

表面活性含氟单体-丙烯酰胺共聚物溶液性质研究*

李刚辉 沈一丁** 李培枝 唐 新

(教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室 陕西科技大学 西安 710021)

摘 要 以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、十二氟庚醇(FOH)、烯丙基聚乙二醇(APEG)合成的表面活性含氟单体(FSM)与丙烯酰胺通过水溶液聚合,制备出含氟疏水缔合聚丙烯酰胺(FPAM).用表面张力法研究了FSM的胶束化,用流变仪、动态激光光散射(DLS)和原子力显微镜(AFM)表征了FPAM溶液的流变性能、缔合结构尺寸和形态.结果表明,FSM在25℃下CMC为 $1.28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,表面张力为 $26.77 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.FPAM溶液属于假塑性体系,临界缔合浓度为0.660%,具有一定的耐盐性.DLS和AFM表明,在低于临界缔合浓度时FPAM溶液仍能产生大量的缔合结构,FPAM分子具有很强的疏水缔合性.

关键词 疏水缔合,表面活性单体,含氟单体,聚丙烯酰胺,流变性能

疏水缔合型聚丙烯酰胺(HAPAM)因主链上疏水基团之间的疏水作用而使分子链发生簇集、增大分子的流体力学体积,从而具有独特的溶液性能^[1~5].在HAPAM的制备中,由于疏水单体、尤其是含氟单体与AM不相容,大多采用胶束聚合法^[6].小分子表面活性剂的加入会影响聚合物分子量的提高、增加共聚物后处理的复杂程度等诸多问题,但使用表面活性单体制备HAPAM则可克服上述缺点^[7].表面活性单体,又称可聚合表面活性剂,是一类含有可聚合基团的表面活性剂,既具有表面活性,又可在一定引发条件下可产生均(共)聚合反应.高保娇等^[8,9]以2-丙烯酰胺基十四烷基磺酸钠($\text{NaAMC}_{14}\text{S}$)为表面活性单体,详细研究了其与丙烯酰胺(AM)的水溶液均相共聚合及共聚物的溶液性能,结果表明,所制备的HAPAM具有强烈的疏水缔合性.

目前,制备含氟HAPAM的研究仍以小分子表面活性剂为主,利用表面活性单体、尤其是含氟表面活性单体制备含氟HAPAM的研究少有报道.为了减少制备含氟HAPAM时的后处理程序、增加含氟单体与AM的相容性,进一步研究制备含氟HAPAM的新方法,本文首先以异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)、十二氟庚醇(FOH)、烯丙基聚乙二醇(APEG)制备出含氟表面活性单体(FSM).在FSM中引入的十二氟庚醇可产生表面活性,并使最终的共聚物产生疏水缔合性能;在

FSM中引入烯丙基聚乙二醇,以使表面活性单体又具有水溶性,可与丙烯酰胺实现水溶液共聚合;通过异佛尔酮二异氰酸酯的连接,从而制得了既具有表面活性又具有水溶性的含氟表面活性单体FSM.然后FSM与丙烯酰胺通过水溶液均相共聚合,制得了含氟疏水缔合聚丙烯酰胺(FPAM);分别用流变仪、动态激光光散射(DLS)、原子力显微镜(AFM)对FPAM溶液的流变性能、缔合结构尺寸和形态进行了表征.

1 实验部分

1.1 主要试剂

异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),进口分装;十二氟庚醇(FOH),工业品,哈尔滨雪佳氟硅有限公司;烯丙基聚乙二醇(APEG),工业品,羟值为 30 mg KOH/g ,江苏省海安石油化工厂;二月桂酸二丁基锡(T-12),西安化学试剂厂;丙烯酰胺(AM)、过硫酸钾(KPS)、亚硫酸氢钠(SHS)、NaCl,分析纯,天津市天津化学试剂六厂;实验用水为高纯水(电阻 $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$).APEG真空脱水后使用,AM用氯仿重结晶后置于冰箱中冷藏备用,其它原料直接使用.

