

• 研究论文 •

十二烷基磺酸钠对 κ -卡拉胶溶胶-凝胶转变的影响

李 想^a 陈志云^b 尹屹梅^{*a} 张洪斌^a

(^a上海交通大学化学化工学院 高分子科学与工程系 上海 200240)

(^b华东理工大学化学与分子工程学院 上海 200237)

摘要 研究了阴离子表面活性剂十二烷基磺酸钠(sodium dodecyl sulfonate, SDSN)对同荷聚阴离子多糖 κ -卡拉胶(κ -CAR)溶胶-凝胶转变的影响. 通过不同浓度的SDSN加入前后对 κ -CAR溶液的流变行为和热行为的比较发现, SDSN随浓度不同基本以两种方式影响 κ -CAR的溶胶-凝胶转变, 低浓度时($c < 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) SDSN对 κ -CAR的溶胶-凝胶转变影响很小, 仅有轻微的促进作用, 使凝胶的起始温度和转变温度略向高温方向移动; 而当 $c > 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, SDSN显著影响 κ -CAR的溶胶-凝胶转变, 使转变温度向低温方向移动, 凝胶形成变得困难. 同时发现, SDSN的浓度大于其临界胶束浓度(CMC)时, 伴随 κ -CAR的凝胶过程形成类似SDSN低温结晶的有序结构. 进一步利用生物染料亚甲基蓝(MB)为探针, 通过测定 κ -CAR-MB体系的UV-Vis光谱, 探讨了阴离子表面活性剂SDSN与聚阴离子 κ -CAR相互作用的机理可能为同种电荷之间的静电排斥作用、对 K^+ 的竞争以及疏水作用.

关键词 κ -卡拉胶; 表面活性剂; 溶胶-凝胶转变; 多糖; 十二烷基磺酸钠

Effects of Sodium Dodecyl Sulfonate on the Sol-gel Transition of κ -Carrageenan

LI, Xiang^a CHEN, Zhi-Yun^b YIN, Yi-Mei^{*a} ZHANG, Hong-Bin^a

(^a Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemistry and Chemical Technology, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

(^b School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

Abstract The effects of anionic surfactant sodium dodecyl sulfonate (SDSN) on the sol-gel transition of κ -carrageenan (κ -CAR), an anionic polysaccharide, have been investigated by different techniques including rheology, differential scanning calorimetry (DSC) and UV-Vis spectrometry. It has been found that, SDSN, at low concentrations ($c_{\text{SDSN}} < 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), slightly promoted the gelation of κ -CAR due to a weak salt-out effect, whereas at higher concentrations ($c > 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$), SDSN not only obviously decreased the sol-gel transition temperature of κ -CAR, but also formed a new ordered structure in the gel matrix of κ -CAR. The patterns of interactions between κ -CAR and SDSN were discussed. And a mechanism of cooperative interactions of electrostatic repulsion, competition for K^+ and hydrophobic interaction has been proposed to interpret the experimental results.

Keywords κ -carrageenan; surfactant; sol-gel transition; polysaccharide; sodium dodecyl sulfonate (SDSN)

多糖与表面活性剂之间相互作用的研究近来引起人们的广泛关注^[1~3], 除了其自身的科学重要性外, 还因为多糖-表面活性剂体系在食品、医药、化妆品以及

石油化工等领域具有广泛的应用, 如作为食品添加剂、药物载体^[4]、纳米结构的模板^[5]等. 而且由于表面活性剂与生物膜具有类似的结构, 因此对多糖-表面活性剂体

* E-mail: yimei@sjtu.edu.cn; Tel.: 021-34206255×603; Fax: 021-54741297

Received January 29, 2008; revised June 12, 2008; accepted August 25, 2008.

系的研究可以为了解多糖与生物膜之间的相互作用提供借鉴,并有助于解释多糖的生物相容性、生物降解性和无毒性,进而为之在食品、化妆品、香精、洗涤剂、印刷、油漆等工业领域应用中所遇到的问题,诸如体系稳定性、相容性等提供可能的解决方法.目前,对聚电解质多糖与带异种电荷的表面活性剂在溶液体系中的相互作用的研究较多^[6],通常认为它们的相互作用是静电作用、范德华力和疏水作用的共同结果.而对多糖在溶胶-凝胶转变过程中与表面活性剂之间的相互作用研究较少^[7],尤其聚电解质多糖与带同种电荷的表面活性剂的相互作用和相互影响的研究更少报道,关于同种电荷表面活性剂对聚电解质多糖溶胶-凝胶转变的影响、作用方式和作用机理尚无人涉及.而研究上述相互作用将有助于全面了解多糖与表面活性剂的相互作用,也有助于深化人们对多糖与异荷表面活性剂之间作用的认识和对多糖凝胶机理的解释.

