



专·论·与·综·述

聚乙烯醇系高分子表面活性剂

王长法 陈领花 王 凯 李允明

(浙江大学化工系, 杭州, 310027)

提要 聚乙烯醇(PVA)系高分子表面活性剂, 可用作乙烯基单体乳液均聚或共聚的乳化剂和氯乙烯(VC)悬浮聚合的分散稳定剂。本文主要介绍它的分类、性能、应用和乳化分散作用机理。

关键词 高分子表面活性剂、聚乙烯醇

一、前 言

50年代以前, 所使用的表面活性剂通常是分子量为300左右的低分子化合物。随着高分子化学工业的迅速发展, 各种具有表面活性的高分子化合物引起了人们的广泛注意。最早使用的高分子表面活性剂有淀粉、纤维素及其衍生物等天然水溶性高分子化合物。它们虽然具有一定的乳化、分散能力, 但由于这类高分子化合物具有较多的亲水性基团, 故其表面活性较低。

1951年Strauss将含有表面活性官能团的聚合物——聚1-十二烷-4-乙烯吡啶溴化物命名为聚皂, 出现了合成高分子表面活性剂。以后, 各种合成高分子表面活性剂相继开发并应用于各个领域。其中, PVA系高分子表面活性剂由于在乙烯基单体的乳液和悬浮聚合中得到了广泛应用, 因此, 在工业上是一种很有发展前途的高分子表面活性剂。

有关PVA系高分子表面活性剂的开发和应用研究, 国外在50年代已经兴起, 日本在五、六十年代就发表了许多文章, 介绍了具有表面活性PVA和改性PVA的合成方法、分子结构特点、性能和应用领域。80年代以来, 国外在这方面的研究工作相当活跃, 尤其是日本发表了许多专利。我国生产的PVA主要用于制造维纶纤维, 而在高分子表面活

性剂方面的开发和应用研究较少。

二、分 类

PVA系高分子表面活性剂种类很多, 根据其分子结构特点可分为两大类。

1. 具有嵌段分布的部分醇解型PVA

众所周知, PVA是由聚醋酸乙烯(PVAc)醇解得到的, 若控制不同的醇解条件, 便可以得到一系列性能不同的PVA。一般将PVA分为完全醇解型和部分醇解型两类。完全醇解型PVA没有表面活性^[1], 部分醇解型PVA大分子链中含有亲水性的羟基和疏水性的乙酰基, 它的表面活性与残存乙酰基含量及其在分子内的分布有关。若残存乙酰基在分子内成均一分布, 则PVA不具备表面活性^[1]。只有那种含有一定量的残存乙酰基并成嵌段分布的PVA, 才具有较高的表面活性。林



王长法 副教授。1939年生, 浙江省黄岩县人。1965年毕业于浙江大学化学系高分子合成及塑料专业, 留校任教至今。多年从事高分子物理讲授, 并参加丙烯腈水相沉淀聚合物、氨盐泥浆流和牙膏等流变特性的研究工作。1986年以来, 参加化工部国家七五攻关项目“具有表面活性聚乙烯醇”的研制工作。

部国家七五攻关项目“具有表面活性聚乙烯醇”的研制工作。

质。

2. 影响性能的因素

影响PVA系表面活性剂性能的主要因素有聚合度、残存乙酰基含量及其分布、改性物质的种类及含量。

聚合度：PVA系表面活性剂的聚合度增加，水溶性降低，聚合度与表面张力关系如图1所示。由图可见，聚合度对表面张力几乎没有影响。

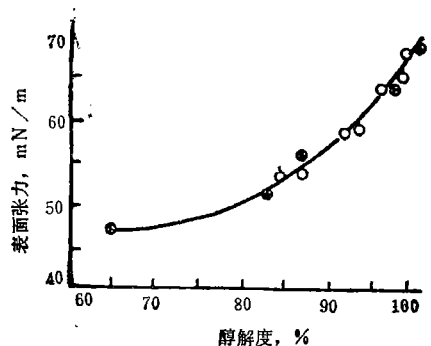


图1 PVA的醇解度与表面张力
0.05%水溶液；温度25℃

○— $\bar{P}=3510$ ○— $\bar{P}=988$ ●— $\bar{P}=1900$

乙酰基含量及其分布：林贞男等^[1]系统地研究了PVA中残存乙酰基含量及其分布对水溶液表面张力的影响。发现完全醇解型PVA表面张力随浓度变化很小，均一再乙酰化PVA水溶液浓度小时，表面张力变化较大，当浓度大于0.05%时，表面张力为一常数。部分醇解型PVA水溶液的表面张力随浓度增加而降低（如图2所示）。由图2还可以看出，部分醇解型PVA的表面张力随残存乙酰基含量增加而降低。若在PVAc醇解时添加苯，则在残存乙酰基含量相同时，表面张力降低程度随苯量增加而增加。

