http://pmse.scu.edu.cn

# 温敏基团类型对聚合物增黏性能的影响

陈晋东[1,2], 慕熙荣[3], 孙艳宇[4], 谢彬强[1,2], 赵 林[1,2]

(1. 低碳催化与二氧化碳利用全国重点实验室(长江大学), 湖北 武汉 430100; 2. 长江大学 石油工程学院, 湖北 武汉 430100;
3. 中国石化胜利石油工程有限公司黄河钻井总公司, 山东 东营 257513; 4. 中国石油吉林油田分公司油气工艺研究院, 吉林 松原 138000)

**摘要**:针对传统聚丙烯酰胺类钻井液增黏剂的高温失稳难题,分别以 N-乙烯基己内酰胺(NVCL)、N, N-二甲基丙烯酰胺(DEAM)和 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)为温敏单体,采用水溶液自由基聚合法制备了 3 种微交联型温敏聚合物 PAANVCL,PAADEAM 和 PAANIPAM。利用红外光谱、核磁氢谱、X 射线衍射和紫外-可见光谱等进行了聚合物分子结构表征和低临界溶解温度(LCST)测定,对比分析了 3 种聚合物的温敏效应,研究了剪切速率、盐加量对聚合物温敏增稠性能的影响,并考察了聚合物在钻井液中的耐温性能。结果表明,基团类型对温敏聚合物性能影响显著,PAADEAM 和 PAANIPAM 的 LCST 分别为 74 ℃和 70 ℃,而 PAANVCL 溶液的 LCST 可达 80 ℃;剪切速率为 18 r/min 时,PAANVCL 溶液在 25~100 ℃范围内的最高与最低黏度之比为 1.74,而 PAADEAM 和 PAANIPAM 溶液的增稠幅度为 1.60 和 1.48;在氯化钠为 10%,剪切速率为 6 r/min 时,PAANVCL 溶液在 25~100 ℃范围内的增稠幅度为 1.45,但 PAADEAM 和 PAANIPAM 的增稠幅度分别仅有 1.24 和 1.38;PAANVCL 钻井液 160 ℃/16 h 老化后黏度保持率达 83%,而 PAADEAM 和 PAANIPAM 钻井液的黏度保持率分别为 75%和 74.6%。在文中所考察的 3 种聚合物中,带有环状温敏基团的 PAANVCL 表现出了更优的抗剪切、抗盐和耐温性能。

**关键词**:自由基聚合;温敏增稠聚合物;流变性能;耐温抗盐;抗剪切
**中图分类号**:TE254$^+$.4 **文献标识码**:A **文章编号**:1000-7555(2026)03-0081-10

温敏聚合物是一类性能或结构可对温度变化做出响应的功能型聚合物,根据溶解度随温度的变化,可分为上临界溶解温度(UCST)聚合物和下临界溶解温度(LCST)聚合物两类[1,2]。目前,以聚 N-异丙基丙烯酰胺为代表的 LCST 聚合物,在智能界面、蛋白质载体、智能凝胶、药物递送等领域应用较为广泛,而石油工业界的研究人员也开始尝试将这类高效、智能的材料用于油气钻井和开采过程,以解决现有油田化学品高温、高盐黏度保留率不足的难题[3]。温建泰等[4]基于温敏单体 N, N-二乙基丙烯酰胺(DEAM)制备了温敏大单体(PADA),并以此为基础开发出温敏增稠共聚物(CGPADA),考察了无机盐、剪切速率和温度对该聚合物温敏增稠性的影响;吕开河等[5]等研发了含温敏单体 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)的流型调节剂(PNAAM),并研究了其在大温差范围内的流变稳定性;Tchameni 等[6]通过大分子单体间的结构复合,制备了具有缔合效应的水基钻井液流型调节剂(CGBA),讨论了聚合物分子内疏水基团和亲水基团的比例以及亲水基团的亲水性能随温度的变化。Wandji 等[7]探究了改性纳米材料对基于(NVCL)温增稠聚合物高温稳定性能的影响。综上所述,温敏聚合物的研究虽涉及了多种温敏单体,但温敏基团类型对温增稠聚合物流变性能影响的对比性研究尚未见报道。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0182
收稿日期: 2025-02-26
基金项目: 超支化聚合物对水基钻井液高温稳定性的调控机理研究(52474002); 页岩地层用温敏缔合型封堵剂研制及其机理研究(UOG2024-11)
通讯联系人: 谢彬强, 主要从事油气井、油田化学研究, E-mail: 500903@yangtzeu.edu.cn

因此,本文采用水溶液自由基聚合法,以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)分别与三类温敏单体、微量的 N, N-亚甲基双丙烯酰胺(MBA),制备了不同温敏基团类型的温敏聚合物 PAANVCL,PAANIPAM 和 PAADEAM,表征了聚合物的分子结构,测定了溶液的 LCST,研究了剪切速率、盐加量对聚合物温敏增稠性能的影响,并考察了聚合物在钻井液中的耐温性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

实验材料均使用原始采购样品,无需纯化或进一步处理。丙烯酰胺(AM,99%)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS,99%)、N-乙烯基己内酰胺(NVCL,99%)、N, N-二甲基-2-丙烯酰胺(DEAM,98%)、N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM,99.8%)、N, N′-亚甲基双丙烯酰胺(MBA,97%)、偶氮二异丁脒盐酸盐(AIBA,98%):上海麦克林生化科技有限公司;氯化钠(NaCl,99.5%)、氢氧化钠(NaOH,96%)、氧化氘($D_2O$,99.9%)和丙酮($C_3H_6O$,99.5%):上海阿拉丁生化科技有限公司;蒸馏水:由 WD-A20 电加热水蒸馏器制备。

