

沈一丁 编著

高分子表面活性剂



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

高分子表面活性剂

沈一丁 编著

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

高分子表面活性剂/沈一丁编著. —北京:化学工业出版社, 2002.8
ISBN 7-5025 3979-4

I. 高… II. 沈… III. 表面活性剂 IV. TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 059878 号

高分子表面活性剂

沈一丁 编著

责任编辑:路金辉

责任校对:李 林

封面设计:蒋艳君

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话:(010)64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市昌平振南印刷厂印刷

三河市宇新装订厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 11 $\frac{1}{4}$ 字数 315 千字

2002 年 12 月第 1 版 2002 年 12 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025 3979-4/TQ·1572

定 价:30.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

前 言

近年来，高分子表面活性剂引起了广泛的重视，在研究和应用领域里占据了愈来愈重要的地位。与常用的低分子表面活性剂相比，高分子表面活性剂降低表面张力的能力一般不突出，但增容性、增稠性、分散性、絮凝性等明显优于低分子表面活性剂。目前这一领域的研究十分活跃，得到了性能良好的且具有高粘度和高表面活性的新型高分子表面活性剂，推翻了相对分子质量高则表面活性差的传统结论。

高分子表面活性剂是指相对分子质量为数千以上且具有表面活性的高分子化合物，它像低分子表面活性剂一样，由亲水部分和疏水部分组成。高分子表面活性剂属功能高分子，可分为无规型、嵌段型和接枝型等几种分子构型。其中嵌段和接枝型高分子表面活性剂具有特殊的结构，在表面活性方面具有一些特殊的性能。无规共聚物主要是侧基含有一定比例的亲水性基团，而主链则是疏水性的，降低表面活性的作用不明显，但分散、增稠、絮凝等作用则十分突出。

高分子表面活性剂已经引起研究和应用领域广泛注意，最引人注目的是其对分散体系的稳定作用。除了被称为聚合物表面活性剂或表面活性剂外，当用作分散稳定剂时，这些两亲性聚合物称为乳化剂、洗涤剂或分散剂；当用于控制胶乳流变性时，可被称为增稠剂；当用于不相容聚合物的混合时，它们被称为增容剂；在水净化和污水处理应用中，它们又被称为絮凝剂。很显然，高分子表面活性剂属于精细化学品，主要是用作助剂，既可以是通用型的，如作为乳化剂、洗涤剂或分散剂等，亦可以是专用型的，如作为防水剂、防油剂等。由此可见，高分子表面活性剂在愈来愈多的领域所显示的各种功能，已经使其成为高分子精细化学品的重要类型，而

且其重要的理论和应用意义正为人们所认识。

在我国，虽然已开展了一些关于高分子表面活性剂的研究工作，但关于高分子表面活性剂的专著则未见出版，相关资料亦较少。为此，我们主要参考了 Irja pirma 的专著《polymeric surfactants》，结合国内外研究的最新成果及我们的科研工作，撰写了本书，旨在对这一新兴学科的基本知识进行系统的介绍，对一些带有理论性和应用性问题进行深入的讨论，从而使大家能对高分子表面活性剂有一个较全面的了解。

本书共分十二章，分别为：

1 表面活性剂的基本性质。

2 高分子表面活性剂的基础知识。介绍了高分子表面活性剂的分类、基本性质及制备原理。

3 嵌段型和接枝型高分子表面活性剂。说明仅具有两亲结构并不能保证具有所需要的表面性质，只有通过合理的分子设计及合成，才能得到有用的具有表面性质的高分子表面活性剂。

