

海水基速溶耐温聚合物的制备与性能

蔺旭杰^{1,2}, 王磊^{1,2}, 李小玲³, 赖小娟^{1,2*}, 党志强^{1,2}, 李朋^{1,2}

(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. 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 油气工艺研究院, 陕西 西安 710018)

摘要: 以丙烯酰胺 (AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸 (AMPS)、4-丙烯酰吗啉 (ACMO) 和非离子疏水单体十八烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯 (OEMA) 为单体, 通过水溶液聚合法制备了海水基速溶耐温聚合物 (PAOAA)。采用 FTIR、¹HNMR 和 SEM 对其结构和形貌进行了表征; 通过增稠能力和流变性能实验对 PAOAA 作为压裂液进行了性能测试。结果表明, PAOAA 可在海水中 2.0 min 内溶解, 质量分数 0.8% 的 PAOAA 溶液表观黏度为 108 mPa·s, 并表现出良好的耐温耐剪切性能; 在 100、170 s⁻¹ 剪切速率下终点表观黏度差别不大, 不同温度下的终点表观黏度均 > 50 mPa·s。单体 AMPS 中含有的磺酸基团屏蔽了海水中的盐离子, 提高了 PAOAA 的水溶性; 杂环 ACMO 提高了 PAOAA 分子链的刚性; 非离子疏水单体 OEMA 使 PAOAA 表现出缔合微区, 提高了 PAOAA 的耐温性能, 在三者的协同作用下, PAOAA 表现出速溶耐温性能。

关键词: 海水基压裂液; 速溶性; 耐高温; 耐剪切; 疏水缔合; 油田化学品

中图分类号: TE39 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 03-0660-08

Preparation and properties of seawater-based instant and temperature-resistant polymer

LIN Xujie^{1,2}, WANG Lei^{1,2}, LI Xiaoling³, LAI Xiaojuan^{1,2*}, DANG Zhiqiang^{1,2}, LI Peng^{1,2}

(1. Key Laboratory of Chemical Additives for China National Light Industry, 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. Research Institute of Petroleum Technology, Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, Shaanxi, China)

Abstract: Seawater-based instant and temperature-resistant polymer (PAOAA) was prepared from aqueous polymerization of acrylamide (AM), 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS), 4-acryloylmorpholine (ACMO), and nonionic hydrophobic monomer octadecyl polyoxyethylene ether methacrylate (OEMA), and characterized by FTIR, ¹HNMR, and SEM. The performance of PAOAA as a fracturing fluid was evaluated through thickening and rheological experiments. The results indicated that PAOAA could be dissolved in seawater within 2.0 min. The apparent viscosity of PAOAA solution with a mass fraction of 0.8% was 108 mPa·s, demonstrating excellent temperature and shear resistance. There was little difference in the endpoint apparent viscosity at 100 and 170 s⁻¹ shear rates, both >50 mPa·s at different temperatures. The sulfonic acid groups in monomer AMPS shielded salt ions in seawater, improving the water solubility of PAOAA. Heterocyclic ACMO increased the rigidity of PAOAA molecular chains. The nonionic hydrophobic monomer OEMA led to formation of associative microdomains in PAOAA, improving its temperature resistance. The combined effects of these monomers resulted in the instantaneous and temperature-resistant properties of PAOAA.

Key words: seawater-based fracturing fluids; instant solubility; high-temperature resistance; shear resistance; hydrophobic association; oil field chemicals

收稿日期: 2024-01-26; 定用日期: 2024-04-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240096

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, 2024GX-YBXM-393); 陕西省教育厅产业化项目 (23JC008); 西安市科技计划项目 (22GXF00014)

作者简介: 蔺旭杰 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 1103507603@qq.com. 联系人: 赖小娟 (1984—), 女, 教授, E-mail: 3578466@163.com.

随着钻井技术的不断发展, 适用于深海油气开发的压裂技术已成为研究热点之一^[1-4]。深海油气开采面临着淡水资源短缺、高压高温环境、腐蚀性介质较高等问题。并且, 必须平衡生态保护和油气开采之间的关系, 确保深海资源的合理利用, 这对压裂液稠化剂的耐高温、耐盐以及环保性能提出了更高要求^[5]。

与陆上开采不同, 海上油气开采若使用淡水资源会极大地增加经济成本。海水是一种具有高矿化度和复杂成分的特殊水混合物, 除了含有大量 Na^+ 和 K^+ 外, 还富含二价金属离子^[6-8]。水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 是一种丙烯酰胺 (AM) 和丙烯酸 (AA) 或丙烯酸盐的共聚物, 为水力压裂中常用的聚合物。将其加入海水后, 阳离子与羧酸基团产生强相互作用, 使 HPAM 分子链团聚, 无法正常舒展, 从而表现为起黏速率缓慢、表观黏度降低^[9]。目前, 已出现储层埋深超过 5 km、储层温度达到 180 °C 的深海油气田, 此高温会使聚合物分子链间发生不可逆的断裂, 也会导致压裂液黏度下降^[10-12]。这对压裂液用聚合物的耐盐耐温性能提出了更高要求。

通过合理的分子链设计和改性单体共聚, 可以同时增强聚合物的耐盐和耐温性能^[13-14], 将其作为稠化剂用于压裂液体系。李新勇等^[15]使用 AM、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 和 4-丙烯酰吗啉 (ACMO) 制备了一种三元共聚物, 在 110 °C 下老化 20 d 后黏度为 12.6 mPa·s; SHI 等^[16]在 AM、AMPS 和 ACMO 三元共聚的基础上制备了悬浮液, 在 90 °C、100 s⁻¹ 下剪切黏度为 52.9 mPa·s; ZHENG 等^[17]以 AM、AA、疏水单体 *N,N*-二甲基丙酰胺 (DMAM)、AMPS 和 *N*-乙基吡咯烷酮 (NVP) 制备了五元共聚物 PADAAN, 在 30 °C、170 s⁻¹ 下测得表观黏度为 80~85 mPa·s, 再加入有机锆交联剂与高温稳定剂后, 最高耐温可达 275 °C; SUN 等^[18]以中国南海海水、阴离子-非离子黏弹性表面活性剂脂肪酸甲酯磺酸盐 (FMES) 和 NaCl 为原料, 研制了一种海水基黏弹性压裂液体系, 该体系在 75 °C、170 s⁻¹ 条件下剪切, 终点黏度为 25.908 mPa·s, 80 °C 下终点黏度 < 20 mPa·s。但目前针对海水的稠化剂皆存在耐温性能差与溶解缓慢等问题。研发适用于海水的速溶耐温稠化剂对海上水力压裂作业具有重要意义。通过在分子结构设计时引入磺酸基团和杂环基团, 或应用相应的交联剂进行复配^[19], 可以提高聚合物的溶解速率, 达到耐温耐盐的效果。