流变仪:DV3TLV 型,美国博力飞公司;傅里叶变换红外光谱仪:Nicolet 710 型,美国赛默飞科技公司;核磁共振波谱仪:BrukerAV-400,瑞士 Bruke 公司;X 射线衍射仪:D2 PHASER 型,德国 Bruker AXS 公司;紫外分光光度计:MS1501 型,日本岛津公司。

### 1.2 温敏聚合物的合成

按照单体摩尔比 $n_{AMPS}:n_{AM}:n_{monomer}=30:30:40$,使用自由基聚合法分别制备了温敏聚合物 PAANVCL,PAADEAM 和 PAANIPAM。用蒸馏水将 4.60 g AM 和 12.00 g NVCL 配置成溶液(以 NIPAM 和 DEAM 为温敏单体时,加量分别为 9.76 g 和 10.97 g),记为溶液 1;称取 13.40 g AMPS 并以蒸馏水溶解后,使用 20% NaOH 溶液调节 AMPS 溶液至 pH=8,记为溶液 2;将溶液 1 和 2 转移至 500 mL

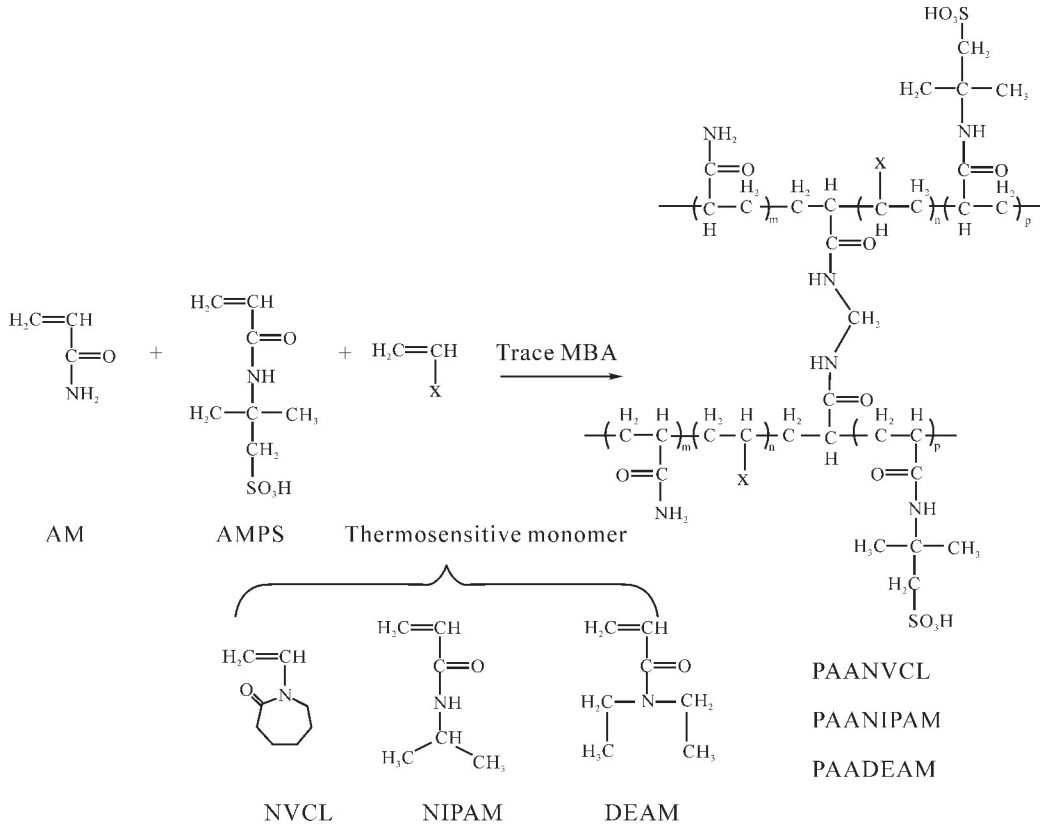



**Fig. 1 Synthetic route for the preparation of thermo-thickening polymers**

三口烧瓶中,用蒸馏水将混合后溶液的单体浓度调节至 15%,随后加入 0.003 g 交联剂 MBA;通氮气除氧 30 min,将 AIBI 溶液逐滴加入反应液中,氮气保护下,于 60 ℃反应 6 h,得到胶状产物;使用 80% 乙醇和 20%丙酮配置的清洗液将初产物洗涤、沉淀 3 次后于 75 ℃真空干燥、研磨粉碎,即得目标温敏聚合物。

### 1.3　测试与表征

**1.3.1**　*分子结构表征*:采用傅里叶变换红外光谱仪,以溴化钾压片法,波数范围为 500~4000 $cm^{-1}$,对温敏聚合物进行了傅里叶变换红外光谱分析(FT-IR);以重水($D_2O$)为溶剂,采用核磁共振波谱仪对温敏聚合物进行了核磁氢谱分析($^1$H-NMR);采用 X 射线衍射仪,在 Cu 靶材,管电压 40 V,扫描范围 10°~50°下,对温敏聚合物进行 XRD 分析。

**1.3.2**　*LCST 测定*:使用紫外分光光度计测试相同浓度下温敏聚合物 PAANVCL, PAANIPAM 和 PAADEAM 溶液透光率随温度的变化,将 50% 起始透光率对应的温度定义为聚合物溶液的 LCST。波长 500 nm,温度范围为 25~100 ℃。

**1.3.3**　*流变性能评价*:使用流变仪,通过外接恒温水浴装置,在温度范围 25~100 ℃,温敏聚合物质量分数为 2% 的条件下,测试剪切速率(使用 63#转子时,转速 6 r/min,18 r/min 和 36 r/min 对应的剪切速率分别为 7.34 $s^{-1}$, 22.01 $s^{-1}$ 和 44.03 $s^{-1}$)对 PAANVCL,PAADEAM 和 PAANIPAM 溶液流变性能的影响,温敏增稠效果的评价公式如式(1)所示

$$k=\frac{\eta_{max}}{\eta_{min}} \tag{1}$$

式中:$k$——温敏增稠率,1;$\eta_{max}$ 和 $\eta_{min}$——分别为测试温度范围内所测黏度的最大值和最小值,mPa·s。同理,考察盐加量对 PAANVCL, PAADEAM 和 PAANIPAM 聚合物流变性能的影响,评价标准同式(1)。

