

相反电荷聚电解质/表面活性剂体系界面行为研究新进展

潘虹¹, 石军¹, 赵康³, 程发^{2*}

(1. 天津农学院基础科学系, 天津 300384; 2. 天津大学理学院化学系, 天津 300072;

3. 天津市奶牛发展中心, 天津 300384)

摘要:介绍了中子反射在相反电荷聚电解质/表面活性剂体系的界面行为研究中的基本原理。在阐述经典的弱相互作用体系的界面吸附行为和表面张力曲线的基础上, 分析了聚合物浓度、电解质、表面活性剂疏水基链长对相反电荷聚电解质/表面活性剂体系表面张力曲线的影响, 并结合中子反射实验结果, 根据相反电荷聚电解质/表面活性剂体系的表面张力曲线是否出现突跃峰, 将其界面吸附行为分为两类并提出了两种类型表面张力曲线对应的理论模型。

关键词:相反电荷聚电解质/表面活性剂; 中子反射; 表面张力

引言

聚合物/表面活性剂的混合体系有着广泛的商业用途^[1], 例如可用作粘度调节剂、稳定剂、沉积辅助剂、纤维调整剂、洗发香波、洗涤剂、起泡剂, 还可用作乳化剂、矿物回收剂, 因此其本体和界面行为引起了广大研究工作者的兴趣。聚合物和表面活性剂的相互作用类型可分为两类^[2]: 弱相互作用和强相互作用体系。前者是指非离子聚合物和离子表面活性剂的相互作用; 而后者指带有相反电荷聚电解质和表面活性剂的相互作用。关于聚合物和表面活性剂相互作用的研究主要集中在本体溶液性质的研究, 而关于界面性质的研究却很少。表面张力作为研究气/液界面属性的主要工具, 对于弱相互作用体系, 其界面行为模型已经确定。然而, 应用表面张力研究强相互作用体系的界面性质时却产生了令人迷惑的结果, 一方面是因为难以确定界面是否达到平衡; 另一方面是因为吉布斯吸附等温方程式并不能应用于确定界面的组成^[3]。但是随着中子反射^[4,5]、X-ray 反射^[6]、椭圆光度法^[7]、薄膜中的楔裂压^[8]、表面流变^[9]和放射性指示剂法等新技术的发展解决了这一难题, 其中中子反射是研究相反电荷聚电解质/表面活性剂界面行为较为有效的一种方法。

20 世纪 80 年代初、中期发展起来的中子镜反射(specular reflection)为研究相反电荷聚电解质/表面活性剂体系的界面行为提供了一种有效的途径, 它作为中子散射技术的一个分支, 主要用来研究物质表面和界面的结构和特征, 并在表面和界面磁性、液晶取向、表面吸附、固液界面、聚合物及膜、低维结构和界面现象等研究领域得到广泛应用^[10]。本文概述了中子反射研究相反电荷聚电解质/表面活性剂体系界面行为的基本原理、界面吸附和表面张力曲线类型及其相应的理论模型, 为更深入地研究相反电荷聚电解质/表面活性剂体系提供了一定的理论基础。

1 中子反射研究聚电解质/聚合物界面行为的基本原理

界面的反射由垂直于界面的折光指数曲线分布决定, 但是由于中子的折光指数通常接近 1, 所以为了便于研究, 经常使用散射长度密度这个术语来研究中子散射, 折光指数和散射长度密度的关系符合公式(1):

收稿: 2013-03-25; 修回: 2013-05-20;

基金项目: 国家自然科学基金基金(21274106);

作者简介: 潘虹, 女, 河北人, 博士, 主要从事智能高分子的研究;

* 通讯联系人, E-mail: panhong79@tju.edu.cn, chengfa@tju.edu.cn.

$$\mu = 1 - \frac{\lambda^2}{\pi} \rho \quad (1)$$

式中, μ 是折光指数, λ 是波长, ρ 是散射长度密度, 定义式如公式(2):

$$\rho = \sum_i b_i n_i \quad (2)$$

式中, b_i 为散射长度, n_i 为第 i 种原子的数密度。

中子被原子核散射, 不同的原子核有不同的散射属性。氢和重氢的散射长度在信号和强度上有很大的不同($b_H = -3.74 \times 10^{-5} \text{ \AA}$ 和 $b_D = +6.67 \times 10^{-5} \text{ \AA}$), 这种不同导致含氢和重氢材料在散射长度的不同。由于含氢的物质有负的散射长度密度, 因此可以向水中加入重水调整其散射长度密度等于空气的散射长度密度(为零), 将重水的摩尔分数为 0.081 的水称之为无反射水。对于含重氢物质的无反射水溶液, 仅当含重氢物质吸附于空气/水界面时才会发生反射, 基于这个原理, 调整同位素的组成可以获得混合体系中某一组分的界面吸附信息。

