

动态光散射法研究季铵盐 Gemini 表面活性剂的胶团化行为

徐晓明 吴章锋 张春艳 韩国彬*
(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验室 厦门 361005)

摘要 用动态光散射技术在 10~70 °C 温度范围内,通过测定胶团的平均流体力学半径随温度、盐浓度和联接基团长度的变化情况,研究联接基团为聚亚甲基链的阳离子季铵盐 Gemini 表面活性剂胶团在无机盐介质中的长大规律. 实验结果表明,增加盐量、降低温度和减小联接基团的长度均使平均流体力学半径变大, Gemini 表面活性剂胶团长大时是由球状转变为棒状. 从实验测定的平均流体力学半径求算了支配球-棒转变的平衡常数及热力学函数值,并用 NNLS (non-negatively constrained least square) 算法对胶团的粒径分布情况进行了分析. 此外,对具有短联接基团的 Gemini 表面活性剂胶团长大所具有的独特性质进行了讨论.

关键词 Gemini 表面活性剂, 平均流体力学半径, 动态光散射, 胶团长大

Micellar Growth of Quaternary Ammonium Gemini Surfactant in Aqueous Solutions Using Dynamic Light Scattering

XU, Xiao-Ming WU, Zhang-Feng ZHANG, Chun-Yan HAN, Guo-Bin*

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

Abstract The micellar growth of quaternary ammonium Gemini surfactants containing methylene group spacer (referred to as $C_{12-s}-C_{12}$, 2Br) in inorganic salt (NaBr) media was investigated by using dynamic light scattering. The size of micelles increases with increasing salt concentration or decreasing temperature or decreasing the length of spacer chain. The enlarged micelles have a shape of prolate ellipsoid or rod. Based on these mean hydrodynamic radius (R_h) measurements, values of the thermodynamic parameter K governing the sphere to rod transition were determined. Numerical values of enthalpy and entropy change for this transition were deduced from the linear plot of $\ln K$ vs. $1/T$. The novel micellar growth of $C_{12-2}-C_{12}$, 2Br was discussed. The distribution of micelle size was analyzed by using non-negatively constrained least square (NNLS) algorithm.

Keywords Gemini surfactant, mean hydrodynamic radius, dynamic light scattering, micellar growth

鉴于表面活性剂的重要性,溶液中胶团的生成与长大历来是人们感兴趣的一个课题^[1,2]. 测定胶团的大小与形状有多种方法,其中动态光散射方法具有不破坏不干扰胶团溶液状态的优点,故而得到广泛应用. 用动态光散射方法测定的扩散系数受粒子间相互作用的影响,当离子强度较高时,胶团的表面电荷被屏蔽,可忽略胶团间的相互作用^[3],自扩散系数的测量可直接应用 Stoke-Einstein 公式求算胶团的平均流体力学半径 R_h ($R_h = k_B T / 6 \pi \eta D$, k_B 为波兹曼常数, T 为绝对温度, η 为溶剂的粘度, D 为 z 均平动扩散系数),由此

可了解胶团的长大情况. 动态光散射技术已广泛应用于普通的单链单头基表面活性剂体系^[4,5],但对近年来出现的新型的 Gemini 表面活性剂有关此方面的报道仍较少. 本文用动态光散射方法在 10~70 °C 温度范围内,研究烷基-, -双二甲基十二烷基溴化铵(简称为 $C_{12-s}-C_{12}$, 2Br, s 指联接基团中的碳原子数目)胶团在无机盐介质中的长大规律,讨论盐浓度、温度、联接基团长度等因素对胶团长大的影响,并用 NNLS (non-negatively constrained least square) 算法对胶团的粒径分布情况进行了分析.

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

Received January 31, 2004; revised March 26, 2004; accepted May 21, 2004.

国家自然科学基金(No. 29973033)资助项目.