**1.3.4**　*钻井液中抗温性能评价*

(1)钻井液配置:取 16 g 膨润土和 0.64 g $Na_2CO_3$ 加入至 400 mL 蒸馏水中,使用高速搅拌器以 6000~8000 r/min 持续搅拌 30 min,在室温密封水化 24 h;取 400 mL 水化基浆,加入 6 g 温敏聚合物 PAANVCL 和 1.5 g 除氧剂 $Na_2SO_3$,完全溶解后,即得 PAANVCL 钻井液,依照相同步骤配置 PAADEAM 钻井液和 PAANIPAM 钻井液。

(2)抗温性能评价:参照国标 GB/T16783.1—2014 石油天然气工业钻井液现场测试[8],采用 ZNN-D6 型六速旋转黏度计测定钻井液基浆经 100 ℃,130 ℃和 160 ℃高温老化 16 h 前后的流变性能参数,计算表观黏度(AV)、塑性黏度(PV)和动切力(YP),依据表观黏度保持率评价聚合物的抗温性能:

$$AV=\frac{\theta_{600}}{2} \tag{2}$$

$$PV=\theta_{600}-\theta_{300} \tag{3}$$

$$YP=\frac{\theta_{300}-PV}{2} \tag{4}$$

$$R_{AV}=\frac{AV_{before}}{AV_{after}} \tag{5}$$

式中:$R_{AV}$——老化前后钻井液的表观黏度保持率,%;$AV_{before}$ 和 $AV_{after}$——分别表示老化前后钻井液的表观黏度,mPa·s。

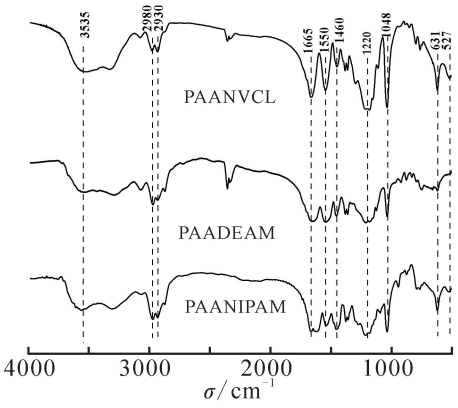



**Fig. 2　FT-IR spectra for thermo-thickening polymers**

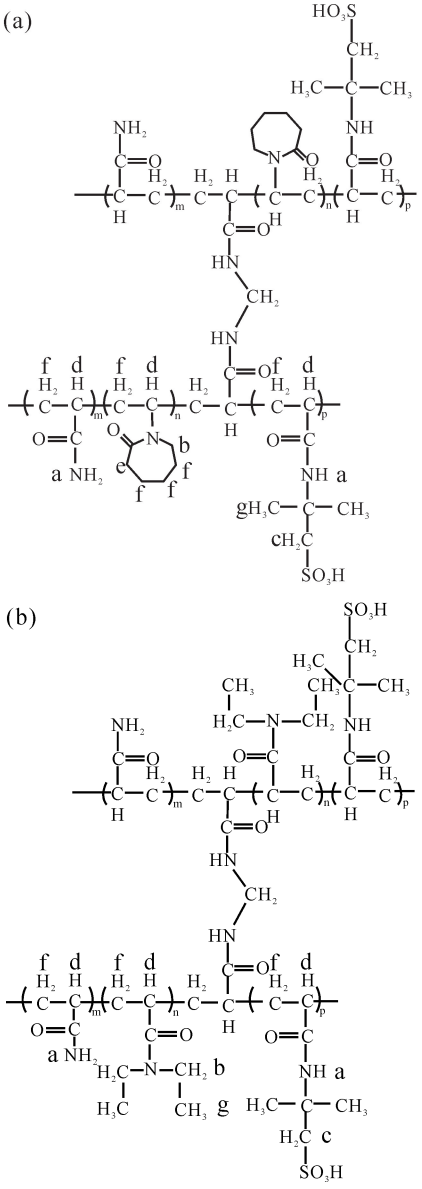
## 2　结果与讨论

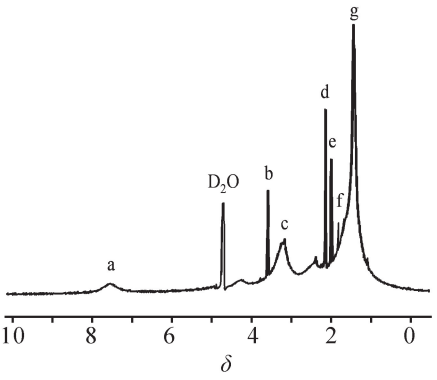
### 2.1　结构表征

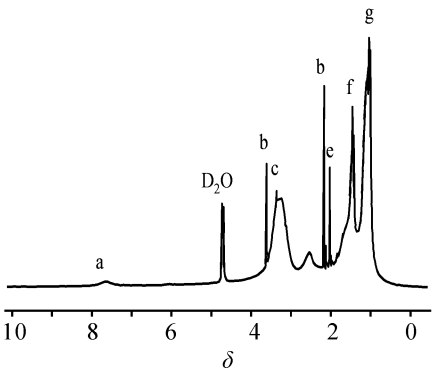
**2.1.1**　*傅里叶变换红外光谱分析*:Fig.2 为温敏聚合物 PAANVCL,PAANIPAM 和 PAADEAM 的 FT-IR 谱图。如 Fig.2 所示,3535 $cm^{-1}$ 处为 AM 和 AMPS 中仲胺基团(—$NH_2$)的伸缩振动峰[9];在 1656 $cm^{-1}$,1668 $cm^{-1}$ 和 1660 $cm^{-1}$ 处出现的吸收峰分别对应 NIPAM,DEAM 和 NVCL 中的羰基(—C═O)[10];聚

