

双亲嵌段聚合物的合成与应用

杨世泽 周广昌 王继勋 黄鹏程

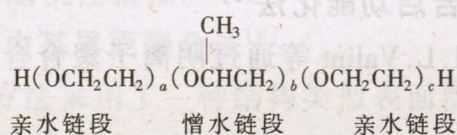
(北京理工大学化工与材料学院, 北京, 100081)

提要 本文介绍了双亲嵌段聚合物的合成方法, 包括共溶剂法、聚合后功能化法、胶束聚合、自由基界面聚合法等, 以及双亲嵌段聚合物在乳液聚合、三次采油、医用高分子材料等方面的应用。

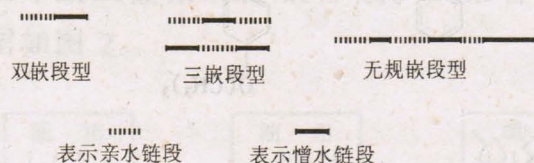
关键词 双亲嵌段聚合物

1 前言

双亲嵌段聚合物 (Amphiphilic Block Polymers, 简称 ABP), 是指在同一大分子中即含有亲水链段又含有憎水链段的聚合物^[1]。1951年, Ceresa 合成了双亲嵌段聚合物——聚环氧乙烷聚环氧丙烷嵌段聚合物^[2], 其结构如下:



将其应用于表面活性剂工业以后, 世界上很多国家开始了 ABP 的研究工作。ABP 从分子结构形态来分, 可分为 3 类^[3]:



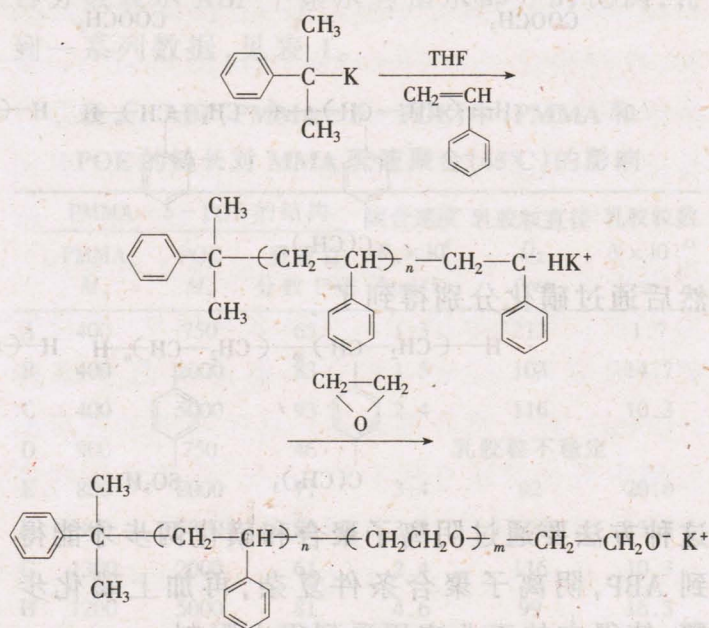
由于 ABP 分子中同时含有亲水链段和憎水链段, 与普通聚合物相比, 有许多特殊性质, 如表面活性、增溶性、增稠性等, 这使其在乳液聚合、石油三次开采、医用高分子材料等方面有着广泛的应用。因此 ABP 的合成引起了人们的普遍关注。本文仅就 ABP 的合成及应用情况作一简要的综合介绍。

2 ABP 的合成

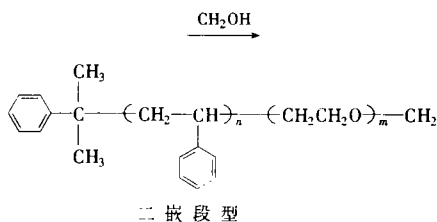
由于亲水单体憎水单体极性差别很大, 两者不能互溶, 因此 ABP 难以用普通方法合成。迄今为止, 文献报道的合成方法有以下几种。

