

全氟烷基糖醚表面活性剂及其聚醚 F-68 复配体系的表面活性^①

林永生

(厦门大学化学系)

吕 龙

(上海有机化学研究所)

摘要 采用铂环法测定聚醚 F-68、全氟碳烷基丙烯基糖醚衍生物表面活性剂及其组成的复配体系的表面张力,评价该单一和复配表面活性剂体系的表面活性,探讨全氟碳烷基丙烯基糖醚衍生物表面活性剂对聚醚 F-68 的增效作用.结果表明,三种全氟碳烷基丙烯基糖醚衍生物表面活性剂均具有较好的表面活性,且都能与聚醚 F-68 形成的复配体系表现出很好的增效作用,增效作用与其在复配体系中的含量比例有关.

关键词 全氟糖醚衍生物表面活性剂,复配体系,增效作用

中国图书分类号 O 647

在体内运载氧的全氟碳乳剂的研究中,聚醚 F-68 作为乳化剂和稳定剂得到广泛应用,然而由此制备的乳剂稳定性尚不能令人满意,而且聚醚 F-68 对某些病人存在过敏性反应等缺点,使得研究者们努力寻找更好的表面活性剂,或寻找助表面活性剂,以复配的表面活性剂体系代替单一表面活性剂,降低聚醚 F-68 的浓度,避免使用者出现过敏反应,以求获得更稳定,更好的乳剂^[1].全氟碳烷基糖醚表面活性剂是一类与糖醚氧相连接一端有机碳链上氢被氟所取代而形成的碳氟链表面活性剂,碳氟链化学稳定性很高,生物兼容性很好.由于碳氟链的疏水性极强,因而这类表面活性剂具有很高的表面活性,有可能形成更稳定的乳剂,已被引入第二代全氟碳乳剂研究中作为助乳化剂或乳化剂,已有文献报道^[2].本工作对三种全氟碳烷基糖醚表面活性剂评价,探讨了这三种全氟碳烷基糖醚表面活性剂分别与聚醚 F-68 组成复配体系的表面活性,研究全氟碳表面活性剂对聚醚 F-68 的增效作用.实验采用铂环法,通过恒温条件下,测定体系的表面张力,评价表面活性剂和复配体系的表面活性.实验数据为筛选乳化剂,体内运载氧的全氟碳乳剂研制提供依据,丰富表面活性剂数据,为进一步的理论探讨打下基础.

1 实 验

1.1 仪器

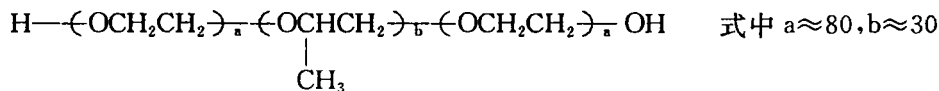
Jzh1-180 界面张力仪;CPS-1A 超声波粉碎机;JY88-II 型超声波粉碎机;KF-2 型低温浴槽;自制塑料循环水界面张力仪恒温套,低温浴槽.

1.2 试剂

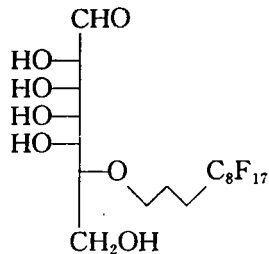
聚醚 F-68,Feinbic chemical 产品,代号 F-68,环氧乙烷-环氧丙烷嵌段共聚物,分子量

① 本文 1995-09-21 收到; 国家自然科学基金资助项目

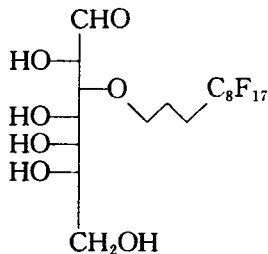
约为 8600,实验室用试剂,分子式为



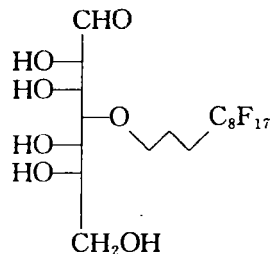
6-(3-全氟辛基丙基)半乳糖醚,号 F8G6. 3-(3-全氟辛基丙基)半乳糖醚,号 F8G3. 4-(3-全氟辛基丙基)半乳糖醇醚,代号 F8X4,以上试剂由中科院上海有机所提供,化学结构式如下:



