

• 研究论文 •

## 正离子 Gemini 表面活性剂/负离子聚电解质相互作用的研究

皮瑛瑛 尚亚卓 刘洪来\* 胡 英

(华东理工大学化学系 国家重点化学工程联合实验室 上海 200237)

**摘要** 采用荧光探针法和电导法研究了正离子偶联表面活性剂( $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N-(CH_2)_6-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}\cdot 2Br$ ) (12-6-12•2Br<sup>-</sup>)和带相反电荷聚电解质聚丙烯酸钠(NaPA)的相互作用, 结果表明: 由于静电相互作用, 12-6-12•2Br<sup>-</sup>和 NaPA 之间可以形成类胶束或复合物. 对比十二烷基三甲基溴化铵(DTMAB)与 NaPA 复配体系的荧光光谱, 发现偶联表面活性剂与 NaPA 的相互作用强于传统表面活性剂. 此外, 还研究了盐和醇对偶联表面活性剂/聚丙烯酸钠的复配体系微极性的影响, 发现盐和醇对表面活性剂在聚电解质上形成类胶束和复合物的溶解都有一定的促进作用.

**关键词** 偶联表面活性剂; 聚电解质; 分子间相互作用; 微极性; 胶束

## Study on the Interaction between Cationic Gemini Surfactant and Anionic Polyelectrolyte

PI, Ying-Ying SHANG, Ya-Zhuo LIU, Hong-Lai\* HU, Ying

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

**Abstract** The interactions between cationic gemini surfactant hexylene-1,6-bis(dodecyldimethylammonium) dibromide ( $C_{12}H_{25}(CH_3)_2N-(CH_2)_6-N(CH_3)_2C_{12}H_{25}\cdot 2Br$ ) (12-6-12•2Br<sup>-</sup>) and oppositely charged polyelectrolyte poly(arylic acid, sodium salt) (NaPA) have been studied by using fluorescence and conductivity measurements. It was shown that micelle-like aggregate or complex could be formed between the gemini surfactant (12-6-12•2Br<sup>-</sup>) and polyelectrolyte NaPA due to the static electric interaction. Comparing the fluorescence spectrum of system of dodecyltrimethylammonium bromide (DTMAB) with NaPA and that of system of gemini surfactant (12-6-12•2Br<sup>-</sup>) and NaPA, it could be found that the interaction between gemini surfactant (12-6-12•2Br<sup>-</sup>) and NaPA was stronger than that between DTMAB and NaPA. It could be also found that the salt and alcohol are favorable to the formation of the micelle-like aggregate and the re-dissolution of the complex.

**Keywords** gemini surfactant; polyelectrolyte; molecular interaction; micropolarity; micelle

离子型表面活性剂与带相反电荷的聚电解质复配体系在物理和化学性质方面都与纯表面活性剂或纯聚电解质溶液有较大的差异, 在生物、化学、医药等方面具有广泛的应用前景, 受到国内外学者的广泛重视. 复配体系的表面张力<sup>[1,2]</sup>和染料增溶<sup>[1,3]</sup>等测定是传统的研究方法. 近年来, 不少研究者用小角度中子散射<sup>[4]</sup>、

NMR<sup>[5,6]</sup>、结合等温线<sup>[7,8]</sup>、流变性<sup>[9,10]</sup>、荧光测量<sup>[9,11~15]</sup>等方法, 对表面活性剂和聚电解质之间的相互作用进行了定性和定量的分析. 发现 pH 值<sup>[13]</sup>、盐、表面活性剂烷基链的长度<sup>[15]</sup>、温度、聚电解质的浓度<sup>[16]</sup>、构型、链的柔韧性<sup>[13]</sup>等都起着很重要的作用. 离子型表面活性剂和带相反电荷的聚电解质的相互作用主要是静电吸

\* E-mail: hlliu@ecust.edu.cn

Received October 14, 2004; revised February 25, 2005; accepted March 28, 2005.

国家自然科学基金(Nos. 20236010, 20476025)和上海市教委资助项目.

引和疏水作用. 由于强烈的静电吸引, 在远小于临界胶束浓度(CMC)时, 表面活性剂分子即以胶束或类胶束的形态结合在聚电解质分子的附近, 或者柔软的电质分子链缠绕在表面活性剂胶束的周围, 形成“串珠”或者“项链”状的结构<sup>[17]</sup>. 由于聚电解质链参与了聚集, 减少了胶束内表面活性剂之间的静电排斥力, 使胶束的稳定性大大提高<sup>[15]</sup>. Almgrem 等<sup>[14]</sup>对 *n* 烷基三甲基溴化铵(C<sub>n</sub>TAB)/聚苯乙烯磺酸钠(NaPSS)体系的研究发现, 胶束聚集数与表面活性剂浓度和反离子的种类无关, 而与表面活性剂烷基链的长度有关; 在所研究的浓度范围内, 增大表面活性剂浓度, 每个胶束的聚集数不变, 只是每条聚电解质链上的表面活性剂聚集体增加. 同时发现聚离子链上未结合表面活性剂的部分也参与了聚电解质/表面活性剂聚集体的组成.

