长链阳离子表面活性剂蠕虫状胶束的剪切带转变行为研究

楚宗霖^{a,b,c} 张永民^{b,c} 韩玉贵^a 王红艳^{a,b}
李彬^{a,b} 冯玉军^{*a,b}

(^a 中国石化胜利油田地质科学研究院采收率室 东营 257015)

(^b 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041)

(^c 中国科学院研究生院 北京 100049)

摘要 报道一种含有不饱和疏水尾链的超长链阳离子表面活性剂——*N*-芥酸酰胺丙基-*N,N,N*-三甲基碘化铵(EDAI)自组装所形成的蠕虫状胶束及其剪切带行为。EDAI浓溶液表现出了明显的剪切带转变特征,即溶液的流动曲线被介于两个临界剪切速率之间的剪切应力平台分割为粘度不同的两部分。在剪切带转变区域,原本均质的流体表现出机械剪切不稳定性,沿速度梯度方向被分割为剪切速率不同的两个宏观流体层。

关键词 长链表面活性剂; 蠕虫状胶束; 剪切带; 流变学性能; 粘弹性

Shear Banding Transition of Wormlike Micelles Formed by a C₂₂-Tailed Cationic Surfactant

Chu, Zonglin^{a,b,c} Zhang, Yongmin^{b,c} Han, Yugui^a Wang, Hongyan^{a,b}
Li, Bin^{a,b} Feng, Yujun^{*a,b}

(^a EOR Laboratory of Geological Scientific Research Institute, Shengli Oilfield Company of SINOPEC, Dongying 257015)

(^b Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

(^c Graduate University of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049)

Abstract Both fundamental and technological research interests highlighted in the past few decades on surfactant self-assembly wormlike micellar aggregates. We report herein the shear-banding transition of wormlike micelles formed by a novel C₂₂-tailed cationic surfactant, *N*-erucylamidopropyl-*N,N,N*-trimethylammonium iodide (EDAI) in aqueous solution. Steady and dynamic rheological measurements indicate that concentrated EDAI solution is strongly viscoelastic, which can be attributed to the presence of wormlike micelles in the solution. Rheological tests implies that the concentrated EDAI worm solution shows typical characteristic of shear banding transition, *i.e.*, the flow curve is composed of two branches corresponding to high and low viscosities separated by a stress plateau between two critical shear rates. In the shear banding transition region, the fluid is mechanically unstable and the initial homogeneous flow was spurted into two macroscopic layers bearing different shear rates and stacked along the velocity gradient direction. The shear-banding transition behavior was further directly observed on a visualization rheometer.

Keywords long-chain surfactant; wormlike micelles; shear banding; rheological properties; viscoelasticity

1 引言

表面活性剂蠕虫状胶束是特定结构的表面活性剂在特定溶液环境下形成的一种自组装聚集体,可通过相互缠绕形成空间网络状结构,宏观上表现出类似聚合物溶液的粘弹性^[1,2]。但与聚合物溶液不同的是,蠕虫状胶束与表面活性剂分子处于动态平衡状态,是瞬时可逆组装的“活链条”^[3~5],因此又常被称为“平衡聚合物”(equilibrium polymer)或“活聚合物”(living polymer)^[2,3]。

由于其独特的自组装结构和宏观流变性能,蠕虫状胶束不仅作为理论模型用于基础科学研究,而且可用于日化^[6]、流变改性^[7]、摩擦减阻^[8]、油井增产^[9]、三次采油^[10,11]等工业领域。

剪切带(shear banding)行为^[12~19]是蠕虫状胶束浓溶液所特有的一种流变现象^[17], Cates^[12~14], Candau^[15,16]和 Berret 等^[17~19]相继对此进行了报道,然而这些文献仅涉及短链表面活性剂蠕虫状胶束体系。相对于传统的短链表面活性剂而言,长链(>C₁₈)表面活性剂具有更低的临

* E-mail: yjfeng@cioc.ac.cn; Tel. & Fax: 0086-028-85236874

Received February 1, 2012; published May 16, 2012.

Project supported by the Shandong Provincial Government through its “Taishan Scholar” project, the Natural Science Foundation of China (No. 21173207), and Science and Technology Department of Sichuan Province through its “Sichuan Distinguished Youth Fund” (No. 2010JQ0029) and “Sichuan Pillar Program from Science and Technology” (No. 2012NZ0006).

