

具有反聚电解质溶液行为的两性聚合物*

张黎明

(中山大学高分子研究所, 广州, 510275)

提要 大分子链上同时含有正负电荷基团且其数目相等的两性聚合物, 具有独特的反聚电解质溶液行为和广阔的应用前景。本文就其合成、溶液特性及应用进行了概述。

关键词 两性聚合物, 溶液性质, 反聚电解质行为, 合成, 应用

具有反聚电解质溶液行为的两性聚合物, 通常是指其大分子链上同时含有正负电荷基团且其数目相等的电中性两性聚电解质(neutral polyampholyte)^[1,2]。与仅含一种电荷的一般阴离子或阳离子聚电解质以及同时含有正负电荷基团但其数目并不相等(存在大量净电荷)的两性聚电解质不同, 这类聚合物在盐溶液中的粘度, 在一定条件下不会随外加盐浓度的增加而减小, 而是随外加盐浓度的增加而增大, 呈现出十分明显的反聚电解质溶液行为(antipolyelectrolyte behavior in solution)。显然, 这一独特而有趣溶液性质的发现, 为拓宽两性聚合物的研究和使之成为性能更优、用途更广的工业用新型材料和外加剂提供了依据和可能。目前在海外, 有关研究十分活跃, 但在国内, 至今尚未见有关报道。

本文拟就含相等数目正负电荷基团两性聚合物的合成、溶液特性及其应用作一概述。

1 合成

1.1 通过不同阴阳离子单体(anionic and cationic monomers)聚合

通过严格控制或改变原料配比等反应条件, 由不同阴、阳离子单体或其与一些中性单体共聚, 可在一定条件下得到分子链上含正负电荷基团数目相等或近似相等的两性聚合物。例如, McCormick 等^[3,4]曾由阴离子单体 2-丙烯

酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(NaAMPS)和阳离子单体 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙基二甲基氯化铵盐酸盐(AMPDAC, HCl)通过二元自由基溶液聚合制得了分子中阴、阳离子摩尔含量各占 50%的高电荷密度两性聚合物(ADAS)(见式 1)。Peiffer 等^[5]则由阴离子单体 NaAMPS、阳离子单体甲基丙烯酰胺基丙基三甲基氯化铵(MAPTAC)和非离子单体 *N*-乙烯基-2-吡咯烷酮(NV2P)通过三元自由基溶液聚合制得了分子中阴、阳离子摩尔含量各占 5%的低电荷密度两性聚合物(见式 2)。而有关性质研究表明^[3~5], 上述两性聚合物均具有独特的反聚电解质溶液行为。

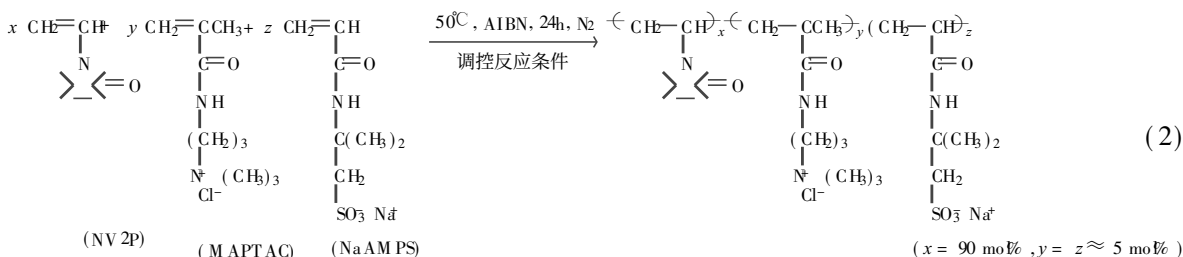
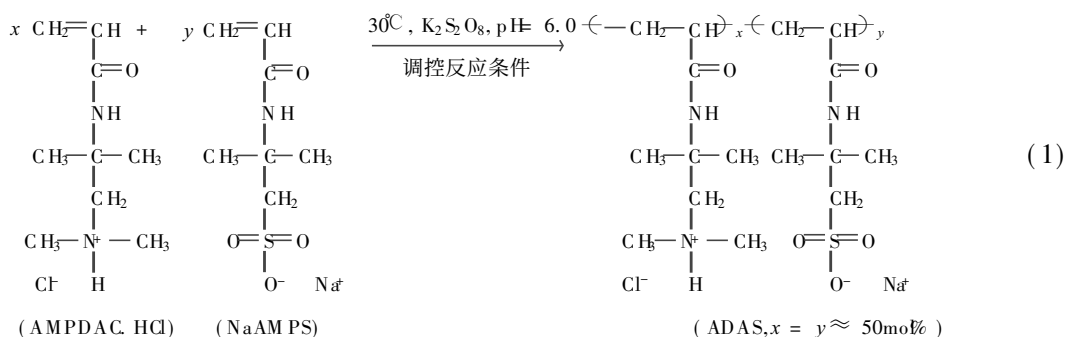
1.2 通过两性离子对共聚单体(amphoteric ion-pair comonomers)聚合

