阴离子磺酸盐型 Gemini 表面活性剂与 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物相互作用的研究

王瑞娟 王毅琳*

(中国科学院化学研究所 北京 100190)

摘要 用差示扫描微量热、等温滴定微量热、动态光散射和核磁共振(NOESY, 弛豫时间)技术, 研究了在 pH=9 时阴离子磺酸盐型 Gemini 表面活性剂 12-3-12(SO₃)₂ 与 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物 F127 (EO₉₇PO₆₉EO₉₇)和 P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀)之间的相互作用. 研究发现, 随着 12-3-12(SO₃)₂ 浓度的增大, 聚合物的临界胶束温度(CMT)降低. 与传统的单链离子表面活性剂相比, 12-3-12(SO₃)₂ 具有更强的降低共聚物 CMT 的能力. 此外, 在低于聚合物的 CMT 时, 12-3-12(SO₃)₂ 与聚合物单体可以形成聚合物/表面活性剂胶束聚集体; 在高于聚合物的 CMT 时, 12-3-12(SO₃)₂ 的加入首先与聚合物单体和胶束的混合物或聚合物胶束形成聚合物/12-3-12(SO₃)₂ 混合胶束, 然后随着 12-3-12(SO₃)₂ 浓度的增大, 混合胶束逐步解离为小的聚集体, 但是, 即使在很高的 12-3-12(SO₃)₂ 浓度时, 混合胶束也未完全解离.

关键词 Gemini 表面活性剂; 嵌段共聚物; 相互作用; 差示扫描微量热; 等温滴定微量热

Interaction of Anionic Sulfonate Gemini Surfactant with PEO-PPO-PEO Triblock Copolymers

Wang, Ruijuan Wang, Yilin*

(Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

Abstract The interaction of anionic sulfonate gemini surfactant 1,3-bis(*N*-dodecyl-*N*-propylsulfonate sodium)-propane (12-3-12(SO₃)₂) with two triblock copolymers poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide), F127 (EO₉₇PO₆₉EO₉₇) and P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀) having the similar hydrophobic PPO central block but with different hydrophilic PEO end block, has been studied in aqueous solution at pH 9 by using differential scanning calorimetry (DSC), isothermal titration calorimetry (ITC), dynamic light scattering (DLS) and NMR techniques. At pH 9, the sulfonate groups of 12-3-12(SO₃)₂ are completely deprotonated and each molecule carries two negative charges as an anionic gemini surfactant. DSC measurements have shown that the critical micellar temperature (CMT) of the two copolymers decreases as the 12-3-12(SO₃)₂ concentration increases. Moreover, at intermediate 12-3-12(SO₃)₂ concentrations, there appear two overlapping endothermic peaks, which is related to the aggregate transition between micelles with different sizes and microstructures, which has been substantiated by the DLS and NMR (spin-lattice (*T*₁) and spin-spin (*T*₂) relaxation times, and two-dimensional nuclear Overhauser effect spectroscopy (2D NOESY)) measurements. Compared with traditional single-chain ionic surfactants, the anionic gemini surfactant 12-3-12(SO₃)₂ has a much stronger ability of lowering the CMT of copolymers, which should be attributed to the stronger aggregation ability and the lower critical micellar concentration of 12-3-12(SO₃)₂. Furthermore, a combination of experiments involving ITC and DLS has shown that 12-3-12(SO₃)₂ binds to the two copolymers at temperatures below and above their CMT. At the temperature below their CMT, the 12-3-12(SO₃)₂ micelles form complex with monomeric copolymer, which is similar to that observed in the traditional single-chain ionic surfactant/copolymer systems, but the critical aggregation concentration for the onset of 12-3-12(SO₃)₂ binding to the two copolymers is very low. At temperatures above their CMT, the association of 12-3-12(SO₃)₂ with a mixture of monomeric and micellar copolymer or micellar copolymer leads to the formation of mixed copolymer/12-3-12(SO₃)₂ micelles within copolymers and then breakdown of mixed micelles into smaller mixed micelles, but the mixed copolymer/surfactant micelles have not been completely disrupted. Moreover, at high 12-3-12(SO₃)₂ concentrations, the hydrodynamic radii (*R*_h) of F127/12-3-12(SO₃)₂ micelles level off, while the *R*_h of P123/12-3-12(SO₃)₂ micelles have a gradual increase. The increase of *R*_h might be accounted for the increase in micellar weight or aggregation number.

Keywords gemini surfactant; block copolymer; interaction; differential scanning calorimetry; isothermal titration calorimetry

* E-mail: yilinwang@iccas.ac.cn; Tel.: 010-82615802; Fax: 010-82615802

Received November 1, 2013; published December 7, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Nos. 21025313, 21021003).

项目受国家自然科学基金(Nos. 21025313, 21021003)资助.

1 引言

聚氧乙烯-聚氧丙烯-聚氧乙烯三嵌段共聚物(PEO-PPO-PEO)是一类非离子型高分子表面活性剂,被广泛应用于分散和乳化^[1,2]、药物的增溶和缓释^[1,3~7]、介孔材料和纳米材料的制备等方面^[8~14]。这类嵌段共聚物具备优异的自组装性能,在低浓度的水溶液中,可以在高于它们的临界胶束温度(CMT)或临界胶束浓度(CMC)时自组装成核壳结构的胶束,由疏水的 PPO 片段作为内核,亲水的 PEO 片段结合水组成外壳^[15~18]。它们在稀的水溶液中自组装成胶束的驱动力主要是疏水的 PPO 片段在水中溶解度的有限性和对温度的依赖性^[19~22]。这个过程是一个熵驱动的过程,有序的水分子进入无序的水相。PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物胶束的形成强烈依赖于温度、浓度和共聚物的组成。在高温时,亲水的 PEO 片段在水中的溶解性变弱从而导致胶束聚集和溶液变浊^[23]。在高浓度时,嵌段共聚物会形成丰富的溶质液晶结构,如立方相,六角相和层状相等^[24~29]。

在许多实际应用中,PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物经常与传统的单链离子型表面活性剂一起使用,如十二烷基硫酸钠(SDS),十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)等。人们已经广泛研究了传统单链离子表面活性剂/PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物混合水溶液体系。在 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物的浓度低于 CMC 或温度低于 CMT 时,离子表面活性剂会通过疏水烷基链与单体形式存在的嵌段共聚物的疏水片段 PPO 之间的疏水作用形成“串珠”结构的聚合物/表面活性剂胶束聚集体,表面活性剂分子沿嵌段共聚物分子链的 PPO 片段形成胶束状团簇,它们之间的作用方式与离子表面活性剂和非离子水溶性聚合物之间的作用模式一样^[30~33]。在 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物的浓度大于 CMC 或温度高于 CMT 时,离子表面活性剂的加入首先与共聚物形成混合胶束,然后随着离子表面活性剂浓度的增大,混合胶束解离为小的聚集体直至单体,形成被表面活性剂胶束所饱和的“串珠”结构的聚合物/表面活性剂胶束聚集体^[32~40]。但是,在某些情况下,即使在很高的离子表面活性剂浓度时,混合胶束聚集体也不能被完全破坏^[33]。当温度低于 CMT 1~4 °C 时,少量离子表面活性剂的加入能够诱导嵌段共聚物单体与其形成混合胶束,然后混合胶束又随着离子表面活性剂浓度的增大而逐步解离^[34]。此外,对离子表面活性剂与不同 PO/EO 比的嵌段共聚物之间相互作用的研究表明,当 SDS 加入到嵌段共聚物溶液后,高 PO/EO 比的共聚物[例如 P123, (EO)₂₀(PO)₇₀(EO)₂₀]稳定胶束的能力显著强于低 PO/EO 比的共聚物[例如 F127, (EO)₉₇(PO)₆₈(EO)₉₇]^[35,36]。