本文拟在常规聚丙烯酰胺 (PAM) 的基础上引

入耐盐单体 AMPS、耐温单体 ACMO 和非离子型疏水单体十八烷基聚氧乙烯醚甲基丙烯酸酯 (OEMA), 采用水溶液聚合法制备了海水基速溶耐温聚合物 PAOAA, 对其溶解性、耐温性能、黏度特性进行分析测试, 以为海上油田开采提供技术支持。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

在去离子水中按表 1 加入各种盐配制模拟海水。

表 1 模拟海水中盐的质量浓度

	NaCl	KCl	CaCl ₂	MgCl ₂	NaHCO ₃	NaSO ₄
质量浓度/ (g/L)	23.6280	0.6950	1.0250	10.5470	0.2860	4.999

AM、AMPS、ACMO、过硫酸铵 (APS)、亚硫酸氢钠 (SBS)、偶氮二异丁腈 (AIBN)、氢氧化钠 (NaOH), AR, 国药集团化学试剂有限公司; NaCl、KCl、CaCl₂、无水 MgCl₂、NaHCO₃、无水 NaSO₄, AR, 天津欧博凯化工有限公司; OEMA (质量分数 99%), 武汉荣灿生物科技有限公司; 去离子水, 自制; N₂ (体积分数 99.999%), 石家庄邦力机电设备有限公司; HPAM (相对分子质量 6.52×10⁷), 陕西长海油田助剂有限公司。

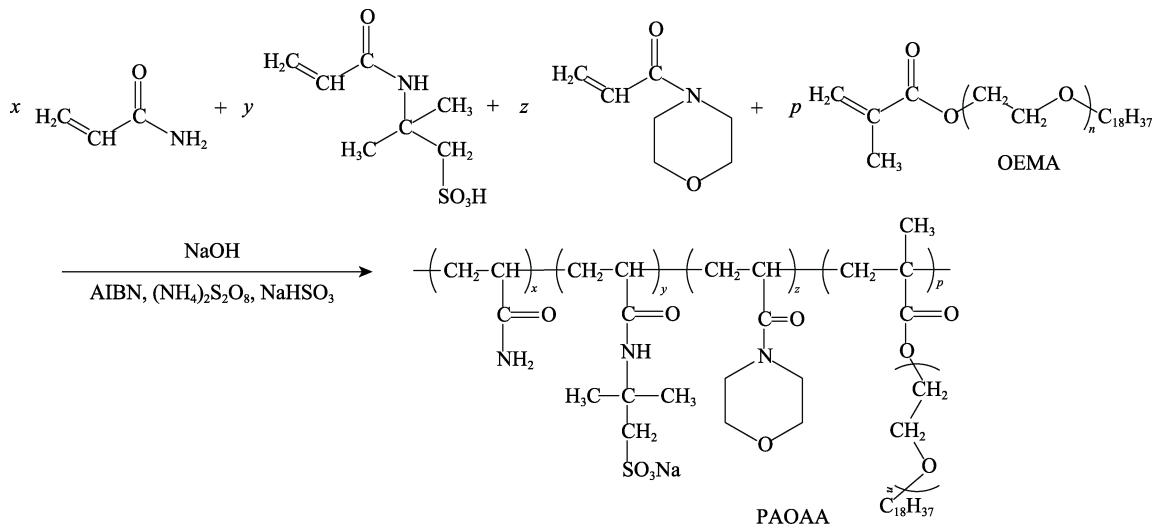
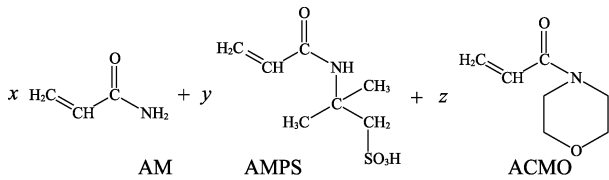
VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、AVANCE III HD 600 MHz 型全数字化超导核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; Quanta 450 FEG 型扫描电子显微镜 (SEM), 美国 FEI 公司; Q500 型热重分析仪 (TGA), 美国 TA Instruments 公司; MK-03 型直读式六速旋转黏度计, 山东美科仪器有限公司; HAAKE RS6000 型流变仪, 德国 HAAKE 公司; 非稀释型乌氏黏度计 (内径 0.54 mm), 台州市椒江环光玻璃仪器有限公司; Sigma 702 型表/界面张力仪, 芬兰 Biolin Scientific 公司。

1.2 制备

1.2.1 AM/AMPS/ACMO 三元共聚物的制备

首先将 180 g (2.54 mol) AM、120 g (0.58 mol) AMPS、20 g (0.140 mol) ACMO 完全溶解在 580 g 去离子水中, 然后用质量分数 25% 的 NaOH 水溶液调节反应液的 pH=7。用冰水浴控制反应温度 < 10 °C, 将配制好的反应液倒入保温反应瓶中, 通入 N₂ 30 min, 加入 0.48 g (0.002 mol) APS、0.22 g (0.001 mol) SBS 和 0.50 g (0.003 mol) AIBN 后, 停止通入 N₂, 使用保温棉绝热, 直至体系温度恒定, 反应时间约 3~4 h。

