

## 含磺酸基团的含氟嵌段共聚物的溶液性能及其应用\*

王锋 李虹 张兆斌 胡春圃\*\* 吴树森

(华东理工大学材料科学与工程学院 上海 200237)

**摘要** 利用原子转移自由基聚合以及随后的磺化反应合成了一系列具有不同含氟量和磺化度的嵌段共聚物 P(SSi-*b*-FNEMA) (PSSF). 通过溶液粘度和表面张力的测定, 研究了该含氟嵌段共聚物独特的溶液行为. 实验结果表明, PSSF 能显著降低 *N*-甲基吡咯烷酮溶液的表面张力. 然而, 与 *N*-甲基吡咯烷酮溶液的表面性能不同, PSSF 不能显著地降低水溶液的表面张力; 当 PSSF 中和成钠盐后, 水溶液的表面张力趋于一致. 进一步通过 TEM、<sup>1</sup>H-NMR 考察了 PSSF 在不同溶液中的形态, 发现 PSSF 在水溶液中以核壳结构存在, 而在 *N*-甲基吡咯烷酮溶液中主要以胶束的形式存在. 初步考察了 PSSF 对聚氨酯脲-丙烯酸酯(PUA)复合水分散液的改性效果, 发现只需加入少量的 PSSF, 就可使 PUA 膜的吸水率从原来的 10 wt% 下降到 4 wt%.

**关键词** 含氟嵌段共聚物, 溶液性能, 形态, 聚氨酯

含氟聚合物表现出低表面能、高热稳定性、高化学惰性等特性, 作为特种高分子材料, 被广泛用作涂料、表面活性剂、润滑剂等<sup>[1]</sup>. 含氟嵌段共聚物兼具含氟聚合物的特性, 还表现出由于嵌段共聚物的微观分相行为等引起的独特的宏观性质, 因而引起了人们的兴趣.

含氟聚合物的合成方法已日趋多样化, 然而目前绝大多数的含氟聚合物属于疏水型, 这就限制了它们的应用. 李虹等<sup>[2,3]</sup>利用基团保护法和原子转移自由基聚合(ATRP)技术合成了部分水溶性的含羧基的含氟嵌段共聚物, 但羧基的亲水性较弱; 与此同时, 通过 ATRP 反应和磺化法合成了具有不同含氟量和磺酸基团的嵌段共聚物, 但由于磺酸基团含量较低, 所以在水中也不能溶解, 为此我们进一步合成了既能溶于水又能溶于某些有机溶剂的这类含氟嵌段共聚物. 前文报道了这类含氟嵌段共聚物的 *N*-甲基吡咯烷酮和水溶液的表面性能<sup>[4]</sup>. 本文侧重研究了它们在不同溶剂中的溶液行为和形态以及对聚氨酯脲-丙烯酸酯(PUA)复合水分散液的改性作用.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

苯乙烯(CP), 使用前用 5% 的 NaOH 溶液和去离子水洗涤, 再用无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥后减压蒸馏. 2, 2'-联二吡啶(bpy, AR)、偶氮二异丁腈

(AIBN, CP) 分别在正己烷和乙醇中重结晶后使用. 溴化亚铜(CuBr, CP), 按文献[5]方法精制. 三氟甲苯(CP)、1, 2-二氯乙烷(AR)和二甲苯(AR), 经减压蒸馏后使用. 甲基丙烯酸 2-(全氟壬烯氧基)乙酯(FNEMA), 实验室自制. 异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI, 由德国 Huls 公司生产)、聚己二酸新戊二醇酯(P756, 羟值 56 mg KOH/g), 直接使用. 其它原料均为化学纯, 未经处理直接使用.

### 1.2 含磺酸基团的含氟嵌段共聚物的合成

将烧瓶边烘烤边抽真空-通氮气, 反复操作 3 次后加入定量的 CuBr 和 bpy, 然后在氮气保护下用注射器依次加入苯乙烯、二甲苯和引发剂  $\alpha$ -溴乙苯. 烧瓶密封后置于 110℃ 的油浴中, 反应至预定时间后取出. 产物在甲醇中沉淀后过滤、干燥, 再用四氢呋喃溶解. 溶液经 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 柱吸附除去铜盐后, 在 60℃ 下真空干燥至恒重, 得到大分子引发剂溴代聚苯乙烯(PS-Br). 以 PS-Br 为大分子引发剂、bpy/CuBr 为催化剂、三氟甲苯为溶剂, 引发 FNEMA 聚合, 合成了含氟嵌段共聚物 P(St-*b*-FNEMA), 操作步骤同大分子引发剂的合成过程.

