http://pmse.scu.edu.cn

一种长碳链疏水单体对缔合型聚丙烯酰胺缔合行为的影响

杨 蓉[1,2]，赖小娟[1,2]，李起映[3]，丁 熙[4]，王 磊[1,2]，文 新[1,2]，郭 彦[1,2]

（1. 陕西科技大学 中国轻工业轻化工助剂重点实验室，陕西 西安 710021；2. 陕西农产品加工技术研究院，陕西 西安 710021；3. 西安长庆化工集团有限公司，陕西 西安 710000；4. 中国石油天然气股份有限公司长庆油田苏里格气田开发分公司，内蒙古 鄂尔多斯 017000）

摘要：通过溴代反应制备了3种不同碳链长度的疏水单体DQM1，DQM2和DQM3，采用水溶液自由基聚合使3种疏水单体分别接枝丙烯酸（AA）、丙烯酰胺（AM）和2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸（AMPS）亲水性单体制备了疏水缔合聚合物DQM1-PAM，DQM2-PAM和DQM3-PAM。通过红外光谱和核磁共振对产物进行表征，证实目标产物成功合成。荧光分析表明，随着聚合物分子疏水单体碳链的增长，聚合物耐温性提高，分子间缔合度增强，临界缔合浓度降低。扫描电镜对其进行形貌观察，发现随着疏水碳链的增长，分子聚集越紧密，分子间疏水微区增大。流变性能测试结果表明，聚合物DQM1-PAM，DQM2-PAM和DQM3-PAM在2×10^4 mg/L NaCl及2×10^3 mg/L $CaCl_2$盐溶液中随着碳链长度增加，流变剪切黏度保持率均增加，表现出良好的耐盐性，分子链作用程度增强，溶液黏弹性提高，且$G'>G''$，触变面积增大。

关键词：疏水缔合；缔合微区；黏弹性；触变性；缔合行为

中图分类号：TE357.46 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）04-0011-11

聚合物驱油（EOR）是一种通过增加水的黏度来提高油井采收率的有效手段之一[1,2]，部分水解聚丙烯酰胺（HPAM）是最常用的EOR聚合物。随着油田深度开发，油藏埋深增加，地质条件变得更为复杂，温度、地层水矿化度升高[3~5]，常规的聚丙烯酰胺无法满足实际需求，在高温、高盐条件下聚丙烯酰胺的线性链段易发生剪切降解[6~8]，溶液性能降低，无法满足深层油藏的注水驱油[7~10]。疏水缔合聚丙烯酰胺（HAPAM）是一类重要的水溶性聚合物[11]，是指在亲水主链中携带小比例疏水基团的聚合物。在临界缔合浓度（CAC）[12,13]以上，来自不同主链的疏水部分联结在一起形成超分子网状结构，通过疏水单体分子间的缔合作用增加分子间结构黏度而展现出良好的黏弹性，溶液黏度显著上升[14]。这种独特的抗温耐盐特性使疏水缔合聚合物在石油、污水处理、生物医学和其他领域具有广泛的应用。杨霖等[15]以丙烯酸钠、丙烯酰胺为原料，十二烷基二甲基烯丙基氯化铵（C_{12}DMAAC）为疏水型功能单体，以长链疏水引发剂2, 2'-偶氮二异丁基十二脒盐酸盐（AIBL）引发，制备了长链端基疏水缔合聚合物，该聚合物的耐温性和剪切稳定性及黏弹性均良好。万正红等[16]采用胶束共聚制备了丙烯酰胺、丙烯酸钠和新型孪尾疏水单体N,N-二正辛基丙烯酰胺的三元共聚物AM/NaAA/DiC_8AM，确定了共聚物的结构，测定了共聚物表面活性剂复合体系水溶液的表观黏度及其影响因素，发现该共聚物抗温耐盐性能优良。目前，研究的疏水缔合聚合物的耐温抗盐性虽然有所提高，但分子结构中疏水碳链长度的差异对此类缔合聚合物水溶液的耐盐性、流变性和微观结构影响显著。因此，制备不同碳链长度的疏水缔合聚合物并考察其溶液性能，有助于推动该疏水缔合聚合物在工业生产中的应用。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0234
收稿日期：2024-04-05
基金项目：秦创原“科学家+工程师”队伍建设项目（2024QCY-KXJ-052）；陕西省重点研发计划（2024GX-YBXM-393）；陕西省教育厅产业化项目(23JC008)；西安市科技计划项目（22GXFW0014）
通讯联系人：赖小娟，主要从事油田助剂研究，E-mail: 3578466@163.com

为了明确疏水碳链长度对聚合物缔合行为及溶液性能的影响，本文通过设计不同碳链长度的疏水型功能单体，以丙烯酸（AA）、丙烯酰胺（AM）为不同碳链缔合聚丙烯酰胺的分子主骨架，2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸（AMPS）为耐盐型单体，合成了不同碳链长度的疏水单体，进一步合成了3种不同碳链长度的疏水缔合聚合物。探讨了不同碳链长度疏水缔合聚合物结构和性能的相关性，并研究了疏水碳链长度对目标产物性能的影响。通过研究宏观疏水缔合聚合物水溶液的耐盐性、流变性和微观结构差异，明确了不同碳链疏水单体对缔合型聚丙烯酰胺缔合行为的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

丙烯酰胺（分析纯，≥99%）、丙烯酸：陕西淼聚创新材料科技有限公司；2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸：南京百慕达生物科技有限公司；过硫酸铵（APS）：山东申茂化工有限公司；抗坏血酸（Vc）、2,2'-偶氮二异丁基脒二盐酸盐（V50）：湖北实兴化工有限公司；亚硫酸氢钠、过硫酸铵、尿素：成都科龙试剂有限公司；疏水功能性单体（DQM）：实验室自制；甲酸钠：济南明冠化工有限公司。

