

含磺酸甜菜碱两性离子共聚物 P(AM-co-VPPS)的 合成及盐溶液性质*

桂张良 安全福 曾俊焄 徐 红 钱锦文**

(教育部高分子合成与功能构造重点实验室 浙江大学高分子系 杭州 310027)

摘 要 4-乙烯基吡啶(4-VP)与1,3-丙烷磺内酯在80℃下反应20 h,合成了4-乙烯基-1-(3-磺丙基)吡啶内盐(4-VPPS)并在水溶液中与丙烯酰胺(AM)单体进行自由基共聚,获得了同时含正负离子基团的磺酸甜菜碱两性离子共聚物 P((AM-co-VPPS));采用红外光谱和¹H-NMR对共聚物结构和组成进行了表征,进而考察了单体组成、引发剂用量、单体总浓度及反应温度对两性离子共聚物特性黏数的影响.通过考察单体投料比与共聚物组成的关系,利用Finemann-Ross和Kelen-Tudos方法,获得AM和4-VPPS单体对的竞聚率分别为2.01、8.71和1.99、8.44.共聚物溶液性质研究结果表明,P(AM-co-VPPS)在含NaCl和CaCl₂的水溶液中的特性黏数都比纯水的大,表现出明显的反聚电解质行为.特性黏数增加的程度随共聚物中4-VPPS单元的含量和水中盐浓度增加而增大;当共聚物中4-VPPS摩尔含量为10.2%时,其在1 mol/L NaCl、2 mol/L NaCl和2 mol/L CaCl₂水溶液中特性黏数与在纯水中相比,分别增加47.3%、56.7%和56.8%.

关键词 两性离子共聚物, 4-乙烯基吡啶丙基磺基甜菜碱, 竞聚率, 增黏性

三次驱油的目的是进一步提高原油的采收率,其中聚合物驱通过改善油相/水相的流度比,降低水相的渗透率,扩大驱替的波及体积,在提高原油采收率方面发挥了巨大作用.聚丙烯酰胺(PAM)和部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)作为最常用的聚合物驱油剂,已在我国得到广泛的应用,但在实际使用中还存在诸多问题.如高分子量PAM在水中溶解困难且易发生剪切降解;对HPAM而言,其抗盐性较差,尤其当油层中含有较多高价金属离子时,易发生相分离,致使水溶液的黏度及驱油效果大幅度降低,这些缺点限制了此类聚合物的进一步应用^[1,2].因此,制备具有耐温和抗盐性能的丙烯酸胺类聚合物驱油剂是该领域的研究热点.

两性离子聚合物(polyzwitterions)是指高分子链上同时含有正负电荷基团的聚合物^[3-5].两性离子聚合物在盐水中,由于小分子电解质对聚合物分子内的正、负离子基团相互吸引力的削弱或屏蔽,致使聚合物分子比在纯水中更加舒展,表现出明显的反聚电解质行为.目前,两性离子聚合物在三次驱油中已有所报道,主要方法是通过AM与正负离子单体进行自由基共聚合得到^[6],如Salazar等^[7]报道的丙烯酸胺-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸-丙烯酸胺基丙基三甲基氯化铵(AM/

AMPS/APDAC);王玉峰等^[8]报道合成的丙烯酰胺-2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(AM/AMPS/DMC)三元共聚物,此三元共聚物随着NaCl溶液浓度的增加,其黏度虽下降但具有较高的保持率,可达93%以上.但是,此类两性离子共聚物中正负离子单体的比例调节困难,难以得到完全电中性的两性离子共聚物.

本文通过4-乙烯基吡啶与1,3-丙烷磺内酯进行开环反应,制备了一种反应性4-乙烯基-1-(3-磺丙基)吡啶内盐(4-VPPS)单体,并将其与丙烯酰胺进行水溶液自由基共聚,获得了一种新型的完全电中性的两性离子聚合物P(AM-co-VPPS).溶液性质研究结果表明,该共聚物具有优异的盐水增黏作用.

