

## 表面活性剂与聚丙烯酰胺在油水界面的流变性\*

王新平 张嘉云 唐季安 江 龙

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

关键词: 聚丙烯酰胺, 油水界面, 界面粘度, 十六烷基三甲基溴化铵

界面流变学是研究界面膜在外力作用下流动与形变的科学, 界面粘度是油水界面膜的一种重要性质, 它的大小与成膜分子排列的紧密程度、成膜分子相互作用力的大小和是否有结构形成有关<sup>[1]</sup>, 人们早就对表面流变性质进行了相当系统而深入的研究<sup>[2-4]</sup>, 但是有关油水界面流变性质的研究并不多. 一方面可能是由于实验技术上的困难, 另一方面可能是表面活性剂在油水界面上成膜对界面粘度的影响不显著.

本文报导了在正十六烷 / 水界面上部分水解聚丙烯酰胺 (HPAM) 和十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 复配体系对界面粘度的影响, 发现界面粘度与聚丙烯酰胺的水解度和表面活性剂的浓度有关, 较高的界面粘度有利于提高乳状液的稳定性. 这些实验结果有助于从流变学的角度进一步揭示在油水界面上表面活性剂与部分水解聚丙烯酰胺相互作用的本质<sup>[5]</sup>.

### 1 实验部分

#### 1.1 化学试剂

CTAB 即十六烷基三甲基溴化铵, 阳离子表面活性剂, 北京西中化工厂, 分析纯. 提纯方法是用无水乙醚反复萃洗, 再用无水乙醇反复重结晶, 结晶研细后放在真空干燥器中以  $P_2O_5$  干燥, 检验纯度的方法是测定 CTAB 水溶液表面张力与表面活性剂浓度的对数曲线, 在 CMC 附近无最低点, 说明纯度合格.

不同水解度的聚丙烯酰胺 (HPAM), Allied Colloids 的商业产品, 超高分子量, 这些样品是由加拿大 Dalhouse 大学的 Kwak 教授提供的.

正十六烷, 化学纯试剂经重蒸提纯后使用. 实验用水都经过二次蒸馏.

#### 1.2 界面粘度的测量

使用日本协和界面科学株式会社 SVR-R 型表 (界) 面流变仪的旋转法测量界面粘度与切变速度的依赖关系. 不锈钢外盘 (直径  $\phi=0.150\text{m}$ ) 可以在不同剪切速度下恒速旋转, 中央为涂四氟乙烯的菱形转子 (直径  $\phi=0.100\text{m}$ ), 将它的边刃正好置于油水界面处, 图 1 为其结构示意图. 油相: 正十六烷, 水相: 高分子溶液或高分子和表面活性剂的混合溶液, 所有测量在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  恒温下进行. 在不同切变速度下, 界面粘度可用下式计算<sup>[6]</sup>:

1997-03-19 收到初稿, 1997-06-20 收到修改稿. 联系人: 王新平. \* 国家攀登计划资助项目

$$\eta^s = k(\theta - \theta_0)(1/r_1^2 - 1/r_2^2)/4\pi\Omega$$

其中： $k$  为扭力常数； $r_1$  为转子的半径； $r_2$  为外盘的半径； $\theta$ 、 $\theta_0$  分别为角速度等于  $\Omega$  时，有膜和无膜时菱形转子的偏转角。

### 1.3 乳状液的制备

含有表面活性剂和高分子的混合溶液与正十六烷等体积混合，在室温下振荡 100 次，静置 15 分钟观察上层析出油相的体积，把上层析出油相体积占加入油相的总体积的百分比作为乳状液不稳定性的一种量度。

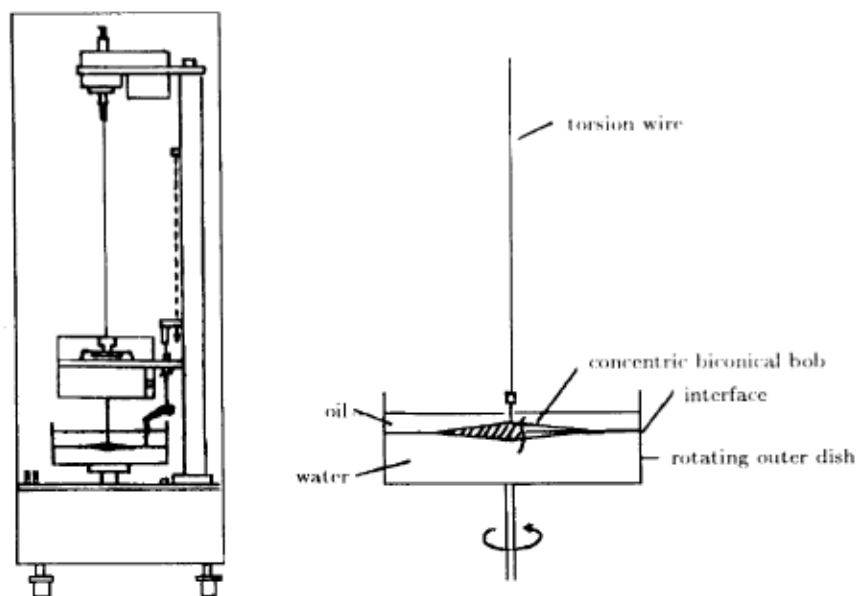


图 1 界面粘度仪结构示意图和菱形转子放大图

Fig.1 Schematic diagram of the interfacial rheometer and magnified section of the bob

