

胶束形成的分形研究*

李后强 赵华明**

(四川大学物理系, ** 化学系, 成都 610064)

摘要 提出了测定胶束质量分维的两种新方法即粘度法和 GPC-LALLS 联机法, 随后从动态光散射数据计算了离子型胶束 SDS 的分维, 这些实验数值之间能互相印证. 建立了胶束形成过程的 Laplace 分形理论, 计算得分维 $D=1.54$ (二级), 作高级计算的分维 $D=1.67$, 与前面实测值基本相符. 另外, 从唯象理论角度, 讨论了胶束的多重分形及其热力学行为, 发现有两个相变点 $\beta_c=-4$ 和 $\beta_c=-1$. 并认为这两个转折分别对应着单分子 \longleftrightarrow 分形胶束 \longleftrightarrow 经典胶束结构之间的转变.

关键词: 胶束, 分形, 多重分形, 相变

胶束是一种凝聚体. 有关凝聚现象的分形 (Fractal) 研究已有大量报导^[1,2], 但直接研究胶束分形的至今只见 1989 年 Schaefer 等人^[3]的工作. 他们从中子散射实验中求得非离子胶束 $C_{12}E_6$ (n-dodecyl-hexaoxyethylene glycol monoether) 在重水 D_2O 中的分维 $D=1.42 \sim 1.60$. 不过, 人们采用不同散射方法对不同胶束作了深入的研究, 积累了大量有价值的资料, 对我们认识胶束的分形性质很有帮助.

由于胶束在水溶液中能提供类似酶的疏水微环境, 可以对底物进行束缚, 因此它也成了引起人们高度重视的构成酶模型的一种基质 (matrix)^[4]. 要研究胶束酶模型, 应对胶束本身的形成和结构有充分而深入的认识. 过去, 人们在研究所谓的柱状胶束、球状胶束和片状胶束上投入了大量的时间和精力, 实际上, 这些都是极端情形, 真实的胶束体系决非人们想象的那么规整, 而是介于无序和有序之间的中间态. 亦即, 胶束具有分形的特征, 本文提出了直接研究胶束分形性质的新方法, 尚未见文献报导.

1 胶束分维的测定方法

1.1 粘度法

胶束在水溶液中满足 Mark-Houwink 方程

$$[\eta] = KM^\alpha \quad (1)$$

式中 $[\eta]$ 是极限粘度, M 是胶束摩尔质量. K 为常数. 我们已经证明^[5,6], 指数 α 与质量分维 D 有如下简单关系:

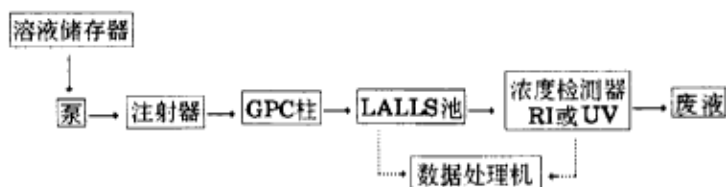
1992-08-26 收到初稿, 1993-02-11 收到修改稿. 联系人: 李后强. * 国家教委优秀青年教师基金和四川省青年基金资助项目

$$\alpha = \left(\frac{3}{D} - 1 \right) \quad (2)$$

因此, 通过 $\log[\eta]-\log M$ 作图, 由直线段斜率 α 依式 (2) 即可求出胶束质量分维 D , 用常规方法测定 $[\eta]$, 用小角激光光散射法测定 M_w (平均摩尔质量).

1.2 GPC-LALLS 联机方法

分别测定胶束的极限粘数 $[\eta]$ 和摩尔质量 M 而确定分维的方法, 比较费时, 为快速测定一种胶束或大分子的分维, 可以采用凝胶渗透色谱仪 (GPC) 与小角激光光散射仪 (LALLS) 联机 (GPC-LALLS) 的方法^[7], 这种方法只需进行一次准确的进样, 就可立即得到分维 D . GPC-LALLS 联机, 是指把 LALLS 作为 GPC 的摩尔质量检测器, 由它求出大分子摩尔质量或胶束质量 M_i . 从 GPC 柱中得到保留体积 V_R . 框图如下:



从 GPC 柱流出的淋洗液, 先经 LALLS 池子, 再到浓度检测器, 两信号都输入数据处理机 (KMX-6/DP). LALLS 用 4.95mm 厚的金属样池, 隔片上附有内径很细的导液管, 入口处联有体积很小的过滤器. 联接管各有恒温装置, 使溶液在运行中保持温度恒定. 由 GPC-LALLS 联机可方便地定出 GPC 柱的标定方程

$$\ln M = A - BV_R \quad (3)$$

式中 V_R 为保留体积, A 、 B 对于确定的操作条件和样品均为常数, 应用已知 Mark-Houwink 方程的标样 (如聚苯乙烯), 可定出 GPC 柱的普通标定方程

$$\ln([\eta]M) = \ln(kM^{\alpha+1}) = A' - B'V \quad (4)$$

式中 A' 、 B' 也为常数. 由于联机同时给出了各流出级份的淋出体积 (V_i) 和相应的摩尔质量 (M_i), 由式 (4) 可求出相应的 $[\eta]_i$. 有摩尔质量 M_i 和极限粘数 $[\eta]_i$, 就可求出 α 指数和相应的分维 D . 然而, GPC-LALLS 测定的摩尔质量 M_i 虽然准确真实, 但因 GPC 柱存在扩展效应致使测定的淋出体积 V_i 并不真实. 必须改正, 方法见前文^[7]及所附文献.

1.3 动态光散射法测定分维

胶束在溶液中的大小、形态和聚集数 (n) 可用动态光散射法进行研究^[8]. 尤其是十二烷基磺酸钠 (SDS) 的研究已有许多报导^[9]. 由于胶束是凝聚体, 其质量分维由下式确定

$$\bar{n}_N \propto \bar{R}_h^D \quad (5)$$

式中 \bar{n}_N 为平均聚集数, \bar{R}_h 为平均流体力学半径. 用 $\log \bar{n}_N - \log \bar{R}_h$ 作图, 直线段斜率即为分维 D .

2 实验

2.1 仪器和药品

小角激光光散射仪 LALLS (KMX-6); GPC(ARL-950); 稀释型乌氏粘度计; 数据处理机 (KMX-6/DP); 高级恒温水槽; Brij35(德国进口分装); 聚环氧氯丙烷 (国产, 工业级, 丙酮溶解精制); 环己酮 (A.R., 上海化学试剂厂); 四氘吡喃 (A.R. 重庆东方化学试剂厂).

2.2 LALLS 测试条件

室温, 散射角 $6 \sim 7^\circ$, 场栏 0.15, 衰减器 2, 3, 4, THF 流速约 $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 浓度检测器为示差折光仪.

3 结果与讨论

我们首先测定了非离子型表面活性剂 Brij35(月桂醇聚氧乙烯醚) 在水中的临界胶束浓度 $\text{CMC}=5.64 \times 10^{-5} \text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 摩尔质量 M_w 和极限粘数 $[\eta]$ (表 1). 然后用传统的粘度法研究了结构相似的聚环氧氯丙烷在 THF 和环己酮中的质量分维 (表 2, 表 3) 以检验本方法的正确性.

由表 1 的数据, 根据公式 (1)、(2) 用最小二乘法处理得 $\alpha=0.739(K=1.04 \times 10^{-3} \text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$, 求出分维 $D=1.73$. 由表 2、表 3 的数据求得聚环氧氯丙烷在 THF, 环己酮中的 α 值分别为 0.79 算 0.85, 相应的分维为 $D=1.68, 1.62$. 不难看出, 这里测得的分维与 DLA 模型的分维 ($D=1.67$ 十分接近, 这表明不论是 Brij35 在水中, 还是聚环氧氯丙烷在 THF(或环己酮) 中, 都有可能形成与 DLA 集团类似的分形结构.