反应结束后,将得到的胶块剪碎,于 60 °C 下干燥 8 h,用粉碎机粉碎后过 120 目筛网,得到约 230 g 白色粉末状三元共聚物 P(AM+AMPS+ACMO),其合成路线如下所示。



1.3 表征与测试

1.3.1 表征

FTIR 测试:用溴化钾压片法进行表征,温度 25 °C,扫描波数范围 4000~500 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹。

¹HNMR 测试:将 15 mg 的 PAOAA 溶于 5 mL 的 D₂O 中,使用 NMR 测定,温度 25 °C,扫描频率 60 Hz。

SEM 测试:室温(25 °C)下,用海水分别配制质量分数 0.2%、0.4%、0.6%、0.8% 的 PAOAA 溶液,采用 SEM 对聚合物微观形貌进行观察,工作电压 20 kV,测试前使用液氮冷冻干燥。

1.3.2 TGA 测试

N₂ 氛围,流量 50 mL/min,温度范围 30~600 °C,升温速率 10 °C/min。

1.3.3 增稠性能测试

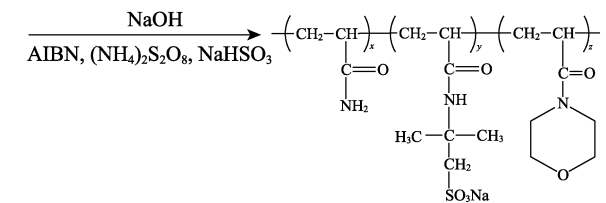
室温、搅拌(转速 1500 r/min)下,分别使用海水和去离子水配制质量分数 0.8% 的 PAOAA 溶液和 HPAM 溶液各 200 mL。使用直读式六速旋转黏度计测定 3.0 min 内聚合物溶液的表观黏度(简称黏度),以此来评价聚合物的溶解速度,测试转速为 100 r/min。

1.3.4 耐温性能测试

室温下,用海水配制质量分数 0.8% 的 PAOAA 溶液 200 mL,使用流变仪设定温度最高值为 180 °C,剪切速率 170 s⁻¹,测试其耐温性能。

1.2.2 PAOAA 制备

在 1.2.1 节制备反应液时,加入 2 g (0.005 mol) OEMA 完全溶解后,再按照 1.2.1 节步骤进行后续操作,得到约 245 g 白色粉末状海水基速溶耐温聚合物 PAOAA,其合成路线如下所示。



1.3.5 耐温耐剪切性能测试

室温下,用海水配制质量分数 0.8% 的 PAOAA 溶液 200 mL,使用流变仪设定在 100 和 170 s⁻¹ 下分别在 90、120、150 °C 下剪切 1 h,测试聚合物的耐温耐剪切能力。

1.3.6 黏弹性测试

室温下,用海水配制质量分数 0.8% 的 PAOAA 溶液和 HPAM 溶液各 200 mL,采用流变仪测试弹性模量(G')与黏性模量(G'')随应力(频率 1 Hz)和频率(应力 1 Pa)的变化。

1.3.7 破胶性能测试

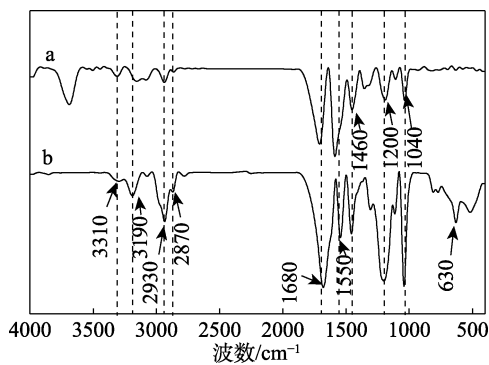
室温下,用海水分别配制质量分数 0.8% 的 PAOAA 溶液和 HPAM 溶液各 200 mL,分别加入质量分数 0.04% 的 APS,放置在 90 °C 的水浴锅中 2 h 后,冷却至室温,用非稀释型乌氏黏度计测量破胶液的运动黏度;使用表/界面张力仪通过 Du-Nouy 环法在室温下测试破胶液的表/界面张力,同一样品重复测试 3 次取算数平均值。

2 结果与讨论

2.1 表征和测试结果分析

2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 P(AM+AMPS+ACMO)和 PAOAA 的 FTIR 谱图。



a—P(AM+AMPS+ACMO); b—PAOAA

图 1 P(AM+AMPS+ACMO)和 PAOAA 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of P(AM+AMPS+ACMO) and PAOAA

由图 1 可见, 2930 和 2870 cm^{-1} 处为 PAOAA 主链上甲基、亚甲基和次甲基中 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 3310 和 3190 cm^{-1} 处为 AM 与 AMPS 中 N—H 键的伸缩振动吸收峰; 1680 cm^{-1} 处为 C=O 键的伸缩振动特征峰; 1550 cm^{-1} 处为 C—S 键的弯曲振动吸收峰; 1460 cm^{-1} 处是 ACMO 中 C—N 键的弯曲振动吸收峰; 1200 cm^{-1} 处是 AMPS 中 C—S 键的弯曲振动吸收峰; 1040 cm^{-1} 处是 ACMO 与 OEMA 中 $\text{CH}_2\text{—O—CH}_2$ 键的不对称伸缩振动吸收峰; 对比图 1a 和 b, 图 1b 在 630 cm^{-1} 处出现新的吸收峰对应于 OEMA 中 长链烷基— CH_2 —的弯曲振动, 说明 PAOAA 中成功地引入了 OEMA。PAOAA 的 FTIR 谱图中同时存在 4 种单体的特征吸收峰, 证明四元共聚物 PAOAA 已成功合成。

