

國立臺灣大學化學工程學研究所

碩士論文

Graduate Institute of Chemical Engineering

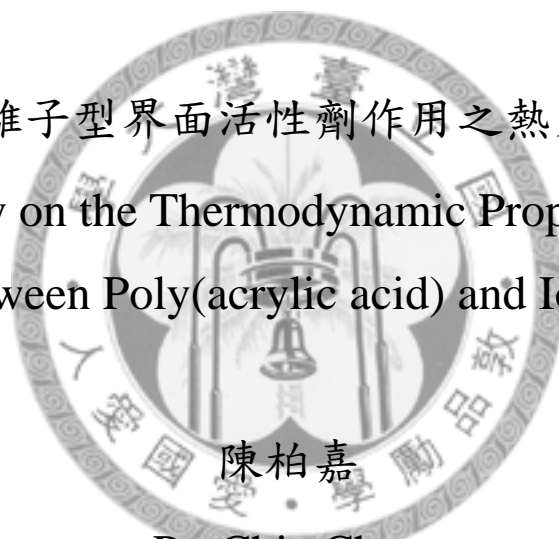
College of Engineering

National Taiwan University

Master Thesis

聚丙烯酸與離子型界面活性劑作用之熱力學性質探討

A Study on the Thermodynamic Properties of
Interaction between Poly(acrylic acid) and Ionic Surfactants



陳柏嘉

Po-Chia Chen

指導教授：陳立仁 博士

Advisor: Li-Jen Chen, Ph.D.

中華民國 97 年 7 月

July, 2008

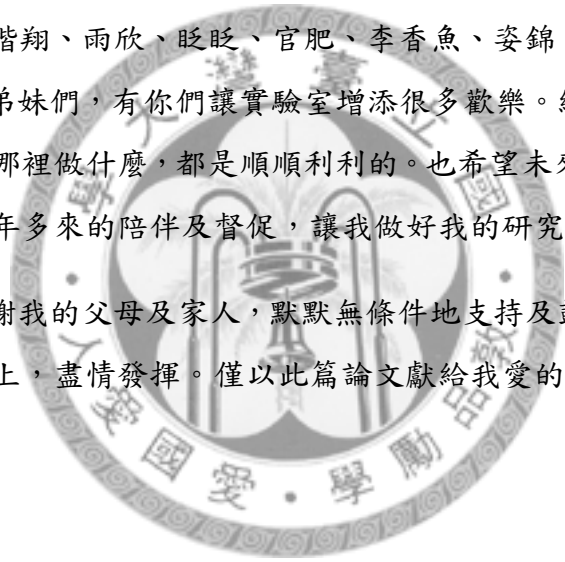


誌謝

這本論文的完成，首先感謝我的指導教授陳立仁教授，給予我許多實惠的教導，嚴謹的治學態度，令我學習到很多知識。由衷感謝百忙中抽空前來擔任口試委員的林析右教授、陳炳宏教授、陸駿逸副教授及蔡瑞瑩副教授，您的指正及建議，令學生學習到許多新的觀點，在此致上最高的謝意。

兩年來，在界面現象實驗室，我過得很充實快樂，感謝大家的陪伴。首先感謝昱劭、伯俊、家銘、Z 豪、冠宏、冠瑜、昉懌、于庭、宏瑋、志豪、捷文、姿穎學長姐們，謝謝你們不管是對我研究上或生活上的幫忙，讓我很順利的完成我的研究。還要感謝威宇及仕琦，跟你們一起進來這實驗室很開心，真是我的榮幸。還有庭傑、奇宏、楷翔、兩欣、眨眨、官肥、李香魚、姿錦、范小田、詠茹、小比、世鈞、芝櫻學弟妹們，有你們讓實驗室增添很多歡樂。總之，感謝大家，希望大家未來不管在哪裡做什麼，都是順順利利的。也希望未來我們仍有機會常常相聚。感謝芳宇五年多來的陪伴及督促，讓我做好我的研究。

最後，我要感謝我的父母及家人，默默無條件地支持及鼓勵我，使我無後顧之憂的在求學道路上，盡情發揮。僅以此篇論文獻給我愛的你們。





摘要

本研究的第一部分是利用毛細管動黏度實驗裝置研究聚丙烯酸溶液在溫度 25 °C 及 35 °C 之濃度區間，並檢視恆溫滴定熱卡計之實驗結果，觀察在不同聚丙烯酸溶液濃度區間，是否對聚丙烯酸/十六烷基三甲基溴化銨作用機制造成影響。結果顯示在我們所做的濃度範圍並無太大影響。

第二部分是希望藉由高靈敏度恆溫滴定熱卡計，測得聚電解質聚丙烯酸與陽離子型界面活性劑十六烷基三甲基溴化銨形成混微胞的各個轉折濃度及焓變化，研究的溫度範圍為 25 ~ 45 °C。再探討各項變因，諸如聚丙烯酸濃度、聚丙烯酸分子鏈長(分子量)及溫度對於聚丙烯酸/十六烷基三甲基溴化銨系統之影響。結果顯示系統有一快速的放熱反應產生，而且聚丙烯酸鏈長不同會影響系統作用機制。

第三部份，我們則利用恆溫滴定熱卡計研究聚電解質聚丙烯酸與陰離子型界面活性劑十二烷基硫磺酸鈉形成混微胞之各個轉折濃度及焓變化，研究的溫度範圍為 15 ~ 45 °C。再利用熱力學的關係，計算並討論聚丙烯酸/十二烷基硫磺酸鈉作用過程各種熱力學性質，諸如自由能變化及熵變化。再探討各項變因，如聚丙烯酸濃度及溫度對於聚丙烯酸/十二烷基硫磺酸鈉系統之影響。結果顯示聚丙烯酸/十二烷基硫磺酸鈉間吸附作用為焓驅動及熵驅動，且溫度會影響其臨界聚集濃度。



Abstract

In the first part of this study, we examine the concentration regimes of poly(acrylic acid) solution by capillary viscometer. Then we check the effect of the concentration regimes on poly(acrylic acid)/tetradecyltrimethylammonium bromide interaction. However, for the poly(acrylic acid) concentration from 0.025 wt% to 0.075 wt%, there is no obvious difference between the poly(acrylic acid)/tetradecyltrimethylammonium bromide interactions in dilute or semidilute-unentangled regime of poly(acrylic acid) solutions.

In the second part, the interaction between anionic polyelectrolyte, poly(acrylic acid) and cationic surfactant, tetradecyltrimethylammonium bromide has been investigated by isothermal titration calorimetry measurements. The addition of tetradecyltrimethylammonium bromide into poly(acrylic acid) aqueous solution demonstrates an exothermic peak due to the formation of poly(acrylic acid)/tetradecyltrimethylammonium bromide complex driven by the electrostatic attraction and hydrophobic properties between oppositely charged poly(acrylic acid) and tetradecyltrimethylammonium bromide. As poly(acrylic acid) molecular weight decreases to 1800 g/mol, tetradecyltrimethylammonium bromide is not able to form mixed-micelle complex with poly(acrylic acid).

In the third part, the interaction between poly(acrylic acid) and anionic surfactant, sodium dodecyl sulfate has been investigated by isothermal titration calorimetry measurements. Sodium dodecyl sulfate can form micelles on poly(acrylic acid) chain due to hydrophobic effect, even there exists electrostatic repulsion between them. This interaction is both enthalpy-driven and entropy-driven.



目錄

摘要	I
Abstract.....	III
目錄	V
表目錄	VII
圖目錄	IX
第一章 緒論	1
第二章 文獻回顧	7
2-1 界面活性劑與微胞	7
2-1.1 微胞的形成機制	7
2-1.2 臨界微胞濃度的定義	8
2-1.3 影響臨界微胞大小之因素	8
2-2 帶相反電荷之聚電解質/界面活性劑系統	11
2-2.1 鍵結機制探討	11
2-2.2 溶液 pH 值之影響	11
2-2.3 鹽類之效應	12
2-3 帶相反電荷之疏水化聚電解質/界面活性劑系統	12
2-3.1 鍵結機制探討	12
2-3.2 界面活性劑疏水程度的影響	15
2-4 帶相同電荷之聚電解質/界面活性劑系統	15
2-4.1 鍵結機制探討	15
2-4.2 溶液 pH 值之影響	16
2-5 聚電解質溶液之濃度區間	16
2-5.1 重疊濃度與纏繞濃度	17
2-5.2 在半稀釋濃度區間之 PES 系統	18
第三章 實驗設備及方法	25
3-1 實驗設備	25
3-2 實驗藥品	27
3-3 儀器測量原理	27

3-3.1 恆溫滴定熱卡計測量原理	27
3-3.2 毛細管動黏度計測量原理	29
3-4 儀器操作方法	29
3-4.1 恆溫滴定熱卡計操作方法	29
3-4.2 毛細管動黏度計操作方法	31
第四章 毛細管黏度計結果討論	39
第五章 恆溫滴定熱卡計結果討論	45
5-1 數據處理方法	45
5-1.1 ITC 實驗數據計算理論模式	45
5-1.2 ITC 積分基線的決定	46
5-1.3 決定微胞化過程 cmc 及 ΔH_m 方法	47
5-1.4 決定 PES 作用過程各種熱力學性質方法	48
5-2 PAA/C ₁₄ TAB 系統結果討論	50
5-2.1 純 C ₁₄ TAB 微胞化之結果	50
5-2.2 PAA/C ₁₄ TAB 之結果	51
5-2.3 PAA 濃度之影響	52
5-2.4 PAA 鏈長之影響	52
5-2.5 溫度之影響	53
5-3 PAA/SDS 系統結果討論	54
5-3.1 純 SDS 微胞化之結果	54
5-3.2 PAA/SDS 於 25 °C 之結果	55
5-3.3 溫度之影響	55
5-3.4 PAA 濃度之影響	56
第六章 結論	81
參考文獻	83
附錄 A ITC 滴定曲線	87
附錄 B 動黏度及密度測量數據	95

表目錄

表 3.1 毛細管黏度計校正結果及其常數.....	33
表 4.1 PAA 溶液之黏度實驗計算結果比較.....	41
表 5.1 C ₁₄ TAB 於 25 °C 微胞化過程之 cmc 與 ΔH_m 計算結果.....	58
表 5.2 C ₁₄ TAB 於 35 °C 微胞化過程之 cmc 與 ΔH_m 計算結果.....	58
表 5.3 C ₁₄ TAB 於 45 °C 微胞化過程之 cmc 與 ΔH_m 計算結果.....	58
表 5.4 25 °C 下 PAA/C ₁₄ TAB 於不同 PAA 濃度作用過程之熱力學性質結果比較.....	59
表 5.5 25 °C 下 PAA/C ₁₄ TAB 於不同 PAA 鏈長作用過程之熱力學性質結果比較.....	59
表 5.6 45 °C 下 PAA/C ₁₄ TAB 於不同 PAA 鏈長作用過程之熱力學性質結果比較.....	59
表 5.7 不同溫度下 PAA/C ₁₄ TAB 作用過程之熱力學性質結果比較.....	59
表 5.8 SDS 於 15 °C 微胞化過程之 cmc 與 ΔH_m 計算結果.....	60
表 5.9 SDS 於 45 °C 微胞化過程之 cmc 與 ΔH_m 計算結果.....	60
表 5.10 PAA/SDS 於 25 °C 作用過程之熱力學性質結果比較.....	60
表 5.11 PAA/SDS 於不同溫度下作用過程之熱力學性質結果比較.....	60
表 5.12 15 °C 下 PAA/SDS 於不同 PAA 濃度作用過程之熱力學性質結果比較.....	61
表 5.13 45 °C 下 PAA/SDS 於不同 PAA 濃度作用過程之熱力學性質結果比較.....	61



圖目錄

圖 1.1 常見的聚電解質 (Dobrynin and Rubinstein, 2005).....	5
圖 1.2 界面活性劑基本結構 (Myers and Drew, 1999).....	5
圖 1.3 PAA/C ₁₆ TAB 所形成之 PSC 示意圖 (Lim et al. 2003).....	6
圖 2.1 界面活性劑在水中安定化方向 (王鳳英, 1986).....	19
圖 2.2 SDS 物理性質對濃度關係曲線 (Preston, 1948).....	19
圖 2.3 電雙層膜的電位衰減趨勢.....	20
圖 2.4 PAA/C ₁₂ TAB 在 $\alpha < 0.3$ 形成 PSC 之機制 (Wang and Tam, 2004).....	20
圖 2.5 疏水化後之聚丙烯酸鈉 (HMPA) 結構 (Magny et al., 1994).....	21
圖 2.6 HMPA/C ₁₂ TAC 形成 PSC 之作用機制 (Magny et al., 1994).....	21
圖 2.7 疏水化葡萄聚糖結構 (Bai et al., 2004).....	22
圖 2.8 D40OCT30/SDS 之 ITC 實驗結果 (Bai et al., 2004).....	22
圖 2.9 D40OCT30/SDS 形成 PSC 之作用機制 (Bai et al., 2004).....	23
圖 2.10 不同解離度 α 下 PAA/SDS 之 ITC 實驗結果 (Wang and Tam, 2005).....	23
圖 2.11 P2VP 及 PMVP-Cl 之黏度量測結果 (Dobrynin and Rubinstein, 2005).....	24
圖 2.12 含鹽類之 PAA 溶液其濃度區間隨 α 之變化 (Litmanovich et al., 2007).....	24
圖 3.1 Isothermal Titration Calorimeter (ITC).....	33
圖 3.2 Thermal Activity Monitor (TAM).....	34
圖 3.3 Titration Unit.....	34
圖 3.4 毛細管動黏度計實驗裝置.....	35
圖 3.5 TAM 內部恆溫控制系統.....	35
圖 3.6 以 Cannon 黏度標準液 S60 及 N75 校正型號 53023/IIc 毛細管之結果.....	36
圖 3.7 以 Cannon 黏度標準液 S200 及 N250 校正型號 53030/III 毛細管之結果.....	36
圖 3.8 TAM channel 內實驗組與對照組示意圖.....	37
圖 4.1 分子量 450000 g/mol PAA 於 25 °C 黏度量測結果.....	41
圖 4.2 分子量 450000 g/mol PAA 於 35 °C 黏度量測結果.....	42
圖 4.3 分子量 250000 g/mol PAA 於 25 °C 黏度量測結果.....	42
圖 4.4 分子量 250000 g/mol PAA 於 35 °C 黏度量測結果.....	43
圖 4.5 分子量 450000 g/mol PAA 密度量測結果.....	43
圖 4.6 分子量 250000 g/mol PAA 密度量測結果.....	44
圖 5.1 ITC 實驗滴定曲線說明(以界面活性劑微胞化過程為例).....	61

圖 5.2 由 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線求取焓變化 ΔH_m	62
圖 5.3 ITC 實驗 peak 前後之積分基線	62
圖 5.4 PES 系統 cac 與 C_s 之判別 (a) PAA/SDS 系統 (b) PAA/ C_{14} TAB 系統	63
圖 5.5 以 Origin 計算 PES 系統作用過程 ΔH 積分值	63
圖 5.6 ΔH_2 計算方法說明	64
圖 5.7 C_{14} TAB 於 25 °C 微胞化過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	64
圖 5.8 C_{14} TAB 於 35 °C 微胞化過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	65
圖 5.9 C_{14} TAB 於 45 °C 微胞化過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	65
圖 5.10 C_{14} TAB 其 cmc 與溫度關係圖	66
圖 5.11 C_{14} TAB 其 ΔH_m 與溫度關係圖	66
圖 5.12 PAA/ C_{14} TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	67
圖 5.13 PAA/ C_{14} TAB 於 25 °C 作用過程之 pH 滴定曲線	67
圖 5.14 PAA/ C_{14} TAB 作用過程之示意圖	68
圖 5.15 不同 PAA 濃度下 PAA/ C_{14} TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	68
圖 5.16 PAA/ C_{14} TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	69
圖 5.17 PAA/ C_{14} TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	69
圖 5.18 PAA/ C_{14} TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	70
圖 5.19 PAA/ C_{14} TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	70
圖 5.20 不同 PAA 鏈長下 PAA/ C_{14} TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	71
圖 5.21 PAA/ C_{14} TAB 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	71
圖 5.22 PAA/ C_{14} TAB 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	72
圖 5.23 PAA/ C_{14} TAB 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	72
圖 5.24 PAA/ C_{14} TAB 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	73
圖 5.25 PAA/ C_{14} TAB 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線	73

圖 5.26 不同 PAA 鏈長下 PAA/C ₁₄ TAB 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線.....	74
圖 5.27 不同溫度下 PAA/C ₁₄ TAB 於作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線.....	74
圖 5.28 SDS 於 15 °C 微胞化過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線.....	75
圖 5.29 SDS 於 25 °C 微胞化過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線.....	75
圖 5.30 SDS 於 45 °C 微胞化過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線.....	76
圖 5.31 SDS 其 cmc 與溫度關係圖.....	76
圖 5.32 SDS 其 ΔH_m 與溫度關係圖.....	77
圖 5.33 PAA/SDS 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線.....	77
圖 5.34 PAA/SDS 系統形成之 PSC 結構示意圖.....	78
圖 5.35 PAA/SDS 於 15 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線.....	78
圖 5.36 PAA/SDS 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線.....	79
圖 5.37 不同 PAA 濃度下 PAA/SDS 於 15 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線.....	79
圖 5.38 不同 PAA 濃度下 PAA/SDS 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線.....	80



第一章 緒論

聚電解質 (polyelectrolyte) 與界面活性劑 (surfactant) 在溶液中，我們稱為聚電解質/界面活性劑 (polyelectrolyte/surfactant, PES) 系統。其所形成的交互作用，由於其在日常生活中有很廣泛的應用，諸如黏度控制、清潔劑、藥物製造……等等，因此受到了很多的注意及研究。

聚電解質是帶有可解離部分 (ionizable group) 的高分子。當存在水溶液中，聚電解質會解離，使得高分子鏈帶有電性並釋放出對離子 (counter ion)。聚電解質可說是同時具有高分子與電解質的特性，其水溶液通常為高黏度的電解質溶液。而如同強酸弱酸之別，不同的聚電解質也有不同的解離程度，強聚電解質在水溶液中會完全解離，而弱聚電解質則會部分解離。溶液的酸鹼性、對離子的濃度及鹽類的存在，都會影響聚電解質的解離程度。

一般常見的聚電解質有聚苯乙烯磺酸 (polystyrene sulfonate)、聚甲基丙烯酸 (polymethacrylic acid) 或本研究中所使用的聚丙烯酸 (polyacrylic acid, PAA)，而蛋白質及 DNA 也都是常見的聚電解質，如圖 1.1。

PAA 能與水互溶，水溶液呈弱酸性，也能溶於乙醇、異丙醇……等，是一種常見的分散劑，可將碳酸鈣、硫酸鈣等鹽類的微晶或泥沙分散於水中不沉澱，從而達到阻垢目的，常與其他水處理劑組成配方使用，用作電廠、化工廠、化肥廠、煉油廠和空調系統等迴圈冷卻水系統中的阻垢分散劑。PAA 也可當作增稠劑，此外，還廣泛應用於造紙和紡織、印染、陶瓷、塗料等行業。

界面活性劑為有機長碳鏈分子，結構分為兩部分，一端為具有極性的親水基 (hydrophilic group)，另一端為非極性長碳烷類的疏水基 (hydrophobic group)，其結構如圖 1.2。

因界面活性劑兼具親水及疏水的特性，故亦稱為兩性化合物 (amphiphile)。親水基是具極性基或離子基之原子團，如 COO^- 、 SO_3^- 、 SO_4^- 及 R_3N 。極性親水基與水分子間有很強的電荷作用力。疏水基皆非極性基，如長碳氫鏈 (hydrocarbon chain)、長碳氟鏈 (fluorocarbon chain) 及長矽氧烷鏈 (siloxane chain) 化合物，疏

水基與水分子產生排斥力。

一般而言，界面活性劑溶於水後，依親水基所帶電荷的不同，可分為陰離子型 (anionic)、陽離子型 (cationic)、非離子型 (nonionic) 及兩性界面活性劑 (amphoterlic) 四類：

(1) 陰離子型界面活性劑

解離後親水基帶負電者，如羧基 (RCOO^-M^+)、磺酸鹽 (RSO_3^-M^+) 或硫酸鹽 ($\text{ROSO}_3^-\text{M}^+$)。當陰離子型界面活性劑溶於水中時，會形成帶負電的原子團及帶正電荷的對離子，其通式為 $\text{R-X}^-\text{Y}^+$ ，R 表示疏水基， X^- 為陰離子團， Y^+ 為對離子。本研究中所使用之十二烷基硫磺酸鈉 (sodium dodecyl sulfate, SDS) 即為一種常見的陰離子型界面活性劑。

(2) 陽離子型界面活性劑

解離後親水基帶正電者，如第四級胺鹽 (quaternary ammonium halides, $\text{4N}^+\text{X}^-$)。當陽離子型界面活性劑溶於水中時，會形成帶正電的原子團及帶負電荷的對離子，其通式為 $\text{R-X}^+\text{Y}^-$ ，R 表示疏水基， X^+ 為陽離子團， Y^- 為對離子。本研究中所使用的十四烷基三甲基溴化銨 (tetradecyltrimethylammonium bromide, C_{14}TAB) 即為一種常見的陽離子型界面活性劑。

(3) 非離子型界面活性劑

親水基不帶電荷的界面活性劑，因親水基極性大，可溶於水中，如帶有聚氧乙烷基 ($-\text{OCH}_2\text{OCH}_2-$) 的界面活性劑或聚醚類的界面活性劑 ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{i-1}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_j\text{OH}$, C_iE_j)。

(4) 兩性界面活性劑

解離後其親水基同時帶有正電荷及負電荷之界面活性劑稱之。

帶相反電性之離子型界面活性劑與聚電解質，由於靜電吸引力的效應，其交互作用強烈且快速，在水溶液中兩者會形成混微胞 (mixed-micelle) 的複合物 (polyelectrolyte-surfactant complex, PSC)，如圖 1.3。當一開始產生混微胞時，界面

活性劑的濃度稱為臨界聚集濃度 (critical aggregation concentration, cac)。一般認為臨界聚集濃度比界面活性劑本身的臨界微胞濃度 (critical micellization concentration, cmc) 小約二至三個數量級。當聚電解質對界面活性劑達到飽和，此時之界面活性劑濃度稱為飽和濃度 (saturation concentration, C_s)。而界面活性劑在系統中形成自由微胞時知濃度，稱為臨界自由微胞濃度 (second critical micelle concentration, C_m)。

當溶液總電性達中性附近時，系統可能會有相分離 (phase separation) 的現象，溶液中會有沉澱物產生，而繼續加入更多的界面活性劑，此沉澱物會有再溶解的情形。而溶液達電中性時，此時之界面活性劑濃度為電中和濃度 (charge neutralization concentration, cnc)。

本研究主要在於探討弱聚電解質 PAA 與兩種離子型界面活性劑 $C_{14}TAB$ 及 SDS 形成混微胞過程之各種熱力學性質，也利用黏度實驗探討 PAA 溶液之濃度區間。在論文架構上將分為三部分進行討論。

本研究的第一部分是利用毛細管動黏度實驗裝置 (Capillary Viscometer) 研究分子量為 450000 及 250000 g/mol PAA 溶液在溫度 25 °C 及 35 °C 之濃度區間，並檢視 ITC 之實驗結果，觀察在不同 PAA 溶液濃度區間，是否對 PAA/ $C_{14}TAB$ 作用機制造成影響。

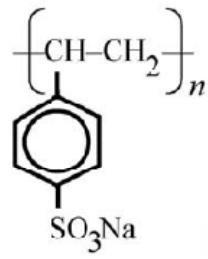
第二部份希望藉由高靈敏度恆溫滴定熱卡計 (Isothermal Titration Calorimeter, ITC)，測得聚電解質 PAA 與陽離子型界面活性劑 $C_{14}TAB$ 形成混微胞之各個轉折濃度及焓變化 (enthalpy change, ΔH)，研究的溫度範圍為 25 ~ 45 °C。再探討各項變因，諸如 PAA 濃度、PAA 鏈長及溫度對於 PAA/ $C_{14}TAB$ 系統之影響。

而第三部份，我們則利用 ITC 研究聚電解質 PAA 與陰離子型界面活性劑 SDS 形成混微胞之各個轉折濃度及焓變化，研究的溫度範圍為 15 ~ 45 °C。再利用熱力學的關係，計算並討論 PAA/SDS 作用過程各種熱力學性質，諸如自由能變化 (Gibbs free energy, ΔG) 及熵變化 (entropy change, ΔS)。再探討各項變因 PAA 濃度及溫度對於 PAA/SDS 系統之影響。我們也把 25 °C 下的結果，與 Wang and Tam (2005) 同樣利用 ITC 所做的結果比較。

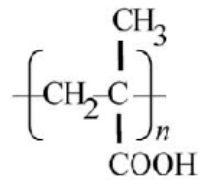
接下來的第二章將對本研究相關之文獻回顧做整理，第三章將實驗儀器的原理及方法詳加描述，第四章將討論毛細管黏度實驗之數據處理及結果，第五章將討論 ITC 實驗之數據處理方法並分別討論 PAA/C₁₄TAB 與 PAA/SDS 兩系統之實驗結果。最後第六章中將整理闡述本研究之結論。



Poly(styrene sulfonate)



Poly(methacrylic acid)



DNA



圖 1.1 常見的聚電解質 (Dobrynin and Rubinstein, 2005)

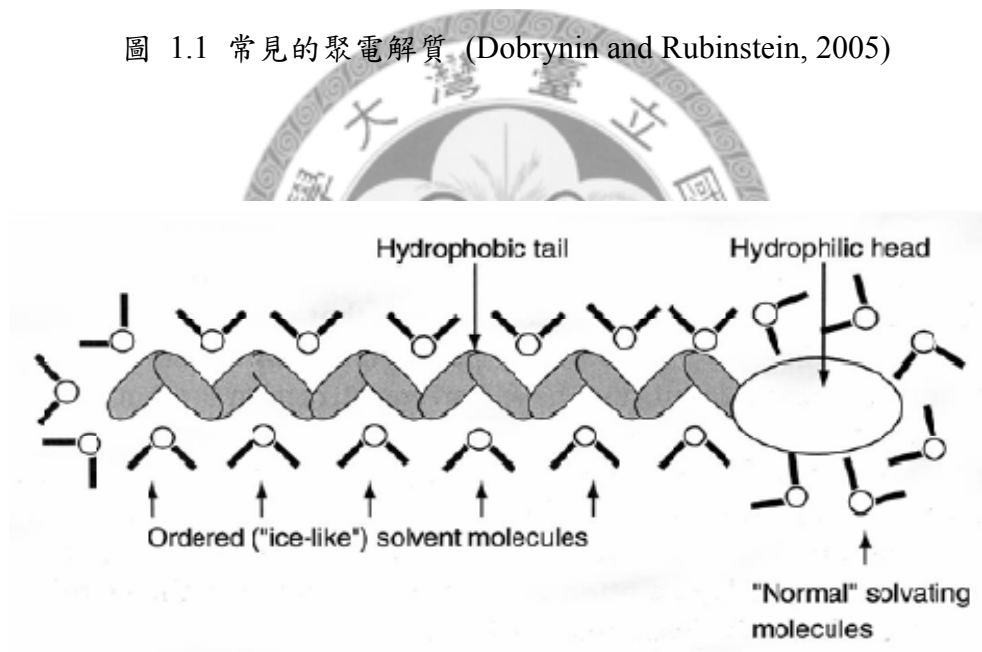


圖 1.2 界面活性劑基本結構 (Myers and Drew, 1999)

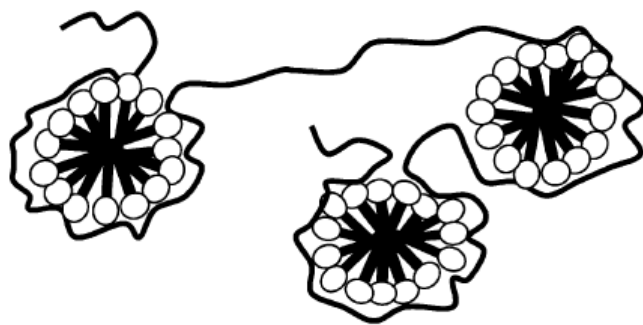


圖 1.3 PAA/C₁₆TAB 所形成之 PSC 示意圖 (Lim et al. 2003)



第二章 文獻回顧

本章將對界面活性劑微胞化過程、各種不同 PES 系統作用行為及聚電解質溶液其濃度區間，做文獻的整理。

2-1 界面活性劑與微胞

2-1.1 微胞的形成機制

界面活性劑置於水中時，極性親水基與水分子間有很強的電荷作用力，但是非極性疏水基則是會與水分子產生排斥。為了讓此一疏水基與水分子間排斥力減到最低，界面活性劑在水溶液中的安定化 (stabilization) 方向，我們可以圖 2.1 來做說明。當水中的界面活性劑濃度低時，疏水基的表面為了減少與水接觸的面積，則疏水基會被吸附到水面上方，垂直浮於水面上如浮筒一般排列整齊而形成薄膜。

當水中的界面活性劑濃度增加時，溶液表面吸附的界面活性劑分子已達到飽和，此時為了讓疏水基與水分子間的排斥力減到最低，疏水基被迫聚集在一起，形成親水基朝外與水分子接觸，而疏水基朝內的聚集結構，盡量達到疏水基與水分子接觸面積為最小之目的，以使系統的自由能 (Gibbs free energy) 降到最低，此效應稱為疏水效應 (hydrophobic effect)。界面活性劑聚集的行為模式稱為微胞化 (micellization)，形成的聚集體則稱為微胞 (micelle)，此時形成微胞之最低濃度即是臨界微胞濃度，另外我們也稱水溶液中未聚集的界面活性劑單分子為單體 (monomer)。

疏水效應是微胞形成的驅動力，它克服了親水基頭部間的靜電斥力及界面活性劑分子亂度 (entropy) 的降低。但是微胞不可能無限成長，決定微胞單體聚集數 (aggregation number) 上限的因素即為靜電效應 (electrostatic effect)。界面活性劑分子在形成微胞時，相鄰的頭部之間會有靜電斥力，各親水基會維持固定的距離，每個極性頭部具有固定大小的表面積。因此在維持球狀微胞內部不產生空洞區域的情形下，每個微胞的單體聚集數上限也就被決定了。而且既然微胞聚集數之上

限取決於親水基的靜電斥力，那麼可以想見，當極性基的極性愈弱，靜電斥力就愈小，則形成微胞的聚集數上限也就愈大。

2-1.2 臨界微胞濃度的定義

界面活性劑溶液的 cmc 值代表該界面活性劑的特性，相當於一個純物質的熔點、沸點、折射率等物理性質。當系統達到 cmc 時，會引起溶液許多物理、化學性質的明顯變化。例如電導度、表面張力、滲透壓、黏度、密度及折射率等 (如圖 2.2)。因此，我們可以藉由實驗測量這些性質的變化，以求得 cmc 值。

一般文獻中最常用來定義 cmc，是採用 Phillips (1955) 所提出，將實驗量測得到之界面活性劑性質 (property) 對濃度作圖，曲線中斜率最大變化時 (maximum curvature) 的濃度，定義為 cmc。如式 2.1

$$\left(\frac{d^3\Phi}{dm^3}\right)_{m=cmc} = 0 \quad 2.1$$

式中 Φ 為界面活性劑溶液之熱力學性質 (thermodynamic property)， m 為界面活性劑溶液之濃度。

除了式 2.1 的定義外，Hall (1972) 及 Ruckenstein and Nagarajan (1981) 曾針對 cmc 的定義有所討論，他們用 pseudo-second-order transition 來描述 cmc 的位置，也就是將式 2.1 改為二次微分等於 0 的形式，並以此定義研究微胞大小分佈的轉折點 (the transition point for micellar size distribution)。而 Desnoyers and Caron (1983) 也曾以此二次微分形式來探討 alkyltrimethylamine oxides (CxDAO) 在水中的熱力學性質。因此如何決定臨界微胞濃度並不是絕對的，而且不同的實驗方法所得到的 cmc 也會有所偏差。在本研究中都是以式 2.1 來求取 cmc，此部分將在第四章中詳加說明。

2-1.3 影響臨界微胞大小之因素

接下來將討論可能影響臨界微胞濃度大小的因素，當界面活性劑形成微胞時，同時存在所謂的疏水效應以及靜電效應兩種，前者有助於降低系統之自由能，使界面活性劑更容易形成微胞，而使得 cmc 值下降；後者則是會阻礙微胞的形成，

