

高耐盐型聚合物的制备及其流变性能

张雯娟^{1,2}, 王磊^{1,2*}, 王丽敏³, 曹红燕⁴, 赖小娟^{1,2},
文新^{1,2}, 张小鑫^{1,2}, 魏向阳^{1,2}

(1. 陕西科技大学 化学与化工学院 轻工助剂化学与技术教育部重点实验室, 陕西 西安 710000; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710000; 3. 长庆油田分公司第三采油厂, 宁夏 银川 750000; 4. 西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710000)

摘要: 以丙烯酰胺 (AM)、丙烯酸 (AA)、含双键谷氨酸螯合剂 (CH-3) 为原料, 通过反相乳液聚合法制备了一种聚丙烯酰胺类聚合物 p(AM/AA/CH-3)。采用 FTIR、¹HNMR、SEM 及激光粒度分布仪对其结构进行了表征, 并评价了其流变性能。结果表明, 聚合物已成功合成, 其粒径分布集中且均匀, 可与盐离子形成更加致密规则的结构。聚合物在盐水中存在应力环; 质量分数为 0.8% 的 p(AM/AA/CH-3) 聚合物水溶液表现出较好的耐温性能; 在质量浓度为 20000 mg/L 的 NaCl 和 CaCl₂ 溶液中, 质量分数为 0.8% 的 p(AM/AA/CH-3) 聚合物溶液在 140 °C 下剪切 1 h 后的黏度分别为 70.53 和 53.84 mPa·s, 体系具有良好的耐温耐剪切性。聚合物在盐溶液中表现为弹性体, 增强了聚合物分子间作用力, 因而形成更加致密复杂的空间网络结构, 聚合物弹性增大。

关键词: 耐盐; 谷氨酸螯合剂; 聚合物乳液; 流变性能; 电荷密度; 油田化学品

中图分类号: TE348 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 10-2132-09

Preparation and rheological properties of high salt-tolerant polymer

ZHANG Wenjuan^{1,2}, WANG Lei^{1,2*}, WANG Limin³, CAO Hongyan⁴, LAI Xiaojuan^{1,2},
WEN Xin^{1,2}, ZHANG Xiaoxin^{1,2}, WEI Xiangyang^{1,2}

(1. Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Light Chemical Industry of the Ministry of Education, College of Light Industry and Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710000, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Agricultural Products Processing Technology Research Institute, Xi'an 710000, Shaanxi, China; 3. The Third Oil Production Plant of Changqing Oilfield Branch, Yinchuan 750000, Ningxia, China; 4. Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710000, Shaanxi, China)

Abstract: A new type of polyacrylamide polymer p(AM/AA/CH-3) was synthesized by inverse emulsion polymerization of acrylamide (AM), acrylic acid (AA), and glutamic acid chelating agent (CH-3) with double bonds. The polymer obtained was then characterized by FTIR, ¹HNMR, SEM and laser particle size distribution analyzer, followed by evaluation of its rheological properties. The results showed that the polymer, successfully synthesized, displayed a low and uniform particle size distribution, a more compact and regular structure formed by the polymer and salt ions, and stress loop in brine solution. The p(AM/AA/CH-3) aqueous solution with a mass fraction of 0.8% showed good temperature resistance. Meanwhile, the viscosity of p(AM/AA/CH-3), with a mass fraction of 0.8% in NaCl and CaCl₂ (20000 mg/L) solutions, was 70.53 and 53.84 mPa·s respectively after shearing at 140 °C for 1 h, indicating good temperature resistance and shear resistance. The polymer acted as an elastomer in the salt solution. The elasticity of the polymer increased because of a denser and more complex spatial network structure formed when the intermolecular force of the polymer greater than the intramolecular force.

Key words: salt tolerance; glutamate chelator; polymer emulsion; rheological properties; charge density; oil field chemicals

收稿日期: 2022-03-25; 定用日期: 2022-06-09; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220273

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2021GY-237, 2021GY-142); 陕西省外国专家服务项目 (2022WGZJ-27); 西安市科技计划项目 (21XJZZ0004); 陕西省教育厅项目 (21JC005)

作者简介: 张雯娟 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 540990979@qq.com. 联系人: 王磊 (1981—), 男, 教授, E-mail: 346341247@qq.com.

目前, 常规油气藏开发处于高含水期, 单井产量逐渐递减, 随着勘探技术的逐步提高, 深层、超深层油气开发备受关注^[1-5]。聚丙烯酰胺类聚合物因其具有优异的增稠性能和流变性能等, 被广泛应用于水力压裂技术中^[6-8]。

由于深井常伴随着高耐盐环境^[9], 金属阳离子通过屏蔽聚合物分子中阴离子基团之间的静电斥力使得分子链发生蜷缩, 聚合物表观黏度明显降低。同时, 超深井、低渗透并储层埋藏较深, 储层致密度较高^[10-12], 通过添加加重剂以提供较高的静液柱压力同时减小施工过程中液体与管柱的摩擦阻力是最有效的途径^[13-15], 而加重剂通常为一价或二价无机复合盐, 对于常规胍胶压裂液体系, 一价盐对体系影响较小, 而二价盐与体系存在不配伍产生沉淀的现象; 合成聚合物体系中, 加重剂会与聚合物增稠剂竞争水分子^[16], 使得聚合物在水中的溶解能力下降。因此, 更深储层的严苛条件限制了大量常规聚合物的应用。戴秀兰等^[17]通过水溶液聚合法合成出一种聚丙烯酰胺类聚合物 BC40, 在不同浓度的甲酸钠中配制聚合物溶液, 在 120 °C、170 s⁻¹ 剪切 2 h 后溶液黏度约为 30 mPa·s, 甲酸钠加重剂成本较高且未说明 BC40 在二价盐中的黏度保持率; 陈世兰等^[18]采用司盘-80 和吐温-80 复配乳化剂制备三元共聚物, 聚合物在 90 °C 的黏度保持率为 23.6%, 在 NaCl (质量分数为 6%) 和 CaCl₂ (质量分数为 3%) 溶液中的黏度保持率分别为 50.9% 和 25.5%。目前, 主要通过对聚合物的分子结构进行改性以提升其性能, 但聚合物的耐盐性和流变性仍不理想。

针对以上问题, 本文引入一种含双键谷氨酸螯合剂 (CH-3) 功能单体, 与 AM 和 AA 为原料, 采用反相乳液聚合法制备一种具有耐盐性和流变性的聚合物, 采用 FTIR、¹HNMR、SEM 及激光粒度分布仪对其结构和微观形貌进行表征和分析, 并对该聚合物的流变性和耐盐性进行测试, 为聚合物压裂液应用于非常规油气储层提供新思路。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

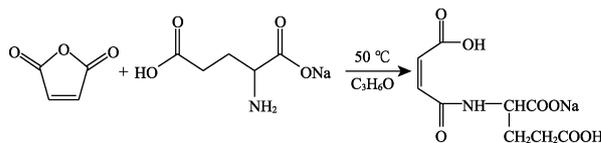
丙烯酰胺 (AM)、丙烯酸 (AA)、白油、司盘-80、吐温-80, 均为工业品, 陕西润泰化工有限公司; 过硫酸铵、亚硫酸氢钠、NaOH、马来酸酐、谷氨酸钠、丙酮、无水乙醇, 均为分析纯, 天津市红岩化学试剂厂; OP-10 转相剂, 分析纯, 上海麦克林生化科技有限公司; 阴离子聚丙烯酰胺 (PAM), 工业品, 云南鸿泰工贸有限公司。