拟合数据的最简单方法就是假定吸附层为组成均一的单层吸附, 同时使用标准光学矩阵计算反射率^[3]。通常可以模拟出一系列吸附层的厚度和散射长度密度的数据, 但当吸附量的确定大体独立于所选模型时, 结合这两个参数可以计算吸附量, 见公式(3):

$$A = \frac{b}{\rho \tau} \quad (3)$$

式中, A 为每分子吸附物种的截面积, τ 为吸附层的厚度。对于聚合物/表面活性剂这种不止一个物质吸附于界面的体系, 吸附量可以通过如下方法确定: 首先, 测定重氢表面活性剂/质子化聚合物的无反射水溶液和质子表面活性剂/重氢聚合物的无反射水溶液的反射率, 因质子的散射长度可以忽略不计, 故可认为反射率全部来源于吸附于界面的重氢物质, 进而通过测定上述两种溶液, 可以分别确定聚合物和表面活性剂的吸附量。但是, 重氢聚合物不易获得, 其表面吸附量可以通过如下方法间接获得: 首先, 根据公式(3), 通过测量重氢表面活性剂/质子聚合物的无反射水溶液的反射率确定表面活性剂的表面吸附; 然后分别测定重氢表面活性剂/质子聚合物的重水溶液以及质子表面活性剂/质子聚合物的重水溶液的反射率, 可以得到沿着垂直于表面的水的密度曲线, 根据被取代水的曲线可以获得聚合物的密度曲线和吸附量。

2 界面吸附类型

大量研究证明相反电荷聚电解质/表面活性剂的界面吸附行为和弱相互作用体系的界面吸附性能大不相同。电荷密度较高的聚电解质和表面活性剂的相互作用, 主要是聚合物链上的电荷和表面活性剂的离子头基之间的静电吸引作用。作为比较对象, 我们在这里也简单介绍弱相互作用体系的界面吸附行为和表面张力曲线, 同时重点介绍强相互作用体系的界面吸附行为和表面张力曲线。大量研究表明, 相反电荷聚电解质/表面活性剂体系的界面吸附行为和表面张力曲线大致可以分为两种类型。

2.1 弱相互作用体系的界面吸附行为和表面张力曲线

弱相互作用体系的表面张力模型是由 Jones^[11] 和 Lange 确定^[12], 图 1 为弱相互作用体系理想的表面张力随表面活性剂浓度的曲线, 图中有三个关键点 T1、T2、T3, 其中 T1 对应表面张力平台的开始点, 为临界缔结浓度(Critical Aggregation Concentration, CAC), 在此浓度下, 本体溶液中缔结于聚合物链上的表面活性剂开始胶束化; T3 对应着表面张力曲线另一个平台的起始点, 为临界胶束浓度(Critical Micelle Concentration, CMC), 在此浓度下, 自由的表面活性剂胶束开始形成; T2 点对应表面张力曲线第一个平台的结束点, 此浓度下, 聚合物已经被表面活性剂胶束饱和, 如果再向溶液中加入表面活性剂, 表面活性剂将不再缔结于聚合物上, 因此, 在 T3 之前表面张力下降。在 T1 和 T2 之间, 表面张力随着表面活性剂在聚合物链上形成缔结体而基本不变或缓慢下降。

图 1 中, 表面活性剂与聚合物之间的弱相互作用, 因而表面活性剂单体和聚合物共同吸附于界面导致最初表面张力下降。在 T1 点, 聚合物从界面解吸而进入本体溶液中, 从而在溶液中形成聚合物-表

面活性剂胶束复合物。在 T3 之后,自由的表面活性剂胶束在本体溶液中形成。其中,T1 基本上不随聚合物的浓度而变化,而 T2 随着聚合物的浓度增加而变大,因为需要更多的表面活性剂饱和聚合物,T3 一般比表面活性剂单独存在时的 CMC 大。

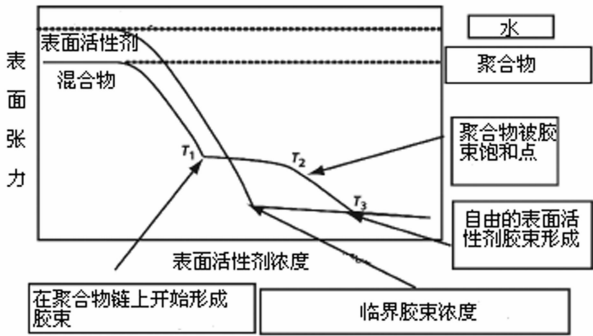


图 1 弱相互作用体系的理想表面张力曲线和表面活性剂单独存在时的表面张力曲线
Figure 1 Ideal surface tension cure of weakly interaction system and surfactant alone

