

## 聚电解质与表面活性剂混合体系中的浊点现象

么敬霞, 张巧珍, 刘 靖, 郭敏杰  
(天津科技大学理学院, 天津 300457)

**摘要:** 研究聚苯乙烯磺酸钠/十二烷基三甲基溴化铵混合体系中的浊点现象, 并分析这种现象产生的原因. 通过对聚电解质/表面活性剂分子间相互作用以及聚电解质/表面活性剂复合物之间的相互作用分析, 可以认为升温使聚电解质/表面活性剂复合物表面去水化是浊点现象出现的主要原因. 而且, 浊点的高低可以通过改变表面活性剂分子结构以及加入添加剂来调控.

**关键词:** 聚电解质; 表面活性剂; 浊点; 表面疏水性; 添加剂

**中图分类号:** O648      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1672-6510(2012)05-0047-04

## Clouding in Aqueous Mixtures of Polyelectrolyte and Oppositely Charged Surfactants

YAO Jingxia, ZHANG Qiaozhen, LIU Jing, GUO Minjie  
(College of Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

**Abstract:** The clouding phenomenon taking place in aqueous mixtures of sodium poly(styrene sulfonate)/dodecyltrimethylammonium bromide with increase of temperature was investigated. Analysis of interactions between the polyelectrolyte and surfactant as well as interactions among polyelectrolyte/surfactant complexes indicates that the clouding phenomenon can be due to the dehydration of the polyelectrolyte/surfactant complex caused by temperature increase. Moreover, the cloud point can be regulated by changing molecular structures or adding an additive.

**Key words:** polyelectrolyte; surfactant; cloud point; surface hydrophobicity; additive

非离子型表面活性剂或水溶性高分子(如聚氧乙烯)水溶液在温度升高到某一数值时溶解性降低, 体系会由澄清变成浑浊, 经放置后分为两相, 这一温度称为浊点. 浊点的高低直接影响非离子表面活性剂作为乳化剂、分散剂、洗涤剂等各方面应用. 而浊点出现的原因一般认为是由于温度升高时, 聚氧乙烯链醚键上氧原子与水分子之间的氢键被破坏, 因此溶解度减小, 溶质分子组成的聚集体从溶液中分离出来<sup>[1-2]</sup>. 对离子型表面活性剂, 一般是温度升高使聚集体减小. 但近年来, 也发现个别离子型表面活性剂体系中聚集体随着温度升高而逐渐增大, 甚至出现了类似非离子表面活性剂体系的浊点现象<sup>[3-7]</sup>. 这类表面活性剂一般具有较大的疏水头基或反离子, 如十二烷基三丁(戊)基溴化铵<sup>[4]</sup>、十二烷基硫酸四丁铵水溶

液体系<sup>[5]</sup>, 或者在离子型表面活性剂体系中加大量盐<sup>[6]</sup>, 或者正负表面活性剂混合体系<sup>[7]</sup>等. 在这些体系中, 浊点的出现一般归因于丁基的疏水作用或者是大量盐对离子型表面活性剂极性头基排斥作用的屏蔽使体系具有的假非离子特性.

在聚电解质和表面活性剂混合体系中, 有关分子间的相互作用、相行为等已经得到了非常广泛的研究, 并且形成了一定规律性的认识. 对该体系中聚集体的形成、结构、性质等也有大量的报道<sup>[8]</sup>. 然而, 在这类体系中, 关于温度的影响的研究并不是很多, 相关理论也不是很清晰. 尽管在聚电解质和表面活性剂混合体系中, 曾经发现了温度升高体系由澄清变浑浊的现象<sup>[9-10]</sup>, 但是在这种现象产生的背后, 究竟是哪种因素在起作用, 其与表面活性体系有何不同, 还

收稿日期: 2011-12-26; 修回日期: 2012-02-26

基金项目: 天津科技大学引进人才科研启动基金资助项目(20080415)

作者简介: 么敬霞(1971—), 女, 河北人, 副教授, 博士, yaojx@tust.edu.cn.

缺乏普遍的认识. 因此, 本文选择了一种常见的聚电解质和阳离子表面活性剂, 对其混合体系中温度对相行为的影响进行了系统的研究.

