

SET-LRP 法制备星型疏水缔合水溶性聚合物

周晓婉*, 丁 伟, 杨凌雪, 李振东

(东北石油大学化学化工学院 石油与天然气化工省重点实验室, 大庆 163318)

摘要:采用丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(NaAMPS)以及 *N*-叔丁基丙烯酰胺(NtBA)为共聚单体,以 Cu^0 粉/三(2-二甲氨基乙基)胺($\text{Me}_6\text{-TREN}$)为催化体系,四氯化碳(CCl_4)为引发剂,利用单电子转移自由基聚合(SET-LRP)方法合成星型疏水缔合水溶性聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS)。采用控制变量法分别考察了引发温度、疏水单体含量、AMPS 含量、引发剂用量、催化剂铜、单体浓度等因素对聚合物相对分子质量的影响,确定了最佳聚合条件并考察了聚合物的耐温抗盐性能。结果表明,当单体浓度为 35%,引发温度为 25℃,AM、AMPS、NtBA 分别占单体总量的 93.6%、5%、1.4%(摩尔比),引发剂质量分数为 0.4942%,催化剂铜的质量分数为 0.0848%,钝化剂的质量分数为 0.1192%时,所得星型疏水缔合水溶性聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS)的相对分子质量出现最高值为 267 万,同时具有一定的耐温抗盐性,其溶液性能与线型化的 P(AM/NtBA/NaAMPS)相似,且在相同浓度下 CaCl_2 对聚合物表观粘度的影响比 NaCl 大。

关键词:单电子转移活性自由基聚合;星型疏水缔合水溶性聚合物;*N*-叔丁基丙烯酰胺;耐温抗盐性

单电子转移活性自由基聚合(SET-LRP)^[1]是一种新的活性自由基聚合方法,此种方法较以往的聚合物合成方法其优点在于能够在低温下进行^[2]、产物颜色受影响小、催化剂的用量少^[3,4]、聚合速率快、获得超高分子量聚合物且分子量分布窄并能很好地控制分子量分布和保留完美的功能化链端^[5,6]。利用此种方法制备疏水缔合水溶性聚合物不仅克服了大分子反应法带来的反应不易控制、反应复杂、成本高等问题,还解决了胶束聚合中大量表面活性剂带来的后处理过程复杂、易发生链转移反应等一系列问题^[7],目前 SET-LRP 方法已成为了活性自由基聚合领域的研究热点。

水溶性疏水缔合聚合物是亲水性聚合物大分子链上带有少量疏水基团的水溶性聚合物。在水溶液中,聚合物的疏水基团由于疏水作用而聚集,随聚合物中疏水单体的含量和溶液浓度的变化可表现出大分子链的分子内和分子间缔合,使聚合物具有了独特的溶液性能^[8~10],从而广泛应用于油田的三次采油。但目前国内外所研究的大多为长链梳型结构,对星型结构的疏水缔合水溶性聚合物的研究较少。而星型聚合物与传统的线性高分子相比,具有高溶解度、低结晶度、流体力学体积小和高密度功能团分布等特点^[11,12]。通过改变分支度可以很好的控制其物理和化学性质,这更有利于高分子量的聚合物在较低温度下加工、改性^[13],为研制出具有耐温抗盐溶解性好的新型疏水缔合水溶性聚合物提供了更好的优势,而且对星型聚合物分子而言其支臂结构使分子内缔合增加,分子构象相对收缩,因此理论上能有效地改善疏水缔合聚合物的注入性^[14]。而目前将 SET-LRP 方法应用于合成星型疏水缔合丙烯酰胺类水溶性聚合物的研究报道很少,其具有广阔的研究前景。所以本次实验以 *N*-叔丁基丙烯酰胺(NtBA)为疏水单体,丙烯酰胺(AM)为亲水单体,同时引入带有强阴离子基团的 AMPS,合成一种星型疏水缔合水溶性聚合物,由于其共聚物的分子链含有支链结构的侧基和强阴离子基团,使得聚合物具有良好的水溶性和耐温抗盐性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

丙烯酰胺(浙江鑫甬化工有限公司),化学纯;*N*-叔丁基丙烯酰胺(上海阿拉丁化学试剂厂),2-丙烯酰

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.07.008

收稿:2016-11-04;修回:2017-04-25;

基金项目:国家自然科学基金(51474068);

作者简介:周晓婉,硕士研究生,主要从事聚合物合成与催化技术方面的研究;

* 通讯联系人, E-mail:15776554096@163.com.

胺-2-甲基丙磺酸(上海阿拉丁化学试剂厂),三(2-二甲氨基乙基)胺(阿法埃莎(中国)化学有限公司),四氯化碳(郑州市化学试剂三厂),氯化铜(中国.天津市巴斯夫化工有限公司),铜粉、氯化钠、氯化钙、氢氧化钠、丙酮、无水乙醇:均购自天津市大茂化学试剂厂;自制二次蒸馏水。高纯氮气(大庆雪龙气体股份有限公司);Bruker-Tensor27 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司),KBr 压片;DZG-6020 型真空干燥箱;JY-02 多功能粉碎机;DK-S24 型恒温水浴;电子分析天平;布氏粘度计;玻璃恒温水浴;非稀释性乌氏粘度计,按 GB12005. 1-89,内径 0. 4mm。

