

表面活性剂 AOT 在聚乙二醇 200 和水混合溶液中聚集行为的研究

李 莎 鲍红翠 张 骞 刘 敏 刘 杰

(聊城大学 化学化工学院、山东省化学储能与新型电池技术重点实验室,山东 聊城 252059)

摘 要 采用表面张力、稳态荧光、电导率、微量热 (ITC) 等方法研究了表面活性剂磺酸钠琥珀酸二辛酯 (AOT) 在不同质量分数的聚乙二醇 200 (PEG 200) 与水混合溶液中的聚集行为. 研究表明,随着混合溶剂中 PEG 200 质量分数的增加,体系临界胶束浓度 (cmc) 有了显著的提高且胶束结构更加松散,推测与混合溶剂极性降低、烷基链和 PEG 200 之间的疏溶剂作用降低以及“结构破坏效应”有关. 一般情况下,cmc 是胶束形成难易程度的度量,因此认为 PEG 200 的加入不利于胶束的形成. 通过质量作用模型计算胶束形成过程中的热力学函数发现,与纯水相比,混合体系中 PEG 200 含量较低 ($< 60 \text{ wt}\%$) 时,低聚物的加入降低了体系中胶束的反离子解离度,从而使得体系吉布斯自由能 ΔG_m° 变的更负;当 PEG 200 在溶剂中含量较高时,体系吉布斯自由能 ΔG_m° 变的更正. 由热力学参数 (ΔH_m° 和 $-T \Delta S_m^\circ$) 的数值可知,对于纯水体系或体系中 PEG 200 含量较高 ($\geq 80 \text{ wt}\%$) 时,胶束形成是熵驱动过程,其它体系是焓焓共驱过程.

关键词 临界胶束浓度;稳态荧光;微量热;混合溶剂

中图分类号 O648

文献标识码 A

表面活性剂的临界胶束浓度 (cmc) 作为表面活性的一种量度,在它前后溶液的物理化学性质会发生显著变化. 表面活性剂分子由极性亲水基和非极性憎水基组成,随着材料科学、生命科学研究的不断发展,表面活性剂在水溶液中丰富的自聚集行为使其在化妆品、食品、生物技术等的研究中充当了重要角色^[1,2]. 与水溶液体系相比,非水溶剂及其混合溶剂中表面活性剂的聚集行为研究不多,且起步较晚. 1969 年 Ray 等人率先研究了非水极性溶剂中单一表面活性剂分子胶团形成的性质及规律^[3],开始了表面活性剂体系的一个新的研究方向,即表面活性剂在非水溶剂或混合水溶剂中的聚集行为研究.

聚乙二醇 200 作为一种无毒且热稳定性好的绿色溶剂,同时也是一种弱极性的水溶性聚合物,易溶解在水、二氯甲烷、醇、甲苯和丙酮中,形成混合溶剂,最常见的是其与水组成的混合体系. 与纯水相比,PEG 的低聚物可以产生疏溶剂作用,其与水作为混合溶剂时,极性的降低可以影响胶束表面电荷密度以及聚集数的大小,从而改变表面活性剂体系的临界胶束浓度^[4,5]. 同时,不同分子量的 PEG 由于聚合程度和链长的不同在物理化学性质方面均有差异^[6]. PEG 200 作为优选的添加剂或溶剂可以与不同的表面活性剂相互作用,我们之前研究了 PEG 200 作为溶剂,阴/阳离子混合表面活性剂体系的混溶性在特定混合比例下得到明显改善,解决了沉淀的问题^[7]. 在此之前 Berg^[8] 和 Hollamby^[9] 等人利用小角中子散射、电导率和动态光散射等方法研究了溶剂组成和性质对 AOT 胶束化行为的影响. 另外,部分文献研究了 AOT 在水油混合体系中的自组装行为^[10,11],但是将一种聚合物和水作为混合溶剂的研究很少. 本文通过多种方法测定 AOT 在不同质量分数 PEG 200 水溶液中的聚集行为和热力学性质,一方面丰富了表面活性剂聚集行为的界面和热力学数据,另一方面使得按需调控体系的 cmc,以期在胶束作为反应介质,对胶束催化和药物运输等领域的研究具有一定的基础意义.

