

耐温耐盐疏水缔合聚合物的合成及性能评价

崔文宇¹, 赖小娟^{1,2*}, 杨晓亮³, 赵静⁴,
王磊¹, 文新¹, 薛瑜瑜¹

(1. 陕西科技大学 中国轻工业轻量化助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021, 3. 长庆油田分公司第一采油厂, 陕西 西安 710021; 4. 西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710021)

摘要: 以丙烯酰胺 (AM)、疏水单体烯丙基十二胺、两性可聚合型离子表面活性剂 (H-66) 为原料, 通过自由基水溶液聚合制备了一种聚丙烯酰胺类聚合物 (RDTA)。通过 ¹H NMR、¹³C NMR、FTIR 和 MS 表征了聚合物结构, 通过表观黏度、SEM 和流变性能测试了 RDTA 在不同溶液中的缔合效应, 考察了该缔合行为与温度的关系。结果表明, RDTA 的临界缔合质量分数为 0.25%~0.30%。盐离子对 RDTA 高分子链的刺激作用能够增强该分子链的结构黏度。弹性模量随 RDTA 质量分数的增加而增大, 溶液体系表现为弹性体, 体系的空间结构更加密集。在 70、90、120 °C 和 170 s⁻¹ 剪切下, 质量分数 0.5% 的 RDTA 盐溶液 (以质量分数 6% 的 NaCl 水溶液为溶剂) 中剪切时间 < 300 s 时, 溶液表观黏度呈现缓慢上升趋势, 说明 RDTA 在 NaCl 水溶液中存在盐刺激 RDTA 溶液增稠的现象, 继续剪切 1 h 后, 剩余表观黏度仍保持在 60 mPa·s 以上。

关键词: 疏水缔合聚丙烯酰胺; 耐盐; 黏弹性; 耐温耐剪切; 油田化学品

中图分类号: O632.1 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 02-0447-11

Synthesis and performance evaluation of temperature-resistant and salt-resistant hydrophobic associative polymer

CUI Wenyu¹, LAI Xiaojuan^{1,2*}, YANG Xiaoliang³, ZHAO Jing⁴,
WANG Lei¹, WEN Xin¹, XUE Yuyu¹

(1. China Key Laboratory of Light Industry Light Chemical Additives, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Academy of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. First Oil Production Plant of Changqing Oilfield Company, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Polyacrylamide polymer (RDTA) was prepared from free radical aqueous solution polymerization of acrylamide (AM), hydrophobic monomer allyl group dodecylamine and amphoteric polymerizable ionic surfactant (H-66), and characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, FTIR and MS. The association performance of RDTA in different solutions and the relationship between the association behavior and temperature were further investigated through apparent viscosity, SEM, and rheological properties tests. The results indicated that the critical association mass fraction of RDTA was between 0.25% and 0.30%. The stimulation effect of salt ions on RDTA polymer chains could enhance the structural viscosity of the molecular chain. Moreover, the elastic modulus increased with the increment of RDTA mass fraction, and the solution system exhibited elasticity, resulting in a denser spatial structure. Under shear conditions of 170 s⁻¹ and temperatures of 70, 90 and 120 °C, RDTA salt solution with a mass fraction of 0.5% (using mass fraction of 6% NaCl as solvent) showed a shear time of < 300 s, while a slow upward trend for apparent viscosity of solution, indicating that salt stimulated RDTA solution thickening in NaCl

aqueous solution. After further shearing for 1 h, the residual apparent viscosity of shearing remained above 60 mPa·s.

Key words: hydrophobic associative polyacrylamide; salt resistance; viscoelasticity; temperature and shear resistance; oil field chemicals

随着油气资源的不断开采,深井高温、高矿化度和低渗透油藏这种复杂油藏成为主要的油田开发领域。合成聚合物压裂液在油田生产过程中被广泛应用^[1-4]。目前,对聚合物压裂液的耐盐、耐温抗剪切、储层污染度和地层适应性等性能有了更高的要求。

对于常规的聚丙烯酰胺(PAM),分子中的酰胺基在偏酸、偏碱环境中快速水解;中性环境中,升高温度能加快酰胺基的水解速率。因此,普通的PAM耐温耐盐性能差。所以,常规PAM的分子结构决定了其只能应用于中低温低盐储层^[5-10]。疏水缔合聚合物作为一种耐温耐盐的聚合物,成为近年来研究的热点。疏水缔合聚合物可通过疏水基团间的范德华力、氢键和离子键形成可逆的空间网络结构,在临界缔合浓度(CAC)以上,随着聚合物浓度的增大其溶液的黏度显著提高,聚合物的耐温性和耐盐性相继提高^[11-15]。但疏水缔合单体的加入导致聚合物的水溶性较差^[16-17],不能满足油田的实际需要。因此,耐温耐盐水溶性聚合物的研发成为当前主要课题。SARSENBEKULY等^[18]制备了一种疏水缔合聚合物(RH-4),该聚合物在质量浓度为80000 mg/L NaCl水溶液中可以保持较高的剪切黏度,并且由于其良好的疏水缔合性能,对Ca²⁺和Mg²⁺具有良好的耐受性。GAO等^[19]制备的疏水缔合聚合物(UUCPAM)在质量分数2%的NaCl水溶液中配成质量分数0.3%的聚合物溶液,在90℃、170 s⁻¹下剪切3600 s,剪切剩余黏度在80 mPa·s左右。上述聚合物在低盐环境下具有良好的耐温耐盐性能,然而还有改进的空间。

本文优化聚合物高分子链的分子结构以提高聚合物在高盐、高温环境下的适应性。采用水溶液自由基聚合法,以丙烯酰胺(AM)作为线性水溶性分子主链结构,两性可聚合型离子表面活性剂(H-66)为功能性抗盐单体,烯丙基十二胺为疏水单体,制备一种在盐水中溶解速率快、溶解性好的聚合物,并对其耐温耐盐性能进行评价。

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

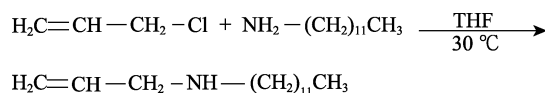
AM,工业品,河南克微尔生物科技有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,山西金悦鑫源新材料有限公司;二水甲醛合次硫酸氢钠(吊白块),分析纯,

深圳市瑞吉特生物科技有限公司;过氧化二苯甲酰(BPO),分析纯,上海恒远生化试剂有限公司;NaOH、NaCl、CaCl₂,分析纯,河南东科化工销售有限公司;3-氯-2-羟基丙磺酸钠(CHPS-Na),分析纯,青岛西洋生物科技有限公司;乙二醇,分析纯,天津通鸣化工有限公司;乙二醇单乙醚,分析纯,山东六安化工有限公司;苄基三乙基氯化铵,分析纯,吴江市神龙化工销售有限公司;1,2-二溴乙烷,分析纯,咸阳市盛达化工产品有限公司;3-氯丙烯,分析纯,上海吉佳生化科技有限公司;正十二胺,分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;四氢呋喃(THF),分析纯,山东满堂红生物化工有限公司;癸烯酰胺丙基二甲基叔胺(PKOO-1)为实验室合成^[20]。

LN11-ZNN-D6B六速旋转黏度计,北京海富达科技有限公司;HAAKE MARS 40旋转流变仪,美国赛默飞世尔科技有限公司;ZRX-02041傅里叶变换红外光谱仪,北京中瑞祥科技有限公司;AVANCE III 600 MHz核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司;SEM 3200扫描电子显微镜(SEM),国仪量子科技有限公司;RE-6000AT旋转蒸发仪,上海予华仪器设备有限公司。

1.2 疏水单体烯丙基十二胺的合成

称取38.3 g(0.50 mol)3-氯丙烯、120.3 g(0.65 mol)十二胺、180.0 g(2.50 mol)四氢呋喃加至500 mL单口烧瓶中,30℃下搅拌反应5 h后用质量分数40%的NaOH水溶液调节体系pH至中性,之后将混合溶液旋蒸得到黏稠状液体烯丙基十二胺,产率为82%。其反应式如下所示。



