

短碳链醇/水混合溶剂中表面活性剂的表面性质

李勇慧** 黄建滨* 王传忠 杨榕 李润锴

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

摘要 对不同类型表面活性剂(阳离子型、阴离子型、非离子型、正负混合型)在短碳链醇/水混合溶剂中的表面物化性质进行了较为系统的研究,探讨了短碳链醇加入对体系 γ_{cmc} 值和 cmc 值的影响.发现各类体系的 γ_{cmc} 随短碳链醇加入的变化规律并非决定于表面活性剂类型而取决于该表面活性剂在水溶液中的饱和吸附量和 γ_{cmc} 值的大小.

关键词 表面吸附,表面张力,短碳链醇/水混合溶剂

The Surface Chemical Properties of Surfactants in Short-chained Fatty Alcohol-Water Mixture

LI Yong-Hui HUANG Jian-Bin* WANG Chuan-Zhong YANG Rong LI Run-Kai

(College of the Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract The surface chemical properties of various kinds of surfactants (including cations, anionic, nonionic and cationic surfactants) in mixed fatty alcohol/water solvents were investigated. In different surfactant systems, short fatty alcohol content influences the γ_{cmc} differently. It is found that the varying tendency of γ_{cmc} induced by short fatty alcohol addition can be predicted from their saturation adsorption and γ_{cmc} values in water, rather than the types of surfactants.

Keywords surface adsorption, surface tension, short-chained alcohol/water mixture

相对于水溶液体系的研究,非水溶剂及其混合溶剂中表面活性剂表面及胶团性质的研究数量不多^[1,2],且起步较晚.90年代以来有关表面活性剂在非水溶剂/水混合溶剂中的性质逐渐引起人们的关注^[3-5],但大多数的研究主要集中在表面活性剂的 cmc 变化方面,因而尚缺乏对于表面活性剂在非水溶剂/水混合溶剂中表面性质系统的研究.

短碳链醇(乙醇、正丙醇、异丙醇)能与水以任意比例混溶,并可参与吸附层组成,从而改变其结构和性质.前期的工作曾对不同类型表面活性剂在乙醇/水混合溶剂中的表面及胶团性质进行了探索^[6],本文通过在正丙醇/水、异丙醇/水混合溶剂中对各类表面活性剂物化性质的研究,并结合近来乙醇/水混

合溶剂中的一些工作,对各类表面活性剂 γ_{cmc} 变化的规律进行了总结,提出了短碳链脂肪醇加入体系后 γ_{cmc} 变化趋势的半定量经验规则.

1 实验部分

1.1 试剂

乙醇中 $C_{11}H_{23}COOH$ (95%乙醇中五次重结晶)与 $NaOH$ 等摩尔反应后,除去溶剂真空干燥得到 $C_{11}H_{23}COONa$;由 $C_{12}H_{25}NH_2$ (减压蒸馏两次)加盐酸中和反应,乙醇/乙醚中结晶两次后乙醇重结晶五次得到 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$;烷基三甲基溴化铵 $C_{10}N(CH_3)_3Br$ 及

* E-mail: jbh Huang@chem.pku.edu.cn ** 武汉科技学院化学与环境工程系, 武汉 430073, 现为北京大学访问学者
收稿日期: 2001-07-16, 定稿日期: 2001-10-15, 国家自然科学基金(29733110; 29992590-4)和国家教委博士点资助项目
(Received July 16, 2001. Accepted October 15, 2001)

$C_{12}N(CH_3)_3Br$ 由三甲胺和相应的卤代烷合成,粗产品在乙醇/丙酮中重结晶 5 次;所有表面活性剂均经滴体积法测定,表面张力曲线上无最低点.乙醇、正丙醇、异丙醇均为用 500 °C 下烘烤 2 h 的 0.4 nm 分子筛加入相应分析纯溶剂中,静置 48 h,减压蒸馏得到产品;水为 $KMnO_4$ 加入去离子水中放置 24 h 后蒸馏得到;其它试剂为北京化工厂出品(A. R.).