4 高分子表面活性剂与胶体稳定性。深入讨论了高分子表面活性剂的分散和稳定机理。

5 高分子表面活性剂的溶液性质。重点是其在溶液中的形态及在界面上的吸附等。

6 无规型高分子表面活性剂。论述了其合成、物理性质及作为稳定剂在乳液聚合中的应用。

7 由高分子的化学改性制备表面活性剂。主要讨论聚乙烯醇及天然高分子为基本骨架而衍生出的两亲高分子表面活性剂，论述其化学改性基本原理及吸附和分散性质。

8 高分子表面活性剂在乳液聚合中的应用。叙述高分子表面活性剂作为稳定剂时在乳液聚合中的作用和应用。

9 用作共混增容剂的两亲聚合物材料。分别讨论了与共混物化学相同和化学不相同的增容剂的作用机理。

10 非水体系中的高分子表面活性剂。介绍了在非水介质中高分子表面活性剂所产生的胶体稳定性及絮凝条件等。

11 高分子电解质、高分子两性电解质、水凝胶及可聚合的表面活性剂。

12 微乳液与高分子表面活性剂。叙述了高分子表面活性剂在微乳液制备中的作用。

全书始终将表面和界面吸附现象及对分散体系的稳定作用作为重点，反映了高分子表面活性剂领域的基本概况和最新成果，介绍了高分子表面活性剂在不同领域的应用，力求理论性、系统性和实用性的统一，对从事高分子表面活性剂研究和应用的人们有较大的参考价值，亦可以作为教材或教学参考书。书中的成分、含量、浓度等以%表示的，如无特殊注明，一般均指质量分数。

徐理阮教授极其认真地审阅了全书，提出了许多修改意见，并做了一些文字的润色工作。徐教授广博的知识和严谨的治学态度，使作者受益匪浅。此外，李小瑞教授审阅了部分内容并提出建设性的意见。刘建平、李德军和张立忠同志整理了一部分资料。

在此，作者向所有为本书出版提供过支持和帮助的同志们表示诚挚的感谢。

高分子表面活性剂是新的研究领域，所涉及的内容和知识非常广泛，本书肯定会有许多遗漏、赘述、不当甚至错误之处，希望读者给予谅解及指正。

沈一丁

2002年7月

目 录

1 表面活性剂的基本性质	1
1.1 表面张力与表面吸附	1
1.1.1 表面张力	1
1.1.2 表面吸附	2
1.2 胶束结构与性质	8
1.2.1 临界胶束浓度及其意义	8
1.2.2 影响 cmc 的各种因素	10
1.2.3 双电层结构	11
1.3 表面活性剂的溶解度	13
1.3.1 临界溶解温度	13
1.3.2 浊点	14
1.4 润湿和渗透	16
1.4.1 润湿现象	16
1.4.2 渗透	16
1.5 乳化和破乳	17
1.5.1 乳化及乳液稳定性	17
1.5.2 乳化剂的选择	21
1.5.3 破乳	25
1.6 其他性质	27
1.6.1 增容性质	27
1.6.2 安全性和温和性	30
1.6.3 生物降解性	31
参考文献	31
2 高分子表面活性剂的基础知识	32
2.1 高分子表面活性剂的分类及主要品种	32

2.1.1	聚皂	32
2.1.2	传统高分子表面活性剂	33
2.2	高分子表面活性剂的基本性质及应用	35
2.2.1	研究高分子表面活性剂性质的新方法	36
2.2.2	高分子表面活性剂的主要性质及应用	37
2.2.3	其他应用	48
2.3	高分子表面活性剂的制备原理	50
2.3.1	分子设计原理	50
2.3.2	主要制备方法	53
2.4	特种高分子表面活性剂的制备及性质	56
2.4.1	含硅高分子表面活性剂	56
2.4.2	含氟高分子表面活性剂	62
2.4.3	主要应用	67
	参考文献	68
3	嵌段型及接枝型高分子表面活性剂	71
3.1	概述	71
3.1.1	嵌段型高分子表面活性剂	71
3.1.2	接枝型高分子表面活性剂	72
3.2	两亲嵌段共聚物的制备	73
3.2.1	自由基聚合	74
3.2.2	阴离子聚合	77
3.2.3	阳离子聚合	83
3.2.4	缩聚及逐步聚合	84
3.3	接枝型高分子表面活性剂的制备	88
3.3.1	用大分子单体合成两亲接枝共聚物	89
3.3.2	偶合法合成两亲接枝共聚物	95
3.3.3	活性中心法合成两亲接枝共聚物	99
3.3.4	星形氧乙烯基共聚物的合成	100
	参考文献	101
4	高分子表面活性剂与胶体稳定性	104