Haake Mars 40 旋转流变仪, 热电 (卡尔斯鲁厄) 有限公司; Avater370 傅里叶变换红外光谱仪, 美国

Nicolet 公司; Advance III 400 MHz 核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; BT-9300S 激光粒度分布仪 (测试范围 0.1~716 μm), 丹东百特仪器有限公司; FEI Tecnai G2 F20 S-TWIN 透射电子显微镜, 美国 FEI 公司; S4800 场发射扫描电子显微镜, 日本日立公司; ZNN-D6 II 电动六速黏度计, 青岛宏煜琳石油仪器有限公司; LGJ-12 真空冷冻干燥机, 北京松源华兴科技发展有限公司; 8510 型温度计, 上海医用仪表厂。

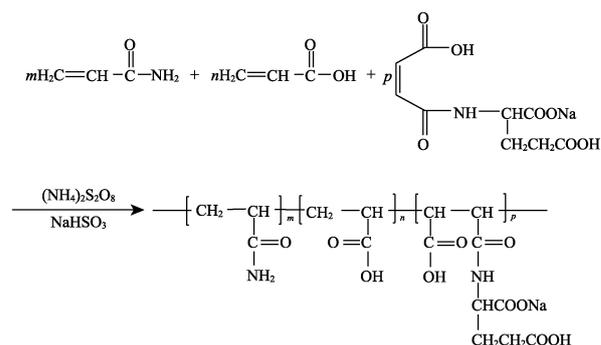
1.2 含双键谷氨酸螯合剂 CH-3 的制备

按 $n(\text{马来酸酐}) : n(\text{谷氨酸钠}) = 1 : 1$ 投料, 将 49.0 g 马来酸酐溶于 50 mL 丙酮中后倒入三口烧瓶中充分搅拌, 将恒温水浴锅温度调节至 50 °C, 再缓慢匀速地滴加 93.6 g 谷氨酸钠, 反应 5 h 后得到淡黄色液体粗品, 抽滤后将滤液用无水乙醇洗涤 2~3 次得到淡黄色固体谷氨酸螯合剂 CH-3。反应式如下所示:



1.3 反相乳液聚合物 p(AM/AA/CH-3) 的合成

将 205 g (2.9 mol) AM、87 g (1.2 mol) AA、8 g (0.03 mol) 功能单体 CH-3 及 2 mL 质量分数为 1.5% 的过硫酸铵水溶液 (引发剂) 充分溶解在 300 g 蒸馏水中, 用 100 mL 质量分数为 40% NaOH 水溶液调节 pH 至 6.5~7.5, 得到溶液 A。称取 240 g 白油及 40 g 乳化剂 [$m(\text{司盘-80}) : m(\text{吐温-80}) = 11 : 4$], 将溶液 A 与其混合后, 在 11000 r/min 下搅拌 15 min 得到预乳液 B。将预乳液 B 倒入四口烧瓶中, 室温下通 N₂ 除氧 1 h, 随后缓慢并匀速滴加 3 mL 质量分数为 1.5% 的亚硫酸氢钠水溶液引发自由基聚合反应, 控制反应温度为 42.5~43.5 °C, 继续反应 2~3 h, 冷却至室温后在乳液中加入占乳液总质量 3.5% 的 OP-10 转相剂, 得到聚合物乳液。合成反应式如下所示:



1.4 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 将聚合物乳液用无水乙醇洗涤数次后, 过滤、烘干, 研磨得到聚合物粉末, 采用 KBr 压片法对聚合物的结构进行表征, 同时对合成的 CH-3 进行红外光谱测试。

^1H NMR 测试: 将处理好的聚合物粉末以氘代水为溶剂, 采用核磁共振波谱仪测试样品的结构。

粒径分析: 采用激光粒度分布仪测试聚合前(预乳液 B)和聚合后乳液粒径的分布。

TEM 测试: 将聚合物乳液滴到 200 目铜网上放置 15 min 后, 用磷钨酸染色 10 min, 利用透射电子显微镜对聚合前后样品的微观结构进行观察。

相对分子质量(简称分子量)测试: 参照 GB 12005.1—1989《聚丙烯酰胺特性黏数测定方法》和 GB/T 12005.10—1992《聚丙烯酰胺分子量测定黏度法》进行测定。

SEM 测试: 将处理后的聚合物粉末配成质量分数为 0.15% 的聚合物水溶液, 再经冷冻干燥后置于扫描电子显微镜中观察样品的微观形貌和结构特征。

流变性能测试: 采用旋转流变仪对聚合物乳液进行触变性能测试。测试程序设定依据“上行-恒定-下行”剪切过程设置, 剪切速率范围为 $0\sim 1000\text{ s}^{-1}$, 上行剪切与下行剪切各 10 min, 1000 s^{-1} 恒速剪切 5 min。

配制质量分数为 0.8% 的聚合物水溶液(直接使用聚合物乳液配制)。首先, 测定盐水和清水中聚合物的耐温性能。其次, 设置升温范围 $30\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$, 剪切速率 170 s^{-1} , 升温速率 $0.06\text{ }^\circ\text{C/s}$, 升温至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ 剪切 1 h, 测试聚合物在清水和盐水中的耐温耐剪切性能。

$30\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 采用旋转流变仪(转子型号 P35/Ti/SE)对不同介质中聚合物溶液的黏弹性进行测试。固定频率为 1 Hz, 在 $0.1\sim 10\text{ Pa}$ 的应力范围内, 对测试样品进行应力扫描; 固定应力值为 1 Pa, 在 $0.1\sim 10\text{ Hz}$ 频率内, 对测试样品进行扫描。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

分别对功能单体 CH-3 及 p(AM/AA/CH-3) 进行红外光谱测试, 结果如图 1 所示。

由图 1 可见, 聚合物 p(AM/AA/CH-3) 的红外光谱中, 3349 cm^{-1} 处为酰胺基中 N—H 键和羧基中 O—H 键的伸缩振动峰; 2959 cm^{-1} 处为饱和 C—H 键的伸缩振动峰; 1656 cm^{-1} 处为羰基 C=O 的伸缩振动峰; 1577 cm^{-1} 处为酰胺基中伯胺 N—H 键的弯曲振动峰; 1545 和 1539 cm^{-1} 处分别为功能单体 CH-3 和 p(AM/AA/CH-3) 中仲胺的 N—H 键弯曲振动峰;

721 cm^{-1} 处 CH-3 和 p(AM/AA/CH-3) 均存在 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 中 C—H 键的弯曲振动峰。同时, 1617 cm^{-1} 处对应于 CH-3 中 C=C 的伸缩振动峰, 在聚合物中未出现, 说明功能单体成功参与聚合反应中, 并且得到的聚合物分子结构与预期设计一致。

