

聚苯乙烯磺酸钠与阳离子表面活性剂的相互作用 和纳米聚集体的生成*

乔俊娟 张晓宏** 吴世康**

(中国科学院理化技术研究所 北京 100101)

摘 要 在聚苯乙烯磺酸钠(PSS)的水溶液中,引入阳离子表面活性剂(CTAB 或 DDAB)使与 PSS 通过静电相互作用实现聚苯乙烯磺酸盐不同程度的中性化,并进而对 PSS/表面活性剂复合物在水中的行为特征、特别是 PSS 因疏水化而产生的聚集行为以及临界聚集浓度等采用多种方法如溶液的透光率;荧光光谱;荧光探针以及扫描电镜观察等进行了研究,得到一些颇为有趣的结果.结果表明 PSS-CTAB 或 DDAB 加成物可自发的形成约 70 nm 的纳米粒子.而中性化程度则对加成物的构型以及体系的透光率等有较大影响.结果还表明所得具有亲水外壳和疏松的疏水内核的聚集体能容易的使疏水分子进入其中.

关键词 高分子聚电解质与表面活性剂的相互作用, 聚苯乙烯磺酸钠, 阳离子表面活性剂, 分散体系的聚集, 荧光探针

两亲嵌段高分子在水相中形成胶束与聚集体的研究,由于其结构和性能的特殊性而引起人们广泛的重视^[1~5].两亲高分子在水相中形成的胶束,和小分子表面活性剂构成的相比较,有着一系列不同之处^[6,7].例如由两亲高分子构成的胶束,具有较大的尺寸,在用作药物输送的载体时,显然,就有较大的运载能力.然而在过去工作中发现这类两亲高分子构成的胶束,一个突出的问题是其内核往往具有高分子疏水嵌段的特性.当其有着较高的玻璃化转变温度时,则就会因胶束内核的玻璃态和疏水性(如以聚苯乙烯为核)而使外部物种、无论是亲水或疏水的,都难于进入.因此为使外部物种顺利进入胶束的内核,人们期望发展一种新型的高分子胶束,其内核除具有和拟引入物种相同的亲水/亲油特征外,特别重要的是高分子链结构的柔顺性,使之能与多种化合物相混溶,以利于外部物种的进入.最近 Nakashima^[8]采用双亲水性嵌段高分子,即分子中一种嵌段为聚电解质,而另一嵌段则为非离子型的水溶性高分子.当其中聚电解质嵌段和某种带相反电荷的表面活性分子相作用、而使体系发生电中性化时,则表面活性分子的疏水长链就被联结于此嵌段高分子内,形成了一类新型的两亲性化合物,并可在适当条件下形成所需的胶束或聚集体.具体的例子

是以嵌段高分子聚环氧乙烷-*b*-聚甲基丙烯酸(PEO-*b*-PMA)为原料,在(碱性)水溶液中逐步加入阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC),就能通过静电相互作用,使嵌段高分子中带负电的甲基丙烯酸盐实现电中性化,得到一些颇为有趣的结果.

本工作采用一种更为简单的方法,即通过在溶液中引入阳离子表面活性分子,来实施对均聚的阴离子高分子电解质部分中性化,构成一类新型的两亲性化合物.它们在水溶液中可以形成类似于普通胶束所具有的疏松脂肪链内核和亲水性外壳,因而具备了能和多种不同外来物种相混溶的能力.对这类表面活性体系在水溶液中的聚集行为,形态等用多种不同的方法进行了研究,并对所得结果作了详细的讨论.

1 实验部分

1.1 实验材料

聚(苯乙烯磺酸钠)(PSS, 平均分子量为 70000)为 Acros 产品,使用前未作进一步纯化.苄购自 Acros 公司,并于使用前在乙醇中重结晶二次,作纯化处理.十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为北京化学试剂厂产品;双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB)则购自 Aldrich 公司,未作进一步纯化.

