http://pmse.scu.edu.cn

反相乳液聚合法制备耐温抗盐疏水缔合聚合物及其流变性能

陈姗姗[1]，赖小娟[1,5]，邸一梁[2]，吴泽昆[3]，李海斌[4]，王 磊[1,5]，文 新[1]

(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. 苏里格气田开发分公司，陕西 西安 710021；3. 中国石油长庆油田分公司西安长庆化工集团井下助剂公司，陕西 西安 710021；4. 西安万德能源化学股份有限公司，陕西 西安，710075；5. 陕西农产品加工技术研究院，陕西 西安 710021)

摘要：为了解决传统的压裂液在高温高盐度环境下降解、失效、盐结晶、盐沉积等导致压裂液性能下降的问题，文中以丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、疏水单体烯丙基聚乙二醇(APEG)为分子骨架，通过反相乳液聚合法制备了一种缔合型黏弹聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)。通过红外光谱、核磁共振、扫描电镜及激光粒度分析仪对聚合物的结构形貌进行了表征，并对其流变性能、触变性能和黏弹性进行了评价。结果表明，聚合物溶液为黏弹性流体，在160 ℃，质量分数0.8%的聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液表现出良好的耐温性能。在140 ℃，170 s^{-1}条件下聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)在20 g/L的NaCl溶液及$CaCl_2$溶液中剪切1 h后黏度分别为64.88 mPa·s和56.77 mPa·s；随聚合物浓度增加，疏水性基团的分子间缔合效率和溶液的表观黏度均增加；聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)具有良好的触变性、耐盐性及耐温耐剪切性能。该疏水缔合聚合物在非常规油气资源的开发利用方面展现出良好的应用前景。

关键词：反相乳液聚合；疏水缔合；黏弹性；流变性能；耐盐；耐温耐剪切

中图分类号：TQ317 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2025)04-0034-10

非常规资源如页岩油/致密油，是目前世界上最重要的能源资源之一[1]。由于页岩储层的低渗透性，在传统生产中通常需要诸如水平井分段大排量压裂和水力压裂的处理[2,3]。非常规油气藏与常规油气藏的开发有很大的不同，在非常规油气藏压裂中通常需要具有高渗透率和长长度的裂缝[4~6]。水力压裂作为油气资源开发不可或缺的技术，在过去的几十年里做出了巨大的贡献，特别是为非常规油气资源的开发[7]。其中，聚丙烯酰胺(PAM)被广泛应用于聚合物压裂体系中[8,9]。然而，在恶劣的储层环境中，矿物盐离子的温度和浓度急剧增加。因此，电荷屏蔽效应和离子与疏水缔合水溶性聚合物之间的交联作用同时发生，且在高盐度盐水和高温条件下会发生酸化[10~12]，当温度超过70 ℃时，酰氨基容易发生水解导致聚合物黏度急剧下降，这将限制PAM的应用。为了解决这些问题，近年来许多研究者通过引入功能单体的方法来提高疏水缔合聚合物在油气田开发中的抗盐性和耐温性[13~15]。

程长坤等[16]以丙烯酰胺、丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺、2-丙烯酰胺-十八烷基磺酸钠为单体、氨水为中和剂，通过反相乳液聚合制备了一种高浓乳液型多效变黏滑溜水稠化剂MHVFRs。质量分数0.35%的聚合物溶液在100 ℃剪切2 h后黏度能够保持在30 mPa·s以上，质量分数0.75%高黏滑溜水在100 ℃剪切2 h后黏度能够保持在65 mPa·s以上，但聚合物并未表现出良好的耐温性能。Ma等[17]以丙烯酰胺、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵和PMB-16为单体，通过自由基共聚合成了三元疏水缔合聚合

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0235
收稿日期：2024-04-25
基金项目：秦创原“科学家+工程师”团队建设项目(2024QCY-KXJ-052)；陕西省重点研发计划项目(2024GX - YBXM - 393)；陕西省教育厅产业化项目(23JC008)
通讯联系人：赖小娟，主要从事油田化学品的制备与研究，E-mail: 3578466@163.com

物(PADM)。在25 ℃,170 s^{-1}的剪切速率下,质量分数0.5%PADM水溶液在质量分数0.25%的$CaCl_2$溶液和质量分数0.6%的NaCl溶液中的表观黏度分别为37.0 mPa·s和34.0 mPa·s,聚合物的耐盐性能仍显不足。周新超[18]以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、疏水单体丙烯酸十八酯为反应单体,采用反相乳液聚合的方法制备了一种疏水缔合聚丙烯酰胺增稠剂。质量分数2%的聚合物溶液在30 ℃,60 ℃和90 ℃剪切一段时间以后,黏度分别可达171 mPa·s,165 mPa·s和140 mPa·s。10 g/L和20 g/L的聚合物溶液抗温180 ℃最终黏度均高于50 mPa·s,表明该体系具有良好的抗温抗剪切能力,但解决聚合物耐盐问题时只能通过调整聚合物的添加量来保证其黏度,这将使成本大大增加。

为解决以上问题,在未加交联剂、低成本的前提下制备具有优异耐温耐盐性能的聚合物,本文通过引入疏水单体烯丙基聚乙二醇(APEG),以丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)为分子骨架,采用反相乳液聚合法制备了一种在盐溶液中具有强疏水缔合网络结构的聚合物乳液P(AM/AA/AMPS/APEG),实现了低弹性高黏度的流变行为。通过FT-IR、^{1}H-NMR、SEM及激光粒度分析仪对聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)的结构形貌进行了表征,并对其耐温耐盐性能进行了分析。该疏水缔合聚合物有望在非常规油气资源的开发利用方面展现良好的应用前景。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

丙烯酰胺、丙烯酸、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸:均为分析级,山东瑞海米山化工有限公司;白油:工业级,浙江正信石油科技有限公司;Span-60,Tween-60:分析级,江苏安乙化工有限公司;四氢呋喃:分析纯,前衍化学科技(武汉)有限公司;烯丙基氯:分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;聚环氧乙烷:分析纯,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司;硫酸镁:分析纯,山东九重化工有限公司;NP-10:分析纯,上海吉至生化科技有限公司;过硫酸铵、亚硫酸氢钠、丙酮、溴化钾:均为分析纯,山东轩海化工有限公司;无水乙醇、无水氯化钙、氢氧化钠、氯化钠:均为分析纯,天津市天力化学试剂有限公司。

