

两亲性阴离子 HBPN与阳离子表面活性剂 CTAB络合机理的研究*

马荣久

吴奇

(吉林大学化学系, 长春, 130023) (香港中文大学化学系, 香港)

摘要 用动态光散射研究了两亲性阴离子 HBPN(高度枝化的聚酯纳米微粒)和阳离子表面活性剂 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)在缓冲液中的相互作用及 HBPN/CTAB络合物的形成. 结果表明: 在静电作用下, 于碱性溶剂中, HBPN与由 CTAB分子所构成的胶束形成了核壳结构络合物 HBPN/CTAB. 络合物粒径的大小和稳定性可以通过溶液的 pH值和 CTAB浓度来控制.

关键词 纳米微粒, 电解质, 表面活性剂相互作用, 光散射, 络合机理

分类号 O631

聚电解质高分子和表面活性剂相互作用表现出复杂的流变性质, 使得这种体系有许多实际应用, 因而提出各种模型^[1]. 研究它们具有理论和现实意义^[2, 3].

过去的研究多集中于线性聚电解质链和带相反电荷的表面活性剂的稀水溶液. 借助自由能和化学势认为已知的聚合物链的疏水部分向胶束中迁移. 实验上观察到不同聚电解质/表面活性剂体系形成不同络合物, 但至今尚未得到一致的图象. 这可能归结于宽分子量分布及在不同溶液条件下链柔性不同.

为了研究这种体系的相互作用机制, 选择刚性的 HBPN和带相反电荷的 CTAB体系. 用动态光散射(DLS)监测络合物的形成. 选择类似球形的 HBPN分子团的另一个目的是为了发现当链的柔性消失时聚电解质与带相反电荷的表面活性剂如何相互作用. 本文着重研究 HBPN和 CTAB间的相互作用及 CTAB浓度和溶液 pH值的影响.

1 实验部分

1.1 溶液样品的制备

HBPN已在文^[4]表征. CTAB(EASTMAN产品)为分析纯, 置于真空干燥箱中在 30℃下干燥, 未再纯化处理. 缓冲液(FIX AM AL Riedel-de Haen公司)用标准方法配成 pH= 12的标准缓冲液. HBPN/CTAB的碱性溶液的配制: 在室温将 HBPN溶解在 pH= 12的缓冲溶液中, 并摇动或搅拌, 待完全溶解(约 15 min)后, 加入适量的 CTAB, 同时摇动使其由浑浊变成完全透明. 再用经甲醇处理的 Millipore 0.2 PTFE过滤膜除尘, 将其滤到用丙酮淋洗并干燥过的无尘散射池中, 立刻进行光散射测量. 不同 pH值的 HBPN/CTAB溶液的配制: 将 HBPN溶解在 pH= 12缓冲溶液中配制成 HBPN的浓溶液, 再用去离子蒸馏水和 pH= 12的缓冲溶液配制成具有不同 pH值的缓冲液, 并用其稀释已配制好的 HBPN/CTAB浓溶液至所需浓度. 取其一半经上述过滤膜过滤用于光散射测量, 余者用酸度计测定其 pH值.

收稿日期: 1996-12-05, 联系人及第一作者: 马荣久, 男, 58岁, 副教授.

* 国家自然科学基金(批准号: 59473022)和国家教委博士点基金(批准号: 03040524)资助课题.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www>

1.2 激光光散射测量

光源用 ADLAS DPY425II型固体激光器, 输出功率约为 400 mW, 波长为 532 nm, 入射光束垂直于散射平面偏振. 入射光强度由补偿光束衰减器 (Newport M-925B)控制, 以避免散射池中局部过热. 散射光强度强度时间相关函数用具有多 f 数字相关器 (ALV-5000)的激光光散射光谱仪 (LLS, ALV/SP150, 德国)处理.

在 DLS实验中, 测量散射光强度强度时间相关函数, 每个通道基线累加超过 10^6 , 基线测量和计算之差小于 0.1%. 全部实验均在 25°C 完成.

