

文章编号:1000-4092(2022)03-498-06

长链端基疏水缔合减阻剂的制备与性能评价*

杨霖,梁兵

(高分子材料工程国家重点实验室,四川大学高分子研究所,四川 成都 610065)

摘要:为发展新型滑溜水减阻剂,以丙烯酰胺(AM)、疏水单体十二烷基二甲基烯丙基氯化铵(C_{12} DMAAC)、丙烯酸钠(NaAA)为原料,通过自制长链疏水引发剂2,2'-偶氮二异丁基十二脒盐酸盐(AIBL)制备了长链端基疏水缔合聚合物(HPAM-L),通过红外光谱仪、核磁共振波谱仪、乌氏黏度计、荧光分光光度计和旋转流变仪等对HPAM-L的结构与性能进行表征,利用压裂液摩阻测试仪测定了不同浓度HPAM-L溶液的减阻性能。结果表明,HPAM-L的相对分子质量为 7.43×10^6 ,临界缔合浓度为 $1 \sim 1.5$ g/L,具有良好的耐温性和剪切稳定性。HPAM-L的水溶液具有较宽的线性黏弹区,且浓度越高弹性特征越明显。在溶液质量分数为0.075%、0.086%、0.1%、0.15%下的最大减阻率分别可达到71.6%、73.1%、73.3%和74.1%,减阻性能良好。

关键词:疏水缔合聚合物;长链端基;减阻剂

文献标识码:A DOI:10.19346/j.cnki.1000-4092.2022.03.020

中图分类号:TE357.1⁺2

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



近年来,随着致密储层的发展,滑溜水压裂技术逐渐成为非常规油气资源开发的重要方法^[1]。滑溜水压裂液体系由水辅以减阻剂组成,是对页岩油气储层进行水力压裂的一种常用压裂液体系^[2]。减阻剂是滑溜水压裂体系的核心,可用于降低压裂液与管柱间的摩阻,提高泵注排量,同时弥补压裂液体系黏度低、携砂能力差等诸多问题^[3]。目前,各油田使用的减阻剂多数为聚丙烯酰胺类减阻剂以及表面活性剂减阻剂。用这些传统减阻剂配制的滑溜水压裂体系大都存在不耐温、不耐剪切、黏弹性差、携砂能力低等问题,大大限制了其应用^[4]。

疏水改性水溶性聚丙烯酰胺是将少量疏水基团(一般摩尔分数小于2%)引入聚丙烯酰胺主链^[5-6]。疏水缔合型聚丙烯酰胺可在溶液中形成可逆的三维空间网络结构,与线性聚丙烯酰胺相比具有更好的稳定性和耐剪切性^[7]。与一般的疏水缔合聚合物相比,端基疏水缔合聚合物中的疏水基团位

于亲水主链的一端或两端,疏水基团间的缔合作用受分子链弯曲屏蔽的作用较小,因此疏水缔合作用会更加明显^[8-9]。但有关端基疏水缔合聚丙烯酰胺的耐温耐剪切性和黏弹性,尤其是减阻性能的研究较少。因此,笔者利用自制长链引发剂、丙烯酰胺、丙烯酸和有良好的溶解性的阳离子表面活性疏水单体十二烷基二甲基烯丙基氯化铵(C_{12} DMAAC),在水溶液中直接通过自由基共聚合得到长链端基疏水缔合聚合物(HPAM-L),对其结构和性能进行了表征,并通过管路摩阻测试系统研究了其减阻性能,为该类药物作为滑溜水减阻剂的研制奠定基础。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

偶氮二异丁腈(AIBN)、浓硫酸、氯化铵、浓盐酸、乙醇、无水氯化钙、无水甲醇、1,2-二氯乙烷、氢氧化钠、十二胺、丙酮、分子筛4A型、*N,N*-二甲基十

* 收稿日期:2022-03-10;修回日期:2022-04-12。

作者简介:杨霖(1997—),女,四川大学高分子研究所高分子科学与工程专业硕士(2022),研究方向为高分子材料的高性能化及功能化,E-mail:1160027482@qq.com。梁兵(1967—),男,副教授,本文通讯联系人,从事水溶性聚合物的合成,通讯地址:610065 四川省成都市一环路南一段24号四川大学高分子研究所,E-mail:bill185@sohu.com。

