

·研究简报·

甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐-苯乙烯共聚物负离子与 N,N,N -三甲基十六烷基溴化铵相互作用研究*

郑晓亮 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-磺酸丙酯钾盐-苯乙烯共聚物负离子, N,N,N -三甲基十六烷基溴化铵, 疏水相互作用, 荧光探针

聚电解质与表面活性剂相互作用研究已有很多报道^[1~4], 由于在很多方面与生物膜中脂质体-蛋白质间相互作用相似, 从而近年来备受关注^[5~6]. 作为带电荷的水溶性高分子, 聚电解质与带相反电荷的表面活性剂分子可以形成规整性非常好的聚电解质-表面活性剂复合物. Antonietti 等报道聚丙烯酸与十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)形成规整的介规相(Mesophase)聚电解质-表面活性剂复合物结构^[7], 漆宗能等在同一体系既观察到了热致液晶也观察到了溶致液晶^[8].

在研究甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐(SPMS)的苯乙烯(St)共聚物(P(SPMS-co-St))与 CTAB 水溶液相互作用时, 当 CTAB/ SO_3K 在特定的摩尔比时, 溶液粘度出现极大值. 通过不同表面活性剂、不同浓度对体系粘度的影响及荧光探针、激光光散射等证明粘度出现极大值与聚电解质、表面活性剂间的相互作用和聚集并导致在溶液中形成疏水微区有关.

1 原料

CTAB、十四烷基三甲基溴化铵(MTAB)购自 ACROS 公司, 甲基丙烯酸 3-磺酸丙酯钾盐(SPMS)购自 Aldrich 公司. 荧光探针 N,N -二甲基氨基黄酮(DMAF)为中科院感光所吴世康先生提供, 合成方法见文献^[9]. 苯乙烯(St)减压蒸馏后使用. 过氧化苯甲酰(BPO)经乙醇重结晶.

2 P(SPMS-co-St)的制备

将乙二醇单甲醚(ME, 16mL), SPMS(2.46g, 10mmol), 苯乙烯(1.16mL, 10mmol, No. 1)或

(1.74mL, 15mmol, No. 2)或(2.32mL, 20mmol, No. 3), 以及 BPO(溶液的 0.2wt%)混合后通氮气 10min, 恒温 70℃ 反应 10h. 聚合完毕, 过滤除去不溶的 SPMS 均聚物, 以丙酮为沉淀剂将 P(SPMS-co-St)沉淀出来, St 的均聚物则因可溶于丙酮而被分离. 沉淀物再分别用氯仿与甲醇洗涤以进一步除去 PS(溶氯仿)与 PSPMS(溶甲醇)均聚物. 不同配比的共聚物从元素分析得到的硫含量(S%)计算的 SPMS/St 摩尔比见表 1.

Table 1 The compositions of P(SPMS-co-St) from different monomer compositions

No.	SPMS/St (mol/mol) (Monomer)	S (wt%)	SPMS/St (mol/mol) (Polymer)
1	1/1.0	7.54	1/1.72
2	1/1.5	6.80	1/2.16
3	1/2.0	6.60	1/2.30

3 粘度测量

配制 0.05mol/L 的 CTAB 或 MTAB 及 0.05mol/L 的磺酸负离子聚电解质水溶液. 搅拌下将表面活性剂水溶液慢慢滴加到聚电解质水溶液中, 并在恒温下($30.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$)测定混合溶液的相对粘度. 相对粘度用 t_s 与 t_w 的比表示, 其中 t_s 与 t_w 分别代表所测溶液与纯水流经粘度计的时间.

4 荧光光谱测定

以 DMAF 为探针化合物, 在 Hitachi-F4580 荧光仪上测定体系的荧光光谱. 在 25mL 小烧杯中加入 5mL 0.02mol/L 的聚电解质水溶液, 按不同比例加入 0.02mol/L 的表面活性剂(CTAB)水

* 1999-10-14 收稿, 1999-12-25 修稿; 国家自然科学基金资助课题(基金号 29774001); ** 通讯联系人

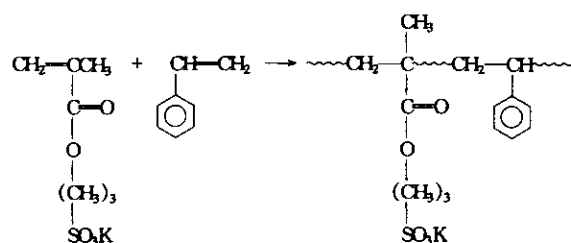
溶液,再加入 0.1mL 的 DMAF 溶液 (3×10^{-4} mol/L 的甲醇溶液),之后用蒸馏水稀释至 20mL,搅拌 30min 后进行荧光光谱测试,激发波长为 400nm.