1. 2 P(AM/NtBA/NaAMPS)的 SET-LRP

1. 2. 1 P(AM/NtBA/NaAMPS)的合成 将 AMPS 配成水溶液,在冰浴冷却下,边搅拌边向其中缓慢滴加等摩尔比的 20%的氢氧化钠溶液,使中和反应进行 2h,得到 NaAMPS 溶液。将一定量的 *N*-叔丁基丙烯酰胺在快速搅拌下溶解于丙烯酰胺水溶液,倒入装有磁力搅拌子的反应瓶中,然后加入一定量的单体(NaAMPS)、催化剂(Cu)、失活剂(CuCl₂),再加入一定量的溶剂水。将反应瓶置于恒温水浴中,通入高纯氮气 15min 除去体系中的氧气,然后在氮气氛围下用微量进样器加入适量的配体 Me₆-TREN 和引发剂 CCl₄,待聚合反应发生后迅速密封反应瓶。将反应产物缓慢倒入过量的丙酮中,有白色沉淀析出,经中性 Al₂O₃ 层析柱除去未反应的 Cu⁰ 粉和二价铜络合物,用无水乙醇浸泡后放入真空干燥箱 40℃ 干燥,计算其转化率,粉碎成末以备后用。根据 GB 12005. 1-89,用乌氏黏度计测其相对分子质量,其合成反应如图 1 所示。

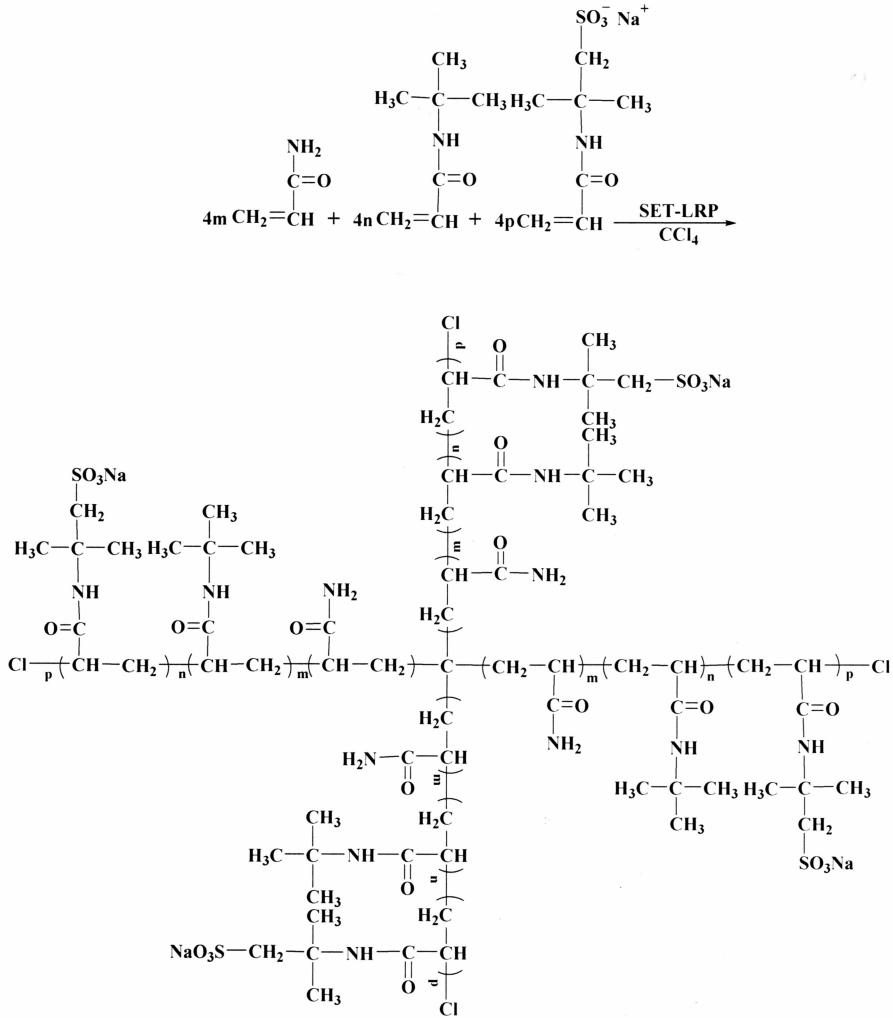


图 1 P(AM/NtBA/NaAMPS)的合成
Figure 1 Synthesis of P(AM/NtBA/NaAMPS)

1. 2. 2 P(AM/NtBA/NaAMPS)的聚合机理 如图 2 和 3 所示,关于 SET-LRP 的聚合机理实质上就是活化种和休眠种之间的平衡过程。在引发反应开始时,在极性溶剂和配体 $\text{Me}_6\text{-TREN}$ 的共同作用下,零价的单质铜与含有卤素的引发剂 CCl_4 发生了氧化还原反应,引发剂 CCl_4 得到电子后变成以阴离子形式存在的自由基中间体,进而异裂为真正的自由基生成仲碳原子,零价铜又继续与产生的仲碳原子反应生成叔碳和季碳原子,进而引发反应单体进行聚合反应,由于最后生成的自由基为季碳原子,因此所合成的聚合物为星形聚合物;而生成的 CuCl/L 在极性溶剂下发生歧化反应生成活化剂 Cu^0 和钝化剂 CuCl_2/L ,而 CuCl_2/L 与生成的自由基发生钝化反应,使得自由基与 Cl 原子结合,又生成 CuCl/L 和休眠种 Pn-X ,而歧化生成的 Cu^0 又接着催化聚合反应的进行,从而实现聚合反应的可逆^[15,16]。

