

行政院國家科學委員會專題研究計畫報告書

界面活性劑微胞化之熱力學性質--焓熵補償現象

計畫編號：NSC 89-2214-E-002-028&89-2214-E-002-060

執行期限：88/08/01/~90/07/31

主持人：陳立仁 國立台灣大學化學工程學系

摘要

本研究計畫主要分成兩個部分：第一部分在探討界面活性劑的臨界微胞濃度(Critical Micellar Concentration, 簡稱 cmc)對溫度以及添加鹽類或醇類於系統中對 cmc 值的影響；第二部分則是利用 Isothermal Titration Calorimetry(簡稱 ITC)量測界面活性劑形成微胞時的焓變化。目前第一部分已完成陰離子型界面活性劑 SDS 分別與正丙醇、正丁醇、正戊醇三種醇類及與氯化鈉、氯化溴、氯化碘、氯化鋰四種鹽類及與陽離子型界面活性劑 DTAB 混合系統之 cmc 的量測；第二部分則是完成非離子型界面活性劑 $C_{10}E_7$ 水溶液在 25 度下之焓變化的量測。我們將利用 cmc 對溫度的關係，計算出界面活性劑微胞生成時焓(Enthalpy)和熵(Entropy)的變化並探討焓熵補償現象，同時期望能做到將理論計算的結果與 ITC 所量測出來的焓變化量來做比較。

(一) 簡介

界面活性劑為一兩性化合物，結構上包含一端極性親水基，與一端非極性碳氫鏈疏水基，可簡單分成離子型與非離子型兩種，本研究使用的非離子型為 $CH_3(CH_2)_{i-1}(OCH_2CH_2)_jOH$ ，簡稱 C_iE_j ， i 為非極性烷基碳鏈的長度， j 為極性乙烯氧基的個數。當水中界面活性劑濃度增加到一定量時，疏水基被迫聚集在一起，被親水基包圍在內，以使系統的自由能(Gibbs Free

Energy)降到最低。因此形成親水基朝外與水分子接觸，而疏水基朝內的聚集結構，這種聚集的行為模式稱為微胞化(micellization)，形成的聚集體稱為微胞(micelles)。當微胞開始形成時的濃度即為臨界微胞濃度(Rosen, 1989)。

以 cmc 對溫度 T 作圖所得的曲線，存在一個最小 cmc 值，此時對應的溫度為 T_{min} 。加入醇或鹽類，會影響 cmc 及 T_{min} 。本實驗的目的即是觀察添加醇類(Zana *et al.*, 1981)或鹽類後，對於 SDS 微胞化的性質，如臨界微胞濃度、 T_{min} 、解離度，所產生的影響。目前，實驗先進行各系統之 cmc 的測量。日後，則將進一步將實驗得到的 cmc 配合焓熵補償之理論計算形成微胞時 ΔG_m^0 、

ΔH_m^0 及 ΔS_m^0 ，討論界面活性劑加入醇類或鹽類形成微胞之焓熵補償現象。

至於 ITC 的部分，目前先觀察對於相同烷基碳鏈的非離子型界面活性劑，改變不同的親水基長度($C_{10}E_j$ ， $j=4\sim 8$)於不同的溫度範圍內，探討其親水基長度與焓變化的關聯性。日後，再將 ITC 所得到的焓變化量與理論計算形成微胞的熱力學性質來做個比較。

(二) 理論

焓熵補償之理論計算：

界面活性劑在溶液中形成微胞時，其熵變化和焓變化間呈現一線性補償關係(Enthalpy-Entropy Compensation) (Philips,1955)

$$\Delta H_m^0 = \Delta H_m^* + T_c \Delta S_m^0 \quad (1)$$

其中 T_c ，compensation temperature 為斜率，可解釋為微胞化時疏水基的脫水作用。 ΔH_m^* 為截距，可解釋為微胞化時疏水基的聚集作用。由 Phase Separation Model 或 Mass Action Model 得知微胞形成時的自由能變化(ΔG_m^0)

$$\Delta G_m^0 = (2 - \beta)RT \ln x_{cmc} \quad (2)$$

x_{cmc} 為界面活性劑的莫耳分率。 β 為微胞的解離度。對於完全離子化的微胞，其 $\beta = 1$ ；對於中性微胞，其 $\beta = 0$ 。實驗上， β 可定義為導電度對界面活性劑濃度之圖中，cmc 前後斜率的比值 (Evans and Wightman, 1982) 從 Gibbs- Helmholtz equation 得知， ΔH_m^0 和 ΔG_m^0 之關係為：