5 激光光散射

由于本体系浓度、粘度较高,不适合直接进行光散射测试,故先将其稀释.实验测定了以下几个样品的流体动力学半径 R_h ,样品 1: 1×10^{-3} mol 的 CTAB 水溶液 ($CMC_{CTAB} = 9.42 \times 10^{-4}$ mol, 25°C),测定 CTAB 胶束的 R_h ;样品 2: 1×10^{-3} mol/L 的 P(SPMS-*co*-St)共聚物 (No2 样品)水溶液,测定共聚物的 R_h ;样品 3: 用 0.05mol/L 的 CTAB 滴定上述共聚物水溶液至 CTAB/-SO₃K = 0.9,测定体系出现第一个粘度峰时再稀释 50 倍的 R_h ;样品 4: 测定用 0.05mol/L 的 CTAB 滴定上述共聚物水溶液至 CTAB/-SO₃K = 1.4,出现第二个粘度峰时的体系再稀释 50 倍的 R_h .光散射实验温度为 25°C ,水溶液体系.

6 P(SPMS-*co*-St)共聚物

SPMS 与 St 经自由基聚合得到无规共聚物,其反应可表示为:



由于 SPMS 与 St 两种单体的极性差别甚大,因而寻找一个合适的聚合反应溶剂是非常重要的.乙二醇单甲醚是合适的溶剂,因为它既可以溶解 SPMS、St 和 P(SPMS-*co*-St)共聚物,但不溶解 SPMS 的均聚物. SPMS/St (mol/mol) = 1/2 投料比时,共聚物(表 1 中的 No.3)的酸化产物能溶于四氢呋喃(THF),从 GPC 数据测得分子量 $M_n = 6.14 \times 10^3$ g/mol; $M_w = 9.38 \times 10^3$ g/mol; $M_w/M_n = 1.53$.表 1 中的 No.1 及 No.2 样品,由于在 THF 中不溶解,未能测出它们的分子量与分布.但所用的聚合条件是相同的,所以估计分子量差别不大.

7 P(SPMS-*co*-St)-CTAB 体系的粘度

图 1 为样品 No. 1 与 CTAB 水溶液体系粘度

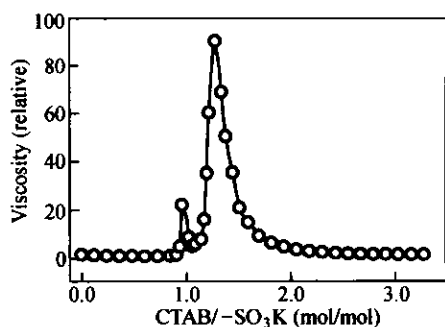


Fig. 1 The relative viscosity of the solution of CTAB-anionic copolymer(1/1) versus CTAB/SO₃K

随 CTAB/-SO₃K 摩尔比的变化曲线.由图可见,CTAB/-SO₃K 摩尔比在 0~3 之间水溶液有两个粘度峰,CTAB/-SO₃K 摩尔比约 1.0~1.05 时,体系的粘度迅速上升至原来的 20 倍,随后很快下降并生成 P(SPMS-*co*-St)-CTAB 复合物沉淀,随 CTAB 的进一步加入,复合物沉淀重新溶解.在 CTAB/-SO₃K 摩尔比约 1.4 时,体系的粘度又陡然上升,升至约原来的 100 倍,继续加入 CTAB 又快速下降. CTAB 是正离子表面活性剂,通过静电相互作用,结合到聚合物的侧链,形成聚合物-表面活性剂沉淀.过量的 CTAB 再与结合在聚合物的 CTAB 发生聚集,由于 CTAB 的水溶性而使沉淀又溶于水.第一个粘度峰出现在 CTAB 稍过量,即 CTAB/-SO₃K 为 1.0~1.05 处,估计是与 CTAB 在水溶液中形成微胶束有关,后一个粘度峰出现在 CTAB/-SO₃K 为 1.4~1.5 处,估计与 CTAB 形成胶束有关.由于表面活性剂在聚合物水溶液中形成微胶束,胶束的浓度与在纯水中不一样,所以难于从过量的 CTAB 来计算是否形成微胶束或胶束,但从测定的溶液中存在疏水微区的结果(见疏水微区)来看,这种估计是与实验符合的.关于粘度陡升陡降与表面活性剂加入量的关系,前文^[10]已有报道,本文中不再详细讨论.