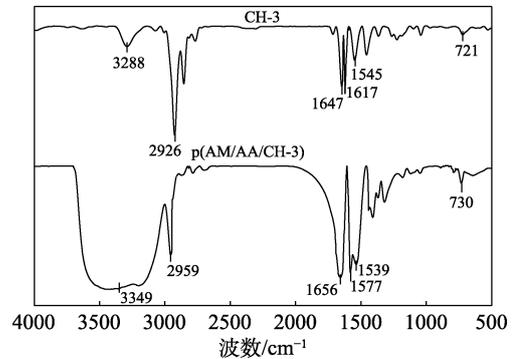


图 1 功能单体及 p(AM/AA/CH-3) 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of functional monomer and p(AM/AA/CH-3)

2.2 ^1H NMR 分析

采用核磁共振波谱仪对聚合物 p(AM/AA/CH-3) 进行测试, 结果如图 2 所示。

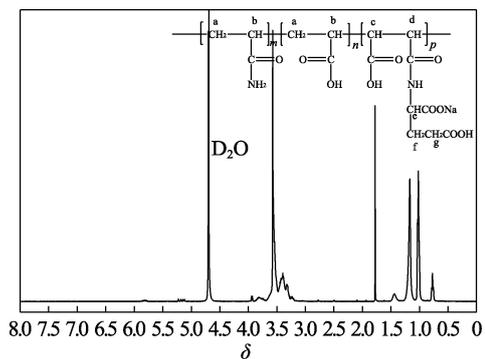


图 2 聚合物 p(AM/AA/CH-3) 的 ^1H NMR 谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of polymer p(AM/AA/CH-3)

由图 2 可见, $\delta 4.69$ 处为氘代水的溶剂峰, $\delta 1.78$ (a) 和 $\delta 1.44$ (b) 分别为主链 $-\text{CH}_2-\text{CH}-$ 结构中的亚甲基和次甲基质子峰, $\delta 3.82$ (e) 为 CH-3 中 $-\text{CHCOONa}$ 的质子峰, $\delta 1.02$ (c) 和 $\delta 0.78$ (d) 分别为主链 $-\text{CH}-\text{CH}-$ 结构中的次甲基质子峰, $\delta 1.17$ 和 $\delta 3.57$ 分别为乙醇中甲基质子峰和亚甲基质子峰, $\delta 3.32$ (f) 和 $\delta 3.39$ (g) 分别为 CH-3 中 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ 结构中的亚甲基质子峰。分析可知, AM、AA、CH-3 3 种聚合单体中的质子均得到归属, 证明 3 种功能单体成功引入聚合反应中。

2.3 粒径分布分析

图 3 分别为乳液反应前后粒径分布对比图以及 TEM 图, 其中, D_{50} 表示测试样品累积粒度分布百分数达到 50% 所对应的粒径。

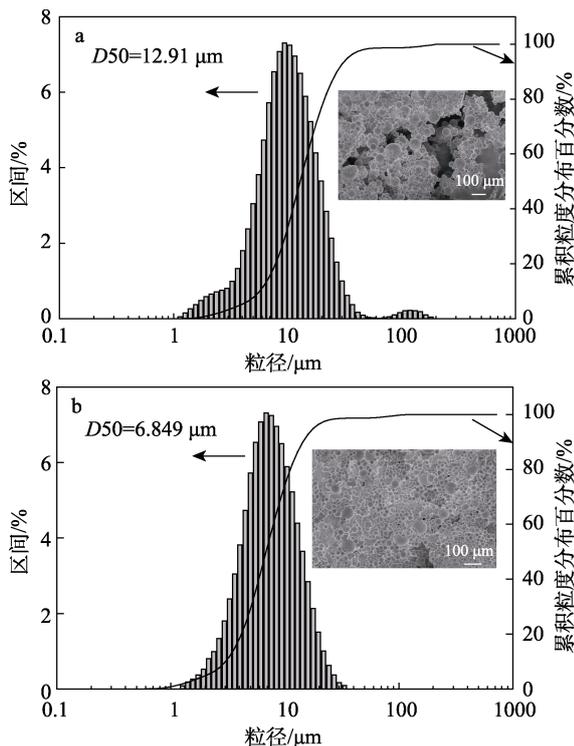


图 3 乳液反应前 (a) 后 (b) 的粒径分布图 (插图为预乳液 B 和反应后的聚合物 TEM 图)

Fig. 3 Particle size distribution before (a) and after (b) reaction of emulsion

由图 3 可知, 反应前乳液通过机械搅拌作用形成的油包水预乳液平均粒径偏大且分布不均匀, 预乳液 D_{50} 为 $12.91 \mu\text{m}$; 反应后聚合物乳液 $p(\text{AM}/\text{AA}/\text{CH}-3)$ 的 D_{50} 为 $6.849 \mu\text{m}$, 整体粒径分布集中且均匀。水相在乳化剂作用下被油相包裹, 所形成的单体液滴中存在大部分单体, 粒径大于增溶胶束的粒径, 而当聚合反应结束后, 体系中所有单体液滴消失, 全部转化为乳胶粒, 因而粒径有所减小。合成聚合物的相对分子质量测试结果表明 (见表 1), 由于粒径均匀, 聚合过程平稳进行, 得到的聚合物相对分子质量在 1800 万以上。

表 1 聚合物 $p(\text{AM}/\text{AA}/\text{CH}-3)$ 相对分子质量的测定

Table 1 Determination of relative molecular mass of polymer $p(\text{AM}/\text{AA}/\text{CH}-3)$

聚合物溶液 流经时间/s	NaCl 溶液 流经时间/s	溶液质量 浓度/(kg/L)	相对 黏度 η_r	特性黏数 $[\eta]/(\text{mL/g})$	M
324.95	108.03	0.00051	3.01	2595	18148682

将制备 $p(\text{AM}/\text{AA}/\text{CH}-3)$ 聚合物反相乳液聚合过程中的瞬时温度和升温速率的数据导出绘图, 见图 4。可以看出, 反相乳液聚合的成核过程主要分为 3 个阶段: 增速期、恒速期和降速期。聚合反应符合乳液聚合过程^[19], 由于粒径大小适宜且均匀, 反应有序平稳地进行。

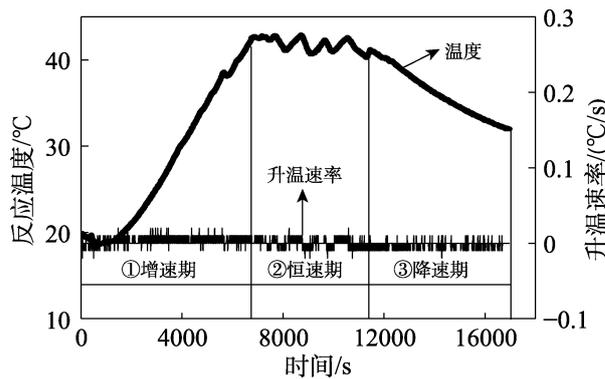
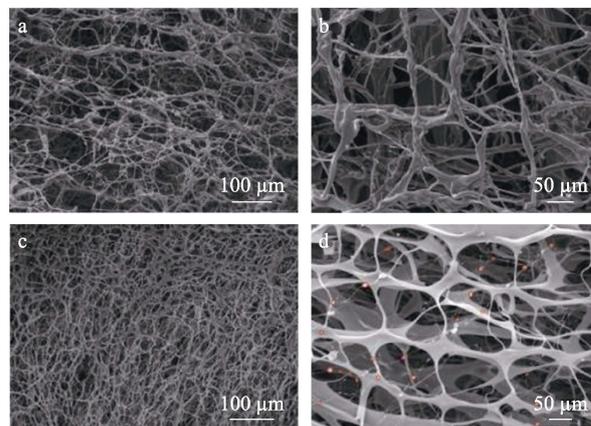


