

共聚物 / 表面活性剂体系微观与宏观粘度

方培基 施燕支 王尔镒

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

关键词: 荧光探针, 粘度, 复合体

高分子与表面活性剂的相互作用, 无论从基础研究还是应用研究均很有意义^[1]. 表面活性剂和高分子相互作用往往可以使高分子链的构象变化, 例如通过生成分子缔合复合体^[2](associated complex), 改变高分子链的静电相互作用, 可引起高分子链的舒展和卷曲. 另一方面, 高分子也影响表面活性剂的物理化学性质. 例如, 溶液表面张力、粘度、电导、表观临界胶束浓度 (CMC) 和聚集数 (N_m) 等物理参数^[3,4]. 在实用方面, 在高分子和表面活性剂相互作用的复合体中, 表面活性剂分子排列接近生物膜结构, 可作为模拟生物酶催化的模型体系^[5]. 由超高分子量的高聚物与表面活性剂组成的复合体系, 用做强驱油添加剂 (EOR), 可使石油采收率提高达 55%^[6]. 复合体对油性染料的增溶效果要比普通胶束更好^[7]. 作者也曾研究了聚丙烯酸和丙烯酰胺 P(AA/AM) 的二元共聚物与各类表面活性剂组成的相互作用复合体系^[8]. 并用于二苯酮 (BP)/ 三乙胺 (TEA) 的光化学反应及其引发聚合反应, 得到的催化效果优于普通胶束. 由于这种复合体的独特性质, 这方面的研究已引起人们很大兴趣^[9,10]. Gilanyi 等人用光散射法研究了这种复合体的结构变化^[11]. 细致地研究了表面活性剂分子对高分子构象的作用过程和机理. 表面活性剂分子和聚合物的相互作用影响聚合物链段在溶液中构象舒展或卷曲, 直接影响溶液的宏观粘度. 但目前对这种分子聚集复合体系的微观结构和性质及其和宏观粘度内在联系的研究尚少报导. 本工作研究多种阴离子表面活性剂 / 水溶性高分子组成的复合体系, 采用荧光探针法测定微环境性质和结构, 并与宏观性质进行对比研究. 弄清微观结构和宏观性质的内在有机联系.

1 实验部分

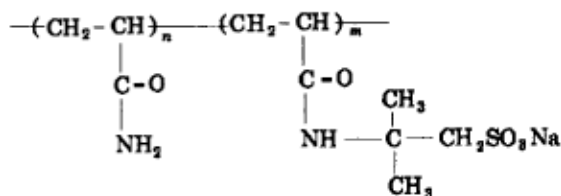
荧光探针测定方法: 罗丹明 B 的荧光偏振度直接与微环境粘度相关. 微环境粘度越大, 则罗丹明 B 荧光偏振度 (P_{580nm}) 也越大, 因之可用 P_{580nm} 表征环境局部粘度^[12]. 荧光偏振度 (P_f) 的定义为:

$$P_f = \frac{I_{f\parallel} - I_{f\perp}}{I_{f\parallel} + I_{f\perp}}$$

1993-05-08 收到初稿, 1993-10-08 收到修改稿. 联系人: 方培基.

式中, $I_{f\parallel}$ 和 $I_{f\perp}$ 分别表示, 入射偏振光经试样池所发射的偏振荧光经过检偏器偏振方向相互平行和垂直时的发光光谱强度. 芘 (Pyrene) 是研究微环境性质很好的荧光探针, 由于芘的发射荧光光谱 I_{I} 峰 (O-0 带) 与 I_{III} 峰 (O-2 带) 之比值 ($I_{\text{I}}/I_{\text{III}}$) 对环境极性十分敏感, 所以可以直接用 $I_{\text{I}}/I_{\text{III}}$ 值大小表征微环境极性 [13].

药品与仪器: 本实验所用水溶性二元共聚物 P(AM/AMPS),



由胶体与界面科学联合实验室提供, $\bar{M}_n \sim 500$ 万. 丙烯酰胺 (AM): *N*-异丁基磺酸钠 丙烯酰胺 (AMPS) 分子比 80:20. 荧光探针罗丹明 B 和芘, 各种阴离子表面活性剂, 均用无水乙醇重结晶, 溶液用二次蒸馏水配制. 宏观粘度选用 NDJ-79 旋转式粘度计, 剪切速率为 850 s^{-1} . 荧光光谱和荧光偏振光谱由 Hitachi MPF-4 型荧光光谱仪测定, 温度均为 $30 \text{ }^\circ\text{C}$.

