

## 非电解质聚合物与烷基硫酸钠同系物间 团簇化临界浓度的变化规律\*

方 云\*\* 夏咏梅 蔡 琨 刘雪峰 宗李燕 马 铃

(江南大学化学与材料工程学院 无锡 214036)

**摘 要** 用表面张力( $\gamma$ )法研究了非电解质聚合物聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚乙二醇(PEG)与烷基硫酸钠同系物中十四烷基硫酸钠(SMS)、十二烷基硫酸钠(SDS)及十烷基硫酸钠(SDeS)间团簇化临界浓度的变化规律. 上述软物质团簇的  $\gamma$ -lgc 曲线均具有双拐点即拟双平台特征, 表明在双拐点之间非电解质聚合物与烷基硫酸钠形成软物质团簇. 对应于双拐点有两个表面活性剂临界浓度值  $c_1$  和  $c_2$ , 且符合  $c_1 < cmc < c_2$  的基本规律. 实验结果表明, 同系聚合物的分子量变化及浓度变化对指定链长的烷基硫酸钠的  $c_1$  值影响不显著,  $c_1$  基本为一不变量; 而当烷基硫酸钠的疏水基增长时,  $lgc_1$  随疏水基碳原子数( $n$ )的增加呈线性单调减小.  $c_1$  与  $n$  之间满足下列关系: 对 PVP- $RSO_4Na$  团簇化体系  $lgc_1 = 1.58 - 0.341n$  ( $R^2 = 0.9981$ ), 对 PEG- $RSO_4Na$  团簇化体系  $lgc_1 = 1.38 - 0.313n$  ( $R^2 = 0.9993$ ). 实验结果还表明, 在聚合物质量浓度(或链节浓度)相同的前提下, 聚合物分子量变化对  $c_2$  值亦基本无影响.

**关键词** 非电解质聚合物, 聚乙烯吡咯烷酮, 聚乙二醇, 表面活性剂临界浓度, 烷基硫酸钠

一些水溶性聚合物与表面活性剂的复配溶液较为引人注目, 具有一些明显的特征, 在不溶性物质包覆与传递过程中起重要作用<sup>[1,2]</sup>. 前文已经报道<sup>[3-5]</sup>, 在典型的水溶性非电解质聚合物聚乙烯吡咯烷酮(PVP)或聚乙二醇(PEG)中加入十二烷基硫酸钠(SDS), 其表面张力-浓度对数( $\gamma$ -lgc)曲线呈现双拐点即拟双平台特征, 对应于  $\gamma$ -lgc 曲线的双拐点有两个表面活性剂临界浓度值  $c_1$  和  $c_2$ , 且符合  $c_1 < cmc < c_2$  的基本规律.  $c_2$  以后表面张力曲线与无聚合物存在时的曲线重合, 表明自  $c_2$  起体系中开始形成表面活性剂的正常胶束. 后续实验结果表明<sup>[6]</sup>,  $c_1 \sim c_2$  之间聚合物与表面活性剂类胶束形成软物质团簇, 即表面活性剂自组装形成的类胶束与聚合物间经超分子作用自组装成团簇. 也即从  $c_1$  起, 表面活性剂与聚合物之间开始形成软物质团簇, 到  $c_2$  时形成的团簇达到饱和, 不再增加. 本文将进一步研究 SDS 的表面活性同系物, 即十四烷基硫酸钠(SMS)及十烷基硫酸钠(SDeS)能否与 PVP 或 PEG 形成软物质团簇, 从其  $\gamma$ -lgc 曲线的特征考察烷基硫酸钠同系物的疏水性变化、非电解质聚合物分子量变化及聚合物浓度变化对表面活性剂临界浓度  $c_1$  和  $c_2$  值的

影响规律.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

SMS 及 SDeS (> 99%), 本实验室自制, 提纯至  $\gamma$ -lgc 曲线无最低点(无水乙醇重结晶两次, 再经石油醚抽提 48 h); SDS (> 99%), Acros Organics 产品; PVP 由 ISP 公司提供(PVP K-15 平均分子量 8000; PVP K-30 平均分子量 58000); PEG 为色谱级(平均分子量 4000、6000、12000、20000). 水(电导率  $7.8 \times 10^{-7} S \cdot cm^{-1}$ )为自制亚沸蒸馏水.