上述研究都只涉及传统的表面活性剂, 表面活性剂或聚电解质的浓度范围也比较窄, 对聚电解质浓度比较低、表面活性剂浓度比较高的范围研究甚少, 如 Goldraich<sup>[19]</sup>对不同浓度溶液中的微观结构的研究表明, 在高浓度的低聚电解质的沉淀区域, 溶液中存在有囊泡结构. 而偶联表面活性剂与聚电解质的复配体系的研究至今未见报道. 偶联表面活性剂又称“双子星”(gemini)表面活性剂, 由两个单头基单烷基链的传统表面活性剂在极性头基处通过联接基团(spacer)连接而成<sup>[18]</sup>. 由于联接基团将两个双亲分子紧密连接, 致使烷基链间的相互作用更强, 增强了碳氢链的疏水作用, 同时联接基团很大程度上抵消了头基间的静电排斥, 促进了在界面或分子聚集体中的紧密排列, 使其表面活性大大提高. 本文通过荧光探针法和电导法研究阳离子偶联表面活性剂(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>•2Br<sup>-</sup>) (12-6-12•2Br<sup>-</sup>)和阴离子聚电解质聚丙烯酸钠(NaPA)混合溶液的微极性, 可以较为准确地判断形成类胶束时表面活性剂的浓度.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 偶联表面活性剂 C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NC<sub>12</sub>H<sub>25</sub> (12-6-12•2Br<sup>-</sup>), 本实验室合成<sup>[20]</sup>; 聚丙烯酸钠(NaPA, 重均分子量为 5100), Aldrich 公司生产; 十二烷基三甲基溴化铵, Acros 公司生产; 苝, Fluka 公司生产; 无水乙醇, AR, 上海振兴化工一厂; 乙二醇, AR, 上海试剂四厂昆山分厂; 氯化钠, *w* > > 99.95%, 中国医药集团上海化学试剂公司; 溴化钠, AR, *w* > > 99.0%, 上海凌峰化学试剂有限公司; 氯化钾, AR, *w* > > 99.5%, 上海凌峰化学试剂有限公司. 实验用水为二次重蒸水.

仪器: 稳态荧光光度计 RF-5301, 数字电导率仪 DDS-307.

### 1.2 实验方法

测定混合溶液荧光的方法在 80 年代就已被用于染料增溶法研究表面活性剂与聚电解质相互作用<sup>[9]</sup>, 当时所选用的染料自身就是具有荧光特性的物质. 目前普遍应用的是荧光探针技术, 即针对不同的体系加入不同的荧光探针分子, 一般选用的是苝或者苝的同系物. 这是由于苝具有荧光寿命较长、光谱精细结构清楚、对微观环境变化敏感以及易形成激基缔合物等特点<sup>[21]</sup>. 当溶液中苝浓度小于 10<sup>-5</sup> mol•L<sup>-1</sup> 时, 只观察到具有精细结构单体激发态荧光, 依次在 373, 379, 384, 390 和 397 nm 附近出现五重发射峰. 在极性溶剂中, 由于激发态的偶极矩比基态的大, 因而激发态的振动能级容易松弛, 使得激发态能量辐射跃迁后还原到基态的分子总是处于最低的基态振动能级上, 因而第一单线态荧光[0,0]跃迁得到加强, 从而导致第一发射峰与第三发射峰强度比增加(*I*<sub>1</sub>/*I*<sub>3</sub> 增大). 这一特性称作苝的“极性标尺”, 被广泛用来研究分子所处微环境的极性变化<sup>[22,23]</sup>. 溶液微极性的变化可以表征溶液中是否有表面活性剂胶束或者聚集体的形成. *I*<sub>1</sub>/*I*<sub>3</sub> 减小, 微极性降低, 即体系中有表面活性剂胶束或者聚集体的形成.

