

聚合物对非离子十二烷基 聚氧乙烯聚氧丙烯醚浊点的影响*

牟建海, 李千佐**, 陈文君, 李 英

(山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100)

摘 要: 测定了水溶性高分子聚乙二醇(PEG1000、PEG2000、PEG6000)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30、PVP-K90)对三种非离子表面活性剂十二烷基聚氧乙烯聚氧丙烯醚 $C_{12}H_{25}O(EO)_m(PO)_nH$ (LS36, $m=3, n=6$; LS45, $m=4, n=5$; LS54, $m=5, n=4$) 浊点的影响。结果表明, 聚乙二醇(PEG)可使三种表面活性剂水溶液浊点降低; 而聚乙烯吡咯烷酮(PVP)随其浓度增加, 表面活性剂溶液浊点先升高然后又下降; 浊点下降程度与聚合物浓度和分子量有关。

关键词: 十二烷基聚氧乙烯聚氧丙烯醚; 浊点; 聚合物; 聚乙二醇; 聚乙烯吡咯烷酮

中图分类号: O647.2 **文献标识码:** A

1 前 言

非离子表面活性剂由于其润湿、发泡、乳化和增溶等性能及抗盐性强等特点而倍受关注^[1]。浊点是非离子表面活性剂的特性, 表示其水溶液由均相分成两相时的温度。关于浊点的研究已有许多报道^[2-7], 但对于短链聚氧乙烯聚氧丙烯醚类二嵌段共聚非离子表面活性剂 $C_{12}H_{25}O(EO)_m(PO)_nH$ (LS m) 浊点的研究目前十分少见。我们曾研究了无机电解质、醇等对其浊点的影响^[8]。在表面活性剂实际应用过程中, 常与高分子化合物进行配合, 因而研究高聚物与表面活性剂的相互作用具有十分重要的实际意义^[1]。本文主要测定了高分子化合物聚乙二醇(PEG1000、PEG2000、PEG6000)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30、PVP-K90)对三种表面活性剂 LS36、LS45、LS54 浊点的影响。结果表明, 聚乙二醇(PEG)可使三种表面活性剂水溶液浊点降低; 而聚乙烯吡咯烷酮(PVP)随其浓度增加, 表面活性剂溶液浊点先升高然后又下降; 浊点下降程度与聚合物浓度和分子量有关。其中 LS36 溶液浊点下降幅度最小, LS45 和 LS54 相近。这些结论可表明聚合物与表面活性剂之间的相互作用比较复杂, 对此类表面活性剂的实际应用有一定参考价值。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

Mettler AE200 电子自动天平(美国), 681 型磁力加热搅拌器(上海), 501 型超级恒温槽(上海, 精度 $\pm 0.01^\circ\text{C}$)。

十二烷基聚氧乙烯聚氧丙烯醚 $C_{12}H_{25}O(EO)_3(PO)_6H$ (LS36)、 $C_{12}H_{25}O(EO)_4(PO)_5H$

* 国家自然科学基金资助项目(29903006)。

** 通讯联系人, Email: coliw@sdu.edu.cn

收稿日期: 2000-05-08, 修回日期: 2000-09-29。

(LS45)、 $C_{12}H_{25}O(EO)_3(PO)_4H$ (LS54)均为无色粘稠液体(Henkel公司),纯度大于99.95%,未经纯化。聚乙二醇(PEG1000、PEG2000、PEG6000,平均分子量分别为1000、2000、6000)和聚乙烯吡咯烷酮(PVP-K30、PVP-K90,平均分子量分别为 3.8×10^4 、 7.0×10^5)为进口分装分析纯药品。水为去离子水。

