

非离子乙烯基高分子表面活性剂的合成及应用研究

柳时允 汪金花 丁晓林 王香娣 王松涛
浙江凌志新能源科技有限公司 浙江 杭州 310000

摘要: 本文简单介绍非离子系高分子表面活性剂如聚酯类、聚乙烯类以及纤维素类等活性剂的研究进程和反应以及主要用途,并简单分析非离子表面活性剂相较低分子表面活性剂具有较高性能。同时进行乙烯高分子表面活性剂复配反应,确保其具有较高油水乳化性能。

关键词: 非离子乙烯; 高分子表面活性剂; 聚酯类

引言: 最早高分子表面活性剂主要是作为胶体保护剂和助剂使用的各种淀粉或者天然海藻酸钠。1951年 Strass (施特劳斯) 将具有表面活性剂官能团命名为聚皂, 成从逐渐形成高分子表面活性剂类别。上世纪五十年代美国某公司报告合成聚氧乙烯共聚物的这种分子自表面活性剂, 并且相继开发这种高新更非离子高分子表面活性剂, 并且被广泛应用在工业领域之中。

1 高分子表面活性剂

相比低分子表面活性剂, 高分子表面活性剂分子量较少上千, 并具有表面活性性能的高分子化合物。一般来说, 高分子表面活性剂主要有合成以及天然; 两类, 也可按照离子类型可分为阴离子、非离子、两性离子、阳离子类型等。(1) 阴离子。主要有聚丙烯酸盐、羧甲基纤维素、羧基改性聚丙烯酰胺、缩合萘基苯磺酸盐、木质素磺酸盐、聚苯乙烯磺酸盐等。(2) 非离子。主要有缩合烷基苯基醚硫酸酯、氨基烷基丙烯酸酯共聚物、改性聚乙撑亚胺、含季铵盐基的丙烯酰胺共聚物、聚乙烯基苄基三甲胺盐等构成。(3) 阳离子。聚乙烯醇、羟乙基纤维素、聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物、烷基酚聚氧乙烯醚、聚丙烯酰胺等。

2 非离子系列高分子表面活性剂类别

2.1 PVA (聚乙烯醇类)

国外部分国家在上世纪五十年代起就开始对PVA类别高分子表面活性剂研究, 日本在此方面研究颇多, 并申请许多专利, 根据相关调查研究显示, PVA (聚乙烯醇类) 种类较多, 但主要被分为两类: 改性PVA (聚乙烯醇类)、嵌段分布类别PVA等。

2.1.1 改性PVA (聚乙烯醇类)。通过一系列改性方式, 制备而成的具有表面活性的改性PVA具有以下几种路径。烷基反应, 主要以氯代烷或者高级醇为溶剂, 进行VAc (醋酸乙烯) 的聚合, 将烷基引入到PVAc分子链末端, 经过醇解之后得到烷基类型PVA。但在醇解之后, 若

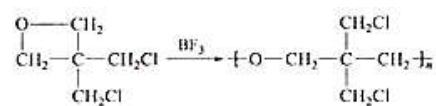
烷基PVA醇解度较高时, 其溶解性可能相对较差, 为解决这一问题, 将硫酸引入到烷基PVA之中, 从而将非离子烷基PVA高分子表面活性剂转别为阳离子或者良性高分子以及阴离子表面活性剂, 从而促使其具有较高性能^[1]。

2.1.2 而在进行聚合物化学反应过程中, PVA化学反应主要是多元醇类型反应, 可利用PVA中OH基的酰化、酯化、缩醛化反应, 将疏水性基团引导到其侧链上, 从而形成具有活性表面活性的改性表面活性剂, 因此部分醇解和完全醇解的PVA均可与醇或者氯代烷进行醚化反应, 也可得到改性聚乙烯醇类的人改性PVA^[2]。

2.1.3 共聚合反应, 主要是将VAc (醋酸乙烯) 与其他类别乙烯基单一混合之后进行醇解, 从而得到乙烯醇-醋酸乙烯共聚物的四元和三元的共聚物 (改性PVA)。将共聚单体融入大分子链中主要有以下情况疏水性单体 (丁烯酸、马来酸)、亲水性单体 (十二烯炔、十二烷基乙烯基醚)、亲水-疏水单体 (甲叉丁二酸、马来酸) 等。

2.2 聚醚类

聚醚是高分子链中含有醚键的聚合物, 通常有PO (环氧丙烷)、EO (环氧乙烷)、BO (氧丁烷)、四氢呋喃等主要材料, 共聚或者开环均聚制备而成^[3]。聚醚类别结构通式如下:



式中: n 为2~500。当 $x = 1$ 时, $R_2 = R_3 = \text{CH}_3$ 是一种均聚醚, 它由环氧乙醇和环氧丙烯组成;

