

# 胶束修饰疏水缔合聚合物聚合机理及流变性能研究

文新<sup>1,2</sup>, 王磊<sup>1,2\*</sup>, 王嘉鑫<sup>3</sup>, 姚传高<sup>4</sup>, 杨蓉<sup>1,2</sup>, 杨雯雯<sup>1,2</sup>

(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. 中国石油长庆油田油气工艺研究院, 陕西 西安 710018;  
4. 中国石油长庆油田分公司第三采气厂, 内蒙古 鄂尔多斯 017399)

**摘要:**以椰油酰胺丙基甜菜碱(CAB)为分散剂,将油酸(OA)、*N,N*-二甲基丙二胺(DMAPA)、氯丙烯(AC)合成的疏水单体KS-3与丙烯酰胺(AM)经自由基聚合得到聚合物RES。临界胶束浓度、TEM与粒径测试结果表明,KS-3与CAB在AM单体溶液中混合时呈现良好的协同效应,且可形成蠕虫状胶束。研究KS-3的胶束状态与AM的聚合机理发现,RES具有更好的热稳定性、更小的临界缔合浓度,同时分子聚集更加紧密,在水溶液中形成密度更高的网络结构。利用流变仪对RES进行耐温性、触变性及黏弹性测试,RES展现出优良的耐温性、更大的触变环及更好的黏弹性,且 $G' > G''$ ,聚合物具有更强的缔合结构。

**关键词:**蠕虫胶束;协同效应;疏水缔合;触变性;黏弹性

中图分类号:TE348

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2024)07-0161-08

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.07.029

## Polymerization mechanism and rheological property of micelle-modified hydrophobically coupled polymers

WEN Xin<sup>1,2</sup>, WANG Lei<sup>1,2\*</sup>, WANG Jia-xin<sup>3</sup>, YAO Chuan-gao<sup>4</sup>, YANG Rong<sup>1,2</sup>, YANG Wen-wen<sup>1,2</sup>

(1. Key Laboratory of Light Chemical Auxiliaries for China Light Industry, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, China; 3. Oil and Gas Technology Research Institute, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710018, China; 4. The Third Gas Production Plant, PetroChina Changqing Oilfield Company, Ordos 017399, China)

**Abstract:** Taking cocamidopropyl betaine (CAB) as the dispersant, the hydrophobic monomer KS-3 synthesized from oleic acid (OA), *N,N*-dimethylpropylenediamine (DMAPA), and chloropropylene (AC) is polymerized with acrylamide (AM) by free-radical to obtain the polymer RES. Critical micellar concentration, TEM, and particle size tests show that KS-3 and CAB present a good synergistic effect and can form worm-like micelles when they mix in the AM monomer solution. It is found through analyzing the micelle state of KS-3 and the polymerization mechanism between KS-3 and AM that RES has better thermal stability, smaller critical aggregation concentration, and more compact molecular aggregation, forming a higher density network structure in aqueous solution. Through temperature resistance, thixotropy and viscoelasticity tests to RES by a rheometer, RES shows excellent temperature resistance, larger thixotropic loops, and better viscoelasticity. The polymers have stronger associative structure.

**Key words:** wormlike micelles; synergistic effect; hydrophobically coupling; thixotropy; viscoelasticity

表面活性剂是一种两亲性物质,可以自组装成各种聚集体,包括胶束、囊泡和液晶<sup>[1-2]</sup>。表面活性剂分子在水相中聚集形成的胶束结构能够作为催化剂和反应介质在化学合成中发挥重要作用<sup>[3-4]</sup>。由于胶束链是由表面活性剂分子之间的非共价相互作用形成的,在动态系统中,不断地打破和重新组装,具有自我修复能力和对外部触发因素的卓越响应能力<sup>[5-6]</sup>。

疏水缔合聚丙烯酰胺在合成过程中加入功能性

的疏水型表面活性剂<sup>[7-8]</sup>,在聚合物聚合物的制备和修饰中,胶束作为一种好的聚合模板和分散剂可以很好地控制聚合物的结构和性质,使聚合物系统具有黏弹性甚至凝胶状的性质<sup>[9-11]</sup>,表面活性剂形成的胶束聚集体结合的聚合物,通过静电相互作用、疏水相互作用、氢键等来促进形成具有黏弹性或牛顿流动行为的网络<sup>[11-12]</sup>。疏水缔合型聚丙烯酰胺独特的分子结构和性质为其在药物传递、水处理、石油化工等领域的广泛应用提供了可能<sup>[13-19]</sup>。

收稿日期:2023-10-16;修回日期:2024-04-28

基金项目:陕西省重点研发计划(2024GX-YBXM-393);西安市科技计划项目(22GXFW0014);陕西省教育厅项目(23JC008)

作者简介:文新(1993-),男,博士,工程师,研究方向为高分子合成,1243079561@qq.com;王磊(1981-),男,博士,教授,研究方向为功能分子合成及应用,通讯联系人,05wanglei@sust.edu.cn。

笔者首先合成了一种疏水型功能单体,加入表面活性剂作为分散剂,利用表面活性剂间的协同效应,调整疏水单体的胶束状态,与丙烯酰胺通过水溶液自由基聚合得到疏水缔合聚合物。蠕虫形胶束可以作为聚合物生长过程中的模板,提供聚合物生长所需的具有一定结构的聚合体,从而帮助聚合物形成较为有序的结构<sup>[20]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂

油酸(OA)、*N,N*-二甲基丙二胺(DMAPA)、氯丙烯(AC),分析纯试剂(>99%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产;丙烯酰胺(AM)、氢氧化钠、丙酮、乙醇、椰油酰胺丙基甜菜碱(CAB),均为工业品;过硫酸铵(APS)、偶氮二异丁氰(AIBN)、抗坏血酸(Vc)、甲酸钠,分析纯试剂(>99%),上海麦克林生化科技有限公司生产;实验用水为蒸馏水。

### 1.2 疏水单体与聚合物 RES 的合成

以油酸(OA)、*N,N*-二甲基丙二胺(DMAPA)、氯丙烯(AC)为原料合成反应型功能表面活性剂单体 KS-3。以丙酮-乙醇为溶剂, $n(\text{OA}) : n(\text{DMAPA}) = 1 : 1.1$ ,催化剂物质的量为 0.1 mmol,在 120℃、 $\text{N}_2$  保护条件下反应 12 h,得到中间体油酸酰胺丙基二甲基叔胺(PKO)。将体系降温至 80℃ 进行下一步铵盐化反应,用滴液漏斗向体系中滴加氯丙烯(AC)继续反应 8 h,用旋转蒸发仪除去体系中的溶剂,得到反应型功能表面活性剂单体 KS-3。

配制质量分数为 30% 的 AM 溶液,加入反应型功能表面活性剂单体 KS-3,利用椰油酰胺丙基甜菜碱为 KS-3 分散剂,调节体系 pH=6.5~7,降低体系温度,在 0~5℃ 条件下通氮除氧 30 min,以甲酸钠为链转移剂,采用氧化还原引发体系, $m(\text{HCOONa}) : m(\text{APS}) : m(\text{Vc}) : m(\text{AIBN}) = 3 : 4 : 6 : 3$ ,继续通氮 2 min 后停止通氮,绝热反应 6 h,得到透明胶块,干燥粉碎后用丙酮-乙醇抽提纯化 12 h,在 75℃ 条件下干燥,得到高分子 RES。

KS-3 与 RES 反应方程见图 1。

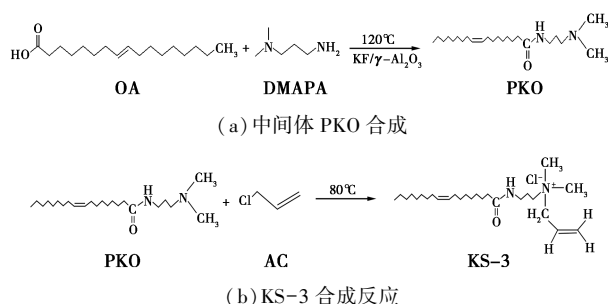


图 1 KS-3 与 RES 反应方程

### 1.3 流变性能测试

触变性测量:通过流变仪(Discovery DHR-2, TA Instruments, USA)测量聚合物网络结构强度,配制 0.8% 的聚合物溶液,测试分为上行剪切、下行剪切两个阶段,设定剪切速率变化范围为 0~500  $\text{s}^{-1}$ 。

黏弹性测量:测量系统的稳态和动态流变行为,测试质量分数分别为 0.2%、0.5%、0.8%。锥体由标准 ETC 钢制成,直径为 40 mm,锥角为 2°,锥体中心和板之间的间隙为 48 mm。对样品进行应力扫描(0.1~10 Pa),确定线性黏弹区;再对样品进行剪切应力固定的频率扫描,频率范围为 0.1~10 Hz,为了确定线性黏弹性区域,温度保持在 30℃ 贯穿整个实验<sup>[1]</sup>。

### 1.4 微观结构测试

对表面活性剂在单体溶液中胶束状态的差异进行测试,测试质量分数为 0.3%。利用日本电子公司制造的透射电子显微镜(JEM-200CX)观察样品的微观结构,样品在 200 目铜线网上干燥。

利用环境扫描电子显微镜(ESEM, Quanta 450)研究 RES 聚合物的微观形态。纯水配制 0.3% 的聚合物溶液,制备并滴在导电胶上以获得用于 SEM 观察的样品。然后用液氮冷冻干燥。在 20 kV 加速电压下利用 SEM 观察样品的冻结表面<sup>[7]</sup>。

## 2 结果与讨论

### 2.1 KS-3 的红外分析

反应型疏水型表面活性剂 KS-3 的红外表征结果如图 2 所示。

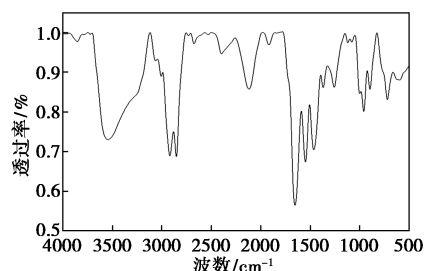


图 2 KS-3 红外分析

从图2中可以看出,在 $3\ 289\ \text{cm}^{-1}$ 和 $3\ 254\ \text{cm}^{-1}$ 处为N—H伸缩振动吸收带, $3\ 007\ \text{cm}^{-1}$ 处为C=C—H伸缩振动吸收带,在 $2\ 925\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2\ 855\ \text{cm}^{-1}$ 处为饱和C—H伸缩振动吸收,在 $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ 处为C=O伸缩振动吸收带, $1\ 548\ \text{cm}^{-1}$ 处为C=C双键的伸缩振动吸收带, $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 为—CH<sub>3</sub>饱和弯曲振动吸收, $1\ 001\ \text{cm}^{-1}$ 和 $960\ \text{cm}^{-1}$ 处为双键C—H的弯曲振动吸收, $720\ \text{cm}^{-1}$ 处为长链亚甲基面外弯曲振动。

