

[综述]

稳态荧光法研究表面活性剂/大分子相互作用*

徐桂英¹ 栾玉霞^{1,2} 刘静¹ 于丽¹(¹ 山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100; ² 山东大学药学院 药物制剂研究所, 济南 250012)

摘要 稳态荧光技术已被证明是研究表面活性剂缔合体系的重要手段, 它对水介质体系中发生的相变具有十分灵敏的检测能力. 结合本课题组的工作, 系统地总结了利用荧光光谱技术研究表面活性剂与大分子相互作用的方法和原理.

关键词: 稳态荧光光谱, 表面活性剂, 大分子, 相互作用

中图分类号: O648, O647

众所周知, 不仅在生产实践中, 而且在日常生活和生命科学中, 常常遇到表面活性剂与大分子相互作用的问题. 对工业生产(例如纺织染整、日用化学品生产以及强化采油过程等)而言, 表面活性剂与大分子间的相互作用会显著影响体系的性质. 例如, 某些表面活性剂与大分子形成聚集体, 可使体系的流变性发生显著变化^[1-3], 因而产品的质量与表面活性剂和大分子间的相互作用密切相关; 对生物体系而言, 表面活性剂与蛋白质之间的相互作用将直接影响生命过程. 因此, 表面活性剂与大分子之间相互作用的研究一直是倍受关注的课题^[4-7].

研究表面活性剂与大分子相互作用的方法很多^[8-15], 有表面张力、电导、粘度、光散射、冷冻透射电镜(cryo-TEM)、核磁共振(NMR)、固态膜电极、染料增溶法和计算机模拟等方法. 就研究表面活性剂/大分子聚集体的尺寸和微结构而言, 稳态荧光法所用仪器较之光散射技术等方法, 具有简单、方便, 且对工作环境要求不苛刻等优点. 在荧光光谱研究中, 可以利用分子本身的内源荧光, 也可以通过向体系中加入微量荧光染料(荧光探针)或者通过荧光染料标记大分子. 通常, 对于蛋白质之类的大分子, 可直接利用其分子的内源荧光; 而对于分子本身不发荧光的体系, 则需加入荧光探针. 染料标记法得到的信息较多, 但对水溶性大分子来说, 染料结合相当于对大分子进行了疏水修饰, 即改变了原大分子的某些性质^[16].

荧光探针法操作简单, 对体系无特殊要求, 探针用量少, 对体系的干扰小. 水介质中常用的疏水性探针有芘(pyrene)及其衍生物. 芘在水中的溶解度很小(约为 $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 芘单体的荧光光谱显示五个峰, 其中, 第一峰(373 nm)与第三峰(384 nm)的荧光强度之比(I_1/I_3)强烈地依赖于芘分子所处环境的极性.

稳态荧光技术在表面活性剂^[17-21]和聚合物^[22-25]聚集行为研究中的应用已有大量报道. 本文主要结合本课题组近年来的系列研究, 介绍稳态荧光光谱技术在表面活性剂/大分子混合体系研究中的应用.

1 荧光探针技术研究表面活性剂/大分子混合体系的临界聚集浓度

染料(探针)在单一表面活性剂胶束中的位置已基本得到认定, 不同极性的探针会增溶在胶束的不同区域: ① 进入胶束内核; ② 吸附于界面; ③ 插入栅栏层^[26]. 而探针在表面活性剂/大分子缔合体中的位置还有待探讨. 研究探针的光物理性质的变化, 将为研究表面活性剂/大分子缔合体的结构提供实验依据^[27-31].

由于疏水性探针在水中溶解度极小, 体系的荧光强度很低, 但在疏水环境中溶解度会显著增大, 体系的荧光强度也相应得到提高. 利用荧光探针的此种性质, 通过测定体系荧光强度的变化, 验证疏水微区的形成, 即荧光强度增大表明溶液中形成聚

2004-10-26 收到初稿, 2004-12-08 收到修改稿. 联系人: 徐桂英(E-mail: xuguiying@sdu.edu.cn; Tel: 0531-8365436; Fax: 0531-8564750).

