

建筑用梳形共聚物分散剂溶液行为的光散射研究*

熊 洁¹ 王建祖¹ 冉千平² 安英丽^{1**} 张珍坤^{1**} 史林启^{1**}

(¹功能高分子材料教育部重点实验室 南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

(²江苏省建筑科学研究院有限公司 南京 210008)

摘 要 采用激光光散射研究了一种主链为聚丙烯酸侧链为聚乙二醇的梳形共聚物分散剂的一些溶液行为. 从静态光散射得出了较为合理的表现重均分子量、均方旋转半径等参数. 动态光散射给出了流体力学半径分布及其角度和浓度依赖性. 结合静态和动态光散射, 上述梳形共聚物分散剂在溶液中的构象也得到初步的表征. 通过与描述梳形聚合物的 Gay-Raphae 模型进行比较表明, 这类梳形共聚物溶液在低盐离子和低 pH 值条件下存在聚集行为, 形成以 PAA 主链为核 PEG 为壳层的类胶束聚集.

关键词 梳形共聚物, 高性能减水剂, 光散射, 混凝土, 溶液构象

近年来, 含有聚醚侧链的梳形共聚物由于其优异的分散性和稳定性得到业界的认可, 作为高性能减水剂在建筑行业被广泛采用, 是高强、高性能混凝土中不可缺少的组分, 同时在浓陶瓷悬浮体系中被用着高性能陶瓷分散剂^[1, 2]. 因此, 这类梳形共聚物逐渐成为高性能减水剂(或者超塑化剂, superplasticizer)领域的研究热点和发展重点. 如图 1 所示的梳形共聚物是一种基于聚丙烯酸的用于高性能混凝土的聚羧酸梳型共聚物分散剂^[3], 主链通常为聚丙烯酸或甲基丙烯酸, 分子量大概在 2000 ~ 10000, 侧链为聚乙二醇(PEG), 分子量在 500 ~ 5000. 这类分散剂的特点是既具有由羧基团提供的静电排斥同时具有由侧链提供的空间位阻两种效应. 主链上的羧基团能够与带正电的水泥或者陶瓷材料颗粒相互作用, 而侧链聚乙二醇通过立体位阻保证了整个分散体系的稳定性^[4]. 通过调控 x/y 的比值, 能够调控其对水泥浆体的分散性能.

长期以来对该类分散剂的研究主要集中在考察其对不同悬浮颗粒体系的分散性能以及吸附机理, 而缺乏对其溶液行为的基础研究. 一个基本的假设是这类聚合物在溶液中以无规线团形式存在. 在我们看来, 这类基于聚丙烯酸改性而成的梳型聚合物, 主链是弱聚电解质, 侧链为亲水的

PEG, 兼具了弱聚电解质和梳型聚合物的特点, 可能存在分子内或者分子间的氢键、静电、疏水相互作用所导致的聚集行为, 其本身应具有丰富的溶液行为. 溶液状态下的高分子链的形态有可能影响其与待分散颗粒如水泥、陶瓷等无机颗粒的相互作用, 从而决定终端材料的性能和稳定性. Houst 等最近采用流变、AFM 等手段研究了与图 1 所示非常相似的分散剂与水泥颗粒之间的相互作用, 其结果表明分散剂的效果可能与其在溶液中形貌结构有关^[5]. 冉千平等的研究表明梳形共聚物本身的化学结构会直接影响其分散性能^[3, 6]. 因此, 对这类分散剂自身溶液行为的研究将有助于理解其分散的机理, 建立起化学结构→构象→分散性能之间的关系.

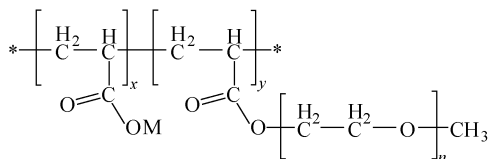


Fig. 1 Molecular structure of polyacrylic acid based comb-like copolymer dispersants

由于光散射特别是动态光散射可以原位无损地探测大分子在溶液状态下的构象和粒径分布,

* 庆祝王佛松院士 80 华诞专稿; 2012-12-31 收稿, 2013-01-31 修稿; 国家自然科学基金(基金号 21274067, 51278232)和天津市应用基础与前沿技术研究计划(自然科学基金)/青年基金(基金号 12JCQNJC01800)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: anyingli@nankai.edu.cn; zkzhang@nankai.edu.cn; shilinqi@nankai.edu.cn

是研究各种条件下高分子溶液行为的有力工具. 在本工作中,我们将采用激光光散射对如图 1 所示基于聚丙烯酸的含有聚乙二醇侧链的梳型聚合物水溶液进行初步的表征. 将结合静态和动态光散射,初步探讨这类梳形共聚物分散剂在溶液中的构象并与描述梳形聚合物的 Gay-Raphae 模型进行比较.