## 2.2 核磁分析

KS-3的<sup>1</sup>H NMR谱如图3所示。

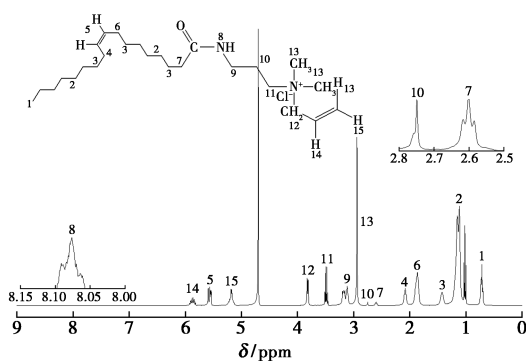
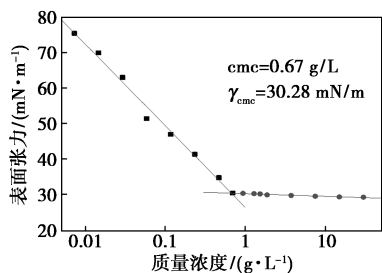


图3 KS-3的<sup>1</sup>H NMR图

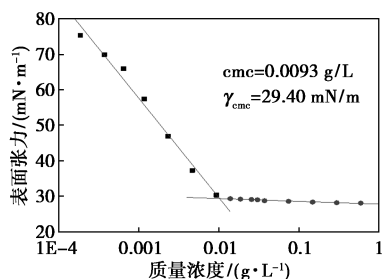
从图3中可以看出, $\delta$ 为7.5 ppm对应于与羰基相连的胺基的峰; $\delta$ 为3.28 ppm处的单峰为与N+相连的甲基对应的峰,结果表明KS-3存在聚合所需的双键和季铵盐结构,与设计结构一致。

## 2.3 KS-3在水中的溶液行为临界胶束浓度

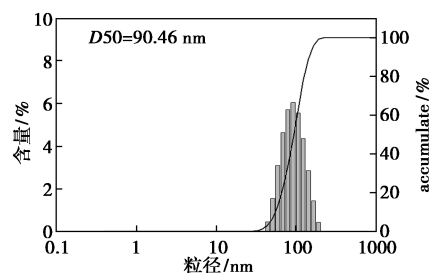
KS-3、CAB的临界胶束浓度及其粒径分布如图4所示。



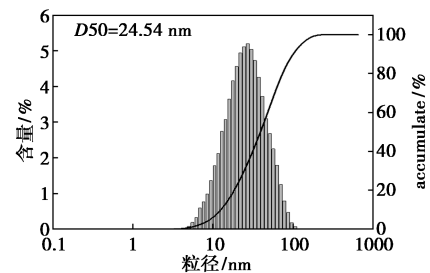
(a) KS-3 临界胶束浓度



(b) CAB 临界胶束浓度



(c) 0.7 g/L 的 KS-3 溶液粒径分布



(d) 0.01 g/L 的 CAB 溶液粒径分布

图4 KS-3、CAB的临界胶束浓度及其粒径分布

从图4(a)、图4(b)中可以看出,KS-3的 $CMC$ 为 $0.67\ \text{g/L}$ ,表面张力为 $30.28\ \text{mN/m}$ ,CAB的 $CMC$ 为 $0.0093\ \text{g/L}$ ,表面张力为 $29.40\ \text{mN/m}$ 。在大于临界胶束浓度条件下测试表面活性剂在水溶液中粒径分布,结果图4(c)、图4(d)所示。从图4(c)、图4(d)中可以看出,单一表面活性剂在水溶液中粒径呈正态分布且粒径均一。

为获得2种表面活性剂最佳协同效应,从热力学角度对表面相、胶束相及体相中组分的化学势、活度系数间的关系进行研究,得出如下关系<sup>[21]</sup>:

$$\ln(c_1^0/c_2^0) = -\beta(1-2X) \quad (1)$$

式中: $X$ 为总表面活性剂中KS-3在表面相中的摩尔分数,即 $X_1 = \Gamma_1 / (\Gamma_1 + \Gamma_2)$ , $\Gamma$ 为组分吸附量; $c_1^0$ 为纯KS-3水溶液在同表面压下的物质的量浓度; $\beta$ 为混合物和理想状态的差异。