2.1 共溶剂法

此种方法是选择一种共溶剂或混合溶剂, 使互不相容的单体或均聚物能够溶于同一种介质中发生聚合反应。1977年, Riess 及其合作者合成了苯乙烯和环氧乙烷的嵌段聚合物^[4], 并研究了这些表面活性材料的溶解性, 他们选用 THF (四氢呋喃) 作为共溶剂, 利用阴离子聚合先合成了聚苯乙烯嵌段, 然后加入环氧乙烷, 通过大分子活性端基引发聚合, 最后合成了 ABP。具体合成步骤如下:

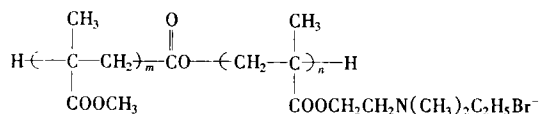


杨世泽 1972 年生, 黑龙江人。1989 年考入北京理工大学化学工程系, 1993 年毕业, 同年保送入北京理工大学化工与材料学院高分子材料专业攻读硕士学位至今。主要从事聚合物驱油方面的学习和研究。

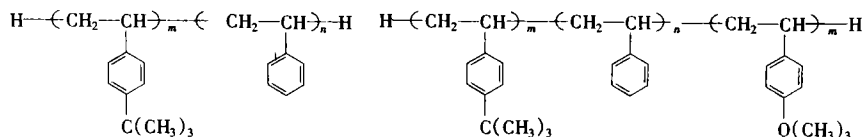
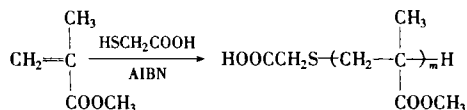


由于阴离子聚合反应条件苛刻,共溶剂或混合溶剂选择比较困难,而且生成的聚合物在未达到所需分子量就可能沉淀下来,故这种方法的应用范围比较小。

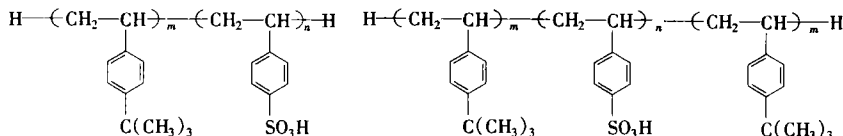
1989 年,Maxell 等人合成了聚甲基丙烯酸甲酯-嵌段-聚甲基丙烯酸 2-(二甲基溴乙基)氨基乙酯(PMMA-*b*-PDM)^[5]:



他们首先以 HSCH₂COOH 为链转移剂合成了以羧基终止的 PMMA-COOH:



然后通过磺化分别得到了

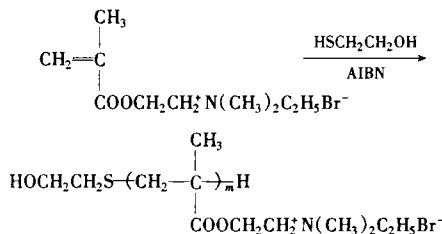


这种方法要通过阴离子聚合和磺化两步才能得到 ABP,阴离子聚合条件复杂,再加上磺化步骤,使得它的工业应用受到很大限制。

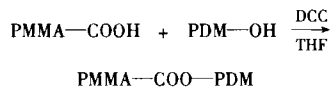
2.3 胶束聚合法^[7,8]

将油性单体包溶在由乳化剂形成的胶束中,分散在水溶性单体的连续相里,由在连续相生成的水溶性单体的聚合物自由基的活性端基伸入胶束中,引发胶束中的油性单体的聚合,而且胶束中聚合物活性自由基也可能会伸入到连续相中引发水溶性单体聚合,从而合成了

然后再以 HSCH₂CH₂OH 为转移剂,利用自由基聚合合成了 PDM-OH:



最后这两个预聚物溶于 THF 中,以 THF 为共溶剂,在 1,3-二环己基碳化二亚胺(DCC)存在下缩合成 ABP。



这种使用两种预聚物缩合成 ABP 的方法比阴离子聚合法反应条件要简单的多,应用范围也广一些。

2.2 聚合后功能化法^[6]

Paul. L. Valint 等通过阴离子聚合合成了

ABP. Alain Hill 等人以 SDS(十二烷基磺酸钠)为乳化剂,以过硫酸钾为引发剂,在水溶液中引发苯乙烯和丙烯酰胺共聚,合成了无规嵌段型的 ABP,见图 1。