* 2004-08-24 收稿, 2004-10-22 修稿;国家重点基础研究发展规划署(项目号 G2000078100)资助项目;**通讯联系人,

E-mail: zhangxh8@yahoo.com; shikangwu@yahoo.com

工作用水均为去离子水(电阻 18 MΩcm)。

1.2 样品制备

将一定量的 CTAB (或 DDAB) 在搅拌下加入到一定浓度的 PSS 水溶液中,使溶液实现不同程度的电中性化.样品的中性化程度(DN)可按下式计算得到。

$$DN = \frac{[\text{CTAB (或 DDAB) 的摩尔数}]}{[\text{苯磺酸根离子的摩尔数}]} \times 100\%$$

1.3 溶液的透光率测定

由于 PSS 聚集体的生成会给溶液的透光率带来影响,因此工作中采用测定溶液透光率的变化来研究 PSS 因中性化而发生的聚集过程.选择工作波长为 260 nm,测定了 PSS 溶液在不同 DN 值(加入 CTAB 或 DDAB)时的透过率变化(紫外-可见吸收光谱仪 U-3010 spectrophotometer, Hitachi)。

1.4 溶液荧光光谱的测定

用 荧 光 光 谱 仪 F-4500 (Fluorescence spectrophotometer, Hitachi) 测定在不同 DN 值时,不同

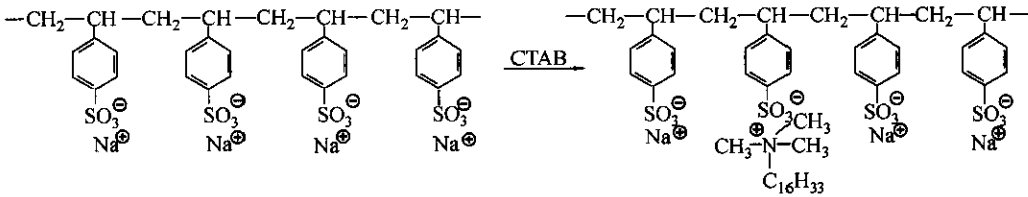
浓度 PSS 溶液(加芘和未加芘时)的荧光光谱.激发波长为 260 nm,测试时仪器选用的狭缝均为5 nm。

1.5 聚集结构的形貌表征

取几滴上述溶液滴加于硅片上,待溶剂挥发后,作喷金处理,然后用场发射扫描电镜 FESEM (Philips XL30-S-FEG)进行观察。

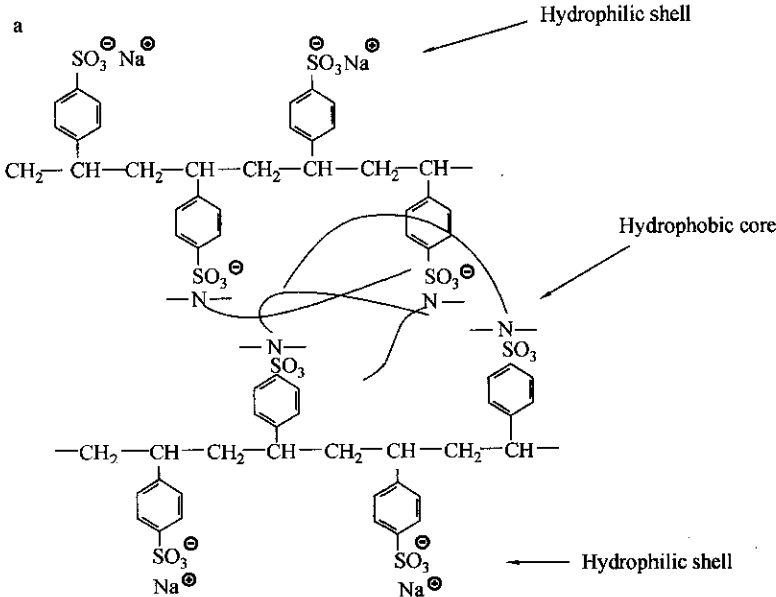
2 结果与讨论

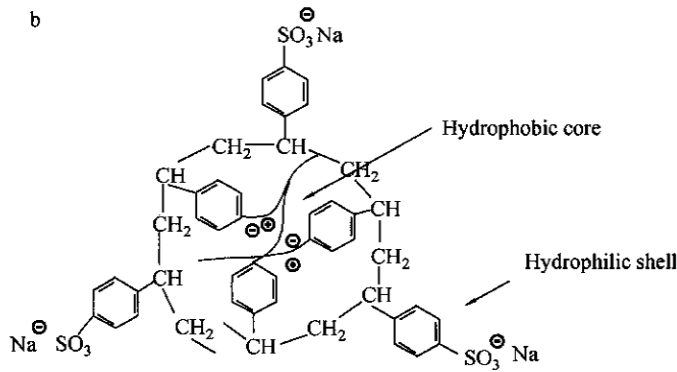
当在聚苯乙烯磺酸盐(PSS)水溶液中加入不同量的 CTAB(或 DDAB),使 PSS 分子内的苯磺酸阴离子通过静电相互作用和 CTAB(或 DDAB)等季铵盐阳离子相结合,使 PSS 链内部分的磺酸基团实现电中性化,形成了新的带有疏水烷基长链的两亲性高分子化合物,其结构如下图所示.可以看出,水溶性高分子 PSS 的部分中性化,使之成为既有亲水部分(苯磺酸根离子)又有疏水部分(长链烷基)、两亲结构的高分子化合物。



