

知识介绍

可聚合表面活性剂的应用研究

王海鹰¹, 柴立元¹, 吕春绪²

(1. 中南大学冶金科学与工程学院, 湖南长沙 410083; 2. 南京理工大学化工学院, 江苏南京 210093)

摘要:可聚合表面活性剂含有聚合活性基团, 在无皂乳液聚合、纳米材料制备等新兴领域得到应用。主要综述了可聚合表面活性剂在溶液中可形成的微观有序组合体结构类型, 分别论述了它们的应用性能, 并对其研究趋势进行了展望。

关键词:可聚合表面活性剂, 聚合活性基团, 结构性能

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2007)12-0067-03

Application of polymerizable surfactants

WANG Hai-ying¹, CHAI Li-yuan¹, LU Chun-xu²

(1. School of Metallurgical Science and Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210093, China)

Abstract: Polymerizable surfactants which contain polymerizable group are attracting scientific and industrial attention for their application in the fields of soap-free emulsion polymerization, nanomaterials preparation, etc. This paper summarizes application characteristics based on their kinds of micro-organized assembly structures formed in solutions. The research trends in the future are previewed.

Key words: polymerizable surfactant; polymerizable group; structure characteristics

可聚合表面活性剂(surfmer)是一类含有可聚合基团的表面活性剂,它具有表面活性,同时在一定引发条件下可产生均(共)聚合反应,从而在溶液中可形成稳定性更高的微观有序组合体结构,使它在许多新兴的工业及科研领域都有应用。目前应用最广泛的是无皂乳液聚合,可有效改善胶乳的性能^[1],其次在纳米材料制备、软模板构建、催化反应等领域也有广泛应用。1958年 Freedman 等首次报道了可聚合表面活性剂的合成及其应用^[2]。但直到近 20 年可聚合表面活性剂才得到关注^[1,3-5]。国内学者对可聚合表面活性剂的研究在 20 世纪 90 年代后逐渐增多,但往往局限于它在乳液聚合中的应用,而在其他领域的应用研究报道极少。本文主要综述了以可聚合表面活性剂在溶液中形成的不同有序组合体结构类型和性质,重点论述了其在不同领域的应用。

1 可聚合表面活性剂的分类

可聚合表面活性剂的种类很多,按聚合活性基团分类主要可分为烯丙基型、苯乙烯型、(甲基)丙烯酸型、丙烯酰胺型以及马来酸型^[3-8]。其中,苯乙烯型、(甲基)丙烯酸型、丙烯酰胺型可聚合表面活性剂

具有良好的聚合活性,而烯丙基型反应活性较低,一般只能与丙烯酸、乙酸乙烯酯等活性较高、水溶性较大的单体聚合,不适用于对苯乙烯类溶解度较低,活性不是很高的单体共聚反应^[6]。马来酸型活性也不高,但具有可与其他单体产生共聚反应,而自身不易形成均聚物的特点^[7]。这方面文献报道较多,本文不再详述。

2 可聚合表面活性剂性质及应用

表面活性剂在溶液中可以自组装形成有序组合体结构,如胶束、囊泡、溶致液晶、微乳液及乳状液等。可聚合表面活性剂不仅具有表面活性,如乳化性等,更重要的是它具有聚合活性,因此在上述有序组合体结构研究领域都有特殊的应用。

2.1 胶束

常规表面活性剂在其浓度达到临界胶束(Micelle)浓度以上时,在溶液中会形成胶束(或反胶束)。但当可聚合表面活性剂在溶液中形成胶束后,引发聚合(即胶束聚合),可得到一种聚合胶束(Polymerized micelle),其分子结构类似于聚皂(Polysoap)^[9],但微观排列结构却更具有有序性,常

收稿日期: 2007-08-30

作者简介: 王海鹰(1975-),男,博士,讲师,主要从事表面活性剂、水处理剂合成及应用研究,0731-8830875, haiyw25@163.com; 吕春绪(1973-),男,教授,博士生导师,从事表面活性剂、药物中间体的理论及合成研究,025-84315514。

规表面活性剂胶束一般处于动态平衡,胶束之间存在着快速的分子交换。聚合胶束约束了分子间的迁移,具有更好的稳定性。Roque 等考察了甲基丙烯酸型可聚合表面活性剂的胶束聚合对硝基苯基己酸盐的催化水解,发现形成胶束聚合物可以提高对疏水溶质的溶解性,而且随聚合度增加,催化活性增强^[4]。Stahler 等^[8]在水溶液胶束态下合成了丙烯酰胺-氟碳可聚合表面活性剂-碳氢可聚合表面活性剂的三元共聚物 MCPMs。氟碳链与氢碳链间不相容,因此在 MCPMs 聚合物主链上形成多个分离的疏水微区,从而可选择性的溶解不相容的疏水化合物,可作为新型药物载体系统。