不同质量分数KS-3与理想状态差异关系如图5所示。

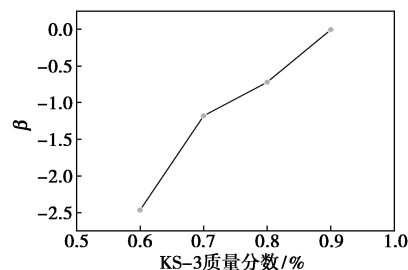


图5 不同质量分数KS-3与理想状态差异关系

根据公式(1), $\ln(c_1^0/c_2^0)$ 的绝对值小于 $\beta$ 的绝对值时2种表面活性剂方有协同效应, $\beta$ 值越负表

明越偏离理想情况,分子相互作用越强,协同效应越显著,根据图 5 选择 KS-3 与 CAB 以物质的量混合比例为 4:1、1:1 做进一步研究。

2 种表面活性剂复配再次测试粒径,结果如图 6 所示。

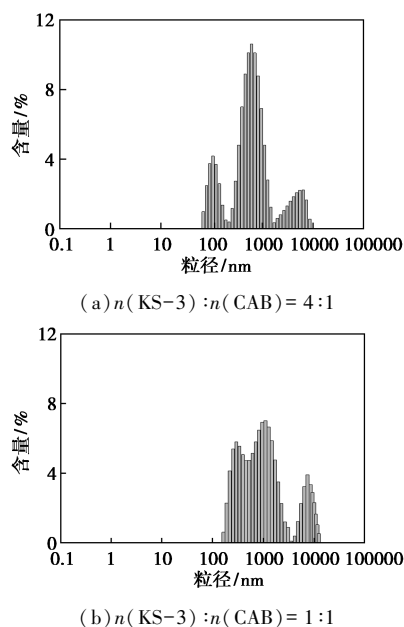


图 6 粒径分析

从图 6 中可以看出,由于表面活性剂间的增溶效应,粒径分布变得混乱,随着分散剂 CAB 的加入,粒径离散程度越大,形成的不再是均一的胶束结构。

### 2.4 RES 聚合过程

基于 KS-3 与 CAB 临界胶束浓度及在聚合单体溶液中的透射电镜状态建立的不同胶束聚合模型如图 7 所示。

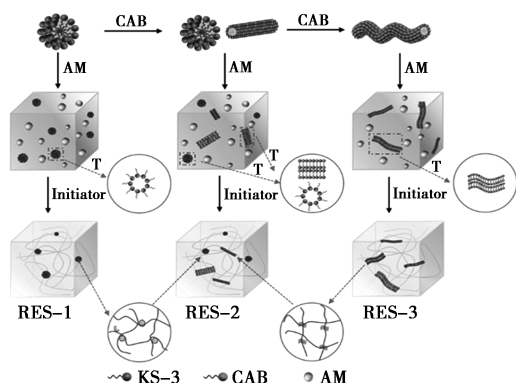


图 7 RES 高分子聚合模型

从图 7 中可以看出,单一 KS-3 在体系中以球形胶束为主,会以微嵌段方式接枝到分子主链,随着 CAB 的加入,2 种表面活性剂展现出良好协同效应,逐渐将 KS-3 分散为蠕虫状胶束,KS-3 在分子链上均匀接枝,可增强分子链间的均匀缠绕。

### 2.5 KS-3 在单体溶液中行为

聚合单体溶液中 KS-3 与 CAB 的混合液透射电镜图如图 8 所示。

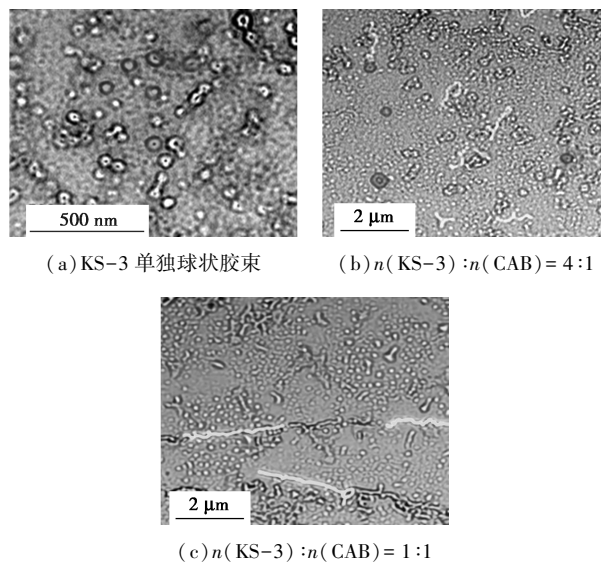


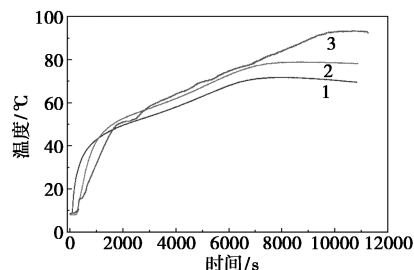
图 8 在 AM 单体溶液中胶束聚集态

研究 KS-3 在丙烯酰胺溶液中行为有助于明确单体在聚合过程中的接枝方式,从图 8(a)中可以看出,单一 KS-3 在水溶液中可形成粒径均一的胶束溶液,在丙烯酰胺刺激下,KS-3 形成可聚合蓝色球形聚集体。随着 CAB 的加入,分子间静电排斥相互作用减弱,二者之间平衡的变化导致分子聚集体结构由球形胶束向较大曲率的聚集体转变。从图 8(b)中可以看出,当 KS-3 与 CAB 摩尔比为 4:1 时,溶液中既有球形胶束,又产生蠕虫型棒状胶束,棒状胶束尺寸较低。从图 8(c)中可以看出,当 KS-3 与 CAB 摩尔比为 1:1 时,形成以红色蠕虫型棒状胶束为主体的溶液。

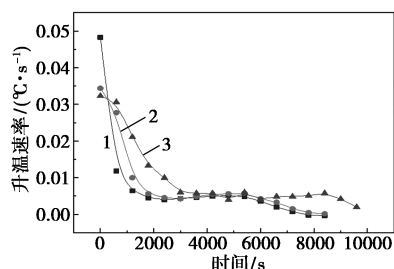
### 2.6 聚合过程的温度曲线

RES 聚合过程温度随时间的变化情况如图 9 所示。

从图 9 中可以看出,高分子聚合是由  $\pi$  键转化为  $\sigma$  键的过程,聚合采用氧化-还原体系进行诱导引发。由于 RES-3 使用蠕虫胶束聚合,蠕虫胶束空



