

联接基长度对 Gemini 表面活性剂流变性质的影响

徐晓明 陈良坦 吴章锋 韩国彬*

(厦门大学化学系固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 用毛细管振荡剪切流动法研究了联接基团为聚亚甲基链的阳离子 Gemini 表面活性剂的流变性质。实验结果表明,无论是普通单链单头基或 Gemini 表面活性剂,其流变性质主要由胶团的大小和形状所决定;随着联接基团长度的增加,胶团的轴比率变小,导致流动阻力减小,粘度降低。此外对于球形和棒状胶团溶液,其流变性质主要以粘性为主,弹性可忽略不计。在低剪切速率下,溶液属于牛顿型流体;而在高剪切速率下,则表现出准塑性流体性质。

关键词 Gemini 表面活性剂 胶团的流变性质 动态光散射

Influence of Spacer Chain Length on the Rheological Properties of Gemini Surfactant

Xu Xiaoming, Chen Liangtan, Wu Zhangfeng, Han Guobin*

(Department of Chemistry, State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract By the means of oscillatory shear flow in the capillary, rheological experiments are carried out on aqueous solutions of the cationic Gemini surfactant as a function of surfactant concentration. The results show that the rheological property is mostly determined by the size and shape of micelles. The axial ratio of micelles decreases with increasing the length of spacer chain, so the viscosity of solution decreases.

Key words Gemini surfactant, Rheological properties of micelles, Dynamic laser light scattering

普通的单链单头基表面活性剂由于离子头基间的静电斥力及头基的水化使头基间彼此远离,导致它们在界面或分子聚集体中难以紧密排列,这将影响到表面活性剂在界面上的吸附状态和在溶液中的聚集体形状。表面活性剂分子聚集体的形状和溶液的流变性质密切相关,为了调节溶液的流变性质,可以采用添加无机盐屏蔽离子头基间的静电斥力,升高温度降低离子的水化,或采用正负离子表面活性剂二元复配等方法(其本质作用均是减少离子头基间的分离倾向),从而改变表面活性剂分子所形成聚集体的形状,达到调节其流变性质的目的,然而以上物理手段均存在着局限性^[1]。Gemini(或称二聚)表面活性剂是由两个普通的单链单头基表面活性剂在离子头基处由联接基团通过化学键联接而成。在 Gemini 表面活性剂分子中,由于两个带电的离子头基是由联接基团联接起来,这就削弱了头基间的静电斥力,大大促进了表面活性剂单体在界面或分子聚集体中的紧密排列^[2],因此可利用具有不同联接基团长度和种类的 Gemini 表面活性剂来控制胶团形状及其溶液的流变性质。

徐晓明 女,31岁,工程师,从事胶体与界面化学的教学和研究。 * 联系人,E-mail: hangb@jingxian.xmu.edu.cn
国家自然科学基金资助项目(29973033)

2003-05-12 收稿,2003-09-20 接受

流变性质是表面活性剂应用于洗涤、化妆品、药物配方和工业生产过程中必须要考虑的重要性质。笔者研究了联接基长度对烷基- α , ω -双二甲基十二烷基溴化铵(简称为 $C_{12-s}-C_{12}$, $2Br^-$, s 指联接基团中的碳原子数目)流变性质的影响,并与十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)比较。

1 实验部分

1.1 试剂

1, 4-二溴丁烷(AcroS 公司, 纯度 99%); 1, 8-二溴辛烷(AcroS 公司, 纯度 98%); N, N -二甲基十二烷基胺(AcroS 公司, 纯度 95%); 十二烷基三甲基溴化铵(AcroS 公司, 纯度 99%)用乙醇/乙酸乙酯重结晶三次。

1.2 四亚甲基- α , ω -双二甲基十二烷基溴化铵($C_{12-4}-C_{12}$, $2Br^-$)的合成

在 250mL 圆底烧瓶中加入 1, 4-二溴丁烷, N, N -二甲基十二烷基胺和无水乙醇, 加热回流 48h, 减压蒸去溶剂, 用乙醇/乙酸乙酯重结晶三次^[3], 所得产物已用¹H NMR 表征其分子结构。将 1, 4-二溴丁烷改为 1, 8-二溴辛烷所得产物则为 $C_{12-8}-C_{12}$, $2Br^-$ 。