2.1.2 ^1H NMR 分析

图 2 为 PAOAA 的 ^1H NMR 谱图。

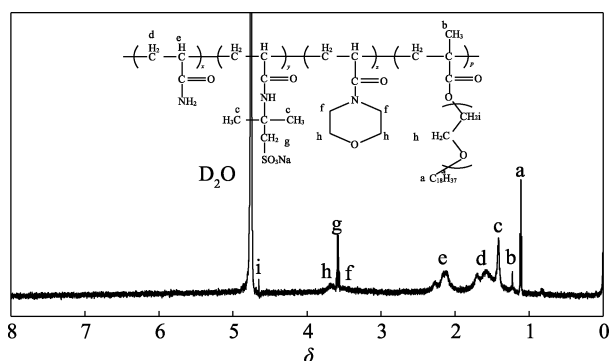


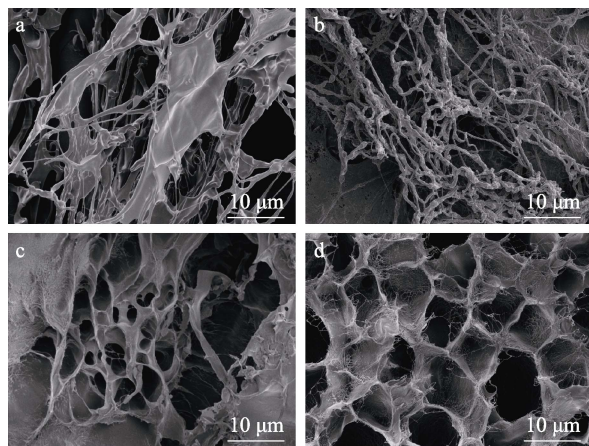
图 2 PAOAA 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2 ^1H NMR spectrum of PAOAA

由图 2 可见, δ 4.70 为 D_2O 溶剂峰; δ 1.10 (a) 处质子峰对应 OEMA 中 长链烷基的质子峰; δ 1.22 (b) 处质子峰对应 OEMA 中— CH_3 —基团; δ 1.40 (c) 处质子峰对应 AMPS 中— CH_3 —基团; δ 1.60 (d) 和 2.12 (e) 处质子峰对应主链上— CH_2 —和— CH —基团; δ 3.31 (f) 处质子峰对应 ACMO 吗啉环上— CH_2 —基团;

δ 3.58 (g) 处质子峰对应 AMPS 中— CH_2 —基团; δ 3.68 (h) 处质子峰为 ACMO 与 OEMA 中— CH_2 —基团; δ 4.65 (i) 处质子峰对应 OEMA 中— CH_2 —基团。通过对这些数据的分析, 表明 AM、AMPS、ACMO 和 OEMA 这 4 种单体的质子均得到了正确的归属, 证实已经成功合成了四元共聚物 PAOAA。

2.1.3 SEM 分析

图 3 为不同质量分数 PAOAA 溶液的 SEM 图。



a—0.2%; b—0.4%; c—0.6%; d—0.8%

图 3 不同质量分数 PAOAA 溶液的 SEM 图
Fig. 3 SEM images of PAOAA solutions with different mass fractions

由图 3 可见, 在海水中 PAOAA 分子链呈现紧密的聚集状态。随着 PAOAA 质量分数的增加, 形成了不同聚集程度的网状结构。PAOAA 质量分数 (0.2%~0.6%) 较低时, 分子链会发生卷曲, 无法充分伸展, 这是因为, 受到高价金属离子的屏蔽作用, 分子链呈现分子内缔合状态。当 PAOAA 质量分数为 0.8% 时, 疏水单体之间发生分子间缔合, 从而增大了分子间的结构强度, 并使 PAOAA 形成了有序而稠密的网状结构, 表明疏水单体成功聚合。

2.1.4 TGA 分析

图 4 为 HPAM 和 PAOAA 的 TGA 测试结果。

由图 4 可见, HPAM 和 PAOAA 在 TGA 测试中均存在 3 个阶段的质量损失, 分别为第 1 阶段 30~200 $^{\circ}\text{C}$ 、第 2 阶段 200~500 $^{\circ}\text{C}$ 、第 3 阶段 500~600 $^{\circ}\text{C}$ 。HPAM 在第 1 阶段质量损失为 8.90%, 其中 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 质量损失为 4.01%; 第 2 阶段质量损失为 61.90%; 第 3 阶段结束后质量保留率为 25.36% (图 4a)。PAOAA 第 1 阶段在 100 $^{\circ}\text{C}$ 以内质量损失为 10.65%, 是因磷酸基团具有强吸水性, 其水挥发所致, 在 100~200 $^{\circ}\text{C}$ 质量损失为 2.75%, 是因小分子链断裂所致; 第 2 阶段质量损失为 35.80%, 是由于大分子链与支链分子开始断裂所致; 第 3 阶段结束后是 PAOAA 中残留成分与杂质, 最终质量保留率为 47.40% (图 4b)。由 DTG 曲线可知, HPAM 和 PAOAA

在第 2 阶段均存在分解温度。HPAM 在第 2 阶段共有 7 个分解温度，分别为 230、300、330、360、380、400 和 425 °C，400 °C 时失重速率为-0.44%/min。PAOAA 存在 4 个分解温度，分别为 280、420、430 和 450 °C，430 °C 时失重速率为-0.40%/min。表明通过分子结构设计，增强了聚合物分子链的刚性，提高了 PAOAA 的热稳定性。