从海藻中提取出的κ-卡拉胶(κ-carrageenan, κ-CAR)是一种含有硫酸基团的线性阴离子多糖(其重复单元结构见图1).它主要由D-半乳糖-4-硫酸基和3,6-D-半乳糖苷通过α-(1,3)和β-(1,4)糖苷键交替连接而成,具有优良的热可逆凝胶化、抗蛋白凝结、亲水无毒等性能,在食品、化工和包装等方面应用广泛^[8],常被用来作为模型聚电解质多糖^[3].近年来,卡拉胶在医药和生物工程领域的应用更引起人们的研究兴趣^[9].κ-CAR的溶胶-凝胶行为已被深入研究^[8,10],虽然对其凝胶机理仍然存在争论,但普遍认为其凝胶过程主要受温度和外加阳离子的种类和数量的影响.水溶液在阳离子,如K⁺,Cs⁺等存在下,可形成冷致凝胶,其凝胶过程为:降低温度时,κ-CAR分子链局部形成螺旋结构,进而以这些螺旋结构为结点形成凝胶网络结构.K⁺,Cs⁺等离子的存在可以稳定κ-CAR的螺旋结构,并促进其构象转变和凝胶的形成,使二者在宏观时间尺度上几乎同时发生,而Na⁺则对上述过程无促进作用.

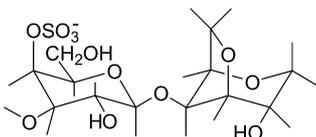


图1 κ-卡拉胶(CAR)的重复单元
Figure 1 Repeating unit of κ-carrageenan

十二烷基磺酸钠(sodium dodecyl sulfonate, SDSN)是广泛应用的阴离子表面活性剂,其临界胶束浓度(CMC)约为9 mmol·L⁻¹,在聚环氧乙烷(PEO)中的临界聚集浓度(CAC)为4~6 mmol·L⁻¹^[11].

本文的目的是通过考察SDSN的加入量对κ-CAR

的流变行为和热行为的影响,研究阴离子表面活性剂SDSN的加入对κ-CAR溶胶-凝胶转变的影响,并以生物染料亚甲基蓝(methylene blue, MB)为探针,通过比较SDSN的加入对κ-CAR-MB体系的吸收光谱的影响,探讨κ-CAR与SDSN相互作用的机理.

1 实验部分

1.1 试剂

κ-CAR由Danisco-China Co., Ltd. (中国昆山)提供,25℃下用乌氏粘度计测得κ-CAR在0.1 mol·L⁻¹氯化钠溶液中的本征粘度 $[\eta]=44\text{ cm}^3/\text{g}$,凝胶渗透色谱(GPC)测得分子量为 $4.8\times 10^6\text{ g/mol}$.电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-AES)测得样品中阳离子含量如下:K⁺,53.8 μg/g;Na⁺,10.5 μg/g;Al³⁺,1.5 μg/g;Mg²⁺,3.2 μg/g;Ca²⁺,2.7 μg/g.MB,KCl,SDSN均购自中国国药集团(上海).去离子水再经石英亚沸蒸馏器蒸馏所得亚沸-去离子水用于所有溶液的配制.

1.2 样品制备

准确称取一定量κ-CAR粉末,室温下分散于亚沸-去离子水中,电磁搅拌至溶液澄清.然后加入100 mmol·L⁻¹KCl使其在溶液中的浓度为10 mmol·L⁻¹,密封容器,在水浴中加热至55℃,并不停搅拌直至得到均一透明溶液.然后分别加入SDSN和/或MB,仍在55℃水浴中加热至透明均一.得到的κ-CAR-SDSN或κ-CAR-SDSN-MB样品,置于4℃冰箱中保存.样品中κ-CAR的浓度为0.9 wt%,SDSN的浓度分别为2,5,10,15,20 mmol·L⁻¹,MB的浓度为 $5\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$.

1.3 流变测定

流变实验在TA公司(American)的AR-G2流变仪上完成.使用Peltiel控温构件,夹具为直径40 mm、锥角为1°的不锈钢锥板,间隙值为30 μm.先将样品于55℃水浴加热溶解,倒在55℃预热的Peltiel样品台上.在线性粘弹范围内测定动力学储能模量G'和损耗模量G''随温度的变化,温度扫描范围为50→5℃,变温速率1℃/min,转动频率1 rad/s.为防止水分蒸发,样品裸露表面覆盖一层轻质硅油.

1.4 热行为表征

样品热行为的表征在Setaram公司的(Caluire, France)Micro DSC III差式扫描热分析仪上完成.将约700 mg溶液样品密封在不锈钢样品池中,以同等质量的亚沸-去离子水作为参比,温度扫描范围为50→5℃,扫描速率为1℃/min.

1.5 变温分光光度测定

不同温度下样品吸收光谱的测定在 GBC 公司 (Australia) 的可控温 Cintra 10e UV-Vis 分光光度计上进行, 吸收曲线波长范围为 500~750 nm, 温度扫描范围为 55→20 °C, 变温速率为 1 °C/min. 用 1 cm×1 cm 玻璃比色皿进行测定.

