

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: 通过溴代反应制备出 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对其 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) 亲水性单体制备出疏水缔合聚合物 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 $G' > G''$, 同时触变面积增大。

关键词: 疏水缔合; 缔合微区; 黏弹性; 触变性; 缔合行为

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], 是指一类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 ($\text{C}_{12}\text{DMAAC}$) 作为疏水型功能单体, 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, 制备出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、丙烯酸钠和新型季尾疏水单体 N,N-二正辛基丙烯酰胺的三元共聚物 AM/NaAA/DiC₈AM, 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缔表现黏度及其影响因素, 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的应用。

为了明确疏水碳链长度对聚合物缔合行为规律及溶液性能的影响，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）作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）作为耐盐型单体，合成不同碳链长度的疏水单体，进一步合成3种不同碳链长度的疏水缔合聚合物。探讨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（AM，分析纯， $\geq 99\%$ ）、丙烯酸（AA）：陕西森聚创新材料科技有限公司；2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸（AMPS）：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 °C 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 3 种产物，得到白色沉淀。将 3 种沉淀物在室温下真空干燥以获得 DQM1，DQM2 和 DQM3（依次为 C12，C16 和 C22）。合成产物图如 Fig.1 所示。

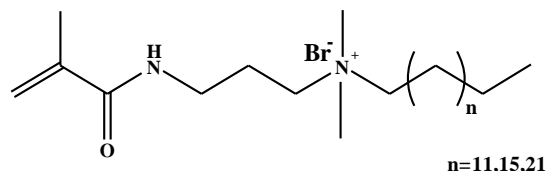


Fig. 1 Molecular structure of polymer DQM

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 H₂O 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 °C，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 $m(\text{APS}):m(\text{Vc}):m(\text{V50})=1:5:2$, 其中引发剂占体系比例的 0.03%, 甲酸钠作为链转移剂, 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。得到的最终产物如图 2 所示。

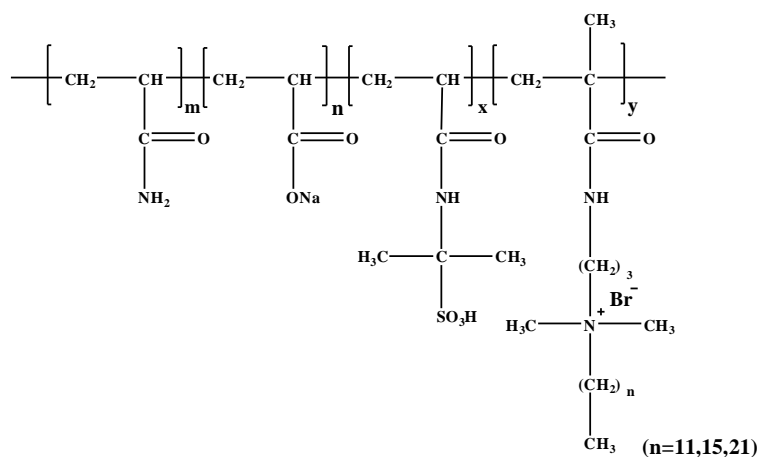


Fig. 2 Molecular structure of polymer DQMn-PAM

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 $50\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 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 $^1\text{H-NMR}$ 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, 待用; 在 50 mL 容量瓶中用乙醇溶液溶解 $5\times 10^{-5}\text{ L}$ 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 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 、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 3 种聚合物粉末分别在蒸馏水和 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 $0\sim 100\text{ s}^{-1}$, 下行剪切速率为 $100\sim 0\text{ s}^{-1}$ 。

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 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 下, 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 CaCl₂ 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的分析。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

聚合物 DQMn-PAM 的红外分析结果如 Fig.1 所示。

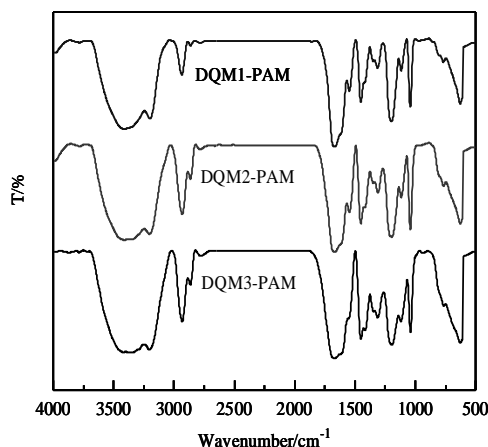


Fig. 3 FT-IR spectra of polymer DQMn-PAM

在 3474 cm^{-1} 处存在 N-H 键的伸缩振动。在 2910 cm^{-1} 处存在 $-\text{CH}_2-$ 中的 C—H 伸缩振动， 1710 cm^{-1} 处的峰是 C=O 单元的伸缩振动。在 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，在 953 cm^{-1} 处的峰证实双取代烯烃单元的存在。谱图表明成功合成聚合物 DQMn-PAM。

