

## 高分子表面活性剂在固/液界面上的吸附形态\*

曹 亚 李惠林

(成都科技大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

**摘要** 采用紫外光谱、XPS 研究了羧甲基纤维素型高分子表面活性剂在硅胶/水界面上的吸附形态, 结果表明随着高分子表面活性剂溶液浓度增大, 分子在硅胶表面的吸附由单层逐渐变为多层, 生成半胶束结构。

**关键词:** 高分子表面活性剂, 羧甲基纤维素, 吸附形态, 固/液界面

**学科代码:** 030504

表面活性剂分子在液/气、液/液、液/固界面上的吸附状态和分子取向, 在诸如润湿、乳化、分散等应用领域起着决定性的作用, 目前对低分子表面活性剂在界面上的吸附研究较为深入。与低分子表面活性剂不同, 高分子表面活性剂分子链节较多, 易在界面上形成稳定的膜<sup>[1]</sup>。同时与均聚物的吸附状况也不同, 由于双亲性结构中亲水或疏水作用易导致多层吸附发生, 使吸附量较大。有关聚醚型表面活性剂分子界面取向的研究已有报导<sup>[2, 3]</sup>, 但其分子量较小, 分子结构亦不复杂。对于大分子量的高分子表面活性剂, 由于分子链长, 结构复杂, 对其在界面上的吸附状态少有报导。

我们曾采用吸附等温线、红外差谱等方法研究了超声波辐照合成的以羧甲基纤维素(CMC)为基础的高分子表面活性剂在硅胶/水界面上的吸附机理, 发现共聚物分子与硅胶表面存在氢键键合作用, 多点吸附, 吸附量大, 吸附机理以静电因素为主<sup>[4]</sup>。本文将采用 UV、XPS 方法分析 CMC 型高分子表面活性剂分子在界面上的吸附形态, 进一步研究其在固/液界面上的分子取向和吸附状态。

### 1 实验部分

#### 1.1 高分子表面活性剂的超声合成

采用超声波技术合成羧甲基纤维素(CMC)与表面活性剂十二烷基醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯( $AR_{12}EO_9$ , 9 为氧乙烯链节数)的共聚物。CMC 与  $AR_{12}EO_9$  的混合水溶液在超声波辐照下, 通过 CMC 分子断链产生大分子自由基, 引发表面活性大单体聚合反应, 生成带亲水亲油长支链的嵌段共聚物<sup>[5]</sup>。提纯后的共聚物 CMC- $AR_{12}EO_9$  的样品记为 B9, 通过酸碱滴定法测定羧甲基纤维素的羧酸钠基团计算得到表面活性大单体在共聚物中的重量组成为 10.0%; 共聚物重均分子量由静态激光光散射测定,  $\bar{M}_w = 1.7 \times 10^5$ 。

1998-12-07 收到初稿, 1999-03-22 收到修改稿, 联系人: 李惠林。\* 国家攀登 B 计划资助项目

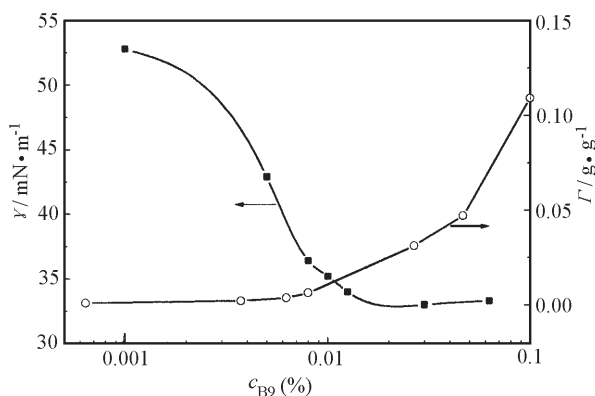


图1 B9水溶液的表面张力与吸附等温线  
Fig. 1 Surface tension and adsorption isotherm of B9

采用英国 KRATOS XSAM 800 型电子能谱仪对吸附有高分子表面活性剂分子的硅胶做 XPS 测试. 激发源  $AlK_{\alpha}$ , 13 kV, 19 mA, 以污染 C 1s 285.0 eV 定标, FAT 分析模式, 测得的 C 1s 谱图按 Gauss 分布在计算机上自动分峰.