这种具有复合结构的化合物可因加入阳离子表面活性剂数量的不同,导致 PSS 不同程度的中性化,而表现出有不同的行为特征.因而可能在不同的条件下,出现诸如分子的聚集或胶束化,同时也可能因链上存在较多表面活性分子时,使 PSS 链发生强烈的疏水化而使体系稳定性丧失、最终

导致 PSS 高分子的聚集析出.当然,在适当的 PSS 浓度和合适中性化程度的条件下,有可能分别出现分子内或分子间的疏水聚集,从而导致因疏水相互作用而形成具有疏水内核(十六烷基)和亲水外壳的核/壳纳米聚集体系,如示意图 1 所示。





Scheme 1 The probable structure of aggregator of neutralized PSS in aqueous solution

a) The core/shell aggregator formation by inter-molecular interaction of neutralized PSS; b) The core/shell aggregator formation by intra-molecular interaction of neutralized PSS

2.1 纳米聚集体的 SEM 形貌

在工作中这种因 PSS 中性化而得到的纳米聚集体,系通过场发射扫描电镜(FESEM)加以观察的,其形貌如图 1 所示.可以看出,体系中生成的纳米聚集体均为不规则的团聚物,平均直径约 70 nm.

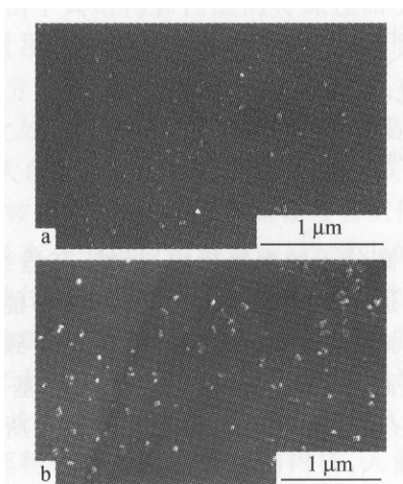


Fig. 1 The FESEM images of nano-aggregators of PSS neutralized electrostatically by CTAB

The aggregator was prepared at the condition as follows:

- (a) concentration of PSS is 0.002 g/L, and DN value (60%);
(b) concentration of PSS is 0.02 g/L, and DN value (40%).

2.2 溶液的透光率和 DN 值的关系

考察 PSS 溶液中加入表面活性剂从而引起溶液透射率变化的实验,是以测定溶液在 260 nm 处的透射率的变化为根据.需要说明的是,260 nm 恰为 PSS 的吸收峰值波长.由于对具有确定浓度的 PSS 溶液,它在 260 nm 处的吸收值不会因表面活性剂的加入与否而有所变化,因此在图 2 中观察到的透射率降低(似为吸收增大)只能是因 PSS 分子发生聚集,形成微小粒子而引起的透过光受

阻,或因微粒而产生的光散射所致.还应指出的是,在测定中,无论对于透射率大或小的溶液体系,在外观上均未观察到有任何变化,即使在溶液透射率已发生较大变化时,溶液的外观始终保持透明.

在不同浓度 PSS 水溶液中,逐步加入 CTAB(或 DDAB)实现 PSS 的中性化,可观察到溶液透射率的变化如图 2 及图 3 所示.图中可见,在 PSS-CTAB 体系中,当 PSS 溶液浓度甚低,如在 0.002 ~ 0.005 g/L 范围时,不论溶液的 DN 值多大,其透过率几乎保持不变(或仅有很小的变化),基本处于 90% ~ 95% 的范围内.只有当 PSS 溶液的浓度到达和超过 0.005 g/L 后,方可观察到溶液透过率的降低.可对某种具确定浓度的 PSS 溶液,在加入不同量的 CTAB(或 DDAB)而使溶液透过率发生剧变时的 DN 值称之为该浓度溶液的临界 DN 值.并对不同浓度 PSS 溶液的临界 DN 值作图(图 4).

