

研究简报

荧光探针法研究连接基团对双子型阳离子表面活性剂聚集行为的影响

姜小明^{1,2}, 张文倩¹, 宋 磊¹, 赵 滩²

(1. 贵州大学 化学与化工学院, 贵州 贵阳 550025; 2. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100190)

摘 要: 利用荧光探针法和表面张力法测定了新型双子型阳离子表面活性剂的临界胶团浓度(cmc)、最低表面张力(γ_{cmc})、胶团微极性和胶团聚集数(N_{agg}), 探讨了连接基团对此类表面活性剂在水溶液中聚集行为的影响. 结果表明, 当连接基团增长时, cmc 和胶团微极性增加, γ_{cmc} 增大, N_{agg} 减少, 表面活性降低, 在溶液中自发形成胶团的能力减弱.

关键词: 表面活性剂; 双子型; 聚集; 连接基团

doi: 10. 7517/j. issn. 1674-0475. 2013. 01. 008

文章编号: 1674-0475(2013)01-0063-06 **中图分类号:** O647 **文献标识码:** A

双子型表面活性剂是一类具有极高表面活性的新型表面活性剂^[1]. 它一般由一个连接基团、两个亲水基及两条疏水长链组成. 双子型表面活性剂的分子结构决定其性质, 因此相关的构效关系一直受到人们的重视. 目前已有大量文献报道了疏水长链和亲水基对双子型表面活性剂性质的影响^[2-6], 而有关连接基团如何影响双子型表面活性剂的性质的文献报道较少. Suresh 等用热力学和小角度中子散射法研究了连接基团对双子型表面活性剂胶束化的影响^[7]. Yang 等用表面张力法和光散射法研究了连接基团对双子型表面活性剂表面活性和胶束水合半径的影响^[8]. Lu 用表面张力法和透射电镜研究了连接基团对双子型表面活性剂降低表面张力和形成胶束能力的影响^[9]. Sikiric 等研究了连接基团对双子型表面活性剂的表面吸附行为的影响^[10]. 目前有关利用荧光探针法研究连接基团影响双子型表面活性剂的聚集行为的文献还鲜见报道. 这方面的研究将有助于人们进一步揭示双子型表面活性剂的构效规律, 并且在乳化、增溶及洗涤等领域具有重要的

收稿日期: 2012-05-14; **修回日期:** 2012-06-19.

基金项目: 国家自然科学基金(21061003); 贵州省工业攻关项目黔科合 GY 字([2010]3014); 贵州省教育厅自然科学研究项目(黔教科 2011)022 号; 贵阳市工业振兴科技计划项目(2011101)4-11 号.

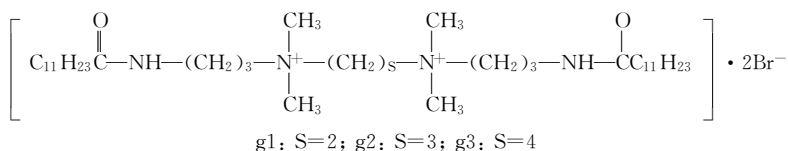
作者简介: 姜小明, 博士, 副教授, 通讯联系人, E-mail: ming1840@yahoo. com. cn.

指导意义. 我们在前期研究中合成了一类易降解的新型双子表面活性剂, 报道了疏水链对其聚集行为的影响^[11]. 在此基础上, 我们将研究连接基团对此类表面活性剂聚集行为的影响.

1 实验部分

1.1 主要实验试剂和仪器

双子型阳离子表面活性剂, 自制, 其合成方法见文献[12], 表面张力曲线不存在最低点, 其结构及编号见 Scheme 1. 芘(Py)为 Sigma 公司产品, 使用前未进一步提纯. 二苯甲酮: 分析纯, 北京化学试剂公司, 使用前用甲醇重结晶. 所测样品均用二次蒸馏水配制. 荧光光谱仪, HITACHI F4500 型, 日本日立株式会社.



