

Triton X-100 在乙二醇中的胶体性质*

叶锡麟 李玉书 胡秀杰

(中国科学院感光化学研究所, 北京 100101)

关键词: 非离子表面活性剂, Triton X-100, 临界胶团浓度, 胶团聚集数, 荧光猝灭

表面活性剂在非水溶剂中聚集态的研究所见的报导与水体系相比要少得多^[1]. 然而近年来对非水体系的研究日益增多. 这是因为表面活性剂在非水溶剂中的应用日趋增加, 但与水体系相反, 对非水体系的性质了解甚少. 对表面活性剂非水体系的研究还有助于对其聚集体的共溶剂效应有更深的认识^[2].

TritonX-100(以下简称为TX-100)是典型的非离子表面活性剂, 在工业上有着广泛的应用. 乙二醇在多醇中与水的化学结构最相近^[3], 然而它却是水结构的破坏剂^[4], 加入少量的乙二醇会使水的冰点急剧下降. 乙二醇又是蛋白质的变性溶剂^[5]. 表面活性剂在乙二醇中的胶体行为一直是令人感兴趣的问题^[6]. 本文报导用表面张力、荧光探针研究了TX-100在纯乙二醇以及不同比例乙二醇-水中的CMC和胶团聚集数. 结果表明在水溶液中加入乙二醇会使TX-100的CMC增加而使胶团聚集数降低. 这可以用乙二醇与TX-100有较强的相互作用而导致TX-100自聚趋势减弱来解释.

1 实验部分

1.1 试剂

TX-100是Merck(W. Rohm & Haas公司)的色谱试剂. 苊(J. T. Baker Chem. Co., P. G.), 十六烷基溴化吡啶(简称CPBr. 青浦县工业新产品研究所, 化学纯, >98%, 测定熔点为 67 ± 1 °C)和四氯化碳(分析纯), 用前未经提纯. 乙二醇(分析纯)用前按Ray^[6]方法提纯.

1.2 方法

用滴体积法测定表面张力. 纯水校正值为 $72.42\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (文献值为 $72.18\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 20 °C)

荧光光谱在Hitachi MPF-4 Fluorecence Spectroscope上测定. 苊的激发波长为335nm.

1992-11-28 收到初稿, 1993-02-25 收到修改稿. 联系人: 叶锡麟. * 中国科学院“出国人员择优资助基金”课题.

2 结果和讨论

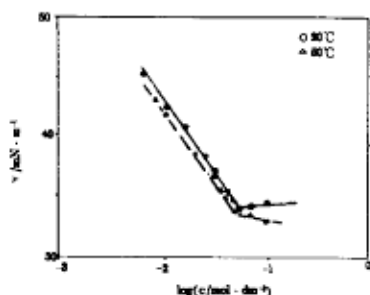


图 1 Triton X-100 在乙二醇中的表面张力
Fig.1 Surface tension of Triton X-100
in ethylene glycol at 20, 50 °C

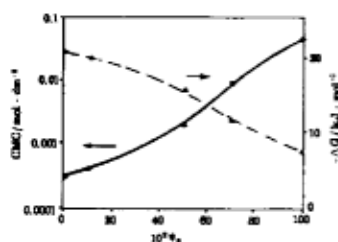


图 2 Triton X-100 在不同浓度的乙二醇水溶液中的 CMC 和 ΔG

Fig.2 The CMC and ΔG of Triton X-100 as a function of EG concentration in water-ethylene glycol mixtures at 30 °C