## 2 结果与讨论

正十六烷与聚丙烯酰胺水溶液的界面流变曲线见图 2。对于非水解聚丙烯酰胺水溶液所表现的流变曲线为牛顿型，而对部分水解聚丙烯酰胺水溶液表现为剪切变稀，即界面粘度随剪切速度的增大而减小；在同一切变速度下，界面粘度随聚丙烯酰胺的水解度 ( $\tau$ ) 的增加而略有增大。

图 3 是 CTAB 和不同水解度的 HPAM 复配体系与正十六烷的界面流变曲线，从图可以看出，CTAB 和非水解聚丙烯酰胺复配体系与正十六烷的界面流变曲线仍然表现为牛顿型。CTAB 和部分水解聚丙烯酰胺复配体系与正十六烷的界面流变曲线表现为剪切变稀，即界面粘度随着剪切速度的增加而降低。由于 HPAM 和 CTAB 复配后体系的界面粘度要比单一 HPAM 溶液时的界面粘度大一个数量级，说明复配体系中 CTAB 和 HPAM 之间存在着明显的相互作用，可能 HPAM 和 CTAB 带相反的电荷，从而形成界面膜而使界面粘度升高。一般预期 CTAB 和 HPAM 的相互作用会随着 HPAM 的水解度 ( $\tau$ ) 的增大而增强，而实验结果却表明中低水解度 ( $\tau=13\%$ 、 $25\%$ ) 的 HPAM 和 CTAB 复配后体系的界面粘度比较高；在同一剪切速度下，高水解度 ( $\tau=60\%$ )

的 HPAM 和 CTAB 复配后体系的界面粘度反而变低, 说明过高的水解度不利于提高 HPAM 和 CTAB 复配体系与正十六烷的界面粘度.

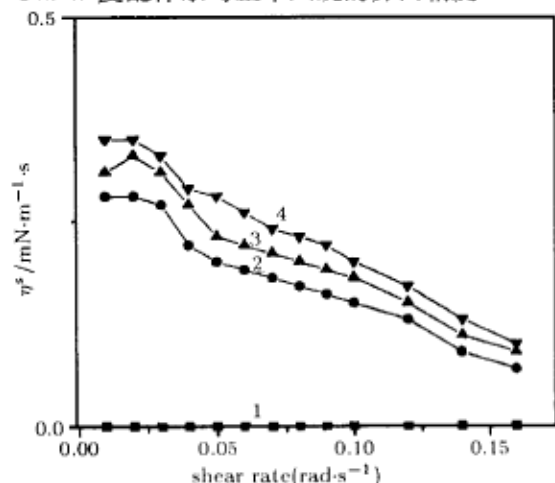


图 2 水解度 ( $\tau$ ) 不同的 HPAM 水溶液与正十六烷所形成界面的流变曲线

Fig.2 Interfacial viscosity of HPAM solution depends on shearing rate at hexadecane-water interface

HPAM concentration:  $1.0 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

1)  $\tau=0$ ; 2)  $\tau=13\%$ ; 3)  $\tau=25\%$ ;

4)  $\tau=60\%$

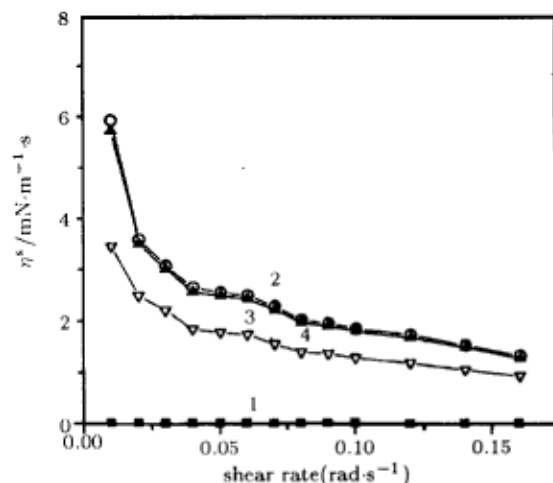


图 3 CTAB 和不同水解度的 HPAM 复配溶液与正十六烷所形成界面的流变曲线

Fig.3 Effect of the degree of hydrolysis of HPAM on interfacial viscosity at dexadecane-water interface

