

顺磁共振和紫外光谱法研究 SDS-PEO 体系的相互作用

海明潭¹ 韩布兴² 闫海科²¹ 淄博学院生物与化学工程系, 淄博 255012; ² 中国科学院化学研究所, 北京 100080

摘要 合成更疏水的自旋探针 4- 羰基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶氮氧自由基 -2,4- 二硝基苯胺. 用顺磁共振 (ESR) 和紫外光谱法研究了十二烷基硫酸钠 (SDS)-0.5% (*w*, 质量分数) 聚氧乙烯 (PEO) 体系的分子间相互作用. ESR 结果表明, 此水溶液体系的微极性随 SDS 浓度增大而减小, 并且 SDS 与 PEO 聚集体具有更加紧密的堆积结构使其结合处具有较大的微粘性, SDS 与 PEO 间的相互作用导致 PEO 分子链伸展. UV 表明自旋探针分子可能靠近胶束的表面存在, 2,4- 二硝基苯基团可能位于靠近 SDS 的硫酸根基团, 定向于 SDS 胶束的表面, 氮氧自由基基团短距离渗透到 SDS 胶束的碳氢核.

关键词: 聚氧乙烯 (PEO), 十二烷基硫酸钠 (SDS), 相互作用, 顺磁共振

顺磁共振 (ESR) 和紫外吸收光谱法是研究溶液体系性质的重要手段, 它们可以提供大量表面活性剂与聚合物相互作用的微观性质和微观结构信息.

ESR 又称电子自旋共振, 是检测不成对电子的一种物理方法, 对于表面活性剂-聚合物这样不含未成对电子的体系, 需将自旋探针分子加到被研究的体系中, 使抗磁性体系变为顺磁体系而成为 ESR 能够检测的对象, 通常采用的探针分子是非常稳定的氮氧自由基. ESR 技术可通过研究探针周围微环境的改变, 得到体系中的极性、空间阻碍和流动性方面的信息. ESR 技术已广泛应用于研究探针分子在表面活性剂胶束中的微环境性质和动力学性质, 但用于研究表面活性剂-聚合物相互作用却还很少.

Shirahama 等人^[1]研究了疏水自旋探针在 SDS 胶束溶液及 SDS 与 PEO 形成的复合物溶液中的 ESR 谱, 认为 PEO 分子量并没有对 ESR 谱产生影响. Witte 等人^[2-3]用不同疏水性的探针研究了 SDS 与 PEO 形成的表面活性剂-聚合物聚集体, 得到了探针分子具有足够的疏水性是使 ESR 成为更为有效方法的结论. Meglio 等人^[4]在研究表面活性剂浓度这一影响因素的同时, 也研究了聚合物浓度改变

对微环境性质的影响. 结果表明, 在 CMC 前, SDS 分子就在 PEO 链上发生聚集, 形成的聚集体与通常的胶束非常相似, 但与发生胶束化聚集的表面活性剂相平衡的表面活性剂单体分子数量大. Kang 和 Keven^[5]系统地研究了不同 PEO 浓度下, 5-, 7-, 12- 和 16- 硬脂酸 (X-DSEA) 和 TEMPO 氮氧自由基在 SDS 胶束中的行为, 结果都证实, PEO 与 SDS 胶束发生相互作用的位置在其界面附近. 选择并合成疏水性强的自旋探针可以研究表面活性剂-聚合物相互作用的微粘性和微极性, 从而为研究表面活性剂-聚合物相互作用的机理提供有力的结构证据.

UV 吸收光谱可以给出 ESR 所使用的疏水探针除了氮氧自由基以外部分 (发色基团) 的信息, 从最大紫外吸收峰位得到的信息是对 ESR 所得到的微观结构信息的重要补充^[6]. ESR 与 UV 吸收光谱相结合对疏水探针的认识更加深刻, 可对表面活性剂 SDS- 聚合物 PEO 分子间相互作用有进一步的认识. 本文在室温下测定了 SDS-0.5% PEO 水溶液体系的 ESR 谱和 UV 最大吸收峰, 用 4- 羰基 -2,2,6,6- 四甲基哌啶氮氧自由基 -2,4- 二硝基苯胺做 ESR 探针研究此体系还未见文献报导.