1 实验部分

1.1 主要试剂和仪器

丙烯酰胺(上海凌峰化学试剂有限公司),化学纯,以丙酮为溶剂二次重结晶;4-乙烯基吡啶(4-VP, Aldrich),使用前加入CaH₂减压蒸馏;1,3-丙烷磺内酯(1,3-PS, Aldrich),纯度为99%,未经进一步处理;苯(国药集团化学试剂有限公司),分

析纯,使用前加入 CaH_2 常压蒸馏 过硫酸钾(国药集团化学试剂有限公司),分析纯,以去离子水为溶剂二次重结晶 亚硫酸氢钠(国药集团化学试剂有限公司),分析纯.

德国 Bruker 公司 Vector-22 型傅立叶变换红外光谱仪,德国 Bruker 公司 AVANCE DMX500 型核磁共振仪.

1.2 4-VPSS 单体的合成

根据 Galin^[9] 等的报道,将 10.51 g (0.1 mol) 经减压蒸馏的 4-VP 加入 250 mL 的三口烧瓶中,再加入 13.43 g (0.11 mol) 1,3-PS,在 80℃ 反应 20 h,反应结束后,4-VPSS 单体以白色晶体析出,过滤后用大量丙酮反复冲洗,除去未反应原料,最后 50℃ 真空干燥后置于干燥器中备用,产物约 22.3 g,产率 93.1%. 反应方程式如图 1 所示.

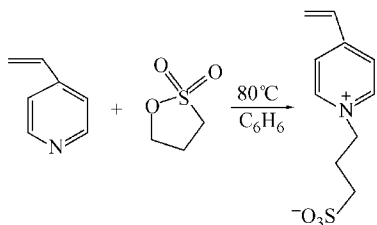


Fig. 1 A scheme of synthesis of 4-vinylpyridine propylsulfobetaine (4-VPSS)

1.3 两性离子共聚物 P(AM-co-VPSS)的合成与纯化

在自制的反应瓶中加入计量比的 AM 和 4-VPSS 的单体溶液(如,向反应瓶中加入 2.21 g AM 和 0.79 g 4-VPSS,保持其单体浓度为 24 wt%,溶剂为 0.5 mol/L NaCl),抽真空充氮气,反复多次充分除氧,密封后加入 0.0018 g 过硫酸钾和亚硫酸氢钠(质量比 2:1),在设定温度(30℃)下反应 12 h 后,聚合产物经去离子水、丙酮两次溶解、沉淀以除去未反应的单体. 纯化后的共聚物于 50℃ 下抽真空烘干至恒重,产物约为 2.34 g,产率 78.0%,置于干燥器中保存备用.

1.4 共聚物结构、组成的表征

利用压片法将 1~2 mg 共聚物样品放在玛瑙研钵中研细,加入 100~200 mg 磨细干燥的 KBr 粉末,混匀后加入压片模内,在压片机上边抽真空边加压,制成厚度约 1 mm,直径约 10 mm 的透明片剂,用傅立叶变换红外光谱仪测定了共聚物的红外光谱.

以 0.5 mol/L NaCl 的 D_2O 为溶剂配制成 5~

10 g/L P(AM-co-VPSS) 重水溶液,在 AVANCE DMX500 型核磁共振仪上获得其 $^1\text{H-NMR}$ 谱图.

1.5 共聚物盐溶液性质

准确称取一定量的共聚物于容量瓶中,以设定浓度的盐水溶液为溶剂,经室温溶解、过滤后,采用乌氏黏度计在 $(30.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下测定共聚物溶液流出时间,实验重复误差不超过 0.1 s. 按 Huggins 黏度方程 $\eta_{sp}/c = [\eta] + k_H[\eta]^2 c$,由外推法求出试样的 $[\eta]$ 和 k_H .

