http://pmse.scu.edu.cn

基于硼酸酯动态共价键的压裂稠化剂构筑及其性能

周利华[1], 谭桥辉[1], 范祥彬[2], 张 尧[1,3], 郑鑫杰[1], 伍俊燕[1], 王 犁[1], 向 东[1], 武元鹏[1]

(1. 西南石油大学 新能源与材料学院, 四川 成都 610500; 2. 眉山职业技术学院 天府新能源新材料产业学院, 四川 眉山 620010;
3. 中石油渤海钻探工程有限公司四川页岩气项目部, 天津 300457)

摘要: 为解决水力压裂过程中高黏携砂与压裂结束后低黏返排的需求矛盾,文中先向阴离子聚丙烯酰胺分子上引入苯硼酸官能团得到聚合物 P(AM/AA/VPBA),然后通过硼酸基团与聚乙烯醇(PVA)反应生成硼酸酯六元环,制备了一种含有硼酸酯动态共价键的压裂液用稠化剂 P(AM/AA/VPBA)-PVA。通过红外光谱、核磁共振氢谱、相对分子质量测定、热失重分析等多种方式对中间体和稠化剂进行了结构表征,并对 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液的循环利用性、耐温性、抗盐性、黏弹性及携砂性进行了研究。结果表明,质量分数 0.3% 的 PVA 可对质量分数 0.5% 的 P(AM/AA/VPBA)溶液有效交联,该交联体系可被质量分数 3% 的丙三醇较彻底解交联。pH 值从 4 升高到 11 有利于交联网络的形成,且可通过 pH 值调控实现 P(AM/AA/VPBA)-PVA 的破胶和网络再生。P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液具有温度响应的“增稠-破胶”效应,这有利于 P(AM/AA/VPBA)-PVA 在压裂全流程不同阶段的性能调控。

关键词: 水力压裂;压裂稠化剂;动态共价键;硼酸酯六元环

中图分类号: TE357.1+2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-7555(2026)01-0059-10

水力压裂是一种常用的低渗油气藏储层改造技术,该技术核心为以高压流体对致密储层造裂缝网络,并填充支撑剂支撑裂缝,形成油气导流通道[1]。水力压裂施工成功的关键在于将支撑剂有效铺置到复杂的人造裂缝网络中。通常认为,增加压裂液的黏度是提高压裂液携砂性能的有效方法之一,最常见且简单直接的措施是向压裂液中加入交联剂。对于胍胶等植物胶类稠化剂,常见的交联剂有硼交联剂、锆交联剂和钛交联剂等,其中硼交联剂因使用温度范围宽、抗温抗剪切性能好、可延迟交联等特性应用最为广泛[2,3]。此外,压裂作业完成后,为了顺利返排,需尽可能降低返排液黏度。然而,瓜胶与硼交联剂的化学交联往往是不可逆的,因此,生物胶压裂施工时必须加入破胶剂破胶。对于交联的胍胶或高黏聚合物压裂液,如果未破胶或破胶不彻底都会造成储层伤害,降低压裂施工效果[4,5]。

针对压裂过程的增稠携砂与压裂结束后高效破胶返排之间的矛盾,本文提出向压裂液稠化剂中引入可逆的交联结构官能团[6],该稠化剂的工作原理如 Fig.1 所示。(1)在压裂施工时稠化剂为线性分子,具有很好的减阻效果;(2)进入地层后压裂温度上升,稠化剂发生化学交联,携砂能力增强;(3)压裂完成后压裂液逐渐达到地层温度,稠化剂自动水解破胶。基于此,本文设计了一种含硼酸官能团的聚合物 P(AM/AA/VPBA),进一步引入多羟基的聚乙烯醇(PVA),得到一种含硼酸酯动态共价键的压裂液用稠化剂 P(AM/AA/VPBA)-PVA,开展了稠化剂溶液的交联/破胶行为及耐温、抗盐、携砂和减阻等性能的研究,为该稠化剂的工业化应用提供了支撑。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0204
收稿日期: 2025-05-23
基金项目: 国家自然科学基金面上项目(52173301); 西南石油大学课外开放实验项目(2023KSZ05013)
通讯联系人: 武元鹏, 主要从事油田化学材料研究, E-mail: ypwu@swpu.edu.cn

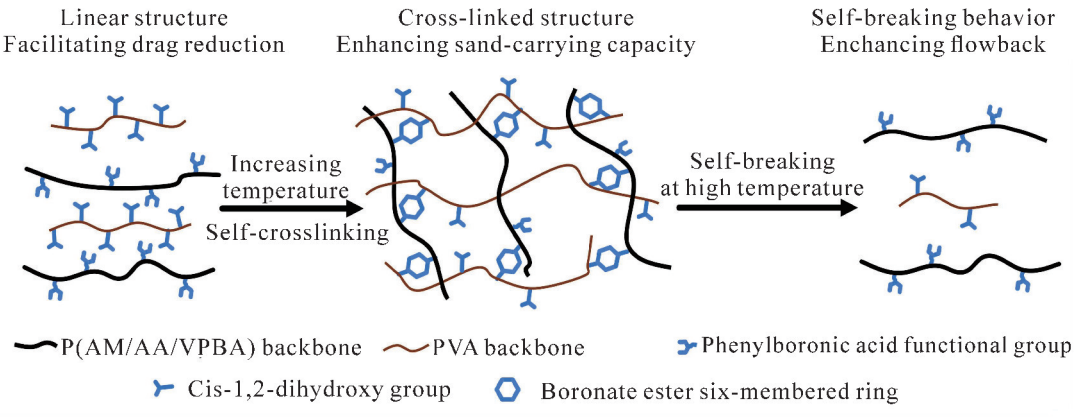


Fig. 1 Schematic diagram of the working principle of thickener

1 实验部分

1.1 原料与仪器

丙烯酸(AA)、丙烯酰胺(AM)、4-乙烯基苯硼酸(VPBA)、2,2-偶氮二异丁基脒二盐酸盐(V-50)、丙三醇(Gly)、聚乙烯醇(标号 1799)、十二烷基硫酸钠(SDS):分析纯,成都科隆化学品有限公司;陶粒:20/40 目、40/70 目、70/140 目,视密度约为 3.0 g/cm^3,长沙市恒源新材料有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR):WQF-520 型,北京瑞利分析仪器有限公司;流变仪:HAAKE MARS Ⅲ型,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;热分析仪:DSC823 TGA/SDTA85/e 型,瑞士梅特勒-托利多公司。