二基胺(DMAA)、氯丙烯(AC)、丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、氢氧化钠、苊,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;无水甲醇、1,2-二氯乙烷、丙酮用活化分子筛干燥,反应装置于 105 °C 下干燥备用。

DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司;凯悦 GG-17 索式提取器(500 mL),上海洪纪仪器设备有限公司;F-7000 荧光分光光度计,日本日立公司;乌氏黏度计,成都蜀玻集团有限公司;VII-400 MHz 超导脉冲傅立叶变换核磁共振波谱仪(¹H NMR),瑞士 Bruker 公司;MAG-560 傅立叶红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;MCR302 模块化智能型高级旋转流变仪,奥地利安东帕有限公司;MZ-IV 型压裂液摩阻测试仪,江苏省海安县石油科研仪器有限公司。

1.2 合成方法

(1) 参照文献[10],制备端基长链引发剂 2,2'-偶氮二异丁基十二脒盐酸盐(AIBL)。

(2) 疏水单体 C₁₂DMAAC 的制备^[11]。在装有电动搅拌器、温度计、氮气保护装置和回流冷凝管的四口烧瓶中依次加入 35.62 g 乙醇、21.57 g DMAA,再在冰水浴条件下缓慢滴加 22.96 g AC(DMAA、AC 物质的量之比为 1:3)。开启搅拌,通入氮气,水浴升温至 50 °C,24 h 后结束反应。50 °C 旋转蒸发除杂得微黄油状液体,置于冰柜冷冻后重结晶提纯,常温真空干燥备用。

(3) 聚合物 HPAM-L 的制备:采用自由基聚合,经配方优化筛选,实验所需端基长链疏水聚合物 HPAM-L 的合成条件如下。用氢氧化钠溶液中和一定量的丙烯酸至 pH=6.5,再和 AM 一起搅拌均匀(AM、AA 物质的量之比为 3:1),然后与预先溶解的 C₁₂DMAAC 倒入三口烧瓶中,C₁₂DMAAC 占 AM 和 AA 总单体摩尔分数的 0.3%。加入水做溶剂并控制单体质量分数为 25%,通氮气除氧 20 min 后加热至 70 °C。加入占总反应体系摩尔分数 0.15% 的引发剂 AIBL,保温反应 8 h 后得胶块状聚合物。用无水甲醇沉淀、浸泡、索式抽提 12 h,60 °C 下真空干燥 24 h,得到白色硬块产物 HPAM-L,粉碎后保存至干燥皿中备用。制备 HPAM-L 的反应式见图 1。

