

规则溶液理论应用于 bola/SDS 混合体系的研究*

阎云 韩峰 黄建滨 李子臣 马季铭

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要 以规则溶液理论研究了 bola 型阳离子两亲分子与十二烷基硫酸钠 (SDS) 混合体系的表面和胶团相互作用. 相互作用参数的数值表明, bola 分子与 SDS 在胶团中和溶液表面都发生了强烈的相互作用, 这种相互作用的强度与普通季铵盐/烷基硫酸钠混合体系相当. 这说明 bola 分子与 SDS 混合体系中的协同作用主要是由亲水基之间的静电相互作用产生的, 而 bola 分子结构中疏水部分对相互作用没有显著影响.

关键词: 规则溶液理论, bola 型表面活性剂, 相互作用, 胶团, 表面吸附层

中图分类号: O647

表面活性剂混合体系一直为人们所关注, 而规则溶液理论则是了解混合体系中表面活性剂分子之间相互作用的一个窗口. 自从 Clint^[1] 成功地将规则溶液理论应用于理想混合体系, Rubingh^[2]、Rosen^[3] 和赵国玺^[4] 等人不断地对该理论进行修正, 将其应用于非理想混合体系. 近二十多年来, 以规则溶液理论处理各种非理想混合体系得到了较好的结果^[5-6]. 本文将规则溶液理论应用于 bola 型两亲分子 $[(\text{Me})_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{N}^+(\text{Me})_3]2\text{Br}^-$ (简称为 C_6PhC_6) 与异性传统表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 混合体系, 一方面是由于对这类体系的研究基本处于空白, 另一方面我们已有的研究结果发现, 这类体系表现出不同于传统正负混合表面活性剂体系的物理化学性质. 因此, 我们希望能够从分子相互作用的角度来进一步探讨 bola 型两亲分子与传统表面活性剂在混合胶团及表面吸附层中的相互作用.

1 实验部分

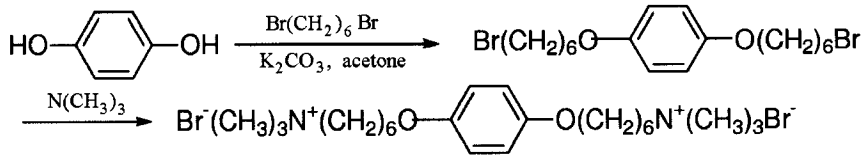
SDS 为 Sigma 公司产品 (99%). 其它试剂为国产分析纯. 1,6-二溴己烷按文献方法^[7]由 1,6-己二醇制备. NaBr 在 600 °C 灼烧后使用. 二次水经 KMnO_4 处理重新蒸馏使用. 以滴体积法测定

30 °C 时溶液的表面张力^[8]. 体系的离子强度均利用 NaBr 控制在 $I=0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$.

C_6PhC_6 的合成如 Scheme 1 所示. 2.6 g 对苯二酚、64 g 1,6-二溴己烷溶于 60 mL 丙酮中, 加入 4 g 无水碳酸钾, 氮气保护下加热回流, 1 天后再加入 4g 无水碳酸钾, 第三天再补加 4 g 无水碳酸钾. 冷却, 滤除固体, 并用丙酮洗涤固体. 将丙酮溶液放入冰箱中冷却过夜, 有白色固体析出. 将此固体用丙酮重结晶两次, 得 3.5 g 白色固体 $\text{Br}(\text{CH}_2)_6\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}(\text{CH}_2)_6\text{Br}$. 将上述固体与 50 mL 三甲胺的乙醇饱和溶液混合, 液氮冷却下封管, 70 °C 下反应 6 天, 冷却后有白色粉末状固体析出. 将此固体用无水乙醇重结晶三次, 得白色晶体 C_6PhC_6 , 产率 75%. ¹H NMR (D_2O , 200MHz) 测得 δ 值: 6.82 (s, 4H, 苯环), 3.90 (t, 4H, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.20 (t, 4H, $-\text{CH}_2-\text{N}-$), 2.97 (s, 18H, $-\text{N}(\text{CH}_3)_3$), 1.60 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$), 1.35 (m, 8H, $-(\text{CH}_2)_2-$). 元素分析 ($\text{C}_{24}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2\text{Br}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 的计算值为 C: 50.35, H: 8.39, N: 4.90%. 实测值为 C: 50.87, H: 8.26, N: 4.71%.