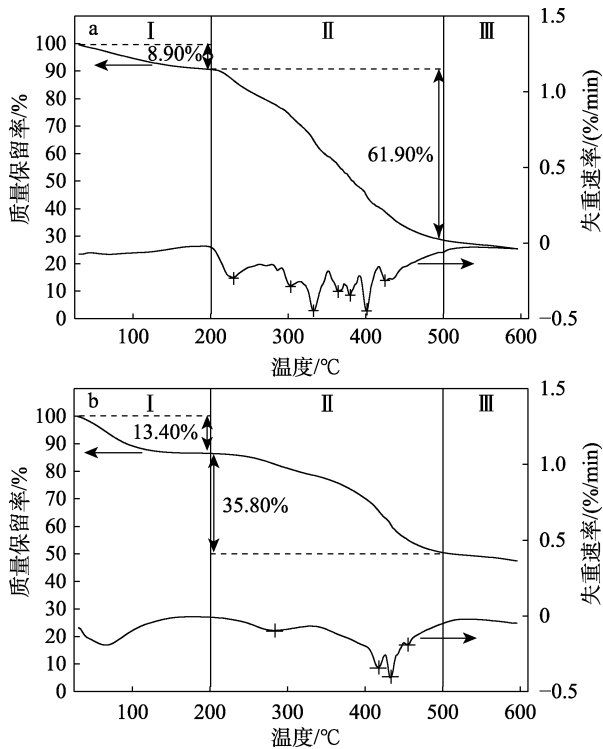


图 4 HPAM (a)、PAOAA (b) 的 TGA 和 DTG 曲线
Fig. 4 TGA and DTG curves of HPAM (a) and PAOAA (b)

2.2 稠化剂性能测试结果

2.2.1 增稠性能分析

聚合物的增稠能力是其核心功能之一，可以直观表明聚合物性能^[20]。表 3 是 HPAM 和 PAOAA 不同溶解时间的黏度变化。

表 2 聚合物的增稠性能
Table 2 Thickening properties of polymer

溶解时间/min	体系黏度/(mPa·s)			
	HPAM 去离子水溶液	PAOAA 去离子水溶液	HPAM 海水溶液	PAOAA 海水溶液
0.5	39	123	—	90
1.0	51	132	—	93
1.5	72	135	15	102
2.0	78	135	30	108
2.5	87	135	42	108
3.0	93	135	45	108

注：“—”为聚合物未起黏。

由表 2 可见，海水中 HPAM 难以快速溶解，在 1 min 内未出现起黏；溶解 3.0 min 后，与在去离子水中相比，黏度损失了 51.6%；PAOAA 在去离子水

中快速溶解，1.5 min 时可达最高黏度 135 mPa·s，在海水中虽受离子影响溶解放缓，但仍在 2.0 min 时达到最高黏度 108 mPa·s，与在去离子水中相比，黏度损失了 20.0%。结果表明，AMPS 中含有的磺酸基团为聚合物提供了大量阴离子，对溶液中盐离子具有屏蔽作用，从而降低了盐离子与带电基团电荷排斥作用，提高了聚合物的水溶性^[21]。

2.2.2 耐温性能

聚合物在高温环境下应不易发生分解、氧化等反应，从而保证其增稠效果和性质的稳定^[22]。图 5 为 PAOAA 表观黏度随温度的变化情况。

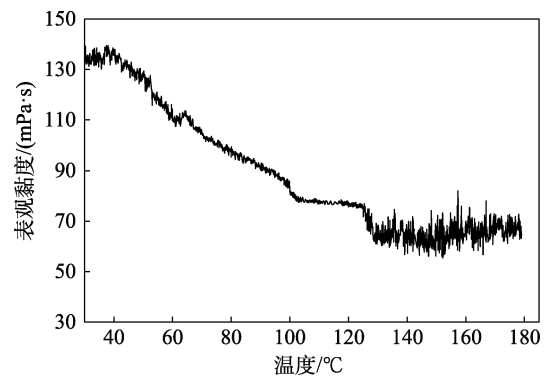


图 5 PAOAA 表观黏度随温度的变化曲线
Fig. 5 Change of apparent viscosity of PAOAA with temperature

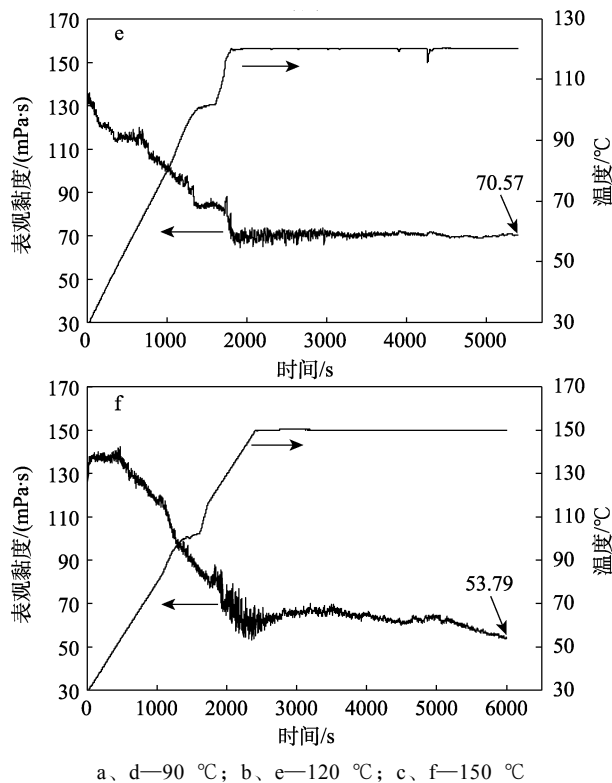
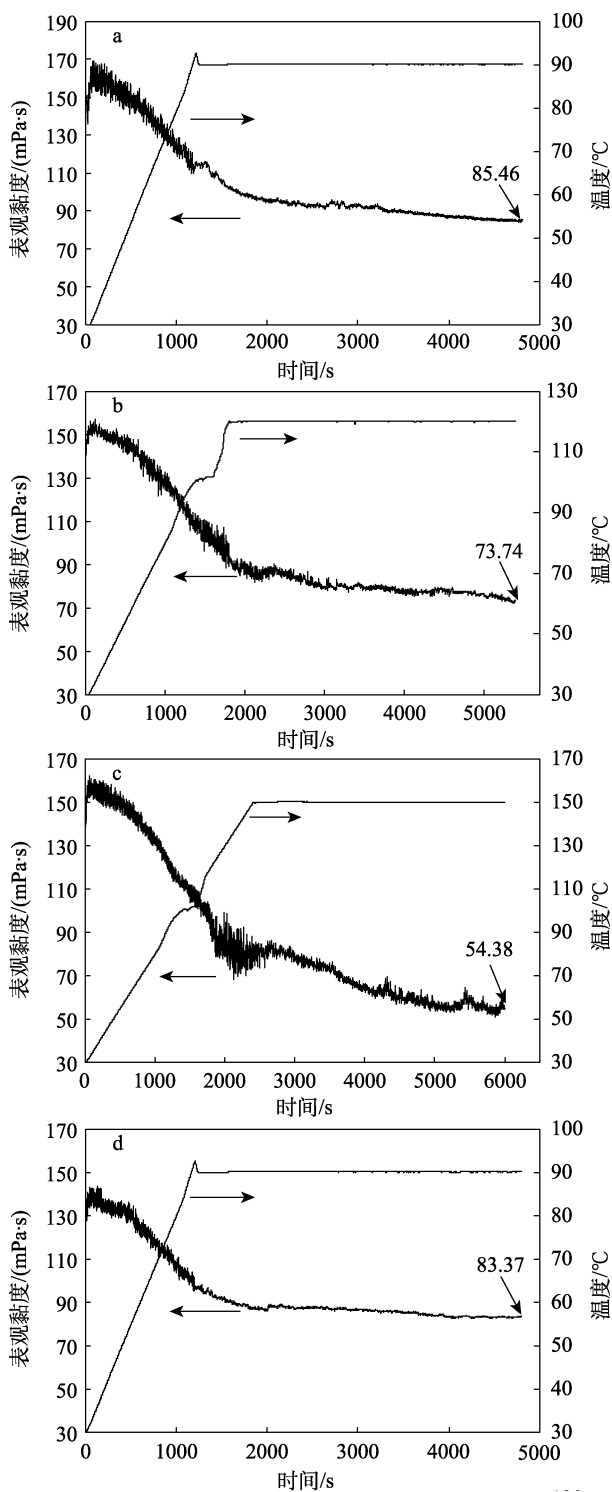
由图 5 可见，PAOAA 溶液表观黏度随温度升高而逐渐降低。90 °C 前，其表观黏度逐渐降低；100~120 °C 时，表观黏度出现稳定平缓区，这是因为，在分子链设计中引入了杂环基团 ACMO，提升了分子链的刚性，有效避免了此阶段的大分子链断裂；当升温至 120 °C 以上时，PAOAA 分子链因高温而充分伸展，分子链间相互缠绕，形成疏水缔合微区保证了 PAOAA 的表观黏度稳定性^[21]。

