能测试结果分析

2.2.1 酸溶性分析

图 5 为在质量分数 15%的盐酸中的 PADMC 和 PAAOD 随溶解时间的变化。

从图 5 可以看出，PADMC 和 PAAOD 溶解在质量分数 15%的盐酸过程中，酸液体系的表观黏度随着溶解时间的延长先逐渐增大后趋于稳定，在相同时间，PAAOD 酸液的表观黏度始终大于 PADMC 酸液。

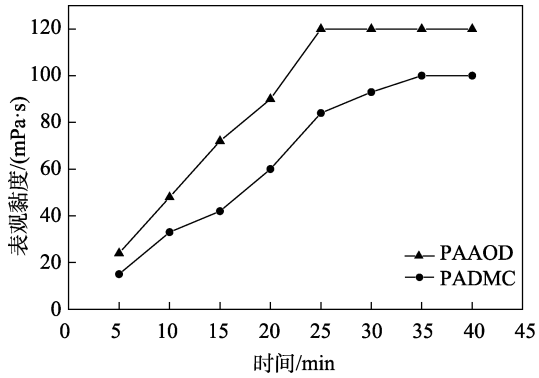


图 5　PADMC、PAAOD 的表观黏度随溶解时间的变化
Fig. 5　Change of apparent viscosity of PADMC and PAAOD with time

这是因为，开始时酸液中稠化剂未完全溶解，体系的黏度随着稠化剂的不断溶解而逐渐增大，最后达到基本稳定状态。PADMC 酸溶时间为 35 min 时，表观黏度达到 99 mPa·s；PAAOD 酸溶时间为 25 min 时，表观黏度达到 119 mPa·s，说明 PAAOD 起黏迅速，酸溶性良好，有利于缩短现场作用时间。

2.2.2　耐酸性

图 6 为 PADMC 和 PAAOD 在不同质量分数盐酸中的表观黏度变化。

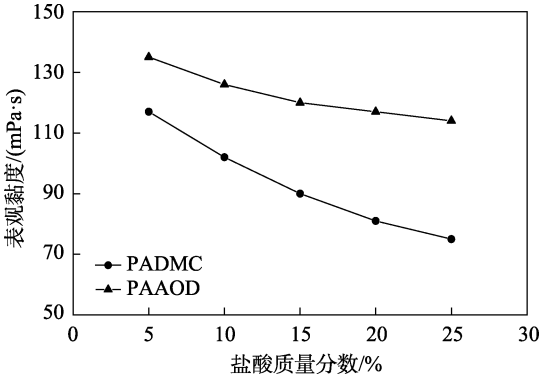


图 6　PADMC、PAAOD 表观黏度随盐酸质量分数的变化
Fig. 6　Change of apparent viscosity of PADMC and PAAOD with hydrochloric acid mass fraction

从图 6 可以看出，随着盐酸质量分数的增大，PADMC 和 PAAOD 酸体系的表观黏度均逐渐下降，而且下降趋势逐渐减缓。当盐酸质量分数为 25%时，PADMC 酸液表观黏度为 75 mPa·s，PAAOD 酸液表观黏度为 114 mPa·s，表明 PAAOD 具有更好的耐酸性。