1.3 抗盐单体 H-66 的合成

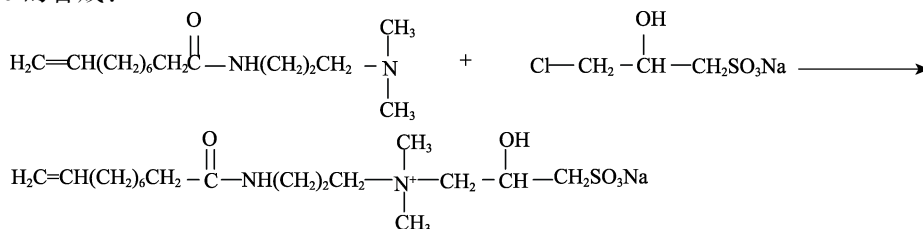
(1)称取50.0 g(0.25 mol)3-氯-2-羟基丙烷磺酸钠和150.0 g(2.27 mol)乙二醇混合加入到500 mL三口烧瓶中,70℃下加热溶解后,在30 min内将装在恒压滴液漏斗中的95.0 g(0.375 mol)PKOO-1滴加完毕,于70℃下反应6 h,反应过程中用质量分数40%的NaOH水溶液调节混合溶液的pH在7.5~8.5,然后将混合液体旋蒸至黏稠状,得到淡黄色固体产物可聚合阳离子型磺酸盐甜菜碱(H-6),产率为75%。

(2)称取60.0 g(0.26 mol)H-6和120.0 g(1.33

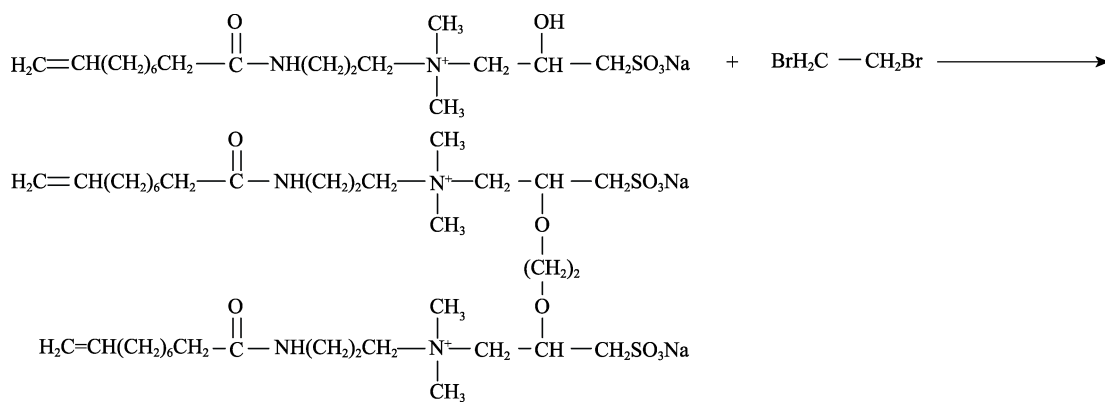
mol) 乙二醇单乙醚 (溶剂) 加入 250 mL 三口烧瓶中, 混合均匀之后加入少量质量分数 40% NaOH 溶液后滴加 10 g 苄基三乙基氯化铵 (相转移催化剂)。搅拌下用恒压滴液漏斗缓慢滴加 49.7 g (0.26 mol)

1,2-二溴乙烷, 于 85 °C 下继续反应 2 h。减压蒸馏除去溶剂乙二醇单乙醚与未参与反应的 1,2-二溴乙烷, 最后得到两性可聚合型离子表面活性剂 (H-66), 产率为 57%。其合成路线如下所示:

中间体 H-6 的合成:



抗盐单体 H-66 合成:

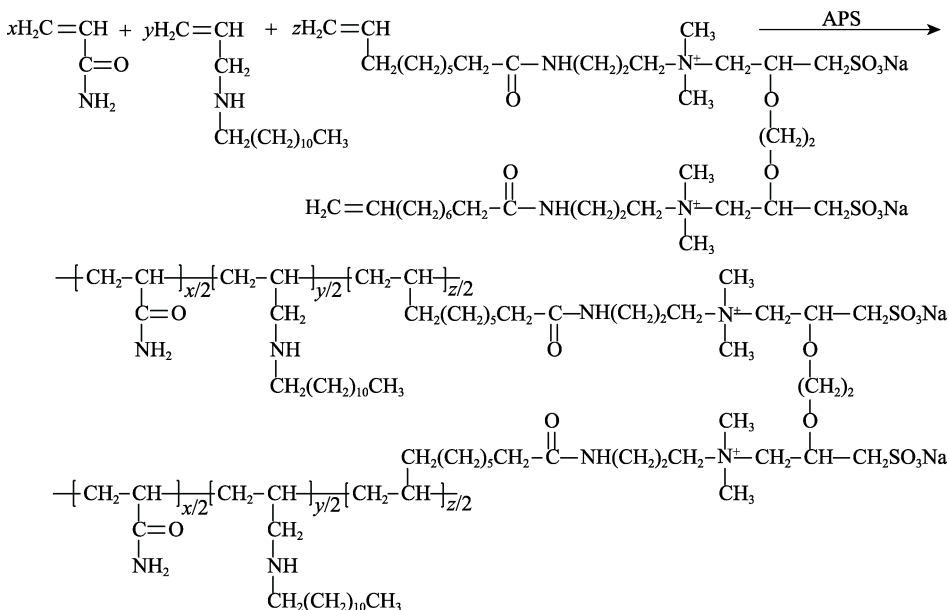


1.4 聚合物 RDTA 的合成

称取 240 g AM、15 g 疏水单体烯丙基十二胺和 8 g 抗盐单体 H-66, 加入 400 g 去离子水搅拌至固体溶解, 用质量分数 40% 的 NaOH 水溶液将 pH 调至 6~7 (NaOH 溶液加入会提升溶液温度, 加入时应控制溶液温度不能超过 30 °C), 将配好的溶液装入 1 L 塑料瓶中冷冻至 -5 °C 左右。

分别配制质量分数 5%、3% 和 2% 的 APS、吊白

块和 BPO 水溶液作为引发剂。-5 °C 时在塑料瓶中通入 N₂ 以除去其中的 O₂, 通 N₂ 30 min 后依次加入 5.0、2.5 和 2.0 mL APS、吊白块和 BPO 水溶液引发剂, 溶液起黏后停止通入 N₂ 并保温处理, 间隔 15 min 记录胶块的温度并记录反应的最高温度 (最高温度一般在 75~85 °C)。待胶块冷却至 25 °C 后剪碎并在 60 °C 烘箱中干燥 8 h。烘干后的颗粒打成粉末并过 70 目筛后得疏水缔合聚合物粉末。其合成反应式如下所示。



1.5 结构表征与性能测试

FTIR 测试: 将 KBr 粉末和 RDTA 干粉混合压片, 利用傅里叶变换红外光谱仪对分子结构进行表征。

¹HNMR 测试: 以 D₂O 为溶剂, 四甲基硅烷为内标物, 利用核磁共振波谱仪对 RDTA 进行结构表征。

临界缔合质量分数测定: 分别配制质量分数 0.10%、0.15%、0.20%、0.25%、0.30%、0.35%、0.40%、0.45%、0.50%、0.55% 和 0.60% 的 RDTA 水溶液并测定其在 25 °C、170 s⁻¹ 下的表观黏度; 通过聚合物质量分数与表观黏度的变化曲线得到临界缔合质量分数。

耐盐性能测定: 分别配制质量分数 2%、4%、6%、8% 和 10% 的 NaCl 水溶液和质量分数为 1%、2%、3%、4% 和 5% 的 CaCl₂ 水溶液作为溶剂, 通过六速旋转黏度计测定质量分数 0.2%、0.4%、0.6% 的 RDTA 溶液在 25 °C、170 s⁻¹ 下的表观黏度 (简称黏度, 下同)。

SEM 测试: 以去离子水、质量分数 6% 的 NaCl 水溶液为溶剂, 配制质量分数 0.2% 的 RDTA 溶液, 经冷冻干燥后通过 SEM 观察该样品的微观形貌。

黏弹性能测试: 在去离子水、质量分数 1% 的 CaCl₂ 水溶液和质量分数为 6% 的 NaCl 水溶液 3 种溶剂中分别配制质量分数 0.2%、0.4% 和 0.6% 的 RDTA 溶液, 通过旋转流变仪测试聚合物溶液在 30 °C 下应力与频率变化时弹性模量 (*G'*) 和黏性模量 (*G''*) 的变化。

流变性能测试: 以去离子水、质量分数 6% 的 NaCl 水溶液和质量分数 1% 的 CaCl₂ 水溶液作为溶剂, 在 70、90、120 °C 和 170 s⁻¹ 下, 测试质量分数 0.5% RDTA 溶液的流变性能。

