

两性高分子与小分子及大分子的相互作用(下)

臧庆达

(中山大学高分子研究所, 广州, 510275)

2 两性高分子与染料及表面活性剂的相互作用

文献中对阳离子聚电解质、阴离子聚电解质及非离子性高分子与染料、去污剂、表面活性剂等小分子物质的相互作用有较多报道, 而有关两性高分子与这些小分子物质相互作用的报道极少。本节就合成两性高分子与染料等小分子物质的相互作用进行简单讨论。

有机探针如1-苯胺-8-萘磺酸(ANS)和吡啶黄(AY)与两性高分子的作用程度可以通过它的荧光强度的变化(I/I_0)反映出来。图4为DMVEP-AA存在下ANS及AY的 I/I_0 与介质pH的关系^[22]。pH在3.0~3.5区间, 对应于

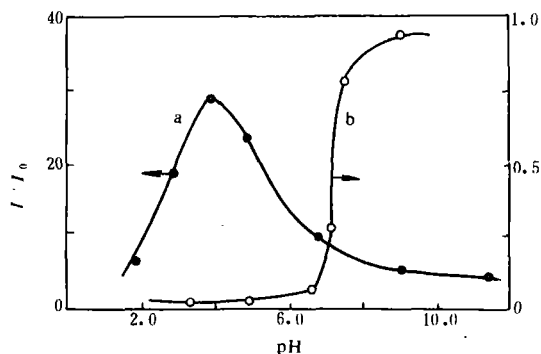
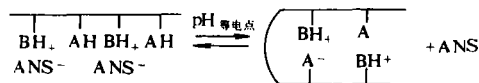
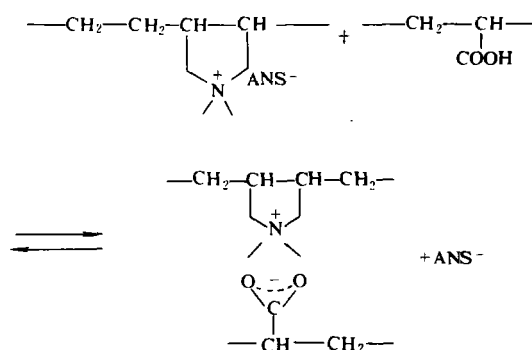


图4 DMVEP-AA/ANS(a)及DMVEP-AA/AY(b)络合体系的荧光强度(I/I_0)对pH的依赖性^[22]

两性高分子碱基的最大离子化程度, ANS的荧光强度大幅度增加, 而AY的荧光强度最弱。接近两性高分子的等电点时, ANS和AY的 I/I_0 分别减少和增加, 达到游离染料的强度, 这是染料从大分子线团中释放出来的缘故:

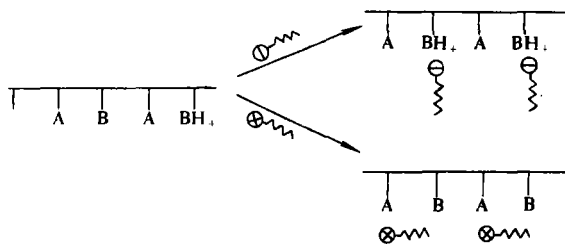


等摩尔的聚酸加到聚碱-阴离子染料络合体系中也出现类似情况^[23]:



由于两性高分子能束缚小分子物质, 并在等电点时将它们释放出来, 因此理论上讲, 可以制备水溶性的吸附剂, 它们能将药物传送到生物体的必要部位。

类似于聚酸或聚碱与表面活性剂的相互作用, 阳性的去污剂与两性高分子的酸基形成络合物, 阴性的去污剂与碱基形成络合物^[24~27]:



其中 $\ominus$ 为 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$;
 $\oplus$ 为 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Cl}^-$

与阴离子和阳离子聚电解质不同。两性高分子与表面活性剂形成络合物时并不出现相分离^[24],这是由于共聚物的第二种亲水性组分阻止了络合物粒子的沉淀。

E. A. Bekturov 等人^[10,24]研究了 TMVEP-AA 与阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)及阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTMA)的相互作用。由电导滴定和电位滴定结果可知,络合物组成为 $[\text{TMVEP-AA}]/[\text{SDS}](\text{CTMA})=2:1$ 。图5为高分子及络合物的比浓粘度 η_{sp}/c 与pH的关系。在酸性区域,高分子有较多的净电荷,带电基团间的静电斥力导致分子链扩展,因而粘度较大(曲线

