文章编号:1000-4092(2020)03-397-06

P(MAA/AMPS/DMAM/NVCL)稠化剂的制备及其交联过程流变性能分析*

张晓琪[1],汤鲁馨[1],方 波[1],卢拥军[2],邱晓惠[2],翟 文[2]

(1. 华东理工大学化工学院流变学研究室,上海 200237;2. 中国石油勘探开发研究院,河北 廊坊 065007)

摘要:为获得性能优良的压裂液体系,以α-甲基丙烯酸(MAA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺(DMAM)、*N*-乙烯基己内酰胺(NVCL)为主要原料,通过溶液聚合法制备了新型四元聚合物稠化剂,并研究了该聚合物溶液的流变性能;以有机锆为交联剂制备交联凝胶,考察不同因素(交联比、剪切速率、温度)对交联过程流变动力学的影响。研究结果表明:在温度25℃、剪切速率170 s^{-1}下,质量分数0.6%的聚合物溶液的表观黏度为100 mPa·s,增黏效果好,具有明显的剪切变稀性,其流动曲线可用Cross模型进行表征;质量分数0.6%的聚合物溶液与交联剂在交联比100∶0.6下的交联效果良好,凝胶黏弹性较高;聚合物溶液交联过程可用四参数交联流变动力学方程进行表征,为该四元聚合物压裂液的应用提供了流变学研究基础。图14表4参19

关键词:四元聚合物;流变性;交联凝胶;压裂液;交联流变动力学

中图分类号:TE357 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.03.004

0 前言

随着能源需求的不断增加以及低渗油气田勘探程度的加深,水力压裂技术作为油气增产的重要技术之一受到了广泛的关注[1-3]。压裂液是压裂改造的核心,在压裂过程中起到传递压力、携带支撑剂、增强造缝能力等作用,可提高油气的导流能力[4-5]。稠化剂是水基压裂液的主要添加剂,稠化剂种类繁多,主要有胍胶、黏弹性表面活性剂和合成聚合物[6]。胍胶及其衍生物类稠化剂应用广泛但其价格较高且不溶物含量高,对地表产生的伤害较大[7],VES类压裂液虽对地表伤害低但成本高且耐温性差[8],人工合成聚合物稠化剂来源广泛且具有增稠能力高、耐温性好、残渣率低、携砂能力好等优点,成为压裂液研究的热点[9-11]。聚合物稠化剂与有机硼、有机锆等交联剂交联可形成交联凝胶[12],此过程中体系的黏度、黏弹性模量等流变学指标均会发生明显的变化,体系黏弹性等流变学指标将对压裂液携砂性能以及压裂施工产生影响,对聚合物溶液的交联过程进行流变动力学研究可为提高油气田产量提供一定的理论指导[13-16]。

本文采用α-甲基丙烯酸(MAA)、2-丙烯酰胺基-2甲基丙磺酸(AMPS)、*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺(DMAM)、*N*-乙烯基己内酰胺(NVCL)4种单体,以溶液聚合法制备了四元聚合物稠化剂P(MAA/AMPS/DMAM/NVCL),并研究了该稠化剂的溶液流变性、溶液交联流变动力学过程以及交联凝胶的流变学性能。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

α-甲基丙烯酸(MAA),分析纯,上海麦克林生

* **收稿日期:**2019-07-24;**修回日期:**2020-02-15。

基金项目:国家科技重大专项课题"储层改造关键流体开发"(项目编号2017ZX05023003)。

作者简介:张晓琪(1995-),女,华东理工大学化学工程工学硕士研究生(2017-),研究方向为油田化学品开发及流变学研究,E-mail:zhangxqi_2017@163.com。方波(1967-),男,教授,本文通讯联系人,华东理工大学化学工程专业博士(1995),从事化工流变学、油田压裂液流变学等领域研究,通讯地址:200237 上海市徐汇区梅陇路130号华东理工大学化工学院,电话:021-64253361,E-mail:fangbo@ecust.edu.cn。

化科技有限公司；2-丙烯酰胺基-2 甲基丙磺酸（AMPS）、*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺（DMAM）、*N*-乙烯基己内酰胺（NVCL），纯度均大于98%，上海笛泊生化科技有限公司；过硫酸铵、亚硫酸氢钠，分析纯，上海泰坦化学有限公司；盐酸、氢氧化钠，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；有机锆交联剂，实验室自制；去离子水。