1 实验部分

1.1 试剂

实验中所用试剂如下: NaBr (分析纯), 1,4-二溴丁烷 (Acros 公司, 纯度 99%), 1,8-二溴辛烷 (Acros 公司, 纯度 98%), *N,N*-二甲基十二烷基胺 (Acros 公司, 纯度 95%), 1-溴代烷 (Acros 公司, 纯度 98%), 四甲基乙二胺 (Acros 公司, 纯度 99%)。

1.2 $C_{12-4-C_{12}}$, 2Br 的合成

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 0.12 mol *N,N*-二甲基十二烷基胺, 0.05 mol 1,4-二溴丁烷和 50 mL 无水乙醇, 加热回流 48 h, 减压蒸去溶剂, 用乙醇/乙酸乙酯重结晶五次^[6]。

1.3 $C_{12-8-C_{12}}$, 2Br 的合成

合成方法与 $C_{12-4-C_{12}}$, 2Br 相同, 只需将 1,4-二溴丁烷改为 1,8-二溴辛烷即可。

1.4 $C_{12-2-C_{12}}$, 2Br 的合成

在 250 mL 圆底烧瓶中加入 0.12 mol 1-溴代烷, 0.05 mol 四甲基乙二胺和 50 mL 无水乙醇, 加热回流 48 h, 减压蒸去溶剂, 用乙醇/乙酸乙酯重结晶五次^[6]。所得产物已用 ¹H NMR 表征其分子结构。

1.5 仪器

用粒度分布和 Zeta 电位分析仪 (美国 Brookhaven 公司) 测定胶团的平均流体学半径, 激光波长为 660 nm, 固定散射角为 90°。仪器采用累积量方法^[7]求得 \bar{z} 均平动扩散系数 D , 根据 Stokes-Einstein 公式求得胶团的平均流体学半径。

2 结果与讨论

2.1 胶团的形状

对低表面活性剂浓度, 低盐浓度的胶团体系, 为得到 \bar{R}_h 值, 需将不同浓度的 D 值外推至 $c = \text{cmc}$ 的 D_0 处 (图 1), 以消除胶团间的相互作用^[3], 进而采用 Stoke-Einstein 公式求出 \bar{R}_h 值。由图 1 求得 $C_{12-4-C_{12}}$, 2Br ($\text{cmc} = 1.17 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)^[6] 的最小球形胶团半径为 2.3 nm (对应的 D_0 为两条直线外推至 cmc 的平均值)。当溶液中的离子强度较高时, 胶团的表面电荷受到屏蔽, 可忽略胶团间的相互作用, 自扩散系数的测量可直接求算胶团的平均流体学半径。图 2 是 NaBr 浓度较高时 $C_{12-4-C_{12}}$, 2Br 胶团的平均流体学半径随温度的变化曲线。由图可见, \bar{R}_h 随着温度的升高而降低。增加盐量和降低温度均使胶团变大, 低温区 \bar{R}_h 变化显著, 高温区则变化平缓, 渐趋近于某个极限值 (约为 2.3 nm, 此值即为最小球形胶团半径)。

用每个温度时的散射光强度 I 除以最小球形胶团形式存在时的散射光强度 I_{\min} , 可以得到散射光强度的比值 I/I_{\min} 。以 $\ln(I/I_{\min})$ 对胶团的流体学半径作图, 再与不同几何模型^[4] 的计算结果比较, 可以确定胶团长大后属于何种形状 (图 3)。计算时假定了长、扁椭球体之短半轴和最小球形

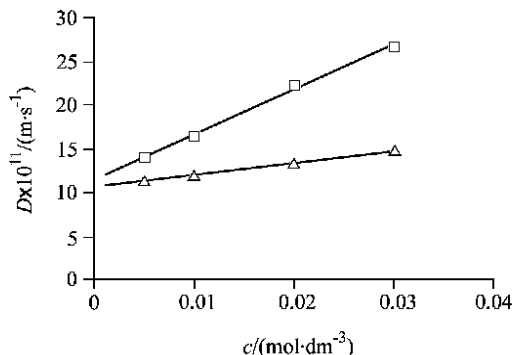


图 1 不同 NaBr 浓度下 $C_{12-4-C_{12}}$, 2Br 的平均扩散系数与浓度的关系 (298 K)

Figure 1 Mean diffusion coefficients of $C_{12-4-C_{12}}$, 2Br as a function of concentration

$c(\text{NaBr}) / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$: -0.02 ; -0.01

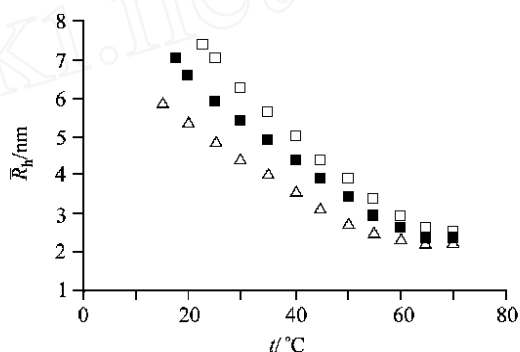


图 2 不同 NaBr 浓度下 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} C_{12-4-C_{12}}$, 2Br 的 \bar{R}_h 与温度的关系