6-(3-全氟辛基丙基)半乳糖醚



3-(3-全氟辛基丙基)半乳糖醚



4-(3-全氟辛基丙基)半乳糖醇醚

实验用溶剂均采用离子交换后,再在高锰酸钾存在下蒸馏,又重蒸的二次水.

1.3 实验方法

配制系列溶液.准确称取所需量全氟糖醚试剂或聚醚 F-68,经超声分散于适量二次水,然后用二次水在 500 mL 容量瓶足容,配制为母液,取所需量母液,用二次水逐级稀释于容量瓶,配制成系列浓度溶液.

表面张力测定.启动低温浴槽,控制温度 20 °C,打开循环水泵,使循环界面张力仪恒温套对测定杯恒温后,用测定杯取约 50 mL 待测溶液,置入恒温套内,恒温 30 min,测定表面张力,重复测定二次.所得数据经环法校正系数校正.

2 结果与讨论

2.1 单一表面活性剂的表面活性

表 1 列出了 F-68, F8G6, F8G3, F8X4 单一表面活性剂不同浓度下的表面张力值.以表面张力值对表面活性剂浓度的对数值作图得图 1.三种全氟糖醚表面活性剂都具有比聚醚 F68 高得多的表面活性,从图上可见,

表 1 表面活性剂的表面张力值

Tab. 1 Superficial tension of surfactants of Pluronic F-68 and perfluoroalkylated polyhydroxylated derivatives of sugars (mN · m⁻¹)

浓度/g · L ⁻¹	F-68	F8G6	F8G3	F8X4
10.0	39.1			
5.0	40.0			
1.0	42.0	25.1		23.1
0.5	43.0			22.7
0.2	47.5	41.8		
0.1	49.5	50.4		26.7
5.0 × 10 ⁻²	51.1			
2.0 × 10 ⁻²	52.7	60.1		
1.6 × 10 ⁻²			38.9	
1.0 × 10 ⁻²	54.3	65.0		37.5
5.0 × 10 ⁻³	56.2			
3.2 × 10 ⁻³			52.3	
2.0 × 10 ⁻³	56.3	69.6		
1.0 × 10 ⁻³	57.7			48.4
1.6 × 10 ⁻⁴			55.0	
3.2 × 10 ⁻⁴			65.0	
1.6 × 10 ⁻⁴			69.0	
3.2 × 10 ⁻⁵			71.0	