BT-9300S激光粒度分布仪:丹东百特仪器有限公司;ZNN-D6六速旋转黏度计:青岛恒泰达机电设备有限公司;Nicolet Summit傅里叶变换红外光谱仪:赛默飞世尔科技(中国)有限公司;AvanceCore核磁共振波谱仪:瑞士布鲁克公司;场发射扫描电镜SEM5000:国仪量子技术(合肥)股份有限公司;LGJ-12真空冷冻干燥剂:上海巴玖实业有限公司;JBD-3000L制氮机:四川聚联成机械有限公司;Discovery HR 30混合型流变仪:美国TA instruments;XGJ-S数显高速搅拌机:上海越众仪器设备有限公司等。

1.2　疏水单体烯丙基聚乙二醇的制备

首先将(4.0 g,0.1 mol) NaOH和四氢呋喃加入到100 mL的三口圆底烧瓶中,在50~55 ℃快速搅拌,将7.6 g烯丙基氯和40 g聚环氧乙烷逐滴滴加到反应混合物中。滴加完毕后,在50~55 ℃继续搅拌反应混合物6 h。用硫酸镁干燥得到粗产品,过滤后蒸馏出溶剂,通过柱层析纯化残留物,最终产率93%。制备反应式如Fig.1所示。

1.3　反相乳液聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)的合成

单体质量分数为37.8%,称取240 g AM、135 g AA、30 g AMPS及6 g疏水单体烯丙基聚乙二醇于1000 mL烧杯中,加入质量分数1.5%的过硫酸铵溶液及300 g蒸馏水充分搅拌,使得单体充分溶解,用100 mL质量分数45%的NaOH水溶液调节pH至6.5~7.5。称取240 g白油及34 g乳化剂,其中乳化剂的质量比m(Span-60):m(Tween60)=4:1,充分搅拌后与水相溶液混合,高速搅拌后得到预乳化油包水乳液。将预乳液倒入四口烧瓶中,通N_2除氧60 min,随后缓慢并匀速地滴加质量分数1%的亚硫酸氢钠溶液引发自由基聚合反应,控制反应温度至38~40 ℃,反应3~4 h,冷却后加入适量的转相剂NP-10,得到新型聚合物稠化剂。合成反应方程式如Fig.2所示。

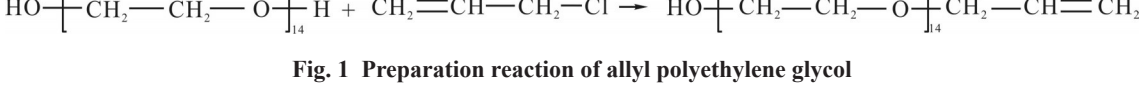


Fig. 1　Preparation reaction of allyl polyethylene glycol

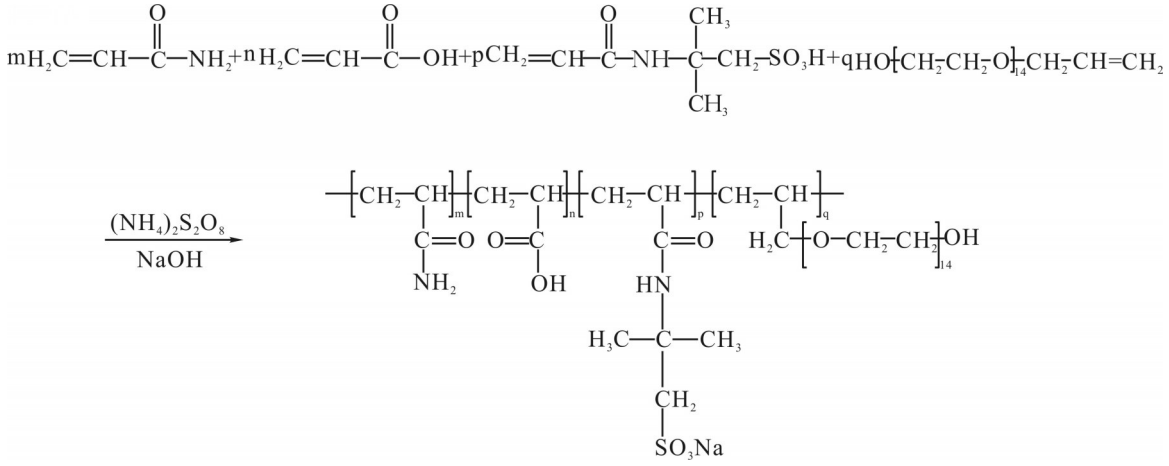


Fig. 2 Synthesis reaction equation of polymer P(AM/AA/AMPS/APEG)

1.4 测试与表征

1.4.1 FT-IR分析：使用无水乙醇将聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)乳液反复洗涤数次后，抽滤、烘干，研磨至粉末状，即P(AM/AA/AMPS/APEG)粉末。采用KBr压片法对聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)进行红外光谱表征。

1.4.2 ^{1}H-NMR分析：将聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)加入无水乙醇中，不断搅拌、破乳、干燥、粉碎。以氧化氘为溶剂，采用核磁共振氢谱法对聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)粉末成分结构进行分析。

1.4.3 粒径测试：将聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)乳液加入去离子水溶液中进行超声分散，然后使用激光粒度分布仪对聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)的粒径进行分析。

1.4.4 形貌表征：将合成好的乳液充分洗涤、干燥后得到的聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)粉末，配制成质量分数0.2%的聚合物水溶液，经液氮冷冻后，在室温于真空环境中干燥。后用扫描电镜(SEM)对聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)进行显微分析，观察样品的微观形貌及结构特征。

1.4.5 流变性能测试：使用旋转流变仪，以170 s^{-1}的剪切速率，在160 ℃，对质量分数为0.6%的聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液进行耐温性能测试；在120 ℃，140 ℃进行耐剪切性能测试；配置质量分数0.3%的聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)水溶液，设定频率为1 Hz，0.1~10 Pa的应力扫描范围，以及设定应力为1 Pa，0.1~10 Hz的频率扫描范围，在30 ℃对聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)进行黏弹性能测试。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR分析