* 山东省自然科学基金(Y2001B08)和国家十五攻关项目(2004BA313B20)资助

集体, 探针分子由水相进入到聚集体的疏水微区中, 所以, 可以由此判断两亲分子的聚集行为. Winnik 等^[32]以芘及其衍生物(bis(1-pyrenylmethyl) ether, dipyme)为探针研究了表面活性剂与疏水修饰聚-N-异丙基丙烯酰胺的相互作用. 发现可以通过芘单体荧光光谱的第一和第三峰的强度之比 I_1/I_3 或者 I_3/I_M (激基缔合物与单体荧光强度之比)与表面活性剂浓度作图求得其临界胶束浓度(cmc), 而且发现, 该共聚物与荷电的十二烷基硫酸钠(SDS)和十六烷基三甲基氯化铵(HTAC)以非协同方式发生缔合, 而与中性的表面活性剂 OG(*n*-octyl- β -D-glucopyranoside) 和 OTG(*n*-octyl- β -D-thioglucopyranoside)之间的缔合在临界聚集浓度(cac)和 cmc 浓度范围内出现协同作用.

我们研究了探针芘的荧光光谱随二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)浓度的变化规律^[33]. 发现随着 AOT 浓度增加, 荧光强度逐渐增大, 当 AOT 浓度大于 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 荧光强度随其浓度的增大明显增强. 此值与表面张力法测得的 cmc 值^[34]基本一致. 表明此时 AOT 分子开始聚集成胶束, 芘分子由水相逐渐转移到胶束的疏水内核中, 从而使其荧光强度增大.

图 1 给出了单一 AOT 水溶液和 AOT/PVP/水混合体系中, 芘分子的第三峰(384 nm)与第一峰(373 nm)的荧光强度之比(I_3/I_1)随 AOT 浓度(c_{AOT})的变化规律. 显然, 混合体系的 $I_3/I_1 - c_{\text{AOT}}$ 变化规律明显不同于单一 AOT 溶液. 单一 AOT 水溶液中 I_3/I_1 开始明显增大所对应的 AOT 浓度(约 $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)与表面张力法测得的 cmc 值^[34]基本一致, 说明 AOT 浓度大于此值时体系中开始形成胶束.

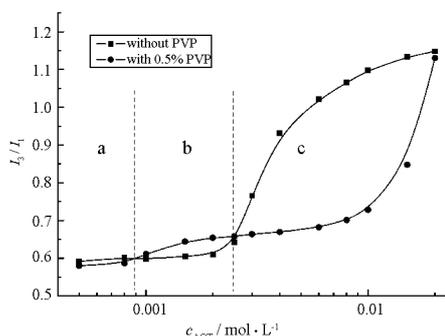


图 1 芘分子的 I_3/I_1 随 AOT 浓度的变化规律^[33]

Fig.1 The dependence of I_3/I_1 of pyrene molecule on AOT concentration

PVP: poly(vinylpyrrolidone); AOT: sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate

芘分子增溶于胶束的疏水微区中, 因而 I_3/I_1 值升高; 对于 AOT/PVP 混合体系, 当 AOT 浓度很低时, 其 I_3/I_1 基本与单一 AOT 体系的 I_3/I_1 基本相同, 而当 AOT 浓度大于 $9 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, AOT/PVP 混合体系的 I_3/I_1 值开始缓慢增大, 此浓度值与表面张力法测得的 AOT 与 PVP 缔合的 cac ^[34]基本一致; 随着 AOT 浓度增大, I_3/I_1 值继续升高, 但升高的幅度较小, 直到 AOT 浓度达到 $9 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 后, I_3/I_1 值急剧升高. AOT/PVP 混合体系的表面张力等温线的第二个转折点对应的浓度值也在此浓度区域^[33]. 由此可以推断, AOT 浓度很低时, 无论体系中是否含有 PVP, 体系均没有形成可以增溶探针的聚集体. 对于单一 AOT 溶液, 只有其浓度达到 cmc 时, 体系才开始形成胶束, 探针分子在胶束内核中富集, 从而表现出荧光强度显著升高. 对于 AOT/PVP 混合体系, 当 AOT 浓度增大至 cac 时, AOT 开始与 PVP 缔合, 在大分子链上形成胶束状团簇, 此团簇具有增溶疏水探针的能力, 因此, 观察到荧光强度显著升高, 且探针由水环境转移到疏水环境, 则 I_3/I_1 值升高. 但是, 由于 AOT 分子可以在大分子链上缔合成多个小团簇, 因而 I_3/I_1 值升高缓慢, 直到 AOT 浓度增大到一定值, AOT 分子在大分子链上的缔合达到饱和状态, 体相中正常胶束形成, 探针分子增溶于胶束或 AOT/PVP 缔合体的疏水微区中, I_3/I_1 值才急剧升高. 由此可见, 利用荧光探针技术可以很方便地判断表面活性剂与大分子之间是否发生缔合作用. 同时, 根据单一表面活性剂溶液与表面活性剂/大分子混合体系的 I_3/I_1 值的差异, 还可以推断不同体系所形成聚集体的疏水微区的极性大小(详见 2 节), 这是表面张力方法所不能比拟的.

