

专论与综述

Bola 型表面活性剂

1. 表面性质与胶团

赵小莉 黄建滨¹ 李子臣 朱琇瑶

(北京大学化学学院, 北京 100871)

摘要: Bola 型两亲化合物是一个疏水部分连接两个亲水部分构成的两亲化合物。Bola 化合物的表面张力-浓度曲线上通常有两个转折点, 在浓度较低的第一个转折点处形成聚集数很小的预胶团, 在第二个转折点形成结构松散的、强烈水化的胶团。Bola 化合物一般以 U 型构象吸附于溶液表面。疏水链较长的 bola 化合物在球形胶团中采取折叠构象。

关键词: Bola 型两亲化合物; 表面吸附; 胶团

中图分类号: TQ423.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-1802(2000)05-0026-04

Bola 是南美土著人的一种武器的名称, 其最简单的形式是一根绳的两端各边结一个球。1951 年, Fuoss 和 Edelson 把疏水链两端各连结一个离子基团的分子称为: bola 式电解质” (bolaform electrolyte, 简称为 “bolyte” 或 “bolion”)^[1]。对于其中疏水链较长的 bola 型化合物, Fuhrop 等在 80 年代首先使用了 bola 两亲化合物 (bola-amphiphile) 这一术语来表述^[2,3]。

Bola 两亲化合物是一类新型的表面活性剂, 近十多年来引起了科学家们越来越大的兴趣, 其重要原因是它在生物膜模拟方面具有良好的应用前景。虽然两亲分子在溶液中形成的囊泡作为生物膜的最佳模拟体系已广为人知, 但是人工合成囊泡的保存稳定性和热稳定性都还不够理想, 远远比不上生物膜的情形。而通过生物学研究, 人们发现自然界中有一种细菌——阿

卡菌, 生长在特殊的环境如温泉和海底火山中, 在 50℃ ~ 80℃ 高温生长旺盛。构成这种细菌细胞膜的主要成分具有 20 到 40 个碳的类异戊二烯链连接两个极性头的结构(图 1)^[4], 是一种 bola 化合物。人们猜想, 阿卡菌的高度热稳定性和生命活力与组成其细胞膜化合物的 bola 型分子结构有关。这使人们对 bola 化合物发生浓厚兴趣, 并对 bola 化合物能形成高度热稳定性类脂膜寄予极大期望。此外, 由于结构特殊性, bola 化合物形成的囊泡不是象一般表面活性剂或两亲分子形成的囊泡那样是由封闭的定向双分子层包裹水相组成, 而是由封闭的定向排列单分子层包裹水相组成。其包裹层厚度可以小得多。这也赋予 bola 化合物囊泡许多有意义的特性。以上事实引起了许多科学家的注意, 并对 bola 型表面活性剂进行了深入的研究。

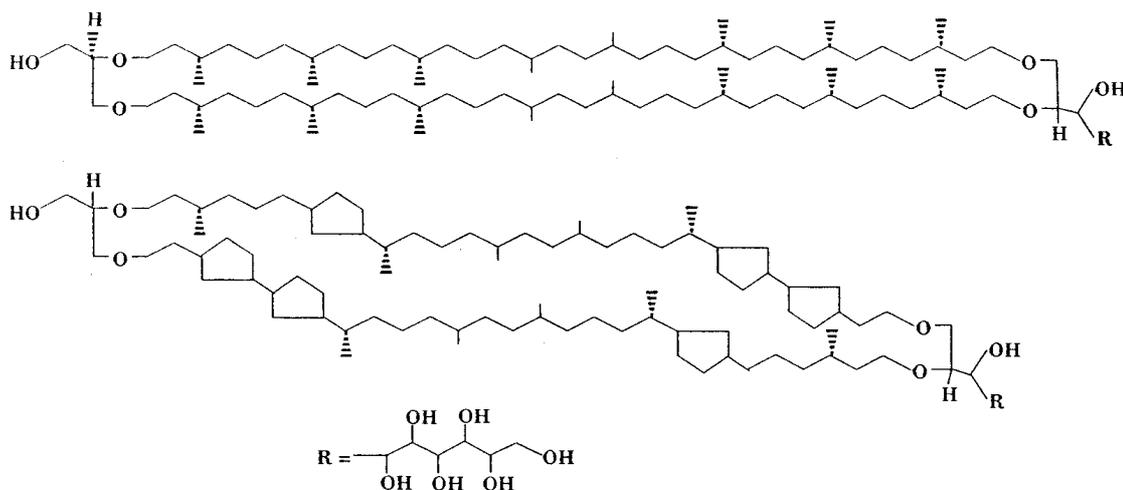


图 1 阿卡菌细胞膜中含有的 bola 化合物结构^[4]