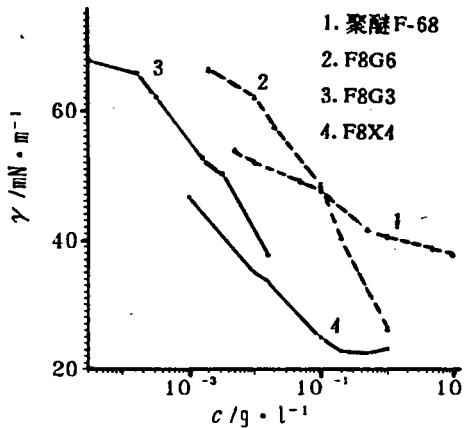


图 1 单一表面活性剂体系的表面张力
Fig. 1 Superficial tension of un-surfactant system

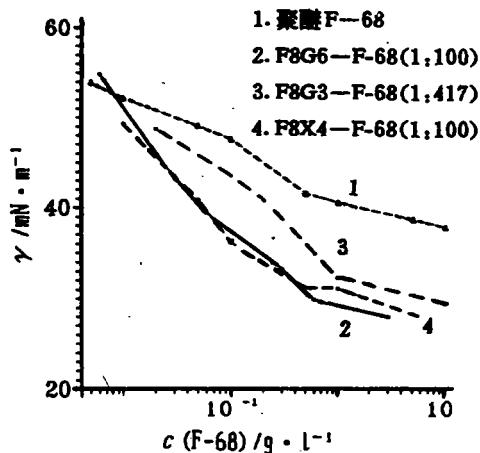


图 2 不同全氟糖醚与聚醚 F-68 复配表面活性剂体系的表面张力比较
Fig. 2 Superficial tension of complex-systems of surfactants

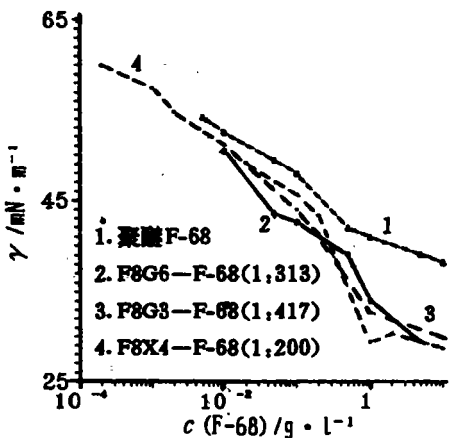


图 3 不同全氟糖醚与聚醚 F-68 复配表面活性剂体系的表面张力比较
Fig. 3 Superficial tension of complex-systems of surfactants

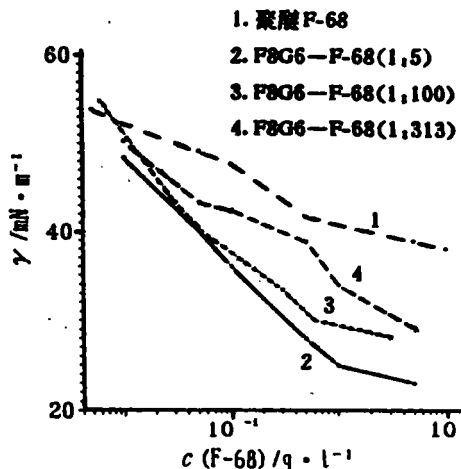


图 4 不同 F8G6 与聚醚 F-68 比的复配表面活性剂体系的表面张力比较
Fig. 4 Superficial tension of complex-systems of F8G6-F68

F8G3 的曲线偏向低浓度端,而在高浓度端无法得到其表面张力曲线,这是因为 F8G3 溶解度很低;同时,F8G6 和 F8G3 无法在溶解度允许的试验条件下测得其临界胶束浓度 CMC,相对

于 F8G6 和 F8G3, F8X4 具有最好的表面活性, 其曲线平缓, 在较低的浓度下, 仍然具有较高的表面活性, 从曲线可见, 其临界胶束浓度 CMC 值为 0.2 g/L, 该浓度下的表面张力值 γ_{cmc} 为 2.7 mN/m.

2.2 三种全氟糖醚表面活性剂对聚醚 F-68 体系表面活性的影响

表 2 列出了三种全氟糖醚分别与聚醚 F-68 组成复配体系水溶液的表面张力与聚醚 F-68 浓度的关系. 考虑到这三种全氟糖醚溶解度差别, 配制时比例不完全一样, 三种全氟糖醚与聚

表 2 三种全氟糖醚表面活性剂与聚醚 F68 复配体系的表面张力

Tab. 2 Superficial tension of complex-systems of perfluoroalkylated polyhydroxylated derivatives of sugars and pluronic F-68 (mN · m⁻¹)

