

·研究通讯·

## Bola 型阴离子表面活性剂与溴化十二烷基三乙铵混合体系的 表面性质与聚集行为

阎 云 黄建滨\* 李子臣 赵小莉 马季铭

(北京大学化学与分子工程学院 北京 100871)

**摘要** 研究了具有简单结构的 bola 型阴离子表面活性剂二十酸二钠( $C_{20}Na_2$ )与阳离子型普通表面活性剂溴化十二烷基三乙铵( $C_{12}Et_3$ )混合体系的表面性质,发现混合体系的  $cmc$  和  $\gamma_{cmc}$  比  $C_{12}Et_3$  单一体系未有显著降低. 以负染色, FF-TEM, 动态光散射(DLS)及粘度方法研究了混合体系的聚集行为,发现混合体系中同时形成球形囊泡和管状聚集体,提出了产生这种聚集行为的机制.

**关键词** bola 型两亲分子,混合体系,表面性质,囊泡,聚集行为

## Surface Property and Aggregation Behavior of Anionic Bolaform Surfactant/ $C_{12}Et_3$ Mixed System

YAN, Yun HUANG, Jian-Bin\* LI, Zi-Chen ZHAO, Xiao-Li MA, Ji-Ming

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

**Abstract** The surface properties in the mixed system of simply structured bolaform amphiphile sodium eicosanedioate ( $C_{20}Na_2$ ) and cationic surfactant dodecyl triethylammonium bromide ( $C_{12}Et_3$ ) were studied. Compared with the  $C_{12}Et_3$  single system, it was found that  $cmc$  and  $\gamma_{cmc}$  in the mixed systems did not decrease significantly. Negative stained and FF-TEM, dynamic laser light scattering (DLS) and viscosity methods were used to investigate the aggregation behaviors in the mixed system. Global vesicles and tube-like aggregates were formed in the mixed solution and the mechanism of aggregation was proposed.

**Keywords** bolaform amphiphiles, mixed system, surface property, vesicle, aggregation

bola 型两亲分子(表面活性剂)是疏水链两端各连接一个亲水基团的两亲分子. 因其在生物膜模拟<sup>[1]</sup>及纳米材料的制备<sup>[2]</sup>领域的广泛应用前景,近二十年来,备受人们关注. 目前的工作集中在不同结构 bola 型化合物<sup>[3,4]</sup>的合成及其聚集行为<sup>[5,6]</sup>的研究上,而对这类分子与异电性普通表面活性剂混合体系的研究基本处于空白<sup>[7]</sup>. 考虑到正负混合表面活性剂体系优良的表面性质和聚集能力,本文选择了结构简单的阴离子 bola 型化合物二十酸二钠

( $C_{20}Na_2$ )与一种普通阳离子表面活性剂——溴化十二烷基三乙铵( $C_{12}Et_3$ )的混合体系为研究对象,发现该体系表现出不同于普通正负混合体系的表面性质和聚集行为.

### 1 实验部分

二十烷二酸(日本东京化成产品)加热溶于无水

\* E-mail: jbhuan@chem.pku.edu.cn

Received December 4, 2001; revised March 4, 2002; accepted April 26, 2002.

国家自然科学基金(Nos. 20073002, 29992590-4)资助项目.

乙醇中,与氢氧化钠中和 5 h 后过滤得白色固体.无水乙醇/水重结晶三次,得白色粉末状固体二十酸二钠( $C_{20}Na_2$ ).溴化十二烷基三乙铵( $C_{12}Et_3$ )在丙酮/乙醚中重结晶五次产品.硼砂( $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ),分析纯.二次水经  $KMnO_4$  处理蒸馏后使用.