2 结果与讨论

2.1 流变学表征

据文献报道 0.9 wt% κ -CAR 即使没有 K^+ 存在也会形成弱凝胶^[12], 因此本文采用这一浓度以保证 κ -CAR 溶液在 K^+ 存在下可以形成凝胶. 而流变学方法则常用来表征多糖的溶胶-凝胶转变^[13]. 图 2 为加入不同浓度的 SDSN (0, 2, 5, 10, 20 mmol·L⁻¹) 前后 κ -CAR 溶液的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 在降温过程中随温度的变化. 可以看到, 即使在 κ -CAR 凝胶转变温度之前, 所有样品的储能模量 G' 均大于其损耗模量 G'' , 表明体系显示弱凝胶性, 即有暂态的有序结构形成. 所有样品的 G' 和 G'' 随着温度的降低, 先经历一段模量值基本不变的阶段, 说明此时大多数的 κ -CAR 分子链为无规线团(coil) 结构, 体系处于溶胶状态; 然后模量值在某一温度突然升高, 对应着由无规线团向螺旋结构(coil-helix) 的构象转变和凝胶过程的开始^[14-16], G' 和 G'' 经历 2~3 个数量级的变化又趋于平缓, 表明凝胶已经形成. 溶胶-凝胶转变点对应着 G' 迅速变化过程中的某一温度. 由于从图 2 中不能直观地得到凝胶转变点, 而利用幂率定律中 G' 和 G'' 具有相同的松弛指数判据, 或者 Winter 的损耗角与频率无关原则^[17] 判定凝胶点的方法既繁琐又难以对物理凝胶得到可靠的凝胶转变点^[15], 所以本节只考察 SDSN 对凝胶开始温度的影响. 如图 2 可见, SDSN 的加入对 κ -CAR 凝胶前模量变化影响不显著. 随 SDSN 浓度的增加, κ -CAR 溶胶-凝胶转变的开始温度(模量突然增加处的温度)总的来说向低温方向移动, 见图 2 中的插图. 其中, $c_{SDSN} < 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, κ -CAR 凝胶开始温度几乎不变, G' 和 G'' 上升过程中模量值还略有升高, 表明凝胶转变温度可能提前. 这是由于 SDSN 在溶液中的浓度低, 分子间尚未聚集和形成胶束, SDSN 在溶液中相当于简单盐类, 具有微弱的盐析(salt-out)效应, 即盐离子与 κ -CAR 竞争结合水分子, 从而促进 κ -CAR 凝胶. 类似的盐析现象也在与 SDSN 有类似结构和性质的十二烷基硫酸钠(SDS)与中性多糖甲基纤维素水溶液的相互作用中观察到^[2]. 随着 SDSN 浓度增加, $c_{SDSN} = 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, κ -CAR 凝胶起始温度明显向低温方向移动. 这一浓度接近 SDSN 在中性聚合物 PEO 中的 CAC, 即达到此

浓度表面活性剂分子开始聚集. 而在 κ -CAR 溶液中, 同荷静电排斥作用应该使 SDSN 比在中性环境中更容易聚集, 形成聚集体. SDSN 聚集体不仅对 κ -CAR 分子链的排斥作用增大, 对异核离子如 K^+ 离子的结合能力也将增强, 这两种作用都会阻碍 κ -CAR 凝胶网络的形成, 从而使凝胶滞后, 需要更低的温度下启动. 当 SDSN 浓度进一步增大至 10 mmol·L⁻¹, 超过其 CMC 值(9 mmol·L⁻¹) 时, 从图 2 及其插图可见, κ -CAR-SDSN 体系形成凝胶后的模量值降低, 凝胶起始温度继续向低温方向移动. 此时溶液中形成 SDSN 胶束, 与聚集体类似, 这些胶束可能通过对 K^+ 的吸引和对 κ -CAR 分子链的静电排斥作用使构象转变和凝胶形成的动力进一步减弱, 最终导致凝胶过程更为滞后.

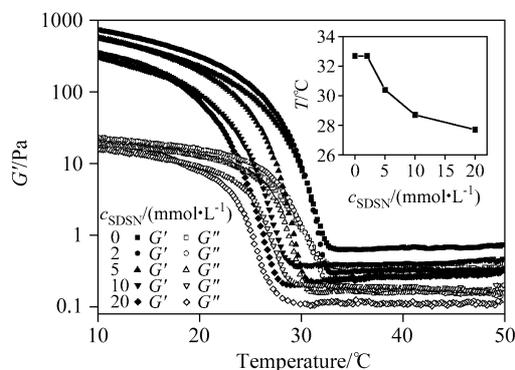


图 2 不同 SDSN 浓度下, κ -CAR 水溶液的储能模量 G' 和损耗模量 G'' 随温度的变化. 插图: κ -CAR 凝胶起始温度随 SDSN 浓度的变化

Figure 2 Storage modulus G' and loss modulus G'' of κ -CAR aqueous solutions as a function of temperature at different SDSN concentration as indicated in the picture. Inset: The beginning temperature of κ -CAR sol-gel transition as a function of SDSN concentration

2.2 热分析测定

为了进一步了解 SDSN 对 κ -CAR 溶胶-凝胶转变的影响, 本文采用微量热技术考察了不同浓度的 SDSN (0, 2, 5, 10, 15, 20 mmol·L⁻¹) 加入前后 κ -CAR 溶液的热行为, 结果见图 3. 0.9 wt% κ -CAR 溶液的 DSC 曲线上(见曲线 1) 放热峰的峰值温度为 26.2 °C, 对应 κ -CAR 的溶胶-凝胶转变温度^[15,16]. 曲线 2, 3 显示加入少量的 SDSN (2 和 5 mmol·L⁻¹) 对 κ -CAR 放热峰的形状没有改变, 峰值温度分别向高温方向移动了 0.1 和 0.3 °C. 说明低浓度的 SDSN 对 κ -CAR 的溶胶-凝胶转变的影响很小, 如 2.1 节所述可能仅有微弱的盐析作用使凝胶点略微提前. 5 mmol·L⁻¹ SDSN 在流变结果中显示使凝胶起始温度降低, 但在 DSC 结果中却使凝胶转变温度略有升高, 这一差异可能是由于实验方法不同对体系的敏感性不同所