FE20 型实验室 pH 计，梅特勒-托利多（上海）有限公司；PF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器，上海舜宇恒平科学仪器有限公司；Physica MCR302 型旋转流变仪（测试转子 CC27 号），安东帕（上海）商贸有限公司；Nicolet 6700 型傅里叶红外光谱仪，美国尼高力公司。

1.2 实验方法

1.2.1 P（MAA/AMPS/DMAM/NVCL）聚合物的制备与表征

将一定质量的 MAA 和 AMPS 溶于去离子水中，使用 NaOH 溶液调节 pH 至中性，加入一定量的 DMAM 和 NVCL 单体，单体总质量分散为 30%，MAA、AMPS、DMAM、NVCL 摩尔比为 4∶3∶2.5∶0.5，调节溶液的 pH 值为 10.0，在 15℃下滴加 $(NH_4)_2S_2O_8$-$NaHSO_3$（质量比 1∶1）引发剂体系，引发剂用量占单体总质量的 0.3%，反应 8 h，得到透明凝胶状产物。用无水乙醇对聚合物凝胶反复洗涤、沉淀、浸泡 24 h，除去凝胶表面未反应的单体杂质，将沉淀后的固体置于 60℃真空干燥箱中干燥 24 h，经粉碎、研磨得到纯化后的聚合物粉末，采用傅里叶红外光谱仪对其进行结构表征。

1.2.2 聚合物溶液流变性能测试

（1）稳态剪切黏度：采用旋转流变仪，在 25℃、170 s^{-1}下测试对不同质量分数（0.3%～0.6%）的聚合物溶液的表观黏度。

（2）流动曲线：采用旋转流变仪，在 25℃、剪切速率 1～1000 s^{-1}（对数变化）下，测试溶液的表观黏度随剪切速率变化。

（3）黏弹性：采用旋转流变仪，在 25℃、振荡剪切（γ：0.1%～10000%，ω：10 rad/s）下对聚合物溶液进行应变扫描，获得聚合物溶液的黏、弹性模量随应变变化曲线。

1.2.3 聚合物交联凝胶流变性能测试

配制质量分数为 0.6%的聚合物溶液，使用盐酸调节溶液 pH 为 5.0，按交联比 100∶0.6 滴加有机锆交联剂，搅拌均匀后静置，制得聚合物交联凝胶体系。在 25℃、振荡剪切（γ：0.1%～1000%，ω：10 rad/s）下对聚合物交联凝胶体系进行应变扫描。

1.2.4 聚合物溶液交联过程流变学研究

配制质量分数为 0.6%的聚合物溶液，使用盐酸溶液调节 pH 为 5.0，取 20 g 聚合物溶液至 MCR302 同轴套筒中，按不同交联比滴加有机锆交联剂，搅拌均匀后，在 20℃、20 s^{-1}下测试交联过程溶液表观黏度随时间变化，获得交联剂用量对交联过程流变动力学的影响；在 20℃、一定的交联比下，测试不同剪切速率下交联过程溶液表观黏度随剪切时间变化曲线，研究剪切速率对交联过程流变动力学的影响。

配制质量分数为 0.6%的聚合物溶液，使用盐酸溶液调节 pH 为 5.0，取 20 g 聚合物溶液至 MCR302 同轴套筒中，按交联比 100∶0.6 滴加有机锆交联剂，搅拌均匀后在振荡剪切下（γ=1%，ω=10 rad/s）下测试不同温度下体系的黏、弹性模量随时间的变化，研究温度对交联过程流变动力学的影响。

2 结果与讨论

2.1 P（MAA/AMPS/DMAM/NVCL）的结构分析

图 1 为聚合物稠化剂 P（MAA/AMPS/DMAM/NVCL）的红外光谱图。图中 3442.9 cm^{-1}处为 AMPS 单元中 N—H 和 MAA 单元中 O—H 的特征吸收峰，2984.4 cm^{-1}处为—CH_3的伸缩振动峰，2932.5 cm^{-1}处为—CH_2的反对称伸缩振动峰，1404.4 cm^{-1}处为 COO^-的特征吸收峰，1474.5 和 1447 cm^{-1}处分别表现为—CH_3和—CH_2的变形振动吸收峰；1218.9 cm^{-1}处 AMPS 单元中 S=O 对应的特征吸收峰，1045.9 cm^{-1}处为 AMPS 单元中 S—O 的伸缩振动峰；629.8 cm^{-1}处为 DMAM 单元中 N—C=O 的特征吸收