项目受山东省“泰山学者”岗位建设、国家自然科学基金(No. 21173207)、四川省杰出青年科学基金(No. 2010JQ0029)、四川省科技支撑计划(No. 2012NZ0006)资助。

界胶束浓度,更易于在低浓度下形成蠕虫状胶束^[20],所形成的蠕虫状胶束具有更低的临界交叠浓度和更强的粘弹性,但是其剪切带行为未见文献报道.本课题组^[20,21]最近在长链磺酸甜菜碱表面活性剂 *N*-芥酰胺基丙基-*N,N*-二甲基-*N*-丙基磺酸甜菜碱(EDAS)的研究中,首次发现了长链表面活性剂蠕虫状胶束的剪切带行为.与短链表面活性剂蠕虫状胶束相比,EDAS 蠕虫状胶束表现出剪切带转变所需的表面活性剂浓度较低,发生剪切带转变的临界剪切速率也更低.然而,其他类型的长链表面活性剂蠕虫状胶束是否也具有剪切带转变现象仍需进一步探讨.

长链表面活性剂的水溶性较差,这在很大程度上限制了其实际应用.在表面活性剂的疏水烷基链中引入顺式双键,可使疏水链变得柔顺,从而有利于降低表面活性剂的 Krafft 点,改善其水溶性^[20,22,23].因此,近年来基于分子结构中含有不饱和和双键的芥酸的 C₂₂ 长链阳离子^[24,25]、阴离子^[26]及两性离子^[20,22]表面活性剂,在蠕虫状胶束研究方面受到了极大关注.本文制备了一种新的不饱和长链表面活性剂——*N*-芥酸酰胺基-*N,N,N*-三甲基碘化铵(EDAI,图1),并研究了其在 250 mmol/L 高浓度条件下所形成的蠕虫状胶束的剪切带行为.

图1 C₂₂长链阳离子表面活性剂 EDAI 的分子结构

Figure 1 Molecular structure of the C₂₂-tailed cationic surfactant EDAI used in this work

2 结果与讨论

图2给出了 250 mmol/L EDAI 溶液的剪切粘度(η)与剪切速率($\dot{\gamma}$)的关系.当 $\dot{\gamma} < 0.03 \text{ s}^{-1}$ 时,随 $\dot{\gamma}$ 升高, η 变化不大,在此范围内出现了一个低剪切速率平台,即“牛顿平台”.在平台区将 $\dot{\gamma}$ 外推至 0 s^{-1} 所对应的 η 值即为溶液的零剪切粘度(η_0).该溶液的 η_0 高达 $6 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$,是水或常规表面活性剂稀溶液粘度的约 600 万倍.如此高的 η_0 是由于蠕虫状胶束的相互缠绕而形成的.当 $\dot{\gamma} > 0.03 \text{ s}^{-1}$ 时,随着 $\dot{\gamma}$ 的增加, η 逐渐降低,这是因为蠕虫状胶束沿剪切力方向进行了有序排列^[29].

此溶液的动态流变实验(图3)表明此溶液是一种粘弹性溶液:当角频率 ω 小于临界值 $0.03 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ 时,粘性模量 G'' 大于弹性模量 G' ;而当 $\omega > 0.03 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, $G' > G''$.样品的粘弹性行为表明蠕虫状胶束之间相互缠绕形成了空间三维网络结构^[2].以上稳态和动态流变行为是粘弹性蠕虫状胶束亚浓或浓溶液的共同特征,表明 250 mmol/L EDAI 溶液在微观结构上与典型的粘弹性蠕虫状胶束相同,构成了动态可逆的三维网络结构.

通常,低于或稍高于蠕虫状胶束溶液的临界交叠浓度的溶液,随着剪切速率的增加,剪切应力(σ)单调递

图2 30 °C 时 250 mmol/L EDAI 溶液的剪切粘度与剪切速率的关系
Figure 2 Shear viscosity plotted as a function of shear rate for 250 mmol/L EDAI solution at 30 °C

图3 30 °C 时 250 mmol/L EDAI 溶液的弹性模量(G')及粘性模量(G'')与剪切角频率(ω)的关系
Figure 3 Variation of storage (G') and loss (G'') moduli as a function of angular frequency (ω) for 250 mmol/L EDAI solution at 30 °C