Haake Mars 40旋转流变仪：德国哈克公司；ADVANCEIII 400MHz核磁共振波谱仪：北京安捷伦科技(中国)有限公司；HELOS-OASIS干湿二合一激光粒度仪：德国新帕泰克有限公司；ZEM台式扫描电镜：安徽泽攸科技有限公司；FT-IR“Rocket”小型傅里叶变换红外光谱仪：瑞士Arcoptix公司；BCQT98制氮机：石家庄博创空分设备有限公司；旋转蒸发仪RE-220：郑州博汇精密科技有限公司；马尔文帕纳科X射线衍射仪：上海思百吉仪器有限公司；热重分析仪/TGAQ500：上海莱睿科学仪器有限公司；Lumina荧光光谱仪：赛默飞世尔科技公司；XGJ-S数显高速搅拌机：青岛宏煜琳石油仪器有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 疏水单体的合成：分别将溴代十二烷、溴代十六烷、溴代二十二烷与N-（3-二甲基氨基丙基）甲基丙烯酰胺（DMAPMA）按照摩尔比1:1.1，溶液中有50%~60%无水丙酮置于三通烧瓶中，同时通氮气。保持温度在50 ℃回流30 h。反应完成后，使用旋转蒸发仪除去反应多余溶剂，得到浅黄色液体。用无水乙醇反复洗涤所得产物，得到白色沉淀。将沉淀物在室温真空干燥以获得DQM1，DQM2和DQM3（依次为C12，C16和C22）。合成产物图如Fig.1所示。

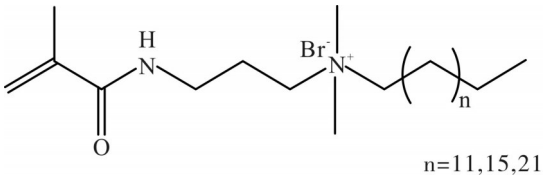


Fig. 1 Molecular structure of polymer DQM

1.2.2 疏水缔合聚合物的合成：配制AM，AA，AMPS和DQM单体溶液，AM，AA，AMPS，DQM和H_2O的质量比为20:11:3:1:65，聚合单体占体系的质量分数为35%。采用氢氧化钠溶液调节单体溶液pH为6.5~7.0，通入氮气脱氧30 min，待溶液降温至0~5 ℃，采用水溶液自由基聚合工艺，加入引发剂APS，Vc和V50引发聚合，引发剂质量配比为*m*(APS):*m*(Vc):*m*(V50)=1:5:2，其中引发剂占体系比例的0.03%，甲酸钠为链转移剂，占体系比例的0.025%，调整聚合物相对分子质量，通过N_2将引发剂与溶液混合均匀。待聚合物溶液起黏后，停止通入N_2，将反应釜密封并用保温套包裹防止散热，待聚合温度升到最高反应结束，冷却后得到聚合物胶块。对聚合物胶块依次进行剪碎、烘干、粉碎并造粒，得到不同碳链长度的粉末状疏水缔合聚合物DQM1-PAM，DQM2-PAM和DQM3-PAM。得到的最终产物如Fig.2所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 红外光谱分析：采用KBr压片法，对合成的聚合物进行制样，用傅里叶红外光谱仪在500~4000 cm^{-1}范围内对聚合物DQMn-PAM分别进行特征官能团及结构的表征。

1.3.2 核磁共振氢谱分析：采集一定量的聚合物DQMn-PAM粉末，将其溶解在氘代水溶剂中，在核磁管中装入质量分数为0.01%~0.05%的聚合物溶液进行测试，采用核磁共振波谱仪分析聚合物DQMn-PAM的分子结构，得到^{1}H-NMR谱图。

1.3.3 聚合物的临界缔合浓度测定：首先，将DQMn-PAM在容量瓶中配置成浓度为0.5%的溶液，

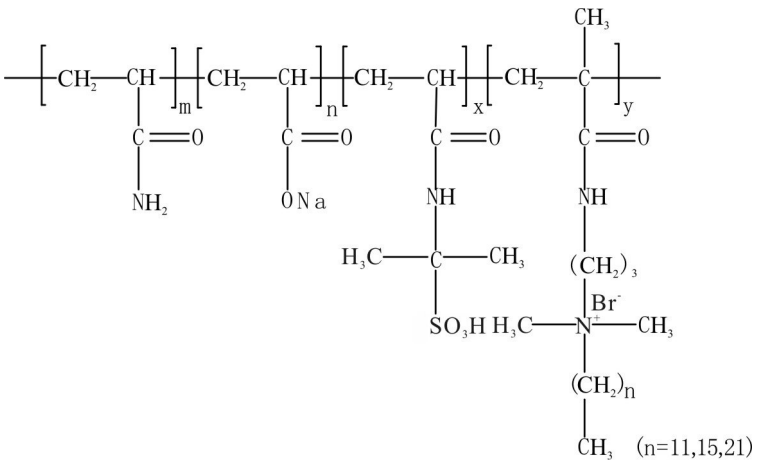


Fig. 2 Molecular structure of polymer DQMn-PAM

待用;在50 mL容量瓶中用乙醇溶液溶解5×10^{-5} L芘溶液,混合均匀,同时通入N_2吹干容量瓶中的乙醇。将配制好的聚合物DQMn-PAM水溶液定容到刻度线处,置于水浴中超声30 min,持续通入N_2 30 min,将聚合物DQMn-PAM水溶液中的O_2去除。利用荧光光度计,在波长335 nm、检测温度25 ℃、扫描范围350~450 nm的条件下,测定芘的荧光光谱。

1.3.4 扫描电镜分析:将聚合物粉末在蒸馏水和500 mg/L $CaCl_2$溶液中配制成质量分数为0.15%的聚合物DQMn-PAM溶液。对样品进行液氮冷冻后再真空干燥,使用扫描电子显微镜在加速电压20 kV的条件下观察样品的微观聚集形态。

1.3.5 触变性能测试:对0.5%的聚合物DQMn-PAM溶液使用旋转流变仪进行触变性能测试。依据"上行-下行"剪切过程设置测试程序,上行剪切速率为0~100 s^{-1},下行剪切速率为100~0 s^{-1}。

1.3.6 黏弹性能测试:将聚合物DQMn-PAM分别在清水、6%的NaCl溶液和1%的$CaCl_2$溶液中配置成0.5%的聚合物水溶液。在30 ℃,采用流变仪测试聚合物弹性模量(G')与黏性模量(G'')随频率和应力的变化关系。

1.3.7 流变性能测试:采用Haake Mars 40旋转流变仪对聚合物DQMn-PAM溶液流变性能进行测试。分别在清水、2×10^4 mg/L NaCl及2×10^3 mg/L$CaCl_2$条件下配制质量分数为0.5%的聚合物DQMn-PAM溶液,充分混合溶解,对聚合物DQMn-PAM溶液进行耐温耐剪切分析。

