http://pmse.scu.edu.cn

温度诱导的表面活性聚合物设计合成及其响应行为

邹一梅[1]，王 玲[1]，刘向斌[2]，王 俊[1]，丁 伟[1]，苏馨怡[1]，刘潞敏[1]，杨二龙[3]

(1.东北石油大学 化学化工学院 石油与天然气重点实验室，黑龙江 大庆 163318；2.大庆油田有限责任公司采油工艺研究院，黑龙江 大庆 163000；3.东北石油大学 提高油气采收率教育部重点实验室，黑龙江 大庆 163318)

摘要：文中聚焦温敏聚合物的响应机理，通过单电子转移活性自由基聚合法(SET-LRP)，以溴化亚铜/三-(2-二甲氨基乙基)胺(CuBr/Me_6TREN)原位歧化得到的初生零价铜(Cu^0)及二价铜与混合配体的络合物($Cu^{II}Br_2$/Me_6TREN/PMDETA)为催化体系，实现了温敏单体N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)和甜菜碱两性离子功能单体[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵(DMMPPS)的原位链延伸，制备得到了系列不同嵌段比的温敏聚合物P(NIPAM-b-DMMPPS)。采用核磁共振氢谱和红外光谱对聚合物结构进行了表征。以NIPAM加料比例为40%合成的P(NIPAM-b-DMMPPS)具有最低临界溶解温度(LCST)和最高临界溶解温度(UCST)，分别为41 ℃和25 ℃。考察了NaCl浓度对P(NIPAM-b-DMMPPS) LCST的影响，随着NaCl浓度的增大，LCST略降低。表面张力测试结果表明，表面活性聚合物溶液浓度为1×10^{-2} g/L时，表面张力降低至45 mN/m。P(NIPAM-b-DMMPPS)在石蜡/水体系中表现出温度诱导的乳化-破乳行为，P(NIPAM-b-DMMPPS)吸附在油水界面形成乳液，提高P(NIPAM-b-DMMPPS)中PNIPAM嵌段的比例能够实现从“低温乳化、高温破乳”向“高温乳化、低温破乳”的转变，其在油水乳化破乳领域有良好的应用前景。

关键词：单电子转移活性自由基聚合；混合配体；温度诱导；表面活性聚合物

中图分类号：TQ317 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2025)07-0025-11

刺激响应性聚合物又称智能型聚合物，可通过改变自身的物理/化学性质对外界环境刺激进行响应，这些刺激包括温度、pH、机械力、生物分子、电磁力等[1~3]。其中，温度响应型聚合物是研究最为广泛的智能型聚合物[1]，在某个特定的温度范围内，较小的温度变化就能改变聚合物的构型与构象，在亲水和疏水状态之间发生可逆的相变，从而改变其在溶液中的溶解度。根据临界相转变温度前后聚合物分子性质的变化，温度响应型聚合物可以分为两大类：一类具有最高临界相转变温度(UCST)，另一类具有最低临界相转变温度(LCST)[4]。在特定浓度下，具有最低临界相转变温度的聚合物表现出随温度升高而降低的溶解性。当温度升高时，这类聚合物会从均匀的溶液状态逐渐过渡到两相分离的状态。这种相变是由于聚合物与溶剂间的相互作用在高温时减弱，导致聚合物链间相互作用占主导地位，从而引发聚合物的凝聚和沉淀。相反地，具有最高临界相转变温度的聚合物则在温度升高时表现出溶解性提高。在较低温度时，聚合物可能因链间相互作用较强而无法溶解，但当温度上升到UCST以上时，这些相互作用被削弱，使得聚合物能够与溶剂相溶，形成均匀的溶液[4~6]。这种特殊的相变行为使其在生物医药、传感器及催化方面具有极为广阔的应用前景。聚N-异丙基丙烯酰胺(PNIPAM)具有制备简单、响应温度接近于人体温度等优点，是目前最常用的温度响应型聚合物[7,8]。

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0121
收稿日期：2024-07-04
基金项目：中国石油科技创新基金研究项目(2024DQ02-0120)；国家自然科学基金面上项目(52274037)；国家自然科学基金重点项目(51834005)；黑龙江省重点研发计划项目(2023ZX04A03)
通讯联系人：王玲，主要从事高分子化学-活性自由基聚合研究，E-mail: wlnepu@163.com；
刘向斌，主要从事三次采油理论与技术、储层动态评价研究，E-mail: liuxiangbin@petrochina.com.cn

基于PNIPAM的温度响应型表面活性剂中，嵌段聚合物是一种重要的类别。PNIPAM在温度低于其最低临界相转变温度时，其酰胺键与水分子之间可形成氢键，表现出亲水性。而当温度升高至超过LCST时，这些氢键会被破坏，从而使PNIPAM表现出疏水性。将PNIPAM与具有最高临界相转变温度的聚合物结合形成嵌段聚合物，可以同时展现UCST和LCST特性[9~11]，这种复合聚合物在溶液中呈现出独特的相态变化，这一现象的详细研究目前还相对较少。特别是这类温度响应型聚合物表面活性剂在油水体系中，由温度诱导的乳化和破乳行为及其作用机制，仍然是未来研究的重要方向。

随着对高性能、高效能材料需求的增加，活性自由基聚合方法备受瞩目。相较于传统自由基聚合方法，活性自由基聚合法具有可控性强、分子量分布窄、结构多样性强等优势，尤其是SET-LRP作为一种新兴的活性自由基聚合技术，在聚合反应的可控性和高效性方面表现突出，已广泛应用于各个领域，例如：强高分子材料的生产、结构复杂的高分子材料的加工及涂层聚合物等[12]。基于上述研究背景，本文通过单电子转移活性自由基聚合方法制备了PNIPAM，在此基础上进一步聚合DMMPPS，合成了PNIPAM含量不同的P(NIPAM-b-DMMPPS)，并通过温度诱导，使其在亲水性与两亲性之间转变，考察了其在水溶液中的相转变行为及其在油水体系中的乳化-破乳行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