F68 浓度 (g/L)	F8G6-F68			F8G3-F68		F8X4-F68		
	1 : 5	1 : 100	1 : 313	1 : 417	1 : 10	1 : 14	1 : 100	1 : 200
20.0					22.5	23.2		
10.0				30.1	23.2	23.8		28.8
5.0	23.1		29.7		23.3	24.5	28.9	
3.0		28.5						
2.0				32.4				30.6
1.0	25.2		34.7	33.9	26.3	27.2	32.0	29.6
0.6		30.6						
0.5	28.4		40.0		27.5	27.7	32.0	
0.3		34.2						
0.2				41.6				44.5
0.1	37.0		43.8	45.2	31.7	32.2	37.3	47.0
0.06		40.7						
0.05	41.3		44.7		41.7	42.9	42.4	
0.03		44.9						
0.02				50.7				50.7
0.01	50.3		53.7		47.1	50.8	51.3	52.9
0.006		57.2						
0.005					50.3	51.9	53.9	
0.001					54.1	56.7	59.1	59.6
0.0005							60.0	
0.0001							63.1	

醚 F-68 的复配体系表面活性比较以 F8G6-F-68、F8X4-F-68 体系中全氟糖醚与 F-68 之比为 1 : 100, F8G3-F-68 体系中比例为 1 : 417, 这是由于 F8G3 太难溶, 即使在 F-68 存在下, 其溶解度仍然只有 20 mg, 因此只配制一种比例系列. 根据实验数据绘出曲线见图 2. 曲线显示了复配体系的表面活性与单一表面活性剂的显著差别, 相对于与相同浓度的聚醚 F-68, 这三种全氟糖醚与聚醚 F-68 组成的复配体系, 其表面张力有很大降低; 其次, 在复配体系的表面张力曲线均出现明显的转折, 表明在实验浓度范围内出现临界胶束, 其浓度 CMC 和该浓度下的表面张力值 γ_{cmc} 分别如表 3. 值得一提的是 F68-F8X4 与 F68-F8G6 曲线几乎重叠, 比较全氟糖醚单一体系的表面张力曲线(图 1), 说明后者比前者有着更好的增效作用, 相对来说, F68-F8G3 系统曲线位置稍高, 这与这一系统中全氟糖醚比例较低有关, 这可从图三中得以证实, 当与 F8G6-F-68(1 : 313)和 F8X4-F-68(1 : 200)的表面张力曲线比较时, 三条曲线几乎重叠, 表明 F8G3 对 F-68 同样有着很好的增效作用.

3.3 不同全氟糖醚、聚醚 F-68 比复配体系对聚醚 F-68 体系表面活性的影响

根据表 2 数据绘出图 4、图 6 分别表示 F8G6、F8X4 与聚醚 F-68 形成复配体系时, 不同的全氟糖醚、聚醚 F-68 比的聚醚 F-68 浓度与体系表面活性的关系, 两个图中表面张力对聚醚

