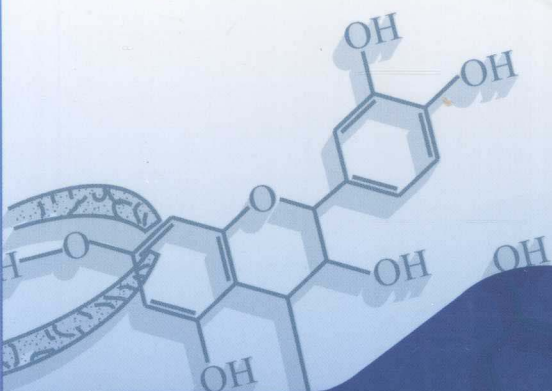




SHUIRONGXING
GAOFENZI

水溶性高分子

第二版

严瑞琯 主编



化学工业出版社

SHUIRONGXING
GAOFENZI

水溶性高分子

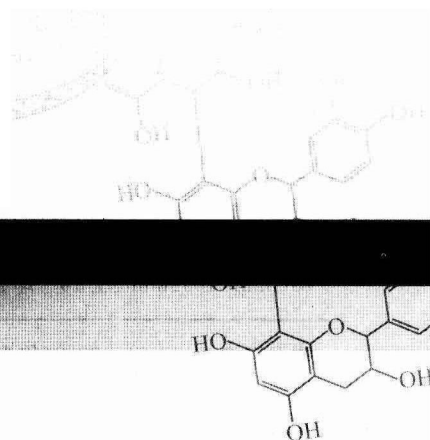
第二版

严瑞瑄 主编



化学工业出版社

· 北京 ·



该书主要介绍水溶性高分子化合物,有合成类、半天然类和天然类等品种,从发展史、制备方法、物理和化学性质、应用技术和市场作了详细的介绍。可供从事水溶性高分子化合物研究和生产的技术人员及从事农、林、园艺、食品、医药、造纸、采油、水处理、皮革、日用化工等专业的研究者和大专院校师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

水溶性高分子/严瑞瑄主编. —2版. —北京:化学工业出版社, 2010.6
ISBN 978-7-122-08215-2

I. 水… II. 严… III. 水溶性高聚物 IV. TQ31

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第066488号

责任编辑:白艳云
责任校对:蒋宇

装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张31¼ 字数953千字 2010年7月北京第2版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:98.00元

版权所有 违者必究

京化广临字2010—7号

目录

第 1 章 概论

1

1.1 简介	1	1.3.6 絮凝作用	5
1.2 分类	1	1.3.7 增稠作用	6
1.3 性能	2	1.3.8 减阻作用	6
1.3.1 溶解性	2	1.4 生产和市场	7
1.3.2 流变学特性	3	1.4.1 生产和销售	7
1.3.3 电化学性质	4	1.4.2 市场	8
1.3.4 分子量	4	1.4.3 国内情况	13
1.3.5 分散作用	4	参考文献	18

第 2 章 聚乙烯醇

19

2.1 概述	19	2.6 生理性质	35
2.2 制备	20	2.7 应用	35
2.3 物理性质	22	2.7.1 在造纸工业中的应用	35
2.3.1 化学结构、醇解度、聚合度	23	2.7.2 纺织工业中的应用	38
2.3.2 水溶液性质	25	2.7.3 乳液聚合的乳化剂和悬浮聚合 的分散剂	39
2.3.3 固体的性质	29	2.7.4 在采油工业中的应用	40
2.4 化学性质	31	2.7.5 在其他方面的用途	41
2.4.1 醚化反应	32	2.8 产品质量检测方法	42
2.4.2 酯化反应	32	参考文献	42
2.4.3 缩醛反应	33		
2.5 聚乙烯醇的改性	33		

第 3 章 聚丙烯酰胺

43

3.1 物理性质	43	3.4.1 聚丙烯酰胺毒性	74
3.1.1 固体聚丙烯酰胺的性质	43	3.4.2 聚丙烯酰胺生产过程污染及安全 防护措施	75
3.1.2 水溶液聚丙烯酰胺的性质	44	3.5 产品分析方法	77
3.2 化学性质	48	3.6 包装及储运	77
3.2.1 水解反应	48	3.7 经济概况	78
3.2.2 羟甲基化反应	48	3.8 应用	78
3.2.3 磺甲基化反应	48	3.8.1 水处理	78
3.2.4 胺甲基化反应	49	3.8.2 造纸	80
3.2.5 霍夫曼降解反应	49	3.8.3 采油	80
3.2.6 交联反应	49	3.8.4 矿冶	81
3.3 制造方法	49	3.8.5 凝胶	82
3.3.1 丙烯酰胺制造工艺	49	3.8.6 其他应用	82
3.3.2 丙烯酰胺自由基聚合	52	附录 GB 17514—2008 水处理剂 聚丙烯酰胺	83
3.3.3 丙烯酰胺的聚合动力学	54	参考文献	90
3.3.4 聚丙烯酰胺制造工艺	57		
3.4 毒性及安全	74		

4.1 概述	92	4.4.6 羧酸根对阳离子的束缚作用	101
4.2 制备方法	92	4.4.7 其他反应	101
4.2.1 单体的制备	92	4.5 应用	101
4.2.2 聚合物的制备	92	4.5.1 增稠剂	102
4.3 物理性质	94	4.5.2 悬浮分散剂	102
4.3.1 溶解性	95	4.5.3 絮凝剂	105
4.3.2 电离性	97	4.5.4 成膜剂	106
4.3.3 溶液黏度	97	4.5.5 其他	108
4.3.4 稀溶液黏度和分子量测定	98	4.6 发展前景	108
4.4 化学性质	100	4.6.1 助洗剂	108
4.4.1 中和反应	100	4.6.2 分散剂	109
4.4.2 酯化反应	100	4.6.3 高吸水性树脂	112
4.4.3 络合反应	100	4.6.4 其他方面	114
4.4.4 脱水和降解反应	101	参考文献	114
4.4.5 酸碱中和的滴定行为和酸强度	101		

