

## 聚(2-丙烯酰胺甲基-6-十二烷基硼酸二乙醇胺酯)与十二烷基苯磺酸钠的混合溶液表面活性

王海鹰<sup>1</sup> 柴立元<sup>1</sup> 吕春绪<sup>2,\*</sup>

(<sup>1</sup>中南大学冶金科学与工程学院, 长沙 410083; <sup>2</sup>南京理工大学化工学院, 南京 210094)

**摘要:** 聚(2-丙烯酰胺甲基-6-十二烷基硼酸二乙醇胺酯)(PADB)是一类两亲性聚硼酸酯. 本文通过表面张力法考察了不同相对分子质量的 PADB 水溶液的表面活性; 重点研究了 PADB 与十二烷基苯磺酸钠(LAS)在 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl 溶液中的相互作用, 通过正规溶液理论, 计算 PADB/LAS 混合体系的胶束化参数, 并与单体 ADB/LAS 混合溶液体系进行了比较. 结果表明, PADB 相对分子质量可达 1.5×10<sup>4</sup>–3.5×10<sup>4</sup>, 随分子量增加, PADB 水溶液中临界胶束浓度(cmc)增大, 但 cmc 时的表面张( $\gamma_{\text{cmc}}$ )维持在 31 mN·m<sup>-1</sup> 左右(298 K); 加入 PADB 后, LAS 溶液表面张力-浓度(c)曲线出现两处转变点, 即  $c_1$  和  $c_2$  点, 但  $c_1$  和  $c_2$  皆小于纯 LAS 溶液的临界胶束浓度( $\text{cmc}_{\text{LAS}}$ ), 即  $c_1 < c_2 < \text{cmc}_{\text{LAS}}$ . PADB 加入量越大, 相对分子质量越低, LAS 溶液的表面活性越强. 将聚硼酸酯 PADB 溶液视为特殊状态的单体 ADB 溶液, 通过近似处理, 计算得到 PADB/LAS 混合胶束中相互作用参数 $\beta_m$ 在 2.4–4.7 之间, 活度系数 $f_m < 1$ , 表明聚硼酸酯 PADB 与 LAS 有较强的相互作用; 当混合体系中 PADB 的 ADB 结构单元摩尔分数  $x_1$  为 0.47 时,  $\beta_m$  达到最大. 相比于单体 ADB/LAS 混合体系, 当  $x_1 < 0.8$  时, PADB/LAS 混合体系 $\beta_m$ 值较大, 相互作用更强; 随  $x_1$  增大, 混合胶束中聚合物 PADB 的 ADB 结构单元摩尔分数  $x_{1m}$  不断增加, 但其值低于 ADB/LAS 混合体系.

**关键词:** 聚硼酸酯; 表面活性剂; 混合胶束; 相互作用; 胶束化参数

中图分类号: O648

## Surface Activity of a Mixed Aqueous Solution of Poly(6-dodecyl-2-(acrylamidomethoxy)-1,3,6,2-dioxaza borocane) and Sodium Dodecylbenzene Sulfonate

WANG Hai-Ying<sup>1</sup> CHAI Li-Yuan<sup>1</sup> LÜ Chun-Xu<sup>2,\*</sup>

(<sup>1</sup>School of Metallurgical Science and Technology, Central South University, Changsha 410083, P. R. China;

<sup>2</sup>School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, P. R. China)

**Abstract:** Poly(6-dodecyl-2-(acrylamidomethoxy)-1,3,6,2-dioxaza borocane) (PADB) is a novel amphiphilic polyborate. The surface activity of the polyborate PADB with various weight-average molecular weights ( $M_w$ ) in an aqueous solution was measured by surface tension methods. Using regular solution theory, the interaction between PADB and sodium dodecylbenzene sulfonate (LAS) in 0.5 mol·L<sup>-1</sup> NaCl aqueous solution was studied and compared with the monomeric ADB/LAS mixed system. Results showed that the  $M_w$  of the polyborate PADB ranges from 1.5×10<sup>4</sup>–3.5×10<sup>4</sup>. The increasing  $M_w$  of PADB raises their critical micelle concentration (cmc) in aqueous solutions, however, the surface tension at cmc ( $\gamma_{\text{cmc}}$ ) can also reach about 31 mN·m<sup>-1</sup>(298 K), which indicates excellent surface activity. By PADB addition, two transitions occurred in the curves of the surface tension ( $\gamma$ ) vs logarithm concentration of LAS ( $\lg c_{\text{LAS}}$ ) and were labeled

Received: August 19, 2009; Revised: October 4, 2009; Published on Web: November 13, 2009.