合物在 3100 ~ 3500 $cm^{-1}$ 处出现宽吸收峰，对应 N—H 和 O—H 重叠的伸展振动；在 2980 $cm^{-1}$ 和 2930 $cm^{-1}$ 处出现了亚甲基（—$CH_2$）和次甲基（C—H）的伸缩振动峰；在 1220 $cm^{-1}$ 和 1048 $cm^{-1}$ 处出现了 O═S═O 的对称和非对称伸缩振动峰；在 1550 $cm^{-1}$ 处因聚合物链上 C—N 的弯曲振动和伸缩振动重叠而呈现尖锐峰形。红外光谱分析表明，所制备的温敏聚合物中包含所需单体的特征官能团。

**2.1.2** *核磁共振氢谱分析*：Fig.3(a~c)为 PAANVCL，PAADEAM 和 PAANIPAM 样品的 $^1$H-NMR 图。如 Fig.3(a ~ c)所示，$\delta$4.71 为 $D_2O$ 的溶剂峰[11]，在 Fig.3(a)中，已内酰胺环中亚甲基（—$CH_2$）的质子化学位移为 $\delta$1.27 ~ 1.44(e, f)[12]。在 Fig.3(b)和 Fig.3(c)中，化学位移 $\delta$2.25 和 $\delta$3.61 处为酰胺基的质子峰(b)和酰胺基相连亚甲基的质子峰(d)；$\delta$3.22 和 $\delta$3.11 的质子峰表示聚合物主链相连亚甲基(f)；AMPS 中与磺酸基相连亚甲基质子的化学位移 $\delta$2.55(c)；化学位移 $\delta$1.55 ~ 1.62 的质子峰对应与聚合物主链相连的亚甲基（—$CH_2$）和次甲基（—CH）(g)。综上所述，聚合物的核磁氢谱峰位信息表明，成功制备出目标温敏聚合物 PAANVCL，PAADEAM 和 PAANIPAM。



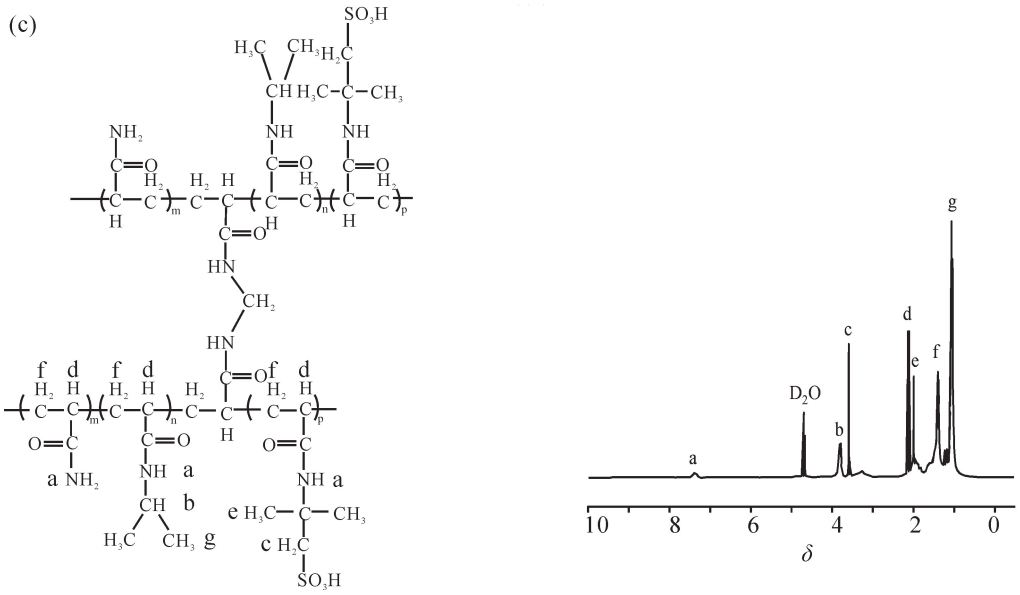



**Fig. 3　$^1$H-NMR analysis for thermo-thickening polymers: (a) PAANVCL; (b) PAADEAM; (c) PAANIPAM**

**2.1.3**　X 射线衍射分析: Fig.4 为温敏聚合物 PAANVCL,PAANIPAM 和 PAADEAM 的 X 射线衍射图。由图可知,3 种聚合物衍射峰的位置均在 20° 附近,其中 PAANVCL 为 18.96°, PAANIPAM 为 19.82°,PAADEAM 为 19.86°。衍射峰均显示出较宽的馒头状峰,峰表面较粗糙,3 种聚合物衍射峰的强度无显著差异,表明通过自由基聚合所制备 3 种温敏聚合物均为无定形结构[13]。

