

# 知识介绍

## 聚丙烯酰胺结构与水溶液粘度保持率

雒春辉\*, 王美怡, 杨 晋, 张正国

(北方民族大学化学与化学工程学院, 国家民委化工技术重点实验室, 宁夏 银川 750021)

**摘要:**聚丙烯酰胺衍生物(PAM)是高温高矿化度油藏的关键性助剂之一,为适应油藏高温环境,PAM不仅需要具有优异的热稳定性,还应在温度升高时具有较高的粘度保持率。与耐温抗盐单体共聚显著改善了PAM的热稳定性,已有许多文章总结了这一领域的进展。相对而言,关于PAM水溶液在高温时粘度保持率的报道较少。本文从聚合物分子构造以及其在水溶液中的聚集态结构出发,总结了PAM水溶液粘度保持率与结构的关系。主要包括在线性主链上引入支化侧链来提高聚合物分子链刚性,以及利用超分子相互作用形成物理交联网络改变PAM在水溶液中的聚集态结构。此外,展望了耐温抗盐PAM的发展趋势。

**关键词:**聚丙烯酰胺;耐温抗盐;粘度保持率;分子构造;超分子作用

聚丙烯酰胺衍生物(PAM)由于水溶液粘度较高,在油气勘探和开发领域应用广泛,经济效益十分突出<sup>[1,2]</sup>。随着常规油藏开采接近尾声,剩余油藏温度和矿化度较高,这就要求PAM在高温环境中即具有优异的热稳定性,又具有较高的粘度保持率。研究者从化学结构出发,将AM与2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)以及N,N-二甲基丙烯酰胺(DMAM)等耐温单体共聚解决了PAM的热稳定性<sup>[3~5]</sup>。然而粘度保持率不高的问题未能解决,即常温时PAM水溶液粘度很高,而在温度升高时粘度显著下降。因此,在保证热稳定性的同时,如何提高其粘度稳定性是亟待解决的难题。

材料学科有条定律:结构决定性能,热稳定性的解决源于高分子的化学结构,而聚合物的化学组成一旦确定,其性质还与分子构造、聚合物序列结构、构象以及其在水溶液中的聚集态结构等微结构紧密相关<sup>[6]</sup>。现有研究侧重于化学组成对PAM热稳定性的影响<sup>[7~12]</sup>,本文从聚合物分子构造以及其在水溶液中的聚集态结构出发,总结了PAM水溶液粘度保持率与物理结构的关系,并展望了耐温抗盐聚合物的发展趋势。

### 1 PAM的分子构造

现有PAM产品多是AM与AMPS共聚得到的线性聚电解质。由阿伦纽斯方程可知,溶液粘度随温度的增加而降低是水溶性聚合物的共性<sup>[13]</sup>;同时,聚电解质在盐水中由于盐离子减弱了静电排斥作用从而导致粘度变小。在使用过程中线性PAM链容易在高剪切作用下发生断裂<sup>[14]</sup>,从而使产品性能进一步劣化。因此,改变线性PAM的分子结构是提高其粘度保持率的主要措施。

#### 1.1 支化PAM

支化构型以罗健辉等<sup>[15]</sup>研制的梳形聚合物KYPAM最具代表性。KYPAM侧链同时含有亲水基团和亲油基团,互相排斥使分子链较为舒展,在70℃下老化150d其粘度保持率依然比线性PAM高20%。Horkay<sup>[16]</sup>发现一种侧链带有负电荷而且长度与聚合物主链相当的分子刷静电斥力和空间位阻很高,分

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.04.010

收稿:2015-09-04;修回:2015-11-10;

基金项目:中国科学院“西部之光”2014年人才培养计划、宁夏自然科学基金(编号NZ14105)以及北方民族大学科研项目(编号2014XYZ01);

作者简介:雒春辉(1982-),男,博士,主要从事功能高分子的研究;

\* 通讯联系人,E-mail:luochunhui@iccas.ac.cn.

