

·研究简报·

全氟庚烷端基聚丙烯酸的制备及其水溶液的表面张力*

罗向东 李瑞霞 吴大诚**

(四川大学纺织学院 成都 610065)

HSU Shaw Ling

(Polymer Science and Engineering Department and Materials Research Science and Engineering Center, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01003, USA)

关键词 端基变性聚丙烯酸, 表面张力, 高分子吸附, 刷状高分子, 空气-水界面

高分子聚电解质既不同于简单的电解质, 也不同于无离解基团的高聚物, 表现出特殊的物理化学性能, 其研究在理论上有着重大的意义. 同时, 聚电解质具有重要的实用价值, 如在污水处理、土壤改良、三次采油、钻井液添加剂、制药等领域有广泛的应用. 在生命科学中, 高分子聚电解质的研究对于正确理解生物大分子的作用(如蛋白质和脂类在生命体中的作用)是十分重要的^[1].

聚丙烯酸(PAA)是研究较多的合成聚电解质, 其分子链在水溶液中离解而带有大量羧酸阴离子^[2], Ishimuro 等^[3,4]较详细研究了 PAA 水溶液的表面张力随其离解度(PH 值)及离子强度(NaCl 浓度)的变化. 根据含氟烃聚乙二醇的研究可知^[5-7], 全氟烃具有极强的憎水特性, 当它作为长链分子的一个端基于水溶液中时, 链端趋向于向空气-水界面的吸附, 而长链则由于与溶剂水的相互作用而在水中形成尾形链构象. 尤其在低表面浓度时, 形成十分特殊的刷状高分子. 从分子设计来看, 若能合成出全氟烃端基聚丙烯酸, 由于其端基的特殊结构, 它将表现出完全不同于普通聚丙烯酸的界面吸附行为.

本文报道全氟庚烷端基聚丙烯酸(FPAA)的合成与表征方法, 并测定了其水溶液的界面张力.

1 全氟庚烷端基聚丙烯酸的合成

利用自由基聚合反应原理, 全氟庚烷双酰过氧化物可分解生成全氟庚烷自由基, 从而引发丙烯酸聚合, 反应方程式如下:

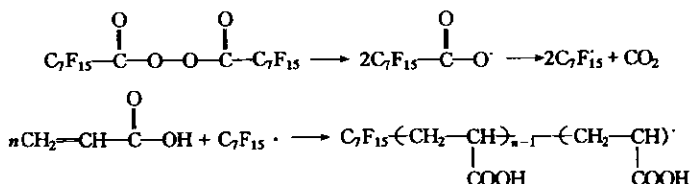


Table 1 The yield of perfluoroheptyl end capped polyacrylic acid (FPAA) and molar ratio of acrylic acid and perfluorooctanoyl peroxide

Sample	1	2	3	4	5
Molar ratio	12.8	22.0	43.4	57.5	101.2
Yield(%)	17.8	25.7	10.9	19.4	14.0

聚合反应是在溶剂 $\text{CF}_2\text{ClCFCl}_2$ 中进行的, 大自由基将进行链转移, 单基或双基终止反应, 从而得出产

* 1999-02-05 收稿, 1999-04-05 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 29774016); ** 通讯联系人

物.反应步骤为在 -17°C 温度下将 50mL 含有预定摩尔的全氟庚双酰过氧化物的 $\text{CF}_2\text{CICFCl}_2$ 溶液加入有氮气保护装置的反应器中,搅拌下加入已精制过的丙烯酸(密度 1.0511g/mL),加热并恒温在 45°C 下反应 10h,产物通过甲醇-乙酸乙酯溶剂体系重结晶并置真空烘箱中干燥,称重并计算产率(如表 1).

2 红外光谱测定

采用 Nicolet FT-IR 20SXBLM 红外光谱仪,甲醇溶解制样.所测样品的红外图谱同聚丙烯酸标准图谱比较(如图 1).

3 凝胶渗透色谱测产物的分子量

凝胶渗透色谱仪(柱为 Styragel HR 4E),四氢呋喃溶解制样,五个样品测定结果如表 2 所示.

4 聚合物水溶液表面张力测定

自制滴体积界面张力仪,其方法和步骤见文献[5].测量温度 30°C .