分别对疏水单体APEG及聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)进行红外光谱分析，结果如Fig.3所示。

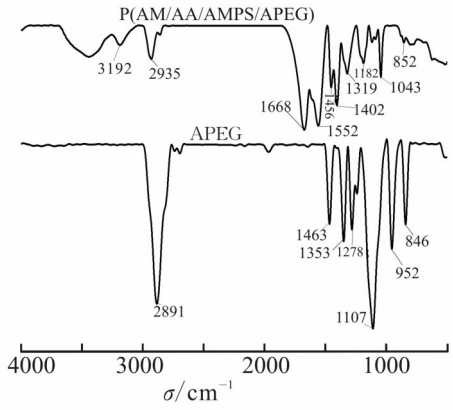


Fig. 3 FT-IR spectra of P(AM/AA/AMPS/APEG)

分析聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)的红外光谱图可知，3192 cm^{-1}处出现了酰胺基中N—H键和羧基中O—H键的伸缩振动峰；2935 cm^{-1}处出现了饱和C—H键的伸缩振动峰；1668 cm^{-1}处出现的是羰基—C=O—的伸缩振动峰；1552 cm^{-1}处出现的是酰胺基中伯胺N—H键的弯曲振动峰，1329 cm^{-1}处出现了磺酸基的伸缩振动峰；1182 cm^{-1}处出现的是功能单体APEG和P(AM/AA/AMPS/APEG)均存在的—C—O—C—键的弯曲振动峰。因此表明，功能单体成功引入聚合反应中，得到的聚合物分子结构与设计结构一致。

2.2 ^{1}H-NMR分析

采用核磁共振波谱仪对聚合物P(AM/AA/

AMPS/APEG)进行分析,谱图如Fig.4所示。

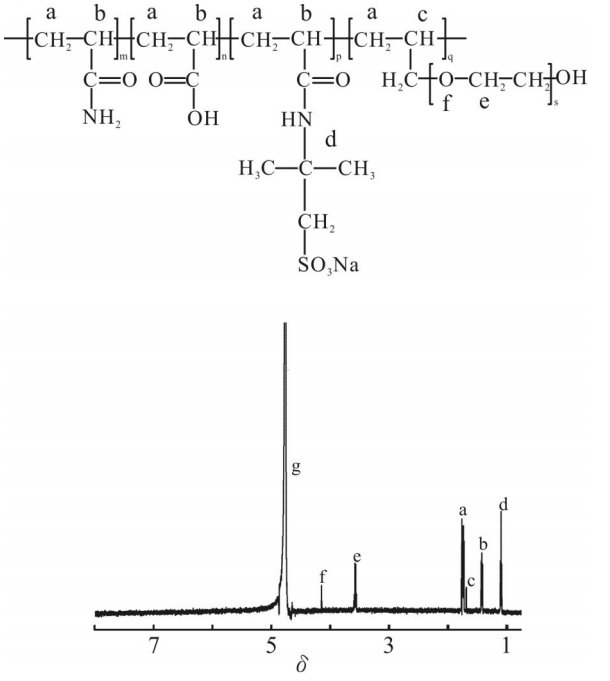


Fig. 4 ^{1}H-NMR spectrum of P(AM/AA/AMPS/APEG)

由Fig.4可知,δ4.78(g)为氧化氘的溶剂峰;δ1.11(d)为侧链—$(CH_3)_2CCH_2$—中—CH_3—的质子峰;δ3.58(e)为AMPS中—CH_2SO_3—基团的亚甲基质子吸收峰;δ4.15(f)为单体APEG侧链重复单元—OCH_2CH_2—中—CH_2—的质子峰;δ1.71(c)为APEG中—CH_2—CH—中—CH—的质子峰;δ1.73(a)为聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)主链上重复单元—CH_2—CH—中—CH_2—的质子峰;δ1.43(b)为聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)主链上重复单元—CH_2—CH—中—CH—的质子峰。结果表明,单体APEG参与了聚合反应,所得聚合物分子结构与设计一致。

2.3　粒径分布分析

使用激光粒度分布仪对聚合反应前后的乳液进行粒径分析,粒径分布对比图如Fig.5所示。根据Fig.5分析得出,聚合反应前预乳化溶液中粒径分布不均匀,且相对聚合反应完成后的乳液粒径偏大。聚合反应完成后的油包水乳液P(AM/AA/AMPS/APEG)的平均粒径分布集中且均匀,聚合反应前乳液粒径*D*50为13.60 μm,聚合反应完成后粒径*D*50为7.129 μm。在预乳化过程中乳化剂会在油水界面形成表面活性膜,将功能单体包裹,从而形成油包水

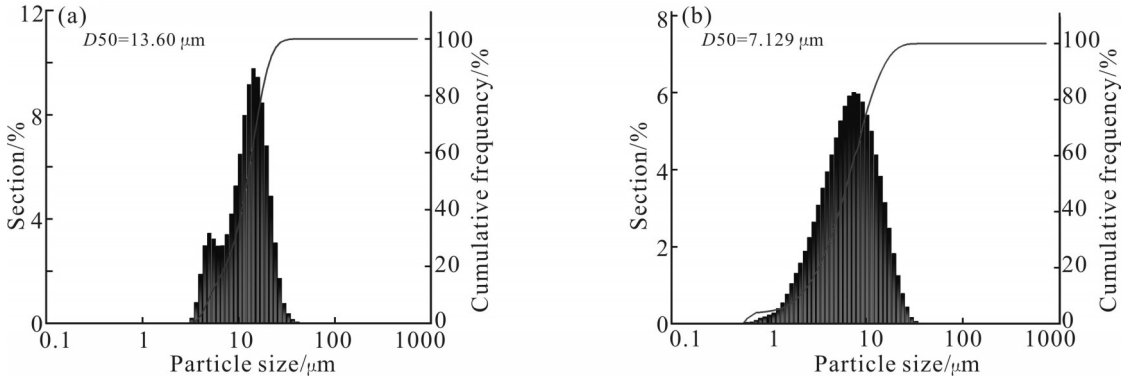


Fig. 5 Comparison of particle size distribution of emulsion (a) before and (b) after polymerization reaction

