

• 研究论文 •

囊泡形成和破坏的动力学

周文婷 徐晓明 蓝琴 韩国彬*

(固体表面物理化学国家重点实验室 厦门大学化学化工学院化学系 厦门 361005)

摘要 利用停流装置研究了十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)复配形成囊泡的过程和囊泡破坏过程的动力学性质,并结合动态光散射技术和电子透射显微镜探索囊泡形成和囊泡破坏过程的机理.动态光散射和电子透射显微镜的研究结果表明囊泡的形成过程主要包括四个阶段:混合胶团→柔性的长棒状聚集体→“非平衡囊泡”→平衡囊泡,而与其对应的粒度分散度则呈现“单分散性→多分散性”的周期性变化规律.此外,动力学结果表明囊泡形成过程很长,但其活化能不大,这意味着囊泡形成过程的控制步骤可能不是活化能控制.而相对于囊泡的形成,囊泡的破坏过程是十分迅速的.

关键词 囊泡;表面活性剂;停流法;临界堆积常数

Kinetics of Vesicle Formation and Breakdown

ZHOU, Wen-Ting XU, Xiao-Ming LAN, Qin HAN, Guo-Bin*

(State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface and Department of Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract A combination of stopped-flow, transmission electron microscopy and dynamic light-scattering techniques has been used to study the kinetics of vesicle formation and breakdown as well as the mechanism of vesicle formation and breakdown in DTAB/SDS aqueous solutions. The results show that the process of vesicle formation can be modeled as a sequence of distinct processes: mixed micelles→flexible stick-shaped aggregates→non-equilibrium vesicles→equilibrium vesicle system, and the evolution of particle dispersion degree appears to be a periodical change of “monodispersity→polydispersity”. In addition, the kinetic analysis shows that the process of vesicle formation lasts for a long time. However, the activation energy of vesicle formation is not too high, which implies that the control procedure of the process is independent of activation energy. In contrast to the process of vesicle formation, vesicle breakup to mixed micelles appears to be a rapid process.

Keywords vesicle; surfactant; stopped-flow method; effective packing parameter

囊泡是由两层双亲分子定向单层尾对尾地结合成封闭单分子双层所构成的外壳,和壳内包藏的微水相构成^[1].它可分为两种类型:由天然的或合成的磷脂所组成的囊泡(脂质体)和由双亲分子自组装形成的囊泡.到目前为止,有关囊泡的大多数研究都局限于脂质体,且研究的历史较为悠久.相比之下,对双亲分子自组装形成的囊泡性质的研究历史较短.由于双亲分子自组装形

成的囊泡有其独特的性质,例如可通过合成不同类型的表面活性剂来形成所需要的各种囊泡,也可通过调节阴阳离子表面活性剂的比例来控制囊泡表面的电荷,以适应不同的囊泡研究的要求,并可用聚合物包裹的方法来进一步提高它的稳定性等.目前大多数有关表面活性剂囊泡性质的研究都是采用两种表面活性剂复配的体系^[2-5],并根据 Israelachvili 等^[6]所提出的“聚集体临界

* E-mail: hangb@xmu.edu.cn

Received August 31, 2006; revised May 9, 2007; accepted July 2, 2007.

厦门大学科技创新重点项目(No. XMKJCX20052001)资助项目.

堆积常数(P)公式”和透射电镜来研究囊泡体系的性质. 而对于囊泡形成动力学以及囊泡形成的机理还研究很少.

本文是利用停流装置研究十二烷基硫酸钠(SDS)+十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)二组分复配形成囊泡的过程和囊泡破坏过程的动力学性质, 并结合动态光散射技术和电子透射显微镜探索囊泡的形成和囊泡破坏过程的机理.