表面张力测定装置由直式滴管(0.2 mL)、量筒、恒温装置、挤压器及导管组成, 滴管外径 2.77 mm.

### 1.2 实验方法

采用滴体积法测定表面活性剂及聚合物-表面活性剂团簇化体系的溶液表面张力. 配制一系列不同浓度的溶液, 在  $(40 \pm 0.5)^\circ C$  的恒温条件下, 由稀到浓逐一测定. 每个浓度下的滴体积测定 5 次(数据间误差  $< 0.0005$  mL), 取平均值. 然后据此计算出表面张力  $\gamma$ , 作  $\gamma$ -lgc 曲线, 由曲线的拐点求取临界胶束浓度( $cmc$ )或团簇化体系的表面活性剂临界浓度  $c_1$  和  $c_2$ .

2 结果与讨论

实验测得 SMS、SDS 及 SDeS 的  $cmc$  分别为  $1.89\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $2.20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、 $8.32\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $8.20\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ )、 $31.6\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $33.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ), 括号内为文献值。

2.1 团簇化体系的  $\gamma\text{-lg}c$  曲线及双拐点特征

图 1 为不同浓度 PVP(或 PEG)同系物与 SMS 团簇化体系的  $\gamma\text{-lg}c$  曲线, 图 2 为不同浓度 PVP(或 PEG)同系物与 SDeS 团簇化体系的  $\gamma\text{-lg}c$  曲线. 这些曲线均具有双拐点, 且符合  $c_1 < cmc < c_2$  的基本规律, 与作者前文报道的 SDS-PVP 及 SDS-PEG 的特征一致. 这一实验事实说明只要聚合物的分子量超过团簇化聚合物分子量阈值<sup>[5]</sup>,  $\gamma\text{-lg}c$  曲线上便能出现双拐点即拟双平台; 也说明  $c_1 \sim c_2$  之间表面活性剂以类胶束形式与聚合物经超分子相互作用团簇化<sup>[6]</sup>.

文献<sup>[7]</sup>中已有关于双拐点的报道, 并将其分别称作临界聚集浓度  $cac$  (Critical aggregation concentration) 和聚合物饱和吸附点  $psp$  (Polymer saturation point). 但是, 本实验室的实验结果表明, 表面活性剂对大分子的饱和吸附点在第二拐点前

的某个  $c_2$  浓度处便出现, 故第二拐点不应该被称作  $psp$ . 与第二拐点相应的表面张力值与无大分子存在时的表面张力曲线重合, 表明此时体系的单体表面活性剂浓度达到  $cmc$  溶液中开始形成表面活性剂的正常胶束, 因而第二拐点应改称为表面活性剂第二临界浓度  $c_2$  似乎更为贴切. 同时, 第一拐点相应被称作表面活性剂第一临界浓度  $c_1$ .

2.2 表面活性同系物的疏水性对双拐点的影响

以 PVP K15( $1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 为例, 比较其与 SMS、SDS 及 SDeS 作用后,  $\gamma\text{-lg}c$  曲线上双拐点的变化规律, 实验结果列于图 3. 从图 3 可以看出, 虽然烷基硫酸钠的 3 种同系物与 PVP K15 团簇化体系的  $\gamma\text{-lg}c$  曲线均具有双拐点特征, 但由于 SMS 的疏水性比 SDS 强, SDS 的疏水性又比 SDeS 强, 因而 SMS 与 PVP(或 PEG)的相互作用最强、双拐点的变化最为明显, 其时  $c_1$  表征的表面活性剂浓度最小、相应的表面张力最低. SDeS 与 SDS 或 SMS 的体系具有相类似的规律, 只是由于其疏水性最小, 因而 SDeS 与 PVP(或 PEG)的相互作用最弱、双拐点的变化最为平缓, 其时  $c_1$  出现处的表面活性剂浓度最大、相应的表面张力最高. 本文研究的其它团簇化体系均具有与图 3 相同的特征.