近年来, Gemini 表面活性剂由于其显著增强的自组装能力、非常低的 CMC、高的表面活性和多样的聚集结构等而引起了学术界和工业界的广泛关注^[42]。因此,关于 Gemini 表面活性剂与 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物混

合体系的研究已经有一些报道。Bakshi 等^[43]研究了嵌段共聚物 [(EO)₁₈(PO)₃₁(EO)₁₈, (EO)₂(PO)_{15.5}(EO)₂ 和 (EO)_{2.5}(PO)₃₁(EO)_{2.5}]与阳离子季铵盐型 Gemini 表面活性剂 [C_mH_{2m+1}(CH₃)₂N(CH₂)_n(CH₃)₂C_mH_{2m+1}]Br₂ (*m-s-m*) 的缔合行为,并与传统的单链阳离子表面活性剂 CTAB 和十四烷基三甲基溴化铵(TTAB)对比。结果表明,10-2-10 与这些嵌段共聚物表现出拮抗作用,而 CTAB 和 TTAB 与嵌段共聚物表现出协同作用。作者认为 Gemini 表面活性剂 10-2-10 和传统的单链离子表面活性剂(CTAB 和 TTAB)与共聚物之间的不同作用行为主要在于 Gemini 表面活性剂 10-2-10 的二聚体性质,从而造成 10-2-10 与嵌段聚合物在混合时亲头基团区域存在空间位阻。之后, Bakshi 等^[44]利用稳态荧光研究了 21~40 °C 范围内共聚物 F127 (EO₉₇PO₆₉EO₉₇) 和 P103 (EO₁₆PO₅₆EO₁₆)与阳离子季铵盐型 Gemini 表面活性剂 12-2-12 混合体系,研究发现, F127 和 P103 与 12-2-12 之间由于存在协同作用而形成混合胶束, F127 与 12-2-12 之间的协同作用强于 P103 与 12-2-12 之间的作用,且随着温度升高,这两个体系的协同作用都增强。Verrall 等^[45]研究了阳离子季铵盐型 Gemini 表面活性剂 12-3-12 和 12-6-12 与不同 PO/EO 比的嵌段共聚物 F108 (EO₁₁₂PO₅₆EO₁₁₂), P103 (EO₁₆PO₅₆EO₁₆) 和 F68 (EO₇₉PO₃₀EO₇₉)之间的相互作用,结果发现,具有更多疏水 PPO 片段的共聚物 P103 与 Gemini 表面活性剂之间的作用更强,且 Gemini 表面活性剂亲水头基的大小对它们之间的相互作用几乎没有影响。Verrall 等^[46,47]用等温滴定微量量热(ITC)和动态光散射(DLS)研究了阳离子季铵盐型 Gemini 表面活性剂与嵌段共聚物 P103 和 F108 单体和胶束之间的相互作用,研究发现, Gemini 表面活性剂与共聚物单体和胶束之间的相互作用方式与传统的单链离子表面活性剂和共聚物单体和胶束之间的作用方式一样,只是 Gemini 表面活性剂与共聚物开始相互作用时的表面活性剂浓度非常低。

迄今为止,阴离子 Gemini 表面活性剂与 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物之间的相互作用还未见报道。因此,为了全面、深入地理解 Gemini 表面活性剂/PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物混合体系,我们利用差示扫描微量量热(DSC)、等温滴定微量量热(ITC)、动态光散射(DLS)和核磁共振(2D NOESY, 弛豫时间)技术研究了在 pH=9 时阴离子磺酸盐型 Gemini 表面活性剂 1,3-双(*N*-十二烷基-*N*-丙基磺酸钠)-丙烷[12-3-12(SO₃)₂]与嵌段共聚物 F127 (EO₉₇PO₆₉EO₉₇)和 P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀)之间的相互作用。在 pH=9 时, 12-3-12(SO₃)₂ 的磺酸基团完全去质子化,因此每个阴离子 Gemini 表面活性剂 12-3-12(SO₃)₂ 分子携带两个负电荷。本工作研究的主要内容是阐述阴离子 Gemini 表面活性剂 12-3-12(SO₃)₂ 对嵌段共聚物 F127 和 P123 胶束化行为的影响以及 12-3-12(SO₃)₂ 与嵌段共聚物 F127 和 P123 单体和胶束之

间的缔合行为。

2 结果与讨论

2.1 嵌段共聚物 F127 和 P123 的胶束化行为

嵌段共聚物 F127 和 P123 在固定浓度为 1.00 wt% 时的 DSC 热分析曲线如图 1 所示。随着温度的升高, F127 与 P123 的 DSC 曲线都出现了一个吸热峰。该吸热峰的出现主要是由于 F127 和 P123 在水溶液中自组装成胶束而导致的, 说明将单链从溶液中转移到胶束是焓不利的吸热过程, 因此胶束化过程中的熵增加是嵌段共聚物胶束形成的推动力。因为 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物具有一定程度的多分散性, 所以它们的胶束化过程具有一定的温度范围, 一般为 10 °C 左右。据文献报道, 这类嵌段共聚物的临界胶束温度(CMT)的确定方法有三种: 上升的吸热峰与基线开始偏离的温度^[48], 吸热峰上升的外推线和基线的交点^[49]或最大吸热峰值温度^[50~52]。在这里, 我们采用第二种方法, 因为它能更恰当地反映 CMT 的物理意义, 1.00 wt% 的 F127 和 P123 的 CMT 分别为 24.7 和 17.4 °C。F127 的 CMT 大于 P123 的 CMT, 主要是因为 F127 含有更多的 PEO 亲水片段, 而疏水性较强的 PPO 片段相对较少, 所以它要形成胶束相对来说更加困难。

图 1 浓度 1.00 wt% 的嵌段共聚物 F127 和 P123 的 DSC 热分析曲线
Figure 1 DSC curves for F127 and P123 in pure water at the copolymer concentration of 1.00 wt%

2.2 12-3-12(SO₃)₂ 对 F127 和 P123 胶束化行为的影响

图 2 给出了 F127 和 P123 与 12-3-12(SO₃)₂ 混合体系在固定 F127 或 P123 浓度为 1.00 wt% 时随 12-3-12(SO₃)₂ 浓度改变的 DSC 热分析图。12-3-12(SO₃)₂ 与 F127 和 P123 这两个体系的 DSC 热分析图呈现出相似的变化趋势。根据 12-3-12(SO₃)₂ 浓度的不同, 它们可以被划分为三个区域。对于 F127 与 12-3-12(SO₃)₂ 混合体系而言, 这三个区域分别为 0~1.00 mmol/L, 5.00~10.00 mmol/L 和 20.00~50.00 mmol/L; 对于 P123 与