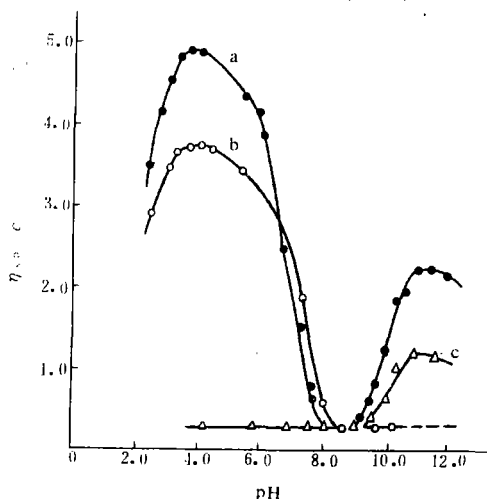


图5 TMVEP-AA(a)、TMVEP-AA/CTMA(b)及TMVEP-AA/SDS(c) η_{sp}/c 与介质pH的关系^[24]

a)。等电点时(pH为8.85~8.95),高分子呈紧密结构状态。TMVEP/AA-CTMA络合物的 η_{sp}/c 值在酸性区域较高(曲线b),一旦达到等电点迅速减小,pH为8.80~11.0时,粘度基本不变,其值为0.05g/dml,络合物构象十分紧密。SDS也有类似情形(曲线c)。以上结果表明,两性高分子对阳离子和阴离子表面活性剂的键合是通过静电相互作用进行的。络合物的紧密结构通过长链烷基的疏水接触得以稳定存在,共聚物未参与络合的亲水组分使络合物溶于介质^[25,26]。

图6为TMVEP/AA-SDS络合物的粘度与溶剂组成的关系。粘度对溶剂组成的依赖性分为3个区域:(A)醇含量增加到60%以前,络合物的粘度仅发生微小变化;(B)醇含量从60%到80%,络合物粘度经过最大值;(C)醇含量高于80%后,粘度变化不大。上述结果解释如下:(A)区域,络合物的紧密构象为疏水相互作用所致,SDS的非极性部分在分子线团内取向,形成胶束核,高分子带电荷的羧基位于胶束核的表面,因而络合物具有水溶性。(B)区域,疏水基团受甲醇的溶剂化作用,络合物粒子的尺寸增加。(C)区域,高分子的亲水基团在甲醇中的溶剂化作用变差,又形成可逆胶束结构。

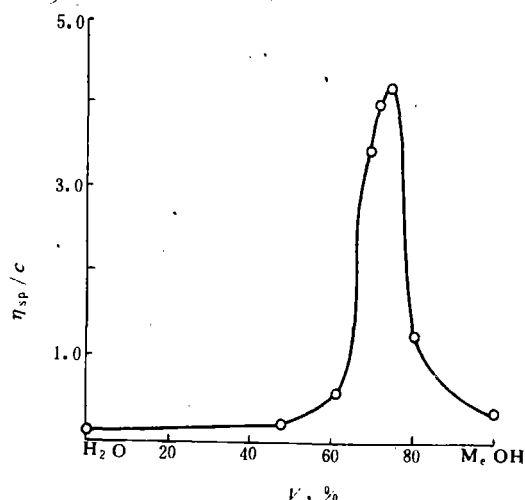


图6 混合溶剂组成对TMVEP-AA/SDS络合物 η_{sp}/c 的影响^[24]