4.1	胶体分散体简介	104
4.1.1	胶体的分散	104
4.1.2	胶体稳定性的基本概念	105
4.2	胶体稳定作用机理	106
4.2.1	粒子间相互作用	106
4.2.2	静电稳定作用	107
4.2.3	高分子稳定作用	108
	参考文献	119
5	高分子表面活性剂的溶液性质	121
5.1	概述	121
5.1.1	Flory-Huggins 理论	121
5.1.2	溶液中支化聚合物的相分离	125
5.1.3	水溶性高分子表面活性剂	126
5.2	溶液中聚合物的构象研究	127
5.2.1	良溶剂中共聚物的溶液行为	128
5.2.2	选择性溶剂中共聚物的溶液行为	128
5.2.3	胶束性质的测定	129
5.3	高分子表面活性剂在界面上的吸附	140
5.3.1	界面上的吸附	140
5.3.2	界面上的共聚物	142
	参考文献	150
6	无规型高分子表面活性剂	153
6.1	由缩聚及逐步聚合制备	153
6.1.1	聚酯型高分子表面活性剂	153
6.1.2	聚氨酯表面活性剂	167
6.2	由链式聚合反应制备	175
6.2.1	丙烯酸酯共聚物	175
6.2.2	氨基树脂及其改性物	176
6.2.3	酚醛树脂型	177
6.2.4	聚丙烯酰胺	178

6.2.5	聚 4-乙烯基吡啶季铵盐	181
	参考文献	182
7	由高分子的化学改性制备表面活性剂	184
7.1	聚乙烯醇及其改性物	184
7.1.1	聚乙烯醇结构对其分散稳定作用的影响	184
7.1.2	聚乙烯醇的化学改性	188
7.1.3	作为链转移剂的聚乙烯醇	195
7.1.4	聚乙烯醇的吸附与脱附行为	197
7.2	天然高分子及其改性物	198
7.2.1	蛋白质改性物	199
7.2.2	纤维素改性物	201
7.2.3	淀粉改性物	206
7.2.4	壳聚糖及其改性物	211
7.2.5	其他天然高分子	215
	参考文献	216
8	高分子表面活性剂在乳液聚合中的应用	219
8.1	概述	219
8.1.1	表面活性剂作为有效稳定剂时的结构要求	220
8.1.2	结构与絮凝稳定性	220
8.1.3	吸附方式	220
8.1.4	乳化类型	222
8.2	乳液聚合机理及其动力学简述	224
8.2.1	乳液聚合中的粒子成核作用	224
8.2.2	乳液聚合反应动力学	226
8.3	嵌段共聚物作为乳液聚合稳定剂	227
8.3.1	PS-b-POE 在苯乙烯聚合中的应用	228
8.3.2	PMMA-b-POE 在聚合反应中的应用	229
8.3.3	中心为亲水性嵌段的三嵌段共聚物稳定剂	236
8.4	接枝共聚物作为乳液聚合稳定剂	241
8.4.1	聚氧化乙烯接枝的共聚物	242

8.5 无规共聚物或均聚物作为乳液聚合稳定剂	250
8.5.1 聚(醋酸乙烯酯/丙烯酸钠)	250
8.5.2 DMDAAC 共聚物	252
8.5.3 苯乙烯与亲水性单体共聚物	252
8.5.4 丙烯酰胺共聚物	253
参考文献	254
9 用作共混增容剂的两亲聚合物材料	256
9.1 概述	256
9.1.1 高分子共混物的相容性	256
9.1.2 增容剂分类及特性	257
9.2 增容剂	258
9.2.1 化学上与共混组分相同的增容剂	258
9.2.2 化学上与共混组分不相同的增容剂	271
9.2.3 “原位”增容共混物	274
9.3 增容性理论	279
9.3.1 多组分高分子共混物增容理论	279
9.3.2 二元高分子共混物中相互作用的分布	284
参考文献	287
10 非水体系中的高分子表面活性剂	290
10.1 概述	290
10.1.1 分散稳定机理	290
10.1.2 分散聚合	291
10.2 分散聚合机理和动力学	293
10.2.1 分散聚合机理	293
10.2.2 活性剂含量对粒子形成的影响	294
10.2.3 连续相中单体溶解度效应	295
10.2.4 极性分散介质中的粒子形成过程	296
10.2.5 分散聚合中的粒子成核	299
10.3 非水体系的絮凝条件	302
10.3.1 发生絮凝的热力学条件	302