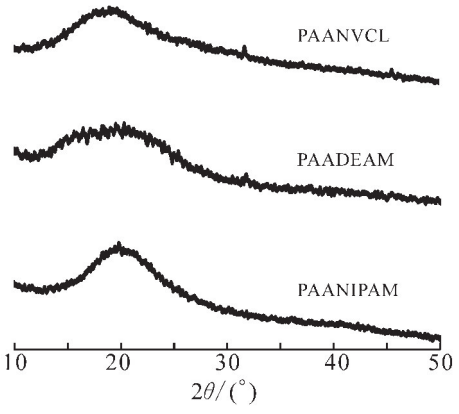



**Fig. 4　XRD patterns for thermo-thickening polymers**

## 2.2　LCST 测定

Fig.5 为温敏聚合物溶液透光率随温度的变化曲线。如 Fig.5 所示,3 种聚合物溶液透光率在 60~90 ℃内大幅降低、溶液由透明变为浑浊,PAANVCL, PAADEAM 和 PAANIPAM 初始透光率的 50%,即 LCST 分别为 80 ℃,74 ℃和 70 ℃。相较于温敏单体均聚物,LCST 的上升显著,主要原因为大分子链中引入了含亲水基团的 AMPS 和 AM,在溶液中以表面活性剂的方式存在,避免了低温条件下形成疏水大分子线团物理网状结构,进而提升了 LCST 值。而 PAANVCL 的 LCST 值高于另外 2 种温敏聚合物,是因为 NVCL 单体中己内酰胺环状结构增大了空间位阻,导致聚合物链间可容纳水的空间增大,从而影响了溶液的透光率和 LCST。当溶液温度低于 LCST 时,水分子在疏水基团周围形成团簇,分子链整体处于亲水状态,分子链中的酰胺基团与水分子间存在氢键作用,溶液呈现澄清透明状,如 Fig.5 所示。随着温度的升高,氢键作用逐渐被破坏,溶液透光率开始降低,当温度持续升高至 LCST 以上时,聚合物链与溶剂中多数氢键断裂,亲水单体功能弱化,分子链性质从亲水转向疏水[14,15]。

## 2.3　流变性能评价

**2.3.1**　相同剪切速率流变性评价: Fig.6 为相同剪切速率下聚合物溶液黏度随温度的变化曲线。如 Fig.6 所示,在相同剪切速率下,随温度升高,疏水单体的缔合与聚集占据主导地位,聚合物分子链由无序转变成为三维网络结构,且分子链间缠绕、相互作用增强,故溶液黏度呈现先降低后增加的趋势。在相同剪切速率下,温敏增稠率依次为 PAANVCL, PAANIPAM 和 PAADEAM, 其可能原因为 PAANVCL 自身分子链间因空间位阻限制,其整体

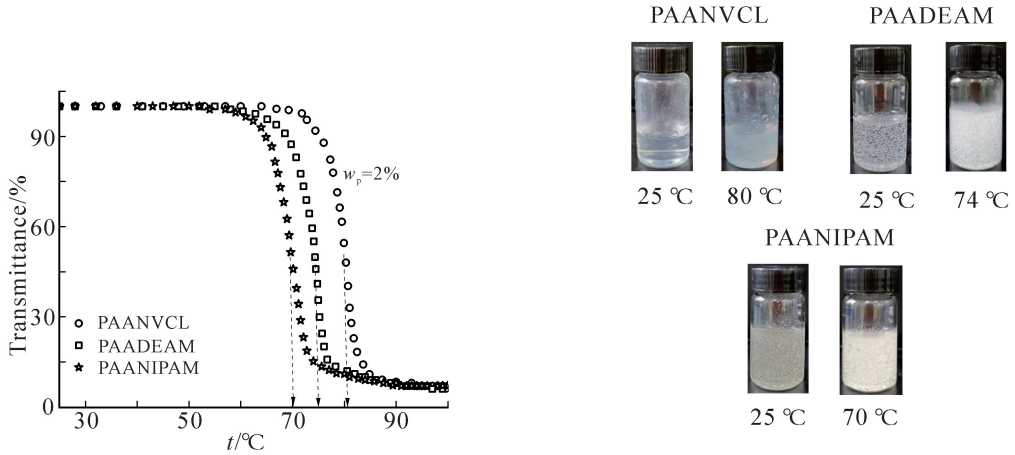



**Fig. 5 UV-vis analysis of thermo-thickening polymers solutions**

分子构型呈“海绵状”,而 PAANIPAM 和 PAADEAM 的聚合物胶束为“棉球状”结构,当温度升高时,“棉球状”胶束的聚合物水更容易脱出,而“海绵状”胶束的 PAANVCL 对水分子的调控能力较弱,高温时胶束中水分子仍呈梯度分布[16],相对较大的胶束体积使 PAANVCL 在相同剪切速率下表现出较优的温敏增稠能力。

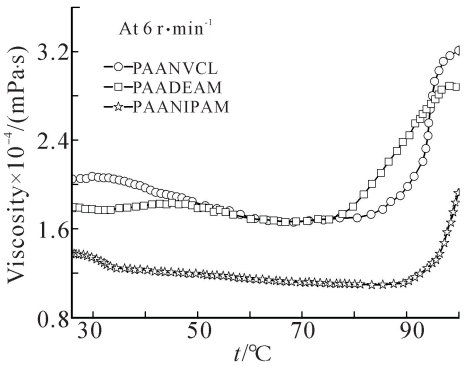



**Fig. 6 Flow behavior and thermo-thickening responses at a shear rate of 6 r/min ($w_p$=2%)**

**2.3.2** 不同剪切速率流变性评价:Fig.7 为不同剪切速率下聚合物溶液黏度随温度的变化曲线,Tab.1 统计了各剪切速率对应曲线的温敏增稠率。如 Fig.7 和 Tab.1 所示,当剪切速率从低升高时,聚合物溶液的表观黏度及温敏增稠率整体呈降低趋势,其原因为在较高的剪切速率下,聚合物溶液中疏水单体的分散程度加剧,依赖于疏水单体缔合温敏增稠作用受限,导致了温敏增黏幅度降低,故体系处于低剪切速率时,温敏增黏现象更为显著。

**2.3.3** 相同盐加量流变性评价:Fig.8 为相同盐加量下聚合物溶液表观黏度随温度的变化曲线。如 Fig.8 所示,相较于清水体系,盐水体系中聚合物溶液的初始黏度虽因 $Na^+$静电屏蔽作用而降低,但在相同盐加量下,随温度的升高,溶液表观黏度仍呈先降低后增高的趋势,温敏增稠率依次为 PAANVCL,PAANIPAM 和 PAADEAM,主要原因为 PAANVCL 中含有环状己内酰胺基团,提供了良好的链间空间