2.2 核磁共振氢谱分析

聚合物 DQMn-PAM 的 ¹H-NMR 谱图如 Fig.2 所示。

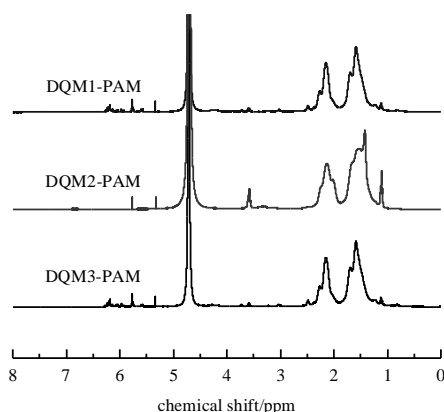


Fig. 4 Hydrogen spectra of polymer DQMn-PAM

其中 $\delta 5.75 \sim 5.80$ 为 $\text{H}-\text{C}=\text{C}=\text{O}$ 的峰， $\delta 5.30 \sim 5.35$ 是 $\text{H}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$ 的峰。 $\delta 4.70$ 是 D_2O 的溶剂峰， $\delta 3.23$ 为 DQM 中的 $-\text{CH}_2-$ ， $\delta 2.85$ 为 AMPS 和 DQM 中的 $-\text{CH}_2-$ ， $\delta 1.57$ 和 2.21 分别为聚合物 DQMn-PAM 分子链上 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 中 2 个亚甲基质子峰， $\delta 1.49$ 为 AMPS 中的 $-\text{CH}_3$ ， $\delta 1.22$ 是 DQM 中的 $(-\text{CH}_2-)_n$ ， $\delta 0.86$ 为 DQM 中的 $-\text{CH}_3$ 。分析得产物结构相似，证明疏水单体 DQM 成功接入聚

合物 DQMn-PAM 分子主链中。

2.3 DQMn-PAM 的临界缔合浓度

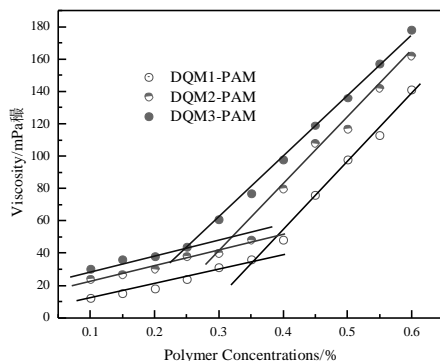


Fig. 5 Effect of mass fraction of DQMn-PAM on apparent viscosity

Fig.5 为聚合物 DQMn-PAM 浓度对表观黏度的影响变化图。聚合物 DQMn-PAM 在浓度较低时溶液的表现黏度缓慢增大, 当浓度逐渐增加, 其表现黏度急剧上升, 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-黏度曲线出现一个转折点, 即临界缔合浓度(C^*)^[17]。且浓度较高时, 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 中的疏水单体链长越长, 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]。

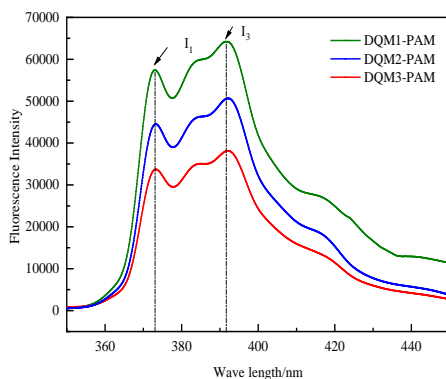


Fig. 6 Fluorescence probe of polymer DQMn-PAM with different concentrations

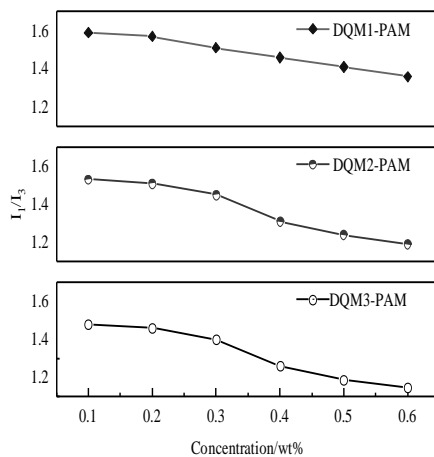


Fig. 7 Ratio of I_1/I_3 at different polymer DQMn-PAM concentrations

利用疏水缔合物疏水微区对芘进行溶解, I_1/I_3 之间的比值对聚合物 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, 此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^[19]。

