

PVP 与 C₁₄BE 之间的相互作用

徐桂英* 隋卫平⁺ 李干佐

(山东大学胶体与界面化学国家教委开放实验室 济南 250100)

摘要 通过表面张力和胶束聚集数的测定,研究了聚乙烯吡咯烷酮(PVP)与两性表面活性剂十四烷基甜菜碱(C₁₄BE)之间的相互作用.结果表明,PVP与C₁₄BE可通过其分子间的疏水作用和极性基团间的静电力形成PVP大分子/表面活性剂聚集体.因此,混合溶液的表面张力-浓度曲线表现出两个转折点,C₁₄BE的胶束聚集数随PVP浓度增大而减小.

关键词 聚乙烯吡咯烷酮(PVP),十四烷基甜菜碱(C₁₄BE),聚集体,表面张力,胶束聚集数

聚乙烯吡咯烷酮(PVP)是一种水溶性的聚酰胺,具有许多独特的物理化学性质,因而,获得了十分广泛的应用^[1,2].PVP的诸多应用是与表面活性剂复配在一起的.因此,PVP与表面活性剂之间的相互作用,一直是倍受重视的研究课题.早在六十年代,人们就研究了PVP与十二烷基硫酸钠(SDS),十二烷基氯化铵(DACl)和十二烷基硫氰酸铵(DASCN)等离子型表面活性剂之间的相互作用^[3,4].这些研究表明,PVP的存在使表面活性剂溶液的表面张力随表面活性剂浓度的变化曲线出现两个转折点,由此提出了PVP与表面活性剂形成复合物的概念.Yadav等^[5]研究了含有和不含有醇时,PVP对十二烷基苯磺酸钠(SDBS)溶液表面张力的影响,发现醇存在时,PVP/SDBS体系的两个转折点发生变化,两转折点之间的平台缩短.López等^[2]研究了20℃和35℃时,SDS对不同分子量PVP溶液粘度的影响,也发现SDS通过疏水力吸附到PVP分子上,从而引起大分子链扩张.随着现代化仪器的广泛使用,荧光探针^[6,7],NMR^[8]等技术也被用来研究PVP与表面活性剂之间的相互作用.

但是,PVP与两性表面活性剂之间的相互作用研究得还很少^[9].两性表面活性剂具有独特的优点,在日用化工、纺织、染料、颜料、食品、制药、机械、冶金和洗涤方面的应用日益扩大^[10].因此,开展PVP与两性表面活性剂相互作用的研究,既具有重要的理论意义,又具有应用价值.

本文选择十四烷基甜菜碱(C₁₄BE)和PVP为研究对象,通过表面活性及胶束聚集数的测定,探讨两者之间的相互作用,以期对PVP与两性表面活性剂的复配应用提供一定的理论依据.

1 实验

1.1 试剂

十四烷基甜菜碱($C_{14}BE$)为自制产品^[9],用前经分析纯石油醚萃取,并用丙酮重结晶两次,所得产物经红外光谱、核磁共振谱检验合格,表面张力-浓度曲线在 cmc 附近无最低点. PVP 和苾系 Sigma 公司产品, PVP 的平均分子量为 40,000. NaCl 为分析纯试剂. 溶液均用三次蒸馏水配制.

1.2 主要仪器

吊环式自动表面张力仪,日本 Rigosha 公司产;Horiba NAES-1100 单光子计数荧光光度计.

1.3 方法

1.3.1 表面张力测定 按照 GB5549 表面张力测定方法,在自动表面张力仪上测定含有和不含有 PVP 时 $C_{14}BE$ 溶液的表面张力(σ),作 $\sigma - \lg c_{\text{总}}$ 图,并计算不同 PVP 浓度时混合溶液的表面活性参数.

