



DOI:10.13364/j.issn.1672-6510.20150118

温度对聚电解质/表面活性剂混合体系相行为的影响

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

摘要: 通过浊度测定的方法研究温度对聚丙烯酸钠/十二烷基三甲(乙、丁)基溴化铵混合体系相行为的影响. 研究发现: 温度对该类体系产生了两种相反的影响. 温度较低时, 随着温度升高, 体系浊度增大; 温度较高时, 随着温度的升高, 体系浊度又逐渐减小, 在某一温度(T_c)下出现浊度极大值. 聚电解质分子主链疏水性增强或表面活性剂亲水基部分疏水链增长使 T_c 升高, pH 的增大也使 T_c 升高.

关键词: 聚电解质; 表面活性剂; 温度; 浊度

中图分类号: O648 文献标志码: A 文章编号: 1672-6510(2016)02-0041-04

Effect of Temperature on the Phase Behavior of Aqueous Mixtures of Polyelectrolyte and Oppositely Charged Surfactants

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

Abstract: The effect of temperature on the phase behavior of aqueous mixtures of sodium polyacrylate and some cationic surfactants was investigated through turbidity measurement. Two opposite effects were found. The turbidity increased with heating when the temperature is lower than a critical value (T_c), but decreased with heating when the temperature is higher than T_c . The T_c can be modulated by changing the molecular structure of the polyelectrolyte or the surfactant, or changing the pH of the aqueous mixture.

Key words: polyelectrolyte; surfactant; temperature; turbidity

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关注, 并且形成了规律性的认识^[1-3], 对体系中聚集体的形成、结构、性质等也有大量的报道^[4-7]. 但是, 温度作为一种影响因素, 对这类体系中相行为及聚集体的研究并不多. 在聚电解质和带相反电荷的表面活性剂混合体系中, 曾经发现了类似非离子表面活性剂和阴阳离子表面活性剂混合体系的浊点现象^[8-10]. 为了进一步加深对这类体系中温度对相行为及聚集体影响的认识, 本文选择了一种常见的聚电解质——聚丙烯酸钠(NaPAA), 对其与季铵盐类阳离子表面活性剂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

NaPAA, 英国 Johnson Matthey 公司; 聚苯乙烯-马来酸酐(PSMA), 美国 Polyscience 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; 十二烷基三乙(丁)基溴化铵(DEAB、DBAB)由溴代十二烷与三乙(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. 实验用水通过向去离子水中加入 KMnO_4 并放置 24 h 后蒸馏得到.

收稿日期: 2015-09-08; 修回日期: 2015-11-13

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: 张巧珍(1969—), 女, 山西人, 实验师, zhqzh@tust.edu.cn.

1.2 实验方法

用 NaOH、硼砂、醋酸铵、醋酸-醋酸钠配制成 pH 为 12.5、9.2、7、5、4, 离子强度为 0.03 mol/L 的溶液, 用此溶液溶解一定量 NaPAA 和 DTAB, 分别配制成一定浓度的 NaPAA 和 DTAB 溶液, 实验时按不同比例混合. 如无特别说明, 溶液中固定羧基的浓度为 2.5 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 nm, 温度由外恒温水浴装置控制.

2 结果与讨论

2.1 NaPAA/DTAB体系的相行为

固定体系的 pH 为 12.5, $c(\text{DTAB}) = 1.0 \text{ mmol/L}$ 研究温度对 NaPAA/DTAB 体系浊度的影响, 所得浊度-温度曲线如图 1 所示. 由图 1 可知: 当温度低于 20 °C 时, 浊度很低, 体系外观澄清. 随体系温度不断升高, 体系的浊度增大, 外观看起来浑浊 (该浑浊体系经过数十天放置后分相), 这说明体系中聚集体增大, 体系进入两相区; 但是当温度高于 40 °C 时, 随着温度升高体系的浊度逐渐降低, 当温度高于 70 °C 时, 体系的浊度又降得很低, 外观看起来澄清透明. 即随着温度的升高, 体系经历了均相→两相→均相的变化, 聚集体先增大后减小. 为了研究方便, 不妨将体系浊度发生变化的转折点, 即浊度最高点对应温度定义为“转变温度 T_c ”.