第5章 聚乙二醇

116

5.1 概述	116	5.6.7 造纸	124
5.2 制备方法	116	5.6.8 纺织工业	124
5.3 物理性质	117	5.6.9 食品添加剂	124
5.3.1 溶解性	118	5.6.10 皮革加工	125
5.3.2 相容性	119	5.6.11 采油工业	125
5.3.3 吸湿性	120	5.6.12 木材加工	125
5.3.4 表面张力	120	5.6.13 陶瓷加工	125
5.4 化学性质	120	5.6.14 电镀	125
5.5 毒性	120	5.6.15 金属加工	125
5.6 应用	121	5.6.16 照相材料	125
5.6.1 塑料和橡胶的添加剂	121	5.6.17 农业	125
5.6.2 制备表面活性剂	121	5.6.18 黏结剂	126
5.6.3 涂料与油墨	122	5.6.19 包装材料	126
5.6.4 制药工业	122	5.6.20 液压油	126
5.6.5 化妆品	123	5.7 聚乙二醇性能试验方法	126
5.6.6 清洗剂	124	参考文献	127

第6章 聚氧化乙烯

128

6.1 概述	128	6.4 应用	145
6.1.1 国外的研究和生产情况	128	6.4.1 聚氧化乙烯水溶液的配制	145
6.1.2 国内的研究和生产情况	129	6.4.2 在造纸工业中的应用	148
6.2 制备方法	130	6.4.3 在黏合剂工业中的应用	149
6.2.1 聚合机理	130	6.4.4 在陶瓷工业中的应用	150
6.2.2 实验室的制备方法	130	6.4.5 在电器工业中的应用	151
6.2.3 工业上的制备装置	131	6.4.6 在建筑材料工业中的应用	152
6.2.4 有关的专利报道	132	6.4.7 在采矿工业中的应用	153
6.3 性质	134	6.4.8 在采油工业中的应用	154
6.3.1 物理性质	134	6.4.9 在化学工业中的应用	154
6.3.2 化学性质和生物毒性	143	6.4.10 在涂料工业中的应用	155

6.4.11 在医药工业中的应用	155	6.4.17 在农业上的应用	163
6.4.12 在洗涤剂工业中的应用	156	6.4.18 在纺织工业中的应用	163
6.4.13 在日用品工业中的应用	158	6.4.19 在市政建设中的应用	164
6.4.14 在清洗剂工业中的应用	160	6.4.20 其他方面的用途	164
6.4.15 在印刷工业中的应用	162	6.5 发展趋势	165
6.4.16 在包装工业中的应用	163	参考文献	165

第 7 章 聚马来酸

167

7.1 概述	167	7.4 应用	171
7.2 制备	167	7.4.1 冷却水处理	171
7.2.1 水解聚马来酸酐	167	7.4.2 海水淡化与锅炉水处理	172
7.2.2 聚马来酸	168	7.4.3 其他应用	172
7.2.3 含磷聚马来酸	169	参考文献	173
7.3 性质	170		

第 8 章 二烯丙基季铵盐聚合物

174

8.1 概述	174	8.5.1 水处理	203
8.2 制备方法	175	8.5.2 石油开采	205
8.2.1 单体的制备	175	8.5.3 导电剂	206
8.2.2 聚合物的制备	180	8.5.4 造纸助剂	206
8.3 质量技术指标及测定方法	192	8.5.5 日用化工	208
8.3.1 质量标准	192	8.5.6 电镀光亮剂	209
8.3.2 平均分子量及测定	193	8.5.7 机械加工	209
8.3.3 残余单体	193	8.5.8 纺织印染的固色剂	209
8.3.4 阳离子度	194	8.5.9 纤维、织物、塑料抗静电剂	209
8.4 理化性质与结构	194	8.5.10 杀菌灭藻与防腐	210
8.4.1 单体性质与结构	194	8.5.11 其他应用	211
8.4.2 聚合物结构与性质	197	8.6 存在的问题与发展方向	211
8.5 应用	203	参考文献	212

第 9 章 聚乙烯吡咯烷酮

217

9.1 概述	217	9.4.1 在医药中的应用	239
9.2 聚乙烯吡咯烷酮的性质	217	9.4.2 在化妆品中的应用	254
9.2.1 分子量测定及其表征	217	9.4.3 在酿酒和饮料工业中的应用	258
9.2.2 物理常数	221	9.4.4 在聚合物、涂料、颜料等工业中 的应用	264
9.2.3 溶解性和溶液特性	222	9.4.5 聚乙烯吡咯烷酮在纺织印染和洗涤剂 工业中的应用	269
9.2.4 溶液的流变特性	224	9.4.6 在黏结剂中的应用	274
9.2.5 表面活性	225	9.4.7 在新材料领域中的应用	275
9.2.6 成膜性及吸湿性	226	9.4.8 聚乙烯吡咯烷酮在其他领域中 的应用	276
9.2.7 络合性	228	9.5 聚乙烯吡咯烷酮商品和市场	277
9.2.8 化学稳定性	228	9.5.1 主要制造商	277
9.2.9 生物特性	229	9.5.2 商品聚乙烯吡咯烷酮聚合物的 主要品种	278
9.2.10 安全性	229	9.5.3 产品质量标准	279
9.3 聚乙烯吡咯烷酮的合成	230		
9.3.1 <i>N</i> -乙烯基吡咯烷酮的合成	230		
9.3.2 聚乙烯吡咯烷酮的合成	233		
9.4 聚乙烯吡咯烷酮的应用	239		

9.5.4 聚乙烯基吡咯烷酮的消费和市场	282	参考文献	283
----------------------	-----	------	-----

第 10 章 聚天冬氨酸 286

10.1 概述	286	10.3.4 聚天冬氨酸阻垢性能的稳定性	291
10.2 制备	286	10.3.5 聚天冬氨酸的缓蚀性能	293
10.2.1 马来酸酐水相合成法	286	10.3.6 聚天冬氨酸分子量对阻垢性能的影响	294
10.2.2 马来酸酐无水合成法	287	10.4 用途	295
10.2.3 天冬氨酸固相合成法	287	10.4.1 在农业中的应用	295
10.2.4 天冬氨酸液相合成法	288	10.4.2 在水处理行业中的应用	296
10.3 性质	288	10.4.3 在其他行业中的应用	298
10.3.1 聚天冬氨酸的生物可降解性能	289	10.5 国内生产情况	298
10.3.2 聚天冬氨酸的毒性实验	290	参考文献	298
10.3.3 聚天冬氨酸阻垢性能	290		

第 11 章 聚环氧琥珀酸 300

11.1 概述	300	11.3.3 聚环氧琥珀酸阻垢性能	305
11.1.1 简介	300	11.3.4 聚环氧琥珀酸阻垢性能的稳定性	307
11.1.2 聚环氧琥珀酸是顺应绿色化学浪潮的兴起而发展的绿色化学品	300	11.3.5 聚环氧琥珀酸的缓蚀性能	309
11.2 制备	302	11.4 用途	311
11.2.1 水相合成法	302	11.4.1 在循环冷却水系统中的应用	311
11.2.2 有机溶剂合成法	302	11.4.2 在造纸行业中的应用	313
11.2.3 催化剂回收的水相合成法	302	11.4.3 聚环氧琥珀酸在无磷洗涤剂中作为洗涤剂助剂的应用	314
11.3 性质	302	11.5 应用前景	315
11.3.1 聚环氧琥珀酸的生物可降解性能	303	参考文献	316
11.3.2 聚环氧琥珀酸的毒性实验	304		