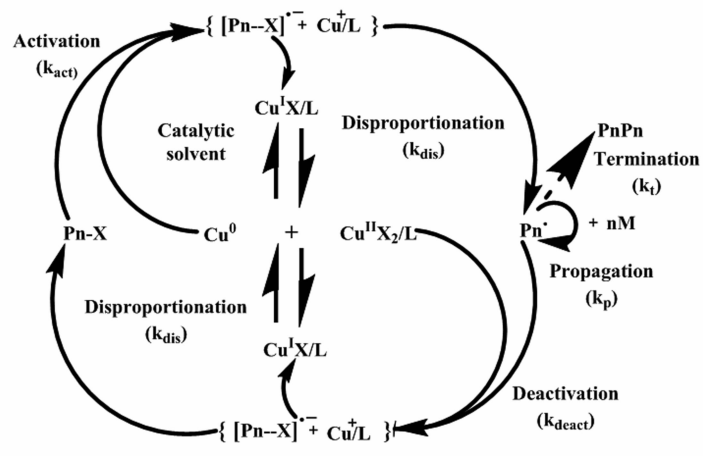
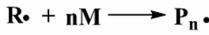


图 2 催化循环机理图
Figure 2 Catalytic cycles in SET-LRP

链引发



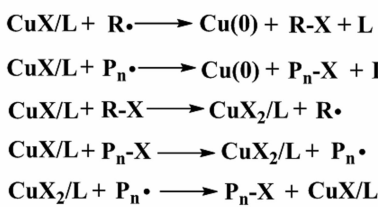
链增长



歧化反应



活化-钝化平衡反应



链终止

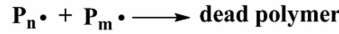


图 3 Cu(0)催化的 SET-LRP 的基元反应
Figure 3 Elementary reactions of Cu(0)-catalyzed SET-LRP

1. 3 单体转化率的测定

本实验使用重量计算法来测定单体的转化率。至预定的反应时间(45min)取出样品,将反应产物缓慢倒入过量的冷丙酮中,有白色沉淀析出,经中性 Al_2O_3 层析柱除去未反应的 Cu^0 粉和二价铜络合物,用

无水乙醇反复洗涤后,抽滤得到的产物放入真空干燥箱干燥至样品恒重。单体转化率计算公式如下:

$$\text{转化率}(C)=(\text{聚合物量}/\text{加入单体质量})\times 100\%$$

经过计算,星型聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS)的最高产率可达到 90%。

1.4 P(AM/NtBA/NaAMPS)的性能测试

- 1.4.1 耐温性能 首先通过自由基胶束聚合的方法合成出线型化的 P(AM/NtBA/NaAMPS),然后分别将星型 P(AM/NtBA/NaAMPS)和线型 P(AM/NtBA/NaAMPS)配制成 1500mg/L 的溶液,用布氏粘度计测定聚合物在 25~75℃ 条件下的表观粘度。
- 1.4.2 抗盐性能 将星型 P(AM/NtBA/NaAMPS)分别溶解在 1000mg/L、3000mg/L、5000mg/L、7000mg/L、9000mg/L 的盐溶液中,然后配制成 1500mg/L 的聚合物溶液,在 25℃ 温度下测定其表观粘度,并在相同的条件下与线型化的 P(AM/NtBA/NaAMPS)溶液粘度进行对比。

2 结果与讨论

2.1 产物结构表征

通过 1.2.1 所述的实验方法合成出星型疏水缔合水溶性 P(AM/NtBA/NaAMPS),采用红外光谱 (FT-IR)及核磁共振氢谱 ($^1\text{H-NMR}$)对星型 P(AM/NtBA/NaAMPS)结构进行表征分析,结果如图 4、图 5 所示。

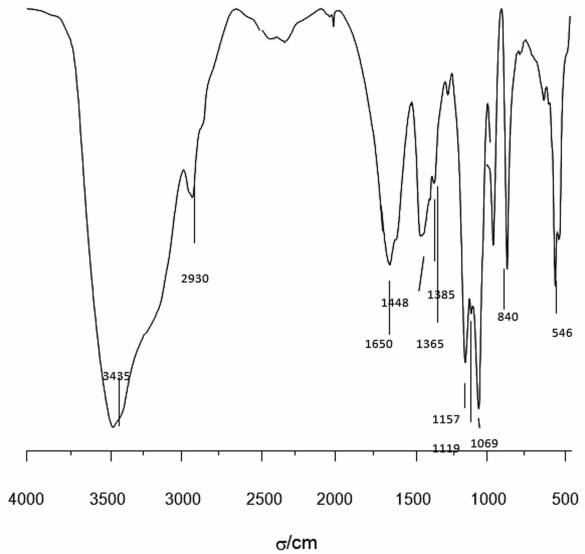


图 4 星型 P(AM/NtBA/NaAMPS)的红外光谱图
Figure 4 FT-IR spectrum of Star-shaped-P(AM/NtBA/NaAMPS)

从图 4 可见,1650cm⁻¹处的峰为典型的酰胺 I 带 C=O 伸缩振动峰;3435cm⁻¹处出现一个宽峰,属于—NH—的吸收峰;2930cm⁻¹处的峰为亚甲基的 C—H 伸缩振动峰;1448cm⁻¹处的峰为 C—N 的伸缩振动峰;在 1385cm⁻¹和 1365cm⁻¹处的峰为—C(CH₃)₃ 的特征吸收谱带,这证明了亲水的酰胺基(—CONH₂)和疏水的叔丁基—C(CH₃)₃ 的存在。此外,1157cm⁻¹处出现了磺酸基的特征峰,1119cm⁻¹、1069cm⁻¹处的峰为 $\begin{array}{c} \text{C} \\ | \\ \text{C}—\text{C}—\text{C} \\ | \\ \text{C} \end{array}$ 的骨架振动峰,546cm⁻¹处的峰为 C—Cl 的吸收峰,综合上述的特征峰结构可知,合成的产物具有目标产物特征。