图 4 聚合升温过程图

Fig. 4 Diagram of polymerization heating process

2.4 SEM 分析

图 5 为 $p(\text{AM}/\text{AA}/\text{CH}-3)$ 聚合物在清水或质量浓度为 500 mg/L CaCl_2 溶液中的 SEM 图。



a、b—清水; c、d— 500 mg/L CaCl_2

图 5 $p(\text{AM}/\text{AA}/\text{CH}-3)$ 聚合物的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of polymer $p(\text{AM}/\text{AA}/\text{CH}-3)$

由图 5a、b 所示, 聚合物分子链在清水中相互缠绕, 形成无规的空间结构, 分子间作用力较弱, 而分子链之间的分子力及氢键作用是聚合物具有优异流变性能的因素之一; 由图 5c、d 所示, 由于盐离子的存在, 聚合物分子链中多羟基与阳离子发生螯合作用, 减小了二价离子与分子链中负电基团的静电吸引力, 同时螯合作用增强了聚合物分子链间的作用力, 宏观表现为聚合物耐盐性的增强。

聚合物螯合机理如图 6 所示。当聚合物 $p(\text{AM}/\text{AA}/\text{CH}-3)$ 在清水中时, 由于缺少 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等二价阳离子, 聚合物分子链在水中呈无规舒展状 (图 6a); 而当二价阳离子存在时, 常规聚合物 PAM 分子链在盐水中因静电屏蔽效应而无法伸展, 呈现混乱的蜷曲缠绕状 (图 6b); 聚合物 $p(\text{AM}/\text{AA}/\text{CH}-3)$ 在盐水中因聚合物分子存在羟基基团, 可与金属阳离子螯合形成螯合位点 (图 6c), 削弱金属阳离子对聚合物黏度的消极影响, 同时螯合作用增强分子间作

用力，聚合物与盐离子形成更加致密规则的结构，分子链不易变形从而提升聚合物的溶解性能和体系的黏弹性^[6]。

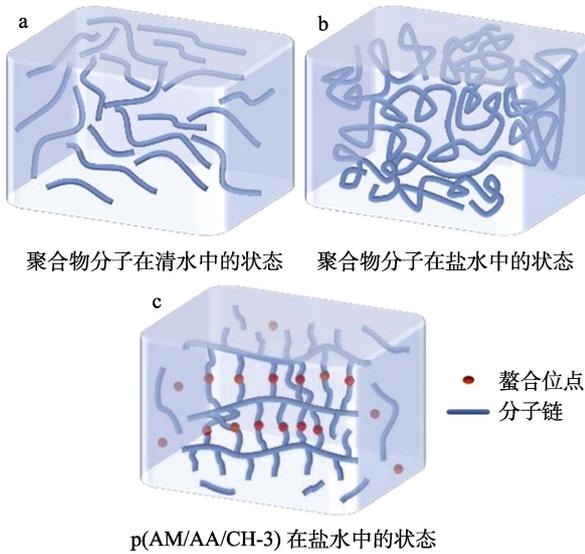


图 6 聚合物螯合机理图
Fig. 6 Diagram of polymer chelation mechanism

2.5 盐质量浓度对聚合物表观黏度的影响

图 7 为质量分数分别为 0.3%、0.5%、0.8%的 p(AM/AA/CH-3) 在不同质量浓度 NaCl 水溶液和 CaCl₂ 水溶液中的表观黏度变化曲线。

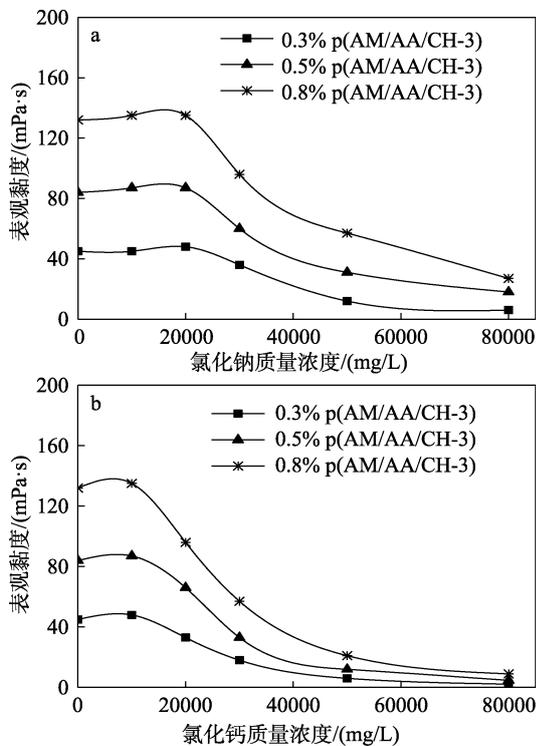


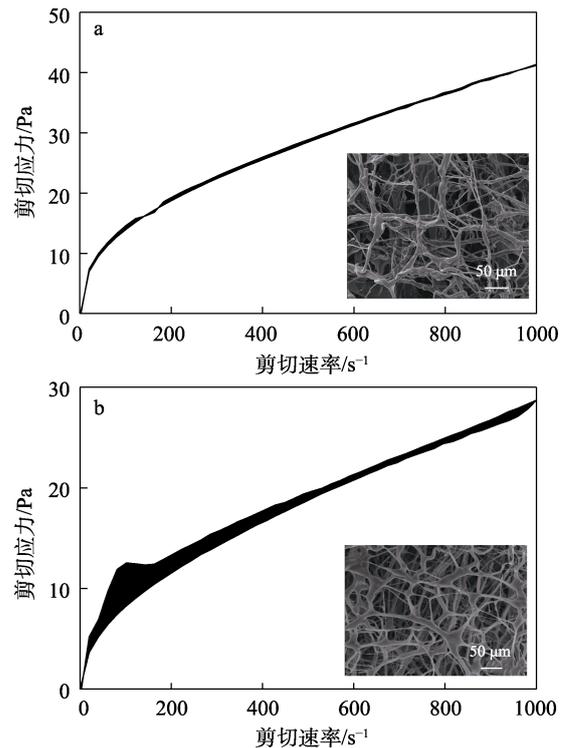
图 7 不同质量分数聚合物溶液的表观黏度随盐质量浓度的变化
Fig. 7 Apparent viscosity of polymers with different mass fraction as a function of salt mass concentration