子链刚性很大,因此溶液粘度几乎不随矿化度改变。刘锐等<sup>[17]</sup>以八官能度大分子单体与 AM 共聚所得超支化 PAM 在矿化度高达 6.2g/L 的水溶液中,80℃时水溶液粘度为常温水溶液粘度的 60%。而文献报道的一种线性 PAM 在 80℃水溶液中的粘度仅为室温的 46.33%,在矿化度为 6.2g/L 的盐水中溶液粘度仅为纯水的 25%<sup>[18]</sup>。

王惠厦等<sup>[6]</sup>通过分子动力学模拟方法研究了聚合物的微观结构与溶液粘度的关系,研究表明聚合物分子链舒展程度越高,其水合体积越大,溶液粘度就越高。蒋留峰<sup>[19]</sup>用 SEM 证实了接枝型 PAM 在水溶液以及盐水中的构象都比较舒展。如示意图 1 所示,线形高分子在温度升高时聚合物结构由舒展的线团变的卷曲,水合体积变小。而支化聚合物主链上带有侧链,由于空间位阻分子链刚性较强,当温度升高时卷曲程度小,所以粘度保持率较高。

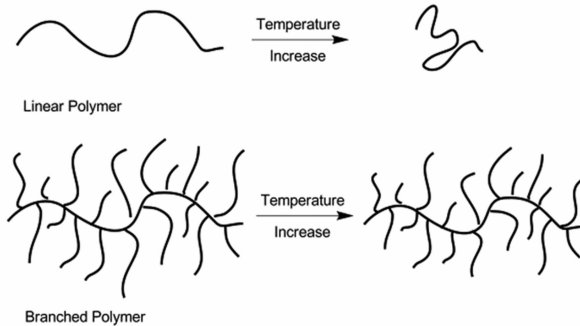


图 1 线性聚合物与支化聚合物在水溶液中构象随温度的变化

Figure 1 Conformation transition of linear and branched polymer in aqueous solution upon temperature increase

## 1.2 天然产物接枝超支化 PAM

天然产物如纤维素、淀粉、褐煤、黄原胶等来源广泛,价格低廉,而且具有丰富的支链结构和多反应基团,接枝丙烯酰胺单体得到的超支化聚合物不仅能够改善 PAM 耐温性,还能有效降低材料成本。王丕新课题组<sup>[20]</sup>在纤维素改性方面做出了许多贡献,构筑了系列接枝耐温聚合物,研究表明接枝聚合物在盐水溶液中的粘度始终高于线形 PAM。王中华<sup>[21]</sup>采用腐殖酸与 AM 以及磺酸盐乙烯基单体共聚所得接枝型聚合物在 240℃高温老化 16h 后,钻井液粘度保持率高达 44.8%。贺蕾娟等<sup>[22]</sup>合成了淀粉接枝两性离子 PAM,与线性 PAM 相比水溶液表观粘度增加了 4 倍,页岩回收率也由 38.5% 提高至 67.3%。Lewis 在褐煤上接枝 AM 和 AMPS 等单体所得聚合物在 260℃的高温下依然具有良好的控制失水能力<sup>[23]</sup>。

## 1.3 星形支化 PAM

星形聚合物的多个支链连在同一个星核,由于空间位阻和斥力进一步增大,所以高分子链刚性和规整性进一步增加,粘度稳定性进一步增加。例如,蒋春勇等<sup>[24]</sup>合成了星型 PAM,在模拟油藏条件下其水溶液粘度保持率和综合性能优于 PAM 溶液。祝仰文<sup>[25]</sup>比较了线性及星形 PAM 的水溶液特性,发现星形 PAM 的流体力学半径及溶液粘度均高于线性 PAM。