第 12 章 羧甲基菊粉 317

12.1 概述	317	12.2.3 合成羧甲基菊粉	318
12.1.1 简介	317	12.3 性质	319
12.1.2 羧甲基菊粉的发展历程	317	12.3.1 羧甲基菊粉主要指标	319
12.2 羧甲基菊粉的制备	318	12.3.2 羧甲基菊粉对碳酸钙阻垢率	319
12.2.1 提取菊粉	318	12.3.3 羧甲基菊粉对碳酸钙阻垢性能	320
12.2.2 高分子量的菊粉分解为小分子量的菊粉	318	12.4 用途	320
		参考文献	320

第 13 章 淀粉衍生物 321

13.1 总论	321	13.3.1 概述	333
13.1.1 原淀粉	321	13.3.2 制备	333
13.1.2 变性淀粉	328	13.3.3 性质和应用	335
13.2 氧化淀粉	331	13.4 磷酸酯淀粉	336
13.2.1 概述	331	13.4.1 概述	336
13.2.2 制备	331	13.4.2 制备	336
13.2.3 性能和应用	332	13.4.3 性质与应用	339
13.3 交联淀粉	333	13.5 羟烷基淀粉	341

13.5.1 概述	341	13.8.3 性质与应用	352
13.5.2 制备	341	13.9 接枝共聚淀粉	353
13.5.3 性质与应用	343	13.9.1 概述	353
13.6 羧甲基淀粉	343	13.9.2 制备方法与性能应用	355
13.6.1 概述	343	13.10 其他淀粉衍生物	357
13.6.2 制备	343	13.10.1 预糊化淀粉	357
13.6.3 性质与应用	346	13.10.2 糊精	358
13.7 乙酸酯淀粉	346	13.10.3 酸变性淀粉	360
13.7.1 概述	346	13.10.4 淀粉黄原酸酯	361
13.7.2 制备	346	13.11 淀粉衍生物新进展	362
13.7.3 分析	347	13.11.1 快速发展的基本原因	362
13.7.4 性质与应用	349	13.11.2 新进展及存在的主要问题	364
13.8 阳离子淀粉	350	13.11.3 我国淀粉衍生物行业发展建议	365
13.8.1 概述	350	参考文献	366
13.8.2 制备	350		

第 14 章 纤维素醚

368

14.1 概述	368	14.4 纤维素醚的性质及应用	391
14.1.1 纤维素醚发展简史	368	14.4.1 纤维素醚的溶解性能	392
14.1.2 纤维素醚的制备及分类	368	14.4.2 羧甲基纤维素的性质及应用	393
14.1.3 国内外生产情况	370	14.4.3 甲基和羟丙基甲基纤维素的性质 及应用	395
14.2 浆粕及碱纤维素	370	14.4.4 羟乙基纤维素(HEC)的性质 及应用	402
14.2.1 浆粕	371	14.4.5 羟丙基纤维素(HPC)的性质 及应用	405
14.2.2 浆粕的吸碱与碱纤维素的形成	372	14.4.6 水溶性乙基羟乙基纤维素 (EHEC)的性质及应用	406
14.2.3 浆粕在碱液中的溶胀和溶解	374	14.5 水溶性纤维素醚发展趋向	407
14.2.4 碱纤维素的化学反应	375	参考文献	408
14.2.5 碱纤维素的制备方法	377		
14.3 纤维素醚制备工艺原理	379		
14.3.1 概述	379		
14.3.2 羧甲基纤维素(CMC)	379		
14.3.3 水溶性非离子型纤维素醚	383		

第 15 章 甲壳质

410

15.1 概述	410	15.4.2 化学工业上的应用	425
15.2 制备	410	15.4.3 食品工业上的应用	428
15.3 性质	411	15.4.4 化妆品工业上的应用	430
15.3.1 物理性质	411	15.4.5 轻工业上的应用	431
15.3.2 化学性质	416	15.4.6 农业上的应用	431
15.3.3 生物学性质	419	15.5 展望	433
15.4 应用	421	参考文献	433
15.4.1 医药工业上的应用	421		

第 16 章 黄原胶

434

16.1 概述	434	16.2.3 操作条件	438
16.2 制备方法	435	16.2.4 黄原胶的发酵合成	438
16.2.1 微生物菌种和原料	435	16.2.5 产品的分离和提纯	439
16.2.2 培养液调配	436	16.2.6 黄原胶废水的处理	441

16.2.7 2000 吨/年黄原胶项目的技术 经济分析	442	16.4.4 其他方面的应用	445
16.3 黄原胶的性能	442	16.5 发展方向	446
16.4 黄原胶的应用	443	16.5.1 新菌种	446
16.4.1 用作钻井泥浆增稠剂	443	16.5.2 生物反应	446
16.4.2 微采油驱油剂	443	16.5.3 生化产品的分离和提纯技术	446
16.4.3 食品中的应用	444	16.5.4 市场	447
		参考文献	447

第 17 章 植物胶

4 4 8

17.1 概述	448	17.4.2 魔芋粉	464
17.2 豆科植物籽胚乳胶	448	17.4.3 罗望子胶	467
17.2.1 瓜尔胶	448	17.4.4 其他植物提取胶	469
17.2.2 槐豆胶	452	17.5 树胶	470
17.2.3 田菁胶	453	17.5.1 阿拉伯胶	470
17.2.4 香豆胶	456	17.5.2 黄蓍胶	471
17.2.5 其他豆科植物籽胶	458	17.5.3 其他树胶	473
17.3 种子表皮胶	458	17.6 海藻类胶	474
17.3.1 胡麻胶	458	17.6.1 琼脂	474
17.3.2 沙蒿胶	460	17.6.2 卡拉胶	476
17.3.3 其他种子表皮胶	461	17.6.3 海藻胶	478
17.4 植物提取胶	462	17.6.4 红藻胶、琼芝属海藻制品	481
17.4.1 果胶	462	参考文献	482