1.2 P(AM/AA/VPBA)-PVA 的合成

以 AM 和 AA 为亲水性单体,VPBA 为硼酸功能单体,质量分数 1% 的 SDS 为助溶剂,V-50 为引发剂,采用水溶液自由基聚合法合成硼酸功能化阴离子聚丙烯酰胺 P(AM/AA/VPBA)。其聚合反应条件为 n(AM):n(AA)=6:4,VPBA 为单体总摩尔量的 1%,反应液中单体总浓度为 0.45 mmol/L,V-50 摩尔分数为 0.1,反应温度为 55 ℃。将制得的 P(AM/AA/VPBA)凝胶加入到乙醇中洗涤除去未反应的单体和低分子量聚合物,在 50 ℃干燥后粉碎得到 P(AM/AA/VPBA)粉末。配置 P(AM/AA/VPBA)溶液,并加入一定量质量分数为 10% 的 PVA 溶液,室温混合均匀后得到稠化剂 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液。较优的 P(AM/AA/VPBA)和 PVA 质量分数分别为 0.5% 和 0.3%,稠化剂 P(AM/AA/VPBA)-PVA 的合成路线如 Fig.2 所示。

1.3 P(AM/AA/VPBA)-PVA 的表征

对 P(AM/AA/VPBA)-PVA 及其中间产物 P(AM/AA/VPBA)进行表征。

1.3.1 相对分子质量测试:参考国标 GB12005.1—1989《聚丙烯酰胺特性粘数测定方法》测定中间产物 P(AM/AA/VPBA)的特性黏数。

1.3.2 FT-IR 分析:将纯化的 P(AM/AA/VPBA)粉碎,采用 KBr 压片法,记录 400~5000 cm^{-1} 范围内的透光率。

1.3.3 TGA 分析:配置质量分数为 0.5% 的 P(AM/AA/VPBA)溶液,加入质量分数 0.3% PVA 搅拌均匀,在 50 ℃交联 10 min,得稠化剂 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液。经冷冻干燥、粉碎后,利用热分析仪,在 40~800 ℃,20 ℃/min,N_2 气氛条件下,记录样品的热失重曲线。

1.3.4 DSC 分析:制得交联的稠化剂 P(AM/AA/VPBA)-PVA 粉末,利用热分析仪,在-25~200 ℃、10 K/min 条件下,记录样品的 DSC 曲线。

1.4 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液的性能测试

配置 P(AM/AA/VPBA)质量分数为 0.5% 的 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液,开展溶液性能研究。除耐温性外,其他性能测试均在 25 ℃完成。除剪切稀释性外,其他溶液黏度均在 170 s^{-1} 下完成。

1.4.1 耐温性测试:采用流变仪,考察不同温度稠化剂溶液的表观黏度。

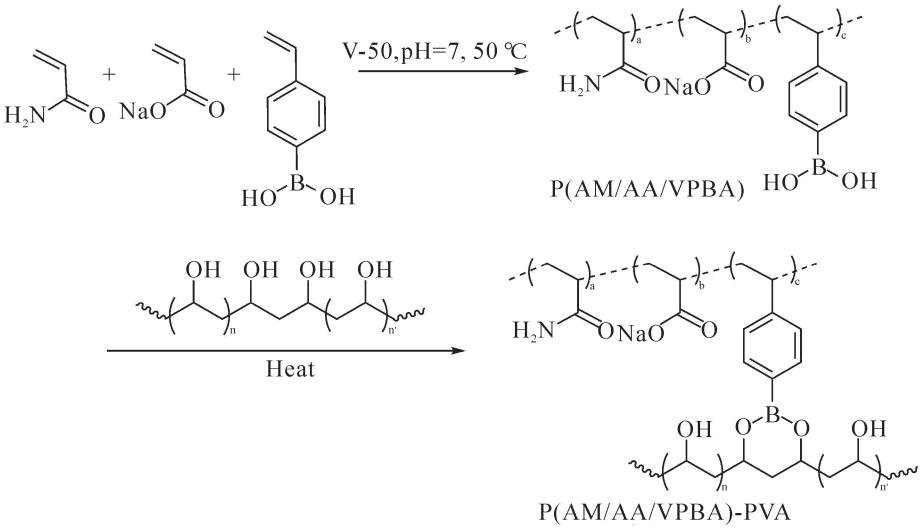


Fig. 2　Synthetic route of P(AM/AA/VPBA)-PVA

1.4.2　耐盐性测试:采用流变仪,考察 NaCl,$CaCl_2$,$MgCl_2$ 对稠化剂溶液黏度的影响。

1.4.3　黏弹性测试:按照 SY/T 6376—2008 压裂液通用技术标准,采用流变仪,测定剪切应力 0.1 Pa、扫描频率 0.01 ~ 10 Hz 下稠化剂的储能模量和损耗模量。

1.4.4　剪切稀释性测试:采用流变仪,测定剪切速度 0.01 ~ 1000 s^{-1} 时的溶液黏度。

1.4.5　循环利用性分析:先以 1% HCl 调节溶液 pH 为 3,再以 1% NaOH 调节溶液 pH 为 7,为 1 个循环,记录溶液黏度变化;

1.4.6　携砂性分析:在搅拌条件下向 100 mL 稠化剂溶液中加入 30 g 陶粒,混合均匀后静置,测定陶粒沉降速度,考察支撑剂粒径、温度和 pH 值陶粒沉降速度的影响。