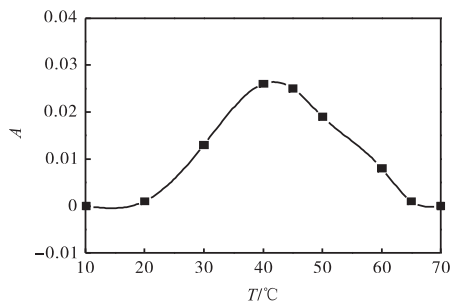


图 1 NaPAA/DTAB体系浊度-温度曲线

Fig. 1 Turbidity-temperature curve of NaPAA/DTAB system

不同 DTAB 浓度下 NaPAA/DTAB 体系的浊度-温度曲线如图 2 所示. 由图 2 可知: 随着温度的升高, 体系的浊度均经历类似的变化, 即先增大后减小; 并且, 尽管不同 DTAB 浓度下浊度的数值不同, 但是浊度数值达到最大值对应的温度都相同, 即转变温度 T_c 约为 40 °C, 且不随体系中 DTAB 浓度的变化而变化, 因此可认为转变温度是整个体系性质的某

种反映.

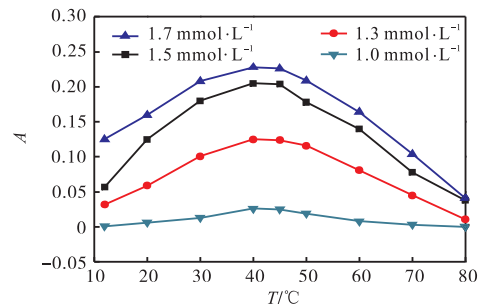


图 2 DTAB 不同浓度下 NaPAA/DTAB 体系的浊度-温度曲线

Fig. 2 Turbidity-temperature curve of NaPAA/DTAB system at different concentration of DTAB

温度升高使聚电解质/表面活性剂体系浊度增大, 通常认为是体系中胶束或囊泡等聚集体随温度升高发生了再聚集^[8-10]. Ohki 等^[11]在 DLVO 理论^[12]的基础上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^[12]. 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.

聚电解质与带相反电荷的表面活性剂体系中, 当表面活性剂浓度达到临界聚集浓度时形成聚电解质/表面活性剂复合胶束, 聚电解质和表面活性剂的分子结构决定了聚集体表面的亲水疏水特性. 当温度升高时, 表面活性剂亲水头基疏水链的疏水化作用增强, 使胶束之间发生缔合, 体系浊度增大. 由于胶束表面带有负电荷, 又使得胶束间存在静电斥力和水化斥力, 当温度升高到一定程度, 即转变温度以上, 胶束作为一个整体运动的加剧使得缔合的胶束解离, 体系浊度降低.

2.2 分子结构对 T_c 的影响

2.2.1 表面活性剂分子结构对 T_c 的影响

为了进一步验证以上的推测, 在 pH = 12.5 条件下, 通过改变阳离子表面活性剂亲水基部分疏水链的长度以改变聚集体表面的疏水性, 考察其转变温度的高低, NaPAA/DEAB 体系 ($c(\text{DEAB}) = 1.7 \text{ mmol/L}$) 和 NaPAA/DBAB 体系 ($c(\text{DBAB}) = 1.0 \text{ mmol/L}$) 的浊度-温度曲线如图 3 所示.

由图 3 可知: NaPAA/DEAB 体系的转变温度 T_c 约为 50 °C, NaPAA/DBAB 体系的转变温度 T_c 约为 70 °C. 即体系中表面活性剂亲水头基的碳链长度越

长, 疏水性越强, 转变温度越高。

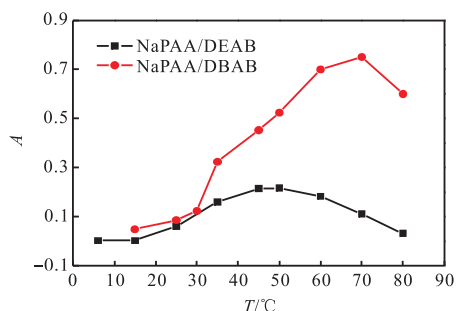


图3 NaPAA/DEAB 与 NaPAA/DBAB 体系浊度-温度曲线

Fig. 3 Turbidity-temperature curve of NaPAA/DEAB system and NaPAA/DBAB system

如前所述, 当温度升高时, 表面活性剂亲水头基疏水链的疏水化作用增强, 使胶束之间发生缔合, 体系浊度增大。当温度升高到一定程度, 即转变温度以上, 由于胶束作为一个整体运动的加剧使得缔合的胶束解离, 体系浊度降低。很明显, 疏水作用: 丁基 > 乙基 > 甲基, 故胶束间的缔合作用: DBAB > DEAB > DTAB, 故转变温度 T_c : NaPAA/DBAB 体系 > NaPAA/DEAB 体系 > NaPAA/DTAB 体系。