2 结果和讨论

图 1 给出 HBPN和 CTAB在缓冲溶液 ($\text{pH} = 12$)中混合后形成络合物的流体力学半径分布的时间依赖性. 经 2 h 在 13 nm 出现单峰, 与 HBPN及 $\text{CTAB}^{[4]}$ 比较, 证明络合物 HBPN/CTAB已经形成. 到 101 h, 在 ~ 400 nm 出现第 2 个峰, 原峰移到 ~ 5 nm. 说明该络合物在高 pH 溶液中不稳定, 部分络合物形成了较大的聚集体, 部分络合物解离.

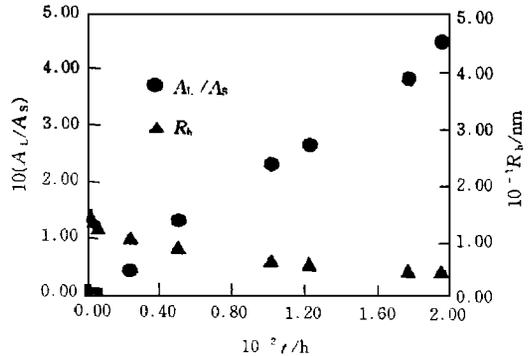
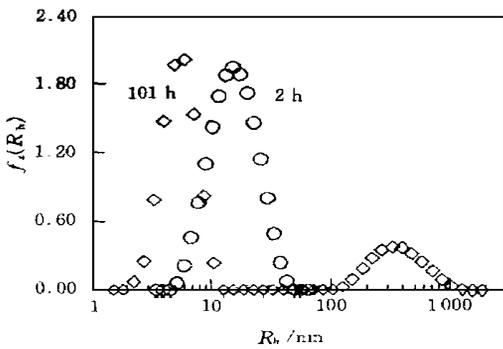


Fig. 1 The distributions $f_z(R_h)$ of the HBPN/CTAB

$c(\text{HBPN}) = 2 \text{ mg/mL}$; $c(\text{CTAB}) = 3 \text{ mg/mL}$.

Fig. 2 Plots of $\langle R_h \rangle$ and (A_t/A_s) vs. time

in the buffer ($\text{pH} = 12$)

图 2 实验条件和图 1 相同. A_t 是聚集体的峰面积 (图 1 中的矮峰), A_s 是络合物的峰面积 (图 1 中的高峰). 由峰面积比看出聚集体数目不断增加, 大约 8 d 后达到稳定值 ~ 0.45 . 络合物的平均流体力学半径随着时间增长而减小, 最后接近 CTAB 胶束. 这表明开始阶段 CTAB 胶束与 HBPN 结合形成了 HBPN/CTAB 络合物, 而后部分络合物逐渐解离, 部分络合物和络合物或解离后的 HBPN 形成了较大的聚集体 (借助 CTAB), 同时一些 CTAB 胶束自由地进入了溶液. 应该指出的是, 每一个峰下的面积正比于相应种类的散射光 (单个 HBPN/CTAB 络合物粒子或较大的聚集体), 而散射强度正比于散射体的质量. 所以, 较大的聚集体的实际数目应该是非常少的. A_t 的增加可以归结于聚集体的尺寸和数量的增加.

图 3 为一种可能形成 HBPN/CTAB 核壳络合物的模型. 按此模型, 在缓冲溶液中形成的 HBPN/CTAB 络合物应该稳定, 且流体力学半径 ~ 9 nm, 因为 $R_{h, \text{complex}} = R_{h, \text{HBPN}} + 2R_{h, \text{CTAB}}$ (HBPN $R_h = \sim 4$ nm, CTAB $R_h = \sim 2.5$ nm). 但实验结果与此矛盾. 首先, HBPN/CTAB 络合物初始尺寸 (~ 13 nm) 比在图 3 中所假定的络合物大得多; 其次, 该络合物在缓冲液中不稳定, 故不可能形成图 3 的结构. 对于 HBPN 和 CTAB 间络合物的形成机理, 我们提出一种新的模型, 如图 4 所示. 由于疏水端的作用, CTAB 首先形成稳定的表面带正电荷的胶束, 然后通过静电作用, CTAB 胶束和表面带负电荷的 HBPN 结合形成以 CTAB 胶束为核, 以 HBPN 为壳的 HBPN/CTAB 络合物. 根据这个模型, 在缓冲液中所形成的 HBPN/CTAB 络