1.3 疏水缔合聚合物的结构表征及性能评价

(1) 结构表征。采用红外(FTIR)、核磁(¹H NMR)对产物进行结构分析;用稀释法^[12]测定其相

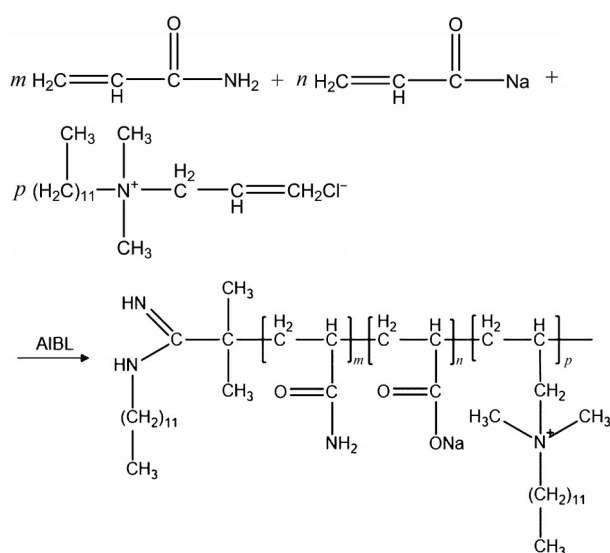


图 1 制备 HPAM-L 的反应式

对分子质量。

(2) 用荧光探针法测定聚合物的临界缔合浓度。称取 20.22 mg 的苊,用甲醇做溶剂溶于 100 mL 洁净的容量瓶中,得到 1 mmol/L 苊的甲醇溶液。用微量进样器吸取 30 μL 该溶液于洁净的 5 mL 容量瓶中,通氮气吹干甲醇。在容量瓶内配制成不同浓度的聚合物溶液,超声 1 h 后在常温下放置 36 h 后备用。苊的最终浓度为 6×10⁻⁶ mol/L。采用荧光分光光度计扫描苊溶液。荧光测试条件为:荧光激发波长 335 nm,激发和发射狭缝均为 1 nm,扫描范围 350~550 nm,扫描速度 240 nm/min,电压 500 V。

(3) 聚合物溶液的流变性测试。制备 0.1%~0.5% 的 HPAM-L 聚合物水溶液,采用模块化智能型高级旋转流变仪平板测试系统,转子直径 50 mm,对溶液的耐温、耐剪切和黏弹性进行测试。

(4) HPAM-L 的减阻性能评价。向自来水中加入聚合物 HPAM-L,配制成不同浓度的减阻剂水溶液。选用管长 4 m、管径 10 mm 的大型压裂液摩阻测试仪对 HPAM-L 溶液进行降阻测试,记录流体通过管柱时的摩阻压差。按加入减阻剂前后流体的摩阻压差与未加减阻剂流体的摩阻压差的比值计算 HPAM-L 溶液的减阻率 DR^[13]。

2 结果与讨论

2.1 HPAM-L 的结构分析

对提纯后的聚合物样品进行结构表征。在 HPAM-L 的红外光谱图(图 2)中,3448.0、1405.8 cm⁻¹

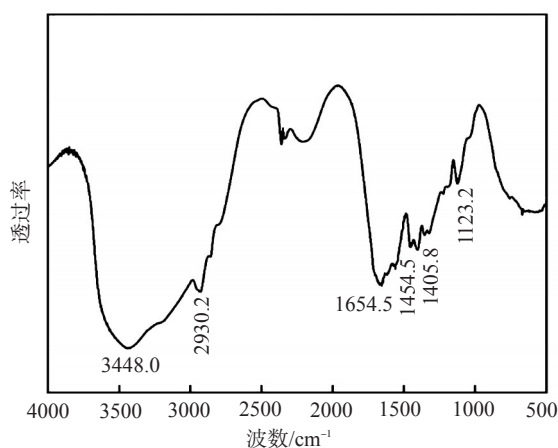


图2 HPAM-L的红外光谱图

处分别为酰胺基N—H的伸缩振动峰和C—N的伸缩振动峰;1654.5 cm^{-1} 处为酰胺基C=O和—COO⁻上C=O的伸缩振动峰;2930.2、1454.5 cm^{-1} 处分别为—CH₂—的伸缩振动峰和弯曲振动峰;1123.2 cm^{-1} 处为季铵基团—(CH₂)₂N⁺(CH₃)₂的吸收峰。

由HPAM-L的¹H NMR谱图(图3)可见,化学位移(δ)为0.80处为引发剂AIBN和C₁₂DMAAC端基甲基(—CH₃)的质子峰; $\delta=1.40\sim 1.80$ 处为AIBL上与端基处甲基靠近的亚甲基(—CH₂)、—CH₃以及聚合物骨架上—CH₂和C₁₂DMAAC侧基—CH₂的重叠峰; $\delta=2.00\sim 2.40$ 处为聚合物骨架上—CH的质子峰; $\delta=3.20\sim 3.32$ 处为AIBL上与仲酰胺基(—NH)靠近的—CH₂、疏水单体C₁₂DMAAC上与阳离子相连的—CH₂和—CH₃的重叠质子峰。