先向置于冰水浴中的烧瓶加入一定量的 1, 2-二氯乙烷、乙酸酐和浓硫酸, 制备磺化剂(乙酰磺酸酯), 然后在 50℃ 下将磺化剂缓慢滴入含氟嵌段共聚物的二氯乙烷溶液(0.8 g/mL)中, 反应一段时间后, 加入甲醇终止反应. 产物在石油醚中沉淀, 60℃ 下真空干燥至恒重, 得到磺化产物 P(SSi-

\* 2004-02-02 收稿, 2004-03-16 修稿; 上海市重点学科建设项目及东华大学纤维材料改性国家重点实验室开放课题资助项目(项目号 0206); \*\* 通讯联系人

*b*-FNEMA) (简称 PSSF). 有关 PS-Br、P (St-*b*-FNEMA) 和 PSSF 的详细合成过程与表征已在前文报道<sup>[3,4]</sup>.

### 1.3 聚氨酯脲-丙烯酸酯(PUA)复合水分散液的制备

在装有搅拌器、回流冷凝器、温度计和氮气导管的 250 mL 四口烧瓶中,按一定比例加入 P756 和二羟甲基丙酸,80~100℃真空脱水 2 h. 氮气保护下依次加入 *N*-甲基吡咯烷酮和 IPDI,升温至 90℃反应 3~4 h. 冷却到 50℃后加入三乙胺和甲基丙烯酸甲酯,搅拌后加入水、乙二胺和 AIBN,升温至 70℃反应 4~5 h,制得 PUA 复合水分散液. 详细的合成过程与表征已在前文报道<sup>[6,7]</sup>.

### 1.4 表征

聚合物的分子量及分子量分布采用 Waters 515 凝胶渗透色谱仪测定,单分散 PS 为标样,THF 为溶剂.<sup>1</sup>H-NMR 分析采用 Bruker 500 MHz 核磁共振仪,分别用 D<sub>2</sub>O 和 DMSO-*d*<sub>6</sub> 作溶剂. 含氟嵌段共聚物在溶液中的形态通过 JEM-1200EX2 透射电子显微镜(TEM)观察. 聚合物溶液的比浓粘度由乌氏粘度计测定( $T = 25^\circ\text{C}$ ). 溶液的电导率用 DDS-11D 型电导率仪测定( $T = 25^\circ\text{C}$ ). 采用滴体积法测定 25℃时聚合物溶液的表面张力  $r$ ,按下式计算<sup>[8]</sup>:

$$r = \rho g V / 2\pi R f$$

式中, $\rho$  为聚合物溶液密度, $g = 980 \text{ cm/s}^2$ , $V$  为液

滴的体积, $R$  为毛细管半径, $f$  为校正因子. 当  $0.3 < R/V^{1/3} < 1.2$  时, $f = 0.9045 - 0.7249(R/V^{1/3}) + 0.4293(R/V^{1/3})^2$ .

膜吸水率的测定是将约 1.5 cm × 1.5 cm 的膜在 25℃的水中浸泡 24 h 后,取出用脱脂棉擦去表面的水珠,按下式计算吸水率.