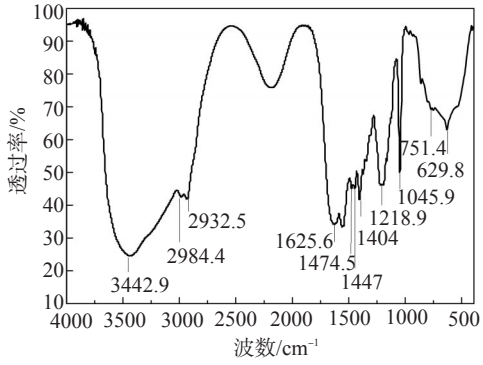

图 1 P（MAA/AMPS/DMAM/NVCL）聚合物红外光谱图

峰；1625 cm^{-1}处为NVCL单元中内酰胺键的特征吸收峰。红外光谱分析结果表明所合成的聚合物为目标聚合物。

2.2　聚合物溶液及交联凝胶流变性能

2.2.1　聚合物溶液的表观黏度

不同质量分数的聚合物溶液的表观黏度如图2所示。由图2可知，随着浓度的增加，聚合物溶液的黏度不断增大，当聚合物质量分数为0.6%时，聚合物溶液的表观黏度为100 mPa·s，说明所合成聚合物稠化剂具有优良的增黏性能。

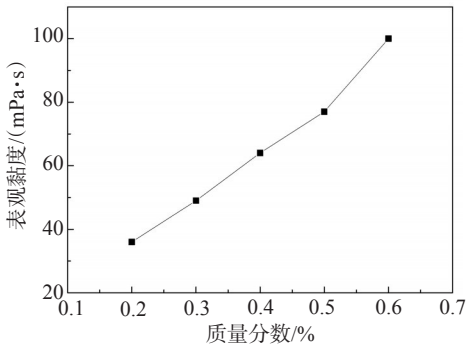

图2　不同质量分数的聚合物溶液的表观黏度
(25℃、170 s^{-1})

2.2.2　聚合物溶液的流动曲线

不同质量分数的溶液黏度随剪切速率变化如图3所示。当剪切速率由1 s^{-1}增至1000 s^{-1}时，不同质量分数的聚合物溶液的黏度均随着剪切速率的上升而下降，表现出剪切变稀性，用广义牛顿流体Cross模型(式1)对流动曲线进行表征[17]，结果见表1。

$$\frac{\eta-\eta_\infty}{\eta_0-\eta_\infty}=\frac{1}{1+(\lambda\dot{\gamma})^m} \tag{1}$$

其中，η—一定剪切速率下的溶液黏度，mPa·s；η_0—第一牛顿区黏度，mPa·s；η_∞—第二牛顿区黏度，mPa·s；λ—特征时间，与材料的特性有直接关系，s；$\dot{\gamma}$—剪切速率，s^{-1}；m—无因次参数。由表1和图3可知，随着聚合物溶液质量分数的增大，η_0增大，η_∞减小，不同浓度下溶液的流动曲线实验值与模拟值拟合良好(R>0.99)，参数具有明确意义。

表1　不同质量分数的聚合物溶液的Cross模型参数

聚合物质量分数/%	模型参数				
	η_0/(mPa·s)	η_∞/(mPa·s)	λ/s	m	R
0.4	4183	1.555	4.444	0.6334	0.9999
0.5	4668	1.010	3.458	0.6467	0.9999
0.6	8995	0.9642	5.883	0.6523	0.9999