(a) 聚合温度随着时间变化



(b) 升温速率随时间变化

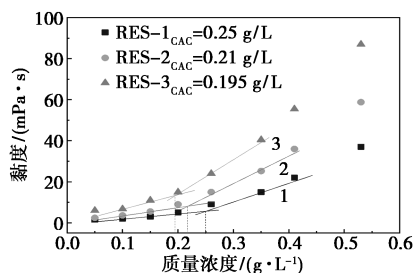
1—RES-1; 2—RES-2; 3—RES-3

图9 RES聚合温度随时间变化

间位阻增加了聚合物链的刚性而使其转动熵降低,因此相比 RES-1、RES-2 聚合放热量更大,聚合速率缓慢,理论上具有更好的热稳定性<sup>[22]</sup>。

## 2.7 RES 临界缔合浓度

RES 溶液质量浓度与表观黏度的关系如图 10 所示。



1—RES-1; 2—RES-2; 3—RES-3

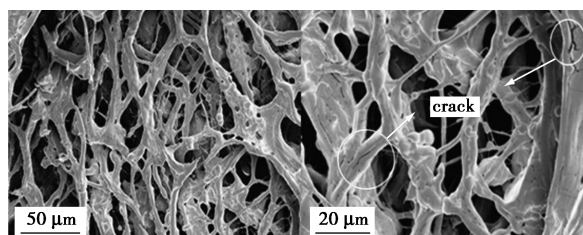
图10 RES 临界缔合浓度测定

当聚合物质量浓度达到一定值时,表观黏度出现突变,其黏度-质量浓度曲线出现一个转折点,即临界缔合浓度  $CAC$ ;当溶液质量浓度大于  $CAC$  时,分子内缔合向分子间缔合转变,此时聚合物分子上 KS-3 间的缔合作用成为体系中的主要作用力,导致聚合物分子间形成具有较大流体力学体积的空间网络结构,溶液表观黏度急剧上升,由图 10 中可以看出,由于 KS-3 的接枝方式不同,RES-3 形成的分子间缔合网络结构强于 RES-1,因此同等质量浓度下 RES-3 表观黏度更大,同时形成分子间缔合浓度更低。

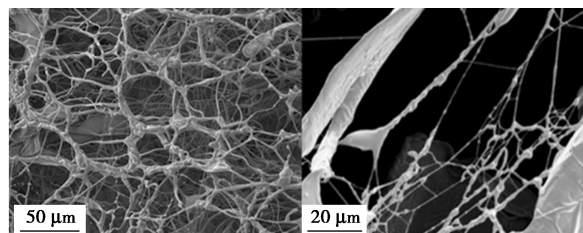
## 2.8 RES 扫描电镜分析

通过扫描电镜观察聚合物 RES 分子链聚集态,结果如图 11 所示。

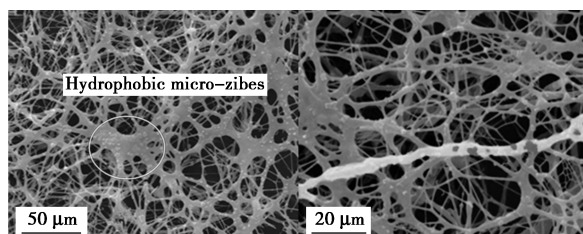
从图 11(a) 中可以看出,分子形成三维拟空间结构,由于 KS-3 的强疏水作用,导致 RES-1 分子间的斥力增强,分子聚集度低,因此分子聚集态中出现裂缝。从图 11(b) 中可以看出,由于 KS-3 的强



(a) RES-1



(b) RES-2



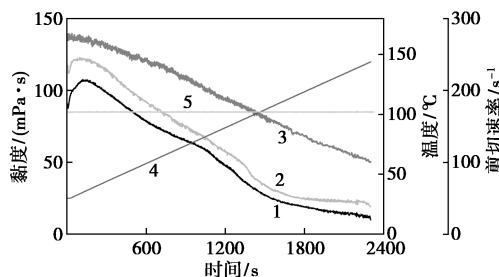
(c) RES-3

图11 聚合物分子聚集态的扫描电镜

缔合效应主要发生在分子内,导致分子无法在水中伸展,出现分子链的封闭现象。从图 11(c) 中可以看出,当 KS-3 与 CAB 按质量比为 4:1 复合后,CAB 将部分 KS-3 分散,减弱了 KS-3 在水中的疏水作用,使分子聚集态中的裂缝消失,但仍存在分子内的缔合效应,分子聚集表面出现不同程度凸起。当 CAB 与 KS-3 达到最佳协同效应,KS-3 与 CAB 形成蠕虫状胶束,KS-3 均匀接枝到高分子主链上,分子聚集态表面更加光滑平整,同时 CAB 不参与聚合,在溶解过程中分散吸附于分子上,在分子聚集态外部形成分子链保护层,使高分子溶液具有抵抗外界温度与剪切的影响。

## 2.9 耐温流变性能

0.8% RES 聚合物的黏温性能如图 12 所示。



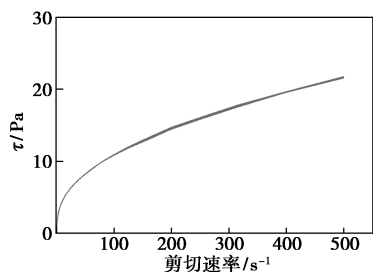
1—RES-1; 2—RES-2; 3—RES-3; 4—温度; 5—剪切速率

图12 RES 黏-温性能测试

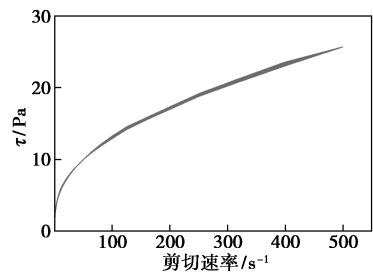
从图 12 中可以看出,在初始阶段,随着剪切的进行,RES-1 与 RES-2 的黏度上升,球形胶束接枝在聚合物分子上,易形成较大疏水微区的分子内缔合,随着温度与剪切力的作用,分子内缔合逐步向分子间缔合转变,流体力学体积增大,表现出黏度增加;从 RES 黏温曲线可知,聚合物对温度变化具有一定依赖性,当温度升高,体系黏度降低,RES-3 中疏水基团可形成更强的侧基缔合结构,增大分子链刚性,因此体系黏流活化能更高,体系耐温性能更好。

