**一种长链端基疏水缔合减阻剂的合成、表征及性能研究**

杨霖1，梁兵1

（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，本文以丙烯酰胺（AM）、疏水单体十二烷基二甲基烯丙基氯化铵（C12DMAAC）、丙烯酸钠(NaAA)为原料，通过自制长链疏水引发剂AIBL合成了长链端基疏水缔合聚合物HPAM-L，通过红外光谱、核磁氢谱、乌氏粘度计、荧光分光光度计和动态流变仪对HPAM-L 结构与性能进行表征，利用流动回路摩阻测试仪测定了不同浓度下HPAM-L溶液的摩阻性。结果表明，HPAM-L的黏均分子量约为7.43 ×106g / mol，临界缔合浓度约为1～1.5g/L，具有良好耐温性、剪切稳定性，HPAM-L的水溶液具有较宽线性粘弹区，且浓度越高弹性特征越明显。在溶液浓度为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；耐温耐剪切性；粘弹性；减阻性能

中图分类号: TE 357 文献标识码: A

**Synthesis, Characterization and Drag Reduction Properties of a Long-chain End-group Hydrophobically Associative Polymer**

 **YANG Lin**1**, LIANG Bin1**

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

**Abstract：**In order to develop a new type of slick water drag reducer, this paper uses terpolymer of acrylamide (AM), hydrophobic monomer dodecyl dimethylallyl ammonium chloride (C12DMAAC), and sodium acrylate (NaAA) as raw materials. The long-chain end-group hydrophobic associative polymer HPAM-L was synthesized by the self-made long-chain hydrophobic initiator AIBL. The performance was characterized, and the friction resistance of HPAM-L solution at different concentrations was measured by a flow loop friction tester. The results show that the viscosity-average molecular weight of HPAM-L is about 7.43 × 106 g/mol, the critical association concentration is about 1～1.5 g/L, and it has good temperature resistance and shear stability. The aqueous solution of HPAM-L has a wide range of Linear viscoelastic region, and the higher the concentration, the more obvious the elastic characteristics. When the solution concentration is 0.075%, 0.086%, 0.1% and 0.15%, the maximum drag reduction rate can reach 71.6%, 73.1%, 73.3% and 74.1%, respectively, and the drag reduction performance is good.

**Keyword:** hydrophobically associating polyacrylamide; long chain end groups; temperature and shear resistance; viscoelasticity; drag reduction

**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（2019-），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，Email:billl85@sohu.com。

前言

  近年来，随着紧密储层的发展，滑溜水压裂技术逐渐成为非常规油气资源开发的重要手段[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粘度低、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，但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、粘弹性差、携砂能力低等问题，大大限制了其作为压裂液减阻剂的应用[4]。

疏水改性水溶性聚丙烯酰胺是指将少量疏水基团（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、耐剪切性[7]。而与一般的疏水缔合聚合物相比，端基疏水缔合聚合物指的是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]。但端基疏水缔合聚丙烯酰胺的耐温耐剪切性和粘弹性，尤其是减阻性能几乎尚未被研究。

因此，笔者利用自制长链引发剂AIBL，丙烯酰胺、丙烯酸、和有良好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（C12DMAAC），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，通过管路摩阻测试系统研究了其减阻性能，为该类聚合物作为滑溜水减阻剂的研制奠定基础。

**1实验部分**

* 1. **实验药品与仪器**

偶氮二异丁腈（AIBN）、浓硫酸、氯化铵、浓盐酸、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-二甲基十二基胺（DMAA）、氯丙烯、丙烯酰胺（AM）、氢氧化钠、芘，均为分析纯，成都市科龙化工试剂厂；市售700万分子量PAM减阻剂来自江苏精科霞峰环保科技有限公司；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℃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；电热鼓风干燥箱，上海科析试验仪器厂；凯悦GG-17索式提取器500ML；荧光分光光度计，日本日立公司F-7000；Bruker AV II-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；美国Du Pont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. **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、21.57g N-N- 二甲基十二基胺 ，再在冰水浴条件下缓慢滴加22.96g氯丙烯（n（DMAA）∶n（AC）=1∶3），开启搅拌，通入氮气，水浴升温至50℃，24h后结束反应，50 ℃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：采用自由基聚合法，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丙烯酸至pH=6.5，和丙烯酰胺一起搅拌均匀（n(AM):n(AA)=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浓度为25%，通氮气除氧20min后加热至70 ℃，加入占总反应体系0.15mol%的引发剂AIBL，保温反应8h后得胶块状聚合物，用无水甲醇沉淀、浸泡、索式抽提12h，60℃下真空干燥保存 24 h，得到白色硬块产物HPAM-L，粉碎后保存至干燥皿中备用。