1.3.2 聚集数测定 以苾为探针,在 NAES-1100 单光子计数荧光分光光度计上测定含有和不含有 PVP 时 $C_{14}BE$ 胶束的聚集数. 方法同文献^[11]. 实验温度均为 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 表面活性

表面活性剂的表面活性可用最低表面张力值(σ_{cmc})和临界胶束浓度(cmc)来度量. σ_{cmc} 越低,说明表面活性剂降低溶剂表面张力的能力越强; cmc 越小,说明表面活性剂对溶剂表面张力降低的效率越高.

$C_{14}BE$ 的等电点 $pI = 5.0$,在中性介质中, $C_{14}BE$ 表现为两性型 $C_{14}H_{29}N^+(CH_3)_2CH_2COO^-$. 三次蒸馏水中,不含有 PVP 时, $C_{14}BE$ 溶液的表面张力测定结果表明, $C_{14}BE$ 的 $cmc = 2.84 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\sigma_{\text{cmc}} = 33.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$. 当体系中含有 1.0% PVP 时,混合溶液的表面张力随 $C_{14}BE$ 浓度的变化曲线出现两个转折点,第一个转折点所对应的浓度小于 cmc ,而第二个转折点所对应的浓度大于 cmc (见图 1).

大分子/表面活性剂混合溶液的表面张力随活性剂浓度的变化曲线出现两个转折点是两者之间缔合成复合物的象征. 第一个转折点表示大分子与活性剂分子相互缔合的开始,第二个转折点则表示大分子与活性剂分子缔合作用的完成^[8,12]. 但是,与文献不同的是, PVP 的存在,使体系浓度达到形成正常胶束的浓度时,溶液的表面张力却稍高于纯 $C_{14}BE$ 溶液的 σ 值. 说明 PVP 的存在,导致 $C_{14}BE$ 的表面活性降低. 表 1 的数据进一步证实了这一点.

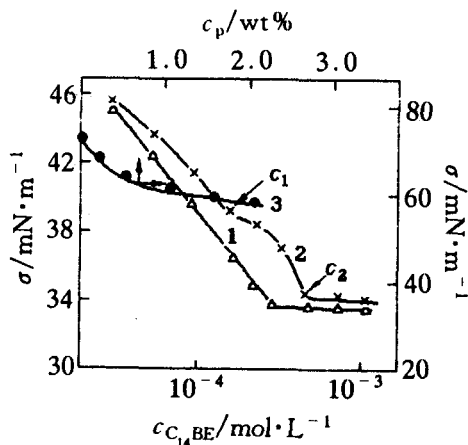


图 1 $C_{14}BE$, $C_{14}BE/PVP$ 和 PVP 水溶液的表面张力
1. $C_{14}BE$; 2. $C_{14}BE + 1.0\% PVP$; 3. PVP

表 1 不同浓度 PVP(c_p)时, $C_{14}BE$ /PVP 体系的表面活性参数

$c_p/\text{wt}\%$	c_1	c_2	σ_1	σ_2
0.2	1.85	3.22	36.6	33.7
0.5	1.60	3.80	37.2	33.8
1.0	1.50	4.80	39.0	34.2
2.0	1.48	6.68	39.2	34.4

表中单位: $c/10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\sigma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$

的影响. PVP 水溶液的表面张力测定表明, PVP 也具有一定的但较小的表面活性, 在实验浓度范围内, PVP 能使水的表面张力降低至 $58\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (见图 1 曲线 3). 这说明少量的 PVP 分子可进入溶液表面层, 占据一定的溶液表面, 而且, PVP 分子是亲水的吡咯酮基伸向溶液, 而疏水的碳氢链“平躺”在溶液表面上. 因此, 少量 PVP 分子的存在也会影响溶液表面层分子的紧密排列. 因此含有相同浓度的 $C_{14}BE$ 时, PVP/ $C_{14}BE$ 混合溶液的表面张力高于纯 $C_{14}BE$ 者. 当 $C_{14}BE$ 浓度达到 c_1 时, $C_{14}BE$ 分子开始与 PVP 大分子发生缔合作用, 吸附到溶液表面层的活性剂分子数增加幅度变缓, 因而溶液表面张力随活性剂浓度增大而降低的曲线斜率变小, 表面张力出现第一个转折点; 当 $C_{14}BE$ 浓度达到 c_2 时, 活性剂分子在 PVP 分子链上的缔合达饱和状态. 溶液表面的吸附也达饱和, 故表面张力达最低值. 但是, 由于少量 PVP 分子存在于溶液的表面层中, 使得表面层分子排列的紧密程度较不含 PVP 者差, 所以表现出 PVP/ $C_{14}BE$ 混合溶液的表面张力最低值 σ_2 也高于单一 $C_{14}BE$ 溶液的 σ_{cmc} .