φ_g : the volume fraction of glycol

2.1 表面张力和 CMC

图 1 示出在 20、50 °C 时 TX-100 在乙二醇中的表面张力。由图可见，表面张力曲线有明显的拐点，且随温度变化不大，说明 TX-100 在乙二醇中有胶团存在，由此确定的 CMC 列入表 1 中。由于 CMC 随温度变化甚微，加入测量误差不可能进行严格的热力学计算和讨论，但是其热力学函数在定性上与 TX-100 在 H_2O 和乙二醇- H_2O 中的数值相比仍有一定的意义。 ΔG 、 ΔH 和 ΔS 按以下公式计算：

$$\Delta G = RT \ln CMC \quad (1)$$

$$\Delta H = -RT^2 [\partial \ln CMC / \partial T] \quad (2)$$

$$-\Delta S = (\Delta G - \Delta H) / T \quad (3)$$

求出的数据列于表 1。Ray 和 Nemethy^[7] 曾报导 TX-100 在 H_2O (35 °C) 中的 $\Delta G^\circ = -31.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta H = 3.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta S = 117 \text{ J} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。Iha 和 Ahluwalia^[8] 用量热法研究了 TX-100 在乙二醇- H_2O 体系中的 ΔG (25 °C)，其值由 $-20.28 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (0% 乙二醇) 下降到 $-15.72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (50% 乙二醇)， ΔH 、 ΔS 也呈下降趋势。TX-100 在乙二醇中的 ΔG 为 $-7.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。TX-100 自聚成胶团的驱动力是憎水作用，因而溶剂的极性对其自聚过程应有极重要的影响。乙二醇的极性要比 H_2O 小，与 TX-100 有更强的相互吸引作用，故导致 CMC 增加， ΔG 变正。 ΔH 因影响因素诸多而难以作简单的分析。Sharma^[9] 等认为热容更能反映溶质在溶液中微观结构的变化。TX-100 在 H_2O 中有较大且正的热容，表明其非极性端周围 H_2O 分子有形成规则排列结构的强烈倾向。TX-100 分子中的醚基与 H_2O 形成的氢键也会作出正的贡献，但其值很小。由以上分析，TX-100 在乙二醇中 ΔH 随温度的变化很小，表明两者虽有较强的相互吸引，但乙二醇在其非极性端形成规则排列的趋势要小于 H_2O 。 ΔS 的数值也可说明此点，对比在 H_2O 中的数值， ΔS 在乙二醇中的值要

小, 而熵变是最能反应体系微观有序结构变化的, 当然, 如上所述, 由于方法限制不可能作出定论, 需更深入的探讨.

图 2 示出了 TX-100 在乙二醇-H₂O 混合体系中的 CMC 和由此计算的 ΔG . 由图很清楚地看出 TX-100 的 CMC 随乙二醇的含量而增加. 这充分说明 TX-100 憎水效应是形成胶团的驱动力. 乙二醇的极性小于 H₂O. 在 TX-100 分子周围乙二醇分子逐步取代了 H₂O 分子, 使 CMC 随之而增加.

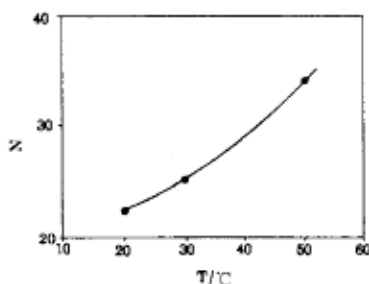


图 3 Triton X-100 在乙二醇中的胶团聚集数随温度的变化

Fig.3 Variation of aggregation number of Triton X-100 with temperature in ethylene glycol

Pyrene as a probe fixed at 1×10^{-5} mol·L⁻¹; CPBr as quencher; Excitation and emission wavelengths were at 335 nm and 383nm respectively

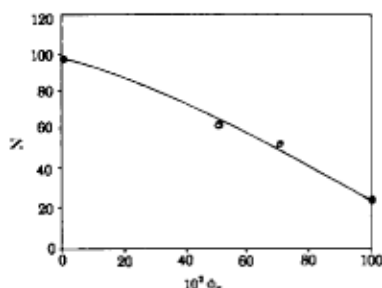


图 4 Triton X-100 在乙二醇水溶液中的胶团聚集数随乙二醇体积分数 (φ_g) 的变化

Fig.4 Variation of the aggregation number of Triton X-100 with volmer fraction (φ_g) of ethylene glycol in aqueous solution