## 1.4 无机纳米粒子接枝 PAM

以纳米二氧化硅为核构筑超支化 PAM 复合材料很有研究潜力,这是因为无机纳米粒子具有比表面积大、热稳定性好以及机械强度高优点。例如,Plank 课题组<sup>[26]</sup>以改性纳米二氧化硅与 AMPS 等单体进行水溶液自由基共聚所得超支化 PAM 粘度保持率高于线性 PAM。Corporation 等<sup>[27]</sup>先在纳米二氧化硅表面引入可聚合双键,然后与 AM 和 AA 共聚,发现所得复合材料在 95℃时粘度保持率可达到 43.7%,明显优于线性 PAM。Zeyghami 等<sup>[28]</sup>发现纳米二氧化硅对 HPAM 的增粘效果与二氧化硅浓度有关,存在最佳比例。蒲万芬<sup>[29]</sup>等以改性纳米二氧化硅为核制备了超支化聚合物 HBPAM,如图 2 所示,其水溶液表观粘度以及粘度保持率均高于 KYPAM。

其它无机材料也可与 AM 共聚,发挥无机材料与超支化的协同效应。例如,吕兴辉等<sup>[30]</sup>将硅酸钠与 AM/AMPS 共聚物复合,提高了聚合物的热分解温度以及耐盐能力。杨莉等<sup>[31]</sup>利用长链烷基季铵盐对蒙脱土改性,然后与 AM 聚合所得超支化 PAM,与 30℃ 水溶液相比,超支化 PAM 在 90℃ 时的粘度保持率达到 50%,而线性 PAM 水溶液粘度保持率只有 ~25%。郑强课题组<sup>[32]</sup>采用聚合物后修饰的方法合成了二茂铁-PAM 复合材料,其热稳定性明显优于 PAM,此外二茂铁基团在水溶液中的疏水缔合作用会导致体系粘度显著增大。

### 1.5 交联 PAM

交联能够增加聚合物的分子量从而使其具有更大的流体力学体积,此外交联可以限制聚合物链的运动。因此,微交联可以显著提高 PAM 的耐温抗盐性,然而交联度高容易使聚合物不溶于水。例如,邹建龙<sup>[5]</sup>在 AMPS、DMAM 与 AA 的共聚单体中加入 0.1%~0.2% 的交联剂所得微交联固井降失水剂,不仅耐温抗盐性优于线性同系物,还能防止环空气窜。Roland<sup>[33]</sup>采用多官能度硅交联 AMPS 与乙烯基单体所得材料具有优异的耐温抗盐性。

## 2 PAM 在水溶液中的聚集态结构

主链非线性化,以增加 PAM 分子链的刚性是提高粘度保持率的一种途径。而另一思路就是从聚合物在水溶液中的聚集态结构出发,利用疏水相互作用、静电作用、氢键等非共价键作用使多个 PAM 在水溶液互相缔合形成交联网络。物理交联网状结构一方面能够增加聚合物的流体力学半径,从而提供结构粘度;另一方面由于物理交联作用力较弱,在高剪切作用下首先断裂,从而提高了 PAM 的耐剪切性。

### 2.1 疏水缔合

疏水缔合聚合物(HAP)是提供结构粘度的主要方法<sup>[34~38]</sup>。HAP 作为油田助剂在钻井、三次采油等领域具有良好的应用前景,是目前的研究热点之一。国内外以罗平亚课题组<sup>[35]</sup>和 McCormick 课题组<sup>[36]</sup>的研究成果最具代表性。研究表明:HAP 的溶液性能主要与疏水基团种类、摩尔分率以及序列分布有关。当疏水单体在 HAP 中呈无规分布时,聚合物容易发生分子内缔合,增效效果不显著;而疏水单体在 HAP 中呈微嵌段分布时缔合阻力小,可在很低的含量和聚合物浓度下产生分子间缔合。