第1章 概 论

1.1 简介

水溶性高分子化合物又称水溶性树脂或水溶性聚合物，是一种亲水性的高分子材料，在水中能溶解或溶胀而形成溶液或分散液。

水溶性高分子的亲水性，来自于其分子中含有的亲水基团。最常见的亲水基团是羧基、羟基、酰氨基、氨基、醚基等。这些基团不但使高分子具有亲水性，而且使它具有许多宝贵的性能，如黏合性、成膜性、润滑性、成胶性、螯合性、分散性、絮凝性、减磨性、增稠性等。水溶性高分子的分子量可以控制，高到数千万，低到几百。其亲水基团的强弱和数量可以按要求加以调节，亲水基团等活性官能团还可以进行再反应，生成具有新官能团的化合物。上面三种性能使水溶性高分子具有多种多样的品种和宝贵性能，获得越来越广泛的应用。它被称为功能高分子，属于专用化学品的范畴。

由于水溶性高分子化合物的发展很快，现已具有一定的生产规模，最近，已形成水溶性高分子化合物工业。

1.2 分类

水溶性高分子可以分为三大类：天然水溶性高分子，半合成水溶性高分子和合成水溶性高分子（见表1-1）。

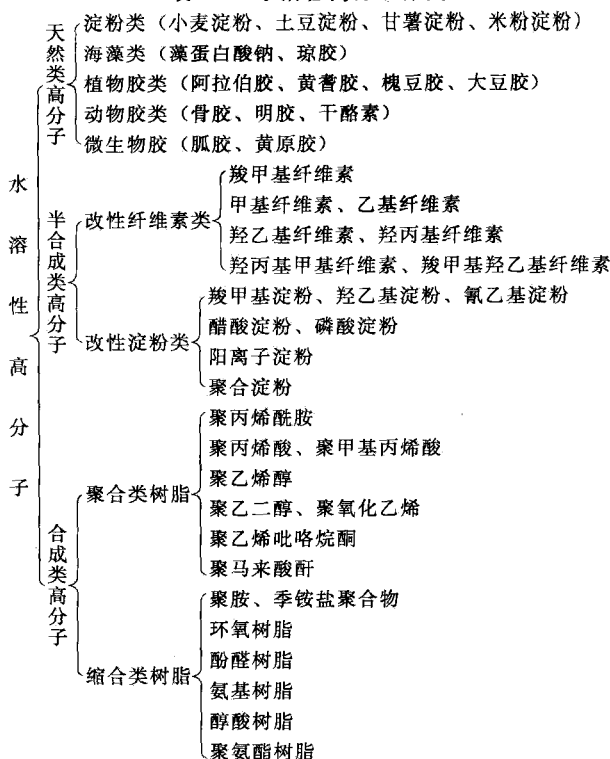
天然水溶性高分子以植物或动物为原料，通过物理过程或物理化学的方法提取而得。这类产品最常见的有淀粉类、海藻类、植物胶、动物胶和微生物胶质等。藻蛋白酸钠、阿拉伯胶、肌胶、骨胶、明胶、干酪素、黄耆胶等都是这类天然化合物的代表。人类使用这类化合物已有上千年的历史，目前仍然广泛地应用。尽管合成的物质正在迅速地发展，并且不断蚕食着天然物占领的市场，天然的水溶性高分子仍然牢固地坚守在一些原属于它们的市场，如食品、造纸等。近来生物化学的发展又使这类化合物的发展出现了乐观的前景，在三次采油中肌胶类的广泛应用即为一例。

半合成水溶性高分子由天然物质经化学改性而得。改性纤维素和改性淀粉是主要的两大类。常见的品种有：羧甲基纤维素、羟乙基纤维素、甲基纤维素、乙基纤维素、磷酸酯淀粉、氧化淀粉、羧甲基淀粉、双醛淀粉等。这类半天然化合物兼有天然化合物和合成化合物的优点，因而具有广泛的应用市场，产量很大。

合成类水溶性高分子有聚合类和缩合类两种。聚合类产物有聚乙烯醇、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸、聚氧化乙烯、聚乙二醇、聚马来酸酐、聚乙烯吡咯烷酮等，缩合类产物有水溶性环氧树脂、酚醛树脂、氨基树脂、醇酸树脂、聚氨酯树脂等。合成水溶性高分子不管在国内还是国外，都是发展最快的品种。尽管它的历史只有几十年，却已经具有相当大的生产规模。更值得强调的是它的品种、数量远远超过天然和半合成物。

合成水溶性高分子发展较快的原因有多种。首先，合成聚合物具有高效性，用较小的剂量即可以起到相同剂量的天然化合物所起不到的作用。其次，合成高分子具有多样化的特性，既可以提供多种品种和规模，又可以提供具有多种性能和功能的产品。再次，合成高分子有较低的生物耗氧量，这在污水处理方面是特别有益的。此外，合成高分子在质量和价格方面的变通性比天然的

表 1-1 水溶性高分子分类



高分子要大，生产的稳定性比较大。但是，天然高分子也有它的优点，主要是价格低，产品毒性小。天然高分子的原料取自于可以再生的动、植物，在目前石油紧缺的条件下，这是很有吸引力的。因此，在考虑某一合成水溶性高分子的研制和生产时，要充分意识到天然高分子的竞争能力。

由于本书的篇幅有限，在品种篇中只能重点介绍几种主要的水溶性高分子化合物。

1.3 性能

1.3.1 溶解性

有机化合物的溶解具有一个重要的条件，即溶质和溶剂的溶解度参数必须相近。但是，溶解度参数的接近是溶解的必要条件，而不是充分条件。有些溶质和溶剂的溶解度参数很接近，但很难溶解，原因是溶质具有结晶结构。结晶性好的物质由于其分子间的结合力强，使其难于溶解，淀粉和纤维素就是一个例子。淀粉和纤维素都由葡萄糖环链节单元所组成，但纤维素的分子构型是 β -1,4型，没有歧化点，分子结构非常对称，通过氢键等力的作用，形成较强固的结晶，淀粉含有较多的歧化度，不易结晶。因此只要稍微加热，即可溶于水，形成淀粉糊。纤维素即使加热也绝不会溶解，只有经过化学改性才能溶于水。因此，结晶状况是高分子化合物溶解性的一个很重要的条件。

一般说，为了提高水溶性，一是在分子中引入足够的亲水基团，二是降低聚合物的结晶度。甲基纤维素、乙基纤维素之所以能够溶于水，就是降低结晶度的结果。三是利用聚电解质的反离子力的作用，促进溶解。