综上所述可以看出,所设计的聚合物HPAM-L已成功合成。

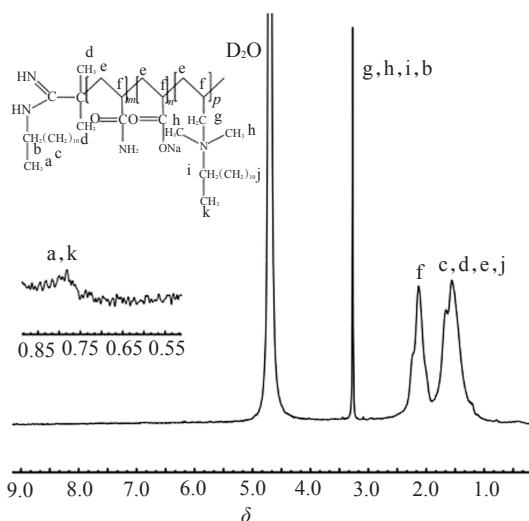


图3 HPAM-L的核磁氢谱

2.2 HPAM-L的相对分子质量

保持乌式黏度计浸入温度为 $(30 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 的恒温水浴中,按照文献[12]中的方法进行分子量的测试。计算得到合成的HPAM-L的相对分子质量为 7.43×10^6 。

2.3 HPAM-L的临界缔合浓度

由于芘能增溶到疏水缔合物的疏水微区中,芘的荧光发射谱中发射峰I1和I3的峰值分别约为373 nm和385 nm。I1/I3的强度比值可以反应芘探针所处溶液微环境的极性,因此可以用荧光芘探针法研究HPAM-L的缔合行为和临界缔合浓度^[14-16]。I1/I3越大,芘探针所处的环境极性越大,溶液中的疏水微区和疏水缔合作用越弱。

由图4可知,聚合物HPAM-L的质量浓度在0.001~1 g/L时,I1/I3的值较高且波动幅度不大。这可能是由于溶液浓度太低使得疏水微区的量较少,故疏水效应不明显^[17]。当溶液质量浓度达到1 g/L之后,随着溶液浓度的增加,I1/I3的值迅速降低。这是由于原本分散的分子链束在疏水缔合效应的作用下开始相互靠拢,以聚集体的形态存在于溶液中,芘分子再进一步增溶其中,使芘探针周围环境的极性不断降低。I1/I3值开始快速下降的转折点对应的聚合物浓度即为临界缔合浓度^[18]。由图4可知,聚合物HPAM-L的临界缔合浓度在1~1.5 g/L之间。

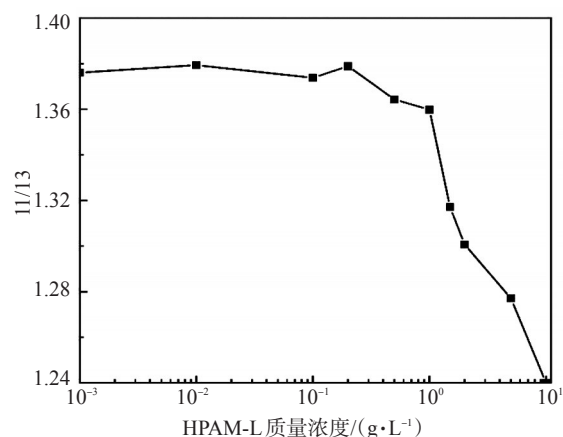


图4 HPAM-L芘溶液I1/I3的值随HPAM-L加量的变化

2.4 HPAM-L的流变性能

2.4.1 耐温耐剪切性

在剪切速率为 170 s^{-1} 下,0.1%~0.5%的HPAM-L溶液的表现黏度在25~90 $^\circ\text{C}$ 范围内的变

化见图 5(a)。HPAM-L 溶液的表现黏度先增加后降低,不同浓度的聚合物溶液均出现热增稠现象。这主要是由于聚合物疏水基团的缔合反应是吸热熵驱动的过程^[7],温度的升高使 HPAM-L 的疏水端基长链和分子链上的疏水基团更有利于分子热运动,聚合物分子链的伸展使体系表现黏度有所上升。而随着温度的继续升高,疏水基团的布朗运动也被加剧,导致体系的缔合作用减弱,聚合物的分子链发生收缩,进而使聚合物溶液的表现黏度降低^[4]。