2.2 强相互作用体系的界面吸附行为和表面张力曲线

Penfold 等结合表面张力和中子反射实验发现在强相互作用体系中具有丰富的界面行为。其中比较典型的两个体系分别为 NaPSS/C₁₂ TAB^[3,13,14] 和 PDMDAAC/SDS/0.1MNaCl^[15,16], 下面分别加以介绍。

对于 NaPSS/C₁₂ TAB 体系^[3],图 2 为在固定 NaPSS 的浓度下(分别为 0、20、50、100、140ppm),混合体系溶液表面张力随表面活性剂浓度的变化曲线。从图 2 可以看出曲线大体上和弱相互作用体系的表面张力曲线相似,但有以下几点不同:第一,表面张力要比相同浓度下纯表面活性剂的表面张力低,不同聚合物浓度下的混合体系的临界胶束浓度(CMC)基本相等,且比纯表面活性剂的 CMC 低,而在弱相互作用体系中恰恰相反;第二,表面张力曲线大体上有一个平台,但当聚合物浓度为 140ppm 时,在平台末端的高表面活性剂区有一个小峰出现;第三,T1 的位置和聚合物的浓度相关,从图中可以看出,T1 对应的表面活性剂的浓度随着聚合物浓度增加而增加,可以认为 T1 点即为电荷中和点。根据中子反射实验,可以发现在低表面活性剂浓度下,NaPSS/C₁₂ TAB 体系中界面的吸附量和单层表面活性剂吸附量相对应;而在高表面活性剂浓度下,NaPSS/C₁₂ TAB 体系界面吸附层为类似于三明治的三层结构,其中最外层为表面活性剂层,该层下面为结构不完美的表面活性剂双层,而聚电解质以伸展的结构渗透于其间。

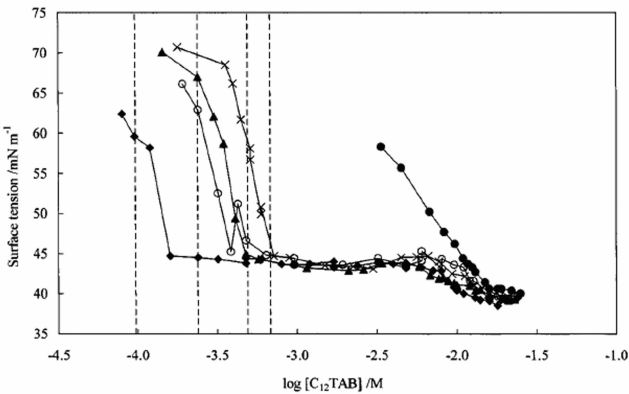


图 2 在固定聚苯乙烯磺酸钠浓度条件下,表面张力随表面活性剂浓度的变化曲线,其中 NaPSS 的浓度为 0 (●)、20(◆)、50(○)、100(▲)、140(×),图中垂直的虚线为不同聚合物浓度下的电荷中和点^[3]

Figure 2 Surface tension of aqueous solutions of sodium poly(styrene sulfonate) as a function of added dodecyl trimethylammonium bromide. The NaPSS concentration are 0(●)、20(◆)、50(○)、100(▲) and 140(×).

The vertical lines mark the charge neutralization points in the different solutions^[3]

对于 PDMDAAC/SDS/0.1MNaCl 体系^[16]而言,混合体系溶液的表面张力形状与弱相互作用体系及 NaPSS/C₁₂TAB 体系的表面张力行为又有所不同。图 3 为固定 PDMDAAC 的浓度(分别为 0、10、20、50、80ppm)下,溶液表面张力随表面活性剂浓度的变化曲线。在低 SDS 浓度下,表面张力随 SDS 浓度的增加而降低,随后在一段狭窄的 SDS 浓度范围内,表面张力相对平稳,之后又显著上升,最后在 CMC 处降低为一个常数。从图 3 中可以看出四个明显的转折点(T1, T2, T3, T4),在 T1 点时,聚合物-表面活性剂单体复合物在界面形成, T2 和 T3 点分别对应着聚合物-表面活性剂胶束复合物在主体溶液中的形成和饱和点(或者说对应着在界面的聚合物-表面活性剂单体复合物的溶解), T4 点对应着自由的表面活性剂胶束的形成。和图 2 有所不同的是 T1 的位置不随聚合物的浓度变化而变化, CMC 随聚合物浓度的增加而轻微地增加,最显著的区别就是表面张力曲线在接近 CMC 时出现了一个峰,峰对应的表面活性剂浓度随聚合物的浓度增加而增加。中子反射实验的结果表明 PDMDAAC/SDS/0.1MNaCl 的界面吸附层为单层,吸附层的厚度和表面活性剂及聚合物的浓度无关。