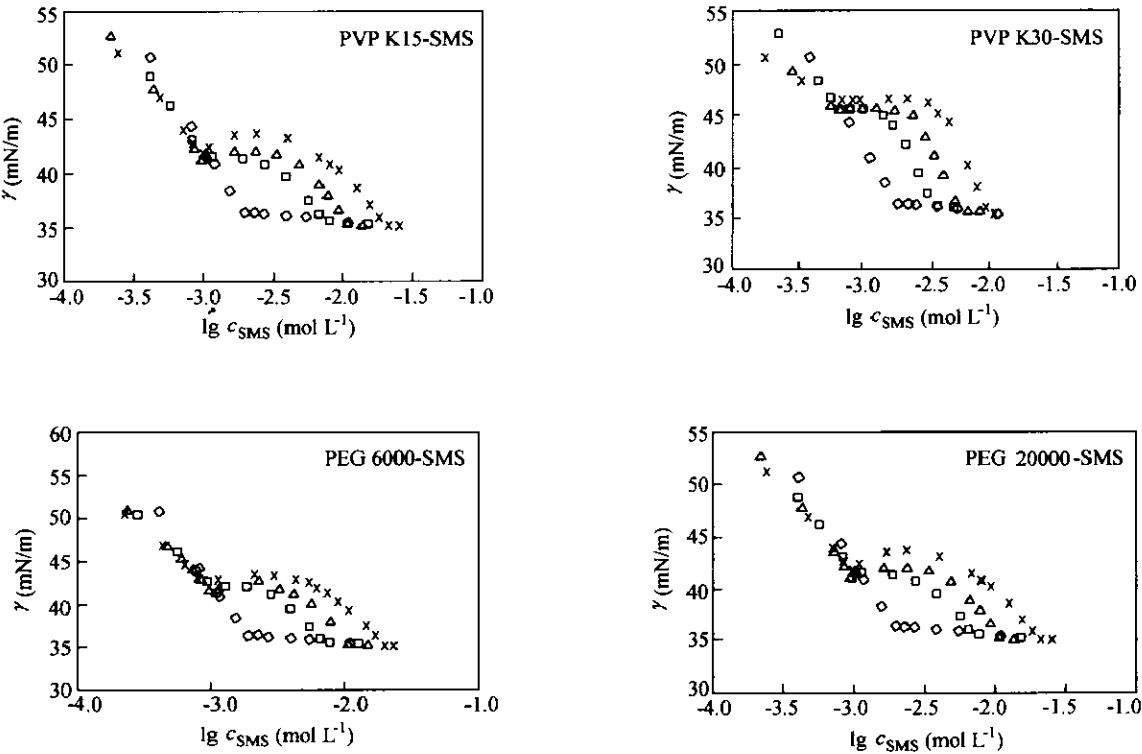
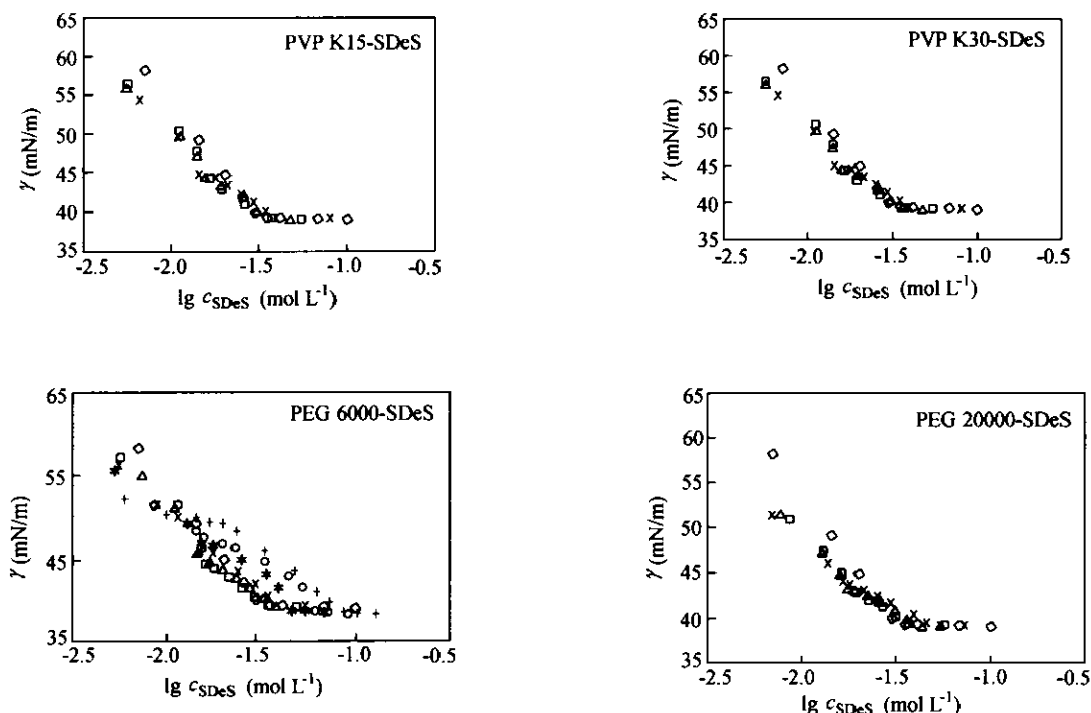
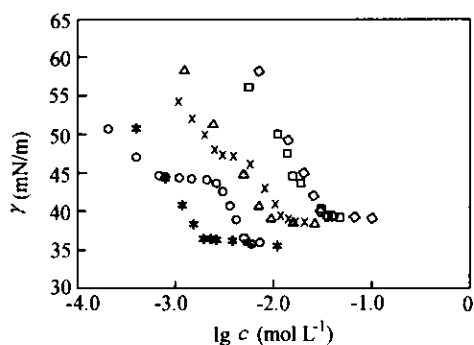