由图 5(b)可见,不同浓度 HPAM-L 溶液的表现黏度随剪切时间的延长而略有下降,但在长时间剪切后的黏度保持率相对较高,表现出良好的耐剪切稳定性能。由图 5(c)可见,随着剪切速率的增大,不同浓度聚合物溶液的表现黏度均先下降后趋于

平缓,表现出明显的剪切稀化现象,说明 HPAM-L 聚合物溶液是典型的假塑性流体^[19]。

2.4.2 动态黏弹性

疏水缔合聚合物溶液由于能形成超分子结构动态-物理交联网络^[20],故可表现出作为流体结构的良好黏弹性^[21]。基于减阻黏弹性理论^[22],疏水缔合聚合物溶液可以吸收流体湍流涡旋的部分能量,并以弹性形式储存,实现减阻效果。由图 6 可见,在整个应变扫描过程中,不同浓度的 HPAM-L 溶液在应变小于 10% 时均存在剪切平台区,储能模量(G')和损耗模量(G'')随应变的增大变化很小,说明 HPAM-L 的黏弹性和抗应变能力较强。这可能是由于端基疏水长链和内部大分子相互缠结形成了一定的网状结构^[4]。故确定 HPAM-L 的线性黏弹区为应变 0.01%~10%,进行动态频率扫描时可以选取固定应变为 2%。

在 2% 应变下,不同浓度 HPAM-L 溶液的 G' 和 G'' 随角频率的变化见图 7。 G' 和 G'' 均随着 HPAM-L 浓度的增加而增大,表明聚合物溶液的浓度对溶液体系黏弹性的影响较大。聚合物溶液的浓度越高,聚合物的黏弹性越明显^[23]。HPAM-L 加量为 0.1% 时,在低频率下有 $G'' > G'$,溶液以黏性为主。这是由于较低浓度下分子链容易沿剪切方向取向,使空间结构被拆散^[24],聚合物链可以完全展开。而随着聚合物浓度增大,超过临界缔合浓度后,在加量为 0.3%、0.5% 时,在角频率 10 rad/s 以内均有 $G' > G''$,溶液显示出优异的弹性。聚合物溶液浓度的增加使疏水基团的数量增加,HPAM-L 端基和分子链间的疏水基团的共同作用使缔合程度进一步增强,形