2　结果与讨论

2.1　P(AM/AA/VPBA)-PVA 的结构表征

2.1.1　P(AM/AA/VPBA)的结构分析:配置聚合物浓度为 1000 mg/L、NaCl 浓度为 1 mol/L 的 P(AM/AA/VPBA)溶液,采用稀释法测得其特性黏数为 1010 mL/g,如 Fig.3(a)所示,代入 Mark-Houwink 方程 $M=802\times[\eta]^{1.25}$[7],计算得 P(AM/AA/VPBA)的黏均分子量约为 4.47×10^6。提纯后的 P(AM/AA/VPBA)的 FT-IR 谱如 Fig.3(b)所示,3409 cm^{-1} 的宽峰归属于羧基的 O—H 伸缩振动吸收峰;3185 cm^{-1} 为酰胺基的 N—H 伸缩振动吸收峰;2854 cm^{-1} 和 2941 cm^{-1} 的峰为 —CH_2— 和 —CH_3 中 C—H 的伸缩振动吸收峰;1683 cm^{-1} 和 1616 cm^{-1} 的强尖峰属于酰胺基和羧基中 C═O 基团的伸缩振动吸收峰叠

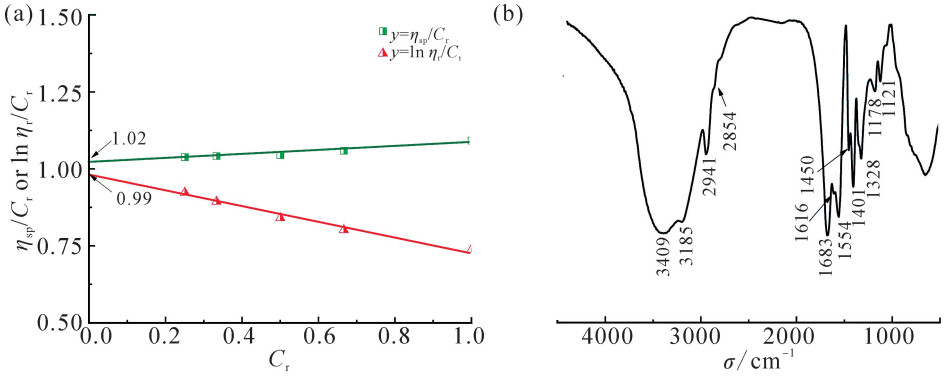


Fig. 3　(a) Relationship curves between η_{sp}/C_r or η_r/C_r and C_r of P(AM/AA/VPBA) solution; (b) infrared spectrum of P(AM/AA/VPBA)

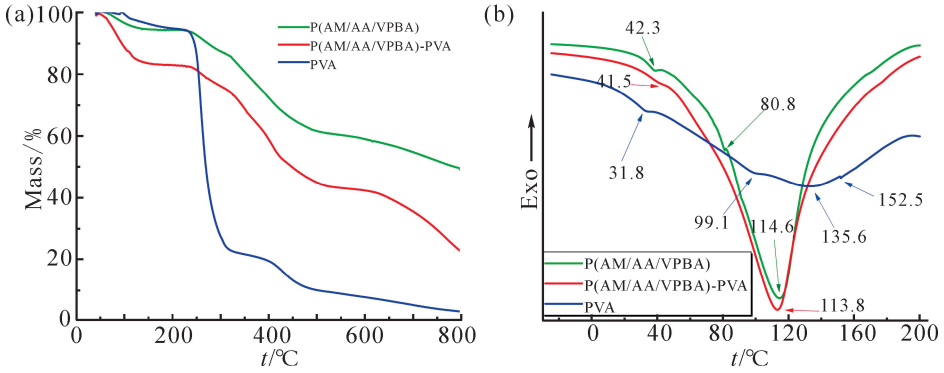


Fig. 4 (a) TGA and (b) DSC curve of P(AM/AA/VPBA)-PVA

加;1450 cm^{-1} 为苯环骨架的振动吸收峰;1401 cm^{-1} 的峰为 B—O 的吸收峰,1328 cm^{-1},1178 cm^{-1} 和 1122 cm^{-1} 的峰为 C—N,C—O 和 C—B 的面内弯曲振动吸收峰。基于此可以推断,所制备聚合物与设计目标一致。

2.1.2 P(AM/AA/VPBA)-PVA 的 TGA 分析:对比 P(AM/AA/VPBA)-PVA,P(AM/AA/VPBA)和 PVA 的热稳定性,结果如 Fig.4(a)所示。P(AM/AA/VPBA)-PVA 在 N_2 氛围的热分解分为 3 个阶段[8],第 1 阶段发生在 150 ℃之前,主要为体系中水的损失;第 2 阶段发生在 233~500 ℃,为稠化剂分子链和 PVA 的分解,并伴随着水、CO_2 和 CO 的生成;第 3 阶段发生在 500~800 ℃,此阶段失重主要来源于稠化剂分子链中苯环的破坏,形成焦炭残渣等。与 P(AM/AA/VPBA)相比,P(AM/AA/VPBA/)-PVA 失重 50% 的温度由 443.3 ℃提高至 797.0 ℃,P(AM/AA/VPBA/)-PVA 第 2 阶段失重的起始温度达到 233.4 ℃,因此,该稠化剂具有良好的热稳定性。

2.1.3 P(AM/AA/VPBA)-PVA 的 DSC 分析:对比 P(AM/AA/VPBA)-PVA,P(AM/AA/VPBA)和 PVA 的差热曲线,结果如 Fig.4(b)所示。PVA 的加入使 P(AM/AA/VPBA)的玻璃化转变温度略微增大至 114.3 ℃,这是因为 PVA 与硼酸单体之间形成的氢键打破了 PVA 本身自有的氢键作用,而使聚合物玻璃化转变温度升高。对比发现,加入 PVA 的 P(AM/AA/VPBA)在 80.8 ℃时出现吸热峰,这可能是由于硼酸酯键在高温发生了水解反应[9]。

2.2 P(AM/AA/VPBA)-PVA 的交联及解交联特性分析

2.2.1 PVA 对 P(AM/AA/VPBA)交联行为的影响:制备不同 VPBA 含量的 P(AM/AA/VPBA),配置质量分数为 0.5% 的 P(AM/AA/VPBA)溶液,加入质量分数 0.1%~0.5% 的 PVA 后,在 55 ℃交联 10 min,考察了 VPBA 含量对 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液黏度的影响,结果如 Fig.5(a)所示。随着 VPBA 单体浓度不断增大,溶液黏度上升趋势趋于明显,这