12-3-12(SO₃)₂ 混合体系而言, 这三个区域分别为 0~1.00 mmol/L, 5.00~30.00 mmol/L 和 40.00~50.00 mmol/L。当 12-3-12(SO₃)₂ 浓度范围在 0~1.00 mmol/L 时, DSC 曲线出现了一个吸热峰, 随着 12-3-12(SO₃)₂ 浓度的增大, 吸热峰向低温处移动; 当 12-3-12(SO₃)₂ 浓度范围在 5.00~10.00 或 5.00~30.00 mmol/L 时, DSC 曲线出现了两个吸热峰且没有明显的分界线; 当 12-3-12(SO₃)₂ 浓度范围在 20.00~50.00 或 40.00~50.00 mmol/L 时, DSC 曲线仅仅在低温处出现一个吸热峰。很明显, 中间的 12-3-12(SO₃)₂ 浓度区域是低 12-3-12(SO₃)₂ 浓度和高 12-3-12(SO₃)₂ 浓度这两个区域的过渡区域。

图 2 浓度 1.00 wt% 的嵌段共聚物随 12-3-12(SO₃)₂ 浓度改变的 DSC 热分析曲线: (a) F127/12-3-12(SO₃)₂, (b) P123/12-3-12(SO₃)₂
Figure 2 DSC curves for (a) F127/12-3-12(SO₃)₂ and (b) P123/12-3-12(SO₃)₂ at the copolymer concentration of 1.00 wt% as the 12-3-12(SO₃)₂ concentration increases

阴离子 Gemini 表面活性剂 12-3-12(SO₃)₂ 与嵌段共聚物 F127 和 P123 体系的 DSC 曲线随 12-3-12(SO₃)₂ 浓度改变的变化趋势完全不同于传统单链离子表面活性剂与 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物混合体系。当少量传统的单链离子表面活性剂 SDS 加入到 F127 稀溶液中, F127 的临界胶束温度减小, 随着 SDS 浓度的增大, F127 的临界胶束温度增大, 而继续增加 SDS 浓度则抑制了 F127 胶束的形成。但是, 当 SDS 加入到 P123 稀溶液中

却导致 P123 的临界胶束温度一直增大, 研究者分析主要原因是 SDS 的加入使得 P123 变得更亲水^[30,35]. 在我们的工作里, 阴离子 Gemini 表面活性剂之所以具有强的降低共聚物临界胶束温度的能力主要在于它所具有的强自聚集能力和很低的临界胶束浓度. 我们把 F127 和 P123 随 12-3-12(SO₃)₂ 浓度改变的临界胶束温度和最大吸热峰处的温度总结在表 1 中. 从表 1 中, 我们可以看出 12-3-12(SO₃)₂ 降低 F127 临界胶束温度的能力比 P123 强, 其原因与 F127 中含有较多的 PEO 片段密切相关.

表 1 浓度 1.00 wt% 的 F127 和 P123 随 12-3-12(SO₃)₂ 浓度改变的临界胶束温度和最大吸热峰处的温度(CMT 和 T_m)

Table 1 The CMT and the endothermic peak temperature (T_m) for F127 and P123 at the copolymer concentration of 1.00 wt% as the 12-3-12(SO₃)₂ concentration increases

$C_{12-3-12(SO_3)_2}/$ (mmol·L ⁻¹)	F127			P123		
	CMT/°C	$T_{m1}/°C$	$T_{m2}/°C$	CMT/°C	$T_{m1}/°C$	$T_{m2}/°C$
0	24.7	27.9		17.4	20.7	
0.001	24.6	28.3		17.8	21.0	
0.010	24.6	28.4		17.6	21.0	
0.10	21.9	28.5		16.0	20.8	
1.00	21.1	25.2		17.0	19.0	
5.00	—	8.8	23.7	—	4.8	19.5
10.00	—	9.6	18.3	—	6.4	19.6
20.00	—	7.8		—	4.8	18.3
30.00	—	6.8		—	4.0	11.5
40.00	—	5.8		—	3.3	
50.00	—			—	5.5	

为了阐明在中间 12-3-12(SO₃)₂ 浓度区域两个吸热峰的出现, 我们选择了 F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 和 P123/20.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 这两个体系作为代表, 用动态光散射和核磁共振(2D NOESY, 弛豫时间)研究了它们在不同温度时胶束的大小变化与分子间相互作用的变化.

图 3 给出了 F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 和 P123/20.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 这两个体系在不同温度时的动态光散射实验结果. 在 7 °C 时, 这两个体系中胶束的水合半径都约为 3 nm 左右, 图 2 中这两个体系的 DSC 曲线在 7 °C 附近均出现第一个吸热峰, 并且单纯的聚合物和 12-3-12(SO₃)₂ 在此温度下均没有出现吸热峰, 因此, 我们认为, 在此温度下这两个体系中分别形成了 F127/12-3-12(SO₃)₂ 和 P123/12-3-12(SO₃)₂ 混合胶束. 也就是说, 12-3-12(SO₃)₂ 的加入诱导聚合物在低于它们的临界胶束温度下形成了胶束, 其驱动力是 12-3-12(SO₃)₂ 烷基链和聚合物的 PPO 片段之间的疏水作用, 并且 12-3-12(SO₃)₂ 的加入有可能影响聚合物的 PPO 片段在水溶液中的水化状态从而降低了 PPO 片段在水中的溶解度. 随着温度的升高, 这两个体系聚集体

的水合半径有所增加, 表明混合胶束在变大, 这是由于温度升高进一步破坏了聚合物亲水基团与水之间形成的氢键, 从而显著增强了聚合物的疏水性.

图 3 (a) F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 和(b) P123/20.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 在不同温度时胶束的水合半径

Figure 3 The apparent hydrodynamic radii for (a) F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ and (b) P123/20.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ at different temperatures and the copolymer concentration of 1.00 wt%

2D NOESY 是一种通过研究质子是否在空间距离小于 0.5 nm 内发生相互作用进而研究两个不同组分之间相互作用的有效方法. 因此, 我们用它来研究这两个体系在有两个吸热峰的区间内聚合物与 12-3-12(SO₃)₂ 之间的相互作用及所形成的聚集体微观结构的变化. 首先, 图 4b 给出了 F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 在 25 °C 时的一维核磁氢谱, 各个质子的化学位移归属如图 4a 所示. 嵌段共聚物 PPO 片段的甲基质子和亚甲基质子的化学位移分别为 δ 1.177 和 3.553, PEO 片段的亚甲基质子的化学位移在 3.725. Gemini 表面活性剂 12-3-12(SO₃)₂ 烷基链上的 a, b 和 c 质子的化学位移分别为 δ 0.921, 1.380 和 1.528, 连接基团上的 d 质子的化学位移为 δ 1.705, 亲水头基上的 e, f 和 g 质子的化学位移分别在 δ 1.975, 2.613 和 δ 2.689, 2.890. 图 4c, 4d, 4e 和 4f 给出了 F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 在 7 和 25 °C 时及 P123/20.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 在 7 和 20 °C 时的

2D NOESY 谱图. 在所有的 2D NOESY 图谱中都可以看出, 除了分子内存在的对角峰之外, PPO 片段上的甲基和亚甲基质子和 12-3-12(SO₃)₂ 烷基链上的 a, b 质子存在交叉峰, 表明这些质子的距离小于 0.5 nm, 也就是说在聚集体中, 12-3-12(SO₃)₂ 的烷基链与聚合物的 PPO 疏水片段空间相关, 即表面活性剂与聚合物之间是通过疏水作用而缔合的.