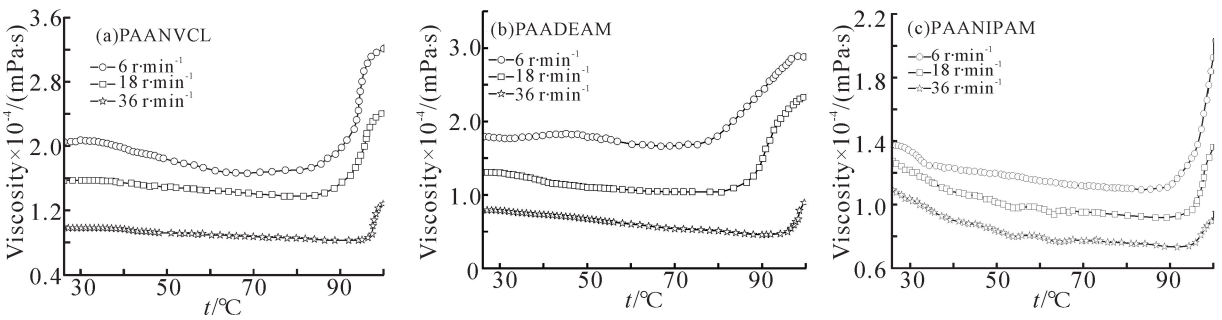



**Fig. 7 Flow behavior and thermo-thickening responses at different shear rates($w_p$=2%)**

**Tab. 1　Effect of shear rate on temperature-sensitive thickening rate**

| Shear rate/(r·min$^{-1}$) | PAANVCL | | | PAADEAM | | | PAANIAPM | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 6 | 18 | 36 | 6 | 18 | 36 | 6 | 18 | 36 |
| $\eta_{min}$/(mPa·s) | 16599 | 13758 | 8278 | 16621 | 10342 | 4533 | 10929 | 9166 | 7325 |
| $\eta_{max}$/(mPa·s) | 32100 | 24017 | 12793 | 28925 | 23296 | 8921 | 19232 | 13601 | 8942 |
| $k$ | 1.93 | 1.74 | 1.54 | 1.74 | 1.60 | 1.97 | 1.749 | 1.48 | 1.22 |

位阻效应,增强了分子结构的刚性[17]。因此,在相同矿化度条件下,聚合物 PAANVCL 保持了良好的温敏增黏效应。

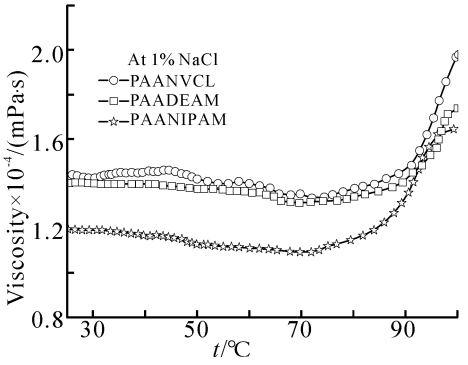



**Fig. 8　Flow behavior of heat-thickened polymer solution at 1% NaCl solution ($w_p$ = 2%)**

**2.3.4**　不同盐加量流变性评价:Fig.9 为不同盐加量下聚合物溶液表观黏度随温度的变化曲线,Tab.2 统计了各盐加量对应曲线的温敏增黏率。如 Fig.9 和 Tab.2 所示,随着 NaCl 浓度的增加,溶液的初始黏度及温敏增黏率均出现不同幅度的降低,其原因为矿化度升高进一步增强了屏蔽作用,导致亲水主链之间的静电斥力减弱,共聚物分子链的卷曲加剧,流体力学体积快速降低,宏观表现为黏度显著下降。但在该过程中,溶液极性增强,有利于温敏侧链间疏水缔合形成了三维网络结构,其中己内酰胺的环状温敏结构提供了较大的空间位阻,因此,在高矿化度条件下,聚合物 PAANVCL 仍保持了良好的温敏增黏性能。

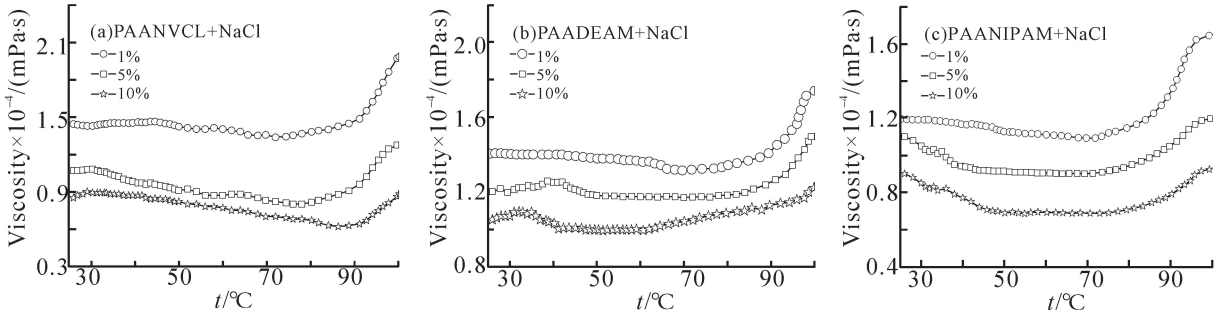



**Fig. 9　Effect of salt dosage on the flow behaviors of thermo-thickening polymers solutions ($w_p$ = 2%)**

**Tab. 2　Effect of salt addition on temperature-sensitive thickening rate**

| NaCl concentration/% | PAANVCL | | | PAADEAM | | | PAANIAPM | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | 1 | 5 | 10 | 1 | 5 | 10 | 1 | 5 | 10 |
| $\eta_{min}$/(mPa·s) | 13349 | 8000 | 6200 | 13127 | 11681 | 9918 | 10923 | 9002 | 6850 |
| $\eta_{max}$/(mPa·s) | 19789 | 12720 | 9000 | 17381 | 15119 | 12335 | 16440 | 11970 | 9457 |
| $k$ | 1.48 | 1.59 | 1.45 | 1.32 | 1.29 | 1.24 | 1.51 | 1.33 | 1.38 |