2.2.3　耐稀释性

图 7 为 PADMC 和 PAAOD 在不同温度、不同静置时间下稀释倍数与表观黏度的关系曲线。

从图 7a 可以看出，PADMC 酸液体系的表观黏度随着稀释倍数的增加而降低。

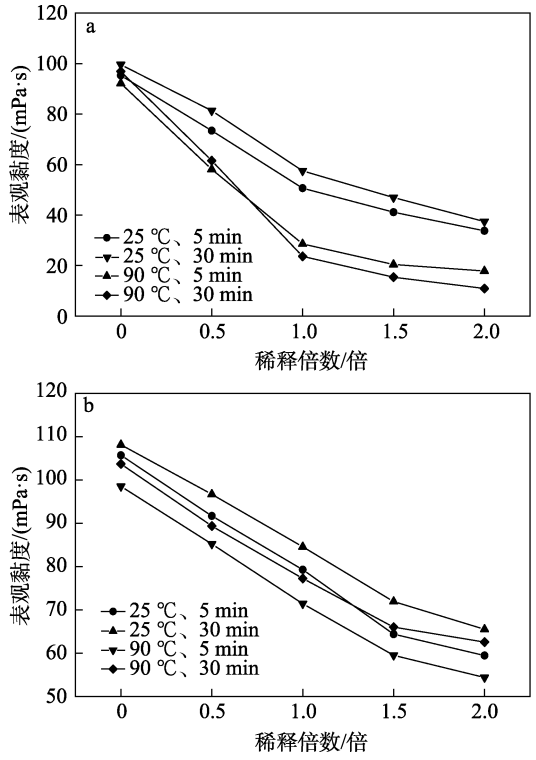


图 7　PADMC（a）、PAAOD（b）酸液体系表观黏度与稀释倍数的关系
Fig. 7　Relationship between apparent viscosity of PADMC (a) and PAAOD (b) in acid system and dilution ratio

常温（25 ℃）下，静置时间 5 min 后 PADMC 稀释前（稀释倍数 0）的表观黏度为 95.30 mPa·s，稀释倍数为 2.0 时，表观黏度降为 33.74 mPa·s，表观黏度损失率为 64.60%；高温下（90 ℃），静置时间 5 min 后 PADMC 稀释前（稀释倍数 0）的表观黏度为 92.18 mPa·s，稀释倍数为 2.0 时，表观黏度降为 17.84 mPa·s，表观黏度损失率为 80.65%。

从图 7b 可以看出，PAAOD 酸液体系的表观黏度随着稀释倍数的增加而降低。常温（25 ℃）下，稀释倍数为 2.0 时，静置时间 5 min 后的表观黏度从稀释前的 105.70 mPa·s 降到 59.46 mPa·s，表观黏度损失率为 43.75%，较同样条件下 PADMC 的表观黏度损失率（64.60%）同比降低 20.85%；高温下（90 ℃），稀释倍数为 2.0 时，静置时间 5 min 后的表观黏度从稀释前的 98.51 mPa·s 降至 54.38 mPa·s，表观黏度损失率为 44.80%，较同样条件下 PADMC 的表观黏度损失率（80.65%）同比降低了 35.85%。且在静置 30 min 后，其黏度的损失率有所减小。表明 PAAOD 的耐稀释性能较 PADMC 明显提高。这是因为，PAAOD 在 PADMC 基础上引入疏水单体 OEMA，其含氧基团表现出良好的水溶性，含氧基团与疏水链之间的排斥作用更有利于共聚物的延伸[25]；并且长链烷基的极性强，在分子主链间会相互缠绕，在溶胀过程中逐渐完全舒展，在分子间产生具有一定强度的物理缔合作用，形成一种