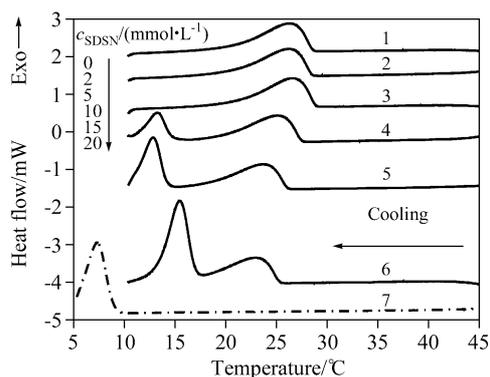


图3 降温过程中,不同浓度 SDSN 加入前后 κ -CAR 溶液的 DSC 曲线

(1) κ -CAR; (2) κ -CAR+2 mmol·L⁻¹ SDSN; (3) κ -CAR+5 mmol·L⁻¹ SDSN; (4) κ -CAR+10 mmol·L⁻¹ SDSN; (5) κ -CAR+15 mmol·L⁻¹ SDSN; (6) κ -CAR+20 mmol·L⁻¹ SDSN; (7) 20 mmol·L⁻¹ SDSN. 降温速率: 1 °C/min

Figure 3 DSC curves for κ -CAR solutions in the absence and presence of various concentration of SDSN on cooling at a cooling rate of 1 °C/min

(1) κ -CAR; (2) κ -CAR+2 mmol·L⁻¹ SDSN; (3) κ -CAR+5 mmol·L⁻¹ SDSN; (4) κ -CAR+10 mmol·L⁻¹ SDSN; (5) κ -CAR+15 mmol·L⁻¹ SDSN; (6) κ -CAR+20 mmol·L⁻¹ SDSN; (7) 20 mmol·L⁻¹ SDSN

致^[15]. 然而当 SDSN 增大到 10 mmol·L⁻¹ 时(曲线 4), 不仅原来的放热峰峰值位置向低温方向移至 25.0 °C, 降低了 1.2 °C, 更为有趣的是, 在第一个放热峰结束的位置紧接着又有一个新的较为尖锐的放热峰出现, 峰值温度为 13.2 °C. 这一方面表明 SDSN 与 κ -CAR 发生了较强的相互作用, 推迟了 κ -CAR 凝胶的形成; 另一方面, 新峰的出现暗示 κ -CAR 的凝胶形成之后, 凝胶相中仍然经历着新的有序结构的形成. 继续增加 SDSN 的浓度至 15 mmol·L⁻¹ 和 20 mmol·L⁻¹, κ -CAR 的溶胶-凝胶转变峰继续向低温方向分别移至 23.7 和 23 °C, 新的放热峰则分别移至 12.8 和 15.4 °C, 并且焓变明显增加, 说明新的有序结构随 SDSN 浓度增加而增强. 同时肉眼也可以看到 κ -CAR 凝胶中有针状的结晶存在. 为了确认新的放热峰的归属, 我们作了不同浓度 SDSN 的 DSC 曲线, 在 50~10 °C 范围内, 均无放热或吸热峰出现. 当温度降至 10 °C 以下, 20 mmol·L⁻¹ 的 SDSN 在 5~10 °C 范围内出现一尖锐的放热峰(曲线 7), 对应着 SDSN 在低温下的结晶峰, 峰值温度为 7.3 °C. 因此我们推测 κ -CAR 凝胶放热峰之后出现新的放热峰是由于 SDSN 在 κ -CAR 凝胶相中形成了类似在低温下才会形成的结晶结构, 而且这种结构随 SDSN 浓度的增加而加强, 其形成温度有向高温方向移动的趋势. 进一步说明 SDSN 与 κ -CAR 之间发生了较强烈的相互作用, 不仅影响了 κ -CAR 的溶胶-凝胶转变温度, 而且 SDSN 自身的聚集行为也发生了显著的改变. 二者之间的相互作用除了静电排斥和对 K⁺ 的吸引之外, 疏水作用可能也有所贡献.

因为虽然 κ -CAR 分子链上带有硫酸基团, 但是有研究表明^[18], κ -CAR 在凝胶过程中会形成疏水微区, 而且微区的疏水性随多糖凝胶的形成而大大增加并与十二烷基硫酸钠(SDS)胶束中的疏水性相当. 因此 SDSN 在 κ -CAR 凝胶中形成的结晶结构应该与上述微区的疏水性随 κ -CAR 凝胶形成的变化有关. 表面活性剂在异荷聚电解质凝胶中形成有序结构曾被深入研究过^[7,19]. 如表面活性剂可在聚丙烯酸钠凝胶中自组装成高度有序的立方结构胶束^[19]. 但表面活性剂在同荷聚电解质中形成有序结构的报道除本文外尚未发现.