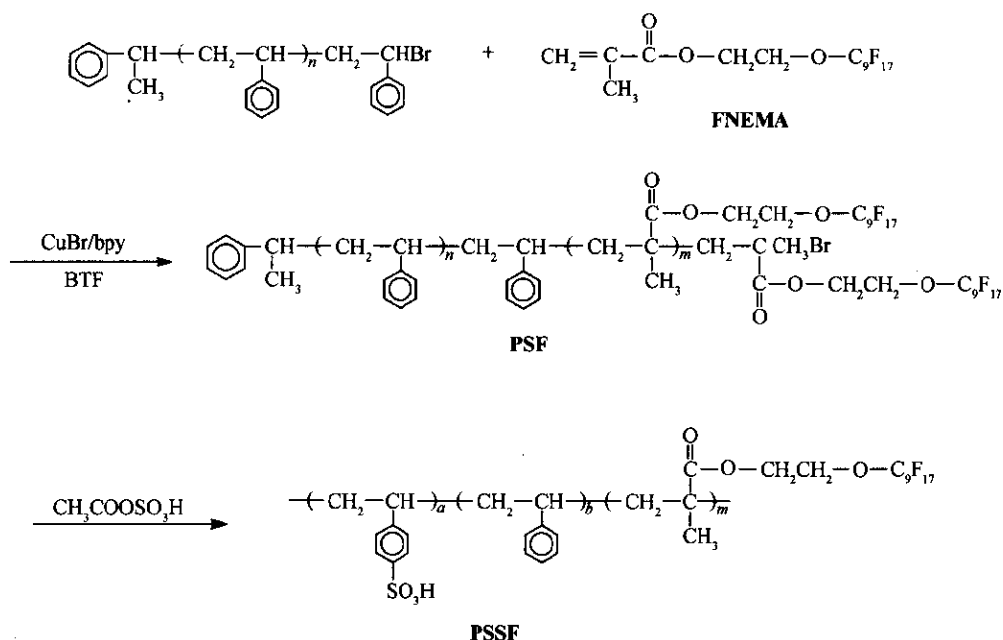
$$\text{吸水率} = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$$

式中, $W_1$ 、 $W_2$  分别为浸水前后试样的质量.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PSSF 的合成与表征

以 PS-Br 为大分子引发剂,bpy/CuBr 为催化剂,在三氟甲苯中进行 FNEMA 的 ATRP 反应,合成了一系列具有不同 FNEMA 链段长度的含氟嵌段共聚物 PSF,如示意图 1 所示.表 1 列出 PSF 的表征结果.从表 1 可以看出,PSF 的分子量分布较窄,但理论分子量( $M_{n,th}$ )与 GPC 的实测分子量( $M_{n,GPC}$ )有一定的差异,这种差异随共聚物中 FNEMA 组成的减少而减少,主要归因于 GPC 测定时用聚苯乙烯(PS)标样的缘故.将 PSF 中的 PS 段用乙酰磺酸酯磺化,得到含磺酸基团的含氟嵌段共聚物 PSSF,同时列于示意图 1 中.设计的磺化度与实测值接近(见表 2),与 Makowski 等<sup>[9]</sup>报道的磺化聚苯乙烯的结果相符.



Scheme 1 Synthesis and preparation of fluorinated block copolymer and sulfonated block copolymer

Table 1 Characterization of PSFs<sup>a</sup>

Samples	Conversion of FNEMA (%)	$M_{n,th}^b$ ( $\times 10^{-4}$ )	$M_{n,GPC}$ ( $\times 10^{-4}$ )	$M_w/M_n$	St <sub>74</sub> FNEMA <sub>37</sub>
PSF-1	93	1.15	1.26	1.28	St <sub>74</sub> FNEMA <sub>9</sub>
PSF-2	83	1.61	2.85	1.21	St <sub>74</sub> FNEMA <sub>37</sub>
PSF-3	86	2.01	3.24	1.22	St <sub>74</sub> FNEMA <sub>44</sub>

<sup>a</sup> Synthetic conditions:  $T = 100^\circ\text{C}$ ,  $t = 24\text{ h}$ ,  $[\text{PS-Br}]:[\text{CuBr}]:[\text{bpy}] = 1:5:14$ ,  $[\text{PS-Br}] = 2.56 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$ ;  $[\text{FNEMA}] = 1.84 \times 10^{-2}, 4.53 \times 10^{-2}$  and  $6.51 \times 10^{-2}\text{ mol/L}$  for PSF-1, PSF-2 and PSF-3, respectively. The values of  $M_{n,GPC}$  and polydispersity for PS-Br are 7800 and 1.16, respectively.

<sup>b</sup>  $M_{n,th} = [M]_0/[I]_0 \times 560 \times \text{conversion} + M_{n,PS-Br}$

<sup>c</sup> The values of  $x$  and  $y$  were designated as the polymerization degrees of St unit and FNEMA unit, respectively, calculated from the results of GPC measurement.