收稿日期:2018-11-30

基金项目:国家自然科学基金项目(21473085);聊城大学博士启动基金(318051327)资助

通讯作者:刘杰,女,汉族,博士,副教授,研究方向:热力学,胶体界面化学,E-mail:liujielcu@126.com.

1 实验部分

1.1 试剂

磺酸钠琥珀酸二辛酯 (AOT)、聚乙二醇 200 (PEG 200)、芘均购自天津 Alfa Aesar 公司;甲醇购自天津化学试剂公司;配制溶液所用水为三次蒸馏水;图 1 为所用试剂结构。

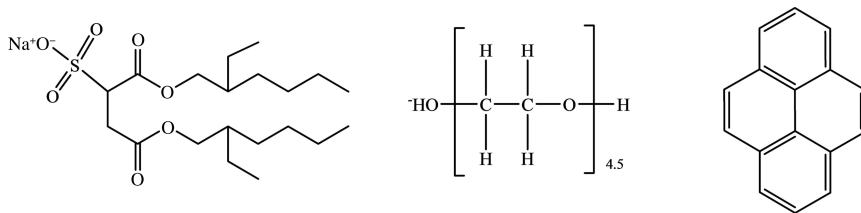


图 1 AOT (1)、PEG 200 (2) 和芘 (3) 的分子结构

1.2 实验方法

1.2.1 表面张力测定. 使用 BZY-1 全自动表面张力仪(上海平衡仪器仪表厂),用吊片法测定了 AOT 在不同含量 PEG 200 水溶液中的表面张力,实验温度控制在 $298.15 (\pm 0.01)$ K,所有样品测试之前放置 20 min,所有实验重复测定三次,测量误差控制在 ± 0.1 mN/m.

1.2.2 稳态荧光测定. 使用 F-4600 荧光分光光度计,芘作为荧光探针,发射光谱扫描选择激发波长为 335 nm,激发狭缝 (EX) 和发射狭缝 (EM) 均为 2.5 nm,记录 350-450 nm 范围内的光谱数据,实验温度控制在 $298.15 (\pm 0.01)$ K. 将一定浓度芘的甲醇溶液注入样品瓶中,用高纯氮气吹干,使加入样品后芘的浓度为 2.5×10^{-6} mol/L,测试前使用超声浴槽震荡 1 h 恒温放置 12 h,使芘完全溶解后进行荧光测定.

1.2.3 电导率测定. 使用 DDS-11C 型电导率仪,实验温度控制在 $298.15 (\pm 0.01)$ K,先测定去离子水的电导率,然后测定一定质量分数的 PEG 200 水溶液的电导率;将一定浓度的 AOT 溶液使用微量注射器逐滴加入盛有 PEG 200 水溶液的恒温池中,不断搅拌并测其电导率,最终的电导率曲线扣除了相应的 PEG 200 水溶液的电导率,测量的准确性控制在 $\pm 2\%$ 以内.

1.2.4 等温滴定微量热测定. 使用 TAM 公司的 2277 型纳瓦式等温滴定微量热仪,实验温度控制为 $298.15 (\pm 0.01)$ K,滴定瓶为 1 mL 的安瓿瓶,使用金搅拌器搅拌,速率为 50 rpm. 将滴定和参比安瓿瓶中分别加入 0.5 mL 和 0.75 mL 同一质量分数下的 PEG 200 水溶液,并用此溶液为溶剂配置浓度为 4 cmc 的 AOT 溶液 (cmc 上述方法已得到),将样品装入 500 μ L Hamilton 注射器中,通过 612 型泵控制,以每滴 12 μ L 逐滴滴入安瓿瓶中,滴定间隔为 35 min^[12],然后走基线 10 min,使量热信号有足够时间回到基线,待基线平稳后启动实验,搅拌热自动扣除.

2 结果与讨论

2.1 表面张力法研究混合体系聚集行为

表面张力法是研究临界胶束浓度 (cmc) 的常用方法之一. 在临界胶束浓度之前,表面活性剂的加入使得溶液表面张力降低,临界胶束浓度时出现转折点,此后表面张力随浓度增加不再下降,溶液表面达到动态吸附平衡. PEG 200 因其具有良好的水溶性和分散性,加入后也会引起溶液表面性质的诸多变化. Rosen 提出将 cmc 处的表面张力定义为表面活性剂降低水的表面张力的效能,它是指一个表面活性剂能使水的表面张力下降到的最小值,通常用临界胶束浓度时的表面张力 γ_{cmc} 来表征.