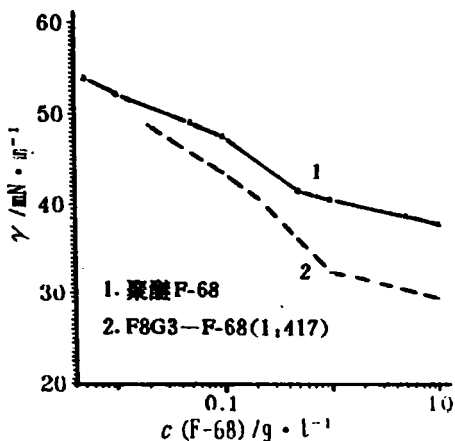


图 5 不同 F8G3 与聚醚 F-68 比的复配表面活性剂体系的表面张力比较

Fig. 5 Superficial tension of complex-systems of F8G3-F68

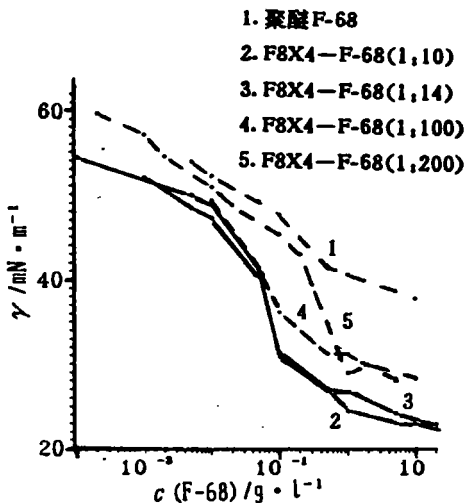


图 6 不同 F8X4 与聚醚 F-68 比的复配表面活性剂体系的表面张力比较

Fig. 6 Superficial tension of complex-systems of F8X4-F-68

F-68 浓度曲线均显示出, 随着全氟糖醚比例的增大, 曲线随着浓度增长而下移的程度越大, 表明全氟糖醚对聚醚 F-68 的增效作用越大, 因而, 可以得出结论, 这两种全氟糖醚对聚醚 F-68 的增效作用随着它们在复配体系中比例的增大而增大. 同时从表 3 可见, 复配体系的形成胶束的聚醚 F-68 的临界浓度均小于或等于 1 g/L, 这一数值小于一般在全氟碳化物乳剂中所采用的表面活性剂浓度的. 因此, 上述所讨论的三种全氟糖醚表面活性剂: 6-(3-全氟辛基丙基)半乳糖醚、3-(3-全氟辛基丙基)半乳糖醚和 4-(3-全氟辛基丙基)半乳糖醇醚, 分别添加到聚醚 F-

68 形成的复配体系有利于提高聚醚 F-68 的表面活性,同时由于临界胶束的形成,有可能提高其乳化能力和乳剂的稳定性,但 3-全氟辛基丙烯基半乳糖醚由于溶解度太低,必须采取增溶剂,在体内运载氧的全氟碳乳剂研究中,难以得到采用,6-(3-全氟辛基丙基)半乳糖醚、4-(3-全氟辛基丙基)半乳糖醇醚将进行乳化和乳剂的稳定性研究。

表 3 全氟糖醚表面活性剂-聚醚 F-68 复配体系的 CMC(g/L)和 γ_{cmc} (mN/m)

Tab. 3 CMC of complex-systems of perfluoroalkylated polyhydroxylated derivates of sugars and pluronic F-68

体系	F8G6-F68			F8G3-F68		F8X4-F68		
	1 : 5	1 : 100	1 : 313	1 : 417	1 : 10	1 : 14	1 : 100	1 : 200
CMC(g/L)	1.0	0.6		1.0	0.1	0.1	0.45	1.0
γ_{cmc} /mN/m	25.0	30.0		33.0	31.0	31.0	32.0	32.0

参 考 文 献

- 1 RIESS J G et al. Design, synthesis and evolution of fluorocarbons and surfactants for in vivo application. *Actualités de Chimie Thérapeutique*, 1988, 15ème série
- 2 ZARIF L et al. Synergistic stabilization of perfluorocarbon-pluronic F-68 emulsion by perfluoroalkylated polyhydroxylated surfactants. *J. Amer. Oil Chemist's Soc.*, 1988, 66: 1 515~1 523

Superficial Activity of Surfactants Perfluoroalkylated Polyhydroxylated Derivates of Sugars and Their Complex-systems with Pluronic F-68

Lin Yongsheng
(Dept. of Chem.)

Lu Long
(Shanghai Inst. Organ. Chem.)

Abstract The superficial tension of perfluoroalkylated polyhydroxylated derivates of sugars, pluronic F-68 and their complex-system were measured by using a rigid platinum ring. The synergistic effect of perfluoroalkylated polyhydroxylated derivates of sugars in their complex-system with pluronic F-68 was discussed. The results showed that three samples of perfluoroalkylated polyhydroxylated derivates of sugars had good superficial activity and excellent synergistic effect in their complex-systems with pluronic F-68 and that the synergistic effect may be related to the ratio of perfluoroalkylated polyhydroxylated derivates of sugars to pluronic F-68.

Key words Perfluoroalkylated polyhydroxylated derivates of sugars, Complex-systems of surfactants, Synergistic effect