

文章编号 1000-5013(2006)04-0337-06

# 大分子表面改性剂的设计合成研究进展

钱 浩 林志勇 张莹雪

(华侨大学材料科学与工程学院, 福建 泉州 362021)

**摘要** 简述大分子表面改性剂的发展过程和基本分类, 提出大分子表面改性剂设计合成的基本原则, 即化学结构和使用环境相匹配、憎水基功能团和亲水基功能团相适应、使用效率和功能持久性相平衡。文中介绍了大分子表面改性剂合成的主要方法、基本结构和改性的基本原理, 以及影响其迁移扩散的主要因素。

**关键词** 大分子表面改性剂, 设计合成, 聚合物材料, 表面改性, 表面迁移

**中图分类号** TQ 423-1

**文献标识码** A

材料的表面是连接本体与外界环境之间的桥梁, 许多性质必须通过表面结构才能得到表达, 因此材料的表面结构和性质倍受重视。对于聚合物材料而言, 表面性质影响了其在诸多领域的应用, 如印刷、粘结、生物材料、膜技术, 等等。因而, 各种改善聚合物材料的表面性能的方法已经成为拓展其应用范围的重要手段<sup>[1-3]</sup>。目前, 对聚合物表面改性的方法可以分为物理方法和化学方法, 但许多方法存在着工艺条件复杂, 容易引起副反应, 导致材料本身破坏等缺点。采用添加表面改性剂, 通过直接共混的方式实现表面改性, 其工艺简单, 应用范围最为广泛, 因而, 对于添加型表面改性剂在聚合物基体中的迁移扩散并在聚合物表面富集的研究, 已经得到广泛关注<sup>[1-3]</sup>。近年来, 关于大分子表面改性剂的发展十分迅速, 已经成为表面改性剂领域中一个重要的研究课题, 特别是大量结构新颖、性能优越的大分子表面改性剂被设计合成并投入使用, 极大地促进了相关研究工作的开展。本文主要简介大分子表面改性剂的种类和设计合成方面的进展<sup>[4]</sup>。

## 1 大分子表面改性剂的发展和种类

大分子表面活性剂, 通常泛指分子量超过 1 000 的, 具有表面活性的化合物<sup>[5]</sup>, 如淀粉、纤维素等。1951 年, Stauss<sup>[6]</sup>将含有表面活性基团的聚合物——聚 1-十二烷-4-乙烯吡啶溴化物命名为聚皂, 从而出现了合成大分子表面活性剂。1954 年, 美国 Wyandotte 公司报道聚(氧乙烯-氧丙烯)嵌段共聚物作为非离子表面活性剂后, 各种具有表面活性的大分子表面活性剂陆续被合成出来<sup>[7]</sup>。但是, 由于大分子表面活性剂降低表面张力的效率较低, 成本较高, 在表面活性剂领域并不占优势。近二十年来, 在能源工业(强化采油、炼油乳化、油/煤乳化)、涂料工业(无皂聚合、高浓度胶乳)、膜科学(仿生膜、LB 膜)等领域, 大分子表面活性剂的研究有了重大的突破, 合成了大批具有优良性能的大分子表面活性剂, 大分子表面活性剂的研究进入了一个蓬勃发展的时期。

在聚合物材料的表面改性过程中, 许多大分子表面活性剂被用来改善聚合物材料的表面性能。因此, 对于塑料表面改性为目的的大分子表面活性剂或类似的大分子化合物, 称为大分子表面改性剂。大分子表面活性剂的种类和特点, 对于大分子表面改性剂的选择和合成都具借鉴价值。大分子表面活性剂的分类, 如表 1 所示<sup>[8]</sup>。