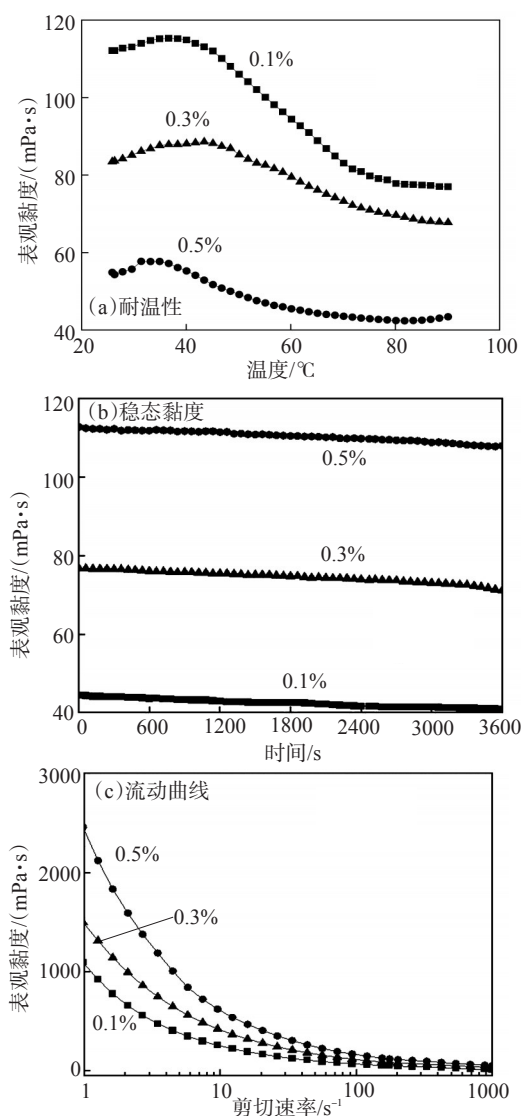


图 5 不同浓度 HPAM-L 溶液的流变曲线

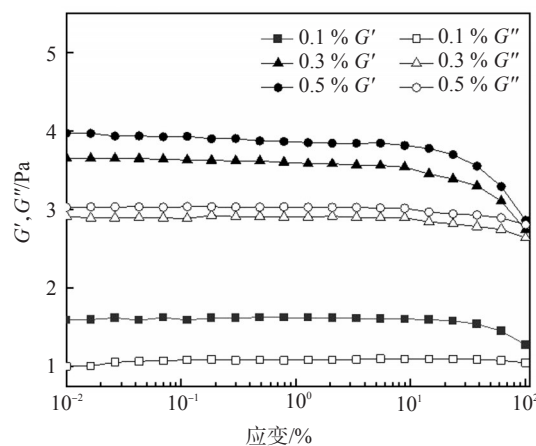


图 6 HPAM-L 的模量随应变的变化

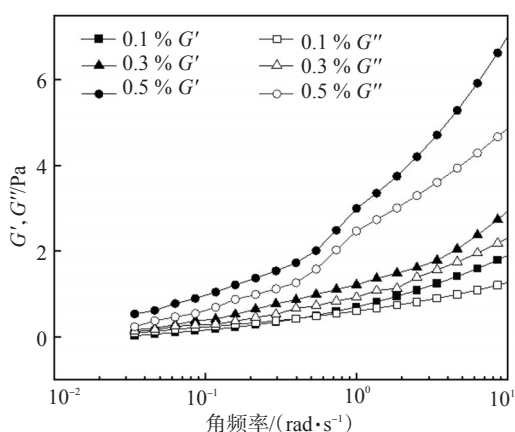


图7 HPAM-L的模量随角频率的变化

成超分子聚集结构的基础^[25], G' 等于或略大于 G'' 。而当聚合物溶液的浓度进一步增加时, 聚合物分子的缔合度进一步增强, 能形成更紧凑的三维网络结构, G' 便大于 G'' , 可见HPAM-L的黏弹性显著。

2.5 减阻性能评价

如图8所示, 质量分数为0.075%、0.086%、0.1%、0.15%的HPAM-L溶液的减阻效率在实验范围内分别达到最大值71.6%、73.1%、73.3%和74.1%。减阻率随着流量的增加而增加, 但增幅逐渐减小。在管道和流体一定的情况下, 流体流量越大, 其湍流程度越高, 而减阻剂能减小流体湍流程度, 因此理论上流量越大、加注浓度越大, 减阻效果就越好。但是根据流体力学的基础知识, 当流量超过一定限度后, 壁面切应力的快速剪切作用开始使减阻剂分子降解, 长链分子被“拉断”, 使其摩尔质量逐渐减小。当摩尔质量小于一定值时, 减阻剂将失去作用, 减阻率不再增加^[26]。由此可见, HPAM-L溶液在质量分数为0.1%附近的减阻效果最佳。