图 2 是 AOT 在不同浓度 PEG 200 水溶液中的表面张力图,其中插图是体系 γ_{cmc} 值随 PEG 200 质量分数的变化曲线. 具体数据列于表 1 中,由数据可知:AOT 在纯水中的 cmc 值与文献值相吻合^[7]. 与纯水相比,混合溶剂中 PEG 200 含量小于 60 wt% 时, γ_{cmc} 值较低;大于 60 wt% 时, γ_{cmc} 值较高. 同时 PEG 200 的弱极性削弱了 AOT 单体碳氢链间的相互作用,使 AOT 单体更难聚集成胶束,cmc 值与纯水作为溶剂相比提高了几十倍,这也体现出 PEG 200 良好的助溶作用. 由图 2 可知,AOT 在质量分数为 20 wt%、40 wt% 的 PEG 200 水溶液中出现了双拐点现象,与文献报道的聚合物在表面活性剂水溶液中的表面张力曲线类似^[13]. 推测两个转折点分别对应不同的聚集状态,两个拐点处对应浓度分别是聚合物与表面活性剂相结合的起始和终止浓度,且第一个转折点对应预胶束的形成^[14]. 另外,我们之前测定了 AOT 在 20 wt% PEG

200/水混合溶剂中的聚集行为^[17],由文献中所测低温透射电镜图,推测在 308 K 左右,为胶束和棒状胶束的混合体系。

2.2 荧光法研究混合体系聚集行为

我们进一步通过荧光法验证以上结论。芘具有独特的荧光特性,其单体的稳态荧光光谱有 5 个特征峰,芘可以增溶在胶团栅栏层或者胶束内部,在不同极性的微环境中各荧光发射峰的相对强弱不同^[15]。其中分别位于 373 nm 及 384 nm 的第一个峰和第三个峰强度的比值 I_1/I_3 对环境变化最为敏感,该值随芘分子所处环境极性降低而减小。图 3 (a)为 AOT-PEG 200 体系的荧光曲线,对曲线做一次微分,微分曲线上最低点所对应 AOT 浓度即为临界胶束浓度。图(b)为 AOT 在不同质量分数的 PEG 200/水溶液中的荧光曲线,具体数据列于表 1 中。由于 AOT 头基具有较强的亲水性以及头基附近羧基的存在使得芘分子向胶束内部转移,同时,使其所处微环境的极性变小, I_1/I_3 值变小,导致体系疏溶剂作用减弱,从而延缓了胶束的形成。但是当溶剂中 PEG 200 质量分数在 60 wt% 以上时, I_1/I_3 值相对较高且胶束形成前后变化不大,说明芘分子在混合溶剂中所处微环境的极性较高,侧面反映了表面活性剂在 PEG 200 含量较高的体系中聚集数相对较小的事实。此外,PEG 200 与水相比有较弱的极性,但 PEG 200 含量较高时 I_1/I_3 值相对较高,这可能与芘在 PEG 200 与水混合溶剂中的溶解度相对较大有关,使得用荧光法测定聚集数比较困难。为此,我们还需要采用动态光散射等方法进一步研究胶束的松散结构^[7]。