合物的流体力学半径应该为 11 nm 或更大, 因为 $R_{h, \text{complex}} = R_{h, \text{CTAB}} + 2R_{h, \text{HBPN}}$ 值接近测量的 HBPN/CTAB 络合物的初始值. 因此, 可以用该模型来解释图 1 和图 2 的全部实验结果. 按新模型, 形成 CTAB 胶束比形成双层泡更容易. HBPN/CTAB 络合物是通过 HBPN 和 CTAB 胶束间的静电吸引形成的. 基于 HBPN 和 CTAB 的浓度、分子量和所带电荷的简单计算表明, CTAB 胶束远不能覆盖 HBPN. 但是 1 个 CTAB 胶束可吸引约 5 个 HBPN 微粒. 这些 HBPN/CTAB 进一步聚集是可能的, 因为两个或多个 HBPN/CTAB 络合物可由 CTAB 胶束作为桥内连. 这就可以解释 HBPN/CTAB 络合物的初始流体力学半径 (~ 13 nm) 比图 4 模型所预言的理想值 (~ 11 nm) 稍大的原因. 为保持电中性, CTAB 胶束将尽可能多地吸引 HBPN 使其更稳定. 然而高 pH 值的稀溶液要达到真正热力学平衡需要时间. 所以代表较大的聚集体的第 2 个峰在开始时没有出现, 随着时间逐渐增加达到稳定状态, 部分 HBPN 被 CTAB 胶束内连形成较大的聚集体, 而且该聚集体的表面又被 CTAB 胶束所覆盖直到成为电中性或带正电荷使得进一步的聚集停止. 在这一过程中, 多余的 CTAB 胶束将释放到缓冲液中. 这就解释了图 3 中的 2 个峰和第 1 个峰向较小尺寸方向移动.

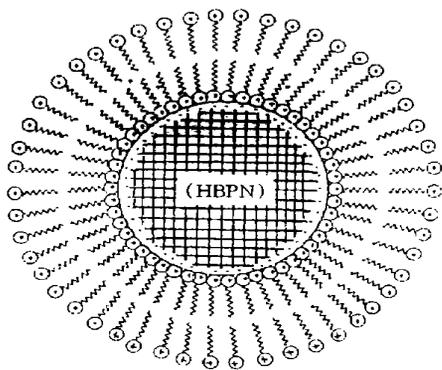


Fig. 3 Scheme of the double CTAB layer vesicle model, where one HBPN is encapsulated in its hollow center

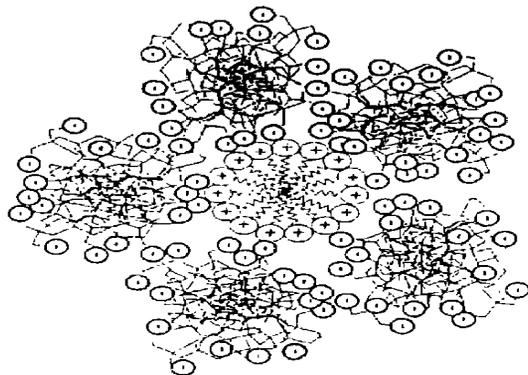


Fig. 4 Scheme of the new HBPN/CTAB complex model wherein individual CTAB molecules first form the CTAB micelles and then these micelles adsorbed on the anionic surface of HBPN

图 3 给出在缓冲液中 HBPN/CTAB 的初始流体力学半径 ($\langle R_h \rangle$) 的 $c(\text{CTAB})$ 依赖关系, 这里固定 $c(\text{HBPN})$ 为 2 mg/mL. 当 $c(\text{CTAB})$ 从 3 mg/mL 增加到 14 mg/mL 时, 流体力学半径由 ~ 13 nm 减小到 ~ 2.8 nm. 如果图 3 的模型是对的, 当 $c(\text{CTAB})$ 增加时, HBPN/CTAB 络合物会变得更稳定. 然而实验结果显示, $c(\text{CTAB})$ 增加实际加速了 HBPN/CTAB 络合物的流体力学半径 ($\langle R_h \rangle$) 的减小. 用图 4 的模型可以解释图 3 的结果. CTAB 越多, 平均每个 CTAB 吸附的 HBPN 越少, 所以随着 $c(\text{CTAB})$ 增加, HBPN/CTAB 平均初始尺寸变小.