图1 HPAM-L的反应式

* 1. **疏水缔合聚合物的表征及性能研究**

（1）采用红外（FTIR）、核磁（1H NMR）进行结构分析；稀释法[12]测定相对分子量。

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

（3）聚合物溶液流变性测试。制备浓度分别为0.1%、0.3%、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50mm，对溶液的耐温、耐剪切、粘弹性进行测试。

（5）HPAM-L的减阻性能评价：向清水中加入聚合物HPAM-L，配置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，按式（1）计算HPAM-L溶液的减阻率*DR*[13]。

 *DR =*$ \frac{P-P\_{DR}}{P}×100\%$ （1）

式中，P为未加减阻剂时流体的摩阻压差，PDR为加入减阻剂后流体的摩阻压差。

**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。利用thermo fisher公司Nicolet is50型傅里叶红外光谱仪，其FTIR（KBr压片）光谱见图2。其中3448.0cm-1、1405.8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处为酰胺基C=O和COO-上的C=O的伸缩振动峰，2930.2、1454.5处分别为-CH2的伸缩振动峰和弯曲振动峰，1123.2处为季铵基团—(CH2)2N+(CH3)2吸收峰。

图3为疏水缔合共聚物HPAM-L的HNMR谱图。δ=0.80ppm处为引发剂AIBN和C12DMAAC端基的甲基-CH3的质子峰；δ=1.40～1.80 ppm处有AIBL上与端基处甲基-CH3靠近的亚甲基-CH2、甲基-CH3以及聚合物骨架上-CH2、和C12DMAAC侧基亚甲基-CH2的重叠峰；δ=2.00～2.40 ppm为聚合物骨架上-CH的质子峰；δ=3.20～3.32 ppm处有AIBL上与仲酰胺基-NH靠近的亚甲基峰-CH2、疏水单体C12DMAAC上与阳离子相连的亚甲基-CH2和甲基-CH3的重叠质子峰。

综上分析可以看出所设计的聚合物HPAM-L已成功合成。



图2  HPAM-L的红外光谱



图3  HPAM-L的核磁氢谱

**2.2相对分子量测定**

保持粘度计浸入温度在 30 ± 0.1°C 的恒温水浴中，按照文献[12]中的方法进行分子量的测试。特性粘数计算如式（2）、相对分子量计算如式（3）。计算得到合成的HPAM-L的相对分子质量为 Mn=7.43 ×106g / mol。

$ \left[η\right]=\frac{1}{K·C\_{0}}$ （2）

Mn=67.35🞨$\left[η\right]$1.71 （3）

**2.3 HPAM-L的荧光光谱**

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。



图4 HPAM-L芘溶液 I1/I3的值随质量浓度的变化

由图4可知，聚合物HPAM-L浓度在0.001～1g/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]。当溶液浓度达到1g/L之后，随着溶液浓度的增加I1/I3的值迅速降低，这是因为本来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（CAC）[18]，由图4可知聚合物HPAM-L的CAC大约在1～1.5g/L之间。

**2.4 HPAM-L的流变性能研究**

2.4.1 耐温耐剪切性

图5（a）是在剪切速率为170s-1下浓度为0.1%、0.3%、0.5%的HPAM-L溶液在25～90℃范围内表观粘度的变化，可见HPAM-L溶液的表观粘度先增加后降低，不同浓度的聚合物溶液均出现热增稠现象，这主要是因为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，聚合物分子链伸展使体系表观粘度有所上升。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观粘度降低[4]。

图5(b) 是不同浓度下HPAM-L聚合物溶液的表观粘度随时间的变化，不同浓度的聚合物溶液的粘度随着剪切时间的延长而略有下降，但在长时间剪切后粘度保持率相对较高，表现出良好的耐剪切稳定性能。由图5(c)可知随着剪切速率的增大，不同浓度聚合物溶液的表观粘度均先下降后趋于平缓，表现出明显剪切稀化现象，说明HPAM-L聚合物溶液是典型假塑性流体[19]。