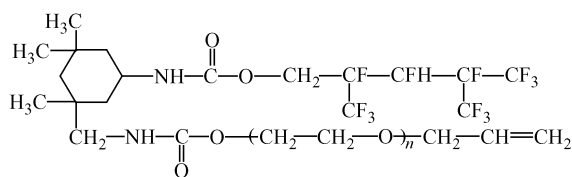
1.2 表面活性含氟单体(FSM)的制备

在带搅拌器、冷凝器和滴液漏斗的干燥三口烧瓶中加入IPDI、T-12(其质量占IPDI质量的0.02%)和FOH,升温反应一定时间得到单-NCO

* 2009-04-03 收稿,2009-05-25 修稿;国家自然科学基金(基金号 50673055)和陕西科技大学科研启动基金(基金号 BJ08-16)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: ydshen@sust.edu.cn

封端含氟单体中间体(FSM-1);然后加入 APEG 继续反应一定时间即得表面活性含氟单体(FSM). FSM 结构式如下:



1.3 FPAM 的制备

将装有搅拌器、温度计、通氮管的三颈烧瓶置于恒温水浴槽中,加入 AM、FSM 和水, $m(\text{AM}):m(\text{FSM})=99:1$,体系质量分数为 8%;通氮除氧 30 min 后加入质量分数为 0.2% 的引发剂(其中, $n(\text{KPS}):n(\text{SHS})=2:1$),并于 40℃ 下保温 12 h 出料,即得含氟疏水缔合聚丙烯酰胺(FPAM).

1.4 溶液性能的测定

表面活性,FSM 的表面张力在 XJZ-200 型全自动界面张力仪(承德市金建检测仪器有限公司)上测量,测试温度 25℃,样品配制后均静置 10 min 再进行测量.

共聚物分子量的表征^[7],以 1 mol/L 的 NaCl 水溶液为溶剂,在恒温(30.0 ± 0.1)℃ 条件下,使用乌氏黏度计测定共聚物水溶液黏度,采用稀释外推法确定共聚物的特性黏数 $[\eta]$,以此相对地表征共聚物的分子量. 本研究中,FPAM 的 $[\eta]$ 为 639.8 mL/g.

流变性能,采用 Brookfield DV-III Ultra 型共轴圆筒旋转式流变仪于 20℃ 下测定溶液表观黏度(η)、剪切速率($\dot{\gamma}$)和剪切应力(σ)的关系特性.

动态光散射分析(DLS),采用 MILLEX-GV (0.45 μm, Millipore Corporation)滤膜过滤除尘,静置 24 h 后在 BI-2008M 激光光散射仪(Brookhaven Instruments)上扫描测定,200 mW,激光波长 514.5 nm,测量角度 90°.

原子力显微镜(AFM)的观察,取一小滴聚合物溶液滴加在新鲜解理的云母表面上,转动云母片使溶液形成一层薄薄的液膜,移到 WET-SPM-9500J3 型原子力显微镜(日本岛津)载物台上,在室温、大气环境下观察.

2 结果与讨论

2.1 表面活性研究

FSM 分子既有疏水疏油性的含氟基团,又有

亲水性的烯丙基聚乙二醇链段,符合含氟表面活性剂的结构要求,应具有较高的表面活性. FSM 表面张力与浓度的关系如图 1 所示. 对图 1 中的两段曲线(FSM 浓度分别为 0 ~ 1.0 g · L⁻¹ 和 5.0 ~ 30.0 g · L⁻¹) 分别进行线性拟合(见图 1),两直线交点横坐标即为 FSM 的 CMC. 此时,CMC 仅有 1.28 g · L⁻¹、 $\hat{f}_{\text{CMC}}$ 为 26.77 mN · m⁻¹. 结果说明,25℃ 下 FSM 确实具有较高的表面活性. 然而,FSM 的 $\hat{f}_{\text{CMC}}$ 不同程度地高于全氟辛酸盐系列表面活性剂的 $\hat{f}_{\text{CMC}}$ ^[10]. 这主要与两者在表面的构象有关. 全氟辛酸盐因全氟基团的强烈疏水作用而采取紧密、垂直排列的构象指向气相,FSM 则因分子中存在的环己烷结构和支链结构(源于 FOH)无法紧密、垂直排列而具有较大的 $\hat{f}_{\text{CMC}}$. 关于 FSM 表面活性与构象的相关性有待进一步的研究.

