

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

可聚硼酸酯表面活性剂的表面化学性质及与 LAS 相互作用

王海鹰 李斌栋 户安军 吕春绪*

(南京理工大学化工学院, 南京 210094)

摘要: 用表面张力法研究了可聚合硼酸酯表面活性剂(BES)水溶液不同温度下(288–313 K)的表面活性和热力学函数变化;考察了 BES 与十二烷基苯磺酸钠(LAS)在 0.5 mol·L⁻¹ NaCl 溶液中的相互作用. 结果表明, 298 K 时, BES 临界胶束浓度 cmc 达到 0.066 mmol·L⁻¹, γ_{cmc} 为 29.2 mN·m⁻¹; 在所考察的温度范围内 BES 胶束形成自由能(ΔG_m^0)在 -22.4 – -25.8 kJ·mol⁻¹ 之间, 胶束形成是熵驱动过程. BES/LAS 混合体系为具有较大负偏差的非理想体系, BES/LAS 分子间平均相互作用参数 $\bar{\beta}_m = -3.48$; 当溶液体相中 BES 摩尔分数 $\alpha_{\text{BES}} = 0.5$ 时, 混合胶束中 BES 摩尔分数 X_m 为 0.46, $|\beta_m|$ 达到最大, 而且此时混合溶液 cmc 为 0.017 mmol·L⁻¹, 达到最低, γ_{cmc} 为 27.8 mN·m⁻¹.

关键词: 可聚合表面活性剂; 硼酸酯; 临界胶束浓度; 分子相互作用参数

中图分类号: O648

Surface Activity of a Novel Borate Ester Surfmer and Its Interaction with LAS in Aqueous Solutions

WANG Hai-Ying LI Bin-Dong HU An-Jun LÜ Chun-Xu*

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, P. R. China)

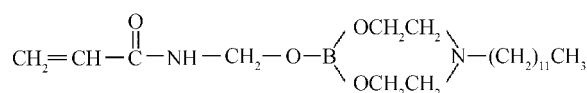
Abstract: Using surface tension method, the changes of surface activity and thermodynamic properties of a novel borate surfactant surfmer (BES) in aqueous solution were studied at different temperatures (288–313 K). The interaction of BES with sodium dodecylbenzene sulfonate (LAS) in 0.5 mol·L⁻¹ aqueous NaCl solutions was also measured. The results showed that the critical micelle concentration (cmc) of BES at 298 K was 0.066 mmol·L⁻¹, and γ_{cmc} was 29.2 mN·m⁻¹. The micellization free energy (ΔG_m^0) was in the range of -22.4 – -25.8 kJ·mol⁻¹ at the experimental temperatures, and the process of micellization of BES was mainly driven by the entropy. The mixed BES/LAS solution was a non-ideal system with negative deviation, and the average molecular interaction parameter $\bar{\beta}_m$ was -3.48. When the molar fraction α_{BES} of BES in bulk solution was 0.5, its molar fraction X_m in mixed micelles was 0.46, $|\beta_m|$ could reach the maximum, cmc of the mixed solution reached the minimum 0.017 mmol·L⁻¹, and γ_{cmc} was 27.8 mN·m⁻¹.

Key Words: Surfmer; Borate ester; Critical micelle concentration(cmc); Molecular interaction parameter

可聚合表面活性剂(polymerizable surfactant, 又称 surfmer)可广泛应用于无皂乳液聚合, 功能磁性高分子微球制备, 纳米级软模板、微反应器构建, 功能纳米材料制备, 生物膜模拟及高性能驱油聚合物制备等^[1-5], 已成为表面活性剂、生物、纳米材料等不同领域的研究热点. 硼酸酯表面活性剂属特种表面活性剂, 表面活性强, 具有优异分散性、乳化性, 以及抗静电、抗磨润滑、阻燃和催化等特性, 并且该类表面活性剂无毒无公害、易于生物降解, 是一类环境

友好的绿色化学品^[6,7]. 因此设计合成可聚合硼酸酯表面活性剂并对其表面化学性质进行系统研究有重要意义.