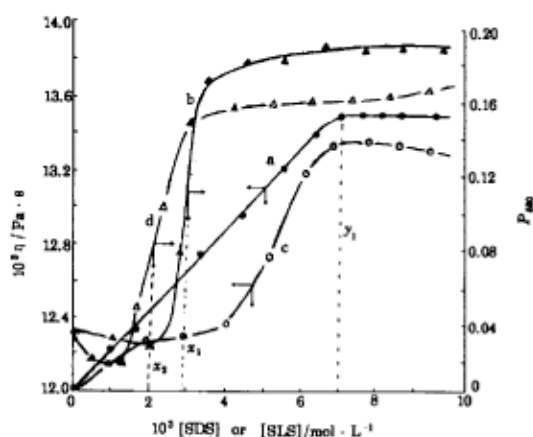


图 1 P(AM/AMPS)/SDS 或 SLS 复合物形成对宏观和微观粘度的影响

Fig.1 Influence of P(AM/AMPS)/SDS or SLS complex formation on the macroscopic and microscopic viscosity

P_{580} : fluorescence polarity at 580nm
 $[P(\text{AM}/\text{AMPS})] = 1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,
 $[\text{Rhodamine B}] = 2.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$
 $30 \text{ }^\circ\text{C}$. curves a, b: SDS, curves c, d: SLS

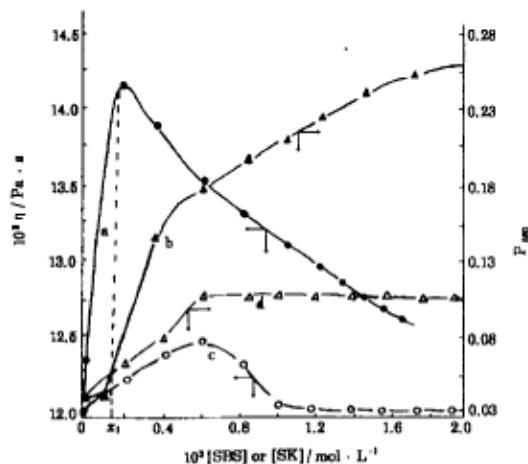


图 2 P(AM/AMPS)/SBS 或 SK 复合物形成对宏观和微观粘度的影响

Fig.2 Influence of P(AM/AMPS)/SBS or SK complex formation on the macroscopic and microscopic viscosity

curves a, b: SBS, curves c, d: SK
 Experimental condition as shown in Fig.1

2 结果与讨论

本工作采用的超高分子量水溶性丙烯酰胺-N-异丁基磺酸钠丙烯酰胺嵌段共聚物 P(AM/AMPS) ($\overline{M}_n \sim 500$ 万), 分别和阴离子型表面活性剂: 十二烷基硫酸钠 (SDS) 和十二烷基磺酸钠 (SLS), 以及疏水性较强的十二烷基苯磺酸钠 (SBS) 和硬脂酸钾 (SK), 组成相互作用的复合体系. 利用罗丹明 B 和芘做荧光探针, 跟踪检测在稀水溶液中形成微不均相体系的物理性质变化, 并与宏观粘度的测定结果比较, 分析复合体微观构象变化对宏观物理性质的影响, 研究和比较两者之间的相互依赖关系.