P(SPMS-*co*-St)-CTAB 水溶液体系粘度在特定 CTAB/-SO₃K 摩尔比时陡升陡降的现象是否存在其它样品中也存在,我们改用 No.2 和 No.3 与 CTAB 相互作用,在相同浓度下,体系粘度随 CTAB/-SO₃K 摩尔比的变化示于图 2 与图 3.结果是粘度上升情况与图 1 类似,对应于两个很窄的 CTAB/-SO₃K 摩尔比时粘度有陡升陡降变化,但粘度值明显比图 1 大,并出现凝胶化,说明聚合

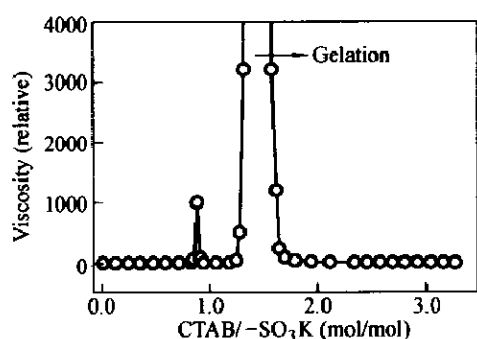


Fig. 2 The relative viscosity of the solution of CTAB-anionic copolymer(1/1.55) versus CTAB/ SO_3K

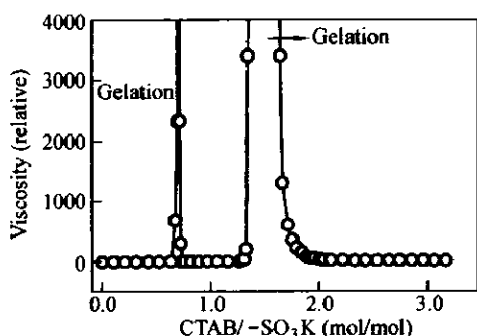


Fig. 3 The relative viscosity of the solution of CTAB-anionic copolymer(1/2) versus CTAB/ SO_3K

体链上 SO_3K 密度小时,粘度变化更明显^[10].所以这种粘度变化在 P(SPMS-co-St)-CTAB 体系是有普遍性的.

我们认为,粘度陡升陡降与 CTAB 在一定浓度下的聚集及其与高分子长链间的相互作用有关. CTAB 由于其两亲特性可以发生自聚集,在临界聚集浓度(CAC)时,形成仅含 5~6 个表面活性剂分子的微胶束^[11].在临界胶束浓度(CMC)时,形成通常的胶束.在 P(SPMS-co-St)-CTAB 水溶液体系中,两个粘度的陡升陡降现象可能与 CAC 与 CMC 疏水微区的形成有关.为此通过有关的实验来验证疏水微区的存在与粘度陡升陡降现象的关系,对于进一步了解与解释聚电解质-表面活性剂水溶液体系的粘度特性甚为重要.

8 浓度影响与不同表面活性剂影响

体系粘度与聚电解质(P(SPMS-co-St))及表面活性剂浓度关系甚大.用 0.025mol/L 浓度较低的样品 No. 1 加同样浓度的 CTAB 水溶液,体系粘度随 CTAB/ SO_3K 摩尔比的变化见图 4.由图 4 与图 1(0.05mol/L 的 CTAB 滴加到

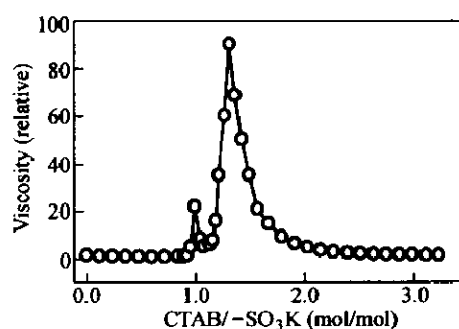


Fig. 4 The relative viscosity of the solution of CTAB-anionic copolymer (1/1) versus CTAB/ SO_3K (0.025mol/L)

0.05mol/L 的 No. 1 中)比较可见,浓度降低后,规律性类似,但最高粘度值明显下降.