实验时, 在室温下配制苝的饱和溶液(摩尔浓度为 6.53 × 10<sup>-7</sup> mol•L<sup>-1</sup>), 并以该溶液作为溶剂配制 1 × 10<sup>-3</sup> mol•L<sup>-1</sup> 的 NaPA 溶液. 然后制备浓度分别为 1 × 10<sup>-3</sup> mol•L<sup>-1</sup> (用于制备低浓度区域样品)和 2.84 × 10<sup>-1</sup> mol•L<sup>-1</sup> (用于制备高浓度区域样品)的表面活性剂溶液. 用配制好的 NaPA 溶液和表面活性剂溶液进一步配制 NaPA 浓度固定、表面活性剂浓度不同的溶液, 并用荧光光度计测定其荧光光谱. 若溶液中有沉淀则取上层清液进行测定. 图 1 是本文所研究系统的典型荧光光谱图. 配制一组不含苝、NaPA 浓度一定、表面活性剂浓度不同的溶液, 测定其电导率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 Gemini(12-6-12•2Br<sup>-</sup>)与聚丙烯酸钠混合体系

#### 2.1.1 微极性的研究

图 2 是聚丙烯酸钠(NaPA)浓度为 1 × 10<sup>-4</sup> mol•L<sup>-1</sup> 时, *I*<sub>1</sub>/*I*<sub>3</sub> 随表面活性剂浓度的变化. 由于强烈的静电相互吸引, 在浓度很小时(约为 1.1 × 10<sup>-5</sup> mol•L<sup>-1</sup>), 表面活性剂就开始聚集到聚电解质链上形成类胶束, 这个浓度称为临界聚集浓度(CAC), 它比(12-6-12•2Br<sup>-</sup>)的 CMC (1.01 × 10<sup>-3</sup> mol•L<sup>-1</sup> <sup>[20]</sup>)小得多.

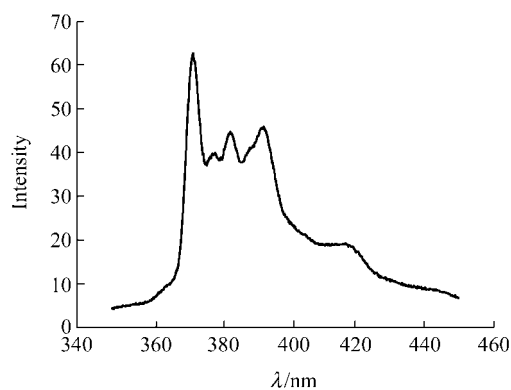


图 1 Gemini (12-6-12•2Br<sup>-</sup>)/NaPA 溶液典型的荧光光谱图 (298.15 K)

Figure 1 Typical fluorescence spectrum of gemini (12-6-12•2Br<sup>-</sup>)/NaPA solution (298.15 K)

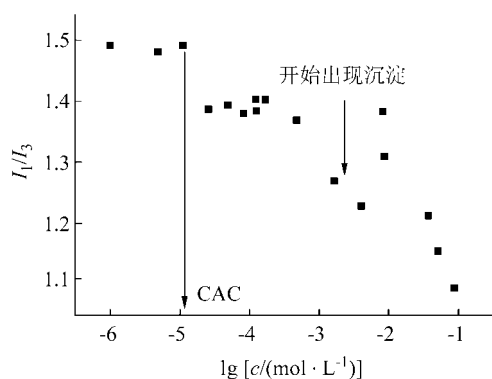


图 2 Gemini (12-6-12•2Br<sup>-</sup>)/NaPA 溶液微极性随表面活性剂浓度的变化( $c_{\text{NaPA}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) (298.15 K)

Figure 2 Variations of the micropolarity of gemini (12-6-12•2Br<sup>-</sup>)/NaPA solution with the surfactant concentration  $c_{\text{NaPA}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (298.15 K)

浓度小于 CAC 时,  $I_1/I_3$  基本不变, 浓度达到 CAC 时,  $I_1/I_3$  开始变小, 说明类胶束开始形成(如图 3 所示). 类胶束形成后, 由于芘完全增溶在胶束中, 其微环境比较固定, 因此随着表面活性剂浓度的增大, 出现了微极性不变的一个区域. 微极性的第二次下降可能是由于聚离子吸附的表面活性剂胶束已达饱和, 表面活性剂不能在聚离子周围形成新的胶束, 只能进入已形成的表面活性剂在聚电解质上形成的类胶束中, 使胶束长大, 烷烃链更加密集, 芘所处的微极性更小. 表面活性剂的浓度继续增加, 在  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  附近微极性突然增大, 在图线中出现一个尖峰, 是因为聚电解质和表面活性剂由于电性中和形成复合物沉淀从溶液中析出, 致使溶液的极性变大形成的. 在尖峰最大值附近就是电荷中和的浓度, 中和时的荧光光谱图如图 4 所示, 这已经不是芘的典型荧光光谱图, 和纯水的荧光光谱图一致. 我们可以认为芘增溶在聚电解质和表面活性剂复合物沉淀中析出了. 继续增

加表面活性剂浓度, 发现复合物沉淀开始溶解, 又出现如图 1 所示的荧光光谱. 可能是复合物通过非极性尾链间的疏水作用进一步吸附了表面活性剂重新带电而被溶解, 从而使升高的微极性降低.