1 实验

1.1 试剂

SDS 为超纯试剂 (> 99.5%, 质量分数), 由 Bethesda Research 美国实验室提供, PEO 为 Aldrich 公司提供, 其重均分子量为 100, 000. 2, 4-二硝基苯肼是北京化工厂生产的分析纯试剂, 经热乙醇处理重结晶后使用. 4-羰基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氮氧自由基 (OTEMPO) 是 Aldrich 公司提供的分析纯专用 ESR 试剂. 首先根据文献[7]以 2, 4-二硝基苯肼和 OTEMPO 为原料反应合成更疏水性探针 Tempone-DNPH(4-羰基-2, 2, 6, 6-四甲基哌啶氮氧自由基-2, 4-二硝基苯肼). 所合成的 Tempone-DNPH 的最大紫外吸收峰为 370.6 nm, 与文献值^[8,9]372 nm 和 370.5 nm 基本一致;同时对合成物质进行化学元素分析, 验证了合成探针的可靠性. ESR 谱所得到的超精细偶合常数 A_N 和旋转相关时间 τ_c 与文献值基本一致. 所研究溶液中自旋探针的浓度均为 $1.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 所有溶液均由重量法配制而成, ESR 试样平衡两天, 测试前, 在室温下稳定 3 h. 称量物质质量的天平为 DT-100, 称量精度为 0.00005 g. 配制的 ESR 溶液同时做 UV 测定.

1.2 实验装置和步骤

所研究溶液体系的 ESR 谱图都是在 Bruker ESP 300E 上测定的, 操作条件: 温度是室温, X 轴的操作磁场强度为 100-kHz, 1 k 增益量, 3.19 mV 微波避免电压饱和. 所有试样都由石英玻璃毛细管进样, 毛细管直径约为 1.2 mm. ESR 谱图上的磁场强度可读至 0.001 G, 超精细偶合常数 A_N 也精确到 0.001 G. 根据 ESR 谱图计算的旋转相关时间的相对误差为 1%.

所研究溶液体系的紫外光谱均用 TU-1221 双光束紫外可见分光光度计测定. 本实验体系的紫外吸收光谱的波长范围为 190–400 nm, 采用快速扫描, 扫描精度为 0.01 nm.

2 理论处理

描述自旋探针分子的电子顺磁波谱主要有三个物理参数, 即超精细偶合常数 A_N , 中线宽度 ΔH_0 和旋转相关时间 τ_c . 一般氮氧自由基的 ESR 谱为三重峰, A_N 可直接从 ESR 波谱得到, 它反映了自旋

探针分子所处的微环境的极性, 极性越大, A_N 的值越大. τ_c 是指氮氧自由基绕其轴旋转一周所需的时间, 它反映了探针分子所处的微环境的粘度, 粘度越大, 则旋转越慢. 通过 ESR 波谱的分析得到 A_N 和 τ_c 这两个物理参数进而研究表面活性剂-聚合物相互作用微环境的微极性和微粘度性质, 对表面活性剂-聚合物相互作用的结构和微观形态有进一步的认识.

根据 ESR 波谱三重峰的线型和线宽, 可近似用如下方程计算旋转相关时间 τ_c ^[3]

$$\tau_c = 6.6 \times 10^{-10} W_0 [(h_0/h_{-1})^{1/2} + (h_0/h_{+1})^{1/2} - 2] \quad (1)$$

其中 W_0 为 ESR 中场线峰到峰之间的线宽 (高斯), h_0 , h_{-1} 和 h_{+1} 为低、中和高场线峰到峰的高度. 常数 6.6×10^{-10} 是根据双特丁基氮氧自由基 (DTBN) 计算的, 但也可近似用于其它的氮氧自由基^[3].