2.3 SDSN 浓度对 κ -CAR-MB 体系的吸收曲线的影响

为了阐明不同浓度的 SDSN 影响 κ -CAR 溶胶-凝胶转变的作用机制, 本文利用生物染料亚甲基蓝(methylene blue, MB)为探针, 研究 κ -CAR-MB 体系的吸收光谱在 SDSN 加入前后的变化. MB 是一种阳离子噻吩吩类染料^[20], 其水溶液的紫外-可见光吸收谱上在 660 nm 和 610 nm 处有两个吸收峰, 分别对应 MB 的单体峰和二聚体峰. 较高浓度的 MB 则会形成多聚体, 在 560~570 nm 左右产生吸收, 并使溶液的颜色由深蓝色变为紫色. 聚阴离子共存的情况下, MB 阳离子可与分子链上的阴离子基团形成可溶的异染复合物, 能有效形成异染复合物的阴离子基团间距为 0.35~0.77 nm^[21]. 异染复合物的行为类似 MB 多聚体, 在 560~570 nm 左右产生吸收, 从而改变 MB 原有的吸收光谱. MB 的这一性质对聚阴离子多糖的构象变化很敏感, 当多糖发生 coil-helix 转变时, 分子链上阴离子基团的间距减小至可与 MB 有效形成异染复合物的范围, 使 MB 的吸收光谱发生改变. 所以通过测定 MB 在聚阴离子 κ -CAR 溶液中吸收光谱的变化, 可用于表征其构象变化. 由于本文中 κ -CAR 的凝胶网络形成与其 coil-helix 转变密切相关, 在钾离子存在下几乎同时发生, 因而可用来表征其凝胶形成过程.

图 4 为 κ -CAR-MB 体系的吸收光谱于 SDSN 加入前(图 4a)、后(图 4b~d)随温度的变化. 由图 4a 可见, 较高温时(≥ 45 °C) κ -CAR-MB 吸收曲线上主要为 MB 单体和二聚体的吸收峰, 在 570 nm 左右仅可见微弱的肩峰. 说明此时 κ -CAR 主要以伸展的 coil 形态存在, 骨架上的硫酸基间平均距离较大(约为 1 nm^[21]), 不能有效地与 MB 形成异染复合物. 随着温度降低, 610 和 660 nm 处的峰强度逐渐降低, 而 570 nm 处肩峰的峰强度增加, 并且向短波方向移动. 这表明部分卡拉胶分子链由伸展的 coil 状态逐渐向 helix 结构转变, 因而部分硫酸酯基之间的距离减小与 MB 形成了异染复合物. 而这一变化在流变和 DSC 谱图上则难以观察到, 证明 MB 的吸收光谱对 κ -CAR 的构象变化非常敏感. 当温度降至 25 °C, MB 的吸收谱发生了显著变化, 610 nm 处的二聚体峰消

失, 660 nm 处的单体峰变成肩峰, 而 560~570 nm 处的肩峰成为主峰, 表明大部分 κ -CAR 链在 25~27.5 °C 之间发生结构的突变, 这与 DSC 测定中的溶胶-凝胶转变温度(26.2 °C)一致, 进一步说明此时 κ -CAR 的构象转变与凝胶形成几乎同步。

κ -CAR-MB 体系中加入 SDSN 后, 其吸收光谱随 SDSN 浓度变化而不同, 如图 4b~d 所示. SDSN 浓度为 2 mmol·L⁻¹ 时, 与未加 SDSN 相比, 吸收光谱随温度没有明显改变. 仅 560 nm 处异染复合物吸收主峰提前出现(27.5 °C) (见图 4b), 表明 κ -CAR 的 coil-helix 转变温度提前, 这与 DSC 的结果类似。

当加入的 SDSN 在溶液中的浓度达到 5 mmol·L⁻¹ 时, κ -CAR-MB 的吸收谱发生明显改变(见图 4c), 55~27.5 °C 温度区间, 只可检测到 660 nm 处的单体峰和 610 nm 处的二聚体峰, 且二聚体峰比图 4a 和图 4b 中相同温度时更为明显. 但 570 nm 处的肩峰几乎不见. 温度降至 25 °C, 单体峰强度首先降低, 继续降温, 单体峰和二聚体峰都迅速减小, 同时 570 nm 处的肩峰出现, 但是在所测温度范围内一直未见 560 nm 处的主峰. 而流变和 DSC 的结果都显示此情况下, κ -CAR 的溶胶-凝胶转变温度在 26.5

°C, 表明 κ -CAR-MB 的吸收光谱随温度的变化不再反映 κ -CAR 的构象转变或凝胶进程. 当 $c_{\text{SDSN}}=20 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, κ -CAR-MB 的吸收光谱几乎不随温度变化, 只能看到 MB 的单体峰和微弱的二聚体肩峰(见图 4d).