一种原来不溶于水的高分子化合物，可以通过引入极性基团到大分子上而变为水溶性高分子。例如，亚麻仁油不溶于水，如果用顺丁烯二酸酐与它进行加成反应，在亚麻仁油分子的双键处引入足够多的羧基，亚麻仁油就会变为水溶性油。为获得水溶性而引入极性基团的最低数量，迄今还没有一个定量的公式可以遵循，往往需要通过试验加以确定。引入亲水基团的最低数量与亲水基团的极性、高分子化合物的分子本性和分子量等有关。

氢键的存在对水溶性有很大的促进，许多高分子化合物都通过氢键作用，与水分子发生缔合而

获得水溶性。温度升高时有些高分子化合物因热运动降低了和水分子的缔合度，因而溶解度下降，形成凝胶。

藻蛋白酸钠的溶解，被认为是钠离子力作用的结果。当藻蛋白酸钠水溶液无限稀释时，由于大分子中阴离子羧基 COO^- 的相互排斥，分子呈刚性链线型构型。此时，如果在溶液中加入 NaCl 之类的强电解质，由于 Na^+ 浓度的提高，抑制了 COO^- 基的互相排斥作用。藻蛋白酸钠比藻蛋白酸的溶解度大为提高，其原因就在于此。

高分子在水中的溶解度还因高分子结构、分子量的不同而不同。线型高分子能完全地生成氢键，使水分子很快进入全部高分子结构之中；非线型高分子只有部分区域生成氢键，水分子只能渗入部分高分子结构区域。这样，线型高分子比相同类的支链高分子的水溶性要好。高分子分子量增加，溶解速度也将降低。这一方面是由于分子量的增大，使分子在水中的扩散速度减慢；同时也由于分子量大的溶液黏度大，更增加了分子运动的阻力。

温度是影响高分子溶解的最重要的外部因素，大多数高分子的溶解度随温度的升高而增大。

由于水溶性高分子的应用绝大部分是以水溶液的形式出现的，因此，水溶性是这类高分子的重要性能。为了提高水溶性高分子的水溶性，人们做了很多研究工作，读者在以后的章节中将会进一步了解。

1.3.2 流变学特性

流体的流变学特性各不相同，主要可以分为两大类。一类叫牛顿流体，这种流体的黏度与流动状态（即动力学特征）无关。另一类称为非牛顿流体，流体的黏度随流动状态的变化而变化。

高分子水溶液流体在极低和极高的剪切速率下，流体性能接近牛顿流体，即剪切应力（ τ ）和剪切速率（ $\dot{\gamma}$ ）之间呈线性关系：

$$\tau = \eta \dot{\gamma}$$

式中 τ ——剪切应力，Pa；

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率， s^{-1} ；

η ——黏度， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

在一般中等剪切速率下，多数高分子水溶液的黏度随剪切速率的增加而减少，即剪切应力和剪切速率不再呈直线关系。这种非牛顿流体称作假塑性流体。其流变公式为：

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (0 < n < 1)$$

式中 K ——稠度指数， $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ；

n ——流动行为指数。

上式中， K 愈大，增黏能力愈强。 n 值愈接近1，流体愈接近牛顿流体。 $n=1$ 时，流体为牛顿流体， $K=\eta$ 。

水溶性高分子中，1%藻蛋白酸钠水溶液表现出牛顿流体的特性；黄原胶在相同浓度下则表现出最大的假塑性，随着水溶液浓度的下降，假塑性也下降（图1-1）。

在非牛顿流体中，除上述假塑性流体外还有胀流体。它的特点是在压力作用下，剪切速率增加，表观黏度和流体体积增大。即在 $\tau = K \dot{\gamma}^n$ 中 $n > 1$ 的情况，这种流体很少遇到，一般在高固相（50%）的分散液中出现。淀粉是这种胀流体的唯一代表。

水溶性高分子水溶液的另一个流变学特性是触变性。所谓触变性，即在受剪切力之后静止时，溶液黏度有增加的特性。如果在一个固定的可测量的时间间隔内，能达到溶液原始黏度的流体属触变性的；反之则属非触变性的。触变性普遍的意义是：使剪应力对变形速度之比由于以前发生的变形而暂时被降低的性质^[1]。

流变化性能在水溶性高分子的应用中是非常重要的。例如，在乳胶漆中，为了避免颜料沉降，要求有较高的静止黏

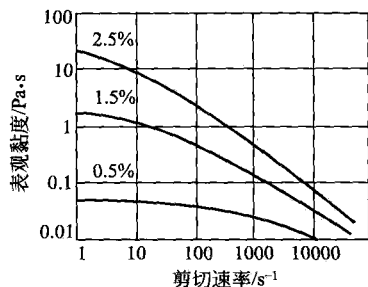


图1-1 剪切速率对某些聚合物水溶液黏度的影响

度；而在涂刷剪切力作用下，黏度低为好，因此，要求涂料具有假塑性。但这种流动性也不能太大，而且在涂刷之后，表面上的涂料就不要流坠，这又要求涂料具有触变性。在钻井用的泥浆流体方面，流动特性也有很大意义。为了增加钻井的效率，减小阻力，要求钻井泥浆有一定的假塑性，并能将碎岩石屑悬浮起来带走。在造纸涂层方面，要求涂饰剂有触变性。纺织印花中，流体要易流平，并能悬浮颜料。建筑工业中，需要控制浆料、涂料的流动性能，以改善产品的流动特性，控制水分的逸出。

1.3.3 电化学性质

水溶性高分子的电化学性质有三种类型。

非离子型——在水溶液中不电离的高分子，如聚乙二醇、聚氧化乙烯、羟乙基纤维素、氧化淀粉等。

阴离子型——在水溶液中电离为阴离子的高分子，如羧甲基纤维素、聚丙烯酸钠、藻蛋白酸钠等。

阳离子型——在水溶液中电离为阳离子的高分子，如季铵聚合物、阳离子淀粉等。

许多水溶性高分子原本并不溶于水或仅部分溶于水，只有添加一种酸或碱，才因电离作用而溶于水。在水溶液或熔融状态下能电离成离子的物质称为电解质。电解质为聚合物的物质称为聚电解质。聚电解质的性质取决于它的电离程度。聚丙烯酸和聚胺分别是阴离子和阳离子聚电解质的典型例子，它们的一些重要性质直接与它们的电离程度相关。因此，这些物质水溶液的 pH 值与它的黏度、絮凝效果、稳定性、分散性等都有密切的关系。聚电解质对外来离子的存在很敏感。