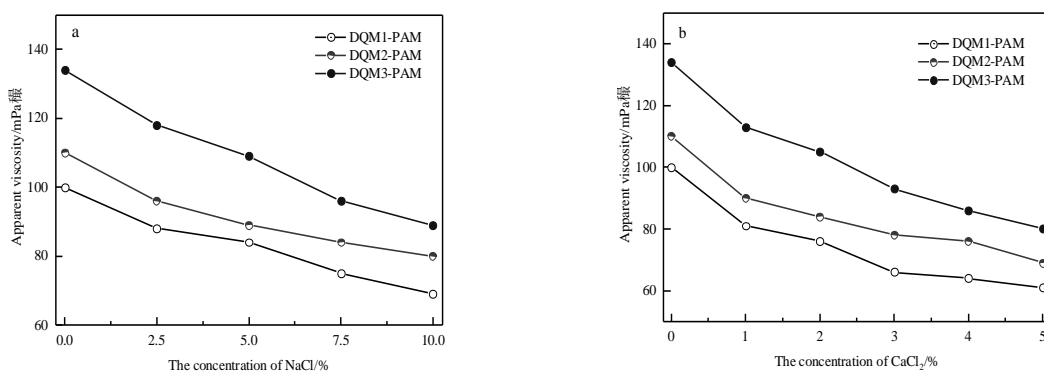


Fig. 8 Changes in apparent viscosity of 0.5% polymer DQMn-PAM in different mass fractions of (a) NaCl and (b) CaCl₂ solutions

Fig.8 展示了 0.5% 聚合物 DQMn-PAM 在不同质量分数 NaCl 和 CaCl₂ 溶液中表观黏度的变化。聚合物 DQMn-PAM 的表观黏度随 NaCl 及 CaCl₂ 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, 缔合作用越来越强, 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

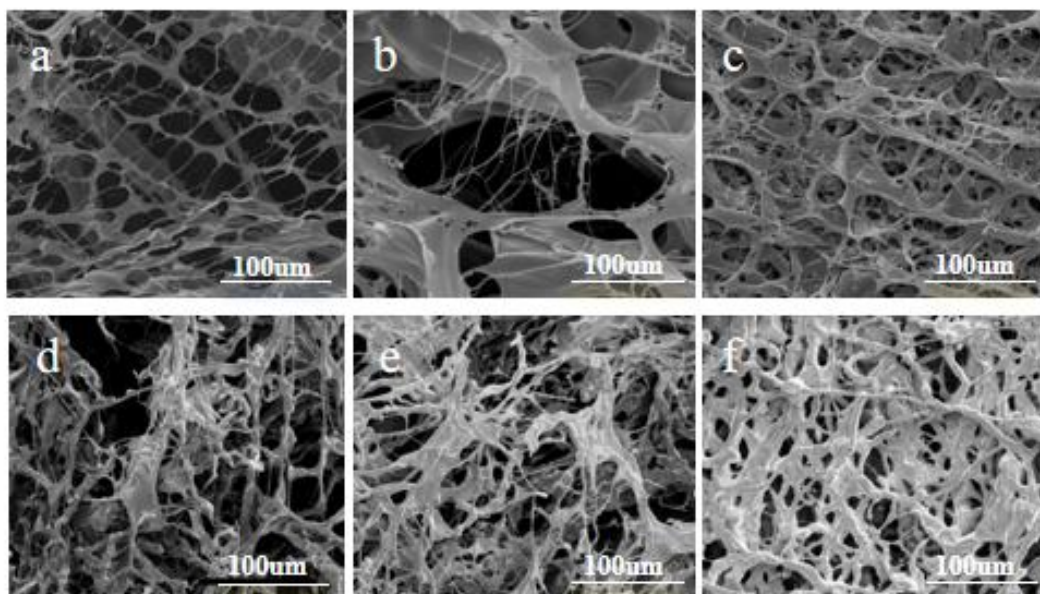


Fig. 9 Scanning electron micrograph of polymer DQMn-PAM

(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

Fig.9 为清水与盐水中聚合物 DQMn-PAM 分子微观聚集形态, 如 Fig.8(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.8(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 在盐水中表现黏度低, 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