2 结果与讨论

2.1 H-66 的结构表征

H-66 的 ¹HNMR、¹³CNMR 和 MS 谱图见图 1。

由图 1a 可知, δ 1.08(a) 为 —CH₂SO₃Na 的质子峰, δ 1.29~1.53(b,c) 为 —(CH₂)₆— 的质子峰, δ 2.13(e) 为 —CH₂C=O 的质子峰, δ 1.72~3.42(d,f,i) 为 —(CH₂)₂CH₂— 的质子峰, δ 2.28(o) 为 N—(CH₃)₂ 的质子峰, δ 2.60~3.20(g,h) 为 —CH₂CH—O— 的质子峰, δ 3.54(j) 为 —O(CH₂)O— 的质子峰, δ 4.88~5.13(k,l) 为 CH₂= 的质子峰, δ 5.82(m) 为 =CH— 的质子峰, δ 7.70 (n) 为 —NH— 的质子峰。

由图 1b 可知, δ 24.2~33.9(a) 为 —(CH₂)₆— 中各 sp³-C 的共振吸收峰, δ 36.5(b) 为 —CH₂—C=O 中 sp³-C 的共振吸收峰, δ 38.3(c) 为 —NH—CH₂— 中 sp³-C 的共振吸收峰, δ 57.5(d) 为 N—(CH₃)₂ 中 sp³-C 的共振吸收峰, δ 59.1(e) 为 —CH₂SO₃Na 中 sp³-C 的

共振吸收峰, δ 65.7(f) 为 —CH₂—N— 中 sp³-C 的共振吸收峰, δ 68.4(g) 为 —O—(CH₂)₂— 中 sp³-C 的共振吸收峰, δ 70.0~73.0(h) 为 —N—CH₂CH—O— 中各 sp³-C 的共振吸收峰, δ 115.7(i) 为 =CH₂ 中 sp²-C 的共振吸收峰, δ 139.1(j) 为 =CH— 中 sp²-C 的共振吸收峰, δ 172.6(k) 为 —C=O 中 sp²-C 的共振吸收峰。

由图 1c 可知, 在正离子检测模式下检测到的最大丰度的质谱信号为 *m/z*=740.06, *m/z*=450.00 处是醚键裂解之后的碎片离子峰。在 H-66 形成离子源时, Na⁺ 和 —SO₃⁻ 脱离, 剩下带一个正电的季铵离子。因此, H-66 的相对分子质量 (简称分子量) 等于实测质荷比与 Na⁺ 和 —SO₃⁻ 离子相对分子质量之和, 为 843.06, 与 H-66 分子量的计算值一致。通过对 H-66 单体 ¹HNMR、¹³CNMR 和 MS 结构表征, 表明合成的 H-66 功能单体与设计的基本吻合。

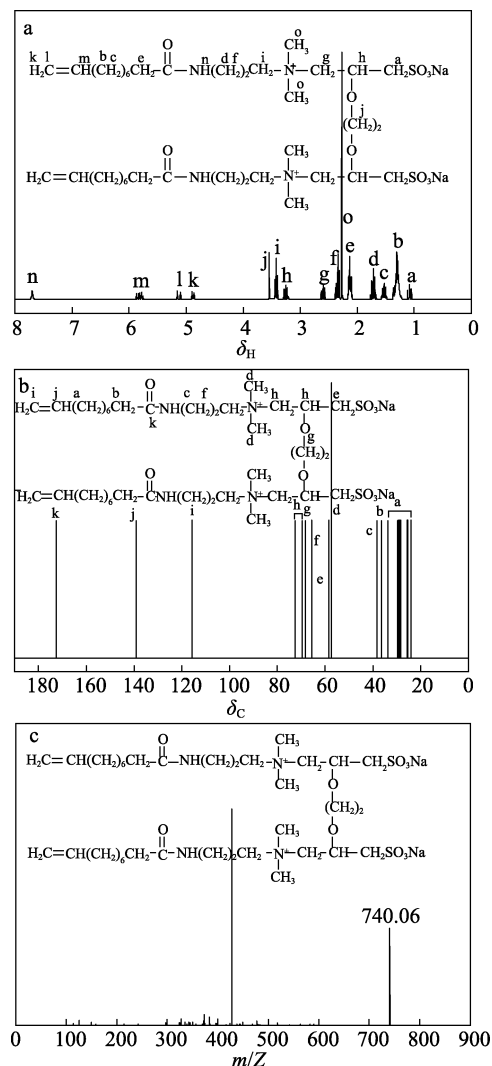


图 1 H-66 的 ¹HNMR (a)、¹³CNMR (b) 和 MS (c) 谱图
Fig. 1 ¹HNMR (a), ¹³CNMR (b) and MS spectra (c) of H-66

2.2 RDTA 的结构表征

通过 FTIR 对 H-66 和 RDTA 的结构进行表征, 结果如图 2 所示。

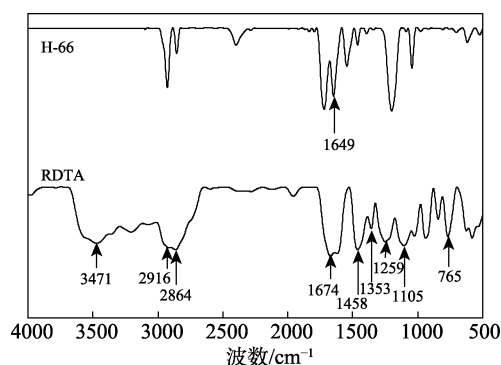


图 2 H-66、RDTA 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of H-66 and RDTA

由图 2 可知, RDTA 的谱图中, 3471 cm^{-1} 处是 —NH_2 中 N—H 键的伸缩振动吸收峰; 2916 和 2864 cm^{-1} 处强峰是 —CH_3 和 $\text{—CH}_2\text{—}$ 中 C—H 键的伸缩振动吸收; 1674 cm^{-1} 处是酰胺基中 C=O 键的伸缩振动吸收峰; 1458 cm^{-1} 处是 $\text{—CH}_2\text{—}$ 中 C—H 键的弯曲振动吸收峰; 1259 cm^{-1} 处是 C—N 键的伸缩振动吸收峰; 765 cm^{-1} 处是 RDTA 疏水链中直链烷烃 $\text{—(CH}_2\text{)}_{11}\text{—}$ 的吸收峰; 1353 和 1105 cm^{-1} 处是磺酸钠基团中 S=O 键和 S—O 键的伸缩振动吸收峰, 说明磺酸钠基团引入到聚合物分子链上。 1649 cm^{-1} 处为 H-66 中 C=C 键的伸缩振动吸收峰, 在 RDTA 谱图中未出现, 说明 H-66 中的双键通过聚合反应连到聚丙烯酰胺分子链上。

RDTA 的 ^1H NMR 如图 3 所示。

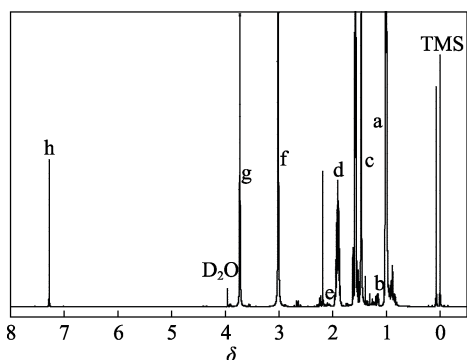


图 3 RDTA 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 3 ^1H NMR spectrum of RDTA

由图 3 可知, $\delta 3.96$ 为 D_2O 的溶剂峰, $\delta 0.98$ (a) 为 —CH_3 的质子峰, $\delta 1.18$ (b) 为 H-66 中 $\text{—(CH}_2\text{)}_6\text{—}$ 的质子峰, $\delta 1.46$ (c) 烯丙基十二胺中 $\text{—(CH}_2\text{)}_n\text{—}$ 的质子峰, $\delta 1.51\text{—}1.61$ (d) 和 $\delta 2.03\text{—}2.11$ (e) 为 $\text{—CH}_2\text{—CH—}$ 的质子峰, $\delta 3.0$ (f) 为季铵盐上 —CH_3 的质子峰, δ

$3.6\text{—}3.8$ (g) 为聚合物中 $\text{—CH}_2\text{CH}_2\text{O—}$ 的质子峰, $\delta 7.2$ (h) 为 —CONH_2 的质子峰。通过 FTIR 和 ^1H NMR 结构表征, 表明合成的疏水缔合聚合物 RDTA 与设计的基本吻合。