### 2.10 触变性

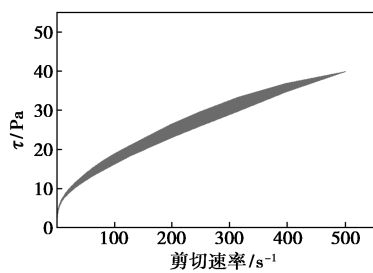
触变性是表征聚合物网络结构的一种测试手段,RES 的触变性如图 13 所示。



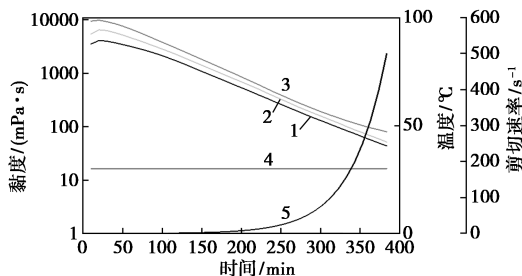
(a) RES-1 的触变性



(b) RES-2 的触变性



(c) RES-3 的触变性



1— $\eta$ (RES-1); 2— $\eta$ (RES-2); 3— $\eta$ (RES-3);  
4— $T=f(t)$ ; 5— $\gamma=f(t)$

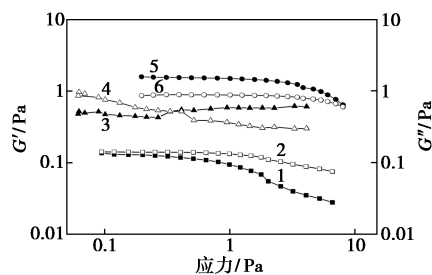
(d) RES 变剪切性能测试

图 13 RES 的触变性

从图 13 中可以看出,随着剪切速率的增加,剪切应力逐渐增加,当剪切速率逐渐降低,聚合物无法瞬间恢复初始的缔合网络结构,因此剪切下行应力低于剪切上行应力,RES 聚合物均出现触变环,聚合物存在空间网络结构。使得破坏缔合网络结构所需的能量增加,分子表现出较大刚性。聚合物 RES 具有高分子“剪切变稀”。从图 13(d)中可以看出,在外力作用下,原有的分子链构象发生变化,分子链沿流动方向取向,使体系黏度降低,流动曲线的差异反映出分子链结构及流体流体力学体积的差异,高分子聚合物在剪切流场中还可能发生断裂,分子质量下降也会导致体系黏度降低。

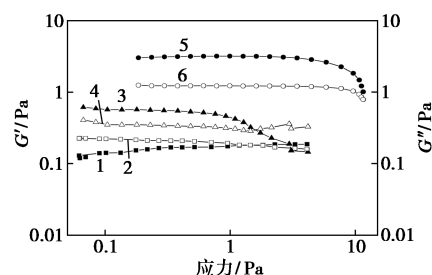
### 2.11 黏弹性

3 种聚合物不同质量分数下的应变扫描图如图 14 所示。



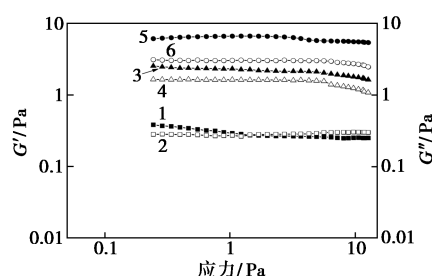
1—0.2% RES-1G'; 2—0.2% RES-1G''; 3—0.5% RES-1G';  
4—0.5% RES-1G''; 5—0.8% RES-1G'; 6—0.8% RES-1G''

(a) RES-1 应力扫描



1—0.2% RES-2G'; 2—0.2% RES-2G''; 3—0.5% RES-2G';  
4—0.5% RES-2G''; 5—0.8% RES-2G'; 6—0.8% RES-2G''

(b) RES-2 应力扫描



1—0.2% RES-3G'; 2—0.2% RES-3G''; 3—0.5% RES-3G';  
4—0.5% RES-3G''; 5—0.8% RES-3G'; 6—0.8% RES-3G''