2.2 囊泡

囊泡(Vesicle)是由闭合的双分子层所形成的球形或椭球型的缔合结构,有单室囊泡和多室囊泡。在生命科学界,囊泡是目前最好的细胞膜模拟体系。囊泡可作为药物载体,相比于胶束、微乳液,它有更大的增溶量,双层膜更牢固、更稳定,而且比表面大,可通过组成、pH、盐来调节粒径的大小和药物分子的渗透率^[10]。囊泡的双分子层对进出囊泡室的反应物有一定的选择性,囊泡的大小也可控制,因此可作为微反应器、软模板用于纳米材料的制备。

为进一步提高囊泡的稳定性,人们将可聚合表面活性剂引入囊泡研究体系。聚合囊泡的概念最早由 Regen 等^[11]在 1980 年提出,其研究表明,将十六烷基[(11-甲基丙烯酰氧基)十一烷基]二甲基溴化铵的水溶液引发聚合所得到的聚合囊泡,在 25% 乙醇溶液(体积比)中仍未被破坏,而对应地,非聚合囊泡则迅速缩小。Stanish 等^[12]研究了磷脂类聚合囊泡的稳定性,这种囊泡在约 30% 的乙醇溶液中的大小与水中相近。Jung 等^[13]在囊泡体系中合成了一种新型囊泡-聚合物胶体。研究发现,采用二(十八烷基)二甲基溴化铵囊泡体系,在苯乙烯聚合反应中出现相分离,而在可聚合表面活性剂囊泡体系中,成功地合成了苯乙烯-二乙烯基苯的共聚物胶体。

2.3 溶致液晶

表面活性剂分子在一定条件下,可形成溶致液晶(Lyotropic liquid crystal,又称介稳相, Mesophase)。溶致液晶实质上是胶束再聚集形成的无限结构,属于两亲分子高级有序组合体,通常为层状液晶、六方液晶和立方液晶,但立方液晶比较少见。其中,层状液晶是由层状胶束(双分子层)叠合而成;六方液晶是由长棒状胶束平行排列而成^[14]。由于液晶结构中溶剂层厚度大约为 3 nm,可作为软模板用于纳米

材料的制备^[15],而且可对纳米粒子的大小及形态有调控作用。

尽管常规表面活性剂形成的溶致液晶比胶束、双分子层结构有更好的稳定性,但仍存在一定的问题,如流动性较强,在外加物理、化学作用下有序结构容易被破坏^[4]。McGrath 等^[16]研究发现,聚合产生的部分交联现象可有效提高介稳相的稳定性。Srisiri 等^[17]用含二乙烯基磷脂制备了聚合反相六方液晶,研究发现非聚合液晶结构受温度影响明显,而引发聚合后液晶结构相对稳定,形成大小可控的封闭的水溶性磷脂纳米管,可作为新型纳米级构造模板。Smith 等^[18]合成了可聚合表面活性剂单体,将其反相六方液晶引发聚合得到纳米级构造模板,在纳米管中制备了一系列新型纳米材料。

2.4 微乳液

微乳液(Lyotropic liquid crystal)不同于传统上的乳状液,它是由不相混溶的油、水和表面活性剂自发形成的外观均匀、透明的液体,质点尺寸一般在 8 ~ 80 nm。而传统的乳状液为乳白色,不透明,质点尺寸 > 100 nm,显微镜甚至肉眼可观察。更重要的是,一般乳状液是热力学不稳定体系,而微乳液只要体系的化学组成和物理状态不变,微乳液就会始终稳定,这是因为微乳液中油水界面张力为负,导致在界面面积增加时,体系自由能反而下降^[14]。

由于内核空间的限制,而且相对稳定,微乳液可作为微反应器,用于高分子纳米材料及高功能性纳米粒子制备,这一领域得到了世界各国学者的重视。传统上一般用十二烷基硫酸钠(SDS)等作为聚合材料的稳定剂,但易于出现混浊及相分离现象,而采用可聚合表面活性剂取代 SDS,如(11-丙烯酰氧基)十一烷基三甲基溴化铵等,则可制得稳定、透明的纳米介孔高分子材料^[19]。也有文献报道了一种新型超滤膜的制备方法,是采用丙烯酸型阳离子可聚合表面活性剂为乳化剂,通过双连续相微乳液,进行甲基丙烯酸甲酯和 2-羟乙基丙烯酸甲酯共聚合反应制得,得到的超滤膜孔径在 1 ~ 5 nm^[20]。