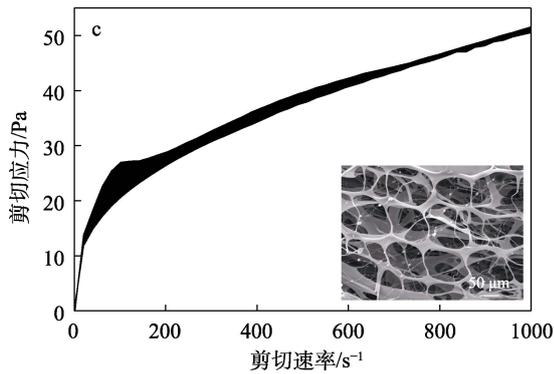
从图 7 可以看出，在一价盐溶液和二价盐溶液中聚合物的表观黏度均随盐质量浓度的增加呈现先增大后减小的趋势。在 NaCl 溶液中，由于一价离子的正电荷密度相对较低，在低盐质量浓度下聚合物中负电基团与 Na⁺ 间的静电引力作用小于聚合物分子链间的分子作用力及氢键作用，聚合物线团能够在—价盐溶液中溶解，因此，溶液的表观黏度略有增加；而继续增大盐质量浓度时，—价离子正电荷相对密度增加，分子链发生蜷曲，溶液的表观黏度呈现下降趋势。在 CaCl₂ 溶液中，由于 CH-3 中存在多羟基结构，能够与 Ca²⁺ 发生螯合作用，从而削弱 Ca²⁺ 对分子链产生的消极影响，同时螯合作用促进了聚合物分子间氢键作用力，聚合物分子链排列更加紧密，溶液黏度增大；而当二价阳离子质量浓度持续增大时，Ca²⁺、Mg²⁺ 等正电荷密度过高，导致聚合物被反向压缩，离子间作用力大于分子间作用力，分子链无法正常伸展溶解^[20]，表观黏度持续下降。

2.6 p(AM/AA/CH-3) 的触变性能分析

分别在清水、质量浓度为 20000 mg/L 的 NaCl 水溶液和质量浓度为 20000 mg/L 的 CaCl₂ 水溶液中配制质量分数为 0.8% 的 p(AM/AA/CH-3) 聚合物溶液，测试其触变性能，结果如图 8 所示。

由图 8 所示，聚合物 p(AM/AA/CH-3) 在盐水中的变化趋势基本一致，存在应力环；而在清水中（图 8a）上行剪切曲线与下行剪切曲线几乎重合，不存在应力环和峰值。





a—清水;b—20000 mg/L NaCl; c—20000 mg/L CaCl₂; 插图为聚合物在清水和盐水中的 SEM 图

图 8 聚合物触变性能测试结果

Fig. 8 Test results of polymer thixotropic properties

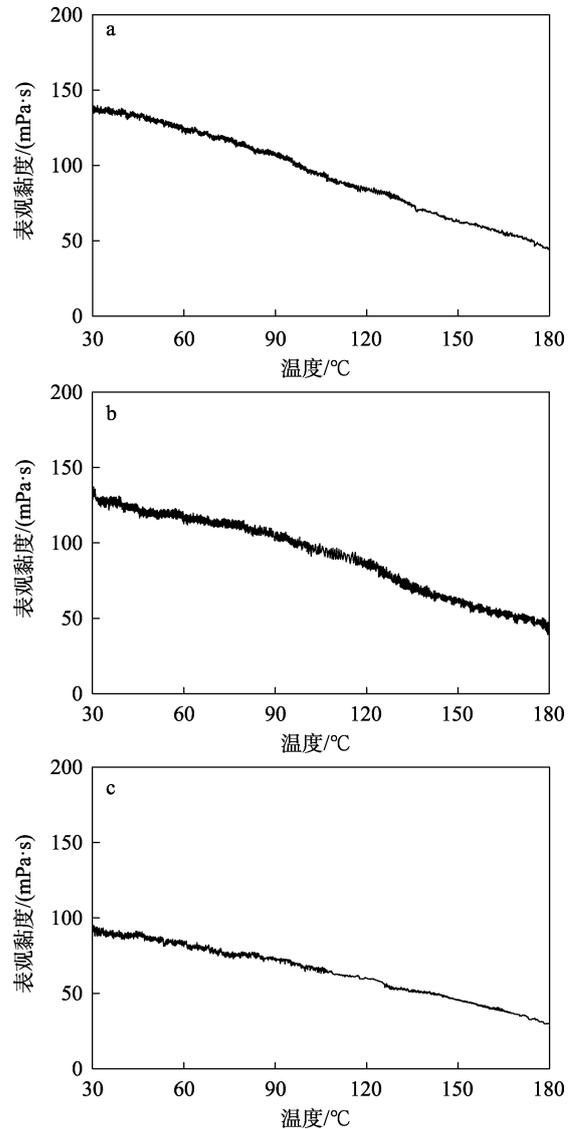
由图 8b、c 可以看出,在剪切速率为 100 s^{-1} 时,聚合物上行剪切曲线都出现峰值,此时聚合物分子内部结构被破坏,产生的峰值说明样品内部具有能够抵抗剪切的力学结构(化学交联、分子链的缠结等)。聚合物在 NaCl 溶液中,Na⁺与聚合物分子链中的负电基团发生静电吸引作用,Na⁺在负电基团间形成架桥作用,因而,聚合物能够抵御更强的剪切力作用,触变性能更好。功能单体 CH-3 与二价阳离子产生螯合作用而形成规则的空间结构,增强分子间作用力和分子链之间的缠结作用,因此,在质量浓度为 20000 mg/L CaCl₂ 水溶液中的聚合物所能承受的最大应力值略高于在 NaCl 溶液中的应力值。当剪切速率在 $100\sim 150\text{ s}^{-1}$ 范围内,聚合物分子内部的螯合结构被破坏,分子抵抗外部剪切的能力下降,导致应力值先回落或平行再上升。

2.7 温度对 p(AM/AA/CH-3)耐温耐剪切性能的影响

分别在清水、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 0.8% 的 p(AM/AA/CH-3)聚合物溶液,设置升温速率为 $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{s}$,升温范围为 $30\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$,剪切速率为 170 s^{-1} ,溶液的黏温曲线如图 9 所示。

由图 9 所示,聚合物溶液的表现黏度随温度的升高而下降。温度升高,分子链热运动加剧,体系逐渐走向混乱,分子链在水中初始为静态舒展,在剪切过程中发生缠绕,导致黏度降低,在缠绕到一定程度时,分子结构产生一定强度,具有一定抵抗温度与剪切的能力,因此,随着温度升高,黏度损失率逐渐降低。清水条件下,当温度高于 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,部分分子链发生韧性断裂,黏度损失加快;体系黏度低于 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时的温度为 $173.4\text{ }^{\circ}\text{C}$;在盐水中,由于分子支链中的羟基结构与 Ca²⁺、Mg²⁺ 等二价离子形成螯合结构,分子缠绕抵抗温度能力更强,因此,在 NaCl 溶液中黏度低于 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时的温度为 $165.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,在 CaCl₂ 溶液中黏度低于 $50\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 时的温度为 $138.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,体系具有较好的耐温性能。将剪

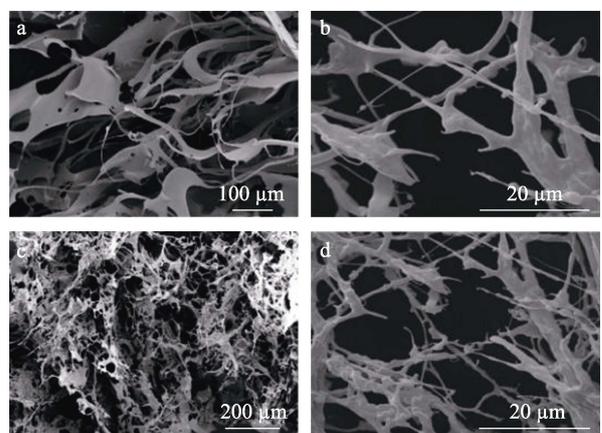
切后的聚合物样品进行 SEM 测试,观察分子内部结构,结果如图 10 所示。



a—清水; b—20000 mg/L NaCl; c—20000 mg/L CaCl₂

图 9 聚合物耐温性能测试结果

Fig. 9 Test results of polymer temperature resistance



a、b—清水; c、d—20000 mg/L NaCl

图 10 耐温测试后聚合物的 SEM 图

Fig. 10 SEM images of polymer after temperature resistance test

可以看出, 聚合物分子在受到恒定剪切和持续升温时, 部分分子链发生断裂, 但聚合物分子链仍保持一定的空间结构, 并且在盐水中聚合物分子链的排布相对紧密, 因而表现出良好的耐温性能。