滴体积法测溶液的表面张力<sup>[8]</sup>.动态光散射测定聚集体大小,光源为 Model 2020 型氩离子激光器,波长 514.5 nm.分别以冷冻蚀刻和负染色法制备样品,并以 JEOL JEM-100CX II 型电子显微镜观察聚集体形貌.用 Ostwald 式粘度计测定溶液粘度.所有实验温度均为 30 °C,样品控制为 pH=9.2 (0.01 mol/dm<sup>3</sup>  $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面性质

$C_{20}Na_2$  在水中的溶解度仅为  $2.5 \times 10^{-4}$  mol/dm<sup>3</sup> (pH 9.2, 30 °C),在溶解度允许范围内未发现其表面张力曲线出现显著的转折点.而当  $C_{20}Na_2$  与  $C_{12}Et_3$  以 1:2 混合时, $C_{20}Na_2$  的溶解度可达  $5.0 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup>,提高了 20 倍.

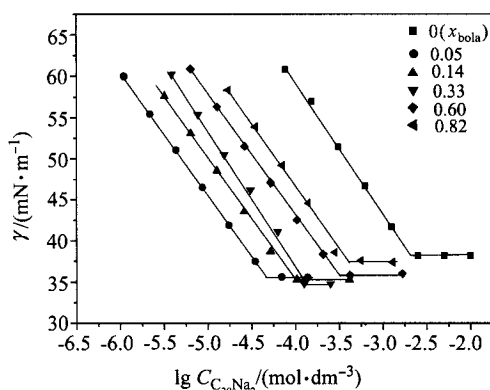


图 1  $C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  混合体系的表面张力曲线  
30 °C, pH=9.2;  $x_{bola}$ :  $C_{20}Na_2$  的摩尔分数

Figure 1 Surface tension curves of  $C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  mixed systems  
30 °C, pH=9.2,  $x_{bola}$ : molecular fraction of  $C_{20}Na_2$

图 1 为  $C_{12}Et_3$  和  $C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  混合体系 (30 °C, pH=9.2) 的表面张力曲线.对于 bola 化合物  $B^{2-}(M^+)_2$  和阳离子表面活性剂  $R^+X^-$  的混合体系,当离子强度恒定时,Gibbs 吸附公式可写为

$$\Gamma_{\text{总}} = \Gamma_B + \Gamma_R = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C_T} \quad (1)$$

则表面吸附层中分子最小平均面积  $A_{\text{min}}$  (nm<sup>2</sup>) 可按下式计算

$$A_{\text{min}} = 10^{18}/N_A \Gamma_{\text{max}} \quad (2)$$

上两式中  $\Gamma_{\text{总}}$  (mol/m<sup>2</sup>) 为混合体系的总吸附量,  $C_T$  为混合体系的总浓度,  $N_A$  为 Avogadro 常数,  $\Gamma_{\text{max}}$  为饱和总吸附量.各体系的表面性质总结于表 1 中.

表 1  $C_{12}Et_3$  和  $C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  体系的表面性质

Table 1 Surface properties of  $C_{12}Et_3$  and  $C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  solutions (30 °C, pH=9.2)

$x_{bola}$	$10^4 \text{ cmc}/$ (mol·dm <sup>-3</sup> )	$\gamma_{\text{cmc}}/$ (mN·m <sup>-1</sup> )	$10^6 \Gamma_{\text{max}}/$ (mol·m <sup>-2</sup> )	$A_{\text{min}}/$ nm <sup>2</sup>
0	21	38.2	2.82	0.59
0.05	8.7	35.6	2.60	0.64
0.14	6.4	35.3	2.65	0.63
0.33	4.8	34.8	2.69	0.62
0.60	4.9	35.9	2.60	0.64
0.82	5.1	37.6	2.59	0.64

