

电导法研究十六烷基三甲基溴化铵在二肽-水混合溶剂中的胶束化行为

陆艳琦^{1,2}, 王晓兰¹, 颜振宁¹, 李宇¹, 陶燕¹, 但俊英¹

(1. 郑州大学 化学系 河南 郑州 450001; 2. 郑州铁路职业技术学院 药学系 河南 郑州 450052)

摘要: 采用电导法测定了不同温度下十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在二肽-水混合溶剂中的电导率, 计算得到 CTAB 在这些体系中的临界胶束浓度和胶束化热力学函数. 结果表明, 二肽-水混合溶剂中 CTAB 的临界胶束浓度受温度和加入的二肽浓度的影响. 二肽的存在增加了 CTAB 的表面活性, 使其临界胶束浓度减小; 胶束化过程的自由能变 ΔG_m° 均为负值, 表明 CTAB 在二肽-水混合溶剂中的胶束化过程是自发进行的; ΔH_m° 对自由能变 ΔG_m° 的贡献相对于 $(-T\Delta S_m^\circ)$ 对自由能变 ΔG_m° 的贡献很小, 胶束化过程为熵驱动过程, 且存在焓-熵补偿效应.

关键词: 电导; 十六烷基三甲基溴化铵; 二肽-水混合溶剂; 临界胶束浓度; 胶束化热力学函数

中图分类号: O 645.11

文献标识码: A

文章编号: 1671-6841(2010)04-0071-04

0 引言

传输性质对于探测分子间相互作用的信息及在许多生物工艺过程中都起着至关重要的作用. 电导法是研究传输性质的一种重要手段, 也是一种经典研究方法, 它可以展示离子在溶液中的行为, 研究溶液的结构效应和溶剂化的问题^[1-4], 还能够为相关溶液中的各种相互作用提供重要信息. 肽与蛋白质具有同质性, 却具有不同于氨基酸和蛋白质的独特的生理功能. 研究表面活性剂与小肽的相互作用对于解释表面活性剂的蛋白质变性机理和对肽生物活性的影响有着重要的意义, 关于表面活性剂在肽-水混合溶剂中的电导研究未见文献报道. 作者利用电导率仪测定了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在两种二肽水溶液中的电导率, 通过计算得到了 CTAB 在二肽-水混合溶剂中的临界胶束浓度和胶束化过程的热力学函数, 并对 CTAB 在二肽水溶液中的胶束化行为进行了研究.

1 实验部分

电导率仪(DDSJ-308A)和电导电极(DDS-1C 铂黑)由上海雷磁仪器厂生产, 电导率仪的测量精度为 $\pm 0.5\%$. 电导池是自制的双层夹套玻璃装置, 夹层中充有恒温循环水, 恒温循环水由超级恒温槽(DC-2006, 上海衡平仪器厂)控制其温度, 控温精度为 ± 0.02 K. 电导池常数经 KCl 溶液校正得到.

甘氨酸-L-亮氨酸(98.50%)、L-丙氨酸-L-谷氨酰胺(99.20%)为浙江衢州塞姆中宇生物技术有限公司产品, 经乙醇-水重结晶后, 在放有 P_2O_5 的真空干燥箱中真空干燥至恒重, 干燥后保存在真空干燥器中备用. CTAB 为 Alfa 公司产品, 纯度为 99% 以上, KCl 为基准试剂(99.999%). CTAB 用自制三次水溶解, 实验用的三次水由去离子水经自动双重纯水蒸馏器(SZ-93, 上海亚荣生化仪器厂)蒸馏得到, 25 °C 下其电导率为 $0.8 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-4}$ S/m.

收稿日期: 2010-05-27

基金项目: 国家自然科学基金资助项目, 编号 20973158, J0830412; 河南省杰出青年基金资助项目, 编号 074100510022; 河南省自然科学基金资助项目, 编号 102300410051.

