

水溶性聚合物的制备、性质及进展

水溶性聚合物又称水溶性树脂或水溶性高分子,是一种亲水性的高分子材料,在水中能溶解或溶胀而形成溶液和分散液。水溶性聚合物被作为一类物质研究至今仅30多年历史,它具有特殊的亲水性能。这是因为其分子中含有亲水基团,最常见的亲水基团是羧基、羟基、酰胺基、胺基、醚基等。由于它的分子量可以控制,高到数千万,低到几百,其亲水基团的强弱和数量可以按要求加以调节。而其亲水基团等活性官能团还可以进行再反应,生成具有新官能团的化合物,这类聚合物均含有亲水基与疏水基组份,所以具有两性性质。可用作增稠剂、胶凝剂、稳定剂、絮凝剂、涂料、粘合剂、乳化剂等。广泛应用于造纸、水净化、国防、石油、采矿、冶金、化纤、纺织、印染、食品、化工、农业、医药等行业及部门[1~2]。

这类聚合物总体上又可细分为水溶性聚合物、水溶性功能聚合物、水溶性聚合物树脂和高聚物水凝胶、智能性高聚物水凝胶。按照目前世界两类聚合物的技术开发以及消费状况看,仍以丙烯酰胺及其衍生物的均聚物和共聚物,丙烯酸及其衍生物的均聚物和共聚物以及磺化苯乙烯类为主的多元共聚物为主导市场。本文就水溶性聚合物的制备、性质及其进展做简单概述。

1. 水溶性聚合物的分类

水溶性高分子化合物可以分为四大类:有机天然水溶性高分子化合物,有机半合成水溶性高分子化合物、有机合成水溶性高分子化合物和无机水溶性高分子化合物。

1.1 有机天然水溶性高分子化合物

有机天然水溶性高分子化合物以植物或动物为原料,通过物理过程或物理化学的方法提取而得。这类产品最常见的有淀粉类、海藻类、植物胶类、动物胶类、微生物胶等五种。

1.2 有机半合成水溶性高分子化合物

有机半合成水溶性高分子化合物由天然物质经化学改性而得。常见的品种有改性纤维素类和改性淀粉类。

1.3 有机合成水溶性高分子化合物

有机合成水溶性高分子化合物由化学方法合成而得,分为加聚类和缩聚类两种。

1.4 无机水溶性高分子化合物

无机水溶性高分子化合物包括天然和合成聚合物,这类化合物实质上是一类无机胶体,在水中能形成胶态分散液,主要用做增稠剂、悬浮剂、胶凝剂和乳液稳定剂。品种主要包括:硅酸镁铝、硅酸镁锂、硅酸镁钠、膨润土和改性膨润土、水辉石和改性水辉石等。

2. 水溶性聚合物的制备方法

通常说来,一般聚合物的制备方法也适用于水溶性聚合物的制备,但水溶性聚合物的制备也有其特殊性,水溶性聚合物制备主要以自由基方式进行均聚、共聚或接枝等获得。聚合方法按介质分类主要有水溶液聚合,有机溶剂聚合,常规乳液聚合,悬浮聚合以及80年代以来研究尤其活跃的反相微乳液聚合、反相悬浮聚合、接枝共聚、互穿/半互穿聚合物网络技术,大分子组合化学。引发方式主要有化学引发中的氧化-还原引发和非氧化-还原引发、辐射引发、光化学引发等单元型或多元复合型引发方式[5]。现将其按反应方式概括如下。

2.1 单体聚合法

通过单体均聚反应合成水溶性聚合物,如聚丙烯酰胺、聚丙烯、聚甲基丙烯酸等。该类聚合反应选用水溶性引发剂,通过共聚引入亲水性单体使聚合物具有水溶性,如丙烯酰胺于2-丙烯酰胺基十六烷磺酸铵的无规共聚物[6]和聚苯乙烯与聚丙烯酰胺的嵌段共聚物[7]。

2.2 缩聚与共缩聚

将单体采用共缩聚的方法合成水溶性高聚物。如甲醛、尿素和苯酚共缩聚,同时发生磺甲基化反应,分子链引入亲水基团。

2.3 大分子反应法

大分子通过自身的基团反应,引入水化基团。这类例子较多,如聚乙烯醇、聚乙烯基胺的合成,聚苯乙烯的磺化等。文献[8]介绍了以乙烯基吡啶和环丁磺酸醋制备一种重要用途的高分子胺内酯型水溶性电解质。

2.4天然高聚物改性

许多天然高聚物通过改性后溶于水。纤维素与淀粉通过酯化与醚化等可形成易溶于水的衍生物, 如以纤维素与 ClCH_2COOH 反应合成CMC[9]。

2.5接枝法引入水化基团

淀粉与纤维素接枝丙烯腈, 再通过丙烯腈组份的水解, 可制备含羧基的水溶性树脂。如杨淑英[10]、王芳盛[11]等对此做了深入研究。

2.6加缩聚法

主链含带正电荷氮原子铵盐TCNQ类阳离子聚电解质就是此法合成[12]

3. 水溶性聚合物的性质

简要介绍合成水溶性聚合物及半合成纤维素类水溶性聚合物的性质如下:

3.1合成水溶性聚合物

3.1.1聚乙烯亚胺(PEI)

PEI是由乙烯亚胺聚合而得到的水溶性聚合物, 并非是完全线型结构, 而是带有含伯胺、仲胺、叔胺分支结构的高分子。因其带有活性阳离子而富有反应性, 易与酸、氯氧化物、异氰酸、环氧化物和羰基化合物等反应。主要用于造纸工业, 以及粘接剂、涂料、油墨、纤维等工业。

3.1.2聚乙烯醇(PVA)