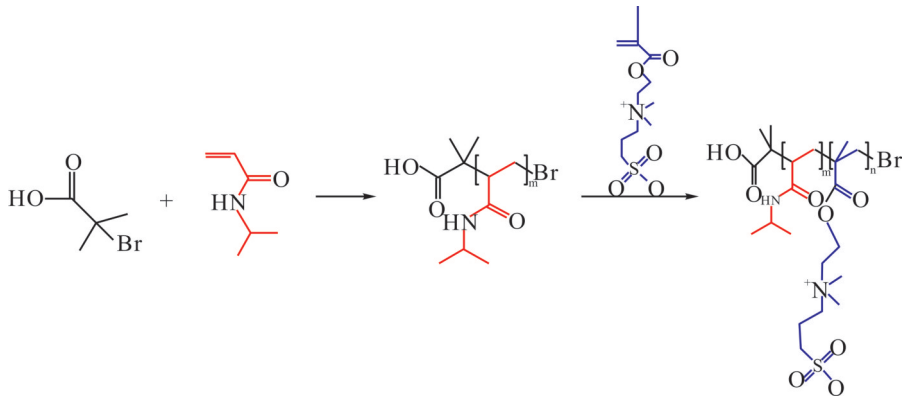
溴化亚铜：化学纯，上海康朗生物科技有限公司；[2-(甲基丙烯酰基氧基)乙基]二甲基-(3-磺酸丙基)氢氧化铵、N,N,N`,N``,N```-五甲基二乙烯三胺：分析纯，上海阿拉丁生化科技公司；N-异丙基丙烯酰胺：98%，含稳定剂MEHQ，上海沃凯化学试剂有限公司；氯化钠：分析纯，辽宁泉瑞有限公司；三(2-二甲氨基乙基)胺：色谱纯，98%，上海源溪生物科技有限公司；2-溴代异丁酸：分析纯，上海沃凯化学试剂有限公司；氮气：99.99%，中国大庆雪龙石化技术开发有限公司。

冷冻干燥机：Scientz-12N，宁波新芝生物科技有限公司；傅里叶变换红外光谱仪：Tensor27，德国Bruker公司；核磁共振波谱仪：BrukerDRX500，德国Bruker公司；可见分光光度计：QBZY，上海仪电分析仪器分析公司；表面张力仪：722N，上海方瑞仪器；纳米粒度仪：BT-90，丹东百特仪器有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 水相SET-LRP法合成PNIPAM：在实验的第一阶段，真空反应管标记为I，在其中加入α-溴代异丁酸为引发剂(0.0167 g，0.1 mmol)，加入NIPAM单体(1.13 g，10 mmol)。加入4 mL去离子水，超声处理直至完全溶解，随后在氮气环境中保护10 min。在另一个标记为II的真空反应管中，将CuBr(0.0036 g，0.0025 mmol)与2 mL去离子水混合，加入Me_6TREN和PMDETA的混合物作为配体(总共0.05 mmol)，在氮气中保护10 min。在维持保护气氛的条件下，迅速将反应管I中的溶液倒入到反应管II中，密封进行反应。反应完成后，反应液转移到截留分子量为3500的透析袋中，用去离子水进行透析，持续48 h，每8 h更换一次水。完成透析后，所得液体通过冻干机进行冷冻干燥处理，直至全部水分被移除，最终获得产物。

1.2.2 水相SET-LRP法合成P(NIPAM-b-DMMPPS)：首先将α-溴代异丁酸(0.0167 g，相当于0.1 mmol)、NIPAM单体和5 mL去离子水加入至真空反应管I中。随后，利用超声处理直至所有固体组分完全溶解，充入氮气作为保护气持续10 min。另外，在真空反应管II中添加CuBr(0.0036 g，0.025 mmol)和2 mL去离子水，进一步加入Me_6TREN配体(13.4 μL，0.05 mmol)和PMDETA配体(8.9 μL，0.05 mmol)，充入氮气保护10 min。在保持氮气氛围的条件下，使用真空注射器将真空反应管I中的内容物转移到真空反应管II中并进行密封，反应30 min。此外，在真空反应管III中将甜菜碱单体和5 mL去离子水混合，经过超声处理直到完全溶解，充入氮气保护10 min。NIPAM聚合反应启动1 h后，再将真空反应管III中的物质通过真空注射器，在氮气保护下加入到反应管II中，继续反应2 h以确保反应彻底完成。反应完成后，将反应液置入截留分子量为3500的透析袋中，用去离子水透析48 h，每8 h更换一次水。最终，将透析后的溶液进行冷冻干燥处理，去除所有水分，从而



Scheme 1 Synthesis of P(NIPAM-b-DMMPPS)

得到最终产物。在整个合成过程中,控制加入的单体总的物质的量为10 mmol,根据NIPAM的加入比例(分别为100%,80%,50%,40%,20%和0%)合成了一系列P(NIPAM-b-DMMPPS)嵌段聚合物。这些聚合物根据其NIPAM的比例命名为PN_100,PN_80,PN_50,PN_40,PN_20和PN_0,以便于后续的实验分析与研究。精确控制实验条件和原料比例。聚合过程如Scheme 1所示。

1.3 测试与表征

1.3.1 结构分析:采用德国Bruker公司Bruker-Vector22型FT-IR光谱仪测定PNIPAM和P(NIPAM-b-DMMPPS)聚合物的结构,KBr压片,光谱扫描范围500~4000 cm^{-1}。采用德国Bruker公司Bruker500 MHz核磁共振仪测定PNIPAM和P(NIPAM-b-DMMPPS)聚合物结构,内标为TMS,溶剂为D_2O。

1.3.2 溶液性能分析:用去离子水分别配置不同浓度的P(NIPAM-b-DMMPPS)二元共聚物溶液,25 ℃下,滴体积法测试溶液的表面张力;用去离子水分别配置不同嵌段比例(质量分数为0.1%)的表面活性聚合物溶液,25 ℃下,用紫外可见分光光度计在500 nm波长下测定其临界溶解温度[13],用BT-90纳米粒度仪测定其平均水合半径。

考察电解质NaCl对P(NIPAM-b-DMMPPS)临界溶解温度的影响,先配置质量分数为0.1%的不同嵌段比例的聚合物溶液,随后向该溶液中依次加入不同质量的NaCl,以制备出浓度为0.04 mol/L,0.08 mol/L和0.1 mol/L的聚合物盐溶液。随后,使用紫外可见分光光度计测量含有不同嵌段比例的聚合物盐溶液在不同温度的透光率。通过分析透光率数据,可以确定在不同盐浓度下,聚合物溶液的临界溶解温度。

以石蜡油为模拟油,以苏丹IV为油相染色剂。分别配置质量分数为0.1%,0.01%和0.001%的表面活性剂水溶液,以油水体积比1:1分别取石蜡油和不同浓度的表面活性剂水溶液组成油水体系,根据乳化-破乳情况考察不同嵌段比例表面活性聚合物的乳化-破乳行为。

