

·研究简报·

4-乙烯基吡啶-苯乙烯共聚物正离子与 十二烷基硫酸钠相互作用研究*

郑晓亮 曹维孝**

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 4-乙烯基吡啶-苯乙烯共聚物正离子, 十二烷基硫酸钠, 疏水相互作用, 胶束交联

水溶性聚合物尤其是聚电解质与表面活性剂相互作用, 因为涉及两亲分子自组装及与生物生化中很多现象有关, 近年来深受众多研究者的关注^[1,2], 环氧乙烷(EO)与环氧丙烷(PO)的三嵌段聚合物 PEO-PPO-PEO 与十二烷基硫酸钠(SDS)体系研究表明, SDS 与聚合物中 PPO 段的疏水相互作用在 SDS 浓度非常低时即发生, 致使有 SDS 存在时, 三嵌段共聚物不再形成自身的聚集^[3]. SDS 与骨胶原(collagen)体系研究表明, 通过疏水相互作用, SDS 与骨胶原形成胶束状微区^[1]. 类似的结果在研究聚 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(PAMPS)与 N-烷基吡啶盐相互作用时观察到, 当吡啶盐上的 N-烷基大于 10 碳时, 其与 PAMPS 形成胶束样的聚集^[4]. 聚甲基丙烯酸(PMAA)与 N-葵基三甲胺溴化物(DTMAB)体系研究表明, DTMAB 与 PMAA 形成胶束样聚集的浓度(CAC)比无 PMAA 时形成胶束的浓度(CMC)要低 1~2 个量级^[5]. DTMAB 与 PMAA 的交联凝胶间存在强的疏水相互作用, 形成有序结构的聚集体^[6], 与聚谷氨酸的相互作用也已有报道^[7].

聚苯乙烯磺酸钠(PSS)是研究最多的负离子聚电解质, 其与四级胺盐正离子表面活性剂的相互作用已有很多研究^[8,9]. 相比之下, 正离子聚电解质与负离子表面活性剂相互作用研究较少. 聚丙烯酰氧乙基三甲基氯化物(PCMA)与 SDS 体系研究表明, 由于静电和疏水相互作用, 形成有序度很高的 PCMA-SDS 复合物^[10]. 聚(二甲基二烯丙基氯化铵)与 SDS 体系研究表明^[11], SDS/正离子摩尔比为 1 时, 复合物沉淀最完全, SDS 过量时, 由于疏水相互作用, 聚合物链上将结合过量的 SDS 负离子, 使沉淀的聚合物重新溶到水中^[12].

已有一些聚电解质的表面活性剂复合物应用研究报道, 如纤维素硫酸酯与 N-十二烷基吡啶氯化物的复合物制成的膜可用于醇-水分离^[13], N-烷基丙烯酰胺与离子型单体的共聚物与表面活性剂得到一种新的高度有序介晶物质, 是可溶和可塑的, 有好的应用前景^[14].

本文研究聚 4-乙基吡啶-苯乙烯共聚物正离子与水溶液 SDS 相互作用, 发现此体系在一个非常窄的 SDS/正离子(摩尔比)范围, 体系粘度突然上升, 超过此范围, 粘度又突然下降. 本文对比现象作了初步解释.

* 1997-07-26 收稿, 1997-11-10 修稿; 国家自然科学基金(59633110)资助课题; ** 通讯联系人

1 共聚体正离子

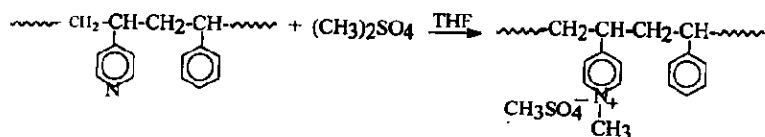
4-乙烯吡啶(VP)与苯乙烯(St)的共聚按文献[15, 16]进行, VP:St(mol) = 1:1 配比时, 采用甲苯为溶剂(溶液聚合), 1:3 配比时, 采用石油醚为溶剂(沉淀聚合). 共聚物正离子的制备按文献[17]进行. 1:1 和 1:3 配比所得共聚物的分子量和分布数据如下:

共聚物(1:1): $M_n = 1.07 \times 10^4$ $M_w = 1.94 \times 10^4$, DNW = 1.81

共聚物(1:3): $M_n = 2.3 \times 10^4$ $M_w = 8.5 \times 10^4$, DMW = 3.6

后者因为沉淀聚合, 分子量和分布都比前者大. 由元素分析 1:1 和 1:3 配比制得的正离子共聚物的氮含量(wt%)分别为 4.28% 和 3.55% 相当于每摩尔正离子(以吡啶单元计算)的分子量为 326.8g 和 395.3g.