全氟庚双酰过氧化物的热分解属于一级动力学反应^[8],热分解生成的全氟庚烷基自由基是一个非常活泼的自由基,可引发丙烯酸(AA)在较低温度下聚合,但产率较低,如表 1 所示. GPC 分子量测定结果(表 2)表明,随丙烯酸与全氟庚基摩尔比增加,产物分子量相应增加,在低摩尔比情况下,多分散指数约在 2 左右,而高摩尔比时,分子量分布更宽,其多分散指数高达 5 以上.

Table 2 Average molecular weights of several samples of perfluoroheptyl end-capped polyacrylic acid and their values of intrinsic viscosity

Sample	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	$M_w \times 10^{-4}$	M_w/M_n	$[\eta](\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$
1	1.33	2.62	3.87	2.62	1.97	2.62
2	1.82	3.77	6.29	3.77	2.07	3.77
3	1.70	3.71	6.28	3.71	2.18	3.71
4	3.29	6.52	13.3	6.52	1.98	6.52
5	1.42	7.99	20.1	7.99	5.64	7.99

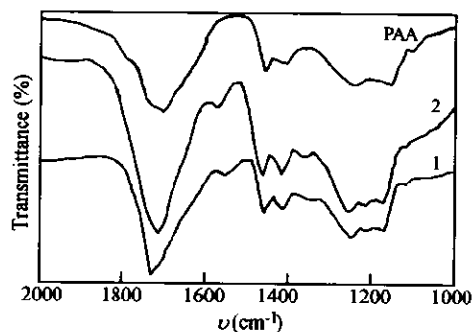


Fig. 1 Infrared spectra of perfluoroheptyl end capped polyacrylic acid samples 1, 2 and polyacrylic acid (PAA)

同标准聚丙烯酸红外图相比较(图 1 中 PAA),可以清楚看到 FPAA 样品 1, 2 具有 1335cm^{-1} (CF_3), 1213cm^{-1} (CF_2) 特征吸收,证明所合成的变性聚丙烯酸确实含有极少量的全氟基团.

水溶液表面张力测定结果表明,全氟庚烷端基聚丙烯酸水溶液具有相当强的表面活性(如图 2),例如,样品 1 在浓度大于 0.05g/mL 时,表面张力可达 17.6mN/m (30°C) 与全氟庚酸的临界胶束浓度 (cmc 约为 $8.9 \times 10^{-3}\text{mol/L}$) 时的表面张力值 (15.2mN/m) 相近. 根据 Gibbs 吸附等温方程,即单位表面吸附量 Γ 与其表面张力 γ 随浓度 C 的变化关系:

$$\Gamma = - (RT)^{-1} (\partial \gamma / \partial C)$$

式中 R 是气体常数, T 是绝对温度,采用溶液表面张力对其对数浓度作图可得出 Γ 值,再由公式 $\delta = 1 / (N_0 \Gamma)$ 可以计算出 cmc 时每个分子在表面上所占据的平均面积 $\delta(\text{nm})$,其中 N_0 是阿弗加德罗常数,结果列于表 3.

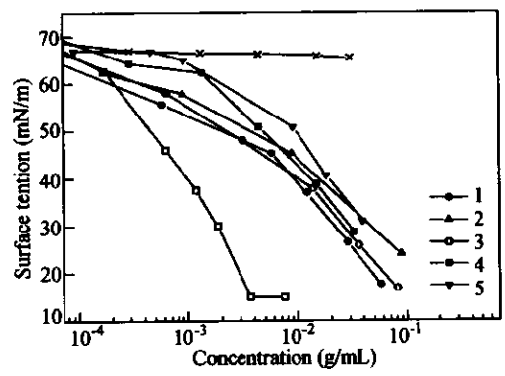


Fig. 2 Surface tension versus concentration for aqueous solutions (30℃) of perfluoroheptyl end capped polyacrylic acid samples 1 to 5, perfluorooctanoic acid (□) and polyacrylic acid (×) at 30℃

Table 3 Surface concentration Γ and molecular area δ for aqueous solutions of perfluoroheptyl end-capped polyacrylic acid samples 1 to 5, perfluorooctanoic acid (FA) and ordinary polyacrylic acid (PAA)