Pyrene as probe fixed at 1.7×10^{-5} mol·L⁻¹; CCl₄ as quencher; Other conditions as given in caption of Figure 3; $t=30$ °C

2.2 TX-100 在乙二醇溶液中的吸附和分子面积

由 Gibbs 公式可从表面张力曲线计算吸附量:

$$\Gamma = -1/RT(d\gamma/d\ln c) \quad (4)$$

$\ln c$ 随 γ 的变化在接近 CMC 时呈线性. 由此可得到 TX-100 在表面上的饱和吸附量 Γ_σ . 由 Γ_σ 用下式计算 TX-100 的分子截面积 A_0 .

$$A_0 = 1/\Gamma_\sigma N_0 \quad (5)$$

N_0 为 Avogadro 常数. 计算出的结果列在表 1 中. TX-100 在乙二醇中分子截面积要比其在水中值 (55)^[10] 大. 这与预料的相符. TX-100 的分子面积应由 (EO)_n 链的截面积来决定. 出于结构的近似, 可以预料乙二醇与 EO 基团存在着较强的相互吸引, (EO)_n 链的内氢键可能会被乙二醇所破坏而变成更杂乱的弯曲构型, 加之乙二醇的分子体积比水更大, 这些都可以说明 TX-100 在乙二醇中有较大的分子面积是较为合理的.

2.3 胶团聚集数

用静态荧光猝灭测定了 TX-100 在乙二醇-H₂O 混合体系的胶团聚集数. 根据 Turro 和 Yelta^[11] 的方法, 胶团聚集数可以用下式计算:

$$-\ln(I/I_0) = [Q]/[M] \quad (6)$$

[Q] 和 [M] 分别为猝灭剂和胶团浓度. 胶团聚集数则为

$$N = [c - \text{CMC}]/[M] \quad (7)$$

式中 c 为表面活性剂的浓度. 我们用 CPBr 为猝灭剂测定了不同温度下 TX-100 在乙二醇中的胶团聚集数, 见图 3. 其变化趋势与水体系相似. 用 CPBr 作猝灭剂在 H₂O 中测得的胶团聚集数为 62.5, 远小于光散射测定的结果 (142)^[12]. Kano^[13] 用 MHA 作猝灭剂得到和我们类似的结果, 这可能归咎于 TX-100 聚氧乙烯醚链的多分散性以及 MHA 与 TX-100 形成混合胶团的可能性. 我们用 CCl₄ 作猝灭剂, 测出 TX-100 在水中的聚集数为 97, 与文献值比较接近. 在纯乙二醇中 CCl₄ 和 CPBr 作猝灭剂测得胶团聚集数相同 ($N=25, 30^\circ\text{C}$). CPBr 在乙二醇中, 与水体系不同, 有较大的 CMC. 其作为猝灭剂用量仅为毫摩尔级, 故不会改变 TX-100 胶团结构. 图 4 示出用 CCl₄ 作猝灭剂测得的 TX-100 在乙二醇-水溶液中的胶团聚集数. 由图可见, 胶团聚集数随乙二醇含量的增加而降低. 以 CPBr 为猝灭剂也有相似的变化趋势. 且与 CMC 随乙二醇含量的变化相一致. Pacynko 和 Yanwood^[14] 认为溶剂对表面活性剂自聚有显著的影响, 且溶剂极性越小, 胶团聚集数越小. 乙二醇的介电常数为 37, 介于 H₂O 与庚烷之间, 与 Yarwood 的结论完全一致.

由饱和吸附量求得 TX-100 在乙二醇上紧密排列的分子截面积为 72\AA^2 . 从简单几何模型也可以说明 TX-100 在乙二醇中的聚集数应小于其在 H₂O 中的值. 由聚集数 ($22, 20^\circ\text{C}$) 可计算出其胶团半径为 17.2\AA . Robson 和 Dennis^[15], Paradies^[16] 建议 TX-100 在水中胶体形状为长椭圆柱体: $a=50.2(52.0)\text{\AA}$, $b=31.8(27.0)\text{\AA}$. 其短轴尺寸与 TX-100 分子大小 (27\AA) 大致一致. 由此, TX-100 在乙二醇中的胶团形状可能是球形且碳氢链互相交叉.