根据 Arai 等^[3]的观点, 大分子与表面活性剂形成的复合物有一定的组成. ($c_2 - cmc$) 可被看作是由于大分子缔合而引起的表面活性剂浓度变化. 该差值随大分子浓度的增加而呈直线关系增加, 由此求得表面活性剂与大分子的结合比是一恒定值. 本实验也观察到相似的规律. 图 2 的结果表明, $C_{14}BE$ /PVP 复合物也有一定的组成. $C_{14}BE$ 与 PVP 之摩尔比为 0.76, 即平均每摩尔 PVP 链节可与 0.76 摩尔 $C_{14}BE$ 缔合.

含有 NaCl 时, $C_{14}BE$ /PVP 混合溶液的表面张力曲线示于图 3 中. 由此可见, $C_{14}BE$ 与 PVP 之间的缔合作用随 NaCl 浓度增大而增强. 因而可以推测, $C_{14}BE$ 与 PVP 分子之间主要是通过疏水力而相互缔合的, 此缔合过程类似于正常胶束的形成.

表 2 示出了含有 NaCl 时, PVP 对 $C_{14}BE$ 溶液表面活性参数的影响. 这些数据表明, NaCl 的存在使 $C_{14}BE$ 的表面活性稍有提高, 但提高的幅度远小于离子型表面活性剂^[3]. 这可能是两性型 $C_{14}BE$ 呈内盐形式存在, 而不象离子型表面活性剂那样在溶液中形成扩散双电层. NaCl 的加入, 只是减少了 $C_{14}BE$ 分子周围水化的水分子, 破坏了水化膜, 导致 $C_{14}BE$ 分子疏水性增强. 而 NaCl 加入到离子型表面活性剂溶液中, 除破坏水化膜外, 主要是压缩表面活性剂离子基团周围的扩散双电层, 屏蔽了电荷之间的斥力, 导致溶液表面层分子排列紧密, 从而显著提高其表面活性.

由表 1 数据可见, c_p 越大, 开始形成复合物所需的 $C_{14}BE$ 浓度 c_1 值越小, σ_1 值越大, 而结合达饱和的浓度 c_2 也越大, 这说明溶液中 PVP 含量越多, $C_{14}BE$ 越易与其缔合, 且缔合量也越多, 从而使 $C_{14}BE$ 表面活性降低越甚. PVP 导致 $C_{14}BE$ 表面活性降低的原因有二: 一是 PVP 与 $C_{14}BE$ 之间的相互缔合; 二是 PVP 分子本身的结构特征对溶液表面吸附的