**Tab. 3 Evaluation of high temperature stability of drilling fluid($w_p$ = 1.5%)**

| Polymer | Test condition | AV /(mPa·s) | PV /(mPa·s) | YP /Pa | $R_{AV}$/% |
|---|---|---|---|---|---|
| PAANVCL | 25 ℃ | 66.0 | 38.0 | 28.0 | |
| | 100 ℃/16 h | 60.0 | 35.0 | 25.0 | 90.91 |
| | 130 ℃/16 h | 57.0 | 34.0 | 23.0 | 86.36 |
| | 160 ℃/16 h | 55.0 | 33.0 | 22.0 | 83.33 |
| PAADEAM | 25 ℃ | 60.0 | 35.0 | 25.0 | |
| | 100 ℃/16 h | 56.0 | 33.0 | 23.0 | 93.33 |
| | 130 ℃/16 h | 51.0 | 30.0 | 21.0 | 85.00 |
| | 160 ℃/16 h | 45.0 | 26.0 | 19.0 | 75.00 |
| PAANIPAM | 25 ℃ | 63.0 | 36.0 | 27.0 | |
| | 100 ℃/16 h | 57.0 | 32.0 | 25.0 | 90.48 |
| | 130 ℃/16 h | 53.0 | 30.0 | 23.0 | 84.13 |
| | 160 ℃/16 h | 47.0 | 27.0 | 20.0 | 74.60 |

### 2.4 钻井液中抗温性能测定

Tab.3 为质量分数为 1.5% 的温敏聚合物的钻井液基浆在 100 ℃,130 ℃和 160 ℃高温老化前后流变性能参数变化。如 Tab.3 所示,随着老化温度的升高,3 类温敏聚合物钻井液基浆的 AV,PV 和 YP 均出现一定幅度的降低,其原因为高温条件下聚合物处理剂会产生高温降解,主要表现为高分子主链与支链的断裂,导致聚合物溶液黏度降低,耐温抗剪切能力显著降低[18]。在 160 ℃/16 h 老化后,温敏聚合物 PAANVCL 的表观黏度保持率为 83.33%,显著优于 PAADEAM 和 PAANIPAM 的 75.00% 和 74.60%,PAANVCL 基浆高温流变稳定性的主要原因为己内酰胺的环状侧链结构产生了较好的空间位阻效应,使聚合物分子链在体系中得到了充分的伸展,使其具备了良好的表观黏度保持率。

## 3 结论

(1)使用水溶液自由基聚合法分别制备了 3 种具有不同温度响应特性的温敏聚合物 PAANVCL,PAADEAM 和 PAANIPAM。

(2)相较于含链状温敏基团的聚合物 PAADEAM 和 PAANIPAM,带有环状温敏基团的 PAANVCL 溶液表现出了更优的高温增黏、抗剪切及耐盐性能。

(3)以 PAANVCL 为增黏剂的钻井液经 160 ℃/16 h 高温老化后,表观黏度保持率为 83%,耐温性能优良,具有应用于深部高温油藏钻探的潜力。

**参考文献:**

[1] Ding M, Jing L, Yang H, *et al.* Multifunctional soft machines based on stimuli-responsive hydrogels: from freestanding hydrogels to smart integrated systems[J]. Materials Today Advances, 2020, 8: 100088.

[2] Bratek S A. Towards a new class of stimuli-responsive polymer-based materials-recent advances and challenges[J]. Applied Surface Science Advances, 2021, 4: 100068.

[3] Djouonkep L, Tchameni A, Selabi N, *et al.* Bio-based degradable poly(ether-ester)s from melt-polymerization of aromatic ester and ether diols[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23: 8967.

[4] 温建泰, 罗明望, 陈璐鑫, 等. P(AMPS-MBA)-g-P(AM-DEAM)的合成与温敏行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(7): 35-41.
Wen J T, Luo M W, Chen L X, *et al.* Synthesis and thermosensitive behavior of P(AMPS-MBA)-g-P(AM-DEAM)

copolymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(7): 35-41.

[5] 吕开河, 王中义, 黄贤斌, 等. 适用于深水水基钻井液的温敏聚合物流型调节剂[J]. 钻井液与完井液, 2021, 38(1): 14-20.
Lü K H, Wang Z Y, Huang X B, *et al.* A temperature sensitive polymer flow pattern modifier for water base drilling fluids for deep water drilling[J]. Drilling Fluid and Completion Fluid, 2021, 38(1): 14-20.

[6] Tchameni A P, Xie B Q, Ma J, *et al.* Thermo-associating copolymer based on cross-linked 2-acrylamido-methylpropane sulfonic acid, part C: experimental study into the performance of deepwater aqueous drilling fluids[J]. Colloids and Surfaces A: Physic Chemical and Engineering Aspects, 2021, 612: 125965.

[7] Wandji D L D, Xie B Q, Tao H Z, *et al.* Thermo-thickening/amphoteric polymer nanocomposite incorporating vinyl-functionalized nano-silica as a viscosifier for high-salt and ultra-high temperature water-based drilling fluids[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 404: 124866.

[8] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 16783.1—2014, 石油天然气工业钻井液现场测试第 1 部分: 水基钻井液[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.