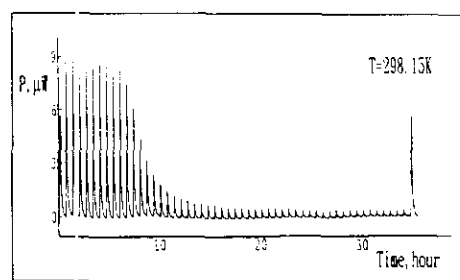
$$\begin{aligned} \Delta H_m^0 &= -T^2 \frac{\partial(\Delta G_m^0 / T)}{\partial T} \\ &= -RT^2 \frac{\partial(2 - \beta) \ln x_{cmc}}{\partial T} \end{aligned} \quad (3)$$

由熱力學 ΔH_m^0 、 ΔG_m^0 和 ΔS_m^0 之關係

$$\Delta S_m^0 = \frac{1}{T} (\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0) \quad (4)$$

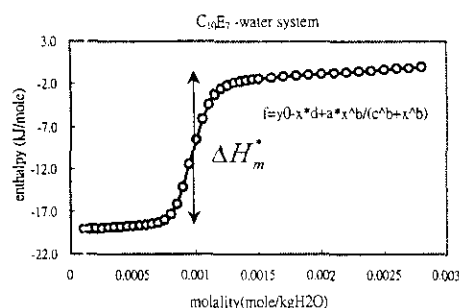
可以計算形成微胞之熵及焓變化。

至於 ITC 之工作原理與數據處理如下:圖一為典型的 ITC 圖形。每個單獨波峰下的積分面積代表每次滴定 $C_{10}E_7$ 水溶液的放熱量大小，而圖中尖峰的轉折區正是開始形成微胞化的過程。



圖一: $C_{10}E_7$ 水溶液的熱流率對時間關係圖

為了能清楚描述 cmc 的位置，我們將累計的放熱量對界面活性劑的總莫耳數作差分，再對界面活性劑的濃度作圖 (Aratono, M., et al.,1997)，即可得到下圖二。圖中的曲線可用函數 f 描述，求出函數 f 的反曲點即為 cmc 之位置所在 (Philips,1955)。分別作 cmc 前後段曲線的線性外插，然後過 cmc 點會交兩外插直線於兩點，其兩點間高度差即為形成微胞所需的 ΔH_m^* 。



圖二: $C_{10}E_7$ 水溶液在 25 度下的焓變化與濃度的關係圖

(三) 實驗裝置和方法

1 藥品

Sodium Dodecyl Sulfate (SDS)，購自 Merck，純度大於 99%；Dodecyltrimethylammonium bromide(DTAB)購於 Sigma 純度大於 99%。正丙醇(n-Propanol)、正丁醇(n-Butanol)、正戊醇(n-Pentanol)購自 Aldrich，純度均大於 99%。氯化鈉、氯化溴、氯化碘、氯化鋰購自 Merck，純度大於 99.5%。 $C_{10}E_7$ 購自於 Nikko，純度大於 97%以上。配置溶液所需的去離子水是經由 Millipore Milli-Ro

Plus 10 之逆滲透壓過濾，再經由 Millipore 出產 NANO pureII 純化，其電阻係數約為 $18.2\text{M}\Omega/\text{cm}$ 。

2. 實驗裝置

A. 恆溫系統：

2804A Quartz thermometer 與個人電腦連結，系統溫控穩定度可達 $\pm 0.005^\circ\text{C}$ 的範圍以內。

B. 分析裝置

導電度計 :Knick (Germany) 之 conductivity meter 703，電極為 Knick SE204 之四極式電極，電極常數： 0.475cm^{-1} ，誤差 $<0.5\%$ 。