2.2.2 聚电解质分子结构对 T_c 的影响

为了研究聚电解质的疏水性对该类体系转变温度的影响, 选取了聚苯乙烯-马来酸酐 (PSMA) 嵌段共聚物的水解产物, 在 $\text{pH} = 12.5$ 的条件下, 配制了 $c(\text{PSMA}) = 2.5 \text{ mmol/L}$, $c(\text{DTAB}) = 4.5 \text{ mmol/L}$ 的 PSMA/DTAB 混合体系, 测定其在不同温度下的吸光度, 结果如图 4 所示。由图 4 可知: 当 NaPAA/DTAB 体系改变成 PSMA/DTAB 体系后, 转变温度 T_c 向高温处移动。由于 PSMA 相比 NaPAA 主链上增加了一定数量的具有疏水性的苯环, 当温度升高时使体系原来的疏水缔合作用增强, 故使得 T_c 向高温移动。

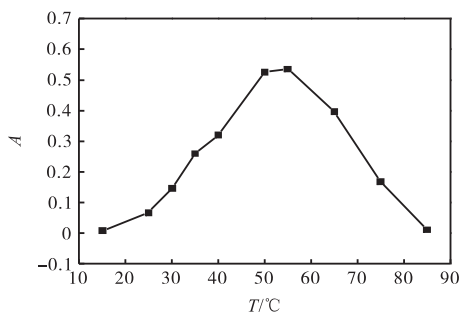
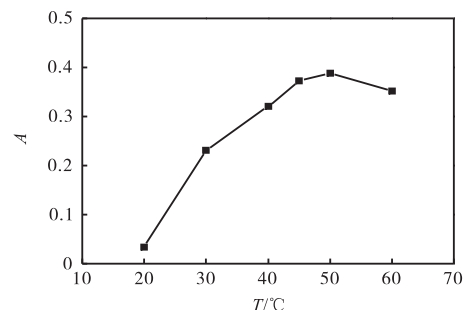


图4 PSMA/DTAB体系浊度-温度曲线

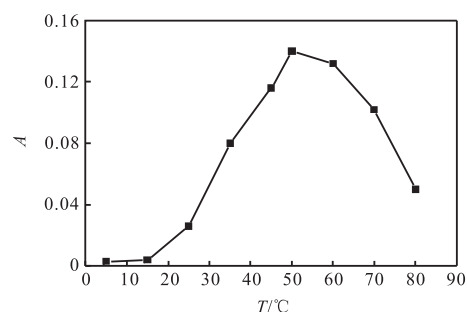
Fig. 4 Turbidity-temperature curve of PSMA/DTAB system

2.3 pH 的影响

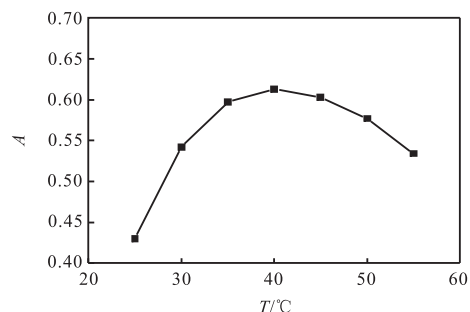
聚丙烯酸 (PAA) 是一种弱酸, pH 的变化会影响到体系的各种性质。本文研究了 pH 对 NaPAA/DEAB 混合体系转变温度的影响, 结果如图 5 所示。



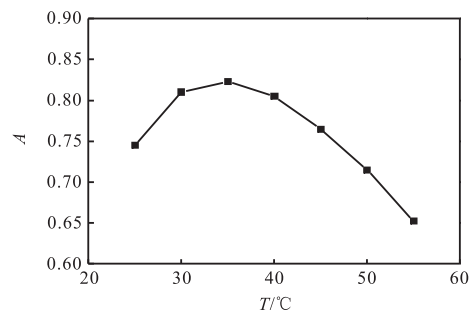
(a) $\text{pH} = 9.2$



(b) $\text{pH} = 7$



(c) $\text{pH} = 5$



(d) $\text{pH} = 4$

图5 不同pH条件下NaPAA/DEAB体系浊度-温度曲线

Fig. 5 Turbidity-temperature curve of NaPAA/DEAB system at different pH

由图 5 可知:在体系的 pH 为 9.2 和 7 的条件下,体系浊度的转变温度均为 50 °C,这与 pH = 12.5 时转变温度相同; pH = 5 时,转变温度为 40 °C; pH = 4 时,转变温度为 35 °C.

