

疏水改性聚电解质的荧光探针光谱*

陈顺清 杨亚江

(华中理工大学化学系, 武汉 430074)

关键词: 聚皂, 荧光探针光谱, 疏水相互作用, 疏水微区

疏水改性聚电解质或聚皂 (Polysoap) 是在亲水性聚电解质的侧链或主链上键合少量的强疏水性基团的聚合物^[1,2]. 疏水基团一般采用长链烷基 (通常碳原子数大于 10)^[2-4], 也有用硅氧烷、氟碳化合物进行疏水改性^[5]. 由于这种聚合物分子链上带有两性亲媒基团, 因此, 又被称为高分子表面活性剂^[6].

在水介质中, 聚皂的疏水基团发生疏水相互作用, 聚集形成疏水微区 (Hydrophobic microdomain), 导致聚皂的物理化学性质与其原聚电解质产生显著差异, 聚皂的这种性质主要由疏水基链长和疏水基含量所决定. 因此了解疏水基链长和疏水基含量对聚皂的疏水作用是非常重要的. 文献对此也有诸多报导^[1-7], 但对疏水微区内部结构的研究尚不多见, 本文以苝为探针分子的荧光光谱研究了疏水改性聚 (四亚乙基五胺 - 环氧氯丙烷) (HPTE) 在水溶液中的疏水相互作用以及疏水微区的形成过程, 提出了疏水微区内的水是一个在疏水相互作用下的扩散平衡过程.

1 实验部分

(1) **试剂与仪器** 四亚乙基五胺 (TEPA)、环氧氯丙烷 (ECH)、硬脂酸、二甲基亚砜均为分析纯, 其中环氧氯丙烷在使用前以 KOH 固体煮 8h, 收集 116-117 °C 馏分^[8]. 丙酮为化学纯. 苝 (Aldrich) 为荷兰格罗宁根大学 Jan B.F.N.Engberts 教授所赠.

RF-540 荧光光谱仪.

(2) **疏水改性聚 (四亚乙基五胺 - 环氧氯丙烷) (HPTE) 的合成** 聚 (四亚乙基五胺 - 环氧氯丙烷) PTE 的合成. 称取 11.4g 的四亚乙基五胺, 溶剂二甲基亚砜 15mL 于 150mL 三口烧瓶中, 混匀, 在磁力搅拌下, 缓慢滴加 6.1g 的环氧氯丙烷, 1h 滴加完, 控制瓶内温度不超过 50 °C, 预聚 1h, 后升温至 95 °C, 反应 4h. 用丙酮沉淀, 洗涤, 干燥.

称取 PTE(4.0g)、硬脂酸 (1.0g) 及 20mL 二甲基亚砜于 100mL 烧瓶中, 混匀, 减压充氮 3-4 次, 然后在氮气氛围下反应 12h, 控制瓶内温度 120 °C. 用丙酮沉淀洗涤, 在 40 °C 下真空干燥, 即得疏水改性聚合物, 记为 HPTE-41. 同样步骤合成 HPTE-21(PTE 与硬脂酸质量比 2:1) 和 HPTE-11(PTE 与硬脂酸质量比 1:1).

ECH 与 TEPA 的反应体系比较复杂, 详细结构尚难确定, 反应式示意如图 1^[10,11].

1997-07-10 收到初稿, 1997-11-27 收到修改稿. 联系人: 杨亚江. * 国家自然科学基金资助项目

肥皂溶液中因分子聚集形成疏水微区,改变了芘分子微环境的极性,必然会引起 I_1/I_3 值的变化. 随着聚合物浓度增加,分子间疏水相互作用增强, I_1/I_3 值急剧降低. I_1/I_3 值的变化,可证实聚集体的形成. 由图 3(1) 知,当 HPTE-41 浓度在 10^{-5} – $0.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, I_1/I_3 值随浓度增大而降低,说明此时疏水作用增强,芘分子微环境极性降低,而 I_1/I_3 值在 0.1 – $1.0\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 浓度范围的突变就是 HPTE-41 溶液中疏水基团聚集形成的. 由此我们可测定 HPTE-41 的 $c_{\text{CAC}}^* = 0.5\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$.