使得 cmc 提高，我們將眾多影響上述兩種效應之因素中，大概可以歸納成下列五種：

(1) 疏水基碳氫鏈長及結構的影響

界面活性劑疏水基的直鏈碳氫鏈長度愈長，單分子在水溶液中與水接觸面積愈大，使得自由能愈高，疏水效應較為彰顯，易形成微胞以降低自由能，故界面活性劑碳氫鏈長度愈長則 cmc 值愈小，此趨勢通常會連續有效至碳鏈長度為十六個碳的界面活性劑分子。當碳鏈長超過十八個碳時，由於水相中碳氫長鏈會產生捲繞，故 cmc 值將趨於恆定；若碳氫鏈上有支鏈 (branch)、雙鍵 (double bond) 或極性官能基 (polar functional group)，通常會使 cmc 值上升。

(2) 鹽類 (salt) 的影響

於界面活性劑溶液中加入如 NaCl 或 KBr 等強電解質，由於鹽類離子會中和微胞表面電荷，即所謂的遮蔽作用 (screening effect)，使得界面活性劑分子間的靜電斥力減少，破壞原來的平衡，疏水效應乃佔優勢，界面活性劑分子較易聚集，故 cmc 值下降。且因分子間排斥力降低，可以形成較緊密的排列，故微胞內聚合的分子數會增加 (Klevens, 1950)。而對於非離子型或兩性界面活性劑，則因加入鹽類的種類及濃度的不同，臨界微胞濃度值會有上升或下降兩極化的結果 (Mukerjee et al., 1967, Ray and Nemethy, 1971)。

(3) 對離子 (counter ion) 的影響

就離子型的界面活性劑而言，當對離子的種類不同時，則水合程度不同，將影響到與微胞的吸附程度，及影響到微胞表面的靜電斥力大小，故 cmc 值會隨之更改，Schick (1964) 由實驗得知：

$$\log(\text{cmc}) = -3.55 - 0.68 \times \log[\text{Li}^+], \text{ for } n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4 \text{ Li}$$

$$\log(\text{cmc}) = -3.60 - 0.66 \times \log[\text{Na}^+], \text{ for } n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4 \text{ Na}$$

$$\log(\text{cmc}) = -3.65 - 0.57 \times \log[\text{N}(\text{CH}_3)_4^+], \text{ for } n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4 \text{ N}(\text{CH}_3)_4$$

根據 Stern 的理論，對離子於微胞表面的分佈屬於 Boltzmann 分佈形式，除需考慮離子與微胞，或離子與離子間的靜電作用力及熱運動外，還得加入離子大小的校正，即所謂擴散雙電層 (diffuse double layer)(圖 2.3)，於 Stern 層，離子的吸力大，能克服離子本身的熱運動，故吸附緊密；於擴散層，則以離子熱運動為主。

上述式中 $\log(\text{cmc}) = a + b \times \log[M^+]$ ，其中 b 值代表離子的吸附度，它反映出 Stern 層及雙電層對離子的吸附程度；而 b 值為負，當 $[M^+]$ 增加時，微胞表面電荷被中和，而易形成微胞， cmc 值則下降。

(4) 添加有機分子的影響

加入極性物質因其官能基性質的不同，使臨界微胞濃度值可能增加或降低。依極性溶劑分子是否能穿透微胞進入其中，可以分為 A、B 兩類 (Hunter, 1986)。A 類物質因其分子會穿透微胞，進入微胞內，減低界面活性劑極性基團間的靜電排斥力，而使臨界微胞濃度降低。例如四個碳以上的醇類 (alcohol)、胺類 (amine)，會降低溶液之臨界微胞濃度值。當極性化合物加入的量越多或其極性基鏈越長者，臨界微胞濃度值降的越低。B 類極性物質則不會穿透微胞，因此其增加或降低臨界微胞濃度和其對溶液的影響有關。例如醣類由於為微胞結構的製造者 (structure-makers)，加入木糖 (xylose) 或果糖 (fructose) 則會使臨界微胞濃度下降 (Schragar, 1971)；而加入尿素 (urea) 及甲醯胺 (formamide)，因其會破壞微胞 (structure-breakers)，使得系統臨界微胞濃度上升 (Schick, 1964)。

(5) 溫度的影響

對離子型或非離子型的界面活性劑，以其臨界微胞濃度對溫度作圖，會發現有一個最小臨界微胞濃度值，其對應的溫度為 T_{\min} (the temperature of minimum cmc) (Kresheck, 1975)。離子型界面活性劑在 Krafft 溫度以下，不論濃度多高，都無法形成微胞。一般而言，在 Krafft 溫度以上，離子型界面活性劑臨界微胞濃度隨溫度升高而稍微變大，其溫度極小值約在 25 °C 附近；對於非離子型界面活性劑在其 cloud point 以下，隨溫度上升變小，其溫度極小值約在 50 °C 附近。

2-2 帶相反電荷之聚電解質/界面活性劑系統

2-2.1 鍵結機制探討

當離子型界面活性劑於水中形成微胞時，其釋放出的對離子會圍繞在微胞表面，去中和微胞表面電荷，降低界面活性劑分子親水基頭部間之靜電斥力，然而這會造成亂度的下降。帶相反電性的聚電解質的存在，正好扮演了對離子的功能，當其溶於水中解離使得高分子鏈帶電，我們可將其視為一長串的對離子，由於靜電吸引力與界面活性劑微胞鍵結，形成混微胞的複合物。因此，靜電吸引力與界面活性劑本身之疏水特性被認為是帶相反電荷之 PES 系統形成 PSC 主要的驅動力，此強烈作用使得 cac 會比 cmc 小二至三個數量級。

Kabanov et al. (2003) 曾探討 PAA/ C_{14} TAB 所形成之 PSC，發現其混微胞之 C_{14} TAB 分子聚集數，與 C_{14} TAB 單獨於水溶液形成微胞的聚集數相近，由此可知 PAA/ C_{14} TAB 形成之 PSC 結構是相似於界面活性劑之球型微胞。然而，聚氯化二烯二甲基胺 (polydiallyldimethylammonium chloride, PDADMAC) 與 SDS 形成之 PSC，其聚集數比 SDS 微胞大了約三個數量級，Kabanov et al. (2003) 推定其 PSC 結構應為雙層囊胞 (vesicles)，而非球型結構。

Lim et al. (2003) 將十六烷基三甲基溴化銨 (hexadecyltrimethylammonium bromide, C_{16} TAB) 溶液滴定入 PAA 溶液後，發現其溶液 pH 值有下降的情形，且 C_{16} TAB 濃度愈高，pH 值下降愈多。顯示 C_{16} TAB 的存在使得 PAA 鏈釋放出氫離子讓更多的 C_{16} TAB 分子可與其鍵結，造成溶液 pH 值的下降。Fundin et al. (1997) 探討同樣系統也得到相同結果。此外 Fundin et al. (1997) 指出 PAA/ C_{16} TAB 混微胞之聚集數是隨著 $[C_{16}TAB]/[PAA]$ 比值增加，當此比值 = 1 時，PAA 對 C_{16} TAB 飽和，當 $[C_{16}TAB]/[PAA] > 1$ ，會有 C_{16} TAB 自由微胞產生於系統中。

2-2.2 溶液 pH 值之影響

Wang and Tam (2004) 藉由改變 PAA 溶液酸鹼性，探討不同解離程度之 PAA 與十二烷基三甲基溴化銨 (dodecyltrimethylammonium bromide, C_{12} TAB) 之鍵結情

形。C₁₂TAB 會與各種中和度 (neutralization degree, α) 下之 PAA 鍵結，但有不同的鍵結機制。當 $\alpha < 0.3$ 時，PAA/C₁₂TAB 鍵結形成機制以疏水作用為主，在極低之 C₁₂TAB 濃度下，C₁₂TAB 形成的微胞與 PAA 非極性部分結合，PAA 鏈與鏈之間產生氫鍵導致複合結構的產生，造成放熱的情形，如圖 2.4。而當 $\alpha > 0.3$ ，PAA 與 C₁₄TAB 轉變為主要靠靜電吸引力鍵結。

Kiefer et al. (1993) 也指出在 pH 值較低的環境下，PAA 較容易與 C₁₄TAB 鍵結，也就是 cac 較低。此可能是在較低解離程度下，PAA 分子主鏈具有相對較為疏水的性質。

2-2.3 鹽類之效應

Wang and Tam (2002) 探討在不同之鹽類濃度下完全解離之 PAA 與 C₁₂TAB 之鍵結情形。初期，C₁₂TAB 親水基頭部，會單獨與 PAA 鏈上的羧基因靜電吸引力鍵結，到達一定濃度之 C₁₂TAB 濃度，才會在 PAA 鏈上產生微胞。當鹽類濃度增加，溶液中離子產生電性遮蔽的作用，抑制了 PAA 與 C₁₂TAB 間的靜電吸引力，使得 PAA/C₁₂TAB 混微胞較難形成，同時由於電性遮蔽了微胞表面電荷之靜電斥力，使系統中自由微胞更容易生成。

2-3 帶相反電荷之疏水化聚電解質/界面活性劑系統

顯然地，靜電吸引力是帶相反電荷 PES 系統主要的作用，但界面活性劑與聚電解質間的疏水作用也扮演了重要的角色。當增強聚電解質疏水的性質，其與界面活性劑的作用也會更為強烈，由於強烈的疏水效應，疏水化的聚電解質甚至會克服靜電排斥力，和帶相同電性的界面活性劑產生聚集。此外，疏水化的聚電解質可能也會形成分子間 (intermolecular) 或分子內 (intramolecular) 的自我聚集 (self aggregation)。本節將介紹一些疏水化後的聚電解質與帶相反電性界面活性劑之系統。

2-3.1 鍵結機制探討

Magny et al. (1994) 以合成方式將長碳鏈之醯胺基取代聚丙烯酸鈉 (poly

(sodium acrylate), PA) 原有的 COO^-Na^+ group, 使其具有疏水的性質, 稱為疏水化之聚丙烯酸鈉 (hydrophobically modified poly(sodium acrylate), HMPA), 並探討其與 C_{12}TAB 或十二烷基三甲基氯化銨 (dodecyltrimethylammonium chloride, C_{12}TAC) 間之作用。HMPA 結構如圖 2.5。

對於 HMPA/ C_{12}TAC 系統, 在固定 HMPA 濃度為 1 wt% 下, 隨著 C_{12}TAC 濃度增加, 系統黏度會有急劇的上升隨後下降, 而 HMPA 疏水程度增大, 此現象也更加明顯, 然而 PA/ C_{12}TAC 則沒有此黏度增加的現象, 其系統之黏度不隨 C_{12}TAC 濃度改變。對於上述之特性 Magny et al. (1994) 提出了一機制作說明。

圖 2.6 為固定濃度 HMPA 下, 添加 C_{12}TAC 過程之示意圖。圖 2.6 (a) 為尚未添加 C_{12}TAC 前純的 HMPA 溶液, 此時視 HMPA 濃度而定, 可能會有少部份自我聚集的情形。此階段其溶液黏度接近 PA 溶液之黏度。當添加 C_{12}TAC 至濃度接近 cac 時, 如圖 2.6 (b), C_{12}TAC 開始傾向於和 HMPA 側之碳氫鏈結合, 但此階段 C_{12}TAC 數量還不足以與全部的疏水側鏈結合, 會先形成混和的疏水叢集 (mixed hydrophobic cluster), 且高分子鏈開始交互連結 (cross-link)。繼續添加 C_{12}TAC , 混微胞開始形成, 如圖 2.6 (c), 疏水的醯胺側鏈將會參與包含在混微胞中, 造成分子間形成三度空間密集的連結, 使得溶液黏度急遽上升。繼續添加 C_{12}TAC , 疏水側鏈在混微胞中所佔比例下降, 此時會有兩種情形產生, 如圖 2.6 (d)。一為混微胞中的疏水側鏈數目只剩極少甚或一個, 因此分子與分子間的連結減少, 造成黏度的下降。另外由於靜電吸引力, C_{12}TAC 也會開始與羧基產生結合形成混微胞, 此過程就同 $\text{C}_{12}\text{TAC}/\text{PA}$ 之作用機制。 C_{12}TAC 濃度繼續增加, 系統產生相分離。

此機制說明了在 HMPA/ C_{12}TAC 系統, 相較於 PA/ C_{12}TAC 系統, 會有多餘的 C_{12}TAC 和疏水側鏈形成混微胞, 而疏水側鏈的參與造成 PA/ C_{12}TAC 所沒有的分子與分子間鍵結, 因此會有黏度的改變。

Bai et al. (2004) 探討了一種疏水化陽離子型聚電解質與陰離子型界面活性劑 SDS 之行為。此聚電解質是將帶疏水性質的 N-(2-hydroxypropyl)-N, N-dimethyl-N-octylammonium chloride 合成於葡萄聚糖 (dextran) 上, 使其帶有疏水性。結構如圖 2.7, 以下簡稱之為 D40OCT30, D40 代表 dextran 其分子量為

40k g/cm³，OCT30 代表其取代側鏈 $R = \text{CH}_3(\text{CH}_2)_7$ ，取代之比例約為 30 %。

D40OCT30 由於其具有疏水特性，在水溶液中也會有自我聚集的現象。隨著 D40OCT30 濃度的增加，其疏水側鏈能夠克服靜電斥力，使主鏈彎曲形成分子內的聚集。當濃度繼續增加，分子間的聚集開始產生，這顯示疏水化聚電解質與聚電解質性質有很大的差異。

Bai et al. (2004) 以 ITC 探討 SDS 溶液滴定入濃度 0.75 % D40OCT30 之熱力學行為。其 ITC 結果如圖 2.8。明顯可看出將 SDS 滴入 D40OCT30 與將 SDS 滴入純水有很大的不同，有一放熱作用產生。在假設 SDS 只會與取代之疏水側鏈形成混微胞的前提下，Bai et al. (2004) 提出了 D40OCT30/SDS 其作用機制，隨 SDS 濃度增加分為五階段討論 (圖 2.9)：

(1) 第一階段為 $c < c_{ac}$ 之區域

在尚未添加 SDS 前，D40OCT30 即會產生自聚現象，如圖 2.9 (a)。開始添加 SDS，由於強烈的靜電吸引力及疏水作用，SDS 單體會進入 D40OCT30 聚集中鍵結形成混和的疏水叢集，如圖 2.9 (b)。

(2) 第二階段為 $c_{ac} < c < c_{nc}$ 之區域

達 c_{ac} 後，交互連結的聚集 (cross-linking aggregates) 開始出現，此時 SDS 與 D40OCT30 於系統中數目約為 56 : 1。隨著 SDS 的增加，聚集的數目及 SDS 聚集數(聚集大小)也增加，而系統總電性仍為帶正電，聚集結構如圖 2.9 (c)。

(3) 第三階段為 $c_{nc} < c < \text{concentration of complete phase separation}$

當 SDS 濃度逐漸靠近 c_{nc} ，系統開始相分離 (coacervation) 的現象，溶液分離成高稠度的濃厚溶液及極稀薄的溶液二相，此時聚集的水合作用變的微弱。圖 2.9 中的 d 點為系統到達完全的相分離。

(4) 第四階段為 $\text{concentration of complete phase separation} < c < \text{圖 2.9 f}$

完全相分離後，繼續添加 SDS，其分子會在兩相界面與 D40OCT30/SDS 複合物鍵結，同時系統中自由的 SDS 單體也增多，這點

從導電度的上升可得到佐證。 SDS 濃度繼續增加，帶負電性 D40OCT30/SDS 混微胞開始形成，溶液漸趨澄清，直至圖 2.9 中 f 點。

(5) 第五階段為 $c >$ 圖 2.9 f

之後繼續添加 SDS，無任何轉折現象，此時可能會有 SDS 之自由微胞形成。

2-3.2 界面活性劑疏水程度的影響

Bai et al. (2005) 改變界面活性劑之疏水碳氫鏈長度，使用 SDS、十四烷基硫酸鈉 (sodium tetradecyl sulfate, SC₁₄S) 及辛基硫酸鈉 (sodium octyl sulfate, SC₈S)，探討界面活性劑疏水程度對 D40OCT30/SC_nS 系統之影響。

結果顯示 D40OCT30/SC₈S 系統有著不同的特性，其 ITC 實驗並沒有發現 cac 轉折的出現。 SC₈S 是短碳鏈界面活性劑，無法和 D40OCT30 之疏水側鏈形成混微胞，但仍然會因靜電吸引力以單體型態與 D40OCT30 鍵結。

2-4 帶相同電荷之聚電解質/界面活性劑系統

帶相反電荷的 PES 系統由於靜電吸引力產生明顯的交互作用，被廣泛探討。然而帶相同電荷的 PES 系統，因被認為其交互作用非常微弱甚或不存在，相對地所受注意較少。但在特定條件下，帶相同電荷的 PES 系統確實也會有交互作用產生。

2-4.1 鍵結機制探討

疏水作用被認為是帶相同電荷 PES 系統作用的主要因素，當聚電解質本身也帶有疏水的性質，就能夠克服其與界面活性劑間之靜電斥力，而與之鍵結。

Wang and Tam (2005) 利用 ITC 實驗，發現當控制 PAA 其 $\alpha < 0.2$ ，將 SDS 溶液滴定入 PAA 溶液會有一放熱的吸附作用發生。實驗顯示， SDS 濃度達 cac 時，由於疏水作用 SDS 之疏水碳氫鏈會吸附在 PAA 非極性的主鏈上，產生一放

熱的 peak，SDS 濃度到達 C_s 後，PAA 對其飽和，SDS 不再吸附上去。此由於在 α 小時，PAA 上大部分之羧基都是未解離的狀態，不但與 SDS 間之靜電斥力較小，其主鏈也具有相對疏水的性質，造成此一吸附作用。Wang and Tam (2005) 也提到這個結合過程是個焓驅動及熵驅動的反應，SDS 微胞吸附於 PAA 上是個放熱的反應，而疏水作用造成水分子排列的破壞，亂度上升。此外 SDS 的自由微胞也在 PAA 對其飽和前形成，也就是說，SDS 在與 PAA 結合的過程同時，也形成自由微胞。此吸附過程在飽和後，PAA 鏈與數個 SDS 微胞形成一安定的複合物結構。

2-4.2 溶液 pH 值之影響

由於靜電斥力的存在，因此聚電解質其解離程度的不同，即所帶電荷的多寡，會影響其與帶相同電性界面活性劑之鍵結行為。而藉由改變溶液的 pH 條件，可以控制聚電解質之解離程度。

Wang and Tam (2005) 利用滴定不同濃度之 NaOH 溶液，改變 PAA 溶液之 α 。當 $\alpha = 1$ 時，PAA 可視為完全解離，其在側鏈羧基之氫離子完全釋放出來；而 $\alpha = 0$ 時，PAA 完全不解離。而 PAA 之解離程度不同確實影響了 PAA/SDS 之鍵結行為，當 $\alpha < 0.2$ 時，SDS 由於疏水作用會形成微胞吸附至 PAA 鏈上，然而 $\alpha > 0.2$ 時，此現象消失，PAA/SDS 間無任何交互作用。

如圖 2.10，可看到在 ITC 實驗中，隨著 α 值的增加，放熱 peak 面積變小且變窄，至 $\alpha > 0.2$ 即無 peak 產生。意即 α 值的增加，PAA/SDS 間的靜電斥力變強，造成 SDS 之吸附作用變弱，且吸附過程在較高 SDS 濃度才會發生，在較低 SDS 濃度結束 (cac 上升， C_s 下降)。

2-5 聚電解質溶液之濃度區間

聚電解質為帶有可解離部位之高分子，因此其電荷間之靜電作用力，造成聚電解質溶液與不帶電高分子溶液性質有很大的不同。例如

- (1) 聚電解質溶液由稀釋 (dilute) 溶液轉變為半稀釋 (semidilute) 溶液，發生

在比不帶電高分子溶液低許多的濃度。

- (2) 聚電解質溶液其半稀釋未纏繞區間 (semidilute unentangled regime) 較不帶電高分子溶液廣。
- (3) 聚電解質溶液黏度正比於濃度二分之一一次方 $\eta \sim c^{1/2}$ ，然而不帶電高分子溶液無此性質，其黏度正比於濃度。
- (4) 不含鹽類之聚電解質溶液，其滲透壓比同樣濃度下之高分子溶液大了幾個數量級。且滲透壓與濃度呈一線性正比關係，這樣的關係再加上鹽類的存在會對滲透壓會有很大影響，顯示滲透壓主要來自於對離子的貢獻。

聚電解質溶液，依其濃度不同，其溶液中高分子會有不同的性質，一般可分為三個濃度區間，濃度由小到大為稀釋區間、半稀釋未纏繞區間及半稀釋纏繞區間 (semidilute entangled regime)。而稀釋區間及半稀釋未纏繞區間的分界，稱為重疊濃度 (polymer overlap concentration, C^*)，半稀釋未纏繞區間及半稀釋纏繞區間的分界即稱為纏繞濃度 (entanglement concentration, C_e)。

2-5.1 重疊濃度與纏繞濃度

在稀釋溶液區間，分子內作用相對於分子間作用佔優勢，每個分子均勻分散於溶液中，而對離子圍繞於分子外。當到達一定濃度，聚電解質的分子鏈會開始重疊，溶液由稀釋區間進入半稀釋區間，此開始重疊的濃度即重疊濃度。溶液中聚電解質濃度增加，分子鏈間開始纏繞，同時造成溶液中質傳機制由 translational 轉變為 reptational，黏度性質也隨著改變，此時之濃度即為纏繞濃度。

經由黏度實驗，當溶液黏度為溶劑黏度的兩倍，也就是比黏度 (specific viscosity, $\eta_{sp} = \eta_{\text{solution}}/\eta_{\text{solvent}} - 1$) 其值等於 1，此時之濃度即為重疊濃度 (Dobrynin and Rubinstein, 1995)，當溶液大於此濃度即由稀釋溶液轉為半稀釋溶液。根據 Dobrynin and Rubinstein (2005) 的研究整理，對於在半稀釋未纏繞區間且無鹽類之聚電解質溶液，其黏度 η 可以下列 model 表示

$$\eta \approx \eta_s (uf_*^2)^{1/2} (cb^3)^{1/2} N, \text{ for } C^* < c < C_e \quad 2.2$$

由式 2.2 可知在此濃度區間溶液比黏度對濃度關係為 $\eta_{sp} \sim c^{1/2}$ 。

而對於在半稀釋纏繞區間且無鹽類之聚電解質溶液，其黏度 η 可以下列 model 表示

$$\eta \approx \eta_s n^{-4} N^3 (u f_*^2)^{3/2} (c b^3)^{3/2} \quad 2.3$$

由式 2.3 可知在此濃度區間溶液比黏度對濃度關係為 $\eta_{sp} \sim c^{3/2}$ 。

因此藉由黏度的量測，我們可以得到 C^* 及 C_e ，界定出聚電解質溶液之濃度區間。

圖 2.11 為共聚物 2-vinyl pyridine (P2VP) 及不同解離程度 N-methyl-2-vinyl pyridinium chloride (N-PMVP-Cl, N 為解離之莫耳比例) 之黏度量測結果，可看到 PMVP 相較於不解離之 P2VP，其半稀釋未纏繞區間較廣。此聚電解質溶液特有性質是由於靜電作用力抑制了高分子鏈間的纏繞作用，因此其半稀釋未纏繞區間較一般高分子溶液來得廣。Litmanovich et al. (2007) 探討不同 α 下，PAA 溶液之濃度區間。結果顯示 PAA 解離程度愈大，其 C^* 變小， C_e 變大，即 PAA 帶電愈多，半稀釋未纏繞區間範圍也增廣，如圖 2.12。

2-5.2 在半稀釋濃度區間之 PES 系統

一般探討之 PES 系統，其聚電解質溶液皆為稀釋溶液。在此濃度區間形成之 PSC，其結構界面活性劑形成之微胞，吸附在一條或數條高分子鏈上。

Litmanovich et al. (2007) 探討 PAA/ C_{14} TAB 系統，發現當 PAA 溶液為半稀釋時，由於高分子間的接觸增多，其 PSC 為一個 C_{14} TAB 微胞，與不同的 PAA 分子鏈鍵結，形成分子與分子間的交互連結網狀結構。 C_{14} TAB 微胞扮演了網點 (mesh point) 的角色，其帶相反電性所形成之靜電吸引力，有效地幫助此結構的形成。

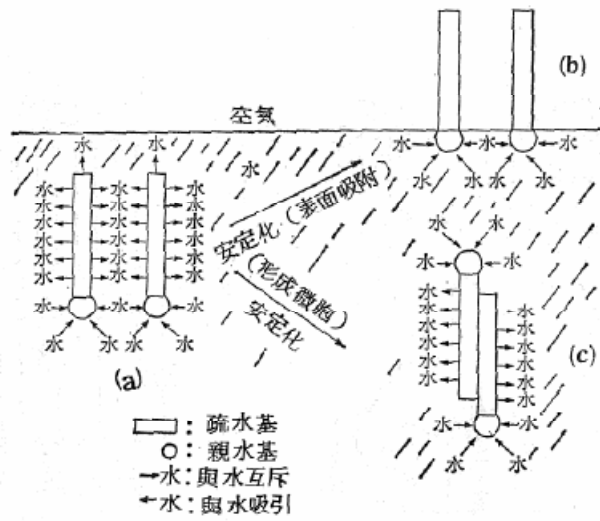


圖 2.1 界面活性劑在水中安定化方向 (王鳳英, 1986)

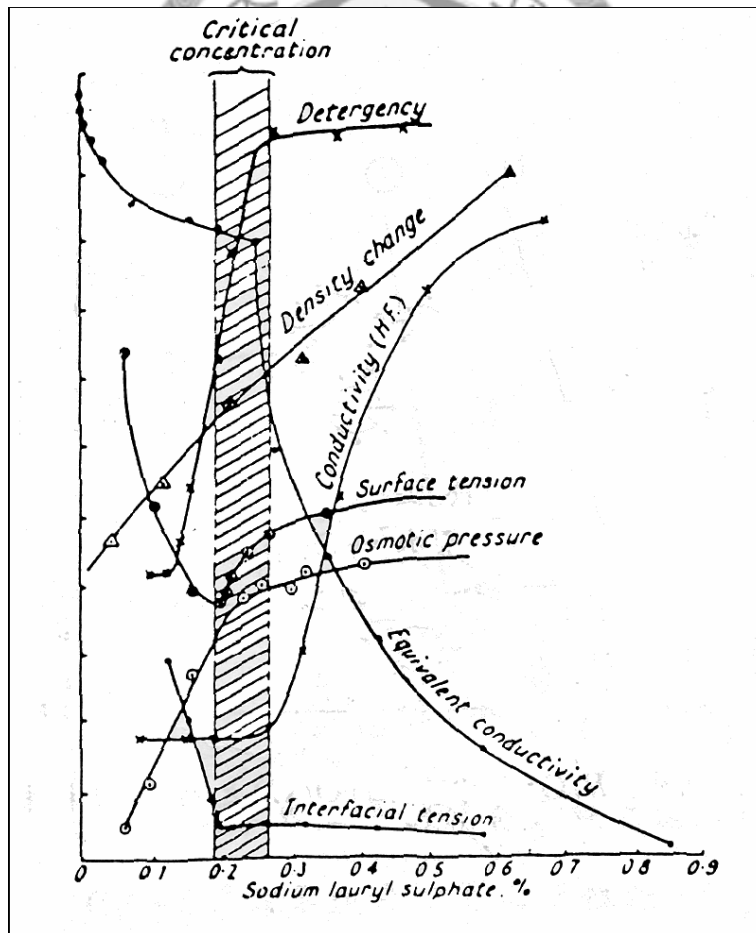


圖 2.2 SDS 物理性質對濃度關係曲線 (Preston, 1948)

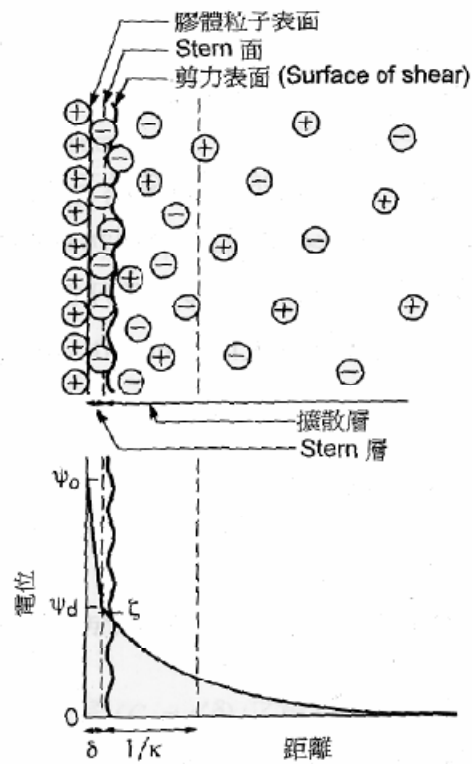


圖 2.3 電雙層膜的電位衰減趨勢

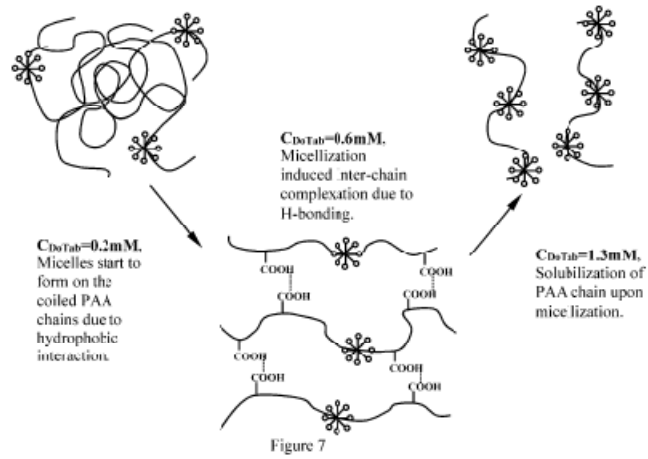


圖 2.4 PAA/C₁₂TAB 在 $\alpha < 0.3$ 形成 PSC 之機制 (Wang and Tam, 2004)

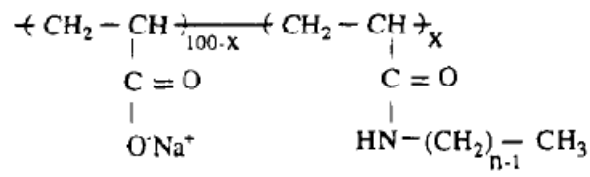


圖 2.5 疏水化後之聚丙烯酸鈉 (HMPA) 結構 (Magny et al., 1994)

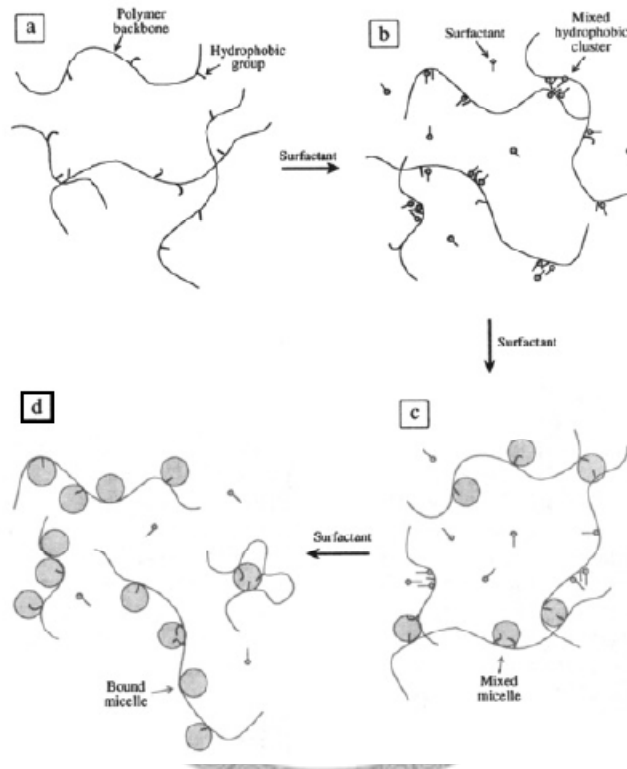


圖 2.6 HMPA/C₁₂TAC 形成 PSC 之作用機制 (Magny et al., 1994)