Table 2 The sulphonation levels and electrical conductivity for PSSFs

Samples <sup>a</sup>	Sulphonation level (%)		Electrical conductivity ( $\mu\text{s/cm}$ )
	Designated value	Experimental value <sup>b</sup>	
PSSF-1-31	30	30.9	26
PSSF-1-50	50	49.5	39
PSSF-1-66	70	66.0	48
PSSF-2-56	50	55.6	40
PSSF-3-54	50	53.9	40

<sup>a</sup> PSSF-1-31, PSSF-1-50 and PSSF-1-66 were sulphonated from PSF-1. PSSF-2-56 and PSSF-3-54 were sulphonated from PSF-2 and PSF-3, respectively.

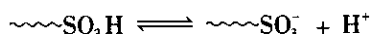
<sup>b</sup> The experimental values were tested by the titration method using 0.1 mol/L NaOH solution.

通过磺化反应在 PSF 中引入磺酸基团后, PSSF 在溶剂中的溶解性能发生了较大的变化. 磺化前的 PSF 能溶于三氯甲烷、四氢呋喃、丙酮、*N*-甲基吡咯烷酮等多种有机溶剂, 但不溶于水. 磺化后得到的 PSSF 的溶解性能与 FNEMA 链节和含磺酸基团的苯乙烯链节的组成有关. 如磺化度仅为 31% 的 PSSF-1-31 只能在水中溶胀, 但将磺酸基团用 NaOH 中和成相应的钠盐 (PSSF-1-31Na) 后, 可溶于热水中; 此外 PSSF-1-31 和 PSSF-1-31Na 都能溶于 *N*-甲基吡咯烷酮. 当磺化度提高后, 不论含氟链段多长, PSSF (PSSF-1-50、1-66、2-56、3-54) 都能溶于热水和 *N*-甲基吡咯烷酮中, 但它们相应的钠盐不溶于 *N*-甲基吡咯烷酮.

## 2.2 PSSF 的溶液性能

图 1 列出了 PSF-1 和不同 PSSF-1 的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液的粘度与溶液浓度的关系. 由图 1 可见, 与磺化前的 PSF-1 相比, PSSF-1 的溶液粘度

增大. 此外, 随磺化度的提高, PSSF-1 溶液的粘度变大. 测定了不同 PSSF 的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液的电导率, 发现它们随磺化度增大而提高, 如表 2 所示. 由于 *N*-甲基吡咯烷酮的电导率低于  $0.9\ \mu\text{s/cm}$ , 可以忽略, 因此表 2 的数据表明, 大分子链中的磺酸基团在 *N*-甲基吡咯烷酮中可发生电离.



由此可见, 这类嵌段共聚物溶液的粘度变化可能与体系中的静电排斥效应有关.

图 2 给出了  $25^\circ\text{C}$  下, PSSF 的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液的表面张力 ( $\gamma$ ) 与浓度 ( $c$ ) 的关系. 由图 2 (a) 可见, 与溶剂 *N*-甲基吡咯烷酮相比, 溶液的表面张力有较大幅度的降低, 并且随着磺化度的提高, PSSF 降低 *N*-甲基吡咯烷酮溶液表面张力的能力略有下降. 图 2 (b) 表明, *N*-甲基吡咯烷酮溶液的表面张力主要受 PSSF 中含氟链段长度的影响, 图 2 (b) 同时列出了磺化聚苯乙烯 (PSS) 和 PSF-3 的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液的表面张力, 其中 PSS 溶液的表面张力没有改变, 而 PSF-3 溶液的表面张力略低于 PSSF-3-54 溶液, 说明体系中磺酸基团的影响较小. 上述实验结果表明, 嵌段共聚物大分子链中的碳氟链段易于在 *N*-甲基吡咯烷酮溶液的表面富集.

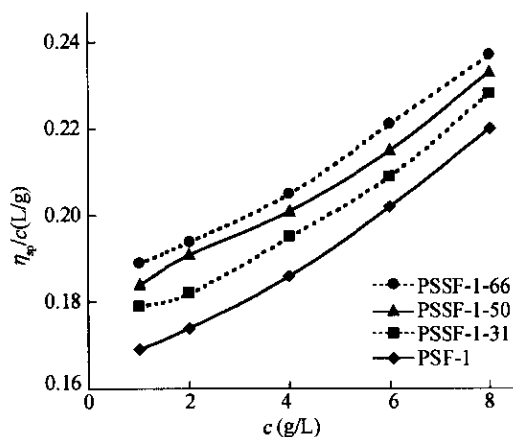


Fig. 1 Reduced viscosities versus concentrations for PSF-1 and PSSF-1s in *N*-methylpyrrolidone at  $25^\circ\text{C}$ .