1 实验部分

1.1 材料

本工作研究的梳形共聚物分散剂的分子结构如图 1 所示,主链为聚丙烯酸,侧链为聚乙二醇,由丙烯酸和甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯通过自由基聚合共聚而成. 所研究的编号为 PAA1000-4 的样品的的基本参数如下:数均、重均分子量依次为 2.1×10^4 , 3.2×10^4 (在 Wyatt miniDAWN Tristar 水性凝胶渗透色谱上测定),计算的主链聚合度为 90;侧链聚乙二醇(PEG)的聚合度(n)为 26; x/y 摩尔比 $ca. 3$ (通过¹H-NMR 测定). 分子量分布较宽,体系中可能有丙烯酸均聚物或没有反应的甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯.

1.2 光散射样品的制备

取适量样品 PAA1000-4 溶于高纯水中制备母液,其他浓度的样品通过该母液依次稀释而成,所有高分子溶液放置过夜以充分溶解. 光散射测试专用的玻璃小瓶经过长时间超声清洗后,再反复用 $0.2 \mu\text{m}$ 过滤膜过滤的丙酮清洗然后倒置待用. 配制和稀释所用的去离子水经过合适孔径的双级过滤膜过滤. 光散射样品最后用孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 的水性滤膜(millipore)过滤以除去灰尘. 过滤膜的选择是关键,太小孔径的过滤膜不言而喻会有一定的分级功能,除去灰尘的同时也会将样品本身的尺寸较大的组分除掉. 我们同时比较了滤膜法除尘和低速长时间离心除尘,证明采用孔径为 $0.45 \mu\text{m}$ 水性滤膜来除尘比较合适.

1.3 表征方法

所有光散射测试在德国 ALV 公司的 ALV/CGS-3 研究级转角光散射仪器上进行. 该仪器配备了 632.8 nm HeNe 固体激光器和两个高灵敏度雪崩式光电二极管检测器(APD)以及多 τ 数字时间相关器(LSE-5004, ALV, Germany). 转臂式角度仪的角度转动误差为 0.003° . 可以同时静态和动态光散射测试.

在 高 分 子 稀 溶 液 的 静 态 光 散 射 中,不 同 角 度

去除溶剂影响后的净散射光强,即瑞利比 $R_v(q)$ 和聚合物的重均分子量 M_w 、均方根旋转半径 $\langle R_g \rangle$ 以及第二维里系数 A_2 . 满足下列关系^[7]:

$$\frac{K_c}{R_v(q)} \approx \frac{1}{M_w} \left(1 + \frac{1}{3} \langle R_g^2 \rangle q^2 \right) + 2A_2c \quad (1)$$

式中光学常数 $K = 4\pi^2 n^2 (dn/dc)^2 / (N_A \lambda_0^4)$, 散射矢量 $q = (4\pi n / \lambda_0) \sin(\theta/2)$, 其中, N_A , dn/dc , n , λ_0 分别为阿佛加德罗常数、折光指数增量、溶剂折光指数、入射光在真空中的波长, c 为溶液浓度 (g/mL), θ 为散射角. 根据(1)式采用 Zimm 作图法,外推至 $\theta \rightarrow 0$ 、 $c \rightarrow 0$ 时,即可得到 M_w , $\langle R_g \rangle$ 以及 A_2 .

在动态光散射中, $G^{(2)}(t, q)$ 是精确测量的光强-光强时间相关函数,与散射电场-电场时间相关函数 $g^{(1)}(t, q)$ 的关系为^[7]:

$$G^{(2)}(t, q) = A [1 + \beta |g^{(1)}(t, q)|^2] \quad (2)$$

式中 A , β 和 t 分别是测量基线、仪器相关因子及延迟时间. $g^{(1)}(t, q)$ 与线宽分布函数 $G(\Gamma)$ 的关系为:

$$g^{(1)}(t, q) = \int_0^\infty G(\Gamma) e^{-\Gamma t} d\Gamma \quad (3)$$

式中 Γ 为线宽, $q \rightarrow 0$ 和 $c \rightarrow 0$ 时, $\Gamma = D_t q^2$, D_t 为平动扩散系数, q 为散射矢量. 进一步利用爱因斯坦-斯托克方程,可以求得流体力学半径 R_h :

$$R_h = k_B T / (6\pi\eta D_t) \quad (4)$$

k_B , T 和 η 分别是波尔兹曼常数、绝对温度及溶剂的黏度.

