

羧甲基纤维素系列高分子表面活性剂的嵌段结构 对其形态和性能的影响*

曹 亚 李惠林 徐 僖**

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 成都 610065)

摘 要 采用超声波辐照聚合的羧甲基纤维素(CMC)系列高分子表面活性剂是由 CMC 嵌段和含有等长双亲性支链的嵌段构成的共聚物,研究表明,CMC 链段保证了共聚物的增粘性能,双亲性嵌段提供了共聚物优良的表面活性;CMC 增粘嵌段与表面活性嵌段作为共聚物的两个嵌段,各发挥其作用,得到既有增粘性能又有高表面活性的双亲性共聚物。

关键词 高分子表面活性剂,嵌段结构,羧甲基纤维素

通常将分子量在 10^3 以上,分子中具有亲水与疏水两亲性结构的物质称为高分子表面活性剂,也称为两亲性共聚物。由于高分子表面活性剂兼具高分子的增粘性和低分子表面活性剂的表面活性,在石油化工、食品、涂料等领域有广泛的用途。但是,由于分子量大,分子间易于缠绕,难以在表(界)面上吸附,高分子表面活性剂一直被认为降低表(界)面张力的能力较低,提高分子量将导致表面活性的进一步下降^[1]。近年来,随分子设计技术的发展,具有较高表面活性的高分子表面活性剂已有报道,如通过环状亚胺开环聚合制备的嵌段共聚物^[2]和具有高表面活性的烷基酚-醛聚氧乙烯醚梳型结构的高分子表面活性剂^[3]等,已有报道。这些共聚物的表面活性虽高,但普遍存在的缺点是分子量较低,仍未能解决提高分子量引起表面活性降低的难题,兼具高表面活性和高分子量的高分子表面活性剂少有报道。

考虑到水溶性高分子羧甲基纤维素具有高分子量和高的增粘能力,而由亲水亲油长链构成的梳型共聚物可改善高分子在界面的吸附,获得高的表面活性。采用超声波辐照技术可将性能完全不同的聚合物“裁剪”连接起来,制得兼具高分子量和高表面活性的高分子表面活性剂,而用一般的化学方法是难以实现的。

本文采用超声波辐照合成了一类基于羧甲基纤维素和烷基醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯大单体的新型高分子表面活性剂。在超声波辐照下,羧甲基纤维素断链产生的大分子自由基,引发溶液中的表

面活性大单体使其聚合,得到具有嵌段结构的共聚物^[4,5]。采用 ESEM、GPC、表/界面张力仪、粘度计等,分析了这种独特的嵌段结构对性能的影响。

1 实验部分

1.1 羧甲基纤维素的超声降解

采用 Sonics & Materials 1500 型超声波发生器(美国),频率 20kHz,输出功率 600w。羧甲基纤维素(CMC,广州花县南秀化工有限公司产)分子量为 2.18×10^5 ,羧甲基取代度 1.02。一定浓度的羧甲基纤维素水溶液(加入 0.05% 对苯二酚)分别辐照 2、5、10、15、20、30、50 和 60min,得到降解程度不同的 d-CMC。

1.2 新型高分子表面活性剂的合成

采用超声波技术合成 CMC 与表面活性大单体的共聚物。CMC 与表面活性大单体的混合水溶液在超声波辐照下,通过 CMC 分子断链产生大分子自由基,引发表面活性大单体使其聚合,生成带亲水亲油长支链的共聚物^[5]。所用表面活性大单体为十二烷基醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯($AR_{12}EO_9$, 9 为氧乙烯链节数)。表 1 所列经提纯后的共聚物的结构参数,在不同超声波功率作用下得到分子量不同的 A、B 共聚物,共聚物的组成通过酸碱滴定法测定羧甲基纤维素的羧酸钠基团计算得到,重均分子量由静态激光光散射测定。

* 2000-10-30 收稿,2000-11-15 修稿;国家攀登 B 计划资助项目(85-33-02-04);

** 通讯联系人

Table 1 Structure parameter of polymer surfactant prepared

System	Sample	AR ₁₂ EO ₉ (wt%)	$\overline{M}_w \times 10^{-4}$	$[\eta](\text{mL/g})$
CMC-AR ₁₂ EO ₉	A	9	7.1	159
	B	10	16.9	381

1.3 分析测试

采用 ESEM-2020(Philips 公司)环境扫描电镜对研制的高分子表面活性剂分子在水溶液中的聚集形态进行直接观察.溶液样品在超低温下淬冷,胶束粒子被冻结,低真空下水分子逐渐升华,直接观察高分子表面活性剂的粒子大小与聚集形态.