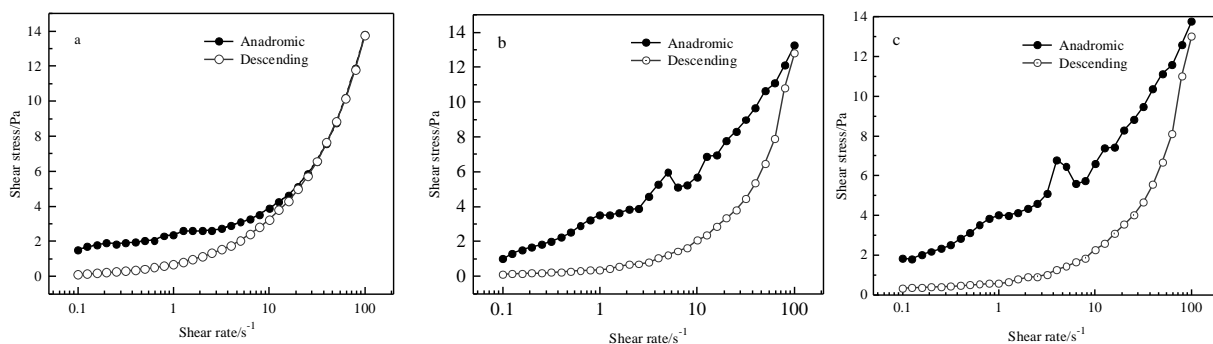
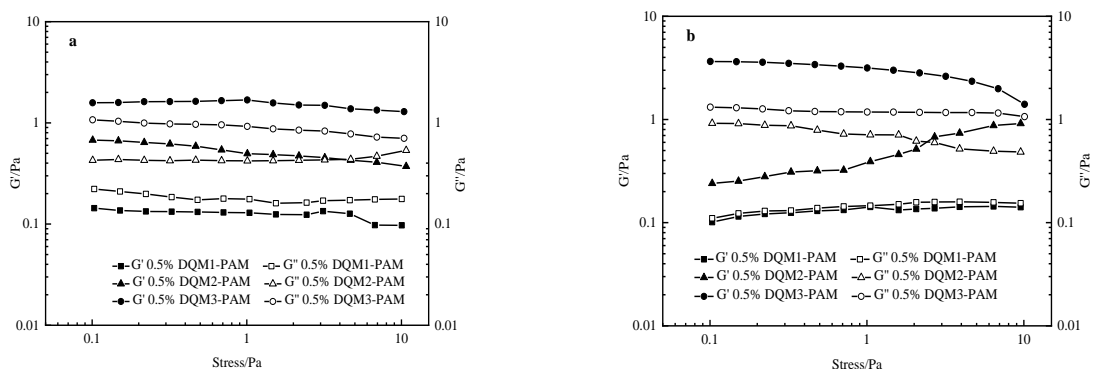


Fig. 10 Thixotropic diagram of DQMn-PAM
(a): DQM1-PAM; (b): DQM2-PAM; (c): DQM3-PAM

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, 可以发现触变环增大, 缔合时间增加, 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 CaCl₂ 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。



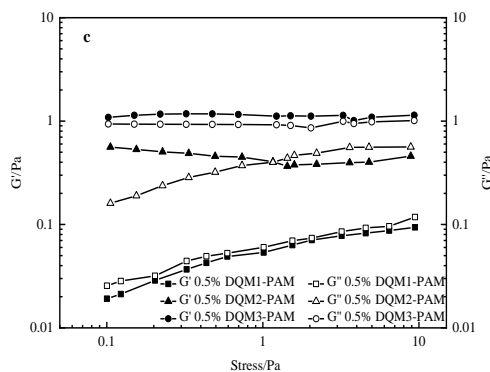


Fig. 11 Effect of stress scanning on the viscoelasticity of polymer DQMn-PAM
(a): clear water; (b): 6% NaCl; (c): 1% CaCl₂

由 Fig.11 可知，疏水缔合聚合物 DQMn-PAM 溶液形成超分子结构动态-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 $G' < G''$ 。此时处于低频率期，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-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。