这种聚合方法的共聚效率低,需要消耗大量乳化剂,而且在聚合过程中会有大量均聚物产生。

2.4 超声波法

超声波能使水溶性单体和憎水性单体间形

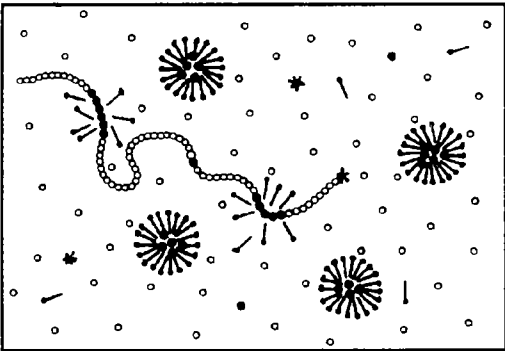


图 1 胶束聚合法反应示意图

○ 丙稀酰胺;● 油溶性单体;— 表面活性剂; * 引发剂

成乳液,并能打断各均聚物的高分子链,生成聚合物自由基,达到共聚目的。但这种方法很难控制嵌段长度和嵌段比,也难得到高分子量的共聚物,随机性很强。

2.5 自由基界面聚合法^[9]

此方法采用了一种结构类似表面活性剂的新型引发剂排列在亲水单体和亲油单体的界面上,在一定条件下使其在两相中分别产生自由基,引发亲水单体和亲油单体在各自相中均聚。结果导致二嵌段 ABP 的形成。其聚合原理示意图如图 2。

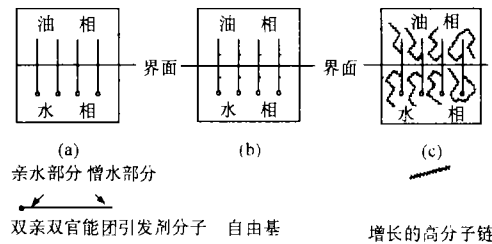


图 2 自由基界面聚合法反应示意图

- (a) 双亲双官能团引发剂分子排列在油水界面上
- (b) 在一定条件下,双亲双官能团引发剂产生自由基
- (c) 产生的自由基引发两种单体在各自相中均聚

这种合成方法工艺简单,易于操作,有利于工业化生产,但它也存在着引发剂不易合成等缺点。

3 ABP 的应用

3.1 ABP 作为乳液聚合的乳化剂

目前,乳液聚合已成为高分子科学技术的重要领域,是合成高聚物的重要方法之一。在乳液聚合中,乳胶粒的稳定性、数目、大小与聚合速度、最终产物的分子量有直接的关系,因此乳胶粒的稳定性研究十分重要。ABP 可以作为乳化剂用于乳液聚合,以产生稳定的乳胶粒,这种大分子乳化剂排列在乳胶粒周围,它的亲水部分围绕着乳胶粒,亲油部分则伸入到乳胶粒内部。由于聚合物分子量要比小分子大许多,而且立体性强,力学稳定性好,所以和小分子乳化剂相比,不仅性能优良,而且用量少,价格也便宜。对于一种特定的乳液聚合,作为乳化剂的 ABP 的性能好坏,与它的化学结构、分子量以及分子中的亲水部分与憎水部分的比例有很大关系。下面具体分析不同分子量、不同亲水部分与憎水部分比例的 ABP:PMMA-*b*-POE(聚甲基丙烯酸甲酯-嵌段-聚环氧乙烷)应用于 MMA 乳液聚合的情况^[10]。以 POE 的重量百分数表示 ABP 中亲水与憎水部分的比例,得到一系列数据,见表 1。

表 1 ABP(PMMA-*b*-POE)中,PMMA 和 POE 的链长对 MMA 乳液聚合(45℃)的影响

PMMA - <i>b</i> - POE 的结构			聚合速度	乳胶粒直径	乳胶粒数	
PMMA <i>M_n</i>	POE <i>M_w</i>	质量百 分数 POE	<i>R_p</i> × 10 ⁴ /mol/Ls	<i>D_z</i> /nm	<i>N</i> × 10 ⁻¹³ /cm ⁻³	
A	400	750	65	1.3	213	1.7
B	400	2000	83	1.5	103	14.7
C	400	5000	93	2.4	116	10.3
D	900	750	46	乳胶粒不稳定		
E	800	2000	71	3.4	92	20.6
F	800	5000	86	3.2	106	13.5
G	1300	2000	61	2.4	116	10.3
H	1200	5000	81	4.6	99	16.3
I	1900	5000	72	3.4	100	11.4
J	2500	5000	67	2.2	332	0.4