2.3 RDTA 临界缔合质量分数的测定

不同质量分数的 RDTA 溶液与其黏度的变化关系如图 4 所示。

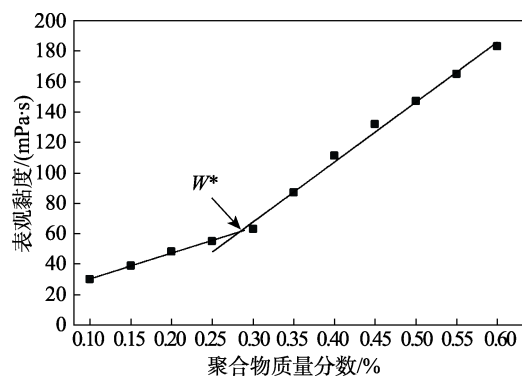


图 4 不同质量分数 RDTA 溶液的黏度
Fig. 4 Apparent viscosity of RDTA solutions with different mass fractions

由图 4 可知, RDTA 质量分数为 $0.10\%\text{—}0.25\%$ 时, RDTA 水溶液的黏度随着质量分数的升高缓慢增大; 当 RDTA 质量分数为 $0.30\%\text{—}0.60\%$ 时, RDTA 水溶液的黏度随质量分数的升高快速上升; 当 RDTA 质量分数为 $0.25\%\text{—}0.30\%$ 时存在一个交点, 通过线性拟合可知交点横坐标在 0.28% 附近, 此交点即为 RDTA 的临界缔合质量分数 (W^*)。低质量分数 RDTA 溶液以分子内缔合为主, 聚合物质量分数增加, 疏水单体含量也随之上升, RDTA 溶液由分子内缔合转为分子间缔合; 通过疏水缔合作用, 分子内部形成空间网络结构, 此时 RDTA 溶液的黏度由聚合物分子链的线性黏度和疏水单体的结构黏度两部分组成。因此, RDTA 质量分数增加, 疏水单体含量也随之增加, 分子内部的缔合区间增多, 溶液黏度存在一个快速上升的突变点, 即 RDTA 的临界缔合质量分数。

当聚合物质量分数较低时, 以单分子形态存在于溶液中; 当其质量分数达到一定值时, 聚合物溶液中高分子链自发形成微小的胶束结构, 也称为疏水缔合微区。常用芘荧光探针探测聚合物溶液中疏水缔合微区的性质。在芘浓度为 $1 \times 10^{-5}\text{ mol/L}$ 条件下, 聚合物溶液的荧光发射谱中第一谱带强度 (I_1) 和第三谱带强度 (I_3) 的比值 (I_1/I_3) 越小, 疏水缔合区的极性越小, RDTA 疏水性越强。因此, 可通过 I_1/I_3 的变化反映芘所处微观环境的极性变化。

芘在不同质量分数的 RDTA 溶液中的荧光发射

光谱如图 5 所示；不同质量分数 RDTA 溶液中 I_1/I_3 的变化如图 6 所示。

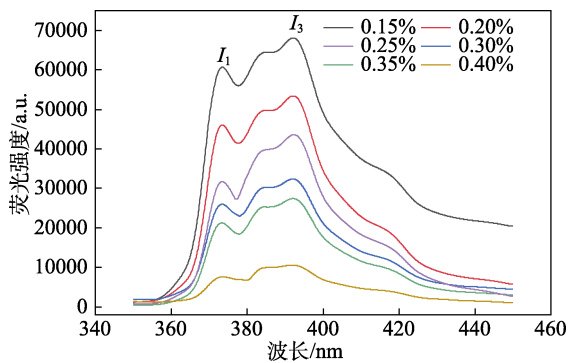


图 5 苾在不同质量分数 RDTA 溶液中的荧光发射光谱
Fig. 5 Fluorescence emission spectra in RDTA solutions with different mass fractions

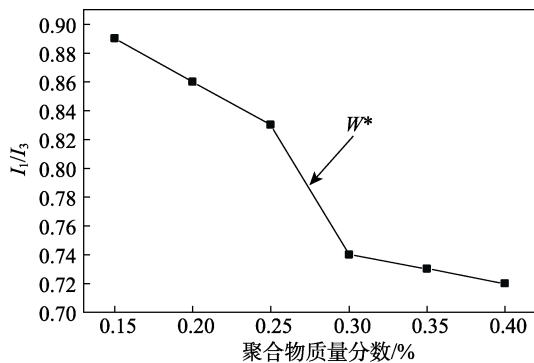


图 6 不同质量分数 RDTA 溶液中 I_1/I_3 变化
Fig. 6 I_1/I_3 change of RDTA solutions with different mass fractions

由图 5、6 可见，不同质量分数的 RDTA 溶液中，苾在疏水缔合微区的荧光强度都随波长的增加而呈先上升后下降的趋势。 I_1/I_3 值随着 RDTA 质量分数的增加呈先缓慢降低再快速降低后缓慢降低的趋势。当 RDTA 溶液质量分数为 0.25%~0.30% 时，随着 RDTA 质量分数的增加， I_1/I_3 值明显降低，可知苾所处微环境极性明显减弱，说明聚合物溶液中存在大量的疏水微区。因此，RDTA 的 W^* 值在 0.25%~0.30% 内。

2.4 耐盐性能

常温下，不同质量分数 RDTA 在不同质量分数 NaCl、CaCl₂ 水溶液中的黏度如图 7 所示。

由图 7 可知，随着 Na⁺、Ca²⁺ 质量分数的增加，常规 PAM 的黏度降低；这是因为，常规 PAM 是阴离子聚合物，离子基团间的斥力随着盐离子的加入相应减弱，导致高分子直链卷曲收缩，聚合物的线性黏度随着直链流体力学体积的减小而相应降低。

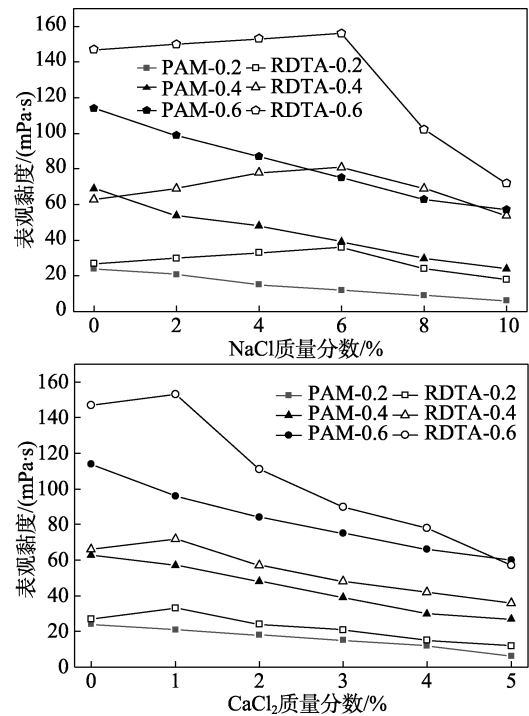


图 7 RDTA 在 NaCl (a) 和 CaCl₂ (b) 溶液中的黏度
Fig. 7 Apparent viscosity of RDTA in NaCl (a) and CaCl₂ (b) solutions

随着无机盐质量分数的增加，PAM 盐溶液黏度不断下降，而 RDTA 盐溶液的黏度呈先上升后下降趋势，但始终高于 PAM 盐溶液；这是因为，高分子链中引入的抗盐单体 H-66 中磺酸钠基团增加了聚合物基团在盐溶液中的耐受力，同时增加了聚合物链的刚性。无机盐的静电屏蔽作用可通过引入的疏水单体而减弱，盐的加入刺激了疏水缔合作用，高分子链卷曲程度得到有效抑制，因此，随着 NaCl 和 CaCl₂ 质量分数的增加，聚合物的黏度缓慢增大；随着 NaCl 和 CaCl₂ 质量分数的继续增加，盐离子的静电屏蔽作用继续增大，高分子链收缩，溶液黏度降低。当 $w(\text{NaCl}) < 6\%$ 和 $w(\text{CaCl}_2) < 1\%$ 时，极性较强的 NaCl 增加了聚合物的流体力学体积，溶液的黏度有所上升。当 $w(\text{NaCl}) > 6\%$ 和 $w(\text{CaCl}_2) > 1\%$ 后，聚合物的黏度呈下降趋势，这是因为随着 Na⁺ 浓度的增加，增强了高分子链的静电屏蔽作用，Na⁺ 对高分子链的吸引程度增强，高分子链发生卷曲缠绕，分子链的流体力学体积减小，聚合物的黏度相应降低^[21]；同时，随着 Ca²⁺ 浓度的上升，由于 Ca²⁺ 本身体积较大的缘故和溶液中高密度的正电荷之间的正电排斥作用压缩高分子链产生卷曲收缩，高分子链的流体力学体积减小，聚合物溶液的黏度呈下降趋势^[22]。