2.2.3 耐温耐剪切性能分析

现场在配制溶液时，需进行高速搅拌、流经管线、通过井底炮眼以及多孔介质中连接孔隙间的孔道，由于高剪切速率和高温导致聚合物分子伸展而引起内摩擦阻力降低，黏度减小，甚至使分子主链断裂而降解^[22]，因此，聚合物应具有良好的耐温耐剪切性能。图 6 为 PAOAA 溶液在不同温度、不同剪切速率 100 和 170 s⁻¹ 下的耐温耐剪切性能测试结果。

由图 6 可见，升温阶段中，表观黏度随温度升高而降低，这是因为，此时 PAOAA 分子链还未充分展开，处于分子内缔合阶段。当温度与剪切速率稳定后，疏水键出现分子间的缔合作用，剪切黏度下降速率逐渐减缓。在 100 s⁻¹ 下分别升温至 90 (图 6a)、120 (图 6b) 和 150 °C (图 6c) 时，终点表观黏度分别为 85.46、73.74 和 54.38 mPa·s；在 170 s⁻¹

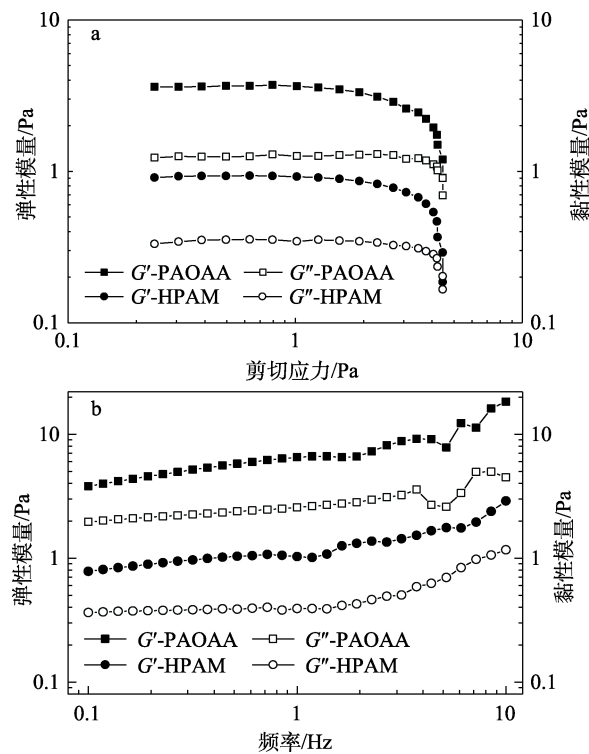
下分别升温至 90 (图 6d)、120 (图 6e) 和 150 °C (图 6f) 时, 终点表观黏度分别为 83.37、70.57 和 53.79 mPa·s。剪切速率对终点表观黏度的影响不大, 不同温度下终点黏度均 >50 mPa·s。这是因为, 一方面, 杂环 ACMO 的引入提高了分子链的刚性, 使 PAOAA 溶液在不同温度下保持稳定, 不易高温降解; 另一方面, 疏水单体 OEMA 的引入使分子链间出现疏水缔合作用, 分子链间相互聚集, PAOAA 溶液在不同剪切速率下保持黏度稳定。



a、d—90 °C; b、e—120 °C; c、f—150 °C
图 6 PAOAA 溶液在不同温度不同剪切速率 100 (a~c) 和 170 s⁻¹ (d~f) 下的耐温耐剪切曲线
Fig. 6 Temperature and shear resistance curves of PAOAA solution at different temperatures 100 (a~c) and 170 s⁻¹ (d~f)