(c) RES-3 应力扫描

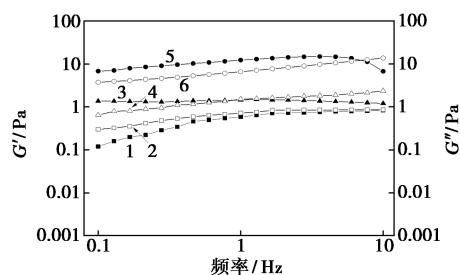
图 14 RES 应力扫描

在稀溶液中单分子链线团相对孤立,相互之间没有交叠,溶液以黏性为主,随着稠化剂质量分数的增加,体系具备线性黏弹性区,形成了超分子网状结构的结构流体。

从图 14 中可以看出,当应变高于一定值时,体系中的结构遭到破坏,其模量值开始降低,表现出剪切稀释的特性。由于 KS-3 受 CAB 协同效应影响接枝到主链的方式不同,因此 3 种聚合物表现出不同的黏弹性变化,RES-1 中 KS-3 在分子链局部发生聚合,当  $c < c_{CAC}$ ,主要以分子内缔合为主, $G' < G''$  分子以黏性为主;当  $c > c_{CAC}$ , $G' > G''$  分子以弹性为主,但在分子间形成较大的疏水聚集微区,因此抵抗剪切能力较弱,RES-3 中 KS-3 相对均匀地聚合到分子主链。当  $c < c_{CAC}$ ,在低浓度条件下,受外界应力影响分子内缔合可向分子间转化,表现出一定弹性;当  $c > c_{CAC}$ ,分子间的缔合作用增强,在分子各处链段形成大致均匀的缠结网,抵抗剪切能力增强,同时  $G' > G''$  分子以弹性为主。

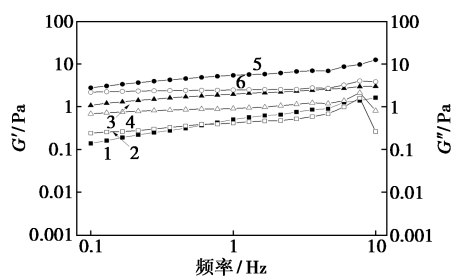
体系的弹性模量与黏性模量随频率的变化情况如图 15 所示。

从图 15 中可以看出,在低频区,形变发生的缓慢,聚合物分子链的松弛时间足够长,分子链处于低能量的状态,大部分能量通过黏性流动而损耗,因此弹性模量较低。随着频率的增加,超分子网状结构



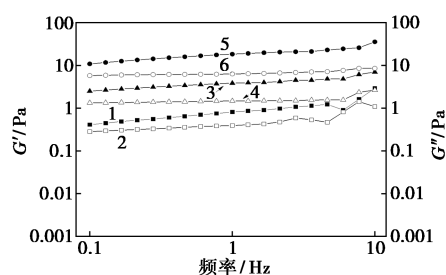
1—0.2% RES-1G'; 2—0.2% RES-1G''; 3—0.5% RES-1G';  
4—0.5% RES-1G''; 5—0.8% RES-1G'; 6—0.8% RES-1G''

(a) RES-1 频率扫描



1—0.2% RES-2G'; 2—0.2% RES-2G''; 3—0.5% RES-2G';  
4—0.5% RES-2G''; 5—0.8% RES-2G'; 6—0.8% RES-2G''

(b) RES-2 频率扫描



1—0.2% RES-3G'; 2—0.2% RES-3G''; 3—0.5% RES-3G';  
4—0.5% RES-3G''; 5—0.8% RES-3G'; 6—0.8% RES-3G''

(c) RES-3 频率扫描

图 15 RES 频率扫描

要发生形变,分子链间没有足够的时间发生滑移,网络结构存储能量的能力不断提升,导致弹性模量  $G'$  逐渐升高。RES-3 分子聚集体形成的分子空间三维网络更致密,由分子间缔合形成的缔合交联点更多,因此相比 RES-1 展示出更强的弹性,在低浓度下,高频区黏弹性曲线发生紊乱,由于聚合物形成的三维网络结构无法再储存能量,体系结构被破坏,当增加聚合物浓度,聚合物分链间的重叠、缠绕、缔合交联作用增强,使得弹性模量随着聚合物质量分数的增加而增加。

### 3 结论

(1) 研究 KS-3 与椰油酰胺丙基甜菜碱(CAB)在水溶液及丙烯酰胺单体溶液中的聚集行为和胶束状态,2 种表面活性剂具有良好的协同效应,CAB 可改变 KS-3 胶束状态,当两者比例为 1:1 时可形成蠕虫状胶束。

(2) 不同状态胶束聚合得到高分子聚合物 RES,宏观性能表现出差异性,蠕虫胶束空间位阻增加了聚合物链的刚性而使其转动熵降低,产生更高的聚合热,使得聚合物具有更好的热稳定性。

(3) 对比 RES-1、RES-2、RES-3,以球状胶束聚合的高分子,KS-3 在溶液中缔合成团,但离子排斥作用使高分子聚集态产生裂缝。蠕虫状胶束聚合产物具有更低的临界缔合浓度,可形成更加致密缔合空间网络结构。

(4) 使用流变仪测试 3 种 RES 聚合物的流变性能,改变剪切速率,聚合物均可产生触变环,在水溶液中可形成缔合空间网络结构。通过黏弹性测试,聚合物压裂液表现出了明显的黏弹性,不同的聚合状态导致聚合物结构强度不同,3 种聚合物展现出不同黏弹性。

