

十二烷基硫酸钠浓溶液的胶束行为与其溶液体相行为间的相关性

陈方博 方云* 吴丽娜

(江南大学 化学与材料工程学院 无锡 214122)

摘要 研究了十二烷基硫酸钠 (SDS) 浓溶液与 / 不与无机电解质氯化钠共存时的溶液胶束行为。通过表面张力、稳态荧光猝灭、超滤以及粘度测量等探讨了该胶束行为与其粘度间的相关性。实验条件下, 不同浓度的十二烷基硫酸钠 (SDS) 浓溶液与 / 不与氯化钠共存时, 对应于不同 SDS 浓度区域和相应的不同胶束形状时, 胶束聚集数 N_m , 溶液本体的平衡单体浓度 c_m 及粘度 η 三者间有明显的相关性。 N_m , c_m 及 η 呈现出随浓度增加而增大的趋势。在无盐体系中, 当 SDS 浓度低于 15 ~ 17 倍临界胶束浓度 (c_{mc}) 时, 相应的胶束构型为球状; 约 17 倍和 46 倍 c_{mc} 后, N_m 陡升, 相应的胶束构型分别由球状而棒状而后六角棒状。 60 倍 c_{mc} 后, 胶束进入层状结构。在含有质量分数为 2% NaCl 的体系中, 观察到了更多的对应于不同胶束形状的胶束聚集数变化阶段, 前期的变化趋势与无盐状态相一致; 但当 SDS 浓度约为 370 倍 c_{mc} 后, 此时 SDS 达到了饱和溶解度并发生分相。在一种胶束形成并达到平衡的前半阶段, 粘度随 SDS 浓度的增加而增大; 而当胶束从一种形状向另一种形状的转变过程中, 粘度随 SDS 浓度的增加而下降。

关键词 十二烷基硫酸钠, 临界胶束浓度, 胶束聚集数, 平衡浓度, 粘度

中图分类号: O648.1

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)04-0401-04

表面活性剂浓溶液中胶束形状随其浓度的增加而经历从球形、棒状、六角棒状到层状的转变过程, 其胶束聚集数的变化也相应呈阶段性增加^[1,2]; 但对胶束形状或胶束聚集数与溶液本体相平衡单体浓度及粘度之间的相关性却了解不多。如已知随着溶液中胶束形状的变化, 溶液粘度也相应变化^[1]; 但是在形成同种胶束形状浓度范围内, 溶液粘度的变化尚未见报道。表面活性剂溶液中的胶束形状可以用核磁共振 (NMR)^[3]、电子自旋共振 (ESR)^[4]、激光光散射^[5]、小角度中子散射^[6]、Monte Carlo 模拟^[7] 和分子动力学模拟^[8] 等多种方法对其进行研究。表面张力浓度对数曲线是研究表面活性剂溶液表面性质和体相分子聚集性质变化最简单和最直接的方法; 但是该曲线虽然可以显示刚刚形成简单胶束 (如球状胶束) 时表面活性剂的平衡单体浓度 (即临界胶束浓度 c_{mc}), 却无法表征表面活性剂胶束形状变化时平衡单体浓度的变化规律。本文综合表面张力、稳态荧光猝灭、超滤以及粘度的测定和分析研究阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 浓溶液及其含 NaCl 体系的临界胶束浓度、不同胶束形状时相应的胶束聚集数、平衡单体浓度及粘度, 以期更深入地了解 SDS 浓溶液及其含 NaCl 体系的胶束形状变化与溶液体相性质变化之间的相关性。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

十二烷基硫酸钠 (SDS) (美国进口分装)。使用前经石油醚抽提 48 h 用无水乙醇重结晶 2 次, 至其水溶液的表面张力曲线无最低点; 苊及二苯甲酮, 99.0%, (Aldrich 美国); NaCl 与无水甲醇为分析纯试剂; 海明 1622 (>99.9%) 和溴甲酚绿 (Sigma 美国); 亚沸蒸馏水, 电导率 7.8×10^{-7} S/cm。

SHIMADZU RF-5301 PC 型荧光光度计 (日本岛津); MC-III-01 型中空纤维超滤装置 (常州能源设备总厂); 有效内面积为 0.026 m^2 , 对分子量 20 000 牛胰蛋白酶的截留率为 95%; NDJ55 型数字式粘度计