**收稿日期** 2006-01-17

**作者简介** 钱 浩(1974-), 男, 副教授, 主要从事聚合物表面改性与纳米复合材料的研究。E-mail: hquqh@yahoo.com.cn

**基金项目** 福建省自然科学基金资助项目(E0510019); 福建省科技创新基金资助项目(2003J023)

表 1 大分子表面活性剂的基本分类

离子类型	亲水基种类	大分子表面活性剂
阴离子型	羟基型	聚甲基丙烯酸(钠)、羟基改性聚丙烯酰胺、羟甲基纤维素(钠)
	磺酸盐型	缩合萘磺酸盐、聚苯乙烯磺酸盐、木质素磺酸盐
	硫酸酯型	缩合烷基苯醚硫酸酯
	硫酸酯型	
阳离子型	胺型	氨基烷基丙烯酸酯共聚物、改性聚乙烯亚胺
	季胺盐型	含有季胺盐的丙烯酸酰胺共聚物、聚乙烯苯甲基三甲胺盐
两性离子型	氨基酸型	
	甜菜碱型	
非离子型	多元醇型	聚乙烯醇及其衍生物、羟乙基纤维素
	其他	聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、聚氧乙烯类共聚物、聚氧乙烯缩合烷基苯醚

## 2 大分子表面改性剂的设计合成

在实际应用中,由于天然的大分子表面改性剂使用效率较低、产品质量不稳定,通过设计合成,制备结构新颖、功能完善的大分子表面改性剂,已经成为其发展的重要方向.以下简述几个在设计合成过程中应当重视的环节.

### 2.1 化学结构与使用环境相匹配

与使用环境相匹配,是选择大分子表面改性剂时应首先注意的问题.大分子表面改性剂分为离子型表面改性剂和非离子型表面改性剂.在使用过程中,如果表面改性剂对环境敏感,特别对于离子型表面改性剂,外界环境的变化对表面改性剂的使用效率有很大影响,会导致离子型表面改性剂的表面改性效果迅速下降.因此,在使用离子型表面活性剂时,应首先考察其使用的外界环境.非离子型表面改性剂由于适用的环境范围较广,得到了越来越广泛的应用.

### 2.2 憎水基和亲水基的选择

大分子表面改性剂的分子结构中也包含亲水基和憎水基,主要的亲水基有下列几种<sup>[9]</sup>.磺酸盐( $\text{RSO}_3^- \text{M}^+$ )、硫酸盐( $\text{RSO}_4^- \text{M}^+$ )、羧酸盐( $\text{RCOO}^- \text{M}^+$ )、磷酸盐( $\text{RPO}_4^- \text{M}^+$ )、胶盐( $\text{R}_3\text{H}_3\text{N}^+ \text{X}^-$ )、季铵盐( $\text{R}_4\text{N}^+ \text{X}^-$ )、甜菜碱( $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ )、磺基甜菜碱( $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ )、聚氧乙烯( $\text{POE}$ ,  $\text{R}-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)\text{OH}$ )、蔗糖( $\text{ROC}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4$ )、聚肽( $\text{RNH}-\text{CHR}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CHR}'\text{CO}\sim\text{COOH}$ )、聚缩水甘油基( $\text{R}-[\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2]_n\sim\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$ ).在对亲水性的大分子官能团进行改性时,常用疏水性的基团进行处理,以提高大分子基体的双亲性,制取相应的大分子表面改性剂.憎水基主体虽然为烃类,但按实际的应用可以分成以下 5 类<sup>[8]</sup>.(1) 脂肪族烃基.如十二烷基、十八烷基等.(2) 芳香族烃基.如萘、苯基苯酚等.(3) 在脂肪族支链上有芳烃.如十二烷基苯、壬烷基酚等.(4) 憎水基中有弱亲水基.如蓖麻油酸( $-\text{OH}$ 基)、聚丙二醇( $-\text{O}-$ 等).(5) 其他特殊亲油基.如全氟烷基或部分氟代烷基、硅氧烷等.按经验可将憎水性强弱顺序排列.脂肪族(石蜡烃>烯烃)>带脂肪族链的芳香族>芳香族>带弱亲水基的憎水基.通常,亲水基为极性基团,而憎水基为非极性基团.选择合适的亲水基和憎水基,是体现表面改性剂功能性的重要环节,是提高表面改性剂使用效率、增强聚合物表面改性效果的重要步骤.