可逆的空间网络结构，因此，PAAOD 的表观黏度损失率低于 PADMC。

2.2.4　流变性能

图 8 为 PAAOD 的耐温曲线和在不同温度下的耐剪切测试结果。

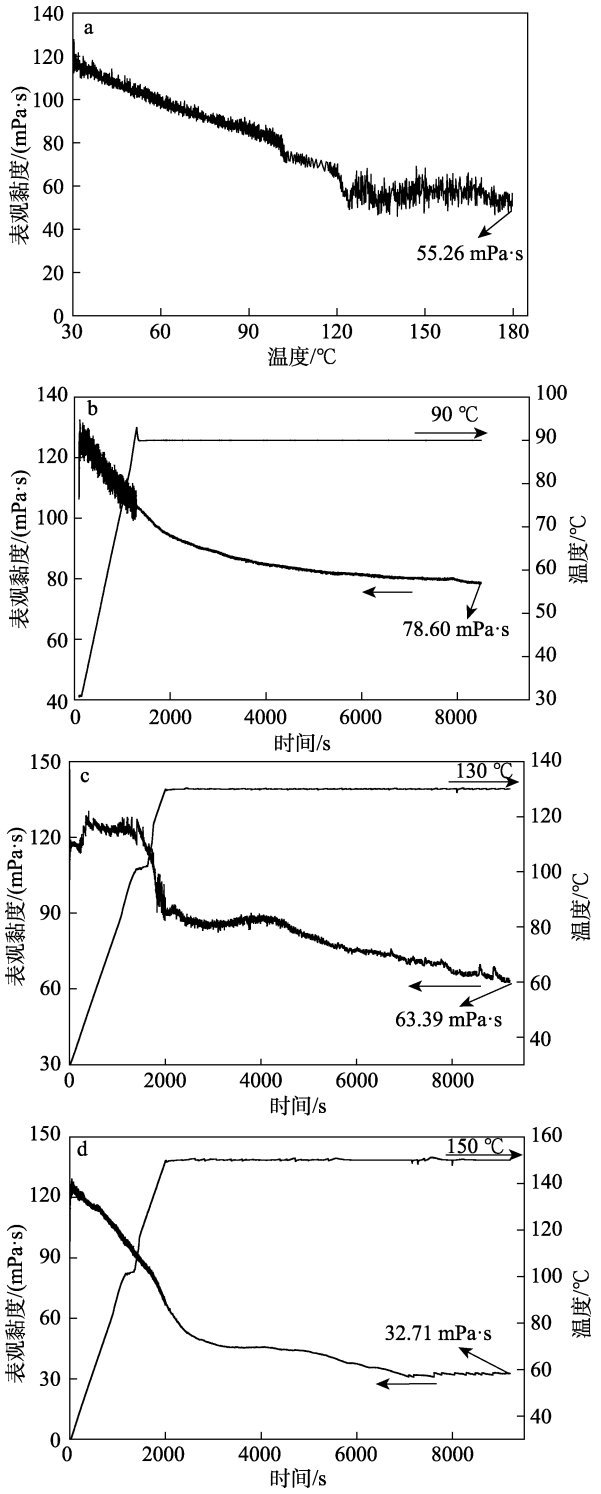


图 8　PAAOD 的耐温曲线（a）和在 90（b）、130（c）、150 ℃（d）下的耐剪切测试结果

Fig. 8　Temperature-resistant curve (a), and shear-resistant curves of PAAOD at 90 ℃ (b), 130 ℃ (c) and 150 ℃ (d)

从图 8a 的耐温曲线可以看出，PAAOD 酸液体系的表观黏度随着温度的升高和剪切时间的延长逐渐减小。当温度升至 120 ℃时，溶液的表观黏度出现锐减。这是因为，在 120 ℃时 PAAOD 分子链开始大量断裂，升温剪切作用破坏了 PAAOD 的疏水缔合区。随着温度的升高，PAAOD 疏水链段容易发生分子间的缔合，链段之间形成更致密的网状结构，且长链烷基在分子主链间会相互缠绕，有利于提高 PAAOD 的耐温性。PAAOD 在 180 ℃下的终点表观黏度为 55.26 mPa·s。

从图 8b~d 的 PAAOD 在不同温度下的耐剪切曲线可以看出，PAAOD 酸液体系的表观黏度随着温度的升高呈缓慢下降的趋势。当温度为 90 ℃时，剪切 2 h 后表观黏度为 78.60 mPa·s（图 8b）；当温度为 130 ℃时，剪切 2 h 后表观黏度仍有 63.39 mPa·s（图 8c）；当温度为 150 ℃时，剪切 2 h 后表观黏度为 32.71 mPa·s，表现出良好的耐温耐剪切性能。文献[26]报道的酸液稠化剂在 120 ℃、剪切速率 170 s^{-1} 下剪切 2 h 后表观黏度为 32 mPa·s，而 PAAOD 在 130 ℃、剪切速率 170 s^{-1} 下剪切 2 h 后表观黏度为 63.39 mPa·s，其耐温耐剪切性有明显提高。