我们合成了一种新型非离子可聚合硼酸酯表面活性剂(BES)^[8], 其结构如下.



本文用表面张力法系统地研究 BES 单组分在

Received: July 3, 2006; Revised: September 15, 2006.

*Corresponding author. Email: haiyw25@163.com; Tel: +8625-83017826.

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

不同温度下的表面化学性质及胶束热力学函数;考察了 BES 与十二烷基苯磺酸钠(LAS)的相互作用,如混合溶液协同增效作用、混合胶束的组成和分子间相互作用参数. LAS 是目前工业应用最广泛的阴离子表面活性剂^[9],因此研究 BES 与 LAS 的混合效应具有着潜在的应用价值.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

NaCl(AR, 上海国药集团), 在 500 °C 下灼烧 5 h; 二次重蒸水(表面张力为 71.7 mN·m⁻¹, 298 K); BES, 实验室自制(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; JYW-200A 自动界面张力仪(河北承德), 精度 ± 0.1 mN·m⁻¹. 重复测定 3 次, 取平均值, 然后由仪器标明的公式校正.

1.2 表面张力的测定

配制一系列不同浓度 BES 标准溶液, 在不同设定条件下, 用吊环法测定其表面张力, 然后由所得表面张力-浓度曲线求得临界胶束浓度 cmc 和 γ_{cmc} .

2 结果与讨论

2.1 BES 单一体系表面化学性质

由 Gibbs 吸附公式, 表面活性剂溶液表面饱和吸附量 Γ_m 可由下式计算^[10],

$$\Gamma_m = -(1/(2.303RT))(\partial\gamma/\partial\lg c)_T \quad (1)$$

饱和吸附层中表面活性剂分子所占的平均面积为,

$$A_m = 1/(N_A \Gamma_m) \quad (2)$$

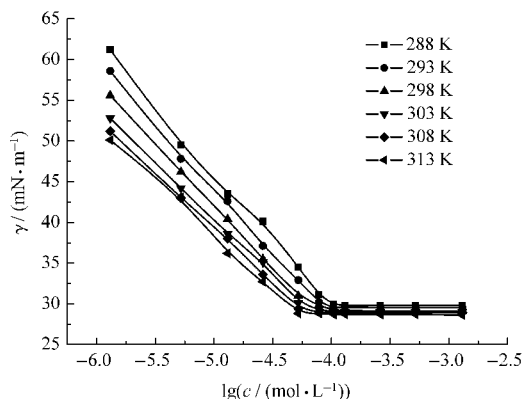


图 1 不同温度下 BES 的 γ - $\lg c$ 曲线

Fig.1 Curves of the surface tension vs $\lg c$ of BES in aqueous solutions at different temperatures

其中, R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度, N_A 为 Avogadro 常数; $\partial\gamma/\partial\lg c$ 为表面张力与表面活性剂摩尔浓度对数的等温曲线斜率.

图 1 为 BES 在不同温度下的 $\partial\gamma/\partial\lg c$ 曲线. 由式(1)、式(2) 可得临界胶束浓度 cmc 及其表面张力 γ_{cmc} 、饱和吸附量 Γ_m 及溶液饱和吸附层中 BES 分子所占有的平均面积 A_m , 列于表 1.

