

纤维素类高分子表面活性剂^{*}

张黎明

(中山大学高分子研究所, 广州, 510275)

提要 纤维素类高分子表面活性剂因其具有原料丰富、可生物降解、使用安全性好等一般合成高分子表面活性剂所难以具备的优点, 目前正引起人们的广泛关注。本文综述了近 20 年来其主要研究进展, 内容涉及含长链烷基、含碳氟基团和含双亲链段 3 类纤维素类表面活性剂。

关键词 水溶性纤维素衍生物, 高分子表面活性剂, 增粘性、表面活性

前言

将水溶性纤维素衍生物开发用作高分子表面活性剂, 是近 20 年来高分子表面活性剂的一个十分重要的研究和发展方向。与一般合成高分子表面活性剂相比, 纤维素类高分子表面活性剂不仅可在一定条件下显示出与之相当的增稠、分散、乳化、增溶、成膜、保护胶体等性能, 而且还普遍具有其难以具备的可生物降解性、使用安全性和丰富的原材料^[1~3]。然而, 一般的水溶性纤维素衍生物如常见的羧甲基纤维素(CMC)、聚阴离子纤维素(PAC)、甲基纤维素(MC)、羟乙基纤维素(HEC)、羟丙基纤维素(HPC)和羟丙基羧甲基纤维素(HPCMC)等, 由于通常其分子量较高(M_w 一般在 $10^4 \sim 10^6$ 数量级)且其大分子链中缺少与亲水基团相匹配的疏水性基团, 致使其表面活性难以提高^[3~6]。因此, 致力改善水溶性纤维素衍生物的表面活性, 深入研究其结构与性能关系, 便成为纤维素类高分子表面活性剂发展的关键。本文概述了自 80 年代以来国内外有关纤维素类高分子表面活性剂研究的主要进展。

1 含长链烷基纤维素类表面活性剂的研究

80 年代初期, Landoll^[7~9]首次报道将一般水溶性纤维素衍生物(如常见的 HEC、MC 和 HPC)通过在适当条件下与带长链烷基的疏水性反应物进行高分子化学反应, 可提高其表面活性并进而制得具有预期性能的含长链烷基纤维素类高分子表面活性剂。其后, Emmons^[10]、Evani 和 Rose^[11,12]、Hoy^[13]、Tumer^[14]、Sau^[15]、Cruz 和 Sanchez^[16]等也曾进行了类似的研究和报道。

图 1 总结出该类纤维素类表面活性剂的若干制备途径。其反应特点通常是在不影响原料纤维素衍生物整体水溶性的前提下, 借助其大分子链中自由羟基与带长链烷基的环氧化物、卤化酰基、卤化物、异氰酸或酸酐进行亲核取代反应而引入一定数目的烷基疏水链。实际制备时, 为了提高原料水溶性纤维素衍生物中的自由羟基的反应活性, 常用一定浓度的 NaOH 溶液进行预处理; 而为了提高反应效率, 反应介质则一般采用水/有机溶剂(如异丙醇)混合物。

上述研究发现, 含长链烷基纤维素类表面活性剂的性能, 在很大程度上受引入的烷基疏水链长短、数目及所用原料纤维素衍生物和改性剂种类的影响, 但合成时只要注意控制好反应条件包括原料用量、反应介质组成、温度和时间, 便可使所得产物显示出高分子表面活性剂的优良性能。例

^{*} 中国科学院纤维素化学开放实验室、胶体与界面国家教委开放实验室和广东省自然科学基金资助项目。

如^[9],对于含 C_{20-24} 烷基羟乙基纤维素类高分子表面活性剂(用 1,2-环氧二十烷、1,2-环氧二十二烷和 1,2-环氧二十四烷混合反应物疏水改性而得),当其分子中长链烷基含量为 0.78(wt)%时,仅需很少的用量便可使水/甲苯界面张力大大降低(见图 2)。而近年 Tanaka^[17,18]和作者^[19]等人的进一步研究表明,含长链烷基纤维素类表面活性剂由于其溶液中疏水效应的影响,其溶液还具有独特的增粘性、耐温耐盐性和抗剪切稳定性。