因此,HAP 的研究重点就是开发高效疏水单体并控制其在聚合物链上的微嵌段分布。Li<sup>[37]</sup>将  $\beta$ -环糊精单体( $\beta$ -CD)引入 HAP 体系,研究发现刚性  $\beta$ -CD 提高了 HAP 的粘度保持率,其水溶液粘度在温度 20℃~60℃ 范围内几乎恒定,而线性 PAM 在相同温度范围粘度保持率仅为 80%。姜峰<sup>[38]</sup>以双尾型丙烯酸酰胺为疏水单体制备出 HAP 在 80℃ 下老化 90d,粘度保持率依然为 30%。贾兰妮<sup>[39]</sup>以辣素衍生物为疏水单体与 AM 和 AMPS 共聚制备了疏水缔合型聚合物(PAAH)。由室温加热至 90℃ 时,PAAH 水溶液粘度保持率为 39.2%,而不含辣素的对比共聚物(PAA)在相同条件下的粘度保持率仅为 18.7%。如图 3 所示,该课题组用 AFM 证实了 PAAH 在水溶液中形成了网络结构,而 PAA 在高浓度时仅形成了团聚聚集体。Kang 等<sup>[40]</sup>比较了两种不同疏水单体结构对聚合物耐盐性的影响,发现含磺酸基团的疏水单体耐盐性弱于双尾型疏水非离子单体。何杨等<sup>[41]</sup>在双尾疏水单体的基础上又引入  $\beta$ -CD 所得聚合物水溶液在温度由 25℃ 升高至 80℃ 时,粘度保持率高达 93.7%;在浓度为 20g/L 的盐水中,其粘度保持率也有 37.8%,而 PAM 在相同条件下仅为 20.64%。

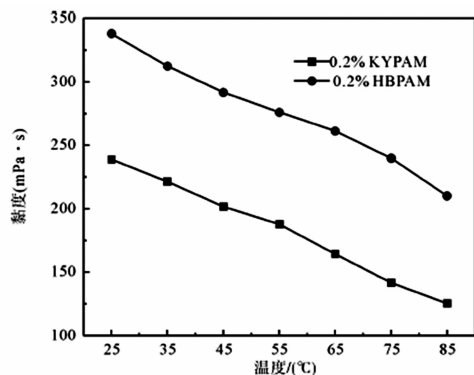


图 2 聚合物水溶液表观粘度随温度的变化  
Figure 2 Apparent viscosity of polymer aqueous solution as a function of temperature

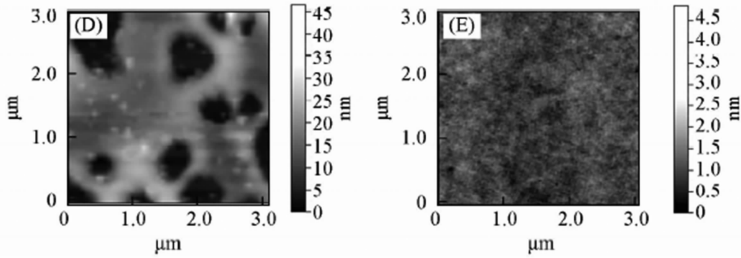


图 3 PAAH(D)以及 PAA(E)在水溶液微结构 AFM 图片

Figure 3 AFM images of PAAH (D) and PAA (E) structure in water solution

## 2.2 温敏缔合

不同于传统 HAP,温敏缔合聚合物<sup>[11]</sup>主链上含有少量具有 LCST 温敏特性的侧链。如图 4 所示,室温时主链和侧链均溶于水,性质与线性 PAM 类似;当温度高于 LCST 时,侧链由亲水变得疏水从而发生缔合形成了物理交联结构,体现了 HAP 耐温抗盐的优点。