由表 1 可见, 随温度的升高, BES 的临界胶束浓度 cmc 及其表面张力 γ_{cmc} 、表面饱和吸附量 Γ_m 均下降. 温度对 BES 表面活性的影响较为复杂. 溶液温度升高时, 分子热运动增强, BES 亲水基的水合作用削弱, 有利于克服水分子的吸引, 形成胶束, 降低其 cmc、 γ_{cmc} 及表面饱和吸附量 Γ_m . 温度升高亦会引起 BES 分子疏水基周围水结构破坏, 阻碍胶束的形成. 但温度较低时, 亲水基的水合作用影响一般占主导地位^[9], 从而表现为 BES 临界胶束浓度 cmc 及其表面张力 γ_{cmc} 在 288–298 K 时下降幅度比 303–313 K 时大, 这说明较低温度下有利于 BES 表面活性的提高. 但总体上, 温度对 γ_{cmc} 影响较小, 在 288–303 K 范围内仅下降 0.8 mN·m⁻¹.

由相分离模型和质量作用模型, 均可得到非离子表面活性剂胶束形成热力学函数计算公式^[9],

$$\Delta H_m^0 = -RT^2 \left(\frac{\partial \ln \text{cmc}}{\partial T} \right)_p \quad (3)$$

$$\Delta S_m^0 = -RT \left(\frac{\partial \ln \text{cmc}}{\partial T} \right)_p - R \ln \text{cmc} \quad (4)$$

$$\Delta G_m^0 = \Delta H_m^0 - T \Delta S_m^0 \quad (5)$$

结合图 1 实验结果, 由式(3)–(5)计算相关热力学函数, 见表 2. 在 288–313 K 范围内, 标准自由焓 $\Delta H_m^0 > 0$, 表明胶束形成过程为吸热过程, 所以升高温度对胶束形成有利. 标准自由熵 $\Delta S_m^0 > 0$, 表明 BES 分子形成胶束过程中溶液无序程度增加, 这是因为表面活性剂分子溶于水后, 周围水分子会形成冰山(iceberg)结构, 而胶束形成打破这种有序结构, 从而熵增加.

表 1 不同温度下 BES 溶液表面化学性质

Table 1 Surface chemical properties of BES aqueous solution at different temperatures

T K	cmc mmol·L ⁻¹	γ_{cmc} mN·m ⁻¹	Γ_m μmol·m ⁻²	A_m nm ²
288	0.087	29.7	2.97	0.56
293	0.076	29.5	2.79	0.58
298	0.066	29.2	2.66	0.61
303	0.058	29.2	2.52	0.66
308	0.053	29.0	2.35	0.71
313	0.050	28.9	2.18	0.77

表 2 不同温度下 BES 溶液胶束形成热力学函数

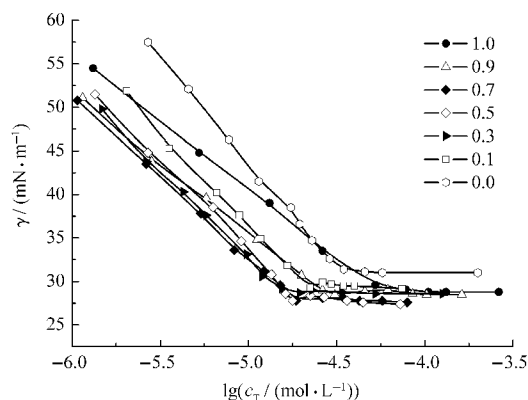
Table 2 Thermodynamic parameters of micellization of BES aqueous solution at different temperatures

T K	ΔG_m^0 kJ·mol ⁻¹	ΔH_m^0 kJ·mol ⁻¹	ΔS_m^0 kJ·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	$T\Delta S_m^0$ kJ·mol ⁻¹
288	-22.4	15.6	0.132	38.0
293	-23.1	16.1	0.134	39.2
298	-23.8	16.7	0.136	40.5
303	-24.6	17.3	0.138	41.9
308	-25.2	17.8	0.140	43.0
313	-25.8	18.4	0.141	44.2

尤其温度升高时,分子热运动增强,会进一步破坏这种有序结构,表现为 ΔS_m^0 随温度升高而增大。尽管温度升高, ΔH_m^0 增大,但其增长速度要小于 $T\Delta S_m^0$,而且绝对值也小得多,胶束形成仍主要是熵驱动过程。在本实验考察条件下,BES胶束形成标准自由能 ΔG_m^0 皆为负值,而且温度升高其值愈负。