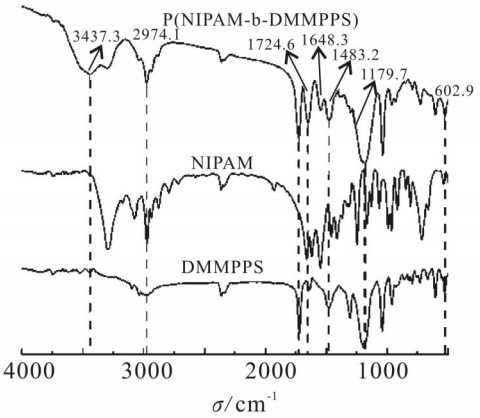


Fig. 1 FT-IR spectra of NIPAM, DMMPPS and P(NIPAM-b-DMMPPS)

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

对单体NIPAM,DMMPPS及共聚物P(NIPAM-b-DMMPPS)进行红外表征,结果如Fig.1所示。通过对比分析可以看出,P(NIPAM-b-DMMPPS)红外谱图中,3437 cm^{-1}为PNIPAM链段酰胺基中仲胺N—H的伸缩振动吸收峰,2974 cm^{-1}为饱和C—H伸缩振动吸收峰,1724 cm^{-1}是PNIPAM链段中羰基C=O的伸缩

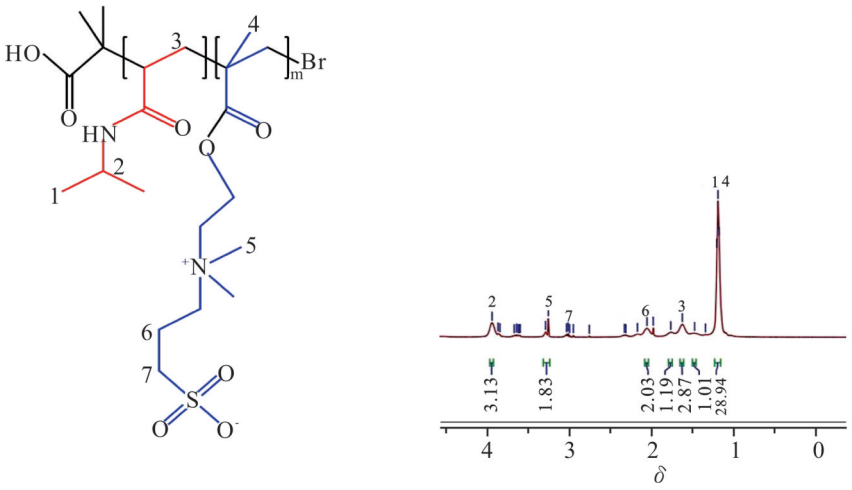


Fig. 2 ^{1}H-NMR of P(NIPAM-b-DMMPPS)

振动吸收峰，1648 cm^{-1}的吸收峰为O—**C=O**的伸缩振动峰，1483 cm^{-1}为饱和—CH_2—的伸缩振动峰，1179 cm^{-1}是PDMMPPS链段中S=O键的吸收峰，603 cm^{-1}为C—Br的振动峰[14]。红外光谱结果分析表明，此共聚物由单体NIPAM，DMMPPS合成为预期的目标产物。

2.2 核磁共振氢谱分析

对P(NIPAM-b-DMMPPS)进行核磁表征，结果如Fig.2所示。δ1.19处的1峰属于—C—CH_3；δ3.97处的2峰属于—CH_2—。同样，P(NIPAM-b-DMMPPS)中谱图中也有对应于PDMMPPS的特征峰：δ3.60~3.67，δ3.11，δ2.17，δ2.95处的峰分别代表PDMMPPS中—N^+—CH_2—，—N^+—$(CH_3)_2$，—CH_2—和—CH_2—SO_3—上的氢质子峰。核磁结果表明了嵌段聚合物P(NIPAM-b-DMMPPS)的成功合成。

2.3 混合配体对P(NIPAM-b-DMMPPS)合成的影响

为了探索混合配体对聚合反应的影响，固定单体NIPAM加量为10 mmol，溶剂H_2O加量为6 mL，催化体系CuBr加量为0.025 mmol，引发剂α-溴代异丁酸加量为0.0856 mmol，混合配体共0.05 mmol，反应温度为室温25 ℃，考察混合配体摩尔比对聚合反应的影响，结果如Fig.3，Fig.4，Fig.5，Fig.6和Fig.7所示。

从Fig.3可以看出，当混合配体比例为1:0时，ln($[M]_0/[M]$)和时间(t)拟合曲线的延长线通过原点，没有诱导期，反应的k_p^{app}为0.01533 min^{-1}，反应时间为1 h时，转化率可达到95%以上，但Me_6TREN配体价格昂贵，接下来进一步探索PMDETA加入后，混合配体摩尔比对聚合反应的影响。

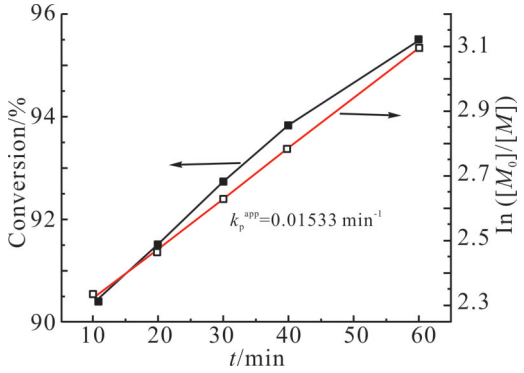


Fig. 3 SET-LRP kinetics curve of NIPAM (n_{Me_6TREN}:n_{PMDETA}=1:0)

从Fig.4可以看出，当混合配体n(Me_6TREN):n(PMDETA)=4:1时，转化率随反应时间延长而增大，反应时间为2 h时，转化率达到95%。

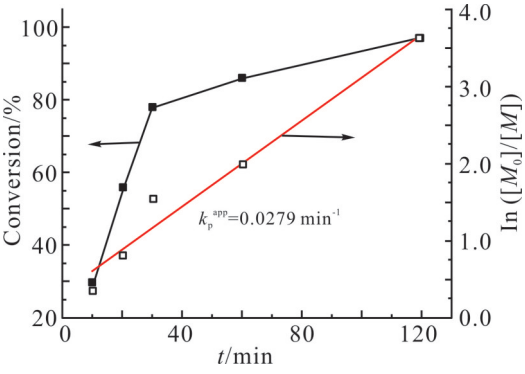


Fig. 4 SET-LRP kinetics curve of NIPAM (n_{Me_6TREN}:n_{PMDETA}=1:4)