2.8 剪切对 p(AM/AA/CH-3)耐温耐剪切性能的影响

在清水中配制质量分数为 0.8% p(AM/AA/CH-3) 聚合物溶液, 对其进行耐温耐剪切测试, 结果见图 11。再对聚合物分别在 NaCl 和 CaCl₂ 介质中进行 140 °C 的耐温耐剪切测试, 并与常规 PAM 进行对比, 结果见图 12。

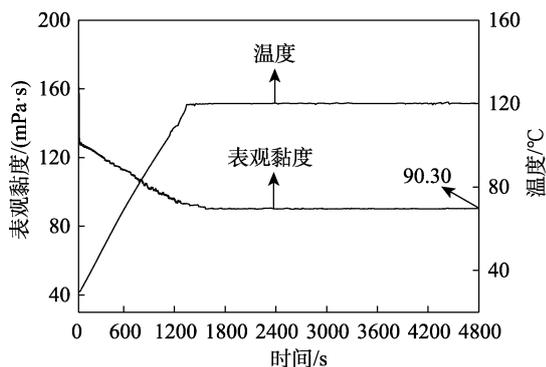


图 11 质量分数为 0.8% 的 p(AM/AA/CH-3) 水溶液耐温耐剪切曲线

Fig. 11 Temperature and shear resistance curves of 0.8% p(AM/AA/CH-3)

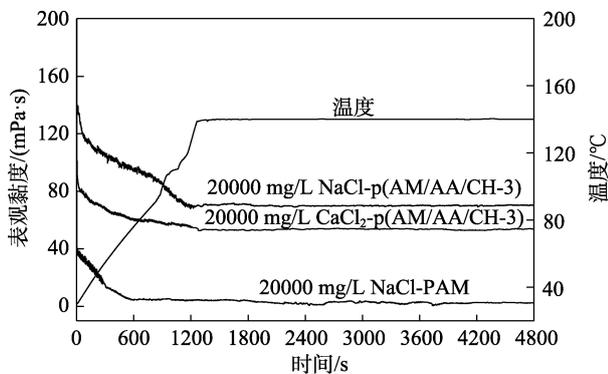


图 12 质量分数为 0.8% 的聚合物盐溶液 (质量浓度为 20000 mg/L) 中的耐温 (140 °C) 耐剪切曲线

Fig. 12 Temperature resistance (140 °C) shear resistance curve of 0.8% polymer in mass concentration of 20000 mg/L salt solution

图 11 结果表明, 在升温阶段聚合物的表观黏度随剪切时间增加而降低, 待温度稳定后, 表观黏度保持稳定。质量分数为 0.8% 的聚合物溶液剪切 1 h 后的表观黏度为 90.30 mPa·s, 黏度保持率 (即剪切 t 时刻聚合物溶液的黏度与起始黏度的百分比) 为 68.40%。随着温度升高, 聚合物分子的布朗运动逐渐加快, 因此黏度逐渐降低, 当外界条件稳定时, 分子间作用力及氢键作用与外界的剪切力及分子热运动处于动态平衡, 黏度保持稳定不变, 分子链相

互缠绕, 可抵抗外部剪切力作用, 具有较好的耐温耐剪切性能。

如图 12 所示, 聚合物 p(AM/AA/CH-3) 和 PAM 在质量浓度为 20000 mg/L NaCl 溶液中剪切 1 h 后的黏度分别为 70.53 和 2.47 mPa·s, 黏度保持率 (剪切后的黏度除以起始黏度的百分数) 分别为 52.20% 和 6.14%; p(AM/AA/CH-3) 在质量浓度为 20000 mg/L 的 CaCl₂ 溶液中剪切 1 h 后的黏度为 53.84 mPa·s。在 NaCl 溶液中, 一价离子的正电荷密度相对较低, 常规 PAM 的耐温耐剪切性表现较差, 因此, PAM 在二价盐中的耐温耐剪切性更不可观。而聚合物 p(AM/AA/CH-3) 表现出良好的流变性能的原因是聚丙烯酰胺的耐温耐剪切测试温度小于玻璃化转变温度^[21], 聚合物分子的断裂主要以韧性断裂为主, 因螯合作用增强了分子间的作用力, 在剪切作用下, 聚合分子链间的二次联接首先被打开, 随后碳链之间的强分子键被打开, 相比于常规 PAM, 聚合物 p(AM/AA/CH-3) 含有两种作用力共同维持分子的稳定性, 因此, p(AM/AA/CH-3) 具有较高的黏度保持率和耐温耐剪切性。

2.9 p(AM/AA/CH-3)黏弹性变化规律分析

图 13、14 为聚合物在清水和盐水介质中黏弹性随频率和应力的变化关系。其中, G' 为储能模量; G'' 为耗能模量。聚合物质量分数为 0.3%, 盐水的浓度分别为 10000 和 20000 mg/L 的 NaCl 和 CaCl₂ 溶液。

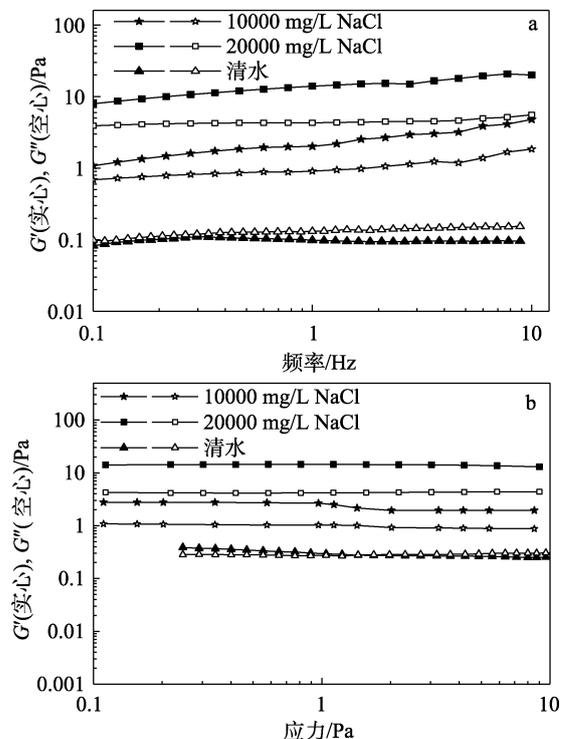


图 13 质量分数为 0.3% 的聚合物在清水和 NaCl 水溶液中黏弹性随频率 (a) 和应力 (b) 的变化曲线

Fig. 13 Frequency (a) and stress (b) scans of mass fraction 0.3% polymer in sodium chloride solution