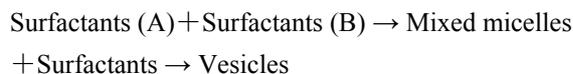
1 理论部分

1.1 囊泡的临界堆积常数(P)

根据 Israelachvili^[6]理论, 双亲分子是否能自发地形成囊泡是与其临界堆积常数 P 有关: $P = V/(a_0 l_c)$, 式中 V 是分子的体积, l_c 是表面活性剂尾链(碳氢链)的长度, a_0 是表面活性剂分子的有效头基面积, 公式中的 $a_0 l_c$ 表示一个圆柱体的体积(即分子的头尾面积相等). 当双亲分子的临界堆积常数: $0.5 < P < 1$ 时, 才有可能形成囊泡. 由于在实验上很难准确地测定出囊泡中表面活性剂分子的有效头基面积, 所以目前该理论只能用于定性解释实验结果. 但该理论为两种表面活性剂复配可能形成囊泡提供了必要的理论依据, 即大多数表面活性剂的分子都不具备 $0.5 < P < 1$ 的分子结构, 而采用两种表面活性剂复配的方法, 由于表面活性剂分子极性头基的静电相互作用会改变表面活性剂分子极性头基的有效面积(a_0)从而导致临界堆积常数(P)的改变, 以满足(或不满足)形成囊泡的临界堆积常数要求.

1.2 停流法对囊泡形成速率的研究

阴阳离子表面活性剂按一定的合适比例复配, 体系会自发地形成囊泡:



目前的研究结果表明由表面活性剂单体形成胶团的过程是一个快速的过程, 且可看成是一级反应, 而由胶团进一步形成囊泡的过程是很复杂的, 对其形成机理还不是很清楚. 可见, 囊泡的形成是多阶段过程, 且具有不同动力学过程. 由于囊泡的形成一般会伴随着溶液浊度的增大, 因此可以用停流法测定混合溶液的浊度随时间的变化, 并结合电子透射显微镜图、粒径分布的变化图以及各种级数的动力学方程的曲线拟合法来研究囊泡的形成过程.

1.3 停流法对囊泡破坏速率的研究

若在囊泡体系中加入一定浓度的单组分表面活性剂后会引起囊泡的破坏^[8]:



对于这个破坏过程的速率可以写成如下表达式^[7]:

$$\text{rate} = \frac{d[\text{micelle}]}{dt} = - \frac{d[\text{vesicle}]}{dt} = k_s [\text{A}]^n [\text{vesicle}]^m \quad (1)$$

其中 $[\text{vesicle}]$, $[\text{A}]$ 和 $[\text{micelle}]$ 分别为囊泡、表面活性剂以及混合胶束的浓度; k_s 为速率常数. 显然这是一个多级反应, 而且由于囊泡体系并不是一个单分散的体系, 因此测得的破坏速率可能是不同粒径破坏速率的平均值. $[\text{vesicle}]$ 和 $[\text{A}]$ 这两个参量中, 只有 $[\text{vesicle}]$ 即囊泡浓度的变化才会引起体系浊度的改变. 根据目前的研究结果^[7-10], 囊泡破坏的停流曲线是呈现出单指数衰减的形式, 因此可以按照准一级反应来处理, 用表观速率常数 k_{app} 来作为反应的速率常数.

按一级反应进行数据处理时根据公式^[9]:

$$\ln \left(\frac{\tau_\infty - \tau_t}{\tau_\infty - \tau_0} \right) = k_{\text{app}} t \quad (2)$$

式中, τ_∞ 表示平衡时的浊度, τ_0 , τ_t 为体系在起始和 t 时刻时的浊度. 若以 $\ln[(\tau_\infty - \tau_t)/(\tau_\infty - \tau_0)] \sim t$ 作图, 从直线的斜率即可得出反应的表观速率常数.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

2.1.1 试剂

十二烷基硫酸钠(SDS, 99%)为 Acros 公司产品. 十二烷基三甲基溴化铵(DTAB, 99%)为 Acros 公司产品, 并用乙醇/乙酸乙酯重结晶三次. 实验所用水为三次蒸馏水(电导率小于 $2 \times 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$).

2.1.2 仪器

SFA-20 停流装置(英国 HI-TECH 公司); Cary 50 生化紫外可见分光光度计(美国 Varian 公司); N1-2RC 型低温恒温循环水槽(杭州大和热磁电子有限公司, 控温精度 $\leq \pm 0.05 \text{ K}$); 粒度分布和 Zeta 电位分析仪(美国 Brookhaven 公司); HITACHIN600 电子透射显微镜(日本日立公司).