通过上述不同阴、阳离子单体聚合, 虽可在一定条件下得到题述两性聚合物, 但该类反应常常需进行多次、过程繁杂且不易控制, 相比之下, 借助两性离子对共聚单体聚合则不失为一种有效途径。从有关文献报道来看^[6~8], 具有聚合反应活性的两性离子对共聚单体通常是由相同摩尔数的乙烯类阳离子单体和乙烯类阴离子



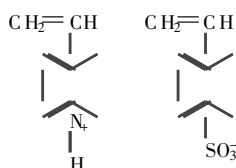
张黎明 33岁, 博士, 副教授、副所长。1994年6月至1996年6月于中山大学高分子研究所作博士后, 后留该所从事科研与教学工作。主要研究方向为新聚合物材料与功能高分子。

* 国家自然科学基金和广东省自然科学基金资助项目的部分工作。

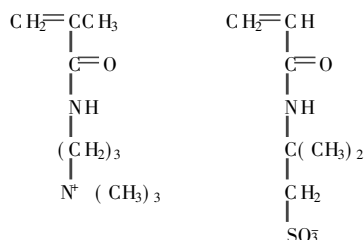


单体在一定条件下制备而成的,其离子对共聚单体体系中将不含非聚合反应活性的离子,如常见的无机盐离子(Na^+ 、 Cl^-)。为此,在进行有关制备时需设法去除原料乙烯类单体中的抗衡阴、阳离子。曾被报道的两性离子对共聚单体主要有以下几种^[9-11]。

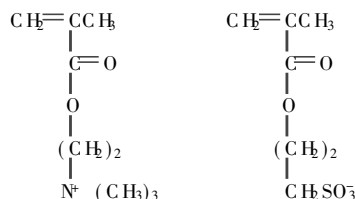
(1) 4-乙烯基吡啶 对苯乙烯磺酸盐离子对共聚单体(I)



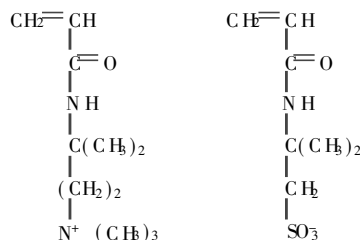
(2) 3-甲基丙烯酰胺基丙基三甲基铵 /2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐离子对共聚单体(II)



(3) 2-甲基丙烯酰氧基乙基三甲基铵 /2-甲基丙烯酰氧基乙磺酸盐离子对共聚单体(III)



(4) 3-丙烯酰胺基-3-甲基丁基三甲基铵 /2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸盐离子对共聚单体(IV)

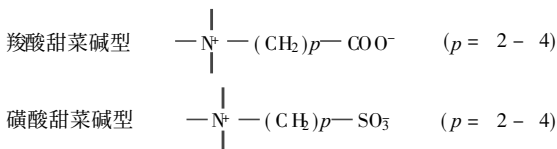


其中,具有相似结构的离子对共聚单体(III)、(IV)稳定性较好,不易产生自发聚合但易于进行自由基引发。显然,除由上述两性离子对单体均聚可得到净电荷为零的两性聚合物外,还可通过它们与其它一些中性单体或中性聚合物基质进行共聚或接枝聚合得到所需的两性聚合物。例如,Salomone等将上述离子对单体(II)进行自发或自由基均聚^[11]以及分别将它与淀粉和羟乙基纤维素通过 Ce(IV) 或 Co^{60} 引发的