由图 1 及表 1 可见,混合体系的 cmc 均略小于  $C_{12}Et_3$  体系的 cmc,即混合体系形成胶团的能力较  $C_{12}Et_3$  体系并未有显著地提高.这一情况与羧酸钠/季铵盐体系较为类似<sup>[9]</sup>,原因可能是羧酸盐与  $C_{12}Et_3$  相互作用较弱所致.此外,该混合体系的饱和吸附量比  $C_{12}Et_3$  体系没有提高,反略有减小.这可能是由于 bola 化合物在表面上以倒 U 型构象存在<sup>[10]</sup>,其弯曲的碳链需要一定空间,同一个 bola 分子的两个极性基团之间必然有一定距离.因此虽然  $C_{20}Na_2$  与  $C_{12}Et_3$  的极性基团之间存在着电性吸引,但  $C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  体系分子在吸附层中的排列不如普通正负混合体系那样紧密.当  $x_{bola} = 0.33$  时,混合体系的  $\gamma_{\text{cmc}}$  出现最低值.但混合体系的  $\gamma_{\text{cmc}}$  普遍较高 (~35 mN/m),而十二酸钠/ $C_{12}Et_3$  和十酸钠/ $C_{12}Et_3$  体系的  $\gamma_{\text{cmc}}$  则在 27 mN/m 左右<sup>[9]</sup>,这应归因于  $C_{20}Na_2$  在气液界面的构象和混合体系较低的饱和吸附量.在混合体系中,  $C_{20}Na_2$  在界面上采取倒 U 型构象,使混合吸附层最外层由  $-CH_3$  基团和  $-CH_2-$  基团共同组成.由于  $-CH_2-$  基团降低水表面张力的能力要低于  $CH_3$  基团,再加上  $C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  混合体系的饱和吸附量也略低于  $C_{12}Et_3$  单一体系,所以混合体系的  $\gamma_{\text{cmc}}$  值较高.

### 2.2 聚集行为

以动态光散射测定  $x_{bola} = 0.33$ ,浓度为  $9.48 \times$

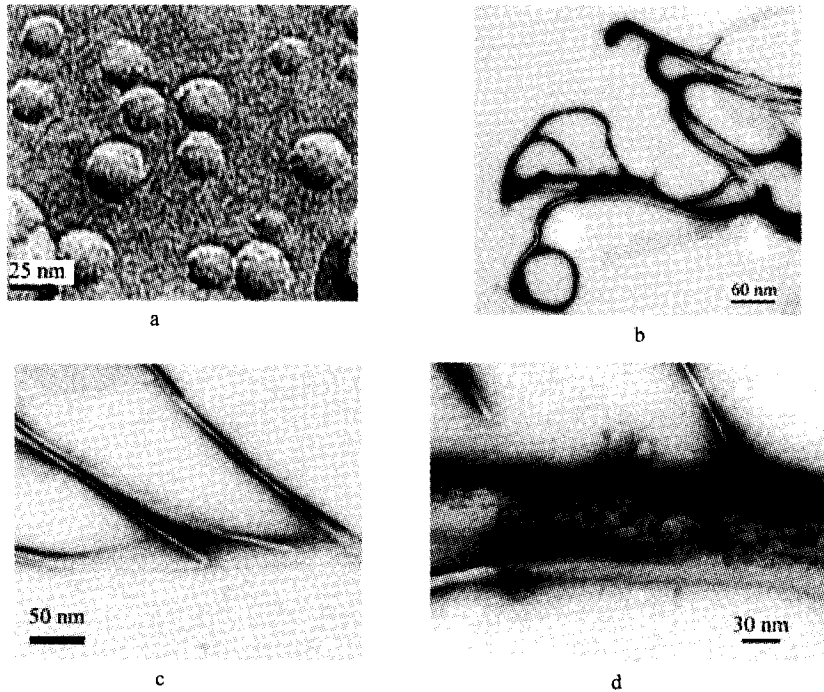


图 2  $C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  混合体系的聚集行为

$x_{bola} = 0.33$ ,  $C_T = 9.48 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $pH = 9.2$ ; a—冰冻复型法制样; b, c, d—负染法制样

Figure 2 Aggregates in  $C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  mixed system

$x_{bola} = 0.33$ ,  $C_T = 9.48 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3$ ,  $pH = 9.2$ . Sample prepared: a—by freeze fracture technique; b, c and d—by negative-stained technique