作者简介: 陆艳琦(1969-), 女, 副教授, 主要从事溶液化学研究; 通讯联系人: 颜振宁(1969-), 女, 教授, 博士, 主要从事功能溶液化学和材料研究. E-mail: yanzzn@zzu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 温度和二肽浓度对 CTAB 临界胶束浓度的影响

CTAB 的临界胶束浓度(c_{cm})是根据 Aguiar 等^[5-6]给出的二阶偏微分处理方法计算得到, 所得结果见表 1, 表中 m_p 表示水溶液中二肽的质量摩尔浓度. 从表中可以看出, CTAB 在水中的临界胶束浓度与文献值^[7-9]吻合得较好. 在某一给定温度下, CTAB 在二肽水溶液中的临界胶束浓度小于其在水中的相应值, 且随着二肽浓度的增加呈现出逐渐减小的趋势, 这与 CTAB 和二肽之间存在的相互作用有关. 水溶液中二肽的加入, 使得表面活性剂单体烷基链周围的水合作用被破坏, 这种效应会促进胶束的形成, 随着二肽浓度的增加, 这种效应也增大; 另一方面, 由于二肽与 CTAB 的静电相互作用, 使得 CTAB 离子头周围的溶剂化层的厚度和离子头之间的静电斥力都减小, 压缩了胶束的扩散双电层, 也就是说, 表面活性剂的表面活性增强, 在溶液中 CTAB 分子更容易聚集, 导致临界胶束浓度减小.

另外, 从表 1 中还可发现在同一浓度给定的二肽水溶液中, CTAB 的临界胶束浓度随温度的升高而增大. 在二肽、CTAB 和水的三元体系中, CTAB 有不同的存在形式: 形成胶束的 CTAB 分子及以单体形式存在的 CTAB 分子. 而以这两种形式存在的 CTAB 在三元体系中又存在不同的水化作用, 即以聚集状态存在的 CTAB 极性头周围的亲水水合作用和以单体状态存在的 CTAB 周围的两类水合作用, 烷基链周围的疏水水合作用和极性头基团周围的亲水水合作用. 温度对表面活性剂的亲水基和疏水基有不同的影响. 温度升高, 使表面活性剂的烷基链周围的水化层逐渐脱水, 有利于胶束的形成, 是使其临界胶束浓度降低的因素; 温度升高, 又可以使表面活性剂的亲水水化部分脱水, 极性头之间的斥力增加, 不利于胶束的形成, 是使其临界胶束浓度增加的因素. 临界胶束浓度随温度的升高而增大, 表明温度对亲水基水合作用的影响在较高温度时起主要作用, 这与文献^[5]得到的结论一致.

表 1 不同温度下 CTAB 在水和二肽水溶液中的临界胶束浓度

Tab. 1 Critical micelle concentration of CTAB in aqueous solution in presence and absence of dipeptides at different temperatures

溶液	$m_p / (\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$c_{cm} / (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$				
		288.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	308.15 K
水	0	0.000 91	0.000 92	0.000 94	0.000 99	0.001 04
				0.000 96 ^a		0.001 10 ^b
				0.000 97 ^b		
				0.000 93 ^c		
甘氨酸亮氨酸水溶液	0.02	0.000 88	0.000 89	0.000 92	0.000 96	0.001 00
	0.04	0.000 85	0.000 87	0.000 90	0.000 93	0.000 98
	0.06	0.000 81	0.000 84	0.000 88	0.000 91	0.000 94
丙氨酸谷氨酰胺水溶液	0.02	0.000 84	0.000 85	0.000 87	0.000 91	0.000 95
	0.04	0.000 83	0.000 84	0.000 86	0.000 90	0.000 94
	0.06	0.000 78	0.000 80	0.000 83	0.000 85	0.000 90

注: a 为文献^[7]数值; b 为文献^[8]数值; c 为文献^[9]数值.

2.2 胶束化热力学函数

表面活性剂胶束化过程的热力学函数(ΔG_m° , ΔH_m° , ΔS_m°), 是得到表面活性剂体系在较复杂条件下的溶液化学行为信息, 以及理解胶束化过程规律及其影响因素的重要工具.

根据质量作用模型, 离子型表面活性剂胶束化过程的自由能变化可表示为^[10]