改性物质的种类及含量：对于改性PVA来说，除上述影响因素外，改性物质的种类和含量对水溶性和表面活性有着重要的影响。坂户直行指出^[9]，在PVA中只要引入

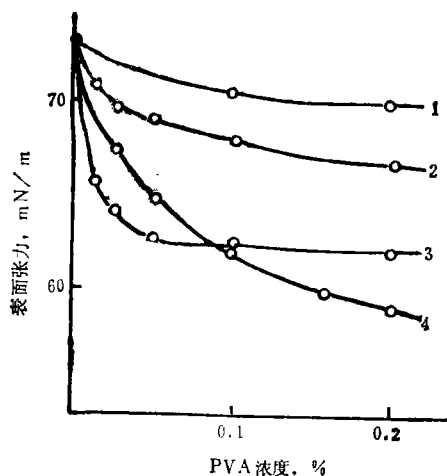


图2 PVA水溶液的表面张力
1—完全醇解型PVA；2—残存乙酰基8.43mol%；
3—再乙酰化PVA；4—残存乙酰基10.45mol%

极少量的烷基醚基（即0.01~2mol%），对表面活性就有明显的影响；若其含量低于0.01%，则效果不明显；含量大于2mol%的改性PVA就缺乏亲水性而不溶于水。

研究发现^[18]，将VAc与乙烯基不饱和多元羧酸、酐或至少有一个羧基以酸形式存在的乙烯基不饱和多元羧酸酯共聚，然后醇解得羧基改性的PVA。当含有羧基单体量在0.001~5mol%时，不但具有良好的水溶性，而且有很好的乳化分散作用，可用作乙烯基单体乳液聚合的乳化剂和悬浮聚合的分散剂。

四、应用

PVA系高分子表面活性剂主要用作乙烯基单体乳液聚合的乳化剂和悬浮聚合的分散剂。

1. 乳化剂

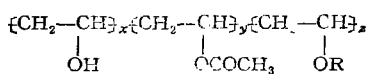
在乙烯基单体的乳液聚合中，PVA通常用作保护胶体。但由于它具有能使非水溶性色素溶解以及分散油性物质的能力，也可使乙烯基单体在PVA水溶液中聚合时能得

到稳定的聚合物粒子,故也将它称为乳化剂。

在VAc乳液聚合中,以PVA作为乳化剂时,PVA的性质不同,生成的聚合物乳液的性质将有显著变化。以完全醇解型的PVA为乳化剂,生成的PVAc乳液具有优良的粘接性、作业性和耐水性,在木材、纸和纤维等的粘合剂中占有重要地位。但由于完全醇解型PVA分子结构中乙酰基几乎全部被羟基所取代,结晶性较大,其水溶液在低温时很容易成胶冻,用这样的PVA制成的乳液防冻性很差,在冬天气温降到0℃附近时粘度显著增加而无法使用。用醇解度为88mol%的部分醇解型PVA为乳化剂,可以得到高温稳定性、冻结稳定性和低温稳定性优良的乳液,但皮膜的耐水性降低,这种乳液不能作为耐水性粘合剂使用。另外,乳液的结构粘性指数增加,使辊筒涂布作业性变差。

鉴于上述情况,自50年代起,人们研究了各种类型的改性PVA,用作VAc和其它乙烯基单体的乳液均聚或共聚乳化剂,以制备满足各种要求的乳液。下面举例说明改性PVA在VAc乳液聚合中的应用。

(1) 在VAc乳液聚合中使用下述结构的改性PVA为乳化剂,所得乳液粘度高、耐水性和透明性好,并可克服通常情况下发生的乳液薄膜遇水再乳化的缺点^[9]。



(2) 在乙烯类化合物的乳液聚合中,以平均醇解度低于85mol%、4%水溶液的浊点高于90℃羧基改性的PVA为乳化剂,与部分醇解型PVA为乳化剂的乳液聚合比较,其乳液具有以下特点:①粘度随温度变化小,尤其在低温时粘度上升更小,贮存稳定性和冷冻稳定性良好;②乳液皮膜的耐水性和透明性好;③容易制得结构粘性指数更大的乳液。

(3) 研究发现^[10],在VAc乳液聚合

中,用疏水性单体Veova和亲水性单体马来酸或甲叉丁二酸改性的具有表面活性的V-PVA为乳化剂,可得高粘度、低触变性、稳定性好的乳液。

2. 分散剂

国外VC悬浮聚合以具有表面活性的PVA或PVA与其它高分子物质的混合物为分散剂,例如以PVA与羟丙基甲基纤维素(HPMc)的混合物为分散剂。国内在VC悬浮聚合中,常以明胶、PVA、VAc-顺丁烯二酸酐共聚物的钠盐、烷基纤维素以及烷基醚与VAc共聚物的水解产物为分散剂,生产的聚氯乙烯树脂具有粒度分布不均匀、加工时有鱼眼、聚合时粘釜较严重等缺点。若采用含羧基的单体量为5mol%以下、皂化度为20~90mol%的改性PVA为分散剂,则聚合再现性好,生成的聚氯乙烯树脂粒径分布窄,粒子多孔并十分均一,增塑剂吸收性能好,脱单体容易,假比重大。