1.3 仪器

体系的流变性质用 DCR-S 动态毛细管流变仪(奥地利)测定, 测定温度均为 25。测量系统由一个装有一定量待测溶液的弹性薄隔膜袋套在一根毛细管的末端上所组成。将此测量系统放置于一个充满驱动液的振荡池内。用电动振荡器向振荡池施加正弦时间函数方式的应力, 使驱动液产生振荡流动并通过薄隔膜袋使毛细管内的待测溶液也产生振荡体积流动(剪切流动), 然后测定毛细管内的体积流动、压力和相角与剪切速率的关系, 从而可求出粘度、弹性、储能模量以及损耗模量等流变学物理量。仪器的测量精度为 0.001mPa, 最大测量值为 1000mPa, 所以, 这种仪器只适合于研究象胶团、人体的血液等低粘度的体系。

用粒度分布和 Zeta 电位分析仪(美国 Brookhaven 公司)测定胶团的水力半径 R_h (指形状复杂的非球形粒子在水中所受到的阻力等于某一假想球形粒子的阻力时, 该球形粒子的半径即为它的水力半径)。激光波长为 660nm, 固定散射角为 90°。仪器采用累积量方法^[4]求得 z 均平动扩散系数 D , 根据 Stokes-Einstein 公式求得粒子的水力半径: $R_h = k_B T / 6\pi\eta D$, k_B 为波兹曼常数, η 为分散介质的粘度, T 为绝对温度。

2 结果与讨论

2.1 胶团形状对粘度的影响

当溶液流动时, 胶体粒子既有平移运动, 也有旋转运动。粒子的存在会阻碍介质的运动, 亦即增加分散介质的粘度。当粒子的形状不同时, 对运动产生的阻力也有很大的差异。在粒子体积相同的情况下, 非球形粒子具有更大的“有效水力体积”, 因而阻力更大, 溶液的粘度也较大。此外, 粒子形状越不对称, 其粘度越大。对长椭球体分散体的粘度, Simha^[5]推出了下面的公式:

$$[\eta] = \frac{14}{15} + \frac{(a/b)^2}{15(\ln 2a/b - \lambda)} + \frac{(a/b)^2}{5(\ln 2a/b - \lambda + 1)}$$

式中: $[\eta]$ 为特性粘度; a/b 为椭球体的轴比率, a 为长轴, b 为短轴; λ 为与形状有关的常数, 对于椭球体是 1.5, 对于圆棒体是 1.8。

图 1 为 $C_{12-4}-C_{12}$, $2Br^-$ 的比浓粘度 $\frac{(\eta/\eta_0 - 1)}{c}$ 与浓度的关系曲线, 从图 1 可见, 曲线有两个转折点 A 和 B, A 点所对应的浓度 c_A 为 $C_{12-4}-C_{12}$, $2Br^-$ 的 cmc ($c_A = 1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 与用电导率法^[3]测得的 cmc = $1.17 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 一致)。当 $c < c_A$ 时, 随着表面活性剂浓度的增加, 比浓粘度下降; 当 $c_A < c < c_B$ 时, 比浓粘度随浓度的增加而缓慢增大; 当 $c > c_B$ 时, 比浓粘度随浓度的增加迅速增大。这说明随着表面活性剂浓度的增加, 发生了胶团生长和胶团形状的转变, 导致溶液的比浓

粘度发生变化。

用动态光散射技术测得胶团的平均水力半径 R_{h0} 。对于非球形胶团, 假设短轴 b 等于最小球体直径, 根据 Tanford^[6] 理论计算的结果最小球体半径为 1.67nm; 根据等效体积相等的原则, 可求得胶团形状分别为椭球形和圆棒状时的长轴 a 值, 则 a/b 即为胶团的轴比率。表 1 是实验和理论计算的相对粘度 η/η_0 值。理论计算的 η/η_0 是用动态光散射技术测得不同浓度的 $C_{12-4-C_{12}}, 2Br^-$ 水溶液胶团的轴比率 a/b , 用式 (1) 计算溶液的特性粘度 $[\eta]$, 并结合 $[\eta] = \frac{(\eta/\eta_0 - 1)}{\phi}$ (ϕ 为分散相的体积分数), 求出相对粘度 η/η_0 。从表 1 可见, 相对粘度 η/η_0 的计算值与实验值基本吻合。

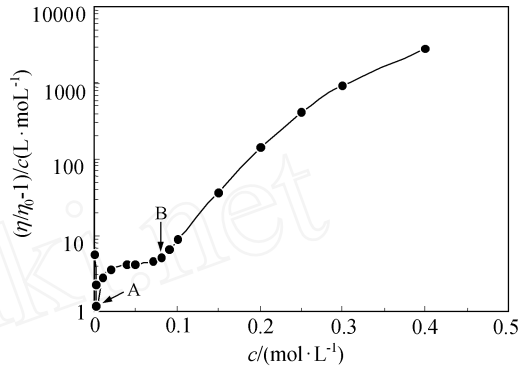


图 1 $C_{12-4-C_{12}}, 2Br^-$ 的比浓粘度与浓度曲线(298K)

