

聚轮烷交联剂的制备及在调驱剂中的潜在应用

1

重庆科技学院 田尧¹，张春权¹

(1. 重庆科技学院化学化工学院，重庆 401331)

(《高等化学学报》，2018.8.3)

张鹏，副教授；贾振福，高级工程师

摘要：通过三步反应设计构筑了一种具有双键结构的改性 α -环糊精聚轮烷，由于 α -环糊精可以在聚乙烯醇链上滑动，因此可以将其视作一种具有“滑轮”效应的交联剂，通过红外光谱、二维核磁共振光谱、X射线衍射等表征了其结构。将新型聚轮烷交联剂和传统交联剂N,N'-亚甲基双丙烯酰胺分别与丙烯酰胺交联共聚制备体膨颗粒，测定其溶胀性能和形变性能。吸水膨胀51 h后，聚轮烷交联剂制备的体膨颗粒吸水倍率为8.32，受到294.3 N的外力再撤消后，体膨颗粒未破碎且能恢复至原始状态，而传统交联剂制备的体膨颗粒吸水倍率为6.75，受到112.4 N的外力后，体膨颗粒发生破碎。聚轮烷交联剂制备的体膨颗粒具有更大的膨胀倍率和更优异的形变性能。

英文摘要：A kind of polyrotaxane with polymerizable double bonds is designed and prepared through three step reactions. Because the α -cyclodextrin can slide freely on the chain of polyvinyl alcohol, this polyrotaxane can be considered as a cross-linking agent with “pulley” effect. The structure of polyrotaxane is characterized by IR, 2D-NMR, XRD and so on. The swelling grains are prepared by copolymerization of acrylamide with novel polyrotaxane cross-linking agent and ordinary cross-linking agent N,N'-methylenebisacrylamide individually. The swelling ability and deformability of swelling grains are also investigated. After swelling for 51 hours, for swelling grain prepared by novel polyrotaxane cross-linker, the water absorption is 8.32. The swelling grain is not broken and can restore the original state after receiving and withdrawing 294.3N external force. But for swelling grain prepared by ordinary cross-linker, the water absorption is 6.75. The swelling grain is broken after receiving 112.4N external force. The swelling ability and deformability of swelling grain prepared by the polyrotaxane cross-linking agent are better than those of grain prepared by the ordinary chemical cross-linking agent.

关键词 “滑轮”效应；交联剂；体膨颗粒；调驱剂；溶胀性能

调驱技术是高含水期油田控水稳油、提高采收率的重要措施之一，目前应用的调驱剂种类繁多，其中体膨颗粒型堵剂是应用最广泛的调驱剂之一。目前应用的体膨颗粒多为具有一定交联度的亲水性高分子凝胶，使用传统化学交联剂进行交联，传统化学交联剂的一个分子式内具有两个或两个以上的双键，双键参与聚合在形成网络结构的过程中，由于交联过程具有随机性，不可避免地导致交联点在空间中分布不均匀，使得各交联点间的聚合物链段长短不一，而化学交联点又是固定的，因此在外力作用下聚合物链段受力不均匀，短链段受力大，易先断裂，导致整个网络遭到破坏^[1]。这就导致制备的体膨颗粒脆性大，易破碎，变形能力弱，封堵强度有待提高。

Okumura 和 Ito^[2]曾成功制备了滑动轮凝胶(slide-ring gel)(也称为聚轮烷凝胶^[2])。此类凝胶网络是由双环结构分子将聚合物链环套联锁而成^[3]，受外力作用时，作为交联点的双环结构可沿聚合物链像“滑轮”一样滑动。“滑轮”效应使得外力被均匀分散到各个链段进而被分散到整个网络。

作者简介：田尧（1997-），女（汉），籍贯（重庆忠县），重庆科技学院在读学士，师从张鹏副教授，主要研究方向为水溶性高分子的合成、油田化学、化学法提高采收率。

滑动轮凝胶的制备过程一般如下，首先由环状分子和能够穿过环形分子的聚合物链形成准聚轮烷，例如，将环糊精分子贯穿于聚乙二醇主链形成准聚轮烷，然后再由封端剂进行封端制备聚轮烷，常用封端剂有金刚烷胺^[4]及 2,4-二硝基氟代苯^[5]、N-对甲氧基三苯甲基乙二胺^[6]等。最后使用三聚氰氨^[7]、羰基二咪唑^[8]、二乙烯基砷^[9]、1,4-双(2,3-环氧丙氧基)丁烷^[10]等将环状分子交联起来得到可自由滑动的 8 字形的交联结构。不同于传统聚合物化学交联凝胶，这种构型较好地解决了化学交联点在空间分布不均匀的问题，赋予此类凝胶较之于传统聚合物凝胶更优越的形变性、溶胀性以及拉伸性能。受到滑动轮凝胶网络的启示，如果将“滑轮”交联点引入至调剖堵水用体膨胀颗粒网络，将会改善传统体膨颗粒脆性大，变形能力弱的缺点。