## 1 材料与方法

### 1.1 试剂

聚苯乙烯磺酸钠 (PSS), 相对分子质量  $M_r = 70\ 000$ , 英国 Johnson Matthey 公司; 十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB), 成都科隆化工试剂厂, 使用前用乙醇/丙酮重结晶 3 次; 十二烷基三丁基溴化铵 (DBAB) 由溴代十二烷与三丁胺反应得到. 其他试剂均为天津市北方天医化学试剂厂产品. 实验用水为去离子水加入  $\text{KMnO}_4$  放置 24 h 后蒸馏得到.

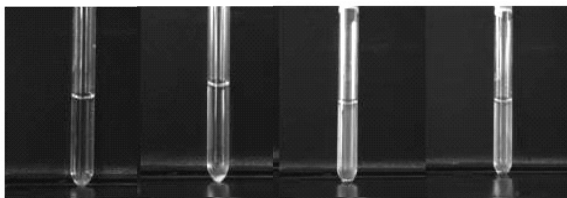
### 1.2 方法

PSS 和 DTAB 分别配制成一定浓度的溶液, 实验时按不同比例混合. 如无特别说明, 溶液中固定磺酸基的浓度为  $10\ \text{mmol/L}$ . 浊度采用北京普析通用公司 TU-1901 型可见-紫外分光光度计测得, 测定波长为  $500\ \text{nm}$ , 温度由外接恒温水浴控制. 电导率采用天津盛邦公司 DDS-11A 型电导率仪测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PSS/DTAB体系的相行为

在  $25\ ^\circ\text{C}$  下, 固定 PSS 浓度, 随着 DTAB 含量的增加, 当  $c(\text{DTAB}) > 9.5\ \text{mmol/L}$  时, 体系的外观由澄清变得浑浊, 这与一般的聚电解质和表面活性剂混合体系的行为是类似的. 观察不同温度下体系的相行为可以发现, 温度对体系的宏观相行为有着一定的影响. 例如  $c(\text{DTAB}) = 9.0\ \text{mmol/L}$  的体系, 随着温度的升高, 体系由澄清变得浑浊, 如图 1 所示.



(a)  $4\ ^\circ\text{C}$  (b)  $25\ ^\circ\text{C}$  (c)  $40\ ^\circ\text{C}$  (d)  $70\ ^\circ\text{C}$

图 1 不同温度下 PSS/DTAB 体系的照片

Fig. 1 Macroscopic appearances of PSS/DTAB at different temperatures

浊度的测量可以更清晰地表明温度对体系相行为的影响. 图 2 是 PSS/DTAB 体系浊度随温度变化

的曲线. 当  $c(\text{DTAB}) = 9.0\ \text{mmol/L}$  时, 浊度在较低的温度下的数值很低, 体系看起来是澄清的, 但随着温度的升高, 体系的浊度开始增大, 并且温度越高, 体系的浊度越大, 而且这种变化是可逆的. 这里将体系浊度开始上升的温度称为浊点. 由图可知, 当  $c(\text{DTAB}) = 9.0\ \text{mmol/L}$  时, 体系的浊点为  $35\ ^\circ\text{C}$ .

体系的浊点与 DTAB 的浓度有关, DTAB 的浓度越低, 浊点越高, 当  $c(\text{DTAB}) = 8.5\ \text{mmol/L}$  时, 体系的浊点为  $55\ ^\circ\text{C}$ .

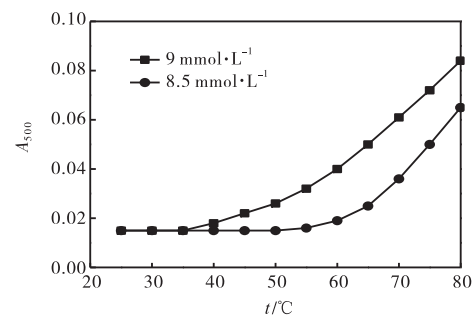


图 2 PSS/DTAB 体系浊度随温度的变化曲线

Fig. 2 Turbidity-temperature curve of PSS/DTAB system

将不同浓度 DTAB 体系的浊点作图, 可以得到 PSS/DTAB 体系的相图, 如图 3 所示. 为了进一步研究这种现象产生的原因, 可以从聚电解质/表面活性剂分子间的相互作用和聚电解质/表面活性剂复合物之间的相互作用的角度进行分析.