从Fig.5可以看出，曲线的延长线与Y轴交于正半轴，产生的原因可能是存在某些杂质使得引发剂与其反应，反应存在诱导期。但从总体来看，转化率

随着时间的延长均匀增加,当反应时间为1 h时,转化率可达到85%。

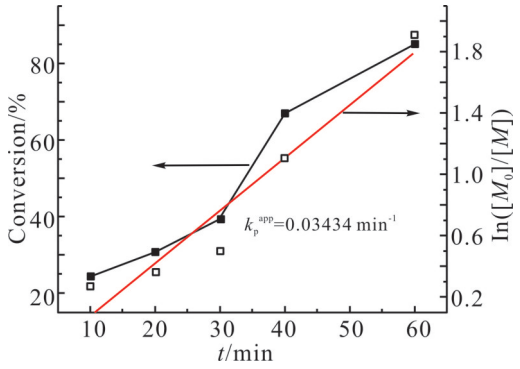


Fig. 5 SET-LRP kinetics curve of NIPAM (n_{Me_6TREN}:n_{PMDETA}=1:1)

从Fig.6可以看出,当n_{Me_6TREN}:n_{PMDETA}=1:4时,聚合反应催化效率极低,在1 h内几乎不反应,与前3组的反应现象完全不同,前3组在反应过程中均出现不同程度的放热,并且溶液体系颜色逐渐变浅,该组始终不变呈现蓝色,无明显实验现象,该配体比例下无法有效催化单体聚合。

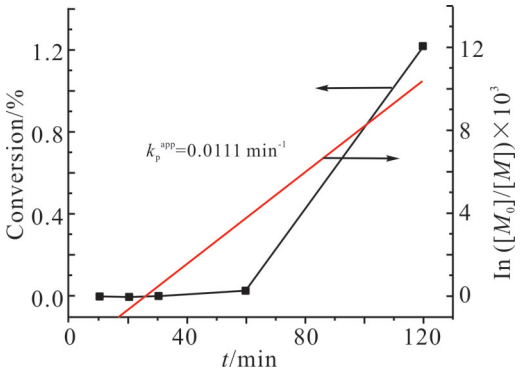


Fig. 6 SET-LRP kinetics curve of NIPAM (n_{Me_6TREN}:n_{PMDETA}=1:4)

从Fig.7可以看出,这组与配体比例n_{Me_6TREN}:n_{PMDETA}=1:4类似,转化率极低,实验现象也相同,说明在Me_6TREN占比低于PMDETA时,混合配体的催化效率会明显下降甚至不能催化聚合。

几组聚合反应的ln([*M*]$_0$/[*M*])和时间(*t*)均为线性关系,表现为一级动力学反应特征。直线反向延长线均与坐标轴有交点且不在坐标原点,说明这几组聚合实验存在不同的诱导期,诱导期时间在10 min左右,并且反应在2 h内可以达到高转化率。随着PMDETA所占摩尔分数的增大,转化率逐渐减小。2种配体Me_6TREN与PMDETA摩尔比为1:0时达到最大,但配体Me_6TREN价格昂贵,当2种配体Me_6TREN与PMDETA摩尔比为1:1时,反应时间为1 h时,也可达到同样的转化率,虽然反应时间有所延长,但能大大减少生产成本。随着时间的推移,单电子活性自由基聚合的转化率及相对分子质量均上升。转化率与反应时间呈一级反应,反应时间延长转化率呈增加趋势。当反应时间达到1 h时,聚合反应已经基本完成。

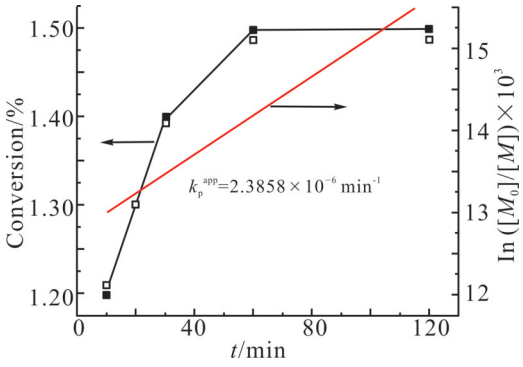


Fig. 7 SET-LRP kinetics curve of NIPAM (n_{Me_6TREN}:n_{PMDETA}=0:1)

混合配体加量还可能影响聚合反应速率。某些配体可能会促进反应速率,而其他可能会减缓反应速率。通过调整混合配体的比例,可以控制聚合反应的速率。另一个可能的影响是对聚合物结构和分子量分布的影响。不同配体对自由基的稳定性和活性有不同的影响,混合配体的使用可能导致聚合物具有不同的结构特征。此外,配体对反应的选择性也可能产生影响。一些配体可能会促进特定单体的聚合,而其他的可能会抑制副反应的发生。通过混合配体加量,可以调节聚合反应的选择性。最后,一些配体可能有助于抑制副反应的发生,例如氧化、还原或解聚等。通过混合配体加量,可以减少副反应的产生,从而提高聚合反应的效率和产物纯度。

不同的混合配体加量对聚合反应会带来多方面的影响,这取决于所选配体的性质、反应条件及目标聚合物的特性。加入不同比例的混合配体可能会导致催化活性的变化,有些配体可能会增强催化活性,而另一些可能会降低活性。因此,可以通过调节混合配体的比例来调节催化剂的活性水平。

SET-LRP中混合配体效应的出现得益于2个配体的组合使用,从Fig.8可以看出,当Me_6TREN占比逐渐减小时,聚合物的产率逐渐下降,混合配体加量对聚合反应的影响是多方面的,可以通过调节催化活性、改变反应速率、调控聚合物结构和选择性,及

抑制副反应等方式来实现对聚合过程的控制，当Me_6TREN与PMDETA摩尔比为1:1，反应时长为1 h时，转化率最高可达85%以上。当在一个体系中引入2种计量相同的配体时，它们之间可能会发生相互作用，这种相互作用可以提高催化效果。

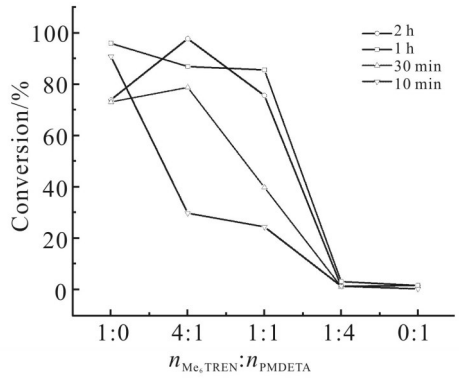


Fig. 8 Effect of mole ratio of mixed ligand Me_6TREN to PMDETA on polymerization reaction