如前所述, 除 PSSF-1-31 外, 其余的 PSSF 以及它们相应的钠盐 (分别为 PSSF-1-50Na、PSSF-1-66Na、PSSF-2-56Na 和 PSSF-3-54Na) 都能溶于水, 因此测定了其中某些水溶液的表面张力, 如图 3 所示. 与图 2 相比, PSSF 不能大幅度降低水溶液的表面张力, 因为其中含氟链段的长度和磺化度的大小均有影响. 由于 PSSF-3-54 含有比 PSSF-1-

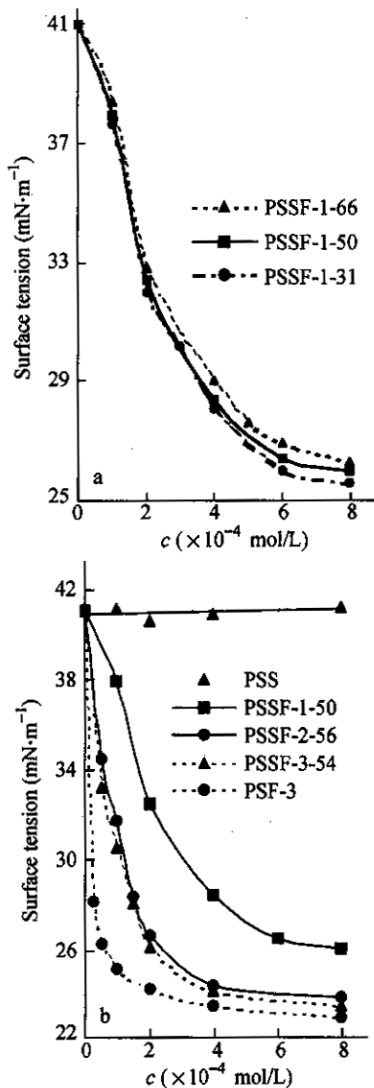


Fig. 2 Surface tension of PSSFs in *N*-methylprolidone with different concentrations at 25°C

66更长的含氟链段和更少的磺酸基团,所以 PSSF-3-54 溶液表面张力下降的幅度比 PSSF-1-66 显著.然而,它们形成钠盐后的水溶液的表面张力非常接近(见图 3). PSSF 在 *N*-甲基吡咯烷酮或水溶液中表现出活性的差异,显然与 PSSF 在两种溶液中具有不同的形态有关,为此通过 TEM 观察了 PSSF-3-54 的 *N*-甲基吡咯烷酮溶液和 PSSF-1-66Na 水溶液的形态,如图 4 所示.由图 4 可见, PSSF 在 *N*-甲基吡咯烷酮中主要以胶束形式存在,有利于含氟链段在 *N*-甲基吡咯烷酮溶液的表面富集,故具有较大的表面活性.然而, PSSF 的钠盐在水中形成以含氟链段为核、磺化聚苯乙烯链段为壳的核壳结构聚集体,以致含氟链段难以在溶液表面富集,这就解释了 PSSF 钠盐水溶液的表面张力趋于一致的原因.