## 参考文献

- [1] Liu Pei, Pei Xiaomei, Li Chaowang, *et al.* pH-switchable wormlike micelles with high viscoelasticity formed by pseudo-oligomeric surfactants[J]. *J Mol Liq*, 2021, 334: 116499.
- [2] Zapf A, Beck R, Platz G, *et al.* Calcium surfactants: A review[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2003, 100: 349–380.
- [3] Zhao Y, Cheung P, Shen A Q. Microfluidic flows of wormlike micellar solutions[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2014, 211: 34–46.
- [4] Theato P, Sumerlin, Brent S, *et al.* Stimuli responsive materials[J]. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 7055–7056.
- [5] Shibaev A V, Kuklin A I, Torocheshnikov V N, *et al.* Double dynamic hydrogels formed by wormlike surfactant micelles and cross-linked polymer[J]. *J Colloid Interface Sci*, 2022, 611: 46–60.
- [6] Cecile A D, Wormlike micelles: Where do we stand? Recent developments, linear rheology and scattering techniques[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(8): 956–970.
- [7] Gao Jinhao, Zhang Guanghua, Wang Lei, *et al.* Rheological properties of an ultra-high salt hydrophobic associated polymer as a fracturing fluid system[J]. *RSC Adv*, 2019, 9(27): 15246–15256.
- [8] Cadix A, Wilson J, Carouhy T, *et al.* A new class of associative polymer for hydraulic fracturing applications[C]. *Soc Pet Eng*, 2015.
- [9] Richtering W, Rheology and shear induced structures in surfactant solutions[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2001, 6: 446–450.
- [10] Paula M, Michael G. Gels obtained by colloidal self-assembly of amphiphilic molecules[J]. *Gels*, 2017, 3(3): 30.
- [11] Gradziński M. Polymer-surfactant interaction for controlling the rheological properties of aqueous surfactant solutions[J]. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2022, 63: 101662.
- [12] Kortemeier U, Venzmer J, Howe A. Thickening agents for surfactant systems[J]. *SOFW J*, 2010, 136: 30–36.
- [13] Henrique C H, Mansano G S, Thiago C, *et al.* Synthesis and characterization of a hydrophobic association hydrogel for drug delivery[J]. *J Mol Liq*, 2023, 372: 120709.
- [14] Chen Haibo, He Xingli, Yang Xiaolong, *et al.* Preparation and investigations of PEG-AT-PEG organic nano-polymer photothermal material[J]. *Mat Research Exp*, 2022, 9(9): 095101.
- [15] Li Yunyun, Wang Yadong, Jin Jin, *et al.* Enhanced removal of trace pesticides and alleviation of membrane fouling using hydrophobic-modified inorganic-organic hybrid flocculants in the flocculation-sedimentation-ultrafiltration process for surface water treatment[J]. *Water Re*, 2023, 229: 119447.
- [16] Ma Jiangya, Wu Genyu, Zhang Rui, *et al.* Emulsified oil removal from steel rolling oily wastewater by using magnetic chitosan-based flocculants; Flocculation performance, mechanism, and the effect of hydrophobic monomer ratio[J]. *Sep Pur Tec*, 2023, 304(5): 122329.
- [17] Cai Shuwei, Wang Yan, He Xianru. Molecular interaction of poly (acrylamide-co-2-acrylamido-dodecyl sulfonate) with dual responsiveness and application in oily emulsion wastewater[J]. *J App Pol Sci*, 2021, 139(4): 51528.
- [18] Liu Lang, Gou Shaohua, Ma Yongtao, *et al.* A thermal thickening system based on the self-assembly of a zwitterionic hydrophobic association polymer and surfactant[J]. *Aus J Che*, 2021, 74(4): 238–244.
- [19] Jiao Guoying, Zhu Shijie, Ye Zhongbin, *et al.* The effect of shear on the properties of an associated polymer solution for oil displacement[J]. *Pol*, 2023, 15(3): 616.
- [20] Feng Dan, Zhang Yongmin, Chen Quansheng, *et al.* Synthesis and surface activities of amidobetaine surfactants with ultra-long unsaturated hydrophobic chains[J]. *J Sur Det*, 2012, 15: 657–661.
- [21] 徐宝财, 张桂菊, 赵莉. 表面活性剂化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2017.
- [22] 泽田秀雄. 聚合反应热力学[M]. 北京: 科学出版社, 1985. ■
- (上接第 160 页)
- [14] Bai Y X, Xu S S, Chen J, *et al.*  $\text{Ti}_3\text{C}_2@ \text{g-C}_3\text{N}_4/\text{TiO}_2$  Ternary Heterogeneous photocatalyst for promoted photocatalytic degradation activities[J]. *Coatings*, 2023, 13(3): 16–17.
- [15] 朱源, 盛绍顶, 潘育松, 等.  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-OH}/\text{Bi}_2\text{WO}_6$  复合光催化剂的制备及光催化性能研究[J]. *功能材料*, 2022, 53(4): 04224–04229.
- [16] Mashtalir O, Cook K M, Mochalin V N, *et al.* Dye adsorption and decomposition on two-dimensional titanium carbide in aqueous media[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 35(2): 14334–14338.
- [17] Zhang Q X, He J, Fu X L, *et al.* Fluorine-free strategy for hydroxylated  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  catalysts with enhanced aerobic oxidative desulfurization and mechanism[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 430: 0–11.
- [18] Cai T, Wang L L, Liu Y T, *et al.*  $\text{Ag}_3\text{PO}_4/\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene interface materials as a Schottky catalyst with enhanced photocatalytic activities and anti-photocorrosion performance[J]. *Applied Catalysis B-Environmental*, 2018, 239: 545–554.
- [19] Wang B, Wang M Y, Liu F Y, *et al.*  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ : An ideal Co-catalyst[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2020, 59(5): 1914–1918.
- [20] 黄璐君. 基于无氟 MXene 的储能特性及器件研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- [21] 王一博. 基于无氟 MXene 的复合催化剂制备及其电催化产氢性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2020.
- [22] Li T F, Yao L L, Liu Q L, *et al.* Fluorine-free synthesis of high-purity  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  ( $\text{T} = \text{OH}, \text{O}$ ) via alkali treatment[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(21): 6115–6119.
- [23] Xu Y J, Wang S, Yang J, *et al.* In-situ grown nanocrystal  $\text{TiO}_2$  on 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  nanosheets for artificial photosynthesis of chemical fuels[J]. *Nano Energy*, 2018, 51: 442–450. ■