

# 高分子表面活性剂的制备与应用进展

隋卫平 李 涛 王党生

(济南大学化学化工学院, 山东 济南 250002)

**摘要:**综述了 3 类高分子表面活性剂的制备及应用情况, 涉及由亲水/疏水性单体共聚形成的两亲嵌段共聚物、由表面活性单体制备的无规聚合型高分子表面活性剂和由高分子化学反应接枝制备的接枝型高分子表面活性剂的合成方法及相关的应用情况。特别介绍了天然高分子改性高分子表面活性剂的研究状况。目前高分子表面活性剂的研究热点是开发新品种和新的合成方法, 研究其结构与性能的关系, 结合实际需要不断开拓新应用领域。

**关键词:** 高分子表面活性剂; 两亲性高分子; 双亲嵌段共聚物; 接枝型高分子表面活性剂

中图分类号: TQ423; O647.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0090-03

## Preparation and application of polymeric surfactants

SUI Wei-ping, LI Tao, WANG Dang-sheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Jinan University, Jinan 250002, China)

**Abstract:** The preparation and properties of various polymeric surfactants are reviewed, including block copolymer with hydrophilic and hydrophobic monomers, random copolymer of surface active monomers and graft polymer with hydrophobic branch. It is especially described for the modified natural polymer. Nowadays the hot topic of the research for polymeric surfactants is to develop new products and new synthetic techniques, to investigate the relation between their structure and functions, and to exploit new areas of application.

**Key words:** polymeric surfactants; amphiphilic polymers; amphiphilic block copolymers; graft polymer surfactants

在很多实际应用领域常常既需要用高分子化合物来调节体系流变性、稳定乳液, 又需要表面活性剂来提供表面活性及乳化性、增溶性等, 以满足各种需要。高分子表面活性剂同时具有高分子和表面活性剂的优异性能, 避免了在复配使用时可能产生的不良效果, 且具有简单低分子表面活性剂与高分子化合物复配所难以达到的优点<sup>[1]</sup>。高分子表面活性剂可作胶凝剂、增黏剂、絮凝剂、分散剂、乳化剂、增溶剂等应用于洗涤剂、化妆品、乳液聚合、油田驱油等领域。高分子表面活性剂按离子可分为阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型四大类。按来源可分为天然(包括半合成)和合成高分子表面活性剂。按结构及制备方法可分为嵌段型、无规聚合型和接枝型高分子表面活性剂。

### 1 两亲嵌段型高分子表面活性剂

双亲嵌段共聚物是一类重要的高分子表面活性剂, 其分子由亲水链段和疏水链段组成, 可通过亲水/疏水性单体共聚制备。亲水链段如聚氧乙烯、聚乙烯亚胺、聚丙烯酰胺等和疏水链段如聚氧丙烯、聚

氧丁烯、聚苯乙烯、聚硅氧烷等, 可以通过阴离子聚合、开环聚合及引发自由基的方法得到含亲水/疏水链段的嵌段型高分子表面活性剂<sup>[2-4]</sup>。

双亲嵌段共聚物的双亲性及其分子结构的微观相分离性使其具有许多独特的物理化学性质, 特别是具有较强的形成分子有序体的自组织能力, 在三次采油、生物模拟(囊泡)、药物载体等方面具有广泛的应用前景<sup>[5]</sup>。

目前研究及应用较多的是一类聚氧乙烯/聚氧丙烯/聚氧乙烷(PEO/PPO/PEO)三嵌段共聚物, 商品名为 Pluronic。Pluronic 分子中部 PPO 嵌段在水溶液中表现出疏水性质, 而两端 PEO 嵌段与水亲和, 从而使整个分子呈现两亲性质。通过调节 PPO 和 PEO 的嵌段聚合度及分子质量, 可得到一系列不同性质的产品以适应不同的需要<sup>[6]</sup>。与脂肪醇聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂类似, Pluronic 嵌段共聚物在水溶液中常可聚集成胶束。