2007-04-29 收稿, 2007-09-10 修回

国家自然科学基金 (20371021) 资助项目

通讯联系人: 方云, 教授, 博士生导师; E-mail: yunfan@126.com; 研究方向: 胶体与界面科学

(深圳市恒科达检测仪器有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 表面张力法测定 SDS 临界胶束浓度 c_{mc} 配制一系列不同浓度的 SDS(或 SDS-NaCl)水溶液, $(40 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ 下, 采用滴体积法由稀到浓逐一测定溶液的表面张力 γ , 作 γ - \lg 曲线, 由曲线的拐点附近切线交点求取 c_{mc} 。

1.2.2 稳态荧光猝灭法测定胶束聚集数 N_m 以荧光分子探针芘 (Py) 的饱和水溶液为基础液配制 SDS (或 SDS-NaCl) 溶液。从洁净干燥的 100 mL 具塞三角瓶中定量移取 0.5 mol/L 的二苯甲酮 无水甲醇溶液, 用 N_2 气吹干甲醇; 再移入一定量的上述 SDS(或 SDS-NaCl) 溶液, 使猝灭剂浓度 (ξ) 为 $0.1 \sim 1.0 \text{ mmol/L}$ 。将上述样品在超声波浴槽中分散 5 min, 置于 $(40 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 水浴中恒温 24 h ($40 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下激发光波长为 335 nm 在 374 nm 波长处读取 I_{374} 。作 $\ln I_{374} \sim 1/(c - c_{mc})$ 图, 由直线斜率求得 SDS 的胶束聚集数 N_m , 即:

$$\ln I_{374} = -N_m \xi / (c - c_{mc}) + \ln I_{374}^0$$

式中, I_{374}^0 为猝灭剂浓度为 0 时的 I_{374} , ξ 为猝灭剂浓度 (mmol/L), c 为待测体系中 SDS 的总浓度 (mmol/L)。

1.2.3 超滤法测定 SDS 平衡单体浓度 c_{F} 将 500 mL 一定浓度的 SDS(或 SDS-NaCl) 水溶液进行内压膜式超滤, 系统内压力逐渐上升至 0.1 MPa 后维持恒定, $(40 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下循环 0.5 h 分别收集原液和超滤液。以溴甲酚绿为指示剂, 海明为滴定液, 用两相滴定法分别测定原液和超滤液中的 SDS 浓度。

1.2.4 溶液粘度 η 的测定 将不同浓度的 SDS(或 SDS-NaCl) 水溶液置于直径 $\geq 70 \text{ mm}$ 的烧杯或直筒形容器中, $(40 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下, 用数字式粘度计测定溶液粘度 η 。

2 结果与讨论

2.1 SDS/SDS-NaCl 溶液的 c_{mc}

图 1 为由 SDS/SDS-NaCl 水溶液的表面张力 γ - \lg 曲线图。由图中求得相应体系中 SDS 的 c_{mc} 值分别为 5.52 和 0.85 mmol/L 。加入 NaCl 后, SDS 的反离子结合度增大, 压缩胶束的双电层, 减少了 SDS 离子头之间的相互排斥, 使得更多的表面活性离子进入胶束中从而更有利于胶束的形成, 故 c_{mc} 变小。在一定 SDS 浓度范围内, 通过加入无机电解质, 可以观察到更全面的胶束变化及溶液体相性质的变化过程。

2.2 SDS/SDS-NaCl 溶液的胶束聚集数与溶液体相性质

由稳态荧光猝灭法、超滤法以及粘度测定计算出 SDS 浓溶液中不同胶束形状对应的胶束聚集数 N_m 、平衡单体浓度 (即超滤液中的单体浓度 c_{F}) 及溶液的粘度 η 三者随 SDS 浓溶液总浓度 c_{D} 的变化规律如图 2 所示。图中可见, 无盐体系中当 SDS 浓度低于 $15 \sim 17$ 倍 c_{mc} 时, 相应的胶束构型为球状; 约 17 倍和 46 倍 c_{mc} 后, N_m 陡升并分别伴生 1 个新的平台, 此时相应的胶束构型分别由球状而棒状而后六角棒状。60 倍 c_{mc} 后, 胶束进入层状结构, 但是此时 SDS 溶液的透光度下降, 不宜继续用荧光光度计测定。在含有质量分数为 2% NaCl 的体系中, 观察到了更多的对应于不同胶束形状的胶束聚集数变化阶段, 前期的变化趋势与无盐状态相一致; 但当 SDS 浓度约为 370 倍 c_{mc} 后, 此时 SDS 达到了饱和溶解度并发生分相, 因此计算所得的胶束聚集数明显下降。