1.2 实验方法

采用滴体积法^[7]测定溶液在不同条件下的表面张力,用 DMA-45 型数字密度计测量短碳链醇/水混合溶剂的密度,所有短碳链醇/水混合溶剂的混合比为体积比,实验温度 $(30.0 \pm 0.1) ^\circ C$. $C_{11}H_{23}COONa$ 体系的 pH 控制在 9.2 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 和 13 ($NaOH$ $0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1}$); $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ 体系的 pH 控制在 3.0 (HCl $0.001 \text{ mol} \cdot L^{-1}$) 和 7.95 ($0.1 \text{ mol} \cdot L^{-1} NH_4Cl$ 和 $NH_3 \cdot H_2O$); $C_{11}H_{23}COONa$ 和 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ 两体系的离子强度 I 分别为 $0.13 \text{ mol} \cdot kg^{-1}$ ($NaBr, NaOH$) 和 $0.1 \text{ mol} \cdot kg^{-1}$ ($NaCl$); 对 1:1 的 $C_{11}H_{23}COONa/C_{12}N(CH_3)_3Br$ 混合体系, pH 值为 9.2 ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ $0.01 \text{ mol} \cdot L^{-1}$). 其它表面活性剂体系离子强度均未控制.

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂在短碳链醇/水混合溶剂中的表面性质

图 1~5 为不同表面活性剂在正丙醇/水混合溶剂中的表面张力曲线,其相应的表面化学性质列于表 1~6.

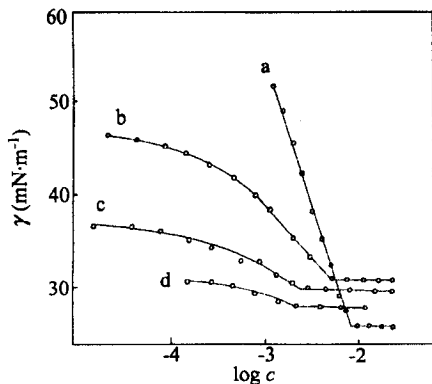


图 1 羧酸钠在正丙醇/水混合溶剂中表面张力曲线

Fig.1 Surface tension of $C_{11}H_{23}COONa$ system in propanol/water mixture with various volume ratios

(a)0:1; (b)1:19; (c)1:9; (d)1:5 (pH=9.2, $I=0.13 \text{ mol} \cdot kg^{-1}$)

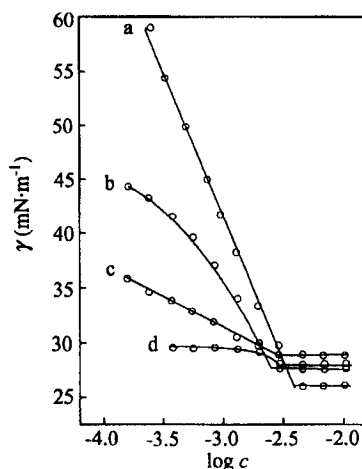


图 2 烷基氯化铵在正丙醇/水中表面张力曲线

Fig.2 Surface tension of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ system in propanol/water mixture with various volume ratios (a)0:1; (b)1:19; (c)1:9; (d)1:5 (pH=3.0, $I=0.1 \text{ mol} \cdot kg^{-1}$)

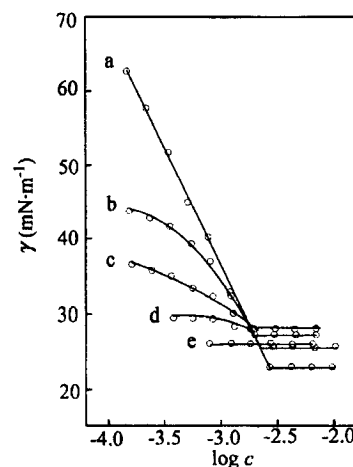


图 3 烷基氯化铵在正丙醇/水中表面张力曲线

Fig.3 Surface tension of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ system in propanol/water mixture with various volume ratios