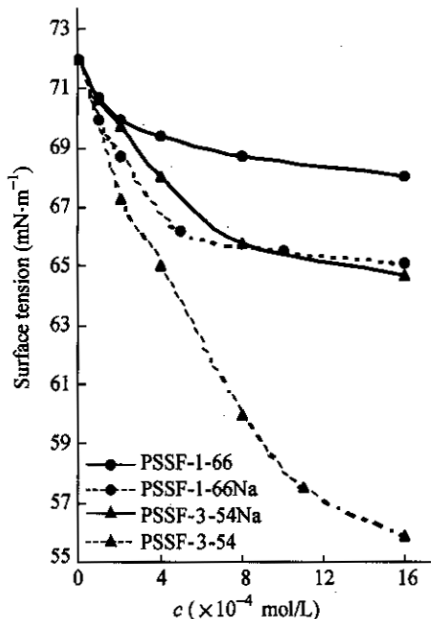


Fig. 3 Surface tension of PSSFs in water at 25°C

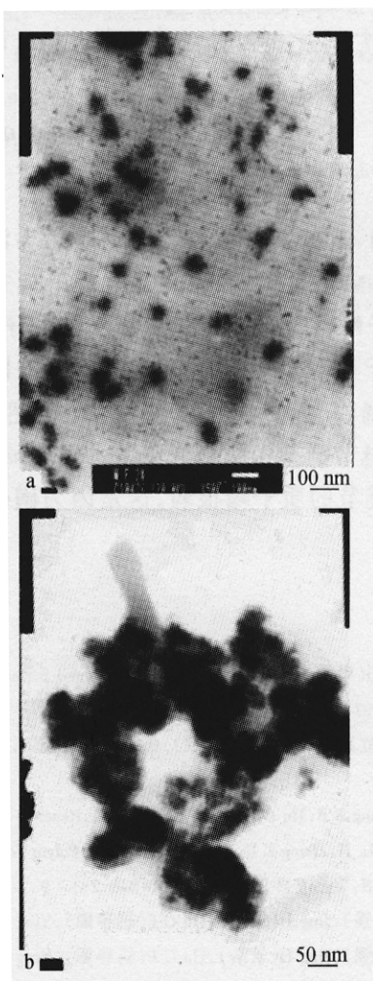


Fig. 4 TEM photos of PSSF-3-54 in *N*-methylprolidone (a) and PSSF-1-66Na in Water (b)

通过对 PSSF 进行<sup>1</sup>H-NMR 测试,可进一步证实 PSSF 在有机溶剂和水中的不同形态.图 5

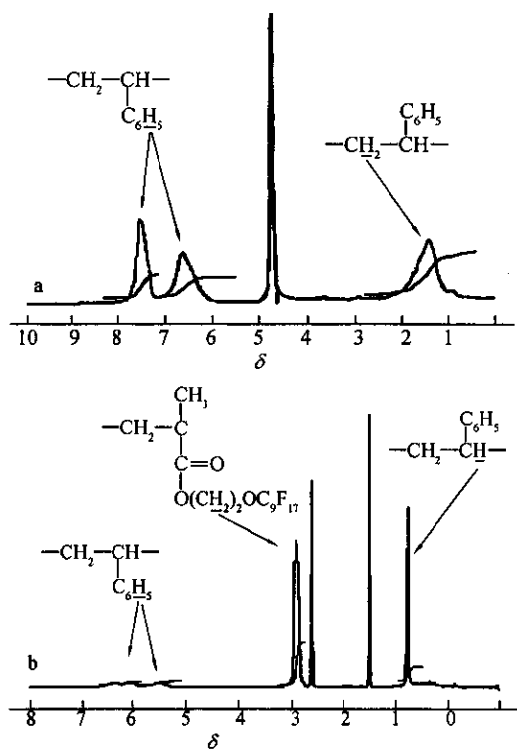


Fig. 5  $^1\text{H-NMR}$  spectrum of PSSF-1-66 with  $\text{D}_2\text{O}$  (a) or  $\text{DMSO-d}_6$  (b) as solvent

为 PSSF-1-66 分别以  $\text{D}_2\text{O}$  和  $\text{DMSO-d}_6$  为溶剂时测定的  $^1\text{H-NMR}$  谱图, 在图 5(a) 中只出现苯乙烯链节的质子峰, 而没有 FNEMA 链节的质子峰, 这可能是由于在  $\text{D}_2\text{O}$  中同样形成了含氟链段被磺化聚苯乙烯链段包裹的核壳结构. 在图 5(b) 中 FNEMA 链节酯基中两个亚甲基的质子峰很强, 而苯乙烯链节的质子峰很弱, 这是因为磺化后的聚

苯乙烯嵌段在  $\text{DMSO-d}_6$  中的溶解度下降, 并处于胶束内部有关.