2 结果与讨论

本文针对一种特殊的建筑用复杂梳形共聚物分散剂(图 1),制备了 4 个不同浓度的样品并对其进行了光散射的初步研究,旨在考察这类梳形共聚物分散剂在溶液中的构象及其聚集行为.

2.1 静态光散射

对于由静态光散射得出的数据的数据的处理常用的方法为 Zimm 作图法,此外,对于主链上含有带电基团的复杂聚合物,乔金樑等建议采用 Berry 作图法来提取相关参数^[8]. 对于本文所研究的梳型聚合物,单个特定浓度的样品对散射角的依赖性都有着良好的线性关系并且相互平行(图 2),能够确保浓度和角度外推以得出相关参数,因此采用 Zimm 作图法对数据进行分析. 图 2 是从静态光散射得出的 Zimm 图,由此得到的重均分子量 M_w 为 4.47×10^5 ,均方旋转半径 $\langle R_g \rangle$ 为 200 nm

以及第二维利系数 A_2 为 -4.626×10^{-7} mol cm³/g². 不同浓度的样品的 $\langle R_g \rangle$ (在特定浓度下,外推至 $\theta \rightarrow 0$ 而得) 参见表 1, 可见 $\langle R_g \rangle$ 随着浓度有一定的变化, 随着浓度的降低有增加的趋势.

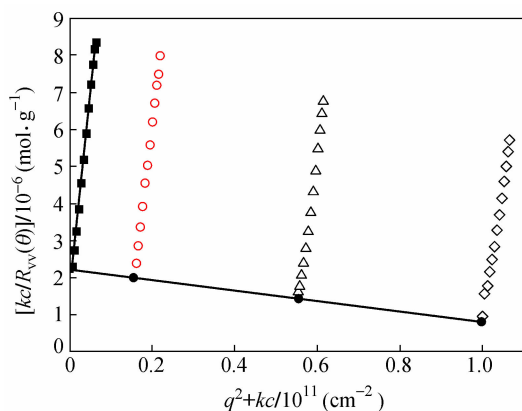


Fig. 2 Typical Zimm plot of the comb-like copolymer dispersant- PAA1000-4

The three samples for the Zimm plot have the following concentration: 5.03×10^{-3} , 2.75×10^{-3} and 7.71×10^{-4} g/mL; The scattering angle range is from 30 to 150 degree.

尽管本体系通过浓度和角度外推得到了较为理想的 Zimm 图(图 2), 由此得到的相关参数只能代表体系的表观值. 特别是通过 Zimm 作图得到的 M_w 为 4.47×10^5 , 而角度外推得到的表观 $\langle R_g \rangle$ 处于 160 ~ 200 nm 范围内(表 1), 二者之间存在较大的差异, 因为同等分子量的链状均聚物的 $\langle R_g \rangle$ 一般在 100 nm 范围以内. 这种差异可能由如下原因所导致. 首先, 对嵌段以及梳形聚合物, 重要参数 $\langle dn \rangle / \langle dc \rangle$ 值的测定具有一定的不确定性. 对本文所研究的梳形聚合物, 主链 PAA 和侧链 PEG 具有不同的折光指数, 加上梳形聚合物自身的结构和分子量的多分散性, 使得通过折光仪所得的 $\langle dn \rangle / \langle dc \rangle$ 值只能是表观值. 其次, 正如后面将要讨论到的, 在当前的研究条件下(低盐浓度, pH ca. 6), PAA1000-4 很可能存在聚集行为(胶束化行为), 形成以 PAA 主链为核 PEG 为壳层的类胶束聚集体, 整个体系应该是单个梳形聚合物和类胶束聚集体的共混体系. 在此种情况下, Zimm 作图中的浓度 c 并不能反应体系中的真实浓度, 光强的贡献来自于二者. 尽管如此, 从静态光散射还是能给出一些定量的性质. 例如, 本体系的第二维利系数 A_2 为较小的负值. 在当前条件下, 水为 PAA1000-4 的不良溶剂. 但对