2.2.5　缓速性能

表 1 为 PAAOD 缓速性能测试结果。

表 1　PAAOD 的酸岩反应速率及缓速率

Table 1　Acid-rock reaction rate and slow rate of PAAOD

T/℃	Δm/g	Δt/min	V_0/[mg/(cm^2·s)]	V_a/[mg/(cm^2·s)]	K/%
130	1.9979	10	1.21	0.064	94.7
	1.9988		1.20	0.064	94.7
	2.0321		1.21	0.065	94.6

从表 1 可以看出，质量分数 15%的盐酸（空白对照）在 130 ℃的酸岩反应速率（V_0）平均值为 1.21 mg/(cm^2·s)，相同条件下 PAAOD 的酸岩平均反应速率（V_a）为 0.06 mg/(cm^2·s)，平均缓速率（K）为 94.7%，表明 PAAOD 具有良好的缓速性能。这主要是因为，PAAOD 在 PADMC 基础上引入 OEMA 单体后，疏水基团的数量增加，疏水链之间的缔合和网络结构增强[26-28]，酸液表观黏度增大，H^+扩散在一定程度上受到了阻碍，有效减缓了酸岩反应速率。

2.3　耐稀释机理推测

图 9 为 PAAOD 耐稀释机理示意图。

常规稠化剂通常通过氢键的相互作用形成网状结构，此网状结构的稳定性主要依赖于稠化剂分子与水分子之间的相互作用，所以在进入地层深部时，由于进入的地层水会破坏分子间的间距，使稠化剂无法维持有效的网状结构，导致黏度下降，影响酸化效果。

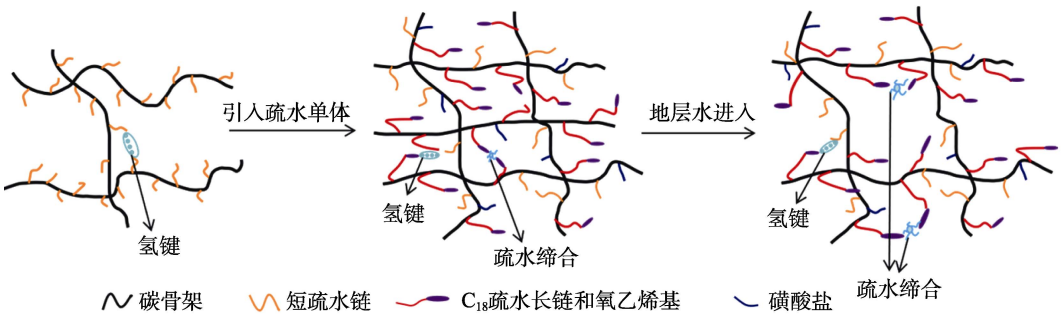


图 9　PAAOD 的耐稀释机理示意图

Fig. 9　Schematic diagram of dilution resistance mechanism of PAAOD

稠化剂 PAAOD 是在常规的 PADMC 分子链中引入疏水单体 OEMA，地层水中的金属阳离子使疏水单体 OEMA 中的疏水基团发生聚集，促进其在分子内和分子间发生疏水缔合作用。金属阳离子的含量越高，疏水链之间的缔合作用越强，空间网状结构越致密，从而达到耐稀释的目的；此外，当外力消失后，缔合单体重新发生缔合，减缓 H^+的传质速率，以实现深部酸化。

3　结论

以 AM、AMPS、DMC、OEMA 为原料，采用水溶液聚合法成功合成了疏水缔合型稠化剂 PAAOD。

（1）溶解于质量分数 15%盐酸中的质量分数 0.8%的 PAAOD 酸液体系，在常温（25 ℃）下稀释 2 倍后的表观黏度损失率比 PADMC 酸液体系同比降低了 20.85%，高温（90 ℃）下同比降低了 35.85%，耐稀释性明显提高。通过疏水单体 OEMA 在溶液中的缔合作用来弥补稠化液被地层水稀释后的黏度损失，并且在外力消失后黏度又能自发恢复，实现了稠化剂的耐稀释性能。

（2）质量分数 0.8%的 PAAOD 酸液体系升温到 180 ℃时终点表观黏度为 55.26 mPa·s；在 130 ℃、剪切速率 170 s^{-1} 条件下剪切 2 h 后表观黏度稳定在 63.39 mPa·s。