进一步研究证明,疏水基含量也会影响到聚集体的结构. 随着疏水基含量的增加,疏水基聚集体的体积和平均聚集数也会增加^[2,4]. 图 3(1)、(2)、(3) 表明, HPTE 三种改性聚合物虽均在 $0.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 后 I_1/I_3 值随浓度增加而急剧降低,但它们降低程度略有差异,其原因是 HPTE 疏水基含量不同造成的. HPTE 疏水基含量越大,疏水相互作用越强,导致分子间相互缠绕的倾向增加,因而聚集浓度下降.

2.2 疏水相互作用与疏水微区内水的扩散

图 3(1)、(2) 及 (4)、(5) 是 HPTE 分别在溶液静置 24h 和 72h 的 I_1/I_3 值. 由图 3 可知,时间对 I_1/I_3 值有较大影响. HPTE-41 在静置 72h 后的 I_1/I_3 值为 1.60,明显低于 24h 后的 1.78(也低于 $0.1\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ 24h 1.67 值). 说明即使在低浓度条件下, HPTE 也存在疏水微区,这种疏水微区是由分子内疏水烷基相互作用形成的. 另外, HPTE 分子链上存在着亲水作用、静电斥力和疏水作用三种作用力,前两者使分子链伸展,而后者则使分子链收缩,三者共同作用的结果,使 HPTE 分子链在低浓度时呈螺旋状结构. 但是随着 HPTE 浓度的增加,疏水作用增强,分子间相互缠绕易形成分子间的疏水微区(如图 4).

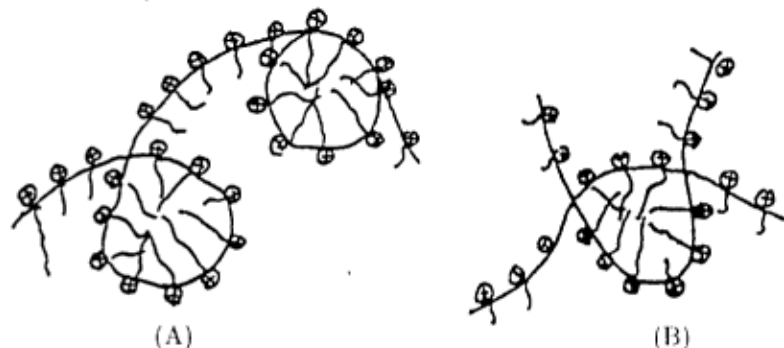


图 4 HPTE 水溶液疏水微区形成示意图

Fig.4 The formation of hydrophobic microdomain

A) Intramolecular microdomain, B) Intermolecular microdomain

有趣的是,时间并不影响 HPTE 聚集浓度,图 3 中静置 24 h 和 72h 后的 I_1/I_3 值与浓度关系曲线非常相似,说明聚集浓度主要取决于疏水基链长和疏水基含量.

图 5 表示 I_1/I_3 值在同一浓度不同时间的差异,疏水微区的极性随着时间的延长在不断降低,直至稳定在某一值(1.60, HPTE11-41). 这意味着微区内包络的水,在疏水力作用下,不断扩散到疏水微区外. 当水的扩散达到平衡时,微区内极性不再变化, I_1/I_3 值也就稳定. 随着 HPTE 疏水基含量的增加,微区内的疏水作用不断增强,造成微区内水进一步扩散, I_1/I_3 值也就变得更小,如 HPTE11-21 在 60h 时稳定在 1.54. 相样随着 HPTE 浓度的增大, I_1/I_3 值也会变小,

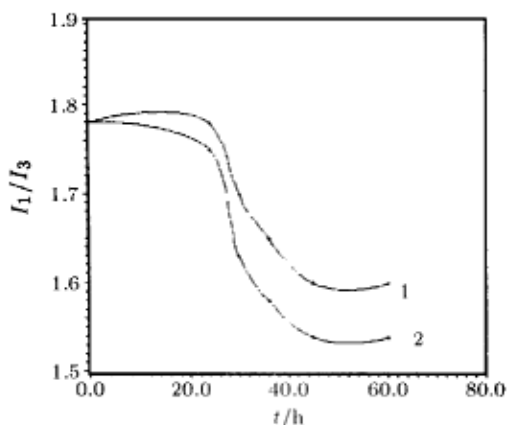


图5 HPTE 溶液浓度一定时 ($1.0 \times 10^{-5} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$), I_1/I_3 值与静置时间的关系