收稿日期: 1999-12-07; 修回日期: 2000-04-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29733110, 29992590-4)

第一作者简介: 赵小莉(1979-), 女, 北京大学在读硕士, 联系电话: (010)6275.1722。

1. 通讯联系人

已经研究的 bola 化合物有三种类型(图 2): 单链型(I 型)、双链型(II 型)和半环型(III 型)。



图 2 bola 化合物的类型

这是基于分子形态来划分的。此外, bola 化合物的性质还随疏水基和极性基的性质而有所不同。作为 bola 化合物的极性基既有离子型(阳离子或阴离子), 也有非离子型。作为 bola 化合物的疏水基既有直链饱和碳氢或碳氟基团, 也可以是不饱和的、带分枝的或带有芳香环的基团。

1 溶液的表面张力

bola 化合物溶液的表面张力有以下两个特点: 第一, 降低水表面张力能力不是很强。与一般表面活性剂相比, 在疏水基相同、亲水基性质也相同而只是多一个亲水基的情况下, bola 化合物水溶液的表面张力高于同浓度相应的普通表面活性剂溶液的表面张力。例如, 十二烷基二硫酸钠水溶液的最低表面张力为 $47\text{mN/m} \sim 48\text{mN/m}^{[5]}$ (图 3), 而十二烷基硫酸钠水溶液的最低表面张力是 $39.5\text{mN/m}^{[6]}$ 。这可能是因为, bola 化合物具有两个亲水基, 表面吸附分子在溶液表面将采取 U 型构象, 即两个亲水基伸入水中, 弯曲的疏水链伸向气相(图 4a)。于是, 构成溶液表面吸附层的最外层是亚甲基; 而亚甲基降低水的表面张力的能力弱于甲基^[6], 所以, bola 化合物降低水表面张力的能力较差。在我们所见到的文献中, bola 化合物水溶液的表面张力值最低的仅为 $37.5\text{mN/m}^{[7]}$ 。

第二个特点是, bola 化合物的表面张力-浓度曲线往往出现两个转折点。图 3 就是一例^[5]。在溶液浓度大于第二转折点后溶液表面张力保持恒定。其解释详见 4 胶团和预胶团部分。

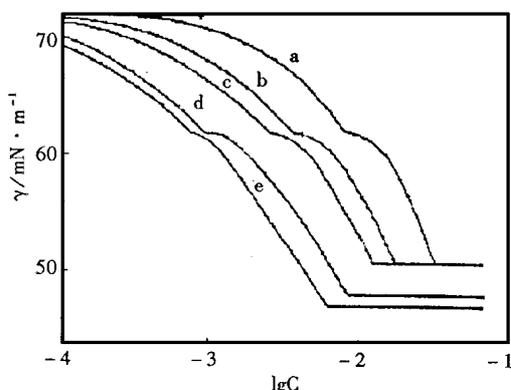


图 3 不同盐浓度时

α, ω -十二烷基二硫酸钠的表面张力-浓度曲线^[5]

2 溶液表面的吸附

几乎所有对单链 bola 化合物在溶液表面的研究

都表明, 分子在溶液表面的面积是同等条件下相应的单头表面活性剂所占面积的两倍或更大^[5,7-9]。这也可以解释为 bola 分子在界面采取 U 型构象的结果。Meguro 等认为, bola 分子在溶液浓度小于表面张力曲线第一转折点时平躺于表面, 然后其疏水基随溶液浓度和表面吸附量增加而逐步离开水面, 在临界胶团浓度附近采取 U 型构象^[5]。而对于双链 bola 化合物则一般认为在低浓度和高浓度时分别采取平躺(图 4b)和直立的构象(图 4c)。

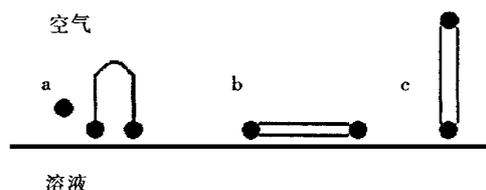


图 4 bola 化合物分子吸附于水面时的构象^[3]