（3）PAAOD 在 130 ℃高温时，缓速性良好，酸岩反应速率为 0.060 mg/(cm^2·s)，明显优于空白对照的 1.21 mg/(cm^2·s)。

本文制备的 PAAOD 在酸化压裂技术中具有良好的耐稀释、剪切性，具有一定的应用前景。

参考文献：

[1] CHANG B H (常宝华), LI S Y (李世银), CAO W (曹雯), *et al*. Prediction method of key development indicators of fracture-Cavity carbonate reservoirs and its application[J]. Special Oil and & Gas Reservoirs, 2021, 28(2): 72-77.

[2] SAYED M, CAIRNS A J, ALDAKKAN B S, *et al*. A low-viscosity retarded acid system for stimulation of high-temperature deep wells[J]. Offshore Technology Conference, 2018, 6: 3985-4004.

[3] WEI W, VARAVEI A, SANAEI A, *et al*. Geochemical modeling of wormhole propagation in carbonate acidizing considering mineralogy heterogeneity[J]. SPE Journal, 2019, 24(5): 2163-2181.

[4] WEI W, VARAVEI A, SANAEI A, *et al*. A critical review of self-diverting acid treatments applied to carbonate oil and gas reservoirs[J]. Petroleum Science, 2023, 2: 922-950.

[5] LI X F (李晓风). The characteristics and accumulation mechanism of organic matter of shallow carbonate platform-A case study from the Ordovician subsalt carbonates in the central-eastern Ordos Basin[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing) (中国石油大学: 北京), 2020.

[6] YAN T, XU R, SUN S H, *et al*. A real-time intelligent lithology identification method based on a dynamic felling strategy weighted random forest algorithm[J]. Petroleum Science, 2024, 21(2): 1135-1148.

[7] ZHANG Y C, MAO H J, ZHANG H, *et al*. Optimization of acid fracturing process for carbonate reservoirs in Daniudi gas field[J]. Energies, 2022, 15(16): 5998-5998.

[8] LI Y, ZHOU F J, LI B J, *et al*. Optimization of fracturing fluid and retarded acid for stimulating tight naturally fractured bedrock reservoirs[J]. ACS Omega, 2022, 7(29): 25122-25131.

[9] ZHAO Z H, MA Y, ZHANG Y, *et al*. Evaluation and application of efficient gelled acid for carbonate formation fracturing[J]. ACS Omega, 2023, 8(29): 26201-26205.

[10] YU S, GUO T Y, LI D, *et al*. Synthesis and performance evaluation of a novel high-temperature-resistant thickener[J]. Molecules, 2023, 28: 7036.

[11] DANG L R, ZHOU C L, HUANG M, *et al*. Simulation of effective fracture length of prepad acid fracturing considering multiple leak-off effect[J]. Natural Gas Industry B, 2019, 6(1): 64-70.

[12] LIANG X Y, ZHOU F J, LIANG T B, *et al*. The effect of combined proppants upon the fracture conductivity in tight gas reservoirs[J]. Energy Reports, 2020, 6: 6879-6884.

[13] CHEN C, WANG S X, LU C, *et al*. Experimental study on the effectiveness of using 3D scanning and 3D engraving technology to accurately assess shale fracture conductivity[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 208: 109493.

[14] HOSSEIN M, SAEID N, HOSSEIN J, *et al*. Experimental study and modeling of final fracture conductivity during acid fracturing[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2022, 208: 109192.

[15] WANG X B, WANG L, LIU K, *et al*. Study on degradation of wastewater containing PAM catalyzed by nonequilibrium plasma and γ-Al_2O_3[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 49: 103065.

[16] LI P (李朋), LAI X J (赖小娟), WANG L (王磊), *et al*. Synthesis and properies of high-temperature resistant acid thickener[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(2): 411-416, 432.

[17] CAO J, LIU K, XU G B, *et al*. Preparation and properties of a double quaternary ammonium copolymer used in acid fracturing[J]. Petroleum, 2023, 9(2): 265-273.