1.3.4 分子量

分子量是对高分子使用功能最有影响的性质之一。水溶性高分子的分子量可以大至数千万，也可以小到几百。例如，聚丙烯酸的分子量为 2000~5000 时，是很好的阻垢分散剂；中等分子量（几万至几十万）的聚丙烯酸是纸张的增强剂、纺织的浆料，分子量高达几百万至上千万的聚丙烯酸是絮凝剂。因此，每一种水溶性高分子都可以形成一系列分子量不同的牌号，应用在不同的范围^[2]。

水溶性高分子的分子量也和其他高分子一样，是一个平均值。实际上，高分子的分子链长是不一样的，其长度按概率函数有一个分布曲线。高分子的应用性质不但与平均分子量有关，还和聚合物的分子量分布有关。但是有关这方面的研究很少，其原因是水溶性高分子的分子量测定常采用简易的方法，其分子量分布的测定用经典的方法非常费时。

分子量测定的常用方法是黏度法，端基法及冰点下降、沸点升高法。最常用的是黏度法，它比较简便，所以受到生产厂的欢迎。但是，黏度法的误差较大，尤其在聚合物分子的取代基发生变化时，这种误差就更大了。例如，聚丙烯酰胺用黏度法测定分子量时，其 $K=6.8 \times 10^{-4}$ ， $\alpha=0.66$ 。但是在聚丙烯酰胺制备中会有部分水解反应发生，此时， K 和 α 就需要校正。如果高水解度的聚丙烯酰胺也采用上述 K 、 α ，那么误差会更大。

用黏度法测得的分子量为黏均分子量，它近似于重均分子量。用端基法和冰点下降、沸点上升法测得的分子量为数均分子量。此外，分子量的测定方法还有渗透压法、蒸汽压降低法，光散射法、超速离心法及凝胶色谱法等。

许多厂家采用特性黏度来表示分子量的相对值，在相对意义上，完全可满足生产和应用的需要。

1.3.5 分散作用^[1]

水溶性高分子的分子中都含有亲水和疏水基团，因此有很多水溶性高分子具有表面活性，可以降低水的表面张力，有助于水对固体的湿润。这对于颜料、填料、黏土之类物质在水中的分散特别有利。此外，有许多水溶性高分子虽然不能显著地降低水的表面张力，但可以起到保护胶体的作用。通过它的亲水性，使水-胶体复合体吸附在颗粒上而形成外壳，使颗粒屏蔽起来免受电解质所引起的絮凝作用，这样也给予分散体系以稳定性。这种保护胶体如果和表面活性剂联合使用，则效果更为明显。常见的保护胶体有：阿拉伯胶、黄耆胶、明胶、干酪素、聚丙烯酸、羧甲基纤维

素等。

为了制取易分散的颜料,可以用保护胶体和表面活性剂及颜料一起在捏合机中进行混合。当各组分均匀分布之后进行干燥,干燥过程最好在真空下进行,直至混合物约蒸出95%以上的水分。如果为减少粉尘飞扬,还可以加入高吸水性树脂或加大水溶性高分子的用量。这种颜料使用起来非常方便,只要加至水中稍加搅拌即可成为很细的颜料分散体,省去了费时和费动力的研磨工序。

高分子分散性的测定,国外常用直观的方法。例如,将一块10cm见方的棉布盖于250mL广口瓶上,并用橡皮筋拴紧,然后取1g处理过的颜料放在棉布上,并用移液管或滴定管将25mL水按80s内使水全部通过棉布的速度冲击颜料。未分散的颜料留在布上,经干燥、称量而确定之,采用自分散百分数(分散颜料质量占全部颜料质量之比率)表示。这种方法虽然粗糙,但是比较简便、实用。

1.3.6 絮凝作用

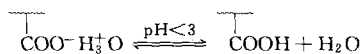
水溶性高分子中含有一定的极性基团,这些基团能吸附于水中悬浮的固体粒子,使粒子间架桥而形成大的凝聚体。

在地下水、地面水及污水中,都含有很多成微小颗粒状态存在的杂质。为了除去这些杂质,即平时说的“去除水中的浊度”,可以利用悬浮颗粒的重力作用,通过静止沉淀或慢速流动将其杂质去除。但是能借自然沉降所去除的物质都是一些无机物,而且沉降速度很小,多在0.2mm/s以下。因此,随着现代工业和城市建设的发展,自然沉降已不能满足要求,借助化学药品加快沉降的技术早已应用于生产。过去很长一段时间内主要使用无机盐凝聚剂,如硫酸铝、聚合铝、硫酸亚铁等。有机高分子絮凝剂是20世纪60年代初期发展起来的,由于它具有用量少、反应快、效率高的优点,发展很快,尤其是它的高效多功能的特点,更为人们注目。它的投料量约为无机凝聚剂的1/30~1/200。

从絮凝机理可以看出,聚合物絮凝作用有化学因素和物理因素。化学因素使悬浮粒子的电荷丧失,成为不稳定粒子,然后不稳定的粒子聚集。而物理因素则通过架桥、吸附,使小粒子聚集体变为絮团。有人把中和电荷的这个过程叫凝聚,而把架桥、吸附作用而成絮团叫絮凝。但是,一般说来,在文献资料上,絮凝和凝聚两个概念并没有严格的界线。

水溶性高分子作为絮凝剂最常用的可以分为三类:阴离子型的有聚丙烯酸钠、水解聚丙烯酰胺、顺丁烯二酸酐共聚物、藻蛋白酸钠、苯乙烯磺酸钠聚合物;非离子型的有聚丙烯酰胺、聚氧化乙烯、脲醛树脂、苛性淀粉;阳离子型的有聚乙烯吡啶、甲醛-苯胺树脂、聚胺、聚季铵盐。

水溶性高分子絮凝能力和溶液pH值的大小很有关系。如pH<4时,聚丙烯酸不带电荷,因为此时它接受了一个质子:



水中存在两价离子, Ca^{2+} 和 Mg^{2+} , 对阴离子聚合物和阳离子型聚合物的絮凝作用有很大的促进作用。搅拌和温度对絮凝效果也有很大影响,剧烈的搅拌和过高的温度都会破坏架桥效应和吸附,因此应加以避免。

絮凝剂的用量对絮凝作用也有很大的影响。对于同一种聚合物来说,不同的用量可能有相反的作用。例如,聚季铵盐浓度为0.4~1.1μg/g时起很好的絮凝作用,提高到8.8μg/g时,就能很好地起分散作用^[3]。