研究表明, 合适的 Pluronic 嵌段共聚物胶束对水溶液中油溶性物质具有相当强的增溶能力<sup>[7]</sup>。Pluronic 嵌段共聚物分子本身无毒无刺激性也无免

收稿日期: 2004-02-10; 修回日期: 2004-05-22

基金项目: 山东省教育厅科技计划(J01C03)及山东省优秀中青年科学家科研奖励基金(02BS108)资助项目

作者简介: 隋卫平(1966-), 女, 博士, 副教授, 主要从事表面活性剂研究, 0531-2769305, wpsui@263.net。

疫原性,构成胶束外壳的 PEO 嵌段已被证实可有效阻止血液中血小板的聚集,胶束尺寸与病毒相仿,其大小适合在体内传输,是一种极具开发潜力的药物载体,已引起了国际上的广泛关注<sup>[8]</sup>。

增溶胶束超滤是新型膜分离技术,但迄今仅利用普通烷烃链表面活性剂作为其胶束物质,由于其相对分子质量低,形成的胶束较小,不仅难以有效增溶有机分子,还可能透过超滤膜造成对水体的二次污染。在合适条件下,Pluronic 在水溶液中聚集生成具有很大内核的胶束,能有效增溶有机污染物。而且 Pluronic 共聚物分子单体的大相对分子质量使其容易被超滤膜隔离,因而适合用于增溶胶束超滤方法,实现对水体有机污染物的分离<sup>[9]</sup>。Pluronic 嵌段共聚物在洗涤、乳化、消泡、分散等方面也已有广泛的应用<sup>[10-11]</sup>。

## 2 无规聚合型高分子表面活性剂

无规聚合型高分子表面活性剂由表面活性单体制备。含有重复单体单元的两亲性单体称为表面活性大单体,它一般由可聚合的反应基团如双键、三键、羧基、羟基、环氧基等以及亲水性基团和疏水性基团组成。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,具有制备容易、品种多样等优点<sup>[12]</sup>。

非离子型表面活性大单体的典型例子是聚氧乙烯醚基苯乙烯和(甲基)丙烯酸聚氧乙烯醚酯。对于这类大单体与甲基丙烯酸 C<sub>3-8</sub>酯、苯乙烯合成的共聚物,其 1% (质量分数) 水溶液的表面张力为 36~56 mN/m(25℃),室温下可形成水包油乳液<sup>[13]</sup>。丙烯酰胺、丙烯酸聚氧乙烯醚酯大单体、第三单体共聚得到的水溶性高分子表面活性剂的表面活性已与低分子表面活性剂类似,且具有低分子表面活性剂所不具备的高黏度及一系列特征溶液行为<sup>[14]</sup>。

文献<sup>[15]</sup>报道了一系列阴阳两性离子表面活性剂的合成和表征,其中有多种单体的聚合物具有较好的表面活性和增溶、乳化能力。此类两性离子单体还可用于无皂乳液聚合<sup>[16]</sup>及制备污水处理剂。甜菜碱型烯类单体是一类分子结构中同时含有阴阳离子基团的不饱和两性单体,利用这类单体制得的两性聚合物具有十分独特的溶液性质,可望在油田开采、纺织、医药、环保、胶体保护等方面获得重要应用<sup>[17]</sup>。

## 3 接枝型高分子表面活性剂

通过有机化学反应将亲油或亲水基团引入到大分子链上,可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<sup>[18]</sup>、羧甲基纤维素<sup>[19]</sup>、羟乙基纤维素<sup>[20]</sup>、羧甲基壳聚糖<sup>[21]</sup>中,由磺化反应把—SO<sub>3</sub>基团引入亲油性的聚丁二烯或聚异戊二烯分子链上<sup>[22]</sup>,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<sup>[23]</sup>。