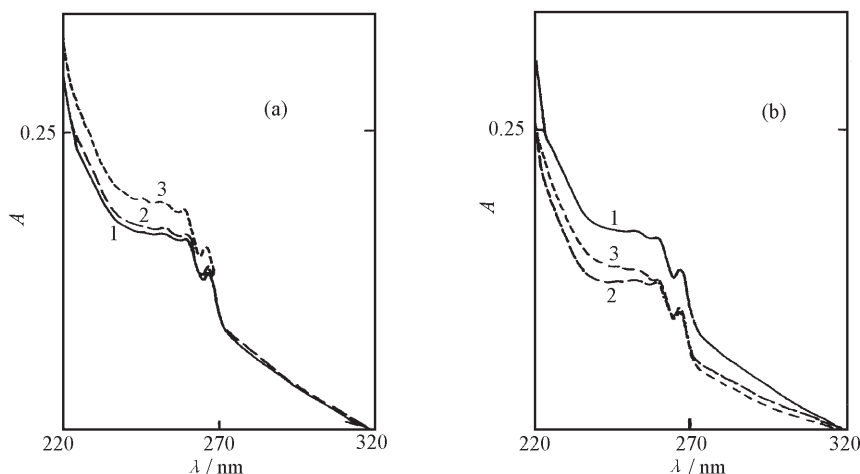


图2 增溶在 B9/硅胶体系甲苯的紫外光谱

Fig. 2 UV spectra of toluene solubilized in B9 / silica gel systems

(a) B9 concentration: 1) 0; 2) 0.005%; 3) 0.01%; ( $\leq$  cmc)

(b) B9 concentration: 1) 0; 2) 0.05%; 3) 0.1%; ( $>$  cmc)

## 2 结果与讨论

图 1 为 CMC-AR<sub>12</sub>EO<sub>9</sub> 共聚物水溶液的表面张力等温线与吸附等温线. 由图可见, 在临界胶束浓度(0.01%)后, B9 的吸附量迅速增大, 并随浓度的进一步变大,  $\Gamma$  值增加的幅度不断加大. 由于吸附量相当大, 吸附已不可能是单层, 文献报导界面上半胶束 (hemi-micelles) 的形成是吸附量出现陡升的原因<sup>[6-8]</sup>.

图 2 为将过量甲苯加入到不同浓度的 B9 水溶液与硅胶的吸附体系中, 吸附平衡后测得溶液的紫外光谱. 由图可见, 与纯水体系的甲苯吸收相比, 在低于临界胶束浓度下 B9 溶液中甲

## 1.2 分析测试

实验中使用的硅胶用氮气 BET 法 (ASAP 2010 比表面与孔径测试仪) 测得比表面积  $203.15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , 平均孔径 5.67 nm, 孔体积  $0.58 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . 使用前硅胶于  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  下干燥 4 h.

采用德国 Kruss-Kiost 数字式表面张力仪测定共聚物溶液在硅胶/水界面上的吸附量<sup>[4]</sup>; 用紫外分光光度计 (Shimadzu, UV-240, Japan) 测定溶有甲苯的高分子表面活性剂水溶液的紫外吸收, 根据甲苯的工作曲线, 由特征峰强计算甲苯的增溶量.

苯吸收峰位基本不变, 峰高略有提高 (图 2(a)), 表明硅胶表面仅吸附了少量分子, 不足以增溶甲苯, 而溶液中少量的高分子表面活性剂对甲苯仍有一定的增溶作用. 在大于临界胶束浓度后, 溶液中甲苯含量反而显著降低 (图 2(b)), 到 B9 浓度达到 0.5%, 甲苯含量又上升. 以上结果表明在高于临界胶束浓度后, 硅胶表面吸附了较多分子, 形成了半胶束结构, 硅胶表面半胶束对甲苯的增溶导致溶液中甲苯量减少; 当 B9 浓度高达 0.5% 后, 尽管吸附量也很大, 但溶液中仍有足够分子形成胶束, 使甲苯在溶液中的增溶量迅速增加.

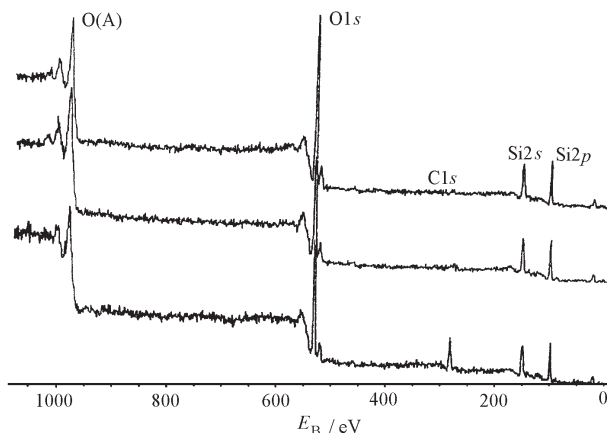


图 3 SiO<sub>2</sub>, B9a 和 B9b 的 XPS 谱 (从上至下)

Fig. 3 XPS spectra of SiO<sub>2</sub>, B9a and B9b (from top to bottom)

