

聚醚型表面活性剂水溶液中胶团的生成

彭向东 周祖康*

(北京大学化学系, 北京)

属于 ABA 型嵌段共聚物 (A 为聚氧乙烯, B 为聚氧丙烯) 的聚醚型表面活性剂分子在水中是否生成胶团, 文献报道的结果迥异^[1,2], 临界胶团浓度值随测定方法不同出入很大. 某些 AB 型或 ABA 型嵌段共聚物在选择性有机溶剂中表现出异常胶团化行为^[3], 但对于水体系迄今未见报道. 本文以多种实验手段研究了典型的聚醚型表面活性剂 Pluronic L-64 水溶液的胶体与表面性质. 结果表明, 与通常的表面活性剂不同, 随着温度或浓度的变化, L-64 溶液中生成单分子胶团或者缔合胶团. 在两者的转变间, 首次观察到了水体系中的异常胶团化现象.

实验与结果

非离子表面活性剂 Pluronic L-64 系瑞士 Fluka 公司产品, 分子量 $M_r < 2900$, 聚氧丙烯 (PPO) 段按重量计占 60%. GPC 方法的分析结果是: $M_n = 2860$, $M_w = 3090$, 即多分散度为 1.08. 在我们实验室组装的激光光散射谱仪^[4]上用光子计数法测量散射光强, 用光子相关谱法测定扩散系数, 再根据 Einstein-Stokes 公式求算质点的流体力学半径 R_h . 光散射测量所用溶液用孔径为 $0.22 \mu\text{m}$ 的 Millipore 滤膜过滤除尘. 用滴体积法测定表面张力, 用毛细管粘度计测量溶液的粘度.

在 $20 \sim 50^\circ\text{C}$ 测得的 L-64 水溶液的表面张力等温线 ($\gamma - \log C$ 图) 上皆有两个转折点存在, 相应的浓度值 C_1 与 C_2 列于表 1.

表 1 L-64 水溶液的表面张力等温线上两个转折点的浓度值

温度/ $^\circ\text{C}$	$C_1/\text{g} \cdot \text{dL}^{-1}$	$C_2/\text{g} \cdot \text{dL}^{-1}$
20*	6.8×10^{-4}	3.4
30	7.2×10^{-4}	1.3
40*	8.5×10^{-4}	1.3×10^{-1}
50*	9.8×10^{-4}	2.8×10^{-2}

* 系西德 Serva 公司生产的 Pluronic L-64.

测量结果表明: (1) 溶液浓度超过 C_1 后, 其表面活性明显下降, 即 $|\text{d}\gamma/\text{d}\log C|$ 变小; (2) 在 C_1 至 C_2 浓度区内, 用 Debye 公式处理静态光散射结果, 得出溶液中质点表观分子量为 3200, 与上述分子量值很接近; (3) 在此浓度区域内, 测得的 $[\eta]$ 值为 $11.1 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1} (25^\circ\text{C})$. 利用关系式 $[\eta] = 10\pi R_h^3 \bar{N} / 3M_r$ (\bar{N} 为 Avogadro 常数) 求算出符合球模型时质点半径为 1.8

1985 年 2 月 18 日收到.

nm. 基于这些结果, 可以确定浓度超过 C_1 后, 溶液中 L-64 分子以单分子胶团形式存在, 它与单个分子间应构成平衡. 单分子胶团的生成可看成是分子内的微观相分离. 此时, 疏水的 PPO 段卷曲构成内核, 亲水的聚氧乙烯 (PEO) 段伸展, 构成外壳起保护作用. 由 γ - $\log C$ 关系经热力学处理, 在实验温度范围 (20~55°C) 内, 其单分子胶团化的焓变为一定值, $-2.03 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与此温度相对应的熵变则为 $-6.92 \sim -6.18 \text{ cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 两者均为负值. 表明单分子胶团的形成是一个放热过程, 同时也是一个熵减小的过程.

浓度超过 C_2 后, 溶液表面张力几乎不随浓度而变化. 用静态与动态光散射测得此时质点的分子量与尺寸都相当可观. 例如, 45°C 时 $M_w = 4.3 \times 10^5$, 聚集数约为 140, 流体力学半径为 15 nm. 显然, 此时活性剂分子以缔合胶团形式存在. 由表 1 数值还可看到, 对应于生成单分子胶团的 C_1 值的温度系数为较小的正值, 而缔合胶团的生成浓度 C_2 则随着温度升高而显著地下降, 表明缔合作用为吸热过程. 缔合胶团的生成具有强烈的温度和浓度依赖性. 在适当条件下, 固定这两个参量中的一个而改变另一个, 均可引起溶液中胶团状态的转变. 文献中关于此类体系是否生成缔合胶团的分歧, 实际上是由于所用实验条件 (温度与浓度) 不同而引起的. 由 γ - $\log C$ 关系, 经热力学处理, 得到 20~55°C 下, 缔合胶团化的焓变为一定值, $31.6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与此温度相对应的熵变则在 $108 \sim 96.3 \text{ cal} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间. 表明缔合胶团化过程是一个吸热过程, 同时也是一个熵增加的过程. 其焓变及熵变均比一般表面活性剂要大, 这与下述异常胶团化现象及单分子胶团的构型转变有关.