PVA是由醋酸乙烯聚合后用碱醇解所制得的产品, 有完全醇解品和部分醇解品。它的特性在于水溶性(根据品种不同而多少有些差别), 这是由于分子链上含有大量侧基-羟基。它稍溶于酸、碱, 不溶于有机溶剂, 而具有耐溶剂性的特点。PVA作为水溶性聚合物是用作合成纤维维尼纶的原料, 并逐渐扩大至纤维用糊剂、纸加工剂、粘接剂、膜用等。在实验室可用作聚合反应的分散剂。

3.1.3聚氧乙烯(PEO)

PEO是由环氧乙烷开环聚合而成的线型有规则的螺旋结构, 其性质与蜡状的聚乙二醇很不相同, 可以认为是新的高分子。聚氧乙烯为白色粉末或颗粒, 分子量由几十万至数百万。它全溶于水, 溶于多数有机溶剂, 乳化分散性优良。尤其PEO不但是水溶性而且还具热塑性, 是其他树脂所不具备的一种独特的共聚物。利用它的特性可应用在广泛的领域中, 主要用于造纸、纤维工业, 以及土建、建材、陶瓷、粘接剂、涂料、水溶性膜、凝聚剂等方面, 也可作为聚合物的稳定剂。

3.1.4聚乙烯吡咯烷酮(PVP)

PVP为白色粉末, 是一种非离子型合成水溶性高分子化合物, 既溶于水, 又溶于大部分有机溶剂。可溶于水及几乎所有的有机溶剂, 硬而透明, 可形成有光泽的涂膜, 是优良的粘合剂、稳定剂、保护胶体; 它对多种毒物与刺激物能促使无毒化, 及水溶液系粘度的改善有相当好的效果; 它也可使丹宁和多羧酸沉淀。PVP主要用于粘结剂、涂料、油墨、化妆品、医药等领域。

3.2半合成纤维素类水溶性聚合物

4.2.1羧甲基纤维素(CMC)

CMC为以木材浆料为主要原料的纤维素衍生物水溶性聚合物, 具有优良的增粘性、分散性、乳化稳定性、保护胶体性。制造方法有使用硫酸的水溶剂法和使用异丙醇为溶剂的溶剂法。CMC主要用于纤维、医药、化妆品、土木钻孔, 以及食品、建材、造纸、洗涤剂等方面。

3.2.2甲基纤维素(MC)

MC是一种分子中含27%~32%甲氧基($-\text{OCH}_3$)的水溶性纤维素醚, 溶于冷水中成为粘稠液体, 在热水中不溶而胶化; 对酸碱具有强亲水性; 优良的耐菌性和耐氧性; 它溶于有机溶剂。MC以天然纤维素为原料, 经氢氧化钠处理后, 与氯甲烷、环氧丙烷、环氧乙烷等醚化剂反应而制得的。MC应用范围广, 可用于涂料、建材、土木、医药、化妆品、化工、纤维、食品、热敏记录纸等方面,

3.2.3羟乙基纤维素(HEC)

HEC为白色或淡黄色粉末, 可溶于冷水或温水, 水溶液有优良的耐酸、碱性、温度稳定性、耐药品性等。具有增稠、粘接、乳化分散、保水、保护胶体等作用, 与PVA、MC有相同的性能。HEC主要用于涂料工业, 以及化妆品、洗涤剂、建材、造纸、油墨等领域。

3.2.4羟丙基纤维素(HPC)

HPC是将纤维素经氢氧化钠处理成碱纤维素后, 再与环氧丙烷反应制得的, 是无味无臭的白色(或带黄色)

的粉末(或颗粒).它溶于温度在38C以下的水, 而不溶于高于45C的水;溶于几乎所有的极性溶剂;为热塑性材料, 可采用注模成型、挤出成型;具有热密封性;涂层、膜在高温下也不会粘着。HPC大部分用于医药品, 工业上作为氯乙烯悬浮聚合分散剂与PVA并用。

4.水溶性聚合物研究进展

随着高分子化学的发展, 最近开发了许多新的聚合物, 尤其是出现了不少新的合成水溶性聚合物。水溶性高分子化合物所具有的亲水性和其它许多宝贵的性能如粘合性、成膜性、润滑性、成胶性、螯合性、分散性、絮凝性、减磨性、增稠性、流变性、加溶、增泡稳泡、浊点升高、保湿、营养等, 正得到愈来愈广泛的应用。同时它的应用范围不断地扩大, 已从原用于食品、粘接剂、涂料、凝聚剂、胶片、土木建筑、造纸、染色、词料等方面, 向化妆品、药品、油墨、颜料、电子等高附加价值的精细聚合物领域扩展。

参考文献

- 1 熊仕奴、刘启阳, 现代化工, 1992, 2, 21~24
- 2 汪晓沪、倪道祥, 化工装备技术, 1993, 3, 45~47
- 3 金山油化纤 1996, 1, 71~72
- 4 尹向春 广东化工, 1996, 2, 14~18
- 5 周效全 钻采工艺 2002, 3, 73~76
- 6 尚振平、方天如, 功能高分子学报, 1993, 6 (1), 70
- 7 方天如、徐正炎、徐素贤, 应用化学, 1993, 10(10), 16
- 8 R.binowitz, J Polym Sci, Part A-1, 1964, 2, 1233
- 9 A.B.Savage, Encyclopedia Polym Sci and Tech, 1965, 3, 520
- 10 杨淑英、张震亚, 化学世界, 1990, 31(5), 213
- 11 王芳盛、方守立, 精细石油化工, 1988, 1, 42
- 12 Schulz.R.C.MakromolChem.MacromolSymP, 1989, 26, 21

-