型液滴,通过搅拌作用,引发剂分解形成的自由基进入增溶胶束内,将聚合单体引发反应,形成稳定的结构使粒径分布均匀且集中。

2.4　临界缔合浓度测试

Fig.6是聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)质量分数对表观黏度的影响。

Fig.6显示了黏度对聚合物浓度的曲线,聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液的表观黏度与质量分数呈正比。在低浓度阶段,聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液的表观黏度匀速且缓慢增长,随着聚合物质量分数的增加,当达到某一特定值时,表观黏度急剧增大。该点(*K*)为聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)的临界缔合浓度,当聚合物浓度低于*K*值时,溶液中的聚合物大分子较少,从而诱导形成较少的分子内缔合微区,其由聚合物溶液的疏水基团之间的疏水相互作用形成。当聚合物浓度大于*K*值时,分子间缠结和分子间缔合变强,从而在水溶液中诱导形成多层空间网络结构,并提高了溶液中网络结构的密度,因此,当聚合物浓度超过*K*值时,聚合物溶液的黏度显著增加。

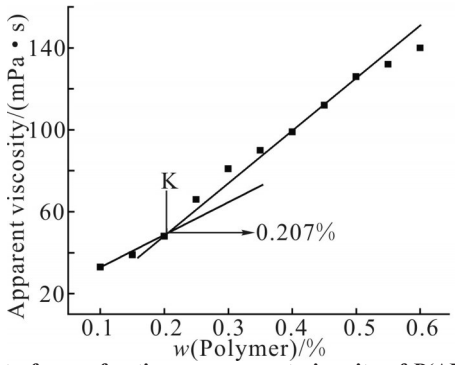


Fig. 6 Effect of mass fraction on apparent viscosity of P(AM/AA/AMPS/APEG) solution

2.5 SEM分析

Fig.7为聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)在清水及10 g/L盐水中的SEM图。

从Fig.7(a, b)可以看出，聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)在水溶液中的分子链相互交织形成紧密的空间网络结构，这是由于聚合物中含羟基的聚乙二醇存在疏水缔合作用，使得聚合物形成分子间缔合。根据Fig.7(c, d)及Fig.8分析可知，聚合物中的大量磺酸基团可以与金属盐离子形成缔合，大量盐离子的加入使原来的氢键难以形成，但增加了流体

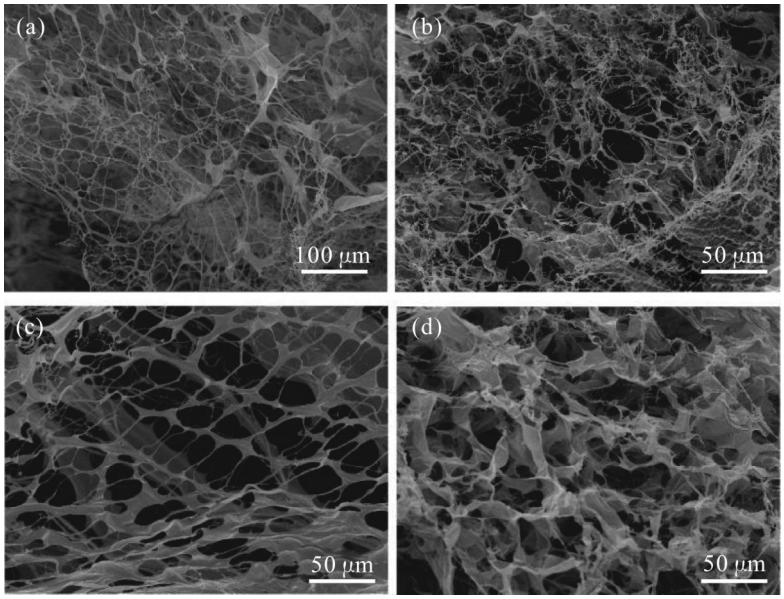


Fig. 7 SEM image of P(AM/AA/AMPS/APEG): (a, b) water; (c) 10 g/L NaCl; (d) 10 g/L $CaCl_2$

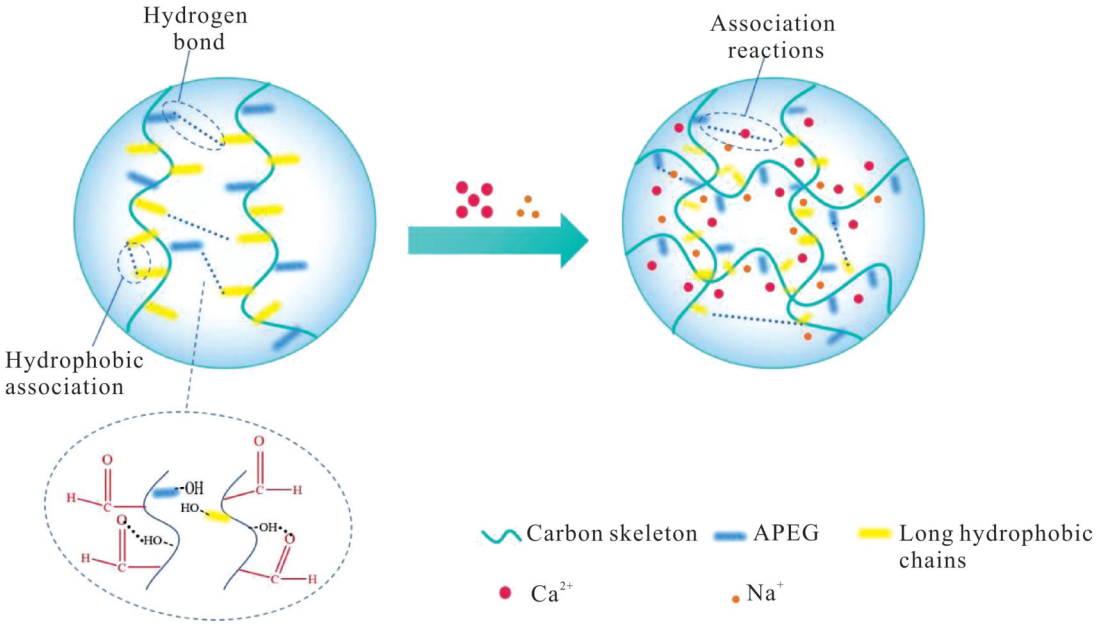


Fig. 8 Salt tolerance mechanism of P(AM/AA/AMPS/APEG)