表 1 Brij35 胶束摩尔质量和极限粘度

Table 1 Molecular weight and intrinsic viscosity for brij35 micellar cluster in water						
$c/\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	NaCl		CaCl ₂		Na ₂ SO ₄	
	0.3	0.5	0.15	0.25	0.15	0.25
$M_w \times 10^{-3}$	70.5	77.2	66.5	82.7	171	472
$[\eta]/\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$	4.02	4.30	3.85	4.53	7.75	16.4

表 2 聚环氧氯丙烷在 THF 中的摩尔质量及极限粘度 (25 °C)

Table 2 Molecular weight and intrinsic viscosity for polyepichlorohydrin in THF (25 °C)					
$M_w \times 10^{-5}$	2.41	23.7	24.7	34.6	55.9
$[\eta]/\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$	0.44	2.67	2.69	3.46	5.55

表 3 聚环氧氯丙烷在环己酮中的摩尔质量及极限粘度 (25 °C)

Table 3 Molecular weight and intrinsic viscosity for polyepichlorohydrin in cyclohexanone(25 °C)					
$M_w \times 10^{-5}$	2.48	23.7	25.8	35.6	57.8
$[\eta]/\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$	0.51	3.47	3.62	4.82	7.55

由 GPC-LALLS 联机得到的淋出体积改正公式为

$$V_{ic} = 82.60 + 0.5662(V_i - 82.60) \quad (6)$$

求出的普适标定方程为

$$\ln[\eta]_i M_i = 46.5495 - 0.3611 V_{ic} \quad (7)$$

根据实测的 V_i 和 M_i 代入式 (6), (7) 即可求 $[\eta]_i$. 由此求得聚环氧氯丙烷在 THF 中的 $\alpha=0.80$, 分维 $D=1.667$, 此值与前面的结果吻合, 并与 DLA 模型的分维完全一致. 这说明 GPC-LALLS 联机快速测定分维的方法是可行的.

用动态光散射法研究胶束的分形结构, 是一个很活跃的研究方向. 1980 年, Briggs 等人^[10] 用此法测定了 SDS(十二烷基磺酸钠) 在水溶液中的平均聚集数 (\bar{n}) 和平均流体力学半径 (\bar{R}_h)(表 4). 我们用式 (5) 求得曲线 B、C 的分维分别为 1.62 和 1.36. 这种分维的差别是由于多分散性引起的^[10]. 单分散的 SDS 胶束(曲线 B)的分维与前面的胶束的分维基本吻合, 说明它的结构更接近 DLA 模型. 而多分散的 SDS 胶束(曲线 C), 分维小些, 不同于 DLA 模型.

然而, 胶束的形成并非是一个简单分形, 而是具有多重分形(multifractals)结构. 我们建立了 Brij35 胶束形成的 Laplace 分形理论^[11], 二级近似计算得^[14] 分维 $D=1.54$, 高级近似计算得 $D=1.67$. 当选定链节数 $N=10^3$ 时, 在 Honey Well 机上得到的 $f(\alpha) \sim \alpha$ 谱如图 1. 由此得到 $f_{\max}(\alpha)=1.75$. 这仅是一个非常初步的唯象结果, 但与前面的结论大体相符.

表 4 SDS 胶束的集数与流体力学半径^[10]

Table 4 The aggregation number and hydrodynamic radius of SDS micelle^[10]

Curve B	$R_h/\text{\AA}$	25	35	50	65	75	90		fractal dimension
	n_N	122	210	375	573	723	971		$D=1.62$
Curve C	$R_h/\text{\AA}$	35	50	65	75	90	100	125	fractal dimension
	n_N	125	240	270	320	490	510	760	$D=1.36$

(The data are obtained from the Curve B, C of Ref.[10])

另一方面, 表面活性剂形成胶束继而形成有规状态的过程, 可能伴随着相变发生. 为此, 我们先建立胶束的分形热力学, 再讨论其演化行为. 定义一个配分函数 Z , 即

$$Z(\beta, L) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \sum_i P_{i,\alpha}^{\beta} \quad (8)$$

式中 $P_{i,\alpha}$ 是胶束在构型 α 时外围点 i 处的凝聚几率, C_{α} 是构型 α 的权重, L 表示胶束的大小. β 为衡量胶束凝聚非均匀程度的参数. 由上式 (8) 可得自由能 F , 即

$$F(\beta, L) = -\frac{\ln Z(\beta, L)}{\ln L} \quad (9)$$

而能量 E , 熵 S 和热容 C 分别为

$$E(\beta, L) = -\frac{\partial F(\beta L)}{\partial \beta} \quad S(E, L) = \beta E - F(\beta, L) \quad C(\beta, L) = -\frac{\alpha^2 F(\beta, L)}{\partial^2 \beta} \quad (10)$$