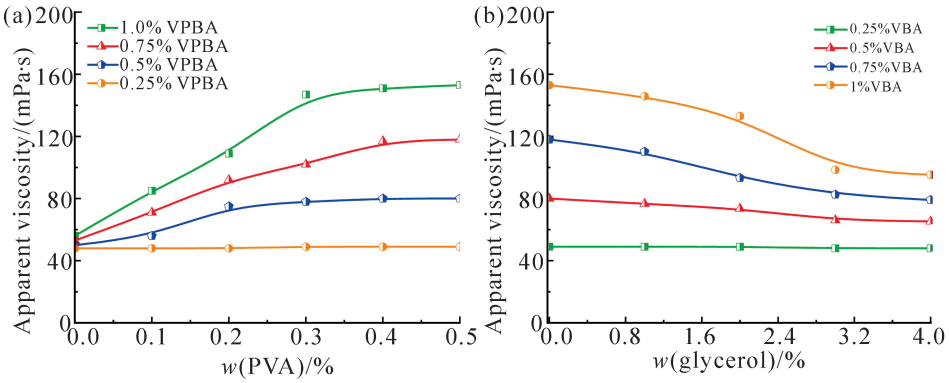


Fig. 5 (a) Effect of PVA concentration on cross-linking behavior of P(AM/AA/VPBA); (b) effect of glycerol concentration on gelation behavior of P(AM/AA/VPBA)-PVA

是由于当 VPBA 含量较低(0.25%)时,提供的交联位点有限,不能形成足够的硼酸酯键,黏度增加缓慢;而当 VPBA 含量较高(≥0.5%)时,能够提供足够多的交联位点与 PVA 反应形成硼酸酯键[9],使聚合物分子链具有三维网络结构,黏度显著增加。

2.2.2 Gly 对 P(AM/AA/VPBA)-PVA 解交联行为的影响:配置聚合物质量分数为 0.5% 的溶液,加入质量分数 0.4% 的 PVA 后,在 55 ℃ 充分交联,得到 P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂溶液,考察 Gly 加量对 P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂溶液黏度的影响,结果如 Fig.5(b)所示。硼酸单体浓度较低时,加入 Gly 对溶液黏度影响不大;硼酸单体浓度越大,溶液黏度下降越明显。对于硼酸单体摩尔分数大于 0.75% 的 P(AM/AA/VPBA)-PVA,随着 Gly 浓度的增大,溶液黏度持续降低,当 Gly 质量分数大于 3% 时,溶液黏度下降趋势变缓。Gly 的加入使得 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液黏度迅速下降,这是因为 Gly 可以破坏硼酸单体与 PVA 形成的硼酸酯键,破坏三维空间网络结构[10],导致溶液黏度迅速降低,这种现象有利于压裂后压裂液的返排。

2.3　P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂体系性能评价

2.3.1 pH 值对稠化剂溶液黏度的影响:配置 P(AM/AA/VPBA)质量分数为 0.5%、PVA 质量分数为 0.3%(下同)的 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液,在 55 ℃ 恒温 10 min,得到交联后的 P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂溶液。先用 1% HCl 将溶液 pH 值从 7 调至 3,再用 1% NaOH 将溶液 pH 值从 3 调至 12,测定不同 pH 值下 P(AM/AA/VPBA)与 P(AM/AA/VPBA)-PVA 2 种溶液的黏度值,结果分别如 Fig.6(a)和 Fig.6(b)所示。从 Fig.6(a)可以看出,溶液 pH 值由 7 降低至 3 附近时,P(AM/AA/VPBA)溶液黏度随着 pH 的降低而降低。在 pH=3 附近时,P(AM/AA/VPBA)溶液由澄清变浑浊,这是由于在此 pH 值附近 COO^- 变为 COOH,聚合物溶解度降低。溶液 pH 值由 3 提高至 7 时,P(AM/AA/VPBA)溶液黏度迅速增加,原因是引入了 Na^+,此时黏度低于相同 pH 值下的初始值;进一步增加 pH 值至 10,溶液黏度稍有升高,这是因为 P(AM/AA/VPBA)中硼酸基团解离为硼酸根离子,聚合物分子链舒展性增加。从 Fig.6(b)可以看出,P(AM/AA/VPBA)中加入 PVA 交联后,溶液澄清度转变点的 pH 值由 pH=3 变为 pH=4,这是由于 PVA 与硼酸功能单体形成的硼酸酯键使聚合物溶液具有三维空间网络结构。溶液 pH 值由 4 提高至 7 时,P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂溶液黏度迅速增加,这与该阶段的 P(AM/AA/VPBA)溶液规律相似;继续提高至溶液 pH=11 时,P(AM/AA/VPBA)溶液黏度受 Na^+ 影响而稍微降低,但 P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂溶液黏度明显增加,这表明该 pH 值范围有利于硼酸酯网络的生成。进一步提高至溶液 pH=12,P(AM/AA/VPBA)溶液和 P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂溶液黏度迅速下降,这是由于 pH 值升高,溶液中 Na^+ 增加,而 Na^+ 的增加会对聚合物链产生静电屏蔽效应,导致聚合物链卷曲,稠化剂黏度迅速减小。

2.3.2 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液的循环利用性能:配置 P(AM/AA/VPBA)质量分数为 0.5% 的交联稠化剂溶液,并以未加入 PVA 的 P(AM/AA/VPBA)为对照组,考察 H^+ 对 P(AM/AA/VPBA)-

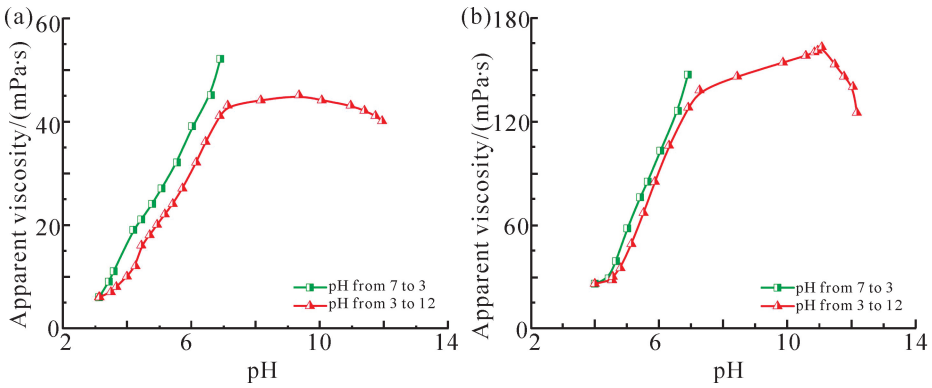


Fig. 6　Influence of pH on viscosity of polymer solutions: (a) P(AM/AA/VPBA); (b) P(AM/AA/VPBA)-PVA