接枝聚合^[12]均得到了具有反聚电解质溶液行为的两性聚合物

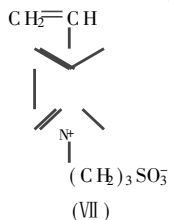
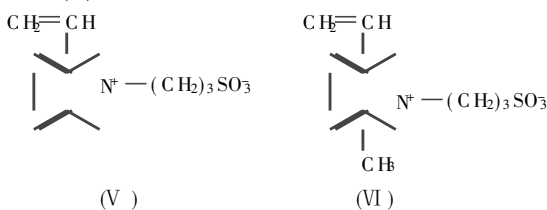
1.3 通过甜菜碱型两性单体 (betaine-type zwitterionic monomers) 聚合

甜菜碱型两性单体是迄今应用十分广泛的一类功能性单体,其结构一般由具有聚合反应活性的烯基部分和赋予电中性两性离子化特征的甜菜碱侧基部分组成,通常有羧酸甜菜碱型和磺酸甜菜碱型两种^[13-18]。与两性离子对共聚单体不同的是,该类单体中的正、负离子不是位于不同侧基上而是位于同一侧基上,这也使得在由此进行有关聚合反应时更易得到净电荷为零的两性聚合物。下面是两类甜菜碱型两性单体中有关甜菜碱侧基部分的基本结构:

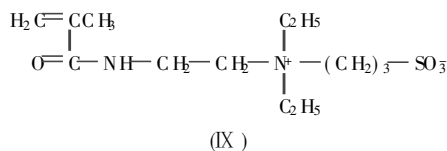
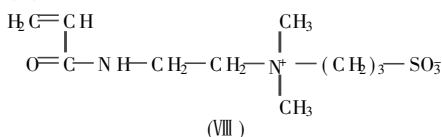


其中,磺酸甜菜碱型两性单体因其化学和热稳定性好、水化能力强且含有不易受溶液 pH 值影响的等数目季铵阳离子和磺酸盐阴离子而倍受关注。常见的磺酸甜菜碱型两性单体主要有^[1, 16-18]:

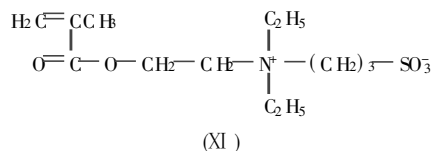
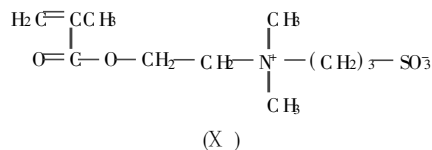
(1) 乙烯基吡啶衍生物