从表 1 中数据分析可知,POE 分子量为 750 的 ABP 不能产生乳胶粒,这是由于 ABP 中 POE 部分太小,不能在乳胶粒周围形成足够的保护层来防止乳胶粒碰撞凝结。当 POE 的分子量为 2000~5000 时,ABP 的稳定作用都很好,乳

胶粒的数目很大。下图是 POE 的分子量为 2000 的 ABP 中, POE 的质量百分数与聚合速度及乳胶粒数目的关系。由图 3 中可以看出, 只有 POE 的质量百分数等于 71% 时, 乳胶粒数目和聚合速度最大。

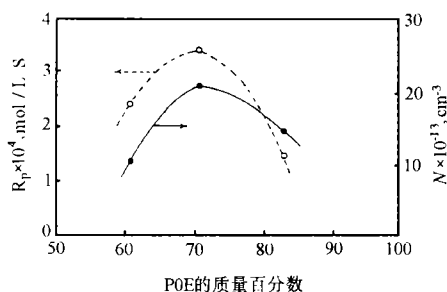


图 3 在 MMA 乳液聚合中, POE 的质量百分数与聚合速度 R_p 、乳胶粒数 N 的关系

3.2 ABP 在石油三次开采中的应用

油田经过两次开采以后, 采收率一般为 25% ~ 40%, 到二次采油不能有效进行时, 再采用注水以外的新技术进行开采, 这就是三次采油, 也叫强化采油 (Enhanced Oil Recovery)。根据国内外生产和科研实践, 已经工业化或最有希望工业化的是聚合物驱油, 即在注入水中加入一定浓度的水溶性高分子, 增加水的粘度, 改善流度比, 扩大波及系数, 以提高采收率^[11]。用于聚合物驱油增稠的水溶性高分子, 主要有聚丙烯酰胺 (PAM)、部分水解的聚丙烯酰胺 (HPAM)、羟乙基纤维素等。这些增稠剂在实践应用中有许多缺点和不足, 首先, 对较经济的高分子量的 PAM 来说, 其溶解困难, 并且在剪切和拉伸条件下, 易发生降解, 而 HPAM 对盐极敏感, 尤其在二价或多价金属离子存在下易发生相分离。再者, 到了三次采油阶段, 油层较深, 油井内温度较高, 而 PAM 在较高温度下 (大于 70℃) 易水解, 水解后在矿化度较高的油层中, 常伴有相分离产生而导致失粘; 纤维素等高分子在高温时生物降解非常严重。基于上述原因, 耐温耐盐水溶性高分子的研究与开发成为各国油田工作者竞相致力研究的课题。

目前为止, 耐温耐盐性较好的聚合物是水溶性的 ABP, 当 ABP 溶于水时, 憎水部分为了最低限度地和水接触, 将缔合在一起。因此, 聚合物的表观分子量也将随缔合而增加, 表现出溶液的表观粘度随之增大^[12~14]。相同分子量相同浓度的聚合物溶液的粘度, 随着憎水基增加而增加。实验表明, 加入电解质或升高温度, 将有利于憎水缔合, 所以聚合物溶液粘度随电解质浓度增加而增加, 随温度升高而增加^[15~17]。因此这种水溶性 ABP 表现出极好的耐温耐盐性能, 在大规模工业应用上有美好的前景。

3.3 ABP 用于医用高分子材料^[18]

医用高分子目前最大的难点是血凝性。生物体有一种排斥异物的能力, 血液一接触到植入人体的高分子材料就会产生排它作用, 在植入物表面形成血凝。生物机体的高级结构是由亲水性微区和疏水性微区组成的微观结构。采用能够引起微相分离的 ABP 可望解决这一问题。例如已合成出聚醚与聚氨酯形成的双亲嵌段聚合物 Biomer, 具有层状微观相分离结构, 与血浆蛋白质中的白蛋白亲和性特别好, 抗血凝性优良。其他抗血凝性好的高分子还有聚醚聚氨酯嵌段共聚物与聚硅氧烷形成的 Avcothane, 甲基丙烯酸羟乙酯和二甲基硅氧烷嵌段共聚物, 以及聚环氧丙烷和尼龙 610 组成的嵌段共聚物等。利用上述这些共聚物材料 (ABP) 制造人工脏器或将其涂覆在人工脏器上, 可获得良好的抗血凝性。

