

高分子表面活性剂的分子设计

徐 坚

(中国科学院化学研究所 高分子物理联合开放实验室, 北京, 100080)

摘要 简要讨论高分子表面活性剂的合成和表征方法, 分析了在水溶液中两亲性聚合物分子形态与表面活性的关系。单分子/多分子胶束的形成是导致聚合物表面活性变差的主要因素, 提出了高分子表面活性剂的分子设计原则, 设计了多种在分子量下将能够保持优良表面活性的高分子表面活性剂分子结构模型。

关键词 高分子表面活性剂, 单分子/多分子胶束, 表面活性

1 引言

高分子表面活性剂是一类在石油开采和涂料工业中有巨大应用前景的聚合物材料, 在仿生膜中亦有着广泛的应用。与低分子表面活性剂相比, 它的优点是溶液粘度高, 成膜性好, 其缺点是降低表面张力能力差, 表面活性伴随着分子量提高急剧下降。常用的高分子表面活性剂, 如聚乙烯醇 ($M_w = 2 \sim 8 \times 10^4$, 水解度 83.9%) 的表面张力只有 50mN/m (1.0%, 25℃)^[1]; 已工业化的聚氧化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物表面活性最佳可达 33.1mN/m (Pluronic 104, 0.1%)^[2], 但其分子量仅 8.1×10^3 。因此, 合成高分子量(粘度)、高表面活性的两亲性聚合物, 成为近年来表面活性剂的主要研究课题之一。

虽然聚合物的分子设计在 80 年代取得了较大的进展, 就高分子表面活性剂而言, 由于结构与性能的关系知之甚少, 涉及物理化学性质的大分子水溶液体系又异常复杂, 因此溶液性质的研究皆在非水体系(选择性有机溶剂)^[3]或分子量低于 1×10^4 的大分子表面活性剂水溶液体系^[4], 高分子量、表面活性优良的高分子表面活性剂品种几乎空白。伊藤浩一^[5]曾总结了高分子表面活性剂的主要合成方法, 但没有涉及大分子化学结构、分子形态与胶束行为、表面活性等一系列分子设计的关键问题。本文从表面活性的分子机理角度, 分析了聚合物的化学结构、溶液分子形态与表面活性的关

系, 试图为制备性能优良的高分子表面活性剂提供新的分子设计原则。

2 合成和表征方法

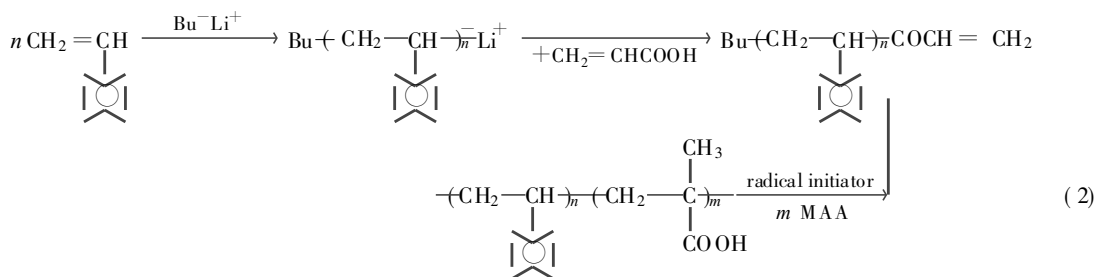
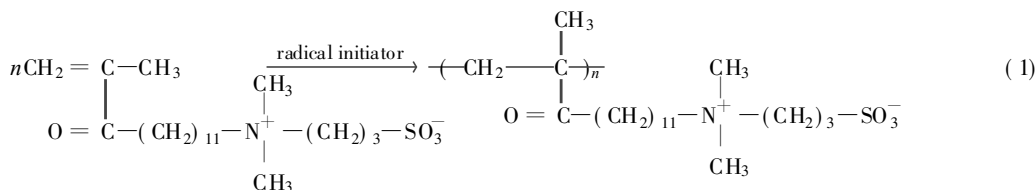
高分子表面活性剂通常由亲油组分和亲水组分所组成。亲水部分使聚合物能够溶于水体系中, 亲油部分能够覆盖在空气/水溶液表面或油/水界面上, 降低表面或界面张力。高分子表面活性剂的表面活性取决于在溶液中大分子的形态, 而分子形态又与聚合物的两亲性化学分子结构、组成比以及大分子的分子量等因素密切相关。用各种合成方法皆可制备两亲性聚合物, 但在控制其化学结构、组成和分子量方面, 仍需进行大量的研究工作。