Hirai 等^[21]在十六烷基(对乙烯基苄基)二甲基氯化铵(CVDAC)的异丙醇金属离子反相胶束溶液中,通入 H₂S 然后由光引发或 AIBN 引发胶束聚合,得到半导体 CdS 纳米粒子。CVDAC 的聚合物可以很好地维持和覆盖 CdS 纳米粒子,相比于聚脲-CdS 的体系,纳米粒子的稳定性提高。也有文献报道以单体甲基丙烯酸甲酯(MMA)为溶剂,用可聚合表面活性剂形成反相微乳液(W/O),制备得到粒径为

2~3 nm的CdS纳米粒子,然后引发聚合得到透明的、分散良好的胶乳复合材料。但用AOT取代可聚合表面活性剂,所制备的胶乳不透明,CdS纳米粒子聚结严重,粒径达到20~80 nm^[22]。

2.5 乳状液

在传统乳液聚合中,乳化剂只是物理吸附在乳胶粒的表面,在剪切力、冻融循环等外力作用时,易于解吸,导致乳胶粒的失稳。在胶乳成膜过程中,乳化剂是以小分子残留于聚合物固体中,它能迁移到膜表面,形成聚集体,降低产品的耐水性,导致由水引起的增塑作用^[23]。为了解决这些问题,研究者在乳液聚合中使用可聚合表面活性剂取代常规乳化剂。可聚合表面活性剂不仅有良好的乳化性,而且可参与聚合反应,以共价键的方式键合到乳胶粒表面,从而减少或抑制表面活性剂分子的解吸及膜迁移现象。同时降低或消除了胶乳中游离的乳化剂,这对于提高产物的性能及从胶乳中分离洁净的聚合物是十分重要的^[24]。

可聚合表面活性剂在乳液聚合中的应用研究十分活跃,目前已开发出一系列不同类型的可聚合表面活性剂,并研究了它们的乳液聚合行为,包括聚合能力、对乳胶粒子大小、稳定性的影响等等,取得了很好的结果^[23~26]。如Prasath等^[25]合成了衣康酸类可聚合表面活性剂MDDI和MCI,分别考察了MDI和MCI对苯乙烯乳液聚合反应的影响,结果表明所制备的乳胶粒子为球型,直径在40~70 nm;胶乳可以稳定置放6个月以上,没有出现集聚成团现象;在0.002~0.1 mol/L KCl溶液中胶乳稳定时间可长达3天。张茂根等^[26]发表了一系列论文,报道合成了2种阴离子型可聚合表面活性剂,磺化-十二醇-烯丙基甘油-丁二酸酯钠盐(ZC-L)和磺化-十二醇-甲基丙烯酸酯甘油-丁二酸酯钠盐(ZD-L),然后分别考察了ZC-L和ZD-L在甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯的乳液聚合反应中的聚合活性、动力学以及乳液稳定性,所制备的乳液置放一个月仍然保持较好的稳定性。

3 结语

可聚合表面活性剂是一类有一定特性结构及性能的表面活性剂,它有表面活性,尤其具有聚合活性,使它在众多工业、科研领域都有应用,或有潜在的应用前景。尽管可聚合表面活性剂的研究并不是一个新兴的领域,但直到近20年才逐步得到人们的关注,目前国内研究及应用领域仍较为狭窄,尚需深

入。在进一步研究中可通过一定的分子设计,合成制备相应结构及性能的可聚合表面活性剂,使产品结构系列化,有序组合体结构可行的微观控制,拓宽研究及应用的范围。此外,由可聚合表面活性剂可进一步制得具有高分子表面活性剂,这也是一个可发展,值得关注的研究方向。