(a)0:1; (b)1:19; (c)1:9; (d)1:5; (e)1:2 (pH=7.95, $I=0.1 \text{ mol} \cdot kg^{-1}$)

表 1 正丙醇-水混合溶剂中 $C_{11}H_{23}COONa$ 的表面化学性质

Table 1 The surface chemical properties of $C_{11}H_{23}COONa$ in propanol-water mixture (pH=9.2, $I=0.13 \text{ mol} \cdot kg^{-1}$)

正丙醇/水	cmc ($\text{mol} \cdot L^{-1}$)	γ_{cmc} ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	$10^6 \Gamma_{max}$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	A_{min} (nm^2)
0:1	7.38×10^{-3}	25.5	4.70	0.35
1:19	4.79×10^{-3}	31.3	1.80	0.92
1:9	2.95×10^{-3}	30.1	0.82	2.03
1:5	1.86×10^{-3}	28.3	0.64	2.60

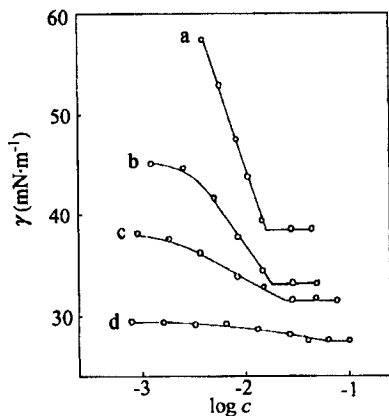


图4 季铵盐在正丙醇/水混合溶剂中表面张力曲线
 Fig.4 Surface tension of $C_{12}N(CH_3)_3Br$ propanol/water mixture with in various volume ratios
 (a)0:1; (b)1:19; (c)1:9; (d)1:5 ($pH=3.0, I=0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

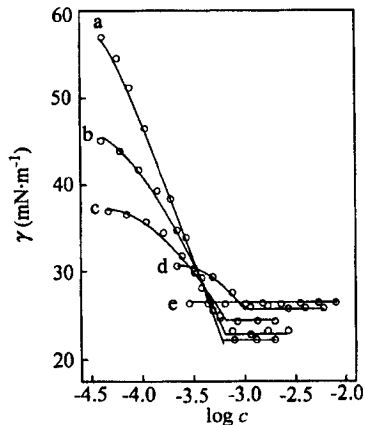


图5 1:1 $C_{11}COONa-C_{12}N(CH_3)_3Br$ 在正丙醇/水混合溶剂中表面张力曲线
 Fig.5 Surface tension of 1:1 system in $C_{11}COONa-C_{12}N(CH_3)_3Br$ system propanol/ water mixture($pH=9.2$) with various volume ratios
 (a)0:1; (b)1:19; (c)1:9; (d)1:5; (e)1:2 ($pH=7.95, I=0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

表2 正丙醇-水混合溶剂中 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ 的表面化学性质
 Table 2 The surface chemical properties of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ in propanol-water mixture($pH=3.0, I=0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

正丙醇/水	cmc ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	γ_{cmc} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	$10^6 \Gamma_{max}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)	A_{min} (nm^2)
0:1	3.80×10^{-3}	26.0	4.70	0.35
1:19	2.72×10^{-3}	27.6	3.45	0.48
1:9	2.66×10^{-3}	28.9	1.03	1.61
1:5	2.98×10^{-3}	28.1	0.76	2.18

表3 正丙醇-水混合溶剂中 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ 的表面化学性质
 Table 3 The surface chemical properties of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ in propanol-water mixture($pH=7.95, I=0.1 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