2.1 P(AM/AMPS) 共聚物 /SDS 或 SLS 复合体系

水溶性高分子 P(AM/AMPS) 和带同性电荷的阴离子表面活性剂 (SDS, SLS) 的相互作用情况如图 1 所示, 用罗丹明 B 做荧光探针检测微观粘度并用旋转式粘度计测定宏观粘度. P(AM/AMPS) 与 SDS 和 SLS 分子通过疏水链的相互作用, 正如宏观粘度曲线 a 和 c 表明, 在开始阶段就已存在. 随着 SDS 和 SLS 浓度增加, 它与 P(AM/AMPS) 的疏水链相互作用程度不断增加, 使得高分子链上电荷数目增高. 由于静电斥力增加, 使高分子链更加舒展, 引起宏观粘度随 SDS 或 SLS 浓度逐渐上升. 直到 y_1 点后, 高分子链上可吸附位置饱和, 其后表面活性剂开始大量进入溶液均相, 从而使形成的复合体具有一定组成, 测得的 P(AM/AMPS):SDS 或 SLS 的分子比为 1:0.7. 另外的实验也证明, 单一的 SDS 溶液浓度对宏观粘度没有显著影响. 所以 y_1 点后, 溶液宏观粘度不再增加. 另外微观粘度曲线 b, d 表明, 刚开始阶段微观粘度并不增加而是稍有下降. 当 SLS 和 SDS 浓度分别达到 x_1 点或 x_2 点附近时, 微观粘度才发生跳跃的增长. 这一现象可解释为, 初始阶段由于少量表面活性剂吸附所形成的复合体尺寸有限, 尚不能容纳大体积物质, 反而由于分子链舒展而不利于对罗丹明 B 的增溶. 当复合体形成得足够大时, (x_1 和 x_2 点后), 罗丹明 B 才能增溶其中. 伴随微环境物理性质的显著变化, 故出现一定程度的滞后现象. 图 1 曲线 b, d 还表明, 复合体内的微观粘度要显著地高于聚合物溶液, 并且也高于 SDS 胶束内部的微观粘度^[8]. 当继续加入 SDS 或 SLS, 复合体内微观粘度并不受明显影响, 仅是形成相似结构的复合体的数量增加了. 另外用芘作荧光探针测定微观极性, 在单一的聚合物溶液中微观极性相似于水相 (芘的 I_1/I_3 值 ~ 1.6)^[8], 然而当 P(AM/AMPS) 和表面活性剂 SDS 形成分子聚集复合体后, 微观极性 ($I_1/I_3 \sim 1.12$), 类似于乙醇介质的极性 ($I_1/I_3 \sim 1.2$)^[8], 但要高于单一的 SDS 胶束中的极性 ($I_1/I_3 \sim 0.99$)^[8].

2.2 P(AM/AMPS) 共聚物 /SBS 或 SK 复合体系

十二烷基苯磺酸钠 (SBS) 表面活性剂比 SLS 具有更长的碳链和更强的疏水作用力, 它形成胶束的 CMC 值 ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 远比 SLS 的值 ($9.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 小. 当 SBS 加入 P(AM/AMPS) 的水溶液时, 如图 2 的实验结果, SBS 在远远小于其 CMC 值的 x_1 处 ($1.5 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 就发生了分子聚集^[14]. 这说明 SBS 这种带有相同电性的表面活性剂与 P(AM/AMPS) 水溶性高分子相互作用, 由于两者碳氢链间的较高的疏水性结合力而显著增强, 所以添加很少量的 SBS 表面活性剂, 就可引起 P(AM/AMPS) 溶液宏观粘度的很大变化. 由 SBS 形成的复合体与其它阴离子表面活性剂相比较, 它的微观粘度较大, 说明形成的复合体分子排列比较紧密. 但 SBS 的浓度较大时, 由于复合体溶解度的限制, 宏观粘度反而会很快下降. 对应的微观粘度曲线 b 可以观察到, 由于 SBS 和 P(AM/AMPS) 复合体的生成, 曲线 b 迅速上升, 对应的复合体形成浓度位于 x_1 处, 随后微观粘度随表

面活性剂浓度逐渐增加, 这表明, 复合体组织结构逐渐趋于紧密, 与此同时高分子链经过一个由舒展到卷曲的构象变化过程. 这与亲水性较强的 P(AM/AMPS)/SDS 或 SLS 体系的构象变化过程不同. 对于硬脂酸钾 (SK) 两亲分子也同样出现宏观粘度极大值的现象, 但没有含刚性苯环 SBS 分子的作用明显. 由于 SK 复合体的溶解度很小, 容易引起沉淀, 而影响测定的准确性, 这里不作进一步讨论.

根据以上微观粘度和宏观粘度相联系的实验结果表明, 在水溶液中 P(AM/AMPS) 聚合物和阴离子表面活性剂相互作用情况, 表现为两种不同类型. 前一类属于碳链较短, 疏水作用力较低一些的表面活性剂, 如 SDS 和 SLS. 后一类属于碳链较长, 疏水作用力较强的表面活性剂, 如 SBS 和 SK. 它们引起 P(AM/AMPS) 高分子链构型变化的情况分别如图 3 所示, 在开始阶段, 少量阴离子表面活性剂的加入, 通过相互疏水链的作用, 发生缔合形成复合物, 使聚合物链的电荷增加. 静电相斥的结果使分子链更加舒展 (状态 A), 此时 P(AM/AMPS) 溶液的性质表现为微观粘度剧增, 随之宏观粘度发生显著增加. 由于后一类表面活性剂具有较高的疏水作用, 容易发生缔合形成复合物, 因之它们的临界浓度远比前一类低 10 倍左右, 并具有较高的增粘效果. 但是, 当进一步增加表面活性剂浓度时, 使得表面活性剂在聚合物链上缔合的数量增加, 产生了两种不同的情况, 对于后一