2 结果与讨论

2.1 共聚物的结构表征

2.1.1 红外光谱 图 2 是共聚物 P(AM-co-VPSS) 中 4-VPSS 单体单元摩尔含量为 10.2% 的红外光谱图. 由图 2 可见, 1663 cm^{-1} 、 3394 cm^{-1} 分别为 AM 链节上 $-\text{CONH}_2$ 基团中 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动和 NH_2 的伸缩振动; 1197 cm^{-1} 和 1043 cm^{-1} 为 4-VPSS 链节的特征吸收,其中 1197 cm^{-1} 为 4-VPSS 上磺酸根负离子 $-\text{SO}_3^-$ 中 $\text{S}=\text{O}$ 的伸缩振动, 1043 cm^{-1} 为 4-VPSS 上磺酸根负离子 $-\text{SO}_3^-$ 中 $\text{S}-\text{O}$ 的伸缩振动^[1]. 由于聚合产物已经经过溶解、沉淀纯化过程,产物的红外光谱中仍同时存在着两种单体链节 AM 与 4-VPSS 的特征吸收峰,故可认为所得产物为两种单体的共聚物.

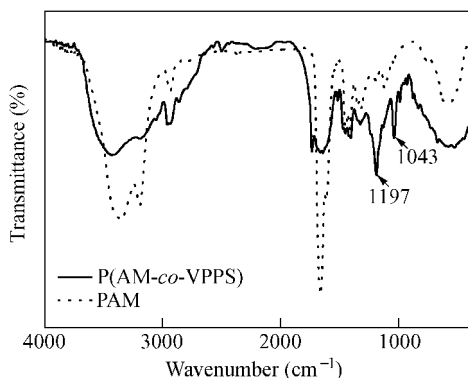


Fig. 2 FTIR spectra of P(AM-co-VPSS) and PAM

2.1.2 核磁共振 图 3 是共聚物 P(AM-co-VPSS) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图. 图中 AM 和 4-VPSS 共聚物链节单体单元中 8 种特征氢原子在 $^1\text{H-NMR}$ 谱图中的对应特征吸收峰已在图中一一标记^[9]. 通过 C、D 和 G 任意一处氢原子的特征吸收峰积分面积与 A + B 点特征吸收峰面积的比值,可以计算出 4-VPSS 在共聚物中的摩尔含量及共聚物中两种单体的相对组成. 本文在计算时采用的是 C、D

和 G 处氢原子的特征吸收峰积分面积的平均值.

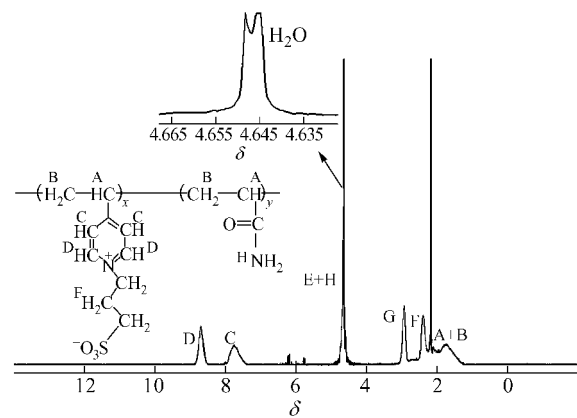


Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of P(AM-co-VPSS)

2.2 竞聚率的估算

在反应瓶中加入计量比的 AM 和 4-VPSS 单体,溶剂为 0.5 mol/L NaCl 溶液,单体总浓度为 12 wt%. 反应体系经反复多次抽真空充氮气,充分除氧后升温至 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$,密封后加入引发剂,引发剂用量为 0.06 wt% (与单体的质量比),反应一

段时间后用丙酮终止聚合,控制转化率在 30% 以下,共聚物纯化后,经 ^1H -NMR 计算共聚物中两种单体的相对组成. 4 个不同投料比所得共聚物分别标记为 P-1、P-2、P-3 和 P-4. 用 Finemann- Ross 和 Kelen-Tudos 方法^[10,11],分别计算 AM 和 4-VPSS 单体对共聚时的竞聚率 r_1 和 r_2 .