为了弄清上述三组分共存体系中 MB 对 κ -CAR 以及 κ -CAR-SDSN 溶液的溶胶-凝胶转变的影响, 我们考察了 MB 加入前后 κ -CAR 和 κ -CAR-SDSN 溶液的热行为, 见图 5. 结果表明, MB 存在与否, κ -CAR 和 κ -CAR-SDSN 体系的 DSC 曲线上放热峰的形状和位置几乎没有变化. 因此, 可以认为 MB 几乎不影响 κ -CAR 的溶胶-凝胶过程。

由此推测, $c_{\text{SDSN}}\geq 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, κ -CAR-MB 吸收光谱的变化是由于受到 SDSN 的显著影响. 这可能是由于 SDSN 与 κ -CAR 对 MB 的竞争结合所致. 因为 SDSN 也能与 MB 形成复合物^[22], 其复合物的组成与二者的组成比例有关. SDSN 比例小时有利于 MB 二聚体的存在, SDSN 比例大时则复合物中 MB 以单体形式存在. 这与上述 SDSN 加入后 MB 吸收光谱的变化一致(图 5c, d), 即 SDSN 浓度增加有利于 MB 单体的存在. 同时复合物的形成可大大降低 SDSN 的 CMC 值^[22].

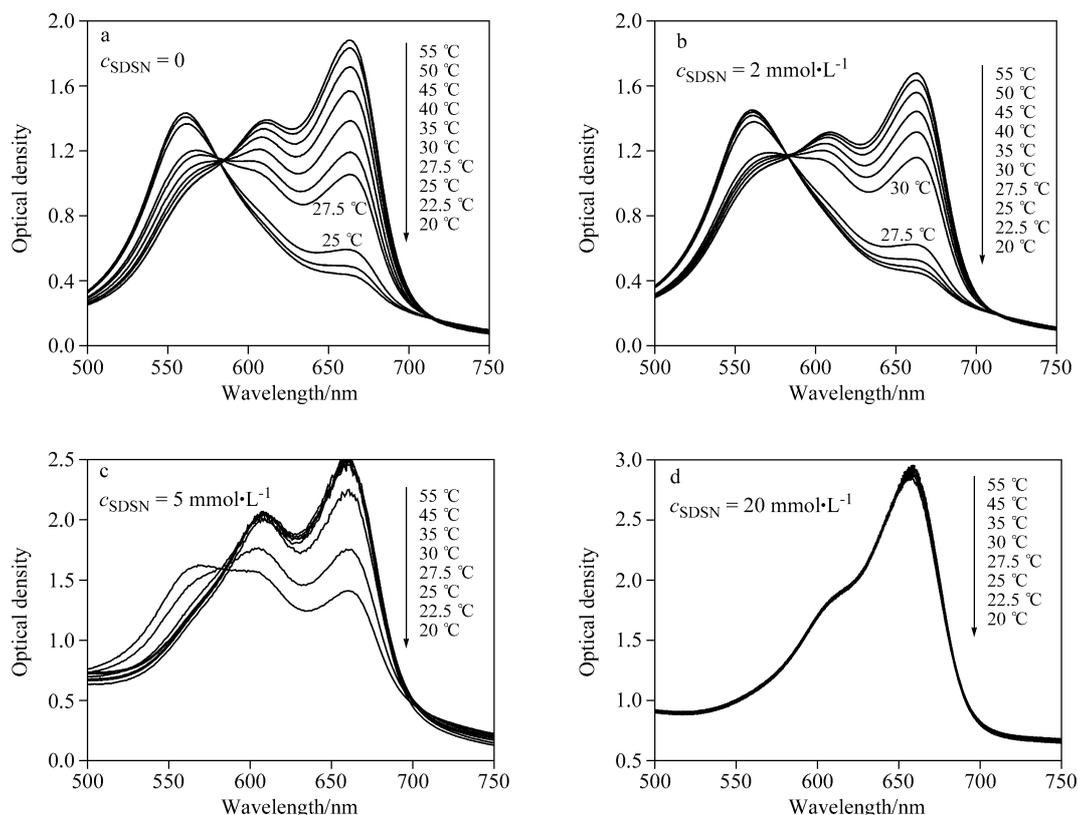


图 4 降温过程中加入不同浓度的 SDSN 时, κ -CAR-MB 吸收曲线随温度的变化

(a) 0 mmol·L⁻¹ SDSN; (b) 2 mmol·L⁻¹ SDSN; (c) 5 mmol·L⁻¹ SDSN; (d) 20 mmol·L⁻¹ SDSN. 波长扫描范围: 500~750 nm, 降温速率: 1 °C/min

Figure 4 The absorption spectra of κ -CAR-MB solutions as a function of temperature at different SDSN concentrations: (a) 0 mmol·L⁻¹ SDSN; (b) 2 mmol·L⁻¹ SDSN; (c) 5 mmol·L⁻¹ SDSN; (d) 20 mmol·L⁻¹ SDSN. The range of wavelength: 500~750 nm, cooling rate: 1 °C/min