Figure 2 Mean hydrodynamic radius of $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} C_{12-4-C_{12}}$, 2Br as a function of temperature

$c(\text{NaBr}) / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$: -0.05 ; -0.065 ; -0.08

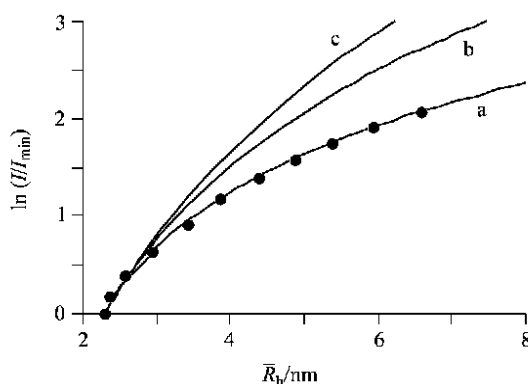


图 3 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} C_{12-4-C_{12}}$, 2Br 的散射强度比值与 \bar{R}_h 的关系, $c(\text{NaBr}) = 0.065 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

圆点为实验结果, 实线为理论曲线: a, 长椭球体; b, 扁椭球体; c, 球

Figure 3 Scattered intensity ratio of $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} C_{12-4-C_{12}}$, 2Br as a function of \bar{R}_h in $0.065 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaBr

Black dots represent experimental result, solid curves represent model calculations for the following shapes: a, prolate ellipsoid; b, oblate ellipsoid; c, sphere

胶团的半径相同,即等于 2.3 nm. 由图 3 可见,当 \bar{R}_h 大于 3 nm 后,实验结果与长椭球体模型最为接近. 长椭球体的轴比较大时相当于棒,故长大的 $C_{12-4-C_{12}}$, 2Br 胶团转变为长椭球体或棒(两端为半球形,中间为圆柱形).

2.2 胶团长大的热力学分析

根据 Tanford^[8]的计算方法,球形胶团中每个碳氢链的体积 V_C (nm^3)和碳氢链完全伸展时的长度 l_C (nm)可用下式表示:

$$V_C = 2.74 + 2.69 n_C \quad (1)$$

$$l_C = 0.15 + 0.1265 n_C \quad (2)$$

式中 n_C 是碳氢链中的碳原子数目. 由此出发,可估算 $C_{12-5-C_{12}}$, 2Br 最小球形胶团的聚集数 n_0 和半径 R_0 . $C_{12-5-C_{12}}$, 2Br 胶团的 $n_0 = \frac{4}{3} l_C^3 / 2V_C = 27$,这与 Zana 等^[9]的测量结果 $n_0 = 25$ 是一致的. $C_{12-5-C_{12}}$, 2Br 分子的 l_C 为 1.67 nm,极性头基在碳氢链方向上的投影为 0.345 nm^[10],再加上胶团中反离子和水化层的厚度,胶团半径约在 2.3 nm 左右,这和上述 $C_{12-4-C_{12}}$, 2Br 的外推值 2.3 nm 是一致的. 在下面的计算中我们即采用 $n_0 = 25$ 和 $R_0 = 2.3$ nm 这两个具体数值.

当胶团形状为长椭球体时, \bar{R}_h 与椭球体长短轴存在如下关系^[11]:

$$\bar{R}_h(a, b) = \frac{b(1 - a^2/b^2)^{1/2}}{\ln \left[\frac{1 + (1 - a^2/b^2)^{1/2}}{a/b} \right]} \quad (3)$$

式中, b 为长半轴, a 为短半轴. 假定短半轴等于最小球形胶团半径,则 $a = R_0 = 2.3$ nm. 长椭球体的聚集数 n 正比与胶团的轴比率^[4], $n = n_0 b/a$. 当胶团由球形长大为长椭球体或棒状时,球-棒转变平衡常数 K 与胶团的聚集数 n 存在如下关系^[5]:

$$Kx = n(n - n_0 + 1) [(n - n_0) / (n - n_0 + 1)]^{n_0} \quad (4)$$

式中, x 为表面活性剂的摩尔分数. 由实验测得 \bar{R}_h 值,经计算求得 $C_{12-4-C_{12}}$, 2Br 胶团的球-棒转变平衡常数 K 与温度变化关系如图 4 所示.