2.2.1 Finemann-Ross 法 Finemann-Ross 法又称直线截距斜率法,此法数据处理简单,应用范围广. 根据共聚物组成方程

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{[M_1]}{[M_2]} \cdot \frac{r_1 [M_1] + [M_2]}{r_2 [M_2] + [M_1]}$$

令 $f = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$, $F = \frac{[M_1]}{[M_2]}$, 计算所用数据如表 1 所示,

代入上式整理后 $F - \frac{F}{f} = \frac{F^2}{f} r_1 - r_2$, 以 $F - \frac{F}{f}$ 对 $\frac{F^2}{f}$ 作图(如图 4a 所示),则所得拟合直线的截距为 $-r_2$,斜率为 r_1 . 由图 4(a)求得, $r_1 = 2.01$, $r_2 = 8.71$.

Table 1 Parameters for reactivity ratios in AM and 4-VPSS copolymerization

Sample number	$F = [M_1]/[M_2]$	$f = \frac{d[M_1]}{d[M_2]}$	$F - F/f$	F^2/f	$X = \frac{f_1}{f_2}$	$Y = \frac{F_1}{F_2}$	$F = \frac{X^2}{Y}$	$G = X \cdot \frac{Y-1}{Y}$	$\zeta = \frac{F}{(\alpha + F)}$ ($\alpha = 12.28$)	$\eta = \frac{G}{(\alpha + F)}$ ($\alpha = 12.28$)
P-1	49.0	84.61	48.42	28.58	84.61	49.0	28.58	48.42	0.70	1.18
P-2	19.0	28.11	18.32	12.89	28.11	19.0	12.89	18.32	0.51	0.73
P-3	9.0	8.82	7.98	9.18	8.82	9.0	9.18	7.98	0.43	0.37
P-4	4.0	3.03	2.68	5.28	3.03	4.0	5.28	2.68	0.30	0.15

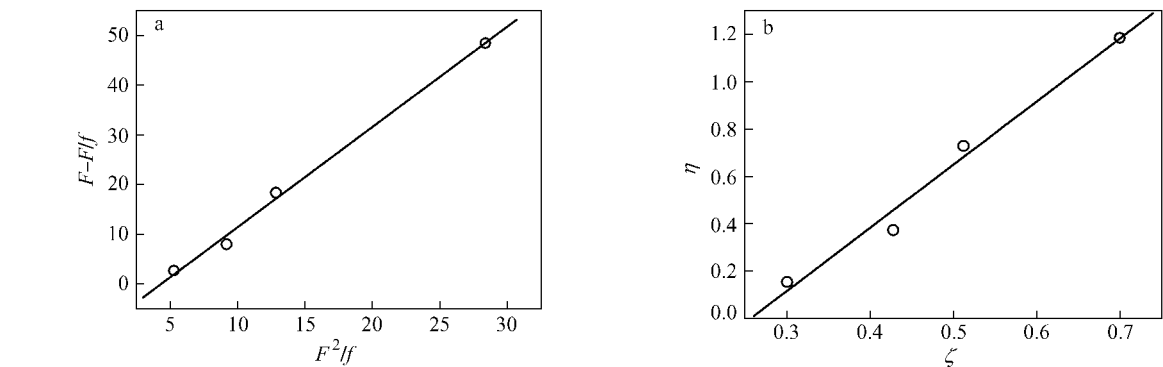


Fig. 4 Finemann-Ross plot (a) and Kelen-Tudos (b) in AM and 4-VPSS copolymerization

2.2.2 Kelen-Tudos 法 Kelen-Tudos 方法可以用于较高转化率下竞聚率的估算,其共聚方程如下:

$$\eta = \left(r_1 + \frac{r_2}{\alpha}\right) \zeta - \frac{r_2}{\alpha}$$

式中, $\alpha = \sqrt{F_{\min} \cdot F_{\max}}$, $\eta = G/(\alpha + F)$, $\zeta = F/(\alpha + F)$, $G = X(Y - 1)/Y$, $F = X^2/Y$, $X = f_1/f_2$, $Y =$

F_1/F_2 计算所用的数据如表 1 所示,以 ζ 对 η 作图,当 ζ 分别为 0, 1 时, η 所对应的值分别为 $-r_2/\alpha, r_1$. 如图 4(b)所示,由拟合直线的截距和斜率得 $r_1 = 1.99$, $r_2 = 8.44$.