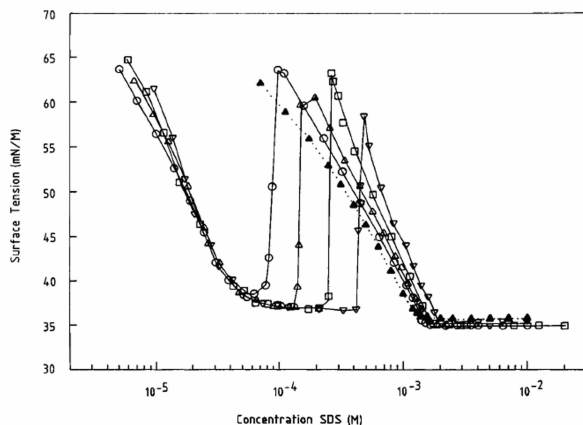


图 3 PDMDAAC/SDS/0.1MNaCl 体系的表面张力随表面活性剂浓度的变化曲线^[16]

聚合物的浓度分别为: 0ppm(▲), 10ppm(○), 20ppm(△), 50ppm(□), 80ppm(▽)

Figure 3 Surface tension versus SDS concentration for PDMDAAC/SDS/0.1MNaCl for different polymer concentrations: 0ppm(▲), 10ppm(○), 20ppm(△), 50ppm(□), 80ppm(▽)^[16]

在一系列强相互作用体系中,也存在上面所描述两种类型的表面张力曲线和界面吸附行为,因此我们把 NaPSS/C₁₂TAB 体系和 PDMDAAC/SDS/0.1MNaCl 体系所对应的表面张力曲线分别定义为类型一和类型二。对比两种类型的表面张力曲线,最明显的区别就是在 CMC 之前是否出现一个表面张力峰。这一现象是否出现的主要影响因素为表面活性剂的碳链长度和电解质。Taylor 等^[13]研究了在 NaPSS/C_nTAB 体系中表面活性剂不同碳链长度对其表面张力及界面吸附行为的影响,结果表明,表面张力曲线有两种类型。其中,NaPSS/C₁₀TAB 和 NaPSS/C₁₂TAB 的表面张力曲线如图 4 所示,表面张力曲线的类型可以归属于类型一;NaPSS/C₁₄TAB 和 NaPSS/C₁₆TAB 表面张力曲线如图 5 和 6,从图中可以看出表面张力曲线和 PDMDAAC/SDS/0.1MNaCl 体系相似,可以归属于类型二。但中子反射实验结果表明,在低表面活性剂浓度下,NaPSS/C₁₀TAB、NaPSS/C₁₂TAB、NaPSS/C₁₄TAB 三个体系的界面吸附层均为单层;而在高表面活性剂浓度下,这三个体系的界面吸附层转变为厚吸附层。对于 NaPSS/C₁₆TAB 体系仅有单层界面吸附层出现。Penfold 等^[17]研究了 PDMDAAC/SC_nS 体系中表面活性剂的碳链长度和电解质对其表面张力及界面吸附行为的影响。PDMDAAC/SC_nS 和 PDMDAAC/SC_nS/NaCl 的表面张力数据如图 7 和 8 所示。从图 7 可以看出,在无 NaCl 存在下,对于 C₁₀ 和 C₁₂,其表面张力曲线与 PDMDAAC/SDS/0.1MNaCl 体系相似,而 C₁₄ 所对应的表面张力曲线与纯 SC₁₄S 的表面张力曲线相似。从图 8 可以看出,在 NaCl 存在下,对于 C₁₀ 和 C₁₄,其表面张力曲线与 C₁₂ 有所不同,在低表面活性剂浓度下,表面张力下降,随后在 CMC 之前基本上是一个平台,这与 NaPSS/C₁₂TAB 的表面张力曲线的表面张力更相似,而对于 C₁₂ 和 C₁₄ 而言,在电解质存在下,整个表面活性剂浓度范围内混合体系的表面张力更低一些,这可能是由于电解质对 CAC 和 CMC 影响的缘故。

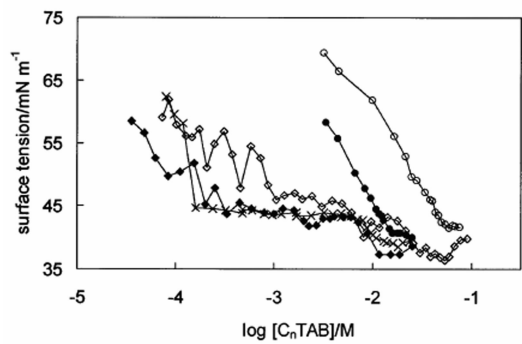


图 4 NaPSS(分子量为 48000)/C_n TAB 体系的表面张力随表面活性剂浓度的变化曲线^[13]
对于 C₁₀ TAB,NaPSS 的浓度为:0ppm(○),20ppm(◇);对于 C₁₂ TAB,NaPSS 的浓度为:0ppm(●),20ppm(◆)。
图中给出了分子量为 18000 浓度为 20ppmNaPSS/C₁₂ TAB 的表面张力曲线(×)
Figure 4 Surface tension of aqueous solutions of NaPSS as a function of added decyl- or dodecyl-trimethylammium bromide^[13]. The NaPSS concentration are 0ppm(●), 20ppm(◆). Also shown is the surface tension plot for C₁₂ TAB with 20 ppm NaPSS of molecular weight 18 000(×)