[9] Lei M, Huang W A, Sun J S, *et al.* Synthesis and characterization of thermo-responsive polymer based on carboxymethyl chitosan and its potential application in water-based drilling fluid[J]. Colloids and Surfaces A: Physic Chemical and Engineering Aspects, 2021, 629: 127478.

[10] 王毓, 赵君, 任俊鹏, 等. $CO_2$ 调控 LCST 的温敏水溶性聚合物的合成及性能[J]. 材料导报, 2020, 34(z2): 516-520.
Wang Y, Zhao J, Ren J P, *et al.* Synthesis and properties of temperature sensitive water-soluble polymer with $CO_2$ regulated LCST[J]. Materials Reports, 2020, 34(z2): 516-520.

[11] Djouonkep L D W, Xie B Q, Tao H Z, *et al.* Investigating the structure-to-property of thermo-thickening polymers capped by different structural side chains[J]. Reactive and Functional Polymers, 2023, 186: 105569.

[12] 闫丽丽, 孙金声, 王建华, 等. 新型抗高温抗盐钻井液增黏剂 PADA 的制备与性能[J]. 石油学报(石油加工), 2013, 29(3): 464-469.
Yan L L, Sun J S, Wang J H, *et al.* Preparation and properties of heat and salt-tolerant viscosity improver PADA in water-based drilling fluid[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2013, 29(3): 464-469.

[13] Çavu S, Ya ar G, Kaya Y, *et al.* Synthesis and characterization of gel beads based on ethyleneglycol dimethacrylate and 2-acrylamido-2-methyl-1-propane sulfonic acid: removal of Fe(Ⅱ), Cu(Ⅱ), Zn(Ⅱ), and Ni(Ⅱ) from metal finishing wastewater[J]. Process Safety and Environmental Protection, 2016, 103: 227-236.

[14] Pang X C, Cui S X. Single-chain mechanics of poly(N, N-diethylacrylamide) and poly(N-isopropylacrylamide): comparative study reveals the effect of hydrogen bond donors[J]. Langmuir, 2013, 29: 12176-12182.

[15] Åsen S M, Stavland A, Strand D. Flow behavior of thermo-thickening associative polymers in porous media: effects of associative content, salinity, time, velocity, and temperature[J]. SN Applied Sciences, 2022, 4: 78.

[16] 孙胜童. 热致响应聚合物材料的合成与组装行为研究[D]. 上海: 复旦大学, 2013.
Sun S T. Synthesis and self-assembly behavior of thermo-responsive polymers[D]. Shanghai: Fudan University, 2013.

[17] Zhang T C, Ge J J, Wu H, *et al.* Effect of AMPS (2-acrylamido-2-methylpropane sulfonic acid) content on the properties of polymer gels[J]. Petroleum Science, 2022, 19: 697-706.

[18] 孙金声, 黄贤斌, 吕开河, 等. 提高水基钻井液高温稳定性的方法、技术现状与研究进展[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2019, 43(5): 73-81.
Sun J S, Huang X B, Lü K H, *et al.* Methods, technical progress and research advance of improving high-temperature stability of water based drilling fluids[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Social Science), 2019, 43(5): 73-81.

# Effect of Temperature-Sensitive Group Type on the Viscosity-Enhancing Properties of Polymers

Jindong Chen[1,2], Xirong Mu[3], Yanyu Sun[4], Binqiang Xie[1,2], Lin Zhao[1,2]

(*1. State Key Laboratory of Low Carbon Catalysis and Carbon Dioxide Utilization (Yangtze University), Wuhan 430100, China; 2. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, China; 3. Yellow River Drilling Corporation of Sinopec Shengli Oilfield Service Corporation, Dongying 257513, China; 4. Oil and Gas Technology Research Institute, PetroChina Jilin Oilfeld Company, Songyuan 138000, China*)

**ABSTRACT:** To address the high-temperature destabilization of conventional polyacrylamide-based viscosity enhancers in drilling fluids, three microcrosslinked polymers (PAANVCL, PAADEAM and PAANIPAM) were synthesized via aqueous free radical polymerization. These polymers incorporated N-vinyl caprolactam (NVCL), N, N-dimethyl acrylamide (DEAM), and N-isopropyl acrylamide (NIPAM) as temperature-sensitive monomers, respectively. The molecular structures were characterized by infrared spectroscopy (FT-IR), proton nuclear magnetic resonance ($^1$H-NMR), and X-ray diffraction (XRD), while ultraviolet-visible (UV-vis) spectroscopy was employed to determine the lower critical solution temperature (LCST) and temperature-sensitive behavior. The influence of shear rate and saline conditions on the temperature-sensitive thickening properties of the polymers was investigated, along with their performance in drilling fluids at elevated temperatures. Results indicate that the choice of monomer significantly affects temperature-sensitive performance such that PAANVCL exhibits an LCST of 80 ℃, which surpasses that of PAADEAM (74 ℃) and PAANIPAM (70 ℃). At a shear rate of 18 r/min, PAANVCL achieves a temperature-sensitive thickening rate of 1.74, compared to 1.60 for PAADEAM and 1.48 for PAANIPAM over the temperature range of 25 ~ 100 ℃. In a 10% NaCl solution at a shear rate of 6 r/min, PAANVCL maintains a thickening rate of 1.45, while PAADEAM and PAANIPAM record rates of 1.24 and 1.38, respectively. After aging at 160 ℃ for 16 h, PAANVCL-based drilling fluids retain 83% of their viscosity, outperforming PAADEAM (75%) and PAANIPAM (74.6%). Thus, the cyclic temperature-sensitive groups of PAANVCL confer exceptional shear, saline and thermal resilience, making it promising for high-temperature and saline drilling fluid applications.

**Keywords:** free radical polymerization; thermo-thickening polymers; rheological properties; temperature and salt resistance; shear tolerance