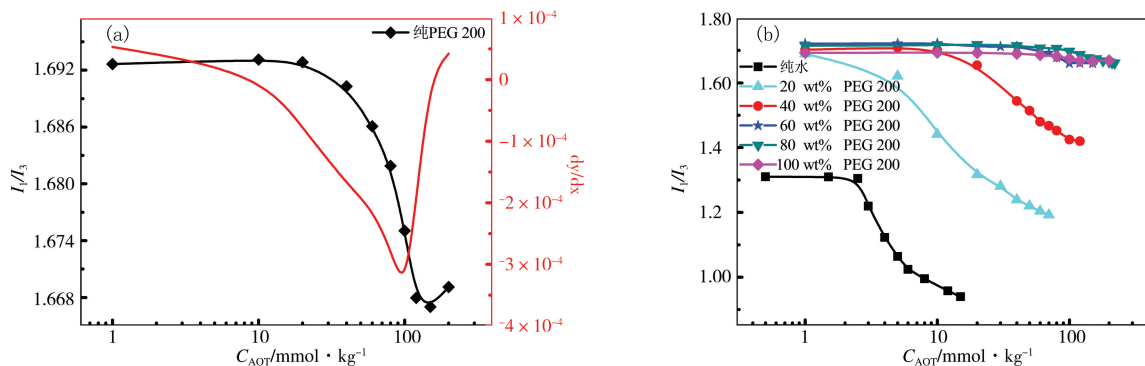


图 3 298.15 K、101.325 kPa 下, AOT 在纯 PEG 200 中 (a) 和在不同质量分数的 PEG 200/水溶液中 (b) 的荧光曲线

2.3 电导法研究混合体系聚集行为

对于离子型表面活性剂,在溶液中可电离成活性离子和反离子,当表面活性剂浓度超过某一临界值时,烷烃链受疏水相互作用的影响,能自发聚集成胶束,因此电导率曲线上会出现明显的转折,转折点处对应 AOT 的浓度即为临界胶束浓度,这是测定 cmc 值的常用方法^[16]。图 5 中左图为 AOT- H_2O 体系的电导率曲线,曲线上没有出现转折点^[7],推测是因为体系没有发生胶束化或反离子完全解离。图 4 为 298.15 K 下, AOT 在 20 wt% PEG 200 水溶液中的电导率曲线,浓度较大时电导率曲线上有一个转折点^[17];浓度较小时曲线上有两个转折点,对图 4 中(a)、(b)两条曲线分别做一次微分,由微分曲线与电导率曲线的交点可求得 cmc 值。推测两个转折点分别对应不同的聚集状态,第一个转折点对应球状胶束的形成,第二个转折点可能对应在有有机溶剂中球状到棒状胶束的转化^[18,19]。为了更好的观察 PEG 200 含量对体系电导率的影响,我们做了 AOT 在不同含量的 PEG 200 水溶液中的电导率曲线,如图 5 中右图所示,具体数据列于表 1 中。发现混合溶剂中 PEG 200 质量分数为 40 wt% 时,体系电导率曲线上也出现了双拐点,原因与 20 wt% PEG 200 体系相似。随着 PEG 200 含量的增加,电导率逐渐减小,推测是由于 PEG 200 与水相比有更弱的离子化效应和导电能力。临界胶束浓度值随 PEG 200 含量增加而增大,可通过混合溶剂极性降低和“结构破坏效应”来解释。由于相分离模型过于简单,且文献中使用较少。因此使用质量作用模型计算胶束化过程的热力学参数,公式

$$\alpha_1 = \frac{S_2}{S_1} \text{ 或 } \alpha_2 = \frac{S_3}{S_1}, \quad (1)$$

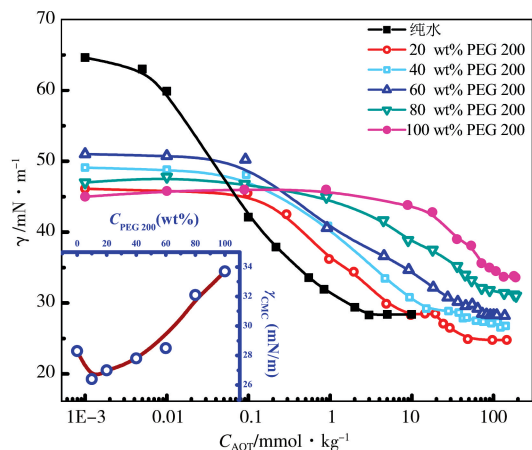


图 2 298.15 K、101.325 kPa 下, AOT 在不同质量分数的 PEG 200/水溶液中的表面张力曲线(插图是体系 γ_{cmc} 值随 PEG 200 质量分数的变化曲线)

$$\Delta G_m^\circ = (2 - \alpha)RT \ln x_{cmc} \quad (\text{对于 1-1 型离子表面活性剂}), \quad (2)$$

$$\Delta G_m^\circ = \Delta H_m^\circ - T\Delta S_m^\circ, \quad (3)$$

α 为胶束的反离子解离度; S_1 、 S_2 、 S_3 分别为电导率曲线上第一个转折点前后、第二个转折点前后所做直线的斜率; x_{cmc} 为临界胶束浓度时表面活性剂所占的摩尔分数; ΔG_m° 、 ΔS_m° 、 ΔH_m° 分别为标准吉布斯自由能、熵变、焓变, 具体数值列于表 1 中。