τ_c 与体系微环境的粘度有如下关系^[3]

$$\tau_c = 4 \pi \eta a^3 / 3 k T \quad (2)$$

其中 a 是 ESR 探针的水动力学半径, η 是微环境的粘度, k 和 T 分别为波尔兹曼常数和温度. 体系微环境的粘度与旋转相关时间成正比, 通过从 ESR 谱图计算的旋转相关时间, 可以得到体系的微环境的粘度.

3 结果与讨论

室温下分别测定了 SDS-0.5% PEO 水溶液体系溶液的 ESR 谱和紫外吸收光谱. 表 1 列出了所研究体系在室温下的最大紫外吸收峰 λ_{\max} 、超精细偶合常数 A_N 和旋转相关时间 τ_c . A_N 可以提供自旋探针分子所处微环境微极性的信息. 微环境的极性越大, A_N 值越大, A_N 值因氮氧自由基电子密度的增大而变大. 图 1 为室温下所研究溶液体系探针溶液的 A_N 与 SDS 浓度的关系曲线. 从曲线可以看出, 在 SDS 浓度小于表面活性剂与聚合物开始发生聚集时的浓度, 即 SDS-PEO 体系的临界聚集浓度 (CAC) 时, 其 A_N 值均为 16.159 G, 曲线出现第一个平台, 此体系的 CAC 值约为 $4 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$; 当 SDS 浓度大于 CAC 而小于 SDS 的临界胶束浓度 (CMC) 时, A_N 值均为 16.016 G, 曲线出现第二个平台; 当 SDS 浓度大于 CMC 而小于 SDS-PEO 体系的聚合物饱和浓度 (PSP) 时, A_N 值均为 15.730 G, 曲线出

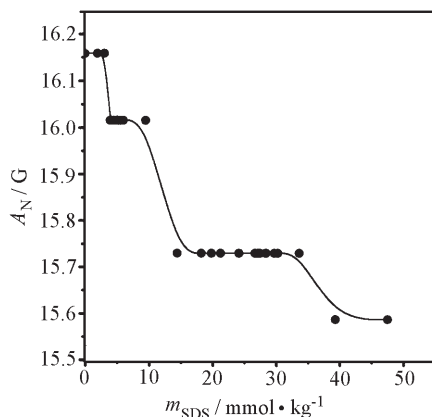


图 1 室温下 SDS-0.5%PEO- 探针水溶液的超精细耦合常数与 SDS 浓度关系曲线

Fig. 1 The hyperfine coupling constant A_N vs SDS concentration in SDS-0.5% PEO-probe aqueous solutions at room temperature

现第三个平台；之后随表面活性剂 SDS 浓度的增加， A_N 值逐渐减小，超精细耦合常数的差值为 0.572 G。说明探针分子所处的微环境的微极性随 SDS 浓度增大而在减小，这反映了探针分子在胶束或聚合物吸附聚集胶束的结合点处微极性的减小。

图 2 是室温下自旋探针分子在 SDS-0.5% PEO 水溶液体系中的旋转相关时间 τ_c 与 SDS 浓度的关系曲线。对于 Tempone-DNPH 探针，当 SDS 浓度小于 SDS-PEO 体系的 CAC 时， τ_c 与 SDS 浓度基本无关，并且数值较小，探针分子旋转的速度较快，即探针分子所处的微环境粘度较低。当 SDS 浓度达到

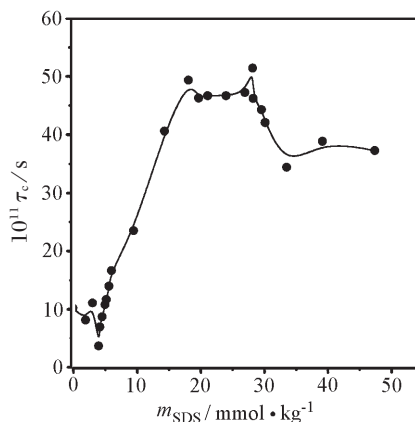


图 2 室温下 SDS-0.5%PEO- 探针水溶液的旋转相关时间与 SDS 浓度关系曲线

Fig. 2 The variation of rotational correlation time vs SDS concentration in SDS-0.5% PEO-probe aqueous solutions at room temperature