表 1 TX-100 在乙二醇中的 CMC、分子面积和热力学函数

Table 1 CMC, molecular area and thermodynamic parameters of TX-100 in ethylene glycol

T/K	$\text{CMC}/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\Gamma_\sigma/10^{10}\text{mol}\cdot\text{cm}^{-2}$	$A/\text{\AA}^2$	$-\Delta G/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S/\text{J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$
293.12	0.05	2.3	72	7.1	2.47	32.6
303.12	0.049	2.2	76	7.5	2.51	33.0
323.12	0.046	1.9	87	8.4	2.60	33.9

3 结论

TX-100 在乙二醇中的 CMC 较大且随温度变化很小, 其胶团聚集数也较小, 例如在 20°C 时为 22. 乙二醇分子中具有两个 CH₂ 和 OH 基团, 故与 TX-100 有较强的相互作用, 这导致 TX-100 在乙二醇-水溶液中其 CMC 随乙二醇含量的增加而增加, 其胶团聚集数呈相反的变化趋势.

致谢 赵国玺教授对本文提出很多有益的建议. 作者对此表示感谢.

参 考 文 献

- 1 赵国玺, 表面活性剂物理化学, 第二版, 北京: 北京大学出版社, 1991, 194
- 2 Magid L. Solutions of Surfactants, Mittal K L(Ed), New York: Plenum, 1979, Vol 1: 427
- 3 Kresheck G C, Water, a Comprehensive Treatise, Franks F(Ed), New York: Plenum, 1975, Vol 4: 95
- 4 Huot J Y, et al. *J. Solution Chem.*, **1988**, **17**: 1601
- 5 Arakawa T, Timasheff S N, *Biochemistry*, **1982**, **21**: 6536
- 6 Ray A. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1969**, **91**: 6511
- 7 Ray A, Nemethy G. *J. Phys. Chem.*, **1971**, **75**: 809
- 8 Jha R, Ahluwalia J C. *J. Phys. Chem.*, **1991**, **95**: 7782
- 9 Sharma V K, Bhat R, et al. *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, **112**: 195
- 10 赵国玺, 表面活性剂物理化学, 第二版, 北京: 北京大学出版社, 1991, 81
- 11 Turro N J, Yekta A. *J. Amer. Chem. Sci.*, **1978**, **100**: 5951
- 12 Paradies H H, Surfactants in Solution, Mittal K L(Ed), New York: Plenum, 1989, 159
- 13 Kano K, Ueno Y, et al. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 3161
- 14 Pacynko W F, Yarwood J. *J. Chem. Soc. Faraday I*, **1989**, **85**: 1397
- 15 Robson R J, Dennis F A. *J. Phys. Chem.*, **1977**, **81**: 1075
- 16 Paradies H H. *J. Phys. Chem.*, **1980**, **84**: 599

The Aggregation of Triton X-100 in Ethylene Glycol

Ye Xilin Li Yushu Hu Xiujie

(Institute of Photographic Chemistry, Academic Sinica, Beijing 100101)

Abstract The CMC and the aggregation number of Triton X-100 in mixtures of ethylene glycol and water have been measured by surface tension and static fluorescence decay methods. The discontinuity of the surface tension curve indicates that Triton X-100 forms micelles in ethylene glycol, though its CMC ($0.05\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, $20\text{ }^{\circ}\text{C}$) is greater than that in water. From fluorescence decay the aggregation number of Triton X-100 in ethylene glycol is 25 ($30\text{ }^{\circ}\text{C}$) in comparison with 97 in water. The aggregation number is reduced by adding glycol into an aqueous solution of Triton X-100. These could be interpreted in terms of a more favourable interaction between molecules of glycol and Triton X-100 than between water and Triton X-100.

Keywords: Nonionic Surfactant, Triton X-100, Micelles, Aggregation fluorescence decay