CTAB concentration:  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,

HPAM concentration:  $1.0 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

1)  $\tau=0$ ; 2)  $\tau=13\%$ ; 3)  $\tau=25\%$ ; 4)  $\tau=60\%$

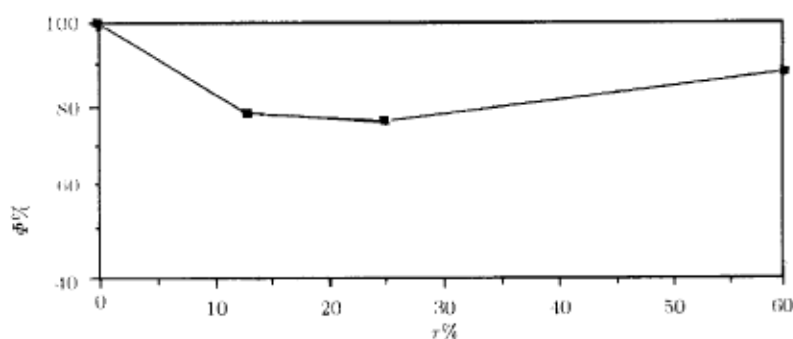


图 4 CTAB 和 HPAM 复配水溶液与正十六烷所成乳状液, 静置一定时间后析出油相体系比 ( $\phi$ ) 随 HPAM 水解度 ( $\tau$ ) 的变化曲线

Fig.4 Effect of the hydrolysis of HPAM ( $\tau$ ) on the emulsified ability of CTAB-HPAM system

Aqueous phase: CTAB-HPAM mixtures, oil phase: hexadecane. CTAB concentration:  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , HPAM concentration:  $1.0 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

CTAB 和 HPAM 复配体系乳化能力随 HPAM 的水解度 ( $\tau$ ) 的变化如图 4 所示, 从图中可以发现 CTAB 和中低水解度 ( $\tau=13\%$ ,  $25\%$ ) 的 HPAM 复配体系制得的乳状液比较稳定, CTAB 和

高水解度 ( $\tau=60\%$ ) 的 HPAM 复配后乳状液的稳定性却不是最高, 一般认为高的界面粘度有利于乳状液的稳定 [7], 通过比较乳化实验和界面粘度的实验结果, 进一步证实了这一说法. 基于上述结果, 我们提出如下的解释: 可能是由于 CTAB 和中低水解度的 HPAM 由于静电相互作用而形成复合物, 该复合物能在油水界面富集, 它们相互之间可能因交联而形成界面膜, 从而增加了界面粘度; 由于高水解度 ( $\tau=60\%$ ) HPAM 线性电荷密度过大, 使得 CTAB 与其相互作用时有可能在局部发生类似胶团的聚集 [8], 这一过程削弱了复合物在油水界面的富集以及它们之间相互交联的倾向, 从而使得复配体系的界面粘度反而有所降低.

为了进一步探求 CTAB 和 HPAM 在油水界面作用的本质, 我们又测量了 HPAM ( $\tau=25\%$ ) 和不同浓度的 CATB 复配体系与正十六烷的界面流变曲线 (见图 5).

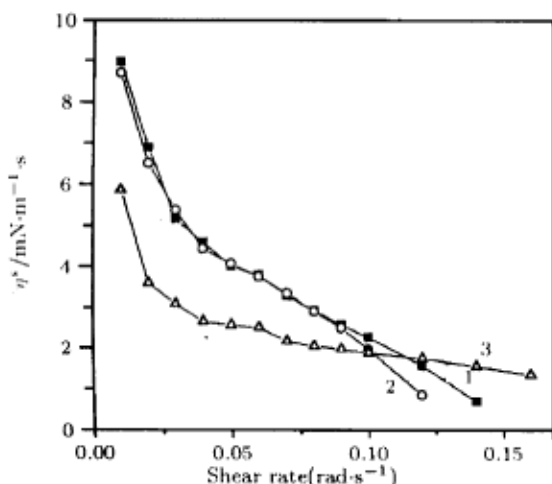


图 5 不同浓度的 CTAB 和 HPAM 复配溶液与十六烷所形成界面的流变曲线

Fig.5 Interfacial viscosity of CTAB with HPAM depends on the shearing rate at hexadecane-water interface at 30 °C

The concentration of HPAM ( $\tau=25\%$ ):  $1.0 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . The concentration of CTAB: 1)  $1.0 \times 10^{-5}$ ; 2)  $5.0 \times 10^{-5}$ ; 3)  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