表 1 $\ln K \sim 1/T$ 图的直线斜率与截矩值

Table 1 Slope and intercept values obtained from plot of $\ln K$ vs. $1/T$ in Figure 4

c (NaBr)/ ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	0.05	0.065	0.08
slope	7.52×10^3	7.47×10^3	7.43×10^3
intercept	- 8.23	- 7.93	- 7.72

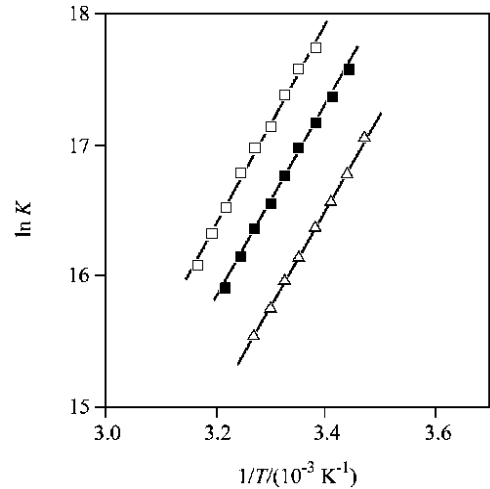


图 4 不同 NaBr 浓度下 $0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} C_{12-4-C_{12}}$, 2Br 的 $\ln K$ 与 $1/T$ 的关系

Figure 4 $\ln K$ as a function of $1/T$ for $C_{12-4-C_{12}}$, 2Br solutions with $c = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 $c(\text{NaBr}) / (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$: -0.08; -0.065; -0.05

根据 Porte 等^[5]的反离子结合理论,球-棒转变平衡常数 K 与温度和盐浓度存在如下关系:

$$\ln K = \frac{n_0 H_0}{RT} - \frac{n_0 S_0}{R} + n_0 \ln(a_s) \quad (5)$$

式中 H_0 为胶团由球向棒转变时每摩尔 Gemini 表面活性剂分子焓的降低值, S_0 为熵的降低值, a_s 代表柱部分与球部分反离子结合度之差 ($= c - s$), a_s 是盐的活度. 图 4 中不同盐浓度体系的直线斜率与截矩的数值列于表 1 中,图中三根直线的斜率相近,说明斜率不随盐浓度及温度而改变,截矩值则与盐浓度有关. 根据式 (5), 自斜率的平均值求算 H_0 , 自截矩对盐活度的依赖关系 (图 5) 可求算 S_0 和值, 盐溶液的平均活度系数由德拜-休克尔公式计算^[12], 求得的这些参数值列于表 2 中.

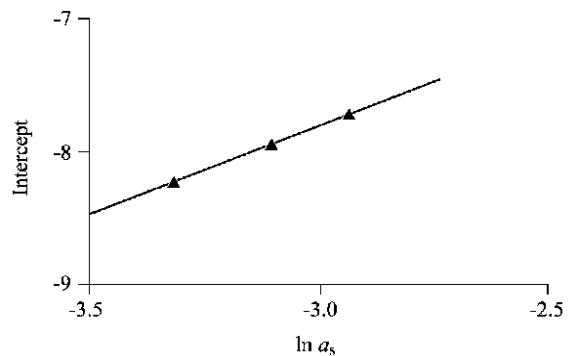


图 5 截矩与盐活度的关系

Figure 5 Intercept as a function of a_s

表2 C₁₂-4-C₁₂, 2Br 胶团球-棒转变的热力学函数值Table 2 H₀, S₀, values for the sphere-to-rod transition in C₁₂-4-C₁₂, 2Br micelle

Surfactant	c(NaBr)/(mol·dm ⁻³)	H ₀ /(kJ·mol ⁻¹)	S ₀ /(J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹)	(= c - s)
C ₁₂ -4-C ₁₂ , 2Br	0.05 ~ 0.08	2.48	1.27	0.05