Sample	1	2	3	4	5	FA	PAA
$\partial\gamma/\partial\ln C(\text{mN/m})$	-13.0	-9.06	-11.2	-11.2	-9.73	-19.6	-0.501
$\Gamma \times 10^{10}(\text{mol}/\text{cm}^2)$	5.15	3.60	4.43	4.43	3.86	7.76	1.99
$\delta(\text{nm}^2)$	0.322	0.461	0.375	0.375	0.430	0.214	8.34

由表 3 可见,聚丙烯酸(分子量 2.5×10^5)在水溶液中界面活性极低(数据引自文献[4]),每个 PAA 分子对空气-水界面的覆盖十分松散,全氟庚酸分子所占约 0.21nm^2 ,接近全氟烷烃紧密排列的分子轴截面积,而 FPAA 每个分子所占据的表面面积在 $0.32 \sim 0.46\text{nm}^2$ 之间,形成尾形链构象的刷状结构^[9]. 全氟端基的引入,显著改变了 PAA 分子在界面的构象,由于全氟烃的憎水特性,在水溶液中趋于向水-空气界面的吸附,从而极大的提高了界面活性,降低了界面能.

REFERENCES

1 Okubo T. J Colloid Interface Sci, 1988, 125:386~398
2 Kodamm H, Miyajima T, Mori M, Takahashi M, Nishimura H, Ishiguro S. Colloid Polym Sci, 1997, 275:938~945
3 Ishimuro Y, Ueberreiter K. Colloid Polym Sci, 1980, 258:928~931
4 Ishimuro Y, Ueberreiter K. Colloid Polym Sci, 1980, 258:1052~1054
5 Su Z H, McCarthy T J, Hsu S L, Stidham H D, Fan Z Y, Wu D C. Polymer, 1998, 39(19):4655~4664
6 Su Z H, Wu D C, Hsu S L, McCarthy T J. Macromolecules, 1997, 30(4):840~845
7 Fan Zhongyong(范仲勇), Li Na(李娜), Wu Dacheng(吴大诚), Su Z H, Hsu S L. Chem J Chinese University(高等学校化学学报), 1996, 17(12):1962~1964
8 Zhao C H, Zhou R M, Pan H Q, Jin X S, Qu Y L, Wu C J, Jiang X K. J Org Chem, 1982, 47(11):2009~2013
9 Wu Dacheng(吴大诚), Hsu S L. Scaling and Reptation Theory of Polymers (高分子的标度和蛇行理论). Chengdu: Sichuan Education Press, 1985. 22~87

PREPARATION OF PERFLUOROHEPTYL END-CAPPED POLYACRYLIC ACID AND SURFACE TENSION OF ITS AQUEOUS SOLUTION

LUO Xiangdong, LI Ruixia, WU Dacheng

(Textile College, Sichuan University, Chengdu 610065)

HSU Shaw Ling

(Polymer Science and Engineering Department and Materials Research Science
and Engineering Center, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01003, USA)

Abstract Five samples of perfluoroheptyl end-capped polyacrylic acid (FPAA) having a high surface activity were prepared by free radical polymerization of acrylic acid. The initiator was perfluorooctanoyl peroxide which produced the free radical of heptyl at 45°C. The yields of FPAA were in the range of 10% to 25%. The weight-average molecular weights were 2.62×10^4 to 7.99×10^4 and the polydispersity indexes were 1.97 to 5.64, depending on the concentration of the initiator in the monomer. The surface tension was about 15mN/m at 30°C for the aqueous solution of FPAA with the weight-average molecular weight 2.62×10^4 in the concentration of about 0.01g/mL. The molecular areas of FPAA at the air-water interface under the condition of critical micelle concentration were 3.2 to 4.6nm², which are obviously larger than the area per molecule of perfluorooctanoic acid (2.14nm²) and much smaller than that of ordinary polyacrylic acid (83.4nm²). It means that the polymer molecules in the surface adsorbed layer form the brush structure because of the special effect of the perfluoroalkyl groups at the chain ends.

Key words End-capped polyacrylic acid, Surface tension, Polymer adsorption, Polymer brushes, Air-water interface