参考文献

- [1] 熊婷,鲁德平,黄宏志.可聚合表面活性剂的研究进展[J].高分子通报,2006,8:14-20.
- [2] Freedman H H, Mason J P, Medalia A I. Polysoaps: II. The preparation of vinyl soaps[J]. J Am Chem Soc, 1958, 23: 76-82.
- [3] Soltero J F A, Alvarez R J G, Fernández V V A, et al. Phase and rheological behavior of the polymerizable surfactant CTAVB and water[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 312: 130-138.
- [4] Summers M, Eastoe J. Application of polymerizable surfactants[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2003, 100-102: 137-152.
- [5] Bordes R, Rbii K, Gonzalez P A, et al. Novel polymerizable surfactants from 1:1 mixtures of alkylcarboxylic acids and norbornene methyle-namine[J]. Langmuir, 2007, 23(14): 7526-7530.
- [6] Chern C, Wu S J. Acrylic lattices stabilized by polymerizable non-ionic surfactant[J]. Polymer International, 1996, 40: 129-139.
- [7] Yang S F, Xiong P T, Gong T, et al. St-BA copolymer emulsions prepared by using novel cationic maleic dialkyl polymerizable emulsifier[J]. European Polymer Journal, 2005, 41: 2973-2979.
- [8] Stahler K, Selb J, Candau F. A study of multicompart ment polymeric micelles[J]. Materials Science and Engineering C, 1999, 10: 171-178.
- [9] Hamid S M, Sherrington D C. Novel quaternary ammonium amphiphilic (meth)acrylates: 2. Thermally and photochemically initiated polymerizations[J]. Polymer, 1987, 22: 332-339.
- [10] Discher D E, Eisenberg A. Polymer vesicles[J]. Science, 2002, 297: 967-973.
- [11] Regen S L, Czech B, Singh A. Polymerized vesicles[J]. J Am Chem Soc, 1980, 102: 6638-6640.
- [12] Stanish I, Singh A. Highly stable vesicles composed of a new chain-terminus acetylenic photopolymeric phospholipids[J]. Chem Phys Lipids, 2001, 112(2): 99-108.
- [13] Jung M, Ouden I, Montoya-Goni A, et al. Polymerization in polymerizable vesicle bilayer membranes[J]. Langmuir, 2000, 16: 4185-4195.
- [14] 赵国玺,朱步瑶.表面活性剂作用原理[M].北京:中国轻工业出版社,2003.
- [15] 宋彩霞,王德宝,古国华,等.表面活性剂有序聚集体在纳米材料制备中的应用[J].材料导报,2002,16(9):56-59.
- [16] McGrath K M, Drummond C J. Polymerisation of liquid crystalline phases in binary surfactant/water systems[J]. Coll Polym Sci, 1996, 274: 612-621.
- [17] Srisiri W, Sisson T M, O'Brien D F, et al. Polymerization of the Inverted Hexagonal Phase[J]. J Am Chem Soc, 1997, 119: 4866-4873.
- [18] Smith R C, Fischer W M, Gin J. Ordered poly(p-phenylenevinylene) matrix nanocomposites via lyotropic liquid-crystalline Monomers[J]. J Am Chem Soc, 1997, 119: 4092-4093.

后,由一个光敏二极管测量反射光强度。然后用珀耳帖组件冷却镜面直到湿气开始在表面凝结。当温度达到露点时,反射光强度会减小,从而作为判断露点的依据。

Hygrophil 采用的是相同原理,但是加入了一个螺杆;LED 并不是直接从上方引导光线穿过气体,而是从下面接入玻璃。随后,光线从内部反射,射入一个光探测器。与上述类似,冷却玻璃直到开始凝结,此时内部反射光强度下降。

Sommerfeld 称,这项新技术在检测凝点方面更敏感,因此可以大大地缩小装置的尺寸并降低其复杂性。这种测量方法与传统设计不同的是,它不受气体中灰尘或颗粒物质的影响。该装置的 RH 测量范围从 2% 到 100%,露点温度的测量精度与温度范围有关(-40 ~ 80℃),可达 0.2 ~ 0.5℃。

Chemical Engineering, 2007, 114(9):16

一项节约氢气、催化剂和能源的加氢精制技术

美国杜邦(DuPont)公司从工艺动力学公司(Process Dynamics, Inc.)获得了一项加氢精制技术,该技术可以降低车用燃料中的硫含量并且可以氢化裂解精炼厂废液中间产物。这项等温加氢处理技术与其他氢化处理技术的不同之处在于氢气在液体进入反应器之前就溶解在其中,因此反应器运行时充满液体,从而避免了气相中出现大量 H₂ 的现象。含有未使用 H₂ 的加氢处理液体仍处于反应压强时就可以循环回收,并且与新鲜原

料混合。

传统的加氢精制技术需要大量压缩、可循环及能与新鲜原料混合的气体 H₂,而等温技术只需要少量 H₂。该技术使用常见催化剂,并且在通常的加氢精制条件下反应[550 ~ 680 °F, 从超低硫柴油燃料(ULSD)的约 8.268 MPa 到氢化裂解的 13.78 MPa]。在改造过程中,该技术将现有反应器作为第二反应器,从而增加了传统加氢反应器的容量。