2.2 实验方法

2.2.1 囊泡的形成

根据 DTAB/SDS/水的三相图^[3], 选取 SDS/DTAB (0.5/0.3, m/m , m 代表质量)作为囊泡形成的研究体系. 在温度分别为 25, 30, 35 °C 的情况下, 利用停流装置将 SDS 溶液和 DTAB 溶液快速等体积混合(Scheme 1), 并在波长为 300 nm 处检测体系的浊度随时间的变化曲线.

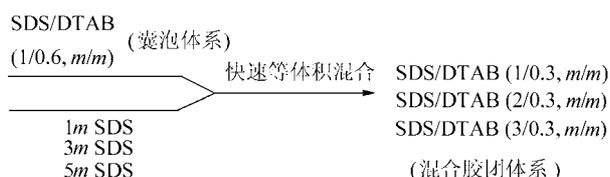


Scheme 1

2.2.2 囊泡的破坏

对于阴阳离子表面活性剂复配的囊泡体系而言, 若加入一定浓度的单组分表面活性剂后, 由于改变了阴阳离子表面活性剂复配的比例, 从而引起了囊泡的破坏. 本实验也是通过这种方法, 在 SDS/DTAB 的囊泡体系中加入一定量的 SDS, 从而达到囊泡的破坏.

在 25 °C 下, 利用停流装置将组分为 SDS/DTAB (1/0.6, *m/m*) 的囊泡体系分别与 1*m*, 3*m* 和 5*m* SDS 溶液快速等体积混合(Scheme 2), 并在波长为 300 nm 处检测体系的浊度随时间的变化曲线.



Scheme 2

2.2.3 负染色法透射电镜

吸取等体积的 SDS 溶液和 DTAB 溶液, 快速混合并同时开始计时. 在混合后的不同时刻用喷碳铜网捞起待测样品溶液(图 1 中的时间是铜网捞起待测样品溶液的时间), 快速滴上一滴磷酸钨染液(2*m*, pH 7.4), 5 min 后用滤纸吸去多余的染液, 样品置于红外灯下烘干. 用 H600 透射电镜观察样品形貌.

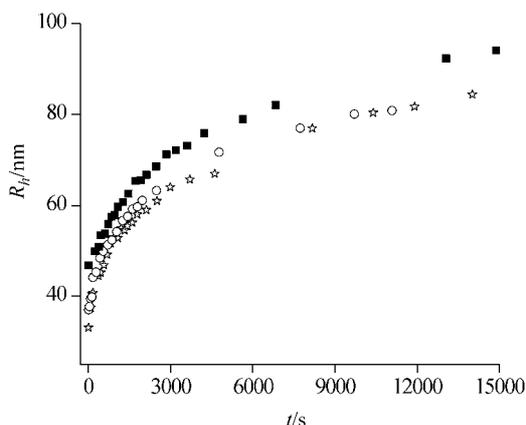


图 1 不同温度下 SDS/DTAB (0.5/0.3, *m/m*) 体系的粒径随时间的变化(☆ 25 °C, ○ 30 °C, ■ 35 °C)

Figure 1 Plot of mean hydrodynamic diameter as a function of time at different temperature for the mixed system SDS/DTAB (0.5/0.3, *m/m*)

3 结果与讨论

3.1 囊泡的形成过程

3.1.1 粒径及散射光强度的测定

由图 1 可见, 当 SDS 和 DTAB 快速混合之后, 随着

时间的进行, 体系聚集体的粒径不断地增加. 在初始阶段(1000 s)之前增加较快, 之后增长速度逐渐减慢. 根据曲线拟合结果表明聚集体粒径随时间的增长速率并不是以单指数形式增长, 而是以多指数的形式增长. 此表明囊泡的形成过程是一个复杂的过程, 它是由小聚集体的粒径逐步增大直到囊泡的形成. 此外, 温度对聚集体粒径增长有影响, 但不是很大. 在同一时刻, 35 °C 的粒径总是大于另外两个温度, 差值在 5~10 nm 左右; 而另外两个温度(25, 30 °C)的粒径在前 5000 s 略微有区别, 但在 5000 s 后就几乎一样.