### 2.3 PSSF 对 PUA 的改性

分别将 PSSF-3-54 和 PSSF-3-54Na 的水溶液加入到 PUA 水分散液中成膜后, 测定了改性 PUA 膜的吸水率, 如图 6 所示. 由图 6 可见, 添加少量 PSSF-3-54 就能显著降低 PUA 膜的吸水率, 提高

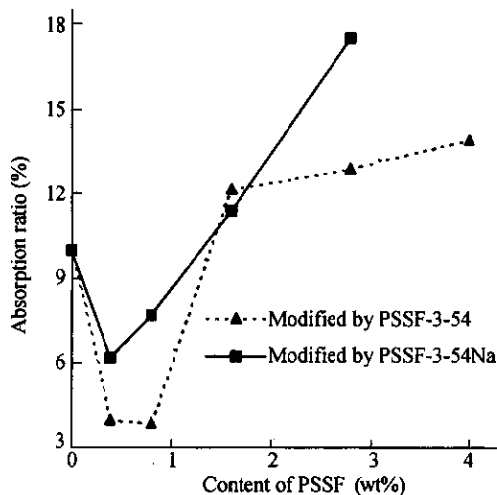


Fig. 6 Water absorption ratio of modified PUA films versus content of PSSF-3-54 or PSSF-3-54Na

PUA 膜的耐水性(当 PSSF-3-54 质量占 PUA 的 0.4% 时, 改性 PUA 膜的吸水率仅为纯 PUA 膜的 0.4 倍). 继续添加 PSSF-3-54, 膜的吸水率反而上升, 这可能是由于 PSSF 中存在磺酸基团的缘故. 添加 PSSF-3-54Na 降低 PUA 膜吸水率的能力不如 PSSF-3-54, 可能与钠盐的亲水性较强等因素有关, 有待于进一步研究.

## REFERENCES

- Liang Z Q(梁治齐), Chen F(陈溥). Fluorinated Surfactants(氟表面活性剂). Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1998. 297 ~ 298
- Li H(李虹), Zhang Z B(张兆斌), Hu C P(胡春圃), Wu S S(吴树森), Ying S K(应圣康). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (5): 738 ~ 241
- Li H, Zhang Z B, Hu C P, Wu S S, Ying S K. Reactive and Functional Polymers, 2003, 56(3): 189 ~ 197
- Wang F, Li H, Zhang Z B, Hu C P, Wu S S. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 2004, 42(19): 4809 ~ 4819
- Keller R N, Wycoff H D. Inorg Synth, 1946, 2: 1 ~ 9
- Xu Q(徐强), Jing H(景浩), Hu C P(胡春圃), Ying S K(应圣康). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (5): 545 ~ 549
- Xu Q(徐强), Jing H(景浩), Hu C P(胡春圃), Ying S K(应圣康). China Synthetic Rubber Industry(合成橡胶工业), 2000, 5: 294 ~ 297
- Wu S S(吴树森). Applied Physical Chemistry (the First Volume)(应用物理化学(第一分册)). Beijing(北京): Higher Education Press(高等教育出版社), 1993. 64 ~ 65
- Makowski H S, Lundberg R D, Singhal G S. US patent, C08f, 3870841. 1975-03-11

## SOLUTION PERFORMANCE AND APPLICATION OF WELL-DEFINED FLUORINATED BLOCK COPOLYMERS CONTAINING SULFONIC GROUPS

WANG Feng, LI Hong, ZHANG Zhaobin, HU Chunpu, Wu Shusen

(School of Materials Science and Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** A series of well-defined fluorinated block copolymers with sulfonic groups P(SSi-*b*-FNEMA)(PSSF) were synthesized by atom transfer radical polymerization(ATRP), followed by sulfonation reaction of polystyrene blocks in these block copolymers. The unique solution properties of these block copolymers were studied by viscosity and surface tension measurements. The experimental results showed that the fluorinated block copolymers exhibited higher surface activity in *N*-methyl pyrrolidone solutions than in aqueous solutions. Interestingly, the surface tensions of aqueous solutions for sodium salt systems are nearly the same, resulting from the aggregation behavior of sodium salts of PSSF in water. The morphologies of these block copolymers in organic solvents and water were further observed by TEM and <sup>1</sup>H-NMR. It was found that PSSF had a core-shell structure in aqueous solutions, but had a micelle structure in *N*-methyl pyrrolidone solutions. Furthermore, poly(urethaneurea-acrylate)(PUA) aqueous dispersions were modified by adding a small amount of PSSF. It was found that the water absorption ratio of the modified PUA films dropped appreciably from 10 wt% to 4 wt% because of the addition of PSSF.

**Key words** Fluorinated block copolymer, Solution Performance, Morphologies, Polyurethane