2.4 P(NIPAM-b-DMMPPS)的溶液性能

2.4.1 嵌段含量对P(NIPAM-b-DMMPPS)相转变温度的影响：探究了P(NIPAN-b-DMMPPS)中PNIPAM嵌段含量对其临界溶解温度的影响，通过改变NIPAM与DMMPPS单体加料的比例，得到一系列PNIPAM嵌段含量不同的P(NIPAN-b-DMMPPS)嵌段共聚物。Fig.9为不同嵌段比例的表面活性剂溶液在500 nm波长下的透光率随温度的变化。

由图可以看出，PN_20，PN_40，PN_80和PN_100在低温时溶液透光率为100%，表明其在低温可以溶于水；随着温度的升高，聚合物溶液的透光率急剧下降，表明聚合物发生相变，有固体从溶液中析出，说明此时聚合物存在LCST。相反，PN_50在低温时不溶于水，随着温度的升高，其透光率逐渐增大，表明聚合物在高温逐渐溶解，存在UCST。

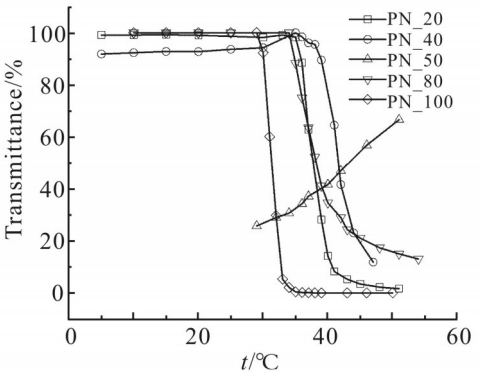


Fig. 9 Change of light transmittance with temperature for 0.1% P(NIPAM-b-DMMPPS) surfactant solution (PN_x)

由图中聚合物溶液透光率的变化可以得到不同嵌段比例的P(NIPAM- b- DMMPPS)的UCST和LCST，结果汇于Tab.1中。

随着PDMMPPS嵌段含量减少，聚合物的LCST趋于PNIPAM的LCST值，这种变化取决于亲水段PNIPAM相较于疏水段PDMMPPS对整个嵌段聚合物的作用大小，PDMMPPS嵌段的含量越少，亲水段PNIPAM与水之间的作用力越大，其LCST越接近于PNIPAM的LCST。

为深入研究P(NIPAN-b-DMMPPS)嵌段聚合物在水溶液中的温度响应特性，本文利用激光纳米粒度仪对PN_20，PN_40，PN_50，PN_80和PN_100这5种不同组成的聚合物样本进行了分析，特别关注了它们的水合半径随温度变化的情况。测量结果见Fig.10。从Fig.10可以观察到，低温条件下，PN_20的平均水合半径大约为500 nm，PN_50的水合半径在750 nm左右。此阶段，这2种聚合物均形成了胶束结构，并从水溶液中析出。当温度升高时，两者的

Tab. 1 LCST and UCST of surface active polymer P(NIPAM-b-DMMPPS) with different block proportions

Sample	n/mmol		LCST/℃	UCST/℃
	NIPAM	DMMPPS		
PN_100	10	0	31	
PN_80	8	2	36	
PN_50	5	5		42
PN_40	4	6	41	25
PN_20	2	8	36	

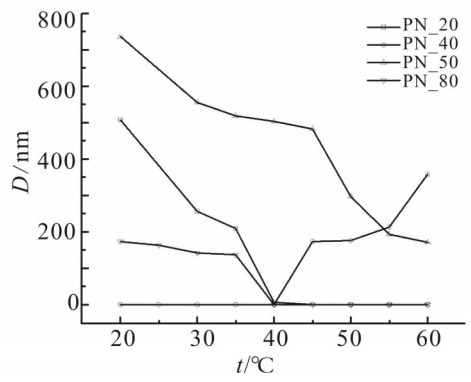


Fig. 10 Mean hydration radius of 0.1% P(NIPAN- b- DMMPPS) surfactant solution (PN_x) as a function of temperature

水合半径均表现出明显的减小趋势,表明它们在水中的溶解度增加。特别地,对于PN_50而言,激光纳米粒度仪的测量结果显示,其水合半径发生突变的温度区间位于40 ℃至45 ℃之间。这一发现指出,PN_50在该温度范围内经历了热敏性质的显著变化,可能由于温升引起的聚合物链构象改变或胶束结构的解离。相反,PN_40低温时平均水合半径接近于0,溶解性较好,而高温时其水合半径逐渐增大,接近400 nm,从溶液中析出。其中PN_40所测得的LCST与透光率结果一致。随着温度升高,PN_20和PN_80分子在溶液中形成大的聚集体,激光粒度仪测定的是上清液的粒径,因此粒径变小,甚至观察不到纳米粒子。

2.4.2 电解质NaCl对P(NIPAM-b-DMMPPS)相转变温度的影响:为研究电解质对P(NIPAM- b-DMMPPS)温度响应行为的影响,通过浊度法测量了不同浓度的NaCl溶液中P(NIPAM-b-DMMPPS)的UCST和LCST,结果如Fig.11所示。从实验结果可以看出,电解质NaCl是影响P(NIPAM-b-DMMPPS)表面活性剂溶液的临界溶解温度的因素之一。随着NaCl浓度的增大(Fig.11(a)),其LCST先降低,在盐溶液浓度处在0.08 mol/L时降为最低值,随着电解质浓度的进一步增大,LCST又呈现升高趋势。这可能由于Na^+和Cl^-的加入使氢键的形成更困难,随着NaCl浓度的进一步增大,带正电或负电荷会导致分子链难团聚,没有强作用力破坏氢键,LCST增大。对于PN_80嵌段聚合物,由于其中PDMMPPS链段的比例较小,这种聚合物展示出一个较低的LCST。实验观察到,添加NaCl后,PN_80的LCST有所降低。这一现象可以归因于离子与水分子之间的溶剂化效应,此效应导致PNIPAM与水之间的氢键被破坏。