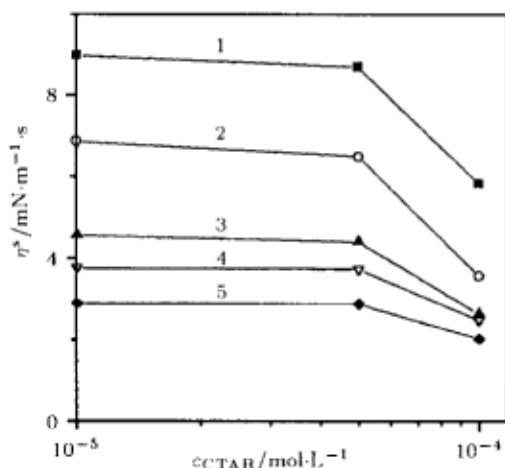


图 6 CTAB 和 HPAM 复配溶液与正十六烷界面粘度随 CTAB 浓度的变化曲线

Fig.6 Effect of CTAB concentration with HPAM on the interfacial viscosity at hexadecane-water interface.

The concentration of HPAM:  $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   
The shearing rate ( $\Omega$ ): 1) 0.01; 2) 0.02; 3) 0.04; 4) 0.06; 5) 0.08  $\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}$

由于 CTAB 的浓度比较大时, 它和高水解度的 HPAM 复配会析出沉淀, 不便于相互比较, 所以我们的研究侧重于稀体系, 选取的表面活性剂浓度一般小于其自身的 CMC, 通过估算发现完全水解 HPAM ( $\tau=100\%$ ) 所带负电荷量为  $1.4 \times 10^{-6} \text{ (mol}\cdot\text{L}^{-1})$ , 因此实验中表面活性剂所带正电荷从化学计量上来看一直是过量的. 从图 5 的结果可以发现, 界面粘度随着剪切速度的增加而降低, 低浓度的 CTAB 和 HPAM ( $\tau=25\%$ ) 复配体系剪切变稀要比高浓度的 CTAB 和 HPAM ( $\tau=25\%$ ) 复配体系剪切变稀快, 复配体系的界面粘度要比 HPAM 溶液与正十六烷的界面粘度高一个数量级. 这表明 CTAB 的浓度很低时它与 HPAM 就有明显的相互作用, 并能形成界面膜使界面粘度增高; 适当增大 CTAB 的浓度并没有使得 CTAB 和 HPAM ( $\tau=25\%$ ) 之间的相互作用

增强。CTAB 和 HPAM ( $\tau=25\%$ ) 复配体系与正十六烷的界面粘度随 CTAB 的浓度的增大而下降 (见图 6), 也就是说, 表面活性剂的浓度低时, 界面粘度比较高; 表面活性剂浓度高时, 界面粘度反而要低一些, 这是一个有趣的现象, 这可能是由于 CTAB 的浓度比较低的时候, 它就能与 HPAM ( $\tau=25\%$ ) 发生明显的相互作用而形成复合物, 该复合物在油水界面处富集而形成结构, 从而有效地增加界面粘度; 剪切速度的增加将破坏已形成的界面膜结构, 故此界面粘度随剪切速度的增加而降低。

#### 参 考 文 献

- 1 Chaltopadhyay A K. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96:6500
- 2 Egon Matijetic. *Surface and Colloid Science*, 1972, 5:2
- 3 Huhnerfuss H. *Colloid Interface Sci.*, 1987, 120:281
- 4 Huhnerfuss H. *J. Colloid Interface Sci.*, 1988, 126:384
- 5 Zhang J Y, Zhang L P, Tang J A, Jiang L. *Colloids and Surfaces (A)*, 1994, 88:33
- 6 Zhao Guoxi (赵国玺). *Physicochemistry of surfactant (表面活性剂物理化学)*, Beijing (北京): Peking University Press (北京大学出版社), 1984. pp.287-300
- 7 Lucassen-Regnders E H, Kuipers K A. *Colloids and Surfaces*, 1992, 65:175
- 8 Goddard E D, Ananthapadamanabhan K P. *Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins*, CRC Press, Boca Raton, FL 1993. p.165

#### Interfacial Rheology Investigation of Polyacrylamide-Surfactant Interactions

Wang Xinping Zhang Jiayun Tang Ji'an Jiang Long

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

**Abstract** Oil-water interfacial viscosity for aqueous mixture of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) and partially hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) was studied. The results showed that interfacial viscosity depends on the shearing rate and the hydrolysis degree of HPAM, the interfacial viscosity decreases with surfactant concentration. A higher interfacial viscosity favors to enhance the emulsification stability of the aqueous mixture of HPAM and CTAB. Based on the experimental results, an explanation for CTAB-HPAM interaction at oil-water interface has been proposed.

**Keywords:** Polyacrylamide, Oil-water interface, Interfacial viscosity, Cetyltrimethylammonium bromide

---

Received 1997-03-19, revised 1997-06-20. Correspondent: Wang Xinping.