(2) 丙烯酰胺衍生物



(3) 甲基丙烯酸酯衍生物



同样地,由这些单体在一定条件下均聚^[17-19]或与其它中性单体共聚^[1, 20]可制得不含净电荷的,具有反聚电解质溶液行为的两性聚合物。

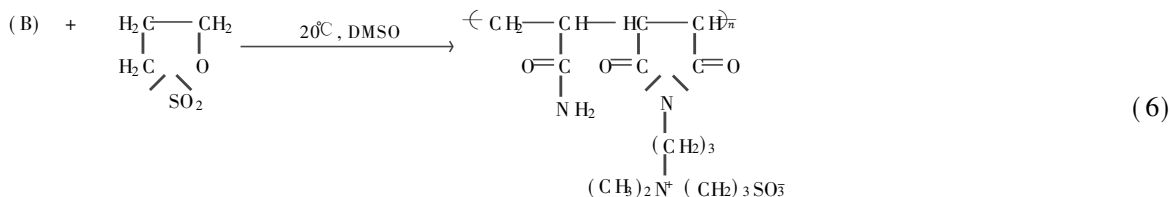
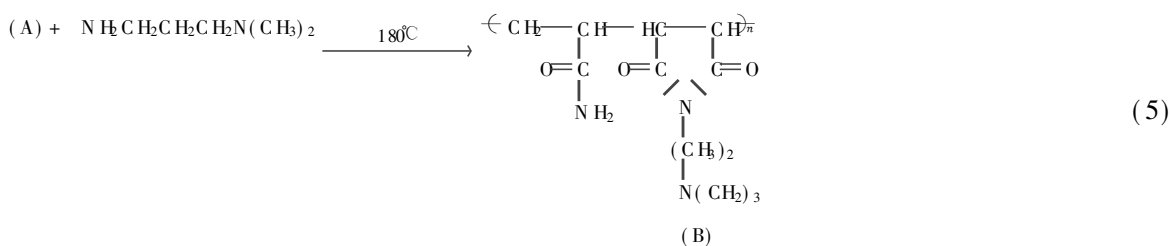
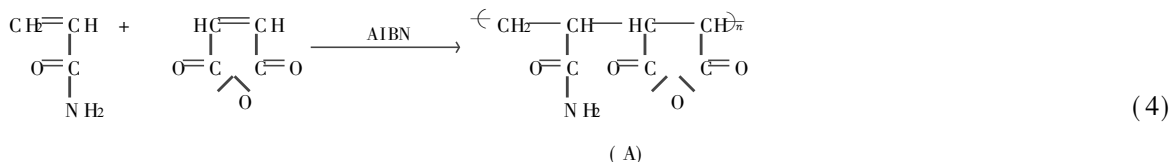
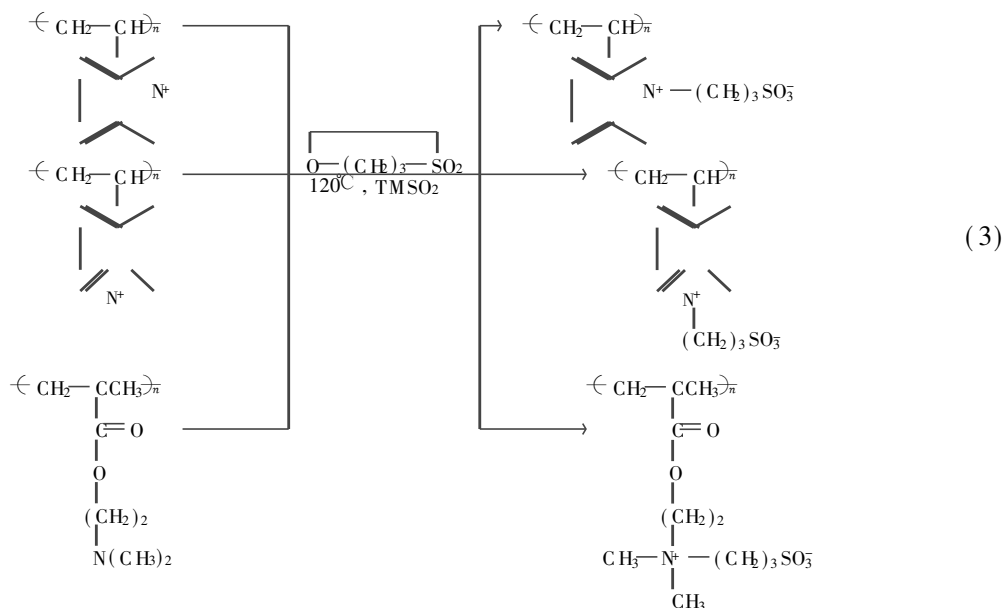
1.4 通过聚合后功能化 (post-polymerization functionalization) 反应

除了上述 3 种主要方法,具有反聚电解质溶液行为的电中性两性聚合物,也可通过聚合后功能化反应或大分子侧基反应得到。在这方面,Monroy Sota 等曾以聚合反应后的聚乙烯基吡啶和聚甲基丙烯酸二甲胺基乙酯同环丁磺酸酯进行非均相季铵化反应制得题述聚合物^[17](见式 3)。

而在最近, Lee 等通过先制备丙烯酰胺与马来酸酐共聚物(式 4),再经叔胺化(式 5)季铵功能化反应(式 6)也曾制得同样的两性聚合物^[21]。

2 反聚电解质溶液特性

有别于单一电荷聚合物和含有大量净电荷两性聚合物溶液性质的反聚电解质溶液行为,是电中性两性聚合物的溶液特性。作为这一特性的典型例证,图 1 给出了分别由前述甜菜碱型两性单体(V)、(IX)自聚而得的两性聚合物在水溶液、不同浓度 NaCl 和 CaCl₂ 溶液中的粘性行为^[17]。