10.3.2	影响絮凝的主要因素	304
	参考文献	306
11	高分子电解质、高分子两性电解质、水凝胶及可聚合的表面活性剂	308
11.1	概述	308
11.1.1	可聚合的表面活性剂	308
11.1.2	高分子电解质和高分子两性电解质	309
11.2	含羧基的高分子电解质	309
11.2.1	含羧酸共聚单体的非离子单体聚合反应机理及动力学	310
11.2.2	物理吸附的羧酸型表面活性剂对粒子的稳定作用	326
11.3	其他表面活性单体的聚合反应	329
11.4	高分子两性电解质	330
11.4.1	高分子两性电解质的合成	331
11.4.2	高分子两性电解质的溶液性质	333
11.5	水凝胶	335
11.5.1	水凝胶的合成	335
11.5.2	水凝胶的性质	337
	参考文献	342
12	微乳液与高分子表面活性剂	345
12.1	微乳液的形成及稳定机理	345
12.1.1	微乳液的基本特点	345
12.1.2	微乳液的形成机理	346
12.1.3	微乳液的热力学稳定性	350
12.2	用作微乳液稳定剂的高分子表面活性剂	353
12.2.1	高分子表面活性剂在微乳液形成中的作用	353
12.2.2	微乳液中的聚合反应	360
	参考文献	362

1 表面活性剂的基本性质

为了解高分子表面活性剂的基本结构与性质，我们有必要先对低分子表面活性剂进行简单介绍^[1~7]。

1.1 表面张力与表面吸附

1.1.1 表面张力

表面活性剂的一个显著特征是即使在很低浓度时，也会使水溶液的表面张力或油-水体系的表（界）面张力发生降低，并在达到一定浓度时使表（界）面张力降低到恒定值。表面张力降得愈多，表面活性就愈大。所谓表面张力就是使液体表面尽量缩小的力，也可认为是作用于液体分子间的一种凝聚力的表现。表面分子由于受液体内部分子凝聚力的影响，被比较强烈地引向内部，因而表面积尽量缩小。水滴成为圆球形就是这个道理。因此，要想使液体的表面伸展，必须抵抗这个使表面缩小的力。如形成液体的单位面积所需要的功为 γ ，则形成 dA 的面积就必需做出 γdA 的功。如该体系的自由能的增值为 dG ，有

$$dG = \gamma dA \quad (1)$$

则

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P} \equiv G^s$$

γ 表示单位面积的表面自由能，如用单位长度的力表示，则称为表面张力，单位是 N/m 。表面张力有时用 G^s 表示，单位是 J/m^2 。表面活性剂水溶液的表面张力较低，意味着与纯水相比，做较少的功就能使表面展开。表面活性剂易于形成薄膜状或泡沫，即是基于这一道理。