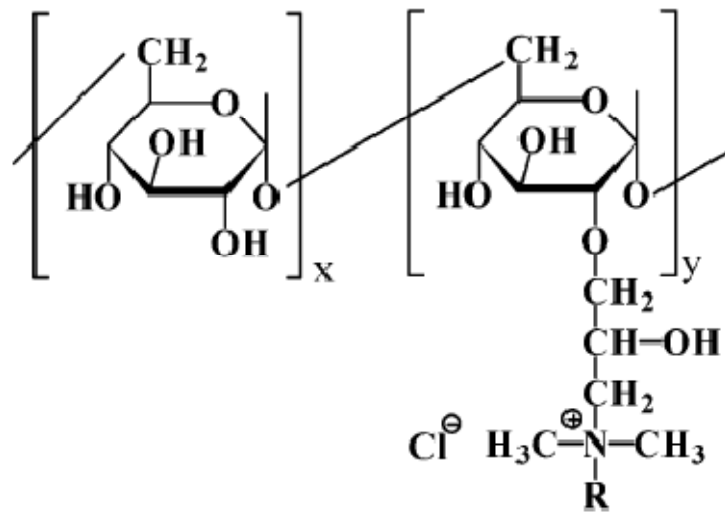


圖 2.7 疏水化葡萄聚糖結構 (Bai et al., 2004)

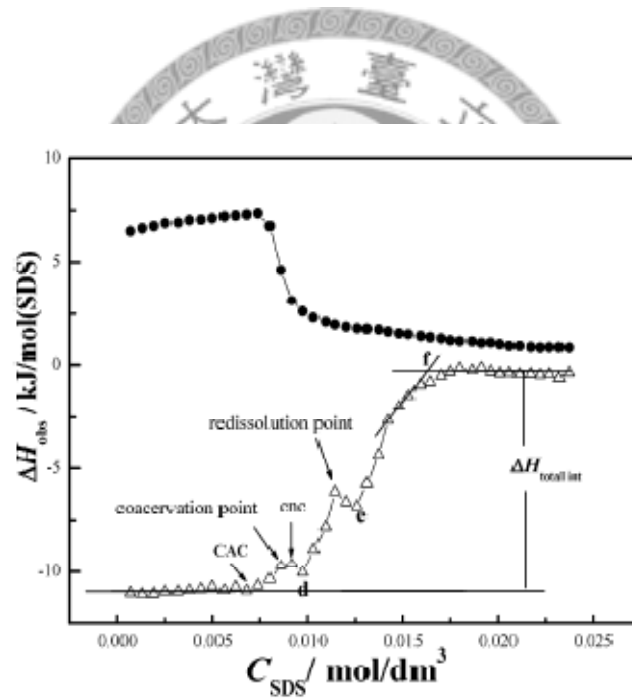


圖 2.8 D40OCT30/SDS 之 ITC 實驗結果 (Bai et al., 2004)

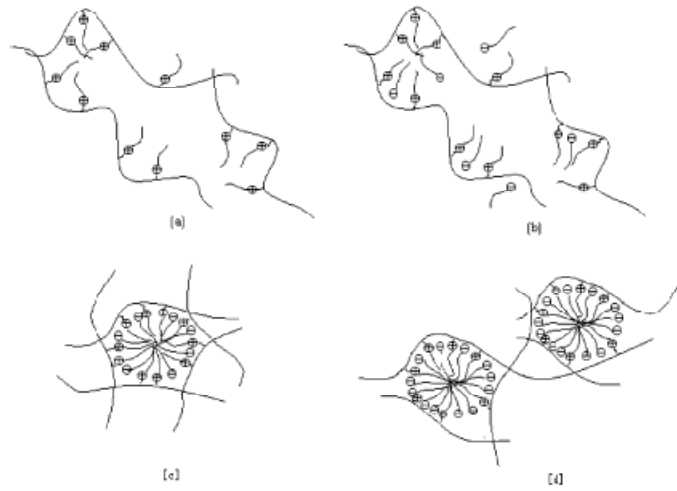


圖 2.9 D40OCT30/SDS 形成 PSC 之作用機制 (Bai et al., 2004)

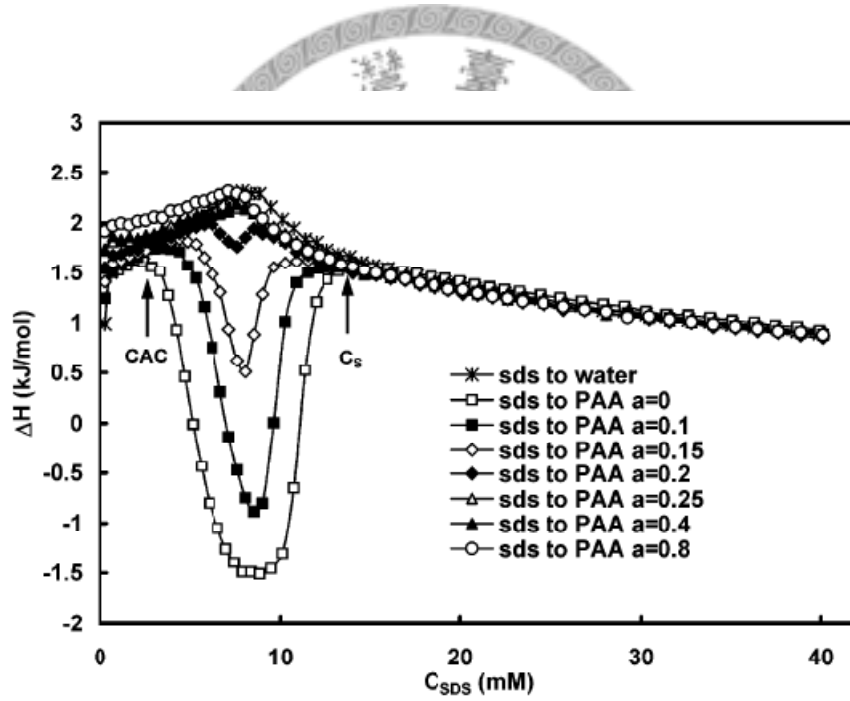


圖 2.10 不同解離度 α 下 PAA/SDS 之 ITC 實驗結果 (Wang and Tam, 2005)

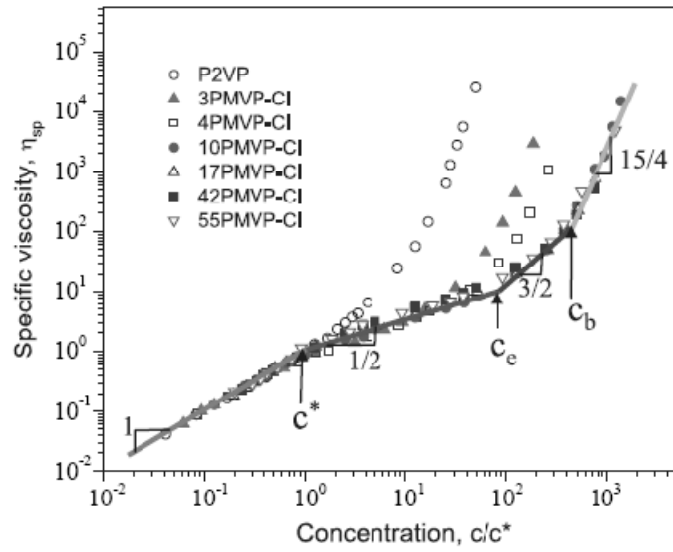


圖 2.11 P2VP 及 PMVP-Cl 之黏度量測結果 (Dobrynin and Rubinstein, 2005)

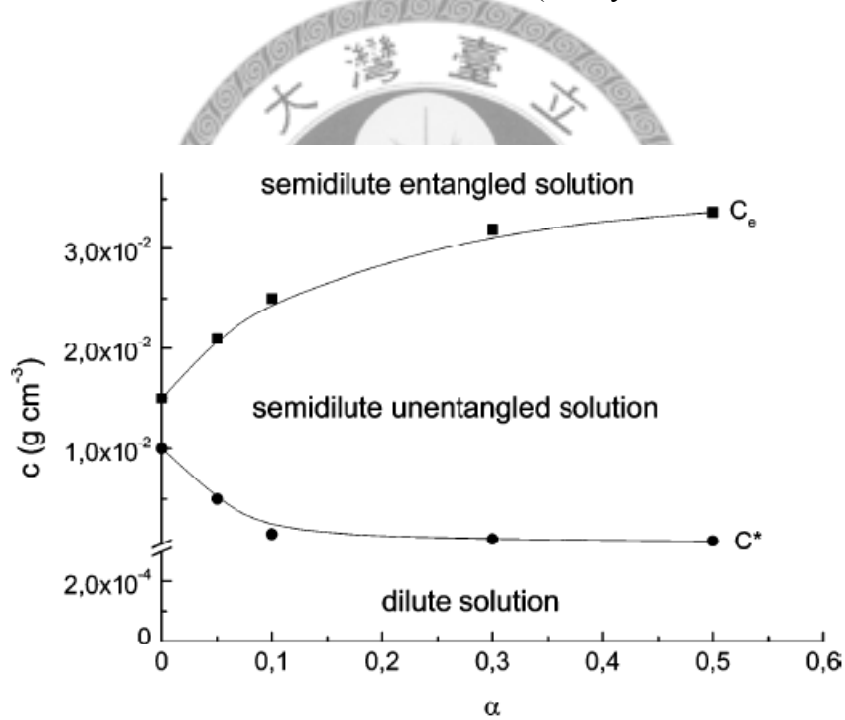


圖 2.12 含鹽類之 PAA 溶液其濃度區間隨 α 之變化 (Litmanovich et al., 2007)
(PAA $M_w = 250000$ g/mol)

第三章 實驗設備及方法

本研究主要以恆溫滴定熱卡計，量測 PES 系統形成混微胞過程熱力學性質變化。也用毛細管黏度量測 PAA 溶液之黏度性質。對於實驗所用設備其原理及方法，將在本章做說明。

3-1 實驗設備

(1) 恆溫滴定熱卡計 (Isothermal titration calorimeter, ITC)

恆溫滴定熱卡計 (Thermometric, Sweden)，裝置如圖 3.1，主要由 Thermal activity monitor (TAM)，Lund syringe pump 及 Titration units 三部分組成，而滴定實驗由電腦軟體 Digitam 控制。

Thermal activity monitor (TAM): 型號 2277，即時監控系統熱變化的裝置 (圖 3.2)，控溫穩定度達 $\pm 2 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$ 。可操作溫度範圍在 $5 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ ，溫度顯示有效位數為 $0.01 \text{ }^\circ\text{C}$ ，熱流量放大範圍的設定規格有 $3 \mu\text{W}$ 、 $10 \mu\text{W}$ 、 $30 \mu\text{W}$ 、 $100 \mu\text{W}$ 、 $300 \mu\text{W}$ 、 $1000 \mu\text{W}$ 及 $3000 \mu\text{W}$ 七種。

Lund syringe pump: 型號 6120，注射針推進器，可裝載容積 250 或 500 μL 注射針。推進器置於自製控溫箱中，控溫 $30 \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

Titration units: 型號 Thermometric 2250-series (圖 3.3)，包含容積 4 mL 的不鏽鋼鋼瓶、攪拌器與馬達驅動裝置。

(2) 毛細管動黏度量測裝置

毛細管動黏度量測裝置如圖 3.4，主要由自動量測計時器、毛細管黏度量計、可透視恆溫水槽及外部循環水槽組成。

自動量測計時器: 型號 AVS-310 (Hofheim a. Ts., Germany)，自動測量流體流經毛細管之時間，其精確度可達 $\pm 0.01 \text{ s}$ 。

毛細管黏度量計 (Ubbelohde glass-capillary viscometer): 依管徑大小不

同，分別為型號 TYP. 53201/0a、TYP. 53010/I、TYP.53013/Ic、TYP.50111/Ia、TYP.53023/IIc 及 TYP.53030/III (Hofheim a. Ts., Germany)，每支玻璃毛細管皆有其適當的黏度量測範圍，量測時須注意規格。

可透視循環水槽：型號 TV 4000 (Tamson, Holland)

外部循環水槽：型號 RTE 110 (Neslab Instruments, Inc., U.S.A.)

(3) 密度儀 (Density meter)

型號 DMA 58 (Anton Paar K.G., Austria)，控溫有效範圍 $\pm 0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，密度量測精確度達 $\pm 10^{-5}\text{ g/cm}^3$ 。

(4) 酸鹼度計 (pH meter)

由玻璃電極和微電腦讀取螢幕組成。玻璃電極型號為 InLab 420 (Mettler-Toledo Instruments, Inc., U.S.A.)。微電腦讀取螢幕型號為 pH-vision 6071 (Jenko Instruments, Inc., U.S.A.)。

(5) 電子微量分析天平 (Electronic analytical microbalance)

型號 AX205DR (Toledo, Switzerland)。有兩種量測模式，第一種最大秤重可達 220 g，精確度可量測至 10^{-4} g ；第二種最大秤重達 81 g，精確度可量測至 10^{-5} g 。

(6) 桌面式超音波震盪洗淨器 (Tabletop ultrasonic cleaner)

型號 1510 (Branson Ultrasonic Co., U.S.A.)。

(7) 磁石攪拌加熱器 (Hot stirring plate)

型號 PC-420D (Corning, U.S.A.)。

型號 SP131325 Thermolyne (Barnstead International, U.S.A.)。

(8) 超純水製造裝置

由 Reverse Osmosis/Deionizer system + 二次蒸餾水製造系統 (超群) + Purelab Maxima (ELGA, U.K.) 產生之超純水，比電阻 $18.2\text{ M}\Omega\text{-cm}$ 。

3-2 實驗藥品

(1) Poly (acrylic acid) (PAA)

$[\text{CH}_2\text{CHCOOH}]_n$, Sigma, U.S.A.; average Mw = 450000 g/mol

$[\text{CH}_2\text{CHCOOH}]_n$, Wako, Japan; average Mw = 250000 g/mol

$[\text{CH}_2\text{CHCOOH}]_n$, Wako, Japan; average Mw = 25000 g/mol

$[\text{CH}_2\text{CHCOOH}]_n$, Wako, Japan; average Mw = 5000 g/mol

$[\text{CH}_2\text{CHCOOH}]_n$, Sigma, U.S.A.; average Mw = 1800 g/mol

(2) Tetradecyltrimethylammonium bromide (C_{14}TAB)

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$, Sigma, U.S.A.; purity > 99%, Mw = 336.41 g/mol

(3) Sodium dodecyl sulfate (SDS)

$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$, Merck, Germany; purity > 99%, Mw = 288.38 g/mol

(4) 清潔用藥品

酸性洗液：飽和重鉻酸鉀溶液 (70 mL) 加硫酸 (2000 mL)，呈棕色。用於浸泡玻璃器皿，以去除表面之有機物質。配置方法為將重鉻酸鉀溶解於 70 mL 純水中攪拌，繼續添加重鉻酸鉀至過飽和後，緩慢倒入 2000 mL 硫酸即完成。當洗液轉為藍綠色，表示已失去清潔效用，須重新配製。

中性洗液：Extran professional cleaners (Merck, Germany) MA02 neutral。

3-3 儀器測量原理

3-3.1 恆溫滴定熱卡計測量原理

在目前實際量測焓變化的儀器方面，以 ITC 為最直接且最具公信力的量測工

具。其原理為待測的滴定液自動滴定到 TAM 反應室內裝有被滴定溶液的鋼瓶，由於所形成的水溶液系統與另一組只裝有純水的對照組狀態不同，故隨著滴定液不斷滴定至系統的同時，所伴隨的熱量變化會有改變。TAM 內裝有量測熱量的元件與穩定控溫裝置，可用來測量熱流量，如圖 3.5。

TAM 內部為 25 L 之恆溫水槽，其控溫精確度達 $\pm 2 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$ ，當整個反應系統處於穩定狀態下，將樣品置於量測器中，使樣品瓶與裝純水的對照組樣品瓶維持恆溫達穩態。再利用樣品瓶兩側的溫差電堆感測器，偵測實驗組樣品瓶因熱流動 (heat flow) 或熱滲漏 (heat leakage) 所產生的微小熱量變化，經由半導體材料的壓電性質，將熱量變化轉換為電壓訊號傳出，再由實驗組樣品瓶與對照組樣品瓶間電壓訊號的差異來判定其吸放熱量大小。而為使所量測範圍達到最大極限，且能夠確切與我們所選擇的量測範圍相同，我們必須做校正，校正用電阻能夠產生確定量的功率，經由校正的動作，能夠確定儀器所讀數值與實際功率相同。

ITC 量測時其應用原理如下

$$\frac{dQ}{dt} = k \cdot (T_S - T_{HS}) + C \cdot \frac{dT_S}{dt} \quad 3.1$$

其中 $\frac{dQ}{dt}$ 為樣品的熱改變速率， $k \cdot (T_S - T_{HS})$ 為熱交換速率， k 為熱交換係數， T_S 為鋼瓶中的溫度， T_{HS} 為外界溫度， $C \cdot \frac{dT_S}{dt}$ 即熱累積率，當系統處於穩定狀態時，鋼瓶的熱損失與熱累積速率相同，因此 $C \cdot \frac{dT_S}{dt}$ 為零。若系統產生溫度差，則電堆感測器會以 $V = g \cdot (T_S - T_{HS})$ 將溫度差轉為電壓的模式輸出， g 為材料係數。因此可將熱改變速率由電壓差表示為

$$\frac{dQ}{dt} = \frac{k}{g} \left(V + \frac{C}{k} \cdot \frac{dV}{dt} \right) \quad 3.2$$

實驗前，經由靜態校正及動態校正的執行可得 time constant $\tau = \frac{C}{k}$ ，及校正係數 $\varepsilon = \frac{k}{g}$ 的值。整理得式 3.3 即為實驗讀得之訊號值。

$$\frac{dQ}{dt} = \varepsilon \left(V + \tau \cdot \frac{dV}{dt} \right) \quad 3.3$$

3-3.2 毛細管動黏度計測量原理

在假設待測流體為流線流 (streamline flow)、牛頓流體 (Newtonian liquid)、達穩態 (steady state) 及管壁無滑動 (no slip) 後，我們可套用 Poiseuille equation (式 3.4)

$$v = \frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi r^4 \Delta P}{8 \rho Q L} - \frac{c Q}{8 \pi L} \quad 3.4$$

其中 η 為液體黏度， ρ 為待測液體之密度， r 為毛細管半徑， ΔP 為壓力降， L 為毛細管有效長度，而 c 為常數。流速 Q 與時間 t 呈一倒數關係，式 3.4 可簡化為

$$v = At - \frac{B}{t} \quad 3.5$$

將式 3.5 兩邊同乘上 t ，可得

$$vt = At^2 - B \quad 3.6$$

由式 3.6，我們可歸納出兩常數 A 與 B ，藉由測量已知黏度之兩種流體，我們可由線性迴歸校正出此兩種常數。之後即可利用校正完成之毛細管量測待側液體流經毛細管所需時間，導入常數 A 與 B ，由式 3.5 求出動黏度，搭配密度的量測後，即可得到流體之絕對黏度 (absolute viscosity)。

毛細管型號 TYP. 53201/0a、TYP. 53010/I、TYP.53013/Ic 及 TYP.50111/Ia 之校正數據我們使用 邱于庭 (2008) 利用水與十烷 (decane) 在 10 °C、20 °C、30 °C 及 40 °C 校正之結果，整理於表 3.1。而毛細管型號 TYP.53023/IIc 及 TYP.53030/III 我們利用黏度標準液 (Cannon, USA)，於 20 °C、25 °C、40 °C 及 50 °C 進行校正，結果整理於圖 3.6、圖 3.7 及表 3.1。

3-4 儀器操作方法

3-4.1 恆溫滴定熱卡計操作方法

實驗前必須先完成 TAM、外部循環水槽的溫度設定與注射針滴定液的裝填。

首先 TAM 與外部循環水槽的溫度設定須參考手冊上的設定值做調整，一般 TAM 的設定值約比建議值少 2 刻度，而外部循環水槽的溫度大概比建議值高 2 °C 左右，這些設定值的調整是為了因應機器在不同環境下使用而作適當更動。接下來則是控溫室內注射針的滴定液裝填，250 μ L 容量之注射針以特製針筒取配製完成之滴定液注入，裝填時必須完全排除空氣，可將注射針朝上以手指輕彈除去，裝載於推進器上後排除注射針前端不銹鋼細管內些許的小氣泡約 5 滴，等待進行最後的平衡操作時再將細管插入 titration units 之側管內。注意注射針內的樣品必須置於控溫室內超過 3 小時以上才可進行滴定操作，如此一來才可保持滴定液密度的恆定，控溫室的溫度控制在 30 ± 0.1 °C。

取下 titration units 上的 titration shaft，以大量的去離子水沖洗，最後再潤濕 titration shaft 與 titration units 的內壁，使其附著少許的水珠，避免鋼瓶中的被滴定液蒸發逸散於系統外。塗上些許的凡士林於 titration units 上的四個 O-rings，以增加裝置元件間的潤滑與密合性。稱重 3 ± 0.0008 g 之被滴定液於不銹鋼瓶並紀錄實際的重量。再來把攪拌器、不銹鋼瓶與馬達驅動器通通裝上 titration units，並啟動馬達驅動器。

當 titration units 完全裝置完畢後，緩慢放進 TAM 的 channel 內進行平衡操作，這個步驟主要是要跟只裝純水的對照組達成平衡，如圖 3.8。所謂的對照組是指在同一 channel 內另一組的只裝 3 g 純水的鋼瓶，上方只用 ampoule lifter 拖住，而不是裝載在 titration units 上。平衡的過程主要分成三個階段的平衡，一般平衡操作分別為間隔 5 分鐘、5 分鐘、10 分鐘分段插入 titration units，最後再將 titration units 全部插入 TAM 內，然後引入注射針的不銹鋼細管插入側管直通鋼瓶內，細管必須保持在鋼瓶內液面上方約 1 公分左右，以避免滴定液提早於系統中溶出。

等待系統平衡約 90 分鐘後，即可開始歸零步驟。調整 zero 鈕，使基線接近零（不超過 ± 0.03 μ W），確認穩定達 15 分鐘後，即可開始靜態校正（static calibration）。

靜態校正步驟為用來確認裝置於鋼瓶底部的校正專用加熱器產生的熱，於儀器量測到的值相同。以 Digitam 軟體啟動靜態校正後，起初的 20 分鐘加熱器會

開始加熱並於 30 分鐘後達平衡，此時可調整儀器 gain 鈕，使讀值達到最大量測值附近維持不變。開始校正 60 分鐘後，校正用加熱器停止加熱，並完成靜態校正。此時訊號值下降並回到基線達平衡。做完上述儀器的兩項校正步驟後，即可直接在 Digitam 軟體指定滴定的方法與啟動滴定實驗。

ITC 實驗進行時，另一個重點得注意的是實驗 scale 的選擇，TAM 儀器本身提供了 3 μW 、10 μW 、30 μW 、100 μW 、300 μW 、1000 μW 及 3000 μW 七種選擇，本研究皆使用 10 μW 、30 μW 或 100 μW 進行量測。當我們藉由 syringe pump 將滴定液打入系統時，會有不同的 peak 紀錄，滴定液濃度越高 peak 相對越高，不同的溫度下 peak 的高度也會有所不同，我們為求 TAM 儀器本身讀值的靈敏度，會盡可能讓每次實驗的最大 peak 能超過儀器所使用的 full scale 一半以上，以期積分數據的準確度。除此之外，每次實驗設計所滴定的量也不能太小，為避免 syringe pump 本身刻度的誤差，我們實驗每個滴定量最少要求得在 5 μL 以上，綜合上述幾點，在每次進行新的系統時，都得先做一次預實驗，方能將 TAM 的 full scale 以及每次的滴定量選取最恰當的值，以完整的描述整個聚電解質與界面活性劑間作用過程之滴定曲線。另外我們要注意的是，ITC 儀器本身的 baseline noise 為 $\pm 0.2 \mu\text{W}$ ，而儀器控溫的穩定性為 $\pm 2 \times 10^{-4} \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3-4.2 毛細管動黏度計操作方法

進行實驗前待測液需攪拌至少 30 分鐘，之後選取適當規格的毛細玻璃管，即可將待測液以滴管吸取，沿管壁注入玻璃管內，液面需在玻璃管壁上下兩標線間。然後將毛細管架設並放入恆溫槽內等待溫度平衡。為了維持恆溫槽溫度的穩定，將數十顆浮球放在液面上隔絕外界干擾。通常外部循環水槽溫度設定比恆溫槽低 2 $^\circ\text{C}$ ，讓恆溫槽自動加熱控制溫度。當測量溫度超過 40 $^\circ\text{C}$ ，則不需使用外部循環水槽。待恆溫槽顯示 "stable" 字樣，表示已達平衡，此時可開始量測工作。

於 AVS-310 設定測量次數及測量間隔時間，即可開始實驗。實驗至少取十次測量值做平均，且為求測量之準確性，所有實驗秒數每次均至少在 100 秒以上。

玻璃管的清潔對於實驗的準確性有很大的影響，因此清潔步驟極為重要。我們的清潔方法為用去離子水沖洗至少 10 次後，以酸性洗液浸泡 1 天，然後以去離子水沖洗 3 次後利用超音波震盪器震盪 1 小時，置於烘箱烘乾 1 天。



表 3.1 毛細管黏度計校正結果及其常數

Capillary Viscometers						
	*TYP. 53201/0a	*TYP. 53010/I	*TYP. 53013/Ic	*TYP. 50111/Ia	TYP. 53023/IIc	TYP. 53030/III
A	0.00503	0.00956	0.02903	0.05057	0.31718	0.99155
B	1.10821	1.95130	2.04423	2.46382	6.75794	-418.86152

*邱于庭 (2008)

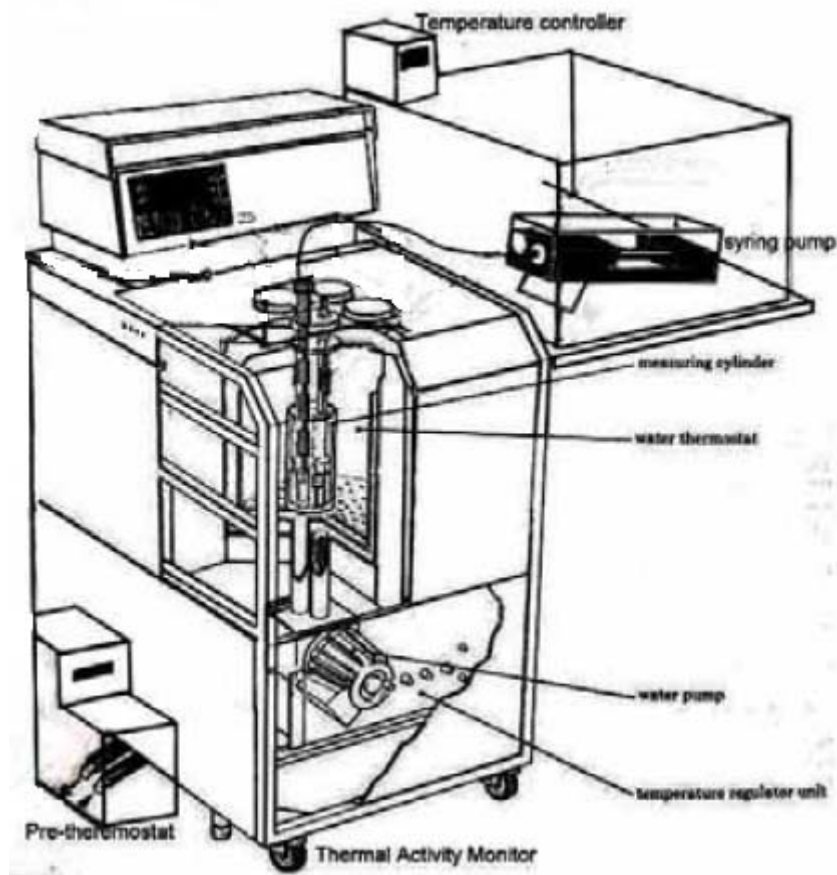
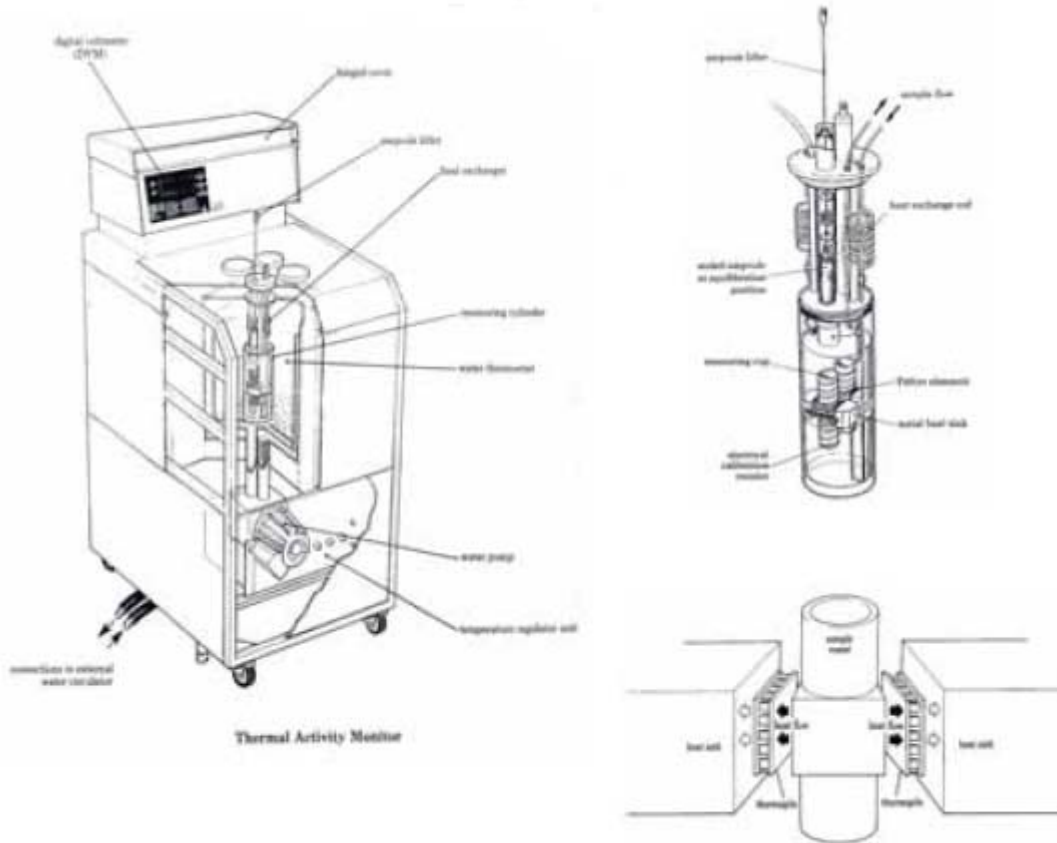


圖 3.1 Isothermal Titration Calorimeter (ITC)



Thermal Activity Monitor

圖 3.2 Thermal Activity Monitor (TAM)