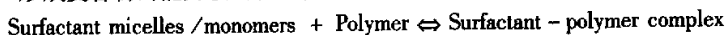
2.2 实验方法

同文献[8]。

3 结果与讨论

3.1 聚乙二醇的影响

图1表明了聚乙二醇对三种表面活性剂LS36、LS45、LS54水溶液(1%)浊点的影响。由图可见,PEG1000、PEG2000、PEG6000的加入均可使LS m n系列表面活性剂水溶液浊点降低,而且随聚乙二醇分子量的增加,浊点降低值增大。这可从聚乙二醇的结构来解释。聚乙二醇为水溶性聚合物,含有大量乙氧基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)单元,它既可以与水形成氢键,同时还可以在LS m n类非离子表面活性剂溶液中缠绕在胶束的乙氧基外壳上,形成聚乙二醇-胶束复合物,排斥了原来胶束的水化层^[7],溶液中的自由水大量增加,聚合物与表面活性剂形成的复合物之间相互碰撞机会大大增加,即熵驱动效应导致溶液浊点降低。聚乙二醇分子量越大,其乙氧基单元越多,极性越强,越容易与胶束结合,而且同一个聚乙二醇分子还可能缠绕在多个胶束外壳上,形成冠状内链胶束(corona-shaped intra-chain micelles)^[4](图2),增大了胶束碰撞几率,浊点降低。由图1还可看出,随PEG浓度的增加,表面活性剂溶液浊点降低值增加,而且有一定规律:当PEG浓度较小时, $T_c \sim C_{\text{PEG}}$ 曲线下降比较平缓;而PEG浓度增大到一定程度(>4%)时,曲线下降幅度明显增加。这一现象对LS36溶液尤为显著。PEG浓度较小时,与LS m n形成复合物的能力较弱,还有相当多的PEG游离于水溶液中。此过程可表示为:



而随PEG浓度增大,形成PEG/LS m n复合物能力增强,同时PEG还可缠绕在不同胶束颗粒之间,形成“项链式复合物”,从而使浊点大幅度下降。以PEG2000为例,它对1%LS m n溶液浊点的影响列于表1。由表可见,在三种表面活性剂中PEG对LS36浊点影响最小,这主要是LS36亲水性最差,导致与PEG形成复合物能力也最弱的缘故。

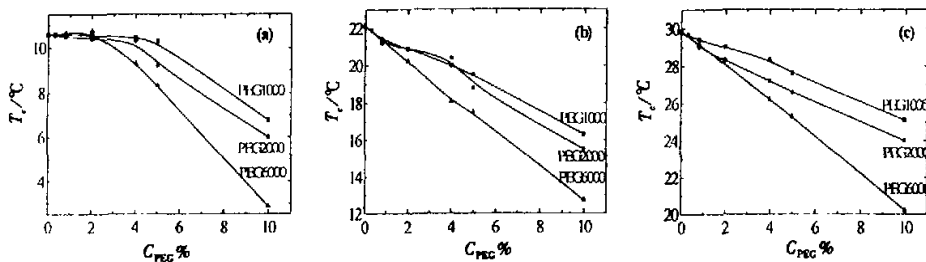


图1 聚乙二醇对1% LS36(a)、LS45(b)、LS54(c)溶液浊点的影响

Fig. 1 The effect of PEG on the cloud point for 1% LS36 (a), LS45 (b), and LS54 (c) aqueous solutions

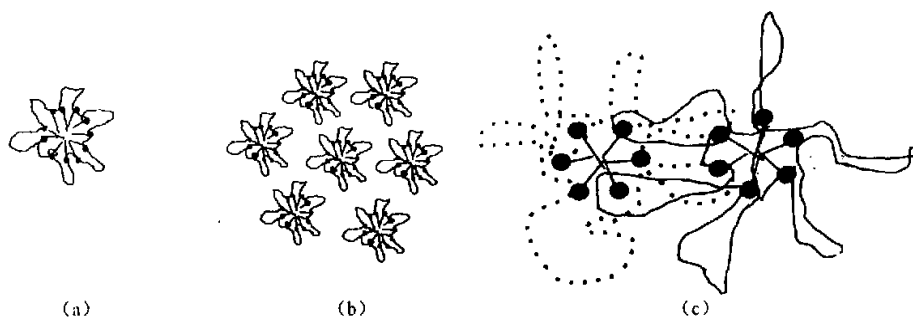


图2 冠状内链胶束模型示意图

(a) 单个内链胶束, (b) 溶液中的多个内链胶束, (c) 相邻胶束的相互作用

Fig. 2 The possible structure of corona-shaped intra-chain micelle of surfactant-polymer complex

- (a) A single intra-chain micelle,
- (b) several intra-chain micelles in complex solutions,
- (c) surfactant monomer exchange between adjacent intra-chain micelles

表1 聚乙二醇(2000)对1%LS_{mn}溶液浊点的影响

Table 1 Effect of PEG 2000 on the relative cloud point changes of 1% LS_{mn} surfactant aqueous solutions

$C_{PEG2000} / \%$	0	0.32	0.80	2.00	4.00	5.00	10.00
LS36	10.60*	-0.05	-0.10	-0.20	-0.30	-1.35	-4.60
LS45	22.10*	-0.20	-0.90	-1.20	-1.70	-3.30	-6.60
LS54	29.80*	-0.15	-0.80	-1.50	-2.60	-3.20	-5.80

* The cloud point of 1% LS_{mn} aqueous solutions.