表面活性剂溶液的表面张力达到平衡往往需要一定时间，达到

平衡时的表面张力称为静表面张力（简称为表面张力），而随时间变化的表面张力则称为动表面张力。发泡和消泡过程中的表面张力实际上是动表面张力。

表面活性剂的界面活性是许多界面现象的基础，可以解释表面活性剂在气-液、液-液、气-固、液-固等多种界面上的吸附现象，以及乳化、起泡、润湿、分散、渗透等派生现象。

1.1.2 表面吸附

具有表面活性的物质必然产生表面吸附，但有些物质虽能表面吸附，却不一定具有表面活性。表面活性剂具有两亲结构，其疏水基有从周围水溶液中逃逸出来进入适宜环境的热力学趋势，称为疏水作用。当表面活性剂水溶液浓度比较低时，表面活性剂分子便会聚集在界面上，以亲水基朝向水相，疏水基背向水相的方式伸入气相或油相形成定向吸附排列，从而使体系能量降低。这种体系能量降低最主要体现在表（界）面张力或称表（界）面过剩自由能的降低，可以由 Gibbs 等温吸附方程定量描述：

$$\Gamma = \frac{-1}{nRT} \frac{d\gamma}{d\ln c} \quad (2)$$

式中 Γ 为表面过剩吸附量； R 为气体常数； T 为热力学温度； γ 为表面张力； c 为表面活性剂浓度； n 为与表面活性剂离解度有关的常数。

从上式可以看出，表面张力与浓度和温度呈反比关系，即随着浓度和温度的增加，表面张力降低。升高温度时液体分子之间的距离增加，共存蒸气的密度增加，相对于低温时而言，表面层分子所受液体内部的吸引力减小，因此表面张力降低。表面活性剂浓度增加时，表面活性剂在界面吸附量变大，表面张力降低，但在达到临界胶束浓度以后，表面张力基本不再随浓度的增加而变化，趋于一定值。

1.1.2.1 三种界面吸附

表面活性剂的吸附可发生在气-液、液-液、液-固界面，可发生疏水基或亲水基的定向排列，这主要取决于表面活性剂的结构及界

面性质。吸附量受多种因素控制，如表面活性剂结构、电解质及环境因素等都会影响到界面吸附的效率与效能。

这里应对效率与效能加以区别，前者则表示在液相中产生一定效应时所必需的表面活性剂浓度，而后者是表示表面活性剂在界面过程中能产生的最大效应，与表面活性剂的浓度无关。

(1) 气-液界面吸附

最典型的气-液界面吸附是表面活性剂在空气-水界面吸附，疏水基朝向空气形成低能表面，如图 1-1 所示。

表面活性剂进入界面层将使界面膨胀，这一趋向必然以表面张力压缩界面使之平衡。如果表面活性剂在表面吸附层的膨胀压（即表面压）为 π ，则表面张力降低至：

$$\gamma = \gamma_0 - \pi \quad (3)$$

式中 γ_0 为无表面活性剂时液体的表面张力。

表面活性剂水溶液的表面张力较低，意味着与纯水相比，施以较少的功就可使表面展开为薄膜，说明表面活性较高。降低表面张力的能力愈大，表面吸附愈强，表面活性就愈高。溶液中表面活性剂到达表面有快有慢，有一个动力学平衡问题。吸附过程包括两个步骤，第一步是溶质分子从体相扩散至次表面（即紧靠表面的下面一层），第二步才是溶质分子从次表面层借助吸附作用到达表面层。有些体系属扩散控制，可以将吸附能垒忽略不计，故能很快达到平衡。由动力学控制的吸附，则需要较长时间才能达到平衡，而加入盐类可促使较快达到平衡。

表面吸附量取决于溶液中表面活性剂的浓度，其相互间的定量关系可以用 Gibbs 吸附等温式表示。用热力学处理吸附现象可建立平衡浓度与温度的关系，并与吸附热发生联系。对于稀溶液的表面吸附，吸附标准自由能可由下式计算：

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln \frac{c_s}{c} \quad (4)$$