Fig. 1  $\gamma\text{-lg}c$  curves of macromolecules-SMS  
 $c_p(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ :  $\diamond$  0;  $\square$  0.5;  $\triangle$  1;  $\times$  2

Fig. 2  $\gamma$ -lgc curves of macromolecules-SDeS

$c_p(\text{g}\cdot\text{L}^{-1})$ :  $\diamond$  0;  $\square$  0.5;  $\triangle$  1;  $\times$  2;  $*$  4;  $\circ$  8;  $+$  15

Fig. 3  $\gamma$ -lgc curves of PVP K 15( $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ )-ROS<sub>3</sub>Na

$\diamond$  SDeS;  $\square$  PVP-SDeS;  $\triangle$  SDS;  $\times$  PVP-SDS;  $*$  SMS;  
 $\circ$  PVP-SMS

### 2.3 表面活性剂第一临界浓度 $c_1$

非电解质聚合物同系物-烷基硫酸钠同系物团簇化体系的  $c_1$  值(即  $cac$ )列于表 1. 早期文献数据零乱不齐时,曾认为  $cac$  或  $psp$  随聚合物分子量或聚合物浓度改变而有所变化<sup>[8]</sup>,但本文及本实验室大批实验结果<sup>[5,9]</sup>均表明上述表述欠妥. 从表 1 数据可以看出,对指定链长的烷基硫酸钠品种,当同系聚合物分子量或浓度改变时, $c_1$  值仍然非常接近,相应体系的  $c_1$  的相对标准偏差( $RSD\%$ )列于表 1 的最后一列. 由于每个团簇化

体系中  $c_1$  的测定均无相关性,而  $RSD\%$  表明各团簇化体系的  $c_1$  值间无显著差异且差异无规律,故从  $RSD\%$  结果分析,可以视同系聚合物与指定链长的烷基硫酸钠团簇化体系的  $c_1$  为不变量,即表明  $c_1$  值受聚合物分子量和聚合物浓度的影响不显著.