3 胶团和预胶团

从 50 年代起人们就发现, bola 化合物的表面张力曲线或电导-浓度曲线上, 常常存在两个转折点^[5,7,10-14]。但直到近 10 年间, 这一现象才得到比较清楚的解释^[5,7,12]。1987 年, Meguro 等研究了 α, ω -十二烷基二硫酸钠的物理化学性质^[5], 揭示 bola 化合物溶液的结构特性。二硫酸盐的表面张力-浓度对数图(图 3)和微分电导-浓度图上都有两个转折点, 被称为第一 cmc(或称 cdc, critical dimer concentration)^[12]和第二 cmc(或称 cmc)。实验表明, 二硫酸盐在第一 cmc 和第二 cmc 之间只形成聚集数很小的“预胶团”(premicelle), 几乎没有加溶能力。第二 cmc 以上, 溶液中形成非常松散的、强烈水化的胶团, 其加溶能力较弱。油性染料偶氮苯、OB 黄在第二 cmc 以前加溶量很小, 第二 cmc 以上, 加溶量增大, 但仍小于十二烷基硫酸钠胶团的加溶量。这证明第二 cmc 以前溶液中几乎没有形成有加溶能力的胶团。常用的探测微极性的荧光探针芘加溶于此溶液时, 在二硫酸盐的第二 cmc 处, 其荧光强度 I_1/I_3 从 1.8 变为 1.4, 这表明第二 cmc 后芘仍然处于高极性的环境中, 因而二硫酸盐的胶团结构可能是较为松散的。

早些的研究也得到相似的结论。70 年代, 对 $\text{Br}^- \text{Me}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{12}^+ \text{NMe}_3\text{Br}^-$ 溶液偏摩尔体积、当量电导、浓差电池电动势、超声吸收以及压力微扰、温度微扰的弛豫信号的研究^[15]表明, 此体系在第一 cmc 处发生聚集时, 摩尔体积和焓的改变都很小。由于摩尔体积和焓的改变主要是由聚集时水合程度的改变引起的, 上述结果表明 bola 两亲化合物的离子性基团在聚集时保持了绝大部分的结合水, 故聚集体十分松散。相比

而言,通常所称的胶团均具有水不能渗入的疏水核。

4 临界胶团浓度与 Krafft 点

Krafft 点是离子型表面活性剂的临界胶团温度,离子型表面活性剂只有在此温度之上才能在溶液中形成胶团,其溶解度在 Krafft 点显著上升。表 1 列出文献中绘出的部分 bola 化合物与其对应的同样链长、同样极性头的表面活性剂的临界胶团浓度和 Krafft 点数据^[13]。显然同样链长的 bola 化合物由于具有两个极性头,亲水性更强,因此与疏水基碳原子数相同、亲水基也相同的一般表面活性剂相比, bola 型表面活性剂的 cmc 较高, Krafft 点较低,常温下具较好的溶解性。不过,如与按亲水基与疏水基碳原子数之比值来看,在比值相同时 bola 型表面活性剂的水溶性仍较差。

表 1 不同碳数的 α, ω -二硫酸盐和硫酸盐的 cmc 和 Krafft 点^[13]

碳数	二硫酸盐		Krafft 点/°C	单硫酸盐	
	cmc/m mol L ⁻¹	cmc/m mol L ⁻¹		cmc/m mol L ⁻¹	Krafft 点/°C
8	-	-	-	136 ^[d]	-
10	-	-	-	31 ^[e]	8
12	-	-	12	8.65 ^[d]	21
14	10.0 ^[a]	20.0 ^[a]	24.8	2.4 ^[d]	35.8
16	4.5 ^[b]	12.4 ^[b]	39.1	0.58 ^[d]	43.0
18	2.8 ^[c]	7.6 ^[c]	44.9	0.165 ^[d]	57.5

注: [a]45°C; [b]60°C; [c]70°C; [d]40°C; [e]25°C

Ueno 等研究了 $\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ 的两个 cmc 的变化与碳原子数的关系^[14],发现 log cmc 和 log cmc 对分子的疏水链碳数有非常好的线性关系(图 5),与普通表面活性剂具有相似的规律。

