

阳离子 Gemini 表面活性剂与水溶性聚合物间的相互作用研究

裘灵光 程毛杰 刘 卉 谢安建 沈玉华

(安徽大学化学化工学院 合肥 230039)

摘 要 通过粘度、电导率、表面张力以及紫外吸收光谱等手段,研究了水溶性中性聚合物聚乙烯醇(PVA)与阳离子 Gemini 表面活性剂 1,2-二亚甲基-双(十二烷基二甲基溴化铵)之间的相互作用。结果表明,PVA 与 Gemini 12-2-12 之间有一定的相互作用,从而使体系表现出异常的粘度行为,显示出显著的电粘效应,并导致其混合溶液的最大紫外吸收峰发生了红移,且 PVA 的加入对 Gemini 12-2-12 溶液的电导、表面张力和临界胶束浓度均产生一定的影响。

关键词 聚合物 聚乙烯醇 Gemini 表面活性剂 阳离子表面活性剂 粘度 表面张力 相互作用

Study on the Interaction between Cationic Gemini Surfactant and Water-soluble Polymer

Qiu Lingguang, Cheng Maojie, Liu Hui, Xie Anjian, Shen Yuhua

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039)

Abstract In this paper, a cationic Gemini surfactant, 1,2-ethane bis(dimethyl dodecyl ammonium bromide) (12-2-12) was synthesized and characterized by IR, elemental analysis and ^1H NMR, and interactions between the cationic Gemini surfactant and a water-soluble polyvinyl alcohol (PVA) were investigated by means of viscosity, electric conductance, surface tension and ultraviolet spectra (UV). The results show that PVA displays a special viscosity behavior in aqueous solution containing the Gemini surfactant 12-2-12, which is due to the molecular interaction of the polymer and the surfactant. In addition, the solution of the Gemini surfactant 12-2-12 shows unusual behaviors in electric conductivity, surface tension and ultraviolet spectra (UV) in the presence of PVA.

Key words Polymer, Polyvinyl alcohol(PVA), Gemini surfactant, Cationic surfactant, Viscosity, Surface tension, Interaction

表面活性剂与聚合物的相互作用是表面活性剂科学的一个重要研究领域,它不仅有助于加深对分子间相互作用和疏水聚集等现象的理论认识,而且与表面活性剂的诸多应用领域密切相关,因此研究表面活性剂-聚合物体系的性质与表面活性剂或聚合物的结构、疏水性、电荷以及介质条件等的关系,认识其作用规律,对于表面活性剂-聚合物体系的应用具有重要的指导意义。在表面活性剂-聚合物体系中,聚合物一般为水溶性,包括带电荷的水溶性聚合物(即聚电解质)、水溶性非离子均聚物和疏水改性的水溶性非离子共聚物。研究发现,离子型表面活性剂

裘灵光 男, 34 岁, 博士生, 现从事表面活性剂物理化学研究。

国家自然科学基金(20031010, 50302010)及安徽省高等学校青年教师科研基金资助项目(01080309)

2003-06-26 收稿, 2004-01-11 接受

与带相反电荷的聚电解质之间存在强烈的相互作用,形成表面活性剂-聚合物复合物,离子型表面活性剂特别是阳离子表面活性剂与非离子聚合物之间几乎没有或者仅仅具有较弱的相互作用,而离子型表面活性剂与带同种电荷的聚电解质之间存在强烈的排斥作用,不能形成表面活性剂-聚合物复合物^[1~7]。

近年来,一种新型的 Gemini 表面活性剂作为一种崭新的、高性能表面活性剂而逐渐被人们所认识,与传统的表面活性剂分子中拥有一条疏水链和一个亲水基不同,新型的表面活性剂的分子是由两条疏水链、两个亲水基和一个间隔基团或称联接基团组成,间隔基团在靠近极性基团的部位将两个疏水基连接起来。研究表明,在保持每个亲水基团联接的碳原子数相等的条件下,与单烷基链和单离子头基组成的传统表面活性剂相比,Gemini 表面活性剂的临界胶束浓度(cmc)值比传统的表面活性剂低 1~2 个数量级,其在降低水表面张力方面表现出更高的效率^[8~12]。在以前的文献报道中,工作多集中于传统表面活性剂与水溶性聚合物的相互作用,而对于新型的 Gemini 表面活性剂与聚合物的相互作用则鲜有研究^[5]。本文使用粘度、电导、紫外光谱与表面张力等方法考察了 Gemini 阳离子表面活性剂 1,2-二亚甲基-双(十二烷基二甲基溴化铵)(简称为 12-2-12)与水溶性聚合物 PVA 相互作用,结果表明,Gemini 12-2-12 与 PVA 具有一定的相互作用。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