为进一步考察 BES 的表面活性,将具有相同疏水链长、不同类型的几种常规工业表面活性剂的临界胶束浓度 cmc、 γ_{cmc} 及 pC_{20} 值列于表 3。其中 $pC_{20} = -\lg c_{20}$, c_{20} 为降低溶液表面张力 20 mN·m⁻¹ 时表面活性剂浓度,反映了表面张力降低的效率,其值越大效率越高^[9]。 γ_{cmc} 值越小,则其降低表面张力的能力越强。298 K 时,非离子型表面活性剂 BES 的 pC_{20} 为 5.65, γ_{cmc} 可达 29.2 mN·m⁻¹,其降低表面张力的效率及能力远高于离子型表面活性剂十二烷基硫酸钠和十二烷基三甲基溴化铵,而与常规非离子表面活性剂十二烷基聚氧乙烯醚相近。BES 有较强的表面活性,尤其它是一类特种含硼表面活性剂,且具有可聚合性,有潜在的研究及应用价值。

2.2 BES/LAS 混合体系相互的作用

图 2 BES/LAS 混合体系的 γ - $\lg c_T$ 曲线Fig.2 Curves of the surface tension vs $\lg c_T$ of BES/LAS mixed aqueous system (0.5 mol·L⁻¹ NaCl) at different α_{BES} and 298 K表 3 不同类型表面活性剂的 cmc 及 γ_{cmc} (298 K)Table 3 cmc and γ_{cmc} of different surfactants, 298 K

Surfactants	cmc		pC_{20}	Ref.
	mmol·L ⁻¹	mN·m ⁻¹		
BES	0.066	29.2	5.65	this paper
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	8.1	39.5	2.39	[9]
C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Br	16	38.9	2.15	[11]
C ₁₂ H ₂₅ (OC ₂ H ₄) ₄ OH	0.064	28.9	5.35	[12]
C ₁₂ H ₂₅ (OC ₂ H ₄) ₇ OH	0.082	33.7	5.28	[12]

298 K 下,测定了 BES 与阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠 LAS,不同 BES 摩尔分数 α_{BES} 混合体系(0.5 mol·L⁻¹ NaCl 溶液)的表面张力与表面活性剂总浓度 c_T 等温线,示于图 2。并计算得到各混合溶液体系的临界胶束浓度 cmc 及其表面张力 γ_{cmc} ,和表面饱和和吸附量 Γ_m ,列于表 4。其中, $\alpha_{BES} = n_{BES} / (n_{BES} + n_{LAS})$,下同; Γ_m 由式(1)计算而得。

表 4 表明,BES/LAS 混合体系有明显的协同增效作用。在本实验考察条件下,不同配比的 BES/LAS 混合体系 cmc 及 γ_{cmc} 皆低于纯组分,其中当 $\alpha_{BES} = 0.5$ 时,cmc 达到最低,分别为纯组分 BES 和 LAS 的 1/3 和 1/2, γ_{cmc} 也降低到 27.8 mN·m⁻¹。当 LAS 加入到 BES 溶液中时,由于两种表面活性剂分子碳氢链的疏水效应,混合体系分子间产生明显的相互作用,使表面活性增强,临界胶束浓度 cmc 及其 γ_{cmc} 降低。当 BES 与 LAS 以摩尔比 1:1 混合时,表面活性最强,可以推测此时二者相互作用程度最大。

由于硼原子的缺电子性,BES 中硼原子可与氮原子形成分子内 B←N 配位键,从而形成稳固的环状空间结构,使 BES 亲水基体积较大。而在过量无机电解质溶液中,大量反离子与 LAS 离子结合,极大地削弱了 LAS 分子间的电性斥力,使 BES 饱和