在大分子反应制备高分子表面活性剂方面,值得一提的是天然高分子改性方面的研究。与合成高分子表面活性剂相比,天然高分子表面活性剂具有无毒安全性和易降解等特点,所以可应用于食品、医药、化妆品及洗涤剂工业。目前关于天然高分子改性表面活性剂的工作还较少,系统的理论及应用研究也较薄弱。近年来由于环境污染对新材料提出的要求,促使环境友好材料——天然产品的开发与应用成为当今的研究热点。特别是多糖类高分子,由于具有资源丰富、生物相容性好、可生物降解等优点,对其研究开发与应用已涉及到很多领域。关于改性成为表面活性剂的工作也有报道。

将长链(C<sub>10-20</sub>)烷基聚氧乙烯基接枝在羟乙基或羧甲基纤维素分子链上,可得纤维素类高分子表面活性剂<sup>[19]</sup>。通过在超声波作用下产生的羧甲基纤维素大分子自由基引发表面活性大单体十二烷基醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯反应生成的共聚物<sup>[24-26]</sup>,表面张力可达 30 mN/m(25℃)。在溶液中形成以疏水链段为核心的棍状胶束结构,在低浓度下形成单分子胶束,随浓度升高胶束长大。较高浓度时在溶液中形成网络状线团结构,使黏度增加,出现剪切变稀现象。在适当配比下,该羧甲基纤维素系列高分子表面活性剂的碱水溶液与原油可达到超低界面张力,可望用于三次采油。

甲壳素是自然界含量仅次于纤维素的第二大可再生资源,具有分子质量高、黏度大、无毒、可生物降解、生物相容性好等优点。近年来其开发利用受到各国的广泛关注。将壳聚糖酰基化后再硫酸酯化,得到的水溶性产品能够形成“高分子胶束”,可增溶疏水化合物偶氮苯<sup>[27]</sup>。羧甲基甲壳素与十二醛经还原反应得到含长链烷基的高分子表面活性剂,可明显降低水的表面张力<sup>[28]</sup>。将乙二醇壳聚糖经马来酸酯接枝再季铵化后得到的“聚皂”可以形成疏水微区,从而可以用于油溶性药物的载体<sup>[29]</sup>。将羧甲

基壳聚糖、羟丙基壳聚糖与烷基缩水甘油醚反应可以生成链长不同,取代度不同的壳聚糖衍生物<sup>[30-33]</sup>。这些衍生物可以降低表面张力,在水中能形成疏水微区,增溶有机物。另外还具有吸湿保湿性、抑菌性、抗氧化性等,可望在化妆品、食品、医药等领域得以应用。

除以上常规的高分子表面活性剂外,还有含硅、氟等元素的特种高分子表面活性剂。他们因其独特的分子结构而具有有一些独特的性能<sup>[34]</sup>。如有机硅表面活性剂除具有普通表面活性剂的性能外,还具有较高的表面活性,易展布性、生理惰性、耐候性和耐高温性等特点,使其在塑料、橡胶、纺织、涂料、医药、食品、化妆品、石油、化工等领域得到广泛应用。氟表面活性剂可用作其他氟代烯烃的聚合用乳化剂、乳胶漆的流平剂、颜料分散剂、塑料和橡胶等表面改性剂、金属清洗、泡沫灭火剂等。