絮凝剂的分子量对絮凝效应有极大影响。对于阴离子或非离子型聚合物来说,分子量不应小于100万,这样才能在两个带负电胶体颗粒之间越过其势能峰。而阳离子聚合物并不需要这么大的分子量。许多有效的阳离子聚合物的分子量都小于100万。有些分子量高的聚合物可以作为絮凝剂,分子量小的可以作分散剂。如聚丙烯酸钠的分子量为2000~5000时是很好的分散剂,而分子量在几百万的却是极好的絮凝剂。

絮凝剂的应用技术,包括用量、pH值、搅拌效率等因素仍然需要通过试验加以确定,尚无有效的理论做指导。

表1-2为不同水溶性高分子在处理污水方面的效果。表中列出了聚丙烯酰胺、聚丙烯酸及聚苯乙烯磺酸盐、聚胺等实例。

表 1-2 水溶性高分子处理城市污水^[4]

水溶性高分子的类型和用量		不 处 理				处 理			
		除去固体悬浮物		去除 BOD		除去固体悬浮物		去除 BOD	
		mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%	mg/L	%
HPAM	(0.15mg/L)	153	58	—	—	229	78	—	—
HPAM	(0.25mg/L)	52	31	47	31	80	51	58	46
HPAM	(0.33mg/L)	126	39	68	24	217	64	61	25
SA/AM	(0.10mg/L)	111	30	—	—	171	76	—	—
SPSS	(0.74mg/L)	—	50	—	—	—	63	—	—
SPSS	(0.75mg/L)	26	18	16	17	70	50	25	27
SPSS	(1.0mg/L)	113	53	62	35	170	73	102	51
SPSS+PA	(1.14mg/L)	—	43	—	—	—	63	—	—
平均			40		26		64		37

注：HPAM—部分水解的聚丙烯酰胺；
SA/AM—丙烯酸钠与丙烯酰胺共聚物；
SPSS—聚苯乙烯磺酸钠；
PA—聚胺。

1.3.7 增稠作用

所谓增稠性能，就是指水溶性高分子有使别的水溶液或水分散体的黏度增大的作用。作为增稠剂使用，是水溶性高分子的一大用途。

增稠作用包括两方面的内容。一方面是水溶性高分子通过自身的黏度，增加了水相的黏度，这是理想状态的增稠。水相的黏度和聚合物的浓度有函数关系，这在某些应用例子中也是存在的。如食品中用水溶性高分子作增稠剂，往往只是简单的增稠。另一方面是水溶性高分子化合物和水中的分散相、水中其他高分子化合物发生作用，这种作用使增稠效果大大高于聚合物自身黏度所导致的增稠效果。

例如，水溶性高分子在乳液中作增稠剂的应用。此时，水溶性高分子被吸附在乳液粒子上，一个分子可以同时吸附两个以上的乳液粒子，全部形成三元网状结构（即凝胶结构），这就大大地提高了乳液的稠度。曾经测定过聚甲基丙烯酸丁酯乳液中羟乙基纤维素增稠剂的分布，发现羟乙基纤维素有 74% 被吸附在乳液粒子表面，有 16% 被吸附在乳液中唯一的颜料二氧化钛上，只有 10% 在水相中。此外，乳液中的乳化剂和增稠剂之间也有一定的作用。同一种水溶性高分子增稠的效果会随着乳液乳化剂的不同而不同。乳化剂对增稠性的影响较为复杂，没有一定的规律。现在已经发现，聚丙烯酸钠、羟乙基纤维素、苯乙烯与顺丁烯二酸酐的共聚物钠盐的增稠作用和乳液的乳化剂种类、用量有很大的关系。

常用的增稠剂有：明胶、豆蛋白、刺槐胶、阿拉伯胶、羧甲基纤维素、甲基纤维素、羟乙基纤维素、乙基羟乙基纤维素、羧甲基淀粉、甲基淀粉、阳离子淀粉、聚甲基丙烯酸、聚丙烯酸、聚乙二醇、聚乙烯甲基醚、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚胺等。

增稠作用在涂料、油墨、黏合剂、采油、食品工业中都有很大的现实意义。

1.3.8 减阻作用^[5]

减阻又叫减摩或降阻。往流体中添加少量化学药剂以使流体流过固体表面的湍流摩擦阻力得以大幅度减小的现象，叫做减阻作用。

许多水溶性高分子具有显著的减阻作用。减阻的效果用同等浓度下的减阻百分率来表示，一般称为减阻率。计算公式为：

$$\text{减阻率} = \frac{\Delta P_{\text{原}} - \Delta P_{\text{样}}}{\Delta P_{\text{原}}} \times 100\%$$

式中 $\Delta P_{\text{原}}$ ——在某一流速下，未加聚合物时流体的压降；
 $\Delta P_{\text{样}}$ ——在相同流速下，加聚合物时流体的压降。

水溶性高分子中，具有支链少的线型柔性长链大分子结构的聚合物，减阻效果最好。尤其是具有螺旋形结构的柔性高分子更好。支链增加，减阻效果降低。与其说分子量或链长的影响，不如说是大分子中链节（单体结构单元）结构是影响减阻效果更重要的因素。

可以把聚异丁烯和聚氧化乙烯作一对比,说明聚合物结构的影响。聚异丁烯分子量的柔性不如聚氧化乙烯,因此在它们的结构单元数相同时,产生同样大小减阻所需添加剂的用量,聚氧化乙烯比聚异丁烯小。并且,在产生同样减阻效果时,两者分子量相同时的用量差比链节数相同时的用量差大得多。

表 1-3 聚丙烯酰胺的减阻性能^[6]

高分子种类	离子型	分子量 万	水解度 /%	用量 /($\mu\text{g/g}$)	淡水中减阻/%		2% CaCl_2 水中减阻/%	
					最大	10min	最大	10min
部分水解聚丙烯酰胺	阴		35	240	74.3	55.4		59.2
亚甲基聚丙烯酰胺	阴		12.1	240	74.8	62.4		52.8
磺甲基聚丙烯酰胺	阴	>100		240	60.8	55.5~58.5	58.5	52.5~58.8
双丙酮聚丙烯酰胺	非	>10		240	75	62.2~68.7	72.5	42~61
二甲氨基甲基聚丙烯酰胺	阳	10~100		240	73.8	64.2	72.9	61.3

表 1-4 部分水解聚丙烯酰胺的用量和减阻效率的关系^[6]