由于引入单体本身的独特性，在溶液体系中的氢键、疏水基团的疏水缔合作用和盐离子静电力共同作用下，RDTA 比常规 PAM 具有更强的耐盐性能。

高分子链的结构因为功能性单体的加入更加稳定, 所以在浓度较高的盐溶液中聚合物能够保持较高的黏度。

2.5 SEM 分析

图 8 为 RDTA 在去离子水和质量分数为 6% 的 NaCl 水溶液中的 SEM 图。

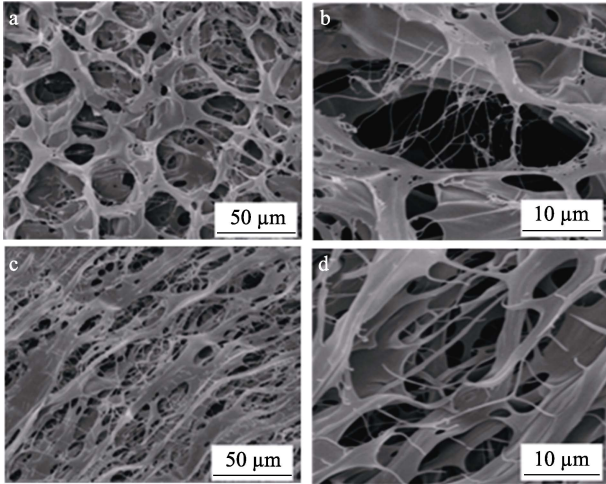


图 8 RDTA 在去离子水 (a、b) 和质量分数 6% 的 NaCl 水溶液 (c、d) 中的 SEM 图

Fig. 8 SEM images of RDTA in deionized water (a, b) and NaCl solutions with 6% mass fractions (c, d)

由图 8 可知, RDTA 分子在清水中呈现片状的空间网络构架; 盐溶液中的静电屏蔽作用刺激高分子链卷曲收缩, 分子结构更加紧密, 分子链的结构黏度得到增强。功能基团 H-66 中磺酸钠基团增加了聚合物在盐溶液中的耐受力, 同时增加了聚合物链的刚性。高分子链中疏水单体的引入增强了疏水缔合作用, 这些疏水长链相互缠绕形成空间网络结构, 聚合物的流体力学体积增加, 聚合物在水溶液中溶胀时因为疏水性长链对离子的不敏感而减弱了离子对溶胀后 RDTA 的立体结构的影响。因此, 聚合物在盐溶液中的耐受力得到大大改善。

2.6 黏弹性性能

以去离子水、质量分数 1% 的 CaCl₂ 水溶液和质量分数 6% 的 NaCl 水溶液为溶剂, 配制质量分数 0.2%、0.4% 和 0.6% RDTA 溶液, 测试溶液的 G' 和 G'' 随应力与频率的变化, 结果如图 9 所示。

由图 9 可知, 在应力扫描范围内, 质量分数 0.2% 的 RDTA 溶液中, G' < G'', 线性平台区不明显, RDTA 表现为黏性体, 高分子链以分子内缔合为主; 质量分数 0.4% 的 RDTA 溶液中, 线性平台区在剪切范围较低时出现, 随着剪切应力的增大平台区缓慢消失, 这是因为不稳定的分子链间疏水缔合结构在剪切应力不断增大时被破坏; 质量分数 0.6% 的 RDTA 溶液中, G' > G'', 线性平台区比较明显, 说明分子链之

间的缔合作用在较强的应力剪切下能够保持稳定, 此时聚合物表现为弹性体, 高分子链呈现分子之间的缔合; RDTA 盐溶液中线性平台区平稳, 高剪切下 RDTA 溶液体系基本保持不变。因此, 选定 0.5 Pa 应力的线性平台区对聚合物进行频率扫描, 结果如图 10 所示。

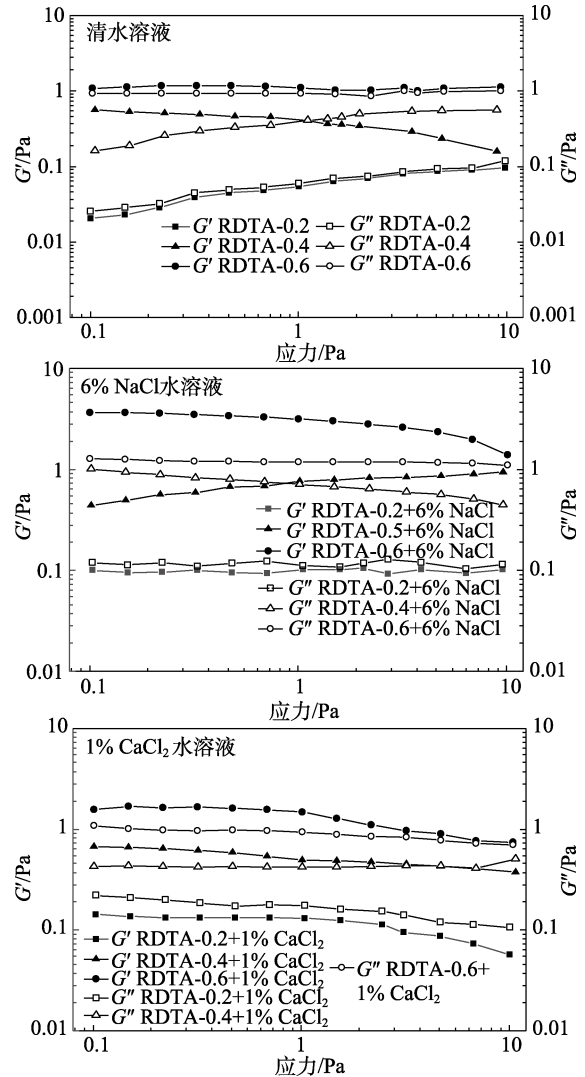
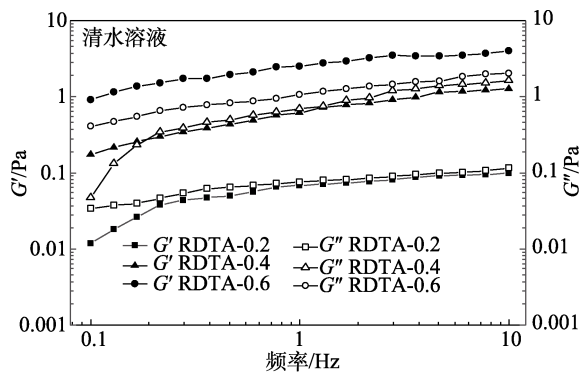


图 9 RDTA 盐溶液的 G' 与 G'' 随应力的变化曲线
Fig. 9 Change curves of G' and G'' of RDTA solutions with stress



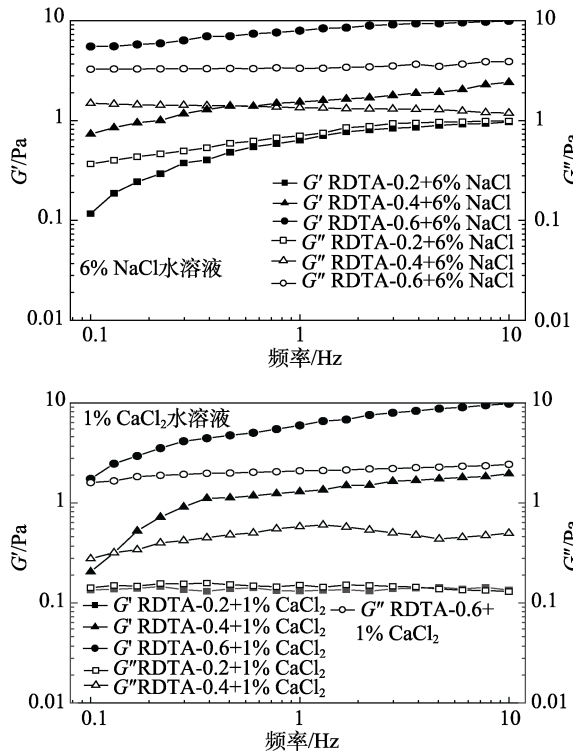


图 10 扫描频率对 RDTA 黏弹性的影响

Fig. 10 Effect of scanning frequency on viscoelasticity of RDTA

由图 10 可知,随着扫描频率的增加, G' 和 G'' 大致都增大;质量分数 0.2% RDTA 溶液中, $G' < G''$,聚合物以黏性体为主;在 0.5~10 Hz 扫描频率范围内,质量分数 0.4%和 0.6% RDTA 溶液中, $G' > G''$,聚合物以弹性体为主;这是因为随着频率的逐渐增加,分子内缔合逐渐变为分子间的缔合,分子之间相互缠结形成类似交联的结构,RDTA 溶液体系的空间网络结构得到增强。随着 RDTA 质量分数的增加, G' 相应增大,溶液体系表现为弹性体,聚合物的空间结构更加紧密。同等条件下, G' 和 G'' (清水溶液) $< G'$ 和 G'' (盐溶液),这是由于疏水单体在盐溶液中因带电粒子的电荷刺激作用出现增溶效应,疏水区间结构紧密,RDTA 溶液表现出更高的黏弹性。