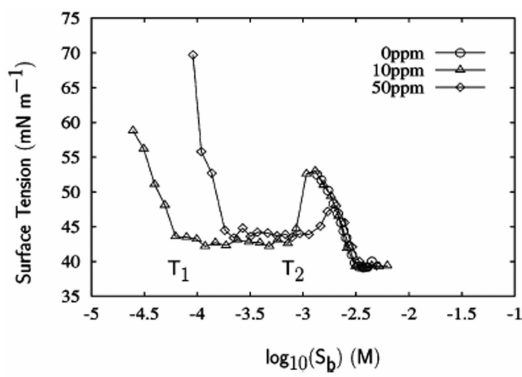


图 5 NaPSS/C₁₄ TAB 体系的表面张力随表面活性剂浓度的变化曲线^[13]
NaPSS 的浓度为:0ppm(○),10ppm(△),50ppm(◇)。
Figure 5 Surface tension of aqueous solutions of NaPSS as a function of added tetradecyl-trimethylammonium bromide^[13]. The NaPSS concentration:0ppm(○), 10ppm(△), 50ppm(◇)

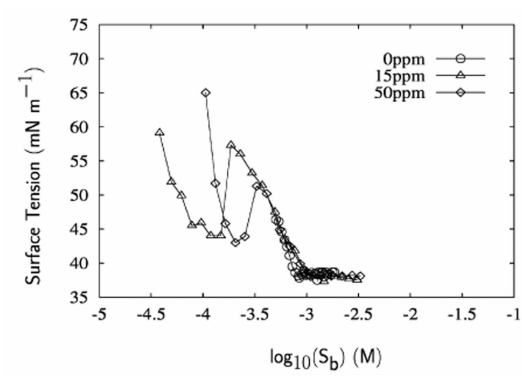


图 6 NaPSS/C₁₆ TAB 体系的表面张力随表面活性剂浓度的变化曲线^[13]
NaPSS 的浓度为:0ppm(○),15ppm(△),50ppm(◇)。
Figure 6 Surface tension of aqueous solutions of NaPSS as a function of added hexadecyl-trimethylammonium bromide^[13]. The NaPSS concentration:0ppm(○), 15ppm(△), 50ppm(◇)

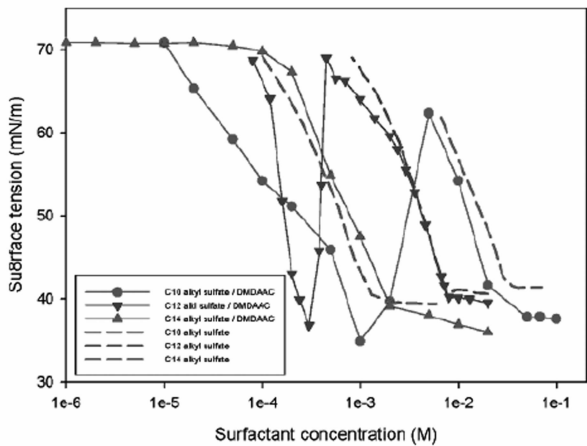


图 7 20ppmPDMDAAC/ SC_nS /体系的表面张力随表面活性剂浓度的变化曲线^[17]: C_{10} (●), C_{12} (▼), C_{14} (▲), 图中虚线为对应纯表面活性剂的表面张力曲线

Figure 7 Surface tension vs surfactant concentration for alkyl sulfates/20 ppm polyDMDAAC^[17]: C_{10} (●), C_{12} (▼), C_{14} (▲). Dashed lines are in the absence of polymer

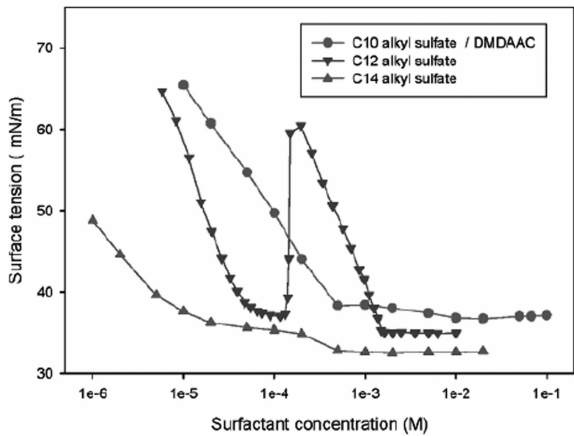


图 8 20ppmPDMDAAC/ SC_nS /0.1MNaCl 体系的表面张力随表面活性剂浓度的变化曲线^[17]: C_{10} (●), C_{12} (▼), C_{14} (▲)