2 荧光探针技术研究表面活性剂/大分子缔合体的微极性

芘分子荧光光谱中的 I_1/I_3 与芘分子所处环境的微极性 ϵ_M (micropolarity)存在如下线性关系^[35]:

$$\epsilon_M = 86.2 (I_1/I_3) - 87.8$$

因此, 可以通过测定探针的 I_1/I_3 判断有序组合体的微区极性^[32, 35-37]. Winnik 等^[32]和 Zana 等^[36]利用 I_1/I_3 研究了 SDS、十二烷基三甲基氯化铵(DTAC)和 HTAC 与一系列共聚物的相互作用. 有时也用 I_3/I_1 表示微环境的极性^[33-39], 例如, 在十二烷、异丙醚、甲苯、异丙醇、乙醇、醋酸中 I_3/I_1 值分别为 1.61、1.08、0.96、0.93、0.87、0.72, 而在水中为 0.53, 即 I_3/I_1 值越

大, 苾分子所处微环境的非极性越强, 因而也称 I_3/I_1 或 I_1/I_3 为疏水因子. 体系的 I_1/I_3 值降低与介电常数的降低是一致的, 例如十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 胶束的 I_1/I_3 值一般在 1.30~1.60 之间, 其介电常数约为 35, 而 CTAB ($c = 5 \times 10^{-3} \sim 50 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 在含有分子量为 425 和 1000 的 PPG (聚丙二醇) 时, 其 I_1/I_3 值分别为 1.10~1.12 和 1.06~1.08, 介电常数约为 17 和 13^[40]. 表明大分子与表面活性剂的相互作用导致苾分子在胶束中的位置向内核迁移.

我们研究了几种不同表面活性剂/大分子混合体系的疏水因子的变化规律^[41-44]. 图 2 给出了十二烷基甜菜碱 (C_{12}BE) 两性表面活性剂、月桂基羧酸钠 ($\text{C}_{11}\text{COONa}$) 和十二烷基聚氧乙烯聚氧丙烯 (LS-54) 非离子表面活性剂 (表面活性剂浓度均为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 水溶液的 I_3/I_1 随 PVP 和黄原胶 (XC) 浓度的变化规律. 可以看出, C_{12}BE 和 $\text{C}_{11}\text{COONa}$ 胶束内核的微极性相近, 而 LS-54 胶束内的极性最小. PVP 的加入导致 C_{12}BE 和 $\text{C}_{11}\text{COONa}$ 胶束内核的微极性明显降低, 却未对 LS-54 胶束的 I_3/I_1 值产生明显影响. 含有 XC 时, C_{12}BE 体系的 I_3/I_1 值变大, 说明胶束的极性降低, 而 $\text{C}_{11}\text{COONa}$ 和 LS-54 胶束的 I_3/I_1 值变化甚微, 说明不同结构大分子与这三种表面活性剂之间的相互作用机理不同: 荷负电的 $\text{C}_{11}\text{COONa}$ 可与带微弱正电荷的 PVP 分子通过静电引力发生缔合, 而不能与荷负电的 XC 分子缔合; 分子较大的 LS-54 既不与 PVP 发生缔合也不与 XC 作用, 在混合体系中基本上是各自聚集在一起; 而 C_{12}BE 与 PVP 和 XC 均发生了相互作用, 但两体系中的 I_3/I_1 值基本一样, 说明以内盐形式存在的 C_{12}BE 与 PVP 和 XC 之间均是通过疏水力而缔合.