图 2,3 中还可看到,随溶液中 PSS 浓度的增

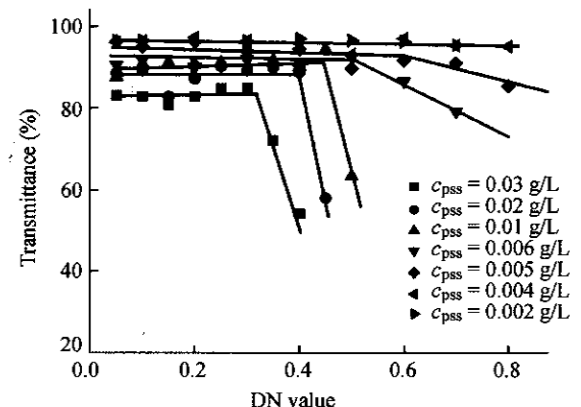


Fig. 2 The effect of DN value of PSS aqueous solutions containing different amount of CTAB on the transmission of PSS solution with different concentrations

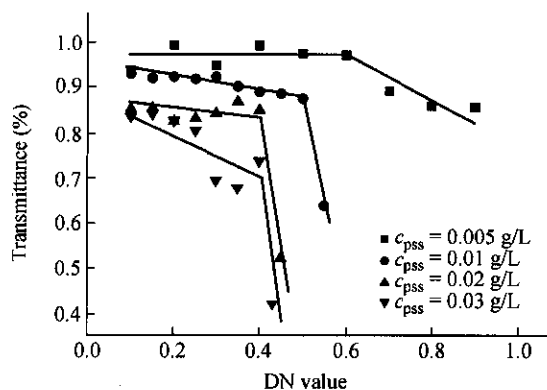


Fig.3 The effect of DN value of PSS aqueous solution containing different amount of DDAB on the transmission of PSS solution with different concentrations

大,溶液透过率发生明显变化的临界 DN 值不断降低.例如在 PSS-CTAB 体系中,PSS 浓度为 0.006 g/L 时临界的 DN 值为 0.5,而当 PSS 浓度为 0.03 g/L 时则 DN 值可降至 0.3 左右.足见在 PSS/表面活性剂的溶液体系中,影响溶液体系透过率的因子有两个,一个是 PSS 的中性化程度,另一个则是体系中 PSS 的浓度.即当溶液中聚苯乙烯磺酸盐链状分子的亲水磺酸基逐步被 CTAB 或 DDAB 中性化时, DN 值不断增大,则 PSS 分子链上出现了越来越多的烷基长链,从而使 PSS 大分子的疏水程度不断增大,导致中性化的 PSS 分子可通过疏水相互作用而聚集起来,并在达到一定程度后,出现体系的透过率的变化.至于另一个因子,即溶液中 PSS 的浓度反映的是体系内质点数量的多少,十分显然,体系中质点数量的增多,将有利于聚集过程的发生.相反,当体系中 PSS 浓度很低时,溶液中聚集质点的数量很少,在这种条件下,即使 DN 值不断增大,虽能引起单个 PSS 高分子链因疏水化而聚集成团,也不能使体系的透过率产生明显的降低.

对于图 4 中出现的两种表面活性剂 CTAB 和 DDAB 在不同浓度 PSS 溶液中所表现的行为有如下的看法,已知 CTAB 在水溶液中的 CMC 值为 9.2×10^{-4} mol/L^[9],而双十二烷基二甲基氯化铵 (DDAC) 的 CMC 则为 1.8×10^{-4} mol/L^[10] (估计其溴化物 DDAB 的 CMC 应略低^[11]),因此可以预期,在 DDAB 水溶液中出现胶束或发生聚集的临界浓度应低于 CTAB.但图 4 中看到,在低浓度 PSS 水溶液中出现聚集的临界浓度是 DDAB > CTAB,而在高浓度区域内则为 CTAB > DDAB.对于这一有趣现象可能和在低浓度的 PSS 溶液中,聚集的发