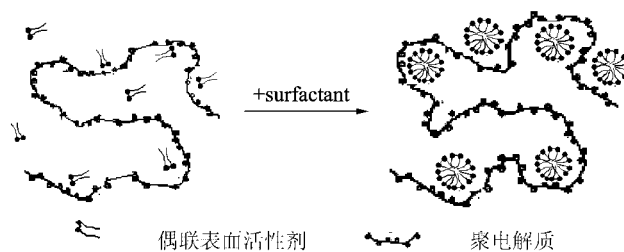


图 3 类胶束的形成

Figure 3 Formation of micelle-like aggregate

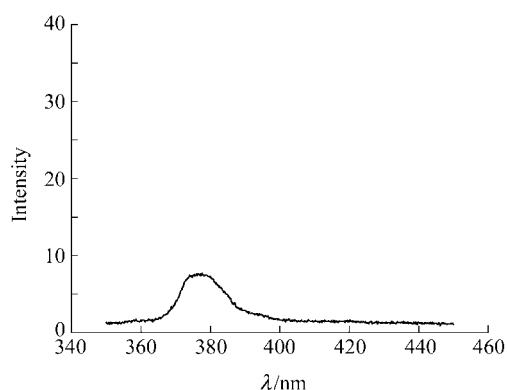


图 4 Gemini (12-6-12•2Br<sup>-</sup>)/NaPA 溶液电荷中和时的荧光光谱图(298.15 K)

Figure 4 Fluorescence spectrum of gemini (12-6-12•2Br<sup>-</sup>)/NaPA solution in neutralization (298.15 K)

图 5 是传统表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵 (DTMAB) 的微极性随浓度的变化图线. 与图 2 比较, (12-6-12•2Br<sup>-</sup>) 的起始  $I_1/I_3$  为 1.5 左右, 而 DTAB 则为 1.7 左右, 产生这种差异的原因是 (12-6-12•2Br<sup>-</sup>) 的两个头基之间有一个非极性的连接基团, 降低了微极性. DTAB 的 CAC 为  $4.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 而 (12-6-12•2Br<sup>-</sup>) 的 CAC 为  $1.1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (见图 3), 后者的 CAC 小于前者的 1/2, 说明偶联表面活性剂与聚电解质的协同作用更强. 原因在于: 一方面联接基团将两个离子头基连接在一起, 相当于增加了离子头基的电荷, 增强了偶联表面活性剂和聚电解质之间的静电吸引作用, 另一方面联接基团将两个双亲分子拉近, 增强了碳氢链的疏水作用, 同时连接基团很大程度上抵消了头基间的静电排斥提高了偶联表面活性剂形成类胶束的能力.

比较 DTMAB/NaPA 与 (12-6-12•2Br<sup>-</sup>)/NaPA 的微极性随浓度变化的曲线, 可以发现两者的形状有很大的不同, 传统表面活性剂的微极性变化平缓, 只有一个下降

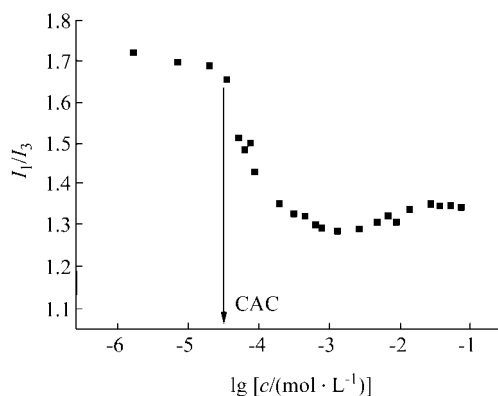


图5 DTMAB/NaPA 溶液微极性随表面活性剂浓度的变化  
Figure 5 Variations of the micropolarity of DMTAB/NaPA solution with the surfactant concentration

$$c_{\text{NaPA}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, 298.15 \text{ K}$$

的区域(类胶束的形成区域). 在类胶束形成后继续增加DTMAB 浓度达到  $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 微极性也没有明显变化. 这说明在形成类胶束后并没有更大的聚集体形成, 这和偶联表面活性剂系统有较大的差异. DTAB 的图线中并没有明显尖角区, 仅有一个微微上扬的区域, 在电荷中和时也没有出现类似纯水的荧光光谱图. 从实验现象中也可以看到, 混合溶液中没有明显的沉淀生成. 从另一个方面说明传统表面活性剂和聚电解质的协同作用弱于偶联表面活性剂和聚电解质的协同作用.