\*Corresponding author. Email: lu-chunxu@163.com, haiyw25@163.com; Tel: +86-25-83017826, +86-731-88830875.

The project was supported by the National Key Technology R&D Program (2007BAC25B01), Key Project of Education of China (308019), Hunan Key Project of Energy Saving and Emissions Reduction, China (2008FJ1013/08SK1005).

国家科技支撑计划重点项目(2007BAC25B01), 教育部科技重大项目(308019)及湖南省节能减排科技重大专项(2008FJ1013/08SK1005)资助

$c_1$  and  $c_2$  respectively, in which  $c_1 < c_2 < \text{cmc}_{\text{LAS}}$ . The surface activity of the LAS aqueous solution increases with PADB addition and the reduction of its  $M_w$ . The PADB solution can be regarded as a special monomeric ADB solution. The micellization parameters of the PADB/LAS mixed solution were calculated by regular solution approximation. The interaction parameter value  $\beta_m$  of the PADB/LAS mixed micelles was about  $-2.4 - -4.7$ , coefficient  $f_m < 1$ , demonstrating a strong synergistic interaction between PADB and LAS.  $|\beta_m|$  reaches a maximum when the molar fraction ( $x_1$ ) of the monomeric ADB unit of PADB in the mixed surfactants is 0.47. By comparison to the monomeric ADB/LAS mixed system, the PADB/LAS system possesses a larger  $|\beta_m|$  value when  $x_1$  is below 0.8 and a stronger interaction effect is apparent. As  $x_1$  increases, the molar fraction ( $x_{1m}$ ) of the monomeric ADB unit of PADB in the PADB/LAS mixed micelles increases linearly but this increase is less than that of the monomeric ADB/LAS mixed system.

**Key Words:** Polyborate; Surfactant; Mixed micelles; Interaction; Micellization parameter

高分子聚合物与表面活性剂的相互作用, 不仅影响表面活性剂溶液的物理化学性质, 如复合溶液的表面张力( $\gamma$ )、临界胶束浓度(cmc)、聚集数、胶体分散体系的稳定性、界面吸附行为及增溶性能等, 而且也可以改变聚合物链的构象、形态, 形成微观自组装结构, 改变溶液的流变性能. 这些特性使高分子聚合物与表面活性剂的混合体系不仅在理论研究中有着重要的意义, 而且在众多领域都有广泛的应用, 如油漆、化妆品、石油三次开采、药物缓释、纳米材料及环境处理等<sup>[1-9]</sup>. 高分子聚合物与表面活性剂的混合体系研究可分为三阶段, 20 世纪 40–50 年代, 主要是蛋白质类生物大分子与表面活性剂的相互作用研究; 50–60 年代, 开始转向于非离子型合成高分子聚合物与离子型表面活性剂的相互作用研究, 并提出了多种缔合机理; 70 年代以后, 多种类型的聚合物(包括聚电解质)与表面活性剂的混合体系得到较为广泛的研究<sup>[6-9]</sup>. 目前, 高分子-表面活性剂复合物分子的微观结构研究及混合体系的溶液性质变化得到人们的关注, 其中混合体系的溶液表面活性是研究热点之一. 现有研究中所涉及的高分子聚合物的种类较多, 主要有聚氧化乙烯、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酰胺、聚苯乙烯、羧甲基纤维素钠、聚季铵盐等<sup>[8-13]</sup>. 但存在的问题是, 这些高分子聚合物往往表面活性很弱, 甚至不具备两亲性, 导致混合体系的溶液表面活性并没有得到明显改善. 而具有高表面活性的聚合物, 如聚氧化乙烯聚氧化丙烯嵌段聚醚(pluronic)等<sup>[14,15]</sup>, 其水溶液临界胶束浓度(cmc)时的表面张力值  $\gamma_{\text{cmc}}$  可以达到或接近  $35 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 但相对分子质量一般较小, 往往小于  $1 \times 10^4$ . 目前, 在我们的文献检索范围内, 此类具有高表面活性的聚合物与表面活性剂的相互作用研究的报道极少.

我们在前期工作中报道合成了一种新型两亲性聚硼酸酯 PADB(聚(2-丙烯酰胺甲基-6-十二烷基硼酸二乙醇胺酯))<sup>[16]</sup>, 其结构见示意图 1, 相对分子质量达到  $2.8 \times 10^4$ . 298 K 下, 水溶液的  $\gamma_{\text{cmc}}$  接近  $31 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 具有优异的表面活性. 本文采用表面张力法研究了不同相对分子质量的 PADB 的表面活性, 及其与常用的工业阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(LAS)的相互作用, 并通过近似处理, 采用正规溶液理论对 PADB/LAS 混合体系的胶束化参数进行了计算和分析.