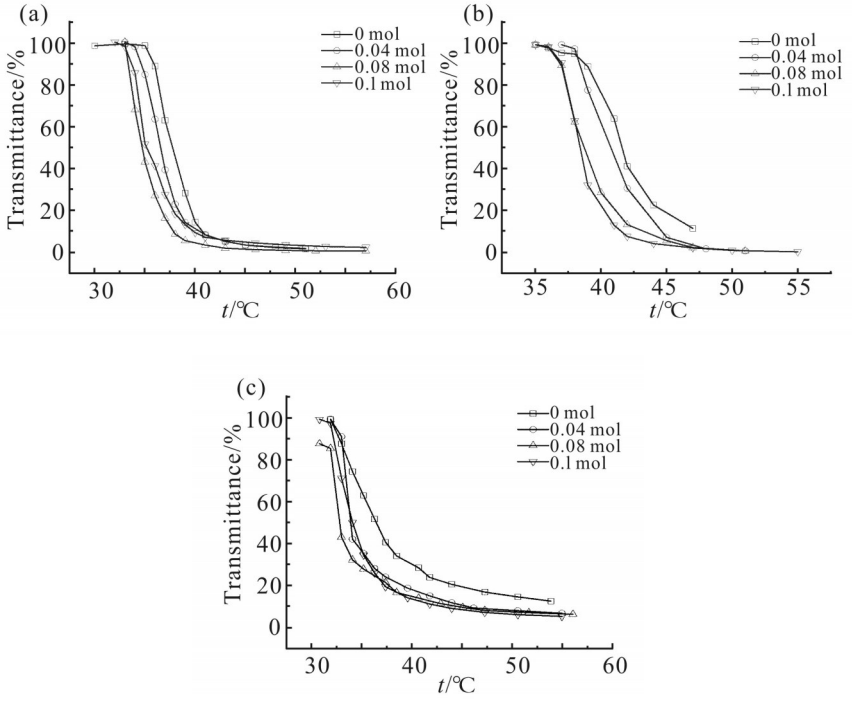


Fig. 11 At different NaCl concentrations, light transmittance curves of 0.1% P(NIPAM-b-DMMPPS) surfactant solution varying with temperature: (a) PN_20; (b) PN_40; (c) PN_80

对于PN_80，由于PDMMPPS链段占比很小，因此其具有1个LCST,NaCl的加入降低了LCST，这是由于离子与水之间的溶剂化效应使PNIPAM与水之间的氢键破坏引起。对于PN_40，随着电解质NaCl浓度增大，其LCST总体呈现降低趋势。此外，从Fig.11可以看出，电解质离子对P(NIPAM-b-DMMPPS)表面活性剂溶液的LCST影响不大，随着NaCl浓度的增大，3种嵌段比例的聚合物溶液其临界互溶温度总体都呈现略微下降的趋势，且它们都只有1个低临界互溶温度LCST。

2.4.3 P(NIPAM-b-DMMPPS)的表面活性：在25 ℃下，不同浓度的P(NIPAN-b-DMMPPS)溶液表面张力的变化曲线如Fig.12所示。P(NIPAN-b-DMMPPS)嵌段共聚物具有自发吸附在水溶液表面的能力，这一特性使得它们能够有效地降低溶液的表面张力。在极低浓度下，聚合物分子在溶液中的数量较少，因此其表面张力接近于25 °C时纯水的表面张力，即72 mN/m。随着P(NIPAN-b-DMMPPS)的浓度逐渐增加，从$1\times10^{-3.5}$ g/L增加到1×10^{-2} g/L，其在水溶液表面的吸附量逐渐增加，导致表面张力逐步下降。当浓度达到1×10^{-2} g/L时，吸附在溶液表面的表面活性剂分子达到饱和状态，此时表面张力曲线出现明显的拐点。继续增加浓度，溶液的表面张力基本保持不变，表明达到了临界胶束浓度（CMC）。对于PN_40，PN_50和PN_80这3种不同比例的P(NIPAN-b-DMMPPS)嵌段共聚物，它们在25 ℃的临界胶束浓度均约为1×10^{-2} g/L。这一结果表明，PNIPAM和PDMMPPS 2种链段的比例对临界胶束浓度的影响不大，说明聚合物的界面活性主要取决于其他结构因素，而非链段比例的差异。

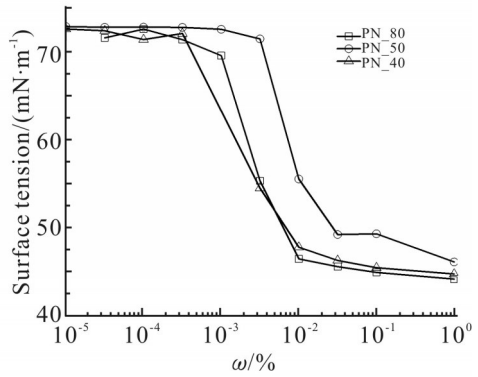


Fig. 12 Surface tension curves of different block ratio P(NIPAM-b-DMMPPS) with concentration at 25 ℃

2.4.4 P(NIPAM-b-DMMPPS)的乳化-破乳行为：选用PN_80和PN_50进行乳化性能测试，以石蜡油为模拟油，配置质量分数分别为0.1%，0.01%和0.001%的表面活性剂水溶液，以油水比1:1组成油水体系，乳化结果如Fig.13所示。在65 ℃时，探讨不同浓度的PN_50表面活性剂溶液形成乳液的能力时，观察到质量分数为0.1%和0.01%的溶液都能形成稳定的乳液，而质量分数为0.001%的溶液则不能形成稳定的乳液。这一现象可以通过分析表面活性剂分子在界面上的分布和作用来解释。首先，表面张力测试结果表明，在较高质量分数（0.1%和0.01%）下，PN_50表面活性剂能够有效地降低水的表面张力，这是因为表面活性剂分子能够在水和油的界面上形成一层致密的膜，从而降低界面张力，促进乳液的形成和稳定。在这种浓度下，表面活性剂分子的数量足够

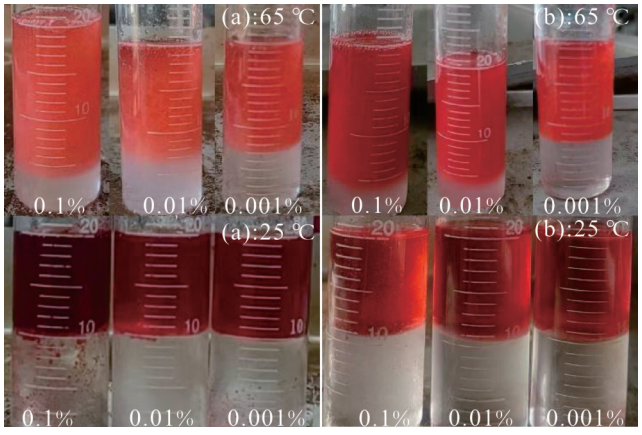


Fig. 13 Oil water system composed of P(NIPAM-b-DMMPPS) surfactant solution and paraffin wax with concentrations of 0.1%, 0.01% and 0.001% at 65 ℃(upper) and 25 ℃(lower) : (a) PN_80; (b) PN_50