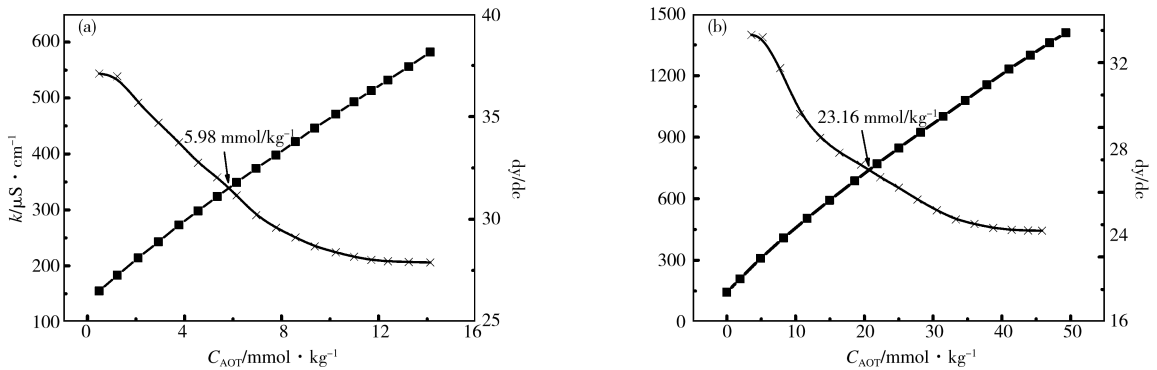


图 4 298.15 K 下, AOT 在 20 wt% PEG 200/水溶液中的电导率曲线

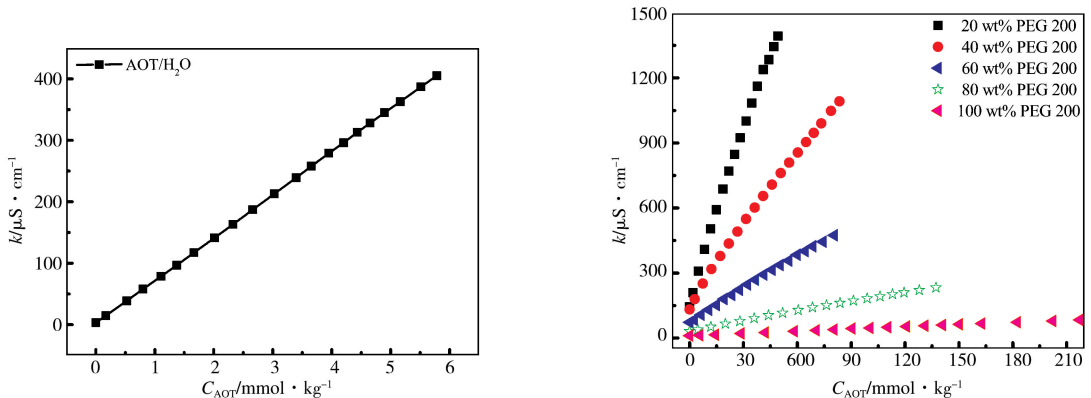


图 5 298.15 K 下, AOT 在纯水中 (左) 和在不同质量分数的 PEG 200/水溶液中 (右) 的电导率曲线

由数据可知: 随着混合溶剂中 PEG 200 质量分数的增加, α 值呈现“U”型变化。 α 值主要受两个因素影响: (1) PEG 200 参与胶束溶剂化层。由于 PEG 200 与表面活性剂间可形成氢键, 可以减少 AOT 头基间静电排斥作用, 增强了胶束对反离子的吸引力, 使得 α 值减小。 (2) 混合溶剂性质的改变。由于混合溶剂极性降低, 胶束表面聚集数和电荷密度降低, 使得 α 值增大。在纯水中, 由于胶束结构较松散以及 AOT 与水之间的氢键作用, 使得胶束不吸引反离子。向体系中加入少量的 PEG 200, 即 PEG 200 质量分数低于 60 wt% 时, 前者因素占主导, 使得 α 值降低; PEG 200 质量分数 ≥ 60 wt% 时, α 值略有增大, 主要受后者因素的影响。