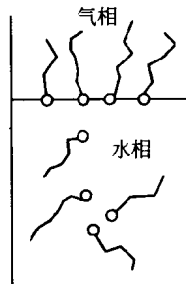


图 1-1 表面活性剂在空气-水界面的吸附

c_s 为表面相的浓度 (mol/L), 与 Gibbs 式中的吸附量 Γ_2 有如下关系:

$$c_s = \frac{1000\Gamma_2}{\tau} \quad (5)$$

τ 为吸附层厚度, 稀溶液中分子呈横卧膜式, τ 可取 0.5nm。

吸附是随时间而变化的, 吸附速率快慢与表面活性剂所表现的各种表面现象有关。烃链越长, 吸附速率越快, 在短时间内吸附量与时间 t 等存在如下关系:

$$\Gamma_2 = 2c \sqrt{\frac{Dt}{\pi}} \quad (6)$$

D 为扩散系数。测定表面吸附速率可采用放射性示踪法。

(2) 液-液界面的吸附

液-液界面的吸附与气-液界面的吸附有所不同, 前者在油-水界面上存在油与表面活性剂疏水基之间的吸引力, 而后者在空气与疏水基之间无此吸引力。

对于两个不混溶的液体如油和水的界面来说, 靠近水单分子层的分子受到体相水和体相油二者的吸引力。因此, 表面张力为油分子与水分子间色散力的函数, 可用二者表面张力的几何平均值表示:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2 \sqrt{\gamma_A^d \gamma_B^d} \quad (7)$$

上式称为 Fowkes 半经验式, 可表示出两相各分子间力对液体凝聚能的贡献。式中 γ^d 是分子间力, 仅由色散力引起。上式适用于完全不溶于水的液体, 而对苯或丁醇之类微溶或部分溶于水的油-水体系, 会产生较大的偏差。实际上, 表面张力应是各种结合力的共同贡献。即

$$\gamma_{AB} = \gamma^d + \gamma^h + \gamma^\pi + \gamma^i + \gamma^m \quad (8)$$

式中 γ^d 是色散力; γ^h 是氢键力; γ^π 是电子相互作用; γ^i 是离子相互作用; γ^m 是金属键力。

表面活性剂加入溶液中, 可以降低液-液间的界面张力, 其吸附类型视亲水基或疏水基的吸附状态而异。水溶性表面活性剂的疏

水基吸附于油-水界面，而油溶性表面活性剂则以其亲水基吸附于油-水界面。

液-液界面吸附应用最广泛的是乳化及微乳液现象，如选用的表面活性剂在油-水界面能产生最低的表面张力，则可达到最有效地吸附。烷基碳原子数愈少，吸附量也愈大，去除油污效率愈高。

(3) 固-液界面吸附

表面活性剂在固体表面上的吸附具有重要的实用价值，如润湿、吸附脱色、接触角、浮选、洗涤、染色和固液色谱等都涉及固-液界面吸附问题。表面活性剂在固体表面的吸附亦是对界面改性的一种重要方法，可分为疏水基定向吸附和亲水基定向吸附两种情况：

① 疏水基定向吸附 这类吸附是疏水基被吸附在疏水性固体上，如炭黑、活性炭、有机颜料、高分子胶乳。水溶液中表面活性剂疏水基吸附于炭黑上的多少随碳链长度的增长而增加，而与离子的类型基本无关。这种现象可使不溶于水的疏水性粉体因加入表面活性剂而得以很好地分散于水中，并因亲水基电荷的相斥而稳定，从而避免了粉体的凝聚、结块和沉淀。有机溶剂中表面活性剂在疏水性固体上的吸附则不同于在水中，这时吸附层既有表面活性剂，亦含有少量溶剂，吸附量常为恒定值，且与所用有机溶剂的种类无关。

② 亲水基的定向吸附 这种吸附源自表面活性剂亲水基与吸附物之间的相互作用，主要是静电相互作用，如玻璃表面可吸附带有阳电荷的表面活性剂，从而覆盖了一层疏水基并成为抗水表面。

离子交换吸附是另一种亲水基定向吸附。反号离子间的吸附实际上是一种化学吸附，其结果产生了双分子吸附，被吸附的表面活性剂与固体表面可形成较强的化学键合，具有较强的吸附作用，脱附必须施加较高的能量。

1.1.1.2.2 吸附机理

表面活性剂在界面上的吸附可归结于如下作用机理：

① 离子交换 指已吸附在固体表面上的反离子被表面活性剂