3 荧光探针技术研究表面活性剂/大分子聚集体的聚集数

稳态荧光猝灭法是测定表面活性剂胶束平均聚集数 (N) 的可靠技术之一^[37,40,45-47]. 在含有已知量表面活性剂和少量荧光探针 (F) 的溶液中加入猝灭剂 (Q), F 和 Q 对胶束有很高的选择性亲和力. N 可由下式计算:

$$\ln(I_0/I) = n = [Q] N / [M] \quad (1)$$

其中, n 为猝灭剂的平均占据数, I 与 I_0 分别为含有和不含有猝灭剂时的荧光强度, $[M]$ 为胶束化的表面活性剂的浓度 (即 $[M] = c_1 - \text{cmc}$, c_1 为表面活性剂的总浓度), $[Q]$ 为猝灭剂的浓度. 对于表面活性剂/大分子混合体系可用 cac 代替 cmc. Witte 等^[46]以 $(\text{Ru}(\text{bipy})_3)^{2+}$ [i.e. tris(2,2'-bipyridyl)-ruthenium(II) chloride hexahydrate] 为探针, 以 9-甲基蒽为猝灭剂, 研究了 SDS/PPO、CTAB/PPO 以及 SDS/PEO 和 CTAB/PEO 在纯水和 NaBr 水溶液中胶束平均聚集数 N 的变化规律. 发现表面活性剂与聚合物的相互作用导致 N 降低, 且阴离子表面活性剂与非荷电水溶性聚合物之间的相互作用强于阳离子表面活性剂, 聚合物的疏水性愈强, 与表面活性剂的相互作用愈强. Sierra 等^[40]以苾为荧光探针、十六烷基氯化吡啶为猝灭剂研究了 CTAB/PPG 混合体系的胶束聚集数, 得到了与 Witte 等^[46]相似的规律.

我们分别以苾和苯乙酮为探针和猝灭剂研究了 $\text{C}_{11}\text{COONa}$ 和 C_{12}BE (浓度均为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 的胶束平均聚集数 N 随 PVP 和 XC 浓度的变化. 结果表明, 不同的表面活性剂, 其 N 值随大分子浓度的变化规律不同 (见图 3); 相同浓度范围内 PVP 降低 $\text{C}_{11}\text{COONa}$ 的 N 值的能力大于 C_{12}BE , 例如, 1% PVP 的加入可使 $\text{C}_{11}\text{COONa}$ 的 N 值降低

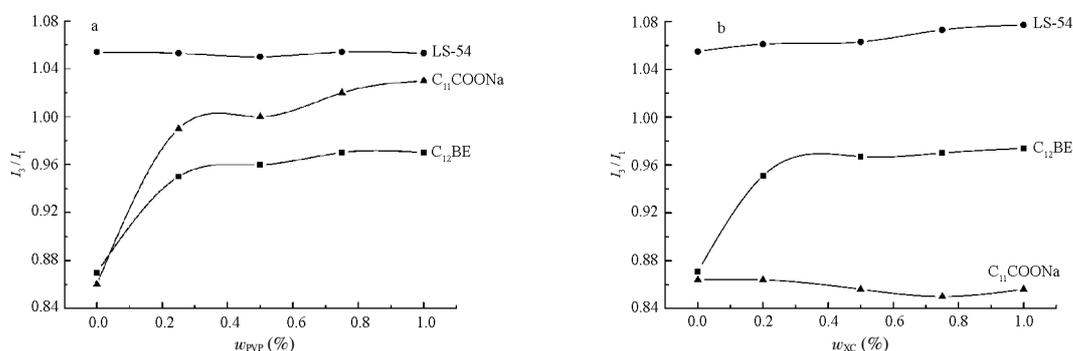
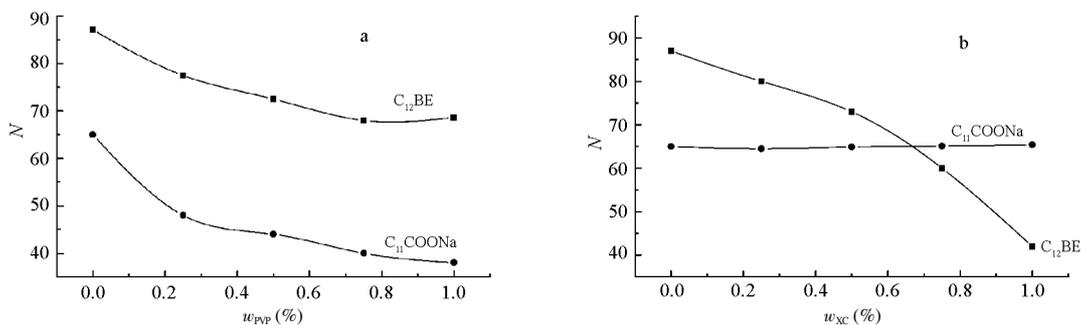


图 2 PVP(a)和 XC(b)对胶束内核极性的影响^[44]