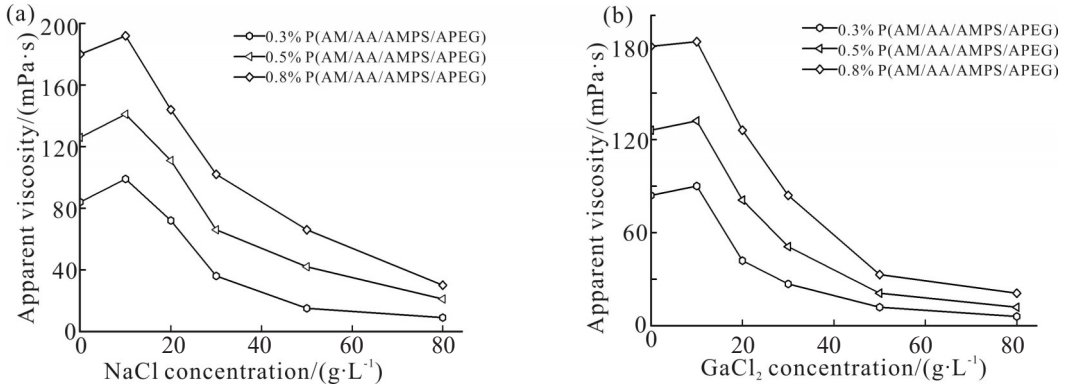


Fig. 9 Relationship between the apparent viscosity of the polymer with different concentrations and concentration of (a) NaCl solution and (b) $CaCl_2$ solution

力学体积；从Fig.8还可以看出，聚合物表面具有疏水层，使其对水具有排斥性；在高盐环境中，聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)的疏水基团或侧链可以与水分子形成疏水缔合，减少了盐离子与水分子的接触。这些均使聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)具有优异的耐盐性能。

2.6　耐盐性能分析

Fig.9表示质量分数分别为0.3%，0.5%和0.8%的聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)在不同含量的NaCl溶液和$CaCl_2$溶液中聚合物表观黏度的变化。

Fig.9研究了一价盐和二价盐对乳液表观黏度的影响。随着NaCl浓度的增加，聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液的黏度逐渐降低，最终趋于平稳。当盐溶液浓度增加到10 g/L时，聚合物黏度显著增大，这是由于乳液中含有大量的磺酸基团和羧酸基团，使得其能够在高盐浓度下迅速起黏且具有高黏度，这些基团可以通过氢键和静电相互作用形成网络结构，并能与金属阳离子连续缔合和离子交换，最终形成稳定的结构，从而导致乳液的表观黏度增大。当二价盐的浓度较低时，盐的增稠作用导致溶液的黏度上升，使乳化剂在油水界面无效，乳液不稳定，表观黏度下降。

2.7　耐温性能分析

分别在清水、20 g/L NaCl和$CaCl_2$溶液中配制质量分数为0.6%的P(AM/AA/AMPS/APEG)聚合物溶液，设置升温速率为0.1 ℃/s，升温范围为30~160 ℃，剪切速率为170 s^{-1}，测试结果如Fig.10所示。

分析Fig.10可知，随着剪切温度的增加，P(AM/AA/AMPS/APEG)聚合物溶液的黏度持续下降。在温度升至160 ℃过程中，剪切60 min后的黏度分别为63.52 mPa·s，45.06 mPa·s和32.07 mPa·s。在较低温度时，分子间相互作用较强，导致聚合物分子排列有序，形成较为紧密的结构，从而增加了黏度。然而，随着温度升高，分子间相互作用减弱，聚合物分子排列变得松散，导致黏度降低。而盐水中的Na^+及Ca^{2+}可以与聚合物分子发生相互作用，盐离子的存在增强了离子与聚合物分子链中羟基之间的相互作用，从而使最终黏度保持稳定。Pu[19]等以自制的β-环糊精功能化疏水缔合聚合物HMPAM和黏弹性表面活性剂VES为主要成分，研制的一种新型压裂液（NAF）在118 ℃的清水中连续剪切120 min后，0.6%的聚合物溶液表观黏度保持值仅为58.8 mPa·s，相同浓度而温度更高的条件下，聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)表现出更优异的耐温性能。

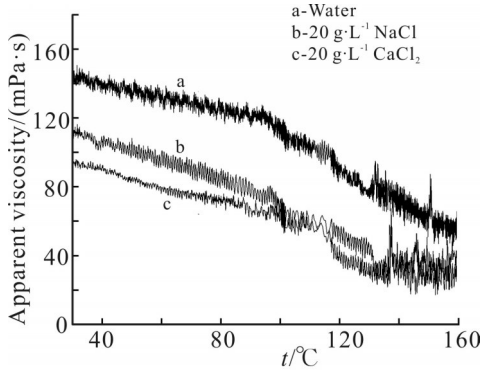


Fig. 10 Test results of P(AM/AA/AMPS/APEG) temperature resistance:
a: water; b: 20 g/L NaCl; c: 20 g/L $CaCl_2$

2.8　耐剪切性能分析

配制质量分数分别为0.6%和0.8%的P(AM/AA/AMPS/APEG)聚合物水溶液，对其进行耐温耐剪切

测试，结果如Fig.11和Fig.12所示。再对质量分数为0.8%的P(AM/AA/AMPS/APEG)聚合物分别在NaCl和$CaCl_2$介质中进行120 ℃和140 ℃的耐温耐剪切测试，结果如Fig.13和Fig.14所示。

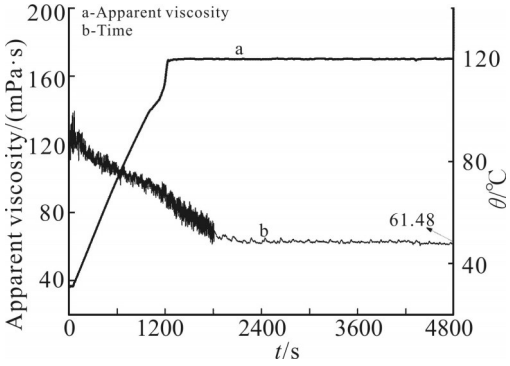


Fig. 11 Temperature and shear resistance curves of 0.6% P(AM/AA/AMPS/APEG)