3.4 ABP 在其他方面的应用

含有可聚合双键的 ABP (如 PB-b-PEO 聚苯乙烯-嵌段-聚环氧乙烷) 与某些单体 (如苯乙烯, 丁二烯等) 乳液共聚合可以得到一种水浸润性表面的橡胶 (ABP 在反应中兼作乳化剂)^[19]。ABP 还可作为聚合物物理混溶的相容剂, 提高共混聚合物的稳定性^[20]。另外, ABP 还可以用于配制无皂水溶胶材料^[21]以及用作活性染料废水的絮凝剂等^[22]。

4 参考文献

1 Fang Tianru, Xu Suxian, Lei Yan, Polymer Bulletin, 1989, 22: 317

2 Ceresa R J. Block and Graft Copolymerization. Wiley, New York, 1972

3 Fang Tianru. Polymer Bulletin, 1991, 25: 467

4 Riess G, Neno, J, Rogez D. ACS Polym Prepr, 1977, 18: 329

5 Maxell H, et al. J Polym Sci Part A: Polymer Chemistry, 1989, 27: 1883 ~ 1890

6 Paul L V, Jan Bock. U S Patent, 4492785, 1985

7 Hill A, Candau F, Joseph S. Macromolecules, 1993, 26: 4521

8 Turner S R, Jan Bock. U S Patent, 4528348, 1985

9 Zhou Guangchang, Huang Pengcheng, Zhu Hesun. Polymer Bulletin, 1995, 34: 295

10 Piirma I. Polymeric Surfactants. Basel, Hong Kong, New York, 1992: 127

11 秦同洛. 国外油工程, 1992, 1: 1 ~ 8

12 Turner S R, Jan Bock. U S Patent, 4520182, 1985

13 Schulz P L, et al. Polymer, 1987, 28: 2110

14 McCormick C L, et al. Polymer, 1988, 29: 731

15 Evani S. U S Patent, 4814096, 1989

16 McCormick C L, et al. Macromolecules, 1992, 25: 1201

17 Paul L V, Jan Bock. U S Patent, 5089578, 1992

18 张留成. 高分子材料导论, 北京: 化学工业出版社, 1993, P179

19 Noda I. Surface - hydrophilic Elastomers, Polymer Solutions Blands and Interfaces, 1992

20 Piirma I. Polymeric Surfactants. Basel, Hong Kong, New York, 1992: 165

21 藏庆达, 李卓美. 功能高分子学报, 1993, 6(1): 63

22 谢志朋, 高翮, 李卓美. 物理化学学报, 1994, 10(5): 438

Synthesis and Application of Amphiphilic Block Polymers

Yang Shize, Zhou Guangchang, Wang Jixun, Huang Pengcheng
(College of Chemical Engineering and Materials Science , Beijing Institute of Technology , Beijing 100081)

Summary Synthesis and application of Amphiphilic Block Polymer were described in this paper. The amphiphilic block polymer were prepared by various method for example: cosolvent method, postpolymerization functionalization, micellar copolymerization, free radical interfacial copolymerization and other copolymerization method. The amphiphilic block polymer were applied for emulsion polymerization, Enhanced Oil Recovery (EOR), medical polymer materials et al.

Key words Amphiphilic block polymer

(上接第 104 页)

The Synthesis and Applications of Bead Cellulose

Yin Shougen, Li Chaoxing, Xu Huanchi, Li Xin, He Binglin
(Institute of Polymer Chemistry , NanKai University , Tianjin 300071)

Summary Bead Cellulose is a new type of reactive polymer material, it is now applied very well in many fields, especially in seperating and purifying biochemical macromolecules. The study of synthesizing methods and applications of bead cellulose were introduced.

Key words Cellulose, Bead cellulose