

羧甲基纤维素-十二烷基醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯共聚物 表面活性剂在水溶液中的胶束形态*

曹 亚 李惠林**

(高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所 四川 610065)

左 桀 牛爱珍

(南开大学化学系 天津 300071)

摘 要 采用动态激光光散射及环境扫描电镜研究了羧甲基纤维素型高分子表面活性剂在水溶液中的胶束形态.结果表明,共聚物在水溶液中的形态完全不同于羧甲基纤维素分子,亲水疏水链段的引入,使共聚物分子聚集形成了以疏水链段为核心的棍状胶束结构.高分子表面活性剂水溶液体系的归一化一级相关函数不符合单指数衰减,表明胶束形态的多分散性.在0.005%~1%浓度范围内,胶束粒子大小均分布在两个区域,随共聚物浓度增大,低粒径区保持在30~100nm范围,为单分子区;而高粒径区随浓度增大移向更高值,表明多分子胶束不断长大.

关键词 高分子表面活性剂,羧甲基纤维素,胶束形态

高分子表面活性剂分子中兼具亲水和疏水链段,在选择性溶剂水中,同低分子表面活性剂一样形成疏水链段为核心的胶束.另一方面,由于分子量高又表现出许多不同于低分子表面活性剂的溶液形态,如单分子胶束的存在,多分子胶束的多种形态等.由于高分子表面活性剂分子量高,结构复杂,在水溶液中还存在较多的影响因素,给研究带来很大的困难,常规测试方法难以表征,大多数高分子表面活性剂的溶液性质研究是在非水介质中进行的^[1].

本文采用环境扫描电镜、动态激光光散射等方法,在研究相同超声辐照条件下降解的羧甲基纤维素分子在水溶液中的形态基础上,探讨了超声合成的羧甲基纤维素型高分子表面活性剂在水溶液中的胶束形态及尺寸分布等问题.

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)与表面活性大单体十二烷基醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯($AR_{12}EO_9$,EO为氧乙烯链)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 $AR_{12}EO_9$

参与反应,生成结构如图1所示的带亲水亲油长支链的嵌段共聚物^[2].共聚物CMC- $AR_{12}EO_9$ 的组成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, $AR_{12}EO_9$ 链段组成为9wt%;重均分子量由静态激光光散射测定为 7.1×10^4 .

羧甲基纤维素水溶液在相同反应条件下进行超声波辐照,得到降解的羧甲基纤维素(*d*-CMC).

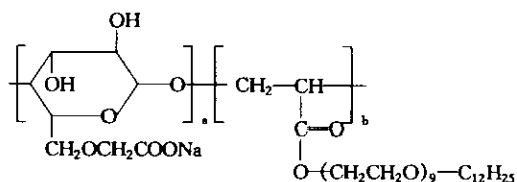


Fig. 1 CMC Based polymeric surfactant

1.2 分析测试

采用ESEM-2020(Philips公司)环境扫描电镜对高分子表面活性剂分子在水溶液中的聚集形态进行直接观察.溶液样品在超低温下淬冷,胶束粒子被冻结,低真空下水分子逐渐升华,可直接观察到高分子表面活性剂的粒子大小与聚集形态.

采用光子相关谱仪测定胶束尺寸及分布,光子相关谱仪由BI-9000AT相关器,BI-200SM光度计(Brookhaven Instruments Cop., America),和Coherent Innova 304激光光源组成.测试温度

25℃, 激光波长 514.5nm, 在 90° 散射角测定. 在光子相关谱仪中, 散射光强的涨落可用归一化二级相关函数 $g^{(2)}(\tau)$ 表征, 并由此得到归一化一级相关函数 $g^{(1)}(\tau)$:

$$g^{(2)}(\tau) = A(1 + b[g^{(1)}(\tau)]^2)$$

式中 A 是基线, b 为经验常数. 采用 CONTIN 标准程序, 可得到溶液中粒子的流体力学半径及按光强平均的流体力学半径分布 $F(R)$, 通过定义参数 POLY 衡量流体力学半径分布的相对宽度^[3,4]:

$$\text{POLY} = (\overline{R^2} - \bar{R}^2) / \bar{R}^2$$

2 结果与讨论

2.1 CMC 分子在水溶液中的形态

图 2, 3 分别为动态光散射测定的降解羧甲基纤维素 (d -CMC) 的归一化二级相关函数 $g^{(2)}(\tau)$, 及归一化一级相关函数 $g^{(1)}(\tau)$. 图中归一化二级相关函数出现多转折点, 特别是大粒子范围出现较大波动; 对应的归一化一级相关函数亦不符合单指数衰减, 表明 d -CMC 分子在水溶液中的形态是多分散的. 在光散射测试中发现, 低浓度下的 CMC 分子线团尺寸非常大, 当 d -CMC 在