图 2 是表示聚集体分散度随时间的变化过程. 从图可见, 聚集体的粒径随着时间的进行而逐渐增大, 但聚集体的分散度并不是单调改变, 而是以“开始时的单分散性(分散度小)(图 2a)→多分散性(图 2b)→单分散性(图 2c)→多分散性(图 2d)→单分散性(图 2e)”进行周期性的变化(因版面限制, 无法把全部图形列出, 但都符合这种规律). 从“单分散性→多分散性”这个过程可能对应于“聚集体+表面活性剂单体→较大的聚集体”的过程; 而从“多分散性→单分散性”这个过程, 可能意味着是“较大聚集体+较小聚集体→平均大小的聚集体”的过程. 并且每个周期的间隔时间越来越长.

3.1.2 透射电镜观测结果

为了更直观地了解囊泡的形成过程, 我们在两种表面活性剂混合后, 对体系在不同时刻进行负染色法透射电镜观察, 电镜图见图 3. 由图可见, 在混合后 20 s 时, 体系中的聚集体是以球形聚集体为主的, 大小约在 40~100 nm 左右(图 3a); 在 5 min 时, 部分球形聚集体生长成为柔性的长棒状聚集体(图 3b); 7.5 min 时, 柔性的长棒状聚集体增长并且采用弯曲的方式使头尾连接形成囊泡(图 3c), 虽然体系的单分散性较好, 但这种囊泡的双分子层厚度很不均匀, 是一种不稳定的体系, 故称之为“非平衡囊泡”^[4]; 在 10 min 时, 非平衡囊泡增长为大小不一的囊泡(图 3d); 在 25 min 时, 大小不一的囊泡又重新组合成双分子层厚度较均匀, 且单分散性较好的小囊泡(图 3e). 在 25 min 以后, 囊泡的粒径逐渐增大, 其增大的过程是采用“单分散性(分散度小)→多分散性→单分散性(分散度小)”的方式, 而达到平衡的囊泡体系则需 20 多个小时.

3.1.3 浊度的测定及活化能的求算

图 4 为不同温度下 SDS/DTAB (0.5/0.3, *m/m*) 体系的浊度随时间的变化曲线. 从图中可以看出, 体系的浊度在混合初期上升的速度十分迅速, 然后逐渐减慢.

为了进一步研究囊泡的形成过程, 我们对浊度曲线进行分段拟合, 结果发现在 4 个温度下, 0~7 min 的曲线拟合和 7~25 min 的曲线拟合(按一级反应处理)结果

