

用 Stopped-flow 光散射方法研究 NaCl 浓度对 CTAB 棒状胶束形态转变的影响

高建伟¹, 潘皖江², 刘和文¹, 诸致远¹, 刘世勇¹

(1. 中国科学技术大学高分子科学与工程系, 安徽 合肥 230026)

(2. 中国科学院安徽等离子体物理研究所, 安徽 合肥 230026)

摘要: 用 Stopped-flow 光散射方法研究 NaCl 浓度对 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)棒状胶束形态转变的影响。对同一 CTAB 溶液体系增加盐浓度, 或者保持盐浓度恒定条件下增加 CTAB 浓度, 胶束形态都出现显著的从球状到棒状转变过程。

关键词: Stopped-flow; 光散射; CTAB; 十六烷基三甲基溴化铵; 表面活性剂

Effects of NaCl Concentration on the Sphere-to-Rod Transition in CTAB Micelles Studied with Stopped-Flow and Light Scattering

GAO Ji-wei¹, PANG Wan-jiang², LIU He-wen¹, ZHU Zhi-yuan¹, LIU Shi-yong¹

(1. Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(2. Institute of Plasma Physics of Chinese Academy of Sciences, Hefei 230026, China)

Abstract: The effects of NaCl concentration on the sphere-to-rod transition in CTAB micelles studied with stopped-flow and light scattering were studied. Notable transitions could be found in CTAB micelles, either when increasing the NaCl concentration in a CTAB solution or when increasing the CTAB concentration with a constant NaCl concentration.

Keywords: stopped-flow; light scattering; CTAB; sphere-to-rod transition

中图分类号: TQ317 文献标识码: A 文章编号: 1812-1918(2006)01-0048-03

0 引言

利用表面活性剂特殊形态的胶束聚集体(如一维、二维聚集体)作为模板合成无机纳米粒子, 已经成为纳米材料一个重要合成方法, 此外表面活性剂特殊形态胶束聚集体在油田开发、生物分子分离等领域也有重要用途^[1]。

阳离子表面活性剂 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)在水溶液中形成的胶束形态会随着 CTAB 浓度等因素而发生复杂的变化, 一般认为在浓度至 10 倍临界浓度(cmc)时形成球状胶束, 浓度再

进一步升高, 胶束会出现液晶态转变。如在大约 15 至 20 倍 cmc 浓度形成一维柔软的链状胶束, 即所谓蠕虫状束(Worm-Like Micelles); 而在 30 倍于 cmc 时成二维六角层状排列胶束。盐加入 CTAB 溶液后, 通过影响 CTAB 的活度系数而显著影响 CTAB 的 cmc 浓度, 一般总是大大降低 cmc 浓度, 使得 CTAB 可以在很低浓度下实现胶束形态的转变, 这对提高特殊形貌胶束的产率、控制体系胶束浓度等有重要作用。山东大学李干佐等人利用激光光散射(LLS)¹H NMR 和荧光探针等技术研究了 KBr 浓度对 CTAB 胶束性质的影响, 发现 KBr 的浓度小于 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 胶束仍为球形; 当 KBr 的浓度在 $0.1\sim 0.2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 胶束为棒状; KBr 的

收稿日期: 2005-08-17

浓度大于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 则形成蠕虫状胶束^[2]。

本项研究中, 我们将采用 Stopped-flow(停流) 光散射技术来研究在不同 NaCl 浓度时, CTAB 胶束从球状到一维链状胶束 (本文中统称为棒状胶束) 的转变动力学。

Stopped-flow 仪器如图 1 所示。两种 (或三种) 样品溶液由活塞的推动注入快速混合器中, 混合后立即进入并停留于观测槽内, 混合溶液在观测槽中开始物理化学反应, 光谱仪被触发开始检测观测槽中溶液吸光度、荧光、光散射等随时间的变化。Stopped-flow 方法主要受限于反应物的混合时间。CTAB 的棒状胶束可以长达几十纳米甚至数微米, 相对于球状胶束, 光散射度会有显著变化, 而且根据 CTAB 胶束浓度或者胶束长度的不同, 光散射度变化程度不同。利用理论动力学公式对光散射度随时间变化曲线进行最佳拟合, 可以求得该动力学变化过程速率常数、半寿命时间等特征量。