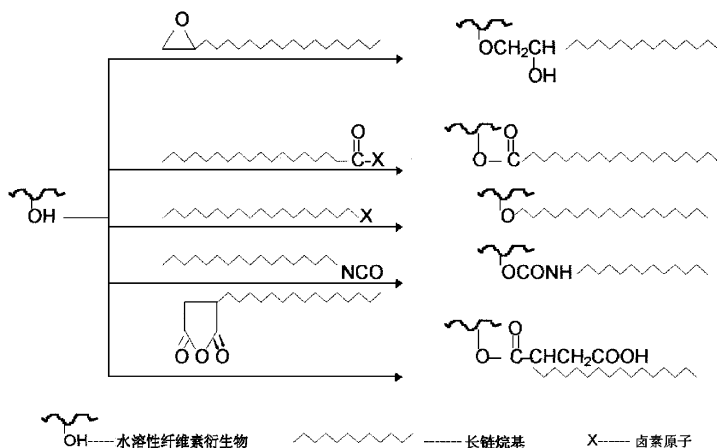


图 1 含长链烷基纤维素类高分子表面活性剂的制备途径

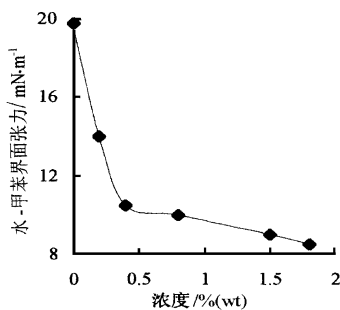
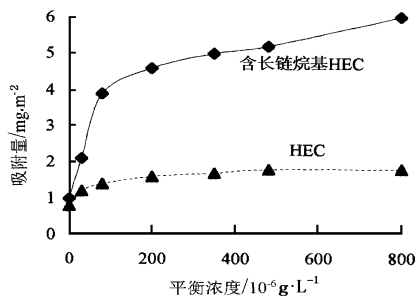


图 2 含 C_{20-24} 烷基羟乙基纤维素类表面活性剂的表面活性^[9]



3 含 C_{12-18} 烷基羟乙基纤维素类表面活性剂在聚苯乙烯胶乳上的吸附性能^[20]

此外, Meadows 等^[20]研究了含 1mol% C_{12-18} 烷基羟乙基纤维素类表面活性剂在聚苯乙烯胶乳表面上的吸附性能(见图 3),发现其吸附能力远远高于未经疏水改性的 HEC。Steiner 和 Gelman^[1]、Tanaka 等^[21]还研究了含长链烷基羟乙基纤维素类表面活性剂与一些常见小分子乳化剂、表面活性剂之间的相互作用,发现体系中存在着较强的疏水缔合作用(hydrophobic association)且其复合溶液具有特异的流变行为。

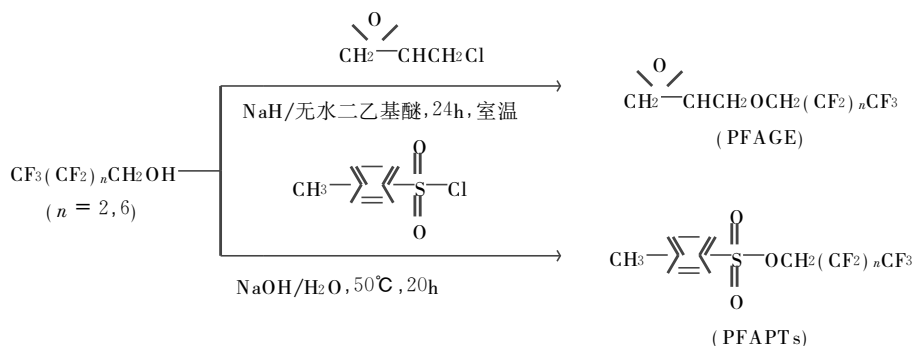
目前,该类表面活性剂在国外已形成一些商业品牌,如 Natrosol 250 GR、Natrosol Plus Grade 330(英国 Aqualon 公司)等^[21],它们除可望用作性能优良的水性涂料增稠剂、胶乳分散稳定剂、洗发香波增粘剂、高盐油藏驱油剂,还可用来制备分离用凝胶、药物缓释材料^[22~24]等。