2.2.3　聚合物溶液的黏弹性

不同质量分数的聚合物溶液的黏、弹性模量随应变的变化如图4所示。不同质量分数的聚合物溶

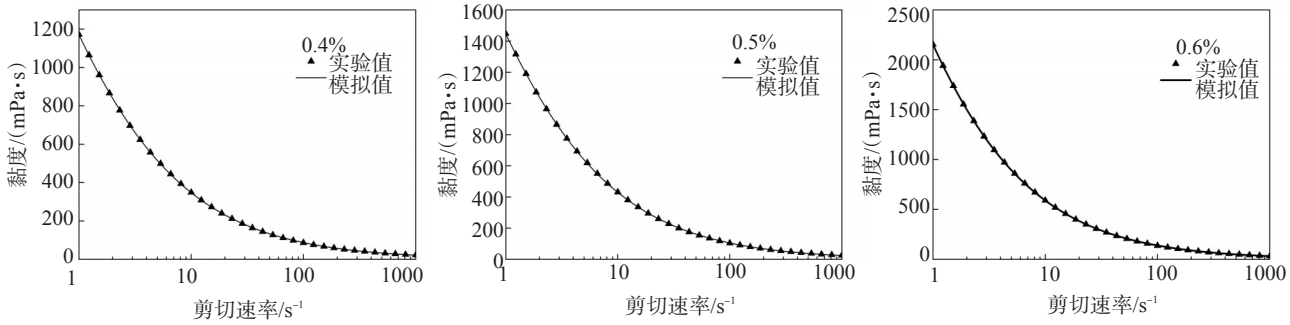

图3　不同质量分数的聚合物溶液的黏度随剪切速率变化

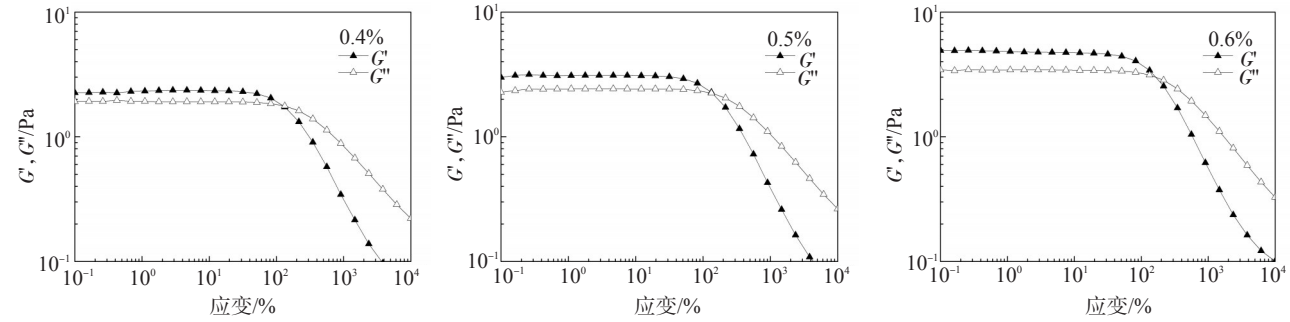

图4　不同质量分数的聚合物溶液的黏弹性

液均具有较宽的线性黏弹性区域，当应变扫描的频率小于100%时，弹性模量G'和黏性模量G''几乎保持不变，且G'占主导地位；当溶液所受应力增大时，G'和G''均下降，且G'下降幅度大于G''，溶液体现黏性特征。

2.2.4 聚合物交联凝胶的流变性能

聚合物交联凝胶体系的黏、弹性模量随着应变的变化如图5所示。当应变范围在0.1%～100%时，聚合物交联凝胶体系的黏、弹性模量基本保持不变，当应变逐渐增大时，弹性模量和黏性模量均相应下降，且该过程中聚合物交联凝胶的弹性模量始终大于黏性模量，始终表现为典型的凝胶特性。交联后的凝胶内部结构增强，抗应变能力增强。

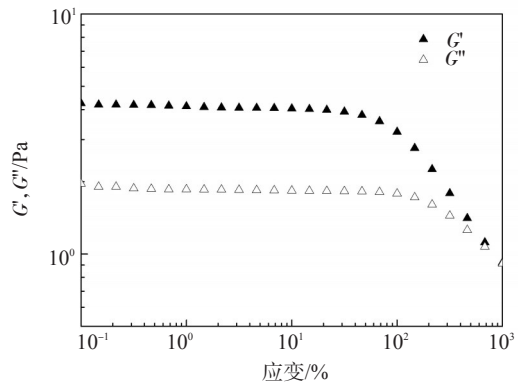

图5 聚合物交联凝胶体系的黏、弹性模量随应变的变化曲线

2.3 交联过程的流变动力学分析

2.3.1 交联剂浓度对交联过程的影响

不同交联比(100∶0.4～100∶0.6)下聚合物交联凝胶体系交联过程中溶液黏度随着剪切时间变化曲线如图6所示，聚合物质量分数为0.6%。随着交联剂用量的增大，交联后体系的平衡浓度增大；利用四参数剪切交联流变动力学方程[18](式2)对交联过程进行表征。

$$\frac{\eta(t)-\eta_{max}}{\eta_0-\eta_{max}}=\frac{1}{1+(kt)^p} \quad (2)$$

其中，$\eta(t)$—体系在t时刻交联时的黏度，mPa·s；η_0—交联初始黏度，mPa·s；η_{max}—交联平衡黏度，mPa·s；k—剪切交联过程结构变化速率常数，s^{-1}；t—剪切交联时间，s；p—黏度随剪切交联过程结构变化程度的相关系数。