### 2.3 使用效率和功能持久性的平衡

大分子表面改性剂可以克服小分子表面改性剂与基体粘合性差,容易挥发、溶解或摩擦而脱离基体材料的缺点,在较长的时间内,保持改性表面的功能性,但它同时又因为使用效率较低,限制了在很多方面的应用.大分子表面改性剂分子链之间及与基体聚合物分子链之间的相互作用较大,使大分子表面改性剂在迁移扩散过程中阻力很大.所以,在基体聚合物中的表面选择性比小分子表面改性剂要小很多,而且大分子链上的一些改性官能团由于大分子链的缠结或包埋作用而失去活性,有效改性基团的“实际浓度”减少,这都是导致大分子表面改性剂使用效率较低的重要原因.因此,在合成相应的大分子表面改性剂时,大分子表面改性剂(或其改性功能基团)的有效迁移扩散能力是应优先考虑的问题,其亲基体部

分的链段选择就显得尤为重要. 一方面,不能和基体相容性太好,否则迁移扩散时链缠结较多,给迁移扩散带来很大阻力;另一方面,其链段又不能和基体完全不相容,这样会导致大分子表面改性剂容易从基体聚合物中析出、脱离,长期使用性不好. 大分子表面改性剂分子链的柔顺程度、分子量的大小,也是影响大分子表面改性剂迁移扩散的重要因素. 因此,在设计大分子表面改性剂分子链的结构和组成时,要充分考虑大分子表面改性剂的使用效率和功能持久性之间的关系.

Jannasch 等<sup>[10]</sup>在研究氟化的聚氧乙烯和聚苯乙烯共聚物的表面组成时,为解决大分子表面改性剂有效表面迁移的问题提供了一条新的途径. 即在大分子链中引入有机氟链段,利用有机氟链段易于向表面迁移扩散的特点,引导大分子表面改性剂在聚合物基体中运动. 有机氟化合物和有机硅化合物的表面能很小,具有很强的表面迁移能力,以有机氟化合物作为整体表面改性剂大分子的牵引端头,引导表面改性剂大分子向表面迁移扩散,有效地提高了大分子表面改性剂的使用效率<sup>[10]</sup>. 在水、空气和真空中,相应的分子模型如图 1 所示. 在不同的接触介质中,有机氟链段表现出不同的表面活性. 对于大分子表面改性剂,可根据外界条件的变化,选择性地表现其功能性有很重要的应用价值.

2.4 结构选择

在设计合成大分子表面改性剂时,亲水基团和疏水基团的链节分布对其性能的影响是很显著的. 尽管目前对大分子表面改性剂的结构和性能之间的关系研究还比较少,不能明确地指出结构对性能的影响,但从小分子表面活性剂的结构和性能的影响关系中,我们可以看到结构对性能的重要性. 小分子表面活性剂的结构和性能之间的关系<sup>[11]</sup>,可供大分子表面改性剂的设计合成作参考. (1) 亲水基位置在憎水基末端的,比靠近中间的去污力要好. (2) 亲水基位置在靠近憎水基中间的,比在末端的润湿力(渗透力)要好. (3) 带支链的憎水基比不带支链的润湿力(渗透力)要好. (4) 分子量较小的,做润湿剂和渗透剂比较好. (5) 分子量较大的,做洗涤剂 and 乳化分散剂较好. 设计适当结构的大分子表面改性剂,是大分子表面改性剂性能的重要保证. 从理论上推测,大分子表面改性剂的结构,如图 2 所示<sup>[12]</sup>.