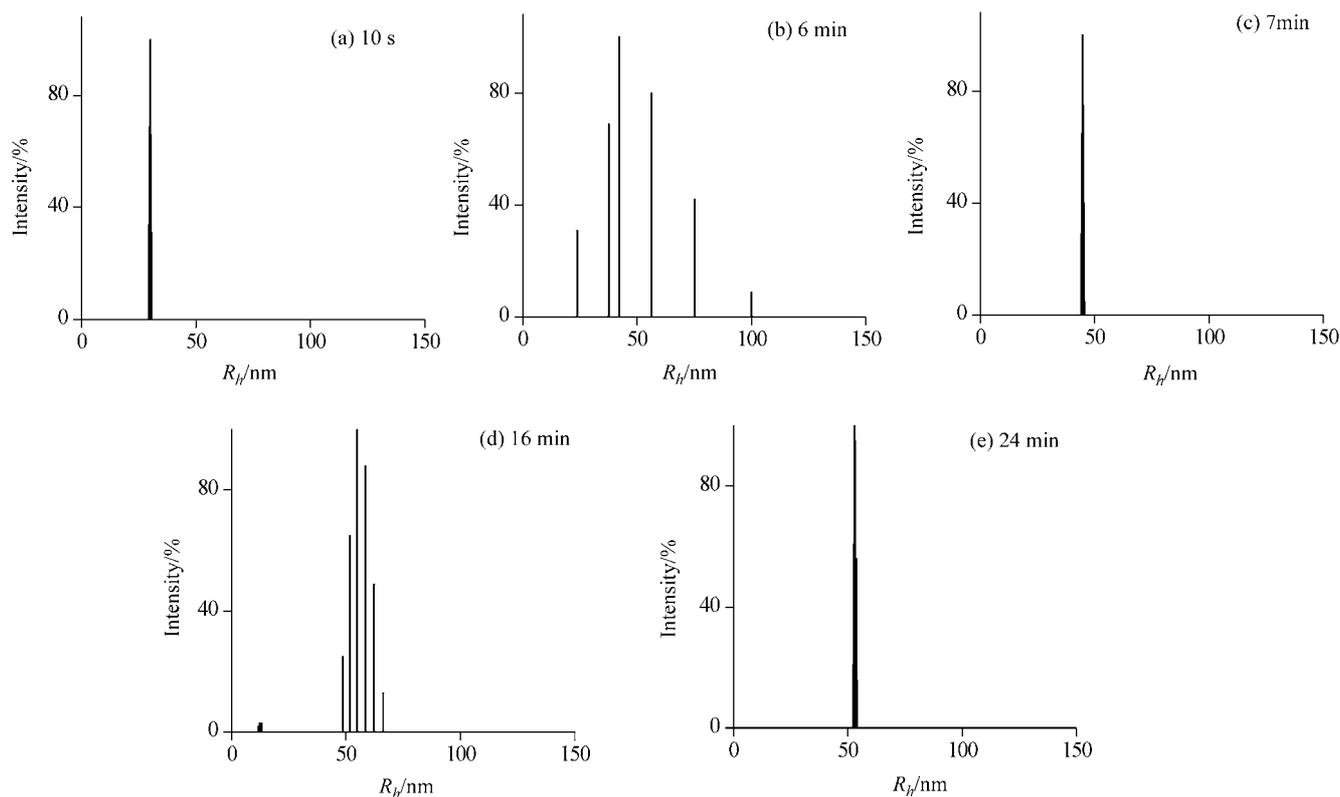


图2 在 25 °C 时 SDS/DTAB (0.5/0.3, m/m) 体系的聚集分散度随时间的变化
 Figure 2 The polydispersity of mixed system SDS/DTAB (0.5/0.3, m/m) at 25 °C

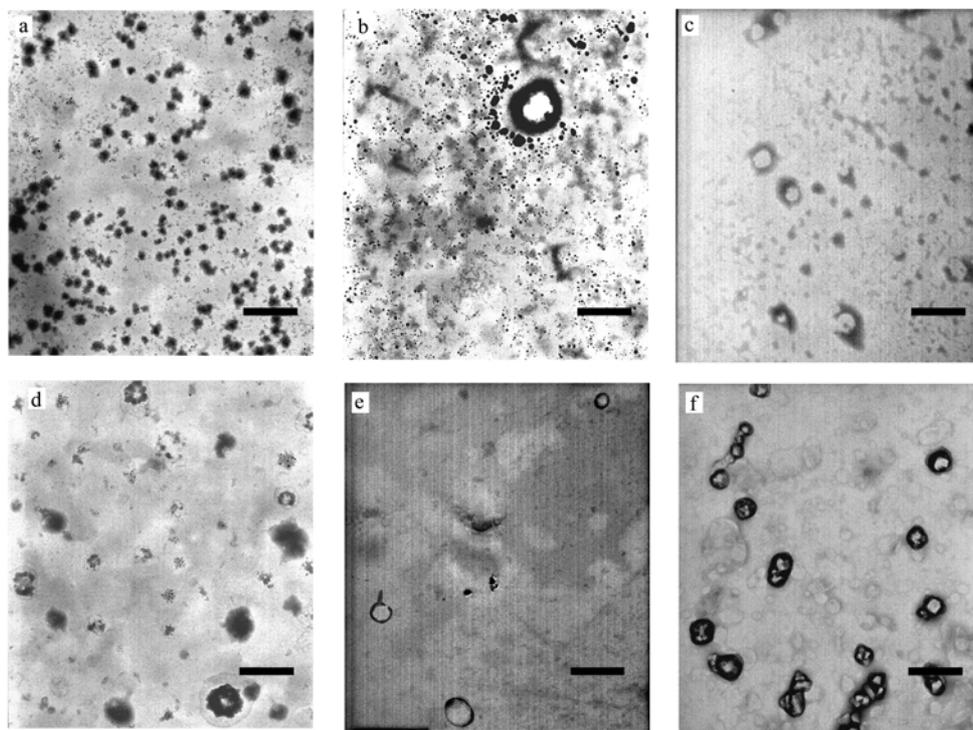


图3 不同时刻 SDS/DTAB (0.5/0.3, m/m) 体系的电镜图
 Figure 3 TEM images of mixed system SDS/DTAB (0.5/0.3, m/m) at 25 °C (Scale bar=400 nm)
 (a) 20 s; (b) 5 min; (c) 7.5 min; (d) 10 min; (e) 25 min; (f) 7 d