[18] LI P, WANG L, LAI X J, *et al*. Two-level self- thickening mechanism of a novel acid thickener with a hydrophobic-associated structure during high-temperature acidification processes[J]. Polymers, 2024, 16: 679.

[19] AHR M W. Geology of carbonate reservoirs: The identification, description and characterization of hydrocarbon reservoirs in carbonate rocks[M]. Corpus Christi: John Wiley & Sons, Inc. 2008.

[20] LIU J D, WANG S H, JIANG H J, *et al*. Constraining hydrocarbon migration and accumulation by two-dimensional numerical simulation: Ordovician carbonate reservoirs of the Daniudi Area, Ordos Basin[J]. Energy Exploration Exploitation, 2023, 2: 309-325.
[21] LIANG S Z, LI Z, ZHANG W, *et al*. The characteristics of strike-slip faults and their control on hydrocarbon distribution in deep carbonate reservoirs of the central Sichuan Basin[J]. Frontiers in Earth Science, 2023, 11: 1064835.
[22] ZHANG Y (张悦), WU W Q (巫宛谦). Application status of acid pressing technology for deep carbonate rock[J]. Chemical Engineering & Equipment (化学工程与装备), 2023, 2: 53-54.
[23] LI H, SHI Y M. Synthesis and performance of temperature- and acid-resistant ternary-copolymer thickener[J]. Materials Chemistry and Physics, 2022, 292: 126866.
[24] ZHANG X M (张新民), GUO Y J (郭拥军), FENG R S (冯如森), *et al*. Studied hydrophobical association polymer resists the stratum-water dilution function[J]. Inner Mongolia Petrochemical Industry (内蒙古石油化工), 2007, 8: 58-59.
[25] 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.
[26] ZHANG W (张伟), REN D F (任登峰), LI F R (李富荣), *et al*. Development of a high temperature resistant acid thickener[J]. Drilling & Production Technology (钻采工艺), 2022, 45(6): 129-133.
[27] LAI X J, LIU G R, LIU Y, *et al*. Preparation and viscoelasticity of novel hydrophobic associating polymer with salt stimulation responsiveness by functional monomer modification for fracturing fluids[J]. Colloid and Polymer Science, 2023, 301(10): 1271-1283.
[28] 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.

（上接第 1285 页）

[22] CHEN Y, LIU C, WANG L, *et al*. Living supramolecular polymerization of an AIE-active Ir(Ⅲ) complex with irregular emission[J]. Materials Chemistry Frontiers, 2021, 5(21): 7808-7816.
[23] CHEN Y, LIU C, WAN Q Y, *et al*. Three-component multiblock 1D supramolecular copolymers of Ir(Ⅲ) complexes with controllable sequences[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2023, 62: e202312844.
[24] HE P, CHEN Y, LIU C, *et al*. AIPE-active cationic Ir(Ⅲ) complexes for efficient detection of 2,4,6-trinitrophenol and oxygen[J]. Dalton Transactions, 2022, 52(1): 128-135.
[25] HE P, CHEN Y, LIU C, *et al*. Aggregation-induced emission-active iridium(Ⅲ) complexes for sensing picric acid in water[J]. Chemosensors, 2023, 11(3): 117.
[26] YAN Y Y, JIA W H, LIU C, *et al*. An AIPE-active fluorinated cationic Pt(Ⅱ) complex for efficient detection of picric acid in aqueous media[J]. Chinese Chemical Letters, 2024, 35(5): 108819.
[27] ZHAO Y M (赵永梅), MU Y S (穆叶舒), HONG C (洪琛), *et al*. Bis-naphthalimide derivatives for picronitric acid detection in aqueous solution[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2022, 43(3): 20210765.
[28] WEN L L, HOU X G, SHAN G G, *et al*. Rational molecular design of aggregation-induced emission cationic Ir(Ⅲ) phosphors achieving supersensitive and selective detection of nitroaromatic explosives[J]. Journal of Materials Chemistry C, 2017, 5(41): 10847-10854.