目前,高分子表面活性剂的研究领域十分活跃,其研究热点一方面是开发新品种及新的合成方法,一方面是研究其结构与性能的关系,结合实际需要不断开拓其新的应用领域。

### 参考文献

- [1] 化工部科技情报研究所.世界精细化工手册[M].北京:化学工业出版社,1985.209.
- [2] 谢洪泉.[J].高分子材料科学与工程,2001,17(1):1-6.
- [3] Gohy Jean-François, Varshey Sunil K, Jérôme Robert. [J]. Macromolecules, 2001, 34(9):2745-2747.
- [4] Kabanov A V, Bronich T K, Kabanov V A, *et al.* [J]. J Am Chem Soc, 1998, 120(38):9941-9942.
- [5] 高保娇,杨云峰,酒红芳等.[J].高分子学报,2001,(5),608-612.
- [6] Alexandridis P, Hatton T A. [J]. Colloids and Surfaces A, 1995, 16(3):295-309.
- [7] Gadelle F, Koros W J, Schechter R S. [J]. Macromolecules, 1995, 28(14):4883-4892.
- [8] Holmberg K, Tiberg F, Malmsten M, *et al.* [J]. Colloids Surfaces A, 1997, 123/124:297-306.
- [9] 赵剑曦.[J].精细化工,2002,19(1):4-8.
- [10] Alexandrilis P, Ossoon U, Lindman B. [J]. J Phys Chem B, 1996, 100(2):280-284.
- [11] Lopes J R, Watson L. [J]. Langmuir, 1998, 14(4):750-753.
- [12] Lasckewsky A, Zerbe I. [J]. Polymer, 1991, 32(1):2070-2083.
- [13] Gao Bo, Wesslén Bengt, Wesslén K Bodil. [J]. J Polymer Sci Part A, 1992, 30(9):1799-1808.
- [14] 徐坚.丙烯酸酰胺新型高分子表面活性剂的合成、结构与性能的研究[D].成都:四川联合大学,1994.
- [15] Lasckewsky A, Zerbe I. [J]. Polymer, 1991, 32(1):2070-2074.
- [16] Veoh K, Chen C H, Gao L W. [J]. J Macromol Sci Part A, 1989, 22(4):663-667.
- [17] 张黎明,谭业邦,李卓美.[J].高分子材料科学与工程,2000,16(6):44-46.
- [18] Ahya G O, Ali S A, Al-Naafa M A, *et al.* [J]. J Appl Polym Sci, 1995, 57(3):343-351.
- [19] 曹亚,李惠林,徐僖.[J].高等学校化学学报,1997,18(6):985-989.
- [20] Landoll L M. [J]. J Polymer Sci Part A, 1982, 20(2):443-455.
- [21] 隋卫平,陈国华,高先池,等.[J].高等学校化学学报,2001,22(1):133-135.
- [22] Ogino K, Onoe Y, Abe M. [J]. Langmuir, 1990, 6(7):1330-1330.
- [23] 周立川,李欣,白光月,等.[J].东北师大学报自然科学版,1999,(1):57-59.
- [24] 曹亚,李惠林,左架,等.[J].高分子学报,2000,(3):345-349.
- [25] 曹亚,李惠林,徐僖.[J].高分子学报,2001,(1):3-7.
- [26] 曹亚,李惠林.[J].油田化学,1999,16(3):265-268.
- [27] Yoshioka H, Nonaka K, Fukuda K, *et al.* [J]. Biosci Biotech Biochem, 1995, 59(10):1901-1905.
- [28] Desbriers J, Rinaudo M, Babak V, *et al.* [J]. Polym Bull, 1997, 39:209-214.
- [29] Uchebu I F, Sadiq I, Arastoo M, *et al.* [J]. Int J Pharm, 2001, 224(1):185-199.
- [30] Sui Weiping, Wang Sufen, Chen Guohua, *et al.* [J]. Carbohydrate Research, 2004, 339(6):1113-1118.
- [31] 隋卫平,蒋晓杰,翟利民,等.[J].高等学校化学学报,2004,25(1):99-102.
- [32] 隋卫平,范金石,杨秀丽,等.[J].高分子材料科学与工程,2003,(3):109-111.
- [33] 隋卫平,杨秀丽,杨倩,等.[J].应用化学,2002,19(9):890-894.
- [34] 梁治齐,宗惠娟,李金华.功能性表面活性剂[M].北京:中国轻工业出版社,2002. ■

### 1997~2002年本刊的影响因子值

年份	2002	2001	2000	1999	1998	1997
影响因子	0.318	0.405	0.222	0.121	0.146	0.110
全国统计源刊						
数量	1534	1447	1441	1372	1286	1214
排名	509	272	551	836	582	637
化工类统计源刊						
数量	58	55	55	51	50	49
排名	14	9	21	39	25	30