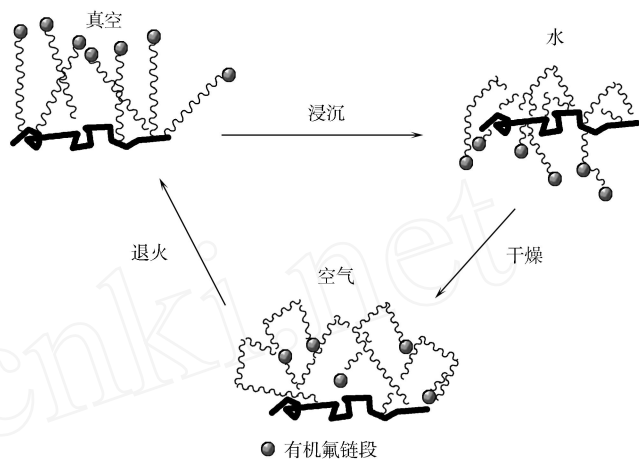


图 1 不同接触介质中有机氟链段的表面性能

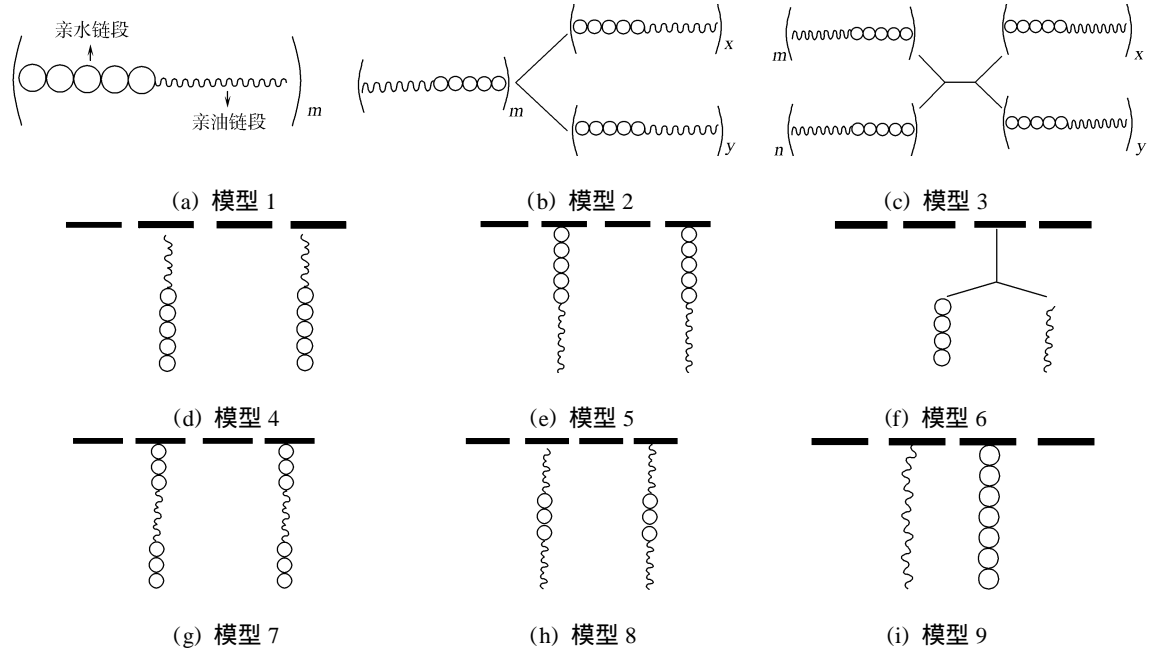
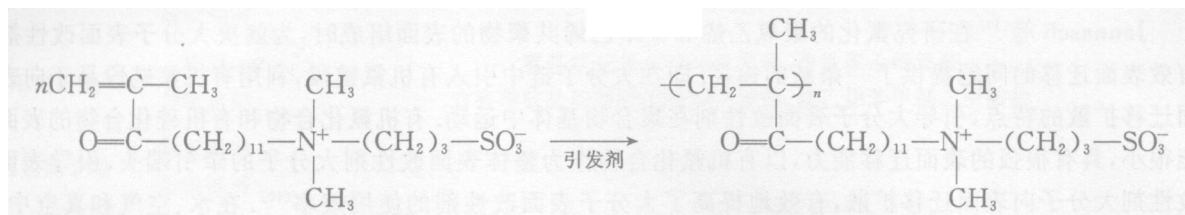