从图 6 可见, 随着溶液 pH 值的减小 HBPN/CTAB 络合物的流体力学尺寸趋于稳定. 因为当 pH 值变小时, HBPN 表面上负电荷减少, 虽然静电吸引减弱, 但疏水作用增强, 和 CTAB 胶束总结合力相对变大, 当 HBPN 覆盖 CTAB 后, 较易成为电中性, 因此 HBPN/CTAB 络合物的流体力学尺寸更加稳定. 在溶液的 pH = 8.4 时, $\langle R_h \rangle = \sim 19$ nm, 至少 7 天内基本不变. 相反, 随着溶液 pH 值变大, HBPN/CTAB 的流体力学尺寸衰减变快 (图 6 中的高峰), 但对于一个给定的 pH 值, $\langle R_h \rangle$ 最后趋于恒定值. 这是因为 pH 值增高时, HBPN 表面负电荷增加, 虽然静电吸引增强, 但疏水作用减弱, 每个 HBPN 和 CTAB 胶束总结合力变小, HBPN/CTAB 呈负电性, 且易解离. 借助 CTAB 胶束内连, 呈负电性的 HBPN/CTAB

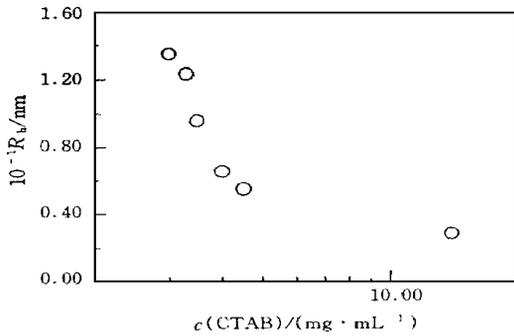


Fig. 5 The plot of $c(\text{CTAB})$ vs. R_h of HBPN/CTAB

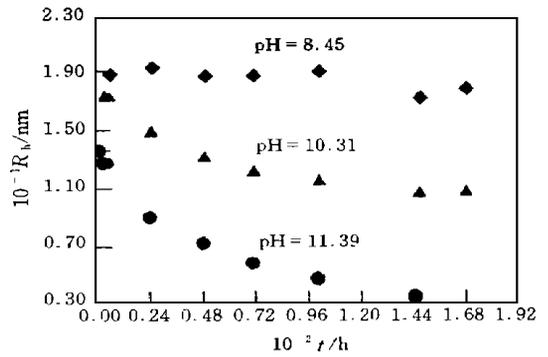


Fig. 6 The time dependence of $R_{h, \text{complex}}$ in buffer solution with different pH

间或和 HBPN 聚集成为更大的直至表面被 CTAB 覆盖成为电中性的稳定的多层核壳结构的聚集体为止(如图 1 中矮峰)。初始值约 19 nm 是因为不同 pH 的溶液是由 HBPN/CTAB 的浓溶液稀释得到的, HBPN 浓溶液具有较多的聚集体和较大的平均流体学半径^[4]。

参 考 文 献

- 1 Lindman J., Thalberg K. Interactions of Surfactants with Polymers and Proteins, Florida: CRC Press, 1992 203
- 2 Seki K., Tirrel D. A. Macromolecules, 1984, **17** 1 962
- 3 Taber J. J. Pure Appl. Chem., 1980, **52** 1 323
- 4 M A Rong-Jiu(马荣久), ZHOU Bo(周 勃), WU Chi(吴 奇) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报), 1996, **17**(7): 1 137

Mechanism Studies of Complex Formation Between an Amphiprotic Anion(HBPN) and a Cationic Surfactant(CTAB)

M A Rong-Jiu*

(Department of Chemistry, Jilin University, Changchun, 130023)

WU Chi

(Department of Chemistry, University of Hong Kong, Hong Kong)

Abstract The interactions between an amphiprotic anion HBPN (highly branched polyester nanoparticle) and a cationic surfactant CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) in buffer and HBPN/CTAB complex formation were investigated by dynamic laser light scattering. The results indicated that the core/shell structure HBPN/CTAB complexes were formed by positively charged HBPN and oppositely charged CTAB micelles, which were made from CTAB molecules at first, due to the static electricity interaction in alkaline solution. The complex size can be controlled by solution pH value and CTAB concentration.

Keywords Nanoparticles, Surfactant/polyelectrolytes interaction, Dynamic light scattering, Complexing mechanism

(Ed.: L, A)