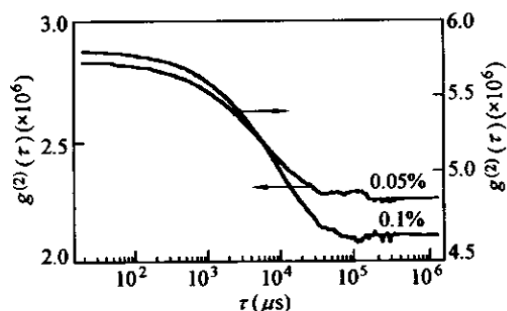


Fig. 2 The normalized second-order auto-correlation function of d -CMC

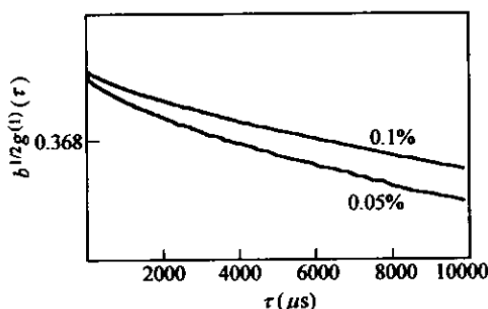


Fig. 3 The normalized first-order autocorrelation function of d -CMC

溶液中浓度大于 0.1% 时, 很难得到稳定的测试结果, 流体力学半径超出最大量程测试范围 (10μm), 表明所测定的粒子为分子聚集体.

根据归一化相关函数, 由 CONTIN 程序计算得到 d -CMC 的流体力学半径分布 (图 4). 由图可见, 溶液中的粒子尺寸分布较宽, 尺寸也较大, 低浓度下平均流体力学半径达到 1011nm, 这一方面与 CMC 分子为刚性棒状分子有关, 另一方面, 由于分子间存在强烈的氢键作用, 测得的应是 CMC 分子形成的聚集体尺寸分布.

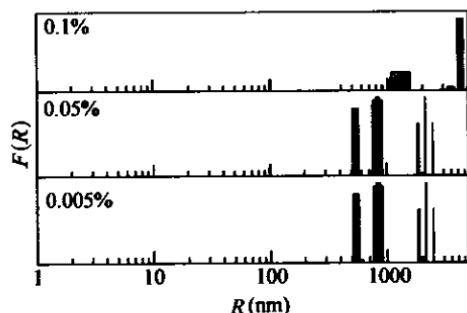


Fig. 4 The intensity-averaged distribution curve $F(R)$ of d -CMC as function of concentration

采用环境扫描电镜观测了 d -CMC 在水溶液中的形态 (图 5). 由图可见, 超声波作用并未改变羧甲基纤维素的结构, 分子在水溶液中为刚性棒状分子; 同时分子内和分子间存在的强烈氢键作用, 使 d -CMC 分子在溶液中呈现分子聚集的网络状结构, 证实了光散射的测试结果, 正是这种结构使降解 CMC 在较低浓度下仍保持了较高的粘度.

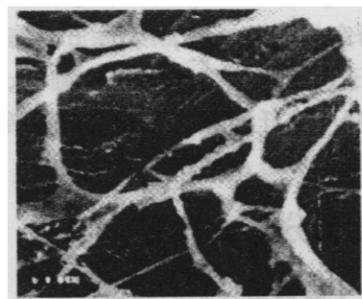


Fig. 5 ESEM of 0.05% d -CMC ($\times 1000$)

2.2 高分子表面活性剂 CMC-AR₁₂EO₉ 在水溶液中的聚集形态

当 CMC 分子在超声波辐照作用下与表面活性大单体反应, 生成具有亲水-疏水结构的高分子表面活性剂, 其在选择性溶剂水中的形态变化很

大.采用环境扫描电镜观察到了 CMC-AR₁₂EO₉ 在水溶液中形成了聚集体(图 6),与低分子表面活性剂一样,高分子表面活性剂由于疏水作用聚集形成了疏水链为核、亲水链段为外壳的胶束.由图可见,0.5%共聚物体系在水溶液中形成了棍状的胶束粒子,长径在 1μm 到 3μm 之间.

