疏水缔合共聚物与表面活性剂的界面相互作用*

王东贤 罗 澜 张 路 王宜阳 赵 滢 俞稼镛

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100101)

摘要 采用界面张力弛豫法研究了疏水缔合聚合物聚丙烯酰胺/2-乙基己基丙烯酸酯[P(AM/2-EHA)]在正辛烷-水界面上的扩张粘弹性质, 考察了不同类型表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)、聚环氧乙醚(Tx-100)和十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)对其界面扩张性质的影响. 研究发现, 界面上的表面活性剂分子可以与聚合物的疏水嵌段形成类似混合胶束的聚集体, 表面活性剂分子与聚集体之间存在快速交换. 这种弛豫过程的特征时间远比分子在体相与界面间的扩散交换时短. 当界面面积增大时, 上述混合胶束中的表面活性剂分子能快速释放, 在界面层内原位快速消除界面张力梯度, 从而大大降低界面扩张弹性. 界面上的 CTAB 分子与聚合物链节上的负电中心通过较强的电荷吸引作用形成复合物. 当界面面积增大时, 上述混合胶束中的 CTAB 分子释放较慢, 界面张力梯度较大. 非离子表面活性剂 Tx-100 分子量较大, 扩散速率较慢, 它在界面上与聚集体间的交换比阴离子表面活性剂 SDS 慢, 其特征时间约为 0.9 s.

关键词: 疏水缔合聚合物, 扩张模量, 相角, 界面, 弛豫过程

中图分类号: O648

疏水缔合水溶性聚合物(HAWSP)是近年来备受关注的一种新材料, 具有高效增粘以及抗盐、抗剪切等特殊性质^[1-2]. 近年来, 国内外对疏水缔合共聚物的表面张力、粘度等体相流变性质研究较多^[3], 但对其界面流变性质的研究则较为少见^[4-12]. 扩张粘弹性是界面重要的动态性质, 它的微观基础是发生在界面及其附近的微观弛豫过程, 研究扩张粘弹性对阐明聚合物与表面活性剂的相互作用机理有重要意义.

1 实验

1.1 样品的制备和测试

聚丙烯酰胺/2-乙基己基丙烯酸酯共聚物即 P(AM/2-EHA)采用胶束共聚合方法合成^[13-14], 用二次蒸馏去离子水配制聚合物浓度为 2~14 g·L⁻¹的水溶液备用. 聚合物溶液的特性粘数用毛细管粘度计(乌氏)测定(25 ℃), 粘均分子量由公式 $[\eta]=4.9 \times 10^{-3} M_{\eta}^{0.8}$ 求得. 水解度的测定采用国标 GB/T 12005.6-1989 方法进行, 聚合物溶液的表观粘度 η_{app} 由上海精科 NDJ-1 型粘度计测定(25 ℃). 转速 6 r·min⁻¹. 共聚单

体的物理参数如表 1 所示.

1.2 实验方法

界面扩张粘弹性用 JMP2000 型界面扩张粘弹性测定仪测定. 正辛烷作为油相, 水相为用二次蒸馏去离子水配制的 P(AM/2-EHA)共聚物溶液或十二烷基硫酸钠(SDS)、聚环氧乙醚(Tx-100)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的共聚物溶液. 首先在 Langmuir 槽中注入水相 90 mL, 再小心地将油相 50 mL 铺在水相之上, 油相要浸没整个吊片. 在恒温(25 ℃)下预平衡 6 h, 扩张幅度为 15%, 扩张时间为 2 s. 实验条件的选择是为了能捕捉所有的弛豫过程, 而粘弹性参数与面积变化的速度有关, 扩张时间应该尽可能短, 才能捕捉较快的弛豫过程, 2 s 是我们仪

表 1 聚合物的物理参数

Table 1 Ingredients for syntheses and characteristic data of polymer

Sample	x(AM)	x(2-EHA)	$\eta/\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$	$M_w/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$
P(AM/2-EHA)	99%	1%	325	1.07×10^6
PAM	100%	0	401	1.38×10^6

*AM: acrylamide; 2-EHA: 2-ethyl hexyl acrylate;

M_w : molecular weight; x: mole fraction

2005-03-02 收到初稿, 2005-04-22 收到修改稿. 联系人: 俞稼镛 (E-mail: yjy@mail. ipc. ac. cn; Tel: 010-64888161; Fax: 010-64871230).