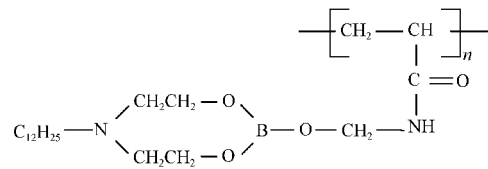


示意图 1 PADB 的结构  
Scheme 1 Structure of PADB

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂及仪器

聚硼酸酯(PADB)根据文献[16], 由单体 ADB 通过自由基溶液聚合, 再经提纯、分离, 得到四种不同相对分子质量的产品, 由凝胶色谱分析, 分别记为 PADB-1, PADB-2, PADB-3, PADB-4(如示意图 1 所示); 其中单体 ADB(2-丙烯酰胺甲基-6-十二烷基硼酸二乙醇胺酯)根据文献[17]合成, 高压液相色谱分析( $w > 99\%$ ), 在表面张力-浓度曲线上 cmc 值附近不出现最小值; 十二烷基苯磺酸钠(LAS), 化学纯, 上海国药集团, 使用前经过乙醇-丙酮溶液二次重结晶, 在表面张力-浓度曲线上 cmc 值附近不出现最小值; 乙醇、丙酮等皆为分析纯, 上海国药集团; Agilent 1100 凝胶色谱及色谱柱 Plgel MIXED-C

79911GP-MXC(美国 Agilent 公司), 流动相为二甲基甲酰胺(HPLC 级), 标样为聚苯乙烯(GPC 标样), 上海安谱科学仪器公司); JYW-200A 自动界面张力仪, 河北承德精密试验机有限公司, 精度 $\pm 0.01 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ .

## 1.2 表面张力的测定

配制一系列不同质量浓度标准溶液, 用吊环法测定其表面张力. 每个样品测定数次, 直至连续三次测定值不呈单调性变化为止, 取平均值, 即为该样品溶液表面张力值. 然后由表面张力-浓度曲线得到相应临界胶束浓度  $\text{cmc}$  及  $\text{cmc}$  时的表面张力  $\gamma_{\text{cmc}}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 PADB 溶液表面活性

合成了一系列不同聚合度的聚硼酸酯 PADB 产物, 通过凝胶色谱测定各产物的重均相对分子质量( $M_w$ )及多分散性指数 PID(polydispersity index, 衡量聚合物分子量分散性大小的参数, 由重均分子量( $M_w$ )与数均分子量( $M_n$ )之比值  $M_w/M_n$  计算), 如表 1 所示. 可见, 合成的聚硼酸酯 PADB 具有较高的相对分子质量, 达到  $1.5 \times 10^4$ – $3.5 \times 10^4$ , 而且分子量分布较窄.

298 K 下, 分别测定不同相对分子质量的 PADB 水溶液表面张力-浓度曲线(参见图 1), 所得相关  $\text{cmc}$  及  $\gamma_{\text{cmc}}$  列入表 1. 单体 ADB 可视为聚合度为 1 的聚硼酸酯, 为便于比较, 相同条件下的 ADB 表面活性数据亦列入表 1. 由表 1 可见, 聚硼酸酯 PADB 表面活性优异, 不同相对分子质量产物的  $\gamma_{\text{cmc}}$  皆达到  $31 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  左右, 接近单体 ADB 的表面活性水平. 而随相对分子质量增加, PADB 溶液的表面活性逐步下降, 主要表现为  $\text{cmc}$  明显增加, 但  $\gamma_{\text{cmc}}$  变化幅度较小.

### 2.2 PADB/LAS 混合体系相互作用

以 PADB-3 为例, 在不同含量的聚硼酸酯

表 1 298 K 时聚硼酸酯 PADB 水溶液的相对分子质量、多分散性指数及表面张力值

Table 1  $M_w$ , PID, and surface tension of polyborate PADB in aqueous solution at 298 K

Sample	$M_w$	PID	$\text{cmc} (\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$	$\gamma_{\text{cmc}}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
PADB-1	15185	1.009	72.1	30.7
PADB-2	21672	1.001	88.3	31.2
PADB-3	28446	1.165	121.0	31.2
PADB-4	34885	1.240	142.0	31.8
ADB(monomer)	383	-	32.9	29.2

$M_w$ : weight-average molecular weight; PID: polydispersity index of polymer;  $\text{cmc}$ : critical micelle concentration;  $\gamma_{\text{cmc}}$ : surface tension at  $\text{cmc}$