从高分子的构象变化和基团间相互作用观点出发,可在一定程度上对电中性两性聚合物的反聚电解质溶液行为作出解释。对于只含有一种电荷的聚电解质,分子链内的静电作用力仅为静电斥力。在水溶液中,由于这种静电排斥作用,使分子主链伸展,有着较大的流体力学体积,故粘度大;而在盐溶液中,由于盐离子的存在减弱了分子基团间沿分子主链的排斥作用,使分子主链卷曲,流体力学体积减小,粘度明显

下降,从而呈现出一般聚电解质行为。而对于含有大量净电荷的两性聚合物而言,其静电相互作用既可为排斥力,也可为吸引力,取决于分子链上正负电荷的相对数目,其溶液行为与阳离子或阴离子聚电解质相似^[2]。

然而对于净电荷为零的电中性两性聚合物,分子链内的静电作用力则为静电引力。在水溶液中,由于这种静电吸引作用,使两性聚合物分子基团内和分子链内易于产生缩合作用,导

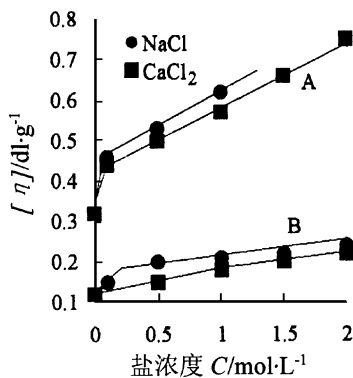


图 1 电中性两性聚合物的反聚电解质溶液行为 (25°C)

A 为 Poly(V), $M_w = 8.2 \times 10^4$,

B 为 Poly(XI), $M_w = 1.05 \times 10^6$

致其分子链收缩,流体力学尺寸减少,分子构象较为紧密;而在盐溶液中,由于分子基团内和分子链内缔合被小分子盐屏蔽、破坏,使高分子-溶剂相互作用能力增强,分子构象逐渐变得舒展,从而表现出明显的反聚电解质溶液特性。图 2 所示的聚磺酸甜菜碱在水和 NaCl 盐溶液中的形态变化大致描述了这一过程^[21]。

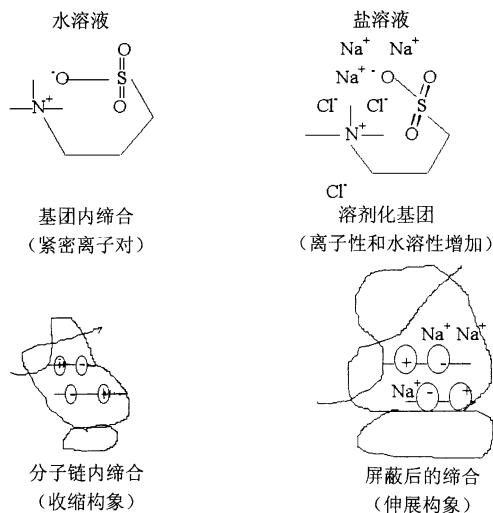


图 2 聚磺酸甜菜碱在水和 NaCl 溶液中的形态变化

3 应用

3.1 在油田开采中的应用

作为一类新型的油田用高分子材料,具有反聚电解质溶液行为的两性聚合物在油田开采中有着独到的应用和很好的发展前景。Peiffer 等的专利报告表明^[5,22],分子链上含有相等数目正负离子基团的两性聚合物不仅是一种尤其适合于高矿化度、高温条件下水基泥浆增稠的新型钻井液增粘剂,而且还是一种综合性能优于羟乙基纤维素、丙烯酰胺与丙烯酸共聚物等常用剂种的高性能固井水泥外加剂。此外 Salazar^[1]、Monroy Soto^[17]等研究指出,具有反聚电解质效应的两性聚合物还是一种用于高温、高盐油藏的新一代聚合物驱油剂。

3.2 在水质处理中的应用

近年来,随着化学工业的飞速发展和生活污染的不断加剧,水资源问题的重要性和水处理的必要性正日益突出,迫切需要开发和应用高性能特别是能在高离子强度环境中发挥功效的高分子水处理剂。含正负电荷基团相等的两性聚合物,因其具有一般高分子水处理剂所不具备的反聚电解质溶液行为,目前在这方面的应用研究已引起人们的广泛兴趣并取得了一定成效^[23]。