*国家重点基础研究规划“973”项目(G1999022505)资助

器能够获得的最短扩张时间; 扩张幅度太小则变化不明显, 扩张幅度太大则所需时间太长, 而且可能会由于机械震荡而干扰实验, 根据我们的实际经验, 选择扩张幅度为 15%, 效果较好.

2 结果与讨论

界面上吸附分子的行为表现为多种微观弛豫过程. 通过分析界面扩张粘弹性数据和界面弛豫过程的特征参数, 我们可以得知分子间的相互作用以及分子在界面上可能存在的聚集体等信息. 对低分子量的表面活性剂分子而言, 通常认为存在以下两种类型的弛豫过程: 一是分子从体相到界面层的扩散过程; 二是分子在界面上的弛豫过程. 对大分子量的聚合物而言, 由于它的特征扩散时间很长, 通常认为只存在界面上的弛豫过程.

对于一个存在多种弛豫过程的实际体系, 由于弛豫过程具有可加和性, 界面张力 γ 对时间 t 的衰减曲线可用几个指数方程之和表示:

$$\Delta\gamma = \sum_{i=1}^n P_i \exp(-\tau_i t) \quad (1)$$

其中 τ_i 是第 i 个过程的特征频率, P_i 是第 i 个过程的贡献, n 是总的过程的个数. 因此, 通过对界面张力衰减曲线用公式(1)进行拟合, 可以得到界面上存在的弛豫过程的个数、每个过程的特征频率(或时间)及各个过程的贡献等信息. 同时, 一个幅度为 ΔA (A 为界面面积)的瞬间界面形变过程, 在形变停止后, 在一定频率下扩张频率模量 $\varepsilon(\omega)$ 的数值可以通过对界面张力(γ)衰减曲线的 Fourier 变换(FT)得到, 如下式所示:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{FT\Delta\gamma(t)}{FT(\Delta A/A)(t)} = \frac{\int_0^\infty \Delta\gamma(t) \exp(-i\omega t) dt}{\int_0^\infty [\Delta A(t)/A] \exp(-i\omega t) dt} \quad (2)$$

从公式(2)变形得到扩张模量的实数部分 ε_d 和虚数部分 ε_i 的计算公式如下

$$\varepsilon_d(\omega) = \frac{\omega}{\Delta A/A} \int_0^\infty \Delta\gamma(t) \sin(\omega t) dt \quad (3)$$

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{\omega}{\Delta A/A} \int_0^\infty \Delta\gamma(t) \cos(\omega t) dt \quad (4)$$

2.1 表面活性剂-疏水缔合聚合物体系的界面微观弛豫过程

含有不同浓度 SDS 的 $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的聚合物溶液的界面弛豫过程相关参数如表 2 所示. 由表 2 可看出,

表 2 不同浓度 SDS 的 $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚合物溶液的界面弛豫过程、弛豫时间和聚合物溶液界面面积变化引起的张力变化

Table 2 Interfacial relaxation processes, their characteristic time and the change of interfacial tension ($\Delta\gamma_{t=0}$) after the area change for $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ polymer at different SDS concentrations

$c(\text{SDS})$ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Process 1		Process 2		$\Delta\gamma_{t=0}$ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
	$\gamma_1/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	t_1/s	$\gamma_2/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	t_2/s	
no SDS	1.23	1.80	0.52	6.30	1.51
1.00×10^{-6}	1.63	1.30	0.25	4.80	1.57
4.00×10^{-4}	0.60	0.90	0.66	5.90	1.07
8.70×10^{-3}	very fast process				0.05
1.74×10^{-2}	very fast process				0.05