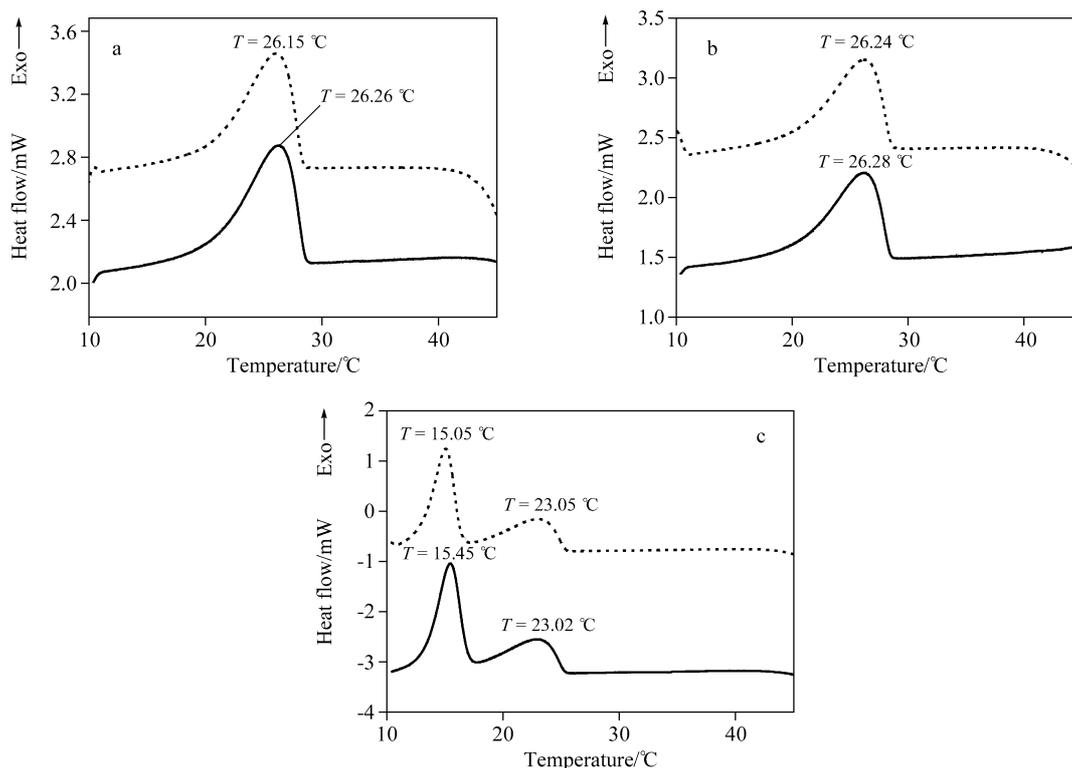


图5 降温过程中, MB 加入前(实线)、后(虚线) κ -CAR-SDSN 溶液的 DSC 曲线

(1) κ -CAR; (2) κ -CAR+2 mmol·L⁻¹ SDSN; (3) κ -CAR+20 mmol·L⁻¹ SDSN. 降温速率: 1 °C/min

Figure 5 DSC curves for κ -CAR-SDSN solutions in the absence (solid line) and the presence (dash line) of MB on cooling at a cooling rate of 1 °C/min: (1) κ -CAR; (2) κ -CAR+2 mmol·L⁻¹ SDSN; (3) κ -CAR+20 mmol·L⁻¹ SDSN

在 κ -CAR-MB 体系中, SDSN 浓度低时($c_{\text{SDSN}} < 5$ mmol·L⁻¹), 对 MB 的静电吸引较弱, MB 主要与 κ -CAR 形成复合物, 因此其吸收光谱随温度的变化与 κ -CAR 的构象转变同步(图 4b). $c_{\text{SDSN}} \geq 5$ mmol·L⁻¹ 时, SDSN 开始聚集, 对 MB 的吸引力增强, 夺取部分 MB 形成 SDSN-MB 复合物^[22], 反过来降低 SDSN 亲水头基之间的静电斥力, 促进 SDSN 胶束的形成和在界面的稳定. 由于 MB 在 κ -CAR 分子链上的浓度大大降低, 二者形成的异染复合物不再表现为 MB 多聚体的行为, 因此其吸收光谱发生显著变化, 570 nm 处的吸收峰难以出现(图 5c). SDSN 浓度继续增加, SDSN 胶束强有力地吸引了 MB 单体, 并完全阻止了 κ -CAR-MB 复合物的形成, 因此 MB 的吸收光谱上主要可见单体峰(图 5d). SDSN 与 MB 之间的作用模式也可以推及 SDSN 与 K⁺ 之间的相互作用, 没有 MB 存在时, κ -CAR 溶液中的 SDSN 聚集体及随后形成的胶束对 K⁺ 的吸引作用则可导致 κ -CAR 溶胶-凝胶转变滞后.

多糖聚电解质和荷电表面活性剂之间的作用一般可以合理地用荷电组分间的静电作用来解释^[6]. 由于静电斥力, SDSN 不会象异荷表面活性剂那样与 κ -CAR 分子链上的硫酸基团结合, 而是在同荷聚电解质 κ -CAR 环境中发生自身的聚集, SDSN 聚集体及随后形成的胶

束强烈吸引对 κ -CAR 凝胶形成至关重要的 K⁺, 削弱了凝胶形成的动力. 同时其自身也被结合的 K⁺ 稳定. 同时, 而者之间的静电排斥作用促使多糖分子链伸展而不利于其螺旋结构的形成, 却会促进 SDSN 的聚集. 此外, 多糖聚电解质和表面活性剂之间的相互作用也往往与疏水作用有关^[6], κ -CAR 在凝胶过程中形成的疏水微区, 也将有利于 SDSN 在 κ -CAR 凝胶中迅速形成有序结构, 表现为 DSC 曲线上新的放热峰的出现.