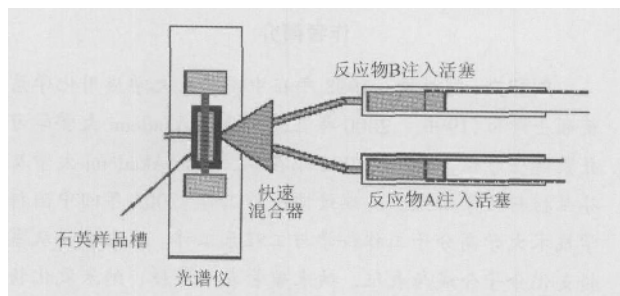


图 1 Stopped-flow 示意图

1 实验部分

CTAB、NaCl 均为分析纯, 水为三蒸水。我们使用法国 Bio-Logic 公司出品的 Stopped-flow 仪, 该仪器配有 MOS-250 型光检测仪。Bio-Logic 样品注射速度 14.00 mL/s 。测量体系恒温在 30°C 。光散射仪入射光及监测光波长均采用 335 nm , 狭缝 10 nm 。采样时间间隔为 0.2 毫秒。每组实验重复 $3 \sim 5$ 次, 取平均值。

Bio-Logic 配有三个注射通道, 以便于调节反应物浓度, 三个通道分别放置 NaCl 溶液、CTAB 溶液和纯水, 如果要变化某一组分浓度, 则调节该组分与纯水的相对注射体积, 而保持另一组分注射体积不变。使用的 NaCl 溶液有两种浓度: 2.5 M

(M 表示 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 5.0 M CTAB 溶液有 0.94% wt. (25.9 mM) 和 4% wt. (110 mM) 两种浓度。

2 结果与讨论

2.1 不同盐浓度对相同 CTAB 浓度溶液的影响

图 2 为 13.0 mM CTAB 溶液在不同盐浓度时用 Stopped-flow 方法得到的光散射度随时间变化图。根据动力学增长公式 $I = ke^{-k_1t}$ 进行拟合, 其中 k 和 k_1 为常数, t 为时间, I 为光散射强度, 由拟合数据可以得到增长速率常数 k_1 , 一般认为 k_1 的倒数与动力学过程半寿命时间有关。将由图 2 中平衡光散射强度对盐浓度作图 (图 3), 可以清楚地看到随着盐浓度的增加, 平衡光散射度有个突然增加过程。这个过程对应的是 CTAB 胶束由球状向棒状胶束的转变过程, 在这个过程中, 胶束长度及总体积增加, 导致光散射度增加。但是分析图 3 中 k_1 在这个过程中的变化可以发现, 随着盐浓度的增加, 光散射度增加, 但是动力学增长系数 k_1 却有

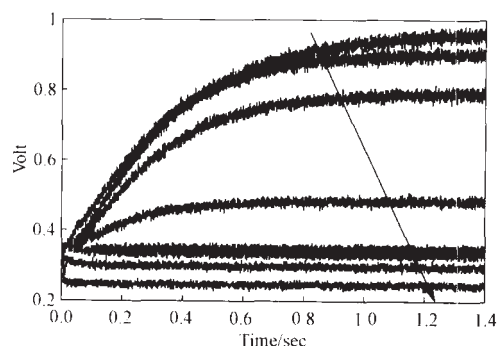


图 2 不同 NaCl 浓度时 CTAB 溶液光散射强度随时间变化图 (体系保持 CTAB 浓度恒定为 13.0 mM , 沿着图中箭头方向, NaCl 浓度分别为 2.5 M 、 2.25 M 、 2 M 、 1.75 M 、 1.5 M 、 1.25 M 、 1 M 、 0.75 M 、 0.5 M 、 0.25 M 、 0 M)

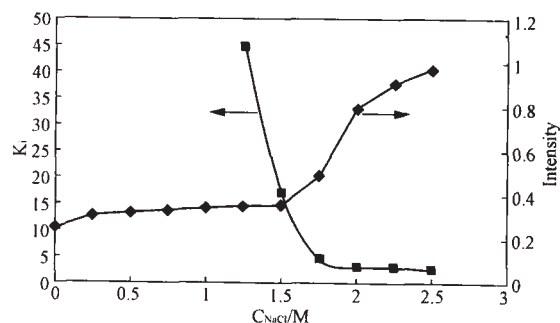


图 3 平衡光散射度及动力学常数与盐浓度变化关系图 (体系保持 CTAB 浓度恒定为 13.0 mM)

个减小的突变过程,这意味着达到动力学平衡的时间增加。由于在这个过程中 CTAB 浓度不变,因此该动力学过程主要是胶束长度增加的过程。从图 3 可以看出,在 13.0 mM CTAB 溶液中,当体系中 NaCl 浓度达到 2 M 以上才能形成棒状胶束。