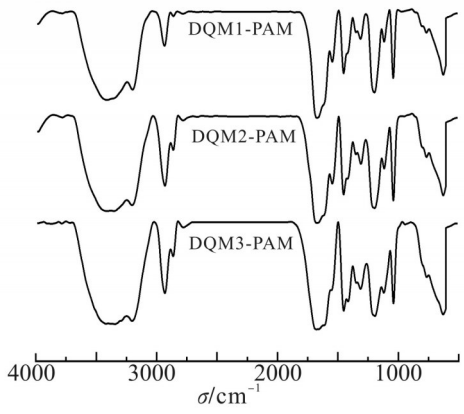


Fig. 3 FT-IR spectra of polymer DQMn-PAM

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

聚合物DQMn-PAM的红外谱图如Fig.3所示。

在3474 cm^{-1}处存在N—H键的伸缩振动。在2910 cm^{-1}处存在—CH_2—中C—H的伸缩振动,671 cm^{-1}处的峰是C=O单元的伸缩振动。1425 cm^{-1}处的峰反映出饱和C—H平面弯曲振动区域中存在N^+单元,1110 cm^{-1}处的峰分别对应于C—N和C—C单元的伸缩振动,953 cm^{-1}处的峰证实双取代烯烃单元的存在。谱图表明成功合成了聚合物DQMn-PAM。

2.2 核磁共振氢谱分析

聚合物DQMn-PAM的^{1}H-NMR谱图如Fig.4所示。

其中,δ5.75~5.80为H—C=C—C=O的峰,δ5.30~

5.35是H—C=C—CH_3的峰。δ4.70是D_2O的溶剂峰，δ3.23为DQM中的—CH_2—，δ2.85为AMPS和DQM中的—CH_2—，δ1.57和2.21分别为聚合物DQMn-PAM分子链上—CH_2—CH_2—中的2个亚甲基质子峰，δ1.49为AMPS中的—CH_3，δ1.22是DQM中的(—CH_2—)$_n$，δ0.86为DQM中的—CH_3。产物结构相似，证明疏水单体DQM成功接入聚合物DQMn-PAM分子主链中。

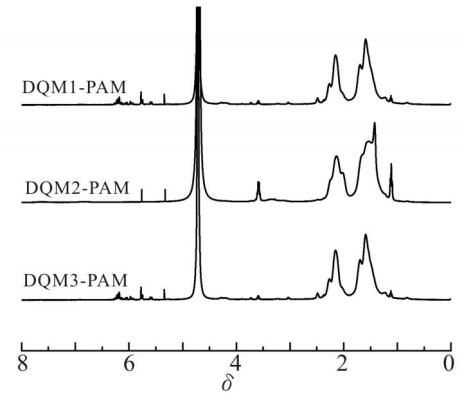


Fig. 4 ^{1}H-NMR spectra of polymer DQMn-PAM

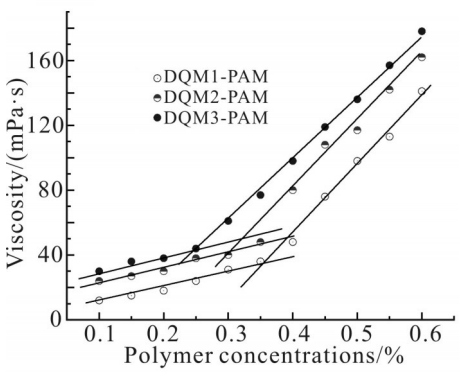


Fig. 5 Effect of mass fraction of DQMn-PAM on apparent viscosity

2.3 DQMn-PAM的临界缔合浓度

Fig.5为聚合物DQMn-PAM浓度对表观黏度的影响。聚合物DQMn-PAM在浓度较低时溶液的表观黏度随浓度缓慢增大，当浓度继续增加，表观黏度急剧上升，这是由于DQMn-PAM聚合物自聚集行为由分子内缔合向分子间缔合转变。当浓度-黏度曲线出现转折点，即临界缔合浓度(C^*)[17]。浓度较高时，其自聚集行为主要由分子间疏水缔合主导，随疏水单体碳链的不断增长，临界缔合浓度越来越低。即聚合物DQMn-PAM中疏水单体链长越长，在水溶液中越易形成较大体积的疏水微区，因此具有更低的缔合浓度[18]。

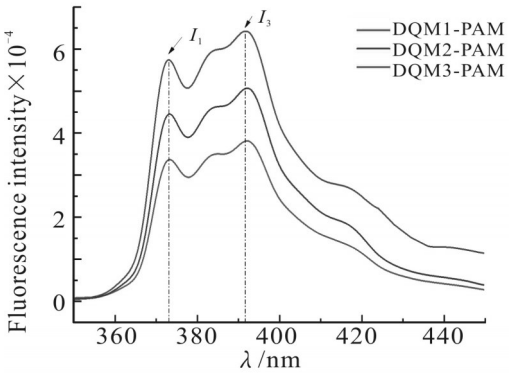


Fig. 6 Fluorescence probe of polymer DQMn-PAM with different concentrations

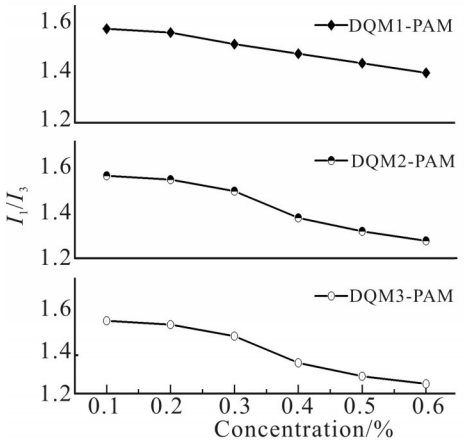


Fig. 7 I_1/I_3 at different polymer DQMn-PAM concentrations

利用疏水缔合物疏水微区对芘进行溶解，I_1/I_3的比值对聚合物DQMn-PAM进行响应，对聚合物DQMn-PAM的缔合行为及临界缔合浓度展开研究。结果如Fig.6所示，探针周围的分子极性随着I_1/I_3增大而增加，聚合物疏水微区变小，疏水缔合效应减弱。

I_1/I_3值开始迅速下降时，转折点对应的聚合物浓度是临界缔合浓度。由Fig.7可知，当聚合物DQMn-PAM质量分数在0.10%~0.25%时，I_1/I_3值较高且变化不大，此时溶液浓度较低，疏水微区较小，分子内缔合占主导，缔合效应较差。随着聚合物DQMn-PAM溶液浓度的增加，I_1/I_3值开始迅速降低，疏水单体有效浓度增加，单体间的聚合逐渐转向分子链之间，缔合疏水微区体积增大，芘分子增溶效果逐渐增强，芘探针周围环境的极性降低[19]。