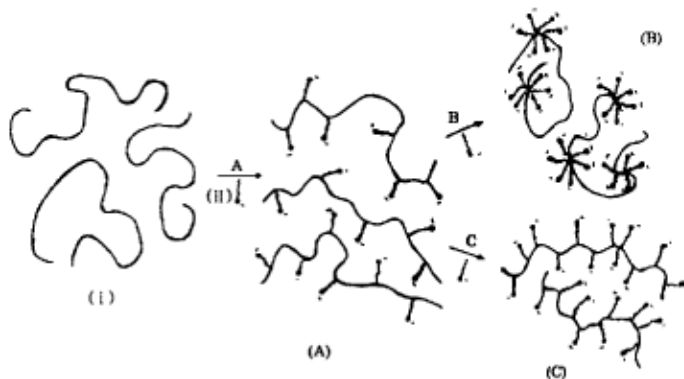


图 3 阴离子表面活性剂浓度对 P(AM/AMPS) 分子构象变化影响示意图
Fig.3 Scheme influence of anionic surfactant concentration on P(AM/AMPS) macromolecular configuration

I: P(AM/AMPS) II: anionic surfactant

类表面活性剂如 SBS, 由于碳链段相互作用引起进一步聚集, 使得聚合物链段发生卷曲, 并使分子聚集复合体变得紧密 (状态 B), 此时溶液的宏观粘度迅速下降, 微观粘度逐步升高. 而对于前一类表面活性剂如 SDS, 由于碳链短, 疏水作用力较弱, 形成的复合体比较疏松, 测得的微观粘度也较低, 水分子较容易渗入, 防止了分子链进一步聚集 (状态 C). 因之随着表面活性剂在聚合物链上缔合量的增加, 并不引起聚合物链的卷曲, 溶液的宏观粘度和微观粘度都相对稳定不变.

参 考 文 献

- 1 Zana R, Lang J, Lianos P, *Microdomains in Polymer Solution*, New York: Plenum Press, 1985, p.357
- 2 Robb I D. In *Surf. Sci., Ser II*, 1981, Chapter 3
- 3 Meglade M J, Randall F J, Tcheurekdjian N. *Macromolecules*, **1987**, **20**:1782
- 4 Turro N J, Baretz B H, Kuo P L. *Langmuir*, **1986**, **2**:438
- 5 Malorikovo A, Hayakawa K, Kwak J C T. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**:1930
- 6 Larry W Lake, *Enhanced Oil Recovery*, New York: Plenum Press, 1989
- 7 Schwuger M J. *J. Colloid & Interface*, **1973**, **43**:491
- 8 方培基, 王尔鉴. *高分子学报*, 待发表
- 9 Josephine C, Brackman. *Langmuir*, **1991**, **1**:469
- 10 Iliopoulos I, Wang T K, Audebert R. *Langmuir*, **1991**, **1**:617
- 11 Gilanyi T, Wolfram E. *Microdomain in Polymer Solution*, New York: Plenum Press, 1985, P.382
- 12 Nakajima A J. *Lumin.* **1976**, **11**:429
- 13 J. 巴尔特洛浦, J. 科伊尔. *光化学原理*, 北京: 清华大学出版社, 1983, P.22
- 14 赵国玺, *表面活性剂物理化学*, 北京: 北京大学出版社, 1984, P.63

Study on the Microscopic and Macroscopic Viscosity of Copolymer/Surfactant Systems

Fang Peiji Shi Yanzhi Wang Erjian

(*Institute of Photographic Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100101*)

Abstract The interaction between water-soluble copolymer P(AM/AMPS) and various anionic surfactants, and the related changes in microscopic and macroscopic viscosity were comparatively studied by fluorescence probe and viscosimeter. The results obtained show that the associated complex is formed via the hydrophobic chain interaction at a certain concentration, along with a drastic increase in microscopic and macroscopic viscosity. The surfactants with weaker hydrophobicity, such as SDS as SLS forms a relatively loose complex and possesses a lower microscopic and macroscopic viscosity. The other surfactants having a longer hydrocarbon chain and stronger hydrophobicity, such as SBS and SK, display a more tightly packed structure and greater microscopic and macroscopic viscosity. However, as further surfactant SBS is added, the further intermolecular association results in change of polymer chain conformation from stretch to coiled state and simultaneously decreases in the macroscopic viscosity.

Keywords: Fluorescence Probe, Viscosity, Complex