采用 BROOKFIELD TC500(MODEL DV-III)旋转粘度计测定溶液在 0~200s⁻¹剪切速率下的表观粘度,用 18[#]圆筒转子.

溶液的表面张力由德国 Kruss-Kiost 数字式表面张力仪板法测定(25℃).

采用德国 Kruss SITE04 旋滴界面张力仪测定研制的高分子表面活性剂水溶液与大庆原油($\rho=0.87$)的界面张力,转速 3000rpm,测试温度 45℃.界面张力 γ 由下式计算:

$$\gamma = 2.18899 \times 10^{-9} d_0^3 n^2 f^{-1}(x_0/y_0)$$

式中 d_0 为油滴直径, n 为转速, $f^{-1}(x_0/y_0)$ 为形状校正因子^[6].

试样分子量及其分布采用 PL-GPC-210 仪(英国)测定,色谱柱为 PL aquagel-OH 60 15,PL aquagel-OH 50 15 及 PL aquagel-OH 40 15(300×7.5mm).淋洗剂为 0.2mol/L NaNO₃,0.01mol/L NaH₂PO₄(pH=7),流速 1.0mL/min,测试温度 25℃,注入液体积 200μL.

2 结果与讨论

2.1 CMC 型高分子表面活性剂的结构

图 1 是羧甲基纤维素(CMC)水溶液(加入 0.05%对苯二酚)的超声降解曲线.由该图可知,CMC 在超声波辐照下降解迅速,在前 10min 内分子量大幅度下降,表明分子链主链发生了断裂.图 2 为 0.1%CMC 及 0.01% A 共聚物的 GPC 曲线(为了避免共聚物分子的聚集,采用了低于临界胶束浓度的测试浓度).从该图可见,CMC 溶液经 20min 超声辐照,与表面活性大单体反应生成了共聚物,其分子量下降较大,曲线的高分子量部分消失,共聚产物分子量分布在原 CMC 的低分子量部分,分子量分布变窄.结果进一步表明 CMC

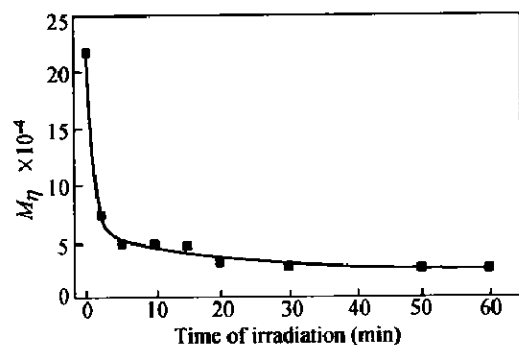


Fig. 1 Molecular weight of CMC versus time of ultrasonic irradiation

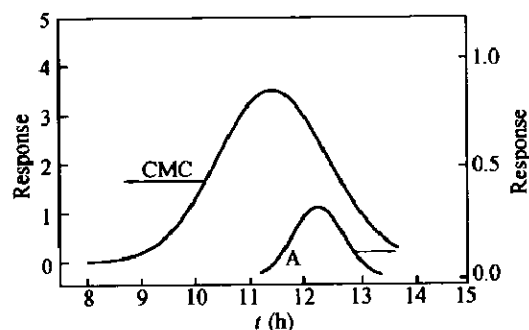


Fig. 2 Elution curves in GPC of 0.1% CMC and 0.01% A

长链分子断链,生成链段更短、分布更均匀的共聚产物.

已有文献报道纤维素在力降解过程中分子主链的断裂,并由 ESR 测试^[7,8]确定纤维素环上 C₁、C₂、C₃ 和 C₄ 均可能断键(图 3),而 C₁ 和 C₄ 的位置断键形成的自由基较稳定,寿命更长,在共聚反应中成为引发单体聚合的主要活性点,生成如图 3 所示结构的共聚物.结合超声波反应特点和 CMC 断链点的确定,并在¹³C-NMR、DSC 和 IR 等的进一步分析下,前文^[9]已证明所合成的高分子表面活性剂主要为 CMC 链段和表面活性链段组成的嵌段共聚物,其中表面活性嵌段为带有等长亲水亲油支链的梳型结构.

