

烷基氯化铵体系中分子有序组合体的转化

李勇慧*, 黄建滨, 郑容, 毛敏, 付宏兰

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

摘要 采用动态光散射、吸收光谱、粘度及电镜透射等方法研究了烷基氯化铵在弱碱性条件下溶液浓度变化对分子有序组合体结构的影响. 当表面活性剂浓度大于 c_{mc} 时, 分子有序组合体的形态随表面活性剂浓度的增加出现胶团-囊泡-球状胶团的转化过程, 这与水解产生的极性有机物烷基胺量的变化密切相关.

关键词 烷基氯化铵; 分子有序组合体; 胶团; 囊泡

中图分类号 O648 文献标识码 A 文章编号 0251-0790(2002)06-1143-04

表面活性剂的分子有序组合体受到人们越来越多的关注^[1,2]. 直链烷基胺及其铵盐尤其受到重视, 因为利用它们可得到多种具有新颖微观结构的的功能性材料, 如层状、共轴圆柱状和蜂窝状的磷酸铝($AlPO_4$)和硫化锡(SnS_2)等^[3-5]. 在烷基氯化铵溶液中, pH 值、无机盐及烷基醇对其聚集体的结构有明显影响^[6]. 由于此表面活性剂具有易水解等特性, pH 值的变化对其表面性质及体相中有序组合体形态的影响更为显著. 本文用多种实验方法对烷基氯化铵体系有序组合体的形成及转变进行了研究, 发现此类体系中分子有序组合体随浓度变化的奇特现象.

1 实验部分

1.1 试剂

十二烷基氯化铵($C_{12}H_{25}NH_3Cl$)由十二烷基胺(减压蒸馏2次)加盐酸中和, 用乙醇/乙醚结晶2次后, 用乙醇重结晶5次. 用0.1 mol/L NH_4Cl 和 $NH_3 \cdot H_2O$ 控制体系的pH = 7.95, 离子强度 $I = 0.1$ mol/kg. 实验用水由去离子水加入高锰酸钾放置24 h 蒸馏得到.

1.2 实验方法

用752型紫外-可见分光光度计(上海第三分析仪器厂)于380 nm处测定吸光度. 用三管式粘度计测定体系的粘度. 将醋酸铀4%乙醇溶液负染色法制样后, 用JEM-100CXII型透射电子显微镜进行电镜观测. 光散射仪由北京大学分析测试中心光散射室自行组装, 样品经离心除尘处理后于30 °C下测试, 散射角固定在90°, 用Cumulant方法分析光强自相关函数.

2 结果与讨论

2.1 实验结果

对不同pH值时烷基氯化铵体系的表面及胶团性质进行了研究, 其结果见表1和图1.

Table 1 The surface chemical properties of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ system ($t = 30$ °C, $I = 0.1$ mol/kg)

pH	$c_{mc}/(mol \cdot L^{-3})$	$\gamma_{cm}/(mN \cdot m^{-1})$	$10^6 \Gamma_{max}/(mol \cdot m^{-2})$	A_{mm}/nm^2
2.90	3.80×10^{-3}	26.0	4.7	0.35
5.30	3.63×10^{-3}	25.7	4.9	0.34
6.06	3.59×10^{-3}	25.3	5.1	0.33
7.95	2.57×10^{-3}	23.0	5.7	0.29

收稿日期: 2001-06-11.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 29733110, 29992590-4)和国家教育部骨干教师基金资助.

联系人简介: 黄建滨(1966年出生), 男, 博士, 教授, 从事两亲分子有序组合体的研究. E-mail: JBHuang@chem.pku.edu.cn

* 李勇慧, 武汉科技学院, 现为北京大学访问学者.

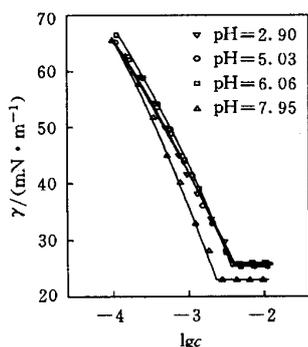


Fig. 1 Surface tension curves of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ in solution

$t = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0.1\text{ mol/kg}$.