由上述计算可知,两种方法所得共聚单体 (AM/4-VPSS) 的竞聚率 r_1 和 r_2 结果相近,两种链自由基均有利于加上同种单体,形成“微嵌段”共

聚物.

2.3 共聚反应的影响因素

在整个共聚反应中若反应条件不做特殊说明,则引发剂用量为 0.03 wt% (与单体的质量比)、混合单体中 4-VPPS 摩尔分数为 2%、单体总浓度 12 wt%、反应温度 30℃、反应时间为 12 h.

2.3.1 单体组成 图 5 是当引发剂用量为 0.06 wt% 时,混合单体中 4-VPPS 摩尔分数对共聚物 P(AM-co-VPPS) 特性黏数 $[\eta]$ 的影响. 由图 5 可见, $[\eta]$ 随着混合单体中 4-VPPS 摩尔分数的增加而逐渐减小. 这是因为随着混合单体中 4-VPPS 摩尔分数的增大,共聚物上 4-VPPS 链节单元也相应增大,磺酸根负离子之间的相斥作用使得聚合物大分子链更为舒展,聚合物体系的黏度增大,增长自由基和单体的扩散变得困难,链增长速率下降,链转移速率增大,链终止速率下降,导致聚合总速率下降,共聚物的分子量降低, $[\eta]$ 下降. 混合单体中 4-VPPS 摩尔分数选择为 2%, 此时可保证共聚物既有较高的分子量,同时在盐水溶液中又具有一定增黏性.

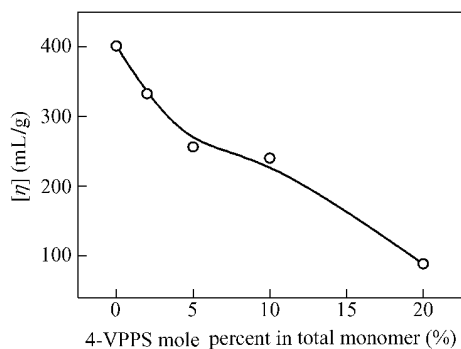


Fig. 5 Effect of 4-VPPS mole fraction in total monomer on intrinsic viscosity

2.3.2 引发剂用量 图 6 是引发剂用量对共聚物 P(AM-co-VPPS) $[\eta]$ 影响. 由图 6 可见,随着引发剂用量的增加,特性黏数随之下降,这符合一般的自由基聚合反应规律,即随着引发剂用量的增大,引发剂分解生成的自由基也相应增多,在单体浓度不变的情况下,平均每个增长自由基上的单体单元数减小,从而导致最终聚合物的分子量也减小. 故引发剂用量选择 0.03 wt%, 此时聚合物 $[\eta]$ 达最大.

2.3.3 单体总浓度 图 7 是单体总浓度对共聚物 P(AM-co-VPPS) $[\eta]$ 的影响. 从图 7 中可以看出,随单体浓度的增大, $[\eta]$ 先增大后减小,当

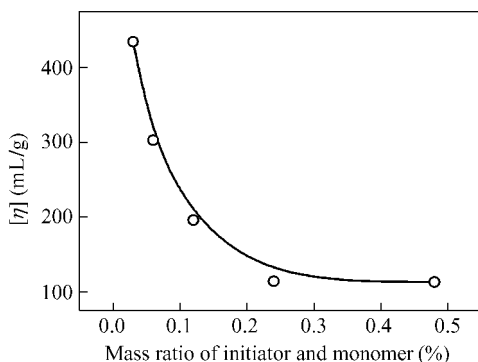


Fig. 6 Effect of amount of initiator on intrinsic viscosity

单体浓度为 30 wt% 时, $[\eta]$ 达到最大. 在水溶液自由基聚合中,聚合产物分子量随着单体浓度升高而增大. 但本反应体系中当单体浓度过高时,造成反应体系黏度过大,反应热不易及时消散,反应体系温度升高,导致引发速率加快,从而使聚合物分子量降低,且单体总浓度越高,这种作用越显著^[12]. 单体总浓度选择 30 wt%, 此时 $[\eta]$ 达最大值.