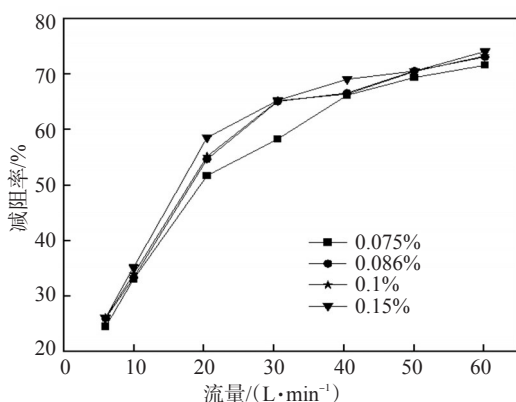


图8 不同加量HPAM-L溶液的减阻率随流量的变化

3 结论

用自制引发剂AIBL合成端基长链疏水缔合减阻剂HPAM-L。合成方法简便、可行。荧光光谱测试结果表明其有明显的疏水缔合行为, 临界缔合浓度为1~1.5 g/L。HPAM-L溶液具有良好的抗温、抗剪切能力, 表现出明显的黏弹性。HPAM-L溶液的浓度可显著影响其减阻性能, 在加量为0.1%时的减阻效果最好。端基长链疏水缔合聚合物HPAM-L可作为理想的滑溜水压裂液减阻剂使用。

参考文献:

- [1] 钱黎庆, 刘庆旺, 郭昊, 等. 新型疏水缔合减阻剂的分子模拟[J]. 化学工程师, 2019, 33(8): 15-19.
- [2] 蒋其辉, 杨向同, 于筱溪, 等. 国内外滑溜水减阻剂研究进展[J]. 化学工业与工程, 2022, 39(2): 76-83.
- [3] 张文龙, 伊卓, 杜凯, 等. 水溶性减阻剂在页岩气滑溜水压裂中的应用进展[J]. 石油化工, 2015, 44(1): 121-126.
- [4] 孟磊, 王力力, 刘晓瑞, 等. 疏水缔合聚丙烯酰胺作为滑溜水压裂液减阻剂的应用性能研究[J]. 应用化工, 2019, 48(4): 789-793.
- [5] 穆瑞花, 狄育慧, 赖小娟, 等. P(DMOAB-AM)共聚物的制备及其与表面活性剂的相互作用[J]. 合成化学, 2018, 26(11): 840-844.
- [6] 王桂芹, 陈涛, 张蕊, 等. 新型耐温抗盐疏水缔合聚合物的制备及性能[J]. 石油化工, 2020, 49(7): 657-663.
- [7] 王磊, 王丹, 赖小娟, 等. 一种疏水缔合聚丙烯酰胺作为压裂液减阻剂的性能研究[J]. 现代化工, 2016, 36(10): 113-116.
- [8] 蔡新明, 廖刚, 余晓玲. 新型端基型疏水缔合水溶性聚合物的合成及其性能[J]. 钻井液与完井液, 2006, 15(4): 13-15.
- [9] 刘朋飞, 范雅璐, 梁兵. 两端疏水聚丙烯酰胺的合成及疏水缔合性能[J]. 油田化学, 2017, 34(4): 668-674.
- [10] 岳瑞丽, 刘朋飞, 范雅君, 等. 一种带疏水长链的水溶性偶氮引发剂的合成及端基疏水聚合物疏水缔合效应研究[J]. 高分子学报, 2016, 44(8): 1128-1135.
- [11] 陶贤平, 贾旭, 张春美. 系列烯丙基二甲基烷基氯化铵的合成和性能[J]. 石油化工, 2019, 48(3): 279-284.
- [12] 冯茹森, 郭拥军, 李华兵, 等. 测定疏水缔合型聚丙烯酰胺分子量的方法: CN102564901B[P]. 2011-12-22.
- [13] 冯玉军, 王兵, 张云山, 等. 一种两性离子聚合物“油包水”乳液滑溜水减阻剂的研制与现场应用[J]. 油田化学, 2020, 37(1): 11-16.
- [14] CASTELLETTO V, HAMLEY I W, XUE W, et al. Rheological and structural characterization of hydrophobically modified polyacrylamide solutions in the semidilute regime [J]. Macromolecules, 2004, 37(4): 1492-1501.