### 2.1.2 摩尔电导率

加入了聚电解质后, 摩尔电导率随表面活性剂浓度的变化在形状上和无聚电解质时的摩尔电导率的变化曲线有着很大的差异. 不含聚电解质时, 摩尔电导率在很大的浓度范围内变化并不大; 加入聚电解质后, 摩尔电导率在很小的浓度范围内骤降. 原因在于: 加入聚电解质后, 由于强烈的静电作用, 表面活性剂分子结合到聚电解质上, 使其迁移速度下降, 迅速降低了溶液的摩尔电导率. 这个骤降的区域在  $4.8 \times 10^{-6} \sim 2.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  之间, 与荧光探针法得到的 CAC 接近. 在微极性图中, 在浓度达到  $2.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  后, 微极性有一个稳定的区域, 说明这时表面活性剂已经在聚电解质的附近形成了类胶束. 在摩尔电导率的变化曲线中, 可以看到同样的现象, 在浓度达到  $2.6 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  后, 溶液的摩尔电导率也不再变化.

### 2.2 醇对微极性的影响

加醇后一个比较显著的现象是, 溶液中没有明显的沉淀出现, 只有浑浊区域. 图8是溶液中含  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  乙醇时,  $I_1/I_3$  随表面活性剂浓度的变化. 与不含乙醇的相应曲线比较看出, 加入乙醇后, 曲线的基本形状没有明显变化, 只是  $10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  附近的尖峰变小. 可以认

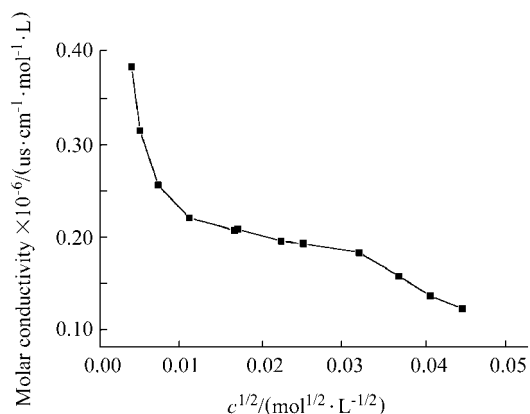


图6 Gemini (12-6-12·2Br⁻) 溶液的摩尔电导率随表面活性剂浓度的变化(298.15 K)

Figure 6 Variations of the molar conductivity of gemini (12-6-12·2Br⁻) solution with the surfactant concentration (298.15 K)

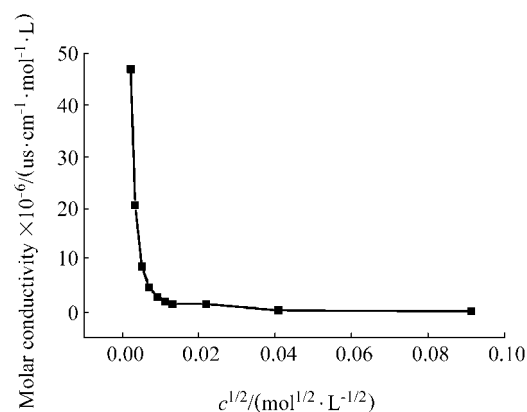


图7 Gemini(12-6-12·2Br⁻)/NaPA 溶液的摩尔电导率随表面活性剂浓度的变化

Figure 7 Variations of the molar conductivity of gemini (12-6-12·2Br⁻)/NaPA solution with the surfactant concentration

$$c_{\text{NaPA}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, 298.15 \text{ K}$$

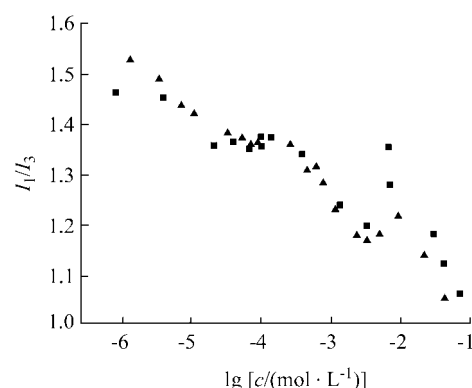


图8 溶液微极性随表面活性剂浓度的变化(■—无醇, ▲—含乙醇,  $c_{\text{NaPA}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{乙醇}} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 298.15 K)

Figure 8 Variations of the micropolarity of the solution with the surfactant concentration (■—without ethanol, ▲—with ethanol,  $c_{\text{NaPA}} = 1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{ethanol}} = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; 298.15 K)