CAC 时，旋转相关时间开始显著增加，探针分子在胶束或聚合物吸附聚集体中的运动受到限制而变慢；达到一定浓度时，旋转相关时间不再增大，并有所下降，这个浓度对应于 SDS-PEO 体系的聚合物饱和浓度 PSP，此体系的 PSP 值约为 $28 \text{ mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

文献 [6] 报导 Tempone-DNPH 探针靠近于胶束界面存在，而且探针分子的氮氧自由基基团短距离渗透到胶束的碳氢核，2,4-二硝基苯基基团定向于胶束的表面，很可能靠近硫酸根基团。旋转相关时间数量级代表了胶束-水界面和胶束-聚合物界面的微粘性以同样的数量级增加。这个结论取决于聚

表 1 SDS-0.5%PEO 探针水溶液的超精细耦合常数 A_N 、旋转相关时间 τ_c 及紫外最大吸收峰 λ_{\max}
Table 1 The hyperfine coupling constant A_N , the rotational correlation time τ_c and maximum absorption band λ_{\max} of SDS-0.5% PEO-probe aqueous solutions

$m_{\text{SDS}}/\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	A_N/G	$10^{11} \tau_c/\text{s}$	λ_{\max}/nm	$m_{\text{SDS}}/\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	A_N/G	$10^{11} \tau_c/\text{s}$	λ_{\max}/nm
0.000	16.159	10.20	366.60	19.88	15.730	46.23	365.50
1.960	16.159	8.144	374.80	21.31	15.730	46.66	359.80
3.050	16.159	11.06	369.60	24.20	15.730	46.66	362.60
3.990	16.016	3.670	368.10	26.72	15.730	43.53	363.50
4.190	16.016	6.920	367.10	27.14	15.730	47.17	364.60
4.560	16.016	8.670	364.50	28.39	15.730	51.41	364.20
5.017	16.016	10.78	366.70	28.46	15.730	46.17	364.10
5.240	16.016	11.68	364.80	29.75	15.730	44.24	364.40
5.670	16.016	13.96	364.70	30.31	15.730	42.02	363.80
6.056	16.016	16.66	365.50	33.68	15.730	38.22	364.00
9.535	16.016	23.53	365.20	39.32	15.587	38.83	364.30
14.47	15.730	40.57	365.40	47.55	15.587	37.25	364.30
18.28	15.730	49.32	364.40				

合物与表面活性剂之间的相互作用. 对于 PEO, 它的尾部基团为 OH, 在胶束表面与胶束发生相互作用, 同时, OH 通过氢键与水分子发生相互作用. PEO 分子链更伸展. 当 SDS 浓度足够大, 因为有自由胶束生成, τ_c 开始下降. 聚合物-表面活性剂聚集的“necklace model”描述聚合物-表面活性剂是聚集的球状胶束表面被聚合物部分覆盖并与聚合物串相连. 聚合物与表面活性剂之间的相互作用使旋转相关时间在聚集胶束中比在未扰动胶束中大. 聚合物上胶束聚集的紧密程度由聚合物与表面活性剂相互作用的强度决定. 聚合物疏水链导致探针运动变慢, “结合处”微粘性增大. SDS 浓度增大, 溶液中开始有表面活性剂自由胶束存在, τ_c 逐渐减小, 体系微环境的微粘性下降.

ESR 结论支持了宏观粘度^[9]测定得到的 SDS-PEO 体系聚集形态, SDS 胶束被聚合物链紧密缠绕, 聚合物的碳氢链被 SDS 胶束所吸附, 胶束表面带有相同的电荷, 聚合物链伸展开来.