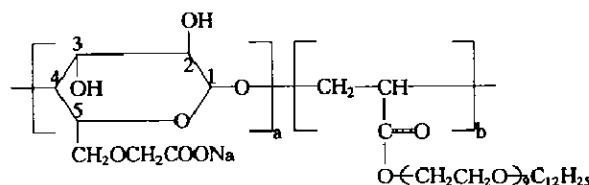


Fig. 3 CMC based polymeric surfactant

2.2 嵌段结构对共聚物溶液形态的影响

羧甲基纤维素分子是带有大量羟基的刚性分

子,分子内和分子间存在强烈的氢键作用,由于羧甲基的大量引入,使其成为溶解性较好的水溶性大分子.超声波作用下,CMC 分子断链降解,但对结构没有改变,在水溶液中仍为刚性棒状分子^[10].

超声共聚反应引入了表面活性嵌段后,CMC 在水溶液中的形态发生较大变化.尽管表面活性嵌段部分组成较低,仅为 10wt% 左右,但疏水烷基的引入,使共聚物在水溶液中形成了疏水链为核、亲水链段为外壳的球形或棍状胶束.采用环境扫描电镜观察了共聚物在选择性溶剂水中的形态(图 4 和图 5),由于水未完全升华,只有部分粒子裸露出来.由图 4 可见,0.5% 共聚物 A 在水溶液中形成了棍状胶束聚集体,而共聚物 B 在水溶液中形成的是球形或椭圆形的胶束(图 5).

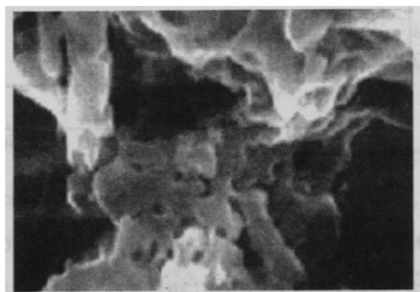


Fig. 4 ESEM of 0.5% A ($\times 5000$)

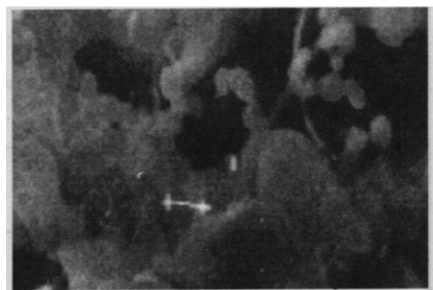


Fig. 5 ESEM of 0.5% B ($\times 1150$)

表 2 所列为 0.1% A 和 B 水溶液的 GPC 胶束分子量测定结果,在胶束中分子的平均聚集数 A 体系为 3.3, B 为 10.7,胶束的分子量分布分散度较大.

Table 2 GPC results of 0.1% A and B

Sample	$\bar{M}_w \times 10^{-5}$	$\bar{M}_n \times 10^{-5}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	N^*
A	2.32	1.19	1.95	3.3
B	21.02	5.64	3.73	10.7

* Average number of macromolecules in one micell

2.3 嵌段结构对性能的影响

作为水溶性高分子,CMC 及超声降解 CMC

的表面活性并不高,0.5% 浓度水溶液的表面张力为 64.5mN/m,但超声反应引入少量表面活性大单体后,其表面活性大幅度提高.常用的低分子表面活性剂十二烷基醇聚氧乙烯醚($R_{12}EO_9$),和以它为基础合成的十二烷基醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯类表面活性大单体($AR_{12}EO_9$)的表面张力等温线如图 6 所示.从该图可看出,两者的表面张力变化规律相似,最低表面张力为 31mN/m.共聚物 A 与 B 水溶液的表面张力等温线见图 7,曲线类似于低分子表面活性剂.随浓度增大,表面张力迅速下降,在临界胶束浓度后逐渐达到平衡值.