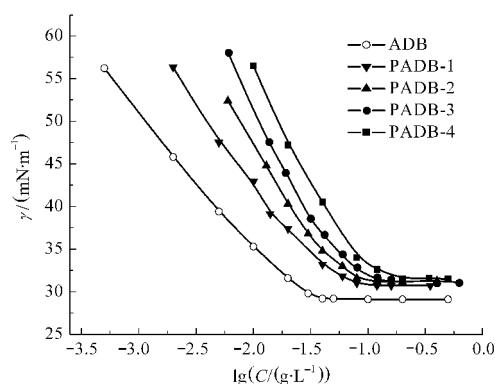


图 1 298 K 时 ADB 及不同  $M_w$  的 PADB 表面张力( $\gamma$ )-浓度对数( $\lg C$ )曲线

Fig.1 Curves of surface tension ( $\gamma$ ) vs logarithm of concentration ( $\lg C$ ) of PADB with various  $M_w$  values or ADB at 298 K

PADB 存在下, 测定 LAS 溶液表面张力-浓度对数曲线(298 K,  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl 溶液), 如图 2 所示.

由图 2 可见, 当加入 PADB 时, LAS 溶液表面张力大幅下降, 表面活性明显增强, 而且随 PADB 含量增加, LAS 溶液的表面活性进一步提高, 表明 PADB 与 LAS 分子间有较强的相互作用. 当 PADB 含量仅为  $0.4 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  时, LAS 溶液表面张力-浓度曲线即明显出现两处转变点, 即  $c_1$ 、 $c_2$  点. 一般认为  $c_1$  点为表面活性剂分子开始在聚合物分子链上产生缔合的浓度, 即临界缔合浓度(critical association concentration, CAC);  $c_2$  则为缔合饱和时的浓度, 此时表面活性剂分子开始形成自由胶束结构. 实验结果与相关文献报道的高分子聚合物-表面活性剂分子相互作用的现象一致<sup>[4,6,18]</sup>, 表明 PADB 分子与 LAS 分子仍然具有明显的缔合作用. 随 PADB 含量的增

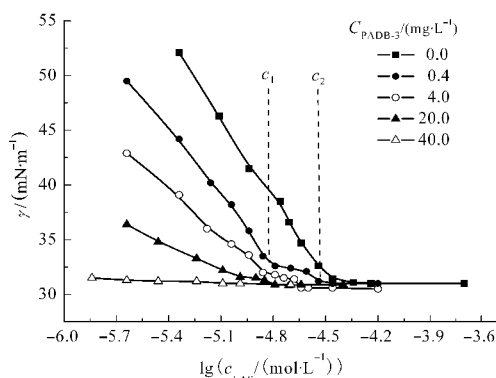


图 2 不同含量的 PADB-3 存在下的 LAS 溶液的  $\gamma$ - $\lg c_{\text{LAS}}$  曲线

Fig.2 Curves of surface tension  $\gamma$  vs  $\lg c_{\text{LAS}}$  in the presence of different PADB-3 contents condition: 298 K,  $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  NaCl solution

加, LAS 溶液表面张力-浓度曲线的  $c_1$  和  $c_2$  值逐渐减小, 而且界限模糊, 当 PADB 含量达到  $40 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 则几乎为水平直线. 值得注意的是,  $c_1$  和  $c_2$  皆小于纯 LAS 溶液的  $\text{cmc}_{\text{LAS}}$ , 即  $c_1 < c_2 < \text{cmc}_{\text{LAS}}$ , 与文献报道的非离子高分子聚合物与离子型表面活性剂相互作用情况 ( $c_1 < \text{cmc}_{\text{surfactant}} < c_2$ ) 不同<sup>[4,18]</sup>. 这主要是因为 PADB 具有较高的表面活性, 当溶于水时, 由于表面吸附作用, PADB 分子倾向于向溶液表面移动. 稀溶液中, LAS 分子也主要吸附于溶液表面, 因此相比于常规低表面活性的高分子聚合物, PADB 与 LAS 皆集中于稀溶液表面, 更易于相互作用. 当 PADB 含量增加时, 相同量 LAS 分子与 PADB 分子相互作用的机会增加, 从而导致开始缔合( $c_1$  点)以及缔合饱和( $c_2$  点)时所需的 LAS 分子的数量减小, 即  $c_1, c_2$  减小; 此外, 当二者分子相互作用时, 由于 PADB 高表面活性及其与 LAS 分子的协同增效作用, 也会提高混合溶液的表面活性, 促使  $c_2$  值小于  $\text{cmc}_{\text{LAS}}$ .

图 3 考察了不同相对分子质量的聚硼酸酯 PADB( $C_{\text{PADB}}=4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ )对 LAS 溶液的表面活性的影响情况(298 K,  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液).