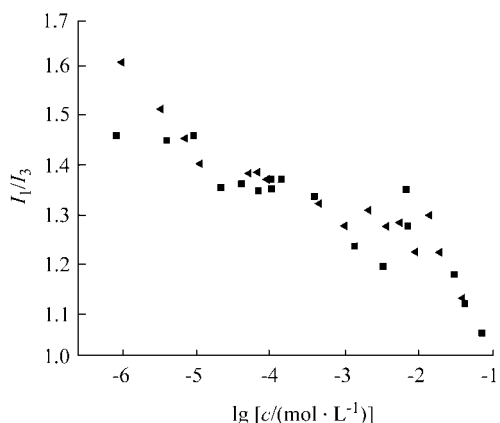


图9 溶液微极性随表面活性剂浓度的变化(■—无醇, ◀—含乙二醇,  $c_{\text{NaPA}}=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{乙二醇}}=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 298.15 K)

Figure 9 Variations of the micropolarity of the solution with the surfactant concentration (■—without alcohol, ◀—with glycol,  $c_{\text{NaPA}}=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{glycol}}=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 298.15 K)

为, 乙醇的加入并没有使疏水微区的形成过程发生变化. 乙二醇的加入则使  $10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的浓度范围内的尖峰消失(见图9). 从图8, 9中可以看出, 在实验浓度范围内, 含醇溶液的  $I_1/I_3$  没有发现达到 CAC 时的第一次下降, 说明 CAC 的浓度比实验最低浓度还小, 即:  $\text{CAC}_{\text{乙醇}} < 1.6 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < \text{CAC}_{\text{无醇}}$ ,  $\text{CAC}_{\text{乙二醇}} < 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < \text{CAC}_{\text{无醇}}$ . 醇的加入使 CAC 降低.

通常情况下, 对于碳原子数较少的脂肪醇而言, 它虽然也有破坏水结构的作用, 使表面活性剂吸附于表面及形成胶团的趋势减小, 但在其浓度较低时, 醇分子本身的碳氢链周围即有“冰山”结构, 所以醇分子参与表面活性剂胶团形成的过程是容易自发进行的自由能降低的过程<sup>[24]</sup>, 即醇分子对表面活性剂形成类胶团有促进作用. 此外, 醇的加入也改变了溶剂的性质. 溶剂性质的改变使溶液的介电常数变小, 于是电荷间的静电作用增强. 静电作用增强的直接结果就是表面活性剂和聚电解质结合的能力增强, CAC 变小.

### 2.3 盐对溶液微极性的影响

图10, 11和12分别是含  $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl, KCl 和 NaBr 溶液的  $I_1/I_3$  随表面活性剂浓度的变化关系, 盐对微极性有着很明显的影 响, 加盐后溶液的微极性变大. 一方面, 随着盐的加入增加了反离子的浓度, 其中一部分遮蔽了聚离子的电荷, 使有效电荷降低, 由聚离子链上电荷间的排斥引起的链的扩展作用减弱, 强化了卷曲作用, 使溶液的微极性减弱<sup>[25]</sup>. 另一方面, 强电解质本身的导电能力很强, 它可以增强溶液的微极性. 实际溶液中, 后者对微极性的增强效应高于前者对微极性的减弱效应. 故而表现在  $I_1/I_3$  的曲线上是, 加盐后的曲线初

始阶段的  $I_1/I_3$  比无盐的要大. 从图中我们可以得出  $\text{CAC}_{\text{NaCl}} < 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < \text{CAC}_{\text{无盐}}$ ,  $\text{CAC}_{\text{KCl}} < 1.2 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < \text{CAC}_{\text{无盐}}$ ,  $\text{CAC}_{\text{NaBr}} = 3.7 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} < \text{CAC}_{\text{无盐}}$ , 加盐使得 CAC 变小.

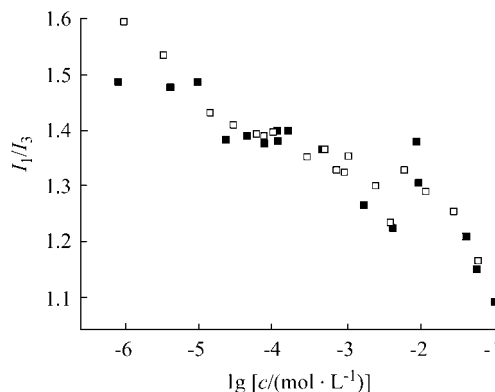


图10 溶液微极性随表面活性剂浓度的变化(■—无盐, □—含NaCl,  $c_{\text{NaPA}}=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{氯化钠}}=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 298.15 K)

