

·研究简报·

甲基丙烯酸 3-磺酸钾丙酯-苯乙烯共聚物与 N, N, N-三甲基十六烷基溴化铵相互作用研究*

郑晓亮 王 昶 孟智勇 曹维孝**

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

关键词 甲基丙烯酸 3-磺酸钾丙酯-苯乙烯共聚物, N, N, N-三甲基十六烷基溴化铵, 疏水相互作用, 胶束交联

两亲分子由于具有自组装性质, 如表面活性剂分子自组装形成胶束、囊泡, 天然的磷脂分子自组装形成脂质体, 继而参予生物膜的形成, 这是大家所熟悉的. 高分子两亲分子尤其是两亲性两嵌段高分子具有自组装性质, 并形成规整性好的聚集体^[1~3]. 聚电介质-表面活性剂体系, 它们间的相互作用, 由于后者的自聚集性质, 呈现很多特殊性^[4~9]. 重氮树脂(一种正离子聚电介质)与十二烷基硫酸钠(SDS)相互作用的研究表明, 由于 SDS 与聚合体分子的疏水相互作用, 使不溶于水的有机重氮树脂溶于 SDS 水溶液^[10], 且由于 SDS 自聚集, 在重氮基周围形成保护层, 阻挡了亲核试剂的进攻, 结果是重氮树脂的热稳定性提高了数倍至一个量级^[11]. 4-乙烯基吡啶-苯乙烯共聚物(VP-St)正离子与 SDS 水溶液的相互作用表明, 由于 SDS 自聚集性质, 在一个特定的 SDS/正离子(摩尔比)区域, 溶液的粘度突然上升几十倍, 超过这特定区域, 粘度又陡然降下来^[12]. 本文报道甲基丙烯酸 3-磺酸钾丙酯-苯乙烯共聚物[P(SPMS-St)]与 N, N, N-三甲基十六烷基溴化铵(CTMAB)在水溶液中的相互作用, 结果与 VP-St/SDS 体系类似, 也存在粘度陡升陡降的现象.

1 共聚物负离子

甲基丙烯酸 3-磺酸钾丙酯(3-sulfopropylmethacrylate, potassium salt, SPMS)与苯乙烯(St)的共聚物制备如下: 2.46g SPMS(Aldrich)溶于 16mL 乙二醇单甲醚, 加不同量的 St 使 SPMS/St 的摩尔比为 1.5/1, 1/1, 1/1.5, 1/2. 以 BPO 为引发剂(溶液总重量的 0.2%)通氮 5min 后于 70℃ 下加热 10h. 将粘稠液过滤, 分出不溶于乙二醇单甲醚的 SPMS 均聚物, 滤液以丙酮为沉淀剂, 沉淀出共聚物, 再以 CHCl₃ 为萃取剂, 溶去共聚物中的 PSt 均聚体, 得到较纯的 SPMS-St 共聚物, 收率: 75%~90%.

SPMS/St(mol/mol) = 1:2 配比时, 其酸化产物溶于四氢呋喃, GPC 数据如下:

$$M_n = 6.14 \times 10^3, M_w = 9.38 \times 10^3, M_w/M_n = 1.53$$

四种共聚物负离子的硫含量(元素分析值)及由它计算的每摩尔磺酸负离子的共聚物分子量列于表 1.

* 1998-08-23 收稿, 1998-11-22 修稿; 国家自然科学基金资助课题(基金号 59633110); ** 通讯联系人

Table 1 S% content of copolymer and molecular weight(MW) per mole anion of P(SPMS-St)

Sample No	Composition	S(wt%)	MW per mole anion of copolymer(g/mol)
	SPMS/St(mol/mol)		
Sample 1	1.5:1	7.95	403
Sample 2	1:1	7.54	425
Sample 3	1:1.5	6.80	471
Sample 4	1:2	6.60	486

2 N, N, N-三甲基十六烷基溴化铵(CTMAB)和共聚物负离子相互作用

CTMAB 与 SPMS-St 共聚物(以下简称共聚物负离子)水溶液体系的相对粘度由带恒温夹套的毛细管粘度计测定,测定温度为 $20.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$,以溶液的流经时间 t_s 与同样条件下水的流经时间 t_w 的比值表示,即相对粘度 $= t_s/t_w$.用于实验样品的浓度列于表 2.