由图 3 可以看出, 聚硼酸酯 PADB 相对分子质量对 LAS 溶液的表面活性有较大影响. 当固定溶液中 PADB 浓度时, 随 PADB 相对分子质量降低, LAS 溶液的表面活性逐渐增强, 其中  $c_1$  值呈下降趋势, 但  $c_2$  值差别不大. 当加入单体 ADB 时, LAS 溶液的表面张力-浓度曲线中  $c_1, c_2$  点则完全消失. 这可以解释为, 相对分子质量越低, PADB 分子长链的刚性越强, 分子内缔合程度减弱, 单位质量的 PADB 分子的流体力学体积增大, 导致相同量的 PADB 分

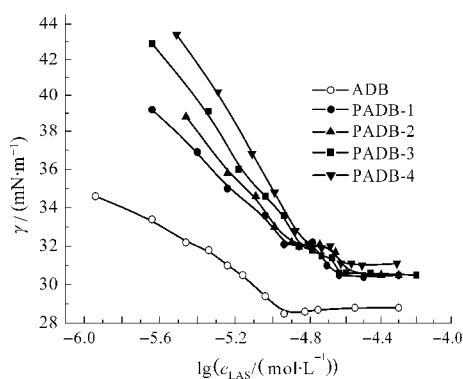


图 3 ADB 及不同  $M_w$  的 PADB 对 LAS 溶液  $\gamma$ - $\lg c_{\text{LAS}}$  曲线的影响

Fig.3 Effects of ADB and PADB with various  $M_w$  values on the curves of  $\gamma$  vs  $\lg c_{\text{LAS}}$

condition: 298 K,  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl solution,  $C_{\text{PADB}}=4.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$

子在溶液表面吸附时占据的有效面积增大. 由此, 较低相对分子质量的 PADB 与 LAS 混合时, 产生相互作用所需的 LAS 分子的数量就会越小, 即  $c_1$  值减小. 由于表面活性剂缔合一般发生在高分子聚合物疏水支链上, 在相同的 PADB 浓度下, 聚合物所含的 ADB 结构单元数是相同的, 因此达到缔合饱和时, 所需的 LAS 分子的数量相差不大, 即  $c_2$  点相对稳定.

### 2.3 混合体系胶束化参数

为进一步考察 PADB 与 LAS 的协同增效作用, 以聚硼酸酯 PADB-3 为例, 测定了 PADB/LAS 混合体系的胶束化参数.

298 K 下,  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl 溶液中, 在不同 PADB 质量分数  $w_{\text{PADB}}$  下 ( $w_{\text{PADB}}=m_{\text{PADB}}/(m_{\text{PADB}}+m_{\text{LAS}})$ ), 测定了聚硼酸酯 PADB 与 LAS 混合溶液表面张力与表面活性剂总浓度  $c_T$  曲线, 如图 4 所示. 并由此计算得到各混合溶液体系的临界胶束浓度  $\text{cmc}$  及其表面张力  $\gamma_{\text{cmc}}$ , 将其分别对  $w_{\text{PADB}}$  作图可得图 5.

由图 5 可见, PADB/LAS 混合体系存在明显的协同增效效应. 在混合溶液中, 当  $w_{\text{PADB}}$  值为 1.0 时 (即为 PADB 纯溶液), 其  $\text{cmc}$  为  $121 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ , 但当 LAS 含量略有增加,  $w_{\text{PADB}}$  降低至 0.9 时, 体系表面活性大幅增加, 混合溶液  $\text{cmc}$  迅速下降到  $34.8 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ . 当  $w_{\text{PADB}}$  继续下降至 0.5 时, 溶液  $\text{cmc}$  降低趋势趋于平缓, 达到最低; 此后继续增加 LAS 的量, 溶液  $\text{cmc}$  基本稳定或略有增加. 总体上, PADB/LAS 混合体系对溶液  $\gamma_{\text{cmc}}$  影响不大, 变化一直较平缓, 维持在  $30.5\text{--}31.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  范围.

在过量无机电解质存在下, 根据正规溶液理论,

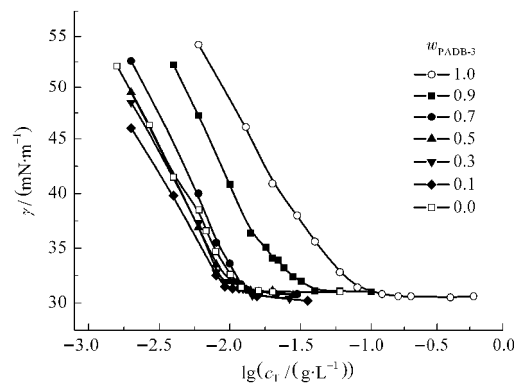


图 4 不同 PADB-3 质量分数 ( $w_{\text{PADB-3}}$ ) 的 PADB-3/LAS 混合体系的  $\gamma$ - $\lg c_T$  曲线