横向弛豫时间 T_1 与纵向弛豫时间 T_2 被常用来研究大分子溶液中分子的运动状态及胶束的结构, 并且, T_2 与 T_1 的比值 T_R 可以提供有关分子动力学信息. T_R 值越小, 表示分子运动所需的相关时间越长, 运动越受限. 表 2 列出了 F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 和 P123/20.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 这两个体系中的表面活性剂和聚合物的所有质子在不同温度时的 T_2 和 T_R 值. 对于嵌段共聚物而言, PPO 片段的甲基和亚甲基质子的 T_R 值均在 0.2 附近, 而 PEO 片段上亚甲基质子的 T_R 值相对较大, 表明聚合物 PPO 片段的运动受到限制, 聚合物开始聚集形成胶束^[53]. 对于 12-3-12(SO₃)₂ 而言, 它的烷基链质子的 T_R 都小于或在 0.2 附近, 即这些质子的运动受到限制. 结合 2D NOESY 中这些质子与嵌段共聚物出现的交叉峰, 表明 12-3-12(SO₃)₂ 的烷基链参与了混合

胶束的形成. 随着温度的升高, T_R 值变大, 表明随着温度的升高这些质子的运动性增强, 可能是嵌段共聚物自身之间的相互作用增强而导致的. 12-3-12(SO₃)₂ 的连接基团和亲水头基上质子的 T_R 非常小, 表明它们位于混合胶束的壳层.

简言之, 动态光散射、2D NOESY 和弛豫时间实验结果表明 12-3-12(SO₃)₂ 与嵌段共聚物 F127 和 P123 在中间 12-3-12(SO₃)₂ 浓度出现的两个吸热峰区间都形成了混合胶束, 但所形成胶束的粒径和微观结构有所不同.

2.3 12-3-12(SO₃)₂ 与 F127 和 P123 之间的相互作用

由图 1 的 DSC 热分析曲线我们可以得到, 浓度为 1.00 wt% 的 F127 和 P123 的临界胶束温度分别为 24.7 °C 和 17.4 °C. 为了研究 12-3-12(SO₃)₂ 与胶束化过程发生前、胶束化过程中及胶束化过程后的嵌段共聚物之间的缔合行为, 我们选择了三组温度: (1) 在 40 °C 时, F127 和 P123 主要以胶束形式存在; (2) 在 28 °C 和 23 °C 时, F127 和 P123 均以单体和胶束的混合物形式存在; (3) 在 23 °C 和 16 °C 时, F127 和 P123 以单体形式存在.

2.3.1 12-3-12(SO₃)₂ 与 F127 或 P123 单体之间的相互作用

图 5 给出了 23 °C 时阴离子 Gemini 表面活性剂

图 4 (a) PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物和 12-3-12(SO₃)₂ 的化学结构式及 ¹H NMR 化学位移归属, (b) F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ (25 °C) 的 ¹H NMR, F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 在 7 °C (c) 和 25 °C (d) 的 2D NOESY, P123/20.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 在 7 °C (e) 和 20 °C (f) 的 2D NOESY. Figure 4 (a) Chemical structures and ¹H NMR signal assignments of 12-3-12(SO₃)₂ and the copolymer; (b) ¹H NMR spectrum of F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂/D₂O solution at 25 °C; 2D NOESY spectra of F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ at 7 °C (c) and 25 °C (d); 2D NOESY spectra of P123/20.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ at 7 °C (e) and 20 °C (f). The two copolymer concentration is 1.00 wt%

表 2 F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 和 P123/20.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ 中聚合物和表面活性剂的所有质子在不同温度时的 T_2 (ms) 和 T_R (T_2/T_1) 值

Table 2 T_2 (ms) and T_R (T_2/T_1) of the copolymer (F127, P123) and 12-3-12(SO₃)₂ protons for F127/5.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ and P123/20.00 mmol/L 12-3-12(SO₃)₂ at different temperatures and the copolymer concentration of 1.00 wt%

F127/12-3-12(SO ₃) ₂		F127						12-3-12(SO ₃) ₂													
(5.00 mmol/L)		H _{Pa}		H _{Pb}		H _{Pc}		H _a		H _b		H _c		H _d		H _e		H _f		H _g	
<i>T</i> /°C		<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R
7		143	0.24	106	0.20	318	0.55	126	0.17	27	0.05	4	0.01	2	0.01	13	0.02	20	0.03	48	0.08
15		71	0.12	118	0.24	272	0.42	214	0.26	41	0.07	5	0.01	2	0.01	13	0.02	26	0.02	32	0.05
25		133	0.22	158	0.30	406	0.53	236	0.23	58	0.09	8	0.02	5	0.01	14	0.03	25	0.05	38	0.06
40		236	0.35	126	0.14	501	0.59	240	0.26	76	0.11	20	0.02	9	0.02	23	0.02	19	0.03	55	0.05

P123/12-3-12(SO ₃) ₂		P123						12-3-12(SO ₃) ₂													
(20.00 mmol/L)		H _{Pa}		H _{Pb}		H _{Pc}		H _a		H _b		H _c		H _d		H _e		H _f		H _g	
<i>T</i> /°C		<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R	<i>T</i> ₂	<i>T</i> _R
7		114	0.20	94	0.16	232	0.36	151	0.21	31	0.05	6	0.01	2	0.01	15	0.02	14	0.02	28	0.04
12		83	0.14	91	0.15	205	0.31	194	0.25	39	0.07	12	0.02	2	0.01	14	0.02	16	0.03	27	0.04
20		94	0.15	118	0.20	227	0.30	206	0.26	55	0.09	2	0.01	8	0.01	11	0.02	22	0.04	24	0.03
40		85	0.10	120	0.19	253	0.28	217	0.28	63	0.11	2	0.02	11	0.02	14	0.03	31	0.05	25	0.04