Fig.8展示了0.5%聚合物DQMn-PAM在不同质

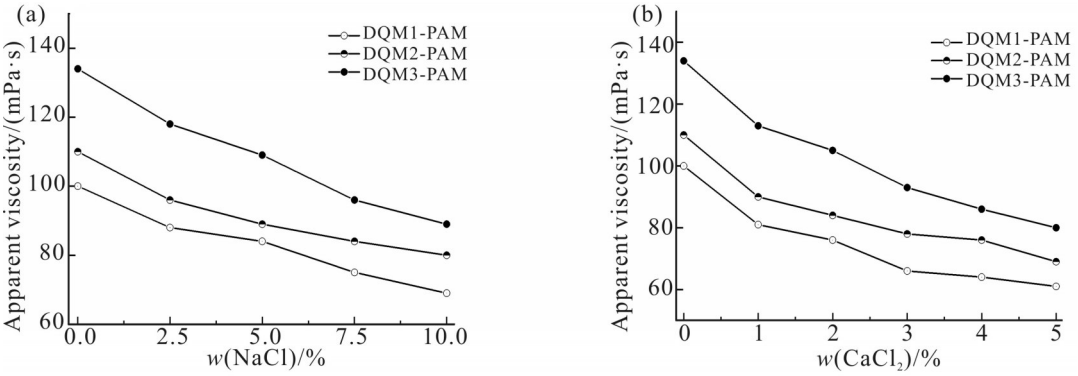


Fig. 8 Changes in apparent viscosity of 0.5% polymer DQMn-PAM in different mass fractions of (a) NaCl and (b) $CaCl_2$ solutions

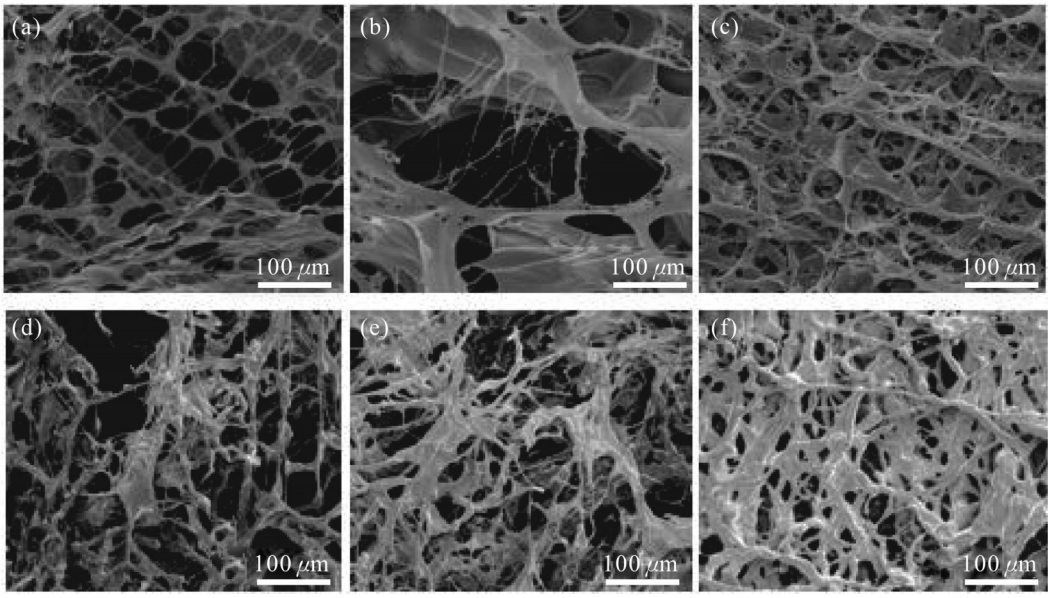


Fig. 9 Scanning electron micrograph of polymer DQMn-PAM

(a): 0.1% DQM1-PAM, clear water; (b): 0.1% DQM2-PAM, clear water; (c): 0.1% DQM3-PAM, clear water; (d): 0.1% DQM1-PAM,5% NaCl solution; (e): 0.1% DQM2-PAM,5% NaCl solution; (f): 0.1% DQM3-PAM,5% NaCl solution

量分数NaCl和$CaCl_2$溶液中表观黏度的变化。聚合物DQMn-PAM的表观黏度随NaCl及$CaCl_2$质量分数升高逐渐降低,且处于二价盐离子溶液中时,降低速度较快,在2种盐离子溶液中黏度保持率均良好。聚合物DQMn-PAM分子碳链越长,分子链之间的相互作用越强,分子空间结构更加紧密,缔合作用越强,致使聚合物DQMn-PAM有较高的黏度保持率和良好的耐盐性能。

2.4　DQMn-PAM的扫描电镜分析

Fig.9为清水与盐水中聚合物DQMn-PAM分子微观聚集形态。如Fig.9(a~c)所示,在清水条件下,聚合物DQMn-PAM分子扩展程度较高,疏水单体间缔合形成空间网络结构,缔合作用随着碳链长度的增加逐渐增强,分子聚集态由空间网络结构转变为层状互穿网络结构。如Fig.9(d~f)所示,在盐水中,带电离子抑制了聚合物分子链的扩展,静电屏蔽作用导致分子链发生卷曲,分子聚集态由片状转变为线,降低了溶液流体力学体积,DQMn-PAM在盐水中表观黏度低,在清水与盐水中DQM3-PAM网络密度均高于DQM1-PAM,具有更优的溶液特性[20]。

2.5　触变性能分析

Fig.10为聚合物DQMn-PAM溶液的触变性测试。随着剪切速率增加,外部施加的能量被分子聚集网络储层,当剪切速率下降,能量释放出现延迟,形成触变环。随着聚合物碳链的增长,体系的滞后面积明显增加,这说明聚合物DQMn-PAM网络体系

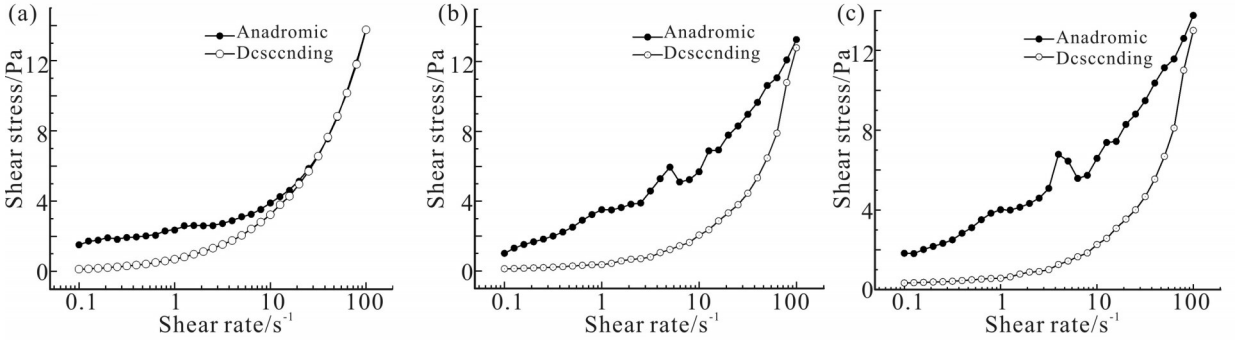


Fig. 10 Thixotropic diagram of DQMn-PAM
(a): DQM1-PAM; (b): DQM2-PAM; (c): DQM3-PAM