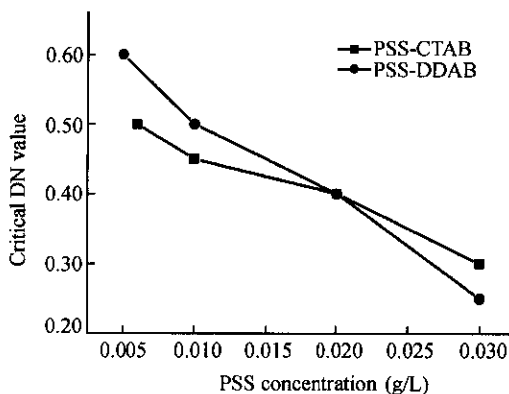


Fig.4 The relationship of critical DN value of PSS solution with different concentrations

The surfactants CTAB and DDAB were used respectively for the aggregation occurred.

生主要系通过 PSS 分子链内的相互作用形成聚集体有关.而在高浓度 PSS 溶液中,聚集的发生除分子链内的作用外,分子链间的相互作用也将起到重要作用(见图示 1).对于分子量为 70000 的 PSS 高分子,要通过中性化形成具有核/壳结构的聚集体,则应使该分子链达到一定的中性化程度,即应有合适数量烷基链的引入,方能使 PSS 高分子链构成完整的疏水内核和良好的外壳结构.由于 PSS 分子链上可以和阳离子季铵盐相作用的位点分布较密,因此当带有一个长脂肪链的 CTAB 引入时,所形成球的曲率半径应比带两个长链的 DDAB 为小.这就有可能导致出现在低浓度的 PSS 溶液中,要达到临界中性化(或临界 DN 值)所需引入的 DDAB 分子数量大于 CTAB 的情况.至于在高浓度 PSS 的条件下,由于聚集的发生不仅可通过高分子链内的相互作用,同时,也可通过分子链和分子链间的相互作用而实现.此时,有关上述球形结构曲率半径的问题将不复存在,于是就出现了 CTAB > DDAB 的结果.关于这一问题更深入的讨论,尚须进一步的工作.

2.3 荧光光谱及荧光探针的应用

已知在聚苯乙烯 (PS) 溶液的荧光光谱中,除可观察到苯基单体的发光外,还可清楚的看到由苯基形成的激基缔合物 (excimer) 发光.对于 PSS 溶液,因它和苯乙烯具有相同的基本骨架,因此,同样可观察到上述单体和激基缔合物的两种发光^[12].一般认为,在聚苯乙烯溶液中,激基缔合物的形成存在着分子内和分子间两种可能性.即,激基缔合物可以在同一 PS 的高分子链内生成,也可在不同的两个高分子链间形成.有关在 PS 或 PSS

溶液中出现分子间或分子内激基缔合物的条件显然和在溶液中 PS 或 PSS 分子链的构象相类似,同时也和溶液中高分子的浓度有关.本工作中,由于在 PSS 水溶液中不断引入 CTAB 或 DDAB 使 PSS 实现中性化,从而引起 PSS 分子的构象发生变化.因此,通过考察体系中激基缔合物的生成情况,将有可能对体系的中性化程度以至其聚集过程等有所了解.为此,工作中测定了体系在不同中性化程度条件下,苯单体的发光强度(I_M)和苯激基缔合物发光强度(I_E)的比值,以及该比值和溶液 DN 值间的关系,如图 5 所示.

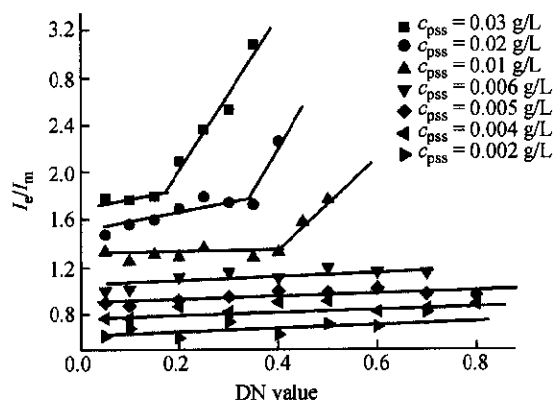


Fig.5 The effect of DN value on the I_E/I_M ratio of PSS solution with different concentrations (excited wavelength: 260 nm)