Fig 1 Reduced viscosity of $C_{12-4-C_{12}}, 2Br^-$ solution as a function of the concentration

表 1 $C_{12-4-C_{12}}, 2Br^-$ 水溶液胶团的轴比率和相对粘度(298K)

Tab 1 Relative viscosity and axial ratio of $C_{12-4-C_{12}}, 2Br^-$ solution

$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	R_h/nm	a/nm	a/b	λ	η/η_0 计算值	η/η_0 实验值
0.05	2.81	15.96	4.78	1.5	1.17	1.21
0.1	4.09	32.63	9.77	1.8	1.93	1.94
0.15	5.57	82.6	24.73	1.8	6.44	6.46

从比浓粘度随浓度的变化规律可见, 粘度的大小取决于胶团的形状和大小。当 $c < c_A$ 时, 表面活性剂分子是以单体的形式存在, 其羟基四周环绕着有序的水分子, 即所谓的“冰山”结构。随着表面活性剂浓度的增加, 预胶团^[7]的形成破坏了有序水分子的“冰山”结构, 因此粘度下降。当浓度增至 c_A ($c_A = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, 形成了球形胶团, 导致溶液的粘度增加。随着表面活性剂浓度的增加, 胶团数目增加, 且胶团形状由球形逐渐转变为非等径形体, 如 $c = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, $a/b = 4.78$, 导致溶液流动时的阻力增加, 粘度增大。当浓度增至第二个转折点 B ($c_B = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 时, $a/b = 9.77$, 胶团的不对称程度进一步增加, 胶团形状发生由球形到棒状的转变过程, 因此, 溶液的粘度继续增大。当 $c > c_B$ 时, 如 $c = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $a/b = 24.73$, 此时胶团形状主要为棒状, 由于棒状胶团的流动阻力远大于球形胶团, 溶液的粘度迅速增大。

2.2 联接基团长度对粘度的影响

图 2 为 $C_{12-4-C_{12}}, 2Br^-$ 、 $C_{12-8-C_{12}}, 2Br^-$ 及相应的普通表面活性剂 DTAB 的相对粘度 η/η_0 与浓度的关系曲线。从图 2 可见, 在同样的浓度范围内, DTAB 的相对粘度只是略微增加, 这是因为 DTAB 在较高浓度时胶团形状仍近似为球形^[8], 浓度的增加对粘度的贡献较小。而 $C_{12-4-C_{12}}, 2Br^-$ 和 $C_{12-8-C_{12}}, 2Br^-$ 的相对粘度则变化比较明显, 这是因为随着表面活性剂浓度的增加, 发生了胶团的生长和胶团形状的转变。

用动态光散射技术测得 $C_{12-4-C_{12}}, 2Br^-$ 、 $C_{12-8-C_{12}}, 2Br^-$ 和 DTAB 的轴比率列于表 2。由表 2 可见, 在表面活性剂浓度相同的情况下, DTAB 的轴比率最小, 胶团形状接近于

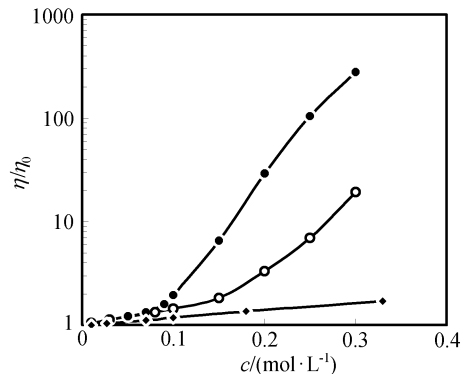


图 2 相对粘度与浓度关系曲线(298K)

Fig 2 Relative viscosity as a function surfactant concentration

$C_{12-4-C_{12}}, 2Br^-$ $C_{12-8-C_{12}}, 2Br^-$ DTAB

球形, 相对粘度较小; 而 Gemini 表面活性剂的轴比率较大, 导致溶液流动时的阻力增加, 相对粘度较大。在 Gemini 表面活性剂分子中, 离子头基间的排斥倾向受制于化学键力而被大大削弱, 促进了表面活性剂单体在分子聚集体中的紧密排列^[2], 导致其易于生成较大的胶团。

表 2 胶团的轴比率与相对粘度 (298K)

