

文章编号 :1009-038X(2001)04-0424-03

温度、NaCl 及乙醇对 Tw80 水溶液的 临界胶束浓度的影响

麻建国, 陈玉霞, 许时婴
(江南大学 食品学院, 江苏 无锡 214036)

摘 要: 临界胶束浓度(Critical Micelle Concentration, 简称 CMC)是表面活性剂在水溶液中胶束形成的标志之一。作者采用表面张力法中的环法确定了 Tw80 溶液的 CMC 值, 并探讨了温度、加盐量及乙醇的加入量等因素对 CMC 值的影响。

关键词: Tw80; 临界胶束浓度; 温度

中图分类号: TQ423.9

文献标识码: A

The Influence of Temperature, NaCl and Ethanol on the Critical Micelle Concentration of Tween80 in the Aqueous Solution

MA Jian-guo, CHEN Yu-xia, XU Shi-ying
(School of Food Science and Technology, Southern Yangtze University, Wuxi 214036, China)

Abstract: Critical micelle concentration (CMC) was one of the mark of the formation of micelles in the surfactant's aqueous solutions. In this paper, Du Nony method was selected to measure the CMC of Tween80 in aqueous solutions, and the effects of temperature, the addition of salt and ethanol on the CMC were also studied.

Key words: Tween80; CMC; temperature

早在 20 世纪 20 年代, Mcbain 就对脂肪酸钠、烷基磺酸钠进行了研究, 提出了胶束的存在^[1]。胶束的形成是发生胶束增溶作用的前提条件。胶束(micelle)是表面化学中的一个重要概念, 属于表面活性剂分子的浓溶液范畴。当表面活性剂分子在溶液中达到一定浓度时, 即临界胶束浓度(Critical Micelle Concentration, 简称 CMC)时, 溶液中吸附的活性剂分子或离子以单分子层形式将表面布满, 多余的分子或离子一部分仍分散于体相外, 随着浓度的增加, 不少这种分子或离子为降低其在环境中的表

面能, 藉分子间引力相互聚集, 开始只是几个分子相聚集, 然后逐渐增大, 成为大的聚集体, 其亲水基朝向水相, 疏水基则朝向内部, 这种分子或离子的缔合体即为胶束, 形成胶束的过程即胶束化(micellization)。一般认为, 胶束的形成是熵增加的过程, 即属于自发过程, 形成胶束的体系具有热力学稳定性^[2]。在溶液的浓度达到临界胶束浓度时, 其物理化学性质如渗透压、当量导电率、界面张力、密度、比粘度、去污力等发生急剧的变化。临界胶束浓度值是胶束形成的标志, 故要研究胶束, 首先要确定

收稿日期 2001-02-27; 修订日期 2001-04-20.

作者简介: 麻建国(1956-)男, 贵州松桃人, 工学博士, 副教授。

万方数据

的即是临界胶束浓度值. Mukerjee^[2]曾总结出 71 种测定 CMC 的方法,如折光指数法、染料增溶法、电导法、表面张力法、光散射法等. 每种方法各有优缺点,测定的数据略有差异,通常采用表面张力法、电导法或染料增溶法进行测定,作者即利用表面张力法中的环法进行测定. 该法简单易行,且准确度和灵敏度不受临界胶束浓度大小的影响. 据文献[2]报道,表面张力法用于测定非离子表面活性剂的 CMC 值相当成功. CMC 值的影响因素很多,温度、无机盐、醇类、压力变化、pH 值等都可改变 CMC 值的大小. 作者主要探讨了温度、加盐量及乙醇的加入对 Tw80 水溶液的 CMC 值的影响.

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

Tw80:化学纯,上海医药工业(集团)公司生产;无水乙醇:分析纯,上海振兴化工一厂生产;NaCl:分析纯,上海彭镇营房化工厂生产;界面张力仪:JzhY1-180,河北省承德市材料试验机厂制造. 铂环尺寸为:内径平均 1.8672 cm,外径平均 1.9872 cm.

1.2 实验方法

1.2.1 测定方法 表面张力法是测定临界胶束浓度的常用方法. 表面活性剂稀溶液随着浓度的增高,表面张力急剧降低,当达到临界胶束浓度后,再增加浓度,表面张力不再改变或改变很小. 利用这一特殊性质可确定该活性剂的 CMC 值. 将表面张力与浓度对数作图,曲线上转折点的相应浓度即为 CMC 值.