表面活性剂溶液以及表面活性剂/聚合物混合溶液的电导由 DDS-11A 电导率仪在 25℃ 下测定;表面张力用滴体积法在 Krüss DSA10-MK2 表面张力仪上测定,实验温度 25℃;溶液相对粘度用奥氏粘度计在 25℃ 下测定;溶液紫外吸收光谱在北京普析 TU-1901 双光束扫描紫外可见分光光度计上室温下测定。

N,N,N',N'-四甲基乙二胺、溴代十二烷为中国医药(集团)上海试剂公司生产;PVA1788 为上海化学试剂有限公司生产,平均分子量 80000,醇解度 88%;其余试剂均为分析纯,使用前未经特殊处理。

1.2 Gemini 表面活性剂 12-2-12 的合成

Gemini 表面活性剂 12-2-12 按照文献[10]方法合成:将 *N,N,N',N'*-四甲基乙二胺与溴代十二烷在无水乙醇中回流 48h,所得产品用乙醇/丙酮(1/2)多次重结晶。IR(KBr 压片), ν/cm^{-1} : 2918, 2853, 1494, 1473 元素分析 $\text{C}_{30}\text{H}_{66}\text{N}_2\text{Br}_2$ 实测值(计算值)/%: C 57.27(58.62); H 10.23(10.82); N 4.16(4.56); ^1H NMR (400MHz, CDCl_3), δ : 0.89 (t, 6H, CH_2CH_3), 1.17 (m, 40H, CH_2), 1.81 (m, 4H, NCH_2), 3.54 (s, 12H, NCH_3), 3.68(m, 4H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{N}$)。

2 结果与讨论

2.1 Gemini 12-2-12/PVA 混合体系的粘度行为

在表面活性剂浓度为 0、 5×10^{-5} 、 5×10^{-4} 、 1×10^{-3} 和 2×10^{-3} mol/L 条件下,分别测定一系列浓度 Gemini 12-2-12/PVA 混合溶液的粘度,所得 $\eta_{\text{sp}}/c_{\text{P}} \sim c_{\text{P}}$ 关系见图 1。

由图 1 可以看出,在无表面活性剂存在下,PVA 溶液的比浓粘度随 PVA 浓度的增加而逐渐

增加呈线性关系；但加入了 Gemini 表面活性剂 12-2-12 后，与不加表面活性剂相比，同一 PVA 浓度下，溶液粘度增大，且比浓粘度随混合溶液中 PVA 浓度的变化呈现出不同的变化趋势：(1) PVA 浓度在较低的范围时，出现了明显的粘度反常现象，并且随着 Gemini 12-2-12 浓度的逐步增大，对混合溶液的比浓粘度影响增大；(2) 在 PVA 浓度较高的范围内，PVA/12-2-12 溶液与 PVA 溶液的比浓粘度之间的差别逐渐减小。

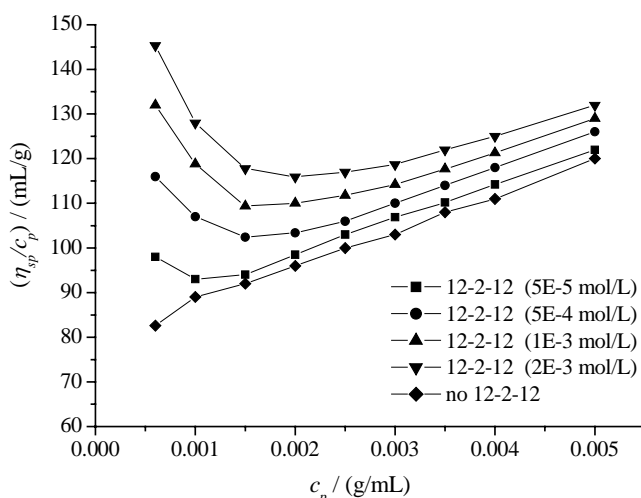


图 1 不同浓度 Gemini 12-2-12 对 PVA 比浓粘度的影响

Fig.1 Effect of Gemini surfactant 12-2-12 on viscosity of PVA solution

在 PVA 的稀溶液中，随着表面活性剂的加入，其对 PVA 溶液的粘度性质产生两种相反的影响。一是表面活性剂阳离子与大分子结合使其荷电，由于静电斥力使大分子链伸展而使溶液粘度升高，此时所形成的复合物具有部分聚电解质的粘度性质，即电粘效应；二是增加了体系中 Br^- 的浓度，水化能力较强的 Br^- 将夺取大分子链周围的水化水，使大分子链蜷曲，导致溶液的粘度降低，即水化效应。在图 1 中显示出的表面活性剂在不同浓度范围内对 PVA 的粘度表现出不同的影响，正是这两种因素彼此消长的结果，即在 PVA 浓度较低的范围时，Gemini 表面活性剂溶液浓度也较低时， Br^- 的浓度很低，其水化效应比较弱，电粘效应占主导地位，因此粘度反常现象较为明显；随着表面活性剂浓度的增加， Br^- 浓度逐渐增加，水化作用占主导地位，导致溶液粘度降低。在表面活性剂浓度不变的情况下，随着混合溶液中 PVA 的增加，表面活性剂对混合溶液的粘度行为的影响减小。因此，表面活性剂/聚合物混合溶液粘度行为应是多种效应相互作用的结果。