電子天秤 Precisa 125 A，準確至 0.0001g 。

ITC, Thermal Activity Monitor TAM 2277(Thermometric AB, Sweden)，可由軟體 Digitam4.1 控制，槽內的溫控可穩定在 $\pm 2 \times 10^{-4}$ 度。

6120 Lund Syringe pump 內裝有 $250\mu\text{l}$ 注射器(Hamilton)，注射量可準確至 $0.001\mu\text{l}$ 。

3. 實驗系統

第一部分

醇和界面活性劑的混合系統

A : SDS + 0.05m n-Propanol

B : SDS + 0.05m n-Pentanol

C-1:SDS + 0.05m n-Butanol

C-2:SDS + 0.1m n-Butanol

C-2:SDS + 0.15m n-Butanol

鹽和界面活性劑的混合系統

D-1:SDS + 0.01m NaCl

D-2:SDS + 0.02m NaCl

E-1:SDS + 0.01m NaBr

E-2:SDS + 0.02m NaBr

F-1:SDS + 0.01m NaI

F-2:SDS + 0.02m NaI

G-1:SDS + 0.01m LiCl

G-2:SDS + 0.02m LiCl

陰陽離子界面活性劑的混合系統

H-1:SDS/DTAB=9/1(MOLAR RATIO)

H-2:SDS/DTAB=1/9

第二部分

非離子界面活性劑的系統

$C_{10}E_8/\text{H}_2\text{O}=0.02582$ (WEIGHT RATIO)

$C_{10}E_6/\text{H}_2\text{O}=0.03185$

$C_{10}E_7/\text{H}_2\text{O}=0.04005$

$C_{10}E_8/\text{H}_2\text{O}=0.04484$

4. 實驗方法

在定溫下，將固定醇或鹽濃度的溶液，逐次加入遠大於會形成微胞的 SDS 量，混合均勻。記錄 SDS 溶液用量，則其導電度值。溫度範圍由 10°C 至 80°C 共十二組。依據形成微胞前後導電性質改變的特性，由電導度對 SDS 濃度做圖，可以明顯觀察到一個轉折點。在此轉折點上下之電導度和 SDS 的濃度成良好的線性關係。迴歸上下線性，所得的交點，即為特定溫度下，此混合系統的 cmc 值。針對每一溫度，每一系統實驗重複三次，取平均值，再將系統 cmc 對溫度 T 作圖，可得到 cmc 對 T 之多項式曲線關係。

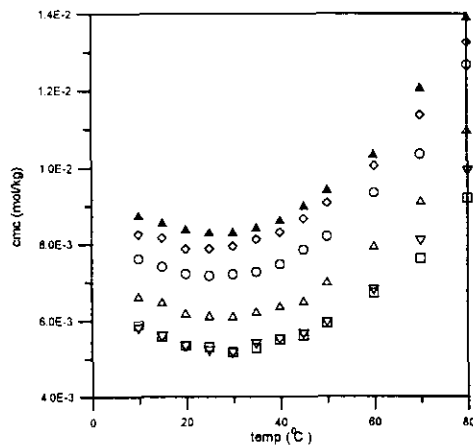
配製遠低於 cmc 值的非離子型界面活性劑的水溶液，將已知滴定量的溶液(滴定量在 $1.5\sim 5\mu\text{l}$ ，溫控在 30°C)利用電腦控制的幫浦注射至 ITC 內裝有約 30g 水的不銹鋼瓶中。鋼瓶中的水被 45rpm 轉速下的攪拌器攪拌。ITC 能偵測的熱量範圍設定在 $10\mu\text{W}$ 與 $30\mu\text{W}$ 兩種，針對每一個固定的溫度，每一個系統至少分別做 2 次不同的高低滴定量(滴定次數在 $30\sim 55$ 次間不等)，共可得到 4 條以上的曲線，刪除誤差較大的一條後，再將其餘全部取平均畫成一條曲線進行數據分析即