正丙醇/水	cmc ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	γ_{cmc} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	$10^6 \Gamma_{max}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)	A_{min} (nm^2)
0:1	2.57×10^{-3}	23.0	5.70	0.29
1:19	2.34×10^{-3}	25.9	4.21	0.39
1:9	1.86×10^{-3}	28.1	2.11	0.79
1:5	1.91×10^{-3}	27.3	0.98	1.69

表4 正丙醇-水混合溶剂中 $C_{10}H_{21}SOCH_3$ 的表面化学性质

Table 4 The surface chemical properties of $C_{10}H_{21}SOCH_3$ in propanol-water mixture

正丙醇/水	cmc ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	γ_{cmc} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	$10^6 \Gamma_{max}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)	A_{min} (nm^2)
0:1	1.70×10^{-3}	24.3	5.36	0.31
1:19	2.00×10^{-3}	24.5	4.60	0.36
1:9	2.32×10^{-3}	24.7	3.70	0.45
1:5	3.45×10^{-3}	25.4	1.70	0.98

表5 正丙醇-水混合溶剂中 1:1 $C_{11}H_{23}COONa-C_{12}N(CH_3)_3Br$ 的表面化学性质

Table 5 The surface chemical properties of 1:1 $C_{11}H_{23}COONa-C_{12}N(CH_3)_3Br$ in propanol-water mixture($I=0.13 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$)

正丙醇/水	cmc ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	γ_{cmc} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	$10^6 \Gamma_{max}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)	A_{min} (nm^2)
0:1	6.80×10^{-4}	22.2	5.21	0.32
1:19	6.03×10^{-4}	23.2	4.31	0.39
1:9	6.46×10^{-4}	24.3	3.01	0.55
1:5	1.12×10^{-3}	25.9	1.72	0.97

表6 正丙醇-水混合溶剂中 $C_{12}N(CH_3)_3Br$ 的表面化学性质

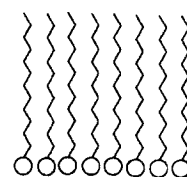
Table 6 The surface chemical properties of $C_{12}N(CH_3)_3Br$ in propanol-water mixture

正丙醇/水	cmc ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	γ_{cmc} ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$)	$10^6 \Gamma_{max}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$)	A_{min} (nm^2)
0:1	1.66×10^{-2}	38.4	3.45	0.48
1:19	1.82×10^{-2}	33.0	2.84	0.59
1:9	2.48×10^{-2}	31.4	1.00	1.66
1:5	5.89×10^{-2}	28.9	0.27	6.27

据图 1~5 及表 1~6 正丙醇加入后表面活性剂 γ_{cmc} 的变化趋势可将所研究的表面活性剂分为两类,其一为体系的 γ_{cmc} 随正丙醇含量的增加而逐渐升高,如易水解类表面活性剂 $C_{11}H_{23}COONa$ ($pH = 9.2$) 和 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ ($pH = 3.0, 7.95$)、1:1 的 $C_{11}H_{23}COONa-C_{12}N(CH_3)_3Br$ 正负混合体系 ($pH = 9.2$), 非离子型表面活性剂 $C_{10}H_{21}SOCH_3$. 第二类体系的特点为 γ_{cmc} 随正丙醇含量的增加而逐渐下降,如离子型表面活性剂 $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$ 及 $pH = 13$ 时 $C_{11}H_{23}COONa$ 体系^[6]. 由此结果不难发现,正丙醇加入后各类表面活性剂 γ_{cmc} 的变化与其类型(正离子型、负离子型、非离子型、正负混合型)无关,而与表面活性剂在水溶液中的饱和吸附量和 γ_{cmc} 有关. 在水溶液中有较大饱和吸附量和较小 γ_{cmc} 值的体系属第一类,如 $pH = 9.2$ 的 $C_{11}H_{23}COONa$ 体系,饱和吸附量是 $4.70 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$, γ_{cmc} 为 25.5 mN/m ; $pH = 7.95$ 的 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ 饱和吸附量是 $5.70 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$, γ_{cmc} 为 23.0 mN/m ; $pH = 9.2$ 的 1:1 $C_{11}H_{23}COONa-C_{12}N(CH_3)_3Br$ 正负混合体系,饱和吸附量是 $5.21 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$, γ_{cmc} 为 22.2 mN/m . 而在水溶液中具有较小饱和吸附量和较大 γ_{cmc} 值的体系属第二类,如 $C_{12}N(CH_3)_3Br$,饱和吸附量是 $3.45 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2$, γ_{cmc} 为 38.4 mN/m .