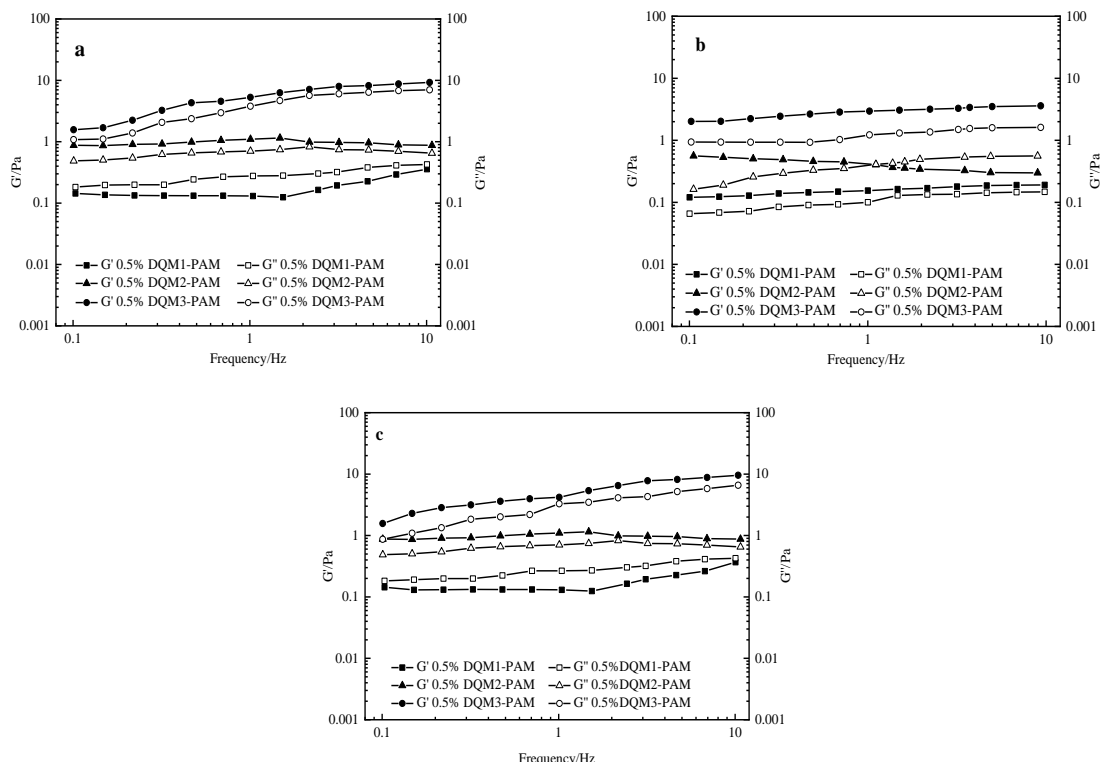


Fig. 12 Effect of frequency scanning on viscoelasticity of polymer DQMn-PAM
(a): clear water; (b): 6% NaCl; (c): 1% CaCl₂

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，以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，从

而提高了聚合物 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 CaCl₂ 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。