2.1 加成聚合

在自由基或离子型引发剂存在下, 由两亲性单体均聚, 或由亲油/亲水单体共聚, 可以制得高分子表面活性剂, 该方法简便易行, 单体种类选择和组成变化范围广。例如^[6,7]:

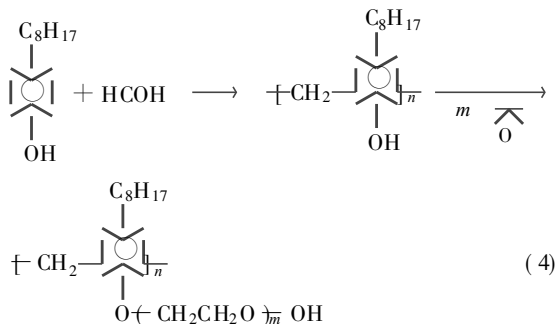
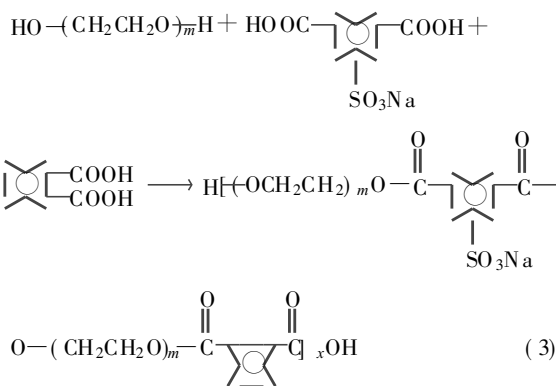


徐 坚 博士, 副研究员。1982 年毕业于成都科技大学高分子专业, 1985 年获高分子材料硕士学位。随后在北京化工学院任教, 讲师, 副室主任。1992 年师从徐僊教授攻读高分子材料博士学位, 1995 年起为中国科学院化学研究所博士后。历年主要从事高分子力化学、阳离子聚合、新型共聚物合成及表征、高分子表面活性剂结构与性能等研究工作。



2.2 缩合聚合

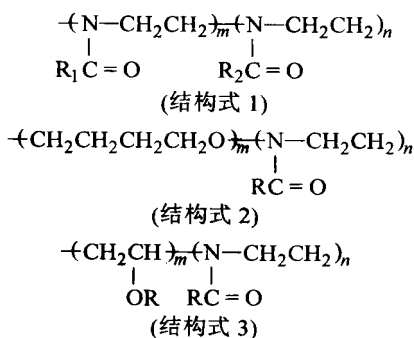
通过缩聚反应制备的聚酯、聚酰胺、烷基酚醛树脂及聚氨酯类型高分子表面活性剂,其组成和亲油亲水平衡值(HLB)易于调节,但一般分子量较低。较为典型的有^[8,9]:



2.3 开环聚合

含活泼氢化合物引发烷基环状亚胺、内脂、酰胺及环氧化合物开环聚合,得到嵌段或无规高分子表面活性剂,结构易于控制,可根据性能要求调节链段长度和分布。典型的例子是聚氧

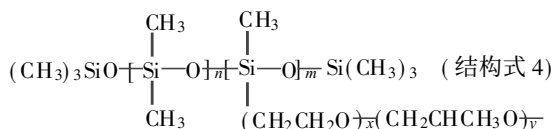
化乙烯-氧化丙烯嵌段共聚物(商品名 Pluronic, Tatanics, Tergitol 系列等)^[4]。近年来通过N-烷基环状亚胺开环反应制备多嵌段共聚物^[10,11,12]:



表面活性优良,有良好的开发前景,存在的问题是离子聚合反应条件较为苛刻,共聚物分子量仍然偏低($M_n \approx 10^3$)。

2.4 高分子的化学反应

通过有机化学反应将亲油或亲水基团引入到大分子链上,得到两亲性结构的高分子表面活性剂。如把长链烷基引入到聚乙烯醇^[13]、羧甲基纤维素^[14]、羟乙基纤维素^[15]中,或由磺化反应把SO₃基团引入亲油性的聚丁二烯或聚异戊二烯分子链上^[16],亦可通过活泼氢反应将两亲性的聚(氧化乙烯-氧化丙烯)接枝到聚硅氧烷主链上^[17]:



2.5 测试表征方法

经典的物理化学实验方法(如 Du Nony/Wilhelmy 法, 悬滴/旋滴法)仍然是测试高分子表面活性剂表面活性最可靠的手段。分子量或胶束分子量多用光散射或超速离心沉降法测定;用凝胶渗透色谱测定水溶性高分子表面活性剂的分子量及分子量分布仍然存在诸多困难^[8]。静态或动态光散射、中子或 X—射线小角散射、电子显微镜、荧光光谱、高分辨核磁共振(脉冲场梯度 NMR、宽谱带 NMR)、GPC、渗透压及粘度法可用于胶束形态的研究,对于存在氢键或静电相互作用的水溶液体系,大多数表征方法受到限制,往往需要多种手段进行相互验证,才能得到正确的研究结果。

3 高分子表面活性剂的分子形态

在水溶液体系中,水分子之间通过氢键形成一定的结构,当高分子表面活性剂溶于水后,水分子之间的氢键结构发生重新排列,在共聚物中疏水链段的周围存在特殊的水分子结构(冰山结构,iceberg structure)^[19]。如果碳氢链段全部或部分逃离水形成脱水或半脱水状态,则冰山结构被破坏,体系从比较有序变成较为无序,这一过程中体系的熵增加($\Delta S > 0$, 尽管疏水基团的熵可能有所减少),同时大分子链段间相互作用代替了链段与水分子之间的相互作用,该过程总的 Gibbs 自由能 ΔG 为负值,即两亲性大分子溶于水时,存在着疏水基团以某种方式破坏水的冰山结构,逃离水介质的热力学趋势。

如图 1 所示,聚合物分子中的疏水组分脱离水介质的方式有两种,一是在溶液的表(界)面上吸附,形成椭球状态或长棒状,减少疏水基团与水分子的接触程度;二是在溶液内部疏水基团相互靠拢,缔合形成以高分子中疏水链段为脱水内核、亲水长链与水接触的极性外壳,即

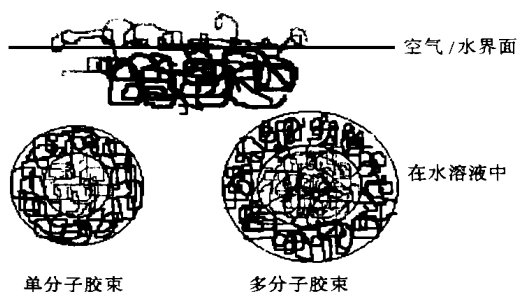


图 1 两亲性聚合物在水溶液中的分子形态

大分子胶束^[20]。前一种方式能够降低溶液表(界)面张力,后一种具有增溶有机物的效应,对降低表面张力贡献则很小。对于分子量 $10^5 \sim 10^7$ 的两亲性聚合物,由于分子链极长,单个分子链即能够卷曲成线团,疏水链段缔合形成脱水状态(单分子胶束),或者大分子间相互缠结,缔合成多分子胶束,从而减少丧失向表(界)面迁移、降低表面张力的能力。显然,高分子表面活性剂的表面活性主要取决于在溶液中大分子构象或形态,而大分子的构象又依赖于其化学结构(嵌段、接枝、无规)和组成等因素。假如大分子链在水中较为伸展,难以形成胶束,大分子能够向表面迁移排列,呈现较高的表面活性,若大分子链呈卷曲线团,就容易生成分子胶束驻留于水中而失去表面活性。