2.2.4 黏弹性能分析

图 7 为 HPAM 和 PAOAA 的黏弹性能测试结果。



a—应力扫描曲线; b—频率扫描曲线
图 7 HPAM 和 PAOAA 的黏弹性能

Fig. 7 Viscoelasticity of HPAM and PAOAA

由图 7a 可见,当频率为 1 Hz,应力<10 Pa 时, $G'>G''$,两者均出现平台区,表明此时 HPAM 和 PAOAA 均以弹性状态存在,聚合物分子间主要以分子外缔合为主;由图 7b 可见,在剪切应力为 1 Pa 时, $G'>G''$,且二者均随频率的增加而增加,表明 HPAM 和 PAOAA 溶液具有较好的弹性。结果表明,引入疏水单体后,疏水缔合增强了 PAOAA 分子间作用力和氢键,促使其分子形成更加致密复杂的空间网络结构,从而导致 G' 的增大,同时 PAOAA 溶液的弹性和黏度得到增强^[23]。

2.2.5 破胶性能分析

压裂液在压裂过程中会形成支撑裂缝,并在裂缝中铺设支撑剂。然而,在压裂完成后,压裂液需要及时返排到地面,以便清理和净化裂缝。因此,压裂液需要具有一定的破胶性能,以便在压裂完成后迅速分解并返排到地面^[24]。表 3 为 HPAM 和 PAOAA 的破胶性能测试结果。

表 3 HPAM 和 PAOAA 的破胶性能

Table 3 Gel breaking properties of HPAM and PAOAA

破胶液	运动黏度/ (mm ² /s)	表面张力/ (mN/m)	界面张力/ (mN/m)
质量分数 0.8% 的 HPAM 溶液	3.25	42.85	3.45
质量分数 0.8% 的 PAOAA 溶液	1.50	22.92	0.85

由表 3 可见,质量分数 0.8% PAOAA 溶液运动黏度为 1.50 mm²/s,表面张力为 22.92 mN/m,界面张力为 0.85 mN/m。相比质量分数 0.8% HPAM 溶液,PAOAA 溶液表现出低黏度和低表/界面张力,这有利于 PAOAA 溶液作为破胶液返排与再利用,减少对海洋环境的污染。

2.3 速溶耐温机理分析

图 8 为 PAOAA 的速溶耐温机理示意图。图 8a 是对图 8b 中各个线条的解释,图 8b 是聚合物 PAOAA 在海水中溶解的模拟平面图,图 8c 为聚合物 PAOAA 在海水中溶解后形成了弱凝胶的照片。

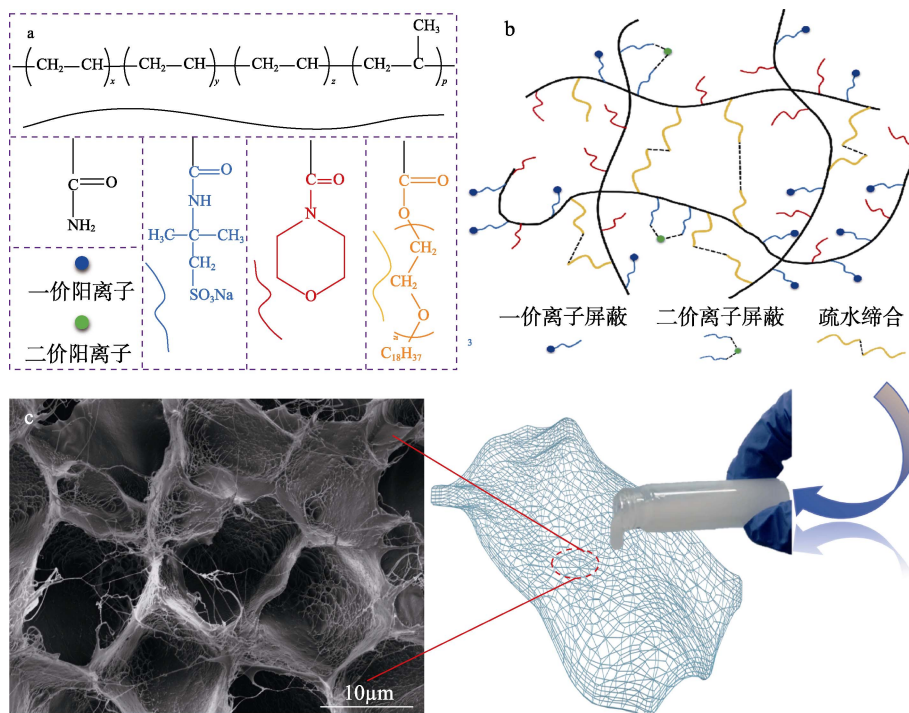


图 8 PAOAA 的速溶耐温机理示意图

Fig. 8 Schematic diagram of instant and temperature resistance mechanism of PAOAA

由图 8 可见,PAOAA 表现出的速溶耐温性能受 3 种单体的影响(图 8a)。其一,PAOAA 在海水中溶解后(图 8b),分子链中引入单体 AMPS 中含有的磺酸基团为聚合物提供了大量阴离子,对溶液中盐离子具有屏蔽作用,从而降低了盐离子与带电基团电荷排斥作用,使得分子链可以快速伸展,从而快速起黏;其二,引入杂环 ACMO 后,在保证 PAOAA 分子链充分伸展的同时提高了分子链的刚性;其三,引入非离子型疏水单体 OEMA 后,PAOAA

分子链间出现疏水缔合作用而相互聚集,表现出缔合微区(图 8c),进一步提高了 PAOAA 的耐温性能。在三者的协同作用下,聚合物 PAOAA 表现出优异的速溶耐温性能。

3 结论

通过水溶液聚合法成功合成适用于海水的速溶耐温四元共聚物 PAOAA。

(1) PAOAA 在海水中 2.0 min 速溶得到质量分数 0.8% 的 PAOAA 溶液, 其黏度可达 108 mPa·s, 较去离子水中黏度 (135 mPa·s) 损失了 20.0%。