2 结果与讨论

图 1 是 C_6PhC_6 /SDS 混合体系在 30 °C 时不同



Scheme 1 C₆PhC₆ synthesis

比例下的表面张力曲线。由图 1 可见,各混合比例下临界胶束浓度 cmc 时的表面张力值 (γ_{cmc}) 比 C₆PhC₆ 单体系降低约 20 mN·m⁻¹, 但与 SDS 单体系相近。这是由于 C₆PhC₆ 在溶液表面采取 U 型构像, 致使表面吸附层的最外层基团主要由降低表面张力能力较弱的亚甲基组成。而正负混合体系中由于其吸附层中特殊的分子排列而使其表面吸附层最外层基团主要为降低张力能力很强的 -CH₃。混合体系的 cmc 值均低于单一体系, 但较 SDS 单体系相比降低不多。由混合体系的 cmc 与体系组成曲线(图 2)可以发现, 该体系与普通正负表面活性剂混合体系一样, 与理想混合有较大的负偏差。图中实线代表实验结果, 虚线则是根据 Clint^[1] 方程计算出的理想结果。

2.1 混合胶团组成及相互作用参数

对于非理想混合体系, 溶液中两组分的活度系数按下式^[3]计算:

$$f_1 = \exp[\beta(1 - x_1)^2], \quad f_2 = \exp\beta x_1^2$$

x_1 为组分 1 在表面吸附层或混合胶团中的摩尔分数, β 是表征两组分相互作用大小的特征参数。 β 绝对值的大小反映了混合体系中两种表面活性剂

分子相互作用的性质与强弱。当 $\beta < 0$ 时, 二者之间相互吸引(协同作用); $\beta > 0$ 时, 相互排斥; 当 $\beta = 0$ 时, 即为理想混合的情形, 二者之间无相互作用。

C₆PhC₆ 和 SDS 在混合胶团中的相互作用参数 β^M 以 Rubingh 方程^[2]计算:

$$\begin{aligned}
 \beta^M &= \frac{\ln(\alpha_1 \text{cmc}_T / x_1^M \text{cmc}_1^0)}{(1 - x_1^M)^2} = \\
 &= \frac{\ln[(1 - \alpha_1) \text{cmc}_T / (1 - x_1^M) \text{cmc}_2^0]}{(x_1^M)^2}
 \end{aligned}$$

其中 α_1 为组分 C₆PhC₆ 在整个体系中的摩尔分数, cmc_T 为混合表面活性剂的临界胶团总浓度, cmc_1^0 、 cmc_2^0 分别为组分 C₆PhC₆、SDS 的单一体系的临界胶团浓度, x_1^M 为组分 1 在胶团中的摩尔分数。C₆PhC₆/SDS 体系的混合胶团组成及相互作用参数列于表 1。其中 α_1 即为 x_{bola} , 下文同。

由表 1 可见, 各混合比例下 β^M 是较大的负值 (-10.7 ~ -12.2), 说明混合体系中存在较强的相互作用。该混合体系的 β^M 与季铵盐/烷基硫酸钠体系的 β^M 值(-10.4 ~ -13.2)^[9-10]相近, 说明这种

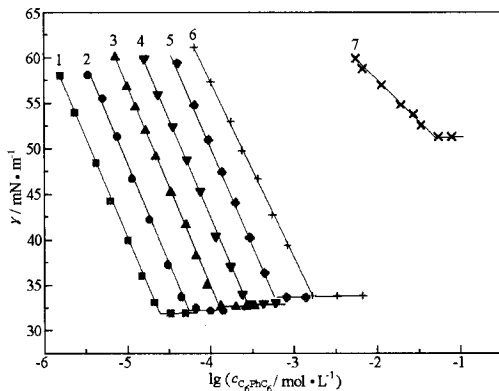


图 1 C₆PhC₆/SDS 混合体系的表面张力曲线
Fig. 1 Surface tension curves of C₆PhC₆/SDS systems (30 °C, [NaBr] = 0.1 mol·L⁻¹)

- 1) $x_{\text{bola}} = 0.05$, 2) $x_{\text{bola}} = 0.14$, 3) $x_{\text{bola}} = 0.33$,
- 4) $x_{\text{bola}} = 0.60$, 5) $x_{\text{bola}} = 0.82$, 6) $x_{\text{bola}} = 0$, 7) $x_{\text{bola}} = 1$