12-3-12(SO₃)₂ 滴定嵌段聚合物 F127 溶液和在 16 °C 12-3-12(SO₃)₂ 滴定 P123 溶液的等温滴定量热曲线. 为了比较, 我们也给出了 12-3-12(SO₃)₂ 滴定水的稀释焓曲线. 将 12-3-12(SO₃)₂ 加入到聚合物溶液中, 量热曲线出现了一个明显的吸热峰, 然后与 12-3-12(SO₃)₂ 在水中稀释的量热曲线重合. 表面活性剂和共聚物组成体系与纯表面活性剂体系量热曲线的差异, 是由于表面活性剂与共聚物之间的相互作用造成的. 我们可以从 12-3-12(SO₃)₂ 滴定共聚物溶液及水的量热曲线的开始偏离的点和重合的点来分别确定临界聚集浓度 C_1 和饱和浓度 C_2 . 当 12-3-12(SO₃)₂ 浓度小于 C_1 时, 量热曲线给出了小的吸热焓, 大约 $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与 12-3-12(SO₃)₂ 在水中的稀释焓值非常接近, 显示了 12-3-12(SO₃)₂ 与这两个共聚物之间基本上没有相互作用. 当 12-3-12(SO₃)₂ 浓度大于 C_1 后, 12-3-12(SO₃)₂ 滴定共聚物溶液的量热曲线与 12-3-12(SO₃)₂ 在水中的稀释曲线开始偏离, 表明 12-3-12(SO₃)₂ 开始与共聚物作用. 随着 12-3-12(SO₃)₂ 浓度的增大, 12-3-12(SO₃)₂ 滴定共聚物溶液的量热曲线出现了一个明显的吸热峰, 这主要是由于嵌段聚合物的 PPO 片段去水化的结果, PPO 片段从水相进入到 12-3-12(SO₃)₂ 胶束的疏水内核, 有可能形成“串珠”结构的聚合物/表面活性剂胶束聚集体. 这种效应被称为聚合物诱导的表面活性剂胶束化. 当大于吸热最大值对应的 12-3-12(SO₃)₂ 浓度, 体系的吸热焓逐渐变小, 可能是由于共聚物的疏水片段 PPO 与表面活性剂的烷基链之间的疏水作用占主导而导致体系逐渐放热的结果. 同时, 聚合物/表面活性剂胶束聚集体表面的表面活性剂亲水头基之间的静电斥力逐渐抑制聚合物和表面活性剂的相互作用. 当 12-3-12(SO₃)₂ 浓度大于 C_2 后, 12-3-12(SO₃)₂ 滴定聚合物的量热曲线与 12-3-12(SO₃)₂

在水中稀释的量热曲线重合, 表明聚合物的 PPO 片段被 12-3-12(SO₃)₂ 完全饱和, 12-3-12(SO₃)₂ 自由胶束开始生成. 继续加入 12-3-12(SO₃)₂, 只是 12-3-12(SO₃)₂ 胶束在水中的稀释过程. 阴离子 Gemini 表面活性剂 12-3-12(SO₃)₂ 和嵌段共聚物量热曲线的变化趋势与传统的单链离子表面活性剂和非缔合的中性聚合物量热曲线的变化趋势一致, 表明它们具有相同的作用方式, 但是 Gemini 表面活性剂具有更低的临界聚集浓度 C_1 .

从图 5 的等温滴定量热曲线可以看出, 两个嵌段共聚物 F127 和 P123 的 C_1 值相同, 与共聚物的结构基本无关, 原因可能是这两个聚合物具有相同的疏水 PPO 片段, 而 C_2 随着聚合物 PO/EO 的比增加而略有增大, 即 F127 的 C_2 大于 P123 的 C_2 . Verrall 等^[46,47] 在研究阳离子 Gemini 表面活性剂 12-6-12 与嵌段共聚物 F108 和 P103 之间的相互作用时也观察到这种现象, 其中 F108 和 P103 具有相同的 PPO 片段.

有文献报道, 传统的单链离子表面活性剂(如 SDS, TTAB)加入到 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物溶液中(如 F127, P123)能够诱导它们在低于临界胶束温度 $1\sim4^\circ\text{C}$ 时形成混合胶束, 其中等温滴定量热曲线中出现了两个吸热峰^[33,34]. 第一个吸热峰是由于离子表面活性剂的加入诱导聚合物形成混合胶束的结果, 第二个吸热峰是离子表面活性剂胶束与聚合物单体缔合作用的结果. 作者分析原因主要有两个: 第一, 实验温度非常接近于嵌段共聚物的临界胶束温度, 因此离子表面活性剂单体的加入可以充当嵌段共聚物胶束生成的种子或核; 第二, 离子表面活性剂单体加入到接近胶束化的聚合物溶液里会影响溶剂水的性质从而破坏聚合物的疏水 PPO 片段与水之间的氢键. 我们认为作者的分析是合理的. 因为疏水片段 PPO 在水中的溶解性有限, 所以改变溶剂水

图5 (a)在23 °C时12-3-12(SO₃)₂滴定浓度为1.00 wt%的F127溶液和(b)在16 °C时12-3-12(SO₃)₂滴定浓度为1.00 wt%的P123溶液的等温滴定量热曲线

Figure 5 (a) The observed enthalpy changes ΔH_{obs} by titrating 12-3-12(SO₃)₂ into 1.00 wt% F127 solution (black squares) and water (red circles) as a function of 12-3-12(SO₃)₂ concentration at 23 °C; (b) The observed enthalpy changes ΔH_{obs} by titrating 12-3-12(SO₃)₂ into 1.00 wt% P123 solution (squares) and water (circles) as a function of 12-3-12(SO₃)₂ concentration at 16 °C

性质的任意条件都会对疏水片段 PPO 在水中的溶解性不利, 从而破坏 PPO 片段与水之间的氢键而导致 PPO 片段去水化, 进而诱导聚合物聚集形成胶束。而且, 我们在图 2 的 DSC 曲线中也看到了 12-3-12(SO₃)₂ 的加入确实能够降低聚合物的临界胶束温度, 也就是说在低于聚合物的临界胶束温度时, 12-3-12(SO₃)₂ 的加入能够诱导它们形成胶束。但是, 12-3-12(SO₃)₂ 与 F127 或 P123 作用的等温滴定量热曲线没有出现两个吸热峰, 原因可能是 12-3-12(SO₃)₂ 的 CMC 显著小于 SDS 或 TTAB, 上述两个过程均发生在很窄的浓度区间内没有分开。

2.3.2 12-3-12(SO₃)₂ 与 F127 或 P123 单体和胶束混合物之间的相互作用

图 6 给出了在 28 °C 时 12-3-12(SO₃)₂ 滴定 F127 溶液和在 21 °C 时 12-3-12(SO₃)₂ 滴定 P123 溶液的等温滴定量热曲线以及相应体系聚集体的水合半径随 12-3-12(SO₃)₂ 浓度变化曲线。因为在 28 和 21 °C 时 F127