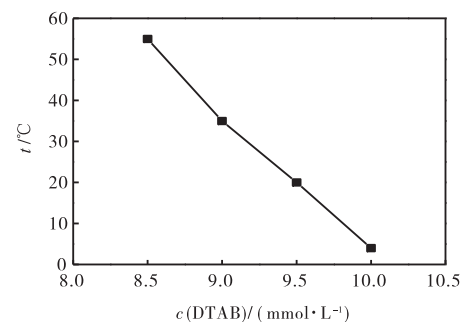


图 3 不同 DTAB 浓度体系的浊点

Fig. 3 Cloud points of PSS/DTAB system with different surfactant concentrations

### 2.2 PSS 和 DTAB 的相互作用

当向聚电解质溶液中加入表面活性剂时, 随着表面活性剂的加入, 当表面活性剂的浓度达到一定数值时, 表面活性剂沿着聚电解质链聚集成一定大小、形状和组成的胶束状的簇, 类胶束簇沿着聚电解质链分布成串珠状. 该浓度称为临界聚集浓度 (CAC), 通常比表面活性剂的临界胶束浓度 (CMC) 小 2 个数量级

左右<sup>[11]</sup>. CAC 和 CMC 的比值常用来衡量聚电解质和表面活性剂相互作用的大小, 比值越小, 说明聚电解质与表面活性剂相互作用越强<sup>[12]</sup>. 本文通过电导法测定了不同温度下 DTAB 的 CMC 以及在 PSS 存在的情况下 DTAB 的 CAC, 并计算 CAC/CMC, 结果见表 1.

表 1 不同温度下的 CAC、CMC 及 CAC/CMC

Tab. 1 CAC, CMC and CAC/CMC at different temperatures

$t/^\circ\text{C}$	CAC/(mmol·L <sup>-1</sup> )	CMC/(mmol·L <sup>-1</sup> )	CAC/CMC
25	0.080	15.3	0.005 3
35	0.081	15.6	0.005 2
45	0.081	15.6	0.005 2

由表 1 可以看出, 温度的变化对 PSS/DTAB 体系的 CAC 以及 DTAB 的 CMC 影响都不大, CAC/CMC 的比值随温度的升高也几乎不变, 这说明随着温度的升高, PSS 与 DTAB 相互作用的变化不大, 从而进一步说明随着温度的升高 PSS/DTAB 体系变浑浊并不是 PSS 与 DTAB 的相互作用所致.

### 2.3 PSS/DTAB 聚集体表面疏水性对浊点的影响

根据 DLVO 理论<sup>[13]</sup>, 对于一个典型的憎液胶体粒子, 它们之间存在着范德华吸引作用, 而质点在相互接近时又因双电层的重叠而产生排斥作用, 胶体的稳定性就取决于质点间相互吸引与排斥的相互大小, 但对于聚电解质/表面活性剂复合物聚集体, 不能简单地看作是一种刚性的憎液胶体粒子, 除了上述范德华和静电作用外, 还存在诸如水化作用、空间作用等相互作用影响着体系的稳定性. Ohki 等<sup>[14]</sup>提出聚集体表面是由亲水部分和疏水部分按一定比例构成, 并提出了疏水因子的概念, 水化力的总和就与聚集体表面的亲水疏水特性有关. 如果聚集体表面亲水, 则水化力表现为斥力, 随聚集体表面疏水性增加, 水化排斥减小, 当聚集体表面疏水性增加到一定程度, 水化力可以由排斥变为吸引.