体系的 γ_{cmc} 主要取决于表面吸附层分子的排列、溶剂的表面张力及表面活性剂分子的结构等因素^[8]. 正丙醇的加入对表面活性剂 γ_{cmc} 的影响可考虑为:(1)由于溶剂性质的改变使得混合溶剂的表面张力下降(当正丙醇/水体积比为 1:19, 1:9, 1:5, 1:2 时,表面张力分别为 44.77 mN/m , 38.10 mN/m , 30.08 mN/m , 25.73 mN/m),因而可使表面活性剂体系的 γ_{cmc} 下降.(2)正丙醇作为一种表面活性物质可参与表面吸附层. 对于第一类的体系或由于正负离子表面活性剂分子间的电性吸引作用,或由于水解产物对离子型表面活性剂静电斥力的调节,表面活性剂分子在吸附层中排列较为紧密,其表面吸附层最外部基团主要由 CH_3 基团构成,加入正丙醇后,与表面活性剂分子发生竞争吸附,由于其分子长度远小于表面活性剂分子,直立的表面活性剂分子逐渐弯曲,从而使表面吸附层最外层基团 CH_3 (表面自由能为 22 mJ/m^2) 逐渐为 CH_2 基团(表面自由能为 33 mJ/m^2)^[9] 所代替(图 6),考虑到正丙醇对吸附层的影响较大,因而体系的 γ_{cmc} 随正丙醇量的增加而变大. 而对于第二类表面活性剂,如 $C_mN(CH_3)_3Br$ ($m = 10, 12$),其表面活性剂分子间存在着强烈的静

电斥力,形成的表面吸附层结构较为松散,饱和吸附量较小,碳氢链已不是直立排列,较多的 CH_2 基团暴露于表面吸附层的最外端,加入正丙醇之后,表面吸附层的最外端基团 CH_2 和 CH_3 的比例变化较小,但随醇含量的升高,混合溶剂表面张力降低的作用仍存在(图 7),因此在正丙醇/水的混合溶剂中,季铵盐体系的 γ_{cmc} 随醇含量的增加而逐渐下降.



(a)



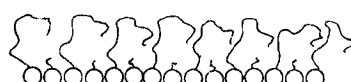
(b)

图 6 吸附层中表面活性剂分子的排列

Fig. 6 Schematic diagram for the structure of surface phase of system in group 1 (a) without (b) with the participation of short fatty alcohol molecules in adsorption layer



(a)



(b)

图 7 吸附层中表面活性剂分子的排列

Fig. 7 Schematic diagram for the structure of surface phase of system in group 2 (a) without (b) with the participation of short fatty alcohol molecules in adsorption layer

表 7 乙醇-水混合溶剂中 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ 的表面化学性质Table 7 The surface chemical properties of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ in ethanol-water mixture ($pH = 3.0, I = 0.046 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

乙醇/水	cmc ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	γ_{cmc} ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	$10^6 \Gamma_{max}$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	A_{min} (nm^2)
0:1	6.61×10^{-3}	27.4	4.79	0.35
1:19	6.03×10^{-3}	29.2	4.45	0.37
1:9	5.89×10^{-3}	30.7	3.45	0.48
1:5	5.75×10^{-3}	32.2	2.26	0.74
1:2	1.00×10^{-2}	31.0	1.72	0.97