图 5 中列出的是在不同浓度 PSS 溶液中激基缔合物和单体的荧光强度的比值(I_E/I_M)随 DN 值变化的关系.可以看出,随着溶液中 PSS 浓度的不断提高, I_E/I_M 值也逐步增大(如将 DN 值固定为 0.05 时,PSS 浓度从 0.002 增大至 0.006 g/L,它们的 I_E/I_M 值也从 0.6 增大到 1.0 以上).同时,如在这些较低浓度的 PSS 溶液中引入表面活性剂来提高其 DN 值,虽可看到 I_E/I_M 比值有所增大,但总的说来变化不大.然而当溶液中的 PSS 浓度增大至一定程度(如 0.01 g/L 时),则可发现 I_E/I_M 值随 DN 增大而有明显的变化,当溶液的 DN 值 > 0.4 时,可清晰的看到其 I_E/I_M 值有着骤然的增大.说明在较高 PSS 浓度下,溶液中 PSS 的分子链会随链的疏水化,而发生较大的变化(使分子间的聚集过程加强)从而导致在较高浓度的 PSS 溶液中,出现 I_E/I_M 值随 DN 值有明显增大的结果.图中还可看到:随着 PSS 溶液浓度的增大,出现 I_E/I_M 比值突变的 DN 值则越来越低.如当 PSS 浓度为 0.03 g/L 时,出现突变的 DN 值已降至 0.2 以

下.这一现象和前述的溶液透光率的降低是和溶液中 PSS 浓度的增大以及 PSS 中性化程度提高等二个因子有关的结论相一致.

工作中还对溶液中 PSS 因加入阳离子表面活性剂而中性化,进而形成新型聚集体的内核极性问题进行了研究.以芘为荧光探针,测定芘在聚集体内存在时的荧光光谱,并通过观察芘探针荧光在短波长区域内 5 个振动结构中 I 峰(372.4 nm)和 III 峰(382.9 nm)的荧光强度比值 I_1/I_3 ,来判别所形成聚集体内腔极性的变化^[13],得到如图 6 的结果.图中列出了加有芘探针的 PSS 水溶液,在不同 PSS 浓度和不同 DN 值时,通过荧光光谱测得的 I_1/I_3 比值随 DN 值的变化结果.图中可以看到,随着 DN 值的不断增大, I_1/I_3 比值逐步降低.表明所得聚集体的内部极性,因 CTAB 加入数量的增多,使聚集体变得更为完整而导致内核极性的不断降低.这一结果还从另一角度说明,所形成胶束的内核确具有较疏松的结构,从而使引入的芘分子可随 PSS 中性化程度的变化(引起胶束的重组)而反映出胶束内核极性的改变.

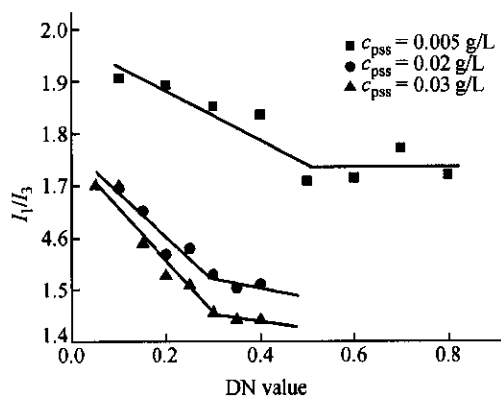


Fig.6 The effect of DN value of PSS solution with different concentrations on the I_1/I_3 ratio of pyrene added as a probe in PSS-CTAB system

2.4 PSS/CTAB 体系的表面活性问题

工作中还采用液滴记数法来测定 PSS 水溶液在加入 CTAB 后溶液表面张力的变化.发现无论改变 PSS 水溶液中 CTAB 的加入量(DN 值,从 10% 改变至 50%)以及改变液滴形成的时间(从 5 s/滴 至 600 s/滴)均未发现一定体积溶液液滴数目的变化.这表明,在 PSS 溶液中加入 CTAB 形成具有两亲性的高分子表面活性剂,虽具有良好的生成聚集体的能力,但却不能引起溶液表面张力的降低.在文献[14]中曾报道,由于高分子表面活

性剂分子在表面或界面上不能很好的定向排列,因而降低表面张力的能力不高,加上在本工作中因中性化而得到的高分子两亲化合物,其亲水与疏水部分的排布上不可能具有良好的嵌段结构,这就进一步妨碍了它在界面上的取向,导致降低溶液表面张力能力的丧失.因此也就未能测得在引入该高分子表面活性剂时导致溶液表面张力降低的结果.