五、乳化分散作用机理

高分子表面活性剂是由亲水部分和疏水部分所组成的两亲性聚合物。在悬浮或乳液聚合体系中,能自发地吸附于体系的界面上,亲水部分伸向水相,疏水部分伸向单体油相进行定向排列,在单体液滴或聚合物粒子表面产生立体障碍,阻止它们接近而发生聚结,发挥了乳化和分散稳定作用。

若在PVA大分子链中引入少量含有羧基的亲水性单体,则所得改性PVA的水溶液显示典型的聚电解质行为^[10]。在乳液聚合中用作乳化剂时,在表面吸附、取向和亲水化的同时,赋予单体液滴或聚合物粒子电荷,助长双电层的形成,产生静电排斥作用,使单体液滴或聚合物粒子难于接近而不发生聚结,同样起到了乳化和分散稳定作用。因此,以羧基改性的PVA为乳化剂时,既提供了空间稳定作用,又提供了静电稳定作用,如图3所示。

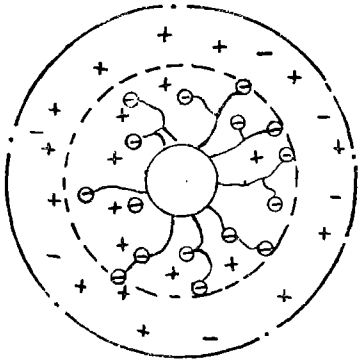


图 3 聚电解质对乳胶粒稳定作用示意图

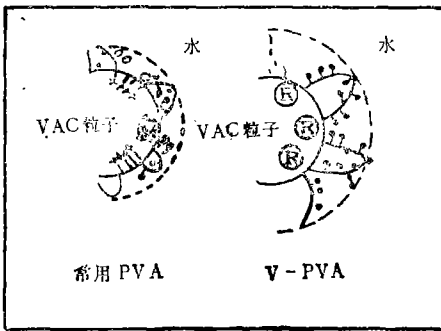


图 4 常用PVA (部分醇解型PVA) 和 V-PVA对VAC单体粒子稳定作用示意图
 x—OCOCH₃; ○—OH; ⊕—VeoVa; ●—COOH

白石诚等^[19]在研究了用大疏水性基团改性的V-PVA的稳定作用机理后指出,通常部分醇解型PVA中残存的乙酰氧基疏水性不太强,当含量较多时才能达到充分吸

附。因此,疏水基团之间距离短,吸附在乳粒上时形成环圈,产生不厚的水合层。在V-PVA中,由于疏水基的疏水性强,即使含量少,也能在乳胶粒表面紧密吸附,形成疏水基团距离长的环圈,并产生较厚的水合层,如图4所示。因此所得乳液更加稳定。

参 考 文 献

- [1] 林贞男, 高分子化学, 1964, 21, 300.
- [2] 樱田、野间央之、小西尧、石东哲男, 高分子化学, 1960, 17, 120.
- [3] 小西尧、石东哲男, 高分子化学, 1960, 17, 169.
- [4] 野间央之、西浦脩, 高分子化学, 1950, 7, 269; 1951, 8, 44.
- [5] 小西尧、石东哲男, 高分子化学, 1960, 17, 125, 249.
- [6] 山下雄也、津田铁雄、市川竜夫, 工业化学, 1958, 62, 1274.
- [7] 小西尧、石东哲男, 油化学, 1960, 9, 42.
- [8] 小西, 油化协志, 1964, 3, 20.
- [9] 特公昭, 45-18302.
- [10] 荻野圭三、大塚俊之、, 高分子论文集, 1985, 42(2), 857.
- [11] 荻野圭三、大塚俊之、石川延男, 高分子论文集, 1986, 43(6), 377.
- [12] 特公昭, 43-16293.
- [13] 油化学, 1985, 34(11), 73~78.
- [14] 林贞男, 高分子加工, 1973, 22(5), 5~15.
- [15] 小西, 高分子化学, 1964.
- [16] 林贞男, 高分子化学, 1964, 21, 304.
- [17] Toyoshina, K., *Polyvinyl Alcohol*, 1970, 36~64.
- [18] 特开昭, 57-119902.
- [19] 白石诚, 日本化学会志, 1984, (4), 616~623.

The Polymer Surfactants of Poly(Ethylene Glycol)

Wang Changfa, Chen Linghua, Wang Kai and Li Yunming
 (Department of Chemical Engineering Zhejiang University, Hangzhou)

Summary Polymer surfactants of poly(vinyl alcohol)(PVA)are used as emulsifier in vinyl monomer emulsion polymerization and dispersent in VC suspension polymerization. In this paper, its classification, properties, application, emulsion and suspension mechanism are reviewed.

Key words Polymer surfactants, Poly(vinyl alcohol)