Figure 8 Surface tension vs surfactant concentration for alkyl sulfates/20 ppm polyDMDAAC/0.1 M NaCl^[17]: C_{10} (●), C_{12} (▼), C_{14} (▲)

3 理论模型

由本文第二部分的综述可以看出强相互作用体系的表面张力和界面吸附行为比较复杂,通过对比我们可以发现两个问题:第一,强相互作用体系的表面张力曲线形状与本体溶液中的聚合物/表面活性剂复合物的类型有什么关系;第二,在强相互作用体系中,如图 5 的 T1 点和弱相互作用体系的 CAC(图 1 中 T1 点)的意义是否相同。对于第一问题 Taylor 等^[14]认为在相反电荷聚电解质和表面活性剂相互作用过程中存在三种不同的复合物,即聚合物-表面活性剂单体复合物(Ps)、聚合物-双层(或单层)表面活性剂胶束复合物(Ps')和聚合物-表面活性剂胶束形成的项链式结构的复合物(Ps_M),其中前两个复合物具有表面活性且 Ps' 在 Ps 层的下方,第三种复合物是非表面活性的, Ps' 和 Ps_M 的相对稳定性决定着在强相互作用体系表面张力曲线是否有峰的出现,它们的稳定性和其形成时所对应的表面活性剂浓度有关。 Ps 是表面活性剂浓度很低时,其单体通过静电作用缔结到聚合物链上; Ps' 在较高的表面活性剂浓度下形成,而 Ps_M 只有表面活性剂浓度达到 CAC 时才能形成。如果 Ps' 比 Ps_M 稳定时,由于 Ps' 是具有表面活性

的,它的形成抑制了表面张力的上升,从而形成类型一的表面张力曲线;如果 $P_{s'}$ 和 P_{s_M} 的稳定性相当, P_{s_M} 的形成导致 P_s 从表面剥离而使表面张力上升,从而形成类型二的表面张力曲线。他们认为在强相互作用体系中在 T1 点 P_s 复合物形成,与弱相互作用体系的 CAC 意义并不同。

但对于强相互作用体系,仍没有定量的理论模型来解释其复杂的表面张力行为。在 Gilanyi^[18]、Nikas^[19] 和 Ruckenstein 等^[20] 的工作基础上, Bell 等提出了聚合物/表面活性剂表面张力的宏观模型^[20], 下面就加以详细介绍。

在强相互作用体系中存在表面活性剂单体 (S)、自由的表面活性剂胶束 (S_N)、自由的聚合物 (P_f)、聚合物-表面活性剂单体复合物 (P_s) 和聚合物-表面活性剂胶束复合物 (P_{s_M})。其中 S 和 P_s 具有表面活性,而 P_f 、 S_N 和 P_{s_M} 为非表面活性的,他们之间的关系如式(4)、(5)和(6)所示。

$$NS \xrightleftharpoons[k_{-0}]{k_{+0}} S_N \quad (4)$$

$$P_f + nMS \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_{+1}} P_{s_M} \quad (5)$$

$$P_f + LS \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_{+2}} P_s \quad (6)$$

根据质量作用定律,当体系达到热力学平衡状态时,有关系式(7)、(8)、(9)存在。

$$S_N = K_0 S^N \quad (7)$$

$$P_{s_M} = K_1 P_f S^{nM} \quad (8)$$

$$P_s = K_2 P_f S^L \quad (9)$$

式中, $K_0 = k_{+0}/k_{-0}$ 、 $K_1 = k_{+1}/k_{-1}$ 和 $K_2 = k_{+2}/k_{-2}$ 。

另外,定义 S_b 和 P_b 分别为溶液中总的表面活性剂和聚合物的浓度,它们满足关系式(10)和(11)。

$$S_b = S + NS_N + nMP_{s_M} + LP_s \quad (10)$$

$$P_b = P_f + P_{s_M} + P_s \quad (11)$$

在这里有五个未知数 S 、 S_N 、 P_f 、 P_s 、 P_{s_M} 和五个方程式(7)、(8)、(9)、(10)、(11),为了解 S , 得到方程式(12)。

$$S_b = S + NK_0 S^N + P_b \left(\frac{nMK_1 S^{nM} + LK_2 S^L}{1 + K_1 S^{nM} + K_2 S^L} \right) \quad (12)$$