表 8 乙醇-水混合溶剂中 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ 的表面化学性质

Table 8 The surface chemical properties of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ in ethanol-water mixture (pH = 6.06, $I = 0$)

乙醇/水	cmc (mol·L ⁻¹)	γ_{cmc} (mN·m ⁻¹)
0:1	1.35×10^{-2}	28.3
1:19	1.32×10^{-2}	30.5
1:9	1.28×10^{-2}	32.1
1:5	1.23×10^{-2}	33.8
1:2	1.14×10^{-2}	31.2

表 9 异丙醇-水混合溶剂中 $C_{11}H_{23}COONa$ 的表面化学性质Table 9 The surface chemical properties of $C_{11}H_{23}COONa$ in isopropanol-water mixture (pH = 9.2, $I = 0.13 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

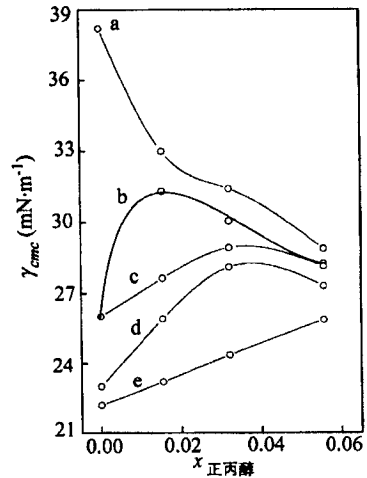
异丙醇/水	cmc (mol·L ⁻¹)	γ_{cmc} (mN·m ⁻¹)	$10^6 \Gamma_{max}$ (mol·m ⁻²)	A_{min} (nm ²)
0:1	7.38×10^{-3}	25.5	4.70	0.35
1:19	6.17×10^{-3}	30.2	2.35	0.71
1:9	5.13×10^{-3}	29.6	1.38	1.20
1:5	2.63×10^{-3}	28.3	—	—

表 10 异丙醇-水混合溶剂中 1:1 $C_{11}H_{23}COONa-C_{12}N(CH_3)_3Br$ 的表面化学性质Table 10 The surface chemical properties of 1:1 $C_{11}H_{23}COONa-C_{12}N(CH_3)_3Br$ in isopropanol-water mixture ($I = 0.13 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

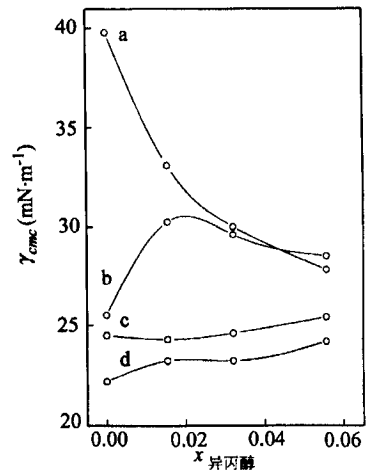
异丙醇/水	cmc (mol·L ⁻¹)	γ_{cmc} (mN·m ⁻¹)	$10^6 \Gamma_{max}$ (mol·m ⁻²)	A_{min} (nm ²)
0:1	6.80×10^{-4}	22.2	5.21	0.32
1:19	3.09×10^{-4}	23.2	4.68	0.35
1:9	4.47×10^{-4}	23.2	2.58	0.64
1:5	7.41×10^{-4}	24.2	2.24	0.74

表 11 异丙醇-水混合溶剂中 $C_{10}N(CH_3)_3Br$ 的表面化学性质Table 11 The surface chemical properties of $C_{10}N(CH_3)_3Br$ in isopropanol-water mixture