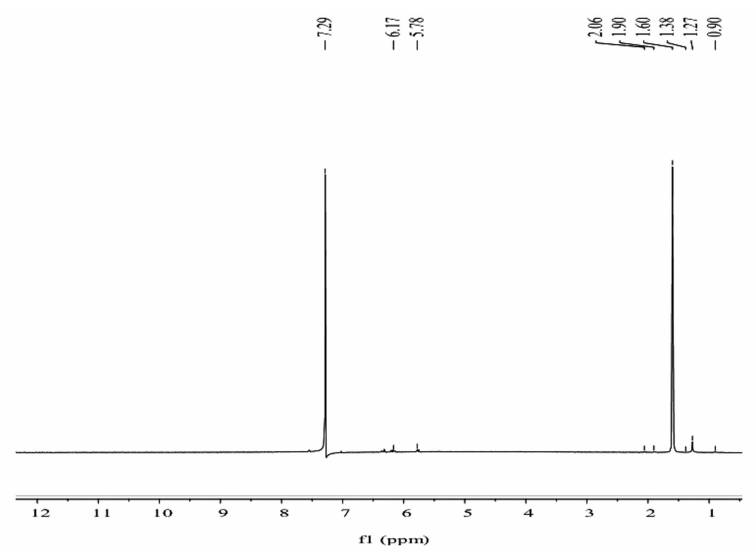


图 5 星型 P(AM/NtBA/NaAMPS)的¹H-NMR 图

Figure 5 ¹H-NMR spectrum of Star-shaped-P(AM/NtBA/NaAMPS)

图 5 为星型 P(AM/NtBA/NaAMPS)的¹H-NMR 图。 δ 值为 7.29 处为溶剂 CDCl_3 的质子峰；聚合物主链上—CH—和—CH₂—的质子峰出现在 δ 1.38~1.60ppm；NtBA 支链上的—CH₃ 的质子峰出现在 1.27ppm，AMPS 支链上—CH₃ 的质子峰出现在 0.90ppm，由于聚合物主链上的部分—CH—和—CH₂—受到—Cl 端基的影响，质子周围的电子云密度降低，屏蔽作用减弱，质子峰向低场移动，所以 δ 值为 1.90ppm 是受 Cl^- 影响—CH₂—的质子信号峰；同样受到—Cl 端基的影响，质子峰向低场移动， δ 值为 2.06ppm 是—CH—的质子信号峰； δ 值为 5.78ppm 是 AM 链上—NH₂ 的信号峰，而 6.17ppm 为—NH—的质子峰，由此可知，三种单体均已聚合上。同时，聚合物中含有一Cl 端基，表明聚合反应为活性聚合。

因此，根据红外光谱和核磁共振氢谱综合结果可知，所合成的星型聚合物为目标产物——星型 P(AM/NtBA/NaAMPS)。

2.2 反应条件对聚合反应的影响

2.2.1 引发温度对聚合反应的影响 首先固定初始物料比为 $n(\text{AM}):n(\text{Cu}):n(\text{CuCl}_2):n(\text{Me}_6\text{-TERN}):n(\text{CCl}_4)=674.5:0.75:0.5:0.85:1.8$ ，设定 AM 与 AMPS、NtBA 的摩尔比为 93.6%:5%:1.4%，单体浓度为 35%，研究引发温度对聚合物相对分子质量的影响，结果如表 1 所示。

表 1 引发温度对相对分子质量的影响

Table 1 Effect of initiation temperature on the relative molecular weight

引发温度/℃	20℃	25℃	30℃	35℃	40℃
M(10 ⁵)	2.30	2.67	2.60	2.49	2.16
最大相对误差	0.374%				

从表 1 中可以看出，随着引发温度的升高，星型聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS)的相对分子质量逐渐升高，当温度达到 25℃时，相对分子质量达到最大，可达到 267 万。随着温度的继续升高，相对分子质量呈下降趋势，所以确定本聚合反应的最佳引发温度为 25℃。这是由于反应温度影响聚合反应中引发剂的活性，温度过低时，引发剂活性较低，自由基生成的数量少，活性不高。随着温度的升高，使 Cu^0 从 C—Cl 键中夺取 Cl 原子形成自由基的速率不断加快，链增长反应速率常数变大，单体转化率提高，使相对分子质量增大。而温度过高，造成自由基短时间内迅速生成，自由基浓度不断增加，在单体一定的条件

下使动力学链长变短,反应速率加快,反应过于剧烈,甚至爆聚,同时自由基之间链转移和链终止反应增多,最终导致聚合物分子量不够大。

2.2.2 疏水单体含量对聚合反应的影响 首先固定初始物料比为 $n(\text{AM}):n(\text{Cu}):n(\text{CuCl}_2):n(\text{Me}_6\text{-TERN}):n(\text{CCl}_4)=674.5:0.75:0.5:0.85:1.8$, 设定 AMPS 的含量占单体总量的摩尔比为 5%, 单体浓度为 35%, 反应温度为 25℃, 研究疏水单体的加入量对星型聚合物相对分子质量的影响, 结果如图 6 所示。