目前合成调驱用体膨颗粒堵剂的主要单体是丙烯酰胺，且在目前关于环糊精能够贯穿的聚合物种类主要有聚乙二醇、聚 ϵ -己内酯^[11]等，其中不包括聚丙烯酰胺，因此无法将“滑轮”交联点直接引入体膨颗粒。本文提出一种将“滑轮”交联点引入至体膨颗粒凝胶网络的方法，首先通过三步反应设计构筑了一种具有双键结构的聚轮烷，通过红外光谱、NOESY 二维核磁共振光谱、X 射线衍射等手段明确了其结构。再将该交联剂与丙烯酰胺共聚制备体膨颗粒，测定了体膨颗粒的溶胀性能和形变性能。本文制备的“滑轮”交联剂可以看作一种通用的超分子交联剂，可以和多种单体进行聚合，因此该交联剂的成功制备势必扩大基于“滑轮”效应制备凝胶材料的种类。

一 实验部分

第一步：在 α -CD 中引入双键。将 60 mL DMF 和 60 mL 无水 DMSO 混合均匀，加入 12 g α -CD 充分溶解，再加入 2.4 g NaOH，搅拌 1.5 h，冷却至 5 °C，加入 5.4 mL C₃H₅Br；磁力搅拌 24 h，于 5 °C 反应 24 h；溶液的颜色由无色透明变成浅黄，过滤除去剩余 NaOH 固体，于 80 °C 真空干燥 72 h，得到烯丙基 α -CD 浅黄色晶体

第二步：PEG 端基氧化。在蒸馏水中依次加入 20 g PEG，200 mg TEMPO，200 mg NaBr 和 20 mL NaClO，常温下反应 15 min；加入 20 mL 乙醇停止氧化，调节至 pH<2，并用 CH₂Cl₂ 进行 3 次萃取，取下层清液；将合并后的 CH₂Cl₂ 溶液经真空干燥后溶解于 250 mL 热乙醇中，置于冰箱中 12 h；用乙醇重结晶后再次真空干燥，得到白色的 HOOC-PEG-COOH，

第三步：将改性 α -CD 贯穿于 HOOC-PEG-COOH，并封端。将 6.0 g 改性 α -CD 和 1.5 g 氧化 PEG 溶于 100 mL 蒸馏水中，置于冰箱中，得到 7.0 g 改性 α -CD 和 HOOC-PEG-COOH 形成的准聚轮烷白色络合物。将络合物与 0.16 g 1-金刚烷胺，0.48 g BOP，0.20 mL EDIPA 溶解在 DMF 中；混合浆液 0~10 °C 下静置，用 DMF 与甲醇混合液离心洗涤，再用蒸馏水进行反复洗涤，抽滤、真空干燥，得到 4.9 g 白色的改性 α -环糊精聚轮烷交联剂固体。

第四步：体膨颗粒的制备及吸水倍率的测定。在两个烧杯中分别加入 50 g 蒸馏水和 10 g 丙烯酰胺，再各加入占单体质量 0.2% 的过氧化苯甲酰，分别加入传统交联剂 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺和聚轮烷交联剂各占单体质量的 2%，70 °C 下反应 4 h，产物各在 70 °C 下真空干燥 16 h，剪碎，得到体膨颗粒。再取一定质量 m_0 上述两种体膨颗粒放入 500 mL 蒸馏水中，在不同时间 t 时取出称质量 m_t ，并求出吸水倍率。

第五步：体膨颗粒形变性能的测试。取上述合成的两种体膨颗粒，分别放入装有 500 mL 蒸馏水烧杯中，吸水相同时间后，分别取相同大小的体膨颗粒。将传统凝胶中心对准 NK 系列推拉计的中心轴处，调零，逆时针旋转拉力计上方旋钮使中心轴向下挤压，体膨颗粒受力，待传统交联剂制备的体膨颗粒破碎后记录表盘示数。在相同条件下重复上述步骤测量聚轮烷交联剂制备的体膨颗粒的形变性能，对比两种体膨颗粒的形变性能。