$10^{-4} \text{ mol/dm}^3$  (约 2 倍  $cmc$ ) 时体系中粒子的大小, 发现体系质点大小呈多分散. 除了主要存在半径为 10 ~ 20 nm 的小粒子, 还存在少量 144 nm 以及 5000 nm 的大聚集体. 由于动态光散射给出的是聚集体的平均流体力学半径, 其大小是不同形态的粒子折合成球形粒子时的结果. 因此, 5000 nm 大粒子峰很可能是较长的不对称聚集体引起的. 以 TEM 观察体系中聚集体情况, 发现半径为 20 nm 的囊泡 (图 2a) 和宽约 10 nm, 长度在 0.4 ~ 10  $\mu\text{m}$  的管状结构 (图 2b) 存在. 这基本上与光散射结果相对应. 更为有趣的是, 将管状聚集体放大观察, 发现此管状结构由条形纤维状聚集体卷曲而成, 而且在纤维状结构的某些部位会蘖生出新的纤维 (图 2c). 这样形成的管状结构有很好的柔韧性, 甚至可以进一步卷曲成环 (图 2b). 而且, 部分管状结构中明显包含大量 20 nm 的球形囊泡 (图 2d). 一般认为, 只有含有手性中心的分子自聚时才会形成纤维状结构<sup>[11,12]</sup>, 而一旦产生纤维状结构, 就会伴随纤维的螺旋状卷曲<sup>[6]</sup>. 最近有人以不含手性中心的分子得到了类似的结构<sup>[13]</sup>, 但在简单结构的 bola 型分子与异性电普通表面活性剂混合体

系中, 此结构还是首次发现.

$C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  混合体系中之所以能够发生与普通正负混合体系相异的聚集行为, 可能与  $C_{20}Na_2$  分子的结构有关. 由于正负电荷间的静电吸引作用和疏水作用,  $C_{20}Na_2$  与  $C_{12}Et_3$  分子在溶液中容易形成双分子层结构. 若  $C_{20}Na_2$  在膜中采取 U 型构象, 则膜的曲率较大, 可形成闭合的囊泡结构; 若  $C_{20}Na_2$  分子伸展于膜间, 则易形成平坦的结构 (层状). 事实上, bola 型分子可能是以这两种方式共存的<sup>[15]</sup>. 如果局部区域内弯曲的  $C_{20}Na_2$  分子较多, 就会有囊泡生成 (图 3a). 反之, 就会形成曲率较小的结构, 进而发生卷曲, 形成管状结构 (图 3b). 若膜的形状不太规则, 就会发生分叉, 亦即产生新方向分子聚集点, 这样蘖生就发生了. 如果此推断合理, 那么在溶液浓度很高时应该产生网状结构. 以 TEM 观察  $0.01 \text{ mol/dm}^{-3}$  的溶液, 发现大量纤维状网络形成. 由图 4 可见, 这些网状结构由许多的纤维棒彼此相生搭建而成. 而此时溶液粘度则为  $0.8978 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  ( $30^\circ\text{C}$ ), 明显大于水的粘度 ( $0.7975 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ,  $30^\circ\text{C}$ <sup>[16]</sup>), 这个结果较好地支持了我们的推断.

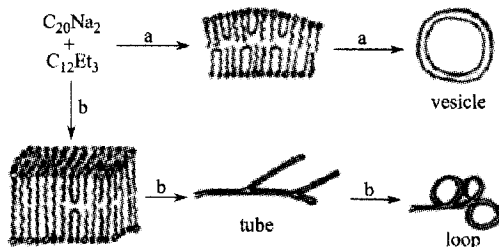


图3  $C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  混合体系中聚集体形成机制示意图

Figure 3 Possible mechanism of aggregates formation in  $C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  mixed system

$$x_{\text{bola}} = 0.33, C_T = 9.48 \times 10^{-4} \text{ mol/dm}^3, \text{pH} = 9.2$$