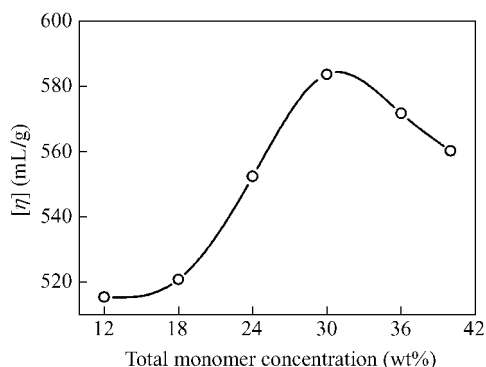


Fig. 7 Effect of total monomer concentration on intrinsic viscosity

2.3.4 反应温度 图 8 是单体总浓度为 30 wt% 时,反应温度对共聚物 P(AM-co-VPPS) $[\eta]$ 的影响. 由图 8 可见,反应温度为 20℃ 时, $[\eta]$ 达最大. 这是因为温度较低时,引发剂分解生成自由基的速率较低,导致引发剂不能有效的引发聚合;而温度过高,引发剂分解生成自由基的速率加快,在单体浓度不变的情况下,平均每个聚合物分子的分子量减小. 同时聚合温度升高,大分子活性链对单体和引发剂的链转移常数也迅速增加,也造成共聚物分子量的下降. 因此反应温度选择 20℃, 此时 $[\eta]$ 达最大.

综上,通过改变混合单体中 4-VPPS 摩尔分数、引发剂用量、单体总浓度和反应温度等反应条

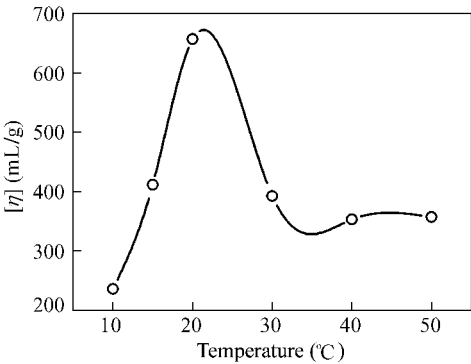


Fig. 8 Effect of reaction temperature on intrinsic viscosity

件,可以合成出两性离子共聚物 P(AM-co-VPPS),共聚物的 4-VPPS 摩尔含量和 $[\eta]$ 分别可达 24.8%

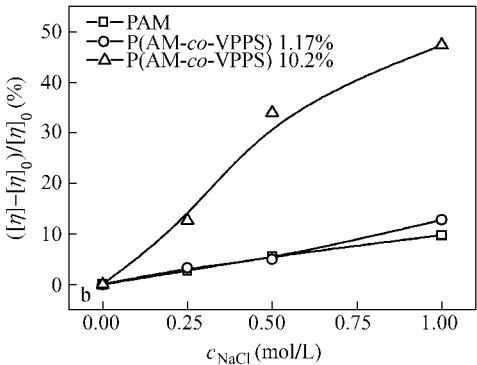
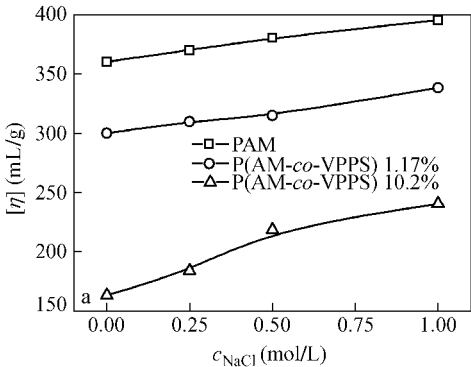


Fig. 9 Influence of concentration of NaCl on intrinsic viscosity of PAM and P(AM-co-VPPS) (a) and influence of concentration of NaCl on relative increase percentage of intrinsic viscosity for PAM and P(AM-co-VPPS) (b)