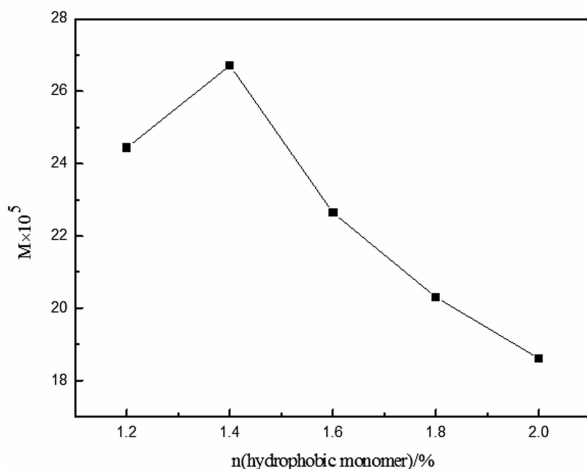


图 6 疏水单体含量对相对分子质量的影响

Figure 6 Effect of the content of hydrophobic monomer on the relative molecular weight

星型疏水缔合水溶性聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS) 的溶解性能和相对分子质量受疏水单体含量变化的影响较大。在疏水单体 NtBA 用量较低时, 聚合物分子链中的疏水结构单元少, 不利于分子间的疏水缔合作用, 聚合物分子量较低; 随着疏水单体 NtBA 配比的增加, 聚合物结构中疏水结构单元含量也在增多, 星型聚合物的相对分子质量也在增大, 当疏水单体 NtBA 占单体总量的摩尔比达到 1.4%mol 时, 其相对分子质量出现最大值, 如果疏水单体含量继续增大, 疏水单元增多, 导致聚合物溶解性变差, 相对分子质量变小。这是因为所得聚合物分子链中的疏水结构单元含量过多, 含有支链结构的侧基也同时增多, 不利于聚合反应的进行, 导致聚合物分子量降低, 水溶性变差甚至出现不溶于水的现象, 失去对水的增黏作用。因此, 疏水单体 NtBA 的摩尔分数以 1.4% 为宜。

2.2.3 AMPS 含量对聚合反应的影响 初始物料比同上, 设定疏水单体 NtBA 的含量占单体总量的摩尔比为 1.4%, 单体浓度为 35%, 反应温度为 25℃, 研究 AMPS 加入量的改变对聚合物相对分子质量的影响, 结果如图 7 所示。

从图 7 可以看出, 随着 AMPS 添加量的增加星型聚合物的相对分子质量逐渐增大; 当 AMPS 摩尔比达到 5% 时聚合物相对分子质量出现最大值; 当 AMPS 的摩尔比继续增大, 相对分子质量逐渐降低。这是因为 AMPS 链上有个庞大的侧基— SO_3H , 使空间位阻增大, 抗水解能力变强。另外, — SO_3H 基团是强极性基团, 其很强的静电斥力与亲水能力使聚合物具有很好的水溶性, 因此随着 AMPS 含量的增加, 其在水溶液中电离产生的静电排斥力变大, 使聚合物在水溶液中更加伸展, 相对分子质量变大; 但当 AMPS 的含量大于 5% 时, 由于 AMPS 自身静电斥力作用大, 分子链端的 AMPS 结构单元将阻止未反应的 AMPS 单体进行开链聚合。另外, AMPS 链上较大的空间位阻, 使单体聚合困难, 分子量减小。因此, AMPS 的添加量以 5% 为宜。

2.2.4 引发剂用量对聚合反应的影响 初始物料比同上, 固定 AM 与 AMPS、NtBA 各反应单体的摩尔比为 93.6%:5%:1.4%, 单体浓度为 35%, 反应温度为 25℃, 研究引发剂用量的改变对聚合物相对分子

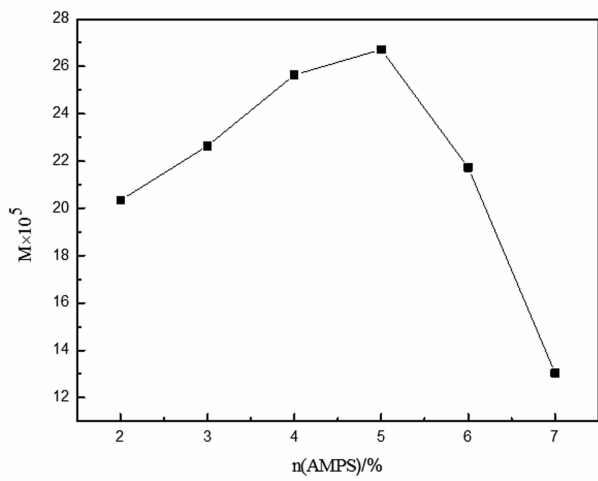


图 7 AMPS 含量对相对分子质量的影响

Figure 7 Effect of the content of AMPS on the relative molecular weight

质量的影响,结果如图 8 所示。

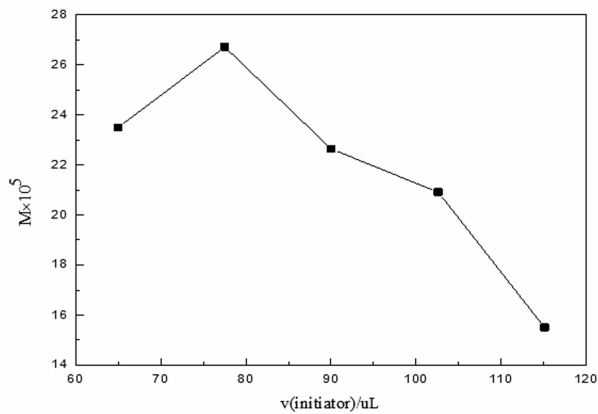


图 8 引发剂用量对相对分子质量的影响

Figure 8 Effect of the initiator dosage on the relative molecular weight

从图中可以看出,随着引发剂用量的增加,星型聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS)的相对分子质量逐渐升高,当引发剂用量达到 77.5 μ L(8.03×10^{-4} mol)时,相对分子质量达到最大,随着引发剂的继续添加,相对分子质量呈下降趋势。产生这种现象的原因是当引发剂用量较低时,体系内产生的自由基少,影响反应的进行。随着引发剂用量的增加,使体系中的活性种浓度增加,产生的自由基浓度变大,进而使单位时间内单体的转化率增大,聚合反应速率加快,但当聚合单体浓度一定时,引发剂用量的继续增加,会使链接到每个活性种上的单体分子数减少,相对分子质量变小。因此,引发剂的用量以 8.03×10^{-4} mol 为宜。