表 4 BES/LAS 混合体系的表面化学性质

Table 4 Surface chemical properties of BES/LAS mixed aqueous solution (0.5 mol·L⁻¹ NaCl) at different molar ratios

α_{BES}	cmc		Γ_m μmol·m ⁻²
	mmol·L ⁻¹	mN·m ⁻¹	
1.0	0.056	28.8	2.75
0.9	0.029	28.6	2.84
0.7	0.019	27.8	3.29
0.5	0.017	27.8	3.55
0.3	0.019	28.7	3.51
0.1	0.022	29.3	3.79
0.0	0.035	31.0	4.27

$T=298$ K; $\alpha_{BES} = n_{BES} / (n_{BES} + n_{LAS})$

吸附量反而低于含相同疏水链长的离子型表面活性剂 LAS. 导致 BES 分子极性基体积对 BES/LAS 混合体系表面吸附量的影响占主导地位, 从而随 BES 含量的增加, 混合体系表面饱和吸附量 Γ_m 呈下降趋势.

此外, 结合表 1 和表 4 可以看出, 过量无机电解质的存在, 有利于 BES 表面活性的提高, 但影响不大, 表现为 BES 单组分临界胶束浓度 cmc 及其 γ_{cmc} 略有降低. 这是非离子型表面活性剂的特性. 可归因于电解质对碳氢链的“盐析”作用, 以及电解质的水化作用使自由水减少, 表面活性剂活度升高^[9].

若混合溶液为理想混合体系, 含有过量无机电解质时, 对于二元体系, 有^[10],

$$\frac{1}{\text{cmc}_m} = \frac{\alpha_1}{\text{cmc}_{1m}} + \frac{1-\alpha_1}{\text{cmc}_{2m}} \quad (6)$$

其中, cmc_m 为混合体系的临界胶束浓度; cmc_{1m} , cmc_{2m} 分别为纯组分 1 和纯组分 2 的临界胶束浓度; α_1 为组分 1 在溶液体相中的摩尔分数. 其中, 组分 1 和 2 分别代表 BES 和 LAS, 下同. 由式(6)结合已知的 BES、LAS 纯组分 cmc 值, 分别计算得不同配比下的 BES/LAS 理想混合溶液 cmc 值.

图 3 示出 BES/LAS 混合体系(0.5 mol·L⁻¹ NaCl 溶液)lgcmc- α_{BES} 关系. 虚线所示为理想混合溶液的计算曲线, 处于实验点之上, 二者有较大的偏差, 表明 BES/LAS 混合体系为非理想混合体系.

在过量无机电解质存在下, 由正规溶液理论, 对于二元混合表面活性剂体系^[10,11,13]有,

$$\ln f_{1m} = \beta_m(1-X_{1m})^2 \quad (7)$$

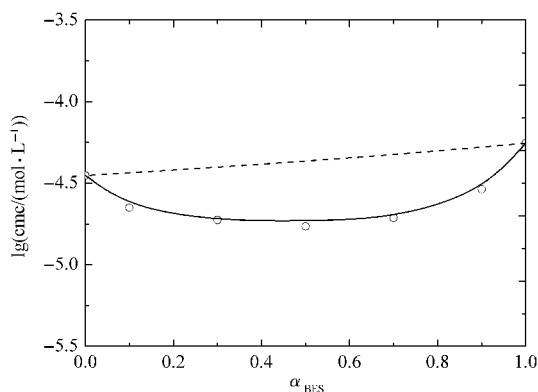


图 3 BES/LAS 混合体系的 lgcmc- α_{BES} 曲线

Fig.3 Variation of the lgcmc with the change of molar ratios of BES in BES/LAS mixed aqueous system (0.5 mol·L⁻¹ NaCl), 298 K

ideal curve(---), experiment data(○), calculated curve(—)

$$\beta_m = \ln\left(\frac{\alpha_1 \text{cmc}_m}{X_{1m} \text{cmc}_{1m}}\right) \frac{1}{(1-X_{1m})^2} \quad (8)$$

$$= \ln\left(\frac{(1-\alpha_1) \text{cmc}_m}{(1-X_{1m}) \text{cmc}_{2m}}\right) \frac{1}{X_{1m}^2} \quad (9)$$

其中, f_{1m} 、 X_{1m} 分别为组分 1 在混合胶束中的活度系数和摩尔分数; β_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.