Scheme 1

双子型阳离子表面活性剂的结构表征如下:

g1: ¹HNMR: **0.88** (m, 6H, CH₃), **1.25** (m, 32H, CH₂), **1.58** (m, 4H, NHCH₂CH₂), **2.24** (m, 4H, COCH₂), **2.24** (m, 4H, COCH₂CH₂), **3.30** (m, 4H, NHCH₂), **3.33** (s, 12H, N⁺CH₃), **3.56** (m, 8H, N⁺CH₂); IR, ν: **1548**(N—H), **1652**(C=O), **721**(C—H) cm⁻¹.

g2: ¹HNMR: **0.88** (m, 6H, CH₃), **1.25** (m, 32H, CH₂), **1.58** (m, 4H, NHCH₂CH₂), **2.24** (m, 4H, COCH₂), **2.24** (m, 4H, COCH₂CH₂), **2.75** (m, 2H, N⁺CH₂CH₂), **3.30** (m, 4H, NHCH₂), **3.33** (s, 12H, N⁺CH₃), **3.56** (m, 8H, N⁺CH₂); IR, ν: **1548**(N—H), **1652**(C=O), **721**(C—H) cm⁻¹.

g3: ¹HNMR: **0.88** (m, 6H, CH₃), **1.25** (m, 32H, CH₂), **1.58** (m, 4H, NHCH₂CH₂), **2.11** (m, 4H, N⁺CH₂CH₂), **2.24** (m, 4H, COCH₂), **2.24** (m, 4H, COCH₂CH₂), **3.30** (m, 4H, NHCH₂), **3.33** (s, 12H, N⁺CH₃), **3.56** (m, 8H, N⁺CH₂); IR, ν: **1548**(N—H), **1652**(C=O), **721**(C—H) cm⁻¹.

1.2 临界胶团浓度和胶团微极性的测定^[13]

在若干 5 mL 容量瓶中移入 5 μL 芘的甲醇溶液(1.00×10⁻³ mol/L), 除去甲醇, 加入不同浓度的双子型阳离子表面活性剂溶液至满刻度, 用超声波分散 2 h, 25 °C 测定芘的荧光强度. 激发波长 335 nm, 狭缝宽度: EX: 2.5 nm, EM: 1.0 nm, 激发电压: 700 V.

1.3 胶团聚集数的测定^[13]

在 50 mL 容量瓶中移入 250 μL 芘的甲醇溶液(5.00×10⁻⁶ mol/L), 除去甲醇, 加入 5.5 倍 cmc 浓度的双子型阳离子表面活性剂溶液 50 mL, 用超声波分散 2 h. 在另一系列 5 mL 容量瓶中准确移入不同量二苯甲酮的甲醇溶液(1.00×10⁻³ mol/L), 除去甲醇, 加入上述配好的芘的双子型阳离子表面活性剂溶液 5 mL, 用超声波分散 2 h, 25 °C 测定芘

在 $\lambda=372\text{ nm}$ 处的荧光强度 I . 激发波长 335 nm , 狭缝宽度: EX: 2.5 nm , EM: 1.0 nm , 激发电压: 700 V .

荧光强度 I 与胶团聚集数 N_{agg} 有如下关系^[14]:

$$\ln(I_0/I)=N_{\text{agg}}c_{\text{q}}/(c-cmc)$$

式中, I_0 是不加猝灭剂时芘在 $\lambda=372\text{ nm}$ 处的荧光强度, c 是表面活性剂总浓度, c_{q} 是猝灭剂的浓度.

1.4 表面张力的测定^[15]

用二次蒸馏水分别配制一系列不同浓度的双子型阳离子表面活性剂的水溶液, 静置 4 h , $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 用 Wilhelmy 吊片法分别测定表面张力.

2 结果与讨论

2.1 临界胶团浓度和胶团微极性

芘的荧光光谱具有特征的五峰结构, 第 1 峰($\lambda=372\text{ nm}$)与第 3 峰($\lambda=385\text{ nm}$)的荧光强度的比值取决于所处微环境的极性, I_1/I_3 值越大, 说明微环境的极性越强, 因此可利用 I_1/I_3 值的突变来确定表面活性剂的 cmc ^[16]. 图 1 示出芘的 I_1/I_3 值与双子型阳离子表面活性剂浓度的关系. 以 g1 为例. 从图 1 可知, 当 g1 溶液浓度较低时, 芘的 I_1/I_3 值大致保持在 1.74 , 当 g1 溶液浓度增至 $1.39\times10^{-4}\text{ mol/L}$ 时, 芘的 I_1/I_3 值开始快速下降, 说明溶液中开始有预胶束形成. 当 g1 溶液浓度增至 $3.20\times10^{-4}\text{ mol/L}$ 时, 芘的 I_1/I_3 值开始变化不大, 胶束开始形成. 芘在其它两种双子型阳离子表面活性剂溶液中亦有类似规律.