四参数剪切交联流变动力学方程各参数见表2。由表2可知，参数η_0、η_{max}、k均随着交联剂浓度增大而增大。在一定范围内，交联剂用量增大，体系中锆离子数量增加，聚合物分子链的交联位点增加，交联反应加快，有利于交联凝胶的形成，且形成凝胶的黏度更高。

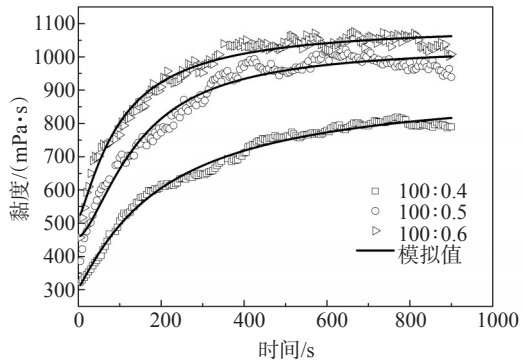

图6 不同交联比下聚合物交联凝胶体系交联过程黏度随时间的变化曲线

表2 不同交联比下四参数剪切交联流变动力学方程各参数

交联比	η_0/(mPa·s)	η_{max}/(mPa·s)	k/(s^{-1})	p	R
100∶0.4	297.25	911.27	0.0052	1.08	0.9928
100∶0.5	445.97	1039.77	0.0059	1.46	0.9820
100∶0.6	493.71	1102.16	0.0069	1.21	0.9830

2.3.2 剪切速率对交联过程的影响

在20℃、交联比100∶0.6、不同剪切速率(20、30、40 s^{-1})下，聚合物交联凝胶体系在交联过程黏度随时间变化见图7，聚合物质量分数为0.6%。由图7可知，随着剪切速率的增大，聚合物交联凝胶体系的平衡黏度不断下降。使用四参数剪切交联流变动力学方程[18](式2)对不同剪切速率下聚合物交联凝胶体系的交联流变动力学过程进行表征，模型各

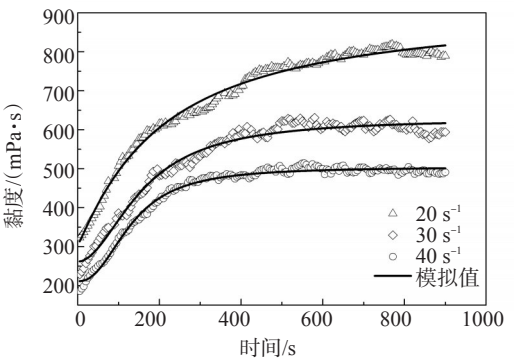

图7 不同剪切速率下聚合物交联凝胶体系交联过程黏度随时间的变化曲线

参数见表3。由表3可知,k随着剪切速率增大而增大,η_{max}随剪切速率增大而降低下降,这是由于剪切速率加快,分子间碰撞机会增大,使得结构变化速率常数k增大;剪切速率增大破坏了凝胶体系内部结构,使得η_{max}降低。

表3　不同剪切速率下四参数剪切交联流变动力学方程各参数

剪切速率/s^{-1}	η_0/(mPa·s)	η_{max}/(mPa·s)	k/(s^{-1})	p	R
20	303.7	917.4	0.0048	1.10	0.9941
30	261.6	629.0	0.0063	1.95	0.9880
40	211.2	504.2	0.0076	2.33	0.9948