异丙醇/水	cmc (mol·L ⁻¹)	γ_{cmc} (mN·m ⁻¹)	$10^6 \Gamma_{max}$ (mol·m ⁻²)	A_{min} (nm ²)
0:1	5.75×10^{-2}	39.8	2.50	0.66
1:19	7.24×10^{-2}	33.1	1.62	1.03
1:9	9.12×10^{-2}	30.0	1.08	1.54
1:5	7.41×10^{-2}	27.8	0.21	7.91

图 8 正丙醇含量对表面活性剂 γ_{cmc} 的影响Fig. 8 γ_{cmc} of the various surfactant system as a function of x propanol mole fraction in mix solvents

- (a) $C_{12}N(CH_3)_3Br$;
 (b) $C_{11}H_{23}COONa$ (pH = 9.2, $I = 0.13 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$);
 (c) $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ (pH = 3.0, $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$);
 (d) $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ (pH = 7.95, $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$);
 (e) 1:1 $C_{12}N(CH_3)_3BrC_{11}H_{23}COONa$ (pH = 9.2)

图 9 异丙醇含量对表面活性剂 γ_{cmc} 的影响Fig. 9 γ_{cmc} of the various surfactant system as a function of x isopropanol mole fraction in mix solvents

- (a) $C_{12}N(CH_3)_3Br$;
 (b) $C_{11}H_{23}COONa$ (pH = 9.2, $I = 0.13 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$);
 (c) $C_{10}H_{21}SOCH_3$;
 (d) $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ (pH = 7.95, $I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

从表 6~11 可知,发现相对乙醇而言,正丙醇和异丙醇的疏水链多一个碳,故表现出较强的竞争吸附,只需加入较少的量即可达到与较多乙醇等同的效果,如 $C_{11}H_{23}COONa$ 体系当正丙醇、异丙醇含量增加至 1:19 时,体系的 γ_{cmc} 开始下降,而对于竞争能

力较弱的乙醇,只有当乙醇含量增加至 1:9 时,体系的 γ_{cmc} 才开始下降.对于 $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ 体系,当正丙醇含量增加至 1:9 时,体系的 γ_{cmc} 开始下降,在乙醇/水混合溶剂中,当乙醇含量增加至 1:5 时,体系的 γ_{cmc} 开始下降.1:1 $C_{11}H_{23}COONa-C_{12}N(CH_3)_3Br$ 体系则不论在任何混合溶剂中,其 γ_{cmc} 随短碳链醇的加入而逐渐上升(图 8).非离子型表面活性剂($C_{10}H_{21}SOCH_3$) γ_{cmc} 的变化规律也是如此(图 9).而典型的离子型表面活性剂 $C_{10}N(CH_3)_3Br$ 不论在任何混合溶剂中,其 γ_{cmc} 随短碳链醇的加入而逐渐下降.

综上所述,表面活性剂体系的 γ_{cmc} 随短碳链醇加入的变化并非由表面活性剂类型决定而是由该表面活性剂在水溶液中的饱和吸附量和 γ_{cmc} 值的大小决定的.饱和吸附量较大 γ_{cmc} 值较小者,短碳链脂肪醇加入后体系的 γ_{cmc} 上升;饱和吸附量较小 γ_{cmc} 值较大者,短碳链脂肪醇加入后体系的 γ_{cmc} 下降.由于水溶液中 γ_{cmc} 值更易获得,因而可以通过水溶液中表面活性剂 γ_{cmc} 值来推断其在短碳链脂肪醇中 γ_{cmc} 的变化规律.根据我们的实验结果可以总结出一个短碳链脂肪醇加入体系后 γ_{cmc} 变化趋势的半定量经

验规则:即当体系在水溶液中的 $\gamma_{cmc} < 30.0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 时,短碳链醇加入后体系的 γ_{cmc} 上升;当体系在水溶液中的 $\gamma_{cmc} > 30.0 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 时,短碳链醇加入后体系的 γ_{cmc} 下降.