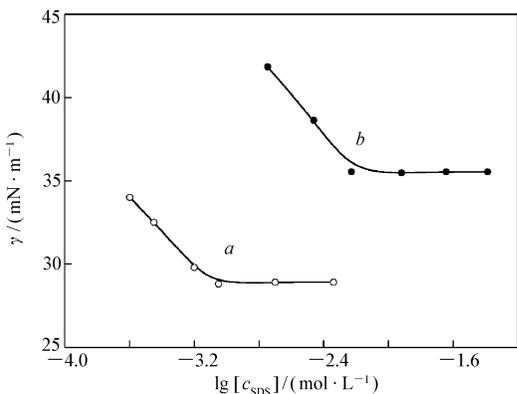


图 1 SDS/SDS-NaCl 水溶液的表面张力和 SDS 总浓度的关系 ($(40 \pm 0.5)^\circ\text{C}$)

Fig 1 Concentration dependence of the surface tension of SDS/SDS-NaCl aqueous solution at $(40 \pm 0.5)^\circ\text{C}$
 $\omega(\text{NaCl})/\%$: a 2 b 0

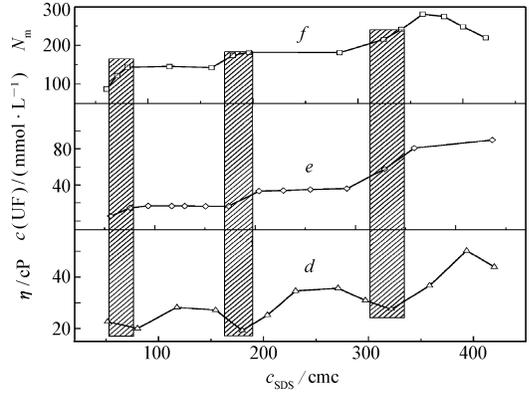
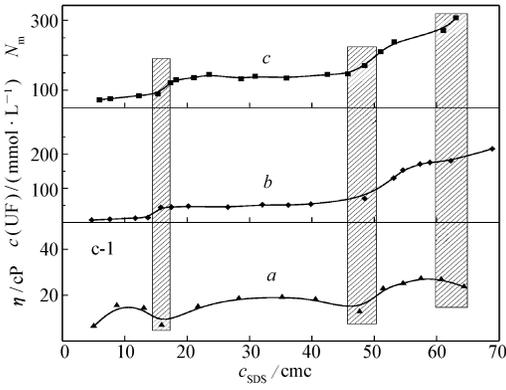


图 2 SDS/SDS-NaCl 水溶液的胶束聚集数、SDS 单体浓度、粘度和 SDS 总浓度的关系 ((40±0.1) °C)

Fig. 2 Dependence of the micelle aggregation number, the concentration of SDS monomer and the viscosity of SDS/SDS-NaCl aqueous solution on total SDS concentration at (40±0.1) °C
ω(NaCl)/%: a, b, c, 0; d, e, f, 2

一般认为,在表面活性剂水溶液浓度超过 cmc 后,溶液中表面活性剂单体的浓度几乎不再随溶液浓度上升而上升;也有文献^[9]认为,单体浓度随总浓度的变化而变化,单体与胶束之间存在平衡。图 2 中无盐体系 SDS 溶液单体含量 c_{UF} 在低于 15~17 倍 cmc 时几乎不变,但是在约为 17 倍和 45 倍 cmc 后,单体平衡浓度随总浓度的变化而变化,与无盐体系的 N_m 变化规律一致,暗示单体平衡浓度骤升的阶段正是胶束构型发生转变的过程。有 NaCl 存在时,可观察到更多种胶束形状的存在和变迁,也可以得出类似的结果。

图 2 η~c_{SDS} 曲线反映了 SDS 在各种浓度下粘度 η 也呈现出阶段性变化。图中可见,随着浓度增加,胶束中 SDS 分子之间的排列趋于紧密,导致溶液粘度 η 增大。有趣的是,在一种胶束形成并达到平衡的前半阶段,粘度 η 随 SDS 浓度增加而增大,这是因为体系倾向更有序;而当胶束从一种形状向另一种形状转变的过渡阶段,粘度 η 随 SDS 浓度增加而下降,这是因为在过渡阶段体系的无序性增大。这一结果尚未见文献报道。