$R_2 = \text{CH}_3$, $R_3 = \text{H}$, 表明环氧丙烷和EO共聚醚的结构; 当 $R_2 = \text{CH}_3$ 和 $R_3 = \text{CH}_3$ 时, 它们构成了一种环氧丙烷和环氧丁烷共聚醚。当 $x = 2$ 时, $R_2 = \text{CH}_3$ 、 $R_3 = \text{H}$, 则表明环氧丙烷-四氢呋喃的存在 R_1 和 R_4 可能是H基团, 也可能是烷基或酰基团, 这些都是共聚醚的端基。

基; 当 $R_1 = \text{H}$ 、 $R_4 = \text{烷基}$ 时, 为单醚; 当 $R_1 = R_4 =$

烷基时,为双醚。

聚醚具有高分子的特点,可以用作外表活性剂,提供优异的性能。由于起始剂的差异,单元醇、多元醇和胺类的聚合反应可能会发生变化,不同的方式(嵌段或无规)可以产生一系列独特的结果,从而使得整体变得更加丰富多彩。起始剂、不同EO/PO(包括PO/BO或EO/PO/BO)比例如,嵌段或无规高分子聚合物具有不同的性能特征。



四种环氧化合物,包括丙烷、环氧丁烷、1和2长链环氧烷,都可以用于制造氢呋喃共聚物。这种新型聚醚具有极高的温度适应性。在事宜温度范围内,可以溶解各



美国和日本等国家已经开发出了一系列具有多种功能的聚醚,并取得了显著的成果。开发的核心工艺是从聚氧烯烷基醚(PAG)中提取出有效的成分,以实现最佳性能。通过酯化或引入硅和氟,可以制备出具有良好表面活性的高分子材料。双烷基聚醚(DEPE),由美国U.C.C公司首采用Williamson法进行合成,首先进行开发,然后按照三个步骤进行制备。单烷基聚氧乙炔、聚氧丙烯(或聚氧丁烯)醚可以用于制造各种材料。通过嵌段或无规共聚合成,制取单烷基聚醚钠,以实现有效的化学反应。近年来,双烷基醚的合成技术取得了长足的进步,并且不断开发出新型双烷聚氧丙稀和聚氧丁烯醚系列具有出色的表面活性,可以满足多种应用需求。聚烷氧基醚酯(MEEsPA)是一种聚醚酯,它具有优异的分子结构和性能^[5]。以高碳醇为起始剂,经EO/PO加成反应后,最终产生的羟基物质通过将基团与高碳脂肪酸酯化反应,获得不同的化学反应变化。依据不同酯化条件,可将其分为双酯和单酯两种,都与双醚有着相同特性表现为为倾点较低,而粘度指数较高。

聚醚醚全称为MEEsPA(聚烷氧基醚酯),一般都采用甲基丙烯酸单酯法进行制作,并在SnCl₄或BF₃等支持下,促使AO进行聚合反应。氯聚醚或者新型含硅。由部分亲水性聚醚和亲油聚硅氧部分组成含硅聚醚,其主要形式为Si-C和Si-O-C结合型。由脂肪酸环氧化合物与含氯聚醚以自由基反应从而得到含氯聚醚。

2.3 纤维素类

二十一世纪年代初,水溶性纤维素衍生物作为高分子表面活性剂是当前以及今后重要的研究和方向。水溶性纤维素表面活性剂衍生物主要有HEC(羟乙基纤

环氧乙烷和环氧丙烷可以与醇和胺形成双重共聚物,从而改变其性质。“Pluronic”是一种以丙二醇为启动剂的嵌段聚醚反应具有显著的反应性能Wyandotte Chemical Co公司的产品牌号,可以有效地利用其独特的化学特性,来实现应用—CH₂CH₂O—的亲水性及—C₃H₆O—的疏水性,从而通过使用乙二胺作为启动剂,我们可以制备出一些大分子活性剂。嵌段聚醚,其商品名为“Tetricon”,结构式见下:

种类型的矿物油和聚a-烯炔,其中油溶性聚合物是最常见的。开发醚技术大大拓展了聚醚的应用范围,其中最典型的例子就是环氧树脂^[4]。丙烷与环氧丁烷聚合反应如下:

纤维素)、MC(羧甲基纤维素)等。但是根据相关调查研究发现其纤维素类分子质量相对较高,并且大分子链缺少与亲水基团相匹配疏水性基团,知识难以提高表面活性。因此有关研究人员深入研究改善水溶性纤维素衍生物表面活性,也是发展纤维素类高分子表面活性剂关键^[6]。

3 非离子系高分子表面活性剂的性能

对比于低分子活性剂,高分子活性剂在扩散安全性、流变学特点、成膜性、粘结性、聚合作用、领域表现出色。它们的主要特性包括:①拥有较低的表面张力和连接作用,绝大多数大分子活性剂不会产生胶束;②拥有较高的相对分子质量,渗透性较弱;③产生泡沫的能力较差,但所产生的泡沫更加稳定;④乳化性能优异;⑤拥有较好的分散性和凝聚力;⑥绝大多数大分子活性剂拥有较低的危害性。