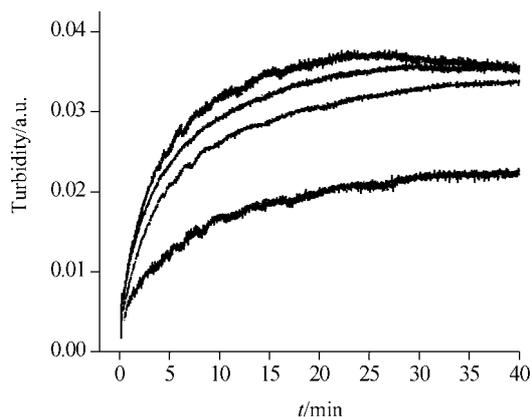


图4 不同温度下 SDS/DTAB (0.5/0.3, m/m)体系的浊度随时间的变化

图中曲线由下到上依次为 20, 25, 30, 35

Figure 4 Scattering intensity as a function of time at different temperature for the mixed system SDS/DTAB (0.5/0.3, m/m)

The curves from bottom to top correspond to 20, 25, 30 and 35 , respectively

都较好, 相关系数都在 0.97 以上. 这表明在囊泡形成过程中, 0~7 min 是反应的第一个阶段, 也就是“非平衡囊泡”的形成阶段; 7~25 min 是反应的第二个阶段, 其对应于从“非平衡囊泡”形成双分子层厚度较均匀, 且单分散性较好的小囊泡阶段. 而大约 25 min 以后应该是囊泡的增长和重排阶段, 这个阶段需要很长的时间, 而且过程十分复杂, 因此无法拟合出适合某种反应类型的曲线.

按一级反应公式(2), 分别作 0~7 min 和 7~25 min 的 $\ln[(\tau_\infty - \tau_t)/(\tau_\infty - \tau_0)] \sim t$ 图, 从直线的斜率得出这两个阶段的速率常数, 其值列于表 1 中.

表1 不同温度的速率常数

Table 1 The rate constant at different temperature

T/K	293.15	298.15	303.15	308.15
$k_{0\sim 7 \text{ min}}/\text{s}^{-1}$	0.24795	0.27939	0.34306	0.35754
$k_{7\sim 25 \text{ min}}/\text{s}^{-1}$	0.09872	0.11404	0.11924	0.12206

根据阿累尼乌斯公式 $\ln k = \ln A - (E_a/RT)$, 其中 k 为反应温度 T 时的反应速率常数, E_a 为反应的活化能, 以 $\ln k \sim 1/T$ 作图, 则由直线的斜率即可得出活化能 E_a . 计算的结果表明 0~7 min 的活化能为 $19.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 7~25 min 的活化能为 $10.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. 可见, 这两个过程的活化能均不大, 预计其控制步骤不是受活化能控制, 这可能是由于聚集体是由正、负离子表面活性剂所构成, 正、负离子表面活性剂的静电相互作用使得聚集体表面电势较小, 有利于表面活性剂单体进入到聚集体中或聚集体与聚集体聚结的过程, 这种情况可能与单种表面活性剂形成囊泡的情况不同.

3.2 囊泡破坏的过程

图 5 是将 SDS/DTAB (1/0.6, m/m)囊泡体系分别与等体积的 SDS 溶液(浓度分别为: 1m, 3m 和 5m)快速混合后, 体系的浊度随时间的变化. 从图可见, 囊泡破坏的速率是很快的, 在 0.1 s 以前, 三个囊泡体系的破坏速率是不相同的, 而在 0.1 s 以后, 这三个体系的浊度相同, 且变化速率也相同. 此外, 这三条曲线均以单指数形式衰减.