* SDS: sodium *n*-dodecyl sulphate, $\Delta\gamma_{\text{SDS}}$: 0.58

纯 $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚合物溶液主要存在特征时间分别为 1.80 和 6.30 s 的两类弛豫过程. 根据 Noskov 等^[15]提出的模型, 虽然聚合物大分子从体相到表面层的扩散交换过程可以忽略, 但必须考虑单体分子在表面层的不同位置之间的扩散交换过程. 他们认为在表面膜内存在以下两个微区: 一个为紧贴着气相、比较窄的浓度区域, 又称“最接近微区”; 另一个为单体分子的总浓度很低、形成嵌入到液相的“尾状”和“环状”结构的区域, 又称为“末端微区”. 表面张力的大小主要决定于“最接近微区”中单体浓度的大小. 聚合物分子链内形变产生的慢弛豫过程和分子链段的扩散交换引起的快弛豫过程是聚合物分子界面现象的基础. 我们的实验结果与上述模型是一致的.

随着加入的 SDS 浓度不断增大, 较慢的弛豫过程的特征时间变化不大, 而较快的弛豫过程的特征时间逐渐变短. 当 SDS 浓度大于 $8.70 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 界面上只存在一个特征时间极短的快弛豫过程. 尽管我们的界面张力弛豫实验不能获得其特征时间, 但通过实验中界面面积突然变化后界面张力的改变值 $\Delta\gamma_{t=0}$, 可以充分证明此过程的存在. $\Delta\gamma_{t=0}$ 是张力变化的最大值, 与时间无关, 可以定性证明有实验手段无法捕捉的较快弛豫过程.

由表 2 中界面面积变化带来的界面张力的变化 ($\Delta\gamma_{t=0}$) 可以看出, $\Delta\gamma_{t=0}$ 随着 SDS 浓度的增加显著降低. 当 SDS 的浓度为 $8.70 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 混合体系的 $\Delta\gamma_{t=0}$ 近乎于零; 而实验表明, 同浓度下单独 SDS 的 $\Delta\gamma_{t=0}$ 为 $0.58 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 特征弛豫时间为 10^{-1} s 数量级. 这一结果充分说明此时界面上存在着一个比

SDS 分子从体相到界面的扩散还要快的弛豫过程. 这是因为表面活性剂可以与疏水缔合聚合物的疏水基团作用, 在界面上形成类似于胶束的混合聚集体, 表面活性剂分子在其单体和界面上混合胶束之间快速交换. 当界面受到压缩时, 更多的表面活性剂分子可以形成混合胶束; 当界面扩张时, 这些类似于胶束的聚集体又可以释放出表面活性剂分子. 由于这种交换几乎是原位进行的, 因此具有极短的特征时间.

从表 3 可以看出, 阳离子表面活性剂 CTAB 与聚合物间的相互作用完全不同于阴离子表面活性剂 SDS. 随着 CTAB 浓度增大, 两类弛豫过程的特征时间均通过一个最大值, 然后急剧降低; 同时界面面积变化产生的界面张力变化数值改变不大.

实验中使用的疏水改性聚丙烯酰胺水解度约为 1.5%, 这意味着溶液中聚合物的负电荷密度约为 $1.50\times10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. CTAB 与聚合物分子间的相互作用以强烈的静电吸引作用为主, 这导致界面上形成的混合胶束具有较长的寿命, 体现为弛豫过程特征时间变长, 界面张力变化数值较大. 当溶液中表面活性剂浓度大于聚合物的负电荷密度时, 界面上出现 CTAB 分子主要通过疏水相互作用与聚合物疏水嵌段形成的聚集体, 这种聚集体与 SDS 分子形成的聚集体类似, 特征弛豫时间因此大幅度降低.