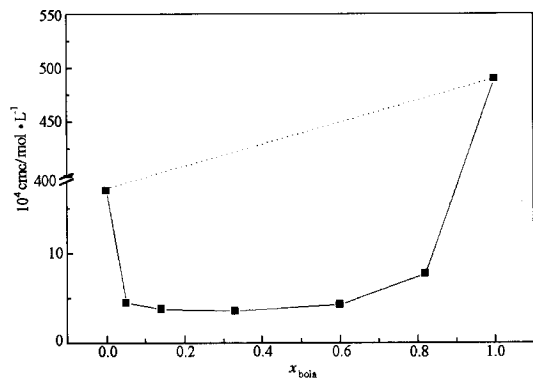


图 2 C₆PhC₆/SDS 混合体系的 cmc 随混合比例 x_{bola} 的变化

Fig. 2 Change of cmc with the mixing ratio x_{bola} in the C₆PhC₆/SDS mixed systems (30 °C, [NaBr] = 0.1 mol·L⁻¹)
— experimental result,
····· calculation by clint equation

表 1 C₆PhC₆/SDS 体系的混合胶团组成及相互作用参数Table 1 Mixed micelle composition and mutual interaction parameter in C₆PhC₆/SDS systems

α_1	(e ⁺ /e ⁻)	10 ⁴ cmc/mol · L ⁻¹	$\gamma_{cmc}/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	x_1^M	β^M
0.0	0	17	33.9	-	-
0.05	(9:1)	4.5	31.9	0.24	-10.7
0.14	(3:1)	3.8	32.2	0.32	-12.2
0.33	(1:1)	3.6	32.6	0.35	-11.7
0.60	(1:3)	4.3	33.0	0.39	-11.6
0.82	(1:9)	7.7	33.7	0.43	-10.8
1.00	1	490	51.3	-	-

$T=30\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NaBr}]=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

相互作用基本是极性头基之间的静电吸引作用,而 C₆PhC₆ 的分子结构对相互作用没有产生明显的影响.这也说明正负混合体系中的协同作用主要来自头基之间的静电吸引作用,而不是碳氢链之间的疏水作用^[11].正负离子表面活性剂混合体系中的协同作用,主要是由于表面活性剂离子极性基团间因电性吸引,从而导致分子排列更为紧密^[12].

2.2 表面吸附层组成及相互作用参数

各混合体系在相同表面张力下的表面吸附层摩尔分数 x_1^s 及相互作用参数 β^s 由下列公式^[4]计算,结果见表2.

$$\beta^s = \frac{\ln(\frac{\alpha_1 c_{12}}{x_1^s c_1^0})}{(1-x_1^s)^2} = \frac{\ln[(1-\alpha_1)c_{12}/(1-x_1^s)c_1^0]}{(x_1^s)^2}$$

其中 α_1 为 C₆PhC₆ 在整个体系中的摩尔分数, c_{12} 为给定表面张力下的混合表面活性剂总浓度, x_1^s 为 C₆PhC₆ 在表面相中的摩尔分数, c_1^0 为组分在同表面张力下的单一表面活性剂浓度, β^s 为表面相中表面活性剂的相互作用参数.

由表2看出各体系的 β^s 也均为负值,且其绝

对值均大于相应体系的 β^M .这表明表面吸附层中的分子相互作用要超过在胶团中的分子相互作用.混合体系的 x_1^s 值随 C₆PhC₆ 在体相中含量的增加而增加,但略小于相应的 x_1^M .由图3可见,混合体系的表面组成比在胶团中更接近于电中性,这也是一般情况下都有 $\beta^s > \beta^M$ 的原因所在.通常认为这是由于疏水链进入平面的吸附层中较进入球形胶团容易^[13].