2 含碳氟基团纤维素类表面活性剂的研究

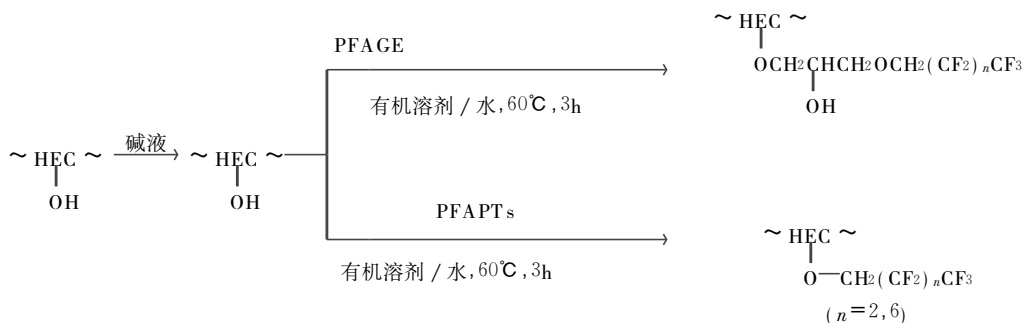
碳氟链表面活性剂是一有着独特性能的表面活性剂,它具有表面活性高、降低水表面张力能力

强、化学稳定性和热稳定性好等一系列优点^[25]。一般认为^[26], 碳氟链与碳氢链相比具有更强的疏水性, 这反映在它们具有较小的内聚能密度和表面能, 而碳氟表面活性剂的临界胶束浓度和溶液表面张力同碳氢类似物相比, 通常要显著地低。

1993 年, Hwang 等^[27,28]首次报道了含碳氟基团纤维素类高分子表面活性剂的研究。合成时, 先通过以下途径制得 1, 1-二氢全氟烷基缩水甘油醚 (PFAGE) 和 1, 1-二氢全氟烷基对甲苯磺酸酯 (PFAPT_s)² 类碳氟疏水化改性剂:



再以 PFAGE、PFAPT_s 分别与水溶性 HEC 进行非均相化学反应, 制得含碳氟基团羟乙基纤维素类表面活性剂:



实验中发现,该类表面活性剂溶液比相同条件下合成的含碳氢链羟乙基纤维素类表面活性剂及未经改性的 HEC 溶液要粘稠得多,例如用 $3.0 \text{ mol } \%$ (相对于脱水葡萄糖单位 AGU) 的 PFAGE ($n=6$) 和相同量的

$\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 分别对 HEC 进行疏水化改性,发现前

者产物(A) 2.0(wt)%溶液粘度为 33400mPa·s(25℃, 0.40s⁻¹下测定), 相同浓度下后者产物溶液粘度仅为 5520mPa·s(测定条件相同), 且 A 的表观特性粘度大于未经改性的 HEC(见图 4); 不仅如此, 该类表面活性剂在盐水溶液中还易形成部分以微胶束为交联点的物理凝胶而使其溶液粘度有所提高, 如对于用 2.0mol%(意义同前) PFAGE(*n* = 6) 改性后的 HEC, 1.5(wt)%溶液粘度为 5520mPa·s, 加入 2(wt)% NaCl 后的溶液粘度则升至 7280mPa·s; 此外, 该类表面活性剂溶液表现出典型的

假塑性流变行为,当剪切速率增加时,其粘度逐渐下降,而当剪切消除后,其粘度又很快完全恢复

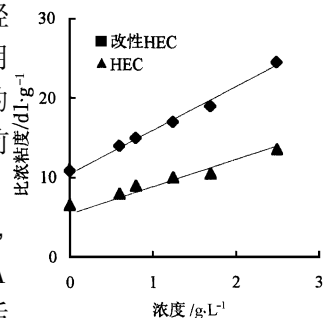


图 4 含碳氟基团羟乙基纤维素类表面活性剂的粘度性质^[28]