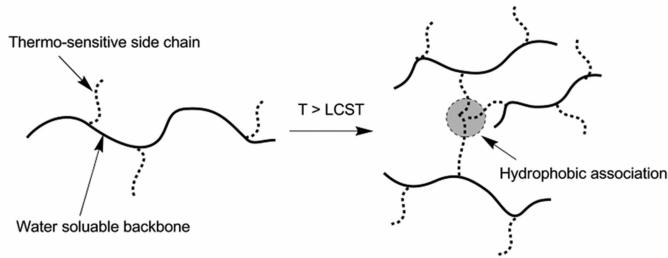


图 4 热增粘原理示意图

Figure 4 Illustration of thermoviscosifying

温敏缔合这个概念由 Hourdert 课题组<sup>[42]</sup>提出,该课题组考察了高分子结构参数对性能的影响,发现粘度增加幅度与接枝率、主链分子量、侧链分子量、聚合物浓度有关。Muhammad<sup>[43]</sup>研究了温敏聚合物在模拟海水中的性质,发现当聚合物浓度低于 0.4% 时,溶液粘度几乎不随温度升高而变化。谢彬强<sup>[44]</sup>制备了温敏缔合共聚物,发现 2 wt% 的聚合物水溶液在 80℃ 时的粘度是室温粘度的 2 倍。Wang 等<sup>[45]</sup>合成了基于双丙酮丙烯酰胺的新型温敏缔合聚合物,其粘度保持率在测试温度范围内明显高于 HPAM,而且显著提高了原油采收率。

## 2.3 静电作用

PAM 分子中一般含有羧基或磺酸根等阴离子,利用阴离子与阳离子之间的静电相互作用也能够形成物理交联结构,从而提高粘度保持率<sup>[46~51]</sup>。例如,曹绪龙<sup>[46]</sup>在磺化 PAM 水溶液中加入三乙烯四胺,该复合体系表现出优异的耐剪切性,TEM 结果证明形成了超分子聚集体。如图 5 所示,当剪切速率由 0 增加至 1000s<sup>-1</sup> 时,复合体系的粘度保持率为 60%,而磺化 PAM 的粘度保持率仅为 7%。张旭峰<sup>[47]</sup>在阴离子 HAP 中加入阳离子型胶束,由于静电作用和疏水缔合作用,HAP 溶液粘度增加了 9 倍。蔡术威<sup>[49]</sup>将 PAM 和黄原胶(XG)溶液进行混合,通过大分子间相互作用实现了性能互补。研究表明,二组分溶液的正协同性在 XG 含量达 80% 时最明显,而光散射实验证实此时复合体系流体力学半径比单组分溶液高。宋华<sup>[50]</sup>利用 PAM 侧链所含羧基或磺酸根离子与络合剂三乙醇胺之间的相互作用将 PAM 的粘度保持率提高了 66%。敬加强<sup>[51]</sup>研究了两性表面活性剂与阴离子 PAM 复配后体系的溶液性质,结果表明在临界饱和浓度下,复配体系形成的网状结构强度最大。

## 3 结束语

总之,主链非线性化以增加 PAM 分子链的刚性,或者利用疏水相互作用、静电作用、氢键等非共价

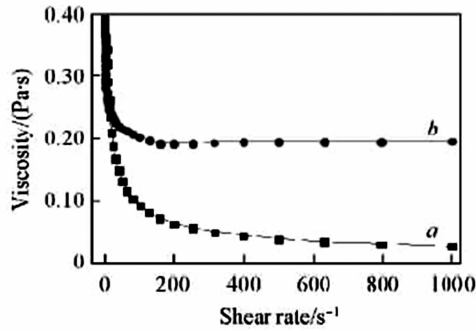


图5 表观粘度与剪切速率/PAM (a) and PAM+triethylenetetraamine (b)

Figure 5 Apparent viscosity Vs shear rate, PAM (a) and PAM+triethylenetetraamine (b)

键作用来提供结构粘度是提高PAM水溶液粘度保持率的两种主要措施。PAM是重要的油田助剂,如何进一步提高其粘度保持率需要高分子同仁们继续钻研。作者认为耐温抗盐PAM的研究趋势如下:(1)借鉴高分子合成的新方法如活性可控聚合来精确控制聚合物的序列分布和微结构;(2)通过高分子间或高分子与油藏储层之间的弱相互作用(如氢键、库仑力、电荷转移作用等)来提供结构粘度,拓展提供物理交联网络的种类;(3)将具有温度响应、pH值响应以及离子响应特性的聚合物引入PAM体系,使其能够根据储层温度和矿化度的变化智能调节溶液粘度。