B9a: SiO<sub>2</sub> adsorbing 0.01% B9, B9b: SiO<sub>2</sub> adsorbing 0.5% B9

表 1 硅胶及吸附了 0.01%、0.5% B9 溶液硅胶的 XPS 数据

Table 1 XPS data of SiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> adsorbing 0.01% or 0.5% B9

Sample	$E_B / eV$			Atomic concentration (%)			
	Si2p	O1s	C1s	Si2p	O1s	C1s	C / Si
SiO <sub>2</sub>	103.7	533.2	285.0	25.35	71.76	2.89	0.114
B9a(0.01%)	103.7	533.2	285.0	26.72	68.02	5.26	0.197
B9b(0.5%)	103.7	533.2	286.2	19.02	58.29	22.69	1.193

采用 XPS 方法测定了硅胶以及分别在 0.01%、0.5% B9 水溶液中吸附的硅胶样品 (B9a 和 B9b), 得到如图 3 的 C、O、Si 三种元素的电子能谱, 考察了 C 1s、O 1s 和 Si 2p 的结合能谱. 由图看出, SiO<sub>2</sub> 及吸附了共聚物分子的 B9a 和 B9b 样, 其 Si 2p、O 1s 的结合能位移及峰形基本不变, 但在 285 eV 左右出现的 C 1s 峰有明显变化, 纯 SiO<sub>2</sub> 的 XPS 图上基本看不到 C 原子峰; B9a 样由于共聚物浓度低、吸附量较小, 故 C 峰不明显; 而对于 B9b 样, 由于吸附量较大, 出现明显的 C 1s 峰. 表 1 列出了各元素的结合能以及根据峰面积计算的各元素含量.

从表 1 的结合能数据看, B9a 和 B9b 样的 Si 2p、O 1s 与 SiO<sub>2</sub> 相比没有变化, 表明吸附的物质未与硅胶表面形成化学键合, 对化学环境影响不大. 纯 SiO<sub>2</sub> 上有微量的污染 C 存在, 结合能为 285.0 eV; 吸附量大的 B9b 体系, C 1s 的结合能比污染碳原子高 1.2 eV, 表明 C 是与电负性较高的原子键合的, 如 C-O 键等. 从各元素在 SiO<sub>2</sub> 上的浓度数据看, 纯 SiO<sub>2</sub> 上有 2.89% 的 C 原子存在, 这可能是由于硅胶吸附了空气中 CO<sub>2</sub> 造成的. B9a 样虽然吸附量小, 但在 C 含量上仍反映出对共聚物的吸附, C/Si 值有所提高. B9b 样的 C 原子大量增加, 浓度已大于 Si

元素, 比值 C/Si 达到 1.193, O/Si 值为 3.065, 均比纯 SiO<sub>2</sub> 的高得多, 表明含 C、O 元素的共聚物在硅胶表面的富集.

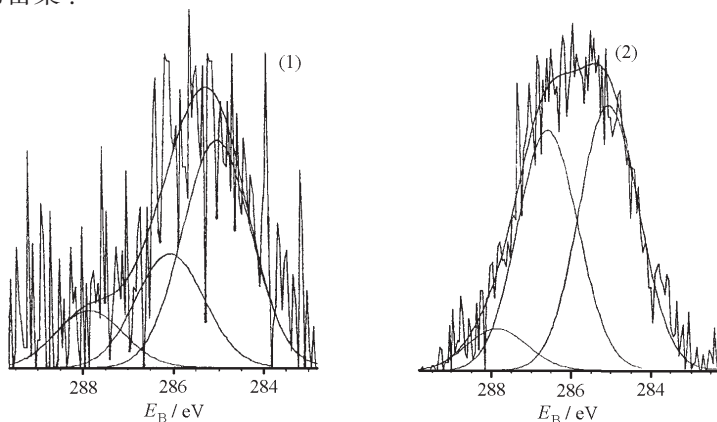


图 4 B9a 与 B9b 体系的 XPS C1s 谱图

Fig. 4 XPS C1s spectra of B9a(1) and B9b(2)

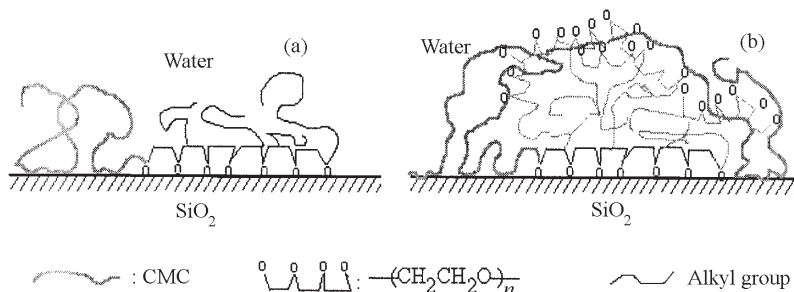


图 5 CMC 型高分子表面活性剂在硅胶表面的吸附形态

Fig. 5 Proposed pattern of polymeric surfactants absorbed on the silica surface

(a) monolayer adsorption; (b) hemi-micelles

表 2 B9a 与 B9b 体系的 XPS 结果 (Gauss 方法)