于混合体系 A_2 的解释也需要慎重. 陈洪等在研究接枝有少量烷烃链的聚丙烯酰胺在盐水中的自组装行为时也观察到了在一定的盐浓度范围内 A_2 为负值, 其解释是疏水烷烃链诱导的分子链内或链间的聚集行为^[9]. Gast 等在研究聚苯乙烯-*b*-聚乙氧烷的胶束化行为时^[10], 在 CMC 附近通过 Zimm 作图也发现了 A_2 为负值. 他们推测是由于聚苯乙烯疏水核之间的相互吸引所导致的. 对当前体系, PAA 主链在 pH ca. 6 附近电离程度较低, 整个主链较为疏水, 能够诱导胶束化行为.

Table 1 Summary of the apparent z-average root-mean-square radius of gyration, $\langle R_g \rangle$, apparent intensity-weighted hydrodynamic radius $\langle R_h \rangle$ and the ratio $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ at varied concentration

Sample No.	$c \times 10^{-3}$ (g/mL)	$\langle R_g \rangle$ (nm)	$\langle R_h \rangle$ (nm)	$\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$
1	5.03	159.56	101.31	1.57
2	2.75	178.44	98.52	1.80
3	1	199.70	94.61	2.10
4	0.77	195.98	97.02	2.02

2.2 动态光散射

在动态光散射测量中, 从累积的相关曲线, 根据 CONTIN 算法, 可以得到粒子的流体力学半径 R_h 的分布. 图 3 和图 4 分别为流体力学半径 R_h 分布的角度和浓度依赖性. 无论从浓度还是角度依赖性分布图来看, R_h 的分布都很窄, 主要集中在 ca. 100 nm. R_h 并不受浓度变化的影响. 对特定浓度的样品, R_h 随着角度的增加而有一定的变化, 在大角度时, 可见 1 ~ 10 nm 左右的小粒子(图 4). 这些小粒子可能是残留在体系中的丙烯酸均聚物或没有反应的甲氧基聚乙二醇丙烯酸酯.

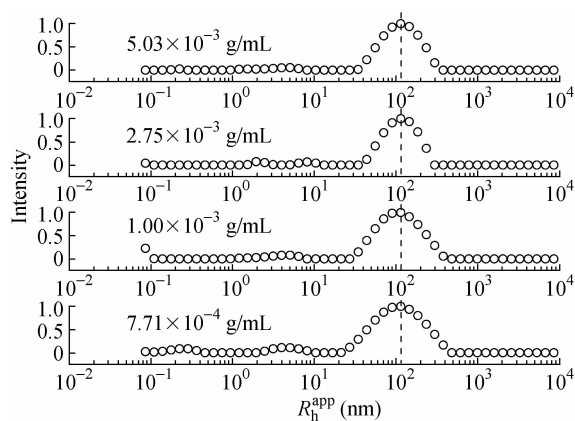


Fig. 3 Apparent intensity-weighted R_h distributions at varied concentrations of the comb-like copolymer dispersant- PAA1000-4. The scattering angle is 90 degree.

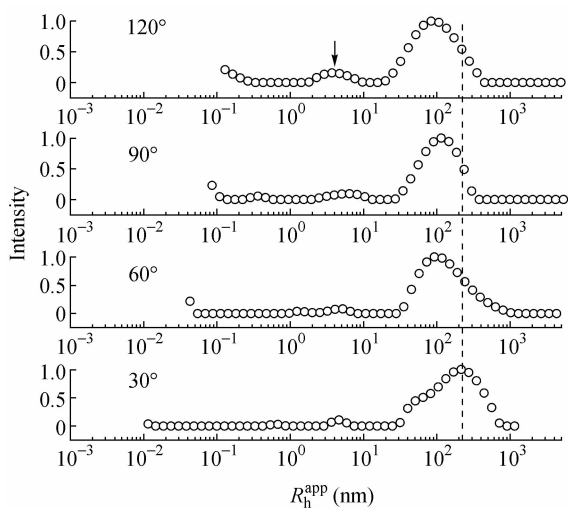


Fig. 4 Apparent intensity-weighted R_h distributions of the comb-like copolymer dispersant-PAA1000-4 at varied scattering angles

The concentration of the sample is 7.71×10^{-4} g/mL.