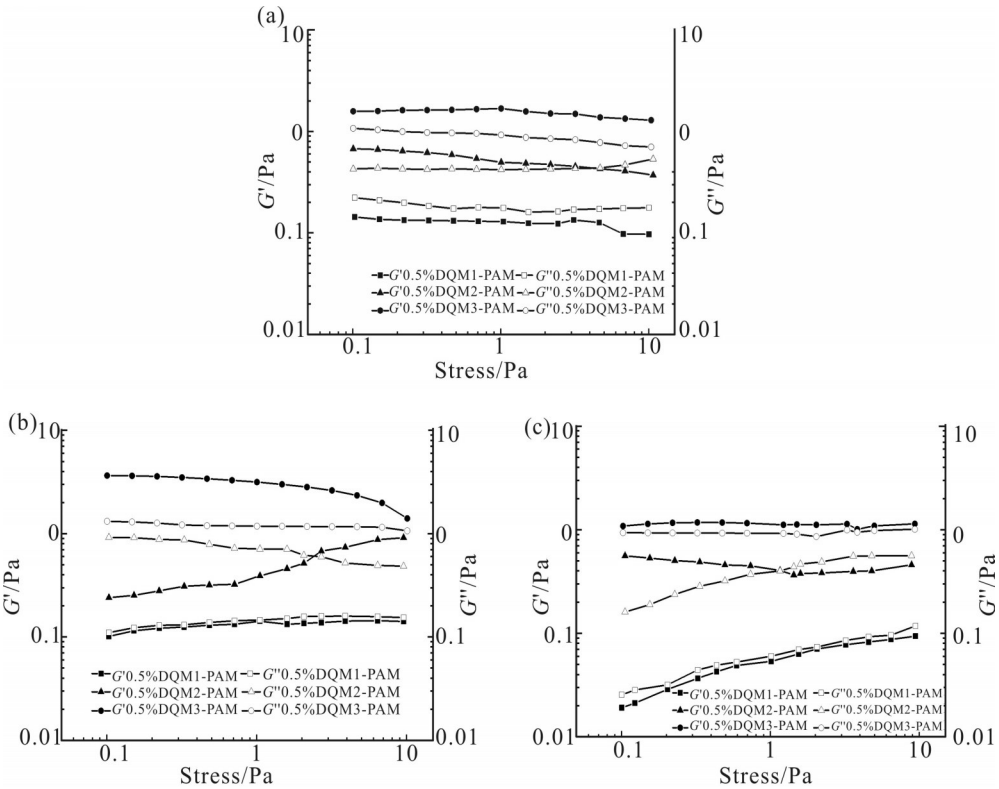


Fig. 11 Effect of stress scanning on the viscoelasticity of polymer DQMn-PAM
(a): clear water; (b): 6% NaCl; (c): 1% $CaCl_2$

的强度与聚合物碳链的增长呈正相关，即疏水单体的引入提高了聚合物体系的网络结构，使聚合物DQMn-PAM溶液表现出明显的触变性。且随着疏水碳链的增长，抵抗外部力学作用的能力逐渐增强，触变环增大，缔合时间延长，缔合作用增强，导致触变性增强。

2.6 黏弹性能分析

将聚合物DQMn-PAM分别在清水、6%的NaCl溶液、1%的$CaCl_2$溶液中配置成0.5%的聚合物水溶液，测试其储能模量（G'）和耗能模量（G''）随应力与频率的变化曲线，结果如Fig.11所示。

由Fig.11可知，疏水缔合聚合物DQMn-PAM溶液形成了超分子结构动态-物理交联网络，表现出良好的黏弹性。在整个应力扫描范围内，聚合物DQM1-PAM溶液的$G'<G''$。此时处于低频率区，溶液中黏性占主导，在较低浓度下聚合物分子链的取向受剪切作用力的影响，空间结构被破坏，聚合物分子链可自由扩展开；随着聚合物浓度增大，DQM2-

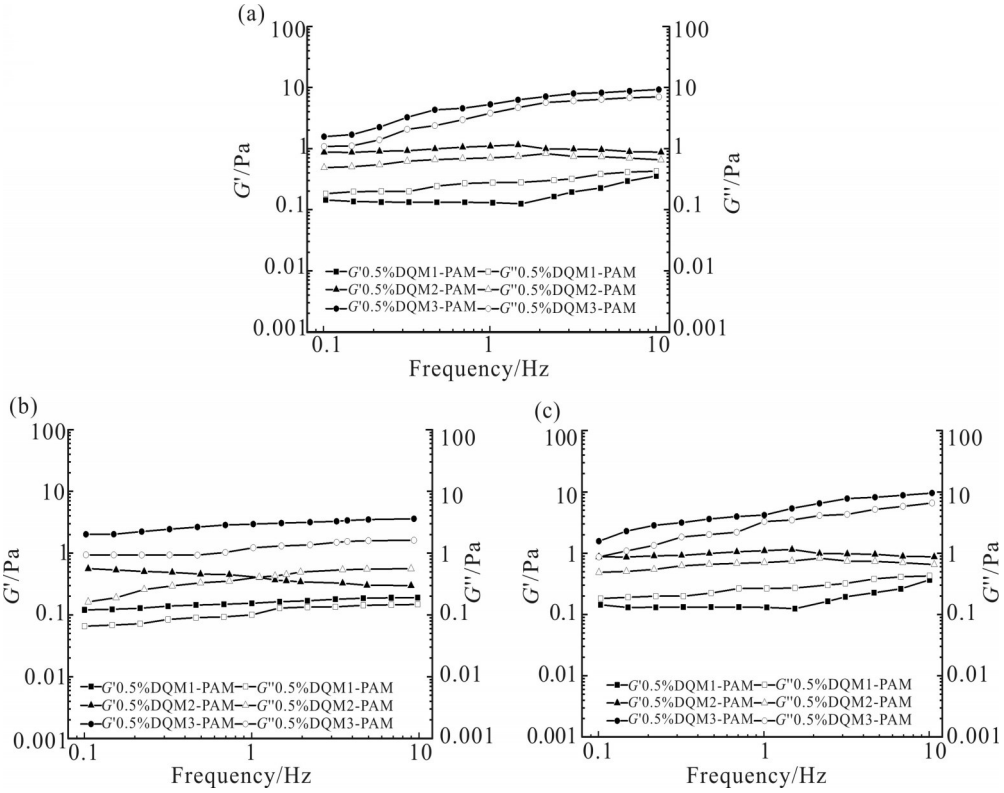


Fig. 12 Effect of frequency scanning on viscoelasticity of polymer DQMn-PAM
(a): clear water; (b): 6% NaCl; (c): 1% $CaCl_2$