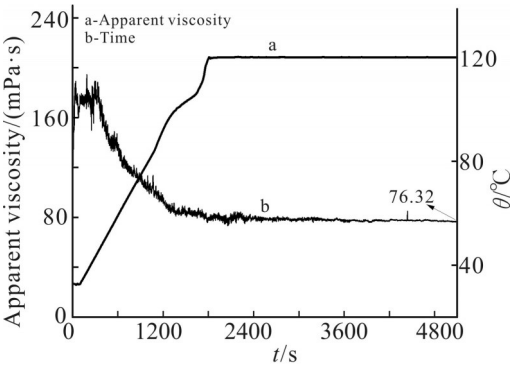


Fig. 12 Temperature and shear resistance curves of 0.8% P(AM/AA/AMPS/APEG)

分析Fig.11可知，当0.6% P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液在120 ℃进行剪切性能测试时，聚合物溶液的黏度随着温度的升高和剪切时间的延长不断降低。剪切60 min后，酸溶液的残余黏度为61.48 mPa·s；在温度上升过程中，P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液的黏度存在增大的现象。这种现象归因于温度升高时聚合物溶液分子链中的缔合作用，具体表现在溶液黏度增加。根据Fig.12可知，在120 ℃，0.8% P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液剪切60 min后，聚合物溶液的黏度为76.32 mPa·s。从图中可以看出，0.6%与0.8%的P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液黏度变化规律基本相同，溶液黏度稍有增加后逐渐减小。

如图所示，0.8%的聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)在20 g/L的NaCl溶液中剪切1 h后黏度变化为72.11 mPa·s和64.88 mPa·s；在20 g/L的$CaCl_2$溶液中剪切1 h后黏度变化为65.85 mPa·s和56.77 mPa·s。表明APEG单体的引入显著提高了聚合物的耐温性。烯丙基团的存在增加了分子间的线性纠缠，导致了分子链纠缠，从而形成更密集的空间网络结构。因此，在聚合物中引入的烯丙基聚乙二醇有利于通过线性缠结和疏水缔合形成复杂的空间网络，有助于增加聚合物溶液的黏度。更重要的是，在高聚合物浓度下，空间网络结构的增加更有利于形成动态交联的分子间线性缠结和疏水缔合结构，从而获得大规模的超分子结构和更好的耐温抗剪切性能。

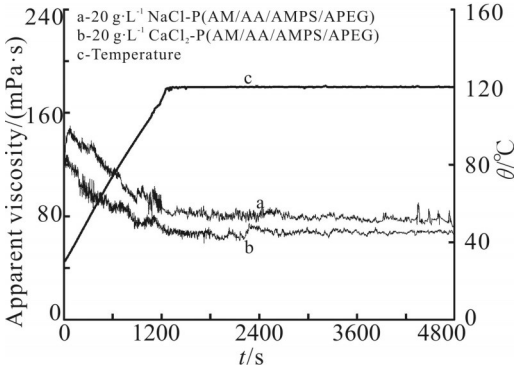


Fig. 13 Temperature resistance (120 ℃) shear resistance curves of 0.8% polymer at the salt concentration of 20 g/L

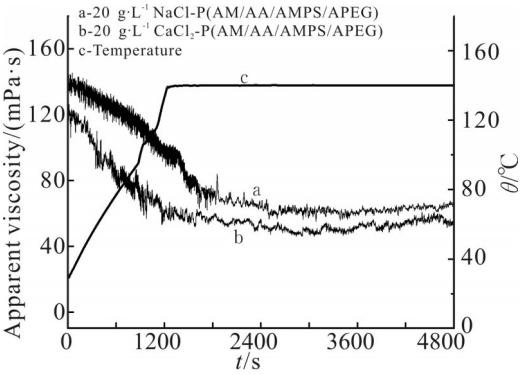


Fig. 14 Temperature resistance (140 ℃) shear resistance curve of 0.8% polymer at the salt concentration of 20 g/L

2.9 P(AM/AA/AMPS/APEG)聚合物的触变性能

测试质量分数为0.3%，0.5%和0.7%的聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)水溶液的触变性能，测试结果如Fig.15所示。

聚合物的触变性是指当物体受到外力作用时，其微观结构发生变化，稠度下降，当外界作用消失时，一致性恢复[20]。闭合环面积越大，聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液的触变性越好。聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)的触变性如Fig.15所示。随着剪

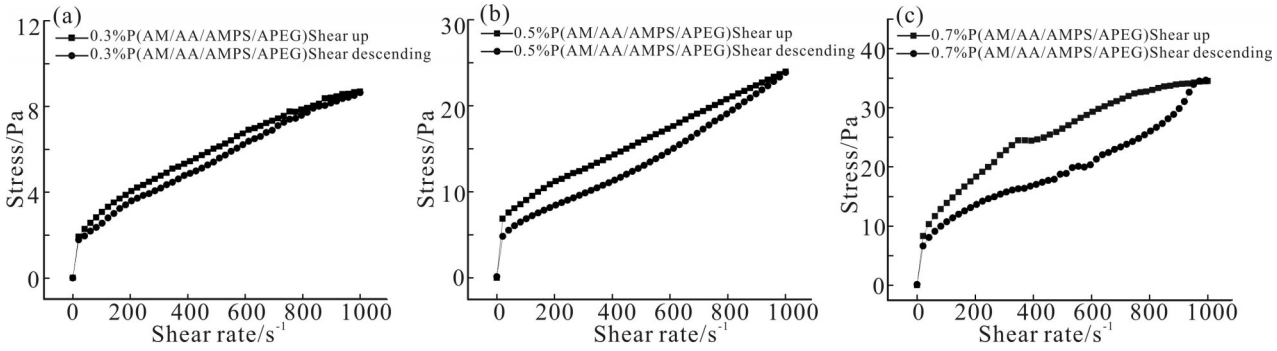


Fig. 15 Test results of thixotropic properties of P(AM/AA/AMPS/APEG)
(a): 0.3%; (b): 0.5%; (c): 0.7%