共聚物正离子化反应示意如下:



2 十二烷基硫酸钠(SDS)和共聚物正离子相互作用

SDS 与共聚物正离子水溶液体系粘度由毛细管粘度计测定, 从测出的流经时间与同样条件下水的流经时间的比值表示.

图 1 为共聚物(1:1)正离子-SDS 水溶液体系的粘度随 SDS/正离子(mol)比值的变化. 图 2 为共聚物(1:3)正离子-SDS 水溶液体系的粘度随 SDS/正离子(mol)比值的变化. 从图 1, 2 可见, 在 SDS/cation 摩尔比值约 2.2~2.3 左右时, 体系粘度陡然上升, 稍超过此比值时, 又陡然下降.

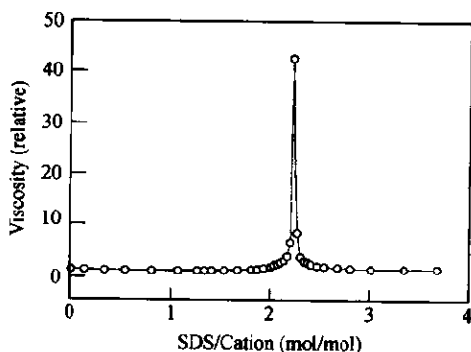


Fig. 1 The relative viscosity of the aqueous solution of SDS-cationic polymer(1/1) vs. SDS/cation

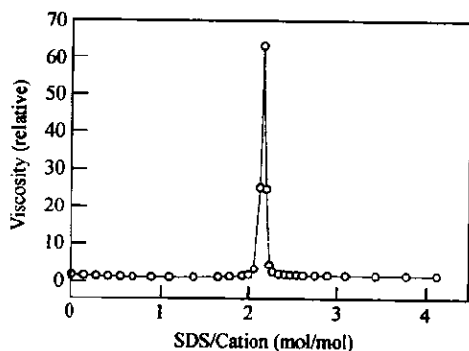


Fig. 2 The relative viscosity of the aqueous solution of the SDS-cationic polymer (1/3) vs. SDS/cation

图 3 为图 1 的放大, 从图 3 可见, 随 SDS 加入, 体系粘度先是下降. 下降的原因可能是因一部分正离子与 SDS 作用, 使聚合体分子链构象发生变化, 也可能是因为 SDS 溶液的加入, 增加了体系的总体积. 约在 SDS/cation 比值大于约 1.5 之后, 体系粘度又增加,

在 2.2~2.3 左右时陡然上升,超过此范围,体系粘度又聚然下降.所以如果实验稍不小心,即会错过对此现象的观察.

我们用下面的示意式来解释粘度突然上升,又陡然下降的现象.

已经与 SDS 作用的聚正离子,随 SDS 增加,由于疏水相互作用,有更多的 SDS 结合到聚正离子上,致使聚正离子间发生聚集,体系粘度陡增.更多 SDS 加入时,由于有条件形成胶束,使参予聚集的 SDS 进入水相,形成通常的 SDS 胶束,聚集的聚正离子重又解开,体系粘度又骤降下来.

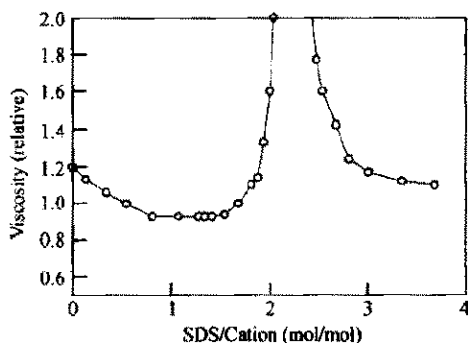
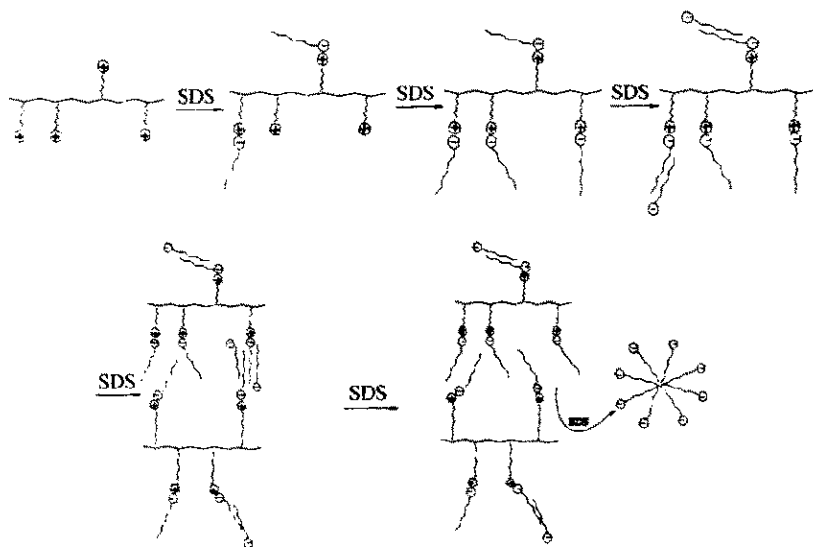