再定义 S_{CMC} 、 S_{CAC} 、 S_{ELE} 分别为式(13)、(14)、(15)。

$$S_{CMC} = \left(\frac{1}{NK_0} \right)^{1/(N-1)} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (13)$$

$$S_{CAC} = \left(\frac{1}{K_1} \right)^{1/nM} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (14)$$

$$S_{ELE} = \left(\frac{1}{K_2} \right)^{1/L} \text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \quad (15)$$

将(13)、(14)、(15)代入(12),可以写成式(16)。

$$S_b = S + S_{CMC} \left(\frac{S}{S_{CMC}} \right)^N + P_b \left(\frac{nM \left(\frac{S}{S_{CAC}} \right)^{nM} + L \left(\frac{S}{S_{ELE}} \right)^L}{1 + \left(\frac{S}{S_{CAC}} \right)^{nM} + \left(\frac{S}{S_{ELE}} \right)^L} \right) \quad (16)$$

同理可得到 S_N 、 P_f 、 P_s 、 P_{s_M} 的表达式。

假设在多组分系统中各个组分在表面所占面积相等的条件下, langmuir 吸附等温式可以写成式(17)的形式。

$$\Gamma_{P_s} = \Gamma_{\infty} \left(\frac{k_{P_s} P_s}{1 + k_s S + K_{P_s} P_s} \right), \quad \Gamma_s = \Gamma_{\infty} \left(\frac{k_s S}{1 + k_s S + K_{P_s} P_s} \right) \quad (17)$$

将式(14)代入吉布斯吸附等温式并积分得式(18),

$$\gamma - \gamma_0 = -RT \Gamma_{\infty} \log(1 + k_s S + k_{P_s} P_s) \quad (18)$$

Bell 根据式(15)模拟一些体系的表面张力曲线,模拟曲线和实验数据比较吻合,现以模拟 PDMDAAC/SDS/NaCl 体系加以说明,模拟曲线和实验数据如图 9 所示,从图中可以看出最初表面张力下降是 P_s 在表面逐渐形成的过程,而在 T_2 点聚合物分子以 P_s 形式存在,继续增加表面活性剂浓度,表面张力曲线几乎形成了平台(T_2-T_3)。当体系的表面活性剂浓度增加到更有利于形成 P_{sM} 时,表面张力曲线出现了一个峰(T_4)。在 T_4 点处,所有的 P_s 均转化为 P_{sM} ,所以继续增加表面活性剂浓度时,表面张力继续下降,直到 T_5 ,即 CMC,此时,自由的表面活性剂胶束在溶液中形成。那么在强相互作用体系中,表面张力曲线是否出现一个峰主要取决于 P_s 和 P_{sM} 的稳定性大小,而二者的稳定性大小取决于 S_{ELE} 和 S_{CAC} 的大小。也就是说二者差距大,表面张力曲线为强相互作用的类型一,反之则为类型二。从图中可以看出,该表面张力模型在低浓度范围,模拟结果并不理想,这可能是因为该在模型中假设表面活性剂单体是一步缔结到聚合物上的,而实际上是逐步地缔结到聚合物链上的。

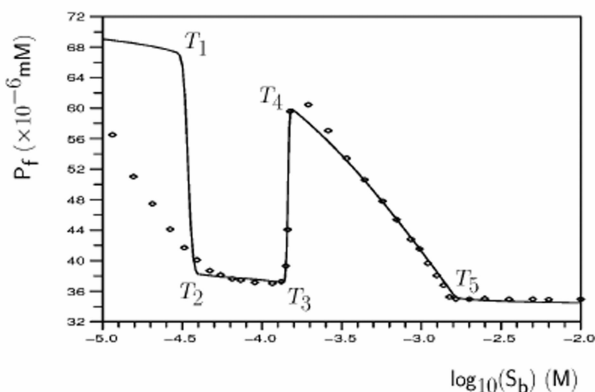


图 9 PDMDAAC/SDS/NaCl 体系的模拟表面张力曲线(实线)和实验数据散点线(O)^[21]

其中所用参数为 $N=90, M=20, n=8, L=40, S_{CMC}=1.7\text{mM}, S_{CAC}=0.1\text{mM}, S_{ELE}=0.035\text{mM}, \Gamma_{\infty}=5.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}, \gamma_0=70\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}, k_s=7.3\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, k_{ps}=4.6 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, 聚合物的本体浓度为 20ppm。

Figure 9 Simulative surface tension and scatter line for PDMDAAC/SDS/NaCl system^[21]

Parameters used in the model are $N=90, M=20, n=8, L=40, S_{CMC}=1.7\text{mM}, S_{CAC}=0.1\text{mM}, S_{ELE}=0.035\text{mM}, \Gamma_{\infty}=5.5 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}, \gamma_0=70\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}, k_s=7.3\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}, k_{ps}=4.6 \times 10^5 \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$. The polymer concentration is 20ppm.