2.3 胶束变化与溶液体相性质变化间的联系

图 3 分别为 SDS/SDS-NaCl 溶液中 N_m、c_{UF} 及 η 对 SDS 浓度变化一阶导数的变化曲线图。图中可更清晰地看到,胶束从一种形状向另一种形状转变的过渡阶段的胶束行为与溶液体相行为的相关性图。图中 N'_m~c_{SDS} 及 c'_{UF}~c_{SDS} 曲线很相似,表明 N_m 与 c_{UF} 随浓度的变化趋势基本一致。在图中曲线中每个极值附近的区域代表一个胶束变化的过渡阶段,其间 N_m 和 c_{UF} 发生突跃。一阶导数值基本为 0 的区域对应了各胶束形状的稳定阶段。η' < 0 时的低谷区对应的 SDS 浓度与 N'_m 和 c'_{UF} 的极大值区域基本吻合,即 N_m 和 c_{UF} 发生突跃的过渡阶段,η 会下降,这是由胶束形状转变的过渡阶段体系的无序性增大所导致。

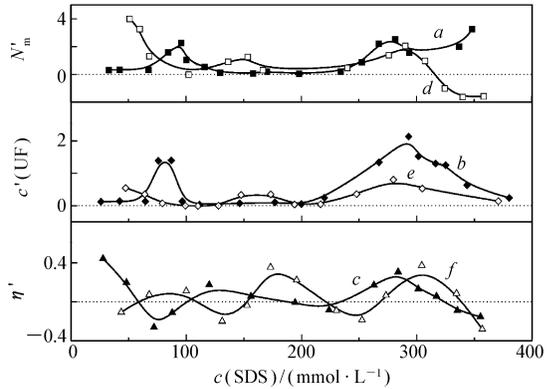


图 3 (40±0.1) °C 时 SDS/SDS-NaCl 水溶液的胶束行为与溶液体相行为的相关性

Fig. 3 Correlations of micellization with bulk phase behavior of SDS/SDS-NaCl solution at (40±0.1) °C
N'_m, c'_{UF} and η' refers to the first derivatives of N_m, c_{UF} and η, respectively
ω(NaCl)/%: a, b, c, 0; d, e, f, 2

参 考 文 献

- 1 Maiti P K, Lansac Y, Glaser M A, Clark N A, Rouault Y. Langmuir J, 2002 18(5): 1908
- 2 YUAN Shi-Ling(苑世领), CAI Zheng-Ting(蔡政亭), XU Gui-Yin(徐桂英). Acta Chim Sin(化学学报) [J], 2002

60(2): 241

- 3 Ouriques G R, Sander R B, Dimitrijević V. *Langmuir J.*, 2000 **16**(21): 7900
- 4 Wu Y T, Wang J B. *Chinese J Chem J.*, 2002 **20**(6): 550
- 5 Sato T. *Langmuir J.*, 2004 **20**(4): 1095
- 6 Hassan P A, Fritz G, Eric W K. *J Coll Interface Sci J.*, 2003 **257**: 154
- 7 Zehl T, Wahab M, Miegel H, J Schiller P. *Langmuir J.*, 2006 **22**(6): 2523
- 8 Chrystal D B, Maxwell B, Lalith P. *J Phys Chem B J.*, 2002 **106**(15): 3788
- 9 Zana R. *Adv Colloid Interface Sci J.*, 2002 **97**: 205

Correlation between Micellization and Bulk Phase Behavior of Concentrated Sodium Dodecyl Sulfate Solution

CHEN Fang-Bo, FANG Yun*, WU Li-Na

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122)

Abstract The micellization behavior of sodium dodecyl sulfate (SDS) in the presence/absence of NaCl was investigated. The correlations between the micelle aggregation number (N_m), the viscosity (η), and equilibrium concentration of SDS monomer (c_F) in the solution were studied by means of surface tension determination, steady-state fluorescence quenching, ultrafiltration, and viscosity analysis. It was found that N_m , η and c_F increased with the increase of the SDS concentration, and η increased first during the micelle formation and earlier equilibrium phases, but subsequently decreased in the transition phases when micelle shape was changing. The micelle were sphere, rod, hexagonal phase and lamellar when the SDS concentration was 15 ~ 17 times lower than that of cmc , 17 times lower than that of cmc , 46 times lower than that of cmc and 60 times higher than that of cmc , respectively, in the absence of NaCl. More micelle transitions were observed in the presence of 2% NaCl, and the transition trend was the same as that in the absence of NaCl when the SDS concentration was 370 times lower than that of cmc , after which the phase separation occurred because SDS was saturated.

Keywords sodium dodecyl sulfate, critical micelle concentration, micelle aggregation number, equilibrium concentration, viscosity