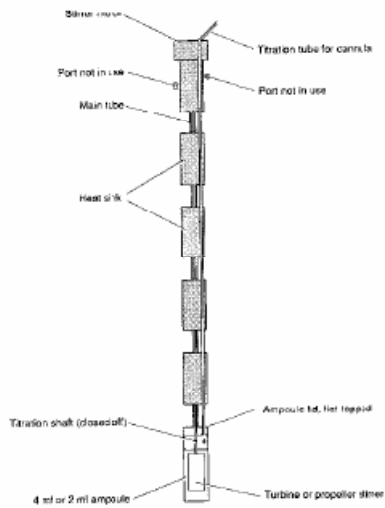


圖 3.3 Titration Unit



圖 3.4 毛細管動黏度計實驗裝置

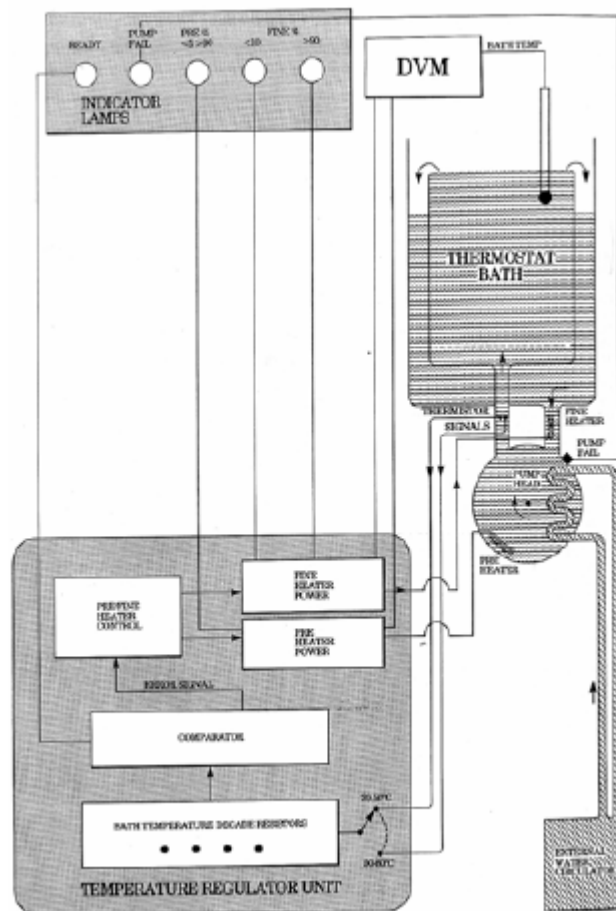


圖 3.5 TAM 內部恆溫控制系統

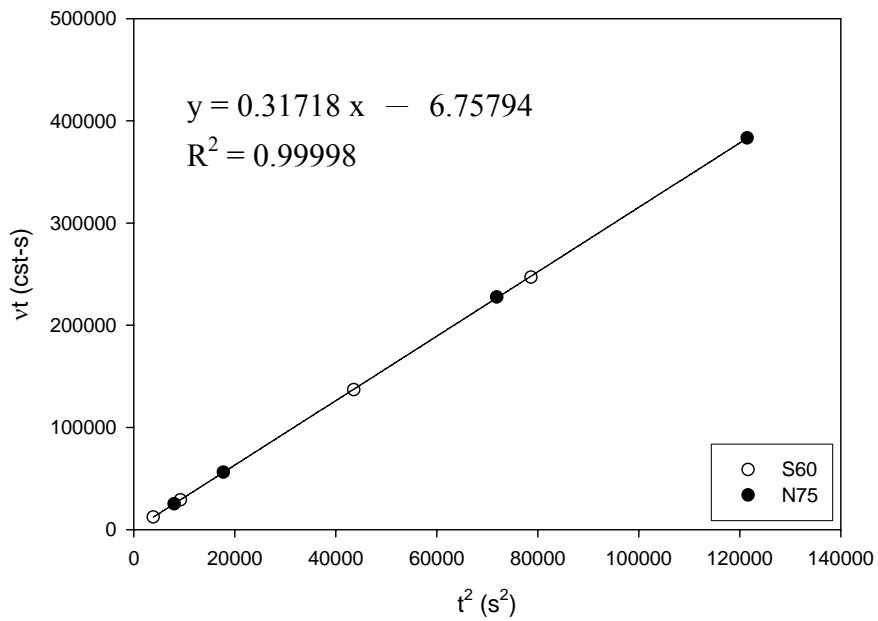


圖 3.6 以 Cannon 黏度標準液 S60 及 N75 校正型號 53023/IIc 毛細管之結果

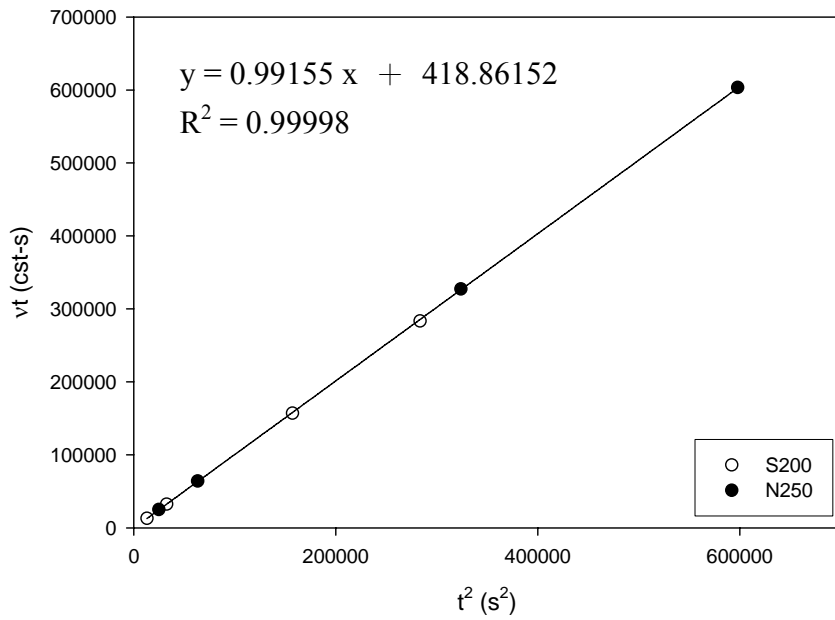


圖 3.7 以 Cannon 黏度標準液 S200 及 N250 校正型號 53030/III 毛細管之結果

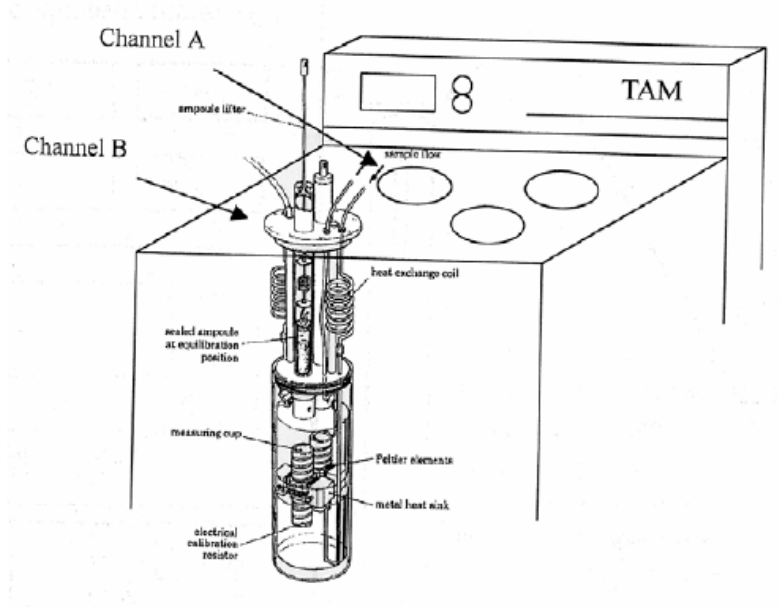


圖 3.8 TAM channel 內實驗組與對照組示意圖





第四章 毛細管黏度計結果討論

本章將討論利用毛細管動黏度計，量測分子量 450000 及 250000 g/mol 之 PAA 溶液黏度之實驗結果。我們期望在低濃度能求得 C^* ，界定出溶液之稀釋與半稀釋區間，提供 ITC 實驗數據做為參考。

我們的數據處理方法為，在量測得到所有實驗點後，計算出比黏度值，並做出 $\log \eta_{sp}$ v.s. $\log c$ 圖。由於 2-5.1 節中提過黏度實驗中，當溶液 $\eta_{sp} = 1$ 的濃度即 C^* 。因此由 $\log \eta_{sp}$ v.s. $\log c$ 圖中我們可以 $\log \eta_{sp} = 0$ 所對應之濃度大致判定 C^* 。對於濃度大於 C^* 上之實驗點我們做線性迴歸，直至實驗點明顯偏離線性，此時之濃度即 C_e 。而由線性迴歸之方程式我們可以求得 C^* 。得到 C^* 即 C_e 即可界定出 PAA 溶液之濃度區間。分子量 450000 g/mol PAA 於 25 °C 及 35 °C 之結果如圖 4.1 及圖 4.2。分子量 250000 g/mol PAA 於 25 °C 及 35 °C 之結果如圖 4.3 及圖 4.4。而計算之結果列於表 4.1。另外，我們也將密度量測結果附於圖 4.5 及圖 4.6，以檢視溶液之配製是否準確。

由表中可看出，由 25 °C 升至 35 °C，對實驗結果幾乎沒有影響。而分子量 250000 g/mol 之 PAA 溶液其半稀釋未纏繞區間較分子量 450000 g/mol 之 PAA 溶液來得廣。Dobrynin et al. (1995) 提到，在無鹽類的聚電解質溶液一般其半稀釋未纏繞區間都有 3 至 4 個濃度數量級寬，也就是 $10^3 < C_e/C^* < 10^4$ 。檢視我們的結果，分子量 450000 g/mol PAA 溶液其 $C_e/C^* = 18.57$ ；分子量 250000 g/mol PAA 溶液其 $C_e/C^* = 50$ 。這兩個值都較 10^3 小了許多，顯示 PAA 不像一般聚電解質有那麼大的半稀釋未纏繞區間，說明了 PAA 為解離度很弱的聚電解質，其溶液特性反而更接近一般高分子溶液。

由黏度實驗結果我們計算在 25 °C 下，分子量 450000 g/mol 的 PAA 溶液其 C^* 約等於 0.04 wt%。檢視 25 °C 下，不同 PAA 濃度之 PAA/C₁₄TAB 系統其 ITC 實驗結果(圖 5.15)，PAA 濃度 0.025 wt% 是稀釋溶液，而濃度 0.05 wt% 及 0.075 wt% 很可能進入了半稀釋未纏繞區間。但觀察圖 5.15， $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形並無明顯不同，PAA/C₁₄TAB 作用的機制並沒有因為 PAA 溶液由稀釋進入半稀釋未纏繞區間而有改變。當然，0.05 wt% 及 0.075 wt% 還是非常接近稀釋溶液的濃

度，對於半稀釋纏繞區間或者較高濃度的半稀釋未纏繞區間，其 PAA/C₁₄TAB 作用機制會有何改變，仍有待釐清。



表 4.1 PAA 溶液之黏度實驗計算結果比較

PAA Mw (g/mol)	450000		250000	
	C^* (g/cm ³)	C_e (g/cm ³)	C^* (g/cm ³)	C_e (g/cm ³)
25 °C	0.00042	0.0078	0.00028	0.014
35 °C	0.00038	0.0078	0.00027	0.014

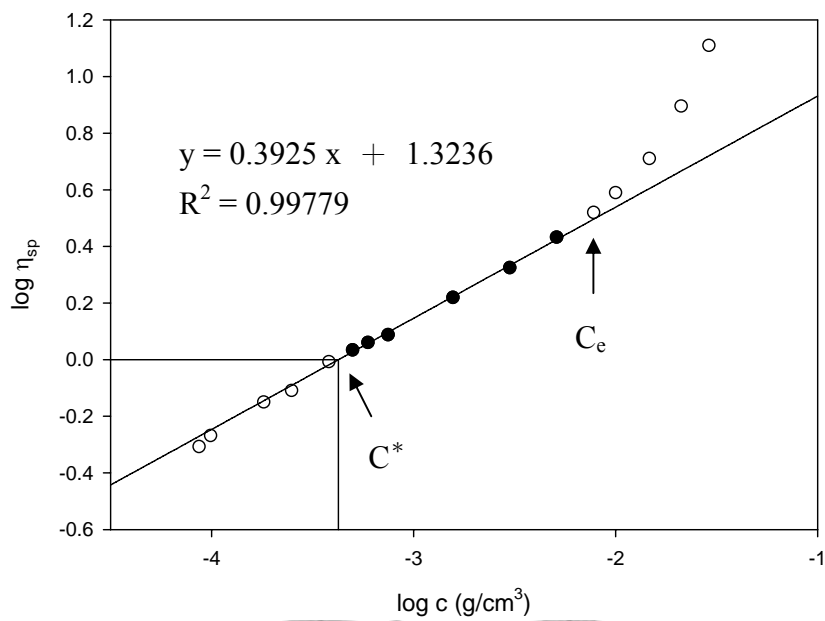


圖 4.1 分子量 450000 g/mol PAA 於 25 °C 黏度量測結果

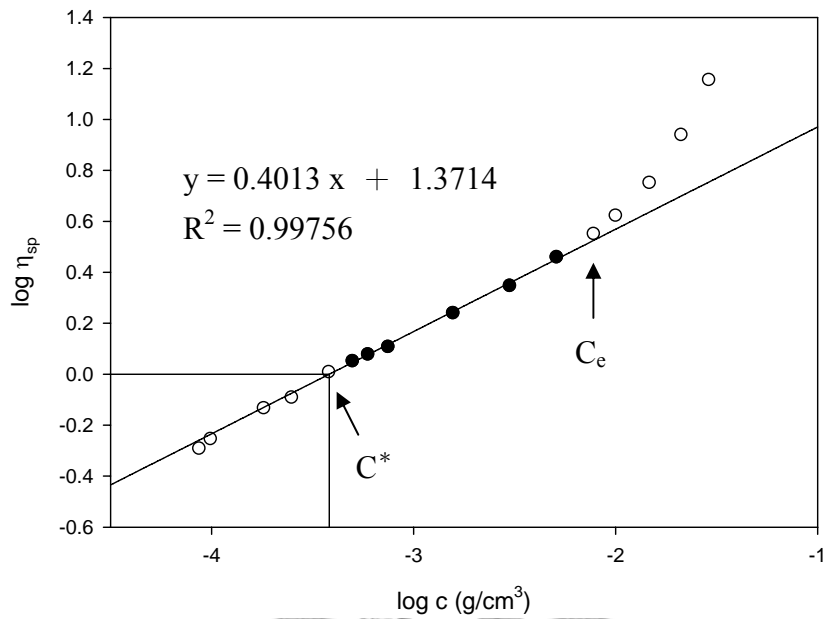


圖 4.2 分子量 450000 g/mol PAA 於 35 °C 黏度量測結果

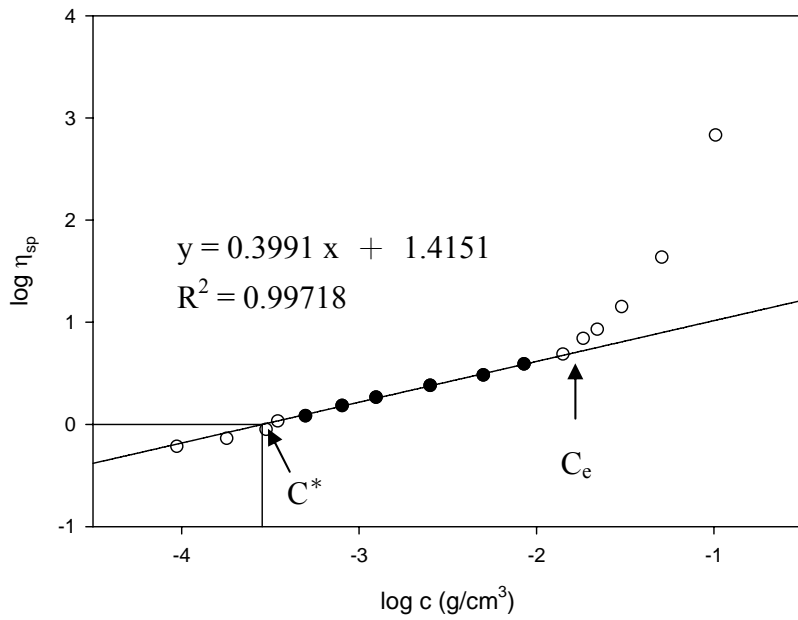


圖 4.3 分子量 250000 g/mol PAA 於 25 °C 黏度量測結果

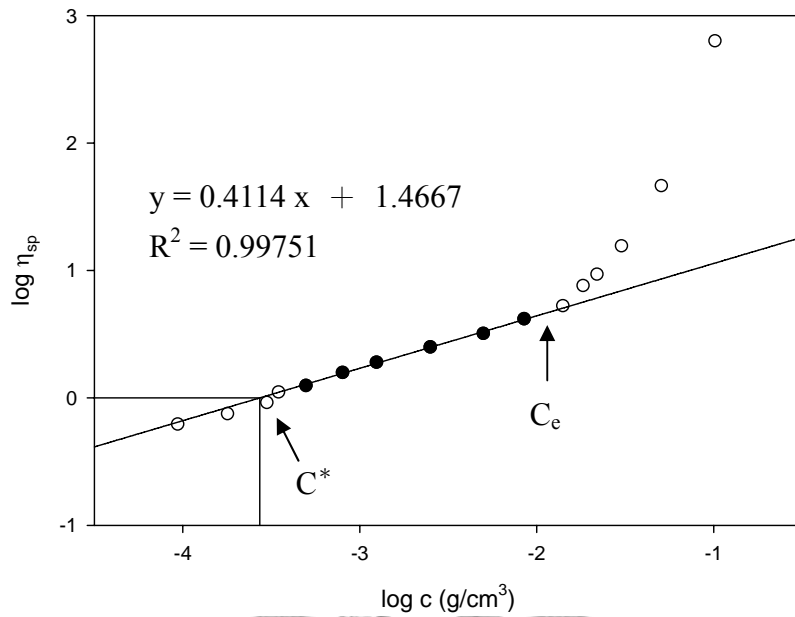


圖 4.4 分子量 250000 g/mol PAA 於 35 °C 黏度量測結果

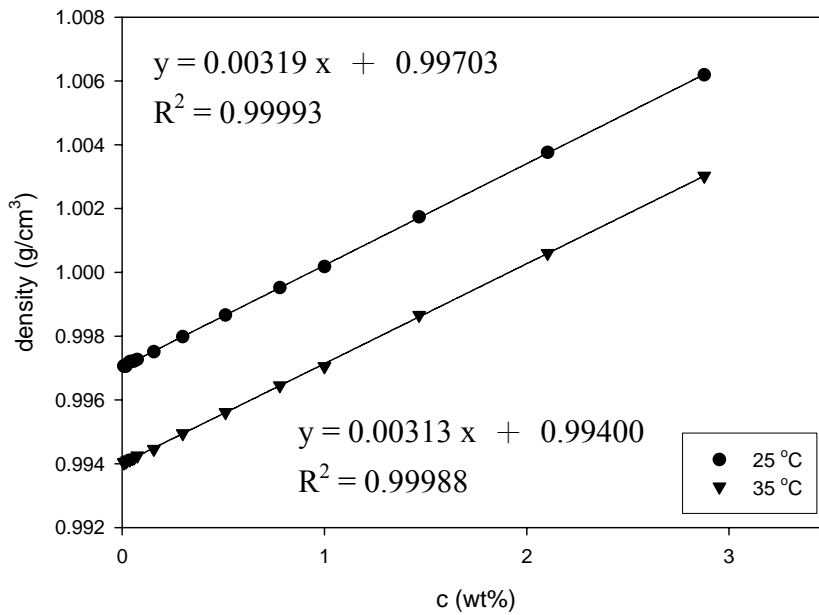


圖 4.5 分子量 450000 g/mol PAA 密度量測結果

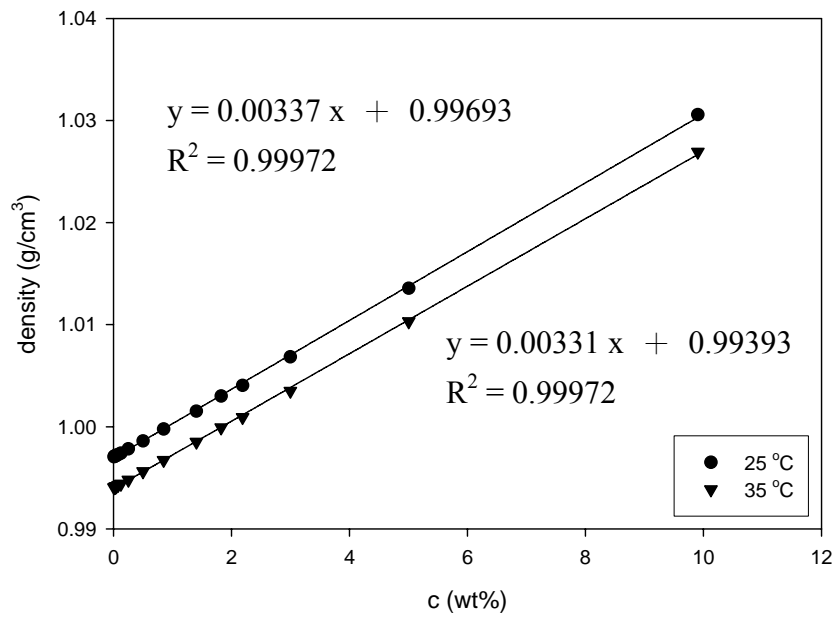


圖 4.6 分子量 250000 g/mol PAA 密度量測結果



第五章 恆溫滴定熱卡計結果討論

本章將討論藉由 ITC 儀器量測之數據處理方法及 C₁₄TAB、SDS、PAA + C₁₄TAB 及 PAA + SDS 四種系統於各種條件下之實驗結果。ITC 實驗滴定曲線附於附錄 A。

5-1 數據處理方法

5-1.1 ITC 實驗數據計算理論模式

恆溫滴定熱卡計的實驗滴定曲線如圖 5.1 所示，向上的 peak 代表放熱，將滴定曲線下方的面積對時間積分，就能夠得到每次濃度變化時所產生的熱變化量。經由 ITC 實驗所得的數據，Ohta et al. (2000) 將滴定的過程考慮為混合過程，則由混合所產生的焓變化為 H^M ， n_w^0 為原本存在於系統鋼瓶中水的莫耳數， m_1^* 為由注射針筒所注入之滴定液濃度， n_w^* 為經由注射之水的莫耳數， n_1 為系統中溶質莫耳數。

$$H^M = (n_w^0 + n_w^*)h_w + n_1h_1 - n_w^0h_w^0 - n_w^*h_w^* - n_1h_1^* \quad 5.1$$

h_i 為物質 “i” 在固定溫度壓力下時在水溶液中的部分莫耳焓 (partial molar enthalpy)，上標 0 代表原本存在系統中之溶液，上標 * 為經由滴定而進入系統中之溶液，而下標中的 w 及 1 分別代表水跟溶質。

$$h^M = \frac{H^M}{(n_w^0 + n_w^*)M_w} = \frac{1}{M_w} [X_w^0(h_w - h_w^0) + X_w^*(h_w - h_w^*)] + m_1(h_1 - h_1^*) \quad 5.2$$

其中 h^M 為每公斤水重之系統混和焓變化， M_w 為水的分子量 (kg/mol)，又 $X_w^0 = n_w^0/(n_w^0 + n_w^*)$ ， $X_w^* = n_w^*/(n_w^0 + n_w^*)$ ，則藉由 Gibbs-Duhem 方程式，可推得在固定溫度壓力下，溶質濃度與所產生的焓變化關係：

$$\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P} = -\frac{(h_w^* - h_w^0)}{m_1^*M_w} + h_1 - h_1^* \quad 5.3$$

再將溶質焓 (h_1) 貢獻部分，分為微胞及單體兩項相加而成，即 $m_1h_1 = m_1s_h +$

$m_M h_M$ ，且 $m_1 = m_S + N m_M$ ，其中下標 S 代表單體，下標 M 代表微胞，N 為平均聚集數。將此兩關係代入式 5.2 可得

$$h^M = \frac{H^M}{(n_w^0 + n_w^*)M_w} = \frac{1}{M_w} [X_w^0 \cdot (h_w - h_w^0) + X_w^* \cdot (h_w - h_w^*)] + m_S \cdot (h_S - h_1^*) + N \cdot m_M \cdot \left(\frac{h_M}{N} - h_1^* \right) \quad 5.4$$

可整理得

$$\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1} \right)_{T,P} = - \frac{(h_w^* - h_w^0)}{m_1^* M_w} + \left(\frac{\partial m_S}{\partial m_1} \right)_{T,P} (h_S - h_1^*) + \left[1 - \left(\frac{\partial m_S}{\partial m_1} \right)_{T,P} \right] \left(\frac{h_M}{N} - h_1^* \right) \quad 5.5$$

假設濃度對聚集數影響不大，當濃度小於 cmc 時，可以下列式表示

$$\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1} \right)_{T,P} = - \frac{(h_w^* - h_w^0)}{m_1^* M_w} + (h_S - h_1^*) \equiv \Delta h_1 \quad (m_1 < \text{cmc}) \quad 5.6$$

$$\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1} \right)_{T,P} = - \frac{(h_w^* - h_w^0)}{m_1^* M_w} + \left(\frac{h_M}{N} - h_1^* \right) \equiv \Delta h_1 \quad (m_1 \gg \text{cmc}) \quad 5.7$$

而微胞化過程的焓變化可定義為 $\Delta H_m = \left(\frac{h_M}{N} - h_S \right)$ ，此恰為式 5.6 與式 5.7 相減，故可寫成

$$\Delta H_m = \left(\frac{h_M}{N} - h_S \right) \equiv \Delta h_1 \quad (m_1 \gg \text{cmc}) - \Delta h_1 \quad (m_1 < \text{cmc}) \quad 5.8$$

式 5.8 得到一個重要結論，也就是我們可以經由 ITC 滴定數據，把每個 peak 的積分值累加起來對系統濃度作圖，所得到的即為 h^M 曲線，再將此曲線取一次差分，依然對系統濃度作圖，所得到的即 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1} \right)_{T,P}$ 曲線，而我們可以由圖中發現，在反曲點前後有兩段線性部分，低濃度的線性段即為式 5.6 所代表的 Δh_1 ；高濃度的線性段可視為式 5.7 的 Δh_2 ，所以根據式 5.8 兩條直線在濃度為 cmc 時的差值，即為我們由 ITC 實驗直接量測所得到的 ΔH_m ，如圖 5.2。

5-1.2 ITC 積分基線的決定

ITC 的滴定曲線中，每個 peak 的面積表示每次滴定之混合焓變化，將每個

peak 的積分值累加起來對系統濃度作圖，所得到的即為 h^M 曲線，所以積分的基線 (baseline) 選取方法將會影響實驗曲線的描述，ITC 實驗 peak 之積分基線如圖 5.3。由 ITC 之操作軟體 Digitam 中，對於基線之選取有兩種方法：分別為 slope method 和 no slope method。所謂 slope method 是指每一個單獨 peak 前後的基線外插，作為積分面積的起始基準。而 no slope method 則是把前後的基線取平均後再作為積分面積的基準。二種決定方法的真正差異是 peak 積分的起始基準不同，但可以想像當實驗系統所量測的吸放熱值過小，再加上儀器本身累積的誤差 (如 baseline 的飄移)，前者的積分的方式往往會產生較大的不準確性。從實驗數據也可以應證以 no slope method 所得到放熱量值，對於焓變化對重量莫耳濃度曲線圖的迴歸可以有較好的結果。所以我們傾向於以前後取平均的 no slope method 處理數據為主，在後面討論之所有數據皆由 no slope method 所求得。

5-1.3 決定微胞化過程 cmc 及 ΔH_m 方法

在第二章中提到常被大家使用的臨界微胞濃度定義為 Phillips (1955) 所提出的 $\left(\frac{d^3\Phi}{dm^3}\right)_{m=cmc} = 0$ 此形式。式子中 Φ 為界面活性劑溶液之理想熱力學性質，所以我們將由 ITC 實驗所得到的混合焓圖形 h^M 曲線當作 Φ ，cmc 則是 h^M 三次微分為 0 時的濃度值。因此我們決定 cmc 的方法為先將 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形以適當的方程式迴歸，再將所使用的方程式求解其二次微分為 0 時的濃度值，即是界面活性劑在該溫度下形成微胞之 cmc。此外，在 PES 系統中界面活性劑形成自由微胞時的濃度 C_m 之決定方法如同 cmc，我們取界面活性劑濃度大於 C_s 之後的數據點，進行與求 cmc 同樣的迴歸操作法，求得 C_m 。然而，對於 PAA 分子量為 5000 及 1800 g/mol 之 PAA/C₁₄TAB 系統，我們無法在 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形中辨別自由微胞形成時的轉折，因此無法得到 C_m 及 ΔH_m 值。

為了能夠完整描述離子型界面活性劑 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形具有前後斜直線之 sigmoidal 圖形，我們以下列方程式迴歸：

$$y = y_0 - dx + ex^2 + \frac{ax^b}{c^b + x^b} \quad 5.9$$

將式 5.9 來對 x 做二次微分，可得：

$$\frac{d^2y}{dx^2} = \frac{abx^{b-2}(-1+b)c^b - abx^{2b-2} \cdot 2b}{(c^b + x^b)^2} + \frac{2ab^2x^{3b-2}}{(c^b + x^b)^3} + 2e \quad 5.10$$

我們使用數值軟體 SigmaPlot 迴歸實驗之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形，將得到的參數 y_0 、

a 、 b 、 c 、 d 、 e 代入式 5.10 中，再利用數值軟體 Ezsolve 解出 $\frac{d^2y}{dx^2} = 0$ 的 x 值，即為 cmc 數據。值得注意的是，在使用此方法求解 cmc 數值時，最重要的是描繪 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形之轉折的部份，實驗的數據點不能太少，所以設計 ITC 實驗時，要考慮其滴定量或滴定液濃度不能太大，本實驗中長碳鏈的 $C_{14}TAB$ ，當其形成微胞時，cmc 前後的焓變化相當的陡峭，如果滴定量太大，一下子就會從 monomer state 轉變到 micelle state，為了解出較精準的 cmc 值，實驗上須多加留意。

經由 ITC 滴定數據，把每個 peak 的積分值累加起來對系統濃度作圖，所得到的即為 h^M 曲線，再將此曲線取一次差分，依然對系統濃度作圖，所得到的即 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線，由式 5.8 可知 ΔH_m 為圖中前後兩條直線在濃度為 cmc 時的差值，而前後直線的迴歸方法，在 Ohta et al. (2000) 的討論中是將前後的線性段以水平直線迴歸，但是我們發現實驗結果，離子型界面活性劑的前後段斜率相當明顯，並非水平，如果以水平方法來處理，將會受到數據點的多寡所影響，當高濃度的數據點越多時，因為是斜直線的關係，其 ΔH_m 值若取決於前後兩段完全”水平”線的高度差，所計算出來的值應該是較大的，並且圖形迴歸的結果不好，所以對於離子型界面活性劑系統，我們將以前後斜直線處理。直接將 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線中，前後段直線，經由人為選點迴歸呈直線，再將 cmc 值代入此二直線方程式中，求取差值，即為 ΔH_m 值。

5-1.4 決定 PES 作用過程各種熱力學性質方法

藉由 ITC 實驗，我們可以求得 PES 系統各種轉折的濃度。比較純界面活性劑滴定入水中的稀釋曲線，與界面活性劑滴入聚電解質溶液之滴定曲線，我們可

以判定 cac 及 C_s 此兩濃度。如圖 5.4，當 PES 系統之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線開始偏離純界面活性劑之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線，代表界面活性劑開始與 PAA 產生作用，此時知界面活性劑濃度我們即判定為 cac 。當 PES 系統之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線再度與純界面活性劑之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線重疊，代表 PES 系統已無作用，此時之界面活性劑濃度即 C_s 。然而，對於 PAA/ $C_{14}TAB$ 系統(圖 5.4(b))，其作用非常快速，在 ITC 實驗中的第一次滴定即發生反應，因此在本研究中之 ITC 實驗，我們沒辦法判定 PAA/ $C_{14}TAB$ 系統其 cac 的位置。而自由微胞產生的濃度 C_m 之判別方法已於 5-1.3 節中介紹。而為了估算作用過程中有多少界面活性劑鍵結至 PAA 上，我們計算 $\Delta C = C_s - cac$ 。

判定完 cac 及 C_s 後，可計算 PES 作用過程 ΔH 值。 ΔH 計算方法為將 PES 系統於 ITC 實驗得到的 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線，與純界面活性劑於 ITC 實驗 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線以式 5.9 迴歸分析出之結果相減，之後將得到的數據以軟體 Origin 對 $y=0$ 之基線從 cac 積分至 C_s 得到 peak 之面積，如圖 5.5，再將此面積值(在表中我們均以 Int. value 代表之)除以 $(C_s - cac)$ ，即可得到 ΔH ，此即為純粹界面活性劑與聚電解質作用過程之吸放熱變化。上一段提過，我們沒辦法判定 PAA/ $C_{14}TAB$ 系統之 cac ，因此，我們的積分範圍為從 0 積分至 C_s 。

而系統之自由能變化 (The Gibbs free energy, ΔG) 我們可由下列式求得

$$\Delta G = (1 + K)RT \ln[cac] \quad 5.11$$

其中 K 為界面活性劑微胞所帶的有效電荷比例，SDS 之 K 為 0.85 (Dahanayake et al. 1986)，由 ITC 曲線求得 cac 後，我們即可用式 5.11 求得 ΔG 。而 PAA/ $C_{14}TAB$ 系統由於無法求得 cac ，我們無法以理論計算其作用之自由能變化。

求得 ΔH 及 ΔG 後，我們可藉由熱力學基本關係式求得系統作用之熵變化 ΔS ，如下式

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad 5.12$$

另外，在某些 PAA/C₁₄TAB 系統之結果中，其 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線到達 C_s 時，並不會與純 C₁₄TAB 之稀釋曲線重疊，造成我們難以判斷 C_s 確切的數值進而計算 ΔH，如圖 5.6。因此我們直接取 PAA/C₁₄TAB $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形實驗點之最高點(y 值最大的點)，當作 C_s。而 ΔH 之計算我們使用兩種方法，一為照之前所介紹的，以 PAA/C₁₄TAB $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形減去 C₁₄TAB 稀釋曲線以式 5.9 迴歸分析結果，然後以 y = 0 為基線由 0 積分至 C_s；二為我們以 PAA/C₁₄TAB $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形實驗點最高點之 y 值當作基線，直接將 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形由 0 積分至 C_s，此方法所計算出之焓變化值我們稱為 ΔH₂，以區隔 ΔH。由於積分面積的不同，以方法二計算出之 ΔH₂ 會小於 ΔH。