PAA 是一种弱酸,实验测得其解离常数约为 4.4. PAA 可解离出 R—COO⁻和 H⁺离子,体系中还存在着 R—COOH. 当 pH 变化时,R—COO⁻和 R—COOH 的相对含量也会发生变化. pH 降低,酸型组分增多;反之,pH 升高,酸型组分减少.

如图 6 所示:当 pH = 4 时,PAA 的解离度为 28%;当 pH = 5 时,PAA 的解离度为 80%;当 pH = 12.5、9.2 和 7 时,PAA 都几乎完全解离. 这也很好地解释了在 pH = 12.5、9.2 和 7 时,NaPAA/DEAB 体系的转变温度相近,因为在这 3 个条件下 PAA 的解离程度相同. 此外,将不同 pH 条件下 PAA 的解离度与 NaPAA/DEAB 体系的转变温度进行比较,结果发现:不同 pH 条件下,解离度的变化趋势与转变温度的变化趋势是一致的. 随着 pH 的增大,PAA 的解离度也增大,溶液中—COO⁻所占比例增加,转变温度也升高. 当溶液的 pH > 7 时,几乎全部以—COO⁻形式存在,因此转变温度也达到最大值并且不随 pH 而改变.

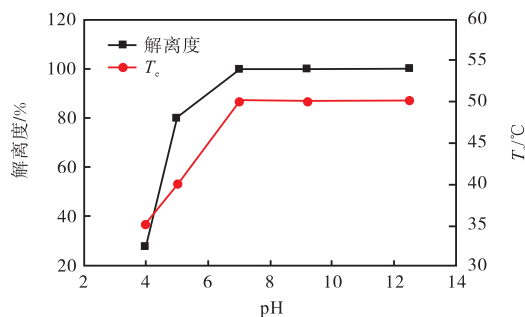


图 6 不同 pH 条件下 PAA 的解离度与 NaPAA/DEAB 转变温度

Fig. 6 The dissociation degree of PAA and T_c of NaPAA/DEAB at different pH

3 结 论

在聚丙烯酸钠与阳离子表面活性剂十二烷基三甲基氯化铵混合体系中发现了温度升高使体系由澄清变浑浊再变澄清的现象,且浊度转变的温度 T_c 与体系中组分浓度无关. 表面活性剂亲水基部分疏水程度增加或聚电解质主链疏水性增加都使 T_c 增大. 溶液的 pH 增大也导致 T_c 升高,并且这种影响与

聚丙烯酸的解离情况有关.

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] Kwak J C. Polymer-surfactant Systems[M]. New York: Marcel Dekker, 1998.
- [3] Thalberg K, Lindman B, Karlstroem G. Phase diagram of a system of cationic surfactant and anionic polyelectrolyte: Tetradecyltrimethylammonium bromide-hyaluronan-water[J]. Journal of Physical Chemistry, 1990, 94(10): 4289–4295.
- [4] Yao J X, Lei S, Huang J B, et al. Vesicle formation and stability in aqueous mixtures of the hydrolyzed copolymer of styrene-maleic anhydride and conventional single-tailed cationic surfactants[J]. Langmuir, 2006, 22(23): 9526–9531.
- [5] Bergström L M, Kjellin U R M, Claesson P M, et al. Small-angle neutron scattering study of mixtures of cationic polyelectrolyte and anionic surfactant: Effect of polyelectrolyte charge density[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2004, 108(6): 1874–1881.
- [6] Kabanov V A, Zezin A B, Kasaikin V A, et al. Self-assembly of ionic amphiphiles on polyelectrolyte chains[J]. Polymer International, 2003, 52(10): 1566–1572.
- [7] Kötzt J, Kosmella S, Beitz T. Self-assembled polyelectrolyte systems[J]. Progress in Polymer Science, 2001, 26(8): 1199–1232.
- [8] 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.
- [9] Li Y, Wang D J, Hao Z P, 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.
- [10] 么敬霞,张巧珍,刘靖,等. 聚电解质与表面活性剂混合体系中的浊点现象[J]. 天津科技大学学报, 2012, 27(5): 47–50.
- [11] 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): 27–45.
- [12] 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.

责任编辑:周建军