(呈可逆变化)。这些结果表明,题述表面活性剂中的碳氟基团,的确产生了很明显的分子间疏水缔合作用和效应。

实验中还发现,含碳氟基团羟乙基纤维素类表面活性剂的溶液粘度,随分子中碳氟基团含量的增加而呈现出先增大、后减小的变化且存在一个最大值(见图 5),这是因为适量的碳氟基团主要产生分子间缔合(使分子流体力学体积增大),而过量的碳氟基团则主要产生分子内缔合(使分子链卷曲形成紧密结构)。该规律与含长链烷基羟乙基纤维素类表面活性剂溶液粘度随长链烷基含量的变化相一致,但其最大粘度值所对应的碳氟基团含量,一般比后者最大粘度值所对应的长链烷基含量要小^[9]。目前,含碳氟基团纤维素类表面活性剂的研究尚处于开始阶段,在许多方面有待进一步深入研究。

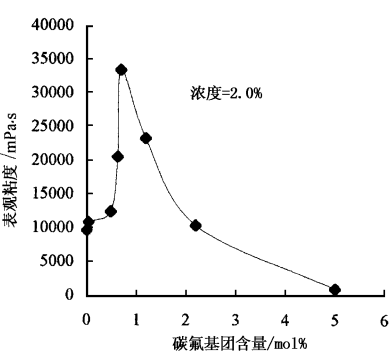


图 5 PFAGE 含量对其改性后的 HEC 表面活性剂溶液粘度的影响^[28]

3 含双亲链段纤维素类表面活性剂的研究

继含长链烷基、含碳氟基团纤维素类高分子表面活性剂研究之后,最近我国徐僊^[29]、孙杨宣^[30]、曹亚^[31~35]等人又从分子设计的角度出发,提出并进行了含亲水/亲油两亲链段纤维素类高分子表面活性剂的研究。制备时,采用了有别于前述高分子化学反应的超声共聚成新方法,即首先通过超声波辐照作用,使原料水溶性纤维素衍生物(CMC、HEC 等)降解形成大分子游离基,然后由此引发具有双亲结构的表面活性大单体(及第三单体)反应,再进而制备出兼具一定表面活性和良好增稠能力的改性纤维素共聚物。所用表面活性大单体包括壬基酚聚氧乙烯醚丙烯酸酯(NPEO_nA, *n* 为氧乙基链节数,下同)、十二烷基醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯(R₁₂EO_nA)、硬脂酸聚氧乙烯醚丙烯酸酯(R₁₈EO_nA),第三单体为苯乙烯(St)或甲基丙烯酸甲酯(MMA)。

例如^[30],利用 HEC 在超声波辐照下降解形成的大分子游离基,引发 NPEO_nA (*n* = 4) 及 MMA 发生聚合,可制得具有高表面活性、高粘度的含双亲链段的 HEC 类共聚物,这种新型高分子表面活性剂的最低表面张力为 29.8mN/m,最低界面张力为 1.66mN/m,1(wt) % 水溶液表观粘度为 8.07mPa·s(25℃、192s⁻¹ 条件下测定);又如^[31],通过在超声波作用下产生的 CMC 大分子自由基,引发 R₁₂EO_nA 或 NPEO_nA 反应得到的二元共聚物以及引发 R₁₂EO_nA 和 St 反应得到的三元共聚物,其分子量在 10⁴ ~ 10⁵ 之间,具有较大的增粘能力,同时也具有较高的表面活性,0.5(wt) % 浓度下表面张力为 30mN/m,油水界面张力为 1~2mN/m,其表面活性已能与低分子表面活性剂相媲美(见表 1)。

表 1 含双亲链段纤维素类表面活性剂的性能

共聚物	活性大单体含量 /%	分子量 <i>M_w</i> (× 10 ⁻⁴)	特性粘度 [η] /ml · g ⁻¹	表面张力 σ /mN · m ⁻¹	界面张力 γ /mN · m ⁻¹
CMC - R ₁₂ EO ₃ A	34	3.18	170	29.3	2.062
CMC - R ₁₂ EO ₉ A	35	7.06	148	30.6	1.692
CMC - R ₁₂ EO ₂₀ A	38	11.1	166	32.3	1.511
CMC - NPEO ₇ A	39	—	166	30.3	1.920
CMC - R ₁₂ EO ₉ A-t	26	—	120	30.0	1.428