2.7 耐温耐剪切性能

在 70、90、120 °C 和 170 s⁻¹ 下,质量分数 0.5% RDTA 水溶液的流变性能如图 11 所示。

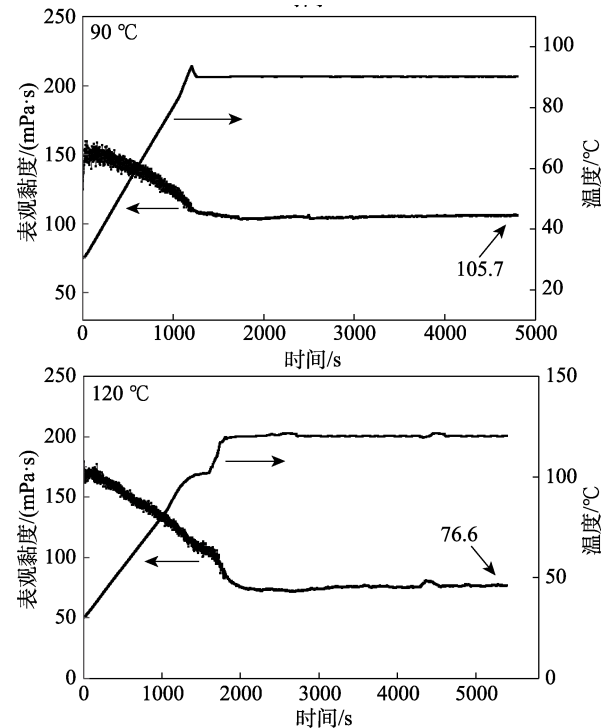
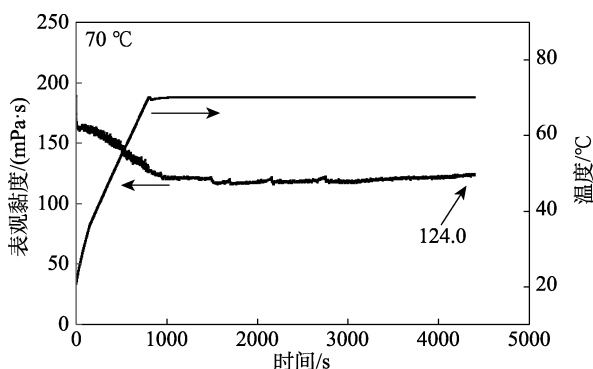


图 11 质量分数 0.5% 的 RDTA 水溶液黏度与热剪切的关系

Fig. 11 Relationship between apparent viscosity and thermal shear of RDTA aqueous solution with 0.5% mass fraction

由图 11 可知,随着温度的升高,RDTA 水溶液的黏度逐渐降低,因为温度的升高加剧了分子的热运动,从而减弱了高分子的疏水缔合作用;温度恒定时,分子内缔合部分转变为分子间缔合并保持动态平衡,体系黏度相对稳定。70、90 和 120 °C 恒温剪切时聚合物黏度大体不变,最终剩余剪切黏度分别为 124.0、105.7 和 76.6 mPa·s。因此,RDTA 水溶液具有良好的耐温耐剪切能力。

在质量分数 6% NaCl、1% CaCl₂ 水溶液中配制质量分数 0.5% RDTA 溶液,测定其在 70、90、120 °C 和 170 s⁻¹ 条件下的剪切性能如图 12 所示。

由图 12 可知,70 °C、170 s⁻¹ 下剪切,RDTA 在质量分数 6% 的 NaCl 水溶液、质量分数 1% 的 CaCl₂ 水溶液中的剩余黏度分别为 119.0 和 111.8 mPa·s,耐盐、耐温耐剪切性能良好。当剪切时间 < 300 s 时,RDTA 在质量分数 6% 的 NaCl 水溶液中黏度缓慢上升,这是因为在 NaCl 溶液中出现盐增稠现象,在质量分数 1% 的 CaCl₂ 水溶液中未出现这种现象。这是因为在 RDTA 溶液中由于 Na⁺ 的加入产生反电解质效应,从而影响聚合物溶液的自聚集行为。在 90 °C、170 s⁻¹ 下,RDTA 在质量分数 1% 的 CaCl₂ 水溶液、质量分数 6% 的 NaCl 水溶液中剪切完成后剩余黏度分别为 94.3 和 103.1 mPa·s,文献[20]制备的疏水缔合聚合物,在质量分数 2% 的 NaCl 水溶液中配制的

质量分数 0.3% 聚合物溶液, 在 90 °C、170 s⁻¹ 下剪切 3600 s, 剩余黏度为 80 mPa·s 左右, 改性后的 RDTA 聚合物耐盐性能明显提高; 在 120 °C、170 s⁻¹ 下, RDTA 在质量分数 1% 的 CaCl₂ 水溶液、质量分数 6% 的 NaCl 水溶液中最终剩余黏度分别为 62.8 和 72.5 mPa·s。