图 2 大分子表面改性剂的理论结构示意图

### 3 合成大分子表面改性剂的主要方法

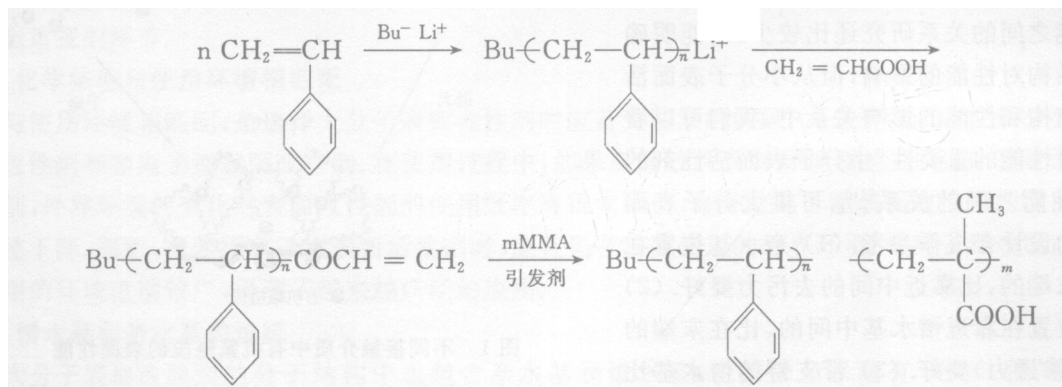
#### 3.1 表面活性单体聚合

直接采用含有亲水、亲油链段的聚合单体实施聚合. 这种大分子表面改性剂的优点是, 结构比较均匀, 表面活性较高<sup>[13]</sup>. 通常在单体中带有双键、三键、羟基、环氧基等官能团, 其反应式如下:



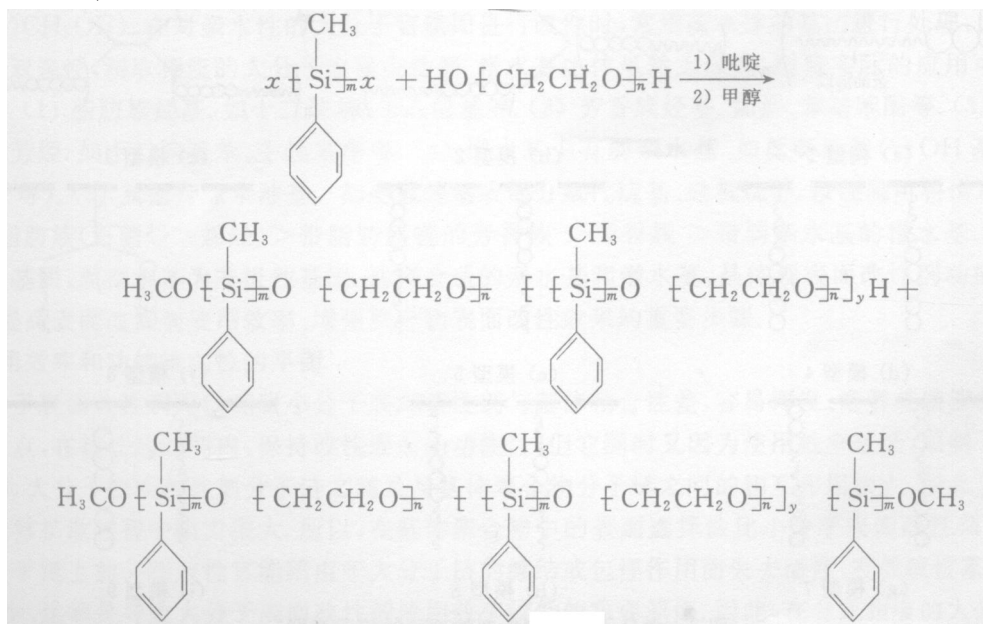
#### 3.2 亲水/疏水单体共聚合

采用阴离子聚合或开环聚合等方法, 制得含亲水、疏水链段的嵌段型高分子表面改性剂. 亲水链段通常为聚氧乙烯、聚乙烯亚胺等, 疏水链段可以为聚氧丙烯、聚氧丁烯、聚硅氧烷等. 此类共聚物的乳化性能较好, 但高分子量的共聚物降低表面张力的能力较差. 这主要是由于疏水性链段形成内核, 亲水性链段形成外壳, 在溶液中形成胶束导致疏水性链段不能在溶液表面有效覆盖, 降低了大分子表面改性剂的使用效率<sup>[14]</sup>. 如聚苯乙烯和甲基丙烯酸甲酯的共聚合反应, 其反应式<sup>[15]</sup>如下:



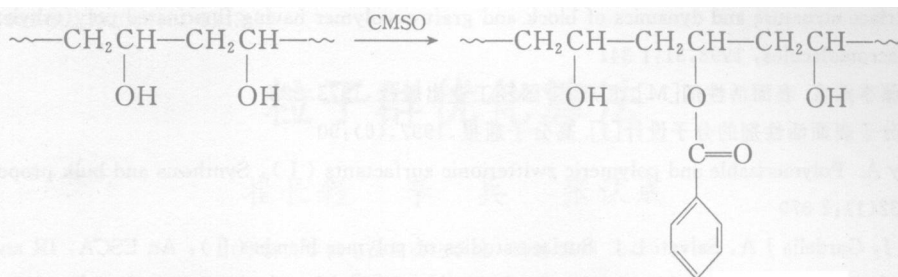
#### 3.3 大分子化学反应

利用大分子链上本身带有的反应性官能团进一步反应, 通过接枝反应或反应官能团的转化, 得到适合的大分子表面改性剂. 例如硅烷类的表面改性剂, 就可以通过许多反应改变官能团的性质, 以适合不同的应用条件<sup>[16]</sup>, 其相应反应式如下:



利用聚乙烯醇类大分子表面改性剂进行官能团改性和接枝反应, 来调节聚乙烯醇大分子中亲水/疏水基

团的比例,是常用的大分子表面改性剂化学修饰手段之一.例如,在聚乙烯醇大分子链上引入苯甲酸,其反应式<sup>[17]</sup>如下:



通过大分子单体或大分子反应制取相应的大分子表面改性剂,有如下3个主要优点.(1)微观相分离结构.通过分子设计,可以将相容性相差很大,物性相差很大的链段(亲水-亲油、极性-非极性)组合在一起,各链段分别聚集成自己的微区,从而使共聚物的微观相分离,并产生结构之间的物理交联,提高了两相的凝聚力.(2)表面浓缩性.接枝共聚物和其他高分子材料共混时,可以向表面析出.利用这一性质,可对基体材料的表面进行改性,从而获得功能性.表面上的接枝共聚物并不容易析出或失去,赋予基体材料获得永久的功能性.(3)界面活性.对大分子单体接枝共聚进行分子设计和控制,可以使主链和支链对相同的溶剂具有不同亲和性.溶解性差的成分则会聚集成高分子胶束,这就使不相溶的两种液体乳化,从而显示出接枝共聚物的界面活性<sup>[18]</sup>.

## 4 大分子表面改性剂对聚合物材料的改性原理

目前普遍认为在共混体系中,共混组分之间表面能的差异是导致共混组分表现出不同表面选择性的主要原因<sup>[19~21]</sup>.为了保证整个体系的表面自由能处于最低,即最稳定的状态,富集在共混聚合物表面的组分必然有所选择.所以,与界面表面能较接近的组分优先向界面迁移扩散,形成相应的过渡层.过渡层中各组分的比例和本体中的比例会有差异,这种差异就导致组分表现出相应的“表面选择性”.在结晶性聚合物基体中,不仅要考虑组分间表面自由能差异对表面富集的影响,还必须考虑结晶性聚合物的结晶行为对组分表面选择性迁移扩散的影响<sup>[22~24]</sup>.

大分子表面改性剂本身的化学组成、化学结构、相对分子量、链构造及其与基体的相互作用等因素,也直接影响着表面富集行为.同时,基体树脂的支化程度、样品的表面光泽度、加工条件等,都对大分子表面改性剂在聚合物中的迁移扩散行为有影响.所以,大分子表面改性剂在聚合物基体中的迁移扩散机理颇为复杂,要清楚地了解大分子表面改性剂在聚合物基体中的迁移扩散规律,还需要进行大量的研究工作.

大分子表面改性剂以其优异的性能,在聚合物表面改性领域得到日益广泛的应用.随着新方法、新理论的不断涌现,设计合成了大量结构新颖、功能奇特的大分子表面改性剂,为聚合物材料拓展应用领域,丰富材料功能提供了一系列崭新的思路 and 手段,其独特的性能必将在诸多领域得到广泛应用.