2.2 相同盐浓度下不同 CTAB 浓度溶液的变化

我们进一步研究了在相同盐浓度、不同 CTAB 浓度的溶液中胶束转变的动力学过程。用 Stopped-flow 光散射仪得到不同 CTAB 浓度溶液在相同 NaCl 溶液中光散射度随时间变化图(NaCl 溶液浓度为 1.25 M)根据变化图及拟合结果得到图 4。从图 4 可以看出在固定盐浓度时,随着 CTAB 浓度增加,胶束形态也存在一个转变过程。但是与图 3 相反,图 4 中 k_i 随 CTAB 浓度增加而上升。表面活性剂分子聚集形成胶束的化学速率常数,一般来说只是温度的函数,因此 k_i 的增加可能意味

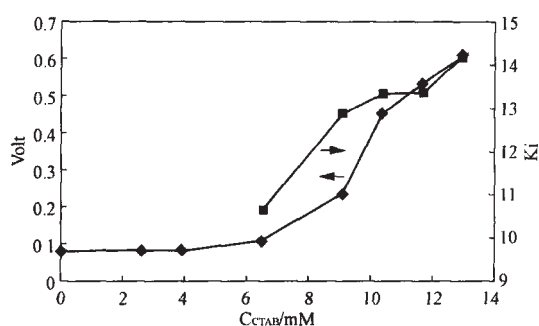


图 4 平衡光散射度及动力学常数与盐浓度变化关系图(体系保持 NaCl 浓度恒定为 1.25 M)

着棒状胶束长度的减小,这时光散射度的增加可能主要是胶束粒子浓度增加的结果。

3 结论

Stopped-flow 光散射法是表征 CTAB 胶束形态转变性质的一种很好的手段。本工作表明在同一 CTAB 溶液中增加 NaCl 浓度,胶束形态会出现从球状到棒状的转变,这一转变过程主要是胶束长度增加的过程。而保持体系中 NaCl 浓度不变时,随着 CTAB 浓度的增加,CTAB 胶束形态存在同样的转变过程。综合光散射度和动力学速率常数两方面因素可以判断:前种情况下,胶束长度增加的过程占主导地位;而后者棒状胶束的长度可能不长,但棒状胶束的数目会有显著增加。

参考文献

- [1] Marie-Paule Pileni. [J]. Nature Materials 2003 2: 145.
- [2] 张为灿,李干佐,牟建海,沈强,郑立强,梁好君,吴奇. [J]. 科学通报 2000 45: 1138.

作者简介

刘和文,副教授。1993 年在中国科技大学应用化学系获硕士学位,1996~2000 年在芬兰 Abo Akademi 大学学习并获博士学位,2000~2002 年在芬兰 Abo Akademi 大学及芬兰材料化学研究生院继续博士后工作。2003 年回中国科学技术大学高分子工作科学与工程系工作。现在主要从事超支化分子合成与表征、纳米碳管表面接枝、纳米氧化物管制备及应用研究。

纳米金刚石复合涂层技术实现产业化应用

近日,由上海交通大学承担的 863 纳米材料专项课题“纳米金刚石复合涂层的应用与产业化”通过了专家验收,该课题成功开发出了纳米金刚石复合涂层技术并实现了产品的产业化。

该课题采用化学气相沉积法(CVD),在硬质合金拉拔模具内孔和其他耐磨器件表面涂覆纳米金刚石复合涂层,研究得到了制备纳米金刚石涂层的成熟工艺,完成了纳米涂层结构和性能检测工作,利用纳米金刚石复合涂层技术研究开发出多种涂层拉拔模具和耐磨器件产品,解决了涂层附着力、均匀涂覆和涂层表面光洁度等关键技术问题,已经广泛应用于电力、通讯、建材、机械加工等行业所需的拉拔模具和耐磨器件,具有广阔的

市场应用前景

纳米金刚石复合涂层,既具有常规金刚石涂层附着力强、耐磨的特点,又具有纳米金刚石表面平整光滑、摩擦系数小和容易研磨抛光等优点,纳米金刚石复合涂层拉拔模具,是以硬质合金为衬底,在内孔表面涂覆常规和纳米金刚石复合涂层,并对涂层进行研磨抛光后得到的一种全新产品。该课题开发的纳米金刚石复合涂层拉拔模具产品已在江苏上上电缆集团有限公司、上海华普电缆有限公司等七十几家生产企业应用,为应用企业带来了显著的经济效益,新增产值 14 亿、利润 4510 万元、税收 6009 万元、节约资金 3571 万元。

(中国粉体工业信息网)