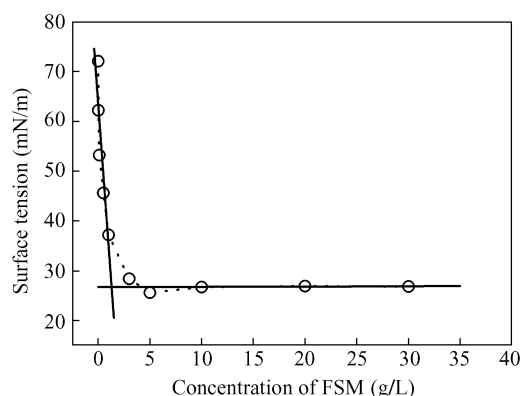


Fig. 1 Relationship between concentration and surface tension of FSM solution

2.2 FPAM 水溶液的流变性能

不同浓度下,FPAM 溶液都表现出剪切变稀的特点(图 2),属于假塑性流体. FPAM 溶液中所形成的缔合属于物理交联结构,在剪切作用下交联结构被破坏,体系表观黏度降低从而表现出剪切变稀的特性.

FPAM 的浓度-表观黏度曲线(图 3)显示,聚合物浓度升高,水溶液表观黏度先是较平缓的增大而后迅速升高. 表观黏度迅速升高时的浓度称为临界缔合浓度(c^*),其反映了水溶液体系中开始形成三维网络结构时的浓度. 根据文献[9]描述的确定方法,FPAM 的临界缔合浓度为 0.660% (图 3). 这说明 FPAM 溶液中确实存在链间缔合现象,链间缔合造成溶液中粒子尺寸增大,从而使溶液黏度非线性增高,在溶液中会形成超分子聚

集体。

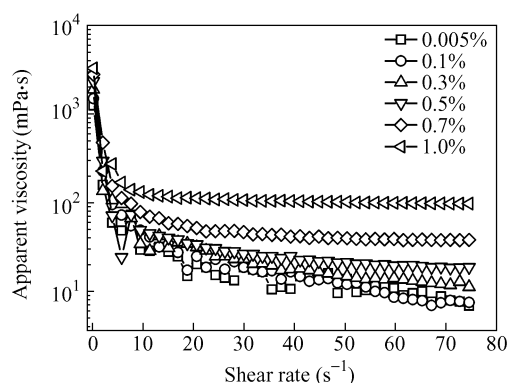


Fig. 2 Apparent viscosity of FPAM aqueous solution versus shear rate

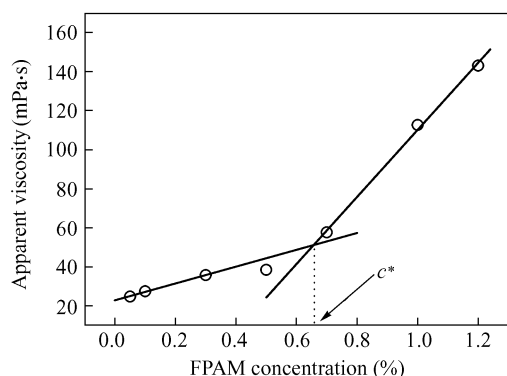


Fig. 3 Determination of critical associating concentration
Shear rate: 16.93 s^{-1}