对于通常的正负混合表面活性剂体系, β^s 值略小于-5时^[14],表面张力的降低已经非常显著.而在 C₆PhC₆/SDS 混合体系中,尽管 β^s 已经是-12~-14,但混合体系的最低表面张力(γ_{cmc})仅略低于 SDS 单体系,这主要是 C₆PhC₆ 分子在溶液表面采取倒 U 型构象的结果,其表面吸附层最外层基团并非降低表面张力能力很强的-CH₃,而是降低表面张力能力较弱的-CH₂-.可见,对于 bola 这类新型表面活性剂,由于其表面吸附层分子的特殊构象,我们不能仅仅通过表面张力的降低来判断协同作用的大小,因为溶液的表面张力与分子结

表 2 表面吸附层组成及相互作用参数

Table 2 Mixed monolayer composition and the mutual interaction parameter

α_1	$\gamma=55\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$		$\gamma=57.5\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$		$10^6\Gamma_\infty$ mol · m ⁻²	A_{min}/nm^2
	x_1^s	β^s	x_1^s	β^s		
0	-	-	-	-	3.4	0.49
0.05	0.26	-14.2	0.26	-14.2	3.8	0.44
0.14	0.29	-14.0	0.29	-14.0	3.8	0.44
0.33	0.32	-13.5	0.32	-13.5	3.9	0.43
0.60	0.35	-13.2	0.35	-13.2	3.8	0.44
0.82	0.37	-12.0	0.37	-12.0	3.8	0.44
1.00	-	-	-	-	1.5	1.11

$T=30\text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NaBr}]=0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

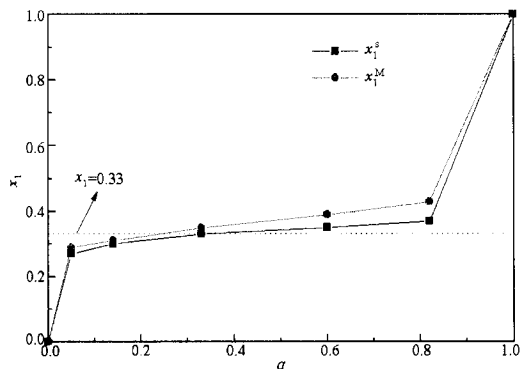


图3 C_6PhC_6/SDS 混合体系中表面与胶团组成 x_1 与体相组成 α 的关系

Fig. 3 Dependence of mixed monolayer and micelle composition x_1 on bulk composition α in C_6PhC_6/SDS mixed systems
30 °C, $[NaBr] = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

构、吸附层最外层基团、饱和吸附量等多种因素相关。

分子在表面吸附层中的强烈相互作用反映在表面吸附层中分子面积的大大减小。由表2可见,混合体系分子的平均面积比 C_6PhC_6 单体系约降低了60%,饱和吸附量约是 C_6PhC_6 单体系的2.2倍。这说明表面层中分子排列得更加紧密。

这种强烈的相互作用可以用表面吸附自由能的显著降低^[15-16]来解释。对于表面吸附层,有

$$\Delta(\Delta G_{\text{ads}}^0)_1 = RT[\ln x_1^s + \beta^s(1 - x_1^s)^2]$$

$$\Delta(\Delta G_{\text{ads}}^0)_2 = RT[\ln(1 - x_1^s) + \beta^s(x_1^s)^2]$$

其中, $\Delta(\Delta G_{\text{ads}}^0)_1$ 、 $\Delta(\Delta G_{\text{ads}}^0)_2$ 分别为组分1、2表面吸附自由能的变化,图4给出了 C_6PhC_6 (组分1)和SDS(组分2)表面吸附自由能的变化。由图4可见,随着相应组分在体相中含量的减少, $\Delta(\Delta G_{\text{ads}}^0)$ 绝对值增大;表面活性较低的组分(C_6PhC_6)表面吸附自由能($\Delta(\Delta G_{\text{ads}}^0)_1$)变化较大。因为表面吸附层接近电中性,一种表面活性剂在溶液中含量越少,它在表面层与体相的差距越大。表现在吸附自由能上就是 $\Delta(\Delta G_{\text{ads}}^0)$ 绝对值较大。而强烈的静电吸引作用提高了表面活性较差的组分(C_6PhC_6)在表面富集的能力,所以其吸附自由能变化 $\Delta(\Delta G_{\text{ads}}^0)_1$ 很大。