增^[11,17].然而,250 mmol/L EDAI 溶液的情形却与此不同(图4): σ - $\dot{\gamma}$ 曲线被分成了三段,其中的两个拐点对应了两个临界剪切速率 $\dot{\gamma}_1$ 和 $\dot{\gamma}_2$.当 $\dot{\gamma} < \dot{\gamma}_1$ 时,随着 $\dot{\gamma}$ 增大, σ 不断增加;随着 $\dot{\gamma}$ 继续增大,当 σ 达到临界值 σ_p 后, σ 不再继续增加,而是出现了一个非单调的应力平台($\dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_2$);当 $\dot{\gamma}$ 跃过临界值 $\dot{\gamma}_2$ 后,随 $\dot{\gamma}$ 增大, σ 又重新持续增加.基于缠绕网络结构的爬行机理,McLeish等^[12]最早在理论上对此现象做出了预测:对于高浓度蠕虫状胶束溶液,当 σ 达到某一临界值 σ_p 时,剪切进入机械不稳定区域,原本均质的流体开始转变为两个非均质的流动速率不同的宏观流体层,并且在均质稳态剪切中,应力-应变曲线是非单调曲线.他们把表面活性剂蠕虫状胶束的这一行为称为“剪切带”现象^[12].Rehage和Hoffmann^[30]首次在实验中观察到了蠕虫状胶束溶液剪切带行为的流变学特征.他们以十六烷基氯化吡啶(100 mmol/L)/水杨酸钠(60 mmol/L)蠕虫状胶束为研究对象,发现该体系的应力-应变曲线包括3个部分:低剪切速率稳定剪切部分,居于两个临界速率之间的中等剪切速率区域内非稳定剪切部分,在该不稳定剪切区域内,

剪切应力表现为一个应力平台. 蠕虫状胶束溶液的剪切带行为与其内部微观结构形态密切相关, Berret 等^[17-19]指出, 该行为在微观结构上表现为蠕虫状胶束由缠绕的网络结构状态转变为沿剪切作用力方向定向排列的平行结构状态, 在转变过程中, 两者存在相界面, 并从前者逐渐向后者过渡, 最终缠绕的蠕虫状相完全消失, 同时溶液完全转变为一种新的均质流体——具有方向性排列的蠕虫状胶束溶液.

图4 30 °C时 250 mmol/L EDAI 溶液的剪切应力与剪切速率的关系
Figure 4 Shear stress plotted as a function of shear rate for 250 mmol/L EDAI solution at 30 °C

图4中的每个测试点均被赋予了足够长的测试时间(100 s), 使其达到了该测试速率下的稳态平衡状态, 因此该图中的应力平台的出现并不是偶然的, 这可从固定 $\dot{\gamma}$ 下的 σ - $\dot{\gamma}$ 关系进一步得到证实. 如图5所示, 当 $\dot{\gamma}$ 由 0.001 s^{-1} 增大到 0.01 s^{-1} 时, 平衡剪切应力 σ_m 由6 Pa增大到60 Pa. 然而, 当 $\dot{\gamma}$ 由 0.1 s^{-1} 增大为 1 s^{-1} 进而再增大到 10 s^{-1} 时, σ_m 却无任何增加. 当 $\dot{\gamma}$ 越过剪切向列性区域($0.03 \sim 30 \text{ s}^{-1}$)时, 随 $\dot{\gamma}$ 增大, σ_m 又重新增大.

图5 30 °C时 250 mmol/L EDAI 溶液在固定的剪切速率下的剪切应力与时间的关系
Figure 5 Time dependence of shear stress at some fixed shear rates for 250 mmol/L EDAI solution at 30 °C

上述蠕虫状胶束的剪切带行为表明: 在剪切速率控制模式测试中, 在某一剪切速率范围内, 剪切应力保持

恒定, 呈现出非单调性. 换言之, 在剪切应力控制模式中, 当施加于此类溶液的剪切应力等于(或接近于)溶液发生剪切向列性的临界应力时, 剪切速率也应该是多变的. 这种多变性行为可从固定 σ 下 $\dot{\gamma}$ 与测试时间的关系中得到印证. 250 mmol/L EDAI 溶液发生剪切向列性行为的临界剪切应力 σ_p 为100 Pa, 因此当施加于此样品的应力分别为6和10 Pa时, 速率则分别保持约 0.001 和 0.1 s^{-1} 恒定不变(图6); 然而当施加的应力为临界值90 Pa时, 随着剪切时间的延长, 剪切速率由起初的 0.03 s^{-1} 不断增大, 最终达到 30 s^{-1} , 即在临界剪切应力下, 剪切速率跳跃了3个数量级.