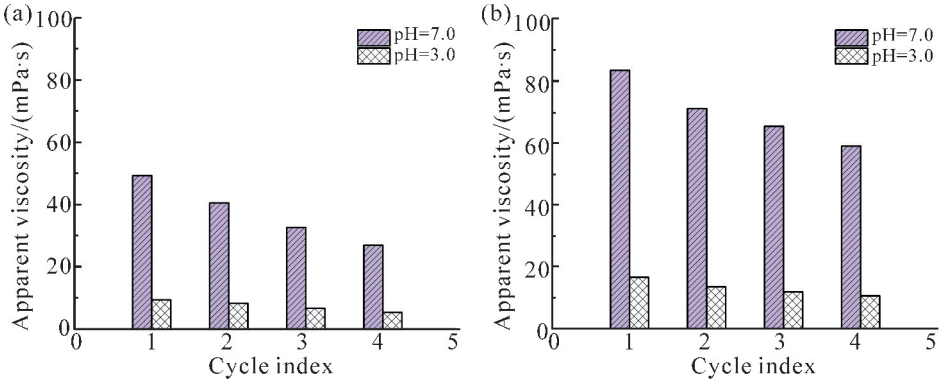


Fig. 7 Recycling performance of polymer solutions: (a) P(AM/AA/VPBA); (b) P(AM/AA/VPBA)-PVA

PVA 稠化剂溶液黏度的影响,评价其循环利用效果,结果如 Fig.7 所示。从 Fig.7(a)可以看出,当 pH = 3 时,溶液黏度迅速下降,这是由于 pH = 3 会导致 —COO^- 与溶液中 H^+ 形成 —COOH ,分子链内的排斥力减弱,聚合物链卷曲导致增黏能力降低;每进行 1 次循环(7—3—7)后,溶液黏度值都低于初始值,这是由于在进行循环时,溶液中加入了 Na^+,而 Na^+会使溶液产生静电屏蔽效应,导致聚合物链卷曲,从而使黏度降低[11]。从 Fig.7(b)可以看出,P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂溶液经历 4 次循环后,黏度保留率为 70.5%。

2.3.3 温度对 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液黏度的影响:压裂作业中,地层温度和流体与管道间摩擦都会导致压裂液温度升高,降低工作液的效果,因此,压裂液的耐温性很重要。配置 P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂溶液(未交联),以 P(AM/AA/VPBA)为对照组,测定稠化剂溶液在不同温度条件下的表观黏度,结果如 Fig.8(a)所示。

对照组 P(AM/AA/VPBA),随着温度升高,分子热运动破坏了分子间的相互作用,比如氢键和内

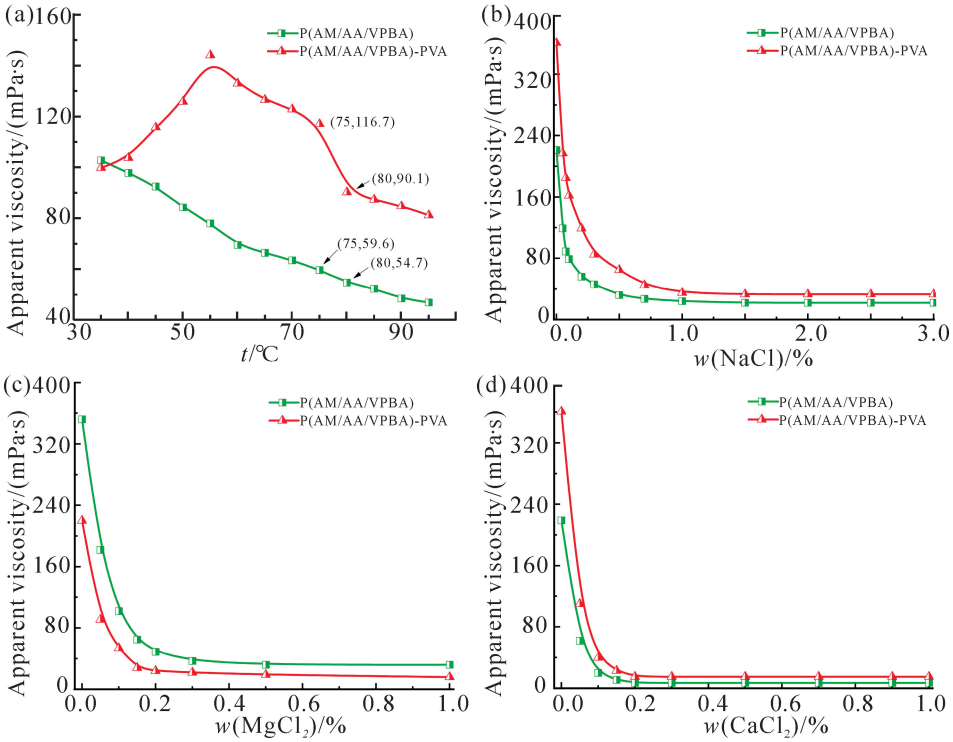


Fig. 8 Influence of (a) temperature, (b) concentration of NaCl, (c) concentration of $MgCl_2$ and (d) concentration of $CaCl_2$ on viscosity of polymer solutions

摩擦,导致溶液黏度明显降低,表现为典型的阴离子聚丙烯酰胺的耐温行为。但随着温度从 35 ℃升温到 55 ℃,P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液黏度明显上升,并在 55 ℃时达到最大值 143.5 mPa·s,这是因为温度促进了聚合物中硼酸与 PVA 形成的硼酸酯六元环,使原本线性的 P(AM/AA/VPBA)和 PVA 分子链相互交联形成三维网络结构,提高了溶液表观黏度。继续升高温度至 80 ℃,P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液黏度降低,下降趋势与 P(AM/AA/VPBA)相似。当温度高于 80 ℃时(该温度点与 DSC 曲线的吸热峰匹配),P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液黏度出现一次剧烈地断崖式降低,这是因为硼酸酯键中的硼原子存在空的 p 轨道,易受水分子进攻而水解断键,导致三维网络结构削弱[12];当温度上升到 90 ℃时,P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液黏度保留率为 81.8%,表现出良好的耐温性能。总之,硼酸酯共价键的温度响应“增稠-破胶”特性(低温段交联、高温段破胶)有利于支撑剂在管道和裂缝中运输,同时满足铺砂后自动破胶的需求。