ESR 和紫外光谱研究可以给出关于自旋探针在胶束内部的位置及探针分子在胶束溶液中分子动力学. 自旋探针在胶束内部运动得非常快, 但探针在胶束中的运动比在水或十二烷中受到限制. 文献 [6] 报导的探针分子 298.2 K 下在水溶液和十二烷中的 A_N 和 τ_c 分别为 16.16 G 和 14.31 G, 及 0.09 ns 和 0.07 ns. 如果十二烷和水的探针溶液的最大紫外吸收峰作为碳氢相(疏水环境)和水相(亲水环境)的值, ESR 的 A_N 表明氮氧自由基基团的环境是由约 55% 水和约 45% 碳氢组成, 自旋探针分子靠近胶束的表面存在. 2, 4-二硝基苯肼基团位于胶束的表面, 可能靠近硫酸根基团, 氮氧自由基基团短距离渗透到胶束的碳氢核. 本文得到的超精细偶合常数为 16.159G, 与文献值 16.16 G 一致, 也可以得到所用探针分子的氮氧自由基基团的环境是由约 55% 水和约 45% 碳氢组成的结论; 并且探针分子在胶束中的 A_N 远大于探针分子在似碳氢环境(正十二烷)中的值, 表明探针分子可能靠近 SDS 胶束的表面存在.

溶液中自旋探针的 ESR 测定是决定自旋探针的位置. 探针分子在十二烷和水溶液中的最大吸收峰分别为 343 和 372 纳米, 是溶剂的敏感区. SDS 与 PEO 发生相互作用使 SDS-PEO- 探针水溶

液的紫外最大吸收峰发生变化. 图 3 是所研究体系的最大紫外吸收峰与 SDS 浓度的关系曲线. 从曲线可以看出, 当 SDS 浓度小于其 CAC 时, 最大紫外吸收峰发生蓝移, 并在 CAC 处, 曲线出现一极小值, 可能的原因是探针分子的发色基团与 SDS 的极性基头发生相互作用导致吸收强度降低而产生蓝移. 在 SDS 浓度大于 PSP 时, 最大吸收峰产生红移, 可能的原因是自由胶束的生成增大了发色基团与 SDS

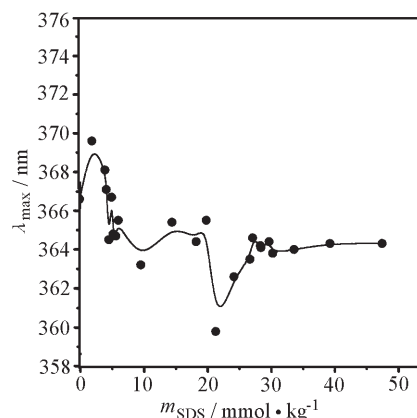


图 3 室温下 SDS-0.5%PEO- 探针水溶液的最大紫外吸收峰与 SDS 浓度关系曲线

Fig. 3 The maximum absorption band vs SDS concentration in SDS-0.5% PEO-probe aqueous solutions at room temperature

的相互作用强度, 使吸收强度增大而产生红移.

自旋探针分子可分为 X 和 Y 两部分. X 是 2, 4-二硝基苯肼基团, 是发色基团, 用于紫外最大吸收峰的检测. Y 是氮氧自由基基团. 如果十二烷和水的探针溶液的最大紫外吸收峰作为碳氢相(疏水环境)和水相(亲水环境)的值, 那么文献 [6] 报导的紫外吸收光谱的结果表明 X 位于包含几乎 90% 水和 10% 碳氢环境的胶束中, X 定向于表面活性剂胶束的表面. 文献 [6] 给出的 298.2 K 水和十二烷的紫外最大吸收峰分别为 370.5 和 344 nm. 本实验得到探针水溶液的最大吸收峰为 370.60 nm, 与文献值一致, 因而根据文献的表征方法, 本文可以得到 X 位于包含几乎 90% 水和 10% 碳氢环境的胶束中, X 定向于 SDS 胶束的表面的结论. SDS 极性头与 X 的相互作用比 SDS 极性头与 Y 相互作用强度大.

4 结 论

合成了更疏水性自旋探针, 采用 ESR 和紫外光谱法从微观形态和结构方面研究了 SDS-PEO 分子间相互作用, 得到如下结论:

(1) ESR 谱获得的 A_N 反映了 SDS-PEO 聚集体的微环境的微极性, 随 SDS 浓度增大, 微极性减小, A_N 的差值为 0.572 G. 自旋探针分子在胶束中的 A_N 大于探针分子在正十二烷(似碳氢环境)中的值, 表明自旋探针分子可能靠近胶束的表面存在. 氮氧自由基团短距离渗透到 SDS 胶束的碳氢核.