2.4 微量热法研究混合体系聚集行为

等温滴定微量热法 (ITC) 是研究胶束化过程中热力学变化的一种较直接、灵敏的方法。当体系中未加入 PEG 200 时, 滴定热谱图呈“S”型, 如图 6(a) 所示, 可知胶束在水中的解离是放热的。两平台数值之差即为 ΔH_m° , 对焓变曲线做一次微分, 微分曲线上最高点对应浓度为 cmc 值^[20,21], 具体数据列于表 1 中。图 6(b) 为 AOT 在不同质量分数的 PEG 200/水溶液中的表观焓随浓度的变化曲线, 当混合溶剂中 PEG 200 质量分数高于 80 wt% 时, 滴定曲线与 AOT-水体系有相似的形状, 这是由于溶液中自由水部分消失^[6], 但不影响胶束的形成, 此时胶束的完全解离并不意味着 PEG 200 的完全水合。据推测, AOT 疏水链周围聚合物分子的有序排列与“冰山结构”类似, 结构的破坏不仅可以解释 AOT 胶束解离的放热效应, 还能解释其它体系胶束形成的驱动力。

一般来说, cmc 是胶束形成难易程度的度量, 其值越大, 越不利于胶束的形成。由表 1 中数据可以看出: (1) 随着混合溶剂中 PEG 200 质量分数的增加, cmc 值增大, 主要是由于混合溶剂极性降低, 胶束表面聚集数和电荷密度降低, 不利于胶束的形成; 同时 PEG 200 含量较高时对表面活性剂单体有良好的溶解性, 降低了表面活性剂对反离子的吸引, 导致胶束结构松散。 (2) 从胶束形成的热力学参数 ΔG_m° 来看, 发现与 AOT-水体系相比, 当混合溶剂中 PEG 200 质量分数 ≥ 60 wt% 时, 胶束的反离子解离度增大, 体系 ΔG_m° 值变的更正。当混合溶剂中 PEG 200 质量分数 < 60 wt% 时, 由于体系中胶束的反离子解离度降低, 使得体系中 ΔG_m°

值变的更负,但是 cmc 值和 ΔG_m° 的变化趋势存在一定的矛盾,原因可能是质量作用模型不太适合我们研究的这类体系,针对这个问题我们将进一步进行研究。(3) 对于 AOT-水体系和 AOT-PEG 200-水(含量 ≥ 80 wt%) 体系,胶束形成过程为吸热过程,主要为熵驱动 (ΔH_m° 值为正, $-T \Delta S_m^\circ$ 值为负),其它体系是焓焓共驱 (ΔH_m° 值为负, $-T \Delta S_m^\circ$ 值为负)。

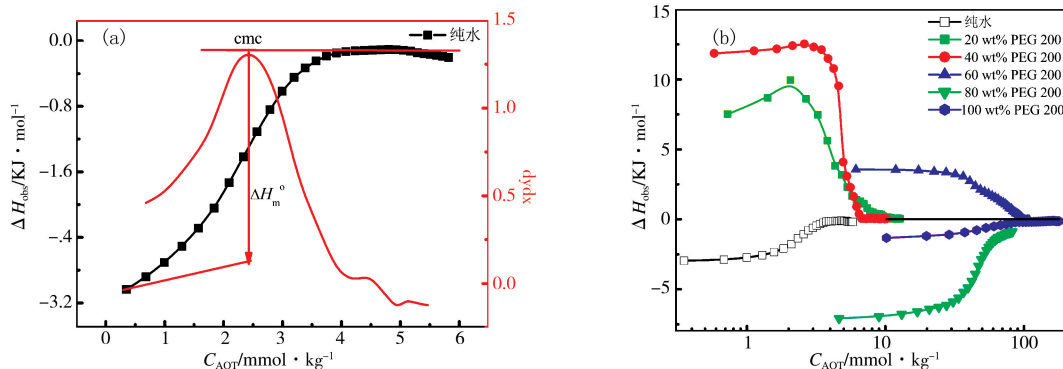


图 6 298.15 K 下, AOT 在纯水中 (a) 和在相应含量的 PEG 200/水溶液中 (b) 的表观焓变值 (ΔH_{obs}) 随表面活性剂浓度的变化曲线