2.3.4　*无机盐对 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液黏度的影响*:配置 P(AM/AA/VPBA)质量分数为 0.5%的稠化剂溶液,待其充分交联后,考察 NaCl,$CaCl_2$ 和 $MgCl_2$ 对稠化剂溶液黏度的影响,结果分别如 Fig.8(b),Fig.8(c)和 Fig.8(d)所示。加入 NaCl 后,Na^+会对聚合物分子链产生静电屏蔽效应,导致聚合物链卷曲,流体力学体积减小,表现为稠化剂溶液黏度快速降低后逐渐趋于稳定[11],NaCl 含量高于 1.5%时溶液黏度稳定在 33.2 mPa·s(Fig.8(b))。阴离子聚丙烯酰胺对二价的 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 比一价的 Na^+ 更敏感[13],导致 $CaCl_2$ 和 $MgCl_2$ 组的黏度降低更加快速,其无机盐浓度为 0.3%时分别稳定在 33.5 mPa·s 和 22.5 mPa·s(Fig.8(c)和 Fig.8(d))。与 P(AM/AA/VPBA)相比,相同浓度下的 P(AM/AA/VPBA)-PVA 均表现出明显更高的溶液黏度。

2.3.5　*P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液的黏弹性分析*:压裂液的弹性在一定程度上反映了溶液中网络结构的密度,溶液的弹性越好,网络结构越密集,其流变性能的弹性模量(G')越大。配置 P(AM/AA/VPBA)质量分数为 0.5%的稠化剂溶液,待其充分交联后,考察溶液的黏弹性,结果如 Fig.9(a)和 Fig.9(b)所示。在线性区域内,P(AM/AA/VPBA)和 P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂溶液的弹性模量和损耗模量(G'')均随着频率增大而增大。具体地,加入 PVA 交联的 P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂溶液在低频区,损耗模量大于弹性模量,显示较强的黏性性能;相反,在高频区溶液弹性响应迅速增加,此时弹性模量大于损耗模量,显示较强的弹性性能。而未加入 PVA 交联的 P(AM/AA/VPBA)在测试范围内损耗模量始终大于弹性模量,因此,P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂溶液展示出良好的黏弹性。

2.4　P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液的携砂应用评价

压裂液的携砂性能是压裂液施工的一个重要因素。只有当压裂液具有足够的携带支撑剂能力时,支撑剂才能被输送到预期位置,以支撑人造裂缝用于油气导流。

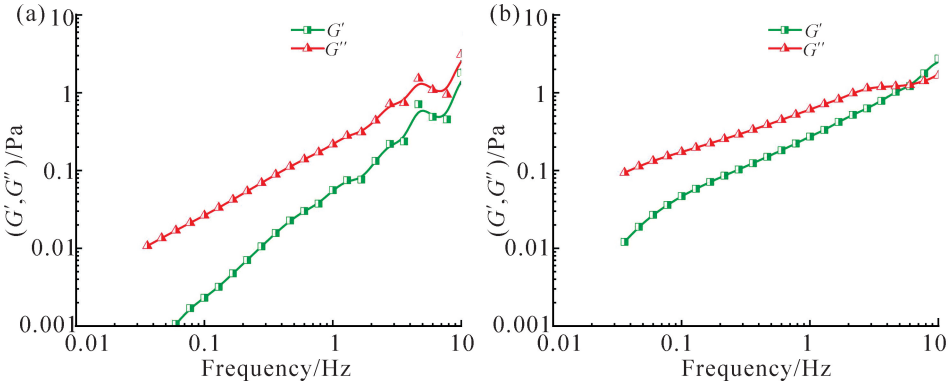


Fig. 9　Viscoelasticity of polymer solutions: (a) P(AM/AA/VPBA); (b) P(AM/AA/VPBA)-PVA

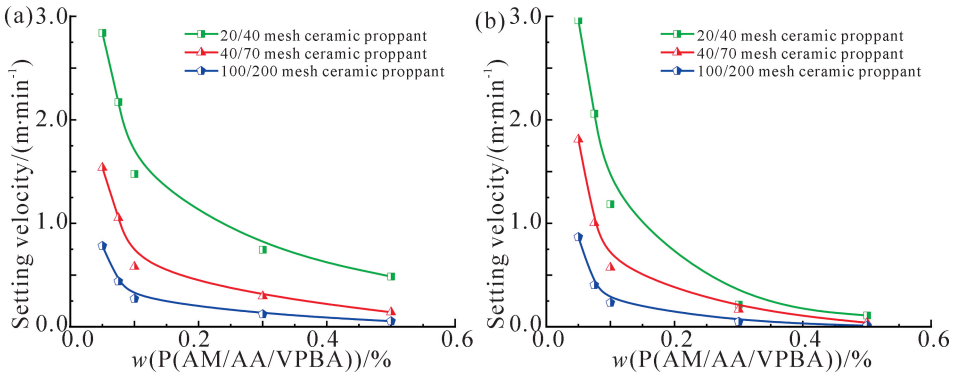


Fig. 10 Proppant carrying capacity of (a) P(AM/AA/VPBA) and (b) P(AM/AA/VPBA)-PVA for different particle sizes of ceramsite