$$\Delta G_m^\circ = RT \ln X_{cm}, \quad (1)$$

式中: X_{cm} 是以摩尔分数表示的临界胶束浓度. 由 Gibbs-Helmholtz 公式

$$\frac{d(\Delta G/T)}{dT} = -\frac{\Delta H}{T^2}, \quad (2)$$

胶束化过程的焓变为

$$\Delta H_m^\circ = -RT^2 (\text{dln } X_{cm} / \text{dT}) \quad (3)$$

胶束化过程的熵变通过下式计算

$$\Delta S_m^\circ = (\Delta H_m^\circ - \Delta G_m^\circ) / T \quad (4)$$

计算所得胶束化过程的热力学函数值列于表 2. 由表中数据可见, 在所测定温度下, 二肽水溶液中 CTAB 胶束化过程的吉布斯自由能变为负值, 说明整个胶束化过程是自发进行的. 随着温度的升高, 吉布斯自由能变逐渐减小, 表明在高温下脱水是胶束形成的主要原因. 胶束化过程的焓变为负值, 且随温度的升高, 焓变值更负. 这是因为胶束疏水部分周围的水化层中存在结构水分子, 随着温度的升高, 烷基链的水合作用逐渐减弱, 因此, 升高温度对焓变的吸热贡献减小, 使得焓变值降低; 焓变为负值说明高温时伦敦扩散作用是胶束化过程的主要作用力^[11]. 胶束化过程的熵变均为正值, 并且在同一二肽浓度下, 随温度的升高, 熵变逐渐减小. 熵变为正值表明系统的混乱度是由于烷基链周围结合的水分子不断被释放所致. 随着温度的升高, CTAB 烷基链周围的水合作用程度减小, 熵变逐渐减小.

表 2 不同温度下 CTAB 在二肽水溶液中的胶束化热力学函数

Tab.2 Thermodynamic functions of micellization for CTAB in aqueous dipeptide solutions at different temperatures

溶液	T/K	$m_p=0.02 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$			$m_p=0.04 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$			$m_p=0.06 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$		
		$\Delta G_m^\circ /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta H_m^\circ /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S_m^\circ /$ (J · mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G_m^\circ /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta H_m^\circ /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S_m^\circ /$ (J · mol ⁻¹ K ⁻¹)	$\Delta G_m^\circ /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta H_m^\circ /$ (kJ · mol ⁻¹)	$\Delta S_m^\circ /$ (J · mol ⁻¹ K ⁻¹)
甘氨酸亮氨酸水溶液	288.15	-16.86	-4.58	42.61	-16.94	-4.85	41.94	-17.05	-5.21	41.10
	293.15	-17.12	-4.74	42.24	-17.18	-5.02	41.46	-17.26	-5.39	40.48
	298.15	-17.33	-4.90	41.69	-17.38	-5.20	40.88	-17.44	-5.58	39.78
	303.15	-17.51	-5.06	41.06	-17.59	-5.37	40.32	-17.65	-5.77	39.19
	308.15	-17.70	-5.23	40.44	-17.75	-5.55	39.59	-17.86	-5.96	38.60
丙氨酸谷氨酰胺水溶液	288.15	-16.97	-4.34	43.81	-17.00	-4.39	43.74	-17.14	-4.79	42.87
	293.15	-17.23	-4.49	43.45	-17.26	-4.54	43.38	-17.38	-4.96	42.37
	298.15	-17.47	-4.65	43.00	-17.50	-4.70	42.92	-17.58	-5.13	41.78
	303.15	-17.65	-4.81	42.36	-17.68	-4.86	42.28	-17.82	-5.30	41.29
	308.15	-17.83	-4.97	41.74	-17.86	-5.02	41.65	-17.97	-5.48	40.53

图 1 为不同温度下胶束化焓变 ΔH_m° 和熵变 ($-T\Delta S_m^\circ$) 对自由能变 ΔG_m° 的贡献. 由图可见, 熵变 ($-T\Delta S_m^\circ$) 对自由能变 ΔG_m° 的贡献远远大于焓变 ΔH_m° 对自由能变 ΔG_m° 的贡献, 因而二肽存在下, CTAB 的胶束化过程主要为熵驱动.