测定表面张力的方法又可分为多种,如毛细管法、滴体积法、吊片法、环法、最大气泡压力法、躺滴法、悬滴法、旋滴法等,其中环法(DU Nony Method)是工业上常用方法之一,亦为国际标准所采用. 该法采用的环是由铂金属丝制成的水平圆环. 环法所用铂环必须清洗至能完全被润湿,且拉起时环上不能留有液体. 为防止器壁效应,本法测定时所需液体量较多. 测定时,温度波动应尽可能小,并防止气流波动,且要求实验室及使用装置十分干净整洁. 此外,表面张力应在溶液达到平衡的状态下测定.

1.2.2 CMC 值的测定 根据文献[2,3]中 Tw80 的 CMC 值,配置一定浓度梯度的 Tween 溶液,放置过夜后(以确保平衡),于次日用 50 mL 的小烧杯取大约 30 mL 的溶液,用界面张力仪,从稀至浓依次测定相应溶液的界面张力,同时记下测定的温度,每个浓度重复两次(相对误差小于 0.02 Pa),取其

平均值.

1.2.3 温度变化对 CMC 值的影响 用 1.2.2 中的方法测定不同温度下的 CMC 值,探讨温度变化对 CMC 值的影响.

1.2.4 加盐量对 CMC 值的影响 实验中选用无机盐 NaCl^[6],并测定了不同加盐量下的 CMC 值,以观察加盐量对 CMC 值的影响.

1.2.5 加醇量对 CMC 值的影响 选用了与分析化学关系较大而又简单易得的无水乙醇,测定了不同乙醇含量下的 CMC 值.

2 结果与讨论

2.1 CMC 值的确定

将用环法测定的 Tween 溶液不同浓度下的表面张力(Pa)对质量浓度 C (g/dL)的对数 $\lg C$ 作图,其转折点的相应浓度即为 CMC 值,结果见图 1. 从图 1 可以看出,23 °C 时 Tw80 的 CMC 值为 0.0015 g/dL.

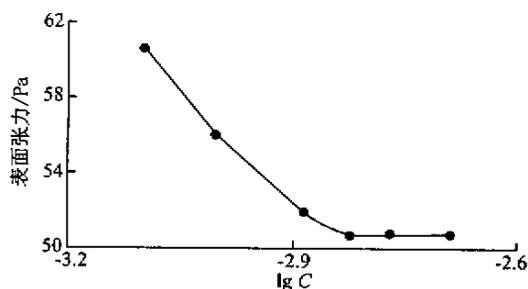


图 1 23 °C 时 Tw80 水溶液的表面张力与 $\lg C$ 的关系曲线

Fig. 1 The γ - $\lg C$ curve of Tw80 in aqueous solution (23 °C)

2.2 温度变化对 CMC 值的影响

温度变化对 CMC 值的影响见图 2.

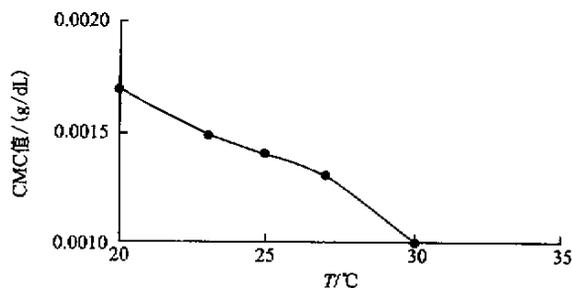


图 2 Tw80 水溶液的 CMC 值与温度的关系曲线

Fig. 2 The CMC-T curve of Tw80 in aqueous solution

从图 2 可看出,随着温度的升高, Tw80 的 CMC 值呈下降趋势,这是因为活性剂溶于水是水合过程,该过程是放热的^[4],因此升高温度使其脱水,

从而加强了活性剂分子疏水链的缔合力,易于形成分子聚集体,即胶束的形成过程是去水化作用,温度升高可破坏醚键中的氧原子与水分子中的氢原子之间的氢键作用,也就是令亲水基的水化作用减小,促进胶束形成;另一方面,温度升高可使疏水基周围的结构水破坏,妨碍胶束的形成。这两个相反效应的相对大小决定了升温使 CMC 值减小还是增加^[5]。对 Tw80 来说,在所研究的温度范围内,随着温度的升高,其 CMC 值均呈下降趋势,这就表明是前一种效应占优势。据文献[5]报道,在 50℃ 左右时,非离子活性剂的临界胶束浓度值最低。