Tx-100/聚合物体系的界面弛豫过程特征参数见表 4. 可以看出, Tx-100 的加入会强烈影响聚合物的界面弛豫过程: 当加入的 Tx-100 浓度较低时, 界面上存在三类弛豫过程, 其中最慢过程的特征时间长达数百秒以上, 这与纯 Tx-100 的弛豫过程极为相

表 3 不同浓度 CTAB 的 $7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 聚合物溶液的界面弛豫过程、弛豫时间和聚合物溶液界面面积变化引起的张力变化

Table 3 Interfacial relaxation processes, their characteristic time and the change of interfacial tension($\Delta\gamma_{\text{eq}}$) after the area change for $7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ polymer at different CTAB concentrations

$c(\text{CTAB})$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Process 1		Process 2		$\Delta\gamma_{\text{eq}}$ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
	$\gamma_1/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	t_1/s	$\gamma_2/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	t_2/s	
no CTAB	1.23	1.80	0.52	6.30	1.51
1.00×10^{-6}	1.77	1.40	0.14	11.10	1.61
4.00×10^{-5}	1.31	1.50	0.09	20.00	1.26
9.20×10^{-4}	0.97	6.30	0.33	43.40	1.34
1.84×10^{-3}	0.58	0.90	0.72	5.60	1.20

表 4 不同浓度 Tx-100 的 $7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ 聚合物溶液的界面弛豫过程和弛豫时间

Table 4 Interfacial relaxation processes and their characteristic time for $7\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ polymer at different Triton X-100 concentrations

$c(\text{Triton X-100})$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Process 1		Process 2		Process 3	
	γ_1 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	t_1/s	γ_2 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	t_2/s	γ_3 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	t_3/s
no Triton X-100	1.23	1.80	0.52	6.30		
1.00×10^{-6}	0.89	1.40	0.14	149.3	0.69	3225.8
1.00×10^{-5}	0.86	0.70	0.35	21.90	0.63	515.50
2.63×10^{-4}	0.51	0.90				
5.26×10^{-4}	0.46	0.90				

似(表 5). 说明此时吸附到界面上的 Tx-100 分子主要以单分子状态存在. 当加入的 Tx-100 浓度较高时(大于 $2.63\times10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$), 界面只存在一类快弛豫过程, 其特征弛豫时间为 0.90 s, 而同浓度的 Tx-100 溶液的界面上存在两类弛豫过程, 其中单分子在体相与界面间的扩散交换是较快的弛豫过程, 其特征时间约为 2 s, Tx-100 分子的聚氧乙烯链在界面上的构型变化是较慢的弛豫过程, 特征时间约为 20~30 s. 聚合物存在条件下, Tx-100 的快弛豫过程的特征时间远小于其在体相与界面间的扩散交换, 这也充分说明此时 Tx-100 分子在界面上通过疏水相互作用与聚合物的疏水嵌段形成了聚集体. 这是由于 Tx-100 分子量比 SDS 大, 又具有较长的亲水链, 导致界面上表面活性剂分子与聚集体之间的交换远比 SDS 慢, 我们的实验方法才捕捉到了这一弛豫过程.

2.2 表面活性剂对疏水缔合聚合物界面扩张性质的影响

由界面张力衰减曲线通过 Fourier 变换可以得到界面扩张粘弹性参数. 不同浓度 SDS 对聚合物溶液界面扩张弹性和粘性的影响如图 1 所示. 扩张模量的实数部分 ϵ_d 代表弹性. 在曲线的低频端, 扩张弹性接近零, 这说明界面形变所造成的界面张力梯

表 5 不同浓度 Tx-100 的界面弛豫过程和弛豫时间

Table 5 Interfacial relaxation processes and their characteristic times for Triton X-100 solutions with different concentrations

$c(\text{Triton X-100})$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	Process 1		Process 2		Process 3	
	γ_1 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	t_1/s	γ_2 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	t_2/s	γ_3 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	t_3/s
1.00×10^{-5}	4.43	2.20	0.16	76.90	0.09	714.30
1.00×10^{-4}	0.50	2.00	0.22	21.30		
2.63×10^{-4}	0.18	2.60	0.32	28.60

图1 不同浓度 SDS 对 $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚合物扩张粘弹性的影响Fig.1 The interfacial dilational viscoelasticity for $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ polymer as a function of dilational frequency at different SDS concentrations