Figure 10 Variations of the micropolarity of the solution with the surfactant concentration (■—without salt, □—with NaCl,  $c_{\text{NaPA}}=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{NaCl}}=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 298.15 K)

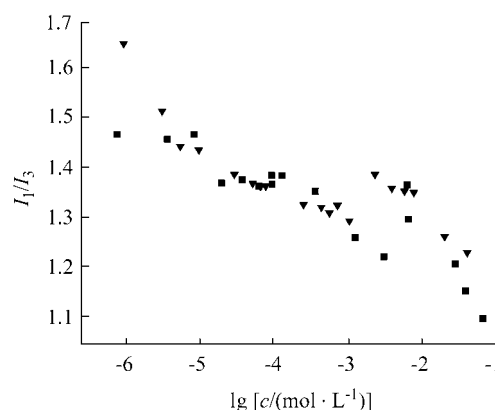


图11 溶液微极性随表面活性剂浓度的变化(■—无盐, ▼—含KCl,  $c_{\text{NaPA}}=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{氯化钾}}=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 298.15 K)

Figure 11 Variations of the micropolarity of the solution with the surfactant concentration (■—without salt, ▼—with KCl,  $c_{\text{NaPA}}=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{KCl}}=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 298.15 K)

从整个曲线的形状来看, 在低浓度范围, 加盐之后曲线的形状和含醇溶液的形状差不多, 可以认为盐对于低浓度时微极性的变化过程没有实质性的影响. 但是在高浓度的区域有较大的差别, 主要是复合物沉淀生成的浓度和复合物溶解浓度变小.

在低浓度范围内, 微极性的变化是由表面活性剂分子结合到聚电解质分子上并形成类胶束控制的. 小分子强电解质的加入, 对带电的表面活性剂分子和聚电解质起了屏蔽的作用, 使得它们的结合变得困难. 另一方面, 强电解质的加入, 对表面活性剂的离子头基也有屏蔽作

用,减小了他们之间的斥力,使得类胶束的形成更为容易,CAC是受到以上两个方面作用的综合结果.12-6-12•2Br<sup>-</sup>与NaPA复配中后者占优势故而加入强电解质盐使得CAC变小.

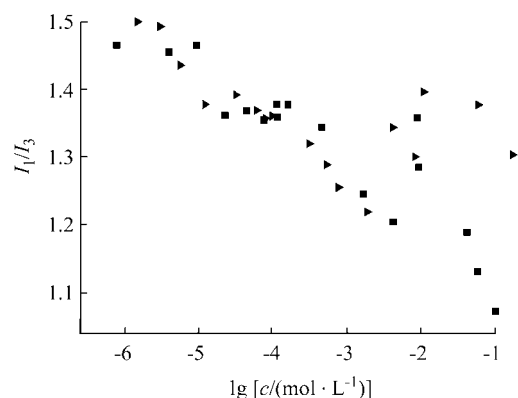


图12 溶液微极性随表面活性剂浓度的变化(■—无盐,▶—加NaBr,  $c_{\text{NaPA}}=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{氯化钠}}=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 298.15 K)  
Figure 12 Variations of the micropolarity of the solution with the surfactant concentration (■—without salt, ▶—with NaBr,  $c_{\text{NaPA}}=1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $c_{\text{KCl}}=0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 298.15 K)

在高浓度区域内,微极性的变化是由表面活性剂分子在聚电解质附近形成的类胶束长大决定的,这时强电解质的加入,由于反离子的屏蔽作用,压缩了stern层,使得形成的聚集体体积变大,更有利于复合物沉淀的溶解.

实验发现,加入阳离子不同而阴离子相同的盐KCl和NaCl,微极性的曲线差异不大;加入阳离子相同而阴离子不同的盐NaCl和NaBr,微极性的曲线有一定差异.因为盐的阳离子主要影响阴离子聚电解质,而盐的阴离子主要影响阳离子表面活性剂.可见在本文所研究的系统,盐的加入主要是影响阳离子表面活性剂的聚集能力,而对聚离子与表面活性剂相互作用的影响较弱.

偶联表面活性剂的类胶束与表面活性剂的胶束结构一样,都由内层和外层组成,外层包括表面活性剂极性头形成的水化层以及反离子层.表面活性剂(12-6-12•2Br<sup>-</sup>)的反离子为负离子.由此可知,具有相同阴离子的盐类对反离子层的影响程度相同,对微极性的影响是基本一致的.当盐加入后,由于静电吸引作用使盐中的阴离子优先被吸附并且参与反离子层的形成,使反离子密度增大,扩散双电层受到压缩.当盐阴离子不同时,阴离子半径愈大,则自由运动的程度愈小,导致其在反离子层中的稳定性提高,从而要求有序组合体中与之平衡的正电荷需求量增加,故而形成的胶束大有利于沉淀的溶解.因而加入NaCl的微极性图中尖角比NaBr的小.