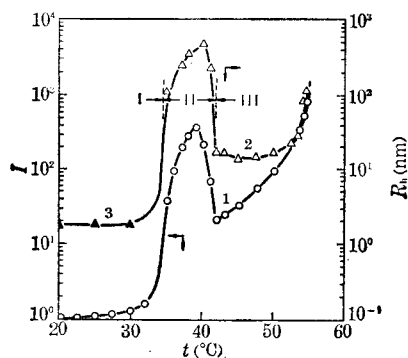


图 1 L-64 水溶液 ($C = 0.50 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$) 的散射光强相对值 I (1) 和胶团平均流体力学半径 ($2, R_h; 3, R_n$) 随温度的变化

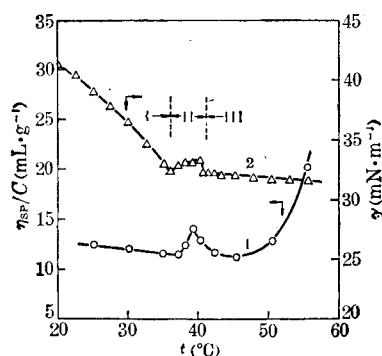


图 2 同一溶液的比浓粘度 η_{sp}/C (1) 和表面张力 γ (2) 随温度的变化

我们首次观察到水体系中的异常胶团化现象. 图 1 所示是浓度为 $0.5 \text{ g} \cdot \text{dL}^{-1}$ 的 L-64 水溶液在 90° 散射角的散射光强相对值 (相对于 20°C 时溶液的散射光强) 和胶团平均流体力学半径随温度的变化曲线. 图 2 则是同一溶液的比浓粘度与表面张力的变化曲线. 这些曲线都有三个区域, 大体上彼此相对应. 在图中的 I 区, 溶质以单分子胶团存在, 胶团尺寸小 ($R_h = 1.7 \sim 2.0 \text{ nm}$), 散射弱, 连同比浓粘度在内对温度的依赖性小, 只是溶液的表面张力下降显著, 这和升温使平衡朝表面活性高的单分子方向移动有关. 在区域 III 形成尺寸较大 ($R_h = 15 \sim 17 \text{ nm}$) 的球形缔合胶团, 其聚集数较大 ($n = 150 \sim 400$), 光散射较强, 连同比浓粘度在内随升温而增大的趋向显著, 尤其当接近浊点时转为陡然上升. 但表面张力变动很小, 这和缔合胶团几乎无表面活性有关. 异常胶团化表现为从单分子胶团转变为缔合胶团, 或者反向转变时, 存在中间区域 II. 此处溶液的散射极强, 外观混浊, 这是因质点或胶团很大所致, 此时质点半径可高达几百毫微米. 因 GPC 结果表明样品只存在一个很窄的单峰, 无其它杂质, 且样品又经

除尘, 因此可认为此处出现的强散射为该体系本身性质所致。此处溶液的比浓粘度增加幅度有限, 约 22%, 且粘度无明显的切速依赖性, 表明质点或大胶团接近于球状, 至少形状的不对称性不显著。在区域 II 内, 表面张力由下降转为轻度上升, 这可能与进一步的缔合有关。有两点值得注意: (1) 在中间区域 II 内, 上述实验测量的四项性质均有峰出现, 且峰的位置都在 39~40°C 处, 对应于最大质点的生成; (2) 随着升温或降温, 图中三个区域间的转变是可逆的。但不同的循环轮次中, 区域 II 测量结果的重现性要差些。关于异常胶团化的原因与机理正在进一步研究中。

GPC 分析承蒋怀远同志帮助完成, 谨致谢意。

本文为中国科学院科学基金资助的课题。

参 考 文 献

- [1] Dwiggins, G. W., Jr.; Bolen, R. J.; Dunning, H. N., *J. Phys. Chem.*, **1960**, *64*, 1175.
- [2] Saski, W.; Shah, S. G., *J. Pharm. Sci.*, **1965**, *54*, 71.
- [3] Sikora, A.; Tuzar, Z., *Makromol. Chem.*, **1983**, *184*, 2049.
- [4] 周祖康, 俞志健, *物理化学学报*, **1985**, *1*, 141.

The Micelle Formation of Polyether Surfactant in Aqueous Solution

Peng Xiang-Dong Zhou Zu-Kang*

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

Abstract

The micelle formation of polyether surfactant Pluronic L-64 in aqueous solution was investigated by means of static and dynamic light scattering, surface tension, and viscosimetry. Monomolecular or polymolecular micelles are formed in aqueous L-64 solution depending on the temperature and concentration conditions. An anomalous micellization behavior that large particles exist in the transition region between the two forms of micelles, was observed first time for aqueous systems.