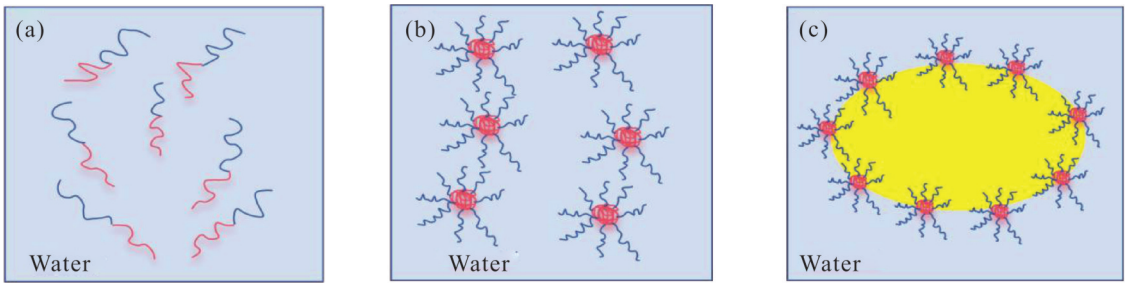


Fig. 14 0.1% P(NIPAM-b-DMMPPS) surfactant solution and paraffin wax form emulsion process diagram: (a) dissolution at 25 ℃; (b) formation of colloidal particles at 65 ℃; (c) emulsion of oil phase at 65 ℃

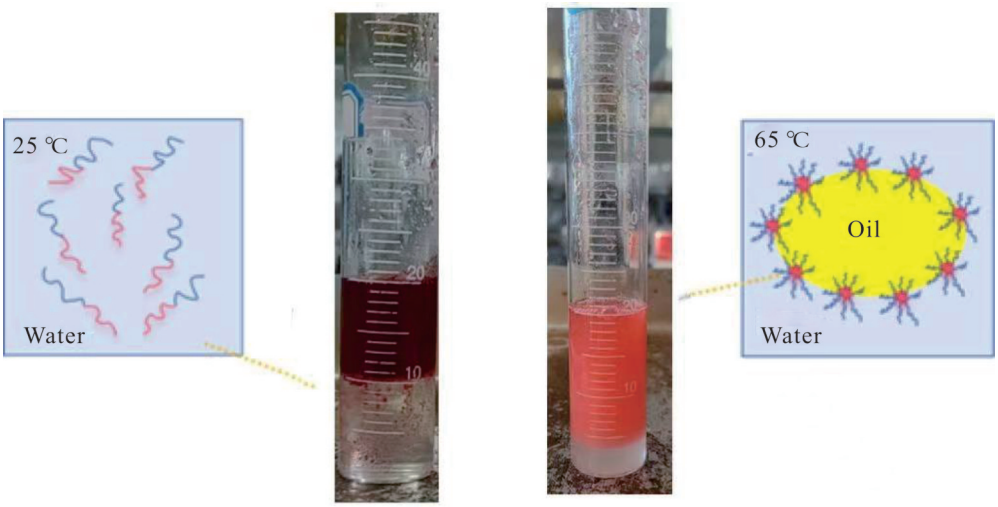


Fig. 15 Diagram of emulsification and demulsification of 0.1% PN_80 stable emulsion

多,可以完全覆盖在分散相液滴的表面,形成一层保护性的膜,阻止液滴之间的合并。然而,当质量分数降至0.001%时,表面活性剂分子数量显著减少,不足以在界面形成连续且有效的覆盖层。这导致无法有效降低表面张力,同时也无法防止分散相液滴之间的直接接触和合并,因此无法形成稳定的乳液。25 ℃时,PN_50 3种浓度表面活性剂溶液都能够发生破乳。对于PN_80来说,65 ℃时,质量分数为0.1%,0.01%,0.001%的表面活性剂溶液均发生了乳化,25 ℃时,各乳液均能发生破乳,通过比较发现,0.01%和0.001% 2种表面活性剂溶液破乳效果更好。乳化实验结果表明,在一定的浓度范围内,PN_80和PN_50 2种溶液均能够在65 ℃发生乳化,25 ℃发生破乳,体现了该嵌段表面活性剂具有良好的温度诱导的乳化、破乳行为。

Fig.14展示了P(NIPAM-b-DMMPPS)形成乳液的机理图,在25 ℃时,P(NIPAM-b-DMMPPS)双嵌段聚合物的PNIPAM链段和PDMMPPS链段都处于亲水状态并且舒展开来,使得其能够溶解在水中。因为在这个温度时,PNIPAM链段的酰胺基与水分子之间形成了氢键,表现出亲水性,而PDMMPPS链段亲水性强,能与水分子相互作用,使整个聚合物分子充分溶解。当温度升高到65 ℃时,PNIPAM链段的氢键在高温时被破坏,导致其变得疏水并发生收缩;与此同时,PDMMPPS链段依然保持亲水性并舒展开来。这种不同的温度响应性质使得P(NIPAM-b-DMMPPS)聚合物在水溶液中形成了以疏水的PNIPAM为核,亲水的PDMMPPS为壳的微米级球状胶体颗粒。在这种结构形态下,当表面活性剂(即这种双嵌段聚合物)与油混合并进行乳化时,疏水的PNIPAM核可以与油相容,而亲水的PDMMPPS壳则可以与水相容,从而稳定地分散在连续水相中。这样,就形成了稳定的乳液。

用PN_80进行乳化性能测试符合上述温度响应

机理。油水体系中，质量分数为0.1%的PN_80溶液能够在高温形成乳液，在温度降低至25 ℃时破乳，如Fig.15所示。此嵌段聚合物LCST在36 ℃左右，低温时PDMMPPS链段疏水收缩，PNIPAM链段亲水舒展，聚合物整体表现为亲水性；当温度升高至65 ℃,PDMMPPS链段亲水舒展，PNIPAM链段疏水收缩，聚合物整体表现疏水性。

3 结论

以NIPAM，DMMPPS为原料，在α-溴代异丁酸引发剂作用下合成了系列温敏嵌段共聚物P(NIPAN-b-DMMPPS)。最佳聚合反应条件为反应时间1 h，混合配体比例为n_{Me_6TREN}:n_{PMDETA}=1:1。电解质离子对P(NIPAM-b-DMMPPS)表面活性剂溶液的LCST影响不大，随着NaCl浓度的增大，3种嵌段比例的聚合物溶液其临界互溶温度总体都呈现略微下降趋势，且都只有1个低临界溶解温度LCST。本文确定了P(NIPAM-b-DMMPPS)温敏嵌段共聚物合成的最佳条件，揭示了电解质、温度、嵌段比例等因素对共聚物溶液LCST、乳化-破乳性能及临界胶束浓度的影响规律，为理解和调控此类温敏共聚物性能提供了科学依据，同时为该材料在如温度响应型乳液体系、药物控释等领域的应用奠定基础。

参考文献：

[1] Yuan Z, Ding J, Zhang Y, *et al*. Components, mechanisms and applications of stimuli- responsive polymer gels[J]. European Polymer Journal, 2022, 177: 111473.