Fig.4 Curves of surface tension vs logarithm of total concentration ( $\gamma$ - $\lg c_T$ ) of PADB-3/LAS mixed system at different mass fractions of PADB-3 ( $w_{\text{PADB-3}}$ )

condition: 298 K,  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl solution

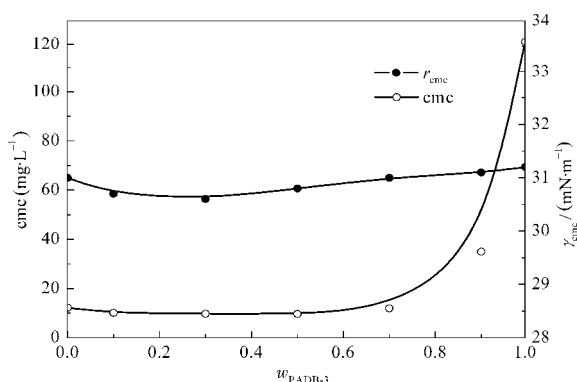


图5 PADB-3/LAS 混合体系的  $\text{cmc}-w_{\text{PADB-3}}$  及  $\gamma_{\text{cmc}}-w_{\text{PADB-3}}$  曲线

Fig.5 Curves of  $\text{cmc}$  and  $\gamma_{\text{cmc}}$  vs mass fractions of PADB-3 ( $w_{\text{PADB-3}}$ ) in PADB-3/LAS mixed system  
condition: 298 K,  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl solution

对于二元混合表面活性剂体系<sup>[19-21]</sup>有,

$$\ln f_{1m} = \beta_m (1 - x_{1m})^2 \quad (1)$$

$$\beta_m = \ln \left( \frac{x_1 \text{cmc}_m}{x_{1m} \text{cmc}_{1m}} \right) \frac{1}{(1 - x_{1m})^2} \quad (2)$$

$$= \ln \left( \frac{(1 - x_1) \text{cmc}_m}{(1 - x_{1m}) \text{cmc}_{2m}} \right) \frac{1}{x_{1m}^2} \quad (3)$$

其中,  $f_{1m}$  和  $x_{1m}$  分别为组分 1 在混合胶束中的活度系数和摩尔分数;  $x_1$  为组分 1 在本体溶液中的摩尔分数;  $\beta_m$  为混合胶束中二表面活性剂组分的分子相互作用参数. 绝对值  $|\beta_m|$  越大表明二组分间相互作用力越强<sup>[20,21]</sup>. 联立式(1)–(3), 由迭代法计算即可求得  $x_{1m}$ 、 $\beta_m$  等胶束化参数.

然而, 由于本文合成的 PADB 为高分子均聚物, 存在分子量分布, 难以得到准确的摩尔浓度值, 原则上不适用上述式(1)–(3). 因此需对 PADB 分子作近似处理. 从结构上看, 均聚物 PADB 分子为通过长链串联的单体 ADB 聚集体, 它的单元结构仍然为单体 ADB 分子, 因此 PADB 溶液可视为处于“某种特定状态”下的 ADB 溶液, 即以聚合物 PADB 链的 ADB 结构单元数统计 PADB 摩尔数, 则  $n_{\text{PADB}} = m_{\text{PADB}} / M_{\text{ADB}}$ , 由此, 混合体系中 PADB 摩尔分数可计为  $x_{\text{PADB}} = n_{\text{PADB}} / (n_{\text{PADB}} + n_{\text{LAS}})$ . 设聚硼酸酯 PADB 为组分 1, 由实验数据即可计算得到相关胶束化参数, 列于表 2.

图 6 给出 PADB/LAS 混合胶束中 PADB 主链的 ADB 结构单元摩尔分数  $x_{1m}$  和分子间相互作用参数绝对值  $|\beta_m|$ , 与混合体系中 PADB 主链的 ADB 结构单元摩尔分数  $x_1$  的变化曲线. 我们在前期工作中报道了单体 ADB 与 LAS 混合胶束化参数<sup>[22]</sup>, 为便于比较, 将其示于图 6 中虚线部分, 图中 ADB/

表 2 不同摩尔分数时 PADB/LAS 混合体系的胶束化参数

Table 2 Micellization parameters of PADB/LAS mixed solution at different mole fractions

$x_1$	$x_{1m}$	$f_{1m}$	$\beta_m$
0.09	0.15	0.06	-3.94
0.28	0.25	0.10	-4.14
0.47	0.33	0.12	-4.64
0.68	0.39	0.19	-4.47
0.89	0.49	0.53	-2.41

$x_1$  is the mole fraction of the monomer DAB unit of PDAB chains in the mixed surfactants.  $x_{1m}$  is the mole fraction of the monomer DAB unit of PDAB chains in the mixed micelles;  $f_{1m}$  is the activity coefficient of the monomer DAB unit of PDAB in the mixed micelles.  $\beta_m$  is the interaction parameter value for micellization in the mixed system, condition: 298 K,  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl solution

LAS 混合体系  $x_1$ 、 $x_{1m}$  的下标“1”则表示单体 ADB.