5-2 PAA/C₁₄TAB 系統結果討論

對於 PAA/C₁₄TAB 系統，我們用 ITC 探討溫度、PAA 濃度及鏈長大小對其鍵結行為之影響，並計算得到各種熱力學性質。在此節將一一說明。

5-2.1 純 C₁₄TAB 微胞化之結果

探討 PAA/C₁₄TAB 系統前，我們須先建立純 C₁₄TAB 之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線，並求得 cmc 及 ΔH_m 值。圖 5.7 到圖 5.9 分別為 C₁₄TAB 於 25 °C、35 °C 及 45 °C 之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 迴歸分析曲線，其為至少三次實驗所組成之結果。不同溫度下由迴歸分析曲線所計算出之 cmc 及 ΔH_m 值與三次實驗分別計算出之值列於表 5.1 到表 5.3。本研究中我們採用之數值為三次實驗放在一起迴歸分析的結果，於表 5.1 到表 5.3 中以“Total”代表之，此方法與三次實驗計算出值的平均並無太大差異。

我們也將 cmc 值與 ΔH_m 值與 廖昭敏 (2004) 同樣用 ITC 於 15 ~ 80 °C 所做之結果進行比較，如圖 5.10 及圖 5.11。可看出我們的結果與 廖昭敏 (2004) 有相同的趨勢。在 15 ~ 80 °C 溫度範圍，C₁₄TAB 微胞化過程在低溫為吸熱，高溫則是放熱，且愈高溫放熱量愈大。

5-2.2 PAA/C₁₄TAB 之結果

對於 PAA/C₁₄TAB 系統，我們首先探討於 25 °C，PAA 分子量 450000 g/mol，濃度為 0.05 wt% 條件下其交互作用，其結果如圖 5.12。

由圖 5.12 中可看出在極低的 C₁₄TAB 濃度下， $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形即與純 C₁₄TAB 之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形有極大的不同，有一放熱的 peak 產生。繼續滴定 C₁₄TAB，PAA/C₁₄TAB 之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線與純 C₁₄TAB 之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線開始有重疊的情形。當繼續滴定 C₁₄TAB，PAA/C₁₄TAB 之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形隨後有一轉折產生。

由於強烈的靜電吸引力，極小濃度之 C₁₄TAB (實驗的第一次滴定) 即與濃度 0.05 wt% PAA 產生作用，因此我們沒辦法判定在何濃度下 C₁₄TAB 開始與 PAA 產生作用。當 C₁₄TAB 濃度到達 C_s，PAA 對其飽和，不會再與 C₁₄TAB 產生作用。繼續滴定，系統中的 C₁₄TAB monomer 數量增加，到達 C_m 後，形成自由微胞。可以說當 PAA 對 C₁₄TAB 飽和後，此後的滴定過程類似於 C₁₄TAB 滴定於純水之實驗。

經由 pH 滴定實驗，我們可驗證 ITC 實驗結果。未滴定前，PAA 溶液 pH 值為 3.31，解離度約為 0.07。在相同條件下將 C₁₄TAB 滴定入 PAA 溶液，我們發現系統 pH 值隨著 C₁₄TAB 濃度上升而下降，顯示 PAA 不斷釋放出氫離子與 C₁₄TAB 鍵結，當濃度到達 C_s 後，系統 pH 值到達 2.61 不再下降，此時 PAA 對 C₁₄TAB 飽和，不再解離，此時 PAA 之解離度為 0.35。pH 實驗之結果如圖 5.13。

對於 PAA/C₁₄TAB 形成 PSC 之作用機制，隨 C₁₄TAB 濃度增加我們以示意圖表示之，如圖 5.14。

5-2.3 PAA 濃度之影響

在得到於 25 °C，PAA 分子量 450000 g/mol，濃度為 0.05 wt% 條件下，PAA/C₁₄TAB 之結果後，我們改變 PAA 濃度至 0.025 wt% 及 0.075 wt%，視其對 PAA/C₁₄TAB 鍵結行為有何影響。結果如圖 5.15，熱力學性質計算結果列於表 5.4。

由結果可看出，隨著 PAA 濃度的上升，C_s、C_m 及都隨之上升。顯示 PAA 的數量愈多，所能鍵結的 C₁₄TAB 愈多，因此飽和的較晚，連帶影響自由微胞較晚產生。第四章提過，分子量 450000 g/mol PAA 溶液在 25 °C 其 C* = 0.04 wt%，因此從 0.025 wt% 到 0.05 wt% 是由稀釋溶液進入到半稀釋溶液，但從我們的 ITC 結果並沒有看到其作用有所改變。

(C_m - cmc) 值代表 PAA 的存在，使得 C₁₄TAB 自由微胞延後多久才發生，理論上此值應近似於 ΔC。但由計算結果可知，PAA/C₁₄TAB 系統 (C_m - cmc) 值皆比 ΔC 值小，此可能原因有二，一為在 PAA/C₁₄TAB 形成混微胞的過程，並非所有 C₁₄TAB 分子都參與其中，仍會有 C₁₄TAB 單體分散於溶液中，因此 C_s 並不能確切代表全部 C₁₄TAB 的吸附量。二為可能溶液環境的不同，造成 C₁₄TAB 自由微胞在 PAA/C₁₄TAB 系統中，相較於在純水中發生得較快。另外可發現自由微胞形成之焓變化 ΔH_m，其放熱量隨 PAA 濃度上升而下降。也就是說，PAA 的存在會使得界面活性劑微胞化過程之焓變化值改變。

5-2.4 PAA 鏈長之影響

我們在 25 °C 及 45 °C 改變 PAA 分子量，固定 PAA 濃度為 0.05 wt%，觀察 PAA 分子鏈長對系統之影響。我們使用五種之不同分子量之 PAA，由大至小分別為 450000, 250000, 25000, 5000 及 1800 g/mol。25 °C 結果如圖 5.12、圖 5.16 至圖 5.19。所有結果整理於圖 5.20 及表 5.5；45 °C 結果如圖 5.21 至圖 5.25。所有結果整理於圖 5.26 及表 5.6。

在 25 °C 下，分子量 5000 ~ 450000 g/mol 之 PAA/C₁₄TAB $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形，其形成混微胞放熱的 peak 幾乎相同，而分子量 1800 g/mol 之 PAA/C₁₄TAB $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形則有很大的不同，可以看到其放熱 peak 面積明顯小了很多，然而 C_s 沒有太大差異。另外，自由微胞產生的轉折，也隨著 PAA 分子量的減小而愈趨平緩，到了 PAA 分子量 5000 g/mol，已經無法判斷 C_m 的位置。

而在 45 °C 下則有類似的結果，不同的是到了 PAA 分子量 5000 g/mol，其放熱 peak 的面積即開始變小。而自由微胞的轉折趨緩現象到了 45 °C 更加明顯，在 PAA 分子量 25000 g/mol，我們即無法判定 C_m。且到了 45 °C，C_s 有隨著 PAA 鏈長變短而減小的情形。

以上結果可知，PAA 的鏈長會影響 PAA/C₁₄TAB 形成 PSC 的機制，分子量 1800 g/mol 之 PAA 其 repeating units 約為 25，其鏈長可能不足以提供 C₁₄TAB 在上面形成混微胞，因混微胞的聚集數大於 25。C₁₄TAB 只能靠靜電作用力以單體型態與 PAA 鍵結，形成 clusters。因此其反應放熱量遠不如形成混微胞的作用。且在此過程同時，C₁₄TAB 自由微胞可能也開始形成，並不像高分子量 PAA/C₁₄TAB 作用，混微胞的形成及自由微胞的形成可明顯區分為兩個階段。

隨溫度增高，PAA/C₁₄TAB 形成混微胞，需要的 PAA 鏈長也增長，在 45 °C，PAA 分子量 5000 g/mol (repeating units = 70) 即開始有放熱 peak 變小的情形。

而 PAA 的存在，會影響 C₁₄TAB 形成自由微胞的過程，從 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形看到轉折變得平緩，顯示 C₁₄TAB 從單體態轉變為微胞態的過程拉長，並不像在純水中形成微胞轉折那樣的明顯，且隨 PAA 鏈長愈短，此現象愈明顯。

5-2.5 溫度之影響

我們也在不同溫度下探討 PAA/C₁₄TAB 之作用，其 ITC 實驗結果如圖 5.27 及表 5.7。PAA 溶液濃度固定為 0.05 wt%，分子量為 450000 g/mol。

由圖 5.27 看出，在不同溫度下，一開始 PAA/C₁₄TAB 之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形幾乎

是重疊在一起，推論在 PAA/C₁₄TAB 作用之初期，為靜電吸引力占主導地位，之後才有疏水的效應加入。而隨著溫度愈高，形成混微胞之放熱量愈高，這個結果與 C₁₄TAB 在純水中形成微胞之趨勢一致。

5-3 PAA/SDS 系統結果討論

由於 Wang and Tam (2005) 發現帶有相同電荷之 PAA 與 SDS，在 25 °C 下會有交互作用，我們對此系統也做了研究。我們改變溫度及 PAA 濃度，視其對 PAA/SDS 系統熱力學性質的影響。另外，我們也改變 PAA 鏈長(分子量)，在其他條件相同情形下，與 Wang and Tam (2005) 之結果比較。

5-3.1 純 SDS 微胞化之結果

探討 PAA/SDS 系統前，我們須先建立純 SDS 之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 迴歸分析曲線，並求得 cmc 及 ΔH_m 值。圖 5.28 至圖 5.30 分別為 SDS 於 15 °C、25 °C 及 45 °C 之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 迴歸分析曲線，其為至少三次實驗所組成之結果。15 °C 及 45 °C 下由 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 迴歸分析曲線所計算出之 cmc 及 ΔH_m 值與三次實驗分別計算出之值列於表 5.8 及表 5.9。由於 SDS 於 25 °C 其微胞化過程焓變化不明顯， ΔH_m 值趨近零，其 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 圖形無法用式 5.9 迴歸，因此 cmc 值的決定方法我們直接取圖中最高點為 cmc (0.00781 mol/kg)，而非利用迴歸計算求得。

另外，我們也將所求得 cmc 值與 ΔH_m 值與 李佩娟 (2003) 同樣用 ITC 於 15 °C ~ 80 °C 所做 SDS 微胞化之結果進行比較，如圖 5.31 及圖 5.32。可看出我們的結果與 李佩娟 (2003) 有相同的趨勢，另外在 25 °C ΔH_m 我們可於圖 5.32 由內插求得，約為 -0.31 kJ/mol。在 15 ~ 80 °C 溫度範圍，SDS 微胞化過程在低溫為吸熱，高溫則是放熱，且愈高溫放熱量愈大。

5-3.2 PAA/SDS 於 25 °C 之結果

對於 PAA/SDS 系統，我們首先於 25 °C，使用分子量 450000 g/mol，濃度 0.05 wt% 之 PAA 溶液，以 SDS 溶液滴定之。其 ITC 結果如圖 5.33。

由圖 5.33 中可看到，在一開始的滴定過程中，PAA/SDS 之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線與純 SDS $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線是重疊的，顯示在這個階段 PAA/SDS 並無反應產生，高濃度的 SDS 微胞溶液，滴入系統後變成單體分散於水溶液中。當 SDS 濃度到達 cac，系統產生一放熱的 peak，在 SDS 濃度達 C_s 後， $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線才又重合。因此對於此系統我們發現 SDS 在一定的濃度區間，會克服與 PAA 間的靜電斥力與之形成混微胞，其結構以圖 5.34 示意之。此以疏水效應主導的吸附作用是放熱的反應。

對此結果，我們計算出 cac、 C_s 、 ΔH 、 ΔG 及 ΔS 值，並與 Wang and Tam (2005) 同樣於 25 °C 利用 ITC 所做的結果比較，如表 5.10。但值得注意的是 Wang and Tam 所使用之 PAA 其分子量為 5670 g/mol，除此之外其他系統條件皆相同。因此，此結果也可視為 PAA 鏈長對系統之影響。

由表 5.10 中可以看出，對於分子量 450000 g/mol 的 PAA，吸附作用發生的 SDS 濃度區間，相較於短鏈 PAA 窄了一點，也就是其吸附作用較晚發生，較早結束，然而其放熱量又稍大了一些。但整體來說，PAA 鏈長的改變對於此吸附作用並無很大的影響。

5-3.3 溫度之影響

疏水作用為 PAA/SDS 系統作用之主導，我們也探討了不同溫度下，PAA/SDS 作用之結果。除了 25 °C，我們在 15 °C 及 45 °C 也進行了 ITC 實驗。圖 5.35 及圖 5.36 分別為 PAA/SDS 在 15 °C 及 45 °C 之結果，PAA 分子量皆為 450000 g/mol，濃度 0.05 wt%。各溫度下 PAA/SDS 作用之熱力學性質變化列於表 5.11。

由表 5.11 中可看出溫度對 cac 有很大的影響，在 25 °C 其值最低，表示吸

附作用最快開始發生，而此趨勢與 SDS 微胞化之 cmc 值正好相同。而 SDS 其 T_{\min} 約在 20 ~ 25 °C，因此我們認為，在其他條件相同情形下，PAA/SDS 系統其 cac 之最小值也會發生在 20 ~ 25 °C。而 ΔH 則隨溫度上升，放熱量有下降的情形。

由此結果可知，PAA/SDS 不像 PAA/C₁₄TAB 有靜電吸引力及疏水效應兩種作用力，其純粹是靠疏水作用結合，SDS 必須形成微胞並吸附於 PAA 鏈上。因此其何時形成 PSC 必須取決於 SDS 微胞何時形成，當環境條件使得 SDS 微胞易生成，則 PAA/SDS 之 PSC 也容易產生。而溫度的增加，此吸附作用會有減弱的情形。

5-3.4 PAA 濃度之影響

我們也於 15 °C 及 45 °C 下，將 PAA 濃度由 0.05 wt% 改變至 0.025 wt% 及 0.075 wt%，觀察其對系統之影響。圖 5.37 及圖 5.38 分別為 15 °C 及 45 °C 不同濃度 PAA 之實驗結果，PAA 分子量 450000 g/mol。我們也將不同 PAA 濃度下 15 °C 及 45 °C PAA/SDS 作用之熱力學性質變化列於表 5.12 及表 5.13。

在 15 °C，改變 PAA 濃度對 cac 幾乎沒有影響，這也印證上一節所提的，何時形成 PSC 需取決於 SDS 微胞何時形成。在同樣溫度下，SDS 之 cmc 皆相同，PAA/SDS 之 cac 也相同，不隨 PAA 濃度而改變。然而，PAA 濃度增加會使 C_s 也增加，顯示 SDS 用來吸附上 PAA 的量增加，但並不是與 PAA 濃度呈線性正比關係。 ΔH 則隨 PAA 濃度增加，放熱量也增多，但其放熱量增加的速率趨緩。

在 45 °C 我們也觀察到類似結果，PAA 濃度對 cac 沒有很大的影響，只在 PAA 濃度 0.075 wt% 時有小幅下降。而 SDS 吸附量也不是與 PAA 濃度呈線性正比關係。

對於 SDS 吸附量並未隨 PAA 的量成線性正比，我們認為可能是 PAA 的量增多並不會造成 SDS 吸附的濃度區間明顯地增廣，而是 SDS 吸附上 PAA 的比例增加，也就是說溶液中未吸附上 PAA 的 SDS 比例減小，所以計算出吸附放熱量 ΔH 也會有隨 PAA 濃度增大的情形。

在我們進行的所有 PAA/SDS 實驗中，其作用過程都是焓驅動 ($\Delta H < 0$) 且熵
驅動 ($\Delta S > 0$) 之反應。



表 5.1 C₁₄TAB 於 25 °C 微胞化過程之 cmc 與 ΔH_m 計算結果

Date	cmc (mol/kg)	ΔH _m (kJ/mol)
071106ch1	0.00380	-5.32
071113ch1	0.00375	-5.06
071113ch2	0.00380	-5.00
Average	0.00378 ± 0.00003	-5.13 ± 0.17
Total	0.00377	-5.10

表 5.2 C₁₄TAB 於 35 °C 微胞化過程之 cmc 與 ΔH_m 計算結果

Date	cmc (mol/kg)	ΔH _m (kJ/mol)
080302ch2	0.00397	-9.23
080308ch1	0.00392	-9.55
080308ch2	0.00401	-9.92
080311ch2	0.00394	-9.67
Average	0.00396 ± 0.00004	-9.59 ± 0.29
Total	0.00396	-9.98

表 5.3 C₁₄TAB 於 45 °C 微胞化過程之 cmc 與 ΔH_m 計算結果

Date	cmc (mol/kg)	ΔH _m (kJ/mol)
080314ch2	0.00425	-15.06
080319ch1	0.00437	-14.98
080324ch2	0.00431	-16.00
Average	0.00431 ± 0.00006	-15.35 ± 0.57
Total	0.00431	-14.94

表 5.4 25 °C 下 PAA/C₁₄TAB 於不同 PAA 濃度作用過程之熱力學性質結果比較

PAA conc. (wt%)	C _s (mol/kg)	C _m (mol/kg)	Int. value (kJ/kg)	ΔH (kJ/mol)	ΔH ₂ (kJ/mol)	ΔH _m (kJ/mol)
0		0.00377				-5.10
0.025	0.00141	0.00418	-0.0108	-7.67		-4.98
0.05	0.00275	0.00480	-0.0222	-8.06		-5.06
0.075	0.00396	0.00523	-0.0315	-7.94	-7.96	-3.90

表 5.5 25 °C 下 PAA/C₁₄TAB 於不同 PAA 鏈長作用過程之熱力學性質結果比較

PAA Mw (g/mol)	C _s (mol/kg)	C _m (mol/kg)	Int. value (kJ/kg)	ΔH (kJ/mol)	ΔH ₂ (kJ/mol)	ΔH _m (kJ/mol)
450000	0.00275	0.00480	-0.0222	-8.06		-5.06
250000	0.00252	0.00463	-0.0206	-8.18		-4.97
25000	0.00233	0.00474	-0.0211	-9.05		-5.06
5000	0.00235		-0.0206	-8.78		
1800	0.00252		-0.0085	-3.39	-2.45	

表 5.6 45 °C 下 PAA/C₁₄TAB 於不同 PAA 鏈長作用過程之熱力學性質結果比較

PAA Mw (g/mol)	C _s (mol/kg)	C _m (mol/kg)	Int. value (kJ/kg)	ΔH (kJ/mol)	ΔH ₂ (kJ/mol)	ΔH _m (kJ/mol)
450000	0.00342	0.00524	-0.0346	-10.12	-9.03	-11.61
250000	0.00344	0.00544	-0.0394	-11.48	-10.06	-11.67
25000	0.00307		-0.0369	-11.99	-10.06	
5000	0.00271		-0.0336	-12.38	-9.29	
1800	0.00216		-0.0166	-7.70	-4.19	

表 5.7 不同溫度下 PAA/C₁₄TAB 作用過程之熱力學性質結果比較

temperature (°C)	C _s (mol/kg)	C _m (mol/kg)	Int. value (kJ/kg)	ΔH (kJ/mol)	ΔH ₂ (kJ/mol)	ΔH _m (kJ/mol)
25	0.00275	0.00480	-0.0222	-8.06		-5.06
35	0.00324	0.00494	-0.0282	-8.71	-8.15	-8.07
45	0.00342	0.00524	-0.0346	-10.12	-9.03	-11.61

表 5.8 SDS 於 15 °C 微胞化過程之 cmc 與 ΔH_m 計算結果

Date	cmc (mol/kg)	ΔH_m (kJ/mol)
080610ch2	0.00824	-5.26
080612ch1	0.00812	-5.33
080612ch2	0.00823	-5.26
Average	0.00820 ± 0.00007	-5.28 ± 0.04
Total	0.00820	-5.27

表 5.9 SDS 於 45 °C 微胞化過程之 cmc 與 ΔH_m 計算結果

Date	cmc (mol/kg)	ΔH_m (kJ/mol)
080328ch2	0.00905	-11.03
080405ch2	0.00906	-11.28
080409ch2	0.00897	-11.03
Average	0.00903 ± 0.00005	-11.11 ± 0.14
Total	0.00903	-11.12

表 5.10 PAA/SDS 於 25 °C 作用過程之熱力學性質結果比較

PAA Mw (g/mol)	cac (M)	C_s (M)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
450000	0.0035	0.0122	-2.33	-25.93	79.2
*5670	0.0024	0.0133	-2.04	-27.65	85.9

*Wang and Tam (2005)

表 5.11 PAA/SDS 於不同溫度下作用過程之熱力學性質結果比較

temperature (°C)	cac (mol/kg)	cmc (mol/kg)	C_s (mol/kg)	Int. value (kJ/kg)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
15	0.0049	0.0082	0.0132	-0.0226	-2.73	-23.57	72.3
25	0.0035	0.0078	0.0122	-0.0203	-2.33	-25.93	79.2
45	0.0059	0.0090	0.0131	-0.0119	-1.92	-25.08	72.8

表 5.12 15 °C 下 PAA/SDS 於不同 PAA 濃度作用過程之熱力學性質結果比較

PAA conc. (wt%)	cac (mol/kg)	C _s (mol/kg)	Int. value (kJ/kg)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
0.025	0.0049	0.0113	-0.0093	-1.45	-23.57	76.7
0.05	0.0049	0.0132	-0.0226	-2.73	-23.57	72.3
0.075	0.0049	0.0150	-0.0347	-3.44	-23.57	69.9

表 5.13 45 °C 下 PAA/SDS 於不同 PAA 濃度作用過程之熱力學性質結果比較

PAA conc. (wt%)	cac (mol/kg)	C _s (mol/kg)	Int. value (kJ/kg)	ΔH (kJ/mol)	ΔG (kJ/mol)	ΔS (J/mol K)
0.025	0.0060	0.0102	-0.0040	-0.96	-25.08	75.8
0.05	0.0060	0.0122	-0.0119	-1.92	-25.08	72.8
0.075	0.0053	0.0122	-0.0177	-2.57	-25.69	72.7

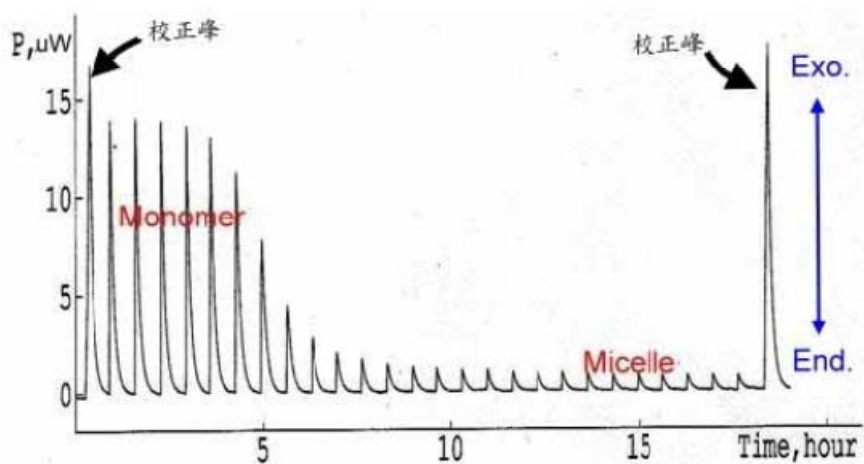


圖 5.1 ITC 實驗滴定曲線說明(以界面活性劑微胞化過程為例)

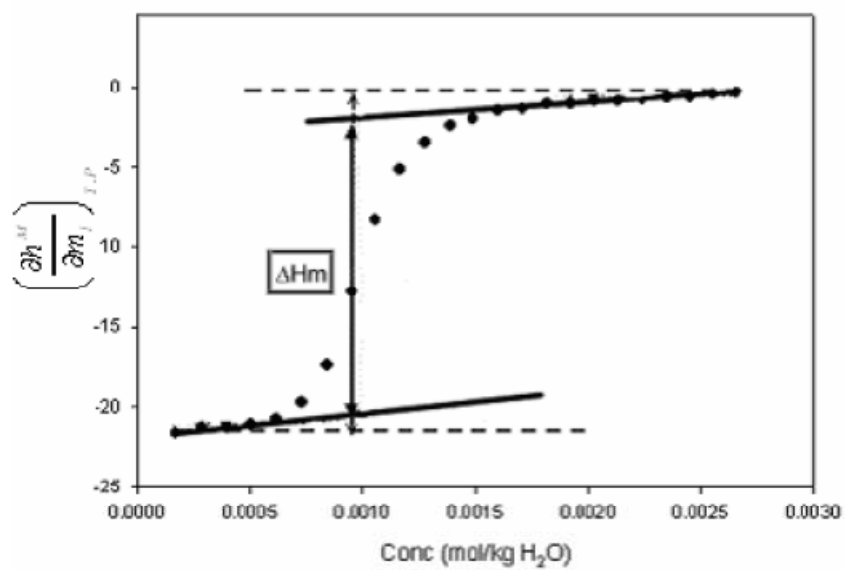


圖 5.2 由 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線求取焓變化 ΔH_m

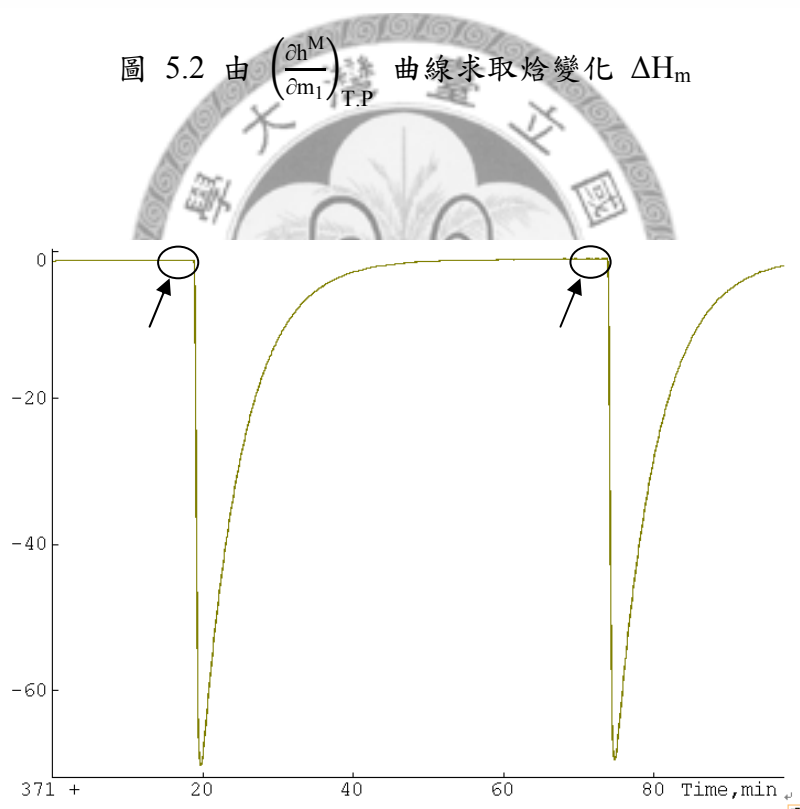


圖 5.3 ITC 實驗 peak 前後之積分基線

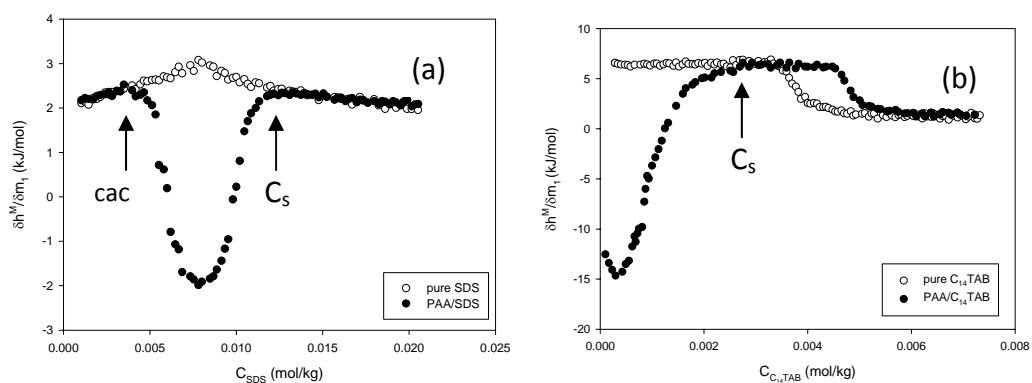


圖 5.4 PES 系統 cac 與 C_S 之判別 (a) PAA/SDS 系統 (b) PAA/ $C_{14}TAB$ 系統

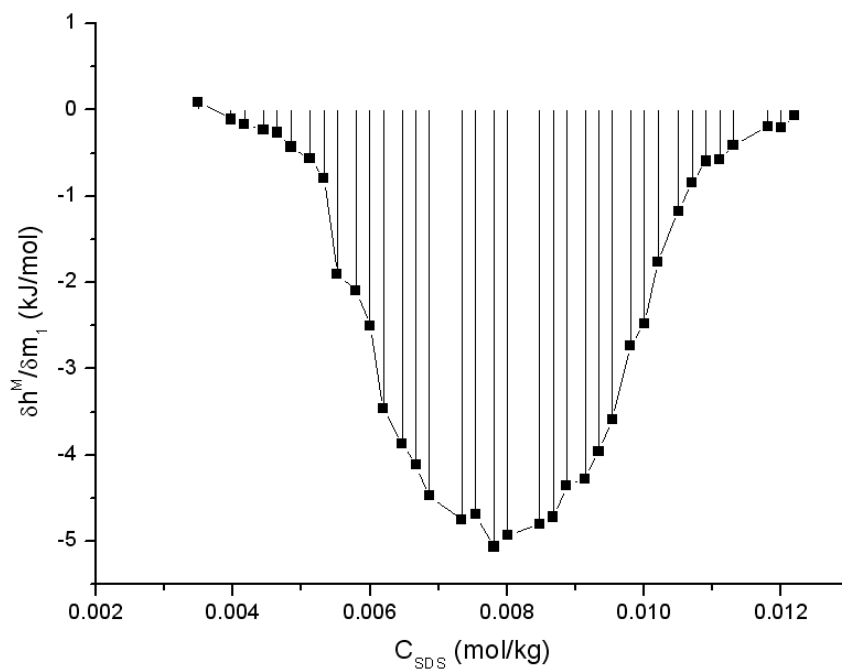


圖 5.5 以 Origin 計算 PES 系統作用過程 ΔH 積分值

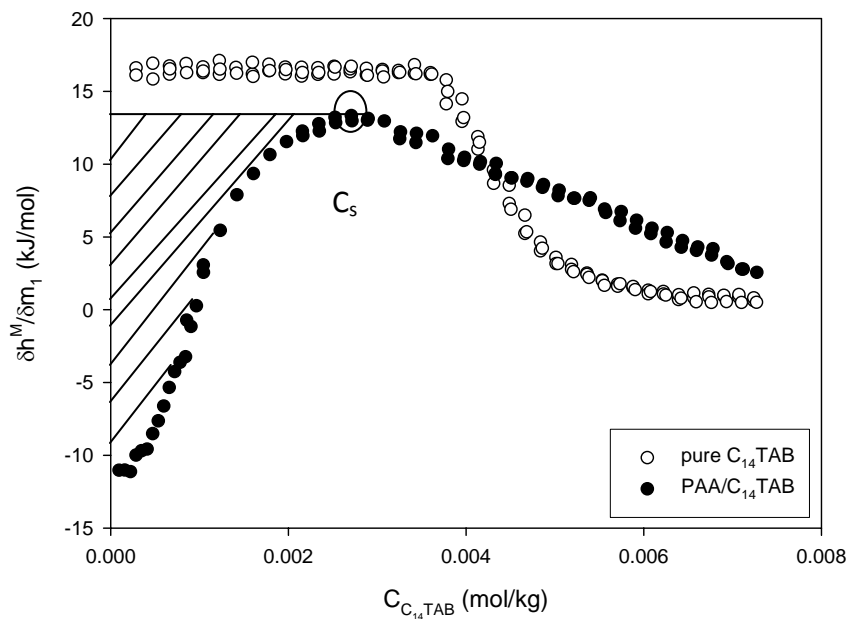


圖 5.6 ΔH_2 計算方法說明

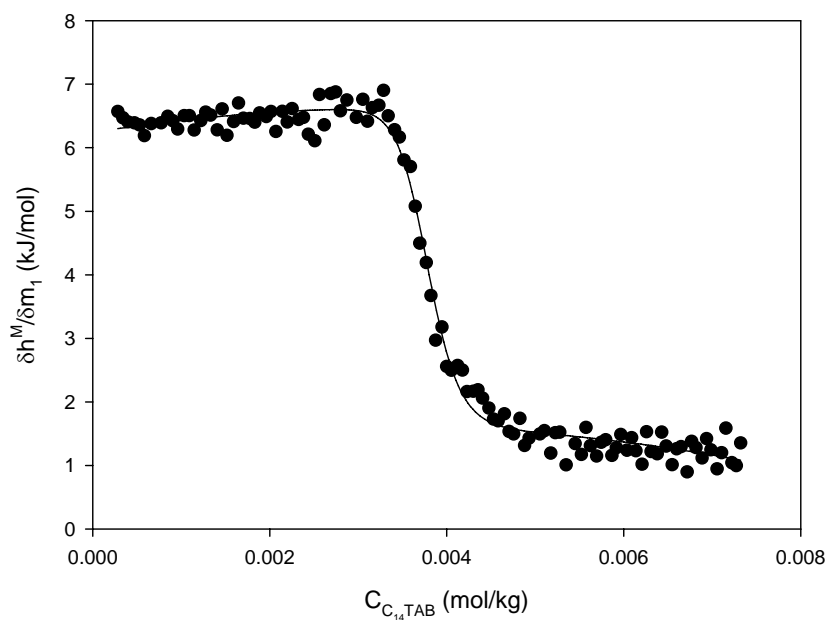


圖 5.7 $C_{14}TAB$ 於 25 °C 微胞化過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線