(a) Dilational elasticity; (b) Dilational viscosity

度在实验时间内可以几乎完全消除; 在曲线的高频段, 扩张弹性不再随频率增加而变化, 说明此时的工作频率已远大于发生在界面上和界面附近的各种弛豫过程的特征频率, 界面膜表现为不溶膜的特性; 在中间频率范围内($10^{-2} \sim 10$ Hz), 扩张弹性随频率降低而减小。

扩张模量的虚数部分 ε_i 代表粘性部分。由于不同的弛豫过程具有不同的特征频率, 因此, 粘性部分的频率谱可能在不同位置出现大小不同的极大值。扩张粘性的极大值反映了界面上弛豫过程的数目。但当不同弛豫过程的特征时间较为接近时, 会出现合并, 只出现峰形变化。当工作频率远离发生在界面上和界面附近的各种弛豫过程的特征频率, 各种弛豫过程都可看成未曾发生, 粘性部分接近于零。

扩张模量定义为界面张力变化与相对界面面积变化的比值, 即 $\varepsilon = d\gamma / d\ln A$, 可变形为 $\varepsilon = \frac{d\gamma}{d\ln \Gamma} \cdot \frac{d\ln \Gamma}{d\ln A}$, 式中 γ 为界面张力, A 为界面面积, Γ

为界面吸附量。当扩张频率足够高时, 扩张弹性趋于一个恒定值 ε_0 , 也就是极限扩张弹性。

随着 SDS 的加入, 一方面, 表面活性剂分子与聚合物的疏水嵌段在界面上发生相互作用; 另一方面, SDS 通过竞争吸附顶替疏水嵌段。少量的 SDS 分子通过疏水作用增强了界面上分子取向等弛豫过程, 造成极限扩张弹性的增大。当加入的 SDS 浓度增大到一定程度时, 界面上表面活性剂分子浓度越来越大, 扩散交换过程起主导作用, 极限扩张弹性大

图2 不同浓度的 CTAB 对 $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 聚合物界面扩张粘弹性的影响Fig.2 The interfacial dilational viscoelasticity for $7 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ polymer as a function of dilational frequency at different CTAB concentrations

(a) Dilational elasticity; (b) Dilational viscosity

图3 不同浓度的Tx-100对7 g·L⁻¹聚合物界面扩张粘弹性的影响

Fig.3 The interfacial dilational viscoelasticity for 7 g·L⁻¹ polymer as a function of dilational frequency at different Tx-100 concentrations

(a) Dilational elasticity; (b) Dilational viscosity

大降低。

从图2可以看出,在CTAB浓度较低时,CTAB分子与改性聚丙烯酰胺的负电中心存在强烈的静电相互作用,造成极限扩张弹性明显增大;随着界面上表面活性剂CTAB浓度增大,通过疏水作用形成的聚集体开始起主导作用,极限扩张弹性明显降低。

从图3可以看出,Tx-100对极限扩张弹性的影响趋势与SDS和CTAB体系类似,但在频率较低时规律完全不同。Tx-100分子的加入使得聚合物的界面扩张弹性在低频时大大增加,同时扩张粘性出现多个极大值,其位置向低频方向移动。这与界面上Tx-100分子造成界面上弛豫过程数目增加、特征时间增大的规律是一致的。

3 结论

界面上的表面活性剂分子可以通过疏水相互作用与聚合物的疏水嵌段形成类似于混合胶束的特殊聚集体,表面活性剂分子与这种聚集体之间在界面层中的交换是一个极快的弛豫过程,该过程造成界面扩张弹性的大幅度降低。低浓度条件下,非离子表面活性剂Tx-100在界面上的吸附导致多种弛豫过程的出现,能增大界面扩张弹性。阳离子表面活性剂CTAB与聚合物的负电中心存在静电相互作用,能明显改变界面膜的性质。

References

- Glass, J. E. Polymers in aqueous media, ACS Symp. Ser. Vol. 233. Washington, DC: American Chemical Society, 1989: 103