由表 2 可知, 混合胶束中  $\beta_m$  在 -2.4 ~ -4.7 之间, 且  $f_{1m} < 1$ , 表明 PADB/LAS 分子间有强相互吸引作用<sup>[18,20,21]</sup>. 如图 6 所示, PADB/LAS 混合胶束中  $|\beta_m|$  值随  $x_1$  的增加先逐步上升, 而后下降. 当  $x_1$  为 0.47 时,  $|\beta_m|$  达到最大, 表明此时 PADB/LAS 分子间相互作用最强. 而随混合体系  $x_1$  增大, 混合胶束中聚合物 PADB 的 ADB 结构单元摩尔分数  $x_{1m}$  则几乎呈线性增加. 这是因为, 在过量无机电解质作用下, LAS 分子间的电性斥力影响较小<sup>[18]</sup>, 聚合物中 ADB 结构单元与 LAS 分子间相互作用主要为较弱的疏水效应及偶极力, 因此混合体系  $x_1$  直接影响了混合胶束的组成.

令人感兴趣的是, 与单体 ADB/LAS 混合体系

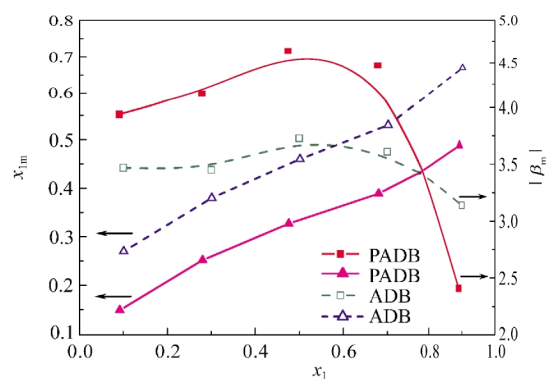


图 6 PADB/LAS 及 ADB/LAS 混合体系  $x_{1m}-x_1$  及  $|\beta_m|-x_1$  曲线

Fig.6 Variation of  $x_{1m}$  and  $|\beta_m|$  with  $x_1$  in PADB/LAS mixed aqueous solution (solid line) or in monomer ADB/LAS mixed aqueous solution (dotted line, data from the previous work<sup>[22]</sup>)

condition: 298 K,  $0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  NaCl solution

相比(图 6), 在  $x_1 < 0.8$  时, PADB/LAS 混合胶束中  $|\beta_m|$  值明显较高, 表明混合体系 LAS 含量较高时, PADB 与 LAS 分子间相互作用要强于单体 ADB/LAS 混合体系<sup>[18,20,21]</sup>. 这可以解释为, 水溶液中 PADB 相对分子质量较高, 分子链长, 可形成大量分子内缔合而产生疏水微区; LAS 分子与 PADB 产生相互作用时, 其疏水链会进入 PADB 分子疏水微区内核, 亲水基朝外, 从而形成更稳定的分子间疏水缔合聚集体, 使 PADB 分子长链伸展, 增强了二者分子间的相互作用; 而 LAS 含量较低时, 其疏水缔合作用不足以抵消聚合物长链的分子内缔合作用, 从而导致 PADB/LAS 的相互作用反而弱于单体 ADB/LAS. PADB/LAS 混合胶束中  $x_{lm}$  值远低于单体 ADB/LAS 混合体系, 这仍然是由 PADB 聚合物长链的分子内缔合作用所致, 它削弱了其疏水支链参与分子间缔合以及形成混合胶束的能力. 此外, 由图 6 亦可见, 尽管二者混合体系的胶束化参数有较大的差别, 但总体上,  $|\beta_m|$  及  $x_{lm}$  随  $x_1$  的变化趋势基本一致, 表明长链分子的形成对于单体(或单元结构)ADB 与 LAS 分子间相互作用的程度有较大影响, 而对二者分子间的作用趋势影响较小.

### 3 结论

(1) 聚硼酸酯 PADB 是一类表面活性优异的高分子聚合物. 随相对分子质量增加, PADB 溶液的表面活性下降.