图6 30 °C时 250 mmol/L EDAI 溶液在某些固定的剪切应力下的剪切速率与时间的关系
Figure 6 Time dependence of shear rate at certain fixed shear stresses for 250 mmol/L EDAI solution at 30 °C

250 mmol/L EDAI 蠕虫状胶束溶液的剪切带行为, 也可通过光学剪切流变实验进一步证实. 如图7所示, 光学照片表明初始样品为均质溶液(图7a); 然而, 在 0.03 s^{-1} 下剪切一段时间后, 光学照片呈现出明暗不同的两个区域, 二者之间呈现出明显的相界面(图7b), 这与胶束微观结构的变化密切相关, 被认为是剪切带行为的直接实验证据^[19,21,31-33].

3 结论

制备了一种含有不饱和和长链的新型阳离子表面活性剂——*N*-芥酸酰胺丙基-*N,N,N*-三甲基碘化铵, 通过稳态和动态流变实验, 研究了其高浓度蠕虫状胶束溶液的流变学性质. 常规流变学及可视剪切流变学方法均证实了在高浓度溶液条件下, 该阳离子蠕虫状胶束溶液存在剪切带转变行为.

4 实验部分

4.1 试剂

芥酸(西普化工有限公司, $\approx 95\%$, HPLC); *N,N*-二甲基丙二胺(Alfa Aesar, $\geq 99\%$, GC); NaF 及 NaCl(分析纯, 国药集团试剂有限公司), 三次蒸馏水.

图7 250 mmol/L EDAI 初始溶液(a)及经过 0.03 s^{-1} 剪切一段时间后的溶液(b)的光学照片

Figure 7 Optical images of the initial 250 mmol/L EDAI solution (a) and that after shearing at 0.03 s^{-1} for some time (b)

4.2 *N*-芥酸酰胺丙基-*N,N,N*-三甲基碘化铵的合成及表征

以芥酸和 *N,N*-二甲基丙二胺为原料、以 NaF 做催化剂和以 $4\text{ \AA}$ 分子筛为吸水剂在 $160\sim 165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 进行脱水酰胺化反应, 得到 *N*-芥酸酰胺丙基-*N,N*-二甲基叔胺中间体^[27,28]。然后, 用碘甲烷对该中间体(1.2/1.0, mol/mol)季铵化。在以丙酮为溶剂、 $40\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下反应得到粗产物 EDAI。经丙酮反复洗涤数次, 冷冻干燥后得到微黄色粉状固体, 纯度 96.74% (HPLC)。 ^1H NMR (300 MHz, CD_3OD) δ : 0.90 (t, $J=6.31\text{ Hz}$, 3H), 1.28~1.32 (m, 28H), 1.61~1.63 (m, 2H), 1.96~2.04 (m, 6H), 2.22 (t, $J=7.58\text{ Hz}$, 2H), 3.16 (s, 9H), 3.26~3.31 (m, 2H), 3.38~3.43 (m, 2H), 5.33~5.36 (m, 2H); ^{13}C NMR (75 MHz, CD_3OD) δ : 14.47, 23.88, 24.46, 26.92, 28.11, 30.33~30.83, 33.06, 37.17, 53.73, 53.78, 53.83, 65.75, 130.84, 130.90, 176.69。

4.3 EDAI 溶液的流变学性能测定

将设计量的 EDAI 粉末溶于 500 mmol/L NaCl 溶液中配制成 EDAI 浓度为 250 mmol/L 的溶液, 然后在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温水浴放置 1~2 d 使胶束溶液达到平衡状态。利用 Physica MCR 301 (Anton Paar, 奥地利)旋转流变仪研究其流变行为。测量所用转子为 CC17 同心圆轴系统, 测量温度为 $(30\pm 0.01)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。动态流变性实验在线性粘弹区进行^[20]。

4.4 可视剪切流变观察

借助可视流变仪(CSS 450 Optical Rheology System, Linkam Scientific Instruments Ltd.)对 250 mmol/L EDAI 胶束溶液进行剪切流变观察。流变仪顶板固定, 底板由程序控制转动, 样品置于两板之间, 卤素灯由下板向上照射, 光学照片由固定于顶板上方的 Sony CCD 相机进行采集。