2.4.2 盐种类的影响 表 2 是不同种类的小分子盐对 P(AM-co-VPPS)-10.2% 特性黏数的影响.由表 2 可见,随着 NaCl 浓度的增大共聚物的 $[\eta]$ 迅速增大, k_H 值逐渐减小,表现出典型的反聚电解质行为.此外,当盐的正离子相同时,负离子对 $[\eta]$ 的影响顺序为 $I^- > Br^- > Cl^-$,这主要是因为负离子的水化半径越小,与高分子中正离子基团的作用越强,越有利于破坏分子内盐键而导致分子链扩张, $[\eta]$ 增大^[5,13];而当盐的负离子相同时,正离子 Li^+ , Na^+ 和 K^+ 的影响程度相近.相对于普通聚电解质在 Ca^{2+} 盐中的溶解性变差甚至沉淀, Ca^{2+} 盐对 P(AM-co-VPPS) 的溶剂化有较大的促进作用,可使 k_H 下降为 0.346. 在 2 mol/L $CaCl_2$ 水溶液中的 $[\eta]$ 较纯水中上升了 56.8%. 这对三次驱油具有重大的意义.

和 656.4 mL/g.

2.4 共聚物的盐溶液性质

2.4.1 盐浓度的影响 图 9(a) 是不同 NaCl 浓度对 PAM、P(AM-co-VPPS)-1.17% (共聚物中 4-VPPS 单体单元摩尔含量为 1.17%) 和 P(AM-co-VPPS)-10.2% 的特性黏数的影响.图 9(b) 是相应聚合物在不同浓度 NaCl 中的 $[\eta]$ 相对于纯水中的增大百分比.由图 9 可见,共聚物随着 4-VPPS 含量的增加,其 $[\eta]$ 的上升呈现急剧加速的趋势,在 P(AM-co-VPPS)-10.2% 样品中,其在 1 mol/L NaCl 中的 $[\eta]$ 已较纯水中上升达 47.3%,这种优异的盐水增黏性质,主要是因为 NaCl 的加入破坏了共聚物 P(AM-co-VPPS) 中两性离子 4-VPPS 结构单元的分子内盐键而导致链扩张^[4,5].

Table 2 Effect of anions and cations on the intrinsic viscosity of P(AM-co-VPPS)

Solvent	$[\eta]$ (mL/g)	k_H	Solvent	$[\eta]$ (mL/g)	k_H
H ₂ O	163.3	0.525	2 mol/L KCl	253.0	0.367
0.25 mol/L NaCl	184.2	0.451	2 mol/L KBr	259.4	0.356
0.5 mol/L NaCl	218.8	0.432	2 mol/L KI	275.3	0.366
1 mol/L NaCl	240.5	0.405	2 mol/L LiCl	250.6	0.359
2 mol/L NaCl	255.9	0.372	2 mol/L CaCl ₂	256.0	0.346

3 结论

通过水溶液自由基聚合可以制备 4-VPPS 单体单元摩尔含量 0 ~ 24.8%、特性黏数 88.2 ~ 656.4 mL/g 的两性离子共聚物 P(AM-co-VPPS). 当共聚物中 4-VPPS 摩尔含量为 10.2% 时,其在 1 mol/L NaCl、2 mol/L NaCl 和 2 mol/L $CaCl_2$ 水溶液中特性黏数与在纯水中相比,分别增加 47.3%、56.7% 和 56.8%. 这种具有优异的盐水增黏性质

的两性离子共聚物,有望用作三次驱油的化学驱油剂.