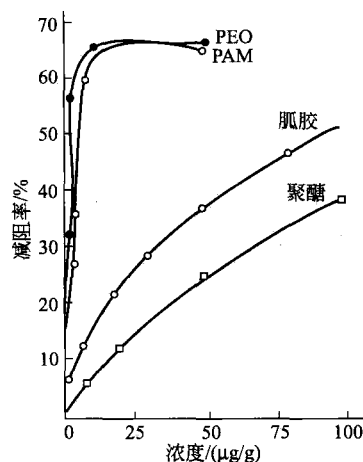
浓度/($\mu\text{g/g}$)	500	250	125	62.5	31.5	15.8	7.8
减阻/%	68.5	78.2	85.9	87.9	78.2	65.9	46.5

当然,除了聚合物分子的结构特性外,其分子在溶液中的形态也对减阻率有极重要的影响。聚合物的减阻效果依赖于大分子的伸展程度。在溶液中电解质的存在对减阻也有不同影响。阴离子聚丙烯酰胺在 CaCl_2 与 MgCl_2 浓度大于 0.15% 时,其减阻率就会显著下降。但是,阳离子聚丙烯酰胺在上述电解质浓度小于 0.24% 时,减阻率几乎不受影响。

表 1-3 表示不同种类的聚丙烯酰胺,由于离子特性、分子量、水解度的不同,引起减阻率的变化。表 1-4 则表示同一聚合物在不同用量时减阻率的变化。从这些数据中可见,在淡水中的减阻率要高于盐水中的减阻率。同时,聚合物用量对减阻率有一个最佳值,高于或低于这个最佳值、减阻率都会降低。

减阻效应具有诱人的实用价值。当添加少量高分子添加剂后,就可以使减阻率提高到 50%,甚至 80% 以上。这样,就可以在不增加功率消耗的情况下提高流体管道的输送能力,增长输送距离,提高流体射程,加快船舰航速。这对于工业(如采油、水力采煤等)、交通、国防和市政工程(如消防、排放污水等)都有实际应用的价值。

常用的水溶性高分子减阻剂有:胍胶、聚氧化乙烯(PEO)、聚丙烯酰胺(PAM)、羧甲基纤维素钠盐、羟乙基纤维素等。某些水溶性高分子的减阻率和浓度(即用量)的关系表示在图 1-2 上。由图可见,合成高分子要比天然高分子有更好的减阻率。

图 1-2 几种高分子减阻剂的减阻率和浓度的关系^[7]

1.4 生产和市场

1.4.1 生产和销售^[8,9]

水溶性高分子化合物的生产能力和销售量的统计数据大多是近似的,这一方面是由于水溶性高分子化合物的种类、品种、规格极多,另一方面也和产品的用途很广有关。

全世界水溶性高分子化合物的总产量,1996 年为 3366kt,合成高分子为 1866kt;2006 年为 5429kt,合成高分子为 2718kt。2006 年销售额为 165 亿美元。

表 1-5、表 1-6、表 1-7 分别列出美国、西欧、日本等国生产水溶性高分子的产量或消费量。

表 1-5 美国水溶性高分子的产量/kt

名 称	1989 年	1993 年	2006 年	2011 年预计
聚丙烯酰胺	68.4	86.1	155	169
聚丙烯酸及其共聚物	119.1	169.8	106	110
聚乙烯醇	84.3	93.3	88	93
聚胺	20.4	24.9	36	
季胺聚合物	15.9	20.8	37	
聚乙烯吡咯烷酮	4.5	5.0	11.8	14.0
羧基聚亚甲基	3.2	4.1	8.0	
聚乙烯醚-顺酐	3.6	5.0	15.8	
非离子型聚氨酯	1.8	2.3		

表 1-6 西欧水溶性高分子的消费量/kt

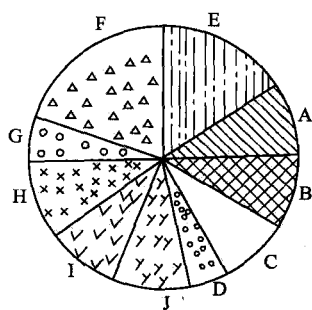
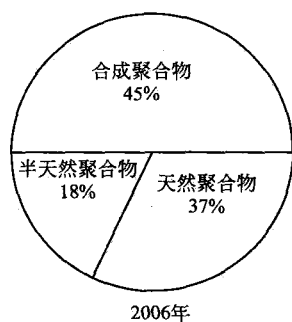
名 称	1989 年	1993 年	2006 年	名 称	1989 年	1993 年	2006 年
羧甲基纤维素	65	68	102	聚丙烯酰胺	31	31	134
羟乙基纤维素	13	13	26	聚丙烯酸及其共聚物	50	80	175
甲基纤维素	36	38	67	聚胺	7	6	37.5
瓜耳胶	26	26		聚乙烯吡咯烷酮	2	1.5	16.8
黄原胶	2.4	4					

表 1-7 日本水溶性高分子的消费量/kt

名 称	1989 年	1993 年	2006 年	名 称	1989 年	1993 年	2006 年
羧甲基纤维素	16	16	10.9	瓜耳胶	9.5	12.0	
羟乙基纤维素	1	1	2.0	聚丙烯酰胺	52	65	86
羟丙基纤维素	0.3	0.3		聚丙烯酸及其共聚物	30	20	29.8
甲基纤维素	5	5	8.5	聚胺	2.0	1	2.7

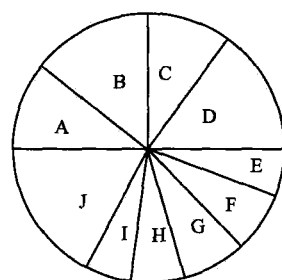
1.4.2 市场^[12~13]

水溶性高分子的市场是建立在它的多种多样的性能的基础上,也与人口的增长和世界经济的发展息息相关。从全球看,水溶性高分子的生产和消费仍集中在北美、西欧和日本等发达地区和国家。有较高增长速率的发展中国家,如亚太地区、原苏联集团国家,对水溶性高分子的全球市场和消费模型已有很大的影响。



	%
A 改性淀粉	7
B 聚丙烯酸	8
C 聚乙烯醇	6
D 合成的无机聚合物	2
E 聚丙烯酰胺	19
F 来自动物胶的聚合物	25
G 羧甲基纤维素	3
H 其他合成聚合物	10
I 其他半合成聚合物	8
J 其他天然聚合物	12

图 1-4 全球水溶性高分子主要品种所占比重(按产品金额计)



	%
A 造纸	14
B 水处理	12
C 纺织	6
D 食品	17
E 建材	3
F 聚合	6
G 清洁剂	5
H 采油	8
I 黏合剂	4
J 其他	25

图 1-5 全球水溶性高分子用户所占比重

图 1-3 全球三大类水溶性高分子所占市场份额按产品金额计