 

图5 HPAM-L的流变曲线

2.4.2 动态粘弹性

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粘弹性[21]。基于减阻粘弹性理论[22]，疏水缔合聚合物溶液的粘弹性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 8 可知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，G′和 G″随应变的增大变化很小，这说明HPAM-L的粘弹性和抗应变能力较强，这可能是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的线性粘弹区为应变0.01%～10%，进行动态频率扫描可以选取固定应变为 2% 。

图9是在2%应变下不同浓度的HPAM-L溶液储能模量和损耗模量随频率的变化，可以发现储能模量G′和损耗模量G″均随着浓度的增加而增加。这表明聚合物溶液的浓度对溶液体系的粘弹性有很大影响。聚合物溶液的浓度越高，聚合物的粘弹性越明显[23]。浓度为0.1%时，在低频率下有G′＞G″，溶液以弹性为主；而在高频率下有G″＞G′，此时溶液主要显示粘性，这是因为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]，聚合物链可以在完全展开。而随着聚合物浓度增大，超过临界缔合浓度后，在浓度为0.3%、0.5%时均有G′＞G″，溶液显示出优异的弹性。这是因为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，形成超分子聚集结构的基础[25]，储能模量G′等于或略大于损耗模量G″。而当聚合物溶液的浓度进一步增加，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，储能模量G′便大于损耗模量G″，可见HPAM-L有显著的粘弹性。



图7 HPAM-L模量随应变的变化关系 图8 HPAM-L储能模量G′和损耗模量G″

 随应变的变化关系

**2.5减阻性能评价**



图9不同加量减阻剂的降阻率随流量变化图

如图9所示，浓度分别为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，但增加幅度逐渐减小。这是因为在管道和流体一定的情况下，流体流量越大，其湍流程度就越高，而减阻剂能减小流体湍流程度，所以理论上流量越大、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，壁面切应力的高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]，说明HPAM-L溶液在临界缔合浓度1～1.5g/L附近减阻效果最佳。

**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，经过红外光谱、核磁氢谱表征证明成功合成了理想的疏水缔合聚合物HPAM-L，该合成方法简便、可行。荧光光谱表明其有明显疏水缔合行为，临界缔合浓度约为1～1.5g/L，聚合物溶液的流变实验表明HPAM-L具有良好的抗温、抗剪切能力，表现出明显的粘弹性。

聚合物HPAM-L溶液的浓度可显著影响其减阻性能，4个浓度梯度(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%，表明在临界缔合浓度1～1.5g/L附近流体浓度越大，减阻效果越好，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(08): 15-9+40.**

**[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: **1-10**.

**[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(01): 121-6.**

**[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(04): 789-93+800.**

**[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): 840-4.**

**[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(07): 657-63.**

**[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): 113-6+8.**

**[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, (04): 13-5+86.**

**[9]** 刘朋飞,范雅珺, 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(04): 668-74+87.**

**[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, (08): 1128-35.**

**[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(03): 279-84.**

**[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：CN 102564901B **[P/OL]**. 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(01): 11-6.**

**[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): 1492-501.**

**[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]. Journal of the American Chemical Society, 1977, 99(7): 2039-44.**

**[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): 3649-57.**

**[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(01): 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, (03): 197-202.**

**[19]** 胡莹莹.疏水缔合聚合物的合成与性能评价 **[D]**; 西南石油大学, **2018.**

**[20]** **WANG L, WANG D, SHEN Y, et al. Study on properties of hydrophobic associating polymer as drag reduction agent for fracturing fluid (vol 23, 235, 2016) [J]. Journal of Polymer Research, 2017, 24(5).**

**[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(01): 53-61.**

**[22]** **LIU Z-Y, ZHOU F-J, QU H-Y, et al. Impact of the Microstructure of Polymer Drag Reducer on Slick-Water Fracturing [J]. Geofluids, 2017.**

**[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, (04): 118-21+48+97-98.**

**[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(04): 594-9.**

**[25]** 邓俊.疏水缔合丙烯酰胺共聚物微交联、性能和结构的研究 **[D]**; 成都理工大学, **2008.**

**[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(06): 58-63.**