2.2.5 催化剂铜的用量对聚合反应的影响 初始物料比同上,设定 AM 与 AMPS、NtBA 的摩尔比为 93.6%:5%:1.4%,单体浓度为 35%,反应温度为 25 $^{\circ}$ C,研究催化剂铜的用量对聚合物相对分子质量的影响,结果如图 9 所示。

由图中可以看出,随着催化剂铜的添加量增大,星型聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS)的相对分子质量有上升趋势,当加入量达到 0.0212g 时,分子量出现最大值。随着铜粉的继续添加,相对分子质量呈下降趋势。这是因为 SET-LRP 的活化过程是在铜粉的表面进行的,增加其质量相当于增加其表面积,使

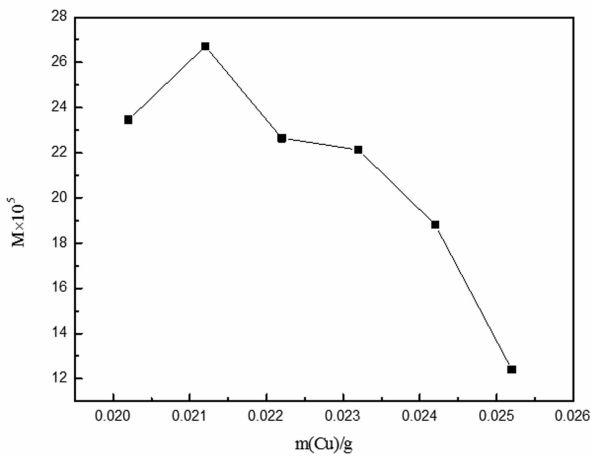


图 9 催化剂铜的用量对相对分子质量的影响

Figure 9 Effect of dosage of the copper catalyst on the relative molecular weight

体系的活化过程加快,活性自由基浓度升高,反应链更多处于活性链状态,不断聚合使分子量变大。随着铜粉添加量的继续增大,在聚合初期产生的自由基浓度也升高,而原位生成的 Cu(Ⅱ)不足以使生成的自由基全部钝化,自由基之间链转移和链终止等副反应增多,导致分子量不够高。因此,铜粉的用量以 0.0212g 为宜。

2.2.6 单体浓度对聚合反应的影响 初始物料比同上,设定 AM 与 AMPS、NtBA 的摩尔比为 93.6%:5%:1.4%,反应温度为 25℃,研究单体浓度的改变对聚合物相对分子质量的影响,结果如图 10 所示。

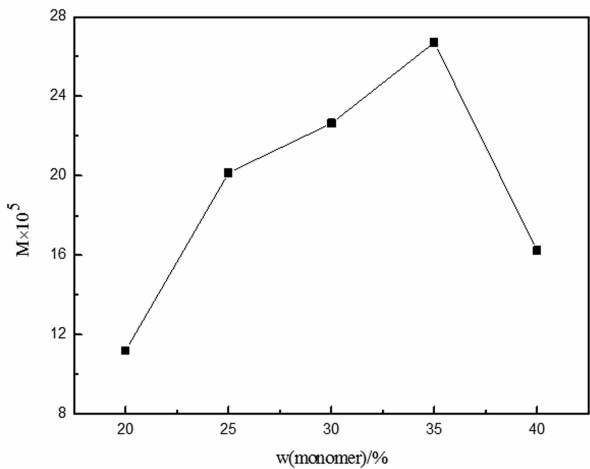


图 10 单体浓度对相对分子质量的影响

Figure 10 Effect of the monomer concentration on the relative molecular weight

从图中可以看出,随着体系单体浓度的增加星型聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS)的相对分子质量呈现先增大后减小的趋势。当体系单体浓度为 35%时,相对分子质量出现最大值。这是因为随着反应体系中单体浓度的增加,反应物之间接触和碰撞几率变大,出现凝胶效应的时间变短,聚合速率变快,链增长反应速率常数增大,体系粘度和分子量变大。随着单体浓度继续增加,聚合反应放出的热量不易散失,链增长和链终止反应速率变大,链增长时间变短,从而使相对分子质量减小。因此,综合考虑本实验最佳单体浓度为 35%。

2.3 星型聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS)的性能测试

2.3.1 温度对聚合物溶液表观粘度的影响 分别配制 1500mg/L 的星型和线型 P(AM/NtBA/NaAMPS)溶液,剪切速率 6s^{-1} ,测其在 25°C 至 75°C 时聚合物的表观粘度,实验结果如图 11 所示。