REFERENCES

- 1 Wu Nian(吴念), Gao Baojiao(高保娇), Xu Li(徐立), Li Yanbin(李延斌). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2004, (3) 355 ~ 359
- 2 Gui Zhangliang(桂张良), An Quanfu(安全福), Qian Jinwen(钱锦文), Zhu Huaijiang(朱怀江). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2008, (10) 947 ~ 952
- 3 Andrew B L, McCormick C L. Chem Rev, 2002, 102(11) 4177 ~ 4189
- 4 Kudaibergenov S E. Adv Polym Sci, 1999, 144 115 ~ 197
- 5 Zang Qingda(臧庆达), Li Zhuomei(李卓美). Functional Polymer(功能高分子学报), 1994, 7(1) 90 ~ 102
- 6 Peng Xiaohong(彭晓宏), Peng Xiaochun(彭晓春), Jiang Yonghua(蒋永华). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (1) 26 ~ 30
- 7 Salazar L C. Water Soluble Polymers. Washington DC: ACS, 1991. 120 ~ 129
- 8 Wang Yufeng(王玉峰), Hu Huiheng(胡惠仁), Zhang Hongjie(张红杰), Liu Guo(刘国). Speciality Petrochemicals(精细石油化工), 2006, 23(5) 36 ~ 10
- 9 Monroy V M, Galin J C. Polymer, 1984, 25 121 ~ 128
- 10 Yilmaz E, Kucukyavuz Z. Polymer, 1993, 34 145 ~ 149
- 11 Liu Lihua(刘立华), Liu Hanwen(刘汉文), Gong Zhuqing(龚竹青). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2007, (2) 183 ~ 189
- 12 Ji Hongjian(季鸿渐), Sun Zhanwei(孙占维), Zhang Wanxi(张万喜). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1994, (5) 559 ~ 563
- 13 Salamone J C, Volksen W, Olson A P, Israel S C. Polymer, 1987, 19 1157 ~ 1159

SYNTHESIS AND SALT SOLUTION PROPERTIES OF ZWITTERIONIC COPOLYMER P(AM-co-VPPS) CONTAINING SULFOBETAINE GROUPS

GUI Zhangliang, AN Quanfu, ZENG Juntao, XU Hong, QIAN Jinwen

(Key Laboratory of Macromolecule Synthesis and Functionalization, Ministry of Education; Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract A zwitterionic monomer of 4-vinylpyridine propylsulfobetaine (4-VPPS) was prepared by the ring opening reaction of 1,3-cyclopropanesultone (PS) with 4-vinylpyridine (4-VP) at 80°C for 20 h. Zwitterionic copolymers P(AM-co-VPPS) containing sulfobetaine groups were synthesized by copolymerization of acrylamide (AM) and 4-VPPS in aqueous solutions. The effects of 4-VPPS mole fraction in total monomer, the amount of initiator, total monomer concentration and reaction temperature on intrinsic viscosity of copolymers were investigated. The structure and composition of the copolymers were characterized by FTIR spectroscopy and ¹H-NMR. The reactivity ratios of r_1 (AM) and r_2 (4-VPPS) had been determined to be 2.01, 8.71 and 1.99, 8.44 according to Finemann-Ross equation and Kelen-Tudos equation, respectively. The experimental results showed that the intrinsic viscosity of copolymers reached the maximum value 656.4 mL/g when the reaction took 12 h at 20°C, with 0.03 wt% initiator concentration, 2% 4-VPPS mole fraction in total monomer and 30 wt% total monomer concentration. The experimental results from viscometry indicated that copolymers P(AM-co-VPPS) exhibited typical anti-polyelectrolyte behavior, *i. e.*, the intrinsic viscosity of the zwitterionic copolymer increased with increasing the amount of low molecular weight electrolytes added regardless of NaCl or CaCl₂. The increase of the intrinsic viscosity of copolymers P(AM-co-VPPS) in brine compared to that in the deionized water was strongly influenced by species and concentration of salts and the 4-VPPS mole fraction percentage in the copolymer P(AM-co-VPPS). As for copolymer P(AM-co-VPPS) containing 10.2 mol% 4-VPPS, the intrinsic viscosity increased by 47.3%, 56.7% and 56.8% respectively in 1 mol/L NaCl, 2 mol/L NaCl and 2 mol/L CaCl₂ compared to that in deionized water. The zwitterionic copolymers with brine induced viscosifying effect could be used in enhanced oil recovery.

Keywords Zwitterionic copolymer, 4-Vinylpyridine propylsulfobetaine, Reactivity ratios, Viscosifying effect