Table 2 XPS results of system B9a and B9b calculated by Gauss method

		$E_B / eV$	Area (%)
B9a	C - C, C - H	285.0	50.0
	C - O	286.0	25.0
	C = O	287.8	12.4
B9b	C - C, C - H	285.0	47.6
	C - O	286.5	43.2
	C = O	287.8	7.5

B9a 与 B9b 体系的 C1s XPS 谱见图 4, B9a 体系的 C 原子含量小, 谱图上噪音较大. 对其进行 Gauss 拟合分峰, B9a 与 B9b 体系均分为三峰, 结合能由高到低分别为 C = O、C - O 及 C - C, C - H 峰, 其结合能与峰面积列于表 2.

从分峰结果看出, B9a 体系的 C - C 峰面积较大. 这是由于 B9a 体系的吸附量小, 为单层吸附, 与 SiO<sub>2</sub> 作用的主要为 CMC 链段 (羧酸盐) 及 AR<sub>12</sub>EO<sub>9</sub> 的氧乙烯链段, 故吸附的外层为疏水碳链, 在能谱图上表现为较大的峰面积. 对于 B9b 体系, 吸附量大, 在硅胶表面形成了半胶束, 则吸附外层为亲水性胶束外壳, 因此 C - O 成分提高很多.

XPS 研究表明吸附的高分子表面活性剂分子与硅胶表面作用为物理键合, 进一步证实了共聚物低浓度下吸附状态为单层, 而较高浓度下, 形成了半胶束结构.

文献<sup>[4]</sup>研究结果表明 CMC 系列高分子表面活性剂在硅胶表面通过静电和氢键作用吸附, 分子中的 CMC 链段和氧乙烯链段与硅胶表面作用使大分子吸附在固/液界面上. 同时根据本文的 UV、XPS 分析得到如图 5 所示的 CMC 型高分子表面活性剂在硅胶表面的吸附形态, a 图为在低浓度下共聚物分子的单层吸附形态, b 图为大于临界胶束浓度后形成的半胶束形态.

#### 参 考 文 献

- 1 Gu Tiren(顾惕人). *Jinxi Huagong*(精细化工), **1987**, **4**(1): 2
- 2 Li Wailang, Zhang Baoyin, Gu Tiren. *Acta Physico-chimica Sinica*, **1987**, **3**(1): 42; 李外郎, 张宝音, 顾惕人. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1987**, **3**(1): 42
- 3 Zhao Zhenguo, Gu Tiren. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **1989**, **5**(2): 185; 赵振国, 顾惕人. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1989**, **5**(2): 185
- 4 Cao Ya, Li Huilin, Zhang Aimin. *Acta Physico-Chimica Sinica*, **1999**, **15**(10): 952; 曹 亚, 李惠林, 张爱民. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1999**, **15**(10): 952
- 5 Cao Ya, Li Huilin, Xu Xi. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **1997**, **18**(6): 985; 曹 亚, 李惠林, 徐 僖, 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1997**, **18**(6): 985
- 6 Scamehorn J F, Schechter R S, Wade W H. *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, **85**: 463
- 7 Stigter O, Williams R J, Mysels K J. *J. Phys. Chem.*, **1955**, **59**: 330
- 8 Zhu Buyao, Zhao Xiaolin, Gu Tiren. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1988**, **84**(11): 3951

## Studies on Adsorption Conformation of Polymeric Surfactants at Solid/Liquid Interface

Cao Ya Li Huilin

(*Polymer Research Institute of Chengdu University of Science & Technology, The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065*)

**Abstract** A novel series of polymeric surfactants were prepared by ultrasonic copolymerization of carboxy methyl cellulose (CMC) and alkyl poly(ethoxy) acrylate. The adsorption conformation of polymeric surfactants based on CMC at silica gel/water interface was studied by the adsorption isotherms, UV and XPS. The results show that the adsorptive amount goes up steadily with the increasing of copolymer concentration, and the hydrophilic chains, CMC and poly(ethoxy) segments, adsorb to the surface of silica gel. After the critic micellar concentration of polymeric surfactants, the hemi-micelles are formed through the hydrophobic interaction between molecules adsorbed on the solid surface and those in solution.

**Keywords:** Polymer surfactant, Carboxy methyl cellulose, Adsorption conformation, Solid/liquid interface