由表 1 和图 1 可知, 烷基氯化铵体系的 cm_c 与 γ_{cm_c} 随 pH 的增加而减小, 饱和吸附量大幅度上升. 在 $pH = 2.9$ 及 7.95 的体系中烷基氯化铵的表面和胶团性质有较大差异, 这是由于此类表面活性剂在弱碱性条件下易发生水解, 体系中水解产生的烷基胺分子介入表面吸附层与胶团之中, 使 cm_c 值和 γ_{cm_c} 值降低. 随着 pH 值的减小, 水解逐渐受到抑制, pH 值的变化对体系性质已无大影响.

对 $pH = 7.95$ 体系的进一步研究发现, 随着体系表面活性剂浓度增大, 溶液外观由澄清透明逐渐变为带乳光的体系, 进而乳光消失又恢复澄清透明状态. 溶液外观的变化预示着体相中有序组合体的转化, 说明在弱碱性条件下水解产生的微量烷基胺对此类体系有序组合体的形成具有重要的作用^[6].

对一般离子型表面活性剂而言, 其胶团的大小随溶液浓度增加而变大^[7], 但本文研究的弱碱性条件下 ($pH = 7.95$) 的烷基氯化铵体系则不然. 从图 2 可知, 当烷基氯化铵体系的浓度变化至接近 cm_c 的 3 倍时吸光度出现最大值, 说明此时溶液中存在粒径较大的质点^[8]. 而对于 $pH = 2.90$, 浓度大于 cm_c 的一系列溶液, 其吸光度基本上不随体系浓度的增加而改变(图 2).

利用光散射技术对该类体系进行研究(表 2)发现, 在 $pH = 7.95$ 时, 随着溶液浓度的变化, 体系中质点的平均流体动力学半径有较大的差异, 在溶液浓度接近 cm_c 的 3 倍时, 体系的质点为最大. 当 $pH = 2.90$ 时, 随着溶液浓度的改变, 粒子大小基本无变化. 此结果再次说明只有在弱碱性条件下体系才出现较大的质点, 这与吸光度测试结果吻合.

Table 2 The hydrodynamic radius (R_h) of the aggregates in $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ ($t = 300\text{ }^\circ\text{C}$)

pH	$I/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	R_h/nm
7.95	0.1	7.71×10^{-3}	80.3
7.95	0.1	1.83×10^{-2}	6.6
7.95	0.1	5.00×10^{-2}	5.4
2.90	0.2	7.05×10^{-3}	7.4
2.90	0.2	5.00×10^{-2}	8.0

粘度大小是溶液浓度与胶团线度等多种因素综合作用的结果^[9], 对于质点间相互作用不大的溶液, 粘度大则质点也大. 从表 3 可看出, 当溶液浓度接近 cm_c 的 3 倍时, 粘度出现最大值, 说明此时体系中确有质点较大的粒子存在, 但粘度数据在测量范围内变化不大, 说明质点形状变化不大, 即排除了体系在此浓度下形成长棒状胶团的可能. 因为若形成长棒状胶团(蠕虫状胶团)时体系粘度会有明显增加.

图 3 为烷基氯化铵体系的 TEM 照片, 由图 3 可清晰地观察到粒径约为 $80 \sim 100\text{ nm}$ 的囊泡. 因而可将体系中 80 nm (光散射结果) 左右的有序组合

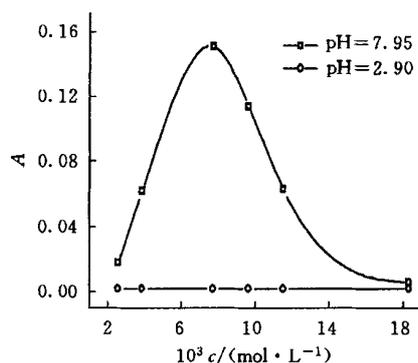


Fig. 2 The variation of absorbance of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ in solution

$I = 0.1\text{ mol/kg}$, $t = 300\text{ }^\circ\text{C}$.

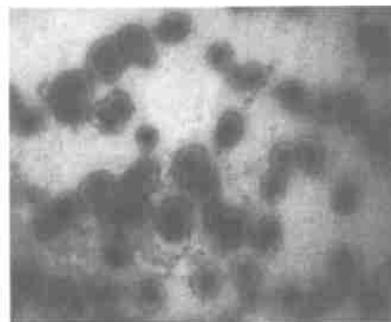


Fig. 3 Vesicles formation in $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ system
 $pH = 7.95$, $I = 0.1\text{ mol/kg}$, $c = 7.71 \times 10^{-3}\text{ mol/L}$.

体指认为囊泡, 至于浓度继续升高后的粒子则应为球形胶团(电镜观察相应样品未发现囊泡).