二 结果与讨论

(一) 聚轮烷交联剂的表征

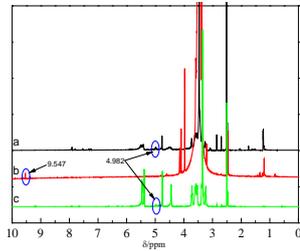


图 1 改性 α -CD(a); 改性 PEG(b); 交联剂(c) 的核磁氢谱

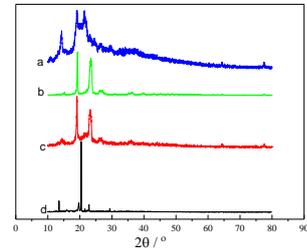


图 2 改性 α -CD(a); 改性 PEG(b); 改性 α -C 与改性 PEG 物理混合(c)、交联剂(d)的 X 射线衍射

图 1 给出改性 α -CD, 改性 PEG 和聚轮烷交联剂的核磁氢谱, 均以氘代 DMSO 作为溶剂。图 1 谱线 a 为聚轮烷交联剂的谱图, 其中 δ 1.19-1.24 处可能为 1-金刚烷-NH-基团中 H 的化学位移, δ 2.01-2.04 处为 1-金刚烷次甲基中 H 的化学位移, δ 1.52-1.79 处为金刚烷亚甲基中 H 的化学位移, δ 3.37-3.54 处为交联剂-OCH₂-基团中 H 的化学位移; 谱线 a 和 c 中 δ 4.98 处为 CH₂=CH-基团中 H 的化学位移; 且改性 PEG(图 1 谱线 b)中羧酸 H 的化学位移 δ 9.55 在聚轮烷交联剂(图 1 谱线 a)中消失了, 而聚轮烷交联剂谱图(图 1 谱线 a)中出现了金刚烷的结构, 因此可以推断改性 PEG 中的羧酸已经和 1-金刚烷胺中的氨基发生了缩合反应。

图 2 给出改性 α -CD(a)、改性 PEG(b)、改性 α -CD 和改性 PEG 的物理混合物(c)、聚轮烷交联剂(d)的 X 射线衍射图。图 3 谱线 c 可以看出, 两种改性物质物理混合后衍射峰并没发生明显变化, 而图 2 谱线 d 中, 在 $2\theta=20.4^\circ$ 处出现了新的衍射峰, 表明环糊精与聚乙二醇链形成了包合结构, 而不是两种改性物质简单的物理混合。

图 3 给出聚轮烷交联剂的 NOESY 二维核磁共振谱图。可见, 改性 α -CD 的内腔中有两个氢原子 (H3 和 H5), 化学位移分别在 δ 3.73 和 δ 3.55 处, 而这两处分别与改性 PEG 的-OCH₂-基团中 H 的化学位移化学位移 (δ 3.45 左右) 产生部分干涉峰, 表明发生了包合现象, 即改性 α -CD 已经成功贯穿于改性 PEG 的分子链上。