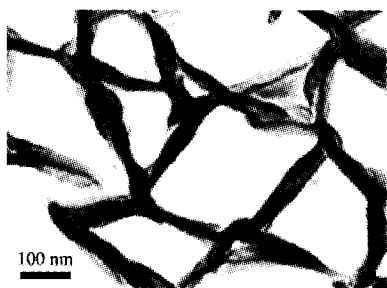


图4  $0.01 \text{ mol/dm}^3 C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  混合体系中形成的网状结构

$$x_{\text{bola}} = 0.33, \text{pH} = 9.2; \text{负染法制样}$$

Figure 4 Network formed in  $0.01 \text{ mol/dm}^3 C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  mixed system

$$x_{\text{bola}} = 0.33, \text{pH} = 9.2. \text{ Sample prepared by negative-stained technique}$$

### 3 结论

本文研究了  $C_{20}Na_2/C_{12}Et_3$  混合体系的表面性质与聚集行为,发现混合体系的  $cmc$  和  $\gamma_{cmc}$  较  $C_{12}Et_3$  单一体系降低很小.这主要是由于混合体系较小的饱和吸附量及  $C_{20}Na_2$  分子在溶液表面采取倒 U 型构象造成的.同时,混合体系表现出较为丰富的聚集体形态,囊泡和管状结构共存,而管状结构则来自于纤维状膜的卷曲.这主要是  $C_{20}Na_2$  在膜中的优势构象决定的.

### References

- 1 Fuhrhop, J. H.; Hungerbuhler, H.; Siggel, U. *Langmuir* **1990**, *6*, 1295.
- 2 Tanev, P. T.; Liang, Y.; Pinnavaia, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 8616.
- 3 Kolbel, M.; Beyersdorff, T.; Cheng, X. H.; Tschierske, C.; Kain, J.; Diele, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 6809.
- 4 Souirti, S.; Baboulene, M. *Synth. Commun.* **2001**, *31*, 9.
- 5 Schneider, J.; Messerschmidt, C.; Schulz, A.; Gnade, M.; Schade, B.; Luger, P.; Bombicz, P.; Hubert, V.; Fuhrhop, J. H. *Langmuir* **2000**, *16*, 8575.
- 6 Song, J.; Cheng, Q.; Kopta, S.; Stevens, R. C. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3205.
- 7 Ishikawa, M.; Matsumura, K.; Esumi, K.; Meguro, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *141*, 10.
- 8 Moss, R. A.; Fujita, T.; Okumura, Y. *Langmuir* **1991**, *7*, 2415.
- 9 Huang, J.-B. *Ph. D. Thesis*, Peking University, Beijing, **1993** (in Chinese).  
(黄建滨, 北京大学博士论文, **1993**.)
- 10 Moroe, Y.; Matuura, R.; Tanaka, M.; Murata, Y.; Furutaani, E.; Kuwamura, T.; Takahashi, H.; Inokuma, S. *J. Phys. Chem. B* **1990**, *94*, 842.
- 11 Franceschi, S.; De Viguere, N. L.; Riviere, M.; Lattes, A. *New J. Chem.* **1999**, *23*, 447.
- 12 Cheng, Q.; Yamamoto, M.; Stevens, R. C. *Langmuir* **2000**, *16*, 5333.
- 13 Sirieix, J.; De Viguere, N. L.; Riviere, M.; Lattes, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 9221.
- 14 Koehler, P. D.; Raghavan, S. R.; Kaler, E. W. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 11035.
- 15 Cuccia, L. A.; Morin, F.; Beck, A.; Hebert, N.; Just, G.; Lennox, R. B. *Eur. J. Chem.* **2000**, *6*, 4379.
- 16 Faculty of Colloid Chemistry of Peking University, *Experiments of Colloid and Interface Chemistry*, Peking University Press, Beijing, **1993**, p. 322 (in Chinese).  
(北京大学化学系胶体化学研究室, 胶体与界面化学实验, 北京大学出版社, 北京, **1993**, p. 322.)