(2) 加入 PADB 有利于提高 LAS 水溶液的表面活性. PADB 加入量越大, 相对分子质量越低, LAS 溶液的表面活性越强. 加入 PADB 后, LAS 溶液表面张力-浓度曲线出现两处转变点, 即  $c_1$ 、 $c_2$  点, 但  $c_1$  和  $c_2$  皆小于纯 LAS 溶液的  $cmc_{LAS}$ , 即  $c_1 < c_2 < cmc_{LAS}$ .

(3) PADB/LAS 混合体系存在明显的协同增效作用. 相比于单体 ADB/LAS 混合体系, 当 PADB/LAS 混合体系中 PADB 的 ADB 结构单元摩尔分数  $x_1 < 0.8$  时, PADB/LAS 分子间相互作用参数  $|\beta_m|$  值较大, 相互作用更强.

(4) PADB/LAS 混合胶束中 PADB 的 ADB 结构单元的摩尔分数  $x_{lm}$  随  $x_1$  的增大而呈线性提高, 但其值低于单体 ADB/LAS 混合体系.

### References

- Huang, J. H.; Zhu, C. Y.; Luo, M. B. *Acta Phys. -Chin. Sin.*, **2004**, **20**: 690 [黄建花, 朱超英, 罗孟波. 物理化学学报, **2004**, **20**: 690]
- Deo, P.; Somasundaran, P. *Langmuir*, **2005**, **21**: 3950
- Nizri, G.; Lagerge, S.; Kamyshny, A.; Major, D. T.; Magdassi, S. *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, **320**: 74
- Goddard, E. D. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, **256**: 228
- Mészáros, R.; Varga, I.; Gilányi, T. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**: 13538
- Barany, S. *Macromol. Symp.*, **2001**, **166**: 71
- Gil, G. O.; Łosik, M.; Schlaad, H.; Drechsler, M.; Hellweg, T. *Langmuir*, **2008**, **24**: 12823
- Azum, N.; Naqvi, A. Z.; Akram, M.; Din, K. *J. Chem. Eng. Data*, **2009**, **54**: 1518
- Vongsetskul, T.; Taylor, D. J. F.; Zhang, J.; Li, P. X.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *Langmuir*, **2009**, **25**: 4027
- Relógio, P.; Martinho, J. M. G.; Farinha, J. P. S. *Macromolecules*, **2005**, **38**: 10799
- Kelarakis, A.; Chaibundit, C.; Krysmann, M. J.; Havredaki, V.; Viras, K.; Hamley, I. W. *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, **330**: 67
- Penfold, J.; Tucker, I.; Thomas, R. K.; Taylor, D. J. F.; Zhang, J.; Bell, C. *Langmuir*, **2006**, **22**: 8840
- Romani, A. P.; Gehlen, M. H.; Itri, R. *Langmuir*, **2005**, **21**: 127
- Desai, P. R.; Jain, N. J.; Bahadur, P. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2002**, **197**: 19
- Patel, K.; Bahadur, P.; Guo, C.; Ma, J. H.; Liu, H. Z.; Yamashita, Y.; Khanal, A.; Nakashima, K. *European Polymer Journal*, **2007**, **43**: 1699
- Wang, H. Y.; Li, B. D.; Lin, W. N.; Lü, C. X. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, **2007**, **24**: 340 [王海鹰, 李斌栋, 林卫娜, 吕春绪. 应用化学, **2007**, **24**: 340]
- Wang, H. Y.; Li, B. D.; Lin, W. N.; Lü, C. X. *China Surfactant Detergent and Cosmetics*, **2006**, **36**: 341 [王海鹰, 李斌栋, 林卫娜, 吕春绪. 日用化学工业, **2006**, **36**: 341]
- Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. *Principles of surfactant action*. Beijing: China Light Industry Press, 2003: 123, 416-433 [赵国玺, 朱玮瑶. 表面活性剂作用原理. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 123, 416-433]
- Zhao, G. X.; Xiao, J. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1995**, **11**: 785 [赵国玺, 肖进新. 物理化学学报, **1995**, **11**: 785]
- Sanz, M. A.; Granizo, N.; Gradzielski, M.; Rodrigo, M. M.; Valiente, M. *Colloid Polym. Sci.*, **2005**, **283**: 646
- Lundberg, D.; Stjern Dahl, M.; Holmberg, K. *Langmuir*, **2005**, **21**: 8658
- Wang, H. Y.; Li, B. D.; Hu, A. J.; Lü, C. X. *Acta Phys. -Chin. Sin.*, **2007**, **23**: 253 [王海鹰, 李斌栋, 户安军, 吕春绪. 物理化学学报, **2007**, **23**: 253]