在上述理论基础上,Bell 等^[22]采用渐进的方式阐述了强相互作用体系表面张力曲线和聚合物-表面活性剂复合物相对稳定性的关系。该理论分析了在不同表面活性剂浓度范围内,混合体系表面张力和本体表面活性剂浓度的关系,这可以使表面张力的临界点与模型参数相关联。同时,也可以使我们更深刻地理解决定表面张力曲线变化的主要因素。

4 展望

Bell 等提出的界面吸附理论模型和表面张力的理论分析,仅针对 PDMDAAC/SDS/0.1MNaCl 和 NaPSS/C₁₂TAB 体系的实验数据进行了对比,具有一定的局限性,还需要考虑聚电解质的刚性、电荷密度、表面活性剂等多方面的因素进行研究。相反电荷聚电解质/表面活性剂混合体系的应用非常广泛,建立适用范围比较广的界面吸附的理论模型和表面张力曲线的理论分析,实现由改变参数来控制聚合物的结构和形态、调整界面吸附类型及混合体系的流变行为,应该是将来研究工作中的重点和热点。

参考文献:

- [1] Goddard E, Ananthapadmabhan K P. Interactions of surfactants with polymers and proteins; Boca Raton: CRC Press, 1993, 78.
- [2] Taylor D J F, Thomas R K, Penfold J Adv Colloid Interface Sci, 2007, 132: 69.
- [3] Taylor D J F, Thomas R K. Langumir, 2002, 18: 4748.
- [4] Penfold J, Thomas R K. J Phys Condens. Matter, 1990, 2: 1369.

- [5] Lu J R, Thomas R K. J Chem Soc Faraday Trans. , 1998, 94:995.
- [6] Brown A S. , Holt S A. , Dam T. , Trau M. , White J M. Langmuir, 1997, 13: 6363.
- [7] Monteux C, Williams C E, Meunier J, Anthony O, Bergeron V. Langmuir, 2004, 20:57.
- [8] Bergeron V. J Phys Condens Matter, 1999, 149: 131.
- [9] Monteux C, Fuller G G, Bergeron V. J Phys Chem B, 2004, 108: 16473.
- [10] Zhao B, Haasch R T, Maclaren S. J Am Chem Soc,2004,126:6124.
- [11] Jones M N. J Colloid Interface Sci, 1967, 23:36.
- [12] Lange H, Kolloid Z Z. Polymer, 1971,243: 101.
- [13] Taylor D J F, Thomas R K, Li P X. Langmuir, 2003, 19:3712.
- [14] Taylor D J F, Thomas R K. Langmuir, 2002, 18:9783.
- [15] Staples E, Tucker I, Penfold J, Warren N, Thomas R K. Langmuir, 2002, 18:5139.
- [16] Staples E, Tucker I, Penfold J, Warren N, Thomas R K, Taylor D J F. Langmuir, 2002, 18:5147.
- [17] Penfold J, Tucker I, Thomas R K, Taylor D J F, Zhang X L, Bell C, Breward C, Howell P. Langmuir, 2007, 23: 3128.
- [18] Gilanyi T, Wolfram A. Colloids Surf, 1981, 3:181.
- [19] Nikas Y J, Blankschtein D. Langmuir, 1994,10:3512.
- [20] Ruchenstein E, Huber G, Hoffmann H. Langmuir, 1987, 3:382.
- [21] Bell C G, Breward C J W, Howell P D, Penfold J, Thomas R K. Langmuir, 2007,23:6042.
- [22] Bell C G, Breward C J W, Howell P D, Penfold J, Thomas R. J Colloid Interface Sci, 2010, 350:486.

New Progress in Interfacial Behavior of Oppositely Charged Polyelectrolyte/Surfactant Systems

PAN Hong¹, SHI Jun¹, ZHAO Kang³, CHENG Fa^{2*}

(1. *Department of Basic Science, Tianjin Agricultural College, Tianjin 300384, China;*

2. *Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China;*

3. *Tianjin Dairy Cattle Center, Tianjin University, Tianjin 300384, China)*

Abstract: In this paper, basic principle of neutron reflectivity techniques, used in the oppositely charged polyelectrolyte/surfactant systems, was introduced. On the basis of introduction of the interfacial behavior and the surface tension curve of the weak interaction system, the effect of the polymer concentration, electrolyte and the chain length of surfactant on the surface tension were analyzed. According to the data determined by the neutron reflectivity and the existence of the surface tension peak, the interfacial behavior, the types of surface tension plots and theoretical model for oppositely charged polyelectrolyte/surfactant systems were pointed out.

Key words: Oppositely charged polyelectrolyte/surfactant; Neutron reflectivity; Surface tension