和 P123 分别处于胶束化的过程中, 所以理论上 12-3-12(SO₃)₂ 既可以与聚合物单体作用又可以与聚合物胶束作用, 因此我们需要首先确定 12-3-12(SO₃)₂ 与聚合物单体的临界聚集浓度 C_1 。根据公式 $\Delta G = RT \ln(C_1/CMC)$, 我们可以得出, 在某一温度下, 12-3-12(SO₃)₂ 单体在自由胶束中和它与聚合物形成的聚集体中的自由能差异。在温度变化范围比较窄的情况下, 我们假设 ΔG 不随温度改变而变化, 因此我们就可以从图 5 中所得到的 C_1 和 12-3-12(SO₃)₂ 的 CMC 及此温度下所得到的 CMC 来求出此温度下的 C_1 。然后, 根据等温滴定微量热曲线、聚集体水合半径的变化以及 C_1 值, 我们将 12-3-12(SO₃)₂ 与嵌段共聚物之间的相互作用过程划分为四个阶段。第 I 个阶段, 12-3-12(SO₃)₂ 与聚合物的结合过程是逐渐吸热的, 主要原因是 12-3-12(SO₃)₂ 的烷基链从水相进入到聚合物胶束的疏水内核形成混合胶束而导致它去水化的结果, 此时 12-3-12(SO₃)₂ 的亲水头基吸附在混合胶束的表面。动态光散射数据显示聚集体的水合半径没有改变, 说明混合胶束比较稳定。第 II 个阶段, 体系逐渐放热和混合胶束的水合半径逐渐减小, 表明混合胶束逐渐被解离为小的聚集体。一般情况下, 越多的 12-3-12(SO₃)₂ 分子参与混合胶束的形成将导致混合胶束的疏水内核电荷密度变大, 亲水头基的静电斥力占主导地位从而导致混合胶束不稳定而解离为小的聚集体及聚合物单体。第 III 个阶段从 C_1 开始, 一部分 12-3-12(SO₃)₂ 开始结合到聚合物单体的分子链上, 体系继续放热, 聚集体的水合半径继续减小。第 IV 个阶段, 12-3-12(SO₃)₂ 滴定聚合物溶液的量热曲线与 12-3-12(SO₃)₂ 滴定水的量热曲线重合, 此时, 12-3-12(SO₃)₂ 与聚合物作用饱和, 这个过程只是 12-3-12(SO₃)₂ 胶束在水中的稀释过程。动态光散射数据显示 12-3-12(SO₃)₂ 与 F127 和 P123 形成的聚集体的水合半径分别约为 4 和 6 nm 左右, 说明即使在较高的 12-3-12(SO₃)₂ 浓度时, 混合胶束也不能被完全解离, 它们仍然会以小的混合胶束的形式存在。

2.3.3 12-3-12(SO₃)₂ 与 F127 或 P123 胶束之间的相互作用

在 40 °C 时, F127 和 P123 自身均以胶束的形式存在。图 7 给出了在 40 °C 时 12-3-12(SO₃)₂ 滴定 F127 和 P123 溶液的等温滴定量热曲线及 F127/12-3-12(SO₃)₂ 和 P123/12-3-12(SO₃)₂ 聚集体的水合半径随 12-3-12(SO₃)₂ 浓度变化曲线。同样地, 我们将 12-3-12(SO₃)₂ 与聚合物之间的作用过程划分为四个阶段。第 I 个阶段, 我们没有给出等温滴定量热实验数据, 原因是当滴定的 12-3-12(SO₃)₂ 浓度比我们实验中所用到的 12-3-12(SO₃)₂ 浓度更小时, 量热仪器的灵敏度达不到。但是, 我们可以从动态光散射数据里看出, 当很少量 12-3-12(SO₃)₂ 加入到聚合物溶液里, 聚集体的水合半径没有改变, 表明很少量的 12-3-12(SO₃)₂ 与聚合物形成了混合胶束, 而且

混合胶束比较稳定. 第 II 个阶段, 12-3-12(SO₃)₂ 的继续加入导致体系逐渐放热, 动态光散射数据显示混合胶束的水合半径在逐渐减小, 表明 12-3-12(SO₃)₂ 的加入导致

大混合胶束被解离为小胶束. 实验结果表明, 我们用等温微量热的方法不能确定 12-3-12(SO₃)₂ 破坏混合胶束所需要的浓度, 只能用动态光散射实验结果近似地估

图6 (a)在28 °C时12-3-12(SO₃)₂滴定F127溶液和(c)在21 °C时12-3-12(SO₃)₂滴定P123溶液的等温微量热曲线. (b)在28 °C时F127/12-3-12(SO₃)₂聚集体和(d)在21 °C时P123/12-3-12(SO₃)₂聚集体的水合半径随12-3-12(SO₃)₂浓度变化曲线

Figure 6 F127/12-3-12(SO₃)₂: (a) The ITC curves of titrating 12-3-12(SO₃)₂ into 1.00 wt% F127 solution (squares) and water (circles), and (b) the apparent hydrodynamic radii, R_h , as a function of 12-3-12(SO₃)₂ concentration at 28 °C. P123/12-3-12(SO₃)₂: (c) The ITC curves of titrating 12-3-12(SO₃)₂ into 1.00 wt% P123 solution (squares) and water (circles), and (d) the apparent hydrodynamic radii, R_h , as a function of 12-3-12(SO₃)₂ concentration at 21 °C

图7 在40 °C时12-3-12(SO₃)₂滴定F127 (a)和P123 (c)溶液的等温微量热曲线及F127/12-3-12(SO₃)₂ (b)和P123/12-3-12(SO₃)₂ (d)聚集体的水合半径随12-3-12(SO₃)₂浓度变化曲线

Figure 7 F127/12-3-12(SO₃)₂: The observed enthalpy changes ΔH_{obs} by titrating 12-3-12(SO₃)₂ into 1.00 wt% F127 solution (squares) and water (circles) (a), and the apparent hydrodynamic radii, R_h (b), as a function of 12-3-12(SO₃)₂ concentration at 40 °C; P123/12-3-12(SO₃)₂: The observed enthalpy changes ΔH_{obs} by titrating 12-3-12(SO₃)₂ into 1.00 wt% P123 solution (squares) and water (circles) (c), and the apparent hydrodynamic radii, R_h (d), as a function of 12-3-12(SO₃)₂ concentration at 40 °C

计 12-3-12(SO₃)₂ 开始破坏混合胶束时的浓度. 第 III 个阶段, 量热曲线出现了一个显著的放热峰, 除了混合胶束继续解离, 12-3-12(SO₃)₂ 开始与聚合物单体作用. 动态光散射实验数据显示, F127/12-3-12(SO₃)₂ 聚集体的水合半径继续减小, 而 P123/12-3-12(SO₃)₂ 聚集体的水合半径先减小到最小值后又变大. P123/12-3-12(SO₃)₂ 聚集体水合半径的增大可能是由于 12-3-12(SO₃)₂ 浓度的增大导致 12-3-12(SO₃)₂ 胶束聚集体变大或胶束的聚集数增大而造成的. 第 IV 个阶段, 12-3-12(SO₃)₂ 滴定聚合物溶液和水的量热曲线重合, 动态光散射显示 12-3-12(SO₃)₂ 与 F127 和 P123 所形成的聚集体水合半径分别约为 4 和 6 nm, 表明混合胶束也未完全解离. 据文献报道, 阴离子 Gemini 表面活性剂的加入导致 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物胶束完全解离为单体^[47].