2.2 Gemini 12-2-12/PVA 混合体系的电导

在浓度为 5×10^{-5} 、 5×10^{-4} 、 1×10^{-3} 和 2×10^{-3} mol/L 表面活性剂存在下，分别测定一系列浓度的 Gemini 12-2-12/PVA 混合溶液的电导，所得数据如图 2 所示。

由图 2 可知，在表面活性剂浓度不变的情况下，Gemini 12-2-12/PVA 混合溶液的电导随着混合溶液中 PVA 浓度的增加呈上升趋势，且表面活性剂浓度越低，混合溶液电导的这种上升趋势越明显，这是因为在表面活性剂浓度不变的情况下，随着 PVA 浓度的增加，越来越多的表面

活性剂通过相互作用结合在聚合物分子上,使越来越多的 Br^- 电离出来,表面活性剂的离解度增加,因而使混合溶液的电导增加,并且 PVA/Gemini 12-2-12 比例越大,聚合物/表面活性剂相互作用导致表面活性剂离解度的增加程度越高,混合溶液电导随 PVA 浓度的增加而上升趋势越大,这也从另外一个方面说明了 Gemini 12-2-12 与 PVA 发生了一定的相互作用。

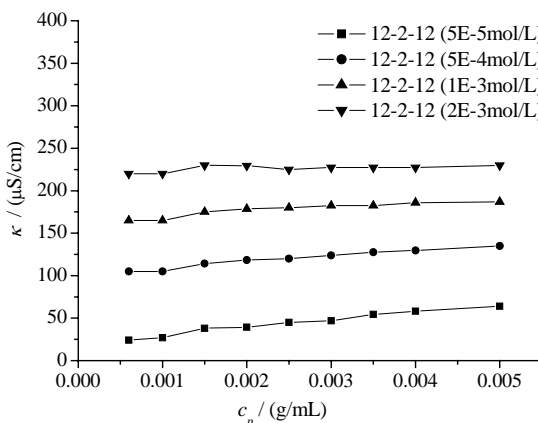


图 2 不同浓度 Gemini 12-2-12/PVA 混合溶液的电导

Fig.2 Electric conductance of various concentrations of gemini 12-2-12/PVA

2.3 Gemini 12-2-12/PVA 混合体系的紫外吸收光谱

对于每个分子各基团,由于电子能级一定,在紫外吸收光谱图中的相应区域会有一定的最大吸收峰。两种物质混合后,若没有发生键合作用,则紫外光谱图上表现为各分子吸收峰的简单叠加;若发生了键合作用,电子能级会发生改变,光谱图上会出现新的吸收峰,即最大吸收波长发生了位移。为了进一步考察 PVA 与表面活性剂间有无相互作用,分别测定聚合物、表面活性剂以及各种浓度的表面活性剂与聚合物的混合溶液的吸光度,比较不同体系的最大吸收波长及其吸光度的变化,不同浓度溶液的紫外吸收光谱如图 3。

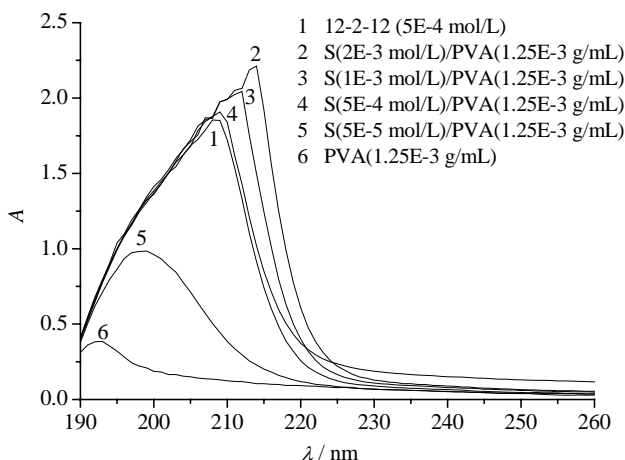


图 3 不同浓度 Gemini 12-2-12/PVA 混合溶液的紫外吸收光谱

Fig.3 UV spectra of various concentrations of Gemini 12-2-12/PVA

由图 3 可见, 当 Gemini 12-2-12 浓度大于 5×10^{-4} mol/L 时, 其与 PVA 的混合溶液紫外吸收峰与纯的表面活性剂和纯的聚合物水溶液相比均发生了红移, 并且随着表面活性剂浓度的增加吸光度逐渐增加, 吸收峰红移的程度增大, 这充分说明了 Gemini 12-2-12 与 PVA 发生了较强的相互作用, 并且随着表面活性剂浓度的增大, 相互作用加强。这种相互作用可能是由于 PVA 亲水基团羟基与表面活性剂的亲水基团(离子头基)之间或两者烷基链疏水基团之间的相互作用而形成复合物。