## 参考文献:

- [1] 方道斌, 郭睿威, 哈润华. 丙烯酰胺聚合物. 北京: 化学工业出版社, 2006: 15~56.
- [2] 张莉. 石油勘探与开发, 2007, 34(1): 79~82.
- [3] 伊卓, 赵方园, 刘希, 张龙贵. 中国科学: 化学, 2014, 44(11): 1762~1770.
- [4] 郭锦棠, 卢海川, 靳建州, 于永金. 天津大学学报, 2012, 45(11): 1001~1006.
- [5] 邹建龙, 徐鹏, 赵宝辉, 雒春辉. 钻井液与完井液, 2014, 31(3): 61~64.
- [6] 王惠厦, 姚林, 丁彬, 罗健辉, 周歌, 江波. 高等学校化学学报, 2013, 34(5): 1295~1302.
- [7] 韩玉贵. 西南石油大学学报, 2011, 33(3): 149~153.
- [8] 于志省, 夏燕敏, 李应成. 精细化工, 2012, 29(5): 417~424.
- [9] 伊卓, 刘希, 方昭, 杜超, 黄凤兴. 石油化工, 2015, 44(6): 770~777.
- [10] 徐昆, 谭颖, 张文德, 路瑾阁, 王丕新. 石油化工, 2014, 43(11): 1233~1239.
- [11] 冯玉军, 黄荣华, 张熙. 高分子通报, 2013, 9: 96~106.
- [12] Wever D A Z, Picchioni F, Broekhuis A A. Prog Polym Sci, 2011, 36(11): 1558~1628.
- [13] Ye L, Li Q, Cai Y, Huang R H. J Appl Polym Sci, 2006, 101(4): 3346~3352.
- [14] Abde, A H, Hamielec A E. J Appl Polym Sci, 1973, 17 (12): 3769~3778.
- [15] 罗健辉, 卜若颖. 油田化学, 2002, 19(1): 64~67.
- [16] Horkay F, Basser P J, Hecht A M. Phys Rev Lett, 2008, 101(6): 5498~5500.
- [17] 刘锐, 蒲万芬, 彭欢, 赵田红, 尚晓培. 西南石油大学学报, 2015, 37(2): 145~152.
- [18] 闫义彬, 丁伟, 曲广森, 梁爽. 高分子材料科学与工程, 2014, 30(10): 6~10.
- [18] Salami O T, Plank J. J Appl Polym Sci, 2012, 126(4): 1449~1460.
- [19] 蒋留峰, 钟传蓉, 徐敏, 彭秀花. 物理化学学报, 2010, 26(3): 535~540.
- [20] 董淑春, 刘畅, 宋春雷, 王丕新. 应用化工, 2013, 42(1): 47~49.
- [21] 王中华. 西南石油大学学报: 自然科学版, 2010, 32(4): 149~155.
- [22] 贺蕾娟, 逮毅, 刘瑶, 柯从玉, 张群正. 应用化工, 2015, 44 (1): 53~56.
- [23] Lewis S. US, 7388045, 2008.
- [24] 蒋春勇, 段明, 方申文, 张健. 石油化工, 2010, 39(2): 204~208.
- [25] 祝仰文, 罗平亚, 李振泉, 宋新旺, 郭拥军. 油田化学, 2011, 28(1): 62~64.
- [26] Reichenbach R, Plank J, Lange P. USP 20130203951, 2013.