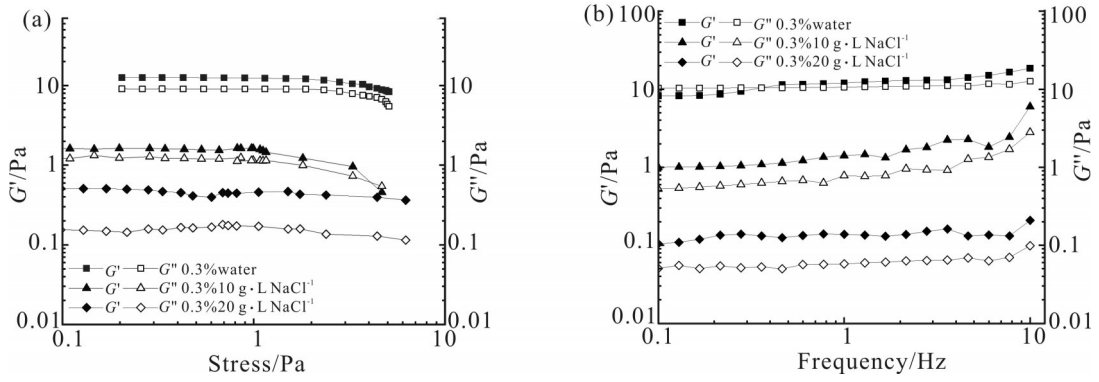


Fig. 16 (a) Frequency and (b) stress scans of 0.3% polymer P(AM/AA/AMPS/APEG) in sodium chloride solution

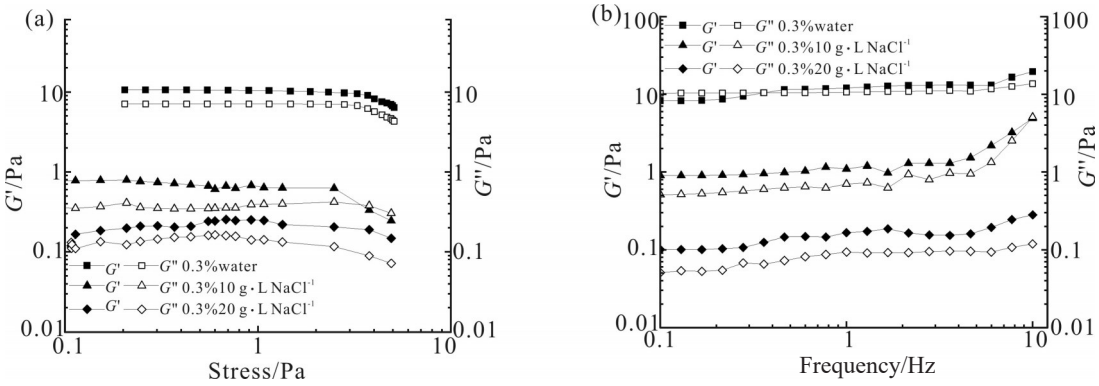


Fig. 17 (a) Frequency and (b) stress scans of 0.3% P(AM/AA/AMPS/APEG) in calcium chloride solution

切速率的增加,聚合物溶液中的剪切应力逐渐增加,三维物理交联网络结构被可逆破坏,聚合物分子随机取向,导致黏度下降,随着剪切速率的降低,聚合物分子三维物理交联网络结构重组,导致黏度恢复。通过比较不同浓度下聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液的触变环,发现高浓度的聚合物溶液需要的剪切应力越大,0.3%,0.5%及0.7% P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液的最大剪切应力分别为8.685 Pa,23.97 Pa和34.54 Pa。说明破坏高浓度溶液所需的能量比低浓度溶液所需的能量大,缔合作用增强的条件下可使聚合物表现出更好的触变性,不仅能增强刚性疏水缔合和线性缠结的协同作用,还能增强聚合物空间网络结构的紧密性。

2.10　聚合物的黏弹性变化规律分析

Fig.16 和 Fig.17 为聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)在清水和盐水介质中储能/弹性模量(*G′*)和耗能/黏性模量(*G″*)随频率和应力的变化曲线。聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液的质量分数为

0.3%，盐水介质为10 g/L NaCl及$CaCl_2$溶液、20 g/L NaCl及$CaCl_2$溶液。

聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)是一种黏弹性流体，G'和G''的大小分别反映了聚合物的弹性和黏性。结果表明，聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液在盐水溶液中$G'>G''$，反映了溶液的弹性行为。且随着盐水浓度的增加，聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)溶液展现出更优越的黏弹性能。在清水条件下，随着频率的增加，聚合物溶液的G'超过G''，弹性性质起主导作用。在低频下，聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)分子链变卷曲，分子内疏水作用占主导地位。在高频下，分子链被拉伸，分子间疏水作用增强。因此，G'迅速增加。

3 结论

将含有烯丙基结构的疏水单体烯丙基聚乙二醇引入到反相乳液聚合中，制备了一种疏水缔合聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)，经FT-IR和^{1}H-MNR表征，功能单体APEG成功引入聚合反应中；SEM观察到聚合物P(AM/AA/AMPS/APEG)在盐水中仍具有密集而完整的空间网络结构。

耐温耐剪切性能测试结果表明，在120 ℃，170 s^{-1}下，质量分数0.6%聚合物水溶液的黏度最终保持在61.48 mPa·s，质量分数0.8%聚合物水溶液黏度保持在66.32 mPa·s，在120 ℃和140 ℃，质量分数0.8%聚合物盐溶液的黏度均大于56 mPa·s。且触变性能测试结果表明，聚合物黏度具有良好的剪切恢复性能。

该疏水缔合聚合物在未加交联剂，高温或者高浓度盐溶液中仍能表现出优异的黏弹性、耐温、耐盐及耐剪切性能，在控制成本的同时保证效能，在非常规油气资源的开发利用方面展现良好的应用前景。

参考文献：

[1] Shi J, Wu Z, Deng Q, *et al*. Synthesis of hydrophobically associating polymer: temperature resistance and salt tolerance properties[J]. Polymer Bulletin, 2021, 79: 1-11.