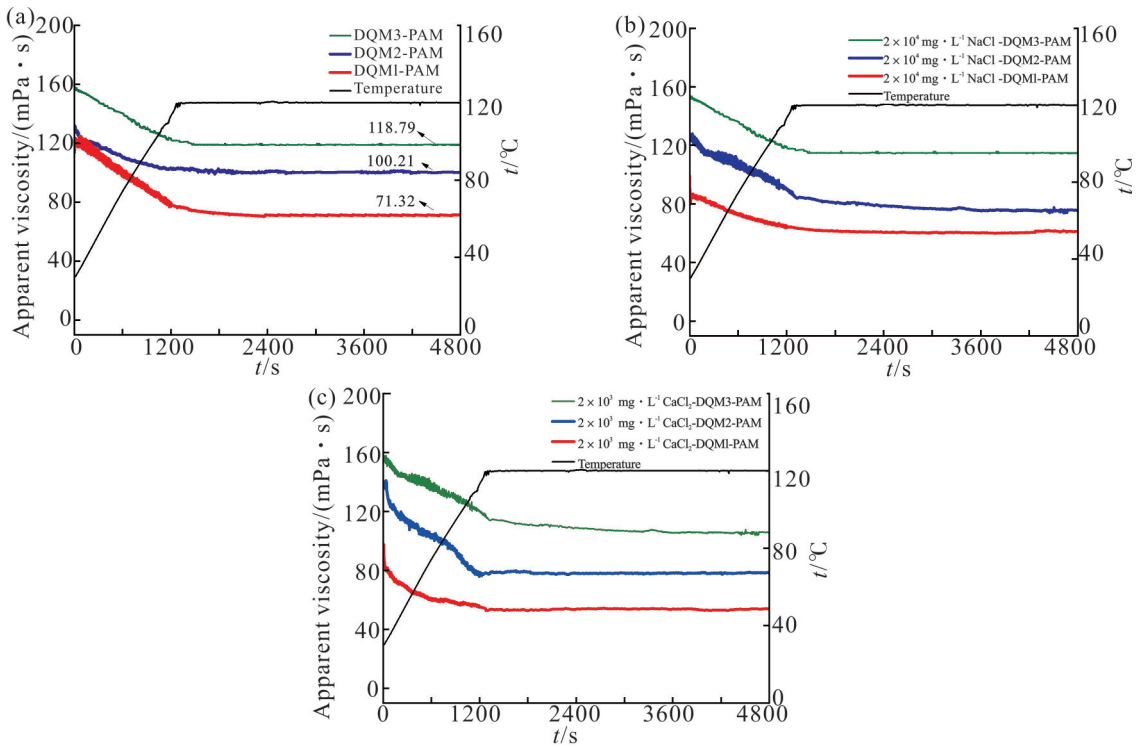


Fig. 13 Temperature resistance and shear resistance curves of 0.5% DQMn-PAM in clear water and salt solution with thermal shear
(a): 120 ℃, clean water; (b): 120 ℃, 2×10^4 mg/L NaCl aqueous solution; (c): 120 ℃, 2×10^3 mg/L $CaCl_2$ aqueous solution

PAM溶液的浓度超过临界缔合浓度，$G'>G''$。此时溶液以弹性为主，疏水微区与聚合物DQMn-PAM浓度呈正相关，当聚合物溶液的疏水碳链增加时，聚合物分子间缔合度增强，形成更紧密的空间网络结构，故DQM3-PAM溶液中，$G'>G''$，聚合物DQM3-PAM的黏弹性更加显著。

由Fig.12得知，在0.1~10 Hz的频率扫描范围内，聚合物DQMn-PAM的黏性与弹性均随频率而增加，这是因为聚合物DQMn-PAM在低频条件下，分子链间隙较为宽松，分子内缔合占主导，黏性流动损失了大部分能量，而当频率逐渐增大时，逐步转变为分子间缔合，分子间相互缠绕，提高了聚合物DQMn-PAM的立体网络结构，G'值不断上升。在相同条件下，清水体系的G'和G''都比盐水体系小，这是由于盐的电荷增加了聚合物DQMn-PAM的疏水微区面积，从而提高了胶束在溶液中的凝聚程度，提高了其黏弹性。

2.7 流变性能分析

分别在清水、2×10^4 mg/L NaCl及2×10^3 mg/L $CaCl_2$下配制质量分数为0.5%的聚合物DQMn-PAM溶液，充分溶解，对其进行耐温抗剪切测试，结果如Fig.13所示。

由Fig.13(a)可知，3种聚合物的黏度均随温度的升高而减小，当温度趋于平衡时，黏度大小也趋于稳定，在剪切初期，剪切作用力使无序分子链向有序排列导致聚合物黏度下降。当外界条件趋于稳定时，分子间的相互作用及氢键作用与分子热运动处于动态平衡，故黏度保持不变。3种聚合物DQM1-PAM，DQM2-PAM和DQM3-PAM剪切前的初始黏度分别为122 mPa·s，131 mPa·s和155 mPa·s，剪切1 h后黏度分别为71.32 mPa·s，100.21 mPa·s和118.79 mPa·s。随着聚合物疏水碳链的增加，疏水微区体积不断增大，聚合物的缔合作用逐步转变为分子间缔合，缔合强度逐渐增大，形成更加紧密的立体网络结构，故黏度保持率较高，更有利于增强聚合物的抗盐性能。