Table 2 The concentration of P(SPMS-St) aqueous solution

Sample No.	Sample 1	Sample 2	Sample 3	Sample 4
Concentration(mol/l)*	0.0387	0.0412	0.0425	0.0469

* $[-\text{SO}_3\text{K}] = [\text{CTMAB}] = 0.05\text{mol/L}$

图 1~图 4 分别为样品 1、2、3、4 与 CTMAB 水溶液体系的相对粘度(以下简称粘度)随 CTMAB/负离子(mol/mol)比值的变化曲线.由图 1~图 4 可见,体系粘度在 CTMAB/负离子为 1.3~1.5 时陡然上升,但粘度的最大值与样品中磺酸基含量关系极大,样品 1 磺酸基含量高,粘度的最大值约为 5,样品 2 磺酸基含量稍低,粘度的最大值约为 90,而样品 3、4 磺酸基含量更低,则出现凝胶现象.由于各样品在相条件下聚合,假定分子量差别不大,则影响体系粘度的主要因数似乎是 CTMAB/负离子的摩尔比和共聚物中的磺酸基含量.

在粘度出现最大值或凝胶化后的体系中再加 CTMAB 时,体系粘度又陡然降下来,或凝胶化了的样品又成为溶液.

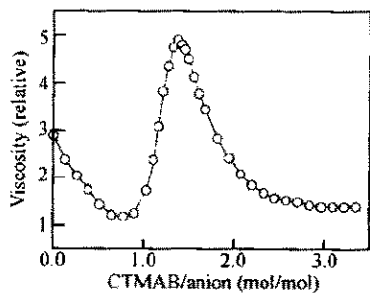


Fig. 1 The relative viscosity of the aqueous solution of CTMAB-anion polymer(1.5/1) vs. CTMAB/anion

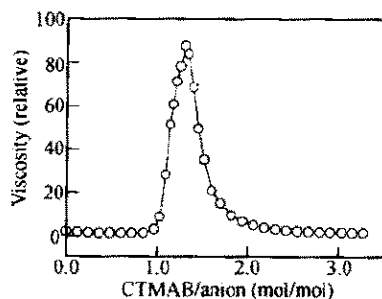


Fig. 2 The relative viscosity of the aqueous solution of CTMAB-anion polymer (1/1) vs. CTMAB/anion

由于图 1 的纵坐标值较小,从而可以看到,随 CTMAB 加入,体系粘度先下降,再上升.其下降值比加入同体积水引起的下降明显得多,故此时的粘度下降不能全归于溶液被

稀释,也与聚合物的磺酸钾负离子与 CTMAB 作用,使聚合物的疏水性增加,分子链构象发生变化有关.当 CTMAB/anion 比值超过约 0.8 之后,体系粘度快速增加,在 1.3~1.4 左右时出现极大值,超过此范围,粘度又急速下降.由于图 2、3、4 纵坐标很大,开始时的粘度下降看不清楚,但若将图 2、3、4 放大(放大图略),可以看到开始时的粘度变化趋势与图 1 类似.

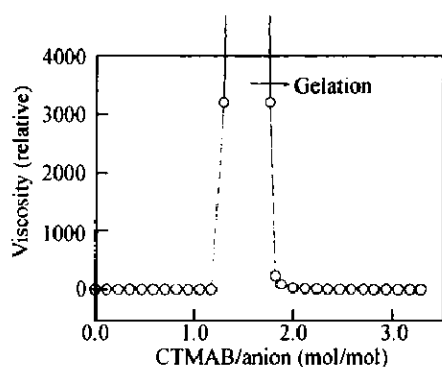


Fig. 3 The relative viscosity of the aqueous solution of CTMAB-anion polymer (1/1.5) vs. CTMAB/anion

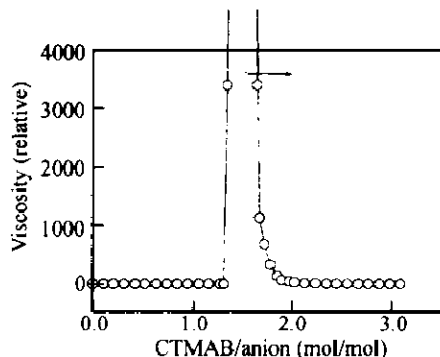


Fig. 4 The relative viscosity of the aqueous solution of CTMAB-anion polymer (1/2) vs. CTMAB/anion

对于聚电介质-表面活性剂水溶液体系的这种粘度变化的有关解释我们在前文^[12]中已有初步阐述,结合本文的实例可概括为:CTMAB/anion 比较小时,由于出现沉淀或聚合物分子链构象的变化,溶液粘度稍有下降.当 CTMAB/anion 较大时,先是粘度有小的上升(图中未表示),在接近 1 尤其是超过 1 后,随 CTMAB 加入,由于 CTMAB 间或其与聚合物分子间的疏水相互作用,使聚合物-CTMAB 复合物分子溶于水并发生聚集,溶液粘度急速增大.随 CTMAB 进一步加入,其分子进入水相,并在一定浓度后形成胶束.为参与水相胶束形成,参与聚合物分子聚集的 CTMAB 重又进入水相,致使聚集的聚合物分子重又分开,溶液粘度急速下降.