2.3 加盐量对 CMC 值的影响

加盐量对 CMC 值的影响见图 3。

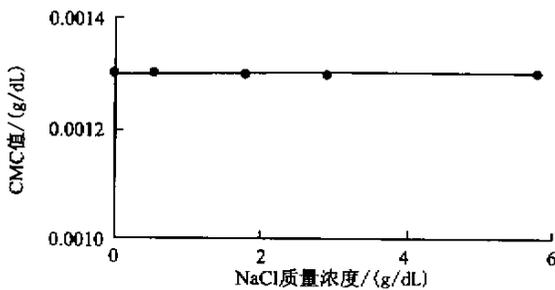


图 3 加盐量对 Tw80 水溶液的 CMC 的影响 (27℃)

Fig.3 The CMC-NaCl curve of Tw80 in aqueous solution (27℃)

从图 3 可见,无机盐 NaCl 的加入对二者的 CMC 值影响甚微,在所测精度范围内,其 CMC 值几乎没有变化。这主要是因为加入盐对 CMC 值的影响是多方面的,其中最重要的是反离子的电荷数和浓度,但这是对能在水中解离的离子型活性剂来说的。对于非离子活性剂,电解质对其 CMC 值的影响,主要是通过对疏水基的“盐析”或“盐溶”作用,而不是由于静电力,也不是通过对亲水基的作用。对疏水基来说,如加盐使其溶解度增大——盐溶效应,则可使 CMC 值增加;反之,盐析效应则使 CMC 值减小。另外加盐也可能产生间接的影响,因为加入盐的体积(包括水合水)将改变活性剂的有效浓度,从而使 CMC 值略有变化^[5],但不管何种影

响,电解质对非离子活性剂的 CMC 值的影响相对于离子型活性剂要小得多。

2.4 加醇量对 CMC 值的影响

加醇量对 CMC 值的影响见图 4。从图 4 可看出,短链极性醇(乙醇)的加入,总体趋势上是增大活性剂的 CMC 值,其原因可能在于随着乙醇体积分数的增大,溶剂水的性质发生了变化,从而使活性剂的溶解度增大,造成 CMC 值的增高。这些水溶性很强的有机物使活性剂的 CMC 值增大的另外一个原因可能在于它们与水分子发生了强烈的作用,特别是形成氢键,破坏了水的结构,因而削弱了疏水效应及胶束的形成能力。总之,乙醇的加入不利于胶束的形成。在纯乙醇溶液中,胶束根本不会形成^[5]。

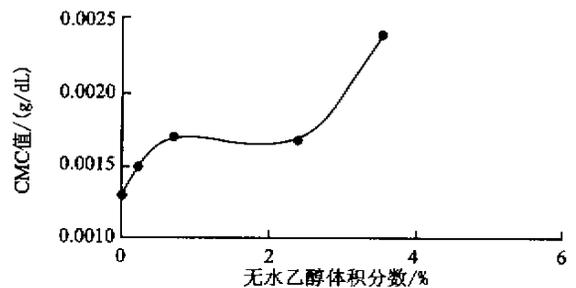


图 4 Tw80 水溶液的 CMC 值与乙醇加入量的关系曲线 (23℃)

Fig.4 The CMC-ethanol curve of Tw80 in aqueous solution

3 结论

- 1) 通过环法测定了 Tw80 水溶液的 CMC 值。
- 2) 研究了温度对 CMC 值的影响。在所讨论的温度范围内(10~30℃)随着温度的升高,CMC 值呈下降趋势。
- 3) 探讨 NaCl 的加入对 CMC 值的影响。结果表明,其对 CMC 值的影响非常微弱。
- 4) 讨论了乙醇的加入对 CMC 值的影响。从总体趋势上看,乙醇的加入不利于胶束的形成,即增大了 CMC 值。

参考文献:

- [1] MCBAIN M E, HUTCHINSON E. Solubilization and related phenomena[M]. New York: New York Academic Press, 1955.
- [2] 刘程. 表面活性剂应用手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1995.
- [3] 夏纪鼎. 表面活性剂和洗涤剂化学与工艺学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
- [4] 戚文彬. 表面活性剂与分析化学[M]. 北京: 中国计量出版社, 1986.
- [5] 贝·勃佛尔特著. 非离子表面活性剂的生产与应用[M]. 苏聚汉译. 北京: 中国轻工业出版社, 1990.