3 结论

流变、热分析和分光光度的实验结果表明, 阴离子表面活性剂 SDSN 随浓度不同以两种方式影响荷相同电荷的 κ -CAR 的溶胶-凝胶转变. 低浓度($c < 5$ mmol·L⁻¹) SDSN 主要以分子单体的形式存在, 与 κ -CAR 的作用很弱, 仅像简单离子一样具有微弱的盐析作用, 轻微地促进 κ -CAR 分子链的聚集. 5 mmol·L⁻¹ 接近 SDSN 在 κ -CAR 中临界聚集浓度(CAC), SDSN 聚集体和进而形成的胶束与 κ -CAR 竞争吸引 K⁺, 并存在对 κ -CAR 分子链上的硫酸基团的静电排斥作用, 从而阻碍 κ -CAR 凝胶网络的形成, 使其溶胶-凝胶转变温度滞后(向低温方向移动). 同时, 上述两种因素和 κ -CAR 凝胶中形成的

疏水微区则促进 SDSN 聚集和在 κ -CAR 凝胶中形成有序结构. 本文对带相同电荷的聚电解质多糖和表面活性剂的研究表明, 二者之间虽然不能通过静电吸引形成复合物, 但电性排斥、竞争吸引对离子和疏水作用可导致体系内产生不同的聚集结构, 从而不但影响多糖的溶胶-凝胶转变, 同时也影响表面活性剂的聚集行为. 因此, 本文工作拓展了涉及多糖聚电解质与表面活性剂共存体系的研究, 不仅对表面活性剂存在时多糖溶胶-凝胶转变行为有了更深入的了解, 而且还为两性物质以同荷聚电解质多糖为模板自组形成超分子结构提供了新的思路.

References

- Bosco, S. J.; Zettl, H.; Crassous, J. J.; Ballauff, M.; Krausch, G. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8793.
- Wang, Q.-Q.; Li, L.; Liu, E.; Xu, Y.-R.; Liu, J.-H. *Polymer* **2006**, *47*, 1372.
- Grigoréev, T. E.; Grinberg, N. V.; Grinberg, V. Y.; Usov, A. I.; Makhaeva, E. E.; Khokhlov, A. R. *Polym. Sci. Ser. A* **2007**, *49*, 634.
- Singh, S. K.; Caram-Lelham, N. J. *Colloid Interface Sci.* **1998**, *203*, 430.
- Evmenenko, G.; Theunissen, E.; Mortensen, K.; Reynaers, H. *Polymer* **2001**, *42*, 2907.
- Hansson, P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2006**, *11*, 351.
- Kogej, K.; Evmenenko, G.; Theunissen, E.; Skerjanc, J.; Berghman, H.; Reynaers, H.; Bras, W. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1226.
- Piculell, L. In *Food Polysaccharides and Their Applications*, Eds.: Alistair, M.; Stephen, G. O.; Phillips, P. A. W., CRC Press, Taylor and Francis Group, Boca Raton, **2006**, Chapter 8.
- Girod, S.; Boissière, M.; Longchambon, K.; Begu, S.; Tourne-Pétheil, C.; Devoisselle, J. M. *Carbohydr. Polym.* **2004**, *55*, 37.
- Takemasa, M.; Chiba, A.; Date, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7427.
- Hou, Z.; Li, Z.; Wang, H. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 1011.
- Chronakis, I. S.; Piculell, L.; Borgström, J. *Carbohydr. Polym.* **1996**, *31*, 215.
- Yin, Y.-M.; Zhang, H.-B.; Nishinari, K. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 1590.
- Shen, H.-Q.; Yin, Y.-M.; Zhang, H.-B. *Acta Chim. Sinica* **2005**, *63*, 1621 (in Chinese).
(沈鸿强, 尹屹梅, 张洪斌, 化学学报, **2005**, *63*, 1621.)
- Ikeda, S.; Nishinari, K. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 4436.
- Hossain, K. S.; Miyanaga, K.; Maeda, H.; Nemoto, N. *Bio-macromolecules* **2001**, *2*, 442.
- Núñez-Santiago, M.; Tecante, A. *Carbohydr. Polym.* **2007**, *69*, 763.
- Winter, H. H.; Chambon, F. *J. Rheol.* **1986**, *30*, 367.
- Hugerth, A.; Nilsson, S.; Sundelöf, L.-O. *Int. J. Biol. Macromol.* **1999**, *26*, 69.
- Hansson, P. *Langmuir* **1998**, *14*, 4059.
- Soedjak, H. S. *Anal. Chem.* **1994**, *66*, 4514.
- Michon, C.; Konaté, K.; Cuvelier, G.; Launay, B. *Food Hydrocolloids* **2002**, *16*, 613.
- Junqueira, H. C.; Severino, D.; Dias, L. G.; Gugliotti, M. S.; Baptista, M. S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2320.

(A0801294 CHENG, B.; ZHENG, G. C.)