Fig.5 I_1/I_3 value as a function of time at concentration of HPTE $1.0 \times 10^{-5} \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$

- (1) HPTE11-41, (2)HPTE11-21, (3)HPTE11-11

甚至小于 1.0. 如 HPTE-41 在 $2.0 \text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 时 72h 后的 I_1/I_3 值为 0.82 (如图 3 所示), 接近于萘分子在正己烷中的 I_1/I_3 值 (0.58)^[9]. 说明此时微区的极性接近于正己烷, 微区内水存在较少.

3 结论

(1) HPTE 聚集浓度随疏水基含量的增加而下降, 静置时间并不影响聚集浓度的大小.

(2) 疏水微区是疏水改性聚合物存在的普遍现象, 低浓度时疏水微区是由分子内疏水烷基作用而形成的, 从而使分子链呈螺旋状结构. 浓度增加时, 同时存在分子间和分子内疏水微区.

(3) 疏水微区内的水在疏水力作用下, 不断扩散至微区外, 直至达到扩散平衡.

参 考 文 献

- 1 Alain Hill, Francoise Candau, Joseph Selb. *macromolecules*, **1993**, **26**:4521
- 2 John C K, John M, Peter A W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1995**, **91**(5): 911
- 3 Yang Y J, Engberts J B F N. *Eur. Polym. J.*, **1992**, **28**:881
- 4 Lin Kuoping, Hung Minnan, Lin Yuehsien. *J. Appli. Polym. Sci.*, **1993**, **47**:1295
- 5 Cochlin D, Hendlinger P, Laschewsky A. *Colloid Polym. Sci.*, **1995**, **273**:1138
- 6 Strauss U P, Gershfeld N L. *J. Phys. Chem.*, **1954**, **58**:747
- 7 Wang Guangjia, Engberts J B F N. *Eur. Polym. J.*, **1995**, **31**(5): 409
- 8 Stela Dragan, Luminita Ghimici. *Die Angewandte makromolekular Chemie*, **1991**, **192**:199
- 9 Zana R. *New Methods of Investigation of Surfactant Solutions (表面活性剂溶液研究新方法)*. Beijing(北京): *Petroleum Industry Publishing House (石油工业出版社)*, 1992. P227
- 10 Liang Menglan(梁梦兰). *Surfactants and Detergents Syntheses, Properties and Applications(表面活性剂和洗涤剂—制备、性质、应用)*. Beijing(北京): *Science and Technology Publishing House (科学技术文献出版社)*, 1990. p.176
- 11 Ding Zeren(丁泽仁), Li Wenlan(李文兰), Wang Pusen(王朴森), et al. *Ion Exchange and Adsorption(离子交换与吸附)*, **1992**, **8**(4): 311

The Fluorescence Studies of a Hydrophobically Modified Polyelectrolytes

Chen Shunqing Yang Yajiang

(Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

Abstract Epichlorohydrin(ECH) and tetraethylenepentamine(TEPA) were copolymerized and the copolymers were modified hydrophobically using a pendant C18 hydrophobic group (HPTE). Hydrophobic interaction of modified polymer was investigated by fluorescence using pyrene as a probe. It reveals that hydrophobic microdomains are formed by aggregation of hydrophobic side chains. The water in hydrophobic microdomains is in a state of diffusion equilibrium under the hydrophobic interaction. Critical aggregate concentration (c_{cac}^*) of HPTE decreases with increasing content of the bound hydrophobic groups.

Keywords: Polysoap, Fluorescent probe spectrum, Hydrophobic interaction, Hydrophobic microdomain

Received 1997-07-10, revised 1997-11-27. Correspondent: Yang Yajiang. * The Project Supported by NSFC