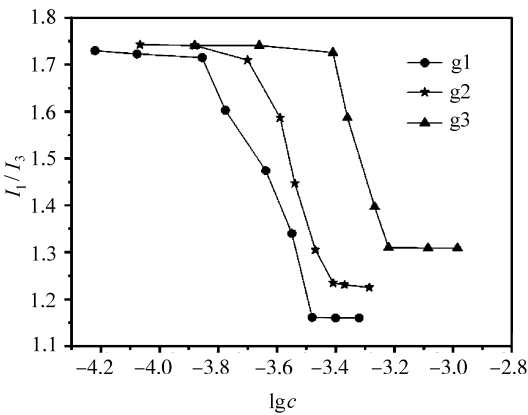


图 1 双子型阳离子表面活性剂浓度对芘的 I_1/I_3 的影响
Effect of the concentration of Gemini cationic surfactant on I_1/I_3 of Py

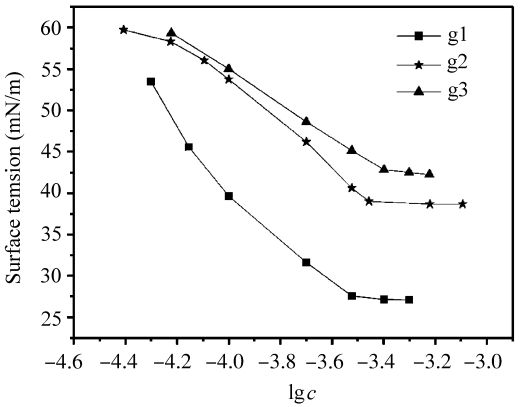


图 2 双子型阳离子表面活性剂的表面张力曲线
Surface tension curves of Gemini cationic surfactants

由图 1 中各曲线的拐点可获得各双子型阳离子表面活性剂的 cmc 值, 如表 1 所示. 图 2 为双子型阳离子表面活性剂的表面张力曲线, 表面张力法测得的 cmc 值也列于表 1. 从表 1 可知, 两种方法测得的值较为接近. 双子型阳离子表面活性剂的 cmc 值与连接基团密切相关. 当连接基团的碳原子数增加时, cmc 值增大, 双子型阳离子表面活性剂分子在溶液中聚集能力下降.

利用图 2 中各表面张力曲线得到各双子型阳离子表面活性剂的最低表面张力(γ_{cmc}), 列于表 1. 从表 1 可知, 当连接基团的碳原子数增加时, γ_{cmc} 依次增大, 表面活性降低.

表 1 双子型阳离子表面活性剂的物化参数
Physical chemistry data of Gemini cationic surfactants

surfactants	g1	g2	g3
cmc^{a} (mmol/L)	0.32	0.39	0.42
cmc^{b} (mmol/L)	0.29	0.35	0.39
γ_{cmc} (mN/m)	27.71	39.00	43.03
I_1/I_3	1.16	1.24	1.31

a: measured by steady-state fluorescence; b: measured by surface tension curve

表 1 亦列出双子型阳离子表面活性剂浓度达到 cmc 时胶团的 I_1/I_3 . 当连接基团碳原子数增加时, 茈的 I_1/I_3 值依次增大, 胶团微极性增大. 这说明当连接基团增长时, 胶团排列较疏松, 水分子更易进入胶团的栅栏层, 导致胶团微极性增强.

表 2 列出了新型双子型阳离子表面活性剂和经典的双子型阳离子表面活性剂 ($[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_s]_2 \cdot 2\text{Br}$, 简称 12-s-12, $s=2, 3, 4$) 的 cmc 值. 从表 2 可知, 与 12-s-12 相比, 新型双子型阳离子表面活性剂 (g1、g2、g3) 的 cmc 值更小, 表面活性更高. 随着连接基团碳原子数的增加, 两类表面活性剂的 cmc 值都有所增加, 但新型双子型阳离子表面活性剂的 cmc 受连接基团的影响更小些.