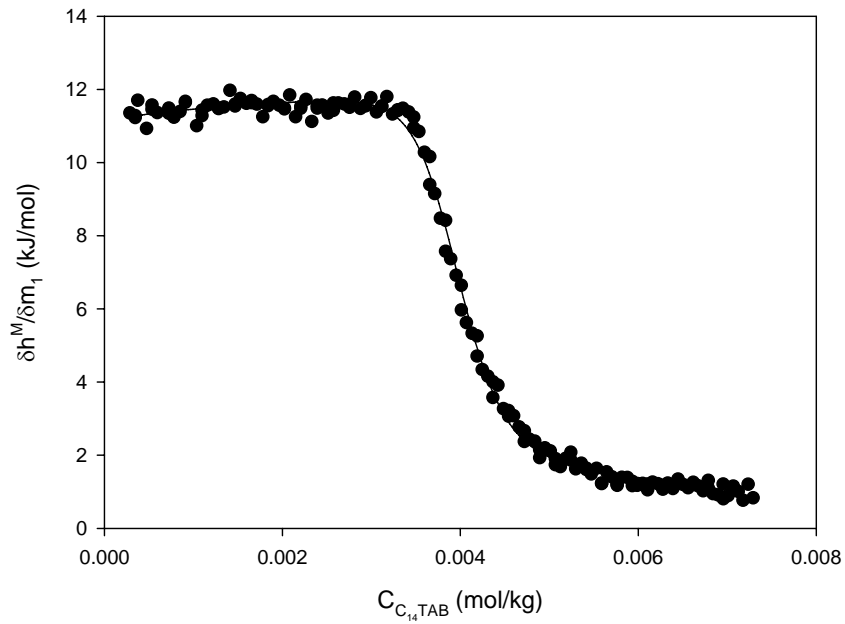


圖 5.8 $C_{14}TAB$ 於 $35^\circ C$ 微胞化過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線

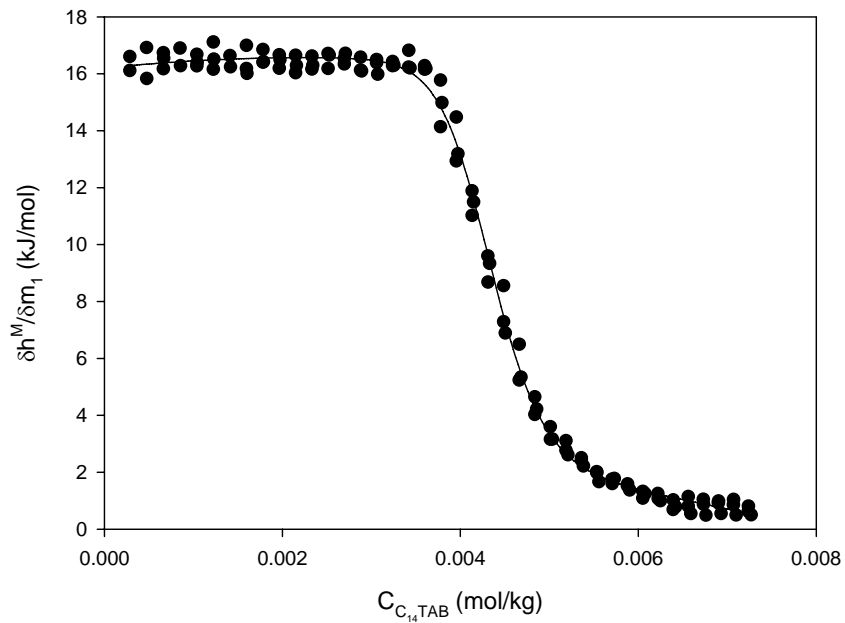


圖 5.9 $C_{14}TAB$ 於 $45^\circ C$ 微胞化過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線

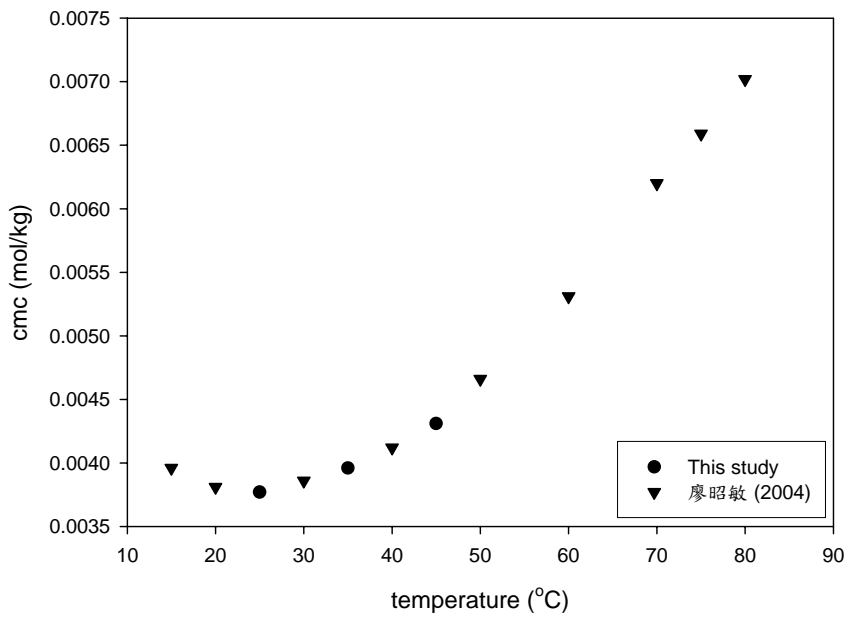


圖 5.10 $C_{14}TAB$ 其 cmc 與溫度關係圖

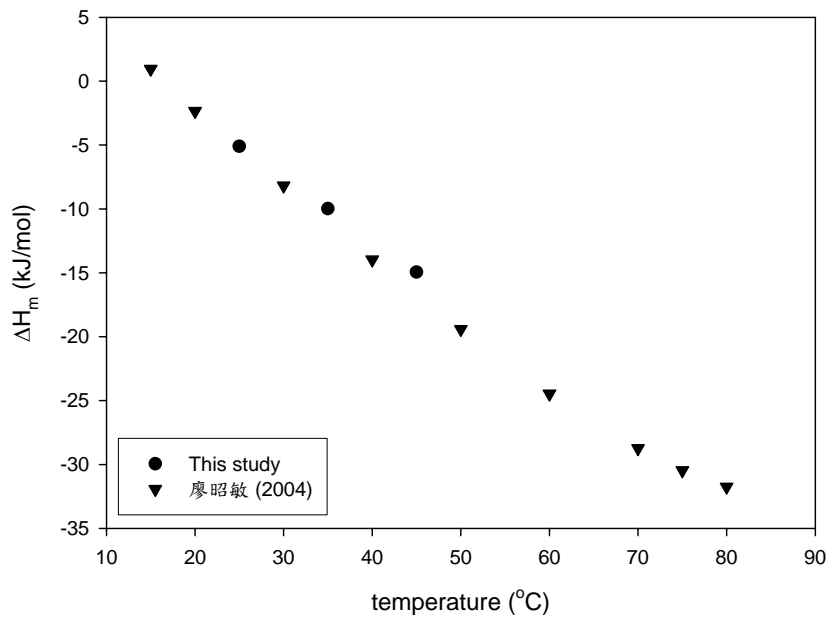


圖 5.11 $C_{14}TAB$ 其 ΔH_m 與溫度關係圖

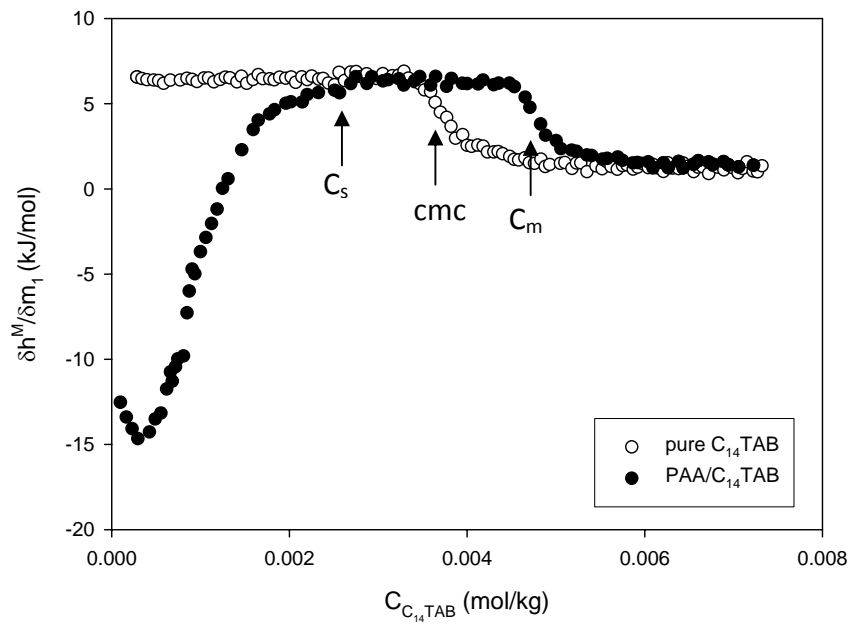


圖 5.12 PAA/C₁₄TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)

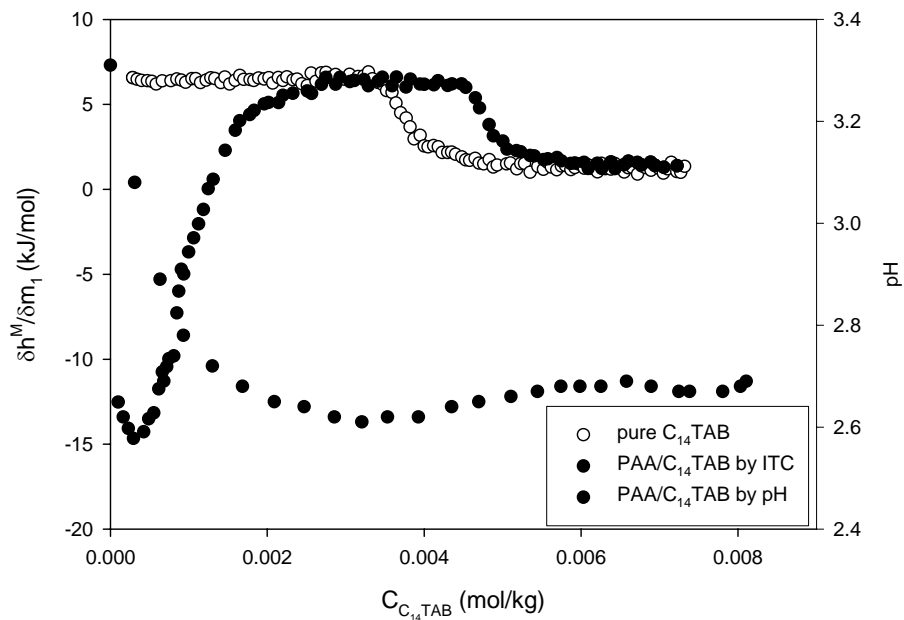


圖 5.13 PAA/C₁₄TAB 於 25 °C 作用過程之 pH 滴定曲線
(PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)

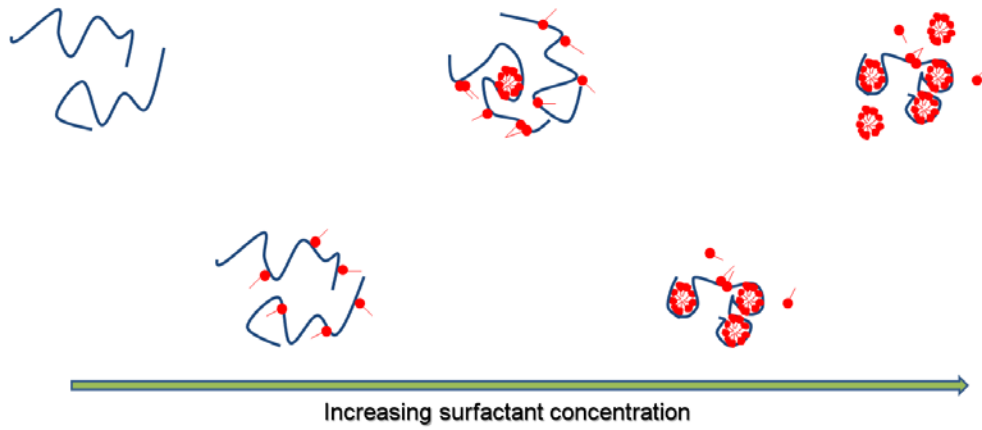


圖 5.14 PAA/C₁₄TAB 作用過程之示意圖

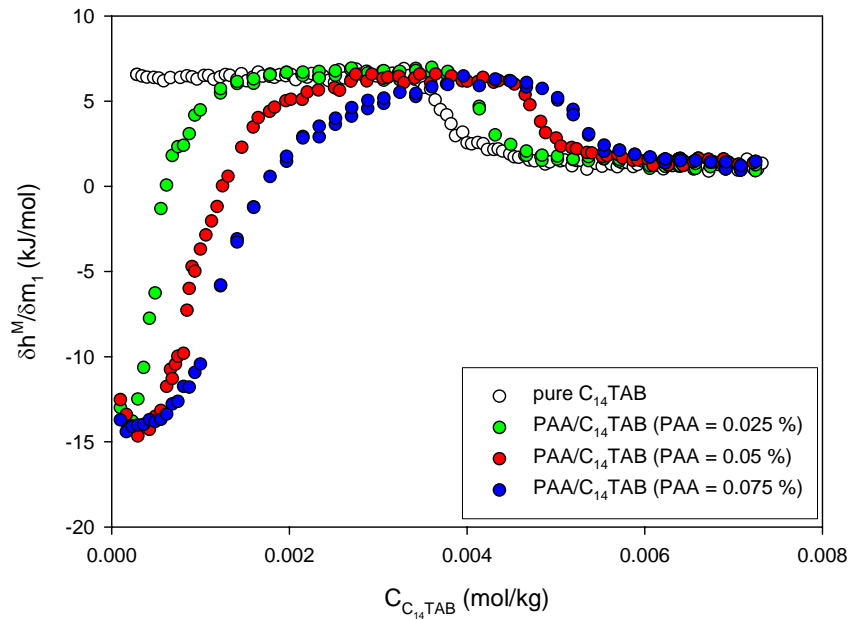


圖 5.15 不同 PAA 濃度下 PAA/C₁₄TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 450000 g/mol)

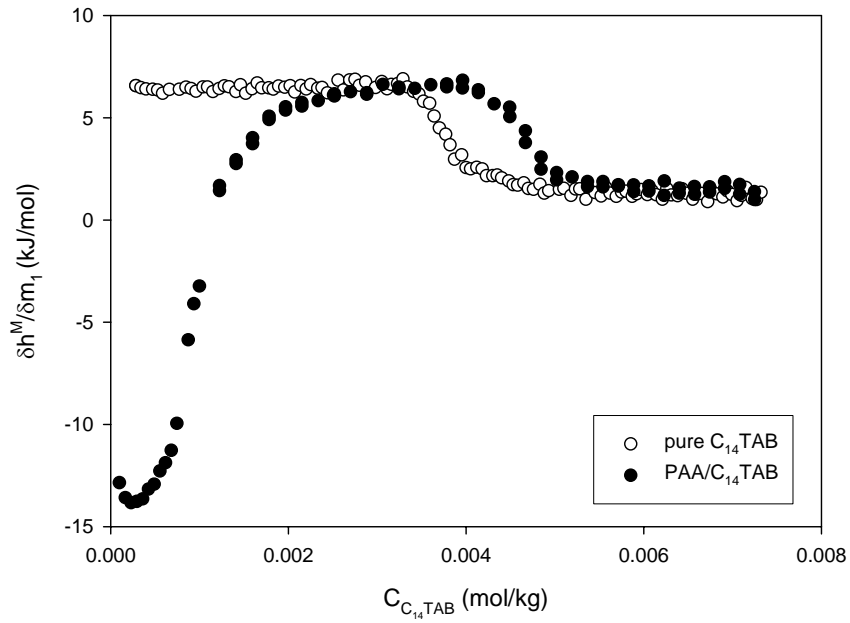


圖 5.16 PAA/C₁₄TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 250000 g/mol, c = 0.05 wt%)

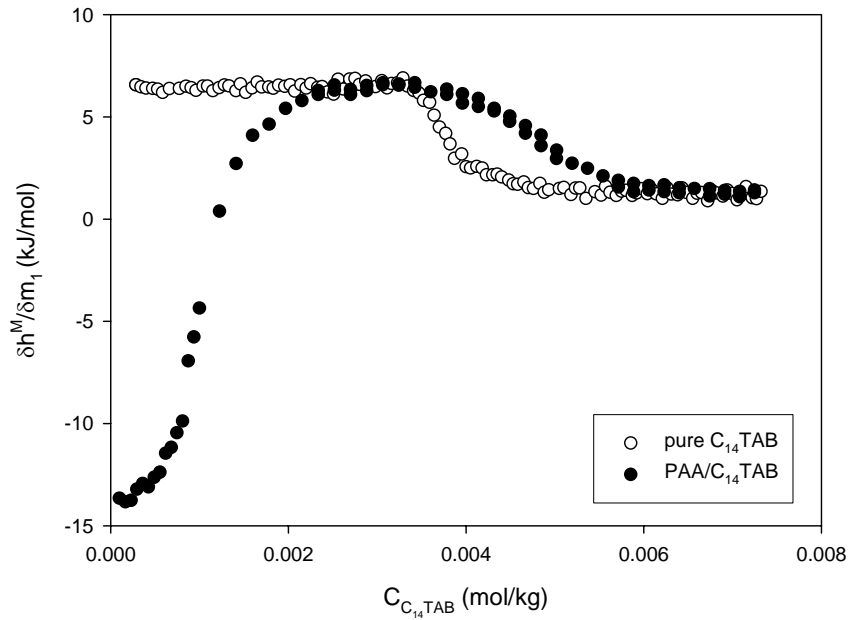


圖 5.17 PAA/C₁₄TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 25000 g/mol, c = 0.05 wt%)

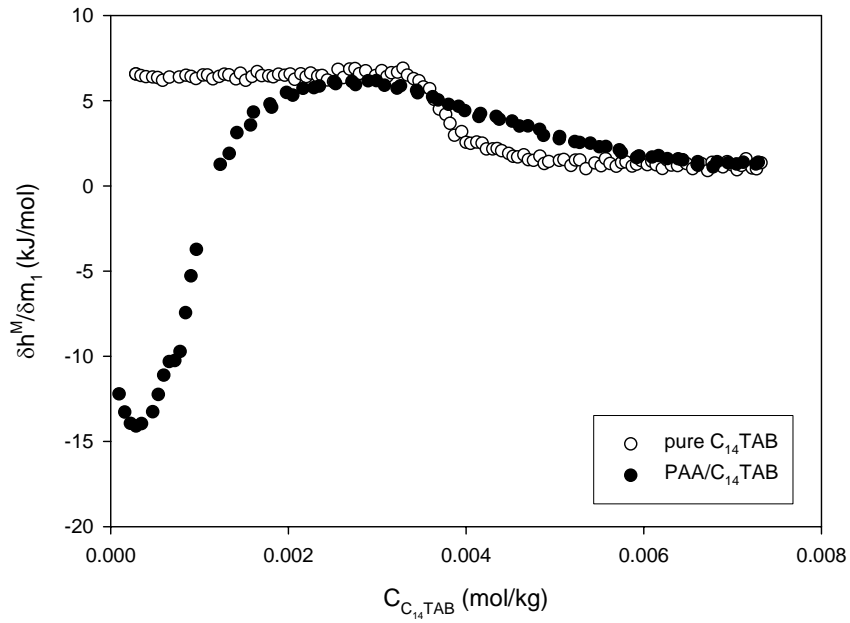


圖 5.18 PAA/C₁₄TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 5000 g/mol, c = 0.05 wt%)

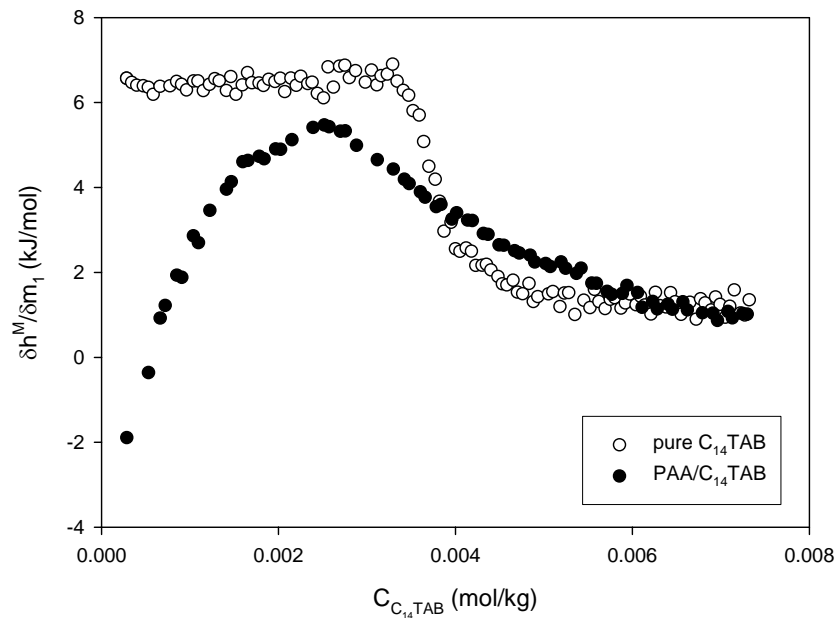


圖 5.19 PAA/C₁₄TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 1800 g/mol, c = 0.05 wt%)

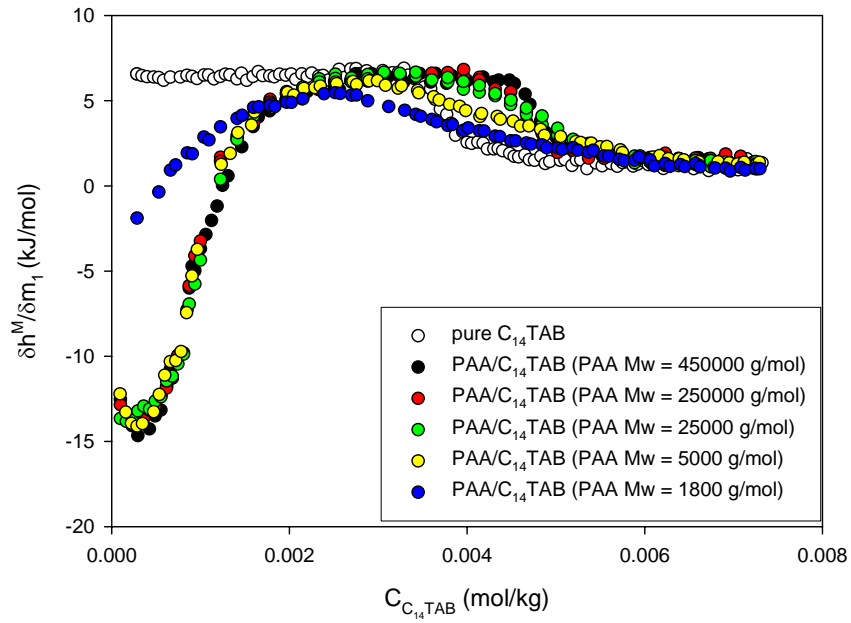


圖 5.20 不同 PAA 鏈長下 PAA/C₁₄TAB 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA conc. = 0.05 wt%)

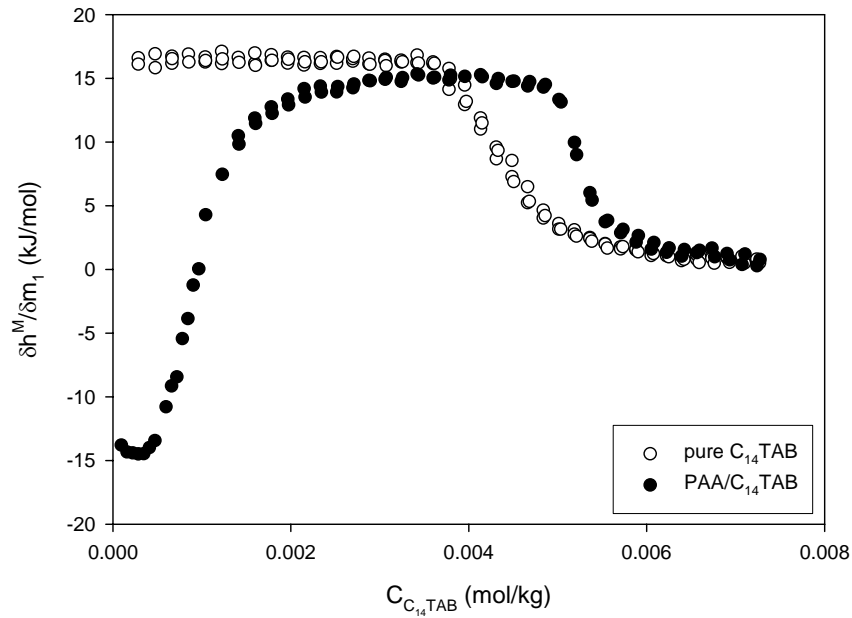


圖 5.21 PAA/C₁₄TAB 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)

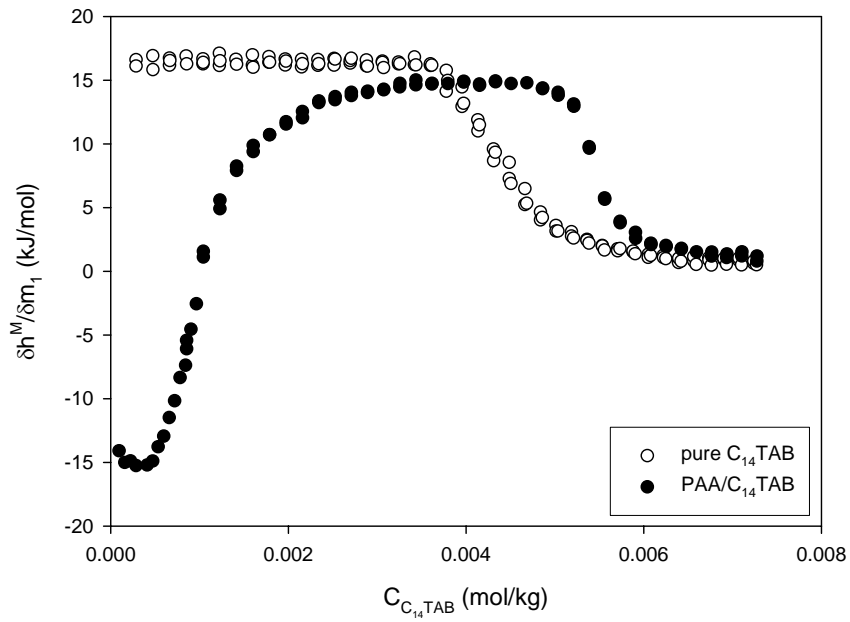


圖 5.22 PAA/ $C_{14}TAB$ 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 250000 g/mol, c = 0.05 wt%)

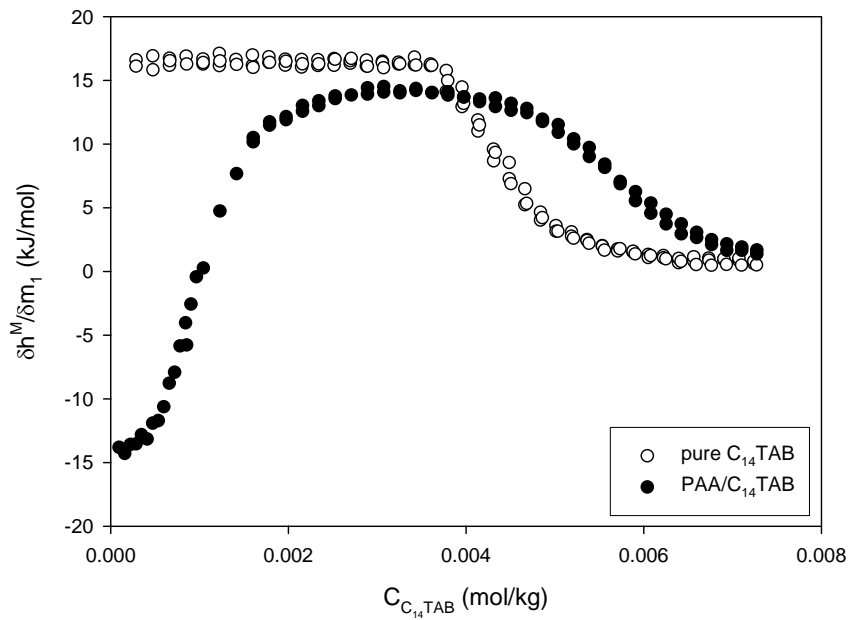


圖 5.23 PAA/ $C_{14}TAB$ 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 25000 g/mol, c = 0.05 wt%)

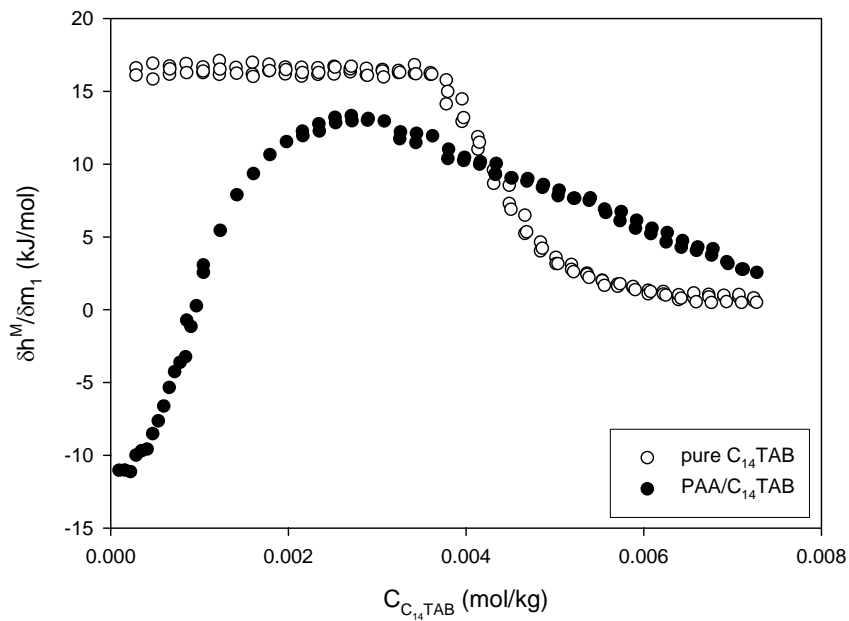


圖 5.24 PAA/C₁₄TAB 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 5000 g/mol, c = 0.05 wt%)