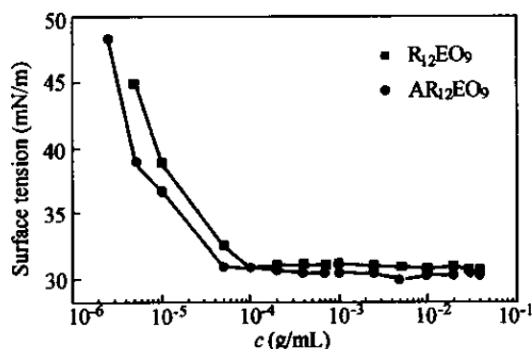


Fig. 6 Surface tension isotherms of surfactant $R_{12}EO_9$ and macromonomer $AR_{12}EO_9$

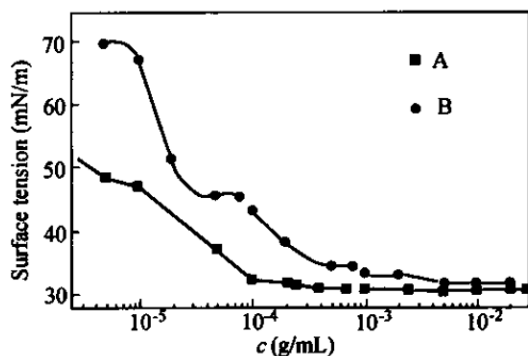


Fig. 7 Surface tension isotherms of copolymer A and B

随共聚物浓度增大,其水溶液与大庆原油的界面张力值不断下降(图 8),没有明显的临界胶束浓度区域.

表 3 所列为 0.5% 浓度低分子表面活性剂 $R_{12}EO_9$, CMC 及共聚物 A、B 水溶液的表/界面张力及分子量,共聚物的表/界面张力可与低分子表面活性剂相媲美,并具有较高的分子量,共聚物 B 的分子量已达 1.69×10^5 ,仍具有良好的表(界)面活性.同时, A 与 B 的表/界面张力的差异并不大,共聚物 A 的界面活性略好于 B,与低分子助

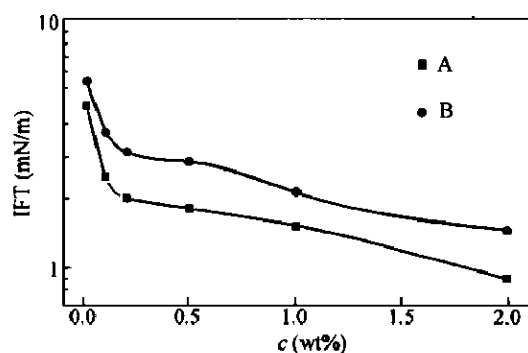


Fig. 8 Interfacial tension versus concentration of copolymer A and B

Table 3 Properties of 0.5% $R_{12}EO_9$, CMC, A and B aqueous solutions

	$R_{12}EO_9$	CMC	A	B
Surface tension (mN/m)	30.7	64.5	30.0	30.4
IFT (mN/m)	0.96	—	1.72	2.65
$\bar{M}_w$	672	21.8×10^{-4}	7.1×10^{-4}	16.9×10^{-4}

剂盐、醇等复配后的体系差距进一步缩小,表明引入的表面活性大单体是影响 CMC 型高分子表面活性剂界面活性的主要因素,CMC 嵌段及分子量的影响已减弱到次要地位。

图 9 表明 A 与 B 体系水溶液的粘度随浓度的增大而增大,在相同浓度下,B 体系的粘度比 A 高;浓度增大到一定程度后(临界转变浓度),粘度急剧增加,B 水溶液的粘度增长得更快。共聚物 B 由于分子量高,CMC 链段更长,在低浓度区已有较高粘度,在高浓度区形成聚集体后,其尺寸与聚集数比共聚物 A 更大,亦使粘度上升较快。在 0.5% 浓度下,共聚物 A 在水溶液中的粘度为 3.9cp,B 为 10.4cp,表明所合成的高分子表面活

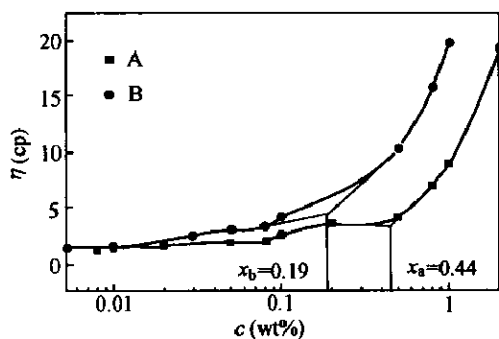


Fig. 9 Viscosity of A and B at different concentrations (25°C)

性剂由于 CMC 链段的引入,体系具有一定的增粘性。

图 10 为羧甲基纤维素及超声降解纤维素的流变曲线,由该图可见,在 $0 \sim 50 s^{-1}$ 剪切速率下,0.5% 的 CMC 及 *d*-CMC 水溶液的粘度表现出切力变稀,为假塑性流体,流变曲线符合指数衰减规律。这一现象是由于纤维素分子内及分子之间氢键作用较强,在溶液中易形成网络状线团结构,在剪切力作用下,氢键作用被破坏,线团解缔导致的。