Fig.2 Effects of PVP (a) and XC (b) on the polarity of micelle core

XC: xanthan; LS-54: dodecyl poly(oxyethylene)5(propyleneoxide)4 ether; $\text{C}_{11}\text{COONa}$: sodium dodecyl acetate; C_{12}BE : dodecyl betaine

图3 PVP(a)和XC(b)浓度对胶束聚集数的影响^[44]Fig.3 Effects of PVP(a) and XC (b) on N of the micelles formed by different surfactants

27, 而只能使 $C_{12}BE$ 的 N 值降低 20; XC 的加入使 $C_{12}BE$ 的 N 值显著降低, 却对 $C_{11}COONa$ 的 N 值无明显影响. 显然, 通过表面活性剂/大分子混合体系的 N 值变化也可以反映两者的相互作用.

4 内源荧光法研究表面活性剂与大分子之间的弱相互作用

非离子表面活性剂和水溶性大分子之间的相互作用较弱, 用一般传统的方法(如表面张力法)难以测定二者之间的相互作用, 但若大分子本身含有荧光发射基团, 则可利用其内源荧光光谱研究其与表面活性剂之间的相互作用^[48-52]. 我们利用牛血清白蛋白(BSA)分子上色氨酸基团的内源荧光研究了其与非离子表面活性剂 Tween-20 之间的缔合作用. 图 4 为 BSA 在不同浓度 Tween-20 中的荧光光谱^[53]. 可以看出, 在 295 nm 激发波长下, BSA 的最大发射波长为 342 nm, 而 Tween-20 在此范围内不发射荧光. 随着 Tween-20 浓度增大, BSA 的荧光强度降低, 而且最大发射波长发生蓝移, 表明 Tween-20 与 BSA 之间发生了缔合作用. 此缔合作用可以用虚拟结合常数 K_b 来度量^[49].

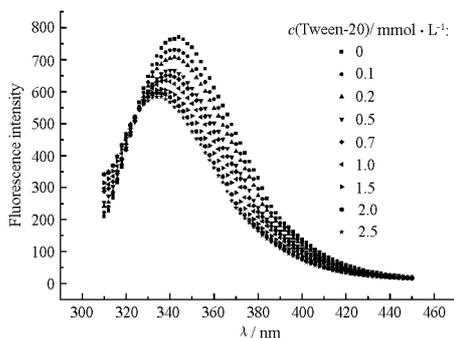
图4 Tween-20 浓度对 BSA 荧光光谱的影响^[53]

Fig.4 The fluorescence spectra of the mixed system of BSA and Tween-20

$c_{BSA}=1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; BSA: bovine serum albumin

$$K_b = c_b / \{ c_f [\text{BSA}] \} \quad (1)$$

定义平均结合数 $n_b = c_b / [\text{BSA}]$. c_b 是结合到 BSA 分子上的表面活性剂的浓度, c_f 是溶液中自由表面活性剂的浓度, c_t 是表面活性剂总浓度, $[\text{BSA}]$ 是同一相对荧光强度比(F_0/F)下 BSA 的浓度. 显然, n_b 即为每摩尔 BSA 分子结合表面活性剂的平均分子数.

$$K_b = n_b / c_f \quad (2)$$

另由质量平衡关系可得:

$$c_t = c_f + n_b [\text{BSA}] \quad (3)$$

显然, 以 c_f 对 $[\text{BSA}]$ 绘图得一直线, 由直线的斜率和截距可得表面活性剂的自由浓度和表面活性剂与蛋白质的平均结合数 n_b , 从而可得虚拟结合平衡常数 K_b . 首先测定不同浓度 BSA 与 Tween-20 混合体系的相对荧光强度与 Tween-20 浓度的关系^[54], 取 F_0/F 分别为 1.20、1.25、1.30、1.35 和 1.40 时所对应的 BSA 的浓度, 然后对 Tween-20 的浓度作图即可求出在不同 F_0/F 下的 Tween-20 的自由浓度 $[\text{Tween-20}]_f$ 、 n_b 及 K_b (见表 1).