综上, RDTA 在质量分数 6% 的 NaCl 水溶液中比在质量分数 1% 的 CaCl₂ 水溶液中具有更优的耐温耐盐性能。

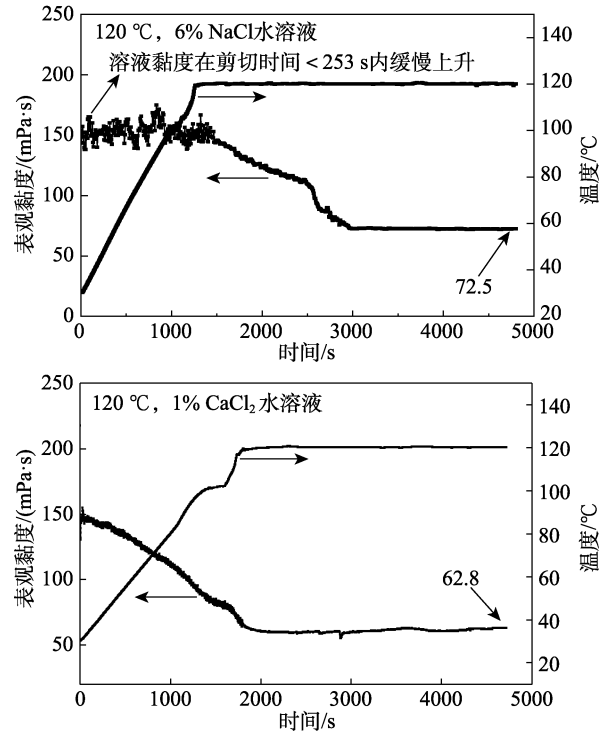
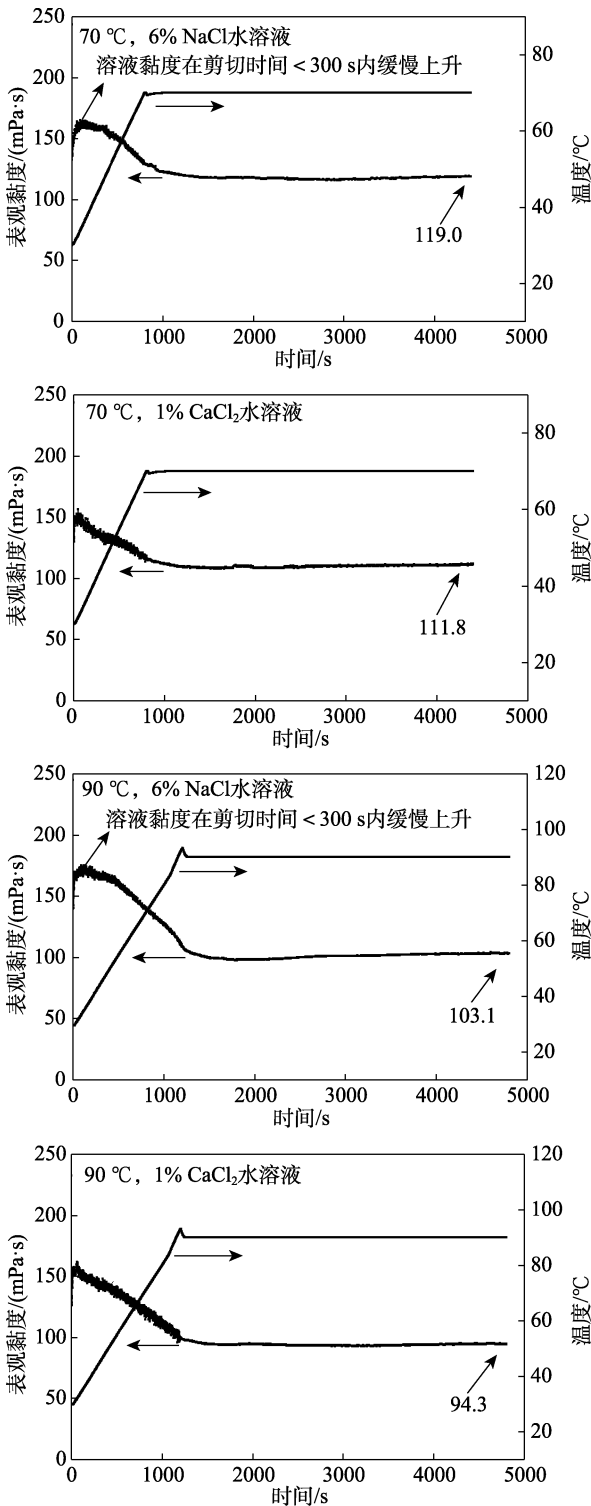


图 12 质量分数 0.5% RDTA 盐溶液的黏度与热剪切的关系

Fig. 12 Relationship between viscosity and thermal shear of RDTA salt solution with 0.5% mass fraction

分别在去离子水、质量分数 6% NaCl 水溶液和质量分数 1% 的 CaCl₂ 水溶液中, 于 90 °C、170 s⁻¹ 下, 测试质量分数 0.5% 的常规 PAM 溶液的耐温耐剪切性能, 结果如图 13 所示。

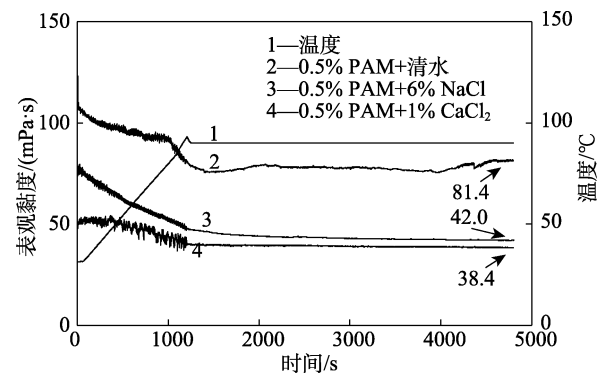


图 13 质量分数 0.5% PAM 盐溶液的黏度与热剪切的关系

Fig. 13 Relationship between viscosity and thermal shear of PAM salt solutions with 0.5% mass fraction

由图 13 可知, 90 °C、170 s⁻¹ 下, 质量分数 0.5% PAM 在清水、质量分数 6% 的 NaCl 水溶液和质量分数 1% 的 CaCl₂ 水溶液中的剪切剩余黏度分别为 81.4、42.0 和 38.4 mPa·s, 其剪切剩余黏度均小于同等条件下的 RDTA 溶液。综上, RDTA 相较于常规的 PAM 有着更加优异的耐温耐盐性能。

2.8 耐盐机理分析

RDTA 耐盐机理分析如图 14 所示。

由图 14 可知, RDTA 高分子链上引入耐盐单体 H-66 后, 由于磺酸钠基团中强极性的阴离子基团— SO_3^- 对盐离子不敏感, 增加了聚合物基团在盐溶液中的耐受力, 同时聚合物链的刚性也得到增强。

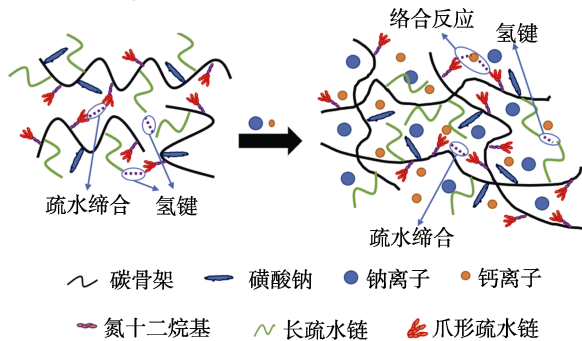


图 14 RDTA 的耐盐机理示意图

Fig. 14 Schematic diagram of salt tolerance mechanism of RDTA

疏水单体烯丙基十二胺加入后, 高分子链上的疏水基团增加, 疏水缔合作用增强, 高分子结构更易形成, RDTA 的流体力学体积明显增加。此外, 烯丙基十二胺的氮十二烷基可与金属盐离子发生络合反应, 金属盐离子的空轨道被氮十二烷基上氮原子的孤对电子进攻。RDTA 盐溶液中的这种络合作用提升了高分子链的疏水缔合作用和对盐离子的忍耐力, RDTA 溶液的耐盐和流变性能得到有效提升。

3 结论

(1) 以 AM、抗盐单体 H-66 和疏水单体烯丙基十二胺为原料, 经水溶液自由基聚合反应制备了一种耐温耐盐疏水缔合聚合物 RDTA, 经过耐盐性能测试, 得到该聚合物在盐水中有着较高的黏度, 解决了传统疏水缔合聚合物耐盐性差的问题。通过 SEM 观察到, RDTA 分子在水中呈现片状的空间网络构架, 盐溶液中的静电屏蔽作用、抗盐单体 H-66 在盐水中优异的忍耐力 and 疏水单体间的疏水缔合作用, 使分子聚集更加紧密, 分子刚性增强, RDTA 抗盐性能提升。

(2) 黏弹性测试表明, 质量分数 0.2% RDTA 溶液中, 线性平台区不明显, $G' < G''$, RDTA 表现为黏性体; 质量分数 0.4% RDTA 溶液中, 线性平台区在剪切应力和频率较低时出现, 随着剪切应力的增大平台区缓慢消失, $G' > G''$, RDTA 表现为弹性体; 质量分数 0.6% RDTA 溶液中, 线性平台区比较明显, $G' > G''$, RDTA 表现为弹性体。同等条件下, G' 和 G'' (清水溶液) $< G'$ 和 G'' (盐溶液), 这是由于疏水单体在盐溶液中因带电粒子的电荷刺激作用出现增

溶效应, 疏水区间结构紧密, RDTA 溶液表现出更高的黏弹性。

(3) 流变性能表明, 70、90、120 °C 和 170 s^{-1} 下, 质量分数 0.5% RDTA 溶液剪切剩余黏度分别是 124.0、105.7 和 76.6 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, 具有优异的耐剪切性能。RDTA 在质量分数 6% 的 NaCl 水溶液中配成质量分数 0.5% 的聚合物溶液, 在 90 °C、170 s^{-1} 下剪切 1 h, 剩余黏度为 103.1 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 。此外, 在 120 °C、170 s^{-1} 下, 在质量分数 6% 的 NaCl 水溶液、质量分数 1% 的 CaCl_2 水溶液中配成的质量分数 0.5% RDTA 聚合物溶液, 剩余黏度仍保持在 60 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。在质量分数 6% 的 NaCl 水溶液中, 剪切时间 < 300 s 时, RDTA 溶液黏度呈上升趋势, 具有一定的盐增稠能力。综上, RDTA 具有优异的耐盐、耐温耐剪切性能。

参考文献:

- [1] PAN Y (潘一), XU M L (徐明磊), HOU B (侯冰), *et al.* Research progress of temperature-sensitive polymers in oil and gas extraction[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2021, 40(4): 2109-2119.
- [2] LIANG X Y, ZHOU F J, LIANG T B, *et al.* Impacts of low harm fracturing fluid on fossil hydrogen energy production in tight reservoirs[J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2020, 45(41): 21195-21204.
- [3] LI Y, WANG S B, GUO J C, *et al.* Reduced adsorption of polyacrylamide-based fracturing fluid on shale rock using urea[J]. Energy Science & Engineering, 2018, 6(6): 749-759.
- [4] PAN Y (潘一), XIA C (夏晨), YANG S C (杨双春), *et al.* Research progress of high temperature resistant water-based fracturing fluid[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2019, 38(4): 1913-1920.
- [5] HAN T, GUO J X, ZHAO Q, *et al.* Insights into the multiple applications of modified polyacrylamide as oilfield corrosion inhibitor and water phase tackifier[J]. Petroleum Science, 2022, 19(1): 397-408.
- [6] VIKEN A L, SKAUGE T, SVENDSEN P E, *et al.* Thermothickening and salinity tolerant hydrophobically modified polyacrylamides for polymer flooding[J]. Energy & Fuels, 2018, 32(10): 10421-10427.
- [7] ZHANG P, WANG W Z, ZHOU Y F, *et al.* Preparation and solution properties of a novel cationic hydrophobically modified polyacrylamide for enhanced oil recovery[J]. Journal of Macromolecular Science: Pure and Applied Chemistry, 2018, 55(12): 764-769.
- [8] YEGANE M M, HASHEMI F, VERCAUTEREN F, *et al.* Rheological response of a modified polyacrylamide-silica nanoparticles hybrid at high salinity and temperature[J]. Soft Matter, 2020, 16(44): 10198-10210.
- [9] YU L H (于力恒). The principle of polyacrylamide to enhance oil field recovery[J]. Chemical Engineering Design Communications (化工设计通讯), 2022, 48(12): 18-20.
- [10] LI B (李斌), PENG H (彭欢), LI X L (李晓龙). Research progress of thickeners for synthetic polymer fracturing fluids[J]. Guangzhou Chemical Industry (广州化工), 2015, 43(4): 33-35.
- [11] 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, 2022, 79(7): 4581-4591.

- [12] MAO J C, XUE J X, ZHANG H, *et al.* Investigation of a hydrophobically associating polymer's temperature and salt resistance for fracturing fluid thickener[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2022, 300(5): 569-582.
- [13] JIANG F, YE Z J, WANG H, *et al.* The injection method of a hydrophobic associated polymer with evident salt thickening property[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2022, 40(13/14/15/16/17/18): 1640-1653.
- [14] ZHU Y W (祝仰文), GUO Y J (郭拥军), XU H (徐辉), *et al.* Preparation and performance evaluation of temperature- and salt-resistant hydrophobic associative polymers[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2021, 38(2): 317-323.
- [15] DOU L X (窦立霞), ZHU Y W (祝仰文), JI Y F (季岩峰). Preparation and performance evaluation of hydrophobic associative polymer P(AM/PTDAB/AMPS/NaAA)[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2021, 38(1): 119-124, 142.
- [16] GOU S H, ZHANG Q, YANG C, *et al.* A novel α -aminophosphonic acid-modified acrylamide-based hydrophobic associating copolymer with superb water solubility for enhanced oil recovery[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(80): 76696-76706.
- [17] ZHU Y J (朱玥珺), ZHANG J (张健). Thermal stability study of water-soluble hydrophobic associative polymer solution[J]. *Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition) (西南石油大学学报: 自然科学版)*, 2010, 32(5): 131-136, 194-195.
- [18] SARSENBEKULY B, KANG W L, FAN H M, *et al.* Study of salt tolerance and temperature resistance of a hydrophobically modified polyacrylamide based novel functional polymer for EOR[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2017, 514(5): 91-97.
- [19] 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.
- [20] CHENG Y Q, YANG Y, NIU C R, *et al.* Progress in synthesis and application of zwitterionic Gemini surfactants[J]. *Frontiers of Materials Science*, 2019, 13(3): 242-257.
- [21] HARTEL A, JANSSEN M, SAMIN S, *et al.* Fundamental measure theory for the electric double layer: Implications for blue-energy harvesting and water desalination[J]. *Phys Condens Matter*, 2015, 27(19): 1-12.
- [22] KAMAL H, HEGAZY E, SHARADA H. Immobilization of glucose isomerase onto radiation synthesized P(AA-co-AMPS) hydrogel and its application[J]. *Radiat Res Appl Sci*, 2014, 7: 154-162.

(上接第 408 页)

- [17] FANG Q (方倩), KANG J G (康建刚), TANG W W (唐文武), *et al.* Tungsten modification δ -preparation of MnO₂ and its application in air purification[J]. *Nonferrous Metal Science and Engineering (有色金属科学与工程)*, 2023, 14(3): 338-346.
- [18] BLACHER S, PIRARD R, PIRARD J P, *et al.* On the texture characterization of mixed SiO₂-ZrO₂ aerogels using the nitrogen adsorption-desorption isotherms. Classical and fractal methods[J]. *Langmuir*, 1997, 13(5): 1145-1149.
- [19] KNIES S, BERWEILER M, PANSTER P, *et al.* The effects of Raney alloy structure on the activation process and the properties of the resulting catalyst[J]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 2000, 130: 2249-2254.
- [20] OKAMOTO Y, NITTA Y, IMANAKA T, *et al.* Surface state and catalytic activity and selectivity of nickel catalysts in hydrogenation reactions: III. Electronic and catalytic properties of nickel catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1980, 64(2): 397-404.
- [21] BIRKENSTOCK U, HOLM R, REINFANDT B, *et al.* Surface analysis of Raney catalysts[J]. *Journal of Catalysis*, 1985, 93(1): 55-67.
- [22] ANDERSON J R. Structure of metallic catalysts[M]. New York: Academic Press, 1975.
- [23] HOLM R, STORP S. Surface analysis of Ni/Al alloys by X ray photoelectron spectroscopy[J]. *Journal of Electron Spectroscopy & Related Phenomena*, 1976, 8(2): 139-147.

(上接第 426 页)

- [12] YUAN W, WEI X L, MA J J, *et al.* An efficient method for the stereoselective synthesis of bicyclic azasugars with glycosidic heteroatom[J]. *Tetrahedron*, 2021, 89: 132079.
- [13] HAMAYA Y, KOMURAA N, IMAMURA A, *et al.* Protecting-group- and microwave-free synthesis of β -glycosyl esters and aryl β -glycosides of *N*-acetyl-D-glucosamine[J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry*, 2022, 67: 116852.
- [14] JUNG J, KAISER L, DEIGNER H P, *et al.* Continuous synthesis of bromoalkyl glycosides by Fischer glycosylation in a microreactor[J]. *Journal of Flow Chemistry*, 2022, 12: 9-15.
- [15] LIANG H J, MA L X, LI C W, *et al.* Efficient glycosylation with glycosyl ortho-allylbenzoates as donors[J]. *Tetrahedron Letters*, 2019, 60(1): 84-87.
- [16] ZHANG G H (张改红), SHI D D (石栋栋), PANG D H (庞登红), *et al.* Synthesis of guaiacol- β -D-glucopyranoside and its flavoring application[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(10): 2099-2103, 2121.
- [17] ZHANG G H (张改红), LIU Y (刘宇), LI X L (李雪龙), *et al.* Study on synthesis of α -ionol- β -D-glucoside by phase transfer catalytic method[J]. *Journal of Light Industry (轻工学报)*, 2017, 32(4): 43-48.
- [18] PEI Y H (裴月湖), HUA H M (华会明), LI Z L (李占林), *et al.* Application of nuclear magnetic resonance to the determination of the configuration of glycoside bond[J]. *Acta Pharmaceutica Sinica (药学学报)*, 2011, 46(2): 127-131.
- [19] ZHANG G H (张改红), SHI D D (石栋栋), LI T (李童), *et al.* Synthesis and pyrolysis transfer rate of 2-ethyl-5-methyl-3(2H)-furanone-4-O- β -D-glucopyranoside[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 621-626.
- [20] SONG Y B (宋瑜冰), ZONG Y L (宗永立), XIE J P (谢剑平), *et al.* The transfer ratio of some ester flavors in cigarette[J]. *Acta Tabacaria Sinica (中国烟草学报)*, 2005, 11(3): 17-22.