表 2 NPEO₄A 用量对 HEC-NPEO₄A-MMA 共聚物性能的影响^[30]

NPEO ₄ A /ml	特性粘度[η] /ml·g ⁻¹	表面张力σ /mN·m ⁻¹	界面张力γ /mN·m ⁻¹	表观粘度η /mPa·s
0	12.0	48.2	2.80	—
0.5	12.5	53.5	2.48	2.10
1.0	16.2	44.5	2.66	2.20
1.5	—	35.2	2.00	4.40
2.0	20.0	29.8	1.66	8.07
2.5	21.6	42.5	2.52	—
3.0	23.5	50.8	2.16	6.70

研究结果^[30~33]表明,上述共聚物的表面活性受单体种类、组成、投料量、超声反应时间、表面张力测定时间、溶液温度等因素影响,而其水溶液粘度则与分子量和胶束直径有关,其中以表面活性大单体用量对性能影响较大(见表 2);当大单体含量相近时,共聚物展开膜的表面压-膜面积曲线类似于低分子表面活性剂的表面压-分子面积曲线。同时研究还发现^[34~35],这些共聚物在溶液中可出现双临界胶束浓度现象,但在低浓度区仍存在多分子胶束,同样具有增溶和浮化作用,且在醇和胺类助表面活性剂存在下可与油性物质形成微乳液。

此外,将超声波法合成的含双亲链段纤维素类表面活性剂同化学法(用铈盐引发)合成的同类物作性能比较(见表 3),发现前者溶液粘度较高、表面张力较小、溶解性较好,其性能优于后者。这是因为^[32],前者是兼有嵌段和等长支链接枝结构的共聚物,后者则为带有等长接枝链的梳性共聚物,结构不同直接导致其性能差异。因此,超声波合成法为制备性能优良的纤维素类高分子表面活性剂提供了新途径。

表 3 超声波法与化学法合成的共聚物性能比较^[32]

共聚物	合成方法	相对粘度/0.1(wt) %	表面张力/mN·m ⁻¹	溶解度/%
CMC-R ₁₂ EO ₉ A	化学引发	1.618	39.1	0.1
	超声波引发	1.785	34.2	59.2
HPCMC-R ₁₂ EO ₉ A	化学引发	1.386	38.6	0.2
	超声波引发	1.481	32.0	49.1

4 结束语

纤维素类表面活性剂是一很有发展前途的高分子型助剂,可广泛应用于石油、涂料、纺织、食品、医药、环保等众多工业部门。但目前,纤维素类高分子表面活性剂产品在整个表面活性剂中所占份额仍十分有限;在探讨其结构与其性能之间关系以及开发新型产品等方面,还有许多基础性的工作要做。因此,对其加强认识、重视其研究与开发,将具有重要的理论和应用价值。

5 参考文献

1 Steiner C A, Gelman R A. In:Inagaki H and Phillips G O ed. Cellulosic Utilization-Research and Rewards in Cellulosics. London:Elsevier, 1989,132

2 于 浩.表面活性剂工业,1997,13(3) :7

3 [日]北原文雄,玉井康滕,甲野茂夫等著,孙绍曾等译.表面活性剂.北京:化学工业出版社,1984,142~154

4 Reveley A. In:Kennedy J F et al ed. Cellulose and Its Derivatives-Chemistry, Biochemistry and Applications. Chichester:Ellis Horwood Publishers, 1985,211~225

5 Felcht U H. In Kennedy J F et al ed. Cellulose and Its Derivatives-Chemistry, Biochemistry and Applications. Chichester:Ellis Horwood Publishers, 1985,273~284