- [15] KALYANASUNDARAM K, THOMAS J K. Environmental effects on vibronic band intensities in pyrene monomer fluorescence and their application in studies of micellar systems [J]. *J Am Chem Soc*, 1977, 99(7): 2039–2044.
- [16] BROMBERG L E, BARR D P. Aggregation phenomena in aqueous solutions of hydrophobically modified polyelectrolytes. A probe solubilization study [J]. *Macromolecules*, 1999, 32(11): 3649–3657.
- [17] 田宜灵, 邱丽娟, 曹利千, 等. 疏水缔合聚丙烯酰胺临界胶束浓度的测定及微观结构的研究[J]. *天津大学学报(自然科学与工程技术版)*, 2016, 49(1): 9–14.
- [18] 王东贤, 王琳, 宫清涛, 等. 改性聚丙烯酰胺水溶液的疏水缔合性质[J]. *感光科学与光化学*, 2005, 22(3): 197–202.
- [19] 胡莹莹. 疏水缔合聚合物的合成与性能评价[D]. 成都: 西南石油大学, 2018: 46.
- [20] WANG L, WANG D, SHEN Y D, et al. Study on properties of hydrophobic associating polymer as drag reduction agent for fracturing fluid [J]. *J Polym Res*, 2016, 23(11): 235–243.
- [21] 李志臻, 史斌, 麻路, 等. 一种溶液型选择性堵水体系的室内研究及应用[J]. *石油化工应用*, 2020, 39(1): 53–61.
- [22] 司晓冬, 罗明良, 李明忠, 等. 压裂用减阻剂及其减阻机理研究进展[J]. *油田化学*, 2021, 38(4): 732–739.
- [23] 曹宝格, 罗平亚, 赵永刚. 缔合聚合物溶液的粘弹性实验研究[J]. *西南石油大学学报*, 2007(4): 118–121.
- [24] 赵众从, 刘通义, 罗平亚, 等. 一种疏水缔合聚合物水溶液的黏弹性与减阻特性研究[J]. *油田化学*, 2014, 31(4): 594–599.
- [25] 邓俊. 疏水缔合聚丙烯酰胺共聚物微交联、性能和结构的研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2008: 57.
- [26] 王小丹. 影响减阻剂减阻效果因素的量化分析[J]. *工业加热*, 2018, 47(6): 58–63.

Preparation and Performance Evaluation of Hydrophobically Associating Drag Reduction with a Long-chain End-group

YANG Lin, LIANG Bing

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Institute of Polymer Research, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, P R of China)

Abstract: In order to develop a new type of slick water reducer, the long-chain end-group hydrophobic associating polymer HPAM-L was prepared from acrylamide (AM), hydrophobic monomer dodecyldimethylallylammonium chloride (C_{12} DMAAC), sodium acrylate (NaAA) and homemade long-chain hydrophobic initiator 2, 2'-azobis (isobutyl) dodecamidine hydrochloride (AIBL). The structure and properties of HPAM-L were characterized by infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance spectroscopy, Ubbelohde viscometer, fluorescence spectrophotometer and rotational rheometer. The resistance reduction performance of HPAM-L solutions with different concentrations was measured by using fracturing fluid friction tester. The results showed that the relative molecular weight of HPAM-L was 7.43×10^6 , and the critical association concentration was 1–1.5 g/L. HPAM-L had good temperature resistance and shear stability. The aqueous solution of HPAM-L had a wide linear viscoelastic region. The higher the concentration, the more obvious the elastic characteristic was. The maximum drag reduction rates at the solution mass fractions of 0.075%, 0.086%, 0.1% and 0.15% could reach 71.6%, 73.1%, 73.3% and 74.1%, respectively, showing good drag reduction performance.

Keywords: hydrophobically associating polyacrylamide; long-chain end group; drag reduction