由聚电解质和表面活性剂相互作用的研究可知, 聚电解质和表面活性剂之间相互作用并不受温度的影响, 预示着聚集体的组成变化不大, 即聚集体之间的静电排斥作用基本不变. 而疏水性是随温度升高而增大的, 因此, 以下从改变聚集体表面疏水性的角度来分析. 改变聚集体表面疏水性, 将表面活性剂头基的甲基换作丁基, 配制  $c(\text{DTAB}) = 7.65 \text{ mmol/L}$ ,  $c(\text{DBAB}) = 0.85 \text{ mmol/L}$  的 PSS/DTAB/DBAB 溶液, 测定该体系的浊点, 结果如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 与 PSS/DTAB 体系 ( $c(\text{DTAB}) = 8.5 \text{ mmol/L}$ ) 相

比, DBAB 的加入使得体系的浊点降低, 即由原来的  $55^\circ\text{C}$  降低为  $45^\circ\text{C}$ . 这是由于 DBAB 的加入使得聚集体表面的疏水链增长, 从而加强了聚集体的表面疏水性. 也进一步证明了聚电解质/表面活性剂体系的浊点与体系的表面疏水性有关. 表面疏水性强则浊点低, 表面疏水性弱则浊点高.

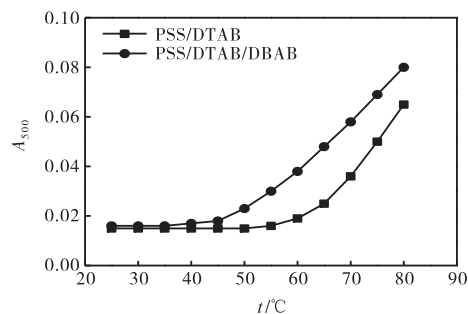
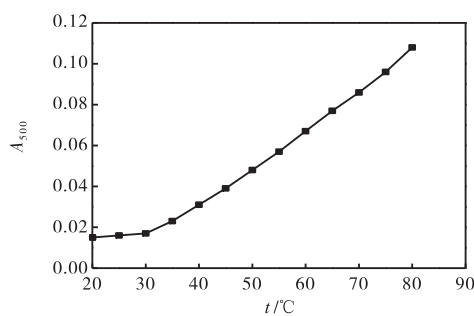


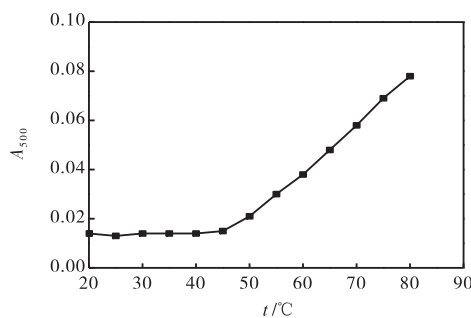
图 4 表面活性剂分子结构对浊点的影响

Fig. 4 Effects of surfactant's molecular structures on cloud points

葡萄糖和尿素被认为是水结构促进剂和水结构破坏剂, 当体系中加入葡萄糖时, 增强了水中的结构, 使得 PSS/DTAB 复合物表面的疏水性增强, 因此推测体系的浊点会降低; 反之, 加入尿素, 浊点升高. 加入葡萄糖和尿素对体系浊点的影响如图 5 所示.



(a) 葡萄糖



(b) 尿素

图 5 加入葡萄糖和尿素对体系浊点的影响

Fig. 5 Effects of glucose and urea on cloud points

正如所预期,向  $c(\text{DTAB}) = 9.0 \text{ mmol/L}$  的 PSS/DTAB 体系中加入  $2.5 \text{ mmol/L}$  葡萄糖使体系的浊点从  $35^\circ\text{C}$  降低为  $30^\circ\text{C}$ ; 而加入  $4.0 \text{ mmol/L}$  尿素使体系的浊点从  $35^\circ\text{C}$  升高为  $45^\circ\text{C}$ .

#### 2.4 简单无机离子对浊点的影响

盐类通常会对表面活性剂体系的相行为为有一定影响,为此研究了一些常见的盐类对 PSS/DTAB 体系浊点的影响,图 6 为 PSS/DTAB 体系中加入  $2.0 \text{ mmol/L}$  不同盐类后体系的浊度变化曲线.