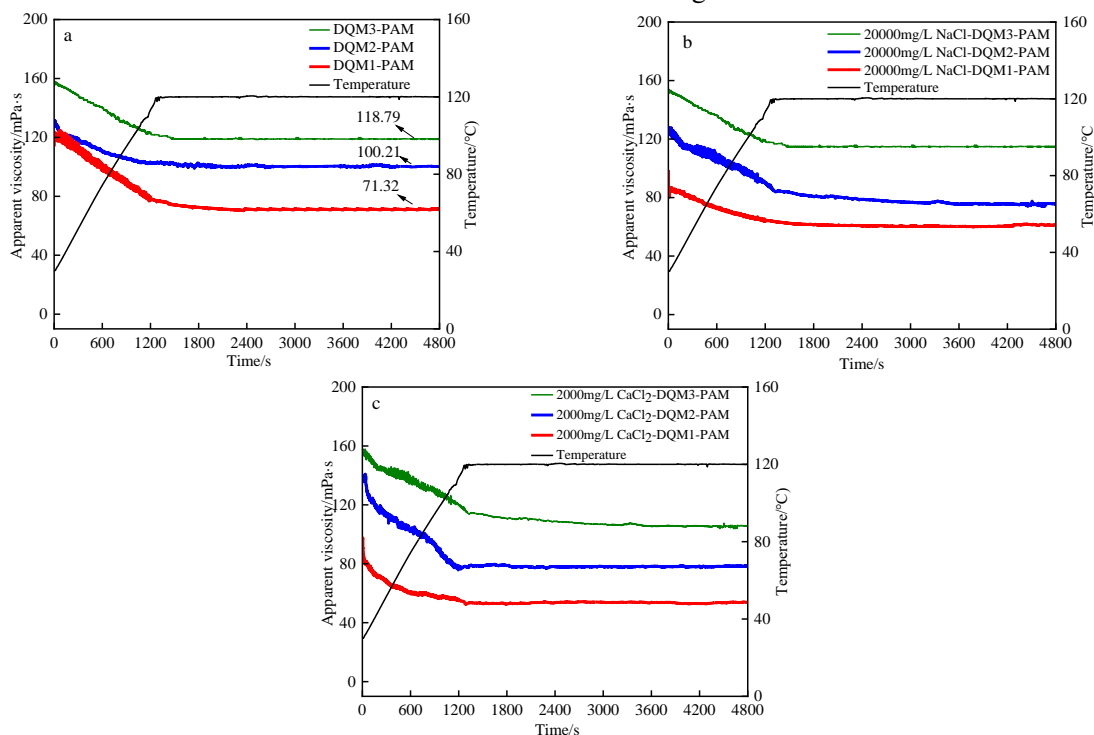


Fig. 13 Temperature resistance and shear resistance curves of 0.5% DQMn-PAM in clear water and salt solution with thermal shear

(a): 120 °C, clean water; (b): 120 °C, 2×10^4 mg/L NaCl aqueous solution; (c): 120 °C, 2×10^3 mg/L CaCl₂ aqueous solution

由 Fig.13(a)可知, 3 种聚合物的黏度均随温度的增加而减小, 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。

如 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 CaCl₂ 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增长而减小, 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较高。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。当温度持续增加时, 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/LCaCl₂ 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 (Ca²⁺) 通过与周围疏水单体基团相互作用，使聚合物 DQMn-PAM 溶液的极性和流体力学体积和增加，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 缔合机理影响如 Fig.13 所示。

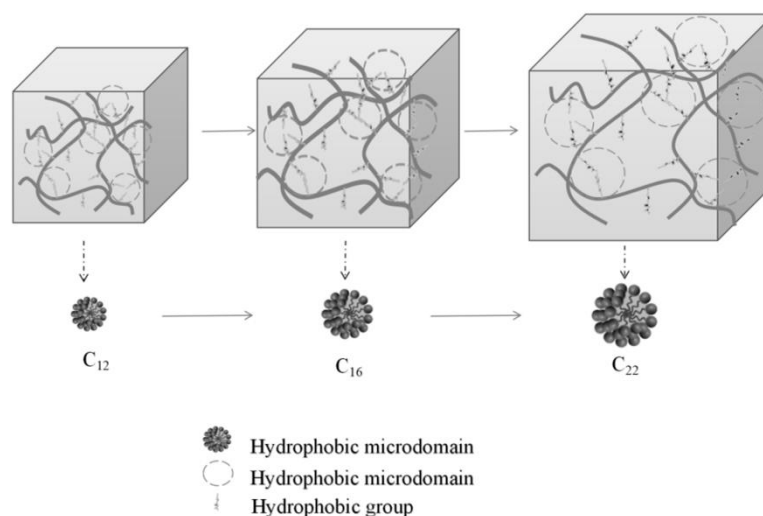


Fig. 14 Structure-activity relationship diagram of polymer DQMn-PAM

3 结论

对于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，得出聚合物中的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，提高聚合物触变面积。

通过接枝不同碳链疏水单体得到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. 李尾疏水缔合水溶性共聚物聚(丙烯酸酰胺/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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 张虢雷. 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.
- [9] Zhang X L. Research progress in synthesis of hydrophobic association and polymer for oil displacement[J]. *Specialty Petrochemicals*, 2023, 40(6): 69-72.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] 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.
- [18] 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 Y Z, Wang X L, Hong J L, et al. Indoor study on a hydrophobic associative fracturing fluid thickener[J]. *Petrochemicals and Natural Gas Chemical Industry*, 2008, 37(1): 62-64.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] 万正红, 吴文辉, 宫瑞英, 等. 新型季尾疏水改性聚合物/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.
- [22] 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.
- [23] 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: 353-361.
- [24] 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.
- [25] 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.
- [26] 李芙蓉, 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*}, Qiyang Li³, Xi Ding⁴, 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, China; 2. Shaanxi Agricultural Products Processing Technology Research Institute, Xi'an, China; 3. Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd. Yan'an, China; 4. China Petroleum and Natural Gas Co., Ltd. Changqing Oilfield Sulige Gas Field Development Branch, Ordos City, Inner Mongolia Autonomous Region 017000.)

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 ¹H-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 CaCl₂ 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