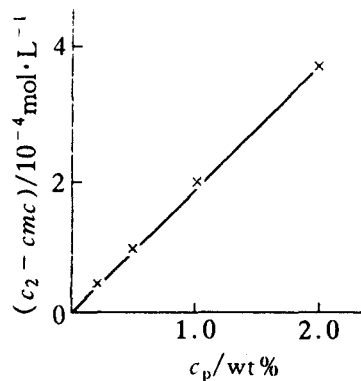


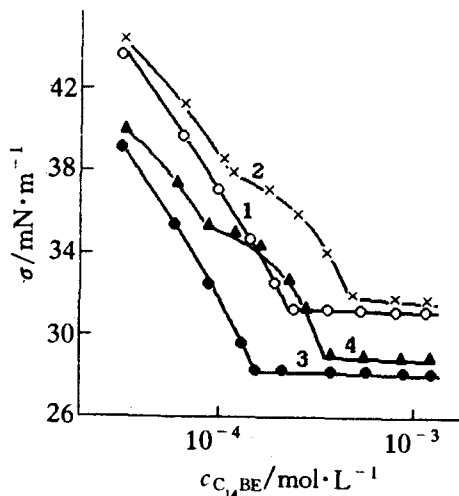
图 2 ($c_2 - cmc$) 与 c_p 之间的关系

表 2 含有 NaCl 时 C₁₄BE/PVP 体系的表面活性参数

c_{NaCl}	$c_p = 0$		$c_p = 1.0\%$			
	cmc	σ_{cmc}	c_1	c_2	σ_1	σ_2
0.1	2.50	32.0	1.28	4.50	37.5	33.0
0.2	2.30	31.2	1.10	4.22	37.2	32.5
0.5	1.62	26.2	0.74	3.62	35.4	28.8

表中单位: $c/10^{-4}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\sigma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 2.2 C₁₄BE/PVP 体系的胶束聚集数

胶束的聚集数是衡量表面活性剂胶束化作用的重要参数之一. 采用时间分辨荧光技术测定胶束聚集数是近几年发展起来的新技术^[13]. 本实验采用单光子计数荧光分光光度计测定了苾在 C₁₄BE/PVP 溶液中的荧光衰减曲线. 结果表明, 两种体系的衰减曲线形状基本一致, 起始时均为双指数形式的快衰减, 当 $t > 0.5\mu\text{s}$ 后, 均成为单指数形式的慢衰减. 但两种衰减曲线的强度不同. 以含有和不含有 1.0% PVP 时, $1 \times 10^{-3}\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 溶液中苾的荧光衰减曲线为例, 示于图 4. 由此计算出含有和不含有 PVP 时, C₁₄BE 的胶束聚集数 N 值, 结果示于图 5. 由此可见, 在实验浓度范围内 N 值随 C₁₄BE 浓度变化的幅度较小 (78~86). 但含有 PVP 时, 导致 N 值随 C₁₄BE 浓度变化的幅度增大, 如, 相同 PVP 浓度 (c_p), N 随 C₁₄BE 浓度增大而显著升高. 然而相同 C₁₄BE 浓度时, c_p 越大, N 值越小. 此规律与 Zana 等对 SDS/PEO 和 PVP 的研究结果类似^[14]. Almgren 等采用单光子荧光分辨技术测定聚苯乙烯磺酸钠 (PSS) 与阳离子表面活性剂的相互作用时, 也发现了相似的规律^[15]. 他们发现 PSS 的存在导致 CTAB 等阳离子表面活性剂的聚集数减少至正常胶束的 1/2 左右. 他们认为, 出现此结果的原因是大分子的存在引起了胶束解离度增大所致. 据此可以推测, 对于以内盐形式存在的 C₁₄BE 而言, 尽管其整体分子不显电性, 但在某一局部或瞬间可能存在正负电荷的分离 (正如涨落现象一样), 从而导致该分子与略显正电性的 PVP 分子^[8] 发生缔合作用, 缔合后的聚集体某一位可能显示一定的正电性, 静电斥力将阻碍胶束化作用, 因而聚集数减小. 事实上, 当正常胶束形成后, 在表面活性剂/大分子混合体系中, 有两种聚集体平衡共存: 正常胶束和缔合了大分子的聚集体. 荧光技术测出的是两者的平均值, 所以在表面活性剂浓度达到其形成正常胶束的浓度时, 测出的聚集数仍小于单一表面活性剂形成的正常胶束的聚集数. 当表面活性剂浓度一定时, 大分子的浓度越高, 分配到每个大分子链上的活性剂分子数越少, 则测出的聚集数越小; 当大分子浓度一定时, 活性剂浓度增大, 在每一个大分子链上聚集的活性剂数目增多, 所以测出的聚集数增大. 图 5 所示的变化趋势正好说明了这一点.