联立式 (7)–(9), 由迭代法计算得到的结果列于表 5. 可知, BES/LAS 混合体系的 $\beta_m < 0$, $f_{1m} < 1$, 表明二组分分子间有较强的相互作用^[9,10]. BES/LAS 混合体系的 β_m 在 -3.0 – -3.8 之间, 取其平均值为 $\bar{\beta}_m = -3.48$. 结合已知的 BES、LAS 纯组分 cmc 值, 由式(8)可得不同配比的混合溶液 cmc 计算值, 与 α_{BES} 作图, 如图 3 中实线所示. 可见计算值可较好地与实验值相符.

图 4 给出 BES/LAS 混合体系中, 混合胶束 BES 摩尔分数 X_{1m} 和分子间相互作用参数绝对值 $|\beta_m|$ 与溶液体相中 BES 摩尔分数 α_{BES} 的变化曲线.

由图 4 可以看出, 首先, 随 α_{BES} 的减小, 混合胶束中 BES 摩尔分数 X_{1m} 直线下降. 而在一定配比浓度下的正负离子表面活性剂混合体系中, 由于存在较强的电性相互作用, 有保持电中性的趋势, 两组分表面吸附层或混合胶束中摩尔组成趋近于 1:1^[11,13]. 本实验中, 在过量无机电解质作用下, LAS 分子的电性斥力影响较小, BES 与 LAS 分子间相互作用主要为相对较弱的碳氢链疏水效应及偶极力, 因而溶液体相中 α_{BES} 直接影响了混合胶束的组成; 其次, $|\beta_m|$ 值随 α_{BES} 的增加先逐步上升, 而后迅速下降. 当 α_{BES} 为 0.5 时, $|\beta_m|$ 达到最大, 此时混合胶束 BES 摩尔分数 X_{1m} 为 0.46, 表明当溶液体相中 BES 与 LAS 摩尔配比为 1:1 时, 形成的混合胶束组成接近 1:1, 二者分子间相互作用最大. 这验证了前述的 $\alpha_{\text{BES}}=0.5$ 时 BES/LAS 混合体系二者相互作用最强的推测(见表 4). 再者, 混合体系中含有少量 BES 或 LAS 时,

表 5 BES/LAS 混合体系的胶束化参数

Table 5 Micellization parameters of BES/LAS mixed aqueous solution at different molar ratios

α_{BES}	X_{1m}	f_{1m}	β_m
0.9	0.67	0.70	-3.14
0.7	0.53	0.45	-3.61
0.5	0.46	0.34	-3.73
0.3	0.38	0.27	-3.45
0.1	0.27	0.15	-3.47

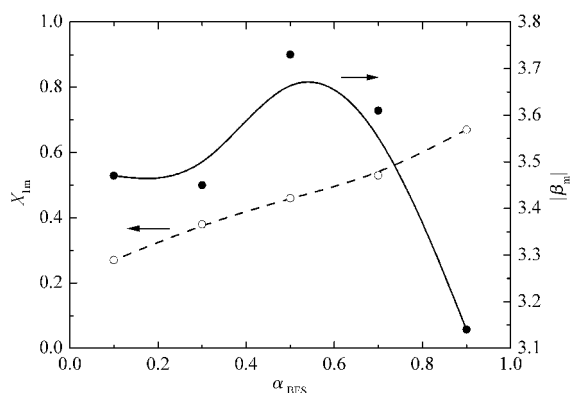


图4 BES/LAS 混合体系 $\alpha_{\text{BES}}-X_m$ 及 $\alpha_{\text{BES}}-|\beta_m|$ 曲线
Fig.4 Variation of X_m and $|\beta_m|$ with molar ratios of BES in BES/LAS mixed aqueous solution ($0.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$)