Fig. 3 The relative viscosity of the aqueous of SDS-cationic polymer(1/1) vs. SDS/cation (detail)



3 胶束交联

从上面的共聚物正离子-SDS 作用示意式,我们可以看到,已经聚集的聚合物正离子又解聚集的原因主要是:进一步增加 SDS,当进入水相的 SDS 达到或接近 CMC(临界胶束浓度)时,参予高分子聚集的 SDS 将进入水相形成通常的胶束,结果是体系粘度又骤然降下来.可以设想,如果粘度已骤然降下来的体系,加少量的水,使溶液中游离的 SDS 浓度达不到 CMC,分散在溶液中的 SDS 分子又将参与到高分子的聚集,体系粘度又将陡然升上来.实验结果确实如此,我们对共聚物(1:3)正离子进行试验,在粘度已经陡然降下来的体系中,非常小心地一滴滴加水(每加一滴要搅拌 0.5~1h),结果观察到一个非常有意义的现象,当水加到一定量时,体系突然凝胶化,结成不流动的胶冻状物质.这一现象,我们称它为胶束交联.这种“交联”现象对游离于水中的 SDS 浓度非常敏感,所以直接用调 SDS/cation 比例的方法不容易观测到.在已凝胶化的体系中加少量 SDS 时,凝胶将发生

解冻即解交联, 这种交联 $\leftrightarrow$ 解交联的现象是非常有意义的, 或许能找到特殊的应用. 关于胶束交联与解交联的进一步研究正在进行中.

REFERENCES

- 1 Henriquez M, Lissi E, Abuin E. *Macromolecules*, 1994, 27:6834~6848
- 2 Morishima Y, Nomura S, Ikeda T. *Macromolecules*, 1995, 28:2874~2881
- 3 Hecht H, Hoffmann H. *Langmuir*, 1994, 10:86~91
- 4 Okuzaki H, Osada Y. *Macromolecules*, 1995, 28:380~382
- 5 Chu D Y, Thomas J. *J Am Chem Soc*, 1986, 108:6270~6276
- 6 Ponomarenko E A, Waddon A J, Bakear K N, et al. *Macromolecules*, 1997, 29:4340~4345
- 7 Khokhlov A R, Kramareuko E Yu, Makhaeva E E. *Macromolecules*, 1992, 25:4779~4783
- 8 Fundin J, Brown W. *Macromolecules*, 1994, 27:5024~5031
- 9 Katimitu H, Tamki M, Iwad S. *Bull Chem Soc Jpn*, 1993, 66:2744~2746
- 10 Fundin J, Brown W, Vethamuhu M S. *Macromolecules*, 1996, 29:1195~1203
- 11 Dubin P L, Oteri R. *J Colloid Interface Sci*, 1983, 95:453~460
- 12 Yu Shuyan, Ph D thesis, Peking University, 1997
- 13 Richau K, Schwarz H H, Apostel R, et al. *J Memr Sci*, 1996, 113:31~47
- 14 Makus A M, Michael M. *Macromolecules*, 1996, 29:4199~4025
- 15 Fuoss R M, Cathers G I. *J Polym Sci*, 1949, 4:97~120
- 16 Strauss U P, Jackson E G. *J Polym Sci*, 1951, 6:649~659
- 17 Salamone J C, Snider B, Fitch W. *J Polym Sci*, part B, 1971, 9:13~17

INTERACTION OF SODIUM DODECYL SULFATE WITH CATIONIC POLYELECTROLYTE DERIVED FROM POLY- (4-VINYL PYRIDINE-STYRENE)

ZHENG Xiaoliang, CAO Weixiao

(The College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The interaction of sodium dodecyl sulfate (SDS) with cationic polyelectrolyte derived from poly(4-vinyl pyridine-styrene) has been investigated. It was found that there has been a narrow molar ratio region of SDS/cation at which the viscosity of aqueous solution rises suddenly due to the aggregation of the SDS attached on cationic polymer, then falls sharply as the SDS/cation ratio is beyond the region because of the deaggregation. At a suitable condition a reversible gelation was observed. A suggestion for explaining the specific phenomena was proposed.

Key words Poly(4-vinyl pyridine-styrene) cationic polyelectrolyte, Sodium dodecyl sulfate, Hydrophobic interaction, Micell crosslinking