表 1 中数据表明, 随 F_0/F 增大, Tween-20 自由浓度和平均结合数增大, 而虚拟结合常数 K_b 减小, 说明 Tween-20 与 BSA 的缔合作用具有饱和的趋

表 1 F_0/F 一定时不同 Tween-20 自由浓度下 Tween-20 与 BSA 的结合参数^[53]Table 1 $[\text{Tween-20}]_f$ and binding parameters of Tween-20 on BSA at given F_0/F

F_0 / F	$10^4 [\text{Tween-20}]_f$	n_b	$10^{-5} K_b$
	$\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$		$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1}$
1.20	1.46 ± 0.11	48 ± 1	3.29 ± 0.26
1.25	3.42 ± 0.27	60 ± 2	1.75 ± 0.15
1.30	5.71 ± 0.42	67 ± 4	1.17 ± 0.11
1.35	8.47 ± 0.12	84 ± 1	0.99 ± 0.02
1.40	14.01 ± 0.27	90 ± 2	0.64 ± 0.02

F_0/F : the relative fluorescence intensity; n_b : the average binding constant; k_b : the pseudo binding constant

势,即 BSA 分子只能与一定数量的 Tween-20 结合.

碘离子(I⁻)仅能猝灭蛋白质表面的色氨酸(Trp)残基的荧光,而不能进入蛋白质分子的内部猝灭荧光^[55],而且, I⁻对 Trp 的猝灭反应符合 Stern-Volmer 公式:

$$F_0/F=1+K_{sv}[Q] \quad (4)$$

$$F_0/\Delta F = 1/(f_0K_{sv}[Q])+1/f_0 \quad (5)$$

式中, K_{sv} 为可被猝灭剂 Q 所接近的发射基团的 Stern-Volmer 常数, ΔF 为加入猝灭剂前后荧光强度的差值, f_0 为可被猝灭剂所接近的发色基团占总荧光发射基团的百分比. 因此可以通过测定加入猝灭剂前后荧光强度的变化, 确定位于蛋白质表面的 Trp 残基的变化, 进而探讨表面活性剂与蛋白质的相互作用机理.

为了考察 Tween-20 在 BSA 上的结合部位, 测定了 I⁻对 BSA 溶液和 Tween-20/BSA 混合体系的荧光猝灭反应. 由(5)式可知, $F_0/\Delta F$ 与 $1/[Q]$ 呈直线关系. 将 BSA 和 Tween-20/BSA 混合体系的 $F_0/\Delta F$ 对 $1/[Q]$ 作图, 得到加入 Tween-20 前后 Trp 在表面所占的比例 f_0 分别为 51.0% 和 59.9%. Trp 在表面所占的比例增大可能有两种原因, 一是表面的 Trp 的数目增加; 二是内部的色氨酸的数目减少. 从 BSA 的分子结构看, 在 BSA 分子中存在一个疏水空腔, 其分子中的极性残基分布于蛋白质分子表面, 而非极性的氨基酸残基多分布于疏水空腔内部. Tween-20 分子本身不带电, 不可能与表面的极性残基结合, 而只能与疏水空腔内的非极性残基通过疏水力相结合, 从而使内部的残基数减少, 其结果是表面的残基的相对比例增大. 由此推断, Tween-20 的结合位在 BSA 分子的疏水空腔中^[53].

通过以上的讨论可知, 通过稳态荧光光谱不仅可以测量表面活性剂体系的 cmc、表面活性剂形成微区的极性大小和胶束的聚集数, 而且可以研究表面活性剂与大分子上的结合浓度以及它们之间的相互作用机理等. 另外, 利用荧光探针技术研究两亲分子有序组合体的微粘度^[56-57]以及表面活性剂与大分子相互作用对能量转移的影响^[58]也逐渐引起人们的重视. 可以相信, 稳态荧光技术在表面活性剂/大分子以及药物/蛋白质等混合体系的研究中必将得到愈来愈广泛的应用.