可。

(四) 結果與討論

圖二、圖三及圖四為各系統 cmc 對 T 之圖。圖五為定溫下 SDS 濃度對電導度變化的圖例。表一為 T_{min} 及 C_{min} 。

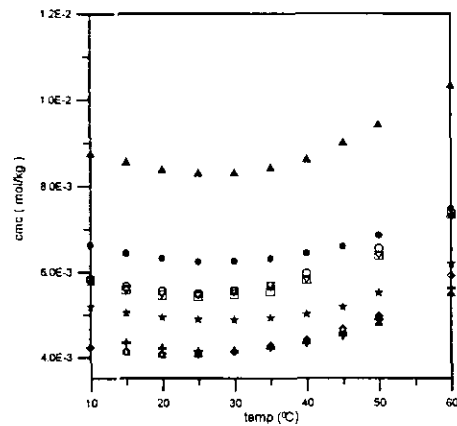
在醇類的效應方面，由實驗得知，在正丁醇和 SDS 混合系統中，隨著正丁醇濃度的增加，cmc 值會降低；而對於加入相同濃度的醇類，則因加入醇類碳鏈長度增加，cmc 值遞減。



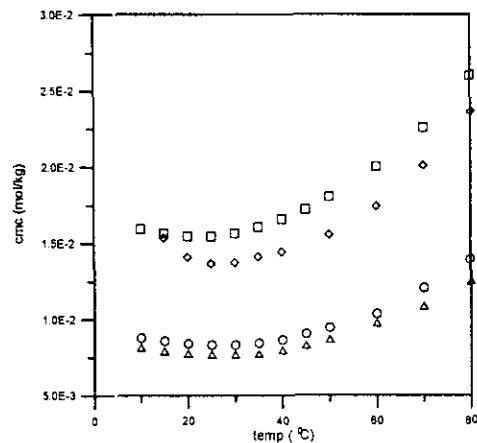
圖二：SDS 溶液之臨界微胞濃度對於 T 之關係圖。純水(▲)、0.05m 正丙醇(◇)、正丁醇(○) 正戊醇(▽)，0.1m 正丁醇(△)，0.15m 正丁醇(□)

在鹽類的效應方面，我們發現，加入鹽類造成系統 cmc 值明顯的下降。鹽濃度愈高，cmc 下降顯著。但對於加入相同濃度 NaCl、NaBr、NaI 陽離子相同的鹽類，cmc 值相當的接近；而加入相同濃度，不同陽離子的鹽類，NaCl 及 LiCl，則可發現造成 cmc 下降的程度不同。由此可知，對於陰離子界面活性劑，加入鹽類的陽離子為影響微胞形成的因素，鹽類的陰離子的大小，對界面活性劑微胞形成並無明顯的影響。從實驗結果 NaCl 造成 cmc 下降的程度大於 LiCl 得知，離子 Na^+ 吸附在微胞上的程度應大於 Li^+ 。

在混合界面活性劑系統方面，混合界面活性劑有一特殊的性質：協合作用 (Synergism)。



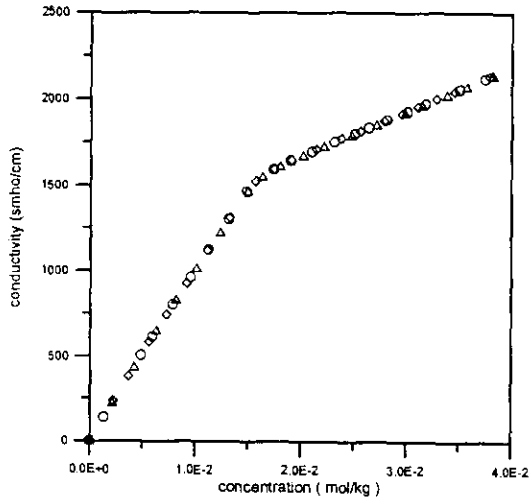
圖三：SDS 溶液之臨界微胞濃度對於 T 之關係圖。純水(▲)、0.02N NaCl(◇)、NaBr(△)、NaI (+)、LiCl(★);0.01N NaCl(▽)、NaBr(□)、NaI (○)、LiCl(●)。