2.4.1 不同目数陶粒的沉降速度分析：配置 P(AM/AA/VPBA)质量分数为 0.5% 的稠化剂溶液，待其充分交联后，分别加入 20/40 目、40/70 目和 100/200 目陶粒，测试陶粒在 P(AM/AA/VPBA)和 P(AM/AA/VPBA)-PVA 稠化剂溶液中的沉降速度。由 Fig.10(a)可知，随着聚合物浓度增加，支撑剂的沉降速度快速降低，当 P(AM/AA/VPBA)质量分数高于 0.1% 时，支撑剂的沉降速度趋于稳定，当质量分数为 0.5% 时，20/40 目、40/70 目和 100/200 目陶粒在 P(AM/AA/VPBA)中沉降速度分别为 0.486 m/min，0.141 m/min 和 0.055 m/min。加入 PVA 后(Fig.10(b))，P(AM/AA/VPBA)质量分数为 0.05% 时，P(AM/AA/VPBA)-PVA 中支撑剂的沉降速度高于 P(AM/AA/VPBA)，可能原因是低浓度下溶液的交联以分子内为主，未能在分子间形成足够的网络。进一步增加聚合物质量分数，P(AM/AA/VPBA)-PVA 中支撑剂的沉降速度明显低于 P(AM/AA/VPBA)，且该趋势随浓度增加愈发明显。当质量分数为 0.5% 时，20/40 目、40/70 目和 100/200 目陶粒在 P(AM/AA/VPBA)-PVA 中的沉降速度分别为 0.110 m/min，0.040 m/min 和 0.012 m/min，表现出优异的携砂性能。

2.4.2 pH 对陶粒沉降速度的影响：配置 P(AM/AA/VPBA)质量分数为 0.5% 的稠化剂溶液，待其充分交联后，用 1% NaOH 或 1% HCl 调节 pH 值，加入 20/40 目陶粒，测试陶粒沉降速度，结果如 Fig.11(a)所示。pH 从 4 上升到 7，对于 P(AM/AA/VPBA)和 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液中陶粒沉降速度均呈现降低的趋势，可能原因是由酸性到中性的过程中，聚合物分子中 COOH 解离为 COO^-，聚合物分子链因 COO^- 的静电排斥而增加延伸性，分子链间交缠减慢了支撑剂沉降速度。当 pH > 7，P(AM/AA/VPBA)链上羧基解离程度已达到最大，增加 pH 对支撑剂的沉降速度影响不明显。然而，对于 P(AM/AA/VPBA)-PVA，pH 值从 7 升高到 9，支撑剂的沉降速度从 0.152 m/min 降低到 0.069 m/min，这表明碱性条件下，P(AM/AA/VPBA)与 PVA 之间的交联进一步增强[14]。

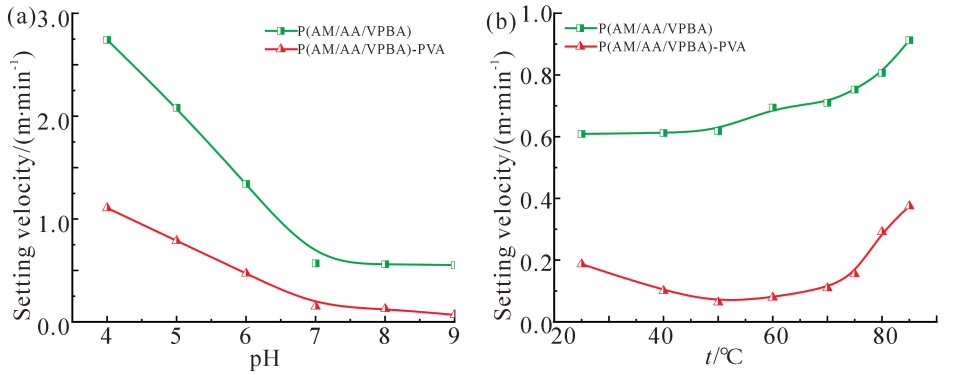


Fig. 11 Influence of (a) pH and (b) temperature on sedimentation velocity of ceramsite in polymer solutions

2.4.3 温度对陶粒沉降速度的影响:配置 P(AM/AA/VPBA)质量分数为 0.5% 的稠化剂溶液,加入 PVA 后混合均匀(未交联),加入 20/40 目陶粒后,在不同温度恒温 10 min 后,测定该温度陶粒沉降速度,结果如 Fig.11(b)所示。对于 P(AM/AA/VPBA),随着温度从 25 ℃升高到 75 ℃,支撑剂沉降速度呈现缓慢增加的趋势;进一步升高温度至 85 ℃,支撑剂沉降速度快速增加,这表明该温度下 P(AM/AA/VPBA)溶液携砂性快速降低。对于 P(AM/AA/VPBA)-PVA,温度从 25 ℃升高到 50 ℃,支撑剂沉降速度从 0.187 m/min 降低到 0.064 m/min,这表明温度升高增强了溶液的携砂能力。进一步升高温度到 75 ℃,支撑剂沉降速度有一定的增加,该趋势与 P(AM/AA/VPBA)溶液相似。当温度高于 75 ℃,支撑剂在 P(AM/AA/VPBA)-PVA 溶液中的沉降速度明显快速增加,这可能是因为该温度时水分子进攻硼酸酯中 B 原子的空的 p 轨道,使得可逆交联的硼酸酯键水解[12],聚合物分子由三维网络结构转变为线性结构,该特性可用于压裂液在裂缝中自动破胶。

3 结论

本文围绕水力压裂中增黏携砂与低黏返排的矛盾,设计合成了含硼酸官能团的阴离子聚丙烯酰胺 P(AM/AA/VPBA),并与 PVA 构建了硼酸酯动态共价键网络的稠化剂 P(AM/AA/VPBA)-PVA,实现了线性分子与三维交联结构在温度和 pH 双刺激下的可逆转换。结构表征与热分析结果表明,硼酸酯六元环的形成是溶液黏弹性增强、温度响应“增稠-破胶”和 pH 可控破胶/再生的关键结构基础,多元醇(如 Gly)的引入也可以作为化学解交联途径。系统的流变与携砂评价进一步揭示了交联密度、无机盐种类及浓度、温度和 pH 对黏度保持率、循环利用性和携砂能力的影响,表明该体系在高温、高矿化度条件下仍能保持较高黏度和优良携砂性能,并在多次 pH 循环后仍保留超过 70% 的黏度,具备良好的可循环使用潜力。同时,研究证明在水溶性聚合物骨架中引入可逆硼酸酯动态共价键,是兼顾增黏减阻、强携砂和高效破胶的一条有效分子设计思路,为构建可自适应井筒-井底-深部地层不同工况的智能压裂液及其他油田功能流体提供了理论依据和借鉴。

参考文献:

[1] Wang G, Ma Q, Ren L, *et al.* A comprehensive review of multifunctional proppants[J]. ACS Omega, 2024, 9: 44120-44133.