2.3 聚丙烯酸梳形聚合物在溶液中的形态初探

比值 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 常用来判断高分子链的构象. $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle \approx 0.774$, 表明散射粒子为一密度均匀的非渗透 (non-draining) 球体; $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle \approx 1$ 时, 为松散连接或者高度支化的链或缔合物; $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle \approx 1.5$ 时为线性柔性的随机 Gauss 线团; $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle \approx 2$ 时为扩张的刚性链. 表 1 列出了不同浓度下的 $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ ($\langle R_h \rangle$ 为外推至 $\theta \rightarrow 0$ 的值). $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 随浓度的不同有一定的变化, 但都在 1.5 到 2 之间, 接近扩张的刚性链的范畴. 值得指出的是, 由于 $\langle R_g \rangle$ 测定的不准确性, $\langle R_g \rangle / \langle R_h \rangle$ 可能并不能精确反应本文研究的梳型聚合物的溶液构象.

Chen 和 Huang 等通过计算机模拟研究了梳型聚合物构象与主链和侧链聚合度的关系, 在接枝度和侧链聚合度较低的情况下, 梳型聚合物构象与线性聚合物相似^[11]. Gay 和 Raphael 等基于经典 Flory 自由能方法提出了一套预测梳型聚合物特征尺度以及形态的模型^[13]. 在该模型中, 聚合物主链被分为 n 个重复结构单元, 每个结构单元由 N 个单体和一个侧链构成 (每个侧链含有 P 个单体). 他们定义了 5 种基本的形态, 每种形态对应一特定的旋转半径. 当 n, N, P 以及单体的键长 (a) 等参数已知道时, 可以计算旋转半径. 对于本文研究的样品 PAA1000-4, n, N, P 分别通过 NMR 获知: $n = 22, P = 26, N = 4$. 由于 $N < n$, PAA1000-4 应属于 Gay-Raphae 模型中的扩展主

链星型聚合物范畴 (stretched backbone star regime, SBS). SBS 模型中, 高度伸展主链的被侧链所包围, 整个高分子链呈近似球形的星型聚合物. 基于该模型及 n, N, P 的值估算的特征尺度在 32 nm. 该值小于通过上述静态光散射得到的 $\langle R_g \rangle$ (处于 16 ~ 200 nm 之间). 此外, 表观流体力学半径 $\langle R_h \rangle$ 也表明体系中存在大的粒子. 所以光散射很可能探测到的是高于单个梳型聚合物的结构. 一种假设就是 PAA1000-4 在溶液中存在一定的聚集行为.

Jerome 等在研究一种主链 PAA 末端位置接枝有一定量的 PEG 侧链的所谓楔形共聚物时, 发现 pH 值对该聚合物的溶液行为有很大影响^[12]. 在 pH *ca.* 7 附近观察到了类似胶束的结构, 可以归结为 PAA 主链在此 pH 附近电离程度较低, 整个主链较为疏水, 诱导胶束化行为. 在 pH *ca.* 10 附近, 主链 PAA 应该处于高度电离状态, 链间或者链内的静电排斥应该很大, 然而动态光散射给出了 $\langle R_h \rangle$ 在 130 ~ 220 nm 的范围, 尽管通过 NMR 测得的 M_n 处于 $1 \times 10^4 \sim 1 \times 10^5$ 的范围. 作者给出的解释是 PAA 和 PEG 之间的氢键作用导致了较为复杂的聚集行为. 对本文研究的 PAA1000-4, 基于相似的机理, 可能在当前的研究条件下 (低盐浓度, pH *ca.* 6) 也存在类胶束化行为, 形成以 PAA 主链为核 PEG 为壳层的类胶束聚集体.

本文的结果结合文献中类似结构聚合物的溶液行为的研究表明, 以 PAA 或者 PMAA 为主链, PEG 为侧链的梳形结构的聚合物的溶液行为较为复杂. 这类梳形共聚物作为水泥分散剂时往往处于复杂的 pH 值和盐浓度等条件下, 可能会加剧这类聚合物的聚集行为. 由于这类梳形共聚物作为分散剂的基本原理是其带负电的主链首先与带正电的水泥或陶瓷无机颗粒通过静电相互作用而吸附, 聚合物自身的聚集必将影响该吸附过程的效率. 因此, 通过调控 x/y 的比值以及侧链的聚合度以达到自身的聚集与吸附之间的平衡显得尤为必要.