3.2 聚乙烯吡咯烷酮的影响

图3表明了聚乙烯吡咯烷酮 PVP-K30、PVP-K90 对三种表面活性剂 LS36、LS45、LS54 水溶液浊点的影响。由图容易看出：① 在聚合物浓度较高时，三种表面活性剂溶液浊点均下降；② 聚合物浓度较低时溶液浊点变化比较复杂，其中 PVP-K30 可使三种表面活性剂溶液

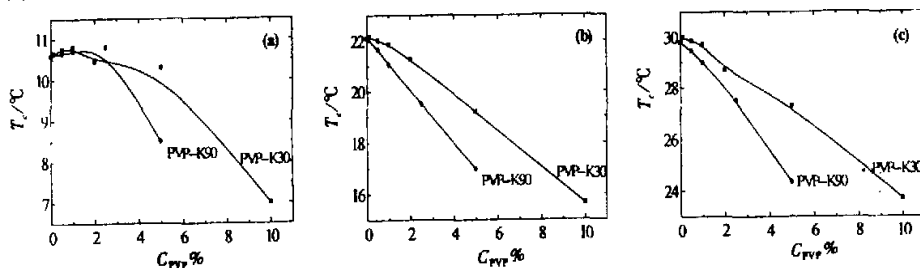


图3 聚乙烯吡咯烷酮对1%LS36(a)、LS45(b)、LS54(c)溶液浊点的影响

Fig. 3 The effect of PVP on the cloud point for 1% LS36 (a), LS45 (b), and LS54 (c) aqueous solutions

浊点均略有上升, PVP - K90 仅能使 LS36 溶液浊点升高。

PVP 是一种水溶性的高分子化合物,它在水溶液中能够发生微弱的水解,使其带有少量的正电荷。将 PVP 加入到非离子表面活性剂溶液中后, PVP 会从三个方面影响溶液的性质。第一,它可以吸附在表面活性剂胶束的界面上,形成 PVP/LS_{mn} 复合物,排斥乙氧基外壳上的束缚水;使溶液中自由水增加,体系熵增加,这是一个熵驱动的自发过程,这个过程能加速胶束与水溶液的相分离,使溶液的浊点下降。三种表面活性剂均为聚氧乙烯聚氧丙烯型,其胶束均具有乙氧基外壳,因此,一切水溶性高分子化合物都因熵驱动效应而使其浊点下降。第二,由于 PVP 在水溶液中的正电性,它吸附在胶束外壳,使胶束颗粒带有正电荷,根据胶体粒子的空间稳定理论,胶束双电层彼此互相排斥,减小了它们相互碰撞的几率,从而引起浊点升高。另外, PVP 是一种分子量较高、空间体积较大的高分子,它在溶液中无论是游离状态还是吸附在胶束界面,都能部分伸展,使溶液的粘度增加^[9],粒子扩散速度变慢,特别是在低 PVP 浓度时,它主要存在于溶液本体中,多数分子链节比较舒展。溶液的这种粘性就会引起浊点的略微升高。

根据以上分析, PVP 在高浓度时,主要与胶束形成复合物,而且 PVP 分子可以在几个胶束颗粒之间建立“桥梁”,使胶束碰撞聚集的几率增大,溶液浊点下降。PVP - K90 聚合度远高于 PVP - K30,所以可以把更多的胶束粒子“连接”起来,从而大幅度降低溶液的浊点。如 5.00% 的 PVP - K30 分别使 1% 的 LS36、LS45、LS54 浊点下降 0.30、2.90、2.50℃,而相同条件下, PVP - K90 使它们的浊点下降 2.10、5.10 和 5.45℃。

当 PVP 浓度较低时,它主要以游离状态存在,同时也有部分吸附在胶束界面层上。由于溶液的粘度效应和电荷效应,使溶液浊点升高。PVP - K30 分子量较小,在胶束界面上以电荷效应为主,几乎不能在多个胶束间建立“桥梁”,因而它能使三种表面活性剂浊点均上升。PVP - K90 聚合度较高,分子链较长,它在溶液中比较容易吸附胶束颗粒(图 2c)而引起浊点下降,几种效应相互竞争,使浊点变化较为复杂。三种表面活性剂 LS36、LS45、LS54 的亲水性依次增强,则它们与水溶性高分子 PVP 的作用也逐渐增大。其中 LS36 与 PVP 形成复合物的能力最小,在 PVP 低浓度时,溶液浊点主要受电荷和粘度的影响而升高;但是 LS45、LS54 则不同,它们能与 PVP 形成较强的复合物,使 PVP 的“桥梁”功能逐渐表现出来,尤其是 PVP - K90,即使浓度较低时也不能使浊点升高。