References

- [1] Hoffmann, H. *Adv. Mater.* **1994**, *6*, 116.
- [2] Dreiss, C. A. *Soft Matter* **2007**, *3*, 956.
- [3] Cates, M. E. *Macromolecules* **1987**, *20*, 2289.
- [4] Cates, M. E.; Candau, S. J. *J. Phys.: Condens. Matter* **1990**, *2*, 6869.
- [5] Rehage, H.; Hoffmann, H. *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 933.
- [6] Yang, J. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2002**, *7*, 276.
- [7] Stukan, M. R.; Boek, E. S.; Padding, J. T.; Briels, W. J.; Crawshaw, J. P. *Soft Matter* **2008**, *4*, 870.
- [8] Qi, Y.; Zakin, J. L. *Ind. Chem. Res.* **2002**, *41*, 6326.
- [9] Kefi, S.; Lee, J.; Pope, T. L.; Sullivan, P.; Nelson, E.; Hernandez, A. N.; Olsen, T.; Parlar, M.; Powers, B.; Roy, A.; Wilson, A.; Twynam, A. *Oilfield Rev.* **2004**, *16*, 10.
- [10] Li, X. P.; Yu, L.; Ji, Y. Q.; Wu, B.; Li, G. Z.; Zheng, L. Q. *Chin. Chem. Lett.* **2009**, *20*, 1251.
- [11] Chu, Z.; Feng, Y.; Sun, H.; Li, Z.; Song, X.; Han, Y.; Wang, H. *Soft Matter* **2011**, *7*, 4485.
- [12] Spensley, N. A.; Cates, M. E.; McLeish, T. C. B. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 939.
- [13] Callaghan, P. T.; Cates, M. E.; Rofe, C. J.; Smeulders, J. B. A. F. *J. Phys. II* **1996**, *6*, 375.
- [14] Grand, C.; Arrault, J.; Cates, M. E. *J. Phys. II* **1997**, *7*, 1071.
- [15] Hassan, P. A.; Valaulikar, B. S.; Manohar, C.; Kern, F.; Bourdieu, L.; Candau, S. J. *Langmuir* **1996**, *12*, 4350.
- [16] Buhler, E.; Candau, S. J.; Kolomiets, E.; Lehn, J. M. *Phys. Rev. E* **2007**, *76*, 061804.
- [17] Berret, J.-F.; Roux, D. C.; Porte, G. *J. Phys. II* **1994**, *4*, 1261.
- [18] Berret, J.-F. In *Molecular Gels: Materials with Self-Assembled Fibillar Networks*, Eds.: Weiss, R. G.; Terech, P.; Springer, Dordrecht, the Netherlands, **2006**.
- [19] Lerouge, S.; Berret, J.-F. *Adv. Polym. Sci.* **2010**, *230*, 1.
- [20] Chu, Z.; Feng, Y.; Su, X.; Han, Y. *Langmuir* **2010**, *26*, 7783.
- [21] Chu, Z.; Feng, Y. *Soft Matter* **2010**, *6*, 6065.
- [22] Kumar, R.; Kalur, G. C.; Ziserman, L.; Danino, D.; Raghavan, S. R. *Langmuir* **2007**, *23*, 12849.
- [23] Feng, D.; Zhang, Y.; Chen, Q.; Wang, J.; Li, B.; Feng, Y. *J. Surfactants Deterg.* **2012**, DOI: 10.1007/s11743-012-1359-7.
- [24] Corce, V.; Cosgrove, T.; Maitland, G.; Hughes, T.; Karlsson, G. *Langmuir* **2003**, *19*, 8536.
- [25] Raghavan, S. R.; Edlund, H.; Kaler, E. W. *Langmuir* **2002**, *18*, 1056.
- [26] Han, Y.; Feng, Y.; Sun, H.; Li, Z.; Han, Y.; Wang, H. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 6893.
- [27] Chu, Z.; Feng, Y. *Synlett* **2009**, *20*, 2655.
- [28] Chu, Z.; Feng, Y. *Langmuir* **2012**, *28*, 1175.
- [29] Croce, V.; Cosgrove, T.; Dreiss, C. A.; King, S.; Maitland, G.; Hughes, T. *Langmuir* **2005**, *21*, 6762.
- [30] Rehage, H.; Hoffmann, H. *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 933.
- [31] Decruppe, J. P.; Cressely, R.; Makhlofi, R.; Cappelaere, E. *Colloid Polym. Sci.* **1995**, *273*, 346.
- [32] Lerouge, S.; Fardin, M. A.; Argentina, M.; Gréorie, G.; Cardoso, O. *Soft Matter* **2008**, *4*, 1808.
- [33] Raudsepp, A.; Callaghan, P. T. *Soft Matter* **2008**, *4*, 784.

(Qin, X.)