References

- 1 Ray, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, *91*, 6511.
- 2 Ray, A. *Nature*, **1971**, *231*, 313.
- 3 *Organized Solution*, Eds.: Evans, D. F.; Miller, D. D.; Friberg, S. E.; Lindman, B., Marcel Dekker, New York, **1992**, pp.33-45.
- 4 Anand, K.; Yadav, O. P.; Singh, P. P. *Colloids Surf.*, **1991**, *55*, 345.
- 5 Esami, K.; Ogiri, S. *Colloids Surf. A*, **1995**, *94*, 107.
- 6 Huang, J.-B.; Mao, M.; Zhu, B.-Y. *Colloids Surf. A*, **1999**, *155*, 339.
- 7 Zhu, B.-Y.; Zhao, G.-X. *Huaxue Tongbao*, **1981**, *6*, 341.
- 8 Zhao, G.-X. *Physical Chemistry of Surfactants*, Peking University Press, Beijing, **1982**.
- 9 Zisman, W. A.; Fowkes, F. M. In *Contact Angle, Wettability, and Adhesion*, *Advances in Chemistry Series*, No. 43, ACS, Washington, D. C., **1964**, p.21.

(Ed. CHENG Biao)

过渡金属离子与明胶相互作用的研究

唐世华 黄建滨*

(北京大学物理化学研究所 北京 100871)

摘要 利用荧光猝灭法,研究了 pH 值 10.0,不同温度下, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Hg^{2+} 与明胶的相互作用. 计算了猝灭常数、螯合平衡常数和结合位点数. 紫外光谱和显微红外光谱的测定结果表明, Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 与明胶分子中的酰胺键发生了作用. 确定了猝灭机理. 计算得出的热力学函数表明,在 Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} 对明胶荧光的猝灭过程中,熵效应起着重要的作用.

关键词 金属离子-明胶相互作用, 荧光猝灭, 明胶螯合物, 明胶

Study on the Interaction of Gelatin with Transition Metal Ions

TANG Shi-Hua HUANG Jian-Bin*

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

Abstract The interaction of gelatin with Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} and Hg^{2+} ions were investigated at different temperatures by fluorescence quenching method. The quenching constants, chelate equilibrium constants, binding sites and the thermodynamic functions are calculated. The results of micro-IR and UV show that Co^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} interact with the amido bond in gelatin molecule. The entropy change is a main factor in the fluorescence quenching process of gelatin by Co^{2+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} .

Keywords interaction of metal ions - gelatin, fluorescence quenching, gelatin chelates, gelatin

金属离子在生物体中是非常重要的, Mn 和 Co 是必需生物金属元素, Mn 的缺乏将导致骨骼畸形, 过量则引起运动失调、抑制 Fe 的摄入; Co 的缺乏将导致贫血症, 过量则引起红细胞增多和心肌病. Ni 是有益生物金属元素, Ni 的缺乏将削弱 Fe 的吸收, 导致血红蛋白水准下降. Hg 是污染生物金属元素, 对生物体有害^[1]. 金属离子引入生物体内不仅可作为生物探针, 剖析大分子结构, 而且可用于诊断和作

为治疗的药物^[2]. 生物大分子与小分子探针的反应机理探讨是生命科学、临床医学和化学研究的重要内容之一, 已经引起科学工作者的广泛关注和兴趣. 明胶是一类由 18 种氨基酸以多肽链结构组成的比较简单的胶原蛋白^[3], 是一种天然高分子配体, 其分子结构中的侧链基团在不同条件下可与一些金属离子发生螯合作用, 从而对明胶的各种性能产生不同的影响. 目前关于金属离子与明胶相互作用的研

* E-mail: JBHuang@chem.pku.edu.cn

收稿日期: 2001-01-08, 修回日期: 2001-03-06, 定稿日期: 2001-04-20, 国家自然科学基金(29733110; 29992590-4)、国家教委骨干教师和河南省教委重点科研(97150022)项目

(Received January 8, 2001. Revised March 6, 2001. Accepted April 20, 2001)