6 张黎明.纤维素科学与技术,1996,4(2) :1~12

7 Landoll L M. US, 4 228 227,1980

8 Landoll L M. US, 4 352 916,1982

9 Landoll L M. J Polym Sci-Polym Chem Ed, 1982,20:443~455

10 Emmons W D, et al. US, 4 395 524,1983

11 Evani S. US, 4 432 881, 1984

12 Evani S Rose G D. Poly Matl Sci Eng, 1987,57:477

13 Hoy K L, Hoy R C. US, 4 426 485,1984

14 Turner S R et al. US, 4 520 185,1985

15 Sau A C. Poly Matl Sci Eng, Preprints, 1987,57:497

16 Cruz M, Sanchez I C. Macromolecules, 1986,19:2501

17 Tanaka R, Meadows J and Williams P A. Carbohydr Polym, 1990,12:443.

18 Tanaka R. Preprints of International Symposium on Cellulose and Lignocellulosics. Guangzhou, China. June 6-8,1996:72

19 Zhang Liming, Huang Shaojie and Li Zhomei. Proceedings of 7th International Symposium on Fine Chemical and Functional Polymers. Hebei:Hebei University Press, 1997:225~226

20 Meadows J, Williams P A and Tanaka R. Macromolecular Reports, 1994, A31(suppls 6 & 7) :777~785

21 Tanaka R, Meadows J and Williams P A et al. Macromolecules, 1992,25:1304~1310

22 Dualeh A J, Steiner C A. Macromolecules, 1990, 23:251

23 Dualeh A J, Steiner C A. Macromolecules, 1991, 24:112

24 Vareias C G, Dualeh A J, Steiner C A. In:Dubin P et al ed. Macromolecular Complex in Chemistry and Biology. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994:63

25 朱步瑶,杨百勤.物理化学学报,1995,11(1) :15

26 Zhang Y X, Da A H, Hogen-Esch et al. In:Shalaby S W et al ed. Water-Soluble Polymers. Washington:ACS Symposium Series 467,1991:159

27 Zhang Y X, Hwang F S and Hogen-Esch. In:Dubin P et al ed. Macromolecular Complex in Chemistry and Biology. New York:Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994,95~116

28 Hwang F S and Hogen-Esch. Macromolecules, 1993,26:3156~3160

29 徐僖.全国高分子学术论文报告论文集,广州,1995:6

30 孙杨宣,段雯,黄寿粟等.油田化学,1997,14(3) :280~282

31 曹亚,李惠林,徐僖.高等学校化学学报,1997,18(6) :985~989

32 曹亚,李惠林,徐僖.油田化学,1997,14(3) :257~260

33 曹亚,李惠林,全国高分子学术论文报告会论文集,合肥,1997:b81~82

34 曹亚,李惠林,徐僖.油田化学,1997,14(4) :361~364

35 曹亚,李惠林,徐僖.高分子材料科学与工程,1997,13(3) :106~110

Development of Cellulose-Based Polymer Surfactants

Zhang Liming

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

Summary Cellulose-based polymer surfactants have recently received a lot of attention because they have many advantages over common synthetic polymer surfactants, such as abundant raw materials, good biodegradability and safety in use. This paper reviews their development since 1980's, involving the cellulose-based polymer surfactants containing long-chain alkyl hydrophobe, fluorocarbon hydrophobe and amphipathic-chain segment.

Key words Water-soluble cellulose derivatives, Polymer surfactants, Viscosification property, Surface-active properties

(上接第 65 页)

Principle, Process and Application of Surface Photografting Polymerization

Yang Wantai, Yin Meizhen, Deng Jianyuan, Du Jiuming

(*Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029*)

Summary Surface photografting polymerization (SPGP) may be initiated by the photoreduction reaction of an aromatic ketone with a surface H-donors, the chain transfer of a free radical to the surface of organic materials, as well as the fragmentation of a special photo-sensitive group on the surface of materials. SPGP may be conducted by a vapor phase process, a liquid phase process or a bulk phase process. The previous applications of SPGP are surface modification of organic materials, especially polyolefins. The main properties modified by SPGP are adhesiveness, printability, paintability, dyeability, anti-fogging properties, gloss, anti-static properties, lubrication, anti-staining properties, bio-compatibility, heat sealability, and so on. In recent years, extensive researches have been reported for the functionalization of a polymer surface, e.g., the preparation of separation membrane, polymer-supported catalysts, reagents, ligands for absorption of metal ions, as well as polymer forming method.

Key words Surface photografting polymerization, Organic material, Surface modification, Functionalization of a polymer surface