### 3 结论

与常规离子型表面活性剂与反离子聚电解质相互作用一样,偶联表面活性剂(12-6-12•2Br<sup>-</sup>)和聚电解质(NaPA)之间的复合也存在同样的过程:浓度很低时,表面活性剂结合到聚离子链上附近,形成类胶束结构,并逐渐增大.与传统表面活性剂溶液中不同的是,在电荷中和区,偶联表面活性剂(12-6-12•2Br<sup>-</sup>)-NaPA系统出现沉淀, $I_1/I_3$ 曲线出现尖峰.醇对于12-6-12•2Br<sup>-</sup>和NaPA的复合物形成的影响主要在于CAC变小和沉淀溶解更加容易.盐的加入主要是影响阳离子表面活性剂的聚集能力,而对聚离子与表面活性剂相互作用的影响较弱.

### References

- 1 Arai, H.; Murata, M.; Shinoda, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1971**, *37*, 223.
- 2 Goddard, E. D.; Hannan, R. B. *J. Colloid Interface Sci.* **1976**, *55*, 73.
- 3 Murata, M.; Arai, H. *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *44*, 475.
- 4 Claesson, P. M.; Bergstrom, M.; Dedinate, A.; Grillo, I. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11689.
- 5 Macdonald, P. M.; Yue, Y. *Langmuir* **1993**, *9*, 1206.
- 6 Yue, Y.; Rydall, J. R.; Kuebler, S. C.; Winnik, F. M. *Langmuir* **1991**, *7*, 2602.
- 7 Satake, I.; Yang, J. T. *Biopolymers* **1976**, *15*, 2263.
- 8 Hayakawa, K.; Santerre, P. J.; Kwak, J. C. T. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1642.
- 9 Leung, P. S.; Goddard, E. D. *Langmuir* **1991**, *7*, 608.
- 10 Ioannis, S.; Chronakis, I. S.; Alexandridis, P. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5005.
- 11 Hayakawa, K.; Ohta, J.; Maeda, T. *Langmuir* **1987**, *3*, 377.
- 12 Morishima, Y.; Mizusaki, M.; Yoshida, K.; Dubin, P. L. *Colloids Surf., A* **1999**, *147*, 149.
- 13 Chandar, P.; Somasundaran, P.; Turro, N. J. *Macromolecules* **1988**, *21*, 950.
- 14 Almgren, M.; Hansson, P.; Mukhtar, E.; Van, Stem, J. *Langmuir* **1992**, *8*, 2405.
- 15 Kogej, K.; Skerjanc, J. *Langmuir* **1999**, *15*, 4251.
- 16 Santerre, J. P.; Hayakawa, K.; Kwak, J. C. T. *Colloids Surf.* **1985**, *13*, 35.
- 17 Linse, P.; Lindman, B. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1*, 604.
- 18 Menger, F. M.; Littau, C. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1451.
- 19 Goldraich, M.; Schwartz, J. R.; Burhs, J. L.; Jalmon, Y. *Colloids Surf., A* **1997**, *125*, 231.
- 20 Chen, Q. B.; Wei, Y. H.; Shi, Y. H.; Liu, H. L.; Hu, Y. J. *East China Univ. Sci. Technol.* **2003**, *29*, 33 (in Chinese).  
(陈启斌, 韦园红, 施云海, 刘洪来, 胡英, 华东理工大学学报, **2003**, *29*, 33.)

- 21 Hansson, P. *Langmuir* **2001**, *17*, 4161.
- 22 Thalberg, K.; Van, Stam, J.; Lindblad, C.; Almgren, M. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 8975.
- 23 Hashidzume, A.; Mizusaki, M.; Yoda, K.; Morishima, Y. *Langmuir* **1999**, *15*, 4276.
- 24 Zhao, G. X. *Physical Chemistry of Surfactant*, Beijing University Press, Beijing, **1991** (in Chinese).
- (赵国玺, 表面活性剂物理化学, 北京大学出版社, 北京, **1991**.)
- 25 Jiao, J.; Lei, W. Y. *Configuration, Performance and Testing of Polymer*, Chemical Industry Press, Beijing, **2000** (in Chinese).
- (焦剑, 雷渭媛, 高聚物结构、性能与测试, 化学工业出版社, 北京, **2000**.)

(A0410142 LU, Y. J.; FAN, Y. Y.)