表面活性剂 *N,N,N*-三甲基十四烷基溴化铵(MTAB)代替 CTAB,也有类似的结果(图 5).图 5(样品浓度等同图 1)与图 1 比较,其粘度陡升陡降现象类似,不同仅在于换用 MTAB 后,最高粘度远比用 CTAB 时为低.这是因为与 CTAB 比,MTAB 的临界胶束浓度较大($\text{CMC} = 2.1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, 30°C),与高分子链间的疏水相互作用及本身相互之间的疏水相互作用都比 CTAB 弱,从而导致最高粘度低于 CTAB 体系.

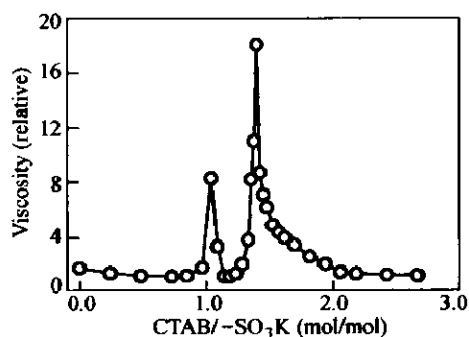


Fig. 5 The relative viscosity of the solution of MTAB-anionic copolymer(1/1) versus MTAB/ SO_3K

9 疏水微区

由于荧光探针分子(DMAF)对所处体系的微环境非常敏感^[12],当体系中存在由于聚电解质-表面活性剂相互作用形成的疏水微区时,DMAF 分子优先进入疏水微区,因其周围极性减小,其最大荧光波长 $\lambda_{\text{max}}^{\text{F}}$ 蓝移.用 DMAF 做荧光探针,以 400nm 为激发波长,样品 No1-CTAB 体系中 DMAF 的 $\lambda_{\text{max}}^{\text{F}}$ 与 CTAB/ SO_3K 摩尔比关系见图 6. $\lambda_{\text{max}}^{\text{F}}$ 在 CTAB/ SO_3K 摩尔比等于 0 时为

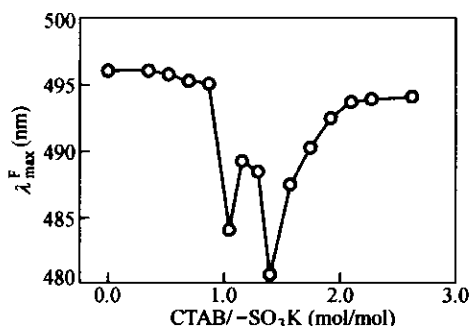


Fig. 6 The relationship of $\lambda_{\max}^F$ of DMAF versus CTAB/ SO_3K in sample No. 1-CTAB aqueous solution ($\lambda_{\text{ex}} = 400\text{nm}$)

497nm, 在 CTAB/ SO_3K 摩尔比为 1.0 时移至 484nm, 蓝移了 13nm, 表明有疏水微区存在, 并与第一个粘度陡升区对应 (见图 1). CTAB/ SO_3K 摩尔比超过 1.0 后体系的 $\lambda_{\max}^F$ 迅速回升至 490nm 左右, 在摩尔比达到 1.4 时体系的 $\lambda_{\max}^F$ 又迅速下降到 481nm, 表明在摩尔比约 1.4 时又形成了新的疏水微区, 且与第二个粘度陡升区吻合。

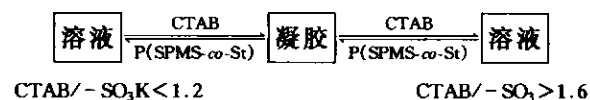
10 流体动力学半径

为了进一步验证粘度陡升陡降现象与疏水微区的关系, 用激光光散射法测定了样品 1~4 (见实

验部分) 的流体动力学半径 R_h , 其值分别为 2.5nm、3.0nm、15.2nm 和 121.4nm. 结果表明 CTAB 胶束的 R_h 约为 2.5nm, P(SPMS-*co*-St) 的 R_h 约为 3.0nm, 在第一个粘度峰时 P(SPMS-*co*-St)-CTAB 体系的 R_h 约为 15nm, 而第二个峰时的 R_h 约为 120nm. 这些数据与粘度的结果是一致的。