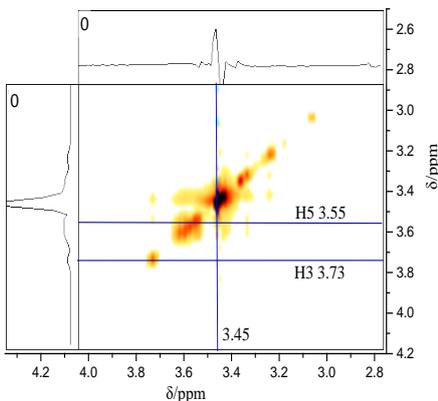


图 3 交联剂(氘代 DMSO 作溶剂)的 NOESY 二维核磁氢谱

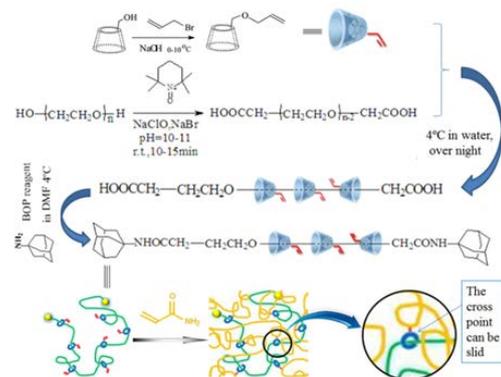


图 4 交联剂制备总流程

(二) 两种体膨颗粒的吸水倍率与形变性能

由实验可得,吸水膨胀 22 h 时两种体膨颗粒的吸水倍率均为 6.19 倍,22 h 之前传统交联剂合成的体膨颗粒吸水倍率略大,但 22h 之后新型“滑轮”交联剂合成的体膨颗粒比传统交联剂合成的体膨颗粒吸水倍率明显提高,传统交联剂合成的体膨颗粒在 22 h 后基本吸水达到平衡,而新型“滑轮”交联剂合成的体膨颗粒在吸水后的 51 h 之后仍未达到溶胀平衡。



图 5 传统交联剂合成的水膨体形变性能

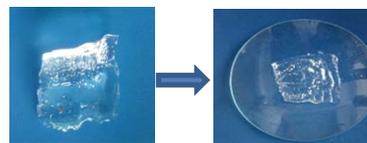


图 6 新型交联剂合成的水膨体形变性能

图 5 给出传统交联剂合成的体膨颗粒受力时,凝胶破碎,表明其形变性能差;图 6 给出聚轮烷交联剂合成的体膨颗粒在受力时,凝胶只是发生形变,旋转拉力计旋钮撤消外力后凝胶仍能恢复原始状态,表明其形变性能优良。

三 结论

首先通过三步反应制备出结构明晰的具有“滑轮”效应的聚轮烷交联剂,通过红外、核磁共振、二维核磁、X 射线衍射等手段明确了其结构。吸水膨胀 51h 后,聚轮烷交联剂合成的体膨颗粒吸水倍率为 8.32 倍,受 294.3N 的力后形变可恢复,不易破碎;传统交联剂合成的体膨颗粒吸水倍率为 6.75 倍,受 112.4N 的力后发生破碎。本文制备的聚轮烷交联剂也存在一些不足之处,例如,第一步改性 α -CD 时双键引入数量较少,后续实验计划将 α -CD 在碱性条件下用衣康酸代替烯丙基溴进行改性,以期增加双键的引入数量。

参 考 文 献

- [1] 李美花,谭玉梅,邓国华. 滑动轮凝胶的制备及其结构研究进展[J]. 化工进展, 2014, 33(01):110-116.
- [2] Okumura Y, Ito K. The polyrotaxane gel: A topological gel by figure-of-eight cross-links[J]. Advanced Materials, 2001, 13(7): 485-487.
- [3] Katsuno C, Konda A, Urayama K, et al. Pressure-responsive polymer membranes of slide-ring gels with movable cross-links.[J]. Advanced Materials, 2013, 25(33):4636-4640.
- [4] Ito K. Slide-ring materials using topological supramolecular architecture[J]. Current Opinion in Solid State & Material Science, 2010, 14(2):28-34.
- [5] Harada A, Li J, Kamachi M. Synthesis of a tubular polymer from threaded cyclodextrins[J]. Nature, 1993, 364(6437):516-518.
- [6] Kato K, Inoue K, Kidowaki M, et al. Organic inorganic hybrid slide-ring gels Polyrotaxanes consisting of poly(dimethylsiloxane) and γ -cyclodextrin and subsequent topological cross-linking[J]. Macromolecules, 2009, 42(18):7129-7136.
- [7] Shinohara Y, Kayashima K, Okumura Y, et al. Small-angle x-ray scattering study of the pulley effect of slide-ring gels[J]. Macromolecules, 2006, 39(21):7386-7391.
- [8] Mayumi K, Tezuka M, Bando A, et al. Mechanics of slide-ring gels: Novel entropic elasticity of a topological network formed by ring and string[J]. Soft Matter, 2012, 8(31):8179 -8183.
- [9] Fleury G, Schlatter G, Brochon C, et al. Topological polymer networks with sliding cross-link points: The sliding gels. Relationship between their molecular structure and the viscoelastic as well as the swelling properties[J]. Macromolecules, 2007, 40(3):535-543.

- [10] Moriyasu T, Sakamoto T, Sugihara N, et al. Ionic conduction of slide-ring gel swollen with ionic liquids[J]. *Polymer*, 2013, 54(5):1490-1496.
- [11] 赵三平, 徐卫林. 环糊精超分子水凝胶[J]. *化学进展*, 2010, 22(5):916-926.