Table 3 The variation of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ in solution (pH = 7.95, $I = 0.1$ mol/kg)

$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\eta/(\text{Pa} \cdot \text{s})(t = 30^\circ\text{C})$	$\eta/(\text{Pa} \cdot \text{s})(t = 25^\circ\text{C})$	$c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\eta/(\text{Pa} \cdot \text{s})(t = 30^\circ\text{C})$	$\eta/(\text{Pa} \cdot \text{s})(t = 25^\circ\text{C})$
2.57×10^{-2}	0.80×10^{-3}	0.90×10^{-3}	9.62×10^{-3}	0.83×10^{-3}	0.95×10^{-3}
3.86×10^{-3}	0.82×10^{-3}	0.92×10^{-3}	1.15×10^{-2}	0.80×10^{-3}	0.92×10^{-3}
7.71×10^{-3}	0.87×10^{-3}	0.98×10^{-3}	1.83×10^{-2}	0.81×10^{-3}	0.95×10^{-3}

2.2 讨论

上述有序组合体随浓度增加而转化的原因可能是由于体系中 $[C_{12}H_{25}NH_2]/[C_{12}H_{25}NH_3^+]$ 比例随表面活性剂浓度变化所致. 由于烷基胺在水中的溶解性差, 烷基胺分子趋向于插入表面吸附层中, 并在表面富集, 因而在体系胶团刚形成时, 胶团中的 $[C_{12}H_{25}NH_2]/[C_{12}H_{25}NH_3^+]$ 远比表面吸附层中的低, 这可通过在体系中加入无机盐后 γ_{cmc} 和 cmc 的变化来证实(表4), 随着盐浓度增加, 体系的 γ_{cmc} 值基本不变, 但 cmc 值却呈下降趋势.

Table 4 The surface chemical properties of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ system ($t = 30^\circ\text{C}$, pH = 7.95)

$I/(\text{mol} \cdot \text{kg}^{-1})$	$\text{cmc}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma_{\text{cmc}}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$10^6 \Gamma_{\text{max}}/(\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$	$A_{\text{min}}/\text{nm}^2$
0.1	2.57×10^{-3}	23.0	5.7	0.29
0.2	1.86×10^{-3}	23.0	5.7	0.29
0.3	1.26×10^{-3}	23.1	5.9	0.28

当体系浓度进一步增加时, 由于烷基胺在表面层中已达到饱和, 不易溶于水的烷基胺在体相和有序组合体中的含量显著上升. 根据几何规则^[10], 分子排列参数 $P(P = V_c/L_c a_0, V_c$ 为分子疏水部分体积, L_c 为疏水链长度, a_0 为极性基截面积)可用于描述表面活性剂溶液中有序组合体的形成. 在弱碱性条件下, 体系水解产生的烷基胺可减少表面活性剂分子间的静电斥力, 使 a_0 减小, 当浓度接近 cmc 的3倍时, 因烷基胺的介入, 体系中的胶团转化为囊泡. 此时体相中可能存在部分烷基胺分子, 溶液外观出现较强的乳光可能是囊泡形成和存在游离中性胺两种因素所致. 由于体系水解产生的烷基胺与表面活性剂分子或聚集体间存在相互作用, 因而烷基胺可悬浮于体系中而不沉淀下来, 吸光度随着温度升高而下降(图4)的事实即可证明存在游离中性胺, 这种现象与烷基伯铵盐极性基团面积较小和分子间排列较为紧密(表4), 从而导致烷基胺在烷基伯铵盐中的加溶能力不强有关. 计算表明, pH = 7.95, $c = 7.71 \times 10^{-3}$ mol/L时, 水解产生的烷基胺浓度约为 10^{-6} mol/L. 当将相同浓度的烷基胺加入到0.036 mol/L(cmc 的3倍)的溴化十二烷基三甲基铵溶液中时, 该体系却呈澄清透明状态.

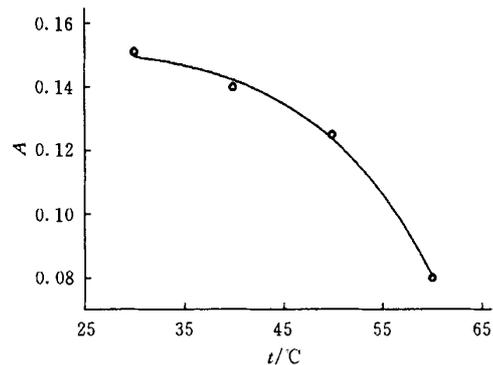


Fig. 4 The variation of absorbance of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ in solution

pH = 7.95, $I = 0.1$ mol/kg, $c = 2.57 \times 10^{-3}$ mol/L.