3 结论

本文采用激光光散射对用于建筑行业的一种梳形共聚物分散剂 PAA1000-4 的水溶液行为进行了初步研究. 光散射结合 Gay-Raphae 模型表明以 PAA 为主链, PEG 为侧链的梳形结构的聚合

物的溶液行为较为复杂. 在当前的研究条件下 (低盐浓度, pH *ca.* 6), 光散射表明 PAA1000-4 在溶液中很可能不以单链的形式存在, 初步假设是存在聚集行为, 形成以 PAA 主链为核 PEG 为壳

层的类胶束聚集体. 值得一提的是, 现代激光光散射常用于规整高分子水溶液行为的研究, 本文探索了将这类技术直接应用于工业级别复杂高分子水溶液行为的研究的可能性.

REFERENCES

- 1 Sakai E, Ishida A, Ohta A. *J Adv Concr Technol*, 2006, 4: 211 ~ 223
- 2 Duan Jianping (段建平), Lv Shenghua (吕生华), Gao Ruijun (高瑞军), Cao Qiang (曹强), Li Di (李第). *Concrete (混凝土)*, 2011, (11): 59 ~ 66
- 3 Ran Q, Somasundaran P, Miao C, Liu J, Wu S, Shen J. *J Colloid Interface Sci*, 2009, 336: 624 ~ 633
- 4 Ran Q P, Somasundaran P, Miao C W, Liu J P, Wu S S, Shen J. *J Dispersion Sci Technol*, 2010, 31: 790 ~ 798
- 5 Houst Y F, Bowen P, Perche F, Kauppi A, Borget P, Galmiche L, Le Meins J F, Lafuma F, Flatt R J, Schober I, Banfill P F G, Swift D S, Myrvoid B O, Petersen B G, Reknes K. *Cement Concrete Res*, 2008, 38: 1197 ~ 1209
- 6 Plank J, Sachsenhauser B. *J Adv Concr Technol*, 2006, 4: 233 ~ 239
- 7 Zuo Ju (左掣). *Principles and Applications of Laser Light Scattering in Polymer Science (激光散射原理及在 高分子科学中的应用)*. Zhengzhou (郑州): Press of Science and Technology of Henan (河南科学技术出版社), 1994. 185 ~ 255
- 8 Luo Chunxia (罗春霞), Zhang Longgui (张龙贵), Hou Jiexiang (侯家祥), Guo Meifang (郭梅芳), Qiao Jinliang (乔金樑). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2012, (3): 313 ~ 317
- 9 Chen Hong (陈洪), Wu Xiaoyan (吴晓艳), Ye Zhongbin (叶仲斌), Han Lijuan (韩利娟) LUO Pingya (罗平亚). *Acta Phys. -Chim. Sin (物理化学学报)*, 2012, 28: 903 ~ 908
- 10 Vagberg L, Cogan K, Gast A. *Macromolecules*, 1991, 24: 1670 ~ 1677
- 11 Chen J, Huang Z. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28 (3): 311 ~ 322
- 12 Khousakoun E, Gohy J, Jerome R. *Polymer*, 2004, 45: 8303 ~ 8310
- 13 Gay C, Raphael E. *Adv Colloid Interface Sci*, 2001, 94: 229 ~ 236

SOLUTION BEHAVIOR OF COMB-LIKE COPOLYMER DISPERSANTS PROBED BY LASER LIGHT SCATTERING

Jie Xiong¹, Jian-zu Wang¹, Qian-ping Ran², Ying-li An¹, Zhen-kun Zhang¹, Lin-qi Shi¹

(¹Key Laboratory of Functional Polymer Materials of Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

(²Jiangsu Provincial Institute of Building Science Co. Ltd, Nanjing 210008)

Abstract The solution behavior of a newly developed comb-like polymer-based dispersant was investigated by laser light scattering (LLS) with a focus on the conformation of the chain in solution. By static light scattering, reasonable parameters, such as weight-averaged molecular weight (M_w) and mean square radius of gyration ($\langle R_g^2 \rangle$) were obtained. Furthermore, apparent intensity-weighted hydrodynamic radius distribution and its dependence on the concentration and scattering angle were investigated by dynamic light scattering. By comparing the results from LLS with the popular Gay-Raphae model of comb-like polymers, it is suggested that there might be aggregation behavior and the current comb-like polymers exist in solution as micellar aggregates.

Keywords Comb-like polymer, High performance water-reducing admixture, Light Scattering, Cement, Solution conformation