这里的参数与多重分形有如下对应关系, $\beta \iff q$, $F(\beta) \iff \tau(q)$, $E \iff \alpha$, $S(E) \iff f(\alpha)$. 当体系无穷大时, $L \rightarrow \infty$, $F(\beta) = \lim_{L \rightarrow \infty} F(\beta, L)$, 熵 $S(E) = \lim_{L \rightarrow \infty} S(E, L)$. 为简化计算, 设 $C_{\alpha}=1$. 对 Brij35 在 3×3 和 5×5 平面点阵上, 设有 1.0×10^3 个凝聚生长点, 3.0×10^5 个构型, 按 Nagatani^[12] 和 Lee^[13] 的程, 得图 2.

从图 2 可见, $\beta_C \approx -4$ 和 $\beta_C \approx -1$ 时曲线有转折. 这意味着所研究体系在这两处发生了结构上的变化. 这种有两处标度间断的现象为本文所指出. 不过, 在 Lee 和 Stanley [13] 的论述中, 实际上已有这种迹象, 只是他们未能明确指出.

虽然我们至今还未找到 β 值与 Brij35 胶束性质 (如形态、分子结构) 之间的直接联系, 但我们认为上述理论研究有实际意义. 一种合理推测是, 当 $\beta < \beta_C = -4$ 时, 可能是表面活性剂分子与胶束之间的转变点. 此时溶液浓度很低 ($C \ll \text{CMC}$) 还不足以表现出分形的标度不变性. 当 $\beta > -4$ 时, 达到临界胶束浓度 $\text{CMC} (=5.64 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1})$ [14], 此时有胶束出现, 分形结构也随之诞生, 存在一系列标度关系. 当 $\beta > \beta_C = -1$ 时, 由于表面活性剂浓度太大 ($c \gg \text{CMC}$), 分形结构又转变成经典的欧氏结构, 即有规状态 (如柱状、层状、片状、球状等胶束). 因此, 从单分子 \rightarrow 分形胶束 \rightarrow 欧氏胶束, 都可用相应的分形热力学量来描述. 过去的研究都限于两个极端, 而忽略了中间形态. 实际上, 这个中间过渡态对阐述胶束的特殊性质 (如催化性) 可能很有帮助. 因为欧氏结构是一种致密体系, 无法显示输运功能, 所以在这种结构内发生催化作用的可能性较小. 而分形结构是一种疏松的, 有一定活动余地的体系, 有很好的灵活性和输运性, 能发挥约束和相转移作用. Courtens 等 [8] 和 Schaefer 等 [3] 所作的光散射实验, 有助于我们的推断. 他们提出的 Bragg 区 ($10 \sim 50 \text{ \AA}$) 相当于胶束未形成前的体系, Porod 区 ($50 \sim 200 \text{ \AA}$) 相当于胶束体系, 而 Guinier 区 ($200 \sim 1000 \text{ \AA}$) 即为欧氏结构. 但他们没有从多重分形的热力学角度进行研究. 本文对胶束分形的研究也是初步的, 还有许多问题值得作进一步的探索.

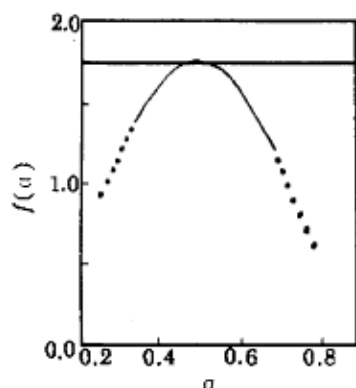


图 1 Brij35 胶束的模拟分维谱
Fig.1 Simulation generalized dimension $f(\alpha)$ - α of Brij35 micelle