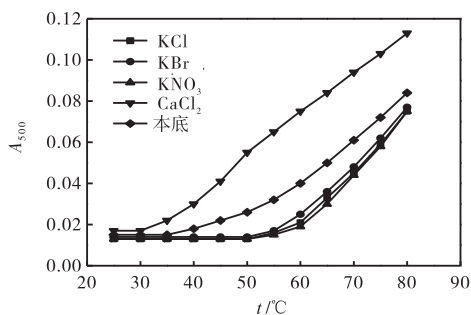


图 6 简单无机离子对浊点的影响

Fig. 6 Effects of inorganic ion on cloud points

由图 6 可以看出,阴离子的改变对 PSS/DTAB 体系的浊点没有影响,而阳离子的改变影响了 PSS/DTAB 体系的浊点. 并且二价钙离子使体系的浊点降低,一价钾离子使体系的浊点升高. 因此可以通过加入盐类来简单地调控浊点的高低.

### 3 结论

在阴离子聚电解质聚苯乙烯磺酸钠与阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵混合体系中发现温度升高使体系由澄清变浑浊,即所谓的浊点现象. 对这种现象进行分析发现,组分间的相互作用随温度的变化很小,说明聚集体的组成没有发生很大变化,也可以认为聚集体之间的静电斥力随温度变化不大. 对聚集体间的水化作用研究表明,聚集体的表面疏水性对这种现象产生了较大的影响,增大聚集体的表面疏水性,可以使聚集体的水化作用减弱,因此浊点降低. PSS/DTAB 体系的这种现象可以通过简单无机盐的加入进行调控.

#### 参考文献:

[1] 蒋庆哲,宋昭峥,赵密福,等. 表面活性剂科学与应用[M]. 北京:中国石化出版社,2006:48.  
[2] Schick M J. Nonionic Surfactants: Physical Chemis-

try[M]. New York:Marcel Dekker,1987:408.

- [3] 尹海清,黄建滨. 温度调控表面活性剂溶液有序结构转变研究新进展[J]. 物理化学学报,2005,21(11):1324-1330.  
[4] Buckingham S A, Garvey C J, Warr G G. Effect of head-group size on micellization and phase behavior in quaternary ammonium surfactant systems [J]. The Journal of Physical Chemistry, 1993, 97(39):10236-10244.  
[5] Bales B L, Zana R. Cloud point of aqueous solutions of tetrabutylammonium dodecyl sulfate is a function of the concentration of counterions in the aqueous phase [J]. Langmuir, 2004, 20(5):1579-1581.  
[6] Raghavan S R, Edlund H, Kaler E W. Cloud-point phenomena in wormlike micellar systems containing cationic surfactant and salt [J]. Langmuir, 2002, 18(4):1056-1064.  
[7] 滕弘霓,孙美娟,王利. 混合表面活性剂水溶液的浊点性质[J]. 化学研究与应用,2004,16(2):239-240.  
[8] Kwak J C T. Polymer-Surfactant Systems[M]. New York:Marcel Dekker,1998.  
[9] Yao J X, Feng Y, Zhao Y, et al. Vesicle aggregation in aqueous mixtures of negatively charged polyelectrolyte and conventional cationic surfactant [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 314(2):523-530.  
[10] Li Yi, Wang Dujin, Hao Zhengping, et al. Heat-induced phase transitions from an aqueous solution to precipitates in a poly(sodium 4-styrenesulfonate)/tetradecyltrimethylammonium bromide system[J]. Chemistry-A European Journal, 2007, 13(17):4782-4785.  
[11] Thalberg K, Lindman B, Karlstroem G. Phase diagram of a system of cationic surfactant and anionic polyelectrolyte: Tetradecyltrimethylammonium bromide-hyaluronan-water[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(10):4289-4295.  
[12] Shirahama K, Ide N. The interaction between sodium alkylsulfates and poly(ethylene oxide) in 0.1 M NaCl solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1976, 54:450-452.  
[13] 沈钟,王果庭. 胶体与表面化学[M]. 2版. 北京:化学工业出版社,1997:78-80.  
[14] Ohki S, Ohshima H. Interaction and aggregation of lipid vesicles(DLVO theory versus modified DLVO theory) [J]. Colloids and Surfaces B:Biointerfaces, 1999, 14(1/2/3/4):27-45.

责任编辑:周建军