高分子表面活性剂为非离子型时,可在稀溶液中以密集缔合生成胶束,这一过程的热力学函数为^[19]:

$$\Delta G^0 = RT \ln[CMC]$$

$$\Delta H^0 = -RT^2 \{ \partial \ln[CMC] / \partial T \}$$

$$\Delta S^0 = -RT \{ \ln[CMC] + \partial \ln[CMC] / \partial T \}$$

式中 CMC——临界胶束浓度;

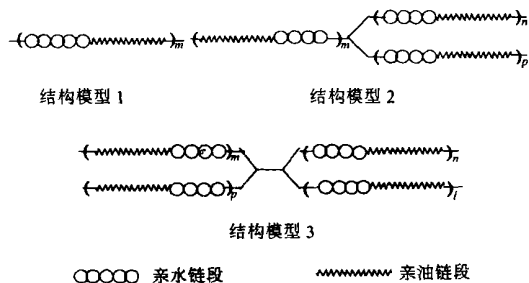
T ——温度;

R ——摩尔气体常数。

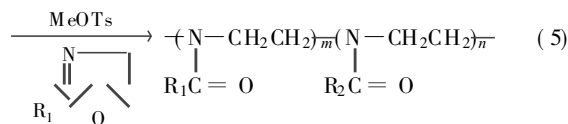
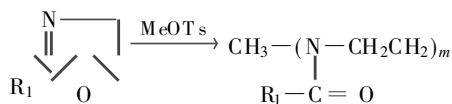
由于 $0 < CMC \leq 1$, 故 $\Delta G < 0$ 。胶束中分子缔合数的一般规律为^[8]: 链段越短,缔合数越小;缔合数随大分子的分子量增大;溶解性增加,有利于胶束的解缔合。

从大分子构象与表面活性的关系,常见的两嵌段或三嵌段共聚物,亲水、亲油链段皆位于共聚物的主链上,随分子量增加,大分子链易于卷曲,形成单分子胶束或多分子胶束,从而失去表面活性,这一点已为众多研究结果所证实^[3]。欲合成在分子量下、具有高表面活性的水溶性聚合物,在大分子结构设计上应满足:(a)控制聚合物结构和组成,阻碍单(多)分子胶束形成,大分子链在界面上的吸附自由能 ΔG 小于或等于形成大分子胶束的生成自由能;(b)在界面上吸附的大分子链有较大的侧向吸引力,形成牢固的吸附层。其中,以下几种大分子结构类型的共聚物可有较高的表面活性。

(1) 多嵌段型 疏水链段分布于水溶性大分子主链上,适当的疏水/亲水链段序列长度将有效地防止疏水链段的自身缔合(单分子胶束)或分子间缔合(多分子胶束):

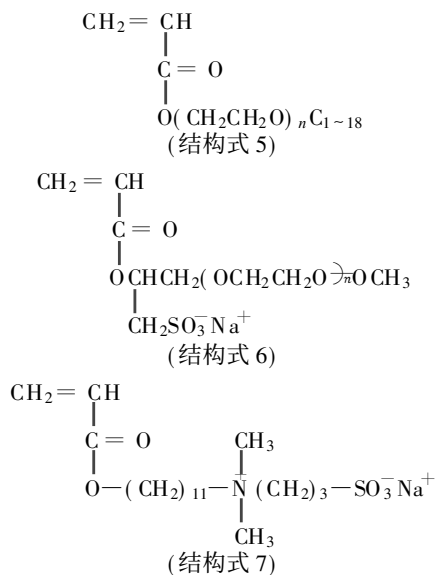


例如,聚氧化乙烯-氧化丙烯多嵌段共聚物(商品名 Pluronic)^[2]、聚乙烯亚胺嵌段共聚物^[10]、聚乙基醚-羟(氢)基乙基醚共聚物^[21]表面张力大多在 22~35mN/m。其中,通过阳离子开环聚合制备的聚乙烯亚胺共聚物拥有两亲性主链^[2]($-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$),不同于乙基醚共聚物的疏水性主链($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$),主链不参与疏水缔合,是一种制备高表面活性共聚物的优选结构:

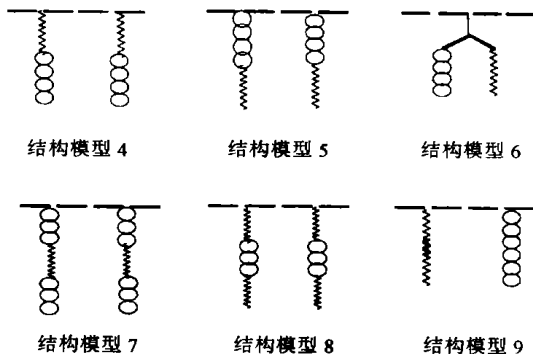


目前,其分子量仍在 $10^2 \sim 10^3$,提高分子量($M_n > 10^4$)后能否保持高表面活性,有待进一步的研究。此外,离子型聚合反应条件较为苛刻,亦是其不足之一。

(2) 支链型 含有长链烷基和离子基团的两性单体、或含亲水/亲油性链段的两亲性表面活性大单体合成的接枝共聚物,具有制备容易、品种多样等优点。文献^[6,24]讨论了多种两性或两亲性单体,如:



由两性及两亲性单体均聚、或与其它单体共聚得到的高分子表面活性剂,依据疏水/亲水基团(链段)在大分子链上不同的相对位置,呈现不同的支链化学结构:



实践方面的双重意义。

5 参考文献

- 1 潘祖仁主编. 高分子化学. 北京: 化学工业出版社, 1986, 245 ~ 247
- 2 复旦大学高分子系高分子教研室编著. 高分子化学. 上

海: 复旦大学出版社, 1995, 74 ~ 77

- 3 Odian G. Principles of Polymerization, 2nd Ed, Wiley, New York, 1981
- 4 李弘, 黄文强, 顾忠伟等译. 聚合反应原理. 北京: 科学出版社, 1987, 81 ~ 82

The Effect of the Amount of Monofunctional Compounds on the Gel Point of Three-dimensional Polycondensation

Guo Lin

(Dept of Appl Chem Qingdao Univ, Qingdao, 266071)

Summary The effect of the amount of monofunctional compounds on the gel point of three-dimensional polycondensation is discussed in this paper. Based on the introduction of a new parameter called fractions of the functional groups provided by monofunctional compounds, a new equation for calculating the gel point of three-dimensional polycondensation system containing monofunctional compounds is given. Its application is also discussed.

Key words Monofunctional compounds, Three-dimensional polycondensation, Gel point

(上接第 94 页)

- 14 曹亚. [学位论文]. 成都: 成都科技大学, 1995
- 15 Landoll L M. J Polym Sci, 1982, A20, 443 ~ 445
- 16 Ogino K Onoe Y, Abe M. Langmuir, 1990, 6, 1330
- 17 Schaefer D. Tenside, 1990, 27(3): 154 ~ 158
- 18 韩冬. [学位论文]. 中国科学院化学研究所, 1995, 8 ~ 12, 41
- 19 赵国玺. 表面活性剂物理化学, 北京: 北京大学出版社, 1984, 130 ~ 330
- 20 Mark H F, Ed. Encyclopedia of Polymer Sci and Eng, Vol 2,

John Wiley and Sons, New York, 1985, 364

- 21 Minoda M, Sawamoto M, Higashimura T. Macromolecules, 1992, 25: 2796
- 22 Xu J, Shi L H, Ye M L. J Polym Sci Phys Ed, 1997, in press
- 23 徐坚, 徐僖. 新型高分子表面活性剂制备和性能, 中国专利申请号 95113082x
- 24 Velichkova R S and Christova D. Prog Polym Sci, 1995, 20: 819 ~ 887

Molecular Design of Polymer Surfactants

Xu Jian

(polymer physics Laboratory, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Summary Approaches for preparation and characterization of the polymer surfactants are briefly described. The relationship between surface activity and conformation of polymer surfactant in aqueous solution is emphatically discussed. It is thought that the formation of mono-/multi-molecular micelle for polymer surfactant will loss its surface activity in aqueous solution. The design principles of polymer surfactant are suggested. Several struture models of polymer surfactant with both high molecular weight and high surface activity are designed.

Key words Polymer surfactant, Mono-/multi-molecular micelle, Surface activity