Fig.13(b)和Fig.13(c)为0.5%聚合物DQMn-PAM溶液在2×10^4 mg/L NaCl盐和$CaCl_2$盐溶液中的耐温耐剪切曲线。聚合物DQMn-PAM溶液的表观黏度均随时间延长而减小，且在长时间剪切后趋于平稳，剪切后的黏度保持率较良好，聚合物DQM3-PAM较另外2种聚合物溶液的黏度保持率更高。随着温度的不断升高，聚合物疏水链的分子热运动增强，聚合物表观黏度随分子链自由扩展而增大。当温度持续升高时，加剧了聚合物DQMn-PAM疏水基团的布朗运动，减弱了聚合物体系的缔合作用，使得聚合物DQMn-PAM分子链收缩，聚合物溶液的黏度逐渐降低。聚合物疏水单体的碳链越长，通过疏水缔合形成的空间立体网络越大，相互连接更加紧密，进而使黏度增加。在2×10^3 mg/L$CaCl_2$盐浓度中，聚合物DQMn-PAM溶液表观黏度保持率较低，这是由于溶液中的二价盐离子（Ca^{2+}）通过与周围疏水单体基团相互作用，使聚合物DQMn-PAM溶液的极性和流体

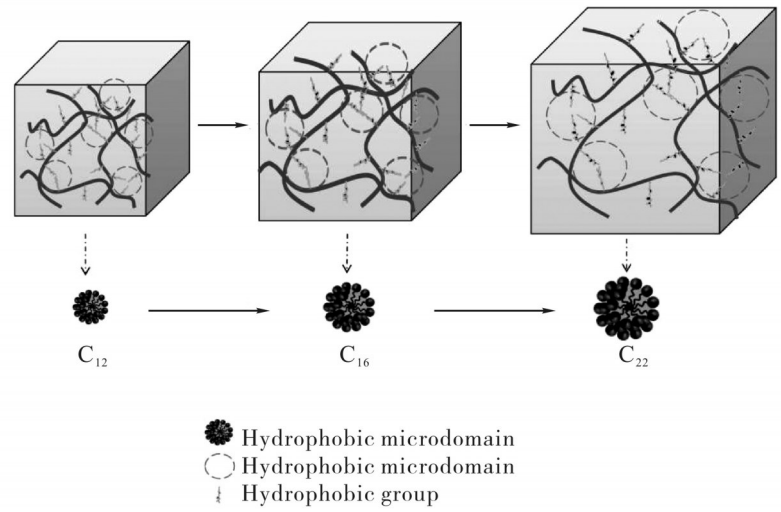


Fig. 14 Structure-activity relationship diagram of polymer DQMn-PAM

力学体积增加,进一步对聚合物溶液的自聚集行为产生影响。

2.8　不同碳链疏水单体对缔合聚合物构效关系

采用水溶液自由基聚合得到3种不同碳链长度的直链烷基型疏水缔合聚合物DQMn-PAM,测试了碳链长度对聚合物溶液缔合性能的影响。随着碳链的增长,聚合物的临界缔合浓度降低,同时,疏水碳链的疏水性增强,聚合物在水溶液中形成的疏水缔合微区体积增大,使得聚合物结构网络强度增加,增加聚合物受外力作用时的触变面积,提高聚合物耐温耐剪切性及黏弹性。碳链长度对聚合物DQMn-PAM缔合机理的影响如Fig.14所示。

3　结论

对不同长碳链的疏水缔合聚合物DQMn-PAM进行表征,SEM图观察到聚合物分子随着碳链的增长形成了更加紧密的立体空间网络,缔合结构增加;通过荧光芘探针研究DQMn-PAM聚合物的缔合行为和临界缔合浓度,得出聚合物中疏水单体的链长越长,临界缔合浓度(*C**)越低,越有利于疏水缔合共聚物形成空间网络结构,增大了聚合物DQMn-PAM立体网络的空间尺寸;流变性能测试表明,随着疏水碳链长度增加,增加了聚合物分子间的缔合作用,从而提高了聚合物的耐温抗盐及耐剪切性能,分子间缔合紧密程度提高聚合物黏弹性,溶液以弹性为主,聚合物分子聚集微区增大,提高了聚合物触变面积。

通过接枝不同碳链疏水单体得到了一种改性聚合物,可有效提高聚合物溶液的抗温抗盐性能,使得疏水缔合聚丙烯酰胺具有更广阔的应用领域。

参考文献:

[1] 耿同谋, 吴文辉, 王建全, 等. 孪尾疏水缔合水溶性共聚物聚(丙烯酰胺/丙烯酸钠/N,N-二己基丙烯酰胺)/十二烷基硫酸钠水溶液的粘度行为[J]. 应用化学, 2004, 21(4): 405-409.
Geng T M, Wu W H, Wang J Q, *et al*. Viscosity behavior of sodium dodecyl sulfate solutions of hydrophobically associating water-soluble copolymers of poly(acrylamide/sodium acrylate/N,N-dihexyl acrylamide)[J]. Applied Chemistry, 2004, 21(4): 405-409.

[2] Liang X, Yang C K, Xu H, *et al*. Preparation and properties of amphoteric polyacrylamide/modified montmorillonite nanocomposites and its drag reduction performance[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 574: 94-104.

[3] Chen F, Wu Y, Wang M, *et al*. Self- assembly networks of wormlike micelles and hydrophobically modified polyacrylamide with high performance in fracturing fluid application[J]. Colloid & Polymer Science, 2015, 293: 687-697.

[4] 费贵强, 谢萍浩, 王海花, 等.磺酸盐型高分子表面活性剂的制备及性能研究[J]. 应用化工, 2020, 49(1): 114-119.
Fei G Q, Xie P H, Wang H H, *et al*. Preparation and properties of sulfonate polymer surfactant[J]. Applied Chemical Industry. 2020, 49(1): 114-119.

[5] 刘永, 王磊, 刘利锋, 等. 盐刺激响应疏水缔合聚合物溶液的流变性能[J]. 精细化工, 2022, 39(7): 1486-1494.
Liu Y, Wang L, Liu L F, *et al*. Rheological properties of hydrophobically linked polymer solutions in response to salt stimulation[J]. Fine Chemical Industry, 2022, 39(7): 1486-1494.

[6] Yang H, Ma Z, Yuan B, *et al*. Supramolecular polymerization at the interface: layer-by-layer assembly driven by host-enhanced π－π interaction [J]. Chemical Communications- Royal Society of Chemistry, 2014, 50: 11173-11176.

[7] 张琥雷. 驱油用疏水缔和聚合物合成研究进展[J]. 精细石油化工, 2023, 40(6): 69-72.
Zhang X L. Research progress in synthesis of hydrophobic association and polymer for oil displacement[J]. Specialty Petrochemicals, 2023, 40(6): 69-72.