Tab 2 Relative viscosity and axial ratio of surfactant solutions (298K)

表面活性剂	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	R_h/nm	a/nm	a/b	λ	η/η_0 计算值	η/η_0 实验值
$\text{C}_{12}\text{-4-C}_{12}, 2\text{Br}^-$	0.15	5.57	82.6	24.73	1.8	6.44	6.46
$\text{C}_{12}\text{-8-C}_{12}, 2\text{Br}^-$	0.15	3.22	24.04	7.2	1.5	1.79	1.81
DTAB	0.15	2.82	16.1	4.82	1.5	1.25	1.28

随着 Gemini 表面活性剂联接基团长度的增加, 轴比率减小, 不对称程度降低, 溶液流动时的阻力减小, 相对粘度降低。普通的单链单头基表面活性剂在形成胶团时, 离子头基随机分布在胶团的表面, 由于离子头基间的静电斥力及头基水化的影响, 离子头基间的热力学平衡距离 (用 d_T 表示) 约为 0.7~1.0nm。对于 Gemini 表面活性剂, 两个离子头基由联接基团通过化学键联接起来, 头基间的距离分布对短联接基团来说是双峰的, 其中一个峰是化学距离 (用 d_s 表示), 分布较窄, 其数值等于联接基团的伸展长度, 由联接基团中的碳原子数决定; 另一个峰是热力学平衡距离 d_T ^[9], 如图 3 所示。改变联接基团的结构和长度, 可使 d_s 小于、等于或大于 d_T 。当 $s=8$ 时, $d_s > d_T$ (一个亚甲基的长度为 0.1265nm); 当 $s=4$ 时, $d_s < d_T$, 由于离子头基的紧密联接, 使其碳氢链间更容易产生强相互作用, 加强了碳氢链的疏水结合力, $d_s < d_T$ 还导致胶团表面电荷分布不均匀, 局部电荷浓度增加, 结果接近头基的反离子浓度增加, 减少了头部基团间的静电互斥作用, 导致其胶团的轴比率大于 $\text{C}_{12}\text{-8-C}_{12}, 2\text{Br}^-$ 。

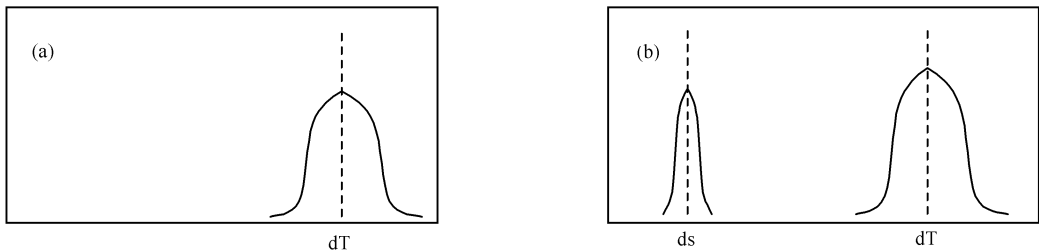


图 3 离子头基间的距离分布示意图

Fig 3 Schematic representation of the distribution of distances between head groups in micelles of a conventional surfactant (a) and of a Gemini surfactant (b)

(a) 普通表面活性剂, (b) Gemini 表面活性剂

Hattori 等^[10]用小角中子散射法研究发现胶团的长大与联接基团的长度有关, 随着联接基团长度的增加, 球形到棒状的转变参数 K 值减小, 不利于棒状胶团的形成。因此, 在相同的浓度下, 具有较长联接基团的 Gemini 表面活性剂胶团的轴比率较小, 溶液流动时的阻力减小, 故相对粘度较低。

2.3 剪切速率对粘度的影响

图 4(a) 是浓度为 $0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_{12}\text{-4-C}_{12}, 2\text{Br}^-$ 溶液的粘度与剪切速率的关系曲线, 此时胶团形状近似为球形, 粘度较小; 图 4(b) 是浓度为 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{C}_{12}\text{-4-C}_{12}, 2\text{Br}^-$ 溶液的粘度与剪切速率的关系曲线, 此时胶团形状为棒状, 粘度较大。当剪切速率较小时, 两个体系的粘度随剪切速率的增大而基本保持不变, 其流变类型属于牛顿型流体; 当剪切速率较大时, 随着剪切速率的增加, 体系的粘度逐渐下降, 这种“剪切稀化”现象表明在高剪切速率下溶液为准塑性流体。