2.3.3　温度对交联过程的影响

小振幅振荡流场中,不同温度下聚合物交联凝胶体系在交联过程黏、弹性模量随时间的变化见图8。

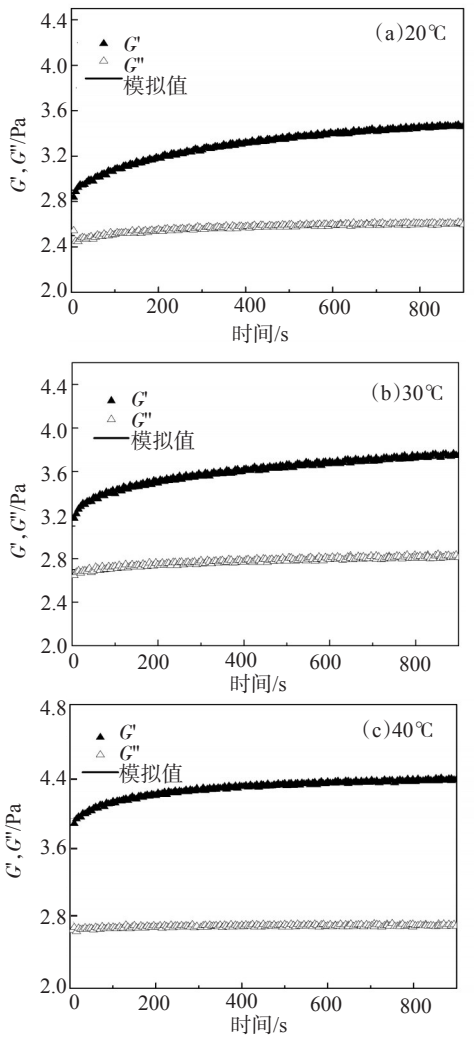

图8　不同温度下各体系黏弹性模量随时间变化曲线

由图8可知,随着交联时间的延长,体系的弹性模量不断增大,黏性模量基本保持不变。使用四参数振荡交联流变动力学方程对交联过程中的弹性模量随时间变化曲线进行描述[19]。

$$G'(t)-G'_{max}=\frac{G'_0-G_{max}}{1+(Kt)^a} \quad (3)$$

其中,$G'(t)$—体系在t时刻交联时的弹性模量,Pa;G'_0—交联初始时体系的弹性模量,Pa;G'_{max}—交联平衡后体系的弹性模量,Pa;K—振荡交联过程结构变化速率常数,s^{-1};t—振荡交联时间,s;a—弹性模量随着振荡交联过程结构变化程度的相关系数。模型各参数见表4。由表4可知,在一定温度范围内,升高温度,G'_0、G'_{max}、K增大,说明温度升高,加快了分子热运动,使得分子接触机会增多,交联速度加快,缩短了凝胶化时间。温度升高有利于交联凝胶的形成,G'_0、G'_{max}均增大,所形成的交联凝胶的弹性更强,内部结构更紧密。

表4　不同温度下四参数振荡交联流变动力学方程各参数

温度/℃	G'_0/Pa	G'_{max}/Pa	K/s^{-1}	a	R
20	2.83	3.92	0.0018	0.72	0.9982
30	3.18	4.06	0.0024	0.74	0.9955
40	3.67	4.35	0.0069	0.72	0.9952

3　结论

以α-甲基丙烯酸(MAA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、*N*,*N*-二甲基丙烯酰胺(DMAM)、*N*-乙烯基己内酰胺(NVCL)为反应单体制备的聚合物P(MAA/AMPS/DMAM/NVCL),增黏能力强,具有典型的黏弹性和剪切变稀性。Cross模型可表征其流动曲线变化;聚合物交联凝胶体系交联过程流变动力学可用四参数交联流变动力学方程进行描述,参数具有明确意义。本文研究可为新型聚合物稠化剂的制备以及聚合物压裂液的应用提供一定的流变学基础。

参考文献:

[1]　程兴生, 卢拥军, 管保山, 等. 中石油压裂液技术现状与未来发展[J]. 石油钻采工艺, 2014, 36(1):1-5.