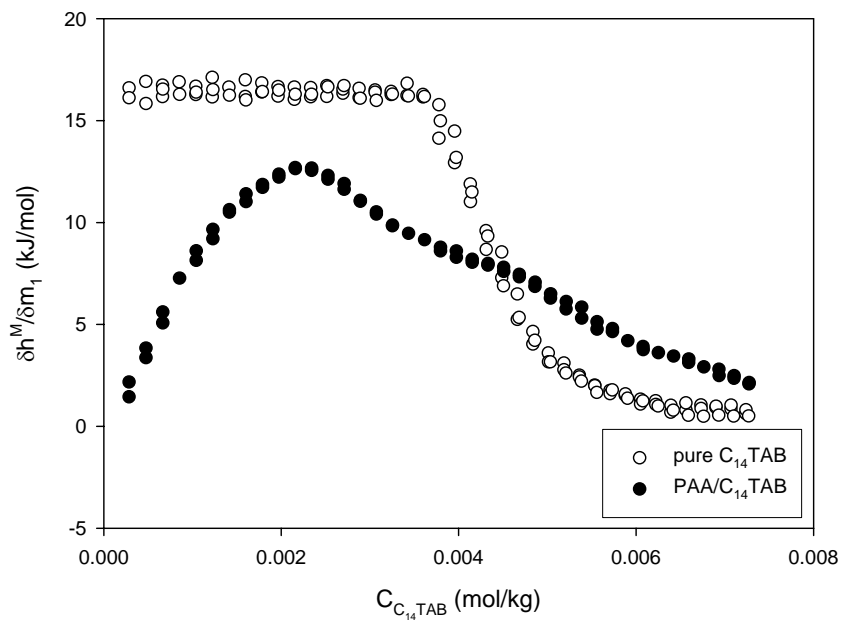


圖 5.25 PAA/C₁₄TAB 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 1800 g/mol, c = 0.05 wt%)

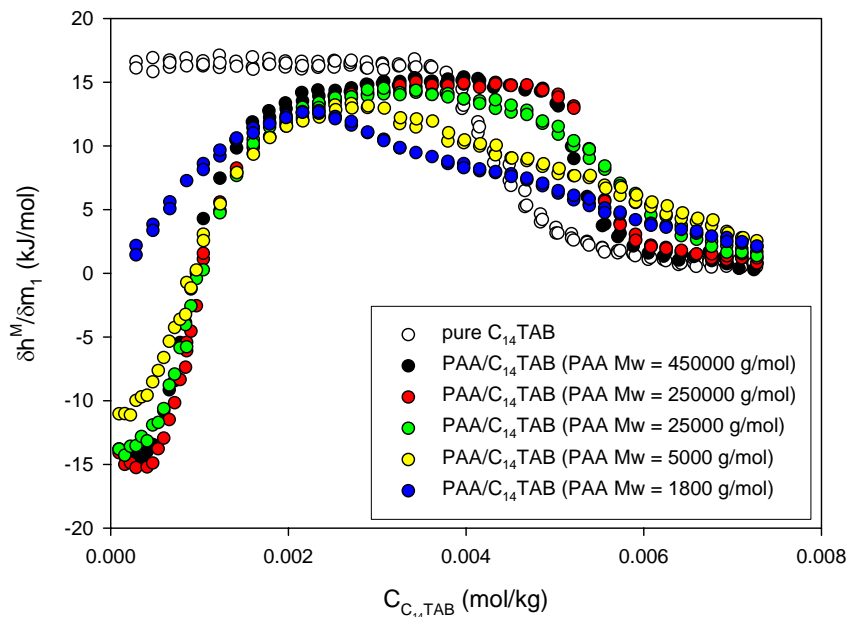


圖 5.26 不同 PAA 鏈長下 PAA/C₁₄TAB 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA conc. = 0.05 wt%)

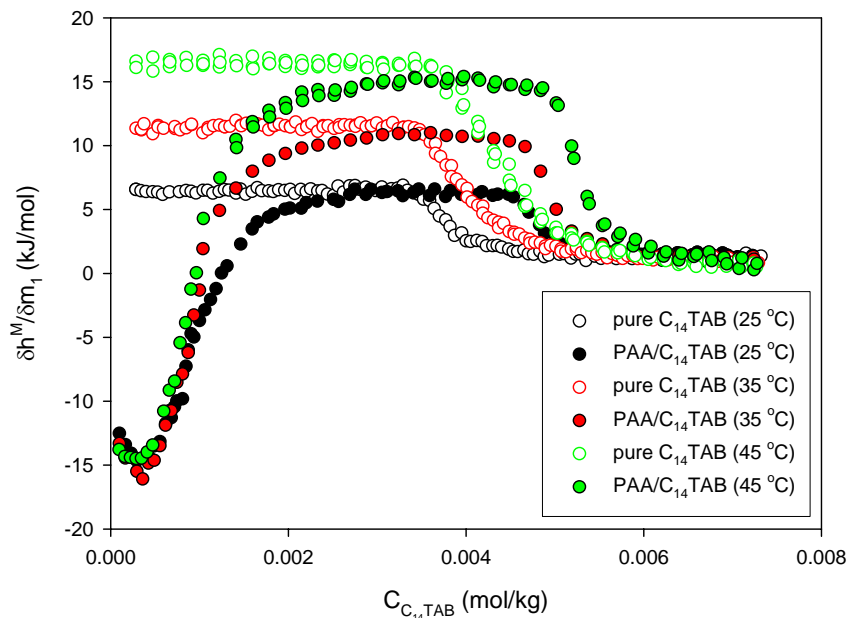


圖 5.27 不同溫度下 PAA/C₁₄TAB 於作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)

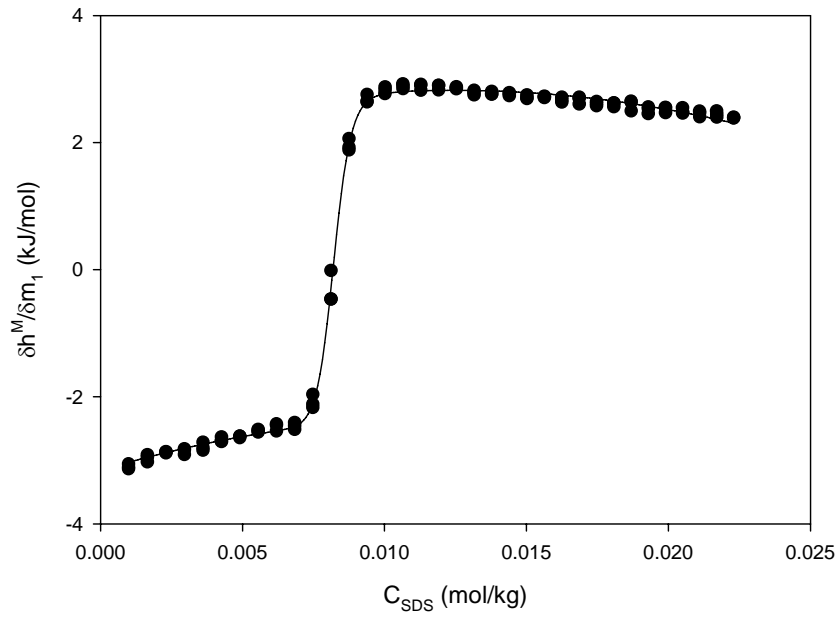


圖 5.28 SDS 於 15 °C 微胞化過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線

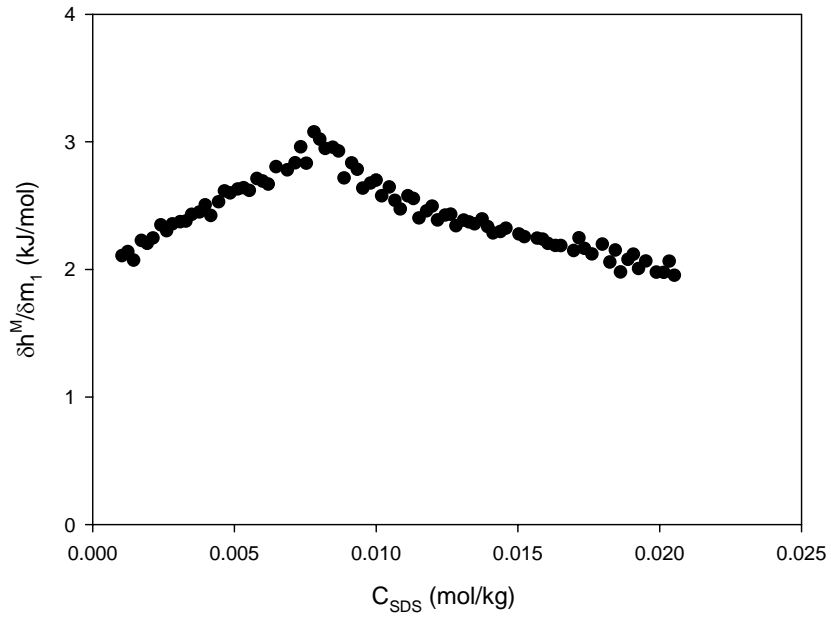


圖 5.29 SDS 於 25 °C 微胞化過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線

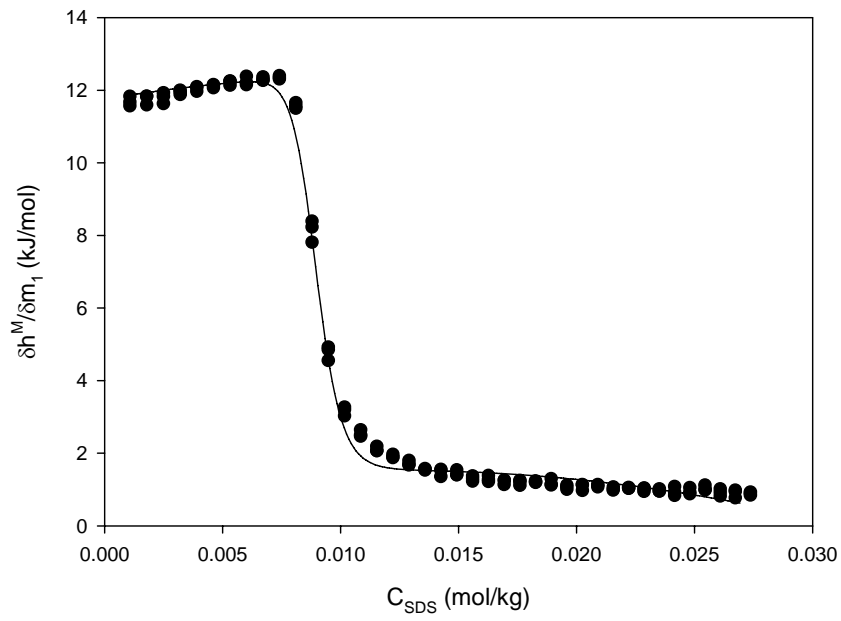


圖 5.30 SDS 於 45 °C 微胞化過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線

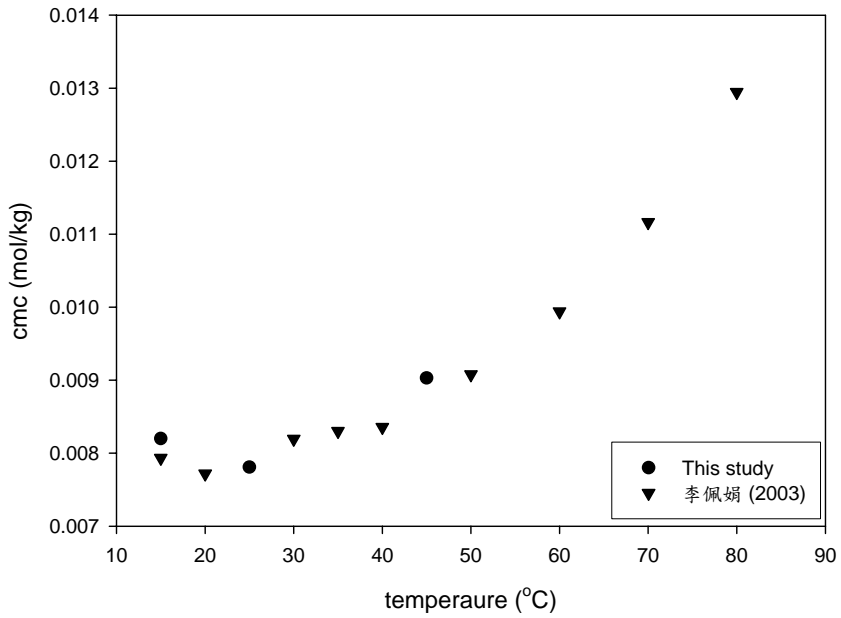


圖 5.31 SDS 其 cmc 與溫度關係圖

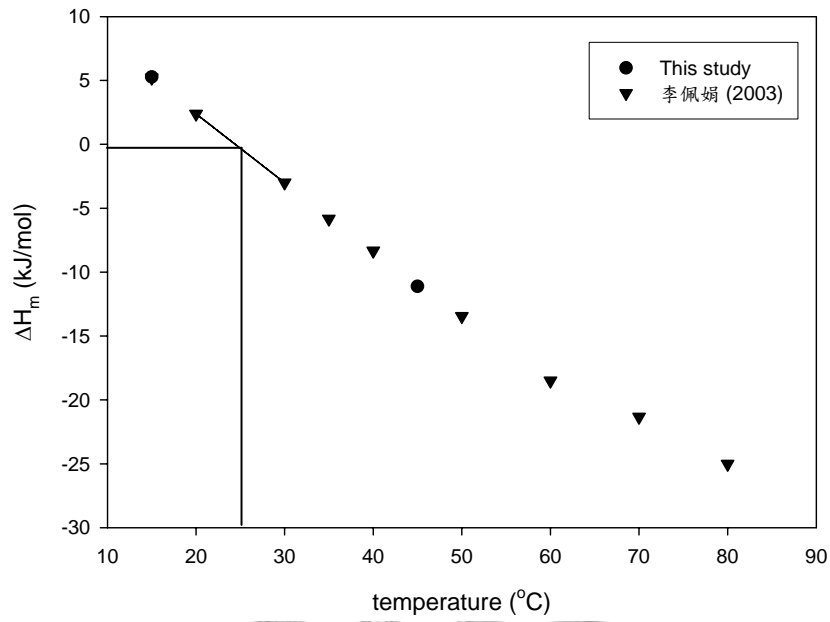


圖 5.32 SDS 其 ΔH_m 與溫度關係圖

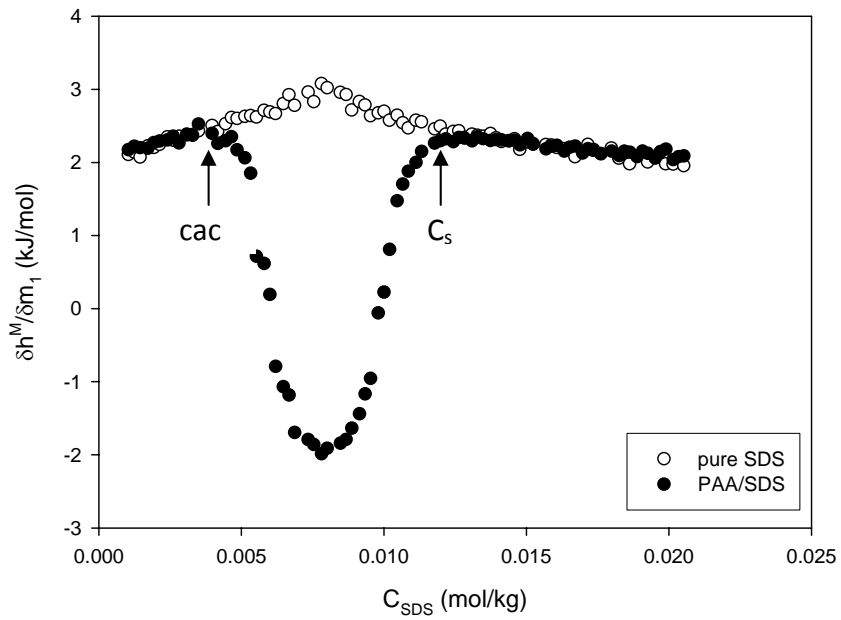


圖 5.33 PAA/SDS 於 25 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線

(PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)

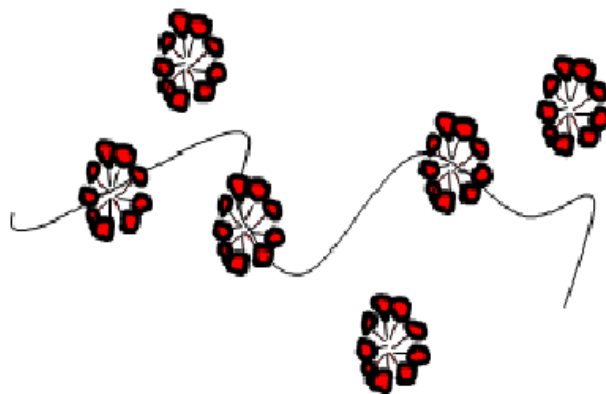


圖 5.34 PAA/SDS 系統形成之 PSC 結構示意圖

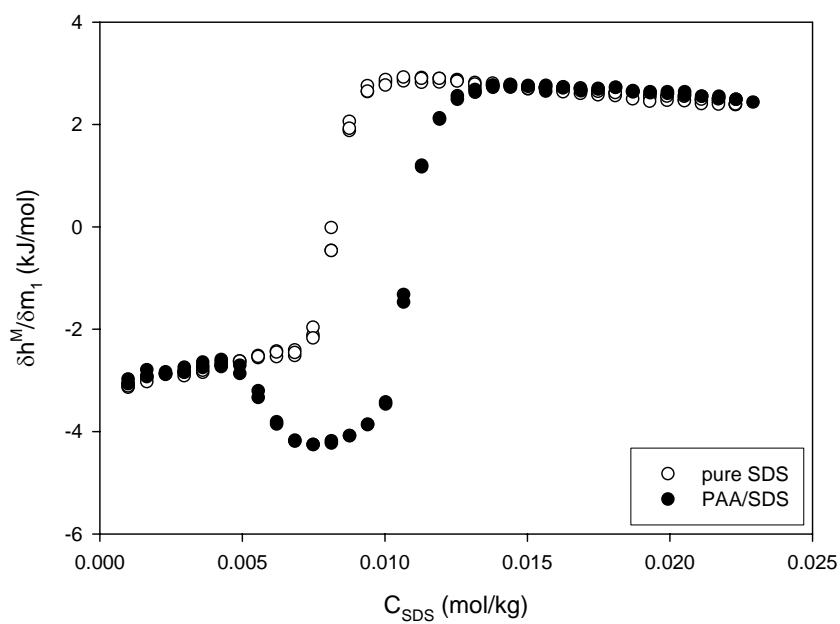


圖 5.35 PAA/SDS 於 15 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)

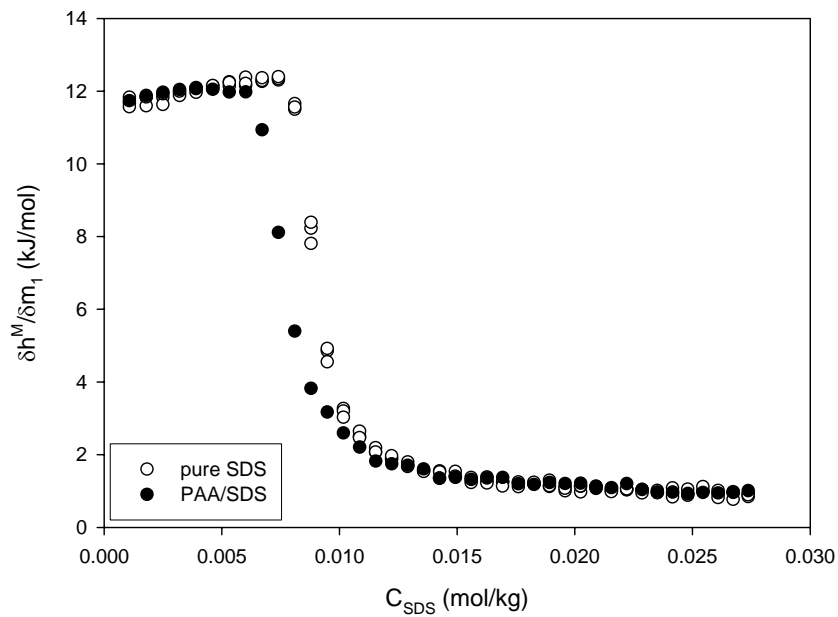


圖 5.36 PAA/SDS 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)

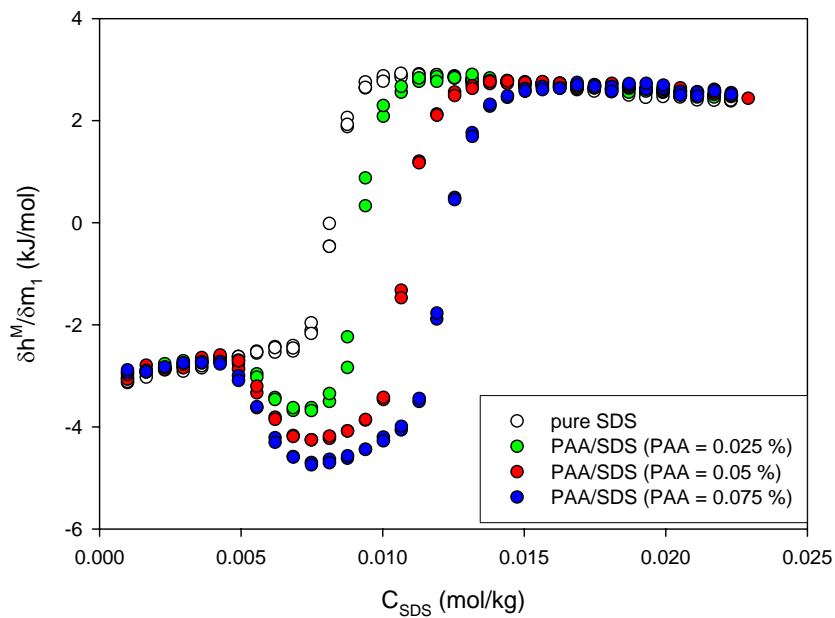


圖 5.37 不同 PAA 濃度下 PAA/SDS 於 15 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 450000 g/mol)

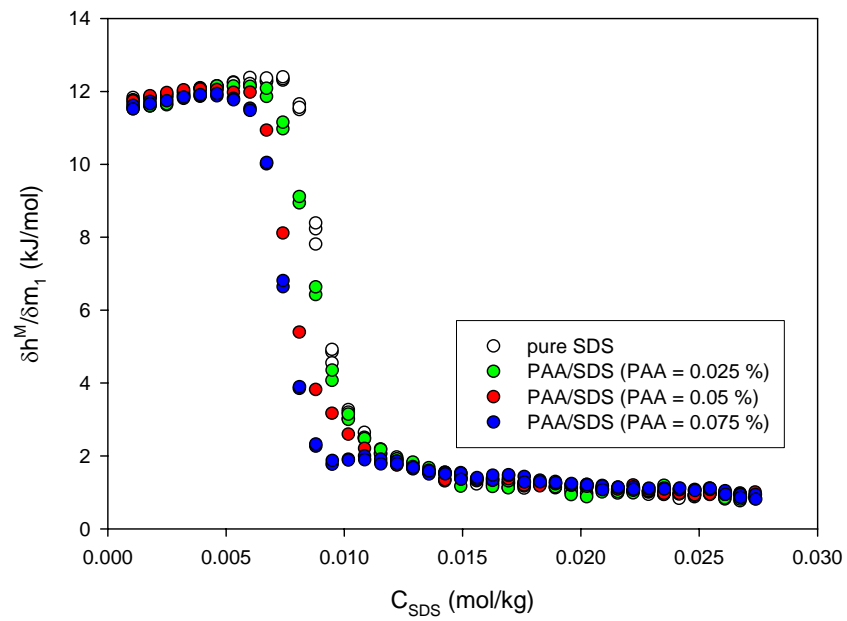
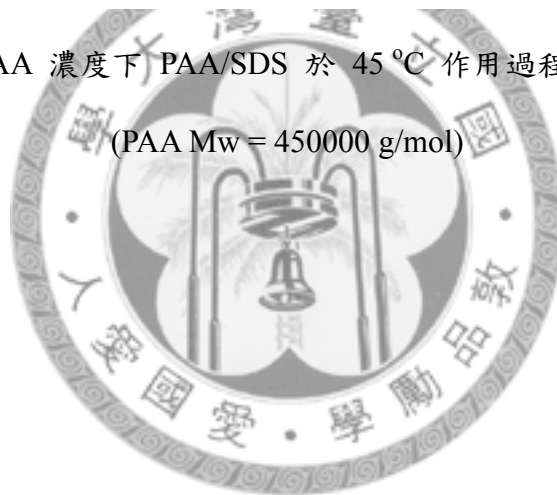


圖 5.38 不同 PAA 濃度下 PAA/SDS 於 45 °C 作用過程之 $\left(\frac{\partial h^M}{\partial m_1}\right)_{T,P}$ 曲線
(PAA Mw = 450000 g/mol)



第六章 結論

本研究第一部分，以 ITC 探討 PAA/C₁₄TAB 形成混微胞的 PSC 過程其熱力學性質變化，結論如下。

- (1) PAA 與 C₁₄TAB 在水中由於靜電吸引力及疏水效應，兩者會形成混微胞複合物。其 cac 遠小於 cmc。此反應為放熱反應。而在 PAA 對 C₁₄TAB 飽和後，兩者間不再有作用，此後會有 C₁₄TAB 自由微胞產生，與 PAA/C₁₄TAB 混微胞共存於水溶液中。
- (2) 隨 PAA 濃度上升，與之作用 C₁₄TAB 的量也上升，使得 PAA 飽和較晚，自由微胞也較晚產生。
- (3) 改變 PAA 鏈長對 PAA/C₁₄TAB 作用機制有很大影響。對於短鏈的 PAA，C₁₄TAB 無法與其形成混微胞，只能以單體形式與 PAA 鍵結。而 PAA 的存在造成自由微胞形成過程平緩，且隨鏈長愈短現象更加明顯。
- (4) 溫度愈高，PAA/C₁₄TAB 形成混微胞之放熱量也愈高，此趨勢與 C₁₄TAB 在水中微胞化結果一致。

第二部分，以 ITC 探討 PAA/SDS 形成混微胞的 PSC 過程其熱力學性質變化，結論如下。

- (1) PAA 與 SDS 在水中由於兩者間疏水效應，能克服靜電斥力形成混微胞複合物。SDS 會形成微胞並吸附於 PAA 主鏈上。此反應為放熱，為焓驅動且熵驅動。而在形成混微胞同時，SDS 也形成自由微胞，與 PAA/C₁₄TAB 可分為兩個階段不同。
- (2) 隨 PAA 濃度上升，與之作用 SDS 的量也上升，放熱量也增加，但並非與 PAA 濃度呈線性正比關係。且 cac 不隨 PAA 濃度改變。
- (3) 溫度對 PAA/SDS 系統之 cac 有很大影響。cac 值隨溫度改變之趨勢與 SDS 之 cmc 相同。PAA/SDS 混微胞何時形成取決於 SDS 微胞的形成。

第三部分，以毛細管黏度裝置探討 PAA 溶液之濃度區間，結論如下。

- (1) PAA 溶液並不像一般聚電解質溶液，有很廣的半稀釋未纏繞區間，其溶液性質反而更接近一般高分子溶液。
- (2) 分子量為 450000 g/mol 的 PAA 溶液，其半稀釋未纏繞區間較分子量 250000 g/mol 之 PAA 溶液來得窄。
- (3) 在稀釋或半稀釋未纏繞區間，對於 PAA/C₁₄TAB 作用機制無特別影響。



參考文獻

- Bai, G. Y., M. Nichifor, A. Lopes and M. Bastos. (2005). "Thermodynamic characterization of the interaction behavior of a hydrophobically modified polyelectrolyte and oppositely charged surfactants in aqueous solution: Effect of surfactant alkyl chain length." Journal of Physical Chemistry B **109**(1): 518-525.
- Bai, G. Y., L. Santos, M. Nichifor, A. Lopes and M. Bastos. (2004). "Thermodynamics of the interaction between a hydrophobically modified polyelectrolyte and sodium dodecyl sulfate in aqueous solution." Journal of Physical Chemistry B **108**(1): 405-413.
- Dahanayake, M., A. W. Cohen and M. J. Rosen. (1986). "Relationship of structure to properties of surfactants .13. surface and thermodynamic properties of some oxyethylenated sulfates and sulfonates." Journal of Physical Chemistry **90**(11): 2413-2418.
- Desnoyers, J. E., G. Caron, R. Delisi, D. Roberts, A. Roux and G. Perron. (1983). "Thermodynamic properties of alkyldimethylamine oxides in water - application of a mass-action model for micellization." Journal of Physical Chemistry **87**(8): 1397-1406.
- Dobrynin, A. V., R. H. Colby and M. Rubinstein. (1995). "Scaling theory of polyelectrolyte solutions." Macromolecules **28**(6): 1859-1871.
- Dobrynin, A. V. and M. Rubinstein. (2005). "Theory of polyelectrolytes in solutions and at surfaces." Progress in Polymer Science **30**: 1049-1118.
- Fundin, J., P. Hansson, W. Brown and I. Lidgran. (1997). "Poly(acrylic acid)-cetyltrimethylammonium bromide interactions studied using dynamic and static light scattering and time-resolved fluorescence quenching." Macromolecules **30**(4): 1118-1126.
- Hall, D. G. (1972). "Exact phenomenological interpretation of micelle point in multi-component systems." Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II **68**(4): 668.

- Hunter, R. J. (1986). "Foundations of Colloid Science." Oxford Science Publications, Clarendon Press.
- Kabanov, V. A., A. B. Zezin, V. A. Kasaikin, J. A. Zakharova, E. A. Litmanovich and E. M. Ivleva. (2003). "Self-assembly of ionic amphiphiles on polyelectrolyte chains." Polymer International **52**(10): 1566-1572
- Kiefer, J. J., P. Somasundaran and K. P. Ananthapadmanabhan. (1993). "Interaction of tetradecyltrimethylammonium bromide with poly(acrylic acid) and poly(methacrylic acid). effect of charge density." Langmuir **9**(5): 1187-1192.
- Klevens, H. B. (1950). "Effect of electrolytes upon the solubilization of hydrocarbons and polar compounds." Journal of the American Chemical Society **72**(8): 3780-3785.
- Kresheck, G. C. (1975). "Surfactants in Water - A Comprehensive Treatise." F. Franks (Ed.) Plenum Press, New York: Ch2, 95.
- Lim, P. F. C., L. Y. Chee, S. B. Chen and B. H. Chen. (2003). "Study of interaction between cetyltrimethylammonium bromide and poly(acrylic acid) by rheological measurements." Journal of Physical Chemistry B **107**(26): 6491-6496.
- Litmanovich, E. A., S. O. Zakharchenko and G. V. Stoichev. (2007). "Influence of chain charge and complexation on the overlap and entanglements formation in poly(acrylic acid) salt-containing aqueous solutions." Journal of Physical Chemistry B **111**(29): 8567-8571.
- Magny, B., I. Iliopoulos, R. Zana and R. Audebert. (1994). "Mixed micelles formed by cationic surfactants and anionic hydrophobically modified polyelectrolytes." Langmuir **10**(9): 3180-3187.
- Mukerjee, P., K. J. Mysels and P. Kapauan. (1967). "Counterion specificity in formation of ionic micelles - size hydration and hydrophobic bonding effects." Journal of Physical Chemistry **71**(13): 4166.
- Myers, D. (1999). "Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications.", 2nd ed., Wiley-Vch.
- Ohta, A., R. Murakami, T. Takiue, N. Ikeda and M. Aratono. (2000). "Calorimetric

study of micellar solutions of pentaethylene glycol monoethyl and monodecyl ethers." Journal of Physical Chemistry B 104(35): 8592-8597.

Phillips, J. N. (1955). "The energetics of micelle formation." Transactions of the Faraday Society 51(4): 561-569.

Preston, W. C. (1948). "Some correlating principles of detergent action." Journal of Physical and Colloid Chemistry 52(1): 84-97.

Ray, A. and G. Nemethy (1971). "Effects of ionic protein denaturants on micelle formation by nonionic detergents." Journal of the American Chemical Society 93(25): 6787.

Ruckenstein, E. and R. Nagarajan (1981). "Critical micelle concentration and the transition point for micellar size distribution." Journal of Physical Chemistry 85(20): 3010-3014.

Schick, M. J. (1964). "Effect of electrolyte + urea on micelle formation." Journal of Physical Chemistry 68(12): 3585.

Schrager, M. (1971). "Relationship between acentric factor and entropy of vaporization." Journal of Physical Chemistry 75(1): 166.

Wang, C. and K. C. Tam (2002). "New insights on the interaction mechanism within oppositely charged polymer/surfactant systems." Langmuir 18(17): 6484-6490.

Wang, C. and K. C. Tam (2004). "Interaction between polyelectrolyte and oppositely charged surfactant: Effect of charge density." Journal of Physical Chemistry B 108(26): 8976-8982.