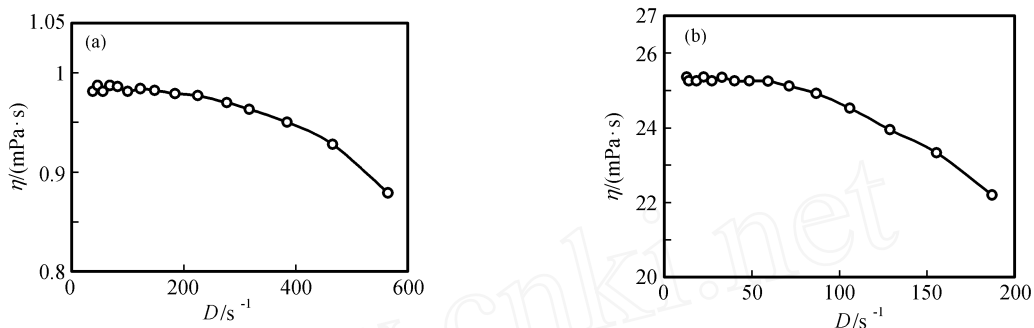


图 4 粘度与剪切速率关系曲线(298K)

Fig 4 Viscosity of C₁₂-4-C₁₂, 2Br⁻ solution as a function of shear rate(a) $c = 0.03 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; (b) $c = 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

图 4(a) 中所表明的剪切稀化现象的主要原因是胶团表面的溶剂化层在高剪切速率下遭到破坏, 已溶剂化的液体会部分地被分离出来, 使原来胶粒的体积相应减少, 流动时阻力减少, 表观粘度降低。此外, 对于不对称的胶团, 还应考虑速率梯度对胶团的定向作用。图 4(b) 中溶液的胶团形状为棒状, 剪切速率梯度将使棒状胶团的长轴与流线平行(定向作用)。同时, 由于棒状胶团的布朗运动, 它是使棒状胶团在各个方向上成为无序分布, 这与定向作用恰好相反。这两种作用的强弱, 将决定棒状胶团的取向^[11]。在低剪切速率下, 布朗运动的影响通常要比剪切速率梯度的大, 棒状胶团均是无序取向, 此时溶液的粘度为常数, 而在高剪切速率下, 速率梯度的影响要比布朗运动大得多, 粒子的长轴接近于和流线相平行, 使其流动时阻力减少。因此, 在高剪切速率下, 粘度随剪切速率的增加而降低; 在极限情况下, 即速率梯度无限大时, 粒子完全与流动方向一致, 对液体的流动不会有干扰, 此时溶液的粘度也是个定值, 但由于仪器剪切速率测量范围的限制, 无法测出粘度的第二个恒定值。此外, 在高剪切速率下, 胶团的形状和大小发生改变也会导致粘度的下降, 但考虑到在本文中是采用动态法(用正弦时间函数的方式向体系施加应力)与稳态法(施加恒定应力产生稳态流动)不同, 对样品结构破坏较小, 且所采用的剪切速率不是很高。因此, 图 4(b) 中粘度随剪切速率的增加而降低是定向作用所引起。

2.4 粘弹性质

在所研究的剪切速率范围内, 三种表面活性剂(DTAB、C₁₂-4-C₁₂, 2Br⁻和 C₁₂-8-C₁₂, 2Br⁻)的弹性均很小, 可忽略不计。这意味着球形胶团和棒状胶团溶液的流变性质是以纯粘性为主。

参 考 文 献

- [1] 赵剑曦 化学进展, 1999, 11(4): 348~ 357.
- [2] Y P Zhu, A Masuyama, Y I Kiritto et al J. Am. Oil Chem. Soc., 1992, 69(7): 626~ 632
- [3] R Zana, M Benraou, R Rueff Langmuir, 1991, 7: 1071~ 1075
- [4] D E Koppel J. Chem. Phys., 1972, 57: 4814~ 4920
- [5] R Sinha J. Phys Chem., 1940, 44: 25~ 31.
- [6] C Tanford J. Phys Chem., 1972, 76: 3020~ 3024
- [7] L D Song, M J Rosen Langmuir, 1996, 12: 1149~ 1153
- [8] D Danino, Y Talmon, R Zana Langmuir, 1995, 11: 1448~ 1456
- [9] F Kern, F Lequeux, R Zana et al Langmuir, 1994, 10: 1714~ 1723
- [10] N Hattori, H Hirata et al Colloid Polym. Sci., 1999, 277: 95~ 100
- [11] 陈宗淇, 王光信, 徐桂英 编 胶体与界面化学 北京: 高等教育出版社, 2001: 325~ 326