当体系浓度继续增大时, 由 $C_{12}H_{25}NH_3^+ \rightleftharpoons C_{12}H_{25}NH_2 + H^+$, 得

$$[H^+][C_{12}H_{25}NH_2]/[C_{12}H_{25}NH_3^+] = K_a \quad (1)$$

$$[C_{12}H_{25}NH_2]/[C_{12}H_{25}NH_3^+] = K_a/[H^+] = m = [C_{12}H_{25}NH_2]/(c_0 - [C_{12}H_{25}NH_2]) \quad (2)$$

$$[C_{12}H_{25}NH_2]/[C_{12}H_{25}NH_3^+] = [c_0 m / (1 + m)] / [c_0 - \text{cmc} - c_0 m (1 + m)] = c_0 m / [c_0 - (1 + m) \text{cmc}] = f(c_0) \quad (3)$$

其中 K_a 为水解常数, c_0 为表面活性剂浓度. 当 c_0 增加时, $f(c_0)$ 下降, 即随着烷基氯化铵溶液浓度 c_0 的进一步增加, $[C_{12}H_{25}NH_2]/[C_{12}H_{25}NH_3^+]$ 又减小, 已形成的囊泡则又会转化为球形胶团. 此时溶液中质点减小, 但胶团数量大大增加, 烷基胺基本可加溶于胶团中, 因而体系呈澄清透明状态.

3 结论

在弱碱性溶液中, 烷基胺和烷基氯化铵表面活性剂的混合体系可聚集成依赖于烷基胺含量的不同

形态分子有序组合体. 即当 $\text{pH} = 7.95$, 烷基氯化铵溶液浓度在 cmc 值以上变化时, 体相中将形成囊泡, 体系浓度进一步增加时, 囊泡又转化为球状胶团. 在易水解表面活性剂烷基氯化铵体系中有顺序组合体结构的转化, 对此类表面活性剂的广泛应用具有重要意义.

参 考 文 献

- [1] LI Gan-Zuo(李干佐), XIAO Hong-Di(肖洪地), LI Ying(李 英) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **20**(1): 108—111
- [2] XIAO Jin-Xin(肖进新), BAO Yan-Xia(暴艳霞), FANG Lei(方 磊). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2001, **20**(1): 112—114
- [3] Sayari A., Karra V. R., Reddy J. S. *et al.*. Chem. Commun. [J], 1996: 411—412
- [4] Jiang T., Ozin G. A.. J. Mater. Chem. [J], 1997, **7**: 2 213—2 222
- [5] Oliver S., Kuperman A., Coomb N. *et al.*. Nature [J], 1995, **378**: 47—50
- [6] He X., Zhu B. Y., Huang J. B. *et al.*. J. Colloid and Interface Sci [J], 1999, **220**: 338—346
- [7] Shikata T., Imai S.. Langmuir [J], 2000, **16**: 4 840—4 845
- [8] Ohki S., Chshim H.. Colloids and Surface B [J], 1999, **14**: 27—45
- [9] Koehler P. D., Raghavan S. R., Kaler E. W.. J. Phys. Chem. B [J], 2000, **104**: 11 035—11 044
- [10] Isrealachvili J. N., Mitchell D. J., Ninham B. W.. J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 [J], 1976, **72**: 1 525—1 568

The Transition Between the Molecular-ordered Organized Assemblies in the Aqueous Solution of Alkylammonium Chlorides

LI Yong-Hui, HUANG Jian-Bin*, ZHENG Rong, MAO Min, FU Hong-Lan
(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstract The influences of concentration variation of the aqueous solution of $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_3\text{Cl}$ on the molecular-ordered organized assemblies were studied by dynamic light scattering, absorption spectrometry, viscosity and TEM. It is found that the transition process of the micelles-vesicles-spherical micelles for the morphology of the molecular-ordered organized assemblies took place with the increase of surfactant concentration. Such structure transition can be attributed to the variation of concentration of hydrolytic product $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NH}_2$.

Keywords Alkylammonium chlorides; Molecular-ordered organized assembly; Micelle; Vesicle

(Ed.: V, X)