杜邦公司清洁燃料技术开发部经理 Webster 说,一个等温技术车间的运营成本比通常的 ULSD 车间减少了 30% ~ 40%,比氢化裂解车间低 50%。成本的节约主要来自于使用了较小的反应器,以及避免了循环气体压缩器和循环气体处理设备的使用。操作成本降低了 20% ~ 25%,主要是节省了循环压缩器的能量消耗和催化剂的消耗量。

第一个获得该技术工业生产认证的是美国 Giant 炼油公司,即现在的 Western 炼油公司。2006 年,该公司在其位于约克镇(Yorktown)的精炼厂中建立的 12 000 桶/d ULSD 车间投产,同时在 Gallup, N.M 的精炼厂建造了 2 个 5 000 桶/d 的生产装置。目前,杜邦公司正在进行 3 个 FCC 石油原料的缓和加氢裂解项目和一个 ULSD 改造项目的基础工程建设。Chemical Engineering, 2007, 114(10):13

可自清洁的聚合物

新型可自消毒聚合物能使人们从每周烦琐的浴室清洁中解放,甚至可以减少打扫的次数。美国科学家开发出一系

列具有消毒能力的聚合物,并且只需要用稀释漂白剂擦洗就可以重复使用。美国奥本大学(Auburn University)的主要研究者 Dave Worley 认为,超市里最廉价的漂白剂就可以使其具有这种效果,并且聚合物可以将这种活性保持几个月之久,并且破坏细菌、病毒、真菌和原生动物的生长。

这些聚合物也可以减少浴室喷头和淋浴墙壁上生长的霉菌。Worley 解释说:“这种用于浴室、医疗器械和地面砖等方面的新型涂料是一系列 N-卤代胺共聚物,如聚氨酯、醋酸乙烯酯共聚物或硅氧烷,所有这些研究在抗菌性方面的应用都非常好。”

Worley 还发明了一种基于聚苯乙烯 N-卤代胺珠状树脂的可重复使用消毒剂,该树脂已经在印度用于水处理技术,并且由西雅图 HaloSource 公司生产。

将该体系放入稀释漂白剂或溴溶液中,体系中的 N-卤代胺基团会和氯或溴发生卤化反应从而增加其活性,活泼的氧化基团已被证实对许多微生物都有杀菌效果。对新涂料进行的测试结果表明,涂料在破坏葡萄球菌(革兰氏阳性)和埃希氏菌属(革兰氏阴性)方面具有 100% 的效果。

该涂料的其他用途包括作为医疗器械涂层以防止病人使用器械(例如导管)产生的传染问题。其中一种 N-卤代胺硅氧烷聚合物已经申请了专利,可能会最先进行工业化生产。第一项应用可能会出现于抗菌纺织品上,并且已经得到了 HaloSource 的许可。

Chemistry and Industry, 2007(17):11

(上接第 69 页)

- [19] Deen G R, Gan L H, Gan Y Y. A new cationic surfactant *N, N'*-dimethyl-*N*-acryloyloxyundecyl piperazinium bromide and its pH-sensitive gels by microemulsion polymerisation [J]. Polymer, 2004, 45: 5483 - 5490.
- [20] Li T D, Gan L M, Chew C H, et al. Preparation of ultrafiltration membranes by direct microemulsion polymerization using polymerizable surfactants[J]. Langmuir, 1996, 12:5863 - 5868.
- [21] Hirai T, Watanabe T, Komasa I. Preparation of semiconductor nanoparticle polymer composites by direct reverse micelle polymerization using polymerizable surfactants[J]. J Phys Chem B, 2000, 104: 8962 - 8966.
- [22] Mackay R, A. Pavel F M. Reverse micellar synthesis of a nanoparticle/polymer composite[J]. Langmuir, 2000, 16: 8568 - 8574.
- [23] Favero C, Graillat C, Guyot A. Reactive surfactants in styrene microemulsion polymerization[J]. Macromol Symp, 2000, 150:235 - 240.
- [24] Aramendia E, Barandiaran M J, Grade J, et al. Improving water sensitivity in acrylic films using surfmers[J]. Langmuir, 2005, 21: 1428 - 1435.
- [25] Prasath R A, Ramarishnan S. Synthesis, characterization, and utilization of itaconate-based polymerizable surfactants for the preparation of surface-carboxylated polystyrene latexes[J]. J Polym Sci: Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43:3257 - 3267.
- [26] 张茂根, 翁志学, 黄志明, 等. 离子型表面活性单体存在下的 MMA/BA 乳液聚合: III. 乳液的稳定性[J]. 高等学校化学学报, 2000, 21(1):152 - 155. ■