由图 13 可知, 聚合物在盐水介质中表现出更好的黏弹性, 其中聚合物在质量浓度为 20000 mg/L 的 NaCl 溶液中的黏弹性优于质量浓度为 10000 mg/L 的 NaCl 溶液。由图 13a 可知, 聚合物在清水中 $G' < G''$, 表现为黏性体; 当聚合物溶解在质量浓度分别为 10000 和 20000 mg/L 的 CaCl_2 溶液中时, $G' > G''$, 表明聚合物溶液以弹性为主导。由图 14b 可知, 聚合物溶液在清水中聚合物体系是由弹性体向黏性体转变; 而在盐水介质中, $G' > G''$, 溶液表现出较好的弹性。聚合物在清水中, 因无正电金属离子的刺激作用, 分子链中的负电基团之间的静电斥力使得分子链得以舒展, 聚合物分子链主要表现为分子内氢键作用。在 NaCl 介质中表现出优异的黏弹性是因为一价盐离子的正电荷密度较低, 对聚合物分子链团影响较小。而在二价盐离子的刺激作用下, 打破聚合物分子原本在水中的状态, Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子电荷密度相对较高, 常规聚合物无法将分子内的氢键打开导致分子蜷曲, 而 CH-3 的引入使得多羟基位点可与 Ca^{2+} 发生螯合作用, 增强聚合物分子间作用力及氢键作用, 分子间作用力的增强促使聚合物分子形成更加致密复杂的空间网络结构, 聚合物溶液的结构黏度增加, 弹性变大, G' 也会增大。

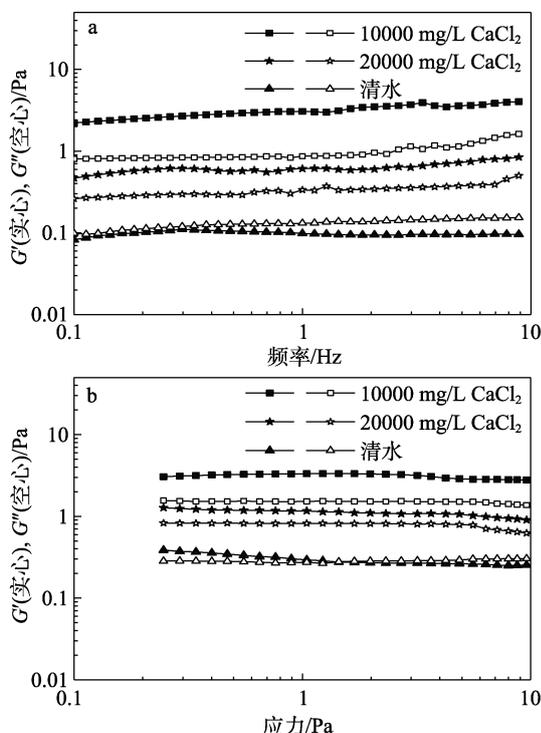


图 14 质量分数为 0.3% 的聚合物在清水和 CaCl_2 水溶液中黏弹性随频率 (a) 和应力 (b) 的变化曲线

Fig. 14 Frequency (a) and stress (b) scans of mass fraction 0.3% polymer in calcium chloride solution

3 结论

(1) 将绿色环保、具有螯合性的含双键谷氨酸螯合剂 CH-3 引入到反相乳液聚合中制备一种高耐盐性聚合物。FTIR 和 ^1H NMR 结果证明合成了目标产物; 乳液粒径测试结果表明, 聚合反应后的乳液粒径分布集中且均匀; SEM 观察到聚合物在盐溶液中能形成更为致密的空间网状结构。

(2) 触变性能测试结果表明, 聚合物 p(AM/AA/CH-3) 在盐水中存在应力环, 抵抗外部力学作用的能力明显优于在清水中; 耐温测试结果表明, 体系具有优异的耐温性能; 耐温耐剪切测试结果表明, p(AM/AA/CH-3) 在盐溶液中 140 °C 剪切后的黏度均大于 50 mPa·s。黏弹性测试结果表明, p(AM/AA/CH-3) 溶解于一价和二价盐溶液中体系主要由弹性起主导作用, 因此, 体系具有良好的黏弹性。

(3) CH-3 的成功引入使聚合物具有优异的流变性能及耐盐性。因 CH-3 中的羟基与阳离子螯合, 削弱了金属离子与聚合物分子中负电基团的静电吸引作用; 在高温剪切作用下, 聚合物分子链通过断裂分子链间的二次联接和碳链之间的强分子键发生韧性断裂, 体系具有更优的耐温耐剪切性; p(AM/AA/CH-3) 在盐溶液中形成了更加稳固规则的空间结构, 分子间作用力大于分子内作用力, 分子链能够舒展, 黏弹性优异。

参考文献:

- [1] ZHANG X Q (张秀青), LI W J (李文杰), ZHANG Z (张镇), *et al.* Research and application of weighting agent weighting law[J]. Application of Petrochemical Industry (石油化工应用), 2021, 40(8): 111-113.
- [2] CAO X Q, SHI Y W, LI W Z, *et al.* Comparative studies on hydraulic fracturing fluids for high-temperature and high-salt oil reservoirs: Synthetic polymer versus guar gum.[J]. ACS Omega, 2021, 6(39): 25421-25429.
- [3] XIONG L J (熊利军), WANG L (王犁), WU Y (吴洋), *et al.* Preparation and performance evaluation of high temperature resistant clean fracturing fluid[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(1): 204-211.
- [4] GAO J H (高进浩), ZHANG G H (张光华), CHENG F (程芳), *et al.* Preparation and rheological properties of salt-tolerant hydrophobic associative polymers[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(9): 1936-1942.
- [5] YIN X Y (尹晓煜). Synthesis, characterization and performance evaluation of temperature-resistant and salt-resistant polymers [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2010.
- [6] ZHANG X X (张小鑫), LAI X J (赖小娟), TANG M R (唐梅荣), *et al.* Preparation and properties of temperature-resistant and salt-resistant emulsion type fracturing fluid thickener[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2022, 51(2): 455-459.
- [7] HE L H (何良好). Preparation of polymer thickener and research on rheological properties of ultra-high temperature fracturing fluid system[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology (华东理工大学), 2013.
- [8] CHE E Q (车二强). Research and application of water-in-oil polyacrylamide prepared by inverse emulsion polymerization[D]. Xi'an: Shaanxi