References

1 Holmberg, A.; Piculell, L.; Nyden, M. *J. Phys. Chem. B*, **2002**, **106**(10): 2533

- 2 Guillot, S.; Delsanti, M.; Desert, S.; Langevin, D. *Langmuir*, **2003**, **19**(2): 230
- 3 Galant, C.; Amiel, C.; Wintgens, V.; Seville, B.; Auvray, L. *Langmuir*, **2002**, **18**(25): 9687
- 4 Rodenhiser, A. P.; Kwak, J. C. T. *J. Phys. Chem. B*, **1999**, **103**(15): 2970
- 5 Deo, N.; Jockusch, S.; Turro, N. J.; Somasundaran, P. *Langmuir*, **2003**, **19**: 5083
- 6 Li, Y.; McMillan, C. A.; Bloor, D. M.; Penfold, J.; Warr, J.; Holzwarth, J. F.; Wyn-Jones, E. *Langmuir*, **2000**, **16**(12): 7999
- 7 Li, Y.; Nakashima, K. *Langmuir*, **2003**, **19**(3): 548
- 8 Luan, Y. X.; Xu, G. Y.; Chen, A. M. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, **19**(2): 185 [栾玉霞,徐桂英,陈爱民. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(2): 185]
- 9 Li, Y. M.; Yuan S. L.; Xu, G. Y. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2003**, **19**(10): 986 [李一鸣,苑世领,徐桂英. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(10): 986]
- 10 Pettersson, E.; Topgaard, D.; Stilbs, P.; Soderman, O. *Langmuir*, **2004**, **20**(4): 1138
- 11 Chari, K.; Kowalczyk, J.; Lal, J. *J. Phys. Chem. B*, **2004**, **108**(9): 2857
- 12 Fang, Y.; Cai, K.; Zong, L. Y. *Chem. J. Chinese Universities*, **2004**, **25**(5): 888 [方云,蔡琨,宗李燕. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2004**, **25**(5): 888]
- 13 Goddard, E. D.; Ananthapadmanabhan, K. P. *Interactions of surfactants with polymers and proteins*. Florida: CRC Press, Inc., 1993
- 14 Li, X.; Wettig, S. D.; Verrall, R. E. *Langmuir*, **2004**, **20**(3): 579
- 15 Dai, S.; Tam, K. C. *Langmuir*, **2004**, **20**(6): 2177
- 16 Winnik, F. M.; Regismond, S.T.A.; Goddard, E. D. *Langmuir*, **1997**, **13**(1): 111
- 17 Huang, J.B.; Zhao, G. X. *Colloid Polym. Sci.*, **1996**, **274**(8): 747
- 18 Qian, J. H.; Zhang, X. H.; Guo, R. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2000**, **16**(1): 80 [钱俊红,张晓红,郭荣. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(1): 80]
- 19 Huang, C. J.; Chen, L.G. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, **1998**, **18**(4): 420 [黄传敬,陈立国. 光谱学与光谱分析(*Guangpuxue yu Guangpu Fenxi*), **1998**, **18**(4): 420]
- 20 Jiang, Y. C.; Wu, S. K. *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **1994**, **10**(4): 381 [姜永才,吴世康. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1994**, **10**(4): 381]
- 21 Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Phys. Chem.*, **1977**, **81**(23): 2176
- 22 Ahmad, Y.; Jean, D.; Pascale, B.; Hendra, A.; Mitchell, A. W. *Macromolecules*, **1993**, **26**(8): 1829
- 23 Kumacheva, E.; Rharbi, Y.; Winnik, M. A.; Guo, L.; Tam, K. C.; Jenkins, R. D. *Langmuir*, **1997**, **13**(2): 182
- 24 Maltesh, C.; Somasundaran, P.; Kulkarni, R.A.; Gundiah, S. *Macromolecules*, **1991**, **24**(21): 5775
- 25 Alami, E.; Almgren, M.; Brown, W.; Francois, J. *Macromolecules*, **1996**, **29**(6): 2229
- 26 Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. *Surfactant action principle*. Beijing: Press of Light Industry of China, 2003:591 [赵国玺,朱玮瑶. 表面活性剂作用原理. 北京:中国轻工业出版社, 2003:591]
- 27 Nilsson, S.; Holmberg, C.; Sundelof, L. O. *Colloid Polym. Sci.*,