3 结论

使用差示扫描微量热(DSC)、等温滴定微量量热(ITC)、动态光散射(DLS)和核磁共振(2D NOESY, 弛豫时间)技术研究了在 pH=9 时阴离子磺酸盐型 Gemini 表面活性剂 12-3-12(SO₃)₂ 与浓度为 1.00 wt% 的 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物 F127 和 P123 之间的相互作用. 研究发现, 在低的 12-3-12(SO₃)₂ 浓度时, DSC 曲线出现了一个吸热峰, 并且随着 12-3-12(SO₃)₂ 浓度的增大, 聚合物的临界胶束温度降低; 在中间的 12-3-12(SO₃)₂ 浓度时, DSC 曲线出现了两个吸热峰且没有明显的分界线, 这主要是由于所形成混合胶束的粒径和微观结构有所不同而导致的; 在高的 12-3-12(SO₃)₂ 浓度时, DSC 曲线也只有一个吸热峰, 但是聚合物的临界胶束温度更低. 与传统的单链离子表面活性剂相比, 阴离子 Gemini 表面活性剂 12-3-12(SO₃)₂ 能够更显著地降低 PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物的临界胶束温度, 原因主要在于 12-3-12(SO₃)₂ 所具有的强自聚集能力和很低的临界胶束浓度. 此外, 与传统的单链离子表面活性剂和嵌段共聚物单体作用方式一样, 12-3-12(SO₃)₂ 与聚合物单体形成聚合物/表面活性剂胶束聚集体; 12-3-12(SO₃)₂ 加入到聚合物单体和胶束的混合体系或聚合物胶束里, 首先它与聚合物形成混合胶束, 然后随着 12-3-12(SO₃)₂ 浓度的增大, 混合胶束逐渐解离为小的聚集体. 但是, 在较高的 12-3-12(SO₃)₂ 浓度时, F127/12-3-12(SO₃)₂ 混合胶束聚集体水合半径基本不变, P123/12-3-12(SO₃)₂ 混合胶束聚集体水合半径有所增加. 水合半径的增加可能是由于 12-3-12(SO₃)₂ 浓度增加导致 12-3-12(SO₃)₂ 胶束变大或聚集体的聚集数变大而造成的. 这篇工作加深了我们对 Gemini 表面活性剂/PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物混合体系的全面认识和理解.

4 实验部分

4.1 试剂与原料

PEO-PPO-PEO 嵌段共聚物 F127 (EO₉₇PO₆₉EO₉₇)和 P123 (EO₂₀PO₇₀EO₂₀)均购自 Aldrich 公司, 平均分子量分别为 12600 和 5750. 阴离子磺酸盐型 Gemini 表面活性剂 1,3-双(*N*-十二烷基-*N*-丙基磺酸钠)-丙烷[(C₁₂H₂₅)(C₃H₆SO₃⁻)NC₃H₆N(C₃H₆SO₃⁻)(C₁₂H₂₅)]•2Na⁺[12-3-12(SO₃)₂]是根据我们实验室之前的工作合成并纯化^[54], 其结构由质谱和核磁共振数据证实, 纯度经分析大于 99.7%. 实验用水均为三次蒸馏水. 所有实验均在 pH=9 时进行.

4.2 差示扫描微量热(DSC)

使用 VP-DSC 微量热体系(MicroCal, 美国)获得嵌段共聚物溶液及 12-3-12(SO₃)₂/嵌段共聚物混合溶液的 DSC 热分析图. 嵌段共聚物溶液或 12-3-12(SO₃)₂/嵌段共聚物混合溶液的真空排气时间约 20 min, 纯水真空排气约 5 min. 大约 500 μL 的嵌段共聚物溶液或 12-3-12(SO₃)₂/嵌段共聚物混合溶液转移到钽 61_{TM} 合金制备的容积为 500 μL 的样品池中. 含有嵌段共聚物溶液或 12-3-12(SO₃)₂/嵌段共聚物混合溶液的样品池和含有纯水的参比池在实验开始之前先冷却到 1.0 °C. DSC 热分析图通过仪器软件记录, 升温速率为 30 °C/h.

4.3 等温滴定微量量热(ITC)

TAM 2277-201 等温滴定微量量热计(Thermometric AB, Järfälla, Sweden)用于测量 12-3-12(SO₃)₂ 滴入嵌段共聚物溶液中聚集过程的焓变. 实验温度均为所需温度 $T \pm 0.01$ °C. 量热计的样品池中初始放置 800 μL 的纯水或 1.00 wt% 的聚合物溶液, 而参比池中放置 865 μL 的纯水. 一定浓度的 12-3-12(SO₃)₂ 溶液通过由 Thermometric 612 Lund 泵控制的 500 μL Hamilton 注射器以每滴 5 μL 体积逐渐加入到样品池中. 整个滴定过程保持 75 r/min 的搅拌速率, 连续两次滴定之间保持足够的间隔时间, 以保证信号回归基线. 观察焓(ΔH_{obs})通过积分热流 p 对时间 t 的曲线峰面积得到.

4.4 动态光散射实验(DLS)

动态光散射所用仪器为配备有 ALV-5000 数字式时间相关器的 ALV/SP-125 激光光散射仪, 采用的入射光源为氦氖激光, 功率为 22 mW, 波长为 632.8 nm, 散射角为 90°, 所有样品均经过孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤. 光散射数据的相关函数通过 Contin 法分析处理后得到粒子扩散系数(D)的分布. 对于球形粒子, 其表观水合半径(R_h)通过 Stokes-Einstein 方程, $R_h = k_B T / (6\pi\eta D)$ 换算得到, 其中, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, η 为溶剂的粘度. 实验温度为所需温度 $T \pm 0.1$ °C. 实验温度由循环水浴控制.

4.5 核磁共振(NMR)

核磁共振实验采用 Bruker AVANCE 400 谱仪完成, 实验操作及数据处理利用的是 TOPSPIN (Bruker, version 2.1) 工作站, 所有 NMR 实验都在所需要的温度下进行 (Bruker, BVT 3200 温控单元). 配制 12-3-12(SO₃)₂/嵌段共聚物混合溶液所用氘代水(D₂O, 99.9%)为 CIL Cambridge Isotope Laboratories 产品, 将待测的 0.6 mL 12-3-12(SO₃)₂/嵌段共聚物混合溶液置于 5 mm 核磁管中进行实验, 以不同温度 HDO 质子的化学位移为内标^[55], 得到相应的化学位移.

横向弛豫时间(Transverse Relaxation Time, T_2)、纵向弛豫时间(Longitudinal Relaxation Time, T_1)和 2D NOESY 核磁实验均由 Bruker AVANCE 600 谱仪(装配 5 mm BBI 探头, 可提供最大 50 G/cm⁻¹ 的 z 方向梯度脉冲)完成, 所有 T_1 , T_2 和 2D NOESY 实验都在实验所需温度下进行 (Bruker, BVT 3200 温控单元). T_1 和 T_2 分别用反转恢复法和自旋回波法(CPMG)测得, 采用 [D-90_x-(Δ-180_y-Δ)_n-acquire]_m 脉冲序列, 再利用 TOPSPIN 工作站拟合谱峰衰减曲线得到. 2D NOESY 实验采用带梯度场的 noesygpph 序列完成, 混合时间为 800 ms.