Arai 等<sup>[10]</sup>曾研究 PVP K90 与烷基硫酸钠同系物( $C_{10} \sim C_{12}$ )组成的二元体系,发现  $\lg c_1$  与  $n$  之间可能存在类似于  $cmc$  与  $n$  之间的线性关系,但由于实验数据太少,尚未形成定论. 从本实验表 1 的结果可以看出,  $c_1$  值随烷基硫酸钠疏水链长  $n$  增长而减小. 由于在聚合物-表面活性剂双拐点体系中第一拐点的出现与单一表面活性剂  $\gamma$ -lgc 曲线中  $cmc$  点出现具有相类似的推动力,预计  $c_1$ - $n$  之间也具有与  $cmc$  类似的规律. 在本实验研究范围内,对所有不相关的实验体系作  $\lg c_1$ - $n$  线性回归,得到下式:

ROS<sub>3</sub>Na-PVP:

$$\lg c_1 = 1.58 - 0.341n \quad (R^2 = 0.9981) \quad (1)$$

ROS<sub>3</sub>Na-PEG:

$$\lg c_1 = 1.38 - 0.313n \quad (R^2 = 0.9993) \quad (2)$$

从式(1)和式(2)可见,烷基硫酸钠的第一临界浓

Table 1  $c_1$  of nonelectrolytic macromolecule-sodium alkylsulfate soft clusters and  $RSD\%$

| Surfactant         | Macromolecule | $c_p(g \cdot L^{-1})$ | $c_1(mmol \cdot L^{-1})$ | $RSD(\%)$ |
|--------------------|---------------|-----------------------|--------------------------|-----------|
| SDeS               | PVP K15       | 0.5                   | 16.6                     | 5.2       |
|                    |               | 1                     | 15.9                     |           |
|                    |               | 2                     | 14.5                     |           |
| SDeS               | PVP K30       | 0.5                   | 16.2                     |           |
|                    |               | 1                     | 14.5                     |           |
|                    |               | 2                     | 15.2                     |           |
|                    |               | 4                     | 15.5                     |           |
|                    |               | 8                     | 15.9                     |           |
|                    |               | 15                    | 17.0                     |           |
| SDeS               | PEG 6000      | 0.5                   | 17.8                     | 3.4       |
|                    |               | 1                     | 17.4                     |           |
|                    |               | 2                     | 16.6                     |           |
| SDeS               | PEG 20000     | 0.5                   | 17.8                     |           |
|                    |               | 1                     | 17.8                     |           |
|                    |               | 2                     | 16.6                     |           |
| SDS <sup>[5]</sup> | PVP K15       | 1                     | 2.79                     | 2.5       |
|                    |               | 2                     | 2.76                     |           |
|                    |               | 4                     | 2.69                     |           |
| SDS                | PVP K30       | 1                     | 2.80                     |           |
|                    |               | 2                     | 2.69                     |           |
|                    |               | 4                     | 2.63                     |           |
| SDS                | PEG 6000      | 0.5                   | 4.29                     | 2.0       |
|                    |               | 1                     | 4.19                     |           |
|                    |               | 2                     | 4.05                     |           |
|                    |               | 50                    | 4.17                     |           |
|                    |               |                       |                          |           |
| SDS                | PEG 20000     | 0.5                   | 4.24                     |           |
|                    |               | 1                     | 4.13                     |           |
|                    |               | 2                     | 4.09                     |           |
| SMS                | PVP K15       | 0.5                   | 0.720                    | 6.3       |
|                    |               | 1                     | 0.700                    |           |
|                    |               | 2                     | 0.680                    |           |
| SMS                | PVP K30       | 0.5                   | 0.690                    |           |
|                    |               | 1                     | 0.630                    |           |
|                    |               | 2                     | 0.610                    |           |
| SMS                | PEG 6000      | 0.5                   | 1.10                     | 6.2       |
|                    |               | 1                     | 0.980                    |           |
|                    |               | 2                     | 0.950                    |           |
| SMS                | PEG 20000     | 0.5                   | 0.980                    |           |
|                    |               | 1                     | 0.930                    |           |
|                    |               | 2                     | 0.950                    |           |