2.4 Gemini 12-2-12/PVA 混合溶液的表面张力

临界胶束浓度是表面活性剂的主要参数之一, 水溶性聚合物对表面活性剂胶束的形成具有很大的影响, 一方面会造成混合溶液表面张力的下降, 还会造成临界胶束浓度的降低。为了考察这种影响, 测定了 PVA 浓度为 1.0×10^{-3} g/mL 时和未加入 PVA 时表面活性剂水溶液表面张力以及临界胶束浓度的变化, 实验结果见图 4。

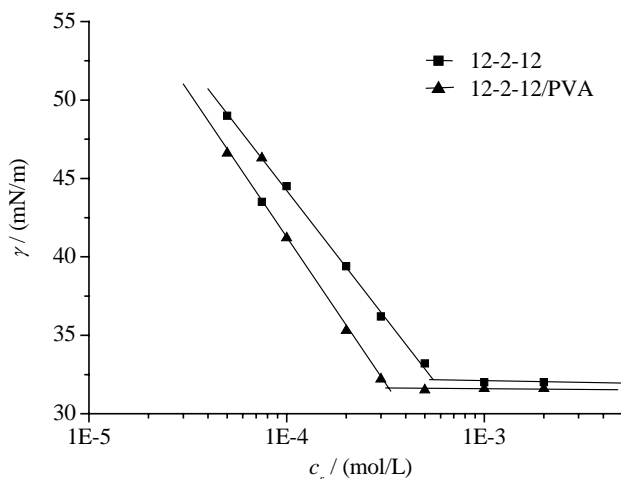


图 4 PVA 对 Gemini 12-2-12 溶液表面张力的影响

Fig.4 Effect of PVA on surface tension of gemini 12-2-12 solution

由图 4 可以看出, 加入 1×10^{-3} g/mL PVA 以后, 与纯的表面活性剂溶液相比, 含有相同表面活性剂浓度的混合溶液的表面张力略有降低, 而混合溶液的临界胶束浓度有一定程度的降低, 从 5.6×10^{-4} mol/L 降低至 4.3×10^{-4} mol/L, 但并未象阴离子表面活性剂与中性聚合物混合体系那样发现双拐点现象, 说明了这种阳离子表面活性剂与中性水溶性聚合物之间的相互作用较阴离子表面活性剂/聚合物体系要弱一些。

3 结论

通过考察 Gemini 阳离子表面活性剂 1,2-二亚甲基-双(十二烷基二甲基溴化铵)与水溶性聚合物 PVA 混合溶液的粘度、电导、紫外光谱与表面张力等, 观察到了混合溶液异常的粘度行为, 其混合溶液的最大紫外吸收峰发生了红移, 且 PVA 对 Gemini 12-2-12 溶液的电导、表面张力和临界胶束浓度有一定影响, 这些都充分说明了 Gemini 12-2-12 与 PVA 具有一定的相互作用, 其确切的作用机理在进一步的研究中。

参考文献

- [1] P Dutta, S Sen, S Mukherjee et al. Chem. Phys. Lett., 2002, 359: 15~21.
- [2] W H Jiang, S J Han. J. Colloid Interface Sci., 2000, 229: 1~5.
- [3] 苑世领, 徐桂英, 蔡政亭. 化学学报, 2002, 60(4): 585~589.
- [4] 曹绪龙, 蒋生祥, 孙焕泉 等. 应用化学, 2002, 19(9): 866~869.
- [5] S D Wettig, R E Verrall. J. Colloid Interface Sci., 2001, 244: 377~385.
- [6] A V Kabanov, T K Bronich, V A Kabanov et al. J. Am. Chem. Soc., 1998, 120: 9941~9942.
- [7] J B Huang, Y Zhu, B Y Zhu et al. J. Colloid Interface Sci., 2001, 236: 201~207.
- [8] F M Menger, C A Littau. J. Am. Chem. Soc., 1991, 113: 1451~1452.
- [9] F M Menger, J S Keiper. Angew. Chem. Int. Ed., 2000, 39: 1906~1920.
- [10] R Zana. Adv. Colloid Interface Sci., 2002, 97: 205~253.
- [11] L G Qiu, A J Xie, Y H Shen. Chin. Chem. Lett., 2003, 14(6): 653~656.
- [12] M El Achouri, M R Infante, F Izquierdo et al. Corros. Sci., 2001, 43: 19~35.