- University of Science and Technology (陕西科技大学), 2020.
- [9] ZHANG Y (张悦). Research on high-density brine fracturing fluid [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China) (中国石油大学(华东)), 2018.
- [10] ZENG Y J (曾义金), LIU J L (刘建立). Current situation and development trend of deep and ultra-deep well drilling technology [J]. Petroleum Drilling Technology (石油钻探技术), 2005,(5): 4-8.
- [11] BAI Y (白杨). Study on performance control principle of deep well high temperature and high density water-based drilling fluid[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2014.
- [12] JI B Y (计秉玉). Progress and prospect of enhanced oil recovery technology in domestic and foreign oil fields[J]. Oil & Gas Geology (石油与天然气地质), 2012, 33(1): 111-117.
- [13] YANG X J, MAO J C, ZHANG W L, *et al.* Tertiary cross-linked and weighted fracturing fluid enables fracture stimulations in ultra high pressure and temperature reservoir [J]. Fuel, 2020, 268(C): 117222-117222.
- [14] WANG F H, TAN X C, WANG R H, *et al.* High temperature and high pressure rheological properties of high-density water-based drilling fluids for deep wells[J]. Petroleum Science, 2012, 9(3): 354-362.
- [15] MIAO J X (苗锦翔). Indoor experiment and performance study of calcium chloride aggravated fracturing fluid[D]. Beijing: China University of Geosciences (Beijing) (中国地质大学(北京)), 2020.
- [16] LIU Y, LIU J, LI Y Z, *et al.* Development and field application of a new ultralow guar gum concentration weighted fracturing fluid in HPHT reservoirs[J]. Journal of Chemistry, 2020, 2020: 1-10.
- [17] DAI X L (戴秀兰), LIU T Y (刘通义), WEI J (魏俊), *et al.* Synthesis and properties of polymer thickeners for weighted fracturing fluids [J]. Drilling and Completion Fluids (钻井液与完井液), 2019, 36(6): 766-770.
- [18] CHEN S L (陈世兰), ZHOU S Y (周述勇), ZHANG P (张鹏), *et al.* Preparation of temperature-resistant and salt-resistant acrylamide polymer by inverse emulsion polymerization[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2017, 46(8): 1521-1525.
- [19] LOVELL P A, SCHORK F J. Fundamentals of emulsion polymerization [J]. Biomacromolecules, 2020, 21(11): 4396-4441.
- [20] GAO J H, ZHANG G H, WANG L, *et al.* Rheological properties of an ultra-high salt hydrophobic associated polymer as a fracturing fluid system[J]. RSC Advances, 2019, 9(27): 15246-15256.
- [21] ZHAO H C (赵洪池), LI Q (李琦), WEI C Q (魏朝巧), *et al.* Synthesis and properties of polyacrylamide[J]. Synthetic Resins and Plastics (合成树脂及塑料), 2010, 27(6): 25-29.

(上接第 2050 页)

- [12] SUN Y, ZHAO X, ZHU G Q, *et al.* Twisted ladder-like donor-acceptor polymers as electrode materials for flexible electrochromic supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2020, 333: 135495.
- [13] MUSLIM A (阿孜古丽·木尔赛力木), WUXUR Y (亚合亚·吾守尔), SU Z (粟智). Effect of initiator dosage on structure and properties of polybenzidine[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2011, 28(10): 954-958.
- [14] ZHAO Z, MUSLIM A, ABDUNAZAR A, *et al.* The morphologic controlled biphenylamine submicrorod was prepared by using poly(ethylene oxide-*b*-polystyrene) as template and its electrochemical properties[J]. Journal of Macromolecular Science Part A-Pure and Applied Chemistry, 2017, 54: 727-734.
- [15] MUSLIM A (阿孜古丽·木尔赛力木), AWUT T (吐尼莎古丽·阿吾提), JAMAL R (如仙吉丽·加玛力), *et al.* Polybenzidine and its derivatives were synthesized by interfacial polymerization[J]. Journal of Xinjiang University (National Science Edition) (新疆大学学报: 自然科学版), 2005, 22(4): 383-388.
- [16] KAYKHA Y, RAFIZADEH M. A template for the synthesis of fibrillary polyaniline complexes using a degradable polyelectrolyte[J]. Materials Chemistry and Physics, 2019, 229: 98-105.
- [17] GHARAHCHESHMEH M H, GLAEASON K K. Texture and nano structural engineering of conjugated conducting and semiconducting polymers[J]. Materials Today Advances, 2020, 81: 00086.
- [18] ZHAO X H (赵祥华), LI X S (黎小胜), SHI N N (史南南). Design, synthesis, characterization and photoelectric properties of a steric functionalized aniline intermediate of 9-phenylfluorene[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2016, 36(4): 1085-1089.
- [19] WANG X C (王学川), WANG L H (王利红), ZHANG S X (张思肖), *et al.* Preparation and properties of wood adhesive crosslinked by polyurethane modified industrial gelatin[J]. Polymeric Materials Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2020, 36(2): 20-26.
- [20] YAN M (颜梅), CHEN X (陈欣), TAN Y X (谭永霞). Study on spectral properties of conjugated polymers containing alkynyl organosilicon[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2009, 29(6): 1665-1667.
- [21] ZHANG G R (张贵荣), ZHANG A J (张爱健), WANG H (王欢). Study on electropolymerization of aniline by *in situ* UV-Vis spectroelectrochemistry[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2001, 1: 41-47.
- [22] CHIBA K, OHSAKA T, OHUNUKI Y, *et al.* Electrochemical preparation of a ladder polymer containing phenazine rings[J]. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1987, 219(1/2): 117-124.
- [23] GUO X, ORTIZ R, ZHANG Y J. Thieno[3,4-*c*]pyrrole-4, 6-dione-based polymer semiconductors: Toward high-performance, air-stable organic thin-film transistors[J]. Journal of American Chemical Society, 2011, 133: 13685-13697.
- [24] WONG Y T, LIN P C, TSENG C W. Biaxially-extended side-chain engineering of benzodithiophene-based conjugated polymers and their applications in polymer solar cells [J]. Organic Electronics, 2020, 79: 105630.
- [25] TSAI J H, TU W R, LIU C L, *et al.* Synthesis and properties of new small band gap conjugated polymers: Methine bridged poly(3,4-ethylenedioxythiophene)[J]. Polymer Journal, 2009, 41(5): 363-369.
- [26] BHANVADIA V, MACHHI H. Design and development of dithienopyrrolobenzothiadiazole (DTPBT)-based rigid conjugated polymers with improved hole mobilities[J]. Polymer, 2020, 211: 123089.
- [27] QI Z J (祁争健), WEI B (韦斌), WANG X M (王雪梅). Synthesis and optical and electrochemical properties of D-A-D type organic conjugated molecules based on 3,4-dialkoxy thiophene[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2010, 26(12): 3310-3316.
- [28] XIE Z Y (谢子益), SHAN T (单通), WEI Q Y (卫青云). Post modification and photoelectric properties of polythiophene[J]. Journal of Functional Polymers (功能高分子学报), 2021, 34(5): 425-433.
- [29] LU T T (陆婷婷), CHANG S J (常驯驹), LIU Y Y (刘园园). Design, synthesis and properties of trapezoidal indene fluorenyl red green blue polymer laser gain material[J]. Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2018, 2: 304-314.
- [30] WANG L (王琳), ZHANG Y H (张艳慧), MUSLIM A (阿孜古丽·木尔赛力木). The morphology, size and electrochemical properties of polyaniline were induced by PS-*b*-P2VP as template[J]. Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报), 2019, 140(8): 1748-1756.
- [31] KAJRIZ P K, HEIDARI A A, EHSANI A, *et al.* Superior rate capability and cyclic stability of polyorthoaminophenol nanocomposite film in the presence of benzidine functionalized graphene oxide[J]. Journal of the Chinese Chemical Society, 2021, 68(9): 1789-1798.
- [32] SHOWN I, GANGULY A, CHEN L C, *et al.* Conducting polymer-based flexible supercapacitor[J]. Energy Science & Engineering, 2015, 3(1): 2-26.
- [33] LI Y L, ZHENG Y Y. Preparation and electrochemical properties of polyaniline/reduced graphene oxide composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(16): 46103.