- McCormick, C. L.; Block, J.; Schulz, D. N. Water-soluble polymers. In: Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G., Eds. Encyclopedia of polymer science and engineering. New York: Wiley-Interscience, 1989, Vol. 17: 730
- Kwak, J. C. T. Ed. Polymer-surfactant systems. New York: Marcel Dekker, 1998: 16
- Sun, T. L.; Zhang, L.; Wang, Y. Y.; Zhao, S.; Peng, B.; Li, M. Y.; Yu, J. Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *255*: 241
- Wang, Y. Y.; Zhang, L.; Sun, T. L.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *270*: 163
- Wang, Y. Y.; Dai, Y. H.; Zhang, L.; Tang, K.; Luo, L.; Gong, Q. T.; Zhao, S.; Li, M. Z.; Wang, E. J.; Yu, J. Y. *J. Colloid Interface Sci.*, **2004**, *280*: 76
- Wang, Y. Y.; Dai, Y. H.; Zhang, L.; Luo, L.; Chu, Y. P.; Zhao, S.; Li, M. Z.; Wang, E. J.; Yu, J. Y. *Macromolecules*, **2004**, *37*: 2930
- Sun, T. L.; Peng, B.; Xu, Z. M.; Zhang, L.; Zhao, S.; Li, M. Y.; Yu, J. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2002**, *18*(2): 161 [孙涛垒, 彭勃, 许志明, 张路, 赵潍, 李明远, 俞稼镛. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2002**, *18*(2): 161]
- Wang, Y. Y.; Zhang, L.; Sun, T. L.; Fang, H. B.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, *19*(4): 297 [王宜阳, 张路, 孙涛垒, 方洪波, 赵潍, 俞稼镛. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2003**, *19*(4): 297]
- Wang, Y. Y.; Zhang, L.; Sun, T. L.; Fang, H. B.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, *19*(5): 455 [王宜阳, 张路, 孙涛垒, 方洪波, 赵潍, 俞稼镛. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2003**, *19*(5): 455]
- Wang, Y. Y.; Zhang, L.; Sun, T. L.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2003**, *24*(11): 2044 [王宜阳, 张路, 孙涛垒, 赵潍, 俞稼镛. 高等学校化学学报(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), **2003**, *24*(11): 2044]
- Sun, T. L.; Zhang, L.; Wang, Y. Y.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Chemical Journal of Chinese Universities*, **2003**, *24*(12): 2243 [孙涛垒,

- 张 路, 王宜阳, 赵 澍, 俞稼镛. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2003**, **24**(12): 2243]
- 13 Biggs, S.; Hill, A.; Selb, J.; Candau, F. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 1505
- 14 Hill, A.; Candau, F.; Selb, J. *Macromolecules*, **1993**, **26**: 4521
- 15 Noskov, B. A.; Akentiev, A. V.; Bilibin, A. Yu.; Zorin, I. M.; Miller, R. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2003**, **104**: 245

Study on Interfacial Interaction between Hydrophobically Modified Polyacrylamide and Surfactants *

WANG, Dong-Xian LUO, Lan ZHANG, Lu WANG, Yi-Yang ZHAO, Sui YU, Jia-Yong
(*Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101*)

Abstract The interfacial dilational viscoelastic properties of hydrophobically associating block copolymer composed of acrylamide (AM) and a low amount of 2-ethylhexyl acrylate (EHA) (< 1.0% mole fraction) with a hydrolysis degree of about 1.5% ~2.0% at the octane-water interfaces were investigated by interfacial tension relaxation method. The influences of anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS), cationic surfactant cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) and nonionic surfactant Triton X-100 on the dilational viscoelastic properties of 7 g · L⁻¹ polymer solutions were studied. The results showed that surfactants can influence the dilational properties of polymer solutions by providing a new fast relaxation process involving the exchange of surfactant molecules between monomers and mixed micelles at interface. By adding SDS, this new process is so fast that its characteristic time can't be obtained. However, for Triton X-100, which has a relative higher molecular weight, the characteristic time was about 0.9 s. By adding CTAB, the slow process changed obviously due to the strong electrostatic interaction between oppositely charged surfactant and hydrolyzed part of polymer chain.

Keywords: Associating polymer, Dilational modulus, Phase angle, Interface, Relaxation process