（上接第 1322 页）

[42] GAO A H (高爱红), ZHAO X X (赵修贤), YOU Q (游淇), *et al*. Dinuclear aluminum complexes bearing anilido-aldimine ligands: Synthesis, structures, and ring-opening polymerization catalysis of ε-caprolactone[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(2): 316-321.
[43] ROY S S, SARKAR S, ANTHARJANAM P K S, *et al*. Ring-opening copolymerization of CO_2 with epoxides catalyzed by binary catalysts containing half salen aluminum compounds and quaternary phosphonium salt[J]. Molecular Catalysis, 2023, 540(13): 113053.
[44] UNGPITTAGUL T, JAENJAI T, ROONGCHAROEN T, *et al*. Unprecedented double insertion of cyclohexene oxide in ring-opening copolymerization with cyclic anhydrides catalyzed by a tin(Ⅱ) alkoxide complex[J]. Macromolecules, 2020, 53(22): 9869-9877.
[45] PADMANABAN S, YOON S. Surface modification of a MOF-based catalyst with Lewis metal salts for improved catalytic activity in the fixation of CO_2 into polymers[J]. Catalysts, 2019, 9(892): 1-11.
[46] HU L F, ZHANG C J, CHEN D J, *et al*. Synthesis of high-molecular-weight maleic anhydride-based polyesters with enhanced properties[J]. ACS Applied Polymer Materials, 2020, 2(12): 5817-5823.
[47] TRAN C H, PHAM L T T, LEE Y, *et al*. Mechanistic insights on Zn(Ⅱ)-Co(Ⅲ) double metal cyanide-catalyzed ring-opening polymerization of epoxides[J]. Journal of Catalysis, 2019, 372: 86-102.
[48] PINILLA-DE D M, ANDRÉS-IGLESIAS C, FERNÁNDEZ A, *et al*. Effect of Zn/Co initial preparation ratio in the activity of double metal cyanide catalysts for propylene oxide and CO_2 copolymerization[J]. European Polymer Journal, 2017, 88: 280-291.
[49] TRAN C H, LEE S J, MOON B R, *et al*. Organonitriles as complexing agents for the double metal cyanide-catalyzed synthesis of polyether, polyester, and polycarbonate polyols[J]. Catalysis Today, 2023, 418(10): 114125.
[50] MARBACH J, NÖRNBERG B, RAHLF A F, *et al*. Zinc glutarate-mediated copolymerization of CO_2 and PO-parameter studies using design of experiments[J]. Catalysis Science & Technology, 2017, 7(13): 2897-2905.
[51] YANG Y M, LEE J D, SEO Y H, *et al*. Surface activated zinc-glutarate for the copolymerization of CO_2 and epoxides[J]. Dalton Transactions, 2022, 51(43): 16620-16627.
[52] NAZ F, CIPRIAN M, MOUSAVI B, *et al*. Solvent-free synthesis of cyclic polycaprolactone catalysed by MOF-derived ZNO/NCS catalysts[J]. European Polymer Journal, 2021, 142(10): 110127.
[53] LI S X, LUO P, WU H Z, *et al*. Strategies for improving the performance and application of MOFs photocatalysts[J]. ChemCatChem, 2019, 11(13): 2978-2993.
[54] HOSSAIN A, MEERA M S, MUKHANOVA E A, *et al*. Influences of partial destruction of Ti-MOFs on photo (electro) catalytic evolution by dominating role of charge carrier trapping over surface area[J]. Small, 2023, 19(26): 2300492.
[55] HU C Y, WANG X Y, LAN Y H, *et al*. UiO-type MOFs catalyzed ring-opening copolymerization of epoxides and cyclic anhydrides[J]. European Polymer Journal, 2024, 203: 112695.
[56] QIN H J (秦浩捷), ZHOU C (周川), ZHANG S X (张守鑫), *et al*. Progress on modulation, characterization and chemical defense of defects for Zr-based metal-organic framework[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2024, 41(1): 49-60.
[57] LUCA B, ELISA B, LORENZA MA, *et al*. Exploring structure and reactivity of Cu sites in functionalized UiO-67 MOFs[J]. Catalysis Today, 2017, 283: 89-103.