11 凝胶的可逆性

P(SPMS-*co*-St)-CTAB 体系中由于聚电解质和表面活性剂间的相互作用而形成聚集结构. 当体系浓度较大时, 这种聚集结构可以非常大, 形成网络, 使体系凝胶化. 这种凝胶仅在一很窄的 CTAB/ SO_3K 摩尔比范围内存在, 一旦加入更多的 P(SPMS-*co*-St) 水溶液或 CTAB 水溶液时, 该凝胶会迅速解体. 反过来在凝胶已解体的体系中加入 CTAB 水溶液或 P(SPMS-*co*-St) 水溶液使体系的 CTAB/ SO_3K 摩尔比回到该范围时, 凝胶会重新生成, 从而具可逆性:



在本体系中, 该凝胶的形成解体过程曾重复过 6 次, 而 6 次重复后的体系与第一次重复时的体系无明显区别, 显示了良好的可逆性。

REFERENCES

- 1 Dubin P. Microdomain in Polymer Solutions. New York: Preum press, 1985
- 2 Goddard E D, Ananthapadmanabham K P. Interaction of Surfactants with Polymers and Proteins. Boca Roton, FL: CRC Press, 1993
- 3 Fundin J, Brown W, Vethamuthu M S. Macromolecules, 1996, 29: 1195~1203
- 4 Ponomarenko E A, Waddon A J, Bakeev K N, Tirrell D A, Macknight W J. Macromolecules, 1996, 29: 4340~4345
- 5 Bowman W A, Rubinstein M, Tan J S. Macromolecules, 1997, 30: 3262~3270
- 6 Kabalnov A, Lindman B, Olsson U, Piculell L, Thuresson K, Wenerstrom H. Colloid Polym Sci, 1996, 274: 297~308
- 7 Antonietti M, Burger C, Effing J. Adv Marter, 1995, 7: 751~752
- 8 Yang Mingshu(阳明书), Li Qiang(李强), Wang Xinyu(王新宇), Qi Zongneng(漆宗能). Polymer Materials Science and Engineering, 1999, 15: 29~32
- 9 Wang Pengfi. Thesis for PhD of Institute of Photographic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 1993. 147
- 10 Zheng Xiaoliang, Cao Weixiao. Polym Inter, 1998, 46: 285~288
- 11 Hayakawa K, Kwak J C T. J Phys Chem, 1982, 86: 3866~3868
- 12 Shi Xiangyang(史向阳), Sun Caomin(孙曹民), Wu Shikang(吴世康), Photogr Sci Photochem, 1998, 16: 161~164

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

ZHENG Xiaoliang, MENG Zhiyong, CAO Weixiao

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

Abstract The interaction of cetyl trimethylammonium bromide (CTAB) and an anionic copolymer derived from 3-sulfopropylmethacrylate, potassium salt (SPMS) and styrene (St) in aqueous solutions has been studied. It was found that the viscosity of the anionic copolymer-CTAB solution rises suddenly in a specific molar ratio of CTAB/anion. For instance, the viscosity of polymer (No.1) solutions increases to about 20 times at $\text{CTAB}/\text{-SO}_3\text{K} = 1.0 \sim 1.05$, and increases to about 100 times at $\text{CTAB}/\text{-SO}_3\text{K} = 1.4 \sim 1.5$. In the case of polymer samples No.2 and No.3, the changes of solution viscosity are similar to that of sample No.1, but the gelation takes place at $\text{CTAB}/\text{-SO}_3\text{K} = 1.4 \sim 1.5$ region because of the lower negative charge density on No.2 and No.3 polymer chains. It is proposed that the dramatical change of the P(SPMS-co-St)/CTAB aqueous solution is ascribed to the aggregation behavior of CTAB, then the P(SPMS-co-St) aggregates. This consideration was verified by fluorescence determination and laser light scattering experiments. Using DMAF as fluorescent probe, the hydrophobic microdomain existed in P(SPMS-co-St)/CTAB aqueous solutions in the viscosity rising region has been confirmed and it is in agreement well with the results obtained by laser light scattering determination.

Key words Poly(3- sulfopropylmethacrylate, potassium salt-styrene), Cetyl trimethyl ammonium bromide, Hydrophobic interaction, Fluorescence probe