2.3 联接基团长度对胶团长大的影响

对于 C₁₂-s-C₁₂, 2Br (s = 3 ~ 10) 系列, 在 cmc 附近时, 聚集数 N₀ (= 20 ~ 25) 几乎不随 s 变化^[9]; 小角中子散射法测定 C₁₀-s-C₁₀, 2Br (s = 2 ~ 6) 系列在 cmc 附近的聚集数 N₀ (= 22 ~ 25), 也与 s 无关^[13]. 因此在本文中认为 C₁₂-s-C₁₂, 2Br (s = 2, 4, 8) 的最小球形胶团半径 a 相等, 且均为 2.3 nm, 与 s 无关. 根据胶团的平均流体力学求得胶团的轴比率与 s 的关系如表 3 所示. 由表中数据可见, 在表面活性剂及盐浓度相同的情况下, C₁₂-8-C₁₂, 2Br 的平均流体力学半径和轴比率均小于 C₁₂-4-C₁₂, 2Br, 球-棒转变平衡常数 K 降低了两个数量级. 可见, 增加联接基团的长度不利于胶团的长大. 此外, 在表面活性剂及盐浓度较低时, C₁₂-2-C₁₂, 2Br 胶团的轴比率已高达 50.1 (表 3), 此时胶团的形状严格来说应为棒状. 假定棒状胶团的半径等于椭圆形胶团的短半轴, 根据体积相等的原则, 棒状胶团的长度 l 与椭圆形胶团的长半轴存在如下关系:

$$\frac{4}{3} a^2 b = a^2 l + \frac{4}{3} a^3 \quad (6)$$

故 C₁₂-2-C₁₂, 2Br 所生成的棒状胶团的长度 l = 150.5 nm, 棒状胶团的轴比率为 l/2a = 32.7. 而在相同的浓度下, C₁₂-4-C₁₂, 2Br 的胶团半径约为 2.3 nm (图 1), 因此胶团形状为球形. 这是因为, 普通的单链单头基表面活性剂在形成胶团时, 离子头基随机分布在胶团的表面, 由于离子头基间的静电斥力及头基水化的影响, 离子头基间的热力学平衡距离 d_T 约为 0.7 ~ 0.9 nm^[9]. 对于 Gemini 表面活性剂, 两个离子头基由联接基团通过化学键联接起来, 头基间的距离分布对短联接基团来说是双峰的, 其中一个峰是化学距离 d_s, 分布较窄, 其数值等于联接基团的伸展长度, 由联接基团中的碳原子数决定; 另一个峰是热力学平衡距离 d_T^[9]. 当 s < 6 (一个亚甲基的长度为 0.1265 nm^[8]) 时, d_s < d_T, 由于离子头基的紧密联接, 使其碳氢链间更容易产生强相互作用, 加强了碳氢链的

表3 轴比率与联接基团长度的关系

Table 3 Relationship between axial ratio and s (22.5)

s	c/(mol·dm ⁻³)	c(NaBr)/(mol·dm ⁻³)	R _h /nm	a/nm	b/a	K
2	0.003	0.01	25	2.3	50.1	2.8 × 10 ¹⁰
4	0.05	0.08	7.4	2.3	9.5	8.5 × 10 ⁸
8	0.05	0.08	2.8	2.3	1.7	3.4 × 10 ⁶

疏水结合力; d_s < d_T 还导致胶团表面电荷分布不均匀, 局部电荷浓度增加, 结果接近头基的反离子浓度增加, 减少了头部基团间的静电斥力作用, 导致其易于生成较大的胶团. 因此具有较短 s 的 Gemini 表面活性剂更有利于胶团的长大, 轴比率也较大.