2.3 FPAM 盐溶液的流变性能

不同 NaCl 浓度下, FPAM 溶液的流变性能如图 4 所示。

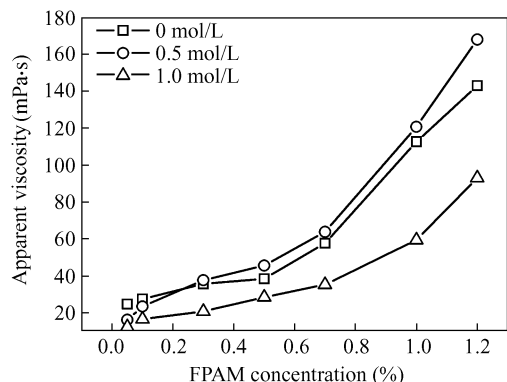


Fig. 4 Rheological behavior of FPAM salt solution
Shear rate: 16.93 s^{-1}

从图 4 可以看出, FPAM 溶液具有一定的耐盐性。NaCl 浓度为 0.5 mol/L 时, FPAM 盐溶液黏

度要高于纯水溶液, NaCl 浓度过高时 (如 1.0 mol/L), 溶液黏度明显下降; 同时, FPAM 溶液耐盐性还与其浓度有关, FPAM 溶液浓度比较低时不具备耐盐性。

NaCl 浓度适当增加时, 溶液极性提高, 分子链间的疏水缔合效应增强, 分子链缔合体的数量和流体力学体积增大, 引起溶液黏度升高; 但继续增加 NaCl 浓度, 分子链间疏水缔合作用过强, 形成的超分子结构缔合体的体积收缩, 致使溶液黏度显著下降^[11]。FPAM 溶液浓度比较低时, 溶液中以分子内缔合为主, 无法形成有效的分子间缔合, 加入 NaCl 导致分子链收缩, 黏度有所下降。

2.4 FPAM 溶液的动态光散射 (DLS) 分析

动态光散射法是研究疏水缔合聚丙烯酰胺溶液性能的有效手段^[12,13]。图 5 是 FPAM 溶液的 DLS 分析结果。结果显示, FPAM 溶液浓度 (0.3%) 低于 c^* 时, 虽然聚集体表观平均粒径 (414 nm) 小于滤膜直径 (450 nm), 但也出现了粒径远大于滤膜直径的聚集体 (分布范围为 $916 \sim 2728 \text{ nm}$, 散射光强累计积分高达 23% , 图 5a)。当 FPAM 溶液浓度 (0.7%) 高于 c^* 时, 聚集体表观平均粒径达到了 1683 nm , 远远大于滤膜直径; 同时, 表观粒径分布明显向高粒径迁移, 两个主分布范围 ($1778 \sim 5623 \text{ nm}$ 与 $177 \sim 562 \text{ nm}$) 和一个次分布范围 ($31 \sim 74 \text{ nm}$, 图 5b) 为聚集体分布, $2 \sim 5 \text{ nm}$ 的次分布范围为单分子分布 (当然也可能存