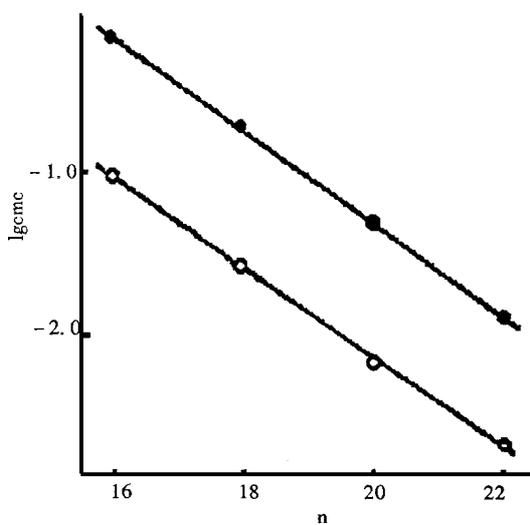


图 5 $\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_3\text{OOC}(\text{CH}_2)_n\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SO}_3\text{Na}$ 溶液 cmc 与疏水链碳数 n 的关系^[14]

5 胶团的形态

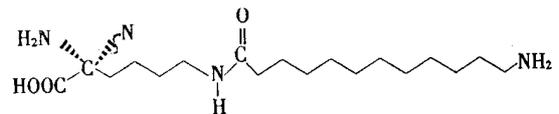
Bola 化合物形成的胶团有多种形态。当 bola 化合物形成球形胶团时,在胶团中可能采取折叠构象,也可

能采取伸展构象(图 6a, b)。那么,究竟 bola 化合物在胶团中采取何种构象呢?不难想见,当 bola 分子在胶团中采取伸展构象时,一个 bola 分子从胶团中离解,必然有一个带电的极性头需要穿过胶团疏水中心,这是比较困难的。因此,其解离速度常数应该比同碳原子数的一般型表面活性剂小。反之, bola 分子在胶团中采取折叠构象时,分子从胶团中离解的速度常数比较大。Zana 等用弛豫的方法对双季铵盐 $\text{Br}^- \text{Me}_3\text{N}^+(\text{CH}_2)_{22} \text{NM}_3\text{Br}^- (\text{C}_{22}\text{Me}_6)$ 的动力学进行研究^[16], 对于一个 bola 分子从胶团微相解离到溶液相的过程



解离速度常数为 $7 \times 10^6 \text{ s}^{-1}$ 。此值与 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+ \text{Me}_3\text{Br}^-$ 或 $\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{N}^+ \text{Me}_3\text{Br}^-$ 相近, 而比 $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}^+ \text{Me}_3\text{Br}^-$ 至少高出三个数量级。因此可以认为 C_{22}Me_6 分子在胶团中是折叠构象。不过,对于疏水链较短的 bola 分子,在胶团中采取折叠构象可能存在空间结构上的困难。

除了球形胶团,有些 bola 化合物还可以形成棒状胶团。如以下化合物^[17]



可以在水中形成截面直径为 $2.5 \text{ nm} \pm 0.5 \text{ nm}$ 的棒状胶团。

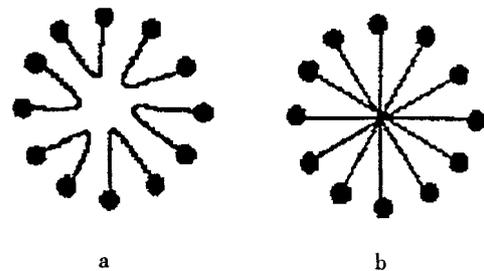


图 6 Bola 化合物球形胶团可能具有的形态

参考文献:

- [1] Fuoss R M, Edelson D J. Bolaform electrolytes. I. di(β -trimethylammonium ethyl) succinate dibromide and related compounds [J]. J. Am. Chem. Soc., 1951, 73: 269-273.
- [2] Fuhrhop J-H, Mathieu J. Routes to functional Vesicle membranes without proteins [J]. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 1984, 23: 100-113.
- [3] Fuhrhop J-H, David H-H, Mathieu J, et al. Bolaamphiphiles and monolayer lipid membranes made from 1, 6, 19, 24, -tetraoxa-3, 21-cyclohexatriacontadiene-2, 5, 20, 23-tetrone [J]. J. Am. Chem. Soc., 1986, 108: 1785-1791.
- [4] Fuhrhop J-H, fritsch D. Bolaamphiphiles form ultrathin, porous, and unsymmetric monolayer lipid membranes [J]. Acc. Chem. Res., 1986, 19: 130-137.
- [5] Meguro K, Ikeda K, Otsuji A, et al. Physicochemical properties of

the α, ω type surfactant in aqueous solution[J]. J. Colloid Interface Sci, 1987, 118: 372-378.