即有较明显的协同增效作用,尤其是前者增效作用更强,如 $\alpha_{\text{BES}}=0.1$ 时, $|\beta_m|$ 为 3.47, 而 $\alpha_{\text{BES}}=0.9$ 时, $|\beta_m|$ 则为 3.14. 表明,在 LAS 溶液中添加少量 BES 产生的协同增效作用要强于在 BES 溶液中加入少量 LAS 的情况,这显然更有利于 BES 的工业应用。

3 结 论

(1) 可聚合硼酸酯表面活性剂 BES 具有较强的表面活性; 温度升高有利于 BES 表面活性的提高, 而低温下提高更快。

(2) BES 胶束形成吸热, 主要为熵驱动过程. 胶束形成自由能随温度升高, 其值更负。

(3) BES/LAS 混合体系为具有较大负偏差的非理想体系. 采用正规溶液理论计算混合体系的临界胶束浓度 cmc, 可与实验值较好地相符。

(4) BES/LAS 有明显的协同增效作用. 分子间平均相互作用参数 $\bar{\beta}_m = -3.48$. 当溶液体相中 BES 与

LAS 摩尔配比为 1:1 时, 形成的混合胶束组成接近 1:1, $|\beta_m|$ 达到最大, 表面活性也最强。

References

- Jin, L. Q.; Liu, Z. L.; Xu, Q. H.; Li, Y. C. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2006**, **99**(3): 1111
- Hirai, T.; Watanabe, T.; Komasaawa, I. *J. Phys. Chem. B*, **2000**, **104**: 8962
- Deen, R. G.; Gan, L. H.; Gan, Y. Y. *Polymer*, **2004**, **45**: 5483
- Paul, G. K.; Indi, S. S.; Ramakrishnan, S. *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, **2004**, **42**: 5271
- Yu, Y. M.; Wang, Z. H.; Gao, B. J.; Wang, R. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(4): 496 [于亚明, 王中华, 高保娇, 王蕊欣. 物理化学学报, **2006**, **22**(4): 496]
- Wei, S. H.; Huang, D. Y. *Fine Chem.*, **2002**, **19**(9): 503 [魏少华, 黄德音. 精细化工, **2002**, **19**(9): 503]
- Gao, J. G.; Liu, Y. F.; Wang, F. L. *European Polymer Journal*, **2001**, **37**: 207
- Wang, H. Y.; Li, B. D.; Lin, W. N.; Lü, C. X. *China Surfactant Detergent and Cosmetics*(Accepted) [王海鹰, 李斌栋, 林卫娜, 吕春绪. 日用化学工业(已接受)]
- Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. Principles of surfactant action. Beijing: China Light Industry Press, 2003: 29, 119, 250-355 [赵国玺, 朱步瑶. 表面活性剂作用原理. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 29, 119, 250-355]
- Sanz, M. A.; Granizo, N.; Gradzielski, M.; Rodrigo, M. M.; Valiente, M. *Colloid Polym. Sci.*, **2005**, **283**: 646
- Zhao, G. X.; Xiao, J. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1995**, **11**(9): 785 [赵国玺, 肖进新. 物理化学学报, **1995**, **11**(9): 785]
- Rosen, M. J.; Cohen, A. W.; Dahanayake, M.; Hua, X. Y. *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86**: 541.
- Xu, H. J.; Wang, Z. C.; Liu, X. Y.; Lü, C. X. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22**(4): 414 [许虎君, 王中才, 刘晓亚, 吕春绪. 物理化学学报, **2006**, **22**(4): 414]