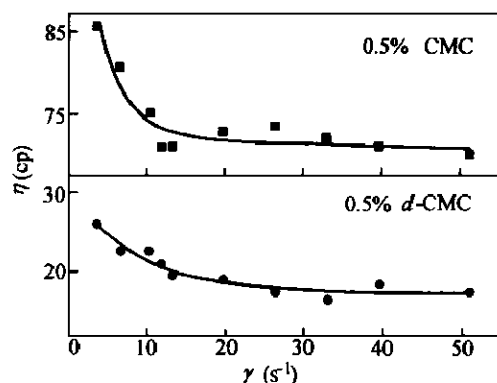


Fig. 10 Effect of shear rate on viscosity of CMC and *d*-CMC

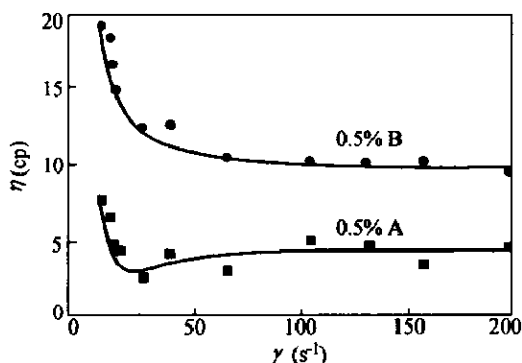


Fig. 11 Effect of shear rate on viscosity of 0.5% A and B

由图 11 可见,在 $0 \sim 200 s^{-1}$ 剪切速率下共聚物水溶液的粘度同样表现出切力变稀现象,为假塑性流体。共聚物分子中 CMC 嵌段组成较高,对粘度的影响大,表现出 CMC 分子的流变特性。

综上所述,通过超声波辐照聚合的 CMC 系列高分子表面活性剂具有独特的分子嵌段结构,增粘链段与表面活性链段作为共聚物的两个嵌段,各发挥其作用,减小了相互的影响,得到既有增粘性能又有高表面活性的双亲性共聚物。

REFERENCES

- 1 Porter M R. Handbook of Surfactants. New York:Blackie Academic & Professional,1993.211
- 2 Litt M H, Hsieh B R, Krieger I M, Chen T T, Lu H L. J Colloid Interface Sci, 1987, 115:312~317
- 3 Baraket Y, Gendy T S, Mohamad A I, Youssef A F M. British Polymer J, 1989, 21:383~389;459~465
- 4 Fujoware H, Kimura K, Mori H, Goto K. Polymer J, 1981, 13:927~933
- 5 Cao Ya(曹亚), Li Huilin(李惠林), Xu Xi(徐僖). Chemical J of Chinese University(高等学校化学学报), 1997, 18(6):985~989
- 6 Princen H M, Zia I Y Z, Mason S G. J Colloid Interface Sci, 1967, 23:99~103
- 7 Jett C, Arthur J R, Oscar H J. Polym Sci, Part C, 1971, 36:53~71
- 8 Hon N S. HON. ACS Sym Ser, 1983, 259~279
- 9 Cao Ya, Li Huilin. Polymer J, 1999, 31(11):920~923
- 10 Cao Ya(曹亚), Li Huilin(李惠林), Zuo Ju(左渠), Niu Aizhen(牛爱珍). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (3):70~74

INFLUENCE OF BLOCK STRUCTURE ON CONFORMATION AND PROPERTIES OF CARBOXYMETHYL CELLULOSE SERIES OF POLYMERIC SURFACTANTS

CAO Ya, LI Huilin, XU Xi

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A novel family of polymeric surfactants based on carboxymethyl cellulose (CMC) was synthesized through ultrasonic irradiation. The experimental results show that the polymeric surfactants produced are block copolymers having low surface and interfacial tension, comparable to those of low molecular weight surfactants. The high molecular weight of the polymeric surfactants has only limited influence on surface and interfacial activity. The excellent properties displayed by the polymeric surfactants result from the special blocky structure obtained during ultrasonic irradiation. CMC blocks contribute to the high viscosity and the surface active macromonomer blocks contribute to the high surface activity.

Key words Polymeric surfactant, Block structure, Carboxymethyl cellulose