[6]朱珍瑶, 赵振国. 界面化学基础[M]. 北京: 化学工业出版社, 1996.

[7]Abid S K, Ham id S M, Sherrington D C. Micellization and surface activity of long-chain monoquaternary and diquaternary ammonium salts[J]. J. Colloid Interface Sci , 1987, 120: 245-255.

[8]Menger F M, W renn S. Interfacial and micellar properties of bolaform electrolytes[J]. J. Phys. Chem. , 1974, 78: 1387-1390.

[9]Elworthy P H. The Surface activity of 1, 16-hexadecane disodium sulphate at the air/water interface[J]. J. Pharm. Pharmacol. , 1959, 11: 624-628.

[10]Elworthy P H. Some physico-chemical studies on salts of long chain dicarboxylic acids[J]. J. Pharm. Pharmacol. , 1959, 11: 557-564.

[11]Mino J, Matijevic E, Meites L. Long-chain dicarboxylic acid 1. characterization of 5-(and 6-) carboxy-4-hexyl-2-cyclohexen-1-yl octanoic acid solutions[J]. J. Colloid Interface Sci. , 1977, 60: 148-153.

[12]Skold R O, Tunius M A R. Self-association of 1, 10-decanedicarboxylates in aqueous solution[J]. J. Colloid Interface Sci. , 1992, 152: 183-196.

[13]Ueno M, Yamamoto S, Meguro K. Properties of aqueous solutions of several salts of α, ω -alkanedioic disulfates[J]. J. Am. Oil Chem. Soc. , 1974, 51: 373-376.

[14]Ueno M, Hikota T, Mitama T, et al. Properties of aqueous solutions of disodium di-3-sulfopropyl α, ω -alkane dicarboxylate[J]. J. Am. Oil Chem. Soc. , 1972, 49: 250-253.

[15]Yiv S, Kale K M, Lang J, et al. Chemical relaxation and equilibrium studies of association in aqueous solutions of bolaform detergents 1. [J]. J. Phys. Chem. , 1976, 80: 2651-2655.

[16]Zana R, Yiv S, Kale K M. Chemical relaxation and equilibrium studies of association in aqueous solutions of bolaform detergents 3. [J]. J. Colloid Interface Sci. , 1980, 77: 456-465.

[17]Fuhrop J-H, Spiroski D, Boettcher C. Molecular monolayer rods and tubules made of α -(L-lysine), ω -(amino) bolaamphiphiles[J]. J. Am. Chem. Soc. , 1993, 115: 1600-1601.

Bolaform Amphiphiles 1. Surface Properties and Micelle

ZHAO Xiao-li HUANG Jian-bin LI Zi-chen ZHU Bu-yao

(Institute of Chemistry, Peking University, Beijing 100871, China)

Abstracts: Hydrophobic chain connecting two hydrophilic groups makes up a "bolaform amphiphile", which often shows two breaks in its surface tension curve. Bolaform amphiphiles form premicelle with low aggregation number at low concentration corresponding to the first break in the surface tension curve, and form loose micelle at higher concentration corresponding to the second break. In the air-water interface bolaform amphiphiles bend into U-shape, and in the micelle the hydrophobic chain of bolaform amphiphile is folded if the chain is long enough.

Keywords: Bolaform amphiphile; surface adsorption; micelle

CBW 系列超级增白剂



- 增白效能高，用量少，使用成本低。
- 适用于各种洗涤剂 and 纺织助剂添加。
- 用于洗衣粉、香皂、增白皂能明显改善产品外观。
- 使洗涤后的衣物鲜艳如新。
- 耐氯漂、耐氧漂、耐酸碱、耐二氧化碳、耐汗渍、耐日晒、永不泛黄。
- 水溶性好，上染均匀无斑点。
- 对人体和环境安全无害。
- 01 浆状剂型
无粉尘更环保
- 02 微粒状剂型
流动好便计量
- 03 液体剂型
添加更方便 计量更准确
- A 型 适合中高档洗衣粉用
增白更能增艳

陕西省石油化工研究设计院医药化工研究所

地址: 西安市西影路 45 号

市场部经理: 刘诚信

电话: (029) 5524321-2051 2067

传真: (029) 5512714 5532986

E-mail: shhuay@pub.xa-online.sn.cn

邮编: 710054

传真: 191-8461429 (汉显)

直线: (029) 5532986

手机: 13609119725