图 3 NaCl 存在时 C₁₄BE 和 C₁₄BE/PVP 溶液的表面张力

No.	1	2	3	4
$c_{\text{NaCl}}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	0.2	0.2	0.5	0.5
$c_{\text{PVP}}/\text{wt}\%$	0.0	1.0	0.0	1.0

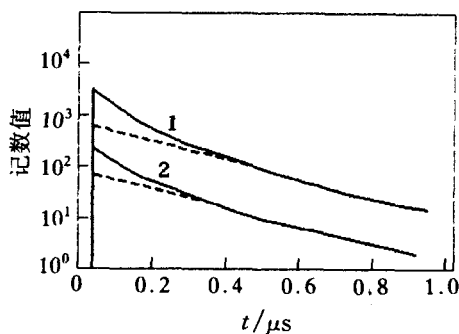
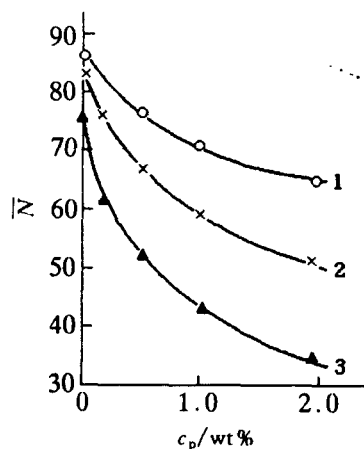


图4 苾的荧光衰减曲线

1. 在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C_{14}BE 溶液中
2. 在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C_{14}BE + 1.0% PVP 溶液中(2 线纵坐标下移一格)

图5 PVP 对 C_{14}BE 胶束聚集数的影响

No.	1	2	3
$c_{\text{C}_{14}\text{BE}}/10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$	1.0	0.5	0.35

含有和不含有 PVP 时, C_{14}BE 的胶束聚集数随 NaCl 浓度的变化规律示于图 6. 由此可见, C_{14}BE /PVP 体系的聚集数均随 NaCl 浓度增大而增加, 而且增加的幅度基本相当. 但 NaCl 对两性表面活性剂的影响程度比阴离子表面活性剂小的多, 如含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 时, C_{14}BE 聚集数仅比不含盐者大 16, 而相应盐浓度时, SDS 的聚集数却比不含盐者大 50^[16]. 正如前所述, 对于离子型表面活性剂, NaCl 的存在既屏蔽了离子基团间的电性斥力, 又破坏其水化膜, 从而导致更多的表面活性离子聚集在一起, 因而聚集数随外加盐浓度增大而显著增大. 对于两性表面活性剂, NaCl 主要是通过破坏水化膜来影响其聚集作用, 所以 C_{14}BE 的聚集数随 NaCl 浓度升高而增加的幅度小于 SDS. PVP 与 C_{14}BE 形成的聚集体尽管可能带有微弱的正电性, 但由于 PVP 大分子缠绕在聚集体周围, 阻碍了 NaCl 与 C_{14}BE 的接触, 即减弱了 NaCl 的去水化作用. 也许是两种作用的综合结果, 导致了 C_{14}BE 和 C_{14}BE /PVP 两种体系的聚集数随 NaCl 浓度的变化幅度相差不大. 综上所述, 可以推断, PVP 与 C_{14}BE 之间既存在疏水作用, 也存在极性基团之间的电性相互作用, 结果是 C_{14}BE 分子以簇的形式吸附于 PVP 大分子链上, 而 PVP 大分子的某些极性基团又吸附于胶束或簇的极性区域, 大分子的另一部分则以伸展状缠绕在胶束或簇的周围, 正如 Cabane 所提出的 PEO/SDS 相互作用模型一样^[17].