从一种紧密结构到另一种紧密结构,经历了络合物粒子的扩展过程(图7)。

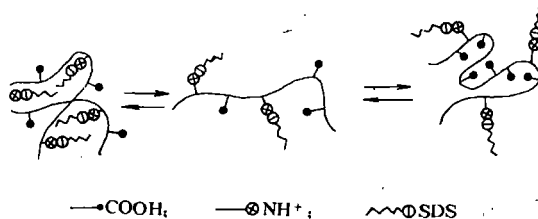
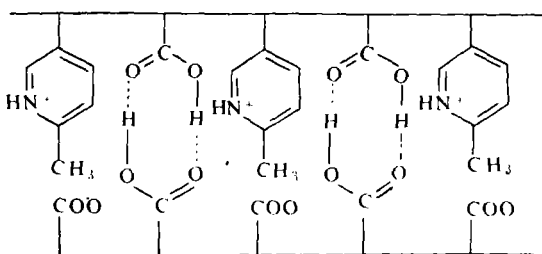


图7 络合物粒子的扩展过程示意图

3 合成两性高分子的分子间聚电解质络合物

合成聚电解质之间的络合反应有过很多研究,对分子间络合物的结构和性质报道较多^[28~30],但对有两性高分子参与的反应研究较少。

И. В. Савинова 等人^[31]对两性高分子 2M5VPy-AA 与 PAA 及 ionene-5,6 的络合物用浊度滴定和电位滴定法进行了研究。2M5VPy-AA 与 PAA 的相互作用过程中,同时形成了离子键和氢键,一个 PAA 的单元与一个 2M5VPy-AA 的单元结合时,具有最大接触数。相互作用示意如下:



2M5VPy-AA 与 5,6-离子胺的相互作用程度较低,原因是该体系内不存在协同效应。总之,合成两性高分子既能与阳离子聚电解质作用也能与阴离子聚电解质作用,其中嵌段共聚物键合高分子时协调性比无规共聚物更强^[32]。

С. Е. Кудайбергенов 等人^[33]对两性高分子 DMVER-AA 与 PAA 的相互作用进行了研究。共聚物有 3 种,其中 AA 含量分别为 25mol%、50mol%、75mol% (CP-25、CP-50、CP-75)。由电位、电导滴定曲线的拐点求得络合物组成分别为:CP-75/PAA=3/2、CP-50/PAA=2/1、CP-25/PAA=3/1,该结果说明络合物组成由共聚物中哌啶单元的含量所决定。

Кудайбергенов 等人^[34]研究了等摩尔的 DMVER-AA 与阴离子聚电解质 PAA 和阳离子聚电解质 PDMDAACl 的络合反应。图 8 为单组分及络合体系的 η_{sp}/c 与 pH 的关系。DMVER/AA-PAA 和 DMVER/AA-PDMDAACl 络合体系分别在 $3.0 < \text{pH} < 5.5$ 和 $\text{pH} > 8.2$ 时出现相分离,这与上述 pH 范围形成络合物粒子有关。

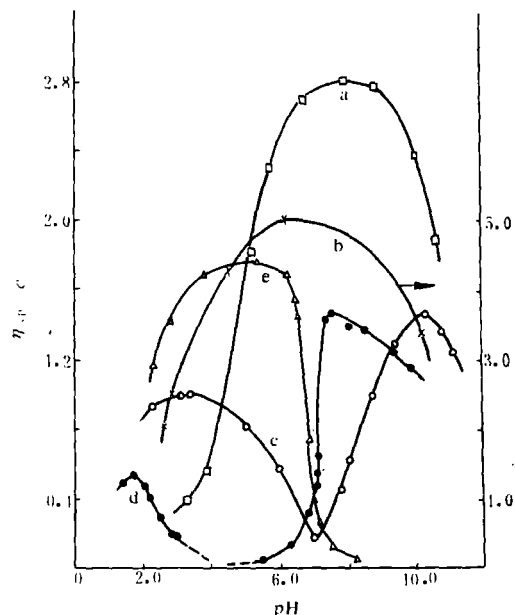
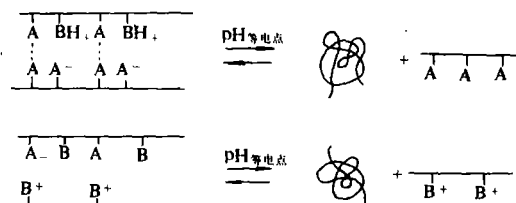
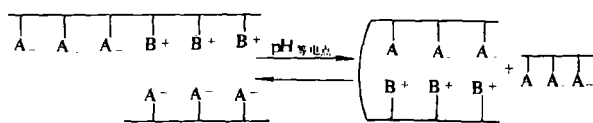