[2] Shen Y, Le X, Wu Y, *et al*. Stimulus-responsive polymer materials toward multi- mode and multi- level information anti-counterfeiting: recent advances and future challenges[J]. Chemical Society Reviews, 2024, 53: 606-623.

[3] 王雪, 王俊, 张娜, 等. HBP-g-PEGDGE凝胶聚合物的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2024, 40(4): 8-17.
Wang X, Wang J, Zhang N, *et al*. Preparation and properties of HBP-g-PEGDGE gel polymer [J]. Polymer Materials Science & Engineering,2024, 40(4): 8-17.

[4] Lin Y, Lian L, Hu J, *et al*. Multitunable LCST and UCST behaviors of Y- junction- bearing polyacrylamides[J]. Macromolecules, 2023, 56: 5162-5172.

[5] Ding Y, Zhang X, Xu B, *et al*. LCST and UCST- type thermoresponsive behavior in dendronized gelatins[J]. Polymer Chemistry, 2022, 13: 2813-2821.

[6] Seuring J, Agarwal S. Polymers with upper critical solution temperature in aqueous solution[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2012, 33: 1898-1920.

[7] 邓字巍, 易昌凤, 徐祖顺. 聚(N-异丙基丙烯酰胺)类材料的应用[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(2): 317-324.
Deng Z W, Yi C F, Xu Z S. Application of thermosensitivity polymers based on poly(N-isopropylacrylamide) [J]. Journal of Functional Polymers, 2004, 17(2): 317-324.

[8] Liu J, Jiang L, He S, *et al*. Recent progress in PNIPAM-based multi- responsive actuators: a mini- review[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 433: 133496.

[9] Arotcarena M, Heise B, Ishaya S, *et al*. Switching the inside and the outside of aggregates of water-soluble block copolymers with double thermoresponsivity[J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124: 3787-3793.

[10] Zhao Y, Bai T, Shao Q, *et al*. Thermoresponsive self-assembled NiPAm zwitterion copolymers[J]. Polymer Chemistry, 2015, 6: 1066-1077.

[11] 李晓炫. 基于PNIPAM的温度响应型表面活性剂的合成与性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2021.
Li X X. Preparation and performance of PNPAM based thermo-responsive surfactants [D]. Tianjin: Tianjin University, 2021.

[12] Li F, Xue X, Huang W, *et al*. Ultrafast preparation of branched poly(methyl acrylate) through single electron transfer living radical polymerization at room temperature[J]. Polymer Engineering & Science, 2013, 54:1579-1584.

[13] 顾甜甜. 深水钻井液用温敏聚合物流型调节剂研制[D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2017.
Gu T T. Development of temperature sensitive polymer flow regulator for deepwater drilling fluid[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2017.

[14] 李守海, 王春鹏, 夏建陵, 等. PLA/橡实淀粉/二聚脂肪酸聚酰胺复合材料研究[J]. 工程塑料应用, 2014, 42(9): 16-21.
Li S H, Wang C P, Xia J L, *et al*. Study on poly(lactic acid)/acorn starch/dimer fatty acid polyamide composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(9): 16-21.

Design Synthesis and Response Behavior of Temperature-Induced Surface Active Polymers

Yimei Zou[1], Ling Wang[1], Xiangbin Liu[2], Jun Wang[1], Wei Ding[1], Xinyi Su[1], Lumin Liu[1], Erlong Yang[3]

(1.*Provincial Key Laboratory of Oil & Gas Chemical Technology, Chemistry and Chemical Engineering College of Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China; 2. Oil Production Technology Research Institute, Daqing Oilfield Co., LTD., Daqing 163000, China; 3. Key Laboratory of Enhanced Oil and Gas Recovery of Ministry of Education of China, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China*)

ABSTRACT: Focused on the response mechanism of temperature-sensitive polymers, the Cu^0 obtained through in situ disproportionation of cuprous bromide/tris-(2-dimethylaminoethyl)amine(CuBr/Me_6TREN) and a complex of divalent copper with mixed ligands ($Cu^{II}Br_2$/Me_6TREN/PMDETA) were catalyzed by single electron transfer reactive radical polymerization (SET-LRP), which were used as catalytic. The in situ chain extension of the temperature-sensitive monomer N-isopropylacrylamide (NIPAM) and the betaine amphiphilic functional monomer [2-(methacryloyloxy)ethyl] dimethyl-(3-sulphonatopropyl) ammonium hydroxide (DMMPPS) has been realized, and a series of temperature-sensitive polymers with different block ratios of P(NIPAM-b-DMMPPS) have been prepared. The polymer structures were characterized by ^{1}H-NMR and FT-IR. P(NIPAM-b-DMMPPS) synthesized with a NIPAM addition ratio of 40% has a minimum critical dissolution temperature (LCST) and a maximum critical dissolution temperature (UCST) of 41 °C and 25 °C, respectively. The effect of NaCl concentration on the LCST of P(NIPAM-b-DMMPPS) was examined, and the LCST decreases slightly with increasing NaCl concentration. The results of surface tension measurements show that a surface-active polymer solution concentration of 1×10^{-2} g/L reduces the surface tension to 45 mN/m. P(NIPAM-b-DMMPPS) exhibits temperature-induced emulsification and demulsification behaviors in the paraffin/water system, and P(NIPAM-b-DMMPPS) adsorbs at the oil-water interface to form an emulsion, improving the efficiency of P(NIPAM-b-DMMPPS) can realize the transition from "low-temperature emulsification and high-temperature demulsification" to "high-temperature emulsification and low-temperature demulsification", showing a good application prospect in the field of oil-water emulsification and demulsification.

Keywords: single electron transfer active radical polymerization; mixed ligands; temperature induced; surface active polymer