3 胶束交联及可逆性凝胶

在样品 3、4 的实验中随 CTMAB 加入,溶液粘度增加极快,体系很快形成胶冻,再加 CTMAB 时,又变为溶液.如果再滴加共聚物负离子水溶液,使 CTMAB/anion 摩尔比回到 1.3~1.5 左右时,体系将再次凝胶化,如果加过量,凝胶将重新解冻.不断来回滴加共聚物负离子水溶液与 CTMAB 溶液,这种反复的凝胶↔解凝胶可多次重复,我们实验中重复 6 次,第 6 次凝胶的形态和第一次基本相同,表明重复次数还可继续.若在由于 CTMAB 加过量而已解冻的体系中滴加水,虽不改变 CTMAB/anion 摩尔比,但由于稀释了体系中的 CTMAB 浓度降至其临界胶束浓度(CMC)以下,CTMAB 分子从胶束进入水相,进入水相的 CTMAB 分子将重新参与高分子的聚集,解冻的体系又冻结,所以凝胶↔解凝胶也可以由交替加水 and 加 CTMAB 溶液实现.但此时体系被稀释,至一定程度时,不再出现凝胶.无论那种情况,均由于是通过 CTMAB 分子间的疏水相互作用将高分子聚集起来才形成

凝胶,其本质与 CTMAB 分子形成胶束是一样的,所以我们称它为胶束交联.这种由胶束交联形成的凝胶,非常容易实现交联 $\leftrightarrow$ 解交联,且可逆性很好.

REFERENCES

- 1 Zhang L, Eisenberg A. *Science*, 1995, 268: 1728~1723
- 2 Yu K, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1996, 29: 6329~6333
- 3 YU K, Eisenberg A. *Macromolecules*, 1998, 31: 3509~3518
- 4 Chari K, Antalek B, Lin M Y, Sinha S K. *J Chem Phys*, 1994, 100: 5294~5300
- 5 Hecht E, Hoffmann H. *Langmuir*, 1994, 10: 86~91
- 6 Seki T, Tohnai A, Tamaki T, Kaito A. *Macromolecules*, 1996, 29: 4318~4322
- 7 Antonietti M, Thuenemann A. *Colloid Interface Sci*, 1996, 1: 667~671
- 8 Schild H G, Tirrell D A. *Langmuir*, 1991, 7: 665~670
- 9 Cao W, Yu S, Cao S, Zhao C. *Macromol Rapid Commun*, 1997, 18: 983~989
- 10 Luo H, Yang B, Cao W. *Macromol Rapid Commun*, 1998, 19: 291~294
- 11 Zheng Xiaolian(郑晓亮), Cao Weixiao(曹维孝). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998(3): 377~380

INTERACTION OF CETYLTRIMETHYLAMMONIUM BROMIDE WITH ANIONIC COPOLYMERS OF 3-SULFOPROPYLMETHACRYLATE, POTASSIUM SALT AND STYRENE

ZHENG Xiaoliang, WANG Chang, MENG Zhiyong, CAO Weixiao

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

Abstract The interaction of cetyltrimethylammonium bromide (CTMAB) and anionic copolymer derived from 3-sulfopropylmethacrylate, potassium salt(SPMS) and styrene(St) in aqueous solution has been studied. It was found that the viscosity of anionic copolymer/CTMAB solution rise suddenly in a specific molar ratio region of CTMAB/anion. The maximum value of the solution viscosity is closely related to the concentration of sulfo-group in copolymer dissolved in solution. A gelation has been observed in a system composed of CTMAB and copolymer having less concentration of sulfo-group and the gelation is reversible according to the CTMAB/anion molar ratio or the water containing in system. A term "micelle crosslinking" was proposed for explaining the reversible gelation.

Key words Poly(3-sulfopropyl methacrylate, potassium salt-styrene), Cetyl trimethyl ammonium bromide, Hydrophobic interaction, Micelle crosslinking