圖四：SDS + DTAB 混合溶液之臨界微胞濃度對於 T 之關係圖。Molar ratio :SDS/DTAB=9/1(△)、1/9 (◇)。純 SDS 溶液 (○)，純 DTAB 溶液 (□)。

因協合作用造成形成微胞的非理想性，降低臨界微胞濃度。因陰陽離子混合系統，其協合效應極強，會產生沈澱。故在本次研究中，在系統不發生沈澱的情況下，以一定莫耳比混合 SDS 與 DTAB，發現 SDS 與 DTAB 莫耳比 1 比 9 混合系統之 cmc 介於純 SDS 與 DTAB 間，而莫耳比 9 比 1 混

合系統之 cmc 則低於任一純質的 cmc。



圖五：定溫下 DTAB 濃度對電導度變化的圖例；此為 30°C 的系統，實驗結果有極佳再現性。

圖一為 $C_{10}E_7$ 水溶液在 25 度下的焓變化關係圖。經實驗數據得知，可以計算 cmc 值為 9.6801×10^{-4} (mole/kg)， ΔH_m^0 為 16.5014 (kJ/mole)。由於系統目前僅探討 $C_{10}E_7$ 水溶液在 25 度下的熱力學性質，而其他系統以及 cmc, ΔH_m^0 隨溫度的變化也正著手進行中，故還未能整理出系統間的相關性。

(五) 結論

對於 SDS 陰離子界面活性劑，加入醇類會降低其 cmc 值；且隨著醇濃度增加或碳鏈長度增加，cmc 值遞減。此外，醇亦會影響 T_{min} 及界面活性劑的解離度，隨著溫度的升高，解離度上升；在定溫下，則隨著醇濃度的增加而上升。在鹽類效應方面，加入鹽類造成系統 cmc 值明顯的下降。鹽濃度愈高，cmc 下降的愈顯著；而對於陰離子型界面活性劑，加入鹽類的陽離子為影響微胞形成的因素，鹽類的陰離子的大小，對微胞的形成並無明顯的影響。

而陰陽離子型界面活性劑混合系統 cmc 值，會略低於較高比例之純質之 cmc。

接下來，本研究將進行陰離子型和非離子型混合界面活性劑系統 cmc 之量測。並一步將實驗得到的 cmc 配合焓熵補償之理論計算形成微胞時 ΔG_m^0 、 ΔH_m^0 及 ΔS_m^0 ，及討論界面活性劑加入醇類、鹽類或第二種界面活性劑時，添加物對 SDS 解離度的影響，及其形成臨界微胞之焓熵補償現象。

表一：各系統之 T_{min} (K) 及 C_{min} (mmol/kg)

Sys.	T_{min}	C_{min}	Sys.	T_{min}	C_{min}
SDS	299	8.313	E-1	298	5.425
DTAB	294	1.548	E-2	294	4.101
A	298	7.913	F-1	297	5.505
B	302	5.241	F-2	301	4.141
C-1	299	7.186	G-1	301	6.242
C-2	301	6.119	G-2	301	4.871
C-3	303	5.251	H-1	299	7.647
D-1	297	5.475	H-2	303	1.386
D-2	298	5.425			

參考資料

- Aratono, M., A. Ohta, N. Ikida, A. Masubara, K. Motomura, and T. Takiue. *J. Phys. Chem. B* 1997, 101, 3535
- Evans, D. F., and O.J. Wightman, *J. Colloid Interfacial Sci.* 1982, 85, 515.
- Philips J. N. *Trans. Faraday Soc.* 1955, 51, 561.
- Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd ed.; John Wiley & Sons: New York, 1989.
- Zana, R., S. Yiv, C. Strazielle, and P. Lianos, *J. Colloid Interfacial Sci.* 1981, 80, 209.