3 结论

本文以规则溶液理论研究了 C_6PhC_6/SDS 混合

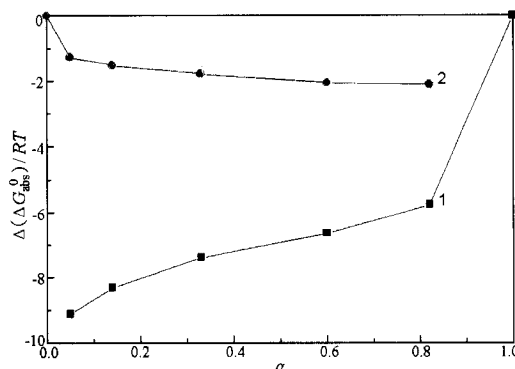


图4 混合体系中 C_6PhC_6 (1)和SDS(2)表面吸附自由能的变化

Fig. 4 Change of free adsorption energies of C_6PhC_6 (1) and SDS(2) in mixed systems
30 °C, $[NaBr] = 0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$

体系的协同作用。结果表明,分子在胶团中和溶液表面的相互作用参数都是很大的负值,说明 C_6PhC_6 与SDS在混合体系中存在较强的相互作用。混合体系的 β^M 与季铵盐/烷基硫酸钠混合体系的 β^M 值相近,说明极性头基之间的静电吸引作用是产生协同作用的主要原因, C_6PhC_6 分子结构中疏水部分对相互作用没有显著影响。在不同的混合比例下,都存在 $\beta^s > \beta^M$ 。分子吸附自由能的计算表明,表面活性较差的 C_6PhC_6 在由溶液内部到表面的过程中自由能变化显著。

References

- Clint J H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1975**, *71*: 1327
- Rubingh D N. In: Mittal K L, ed, "Solution Chemistry of Surfactants", New York: Plenum Press, 1979, Vol. 1: 337
- Rosen M J, Hua X Y. *J. Colloid. Interface Sci.*, **1982**, *86*: 164
- Zhao GX, Zhu BY. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1985**, *1*: 2 [赵国玺, 朱珍瑶. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1985**, *1*: 2]
- Goralczyk D. *J. Colloid. Interface Sci.*, **1991**, *59*: 361
- Okano T, Abe Y, Hotta D-K, Nakano T-Y, Sugihara G, Oh S-G. *J. Jpn. Oil Chem. Soc.*, **2000**, *49*(9): 915
- Blatt A H. *Organic Syntheses*. Trans. Faculty of Organic Chemistry, Chemistry Department of Nanjing University. Beijing: Science Press, 1964: 20 [有机合成, 南京大学化学系有机化学教研室译. 北京: 科学出版社, 1964: 20]
- Moss R A, Fujita T, Okumura Y. *Langmuir*, **1991**, *7*: 2415

- 9 Yu Z J, Zhao G X. *J. Colloid Interface Sci.*, **1993**, **156**: 325
- 10 Holland P M, Rubingh D N. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **87**: 1984
- 11 Bergstrom M, Eriksson J C. *Langmuir*, **2000**, **16**: 7173
- 12 Bergstrom M. *Langmuir*, **2001**, **17**: 993
- 13 Lucassen-Reynders E H, Lucassen J, Giles D. *J. Colloid. Interface Sci.*, **1981**, **81**: 150
- 14 Holland P M, In: Rubingh D N ed, *Mixed Surfactant Systems*, ACS Symposium Series 501, American Chemical Society, Washington, DC: Chapter 2, 1992: 40
- 15 Rosen M J, In: Mittal K L ed, *Solution Chemistry of Surfactants*, New York: Plenum Press. Vol 1, 1979: 45
- 16 Cui Z G, Canselier J P. *Colloid Polym Sci.*, **2000**, **278**: 22

The Study of Bolaamphiphile/SDS Mixed Systems by Applying the Regular Solution Theory*

Yan Yun Han Feng Huang Jian-Bin Li Zi-Chen Ma Ji-Ming
(College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The interaction of molecules on the surface and in the micelle of the mixed system of cationic bolaamphiphile/sodium dodecyl sulfate(SDS) was studied by using regular solution theory. The interaction parameter indicates that strong interaction exists both in the surface adsorption layer and in the micelle. The strength of the interaction is similar to that of conventional alkyl quaternary ammonium salt/alkyl sodium sulfate mixed system. This means the synergism in the bolaamphiphile/SDS mixed system is mainly caused by the electrostatic interaction between the hydrophilic head group, but not apparently affected by the hydrophobic part of the bola molecules.

Keywords: Regular solution theory, Bolaamphiphile, Interaction, Micelle, Surface adsorption layer