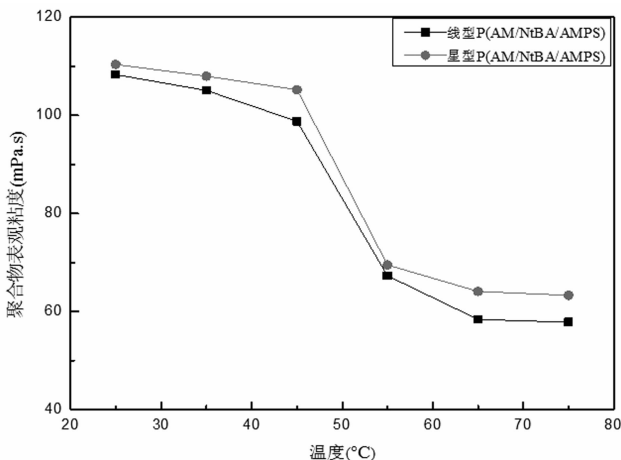


图 11 聚合物表观粘度随温度的变化曲线

Figure 11 Polymer apparent viscosity curve of the change temperaturure

温度对疏水缔合 P(AM/NtBA/NaAMPS)溶液表观黏度的影响主要有两方面:一是升高温度会增加 P(AM/NtBA/NaAMPS)溶液体系的熵,增大了疏水缔合作用,定之为“正效应”;二是升高温度加快了聚合物中疏水基团的热运动,削弱了分子间的疏水缔合作用,定之为“负效应”。^[17]由图 11 可见,星型聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS)溶液的抗温性能与线型聚合物的抗温性能相似,且相同浓度的星型化的聚合物表观粘度略高于线型化的聚合物,在 25°C 到 75°C ,星型疏水缔合聚合物的粘度保持率为 57.34%,而线型聚合物的粘度保持率为 53.37%;在温度低于 45°C 时,两种形态的聚合物的表观粘度都随温度的升高而略有下降,此时,正负效应共同作用,聚合物溶液的表观粘度变化不大;当温度高于 45°C 时,此时产生的“负效应”影响大于“正效应”,最后导致两者溶液的表观黏度随温度的升高而下降;当温度高于 55°C 时,P(AM/NtBA/NaAMPS)表观黏度随温度的升高而缓慢下降。

2.3.2 NaCl 和 CaCl_2 浓度对聚合物溶液表观粘度的影响 配制含有不同浓度的 NaCl 和 CaCl_2 的聚合物溶液,剪切速率 6s^{-1} ,考察 NaCl 和 CaCl_2 浓度变化对星型和线型 P(AM/NtBA/NaAMPS)溶液表观粘度的影响,结果如图 12 和 13 所示。

从图 12 和图 13 中可以看出,随着盐浓度的增加,星型聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS)和线型 P(AM/NtBA/NaAMPS)溶液的表观粘度逐渐下降后趋于平缓。这是因为两种形态的聚合物都含有极性的阴离子单体,当向聚合物溶液中加入盐时,分子链上所具有的负电荷被屏蔽,减弱了聚合物离子之间的静电斥力作用,使分子链发生卷曲,但当溶液中盐浓度过大时,会使分子间缔合作用大幅度的增强以致于聚合物中形成的超分子结构体积收缩,使溶液的流体力学体积减小,降低了聚合物表观粘度。同时从两图中可见,两种形态的聚合物溶液抗盐性能相似,但星型的 P(AM/NtBA/NaAMPS)的表观粘度要略大于其线型化的聚合物,这可能是由于星型化的聚合物分子主链具有更好的刚性和规整的分子结构,增大了分子链的旋转水力学半径,使聚合物产生分子链卷曲的几率变小。而且在盐浓度相同时,加入 CaCl_2 的聚合物溶液表观粘度比加入 NaCl 的偏低,这是由于金属离子的化合价越高, ζ 电位降低的程度越大,所以钙离子对聚合物表观粘度的影响比钠离子大。

3 结论

(1)本文采用 SET-LRP 法,以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(NaAMPS)为亲水单

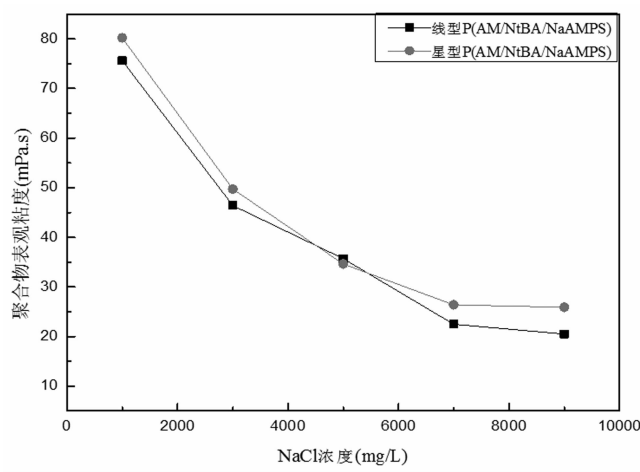


图 12 NaCl 浓度对聚合物溶液表观粘度的影响

Figure 12 Influence of NaCl solution concentration on polymer apparent viscosity

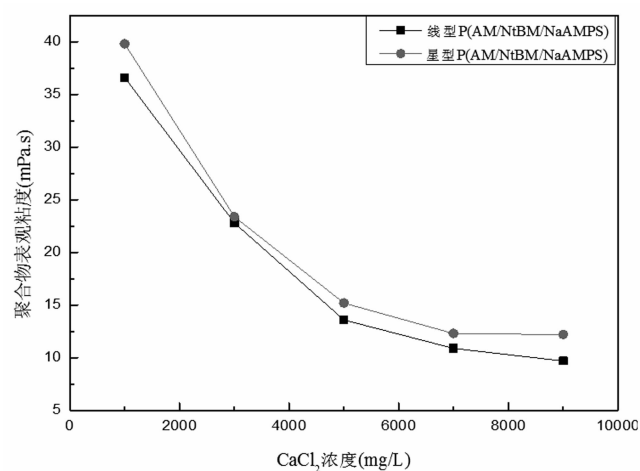


图 13 CaCl₂ 浓度对聚合物溶液表观粘度的影响

Figure 13 Influence of CaCl₂ solution concentration on polymer apparent viscosity