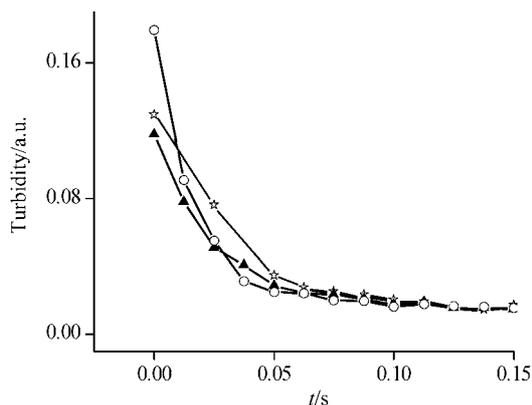


图5 不同浓度 SDS 的破坏下, SDS/DTAB (0.5/0.3, m/m)囊泡体系的浊度随时间的变化

Figure 5 Turbidity as a function of time for system at different SDS concentrations

☆ 1m SDS, ▲ 3m SDS, ○ 5m SDS

图 6 是将囊泡的破坏作为一级反应来处理, 所得到的 $\ln[(\tau_\infty - \tau_t)/(\tau_\infty - \tau_0)] \sim t$ 图, 图中直线拟合的线性相关系数 R 都在 0.985 以上, 这表明可将囊泡的破坏过程看成是一级反应. 根据公式(2), 从直线的斜率可得出囊泡的破坏速率常数, 其值列于表 2 中. 由表可见, 破坏速

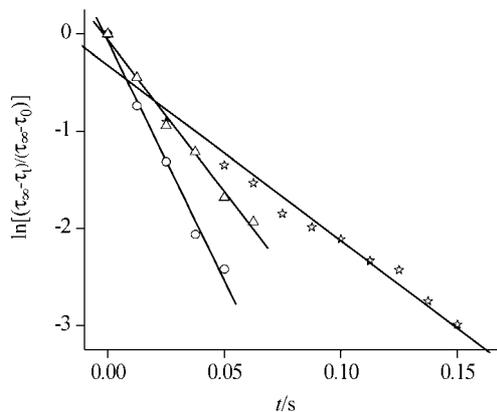


图6 不同浓度 SDS 的破坏下, SDS/DTAB (0.5/0.3, m/m)囊泡体系的 $\ln[(\tau_\infty - \tau_t)/(\tau_\infty - \tau_0)]$ 随时间的变化

Figure 6 $\ln[(\tau_\infty - \tau_t)/(\tau_\infty - \tau_0)]$ as a function of time for the system at different SDS concentrations

☆ 1m SDS, □ 3m SDS, ○ 5m SDS

率常数是随着所加入的 SDS 浓度的增大而增大的。

表 2 加入不同[SDS]时体系的破坏速率常数

Table 2 The breakdown rate constant of system at various SDS concentrations

[SDS]	1m	3m	5m
k_{app}	18.03 s^{-1}	31.18 s^{-1}	49.25 s^{-1}

References

- 1 Chen, Z.-Q.; Wang, G.-X.; Xu, G.-Y. *Colloid and Interface Chemistry*, Higher Education Press, Beijing, **2001** (in Chinese).
(陈宗淇, 王光信, 徐桂英, *胶体与界面化学*, 高等教育出版社, 北京, **2001**.)
- 2 Han, F.; Fu, H.-L.; He, X.; Huang, J.-B. *Acta Chim. Sinica* **2003**, *61*, 1399 (in Chinese).

- (韩峰, 付宏兰, 何潇, 黄建滨, *化学学报*, **2003**, *61*, 1399.)
- 3 Herrington, K. L.; Kaler, E. W.; Miller, D. D.; Zasadzinski, J. A.; Chiruvolu, S. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 13792.
 - 4 O'Connor, A. J.; Hatton, T. A. *Langmuir* **1997**, *13*, 6931.
 - 5 Kaler, E. W.; Murthy, A. K.; Rodriguez, B. E.; Zasadzinski, J. A. *Science* **1989**, *245*, 1371.
 - 6 Israelachvile, J. N.; Mitchell, D. J.; Nirham, B. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **1976**, *72*, 1525.
 - 7 Fontana, A.; Maria, P. D.; Siani, G.; Robinson, B. H. *Colloids Surf. B* **2003**, *32*, 365.
 - 8 Bucak, S.; Robinson, B. H.; Fontana, A. *Langmuir* **2002**, *18*, 8288.
 - 9 Brinkmann, U.; Neumann, E.; Robinson, B. H. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 1281.
 - 10 Robinson, B. H.; Bucak, S.; Fontana, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 8231.

(A0608316 YANG, X.; LING, J.)