- 1995, 273(1): 83
- 28 Colby, R. H.; Plucktaevesak, N.; Bromberg, L. *Langmuir*, **2001**, **17**(10): 2937
- 29 Mylonas, Y.; Staikos, G. *Langmuir*, **2001**, **17**(12): 3586
- 30 Christoff, M.; da Silveira, N. P.; Samios, D. *Langmuir*, **2001**, **17**(9): 2885
- 31 Griffiths, P. C.; Roe, J. A.; Bales, B. L.; Pitt, A. R.; Howe, A. M. *Langmuir*, **2000**, **16**(22): 8248
- 32 Winnik, F. M.; Ringsdorf, H.; Venzmer, J. *Langmuir*, **1991**, **71**(5): 905
- 33 Luan, Y. X. Ph.D. Dissertation. Shandong: Shandong University, 2004 [栾玉霞. 博士学位论文. 山东: 山东大学, 2004]
- 34 Luan, Y. X.; Xu, G. Y.; Yuan, S. L.; Xiao, L.; Zhang, Z. Q. *Langmuir*, **2002**, **18**(22): 8700
- 35 Turro, N. J.; Kuo, P. L. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**(5): 837
- 36 Anthony, O.; Zana, R. *Langmuir*, **1996**, **12**(15): 3590
- 37 Zana, R. In surfactant solutions, new methods of investigation. New York: Matcel Dekker, Inc., 1987
- 38 Chu, D.Y.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, **108**(20): 6270
- 39 Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, **99**(7): 2039
- 40 Sierra, M. L.; Rodenas, E. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**(47): 12387
- 41 Xu, G. Y.; Zhang, L.; Yang, Y. L.; Huang, X. R. *Spectrochimica Acta, Part A*, **2000**, **56**(12): 2431
- 42 Xu, G. Y.; Yang, Y. L.; Zhang, L.; Yuan, S.L.; Li, G. Z. *Materials Science and Engineering C*, **1999**, **10**(1-2): 47
- 43 Xu, G. Y.; Sui, W.P.; Li, G.Z. *Acta Chimica Sinica*, **1997**, **55**: 1179 [徐桂英, 隋卫平, 李干佐. 化学学报(*Xuaxue Xuebao*), **1997**, **55**: 1179]
- 44 Xu, G. Y.; Luan, Y. X.; Yuan, S.L.; Zheng, L. Q. Interaction between surfactants and macromolecules and their uses in daily chemical products. In: Zhang, G.Y. Proceedings of 7th International Conference on Surfactants & Detergents of 2002. Shanxi: Shanxi Economic Press, 2002:164 [徐桂英, 栾玉霞, 苑世领, 郑立强. 表面活性剂与大分子的相互作用及其在日用化学品中的应用, 见: 张高勇. 2002 第七届国际表面活性剂和洗涤剂会议论文集. 山西: 山西经济出版社, 2002: 164]
- 45 Turro, N. J.; Yakta, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, **100**(18): 5951
- 46 Witte, F. M.; Engberts, J. B. F. N. *Colloids and Surfaces*, **1989**, **36**: 417
- 47 Jover, A.; Meijide, F.; Núñez, E. R.; Tato, J. V. *Langmuir*, **1997**, **13**(2): 161
- 48 Gelamo, E. L.; Tabak, M. *Spectrochimica Acta, Part A*, **2000**, **56**(11): 2255
- 49 Lissi, E.; Abuin, E.; Lanio, M. E.; Alvarez, C. *J. Biochem. Biophys. Methods*, **2002**, **50**(2-3): 261
- 50 D'áz, X.; Abuin, E.; Lissi, E. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **2003**, **155**(1-3): 157
- 51 Turro, N. J.; Lei, X. G. *Langmuir*, **1995**, **11**(7): 2525
- 52 Honda, C.; Itagaki, M.; Takeda, R.; Endo, K. *Langmuir*, **2002**, **18**(6): 1999
- 53 Liu, J.; Xu, G. Y.; Chen, Y. J.; Yu, L. *J. Fluorescence*, **2004**, in press
- 54 Liu, J. Master Dissertation. Shandong: Shandong University, 2004 [刘静. 硕士学位论文. 山东: 山东大学, 2004]
- 55 Dobryszycchi, P.; Rymarczuk, M.; Bulaj, G.; Kochman, M. *Biochim. Biophys. Acta*, **1999**, **1431**: 338
- 56 Yekta, A.; Duhamel, J.; Brochard, P.; Adiwidjaja, H.; Winnik, M. *A. Macromolecules*, **1993**, **26**(8): 1829; **1995**, **28**(4): 956
- 57 Zana, R.; Lévy, M. H.; Duportail, G. *Langmuir*, **1997**, **13**(21): 5552
- 58 Hayakawa, K.; Nakano, T.; Satake, I.; Kwak, J. C. T. *Langmuir*, **1996**, **12**(2): 269

Study on Surfactant/Macromolecule Interaction by Static Fluorescence Technology*

XU, Gui-Ying¹ LUAN, Yu-Xia^{1,2} LIU, Jing¹ YU, Li¹

(¹Key Laboratory of Colloid & Interface Chemistry, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250100; ²Institute of Pharmaceutics, School of Pharmaceutical Science, Shandong University, Jinan 250012)

Abstract Static fluorescence technique has been proved to be an important method for studying surfactant systems. It is very sensitive to the phase transition in aqueous solution. The methods and principles of the fluorescence technique in studying the interaction between surfactants and macromolecules are systematically summarized combining with our work.

Keywords: Static fluorescence spectrum, Surfactant, Macromolecule, Interaction