表 1 298.15 K, 101.325 kPa 下, AOT 在 PEG 200/水混合溶液中的 cmc 值、 α 值及热力学参数

PEG 200 /wt%	电导率		表面张力		荧光		微量热		$\Delta G_m^\circ /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_m^\circ /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-T \Delta S_m^\circ /$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
	cmc/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	第二 cmc/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	cmc/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	第二 cmc/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	cmc/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	cmc/ $\text{mmol} \cdot \text{kg}^{-1}$	α_1	α_2			
0	3.01	-	2.97	-	3.10	2.34	1.0	-	-24.35	2.67	-27.02
20	5.98	23.16	7.01	44.79	5.05	5.20	0.80	0.64	-27.18	-8.63	-18.55
40	7.30	33.22	15.03	45.53	19.88	5.59	0.80	0.47	-26.59	-12.20	-14.39
60	46.75	-	35.13	-	59.70	40.39	0.83	-	-20.54	-3.48	-17.06
80	67.69	-	75.48	-	80.62	45.84	0.85	-	-19.20	4.05	-23.25
100	132.50	-	97.09	-	96.62	116.5	0.90	-	-16.53	0.57	-17.10

3 结论

本文研究了表面活性剂 AOT 在不同质量分数的 PEG 200/水混合溶液中的聚集行为,采用表面张力 (ST)、稳态荧光法、电导率以及微量热 (ITC) 等方法测定了 cmc 值和一系列热力学函数的值。结果表明: PEG 200 与水作为混合溶剂时,可以形成传统的表面活性剂聚集体。发现随着混合溶剂中 PEG 200 质量分数的增加,体系 cmc 值逐渐增大,胶束聚集结构变得松散,不利于胶束的形成。另外,几种实验方法测得第一临界胶束浓度的数据相吻合,但表面张力法和电导率法测出了体系第二临界胶束浓度。根据质量作用模型,从热力学角度来看,适度添加 PEG 200 可以调节焓-熵补偿效应;向水中大量添加 PEG 200 时,胶束形成的驱动力逐渐由焓焓共驱转为熵驱动。通过本文的研究,扩展了传统表面活性剂在非水溶剂中的聚集行为,拟拓展该类体系在合成化学、药物化学及日用化学等方向的应用,希望可以为这类应用提供一定的理论支持。

参 考 文 献

- [1] Fan Y X, Wang Y L. Self-assembly and functions of star-shaped oligomeric surfactants[J]. Langmuir, 2018, 34(38): 11220-11241.
- [2] Koc M H, Ciftci G C, Baday S. Hierarchical self-assembly of histidine-functionalized peptide amphiphiles into supramolecular chiral nanostructures[J]. Langmuir, 2017, 33(32): 7947-7956.
- [3] Ray A. Solvophobic interactions and micelle formation in structure forming nonaqueous solvents[J]. Nature, 1971, 231: 313-315.
- [4] Zhang C X, Zhang J L, Li W, et al. Formation of micelles of Pluronic block copolymers in PEG 200[J]. J Colloid Interf Sci, 2008, 327(1): 157-161.
- [5] Manna K, Panda A K. Physicochemical studies on the interfacial and micellization behavior of CTAB in aqueous polyethylene glycol media [J]. J Surfact Deterg, 2011, 14(4): 563-576.
- [6] 王青标, 陈果, 曹晨, 等. 拥挤环境中表面活性剂胶束化过程的低场核磁共振研究[J]. 分析测试学报, 2012, 31(1): 29-34.
- [7] Zhang Q, Li S, Zhang F L, et al. Self-assembly behaviors of anionic-cationic binary surfactant systems in poly(ethylene glycol) 200[J]. J

Surfact Deterg,2017,20(6): 1281-1290.