图 8 PAA(a)、PDMDAACl(b)、DMVER-AA(c)、DMVER-AA/PAA(d)及 DMVER-AA/PDMDAACl(e)的 η_{sp}/c 与介质 pH 关系^[35]

由图 8 可知,在 DMVER-AA 等电点($\text{pH} = 7.0$)附近,络合体系的 η_{sp}/c 迅速增加,原因是络合物受到破坏,成为原来的单独组分。两性高分子等电点时,发生线团-球状(coil-globule)构象的转变:

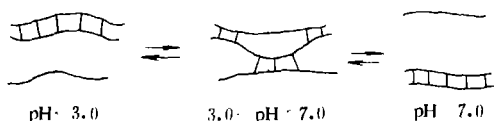


对于嵌段两性高分子,络合物的形成和解体表示为:

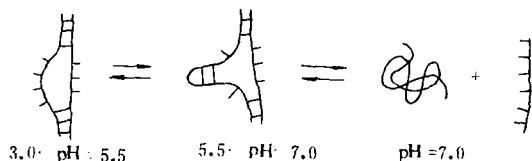


为解释上述现象,可比较聚电解质间复合

物的链间(interchain)取代反应。聚乙二醇-聚甲基丙烯酸-聚乙烯亚胺(PEG-PMAA-PEI)体系的链间取代反应表示如下:



pH 达一定值时,初始的 PEG-PMAA 络合物受到破坏,PMAA 与 PEI 形成了新的络合物。对于两性高分子与聚电解质形成的络合物,两性高分子等电点时发生的取代反应是链间和链内络合物竞争反应的结果。取代反应示意如下:



以上所讨论的两性高分子与小分子及大分子物质的相互作用,等电点时两性高分子自身形成分子内络合物,而小分子和大分子则被释放出来,这种现象称为“挤出效应”(force out effect)。不是任何两性高分子与小分子和大分子的相互作用都会出现这种效应。乙烯基吡啶与丙烯酸、甲基丙烯酸、马来酸及乙烯基磺酸的共聚物等电点时不溶于水,这些两性高分子与小分子、大分子作用时,观察不到上述效应。(甲基)丙烯酸酯的胺基衍生物与不饱和羧酸的共聚物等电点时虽溶于水,但高分子线团的结构较松散(friable structure),因此尽管这些高分子能束缚小分子和大分子物质,但并不能在等电点时将它们释放出来。要发生“挤出效应”,必须满足至少两个条件:第一,等电点时两性高分子必须溶于水;第二,高分子等电点时形成非常紧密的粒子,紧密粒子的尺寸应接近 Einstein 球的尺寸。在此情况下,高分子线团中的部分单元收缩成紧密的球状结构,挤出所吸附的物质,粒子球表面的亲水基团促使粒子分散在