[2] Baruah A, Shekhawat S D, Pathak K A, *et al*. Experimental investigation of rheological properties in zwitterionic- anionic mixed-surfactant based fracturing fluids[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2016, 146: 340-349.

[3] Meiling F, Lei W, Jing L, *et al*. Preparation of supramolecular viscoelastic polymers with shear, temperature, and salt resistance/sensitivity by amphiphilic functional monomer modification[J]. Polymer Testing,2022,116: 107799

[4] Guo J C, Li Y, Wang S B. Adsorption damage and control measures of slick- water fracturing fluid in shale reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45: 336-342.

[5] Song Z, Liu L, Hou J, *et al*. Effect of polymer on gas flow behavior in microfractures of unconventional gas reservoirs[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering,2015,2326-32.

[6] Zhang L, Zhou F, Feng W, *et al*. Experimental study on plugging behavior of degradable fibers and particulates within acid-etched fracture[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2020, 185: 106455.

[7] Yun J, Xinbin Y, Qi L, *et al*. In-depth analyses of posthydraulic fracturing processes in unconventional tight reservoirs[J]. Journal of Porous Media, 2022, 26: 1-18.

[8] Zhao T H, Xing J, Dong Z, *et al*. Synthesis of polyacrylamide with superb salt- thickening performance[J]. Industrial Engineering Chemistry Research, 2015, 54: 10568-10574.

[9] Lai X J, Liu G R, Liu Y, *et al*. Preparation and viscoelasticity of novel hydrophobic associating polymer with salt stimulation responsiveness by functional monomer modification for fracturing fluids[J]. Colloid and Polymer Science, 2023, 301: 1271-1283.

[10] Fan M L, Lai X J, Li J, *et al*. Rheological properties and ultra-high salt resistance of novel hydrophobically associating copolymers for fracturing fluids[J]. Polymer Bulletin, 2022, 80: 8725-8743.

[11] Wever D, Picchioni F, Broekhuis A. Polymers for enhanced oil recovery: a paradigm for structure – property relationship in aqueous solution[J]. Progress in Polymer Science, 2011, 36: 1558-1628.

[12] Du Y Z, Zhu Y W, Ji Y F, *et al*. Effect of salt-resistant monomers on viscosity of modified polymers based on the hydrolyzed polyacrylamide (HPAM): a molecular dynamics study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 325: 115161-.

[13] Shi S L, Sun J S, Lv K H, *et al*. Preparation and performance evaluation of a variable viscosity friction reducer suspension with high salt tolerance and low damage[J]. Energy & Fuels, 2023, 37: 993-1005.

[14] Du A Q, Mao J C, Zhang H, *et al*. A novel hydrophobically associating polymer based on Twin-tailed amphiphilic monomer: experimental study and molecular dynamics simulation [J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 341: 117293.

[15] Yang H B, Zhang H W, Zheng W G, *et al*. Research on synthesis

and salt thickening behavior of a binary copolymer amphiphilic polymer[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2021, 204: 108713.

[16] 程长坤, 张成娟, 赵文凯, 等. 多效变黏滑溜水稠化剂制备与性能评价[J]. 精细石油化工, 2023, 40(3):12-17.
Cheng C K, Zhang C J, Zhao W K, *et al*. Preparation and evaluation of a multifunctional variable viscosity slick- water thickener for fracturing[J]. Speciality Petrochemicals, 2023, 40 (3): 12-17.

[17] Ma X P, Mu H L, Hu Y Y, *et al*. Synthesis and properties of hydrophobically associating polymer fracturing fluid[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 626: 127013.

[18] 周新超. 疏水缔合聚丙烯酰胺增稠剂的反相乳液制备与性能研究[D]. 石家庄: 河北科技大学,2022.
Zhou X C. Preparation and properties of hydrophobic associating polyacrylamide thickener by inverse emulsion polymerization [D]. Shijiazhuang: Hebei University of Science and Technology, 2022.

[19] Pu W, Du D, Liu R. Preparation and evaluation of supramolecular fracturing fluid of hydrophobically associative polymer and viscoelastic surfactant[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2018, 167: 568-576.

[20] Rosentrater K A, Flores R A. Physical and rheological properties of slaughterhouse swine blood and blood components[J]. Transactions of the ASAE, 1997, 40: 683-689.

Preparation of Heat-Resistant and Salt-Resistant Hydrophobically Associating Polymer by Inverse Emulsion Polymerization and Its Rheological Properties

Shanshan Chen[1], Xiaojuan Lai[1,5], Yiliang Di[2], Zekun Wu[3], Haibin Li[4], Lei Wang[1,5], Xin Wen[1]

(*1.Key Laboratory of Chemistry and Technology of Light Chemical Additives, Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Sulige Gas Field Development Company, Xi'an 710021, China; 3. Xi'an Changqing Chemical Group Downhole Additives Company, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710021, China; 4. Xi'an Wonder Energy Chemical Co., Ltd, Xi'an 710075, China; 5. Shaanxi Agricultural Products Processing Technology Research Institute, Xi'an 710021, China*)

ABSTRACT: In order to solve the problems of degradation, failure, salt crystallization and salt deposition of traditional fracturing fluid in high temperature and high salinity environment, which lead to the decrease of fracturing fluid performance, an associative viscoelastic polymer P(AM/AA/AMPS/APEG) was prepared by inverse emulsion polymerization using acrylamide (AM), acrylic acid (AA), 2- acrylamido- 2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) and hydrophobic monomer allyl polyethylene glycol (APEG) as molecular skeletons. The structure and morphology of the polymer were characterized by FT-IR, ^{1}H-NMR, SEM and laser particle size analyzer, and its rheological properties, thixotropy and viscoelasticity were evaluated. The results show that the polymer solution is viscoelastic fluid, and the polymer P(AM/AA/AMPS/APEG) solution with a 0.8% concentration shows good temperature resistance at 160 ℃. The viscosity of polymer P(AM/AA/AMPS/APEG) is 64.88 mPa·s and 64.88 mPa·s after shearing in a 20 g/L NaCl solution and $CaCl_2$ solution at 140 ℃ and 170 s^{-1} for 1 h, respectively.

Keywords: reversed-phase emulsion polymerization; hydrophobic association; viscoelastic; rheological property; salt tolerance; temperature resistant and shear resistant