(2) 耐温测试中, 100~120 °C 时 PAOAA 因引入杂环基团 ACMO 而未出现大分子链断裂现象, 黏度保持平缓。120 °C 以上时, PAOAA 分子链充分舒展, 分子链聚集相互缠绕, 进一步提高了 PAOAA 的耐温性能。

(3) 质量分数 0.8% 的 PAOAA 溶液表现出良好的耐温耐剪切性能, 在不同温度 (90~150 °C)、不同剪切速率 100、170 s⁻¹ 下终点黏度差别不大, 均 >50 mPa·s。

参考文献:

- [1] HE J X (何家雄), XIA B (夏斌), SHI X B (施小斌), *et al.* Prospect and progress for oil and gas in deep waters of the world, and the potential and prospect foreground for oil and gas in deep waters of the South China Sea[J]. *Natural Gas Geoscience (天然气地球科学)*, 2006, 17(6): 747-752.
- [2] LI Z (李中), XIE R J (谢仁军), WU Y (吴怡), *et al.* Progress and prospect of CNOOC's oil and gas well drilling and completion technologies[J]. *Natural Gas Industry (天然气工业)*, 2021, 41(8): 178-185.
- [3] ZHANG G C, QU H J, CHEN G J, *et al.* Giant discoveries of oil and gas fields in global deepwaters in the past 40 years and the prospect of exploration[J]. *Journal of Natural Gas Geoscience*, 2019, 4(1): 1-28.
- [4] WANG Z Y, SUN J S, HUANG X B, *et al.* A temperature-sensitive polymer with thinner effect as a rheology modifier in deepwater water-based drilling fluids[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, 393: 123536.
- [5] XIAO B, ZHANG S C, GUO T K, *et al.* Experimental investigation and performance evaluation of a novel high temperature tolerant seawater-based fracturing fluid[J]. *Water Resources Management*, 2014, 28: 2767-2779.
- [6] DU J, LIU J M, ZHAO L Q, *et al.* Water-soluble polymers for high-temperature resistant hydraulic fracturing: A review[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2022, 104: 104673.
- [7] MA J T, HUANG R H, ZHAO L, *et al.* Solution properties of ionic hydrophobically associating polyacrylamide with an arylalkyl group[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97(1): 316-321.
- [8] LI J, SUN J S, LYU K H, *et al.* A zwitterionic copolymer as fluid loss reducer for water-based drilling fluids in high temperature and high salinity conditions[J]. *Geoenery Science and Engineering*, 2023, 222: 111200.
- [9] KAMAL M S, SULTAN A S, AL-MUBAIYEDH U A, *et al.* Review on polymer flooding: Rheology, adsorption, stability, and field applications of various polymer systems[J]. *Polymer Reviews*, 2015, 55(3): 491-530.
- [10] ZHANG P, BAI S X, CHEN S L, *et al.* Preparation, solution characteristics and displacement performances of a novel acrylamide copolymer for enhanced oil recovery (EOR)[J]. *Polymer Bulletin*, 2018, 75: 1001-1011.
- [11] ALMUBARAK T, ALKHALDI M, NG J H, *et al.* Design and application of high-temperature raw-seawater-based fracturing fluids[J]. *SPE Journal*, 2019, 24(4): 1929-1946.
- [12] HU Z L, HARUNA M, GAO H, *et al.* Rheological properties of partially hydrolyzed polyacrylamide seeded by nanoparticles[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, 56(12): 3456-3463.
- [13] ZHANG Y, MAO J C, ZHAO J Z, *et al.* Preparation of a novel ultra-high temperature low-damage fracturing fluid system using dynamic crosslinking strategy[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 354: 913-921.
- [14] DAVOODI S, AL-SHARGABI M, WOOD D A, *et al.* Synthetic polymers: A review of applications in drilling fluids[J]. *Petroleum Science*, 2023, 21(1): 475-518.
- [15] LI X Y (李新勇), LUO P D (罗攀登), LIU K (刘坤), *et al.* Synthesis and properties of temperature-resistant and salt-resistant polymers containing morpholinyl[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2020, 49(5): 838-841, 845.
- [16] SHI S L, SUN J S, LYU K H, *et al.* Comparative studies on thickeners as hydraulic fracturing fluids: Suspension versus powder[J]. *Gels*, 2022, 8(11): 722.
- [17] ZHENG C C, HOU Z P, XU K, *et al.* Preparation and rheological properties of acrylamide-based penta-polymer for ultra-high temperature fracturing fluid[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 670: 131386.
- [18] SUN X, GAO Z B, ZHAO M W, *et al.* Development and evaluation of a novel seawater-based viscoelastic fracturing fluid system[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2019, 183: 106408.
- [19] DWIVEDI S, NAG A, SAKAMOTO S, *et al.* High-temperature resistant water-soluble polymers derived from exotic amino acids[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(62): 38069-38074.
- [20] LI H, SHI Y M. Synthesis and performance of temperature- and acid-resistant ternary-copolymer thickener[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2022, 292: 126866.
- [21] GAO J H (高进浩), ZHANG G H (张光华), CHENG F (程芳), *et al.* Synthesis and rheological properties of a salt-resistant hydrophobic association polymer[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(9): 1936-1942.
- [22] MA X P, HUANG Q H, ZHOU Z B, *et al.* Synthesis and evaluation of water-soluble fracturing fluid thickener based on hydrophobic association[J]. *Materials Letters*, 2022, 325: 132857.
- [23] LI P (李朋), LAI X J (赖小娟), WANG L (王磊), *et al.* Synthesis and properties of high-temperature resistant acid thickener[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(2): 411-416, 432.
- [24] FAN M L (范美玲), WANG L (王磊), LI J (李敬), *et al.* Preparation and properties of heat-resistant and low damage clean water-based thickener[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(3): 680-688.