度  $c_1$  的对数与表面活性剂疏水链长  $n$  之间存在线性单调减小函数关系。

2.4 表面活性剂第二临界浓度  $c_2$

同系聚合物-烷基硫酸钠同系物团簇化体系的表面活性剂第二临界浓度值  $c_2$  列于表 2。对指定链长的烷基硫酸钠品种可以得出如下规律:聚

Table 2  $c_2$  of nonelectrolytic macromolecule-sodium alkylsulfate soft clusters

| Surfactant         | Macromolecule | $c_p(g \cdot L^{-1})$ | $c_2(mmol \cdot L^{-1})$ |
|--------------------|---------------|-----------------------|--------------------------|
| SDeS               | PVP K15       | 0.5                   | 33.1                     |
|                    | PVP K30       | 0.5                   | 33.0                     |
|                    | PVP K15       | 1                     | 35.5                     |
|                    | PVP K30       | 1                     | 35.5                     |
|                    | PVP K15       | 2                     | 39.1                     |
|                    | PVP K30       | 2                     | 38.8                     |
|                    | PVP K30       | 4                     | 46.8                     |
|                    | PVP K30       | 8                     | 61.7                     |
|                    | PVP K30       | 15                    | 87.5                     |
|                    | PEG 6000      | 0.5                   | 35.5                     |
| SDeS               | PEG 20000     | 0.5                   | 36.0                     |
|                    | PEG 6000      | 1                     | 40.6                     |
|                    | PEG 20000     | 1                     | 40.3                     |
|                    | PEG 6000      | 2                     | 49.1                     |
|                    | PEG 20000     | 2                     | 49.2                     |
| SDS <sup>[5]</sup> | PVP K15       | 1                     | 12.4                     |
|                    | PVP K30       | 1                     | 12.0                     |
|                    | PVP K15       | 2                     | 15.7                     |
|                    | PVP K30       | 2                     | 15.8                     |
|                    | PVP K15       | 4                     | 23.0                     |
|                    | PVP K30       | 4                     | 23.2                     |
| SDS                | PEG 4000      | 0.5                   | 12.8                     |
|                    | PEG 6000      | 0.5                   | 13.0                     |
|                    | PEG 12000     | 0.5                   | 12.7                     |
|                    | PEG 20000     | 0.5                   | 12.9                     |
|                    | PEG 4000      | 1                     | 16.8                     |
|                    | PEG 6000      | 1                     | 17.4                     |
|                    | PEG 12000     | 1                     | 17.1                     |
|                    | PEG 20000     | 1                     | 17.3                     |
|                    | PEG 4000      | 2                     | 26.9                     |
|                    | PEG 6000      | 2                     | 27.0                     |
| SMS                | PEG 12000     | 2                     | 26.9                     |
|                    | PEG 20000     | 2                     | 26.3                     |
|                    | PEG 6000      | 50                    | 467                      |
|                    | PVP K15       | 0.5                   | 3.70                     |
|                    | PVP K30       | 0.5                   | 3.68                     |
|                    | PVP K15       | 1                     | 5.45                     |
|                    | PVP K30       | 1                     | 5.65                     |
|                    | PVP K15       | 2                     | 9.04                     |
|                    | PVP K30       | 2                     | 9.48                     |
| SMS                | PEG 6000      | 0.5                   | 6.92                     |
|                    | PEG 20000     | 0.5                   | 6.84                     |
|                    | PEG 6000      | 1                     | 10.7                     |
|                    | PEG 20000     | 1                     | 10.7                     |
|                    | PEG 6000      | 2                     | 20.0                     |
|                    | PEG 20000     | 2                     | 20.0                     |

合物分子量相同时,  $c_2$  值随聚合物质量浓度增大而增大;聚合物质量浓度(即链节浓度)相同时,  $c_2$  值几乎与聚合物分子量无关,即  $c_2$  值不随聚合物分子量明显变化。