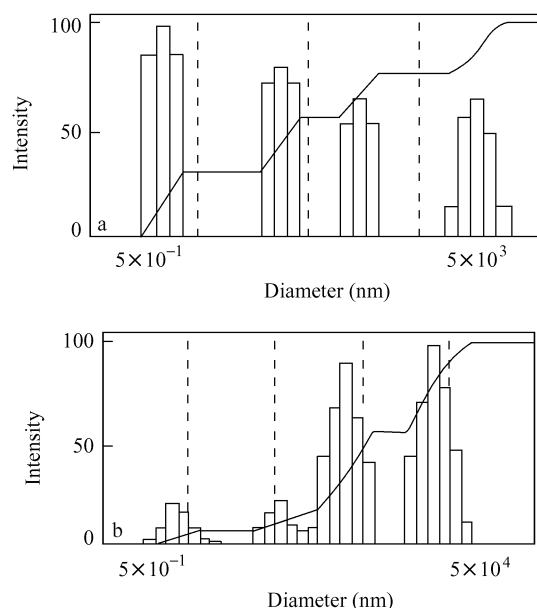


Fig. 5 Results of DLS analysis of FPAM solution
a) 0.3% ; b) 0.7%

在两分子分布、三分子分布等形式,因样品未进行抽提等后处理),由于粒子的散射光强正比于其质量的平方,而且对应于单分子的峰强低,因此溶液中的单分子很微量(散射光强累计积分仅有8%);以上数据说明,溶液浓度低于临界缔合浓度时仍能产生大量的缔合结构;这亦说明了 FPAM 分子具有很强的疏水缔合性.

2.5 FPAM 溶液微观结构的 AFM 观察

疏水缔合聚合物溶液的微观结构可用 AFM

直接观察,AFM 法是对黏度法、荧光法等研究疏水缔合聚合物溶液性能方法的有效补充^[14~15]. FPAM 溶液形成膜的 AFM 图见图 6. 从图 6(a)中可以清楚看出,在浓度低于临界缔合浓度时 FPAM 分子仍能发生分子链缔合、产生网络结构,这与 DLS 法的结果一致. 提高溶液浓度(0.7%)后,形成的网络结构的尺寸显著增加(图 6b),说明溶液中 FPAM 大分子缔合的程度更大、形成更多更大的疏水缔合结构.

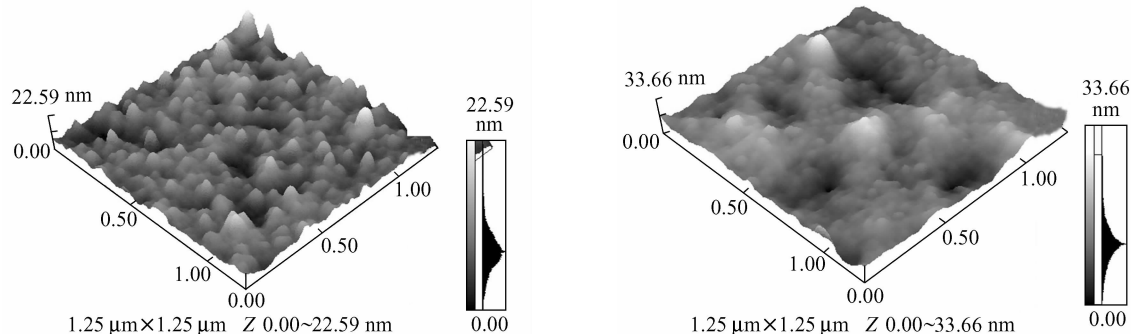


Fig. 6 AFM images of FPAM films

a) 0.3%; b) 0.7%

3 结论

由 IPDI、十二氟庚醇(FOH)和烯丙基聚乙二醇(APEG)合成出来的表面活性含氟单体(FSM)具有较高的表面活性,其 CMC 仅有 $1.28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 f_{CMC} 为 $26.77 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. FSM 与 AM 仅通过水溶液聚合即可制备出含氟疏水缔合聚丙烯酰胺

(FPAM). 研究表明,FPAM 溶液属于假塑性流体,其临界缔合浓度为 0.660%;FPAM 溶液具有一定的耐盐性,但其耐盐性还与其浓度有关,浓度比较低时不具备耐盐性. 同时,DLS 和 AFM 研究表明,FPAM 溶液在浓度低于临界缔合浓度时仍能产生大量的缔合结构.