Wang, C. and K. C. Tam (2005). "Interactions between poly(acrylic acid) and sodium dodecyl sulfate: Isothermal titration calorimetric and surfactant ion-selective electrode studies." Journal of Physical Chemistry B 109(11): 5156-5161.

王鳳英 (1986), 界面活性劑的原理與應用, 高立圖書, Ch4, p57.

李佩娟 (2003), 碩士學位論文, 界面活性劑形成微胞之熱力學物性量測, 國立台灣大學化學工程研究所。

邱于庭 (2008), 碩士學位論文, 雙成份界面活性劑加水之黏度與密度量測, 國立台

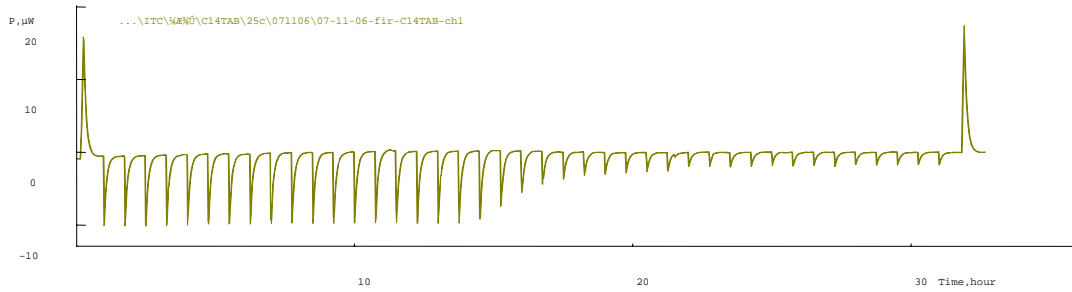
灣大學化學工程研究所。

廖昭敏 (2004), 碩士學位論文, 陽離子型界面活性劑-烷基三甲基溴化銨形成微胞之熱力學性質探討, 國立台灣大學化學工程研究所。

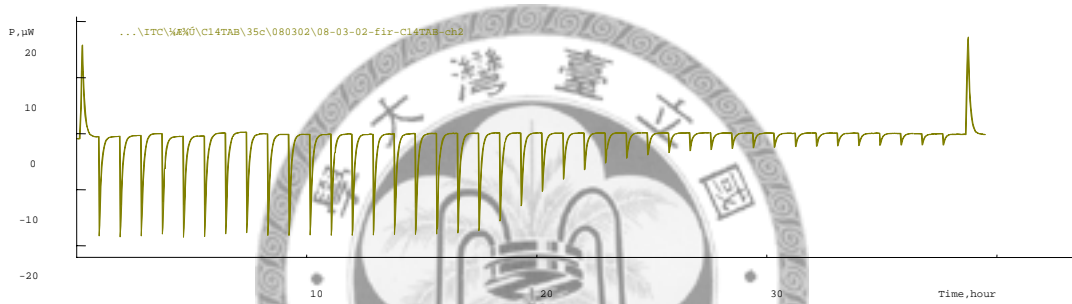


附錄 A ITC 滴定曲線

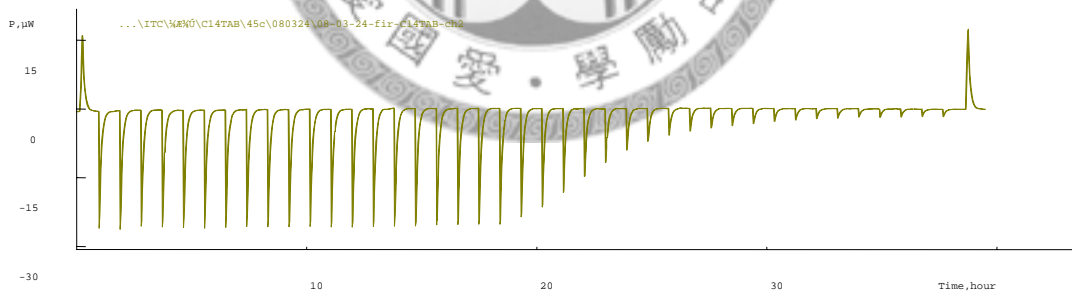
C₁₄TAB 25 °C



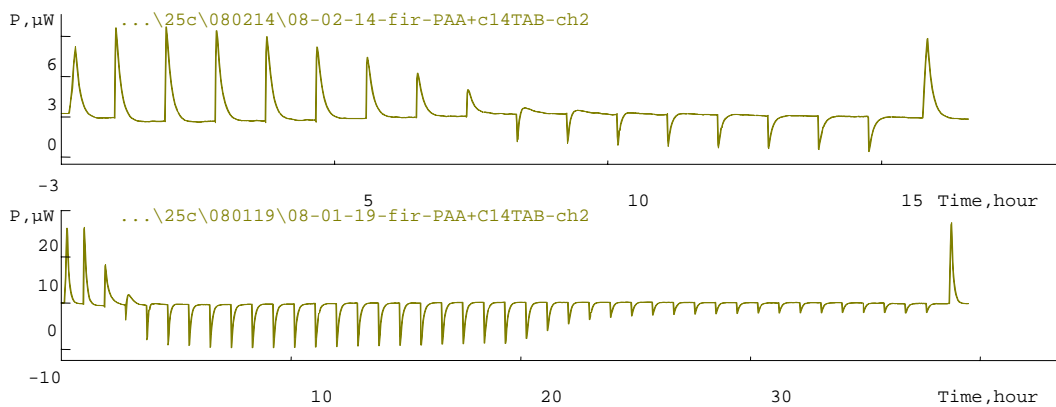
C₁₄TAB 35 °C



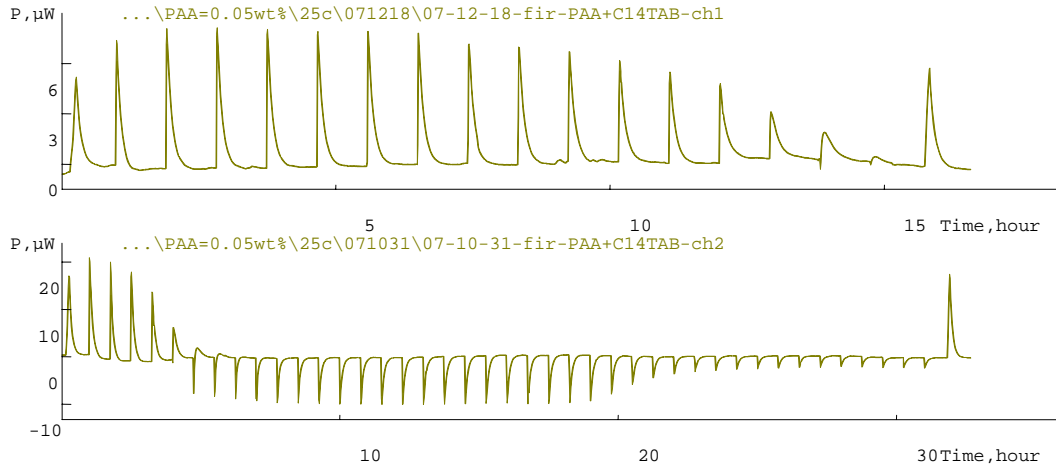
C₁₄TAB 45 °C



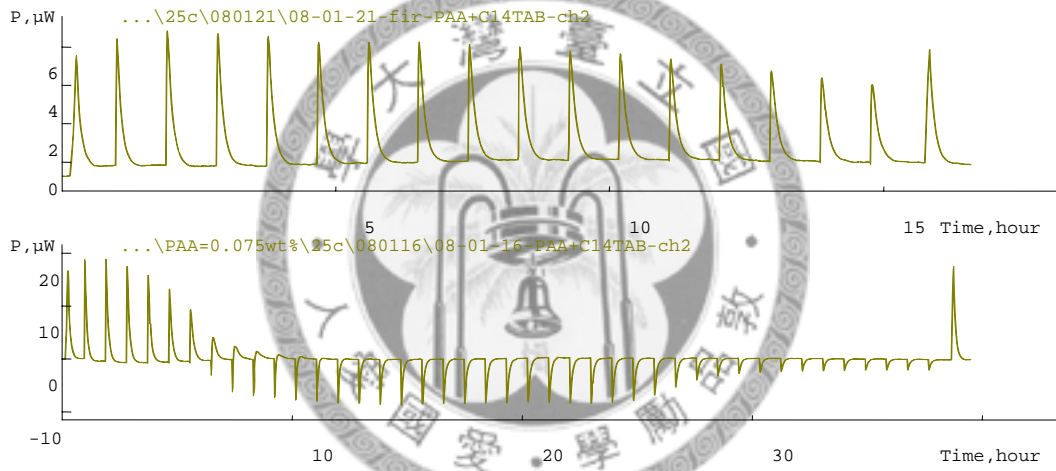
PAA/C₁₄TAB 25 °C (PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.025 wt%)



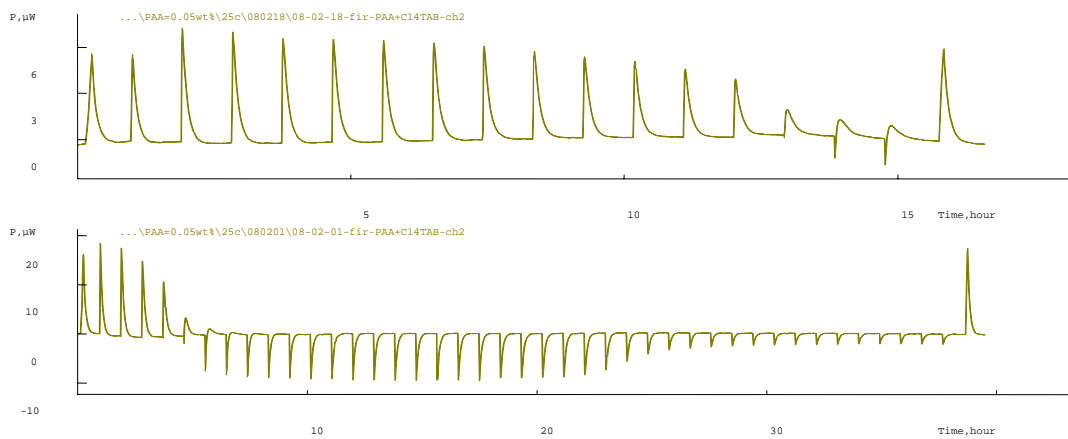
PAA/C₁₄TAB 25 °C (PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)



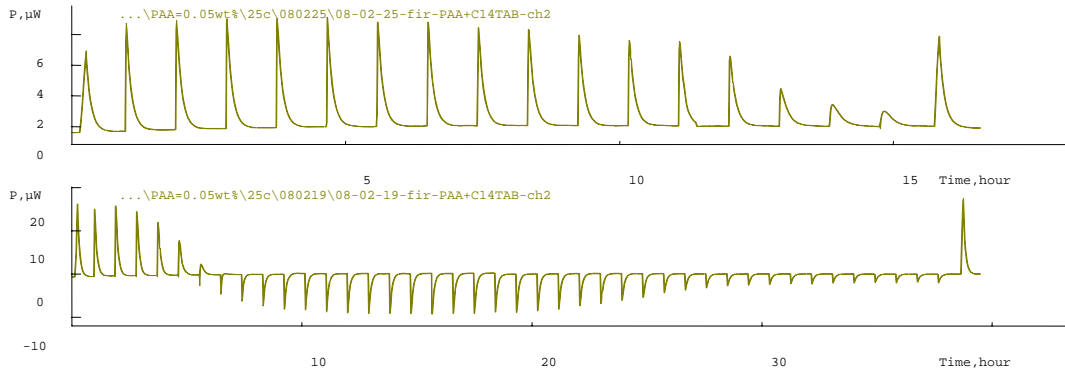
PAA/C₁₄TAB 25 °C (PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.075 wt%)



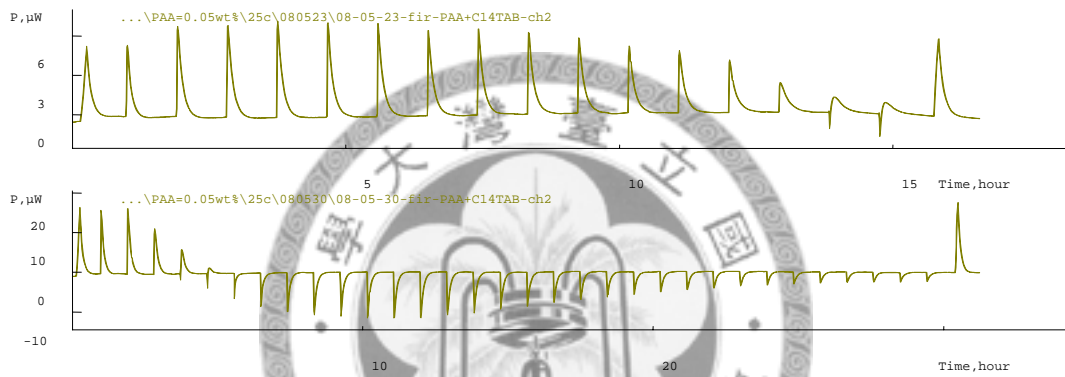
PAA/C₁₄TAB 25 °C (PAA Mw = 250000 g/mol, c = 0.05 wt%)



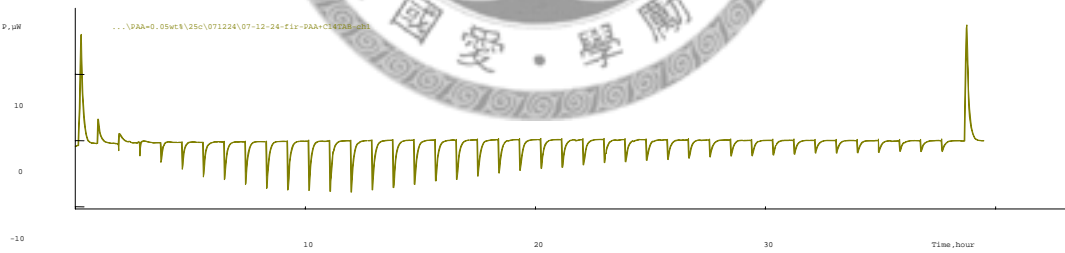
PAA/C₁₄TAB 25 °C (PAA Mw = 25000 g/mol, c = 0.05 wt%)



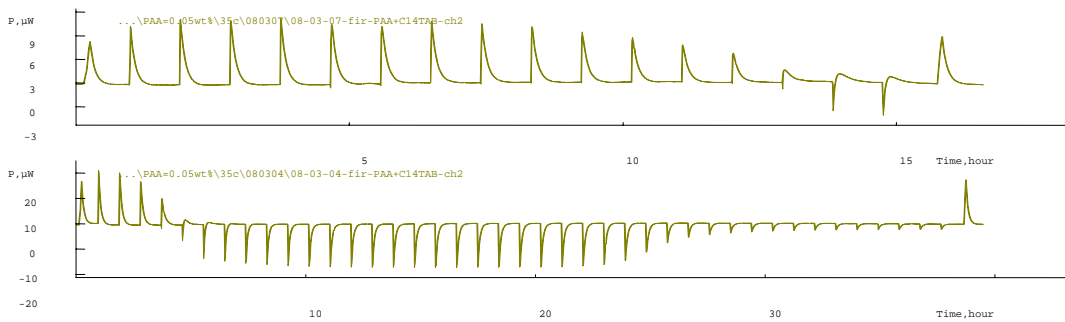
PAA/C₁₄TAB 25 °C (PAA Mw = 5000 g/mol, c = 0.05 wt%)



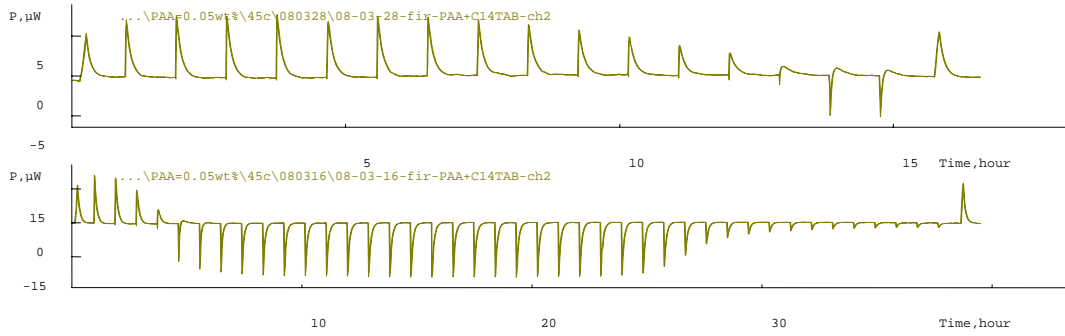
PAA/C₁₄TAB 25 °C (PAA Mw = 1800 g/mol, c = 0.05 wt%)



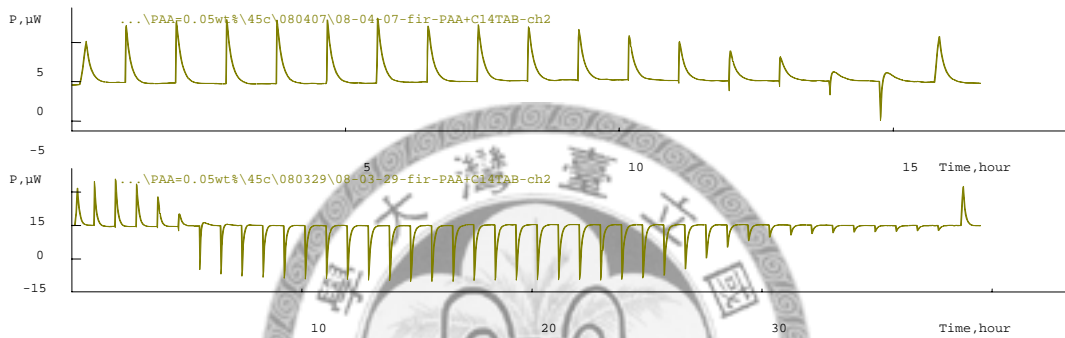
PAA/C₁₄TAB 35 °C (PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)



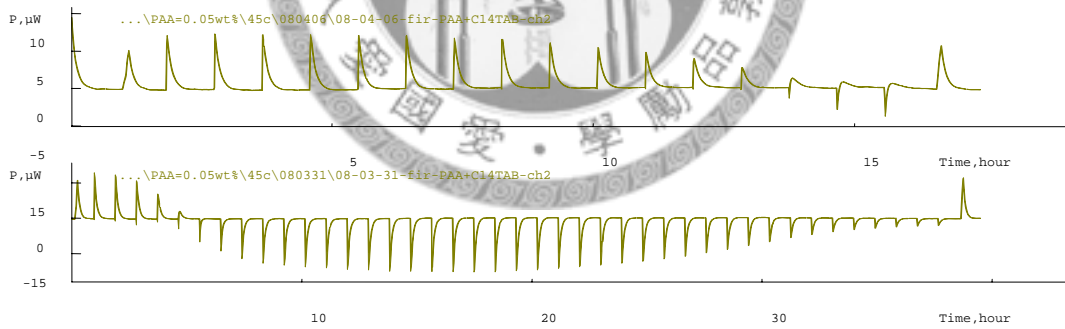
PAA/C₁₄TAB 45 °C (PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)



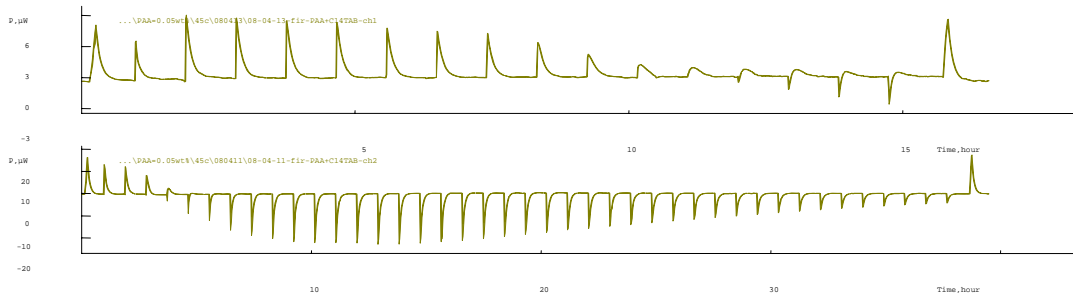
PAA/C₁₄TAB 45 °C (PAA Mw = 250000 g/mol, c = 0.05 wt%)



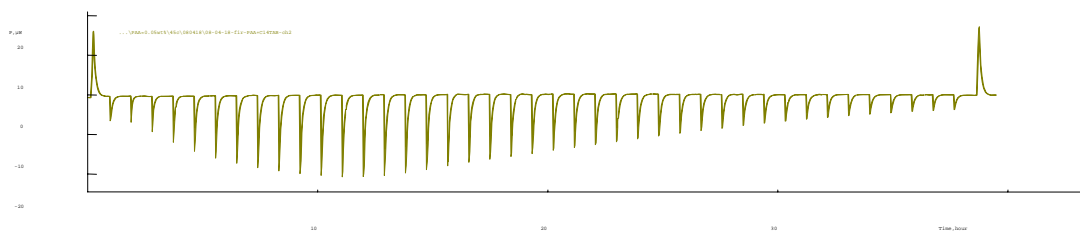
PAA/C₁₄TAB 45 °C (PAA Mw = 25000 g/mol, c = 0.05 wt%)



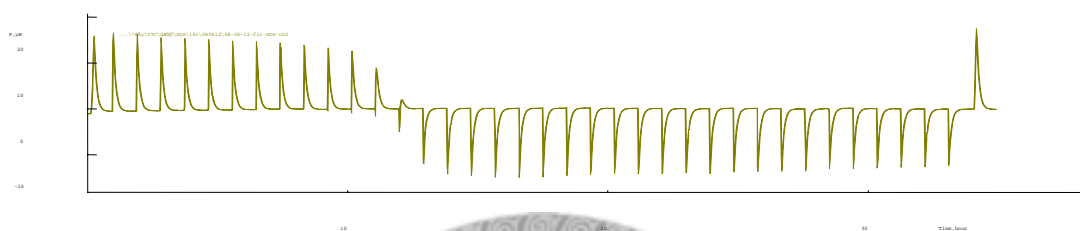
PAA/C₁₄TAB 45 °C (PAA Mw = 5000 g/mol, c = 0.05 wt%)



PAA/C₁₄TAB 45 °C (PAA Mw = 1800 g/mol, c = 0.05 wt%)



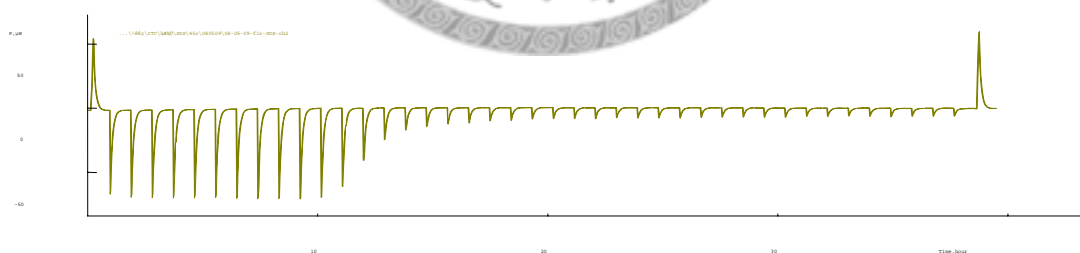
SDS 15 °C



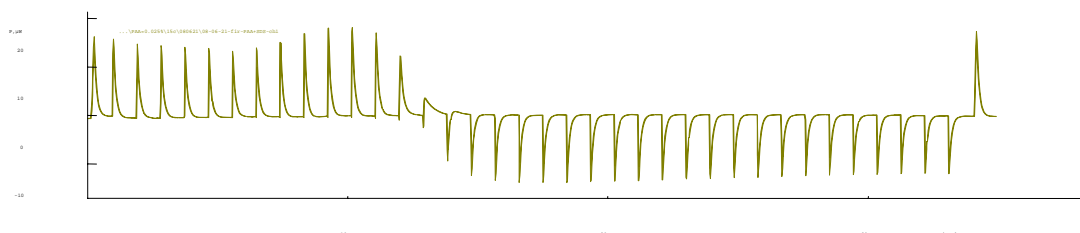
SDS 25 °C



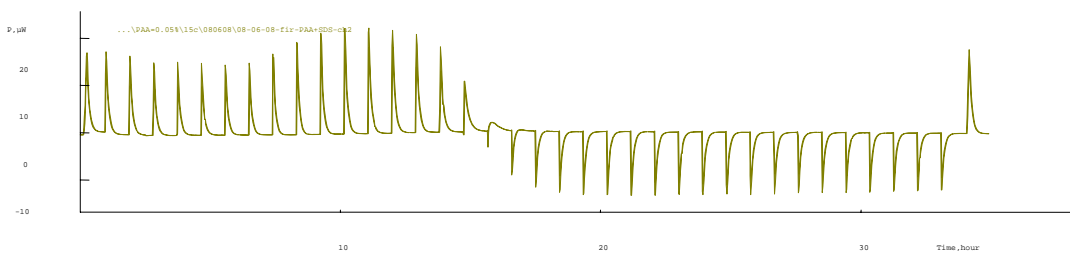
SDS 45 °C



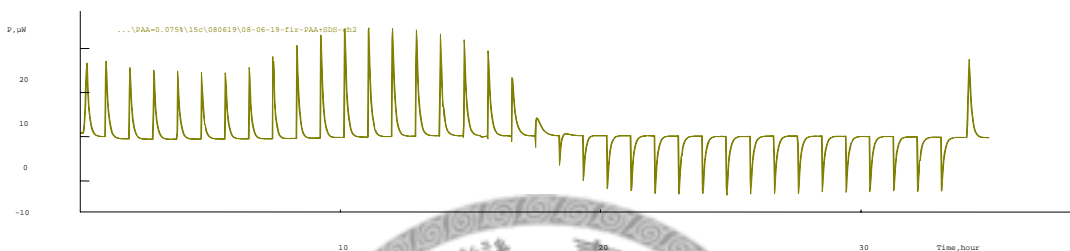
PAA/SDS 15 °C (PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.025 wt%)



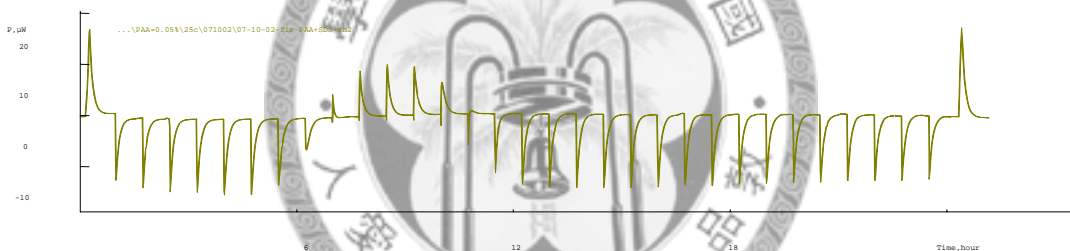
PAA/SDS 15 °C (PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)



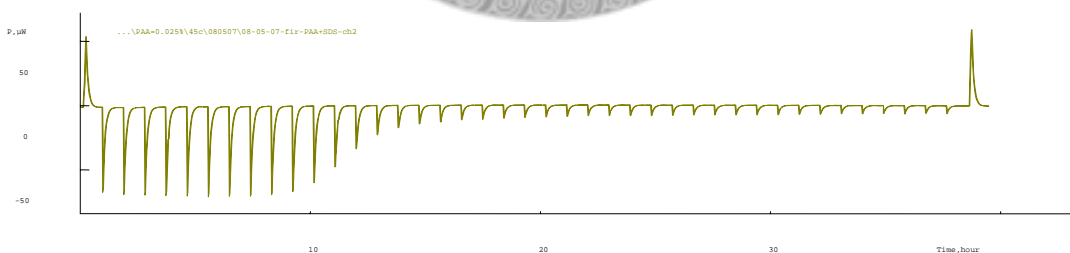
PAA/SDS 15 °C (PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.075 wt%)



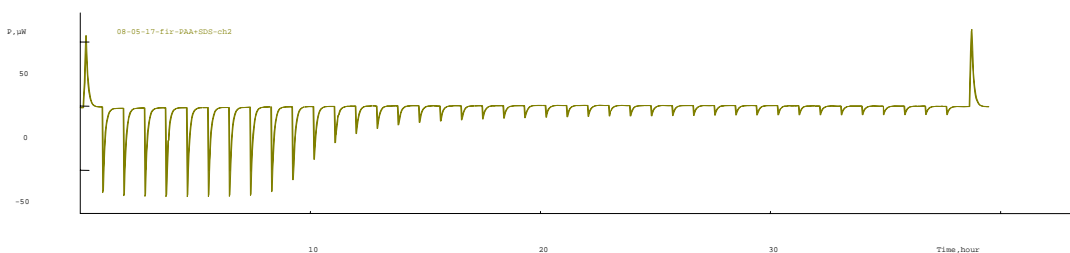
PAA/SDS 25 °C (PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)



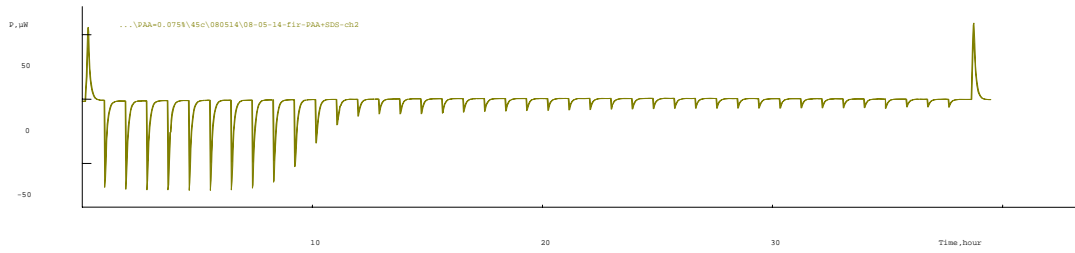
PAA/SDS 45 °C (PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.025 wt%)



PAA/SDS 45 °C (PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.05 wt%)



PAA/SDS 45 °C (PAA Mw = 450000 g/mol, c = 0.075 wt%)





附錄 B 動黏度及密度測量數據

PAA Mw = 450000

concentration (wt%)	25 °C		35 °C	
	density (g/cm ³)	kinematic viscosity (mm ² /s)	density (g/cm ³)	kinematic viscosity (mm ² /s)
0.00871	0.99707	1.32245	0.99404	1.07584
0.00992	0.99705	1.36351	0.99404	1.10901
0.01820	0.99705	1.51369	0.99406	1.23683
0.02500	0.99712	1.57494	0.99410	1.28965
0.03821	0.99720	1.75662	0.99413	1.43924
0.05000	0.99721	1.84485	0.99417	1.51554
0.05962	0.99722	1.90511	0.99419	1.56601
0.07501	0.99727	1.97199	0.99425	1.62579
0.15718	0.99751	2.35573	0.99446	1.95256
0.29997	0.99798	2.75919	0.99495	2.30142
0.51089	0.99866	3.29101	0.99561	2.77322
0.77956	0.99952	3.82676	0.99645	3.25676
1.00038	1.00018	4.34038	0.99705	3.71561
1.46865	1.00174	5.46176	0.99866	4.75876
2.10329	1.00376	7.89769	1.00060	6.96804
2.87814	1.00619	12.40941	1.00302	11.00504

PAA Mw = 250000

concentration (wt%)	25 °C		35 °C	
	density (g/cm ³)	kinematic viscosity (mm ² /s)	density (g/cm ³)	kinematic viscosity (mm ² /s)
0.00941	0.99706	1.43436	0.99404	1.16812
0.01800	0.99713	1.54338	0.99408	1.26009
0.03002	0.99712	1.68750	0.99410	1.38206
0.03493	0.99714	1.85486	0.99413	1.52015
0.05000	0.99721	1.97476	0.99416	1.62083
0.08035	0.99727	2.25590	0.99429	1.85905
0.12492	0.99740	2.53788	0.99439	2.08919
0.25170	0.99782	3.03831	0.99479	2.52519
0.50154	0.99860	3.60171	0.99562	3.02010
0.85030	0.99977	4.36146	0.99673	3.71392
1.40486	1.00152	5.22161	0.99852	4.50479
1.82596	1.00301	7.05058	0.99991	6.15949
2.18972	1.00405	8.43216	1.00093	7.40580
2.99762	1.00685	13.41711	1.00350	11.85122
5.00436	1.01356	38.83642	1.01031	33.44069
9.90293	1.03058	586.92546	1.02693	442.44618