以上分析还可以从表面活性剂浓度变化对浊点的影响来验证。表 2 总结了 0.50% PVP 对不同浓度表面活性剂溶液的浊点变化。由表可见,随着表面活性剂浓度的升高, PVP 使溶液浊点升高的幅度逐渐变小,直至使浊点降低。这主要是由于表面活性剂的增多,使胶束颗粒数目增加; PVP 较容易与胶束形成复合物,而且更方便地“连接”不同的胶束,从而使胶束相遇的几率大大提高。

表 2 PVP(0.50%) 对 LS_{mn} 溶液浊点的影响

Table 2 The effect of 0.50% PVP on the relative cloud point changes of LS_{mn} surfactant aqueous solutions with different concentrations

	LS36			LS45			LS54		
	0.1%	1%	2%	0.1%	1%	5%	0.1%	1%	5%
PVP - K30	0.25	0.20	0.10	0.10	-0.10	-0.20	0.10	0.05	-0.10
PVP - K90	0.15	0.05		-0.30	-0.45		-0.75	-0.80	

表3列出了聚合物浓度较高(5%)时对1%LS_{mn}水溶液浊点的影响。由此可见两类聚合物对LS45和LS54浊点影响的大小顺序为: PVP-K90 > PEG6000 > PEG2000 > PVP-K30 > PEG1000, 而对LS36则略有不同, 顺序为: PVP-K90 ~ PEG6000 > PEG2000 > PVP-K30 ~ PEG1000; 而对于表面活性剂溶液, 聚合物使LS36浊点降低值最小, 使LS45和LS54浊点降低值相当。

表3 聚合物(5.0%)对1%LS_{mn}溶液浊点的影响
Table 3 Effect of 5.0% polymers on the relative cloud point
changes of 1% LS_{mn} surfactants aqueous solutions

	PEG1000	PEG2000	PEG6000	PVP-K30	PVP-K90
LS36	-0.30	-1.35	-2.30	-0.20	-2.10
LS45	-2.60	-3.30	-4.60	-3.10	-5.10
LS54	-2.30	-3.20	-4.50	-2.50	-5.45

参 考 文 献

- [1] Zhao Guoxi(赵国玺). Physical Chemistry of Surfactants(表面活性剂物理化学), Beijing University Press(北京大学出版社), Beijing(北京), 1991
- [2] Sulthana S B, Bhat S G T, Rakshit A K. *Langmuir*, 1997, 13: 4562
- [3] Koshy L, Saiyad A H, Rakshit A K. *Colloid Polym. Sci.*, 1996, 274: 582
- [4] Qiao L, Easteal A J. *Colloid Polym. Sci.*, 1998, 276: 313
- [5] Boriaov O V, Halperin A. *Macromolecules*, 1996, 29: 2612
- [6] Schott H. *Tenside, Surf. Det.*, 1996, 33: 457
- [7] Iwanaga T, Suzuki M. *Langmuir*, 1998, 14: 5775
- [8] Li Ying(李英), Li Ganzuo(李干佐), Mu Jianhai(牟建海), et al. *Chem. J. Chin. Univ.*(高等学校化学学报), 1998, 19: 1457
- [9] Li F, Li G Z. *Colloid Polym. Sci.*, 1998, 276: 1

Effect of Polymers on the Cloud Point of Dodecyl – polyoxyethylene Polyoxypropylene Ether Nonionic Surfactants *

Mu Jianhai, Li Ganzuo**, Chen Wenjun, Li Ying

(Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry of State

Education Ministry, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The effects of poly(ethylene glycols) with different molecular weight (PEG1000, PEG2000, PEG6000) and polyvinylpyrrolidone with different polymerization degree (PVP – K30, PVP – K90) on the cloud point of nonionic surfactant dodecyl polyoxyethylene polyoxy propylene ether $C_{12}H_{25}O(EO)_m(PO)_nH$ (LS36, $m = 3, n = 6$; LS45, $m = 4, n = 5$; LS54, $m = 5, n = 4$) were studied in the paper. It is found that a higher polymer concentration can result in a significant decrease on the cloud point of the aqueous surfactant solutions because of the formation of corona – shaped intra – chain micelles which indicate that the micelle – micelle interaction is attractive and can be expected to facilitate collisions among the micelles, as well as a slightly increasing at a lower PVP concentration because of the effects of viscosity, charge, and interaction between the polymer and surfactant.

Key words Cloud point, Dodecyl polyoxyethylene polyoxypropylene ether, Nonionic surfactant, Polymer, Poly(ethylene glycols), Polyvinylpyrrolidone

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 29903006).

** To whom correspondence should be addressed, Email: coliw@sdu.edu.cn