2.4 胶团的粒径分布

用 NLS 算法^[14] 获得表 3 中表面活性剂的胶团粒径 R_h 分布情况如图 6 所示. 由图可见, 在表面活性剂和盐浓度

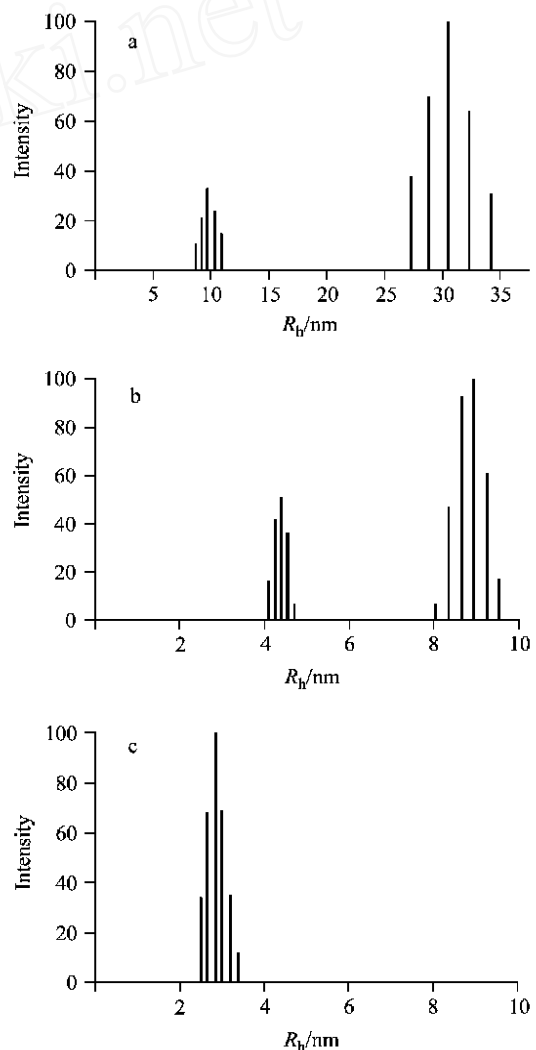


图6 胶团的粒径分布

Figure 6 Distribution of micelle size

- (a) $c(\text{C}_{12}\text{-2-C}_{12}, 2\text{Br}) = 0.003 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{NaBr}) = 0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 (b) $c(\text{C}_{12}\text{-4-C}_{12}, 2\text{Br}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{NaBr}) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$;
 (c) $c(\text{C}_{12}\text{-8-C}_{12}, 2\text{Br}) = 0.05 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{NaBr}) = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

相同的情况下, $C_{12-4}-C_{12}$, 2Br 胶团的粒径分布为双峰, 分为 4.4 和 9 nm 两个区域, 对应区域的胶团轴比率分别为 4.2 和 12.8, 胶团形状为长椭球形. 而 $C_{12-8}-C_{12}$, 2Br 的胶团大小在 3 nm 左右, 呈单峰分布, 轴比率约为 1.7, 胶团形状近似为球形. 此外, 在表面活性剂和盐浓度较低时, $C_{12-2}-C_{12}$, 2Br 胶团的粒径分布为双峰, 分为 10 和 30 nm 两个区域, 对应区域的胶团轴比率分别为 14.8 和 63.3 (若以棒状胶团进行计算, 则 R_h 在 30 nm 附近时, 胶团的轴比率为 41.5, 棒状胶团的长度 $l = 190.9$ nm), 此时长椭球形和棒状胶团共存于溶液中, 且以棒状胶团为主. 而在相同的浓度下, $C_{12-4}-C_{12}$, 2Br 的胶团半径约为 2.3 nm (图 1), 因此胶团形状为球形. 可见, 在表面活性剂和盐浓度相同的情况下, 随着连接基团长度的增加, 胶团的尺寸和轴比率明显减小, 增加连接基团的长度不利于胶团的长大.

References

- 1 Yuan, S.-L.; Cai, Z.-T.; Xu, G.-Y. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 241 (in Chinese). (苑世领, 蔡政亭, 徐桂英, 化学学报, **2002**, *60*, 241.)
- 2 Zhu, Y.-P.; Zhao, J.-X.; You, Y. *Acta Chim. Sinica* **2002**, *60*, 1001 (in Chinese). (朱永平, 赵剑曦, 游毅, 化学学报, **2002**, *60*, 1001.)
- 3 Dorshow, R.; Briggs, J.; Bunton, C. A.; Nicoil, D. F. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 2388.
- 4 Mazer, N. A.; Benedek, G. B.; Carey, M. C. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1075.
- 5 Porte, G.; Appell, J. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2511.
- 6 Zana, R.; Benrraou, M.; Rueff, R. *Langmuir* **1991**, *7*, 1072.
- 7 Koppel, D. E. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 4814.
- 8 Tanford, C. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3020.
- 9 Danino, D.; Talmon, Y.; Zana, R. *Langmuir* **1995**, *11*, 1448.
- 10 Nagarajan, R. *Surfactant Science Series*, Marcel Dekker, New York, **1997**, p. 27.
- 11 Chu, B. *Laser Light Scattering*, Academic Press, New York, **1974**, p. 212.
- 12 Fu, X.-C.; Shen, W.-X.; Yao, T.-Y. *Textbook of Physical Chemistry*, 4th ed., Higher Education Press, Beijing, **1990**, p. 552 (in Chinese). (傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 物理化学, 第四版, 高等教育出版社, 北京, **1990**, p. 552.)
- 13 Hirata, H.; Hattori, N.; Ishida, M.; Okabayashi, H.; Frusaka, M.; Zana, R. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 17778.
- 14 Barton, E. D. *Measurement of Suspended Particles by Quasi-elastic Light Scattering*, Wiley-Interscience, New York, **1983**, p. 210.

(A0401319 SONG, J. P.; DONG, H. Z.)