REFERENCES

- 1 Cram S L, Brown H R, Spinks G M, Hourdet D, Costantino C C. *Macromolecules*, 2005, 38(7): 2981 ~ 2989
- 2 Zhu Z Y, Jian O Y, Paillet S, Desbrières J, Grassl B. *Eur Polym J*, 2007, 43(3): 824 ~ 834
- 3 Dai Yuhua(戴玉华), Wu Feipeng(吴飞鹏), Li Miaozhen(李妙贞), Wang Erjian(王尔鑑). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2006, (3): 500 ~ 504
- 4 Aubry T, Bossard F, Moan M. *Langmuir*, 2002, 18(1): 155 ~ 159
- 5 Shashkina Yu A, Zaroslov Yu D, Smirnov A, Philippova O E, Khokhlov A R, Pryakhina T A, Churochkina N A. *Polymer*, 2003, 44(8): 2289 ~ 2293
- 6 Shen Yiding(沈一丁), Li Ganghui(李刚辉), Li Peizhi(李培枝). *Modern Chemical Industry(现代化工)*, 2007, 27(4): 38 ~ 42
- 7 Jiang Liding(江立鼎), Gao Baojiao(高保娇), Lei Haibo(雷海波). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2007, (5): 484 ~ 490
- 8 Gao B J, Guo H P, Wang J, Zhang Y. *Macromolecules*, 2008, 41(8): 2890 ~ 2897
- 9 Yu Yaming(于亚明), Gao Baojiao(高保娇), Wang Ruixin(王蕊欣). *Chinese Journal of Colloid & Polymer(胶体与聚合物)*, 2005, 23(4): 26 ~ 28
- 10 Jin Cheng(金辰), Yan Peng(严鹏), Wang Chen(王晨), Xiao Jinxin(肖进新). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2005, (63): 279 ~ 282
- 11 Dan Yi(淡宜), Wang Qi(王琪), Xu Xi(徐僖), An Yingli(安英丽), Zuo Ju(左桀). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (3): 360 ~ 366
- 12 Klucker R, Munch J P, Schosseler F. *Macromolecules*, 1997, 30(13): 3839 ~ 3848

- 13 Zhang Y B, Wu C, Fang Q, Zhang Y X. *Macromolecules*, 1996, 29(7): 2494 ~ 2497
- 14 Chen Hong(陈洪), Han Lijuan(韩利娟), Luo Pingya(罗平亚). *Acta Physico-Chimica Sinica*(物理化学学报), 2003, 19(11): 1020 ~ 1024
- 15 Zhong Chuanrong(钟传蓉), Huang Ronghua(黄荣华), Zhang Xi(张熙), Liu Qiang(刘强). *Polymer Materials Science and Engineering* (高分子材料科学与工程), 2003, 19(6): 126 ~ 130

STUDY OF SOLUTION PROPERTIES OF COPOLYMER OF FLUORINATED SURFACE ACTIVE MONOMER AND ACRYLAMIDE

LI Ganghui, SHEN Yiding, LI Peizhi, TANG Xin

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021)

Abstract In order to eliminate the disadvantageous effect of surfactant on relative molecular mass and post-treatment in preparing fluorinated hydrophobically associating polyacrylamide (FPAM) by free radical micellar copolymerization and to increase compatibility of fluorinated monomer and AM, fluorinated surface-active monomer (FSM) was synthesized by IPDI, dodecafluoroheptanol (FOH) and allyl polyethylene glycol (APEG) and copolymerized with AM by aqueous solution polymerization, then FPAM was achieved without post-treatment. The micellization of FSM was determined by surface tension. Rheometer, dynamic laser scattering (DLS) and atomic force microscope (AFM) were used to characterize rheological behaviors, size and morphology of the associative structure in FPAM solution, respectively. The results show that the critical micelle concentration (CMC) of FSM is $1.28 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ at 25°C , and the according surface tension $\hat{f}_{\text{CMC}}$ is $26.77 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ which displays that FSM possesses higher surface activity. FPAM solutions are belong to pseudoplastic fluid and have salt resistance to some extent. At the same time, the critical associating concentration of FPAM solution is 0.660% . Indicated by DLS and AFM, there exists an associative structure in FPAM solutions, even the concentration is lower than the critical associating concentration. Therefore, the FPAM molecules have strong hydrophobic association.

Keywords Hydrophobic association, Surface active monomer, Fluorinated monomer, Polyacrylamide, Rheological behavior