## REFERENCES

- 1 Goddard E D. *Colloids and Surfaces*, 1986, 19: 255 ~ 258
- 2 Li Fang(李方), Li Ganzuo(李干佐), Xu Guiying(徐桂英). *Colloid Polym Sci*, 1998, 276: 1 ~ 4
- 3 Fang Yun, Xia Yongmei, Wu Yunlan, Ni Bangqing, Xia Jiding. The interaction of surfactants and polymer s in solution. In: CESIO ed. *Proceedings of 5th World Surfactants Congress*. Florence: AIM International Group, 2000. 852 ~ 857
- 4 Fang Yun(方云), Wu Yunlan(吴云兰), Ding Yuanfei(丁远飞), Yang Yang(杨扬). *Fine Chemicals(精细化工)*, 2000, 17(11): 630 ~ 632
- 5 Fang Yun(方云), Xia Yongmei(夏咏梅), Yang Yang(杨扬), Wu Yunlan(吴云兰). *Fine Chemicals(精细化工)*, 2001, 18(11): 627 ~ 630
- 6 Xia Yongmei(夏咏梅), Fang Yun(方云), Liu Xuefeng(刘雪锋), Cai Kun(蔡琨), *Chem J of Chinese University(高等学校化学学报)*, 2002, 23(10): 1911 ~ 1914
- 7 Smitten L M, Guedez J F, Muller A J. *J of Colloid & Interface Sci*, 2001, 236(2): 343 ~ 353
- 8 Zhao Guoxi(赵国玺), *Physical Chemistry of Surfactants(表面活性剂物理化学)*. Beijing(北京): Press of Peking University(北京大学出版社), 1984. 287 ~ 292
- 9 Xia Yongmei(夏咏梅), Fang Yun(方云), Yang Yang(杨扬), Wu Yunlan(吴云兰). *Fine Chemicals(精细化工)*, 2001, 18(10): 572 ~ 575
- 10 Arai H, Murata M, Shinoda K. *J of Colloid and Interface Science*, 1971, 1: 223 ~ 225

## CRITICAL CONCENTRATION OF SURFACTANT IN CLUSTERIZATION OF $\text{ROSO}_3\text{Na}$ HOMOLOGS ON NONELECTROLYTIC MACROMOLECULES

FANG Yun, XIA Yongmei, CAI Kun, LIU Xuefeng, ZONG Liyan, MA Ling

(School of chemical and Material Engineering, Southern Yangtze University, Wuxi 214036)

**Abstract** The critical concentration of surfactant in clusterization of sodium tetradecyl sulfate (SMS), sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium decyl sulfate (SDeS) on polyvinylpyrrolidone (PVP) homolog or polyethyleneglycol (PEG) homolog was studied by means of surface tension. There occur bis-transition points or pseudo double-plateau regions in the  $\gamma$ -lgc curves of the above clusterization systems, which means that soft matter clusters are yielded between the two critical concentrations. The two critical concentration values  $c_1$  and  $c_2$  could be found along with these  $\gamma$ -lgc curves, and they fulfil the relationship of  $c_1 < cmc < c_2$ . The  $c_1$  value of a given surfactant is basically an invariant, which is independent on the molecular weight and concentration of a certain homolog of macromolecule. Moreover the value of  $c_1$  is decreased with the increase of hydrophobicity of the surfactant homolog. The relation between  $\lg c_1$  and  $n$ , the number of alkyl chain carbons of a surfactant, is simply decreasing, which can be expressed by linear equations:  $\lg c_1 = 1.58 - 0.341n$  ( $R^2 = 0.9981$ ) for PVP- $\text{ROSO}_3\text{Na}$  soft clusters and  $\lg c_1 = 1.38 - 0.313n$  ( $R^2 = 0.9993$ ) for PEG- $\text{ROSO}_3\text{Na}$  soft clusters. Meanwhile the value of  $c_2$  is independent on the molecular weight of the polymer under the same polymer concentrations.

**Key words** Nonelectrolytic macromolecule, Polyvinylpyrrolidone (PVP), Polyethyleneglycol (PEG), Critical concentration of surfactant, Sodium alkylsulfate