3.1 乳化分散

虽然相应分子质量较高,但一些大分子活性剂仍可以在连续相中生成胶束,并获得cmc值,从而充分发挥乳化功用。由于其含有双亲构成,其中部分可以直接吸收在颗粒表面上,而另部分则直接溶解度在连续相的扩散介质中,当聚合相对分子质量并非太高时,它们会生成空气阻碍效应,防止单液滴或聚合物粒子达到缔合,从而防止它们聚合。

3.2 降低张力

由于高分子活性剂具备一定的取向性,因此疏水链段和亲水连段能够有效地减低表面上作用和界面作用,但是这种效果通常不及低分子活性剂。研究发现,当PVAL(聚乙烯醇)水溶液的质量浓度超过1g/L时,4=(a1Jp)(b+lnC),当中p表示聚集度,a和b则是常量。

随着PVAL的相对分子质量增加,表面张力也会相应减小,反之亦然。这是因为PVAL在表面上的吸收状态会随着相对分子质量和浓度大小的变化而有所不同,当含量较高时,PVAL的分子物质内部或分子间会形成球状结构,从而使得表面上被吸收的分子物质数量减少,从而减小了表面张力。

3.3 凝聚功能

当大分子活性剂的分子质量较高时,它们会直接吸附在一些微粒上,形成桥梁,从而起到絮凝剂的作用,有效地阻止悬浮物的沉淀。

3.4 其他功能

虽然很多大分子活性剂自身的发泡力不太理想,但它们具有出色的防水性和稳定性,这是因为它们的分子质量较高,从而使它们具有出色的成膜性和黏附性等优异性能。

4 非离子类高分子表面活性剂性能的影响因素

研究表明,影响高分子表面活性剂表面性能的因素众多,其中包括内在结构和外部因素,这些因素对于改善表面性能至关重要。

4.1 内在结构因素

①亲水基链的长度也会影响表层活力的效果。研究表明,亲水基链长度对表面活性有重要作用。由于EO值的增加,表面活性会降低。相反,由于EO链的增长,表面活性剂的水解功能会增强,从而增强了生成胶束的功能,导致表面活性增强。②憎水基链的长度是影响嵌段共聚物结构的重要因素,它可以影响到亲水基和亲油基的平衡值(HLB值),以及大分子活性剂的相应分子质量和分布情况。总的来说,憎水基链的增加可以显著提高表面活力,从而降低cmc值。研究表明,同样分子质量的表面活性剂,具有分支链的憎水基的表层活力更强,其cmc值也更低;③HLB值也会限制表面活性。HLB值主要是用来测量非离子表面活性剂的亲含水,其值越高,表明其亲水性越强;④相对分子质量及其分布也主要是用来反映其亲水性特征;EO链长度对表面活性的影响是不确定的,这也造成了相应分子质量的变化。当憎水部分的相对分子质量增加时,表面活性通常会提高,这是一种普遍的现象。

4.2 外部因素

除了外表面活性剂本身的结构外,电解质、油相组分和温度等外部因素也会对外表活力产生重要影响,而使用辅助表面活性剂可以显著提升外表活力。

5 复配协同效应

通过将聚醚、原油磺酸盐、十二烷基酚聚氧乙烯醚结合在一起,并且根据各种类型的乙烯基高分子活性剂添加量,我们可以测量油水界面作用和原油乳化性能。

5.1 油水界面张力

明确显示乙烯基大分子活性剂在小分子表面活性剂系统中的增加量与油水界面作用之间的联系。从图中可以看出,当乙烯基高分子活性剂的加入量在0~6%之间时,油水界面张力最低可到达 10^{-3} mN/m,而当加入量超过8%时,油水界面张力仍然保持在 10^{-3} mN/m之间。根据图表显示,当乙烯基高分子活性剂的加入量为4%时,4分钟后,界面张力基本保持在 5×10^{-3} mN/m,表明界面张力稳定性良好。

5.2 原油稳定性

加入乙烯基高分子表面活性剂可以显著提升原油乳化稳定性,未加入表面活性剂时,乳化稳定性最低,5小时后油水分层,但随着PLEY含量的增加,体系的乳化性能得到改善,乳化稳定性也有所提升,这有利于残余油的扩散和运移,从而使原油乳化稳定性得到有效提升。通过改变聚合表面活性剂的组成,可以有效地提升原油采收率。

结束语:综上所述,高分子表面活性剂的增黏效果可以提升石油与表面活性剂分子之间的吸附性能,从而增加活性剂分子吸收包裹石油分子的稳定性。

参考文献

- [1]曾利霞,郭昌勇,宋凡,刘鄂秦.高分子表面活性剂下丙烯酸酯涂层的性能研究[J].化学工程师,2022,36(08):16-19.
- [2]杜晶晶,韩肖惠,王博,徐靖,张彰.壳聚糖改性高分子表面活性剂研究进展[J].日用化学工业,2021,51(01):56-62.
- [3]吕斌,刘慧慧,李鹏飞,高党鸽,马建中.反应型高分子表面活性剂的研究进展[J].日用化学工业,2019,49(09):601-608.