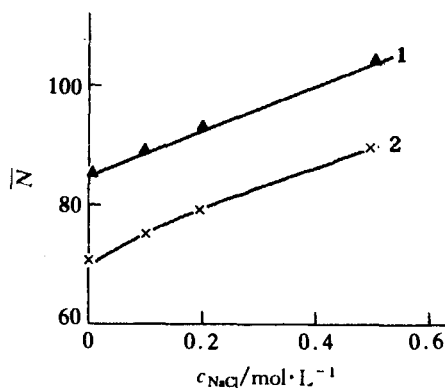


图6 NaCl 对聚集数的影响

1. 在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C_{14}BE 溶液中
2. 在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ C_{14}BE + 1.0% PVP 溶液中

致谢 在聚集数的测定中得到了中国科学院感光化学研究所光化学开放实验室的大力支持, 非常感谢叶建平等老师对我们的帮助.

参考文献

- 1 严瑞植,陈振兴,宋宗文,鲍其瀛编,“水溶性聚合物”,化学工业出版社,北京,1988,第240页.
- 2 T. G. López de Sa, L. M. G. Fernández, J. L. A. Riaño, *British Polymer J.*, **1988**, 20, 39.
- 3 E. H. Lucassen-Reynders, “*Anionic Surfactants Physical Chemistry of Surfactant Action*” (*Surfactant Science Series*, Vol. 11) Marcel Dekker Inc., **1981**, Chap. 3 and references therein.
- 4 M. L. Fishman, F. R. Eirich, *Polym. Preprints*, **1969**, 10, 746.
- 5 O. P. Yadav, P. S. Kadyan, K. Anand, *Indian J. Chem.*, **1986**, 25A, 468.
- 6 R. Zang, J. Lang, P. Lianos, *Polym. Prepr.*, **1982**, 23(1), 39.
- 7 N. J. Turro, B. H. Baretz, Ping-lin Kuo, *Macromolecules*, **1984**, 17, 1321.
- 8 K. Chari, W. C. Lenhart, *J. Colloid Interface Sci.*, **1990**, 137, 204; **1992**, 151, 294.
- 9 李干佐,隋卫平,徐桂英,唐季安,江 龙,科学通报, **1995**, 40, 2248.
- 10 汪祖模,徐玉佩编,“两性表面活性剂”,轻工业出版社,北京, **1990**, 第6页.
- 11 任学贞,李干佐,王弘立,郑立强,化学物理学报, **1995**, 8, 375.
- 12 K. Chari, W. C. Lenhart, *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, 138, 593.
- 13 R. Zana, “*Surfactant Solutions, New Methods of Investigation*”, Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, **1987**, p. 246.
- 14 R. Zana, P. Linaos, J. Lang, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 41.
- 15 M. Almgren, P. Hansson, E. Mukhtar, Jan van Stam, *Langmuir*, **1992**, 8, 2405.
- 16 赵国玺,“表面活性剂物理化学”,北京大学出版社,北京, **1984**, 第158页.
- 17 B. Cabane, *J. Phys. Chem.*, **1977**, 81, 1639.

The Interaction between PVP and C₁₄BE

XU Gui-Ying* SUI Wei-Ping LI Gan-Zuo

(Key Laboratory for Colloid & Interface Chemistry of State Education Commission, Shandong University, Jinan, 250100)

Abstract The interaction between polyvinylpyrrolidone (PVP) and zwitterionic surfactant tetradecylbetaine (C₁₄BE) has been investigated by means of surface tension and time resolved fluorescence measurements. It is shown that the addition of PVP results in a decrease of the aggregation number of C₁₄BE and an appearance of two transition points in the surface tension-concentration curve. The results indicate that PVP associates with C₁₄BE to form aggregate by the hydrophobic effect between hydrophobic groups and electrostatic force between polar head groups of C₁₄BE and PVP.