[8] 游兴鹏, 王历历, 高杨, 等. 用于薄层油气藏的聚丙烯酰胺全悬浮压裂液[J]. 油田化学, 2024, 41(1): 10-18.
You X P, Wang L L, Gao Y, *et al*. Polyacrylamide full suspension fracturing fluid for thin oil and gas reservoirs[J]. Oilfield Chemistry, 2024, 41(1): 10-18.

[9] 魏向博, 李小瑞, 王磊, 等. 疏水缔合压裂液用稠化剂HAP-1的制备及性能评价[J]. 现代化工, 2016, 36(10): 104-108.
Wei X B, Li X R, Wang L, *et al*. Preparation and performance evaluation of a thickener HAP- 1 for hydrophobic association fracturing fluid [J]. Modern Chemical Industry, 2016, 36(10): 104-108.

[10] Tian H, Quan H, Huang Z. Investigation on rheological properties and thickening mechanism of a novel thickener based on hydrophobically associating water-soluble polymer during the acid rock reaction[J]. Journal of Petroleum Science & Engineering, 2020,188: 106895.

[11] 熊壮, 邓婷, 徐晗, 等. 一种疏水缔合聚合物溶液性能评价[J]. 广东石油化工学院学报, 2022, 32(1): 23-26.
Xiong Z, Demg T, Xu H, *et al*. Evaluation of the properties of a hydrophobic associative polymer solution[J]. Journal of Guangdong Petrochemical Institute, 2022, 32(1): 23-26.

[12] Gao J H, Zhang G H, Wang L, *et al*. Rheological properties of an ultra- high salt hydrophobic associated polymer as a fracturing fluid system[J]. RSC Advances, 2019, 9: 15246-15256.

[13] 周成裕, 陈馥, 黄磊光. 一种疏水缔合物压裂液稠化剂的室内研究[J]. 石油与天然气化工, 2008, 37(1): 62-64.
Zhou C Y, Chen F, Huang L G. Indoor study on a hydrophobic associative fracturing fluid thickener[J]. Petrochemicals and Natural Gas Chemical Industry, 2008, 37(1): 62-64.

[14] Ahin M O, Bucak C D. Hydrophobically associated poly (acrylamide/octadecyl acrylate)- carboxymethyl cellulose hydrogels: synthesis. characterization, and shape memory ability [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2023, 31: 3650-3663.

[15] 杨霖, 梁兵. 长链端基疏水缔合减阻剂的制备与性能评价[J]. 油田化学, 2022, 39(3): 498-503.
Yang L, Liang B. Preparation and performance evaluation of long-chain terpolymer hydrophobic associating drag reducer[J]. Oilfield Chemistry, 2022, 39(3): 498-503.

[16] 万正红, 吴文辉, 宫瑞英, 等. 新型孪尾疏水改性聚合物/表面活性剂的溶液性能研究[J]. 精细与专用化学品, 2007,15(19): 17-21.
Wan Z H, Wu W H, Gong R Y, *et al*. Study on solution properties of novel twin-tailed hydrophobically modified polymer/surfactant [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2007, 15(19): 17-21.

[17] Zhou J P, Wu Q, Shangguan Y Q, Solution properties of hydrophobically modified polyelectrolytes synthesized via solution and micellar copolymerization[J]. Polymer International, 2010, 60(3):353-361.

[18] Xu L, Liu X, Liu Z Q, *et al*. Extensional rheology of hydrophobically associating polyacrylamide solution used in chemical flooding: effects of temperature, NaCl and surfactant [J]. Chemical Engineering Science, 2023, 273: 118-644.

[19] 谢坤, 程前, 刘长龙, 等. 油气田刺激响应性材料应用现状及前景展望[J]. 精细化工, 2024, 41(7): 1478-1493.
Xie K, Cheng Q, Liu C L, *et al*. Application status and prospects of stimulus responsive materials in oil and gas fields[J]. Fine chemical industry, 2024, 41(7): 1478-1493.

[20] 李美蓉, 曲彩霞, 刘坤, 等. 疏水缔合聚丙烯酰胺的结构表征及其缔合作用[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(3): 513-518.
Li M R, Qu C X, Liu K, *et al*. Structural characterization and association behavior of hydrophobically associative polyacrylamide[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2013, 29(3): 513-518.

Effect of a Long Carbon Chain Hydrophobic Monomer on the Association Behavior of Associated Polyacrylamide

Rong Yang [1,2], Xiaojuan Lai [1,2], Qiying Li [3], Xi Ding [4], Lei Wang [1,2], Xin Wen [1,2], Yan Guo [1,2]

(*1.Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, China; 2.Shaanxi Agricultural Products Processing Technology Research Institute, Xi'an 710021, China; 3.Xi 'an Changqing Chemical Group Co, Ltd., Xi 'an 710000, China; 4.China Petroleum and Natural Gas Co., Ltd. Changqing Oilfield Sulige Gas Field Development Branch, Ordos City, I Erdos 017000,China*)

ABSTRACT: The three hydrophobic monomers DQM1, DQM2 and DQM3 with different carbon chain lengths were prepared by bromination reaction. Using acrylic acid (AA), acrylamide (AM), and 2- acrylamido- 2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) as hydrophilic monomers, hydrophobic associating polymers DQM1- PAM, DQM2- PAM, and DQM3- PAM were prepared by aqueous solution free- radical polymerization. The associating behaviors relationship of the hydrophobic monomers with different carbon chain lengths on polymers was studied. It is confirmed by Fourier-transform infrared spectroscopy and ^{1}H-NMR that the target products were successfully synthesized. Fluorescence tests reveal that with increasing the hydrophobic carbon chain length of polymer molecules, the polymer temperature resistance increases, intermolecular association degree increases, and critical association concentration decreases. Scanning electron microscopy reveals that with increasing the hydrophobic carbon chain length, the hydrophobic microarea of molecular aggregation increases, forming a closer spatial network structure. Rheological property evaluation reveals that the polymers DQM1- PAM, DQM2- PAM and DQM3-PAM in 2×10^{4} mg/L NaCl and 2×10^{3} mg/L $CaCl_2$ salt solution with the increase of carbon chain length, the rheological shear viscosity retention rate increases, showing a good salt resistance. Concurrently, the molecular aggregation microarea of a solution with 0.5% polymer, degree of molecular chain action, viscoelasticity of the solution ($G' > G''$), and thixotropic area all increase.

Keywords: hydrophobic association; hydrophobic micro area; viscoelasticity, thixotropy; associating behaviors