References

- [1] Lindman, B.; Alexandridis, P. In *Amphiphilic Block Copolymers: Self-assembly and Applications*, Eds.: Paschalis, A.; Björn, L., Amsterdam, Holland, **2000**, p. 377.
- [2] Wu, J.; Xu, Y.; Dabros, T.; Hamza, H. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2005**, 252, 79.
- [3] Fusco, S.; Borzacchiello, A.; Netti, P. *J. Bioact. Compat. Polym.* **2006**, 21, 149.
- [4] Kabanov, A. V.; Batrakova, E. V.; Alakhov, V. Y. *J. Controlled Release* **2002**, 82, 189.
- [5] Kabanov, A. V.; Alakhov, V. Y. *Crit. Rev. Ther. Drug* **2002**, 19, 1.
- [6] Alakhov, V.; Lemieux, P.; Klinski, E.; Kabanov, A.; Pietrzynski, G. *Expert Opin. Biol. Th.* **2001**, 1, 583.
- [7] Yang, L.; Alexandridis, P. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2000**, 5, 132.
- [8] Soler-Illia, G. J. de A. A.; Crepaldi, E. L.; Grosso, D.; Sanchez, C. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2003**, 8, 109.
- [9] Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Fredrickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D. *Science* **1998**, 279, 548.
- [10] Han, Y.-J.; Kim, J. M.; Stucky, G. D. *Chem. Mater.* **2000**, 12, 2068.
- [11] Karanikolos, G. N.; Alexandridis, P.; Itskos, G.; Petrou, A.; Mountziaris, T. *J. Langmuir* **2004**, 20, 550.
- [12] Kim, J. U.; Cha, S. H.; Shin, K.; Jho, J. Y.; Lee, J. C. *Adv. Mater.* **2004**, 16, 459.
- [13] Wang, L.; Chen, X.; Zhan, J.; Sui, Z.; Zhao, J.; Sun, Z. *Chem. Lett.* **2004**, 33, 720.
- [14] Sakai, T.; Alexandridis, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 7766.
- [15] Chu, B. *Langmuir* **1995**, 11, 414.
- [16] Wu, G.; Chu, B.; Schneider, D. K. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 5094.
- [17] Linse, P. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13896.
- [18] Linse, P. *Macromolecules* **1994**, 27, 2685.
- [19] Linse, P.; Malmsten, M. *Macromolecules* **1992**, 25, 5434.
- [20] Linse, P. *Macromolecules* **1993**, 26, 4437.
- [21] Alexandridis, P.; Holzwarth, J. F.; Hatton, T. A. *Macromolecules* **1994**, 27, 2414.
- [22] Beezer, A. E.; Loh, W.; Mitchell, J. C.; Royall, P. G.; Smith, D. O.; Tute, M. S.; Armstrong, J. K.; Chowdhry, B. Z.; Leharne, S. A. *Langmuir* **1994**, 10, 4001.
- [23] Holmberg, K.; Jönsson, B.; Kronberg, B.; Lindman, B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, John Wiley and Sons, West Sussex, **2002**, pp. 108~109.
- [24] Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W. *Colloid Polym. Sci.* **1990**, 268, 101.
- [25] Mortensen, K.; Brown, W.; Nördén, B. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 2340.
- [26] Mortensen, K. *EPL (Europhysics Letters)* **1992**, 19, 599.
- [27] Svensson, B.; Olsson, U.; Alexandridis, P.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1999**, 32, 6725.
- [28] Alexandridis, P.; Olsson, U.; Lindman, B. *Langmuir* **1998**, 14, 2627.
- [29] Zhang, X. H.; Fan, Y.; Wu, S. K. *Acta Phys.-Chim. Sinica* **1999**, 15, 390. (张晓宏, 范愉, 吴世康, 物理化学学报, **1999**, 15, 390.)
- [30] Hecht, E.; Hoffmann, H. *Langmuir* **1994**, 10, 86.
- [31] Hecht, E.; Mortensen, K.; Gradziński, M.; Hoffmann, H. *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4866.
- [32] Li, Y.; Xu, R.; Bloor, D. M.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* **2000**, 16, 10515.
- [33] Li, Y.; Xu, R.; Couderc, S.; Bloor, D. M.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir* **2001**, 17, 5742.
- [34] Li, Y.; Xu, R.; Couderc, S.; Bloor, M.; Wyn-Jones, E.; Holzwarth, J. F. *Langmuir* **2000**, 17, 183.
- [35] Cardoso da Silva, R.; Olofsson, G.; Schillén, K.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 1239.
- [36] Jansson, J.; Schillén, K.; Olofsson, G.; Cardoso da Silva, R.; Loh, W. *J. Phys. Chem. B* **2003**, 108, 82.
- [37] Jansson, J.; Schillén, K.; Nilsson, M.; Söderman, O.; Fritz, G.; Bergmann, A.; Glatter, O. *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 7073.
- [38] Bharatiya, B.; Ghosh, G.; Bahadur, P.; Mata, J. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2008**, 29, 696.
- [39] Thummar, A. D.; Sastry, N. V.; Verma, G.; Hassan, P. A. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2011**, 386, 54.
- [40] Jiang, R.; Jin, Q. H.; Li, B. H.; Ding, D. T.; Shi, A. C. *Acta Chim. Sinica* **2007**, 65, 860. (蒋润, 金庆华, 李宝会, 丁大同, 史安昌, 化学学报, **2007**, 65, 860.)
- [41] Mata, J.; Joshi, T.; Varade, D.; Ghosh, G.; Bahadur, P. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **2004**, 247, 1.
- [42] Han, Y. C.; Wang, Y. L. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 1939.
- [43] Bakshi, M. S.; Sachar, S.; Yoshimura, T.; Esumi, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 278, 224.
- [44] Bakshi, M. S.; Sachar, S. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, 296, 309.
- [45] Wettig, S. D.; Verrall, R. E. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 244, 377.
- [46] Li, X.; Wettig, S. D.; Verrall, R. E. *Langmuir* **2003**, 20, 579.
- [47] Li, X.; Wettig, S. D.; Verrall, R. E. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, 282, 466.
- [48] Yu, G. E.; Deng, Y.; Dalton, S.; Wang, Q. G.; Attwood, D.; Price, C.; Booth, C. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 2537.
- [49] Hecht, E.; Hoffmann, H. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1995**, 96, 181.
- [50] Mortensen, K.; Batsberg, W.; Hvidt, S. *Macromolecules* **2008**, 41, 1720.
- [51] Batsberg, W.; Ndoni, S.; Trandum, C.; Hvidt, S. *Macromolecules* **2004**, 37, 2965.
- [52] Hvidt, S.; Batsberg, W. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2007**, 12, 13.
- [53] Davey, T. W.; Ducker, W. A.; Hayman, A. R. *Langmuir* **2000**, 16, 2430.
- [54] Wang, Y. X.; Han, Y. C.; Huang, X.; Cao, M. W.; Wang, Y. L. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, 319, 534.
- [55] Gottlieb, H. E.; Kotlyar, V.; Nudelman, A. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 7512.

(Cheng, B.; Lu, Z.)