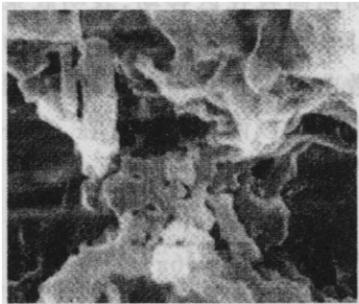


Fig. 6 ESEM of 0.5% CMC-AR₁₂EO₉(×5000)

采用动态光散射测试了0.5% CMC-AR₁₂EO₉ 在不同散射角(65°~135°)的胶束表观流体力学半径分布 F(R),如图 7 所示.散射角不同,体系

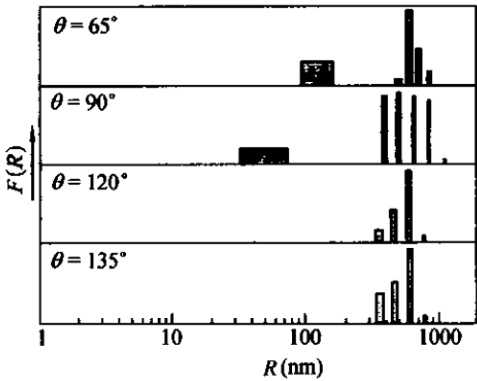


Fig. 7 Comparison of F(R) for 0.5% CMC-AR₁₂EO₉ solution as a function of scattering angle

的 F(R)均有变化,表现出对 散射矢量的依赖性,表明 CMC-AR₁₂EO₉ 体系胶束形态的多分散性.尽管各散射角下测得的平均流体力学半径值 R 相差不大(表1),但胶束尺寸分布的多分散参

Table 1 Hydrodynamic radius R and POLY at different scattering angle determined by DLS

Angle(°)	65	90	120	135
R (nm)	593	596	557	532
POLY	0.131	0.148	0.035	0.045

数 POLY 值各不相同,表观流体力学半径分布 F(R)对角度有较大的依赖性.这是由于粒子形态因素的影响,由于从各角度测试的粒子形状不同,

导致 F(R)的差异,证实了共聚物 CMC-AR₁₂EO₉ 在水溶液中形成的胶束不是均匀球体.通常认为双亲性共聚物在选择性溶剂中形成球形胶束,尺寸分布较窄^[5],但 ESEM 和光散射测试结果均表明存在伸长的胶束形态,且尺寸分布较宽.

图 8 是系列浓度的 CMC-AR₁₂EO₉ 水溶液体系一级相关函数,由光散射测定的归一化二级相

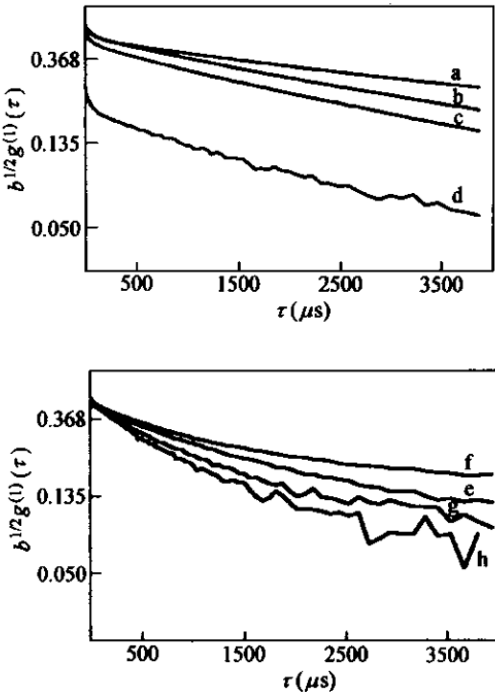


Fig. 8 The normalized first-order autocorrelation of CMC-AR₁₂EO₉ solution as function of concentration
a)1%, b)0.5%, c)0.3%, d)0.1%, e)0.05%, f)0.03%, g)0.01%, h)0.005%

关函数计算得到,其中 g⁽¹⁾(τ)以自然对数作图.在光散射测定中,共聚物浓度降低到 0.005% 时,信号较弱;继续降低浓度,已不能检测到信号,表明在超低浓度下,共聚物在水溶液中以单分子状态存在,由于疏水作用尺寸也较小.

对于单分散体系,其归一化一级相关函数为单指数衰减曲线.由图 8 可见,在测试浓度范围内(0.005%~1%),CMC-AR₁₂EO₉ 体系的 g⁽¹⁾(τ)均不符合单指数衰减函数,因而共聚物在溶液中的粒子形态是多样的,特别在低浓度区,曲线更不规则,表明分散程度更大.

对于多分散体系,采用二次矩方法计算流体力学半径(R)及其分布存在较大的误差,这里采用多分散体系常用的 CONTIN 来分析结果.图 9 为由 CONTIN 程序计算得到的系列浓度 CMC-

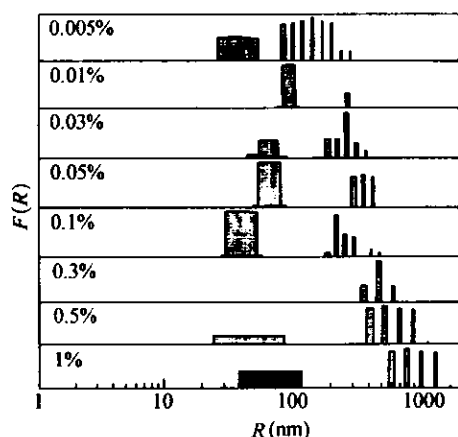


Fig. 9 The intensity-averaged distribution curve $F(R)$ of A9 micelle solution as function of concentration
Determined by CONTIN