3.3 在吸水材料中的应用

离子型吸水剂的吸水性能和保水性能使它在人类日常生活和国民经济中显得越来越重要。然而在无机盐类溶液中,由于盐离子的影响,其性能明显下降。有研究表明,一般离子型吸水剂在生理食盐水中的吸水能力通常仅是非离子水中吸水能力的 10% 左右。因此,如何改善其耐盐性是一个令人关注的问题。在这方面,Salamone 等^[12]针对电中性两性聚合物进行的探索研究则为耐盐型超强吸水剂的研制和应用提供了有益的启示。

3.4 在湍流减阻中的应用

高分子减阻剂对于工业、交通、国防和市政工程(如消防、排放污水等)具有诱人的实用价值。这是因为加入极少量的高分子减阻剂(相当于流体量的 10^{-7}),就可使管中湍流流动阻力降低 50%、甚至 80% 以上。对不同结构与组成

的聚丙烯酰胺类共聚物进行研究,发现最有效的减阻剂则是含正负电荷相等的、具有明显反聚电解质溶液特性的两性聚合物^[20]。

此外,具有反聚电解质溶液行为的两性聚合物在纺织、医药、保护胶体等方面也有着极其重要和广阔的应用前景^[24~26]。

4 参考文献

- 1 Salazar L C, et al. In: Shalaby S W et al ed. Water-Soluble Polymers: Synthesis, Solution Properties and Applications. Washington D C, 1991: 119~129
- 2 Bekturov E A, et al. J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys, 1990, C30(2): 233~303
- 3 McCormick C L, et al. Macromolecules, 1988, 21(3): 686~693
- 4 McCormick C L, et al. Macromolecules, 1988, 21(3): 694~699
- 5 Peiffer D G, et al. US, 4,637,882, 1987
- 6 Salamone J C, et al. J Polym Sci-Polym Lett Ed, 1977, 15: 487

- 7 Salamone J C, et al. J Polym Sci-Polym Chem Ed, 1977, 15: 487
- 8 Salamone J C, et al. Polymer, 1982, 23: 843
- 9 Salamone J C, et al. J Macromol Sci-Chem, 1979, A13: 665
- 10 Salamone J C, et al. Polymer, 1978, 79: 1157
- 11 Salamone J C, et al. J Macromol Sci-Chem, 1985, A22(5-7): 653~664
- 12 Salamone J C, et al. Polymer, 1985, 26: 1234~1238
- 13 Wielema T A, et al. Eur Polym J, 1987, 23: 947
- 14 Schulz D N, et al. Polymer, 1986, 27: 1734
- 15 Liaw D J, et al. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 999
- 16 Galin D J, et al. Polymer, 1987, 28: 1937
- 17 Monroy Soto, et al. Polymer, 1984, 25: 121, 254
- 18 Lee W F, et al. Polymer, 1994, 35: 2210
- 19 Lee W F, et al. Polymer, 1995, 36: 357
- 20 Mumick P S, et al. Macromolecules, 1994, 27: 323~331
- 21 Lee W F, et al. Polymer, 1996, 37: 4389~4395
- 22 Peiffer D G, et al. US, 4,626,285, 1986
- 23 Bolto B A. Prog Polym Sci, 1995, 20: 1012~1016
- 24 Pohm and Hass Co. Br Patent, 1,077,772, 1967
- 25 Szita J, et al. US, 3,478,001, 1969
- 26 Mizuguchi R, et al. US, 4,215,028, 1980

Zwitterionic polymers With Antipolyelectrolyte Behavior in Solution

Zhang Liming

(Institute of Polymer Science, Zhongshan Univeristy, Guangzhou, 510275)

Summary The zwitterionic polymers, which contain both an equivalent amount of positive and negative ion groups along the macromolecular backbone, have unique antipolyelectrolyte behavior in solution and wide development prospect. This paper reviews their syntheses, specific property in solution and application.

Key words Zwitterionic polymer, Solution property, Antipolyelectrolyte behavior, Synthesis, Application.