- [8] Michor E L,Berg J C. Micellization behavior of aerosol OT in alcohol/water systems[J]. Langmuir,2014,30(42): 12520-12524.
- [9] Hollamby M J,Tabor R,Mutch K J,et al. Effect of solvent quality on aggregate structures of common surfactants[J]. Langmuir,2008,24(21): 12235-12240.
- [10] Sanja N,Sara M P,Sandro M,et al. Interplay of noncovalent interactions in ionic liquid/sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate mixtures: from lamellar to bicontinuous cubic liquid crystalline phase[J]. J Phys Chem B,2016,120(49): 12557-12567.
- [11] Nakahara H,Kojima Y,Moroi Y,et al. Solubilization of *n*-Alkylbenzenes into gemini surfactant micelles in aqueous medium[J]. Langmuir,2014,30(20): 5771-5779.
- [12] Liu M,Zhu L Y,Qu X K,et al. Studies on the binding of paeonol and two of its isomers to human serum albumin by using microcalorimetry and circular dichroism[J]. J Chem Thermodynamics,2007,39(12): 1565-1570.
- [13] Cabane B. Structure of some polymer-detergent aggregates in water[J]. The Journal of Physical Chemistry,1977,81(17): 1639-1645.
- [14] Sakai T,Kaneko Y,Tsujii K. Premicellar aggregation of fatty acid *N*-methylethanolamides in aqueous solutions[J]. Langmuir,2006,22(5): 2039-2044.
- [15] Honda C,Itagaki M,Takeda R,et al. Solubilization of pyrene in C_nE_7 micelles[J]. Langmuir,2002,18(6): 1999-2003.
- [16] 张颖,王秀红,魏西莲. 用表面张力、电导和荧光光度法测定阳离子表面活性剂的胶束形成[J]. 聊城大学学报(自然科学版),2012,25(2): 34-38.
- [17] 李莎,韩梦,叶梦真,等. Aerosol-OT 在水和聚乙二醇-200 混合溶液中有序结构转变及影响因素研究[J]. 化学通报,2018,81(8): 753-758.
- [18] Bergström L M. Second CMC in surfactant micellar systems[J]. Current opinion in colloid & interface science,2016,22:46-50.
- [19] Bergström L M,Tehrani-Bagha A,Nagy G. Growth behavior,geometrical shape,and second CMC of micelles formed by cationic gemini esterquat surfactants[J]. Langmuir,2015,31(16): 4644-4653.
- [20] Bai G Y,Wang Y J,Yan H K,et al. Thermodynamics of interaction between cationic gemini surfactants and hydrophobically modified polymers in aqueous solutions[J]. J Phys Chem B,2002,106(9): 2153-2159.
- [21] Bai G Y,Wang Y J,Wang J B,et al. Microcalorimetric studies of the interaction between DDAB and SDS and the phase behavior of the mixture[J]. Langmuir,2001,17(12): 3522-3525.

Aggregation Behavior of Sodium Bis (2-ethylhexyl) Sulfosuccinate in Polyethylene Glycol 200 and Water Mixed Solvent Media

LI Sha BAO Hong-cui ZHANG Qian LIU Min LIU Jie

(Shandong Provincial Key Laboratory of Chemical Energy Storage and Novel Cell Technology,School of Chemistry and Chemical Engineering,Liaocheng University,Liaocheng 252059,China)

Abstract Micellization behavior of sodium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate (AOT) in mixed solvent media of polyethylene glycol 200 (PEG 200) and water with varying mass fractions of PEG 200 has been studied by surface tension, steady-state fluorescence, electrical conductivity and Isothermal titration calorimetry (ITC) methods. The results showed that the critical micelle concentration (cmc) of AOT increased and the micelle structure is more loose with increasing PEG 200 amount in mixed solvent, it is speculated that the weak polarity of mixed solvent, the decreased solvophobic interaction between the alkyl chain and PEG 200, and “structure-breaking effect” might explain the experimental phenomena. In general, cmc is used as a measure of the ease of formation of micelles, so the addition of PEG 200 was not conducive to the formation of micelles. However, if the thermodynamic function in the micelle formation process was calculated by the mass action model, compared with pure water, it was found that when the content of PEG 200 in the mixed solvent was lower (< 60 wt%), the addition of oligomers reduced the degree of counterion dissociation of the micelles in the system, making the system standard Gibbs free energy (ΔG_m°) became more negative. When the content of PEG 200 in the mixed solvent was higher, the system Gibbs free energy became more positive. The values of the other two thermodynamic parameters (ΔH_m° and $-T \Delta S_m^\circ$) indicated that the micelle formation was entirely entropy driven for the systems with pure water or high content of PEG 200 (≥ 80 wt%). The other systems were driven by entropic as well as enthalpic contributions.

Key words critical micelle concentration; fluorescence; isothermal titration calorimetry; mixed solvent