## 参 考 文 献

- 1 Chan Chiming. Polymer surface modification and characterization[M]. New York: Hanser/ Gardner Publications, 1994. 8~26
- 2 Daniel E S, Geeta C, Takeshi M. Study on the kinetics of surface migration of surface modifying macromolecules in membrane preparation[J]. Macromolecules, 2002, 35: 3 017~3 021
- 3 Keisha B W, Dwight W S, Douglas E H. Surface characterization of linear low-density polyethylene films modified with fluorinated additives[J]. Langmuir, 2003, 19: 5 851~5 860
- 4 Thomas H R, O Malley J J. Surface studies on multicomponent polymer systems by X-ray photoelectron spectroscopy: Polystyrene/poly(ethylene oxide) homopolymer blends[J]. Macromolecules, 1981, 14: 1 316
- 5 Strauss U P. Polymers in aqueous media: Performance through association[J]. J Polymer Sci, 1951, 6(5): 473
- 6 Strauss U P. Viscosity of sodium salt of polyuronide hemicellulose from Jute[J]. J Polymer Sci, 1952, 7(6): 509
- 7 化工部科技情报研究所. 世界精细化工手册[M]. 北京: 化工出版社, 1985. 209

- 8 赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1991. 158
- 9 陈永春, 易昌凤, 程时远, 等. 高分子表面活性剂的研究现状[J]. 日用化学工业, 1997, (5): 25
- 10 Patric J. Surface structure and dynamics of block and graft copolymer having fluorinated poly(ethylene oxide) chain ends[J]. Macromolecules, 1998, 31: 1 341
- 11 矶田孝一, 藤本武彦. 表面活性剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1973. 328
- 12 徐 坚. 高分子表面活性剂的分子设计[J]. 高分子通报, 1997, (6): 90
- 13 Lasckewsky A. Polymerizable and polymeric zwitterionic surfactants ( ): Synthesis and bulk properties[J]. Polymer, 1991, 32(1): 2 070
- 14 Schmidt J J, Gardella J A, Salvati L J. Surface studies of polymer blends ( ): An ESCA, IR and DSC study of poly( $\epsilon$ -caprolactone)/poly(vinyl chloride) homopolymer blends[J]. Macromolecules, 1989, 22: 4 489
- 15 Landoll L M. Nonionic polymer surfactants[J]. J Polym Sci Polym Chem, 1982, 20: 443
- 16 Lee H, Lynden A A. Functionalizing polymer surfaces by surface migration of copolymer additives: Role of additive molecular weight[J]. Polymer, 2002, 43: 2 721
- 17 范 悦, 嵇培军, 徐 坚. 聚乙烯醇高分子表面活性剂的研究[J]. 化工冶金, 1997, 18(3): 217
- 18 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996. 322
- 19 Xie X M, Chen Y, Zheng Z M, et al. Controls of gradient morphology and surface properties of polymer blends[J]. Macromolecules, 1999, 32: 4 424
- 20 Niranjana M P, David W D. Surface and bulk separation in block copolymers and their blends polysulfone/polysiloxane[J]. Macromolecules, 1988, 21: 2 689
- 21 Lee H, Lynden A A. Functionalizing polymer surfaces by field-induced migration of copolymer additives ( ): Role of surface energy gradients[J]. Macromolecules, 2001, 34: 4 572
- 22 Tao G L, Gong A, David E B. Surface functionalized polypropylene: Synthesis, characterization, and adhesion properties[J]. Macromolecules, 2001, 34: 7 672
- 23 Ruth L M, Sonja K, Wu P. Surface characterization of ethylene-vinyl (EVA) and ethylene-acrylic acid (EAA) copolymers using XPS and AFM[J]. Polymer, 1998, 39(21): 5 223
- 24 钱 浩. 添加型大分子表面改性剂的设计合成及其对聚乙烯表面极性的改性研究[D]: [学位论文]. 广州: 中山大学材料科学研究所, 2002. 94

## Review on the Synthesis Techniques for the Surface Modifying Macromolecules

Qian Hao Lin Zhiyong Zhang Yingxue

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, 362021, Quanzhou, China)

**Abstract** The development and the essential assortment of the surface modifying macromolecules (SMM) were general summarized and the fundamental principles about the design and synthesis of the surface modifying macromolecules were discussed. First, the chemical structure of the SMM must be suitable to the applying environment. Second, the selected hydrophilic groups on the SMM should be fitted to the hydrophobic groups. Last, both the applying efficiency and the effective performance life of the SMM should be put into attention during the synthesis of the corresponding SMM. The prime methods, structures, mechanisms about the synthesis of the SMM and also the factors that could affect its selective migration were also introduced.

**Keywords** surface modifying macromolecules, synthesis, polymer, surface modification, surface selective migration