表 2 双子型阳离子表面活性剂的临界胶团浓度和胶团聚集数
cmc and N_{agg} of Gemini cationic surfactants

surfactants	g1	g2	g3	12-2-12	12-3-12	12-4-12
cmc (mmol · L ⁻¹)	0.32	0.39	0.42	0.91 ^[17]	1.10 ^[18]	1.20 ^[18]
N_{agg}	21±2	17±2	12±2	33.2 ^[17]	33.4 ^①	27.3 ^①

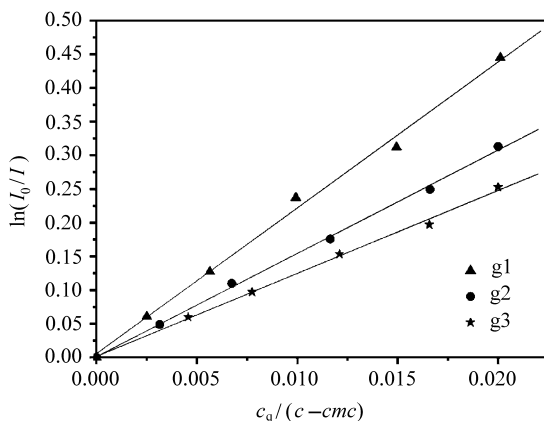
2.2 胶团聚集数

胶团聚集数是指一个胶团中表面活性剂分子的数目. 图 3 示出茈的 $\ln(I_0/I)$ 与不同猝灭剂浓度(c_q)的关系. 从图 3 可知, 茈的 $\ln(I_0/I)$ 值与 c_q 成正比. 计算各斜线的斜率得到双子型阳离子表面活性剂的 N_{agg} , 列于表 2. 表 2 亦列出了经典的双子型阳离子表面活性剂 (12-s-12, $s=2, 3, 4$) 的聚集数. 与 12-s-12 相比, 双子型阳离子表面活性剂 (g1、g2、g3) 的 N_{agg} 值更低, 胶团更小. 从表 2 可知, 连接基团对两类双子型阳离子表面活性剂的聚集数的影响有所不同. 当连接基团的碳原子数增加时, 双子型阳离子表面活性剂 (g1、g2、g3) 的 N_{agg} 依次降低, 规律较为明显. 而对 12-s-12 而言, s 由 2 增加到 3 时, N_{agg} 变化不大, 而 s 由 3 增加到 4 时, N_{agg} 降低.

3 结论

当连接基团增长时, 新型双子型阳离子表面活性剂的临界胶团浓度和胶团的微极性

① 叶志文. 阳离子型 Gemini 表面活性剂的合成、性质及应用研究(博士论文). 南京: 南京理工大学, 2004.

图3 $\ln(I_0/I)$ 值与猝灭剂浓度的关系 $\ln(I_0/I)$ value vs. concentration of quencher

增大,最低表面张力增加,胶团聚集数下降. 连接基团对新型双子型阳离子表面活性剂的聚集行为具有重要影响.

参考文献:

- [1] Rosen M J. *Surfactants and Interfacial Phenomena* [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [2] Yaxun F, Yanbo H, Junfeng X. Synthesis and aggregation behavior of a hexameric quaternary ammonium surfactant[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(4): 10570.
- [3] Chung F, Jeffery K, Li H. Preparation and properties of new ester-linked cleavable Gemini surfactants[J]. *J Surfact Deterg*, 2011, **14**(6): 195.
- [4] Alessandro Z, Lino C. Synthesis and application of perfluoroalkyl quaternary ammonium salts in protein-based fire-fighting foam concentrates[J]. *J Surfact Deterg*, 2010, **13**(2): 33.
- [5] Pei X L, Chu C D, Robert K, *et al.* Neutron reflectometry of quaternary Gemini surfactants as a function of alkyl chain length anomalies arising from ion association and premicellar aggregation[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(4): 2575.
- [6] Pei X L, Chu C D, Robert K, *et al.* Adsorption of Gemini surfactants with partially fluorinated chains at three different surfaces: neutron reflectometry results[J]. *Langmuir*, 2011, **27**(11): 656.
- [7] Suresh C, Ketan K, Prashant B, *et al.* Formation and growth of Gemini surfactant (12-s-12) micelles as a modulate by spacers: a thermodynamic and small-angle neutron scattering (SANS) study[J]. *J. Chem. Eng. Data*, 2011, **56**(2): 2647-2654.
- [8] Yang J P, Xu J Y, Chen G M. Surface, interfacial and aggregation properties of sulfonic acid-containing Gemini surfactants with different spacer lengths[J]. *Langmuir*, 2009, **25**(11): 6100-6105.
- [9] Lu T, Huang J B. Synthesis and properties of novel gemini surfactant with short spacer[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2007, **52**(19): 2618-2620.
- [10] Sikiric A, Primozić Y, Talmon N, *et al.* Effect of the spacer length on the association and adsorption behavior [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, **28**(3): 473-481.
- [11] 姜小明, 宋磊, 赵滢. 荧光探针法研究双子型阳离子表面活性剂与明胶的相互作用[J]. *影像科学与光化学*, 2012, **30**(3): 125-132.