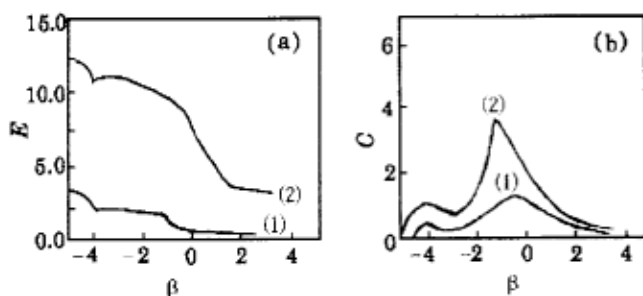


图 2 能量 E 和热容 C 随 β 的变化
Fig.2 The relationship between Energy E , heat capacity C and β (Curve ① 3×3 lattice, curve ② 5×5 lattice)

参 考 文 献

- 1 Meakin P. *Adv Colloid Interface Science*. 1988, 28: 249
- 2 Jullien R, Botet R. *Aggregation and Fractal Aggregates*, World Scientific, Singapore, 1986, 186
- 3 Schaefer D W, Bunker B C, Wiloxon J P. *Proc R. Soc. Lond*, 1989, A 423, 35
- 4 Bender M L. *The Bioorganic Chemistry of Enzymatic Catalysis*, NY: John Wiley & Sons Inc., 1984
- 5 Li H Q. *Chinese Science Bulletin*, 1987, 7: 614

- 6 李后强, 赵华明, 高分子材料科学与工程, 1990, 6(1): 73
- 7 Li H Q, Chen D B, He J Y, Huang G L. *European Polym. J.* 1989, 25 (10):1065
- 8 Courtens E, Vacher R. *Proc R. Soc Lond*, 1989, A424
- 9 Cantu L M Corti, Degiorgio V. *Faraday Discuss Chem Soc*, 1987, 83: 287
- 10 Briggs J D Nicoli F, Ciccoello R. *Chem. Phys. Lett.*, 1980, 73(11): 149
- 11 Pietronero L, et al. *Physica A*, 1988, 15: 207
- 12 Nagatani T. *Phys. Rev. A*, 1987, 36: 5812; *J. Phys. A*, 1987, 20: L381
- 13 Lee J, Stanley H E. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 61: 2945
- 14 李后强. 酶及其模型物的研究. 四川大学博士学位论文, 1991

Fractal Studies on Micellar Formation

Li Houqiang

(Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064)

Zhao Huaming

(Department of Chemistry, University, Chengdu 610064)

Abstract The Mark-Houwink equation $[\eta] = KM^\alpha$ is used to determine the mass fractal dimensions of micelles. Here $[\eta]$ being intrinsic viscosity, M being molecular weight of micellar cluster. K, α , constants. The viscosity exponent $\alpha = (3/D-1)$, and the fractal dimension D may be obtained by $\ln[\eta]-\ln M$ plot, e.g. $D=1.73$ for Brij 35 in water and $D=1.68, 1.62$ for polyepichlorohydrin in tetrahydrofuran (THE) and cyclohexanone.

To determine with easy the fractal dimensions of micelles and macromolecules, a new approach, dubbed GPC-LALLS (gel permeation chromatography coupled with LALLS), has been work out by us, and the value of fractal dimension for polyepichlorohydrin in THF obtained by GPC-LALLS is 1.667. The results indicate that the micellar clusters resemble the DLA. According to the Laplace fractal approach. The theoretical values of fractal dimensions of micellar clusters are obtained as $D=1.54$ (second order). $D=1.67$ (higher order) in agreement with computer simulation. In the same time. the multifractal spectrum $f(\alpha)-\alpha$ of micelles are obtained and $f_{max}(\alpha) = 1.75$.

The multifractal thermodynamics is employed to study the formation and transition of micelle. The partition function is defined as $Z(\beta, L) = \sum_{\alpha} C_{\alpha} \sum_i P_{i, \alpha}^{\beta}$ where C_{α} is the weight of configuration α . P_i, α is the growth probability of site i of configuration α , L is the system size, and β is the parameter measuring the heterogeneity of surfactant aggregation. Thereby two transition points, $\beta_c = -4, \beta_c = -1$, for micelle are found and set $\beta_c = -4$ corresponds the transition between surfactants and fractal micelles. and $\beta_c = -1$, the transition between fractal micelles and Euclidean structures (.i. e. spherical, cylindrical, layer micelles etc.). These transitions correspond to the Brigg(50-50Å). Porod(50-200Å) and Guinier(200-1000Å).

Keywords: Micelles, Fractals, Multifractals, Phase transition