综上所述,通过静电相互作用,使阳离子表面活性剂——季铵盐类化合物对水溶性高分子聚电解质——聚苯乙烯磺酸钠实现部分的中性化,形成了结构上有疏水和亲水部分,并有一定表面活性的高分子化合物.对该中性化产物水溶液的性

质进行研究发现,产物在一定 PSS 浓度和中性化条件下,可在水溶液中聚集形成纳米尺寸的粒子.实验结果表明:在不同浓度 PSS 溶液中由于存在 PSS 高分子链数量的不同,因而对生成聚集体的某些规律也有所不同,在稀浓度条件下形成的聚集体,主要是通过高分子长链内的疏水相互作用过程来完成的,然而在高浓度条件下则主要应通过高分子长链间的疏水相互作用过程来实现.因此对于这类体系的聚集问题不仅和高分子电解质的中性化程度有关,而且还和溶液中高分子的浓度有关.通过荧光探针方法还表明,所形成的聚集体粒子具有结构疏松的疏水内核和亲水外壳,它有可能用作为某些有机分子的输运用的材料.

REFERENCES

- 1 Chu B, Zhou Z. Nonionic Surfactants: Polyoxyalkylene Block Copolymers. NY: Marcel Dekker, 1996. 78 ~ 80
- 2 Almgren M, Brown W, Hvidt S. Colloid Polym Sci, 1995, 273(1): 2 ~ 15
- 3 Nakashima K, Takeuchi K. Appl Spectrosc, 2001, 55: 1237 ~ 1244
- 4 Zhao C L, Winnik M A, Riess G, Croucher M D. Langmuir, 1990, 6(2): 514 ~ 516
- 5 Xu R L, Winnik M A, Hallert F R, Riess G, Croucher M D. Macromolecules, 1991, 24(23): 6300 ~ 6305
- 6 Sidorov S N, Bronstein L M, Valets P M, Hartmann J, Colfen H, Schnablegger H, Antonietti M. J Colloid Interface Sci, 1999, 212(2): 197 ~ 211
- 7 Bronstein L M, Sidorov S N, Berton B, Sedlak M, Colfen H, Antonietti M. Polym Mater Sci Eng, 1999, 80: 124 ~ 125
- 8 Li Y, Nakashima K. Langmuir, 2003, 19(3): 548 ~ 553
- 9 Fendler J H, Fendler E J. Catalysis in Micellar and Macromolecular systems. NY: Academic Press, 1975. 20
- 10 Ralston A W, Eggenberger D N, DuBrow P L. J Am Chem Soc, 1948, 70: 977 ~ 980
- 11 Zhao Guoxi(赵国玺). The Physical Chemistry of Surfactants(表面活性剂物理化学). Beijing(北京): Peking Univ Press(北京大学出版社), 1984. 179
- 12 Wu S K, Jiang Y C, Rabek J F. Polymer Bulletin, 1980, (3): 319 ~ 323
- 13 Dong D C, Winnik M A. Photochem Photobiol, 1982, 35: 17 ~ 21
- 14 Piirma I. Polymeric Surfactants. NY: Marcel Dekker, 1992. 113 ~ 115

A STUDY ON THE INTERACTION OF SODIUM POLYSTYRENE SULFONATE WITH CATIONIC SURFACTANTS AND THE FORMATION OF NANO-AGGREGATES

QIAO Junjuan, ZHANG Xiaohong, WU Shikang

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract In aqueous solutions of sodium polystyrene sulfonate (PSS) the different degree of neutralization is realized by electrostatic interaction with cationic surfactants (cetyltrimethylammonium chloride (CTAB) or didodecyltrimethylammonium bromide (DDAB)) added. The aggregation behavior of adducts of PSS and cationic surfactants with different degree of neutralization (DN) is studied by several methods in aqueous solution, such as the transmittance measurements, the fluorescence spectrum, fluorescence probe and the observation of scanning electron microscopy. The results indicate that PSS-CTAB(DDAB) nano-particles with a diameter of about 70 nm could be synthesized and possess hydrophilic shell and loose hydrophobic core into which the pyrene molecules can enter.

Key words The interaction between polyelectrolyte and surfactant, Sodium polystyrene sulfonate, Cationic surfactant, The aggregation of dispersed system, Fluorescence probe