Jiang X M, Song L, Zhao S. Interaction between Gemini cationic surfactants and gelatin investigated by fluo-

- rescence[J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2012, **30**(3): 125-132.
- [12] 姜小明, 宋 磊, 赵 澍. 新型易降解的季铵盐型 Gemini 表面活性剂的合成[J]. 合成化学, 2012, **20**(1): 49-51.
Jiang X M, Song L, Zhao S. Synthesis of Gemini cationic surfactants easily degraded[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2012, **20**(1): 49-51.
- [13] 姜小明, 于晓翠, 赵 澍, 等. 荧光探针法和电子自旋共振技术研究干扰基团对烷基苯磺酸钠聚集行为的影响[J]. 影像科学与光化学, 2011, **29**(5): 383-388.
Jiang X M, Yu X C, Zhao S, *et al.* The effect of the interfering groups on the aggregation behavior of sodium alkylbenzenesulfonate by steady-state fluorescence and ESR[J]. *Imaging Science and Photochemistry*, 2011, **29**(5): 383-388.
- [14] Zana R. *Surfactant Solutions: New Methods of Investigation*[M]. New York: Marcel Dekker, Inc. 1987.
- [15] 姜小明, 安静仪, 赵 澍, 等. 双子型阳离子表面活性剂水溶液的表面性质[J]. 物理化学学报, 2005, **21**(12): 1426.
Jiang X M, An J Y, Zhao S, *et al.* Surface properties of sodium alkylbenzene sulfonates with additional side chains[J]. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, 2005, **21**(12): 1426.
- [16] Joydeep B, Avinash B, Santanu B. Membranes of cationic Gemini lipids based on cholesterol with hydroxyl headgroups and their interactions with DNA and phospholipid[J]. *J. Phys. Chem. B*, 2011, **115**(8): 478.
- [17] 游 毅, 郑 欧, 邱 羽, 等. Gemini 阳离子表面活性剂的合成及其胶束生成[J]. 物理化学学报, 2001, **17**(1): 74-78.
You Y, Zheng O, Qiu Y, *et al.* Synthesis of alkanediyl- ω -bis(dimethyl dodecylammonium bromide) and their micelle formation in aqueous solutions[J]. *Acta Phys. Chim. Sin.*, 2001, **17**(1): 74-78.
- [18] 唐世华, 黄建滨, 李子臣, 等. Gemini (季联) 表面活性剂的界面性质与应用[J]. 日用化学工业, 2001, 6: 25-29.
Tang S H, Huang J B, Li Z C, *et al.* Interfact properties and applications of Gemini surfactants[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2001, 6: 25-29.

Effect of the Nature of the Spacer on the Aggregation Properties of Gemini Cationic Surfactants in the Aqueous Solution Investigated by Fluorescence

JIANG Xiao-ming¹, ZHANG Wen-qian¹, SONG Lei¹, ZHAO Sui²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guizhou University,

Guiyang 550025, Guizhou, P. R. China;

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, P. R. China)

Abstract: The values of cmc , N_{agg} and micelle micropolarity of the Gemini surfactants have been measured by fluorescence. The nature effect of the spacer on the aggregation properties of Gemini surfactants in the aqueous solution has been investigated. With the increase of spacer length, N_{agg} decreased, while the values of cmc , γ_{cmc} and the micelle micropolarity increased.

Key words: surfactant; Gemini; aggregation; spacer