水溶液中。

4 参考文献

- 1 Molyneux P. Water-Soluble Synthetic Polymers: Properties and Behavior, Vol. 1, CRC Press, Florida, 1984, p. 1
- 2 Ehrlich B G, Doty P. J. Am. Chem. Soc. 1954, 76: 3764
- 3 Скорикова Е Е, Вихорева Г А. Высокомол. Соед., 1988, А30:44
- 4 Kawaguchi H, Hoshino H, Ohtsuka J. J. Appl. Polym. Sci., 1981, 26(6): 2015
- 5 Плате И А, Васильев А Е. Хим. Фарм. Журн., 1980, 14: 16
- 6 Палумбо М, Козани А, Тербоевит М. Высокомол Соед., 1979, А21: 2754
- 7 Uehara K, Nitta K, Sugai S. Polymer, 1979, 20: 670
- 8 Вектуров Е А, Кудайбергенов С, Хамзамулина Р Э. "Катионные Полимеры", Издательство "НАУ КА" Казахской ССР, АЛМА-АТА. 1986
- 9 Furukawa J, Kobayashi J, Doi Y. J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed, 1979, 17: 225
- 10 Bekturov E A, Kudaibergenov S E. J. Macromol. Sci. - Phys., 1987, B26(1): 75
- 11 Сигитов ВБ, Кудайбергенов С Е. Изв. Акад. Наук Каз ССР Сер. Хим., 1986, 4: 40
- 12 Кудайбергенов С Е Жаимина Г М. Коорд. Хим., 1985, 11: 1329
- 13 Bekturov E A, Kudaibergenov S E, Sigotov V B. Polymer, 1986, 27: 1269
- 14 Сигитов ВБ, Кудайбергенов С Е, Вектуров Е А. Коорд. Хим., 1987, 13: 600
- 15 Жаймина Г М, Вименбина Л А, Вектуров Е А. Изв. АН Каз ССР. Сер. Хим., 1983, 4: 24
- 16 Kirsh Y E. Eur. Polym. J., 1974, 10(10): 671
- 17 Кабанов Н М. Высокомол. Соед., 1979, А21(1): 209
- 18 Кудайбергенов С Е Вектуров Е А. Вестн. Акад. Наук КазССР, 1985 4: 35
- 19 Вектуров Е А Кудайбергенов С Е. Вестн. Акад. Наук Каз ССР, 1988, 12: 41
- 20 Bekturov E A, Kudaibergenov S E. Makromol. Symp., 1989, 26: 281
- 21 Jellinek H G, Luh M D. J. Polym. Sci., Part A-1, 1969, 7: 2445
- 22 Хамзамулина Р Е, Кудайбергенов С Е, Вектуров Е А. Изв. Акад. Наук Каз ССР, Сер. Хим., 1990, 8: 70
- 23 Bekturov E A, Khamzamalina R E, Belgibaeva Z K. Makromol. Chem., 1985, 186: 351

- 24 Bekturov E A , Kudaibergenov S E , Kanapynova G S. Makromol. Chem., Rapid Commun, 1983, 4: 653
- 25 Bekturov E A, Kudaibergenova S E. Polym. Bull, 1984, 11: 551
- 26 Бектуров Е А , Канапыанова Г С. Коллоидн. Ж., 1984, 46:861
- 27 Орманова И А , Абилов Ж А. Высокомол. Соед, 1984, B26: 506
- 28 Зезин А Б , Кабанов В А. У сп. Хим , 1982, 51: 1447
- 29 Tsuchida E , Osada Y , Ohno H. J. Macromol. Sci. -Phys , 1980, B17:683
- 30 Кабанов В А , Шаписов И М. Высокомол. Соед , 1979, A21: 243
- 31 Савинова И В , Федосеева Н А. Высокомол. Соед , 1976, A18: 2050
- 32 Федорова И П , Топчиева И Н. У кр. Хим. Ж , 1979, 45: 978
- 33 Кудайбергенев С Е, Легкунетз Р Е. Изв. Акад. Наук Каз ССР Сер. Хим , 1982, 6:54
- 34 Кудайбергенев С Е , Бектуров Е А. Высокомол. Соед , 1989, A31: 2614

The Interactions Between Polyampholytes and Small Molecular Substances as well as Macromolecules

Zang Qingda

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Summary The Process of Complexation of synthetic polyampholytes with low molecular weight substances (metal ions, surfactants, dyes, organic probes etc.) and high molecular weight compounds (polyelectrolytes, proteins) as well as the factors influencing complexation have been reviewed in this paper.

Key words Polyampholyte, Small Molecular Substance, Macromolecule, Interaction Complexation

(上接第209页)

- 35 Akagi, Kazuo, Mure, Akio. Synth. Met, 1987, 17(1-3) :241
- 36 Adissi M. J. Polym. Sci. Pat. PartC: Polym. Lett , 1989, 27(3):105

In - Situ Photopolymerization of Oriented Liquid - Crystalline Monomers

Li Congwu, Pan Ang

(Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200082)

Summary The photopolymerization of polymerable liquid - crystalline monomers oriented by surface treatments, electric and/or - magnetic fields, application of shear stress is an important method for preparing highly homogeneous, highly transparent and highly oriented polymer-ic liquid - crystalline films, which is prospective in the applications such as nonlinear optical materials, electrical conductive materials and optical fiber coatings.

Key words Liquid crystals, Orientation, Photopolymerization.