Table 2 DLS results of CMC-AR₁₂EO₉ micelles as determined by CONTIN

Conc. (%)	0.005	0.01	0.03	0.05	0.1	0.3	0.5	1
$R(\text{nm})$	122	140	223	262	379	479	596	847
POLY	0.312	0.298	0.160	0.310	0.443	0.031	0.148	0.202

在低浓度溶液中,粒子大小主要分布在低粒径区,且不随浓度的变化而变化,是共聚物在溶液中形成的单分子胶束,由于单分子在溶液中的形态较松散无规,使其粒子半径分散性较大,归一化一级相关函数也极不规则(图8)。从图9还可看到,在所测共聚物浓度范围内低粒径区均有出现,表明在整个浓度区单分子胶束均存在。

AR₁₂EO₉ 溶液的流体力学半径分布 $F(R)$,表2列出了各浓度下的表观流体力学半径 R 、胶束多分散参数(POLY)。由图9可知,在测试浓度范围内,粒子流体力学半径尺寸均分布在大小两个区域。随共聚物浓度增加,低 R 值区域基本保持在30~100nm范围内,变化不大;而高 R 值区随浓度增大不断向高粒径区移动,表明胶束的不断长大(表2)。同时,CMC-AR₁₂EO₉ 体系的归一化一级相关函数曲线符合双指数衰减,表明共聚物分子在溶液中主要以两种形态存在,归一化一级相关函数 $g^{(1)}(\tau)$ 可写作:

$$g^{(1)}(\tau) = A_1 \exp(-\Gamma_1 \tau) + A_2 \exp(-\Gamma_2 \tau)$$

由 $\Gamma = q^2 D$ 及 $R = kT / (6\pi\eta D)$ 得到:

$$\Gamma_i = q^2 kT / (6\pi\eta R_i)$$

共聚物 CMC-AR₁₂EO₉ 浓度大于0.01%后,粒子主要分布在高粒径区。根据表面张力等温线,CMC-AR₁₂EO₉ 体系的临界胶束浓度区在0.01%~0.03%,因此多分子胶束大量生成,表明高粒径区为多分子胶束区,共聚物浓度的增大主要使多分子胶束长大,使平均粒径不断增大(表2)。

REFERENCES

- 1 Bahadur P. Tenside Surf Det, 1991, 28: 173~179
- 2 Cao Ya(曹亚), Li Huilin(李惠林), Xu Xi(徐僖). Chemical J of Chinese University(高等学校化学学报), 1997, 18(6): 985~989
- 3 Alans S Y, Curtis W F. Polymer, 1990, 31: 2089~2100
- 4 Zuo Ju(左桢). Theory of Laser Scattering and Application in Polymer Science(激光散射原理及在高分子科学中的应用). Zhengzhou(郑州): Henan Press of Science and Technology(河南科学技术出版社), 1994. 251~254
- 5 Tuzar Z, Kratochvil P. Adv. in Colloid & Inter Sci, 1976, 6: 201~232

STUDIES ON MICELLAR CONFORMATION OF POLYMERIC SURFACTANTS BASED ON CARBOXY METHYL CELLULOSE IN AQUEOUS SOLUTIONS

CAO Ya, LI Huilin

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of
Chengdu University of Sci. ence & Techn, chengdu 610065)

ZUO Ju, NIU Aizhen

(Chemistry Department of Nankai University, Tianjing, 300071)

Abstract The micellar conformation of polymeric surfactants CMC-AR₁₂EO₉ in aqueous solutions was studied by dynamic laser scattering and environmental scanning electron microscopy. The results show that the conformation of copolymer molecules is totally different from that of carboxy methyl cellulose because of the introduction of the surface active macromonomers. CMC-AR₁₂EO₉ molecules aggregate to form rod-like micelles with hydrophobic cores. It is confirmed that the micelle size distribution function $F(R)$ is dependent on scattering vector. So the micelles of CMC-AR₁₂EO₉ are not like sphere. In the range of concentration tested, the normalized first-order autocorrelation function $g^{(1)}(\tau)$ of CMC-AR₁₂EO₉ can not be represented by single-exponential decays, which indicates polydisperse distributions of micelle sizes. At different concentrations, the sizes of micelles all distribute in two regions (low and high size). With the increasing of copolymer concentration, the lower size region remains in 30~100nm and is considered to be the region of mono-molecular micelles. While the particle size in higher size region increases gradually, which means that multi-molecular micelles are growing larger.

Key words Polymeric surfactant, Carboxy methyl cellulose, Micellar conformation