[2] 张俊峰. 压裂液技术发展现状研究[J]. 化学工程与装备, 2017(9):274-275.
[3] GUO J C, ZHAO X, ZHU H Y, et al. Numerical simulation of interaction of hydraulic fracture and natural fracture based on the cohesive zone finite element method[J]. J Nat Gas Sci Eng, 2015, 25:180-188.
[4] ZHAO X, GUO J C, PENG H, et al. Synthesis and evaluation of a novel clean hydraulic fracturing fluid based on star-dendritic polymer[J]. J Nat Gas Sci Eng, 2017, 43:179-189.
[5] CHEN M J, SUN Y W, FU P C, et al. Surrogate-based optimization of hydraulic fracturing in pre-existing fracture networks[J]. Comput Geosci, 2013, 58(2):69-79.
[6] 潘一, 夏晨, 杨双春, 等. 耐高温水基压裂液研究进展[J]. 化工进展, 2019, 38(4):1913-1920.
[7] CHEN K, LV Y L, WANG D, et al. Preparation and structure properties relationship of high-temperature synthetic polymer-based fracturing fluid[J]. Chem Eng Oil Gas, 2011, 40(4):385-389.
[8] 李杨, 郭建春, 王世彬, 等. 低伤害压裂液研究现状及发展趋势[J]. 现代化工, 2018, 38(9):20-22.
[9] 陈效领, 李帅帅, 苏盈豪, 等. 一种油田压裂用耐高温聚合物增稠剂PAS-1研制[J]. 油田化学, 2016, 33(2):224-229.
[10] 薛俊杰, 朱卓岩, 欧阳坚, 等. 耐盐耐高温三元聚合物压裂液稠化剂的制备与性能评价[J]. 油田化学, 2018, 35(1):41-46.
[11] CAI B, XU Y, WANG X, et al. A new high temperature polymer fracturing fluid[J]. Earth Environ Sci, 2018, 186(4):1-7.
[12] LU Y, KANG W L, WU H R, et al. Comprehensive review of acrylamide-based polymer fracturing fluid polymer fracturing fluid[J]. Polym Mat Sci Eng, 2018, 34(12):156-162.
[13] 罗炎生, 方波, 卢拥军, 等. 耐高温压裂液研究进展[J]. 油田化学, 2018, 35(3):545-549.
[14] 张林, 沈一丁, 杨晓武, 等. 聚丙烯酰胺压裂液流变行为影响因素研究[J]. 精细化工, 2013, 30(11):1264-1268.
[15] 侯向前, 卢拥军, 方波, 等. 低碳烃无水压裂液交联流变动力学研究[J]. 油田化学, 2015, 32(1):28-33.
[16] 何良好.聚合物稠化剂制备及超高温压裂液体系流变性能研究[D]. 上海:华东理工大学, 2013.
[17] 方波. 化工流变学概论[M]. 北京:中国纺织出版社, 2010:136-142.
[18] 严芳芳, 方波, 卢拥军, 等. 有机锆交联AM/DMAM/AMPS三元聚合物流变动力学[J]. 化工学报, 2014, 65(11):4376-4382.
[19] 马明. 改性纤维素压裂液交联流变动力学研究[D]. 上海:华东理工大学, 2016.

Rheological Properties of P(MAA/AMPS/DMAM/NVCL) Thickener Solution and Its Crosslinking Process

ZHANG Xiaoqi[1], TANG Luxin[1], FANG Bo[1], LU Yongjun[2], QIU Xiaohui[2], ZHAI Wen[2]

(*1. Laboratory of Chemical Engineering Rheology, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, P R of China; 2. Research Institute of Petroleum Exploration and Development, PetroChina, Langfang, Hebei 065007, P R of China*)

Abstract: In order to obtain fracturing fluid with excellent performance, a new type of quaternary polymer thickener was prepared by aqueous solution polymerization using α-methacrylic acid (MAA), 2-acrylamide-2-methylpro panesulfonic acid (AMPS), *N*, *N*-dimethyl acrylamide (DMAM), *N*-vinylcaprolactam (NVCL) as raw materials. The rheological properties of solutions at different mass concentrations were also studied. The polymer fracturing liquid gel system was prepared by using the organic zirconium cross-linked quaternary polymer. The effects of cross-linking ratio, shear rate and temperature on the cross-linking process were investigated. The result showed that the polymer had a strong viscosity-increasing ability with obvious shear thinning, the viscosity of 0.6% polymer solution was 100 mPa·s at the temperature of 25℃ and at the sheer rate of 170 s^{-1}. The flow curve could be well fitted with the Cross model. The crosslinked gel synthesized by 0.6% thickener solution and crosslinker at a crosslinking ratio of 100∶0.6 had stronger viscoelastic properties. Moreover, the polymer cross-linking process could be well simulated by the four-parameter cross-linking rheokinetics equation, which provided a rheological research basis for the application of polymer fracturing fluid.

Keywords: *quaternary polymer*; *rheology*; *crosslinked gel*; *fracturing fluid*; *cross-linking rheokinetics*