体, *N*-叔丁基丙烯酰胺 (NtBA) 为疏水单体, Cu⁰ 粉/三(2-二甲氨基乙基)胺 (Me₆-TREN) 为催化体系, H₂O 为溶剂, CCl₄ 为引发剂, CuCl₂ 为钝化剂, 合成了星型疏水缔合水溶性聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS), 并用红外光谱对产物进行分析证明所得产物为目标产物;

(2) 通过控制变量法考察了星型疏水缔合水溶性聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS) 随引发温度、疏水单体含量、AMPS 含量、引发剂用量、催化剂铜、单体浓度等因素的改变对相对分子质量的影响。确定了星型疏水缔合水溶性聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS) 的最佳合成工艺条件: 引发温度为 25℃, 单体浓度为 35%, 引发剂质量分数为 0.4942%, 催化剂铜的质量分数为 0.0848%, 钝化剂的质量分数为 0.1192%, AM、AMPS、NtBA 分别占单体总量的 93.6%、5%、1.4% (摩尔比) 时, 星型聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS) 相对分子质量达到最大值为 267 万;

(3) 采用 SET-LRP 法合成的星型疏水缔合水溶性聚合物 P(AM/NtBA/NaAMPS) 的溶液具有一定的耐温抗盐性, 其性能与线性化 P(AM/NtBA/NaAMPS) 的溶液相似, 且在相同浓度下 CaCl₂ 对 P(AM/NtBA/NaAMPS) 表观粘度的影响比 NaCl 大。

参考文献:

- [1] Percec V, Guliashvili T, Ladislav J S, et al. J Am Chem Soc, 2006, 128: 14156~14165.
- [2] Lligadas G, Ladislav J S, Guliashvili T, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2008, 46(1):278~288.
- [3] Matyjaszewski K, Pintauer T, Gaynor S. Macromolecules, 2000, 33(4): 1476~1478.
- [4] Ydens I, Moins S, Botteman F, et al. E-Polymers, 2004, 39: 1~7.
- [5] Lligadas G, Percec V. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2007, 45(20): 4684~4695.
- [6] Aksakal R, Resmini M, Becer C R. Polym Chem, 2015, 7(1):171~175.
- [7] 张怀平, 许凯, 曹现福, 等. 石油化工, 2006, 35(7): 695~700.
- [8] Lara-Ceniceros T E, Cadenas-Pliego G, Rivera-Vallejo C C, et al. J Polym Res, 2014, 21(7):1~12.
- [9] Yahaya G O, Ahdab A A, Ali S A, et al. Polymer, 2001, 42: 3363~3372.
- [10] 郭海军, 胡星琪, 王亮, 等. 化工进展, 2003, 22(12):1312~1315.
- [11] Xuan J, Rosen B M, Percec V. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 48: 2716~2721.
- [12] Ohno S, Gao H, Cusick B, et al. Macromol Chem Phys, 2009, 210: 421~430.
- [13] Moschogianni P, Pispas S, Hadjichristidis N. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2001, 39(5): 650~655.
- [14] 王福晓, 段明, 方申文, 等. 石油化工, 2010, 3(95): 537~541.
- [15] Ding W, Lv C, Sun Y, et al. J Polym Sci Part A: Polym Chem, 2010, 49(2):432~440.
- [16] 丁伟, 赵那娜, 刘康, 等. 高分子材料科学与工程, 2015(5):9~13.
- [17] 蒋春勇, 段明, 方申文, 等. 石油化工, 2010, 39(2):204~208.

Synthesis of Star-shaped Hydrophobically Associating Water-soluble Polymer via SET-LRP

ZHOU Xiao-wan*, DING Wei, YANG Ling-xue, LI Zhen-dong

(Provincial Key Laboratory of Chemical Engineering of Oil And Gas, Chemistry And Chemical Engineering School, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China)

Abstract: Star-shaped Hydrophobically Associating Water-soluble Polymer(P(AM/NtBA/NaAMPS)) was prepared by single electron transfer living radical polymerization (SET-LRP) with acrylamide (AM), sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate (NaAMPS) and *N*-tert-butylacrylamide (NtBA) as comonomer, Cu⁰ powder and Me₆-TREN as catalytic system and CCl₄ as multifunctional initiator. Effects of the initiation temperature, hydrophobic monomer dosage, AMPS dosage, initiator dosage, catalyst dosage and monomer concentration on molecule weight were investigated by Control variable method. The optimum synthesis conditions were determined and the solution properties were investigated. The results show that as the acrylamide (AM) content is 93.6% (mol) in total monomer, 2-Acrylamide-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS) content is 5%, *N*-tert-butylacrylamide (NtBA) content is 1.4%. And as the monomer concentration is 35%, the reaction temperature is 25.0°C, the mass fraction of initiator is 0.4942%, the amount of catalyst is 0.0848%, the deactivation agent is 0.1192%, the maximum molecular weight of the star-shaped hydrophobically associating water-soluble polymer can reach up to 2.67×10^6 . The polymer have temperature resistance and salt tolerance, and the solution property of star-shaped hydrophobically associating water-soluble polymers was similar to the line-shaped polymer. In addition, the effect of CaCl₂ on the apparent viscosity of the hydrophobically associating polyacrylamide was more significant than NaCl.

Key words: Single electron transfer living radical polymerization; Star shaped hydrophobically associating water soluble polymer; *N*-tert-butylacrylamide; Temperature resistance and salt tolerance