(2) ESR 获得的旋转相关时间反映了微环境的微粘性. SDS-PEO 聚集体具有更加紧密的堆积结构使其结合处具有较大的微粘性. SDS 与 PEO 发生相互作用导致 PEO 聚集体发生形态转变, 使得 PEO 分子链伸展开来.

(3) 紫外吸收光谱的结果表明, 2, 4-二硝基苯肼基团位于包含几乎 90% 水和 10% 碳氢环境的胶束中, 定向于 SDS 胶束的表面. SDS 极性头与 2, 4-

二硝基苯肼基团的相互作用比 SDS 极性头与氮氧自由基团相互作用强度大.

References

- 1 Shirahama K, Tohdo M, Murahashi M. *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, **86**: 282
- 2 Witte FM, Buwalda PL, Engberts JBFN. *Colloid Polym. Sci.*, **1987**, **265**: 42
- 3 Witte FM, Engberts JBFN. *J. Org. Chem.*, **1988**, **53**: 3085
- 4 di Meglio j-M, Baglioni P. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 5478
- 5 Kang YS, Kevan L. *J. Phys. Chem.*, **1994**, **98**: 7624
- 6 Oakes J. *J. Chem. Soc., Trans. II*, **1972**, **68**: 1464
- 7 Rozantsev EG, Neiman ME. *Tetrahedron*, **1964**, **20**: 131
- 8 Wang YL, Lu DH, Yan HK, *et al.* *J. Phys. Chem. B*, **1997**, **101**: 3953
- 9 Hai MT, Han BX, Yan HK. *J. Zibo University*(Nat. Sci. And Eng. Ed.), **1999**, **1**: 66 [海明潭, 韩布兴, 闫海科. 淄博学院学报(自然科学与工程版)(*Zibo Xueyuan Xuebao Ziranhexue yu Gongchengban*), **1999**, **1**: 66.]

Investigation on the Interaction of Sodium Dodecyl Sulfate with Poly(Ethylene Oxide) by Electron Spin Resonance and UV Spectrum

Hai Ming-Tan¹ Han Bu-Xing² Yan Hai-Ke²

(¹Department of Biology and Chemical Engineering, Zibo University, Zibo 255013;

²Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080)

Abstract ESR and UV spectrum of the aqueous solution of sodium dodecyl sulfate(SDS)/poly(ethylene oxide) (PEO) were measured at room temperature respectively, the concentration of PEO was 0.5% (mass fraction), and the concentration of SDS (m_{SDS}) was up to 50 mmol · kg⁻¹. 2, 4-dinitrophenylhydrazone of 2, 2, 6, 6-tetramethyl-4-piperidine-1-oxyl (Tempone-DNPH) was synthesized and used as ESR probe. The binding site of SDS-PEO interaction, the micropolarity and microviscosity information of the microenvironments have been determined by ESR. UV spectrum gives information on the environment of 2, 4-dinitrophenylhydrazone group. The hyperfine coupling constant and the rotational correlation time of the spin probe reflect the microenvironment of the polymer-micelle aggregates. The micropolarity of the solutions decreases with increasing SDS concentration, the polymer-micelle aggregate forms a more compact structure at the binding site and the binding site between PEO and SDS micelles yields a strong increase of the microviscosity at the micelle-polymer interface. Spin probe is located near the surface of the micelle. 2, 4-dinitrophenylhydrazone group may be adjacent to the sulphate groups, and the nitroxide group penetrates a small distance into the hydrocarbon core of the micelle. The critical aggregation concentration (CAC) and polymer saturation point (PSP) of SDS-0.5% PEO at room temperature are approximately 4 and 28 mmol · kg⁻¹, respectively.

Keywords: Poly(ethylene oxide), Sodium dodecyl sulfate, Interaction, ESR