- [27] Corporation H P. Journal of Chemistry, 2013, 1:1~10.
- [28] Zeyghami M, Kharrat M. H. Ghazanfari R. Energy Sources Part A Recovery Utilization & Environmental Effects, 2014, 36(12): 1315~1324.
- [29] 蒲万芬, 闫召鹏, 刘锐, 尚晓培, 刘哲. 化学研究与应用, 2015, 27(5):589~594.
- [30] 吕兴辉, 李燕, 常领, 张乐启. 钻井液与完井液, 2010, 27(2):43~46.
- [31] 杨莉, 柯扬船. 高分子材料科学与工程, 2011, 6:11~14.
- [32] 江志平, 上官勇刚, 郑强. 高分子学报, 2015, 1:120~126.
- [33] Roland K, Plank J, Lange P. US, 0118382, 2011.
- [34] Taylor K C, Nasr H A. J Pet Sci Eng, 1998, 19:265~280.
- [35] 唐善法, 罗平亚. 现代化工, 2002, 22(3):10~13.
- [36] Chang Y, McCormick C L. Macromolecules, 1993, 26(22):6121~6126.
- [37] Li X, Zou C, Cui C. Starch, 2015, 67: 673~682.
- [38] 姜峰, 蒲万芬, 杜代军, 任强, 荆雪琪. 化工学报, 2015, 66(3):1215~1220.
- [39] 贾兰妮, 于良民, 董磊, 张琦, 吴晓静, 张志明. 高等学校化学学报, 2013, 34(12): 2887~2895.
- [40] Kang W, Wang X, Wu X. Polym Eng Sci, 2012, 52(12):2688~2694.
- [41] 何杨, 苟绍华, 盛翠翠, 马永涛, 张勤, 周然. 化学研究与应用, 2015, 27(7):997~1002.
- [42] Hourdet D, Allore F, Audebert R. Polymer, 1994, 35(12):2624~2630.
- [43] Kamal M S, Sultan A S, Al - Mubaiyedh U A, Hussein, I. A, Feng Y J. Can J Chem Eng, 2015, 93:1194~1200.
- [44] 谢彬强, 邱正松, 沈忠厚, 张洪霞, 曹杰, 黄维安. 高分子材料科学与工程, 2012, (9):17~19.
- [45] Wang Y, Feng Y J, Wang B Q. J Appl Polym Sci, 2010, 116(6):3516~3524.
- [46] 曹绪龙, 胡岳, 宋新旺, 祝仰文, 韩玉贵, 王鲲鹏, 陈湧, 刘育. 高等学校化学学报, 2015, 7:1437~1440.
- [47] 张旭锋, 吴文辉. 化学学报, 2009, 67(20): 2381~2384.
- [48] 曹绪龙, 胡岳, 宋新旺, 祝仰文, 韩玉贵, 王鲲鹏, 郭东升, 刘育. 高等学校化学学报, 2014, 35(9): 2037~2042.
- [49] 蔡术威. HPAM与黄原胶溶液流变性能及协同效应研究. 四川:西南石油大学硕士学位论文, 2014.
- [50] 宋华, 历娜, 陈彦广, 柳艳修. 能源化工, 2015, 3: 39~43.
- [51] 敬加强, 孙娜娜, 安云朋, 靳文博, 田震. 高分子学报, 2015, 1: 88~96.

## Polyacrylamide Structure and Viscosity Retention Rate of Aqueous Solution

LUO Chun-hui\*, WANG Mei-yi, YANG Jin, ZHANG Zheng-guo

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Beifang University of Nationalities, Key Laboratory of Chemical, Engineering and Technology of State Ethnic Affairs Commission, Ningxia, Yinchuan 750021, China)

**Abstract:** Polyacrylamide (PAM) is an essential additive for high temperature and salinity reservoir. In order to achieve well performance at harsh environment, PAM is required to be stable and display high viscosity at high temperature solution. Thermo-stability of PAM was greatly enhanced by copolymerization AM with temperature-stable and salt-tolerant monomers, and lots of efforts were made to summarize the achievements in this area. By contrast, less attention has been paid to the viscosity retention rate of PAM upon elevated temperature. Based on structure and solution property relationship, two aspects of recent developments about improving viscosity retention rate of PAM aqueous solution was reviewed in this article. One is increasing the rigidity of polymer chain by introducing side chain into linear PAM backbone. The other is altering the aggregation structure of PAM in water induced by supermolecular interaction in order to form physical cross-linking network. Some comments were also made on its development trend.

**Key words:** Polyacrylamide; Thermo-stable and salt-tolerant; Viscosity retention rate; Molecular construction; Supermolecular interaction