[2] 王伟, 许可, 张成娟, 等. 耐高矿化度压裂液体系研究进展[J]. 应用化工, 2024, 53(9): 2139-2144.
Wang W, Xu K, Zhang C J, *et al.* Research progress of fracturing fluid system with high salinity resistance[J]. Applied Chemical Industry, 2024, 53(9): 2139-2144.

[3] 朱明山. 铝钛复合交联剂的合成及酸性交联瓜尔胶研究[J]. 化学研究与应用, 2024, 36(6): 1395-1399.
Zhu M S. Synthesis of aluminum-titanium composite crosslinking agent and study on acidic crosslinking guar gum[J]. Chemical Research and Application, 2024, 36(6): 1395-1399.

[4] 张伟, 任登峰, 周进, 等. 耐温耐盐低伤害压裂液聚合物稠化剂的研制及应用[J]. 特种油气藏, 2022, 29(6): 159-164.
Zhang W, Ren D F, Zhou J, *et al.* Development and application of polymer thickener for fracturing fluid with high temperature and salt resistance and low damage[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2022, 29(6): 159-164.

[5] Ghosh B, Abdelrahim M, Belhaj H. Residual damage, its consequences, and remedial measures on post hydrofrac well productivity: learnt Lessons[J]. Energies, 2022, 15: 7194.

[6] Perera M M, Ayres N. Dynamic covalent bonds in self-healing, shape memory, and controllable stiffness hydrogels[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11: 1410-1423.

[7] Wang J, Huang H, Huang X. Molecular weight and the Mark-Houwink relation for ultra-high molecular weight charged polyacrylamide determined using automatic batch mode multi-angle light scattering[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2016, 133: 43748.

[8] 李卓, 翁述贤, 宋飞, 等. 木质素基含氮磷阻燃剂的合成及热重分析[J]. 林产化学与工业, 2021, 41(3): 63-70.
Li Z, Weng S X, Song F, *et al.* Synthesis and thermal analysis of lignin-based flame retardant containing nitrogen and phosphorus[J]. Chemistry and Industry of Forest Products, 2021, 41(3): 63-70.

[9] 沈振鹏, 周童欣, 王艳楠, 等. 基于硼酸酯键交联水凝胶的研究进展[J]. 中国造纸学报, 2024, 39(3): 31-37.
Shen Z P, Zhou T X, Wang Y N, *et al.* Research progress of hydrogels crosslinked by borate ester bonds[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2024, 39(3): 31-37.

[10] Li M, Han X, Fan Z, *et al.* Autonomous ultrafast-self-healing hydrogel for application in multiple environments[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 631: 127669.

[11] Cun M, Mao J, Sun H, *et al.* Development of a novel

temperature-resistant and salt-resistant double-cationic surfactant with “super thick hydration layer” for clean fracturing fluid[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 617: 126306.

[12] Zhou B, Deng T, Yang C, *et al.* Self-healing and recyclable polymer electrolyte enabled with boronic ester transesterification for stabilizing ion deposition[J]. Advanced Functional Materials, 2023, 33: 2212005.

[13] 张晓丽, 张群正, 侯睿, 等. 疏水缔合聚丙烯酰胺类耐盐压裂液稠化剂的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2025, 37(4): 761-771.
Zhang X L, Zhang Q Z, Hou R, *et al.* Progress of hydrophobic associative polyacrylamidebased salt-resistant fracturing fluid thickeners[J]. Applied Chemical Industry, 2025, 37 (4): 761-771.

[14] Peters J A, Djanashvili K. Exploration and exploitation of the uncommon pH profile of the dynamic covalent interactions between boronic acids and N-acetylneuraminic acids[J]. Coordination Chemistry Reviews, 2023, 491: 215254.

Construction and Performance of Fracturing Thickener Based on Dynamic Covalent Bonds of Borate Esters

Lihua Zhou[1], Qiaohui Tan[1], Xiangbin Fan[2], Yao Zhang[1,3], Xinjie Zheng[1], Junyan Wu[1], Li Wang[1]
Dong Xiang[1], Yuanpeng Wu[1]

(*1. School of New Energy and Materials, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Tianfu New Energy and New Materials Industry College, Meishan Vocational and Technical College, Meishan 620010, China; 3. Sichuan Shale Gas Project Management Department, CNPC Bohai Drilling Engineering Company Limited, Tianjin 300457, China*)

ABSTRACT: To balance the contradiction between high-viscosity sand carrying during hydraulic fracturing and low-viscosity backflow after fracturing, in this paper, a thickener P(AM/AA/VPBA)-PVA for fracturing fluid containing borate ester dynamic covalent bonds was prepared through a two-step reaction. Firstly, the phenylboric acid functional group was introduced into anionic polyacrylamide to obtain polymer P(AM/AA/VPBA). Then, boric acid ester hexatomic ring was prepared by the reaction of boric acid group with polyvinyl alcohol (PVA). The intermediates and thickeners were characterized by various methods such as Fourier transform infrared spectroscopy, nuclear magnetic resonance ^{1}H spectroscopy, molecular weight, and thermal gravimetric analysis. In addition, studies on recyclability, temperature resistance, salt resistance, viscoelasticity and sand-carrying property of P(AM/AA/VPBA)-PVA solution were carried out. The results show that PVA with mass fraction higher than 0.3% can effectively cross-link 0.5% P(AM/AA/VPBA) solution, and this cross-linking system can be thoroughly depolymerized by 3% glycerol. An increase in pH value from 4 to 11 is beneficial to the formation of cross-linked networks, and the gelation and network regeneration of P(AM/AA/VPBA)-PVA can be achieved through pH regulation. P(AM/AA/VPBA)-PVA solution has a temperature-responsive "thickening-gel breaking" effect, which will be conducive to the performance regulation of P(AM/AA/VPBA)-PVA at different stages of the entire fracturing process.

Keywords: hydraulic fracturing; fracturing thickener; dynamic covalent bond; borate ester hexatomic ring