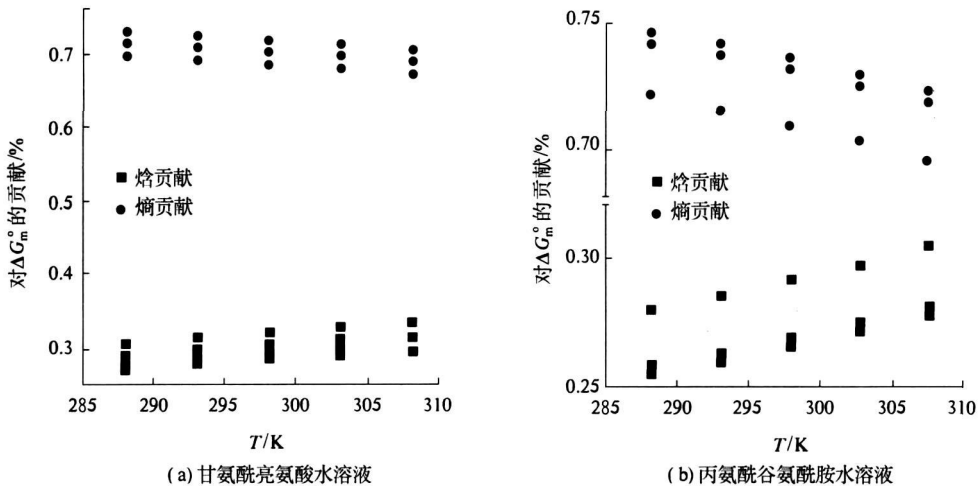


图 1 不同温度下胶束化焓变和熵变对自由能变的贡献

(从上到下, 二肽质量摩尔浓度依次为 0.02, 0.04, 0.06 mol · kg⁻¹)

2.3 焓-熵补偿效应

水溶液中某一溶质的许多过程,例如氧化-还原、水解、蛋白质分子的展开等过程都存在焓变和熵变之间的线性关系,这种现象称为焓-熵补偿现象,这种效应在表面活性剂的溶液中也存在.焓-熵补偿效应,可用公式表示为

$$\Delta H_m^\circ = \Delta H_m^* + T_c \Delta S_m^\circ,$$

斜率 T_c 是补偿温度,截距 ΔH_m^* 是 $\Delta S_m^\circ = 0$ 时的焓变.综合两种二肽水溶液中得到的 ΔH_m° 和 ΔS_m° 值,以 ΔS_m° 为横坐标, ΔH_m° 为纵坐标作图,发现两者存在良好的线性关系,其线性相关系数为 0.98.在水溶液中也得到了类似的线性关系,结果见图 2.这种线性关系的存在说明在水溶液和二肽水溶液中,CTAB 胶束化过程存在焓-熵补偿效应.

因为 T_c 是对胶束化过程中解溶剂化过程的度量^[10],因此可以用来对不同的补偿行为进行比较.文献[11]报道了水参与蛋白质反应的温度范围为 270~300 K,由图 2 可知,在不加二肽和加入二肽的水溶液中, T_c 的值分别为 296 K 和 292 K,与文献报道的此温度范围相符,表明所有体系中的胶束化过程都是由相同的水结构性质所决定的,即在温度等于 T_c 时,胶束化过程不依赖体系的结构变化.另一方面,在二肽水溶液中 ΔH_m° 小于水溶液中的 ΔH_m° ,说明水溶液中二肽的加入稳定了胶束的结构,这也证实了前面的观点,即加入二肽能够增加 CTAB 的表面活性,降低其临界胶束浓度.

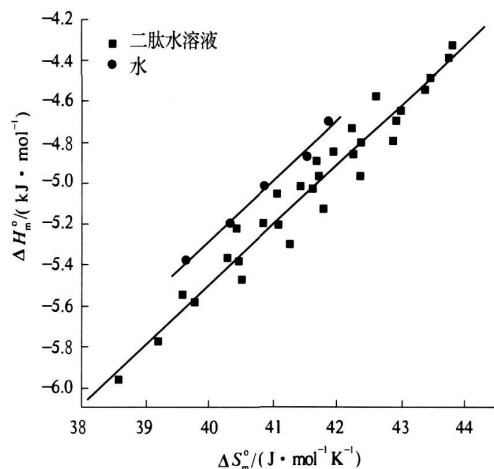


图 2 表面活性剂 CTAB 的焓-熵关系图
Fig.2 Enthalpy-entropy plot for surfactant CTAB

参考文献:

- [1] Tsierkezos N G, Philippopoulos A I. Studies of ion solvation and ion association of π -tetrabutylammonium hexafluorophosphate and π -tetrabutylammonium tetraphenylborate in various solvents [J]. *Fluid Phase Equilibria*, 2009, 277(1): 20-28.
- [2] Victor P J, Das B, Hazra D K. A study on the solvation phenomena of some sodium salts in 1,2-dimethoxyethoxyethane from conductance, viscosity, ultrasonic velocity, and FT-Raman spectral measurements [J]. *J Phys Chem A*, 2001, 105(24): 5960-5964.
- [3] Sharygin A V, Mokbel I, Xiao C, et al. Tests of equations for the electrical conductance of electrolyte mixtures: measurements of association of NaCl (aq) and Na₂SO₄ at high temperatures [J]. *J Phys Chem B*, 2001, 105(1): 229-237.
- [4] Dev S, Ismail K. Electrical conductance of sodium dodecyl sulfate in calcium nitrate tetrahydrate+acetamide melts [J]. *J Chem Eng Data*, 2001, 46(3): 574-576.
- [5] Carpena P, Aguiar J, Bernaola-Galvan P, et al. Problems associated with the treatment of conductivity-concentration data in surfactant solutions: simulations and experiments [J]. *Langmuir*, 2002, 18(16): 6054-6058.
- [6] Aguiar J, Carpena P, Molina-Bolivar J A, et al. On the determination of the critical micelle concentration by the pyrene 1:3 ratio method [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 258(1): 116-122.
- [7] Zielinski R, Ikeda S, Nomura H, et al. Effect of temperature on micelle formation in aqueous solutions of alkyltrimethylammonium bromides [J]. *J Colloid Interface Sci*, 1989, 129(1): 175-184.
- [8] Modaressi A, Sifaoui H, Grzesiak B, et al. CTAB aggregation in aqueous solutions of ammonium based ionic liquids: conductimetric studies [J]. *Colloids Surf A*, 2007, 296(1/2/3): 104-108.
- [9] Rodriguez A, Graciani M, Munoz M, et al. Water-ethylene glycol alkyltrimethylammonium bromide micellar solutions as reaction media: study of spontaneous hydrolysis of phenyl chloroformate [J]. *Langmuir*, 2003, 19(18): 7206-7213.
- [10] Yu Li, Lu Ting, Luan Yuxia, et al. Studies on the effects of amino acids on micellization of CTAB via surface tension measurements [J]. *Colloids Surf A*, 2005, 257-258(5): 375-379.
- [11] Lumry R, Rajender S. Enthalpy-entropy compensation phenomena in water solutions of proteins and small molecules: a ubiquitous property of water [J]. *Biopolymers*, 1970, 9(10): 1125-1127.

Displacement Method Analysis of Diagonal Brace Frame with Sliding Displacements

FAN You-jing¹, LIU Jin-rui²

(1. School of Civil Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Architectural Engineering Quality Surveillance Station, Qingfeng County, Qingfeng 457300, China)

Abstract: The displacement method is applied to rigid frames attached oblique rods with sliding displacements. A simple calculation for translation displacement of independent joint is provided. A simple method for calculating slope-deflection is determined based on the concept of relative movement. The fixed-end moment of a oblique beam is same as that of a relevant horizontal beam by load equivalent transformation. Displacement equations of multi-span rigid frames attached oblique rods with sliding displacements are deduced using equilibrium conditions and virtual work equations.

Key words: diagonal brace frame; chord turn; fixed-end moment; equation of virtual work

(上接第74页)

Conductance Studies on the Behavior of Micellization for Cetyltrimethyl Ammonium Bromide in Aqueous Dipeptide Solutions

LU Yan-qi^{1,2}, WANG Xiao-lan¹, YAN Zhen-ning¹, LI Yu¹, TAO Yan¹, DAN Jun-ying¹

(1. Department of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Department of Pharmaceutical Sciences, Zhengzhou Railway Profession Technology College, Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The electrical conductivity of the cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB) + dipeptide + water ternary systems is measured at different temperatures. The values of critical micellar concentration (c_{cm}), and the thermodynamic function of micellization are obtained. The results show that the c_{cm} values in aqueous dipeptide solutions are influenced by the temperature and the concentration of dipeptide. The surface activity of CTAB is enhanced by dipeptide, as a result the value of c_{cm} decreases. The free energy of micellization is negative in the presence of dipeptides, which indicates that micelle formation is a thermodynamically favorable process. Since the contribution of ΔH_m^o to ΔG_m^o is smaller than that of $(-T\Delta S_m^o)$ to ΔG_m^o , the micellization process is an entropy-driven process, and an enthalpy-entropy compensation effect is found in the micellization process.

Key words: conductance; cetyltrimethyl ammonium bromide; dipeptide-water mixed solvent; critical micellar concentration; thermodynamic function of micellization