

## 甲酰胺与正负离子表面活性剂有序溶液的研究\*

黄建滨 何 萍 何 煦 朱玮瑶

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

**摘要** 对羧酸钠与烷基三甲基溴化铵 1:1 混合体系的研究表明: 常温下各体系在不同比例甲酰胺 (FA)/水混合溶剂中, 表面张力随浓度变化均有明显的转折点, 显示了混合体系中胶团的存在. 实验中发现随混合溶剂中 FA 比例增加, 各体系的临界胶团浓度 (cmc) 增大. 在较高温度下发现在甲酰胺中亦存在着因胶团形成而产生的表面张力 - 浓度对数 ( $\gamma \log c$ ) 曲线的转折点, 利用相分离模型对体系胶团热力学参数进行了计算, 并探讨了 FA 对正负离子表面活性剂囊泡的影响.

**关键词:** 分子有序组合物, 胶团, 囊泡, 非水溶剂

与水溶液中表面活性剂大量、系统的研究相比, 非水极性溶剂中胶团等分子有序组合体的工作则较少<sup>[1-8]</sup>. 1969 年 Ray 等人率先研究了阳离子表面活性剂在乙二醇中胶团的形成和其它性质<sup>[1]</sup>. 1971 年 Ray 等人又全面阐述了非水极性溶剂中单一表面活性剂分子形成胶团的规律<sup>[2]</sup>, 认为在具有形成多个氢键能力的极性溶剂如: 甲酰胺 (FA)、乙二醇中, 表面活性剂可形成胶团, 而甲醇、乙醇等非水溶剂中则观察不到因胶团形成而产生的  $\gamma \log c$  曲线的转折点. 近年来, 非水体系中分子有序组合物工作逐渐受到人们的重视, 两亲分子在作为具有较高介电常数和能形成多维氢键的极性溶剂——甲酰胺中的性质研究日益增多<sup>[3-8]</sup>. 但主要集中在十二烷基硫酸钠 (SDS) 和十六烷基三甲基铵溴化铵 (CTAB) 等单一表面活性剂体系的表面与胶团性质; 所得实验结果彼此间也不尽一致<sup>[5-7]</sup>. 不过, 混合表面活性剂体系在 FA 中的表面及胶团、囊泡等分子有序组合物性质研究仍是空白. 本文对 FA 及其与水混合溶剂中, 脂肪酸钠与烷基三甲基溴化铵 1:1 混合体系的表面吸附与胶团形成等问题进行了研究, 并探讨了加入甲酰胺对正负离子表面活性剂在水溶液中形成囊泡的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

(1) 癸酸钠 ( $C_9COONa$ ) 和月桂酸钠 ( $C_{11}COONa$ ): 癸酸减压蒸馏二次, 月桂酸在乙醇-水混合溶剂五次重结晶后, 在乙醇中用 NaOH 中和; 蒸干溶剂并真空干燥得到产品.

(2) 辛基、癸基、十二烷基三甲基溴化铵 ( $C_8NTMB$ 、 $C_{10}NTMB$ 、 $C_{12}NTMB$ ): 北京化工厂试剂, 丙酮-乙醇混合溶剂中多次重结晶产品. 上述表面活性剂均经滴体积法测定  $\gamma \log c$  曲线无最低点.

1998-03-25 收到初稿, 1998-06-11 收到修改稿. 联系人: 黄建滨. \* 国家自然科学基金资助项目 (29773004)

(3) 甲酰胺: A.R 日本进口分装, 中国医药公司北京采购供应站经销.

(4) 硼砂 ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ): 北京化工厂分析纯产品.

(5) 水: 离子交换水中加入高锰酸钾放置 24 h 后蒸馏得到.

## 1.2 实验方法

(1) 用滴体积法<sup>[9]</sup>在  $30 \pm 0.2$  °C 测定各体系的表面张力, FA/水溶液密度由 DMA45 型数字密度仪 (Anton Paar K.G.A-8054, GRAZ, Australia) 测定. 恒定水溶液 pH 值为 9.2 (硼砂:  $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ).

(2) 50 °C 下超声震荡 (海豚牌 CQ-250 水浴式超声波清洗器) 30 min (超声法) 或室温 ( $\sim 20$  °C) 下直接混合表面活性剂 (自发) 制备囊泡. 负染色法 (染色液为醋酸双氧铀溶液) 制备样品. JEMCX-100II 型透射电镜观测.

(3) 752 型紫外可见分光光度计 (上海第三分析仪器厂) 在波长 600 nm 处进行表面活性剂溶液吸光度的测定.

## 2 结果与讨论

### 2.1 羧酸钠与烷基三甲基溴化铵 1:1 混合体系在 FA/ 水中的表面张力

30 °C 时  $\text{C}_{11}\text{COONa}-\text{C}_8\text{NTMB}$ 、 $\text{C}_{11}\text{COONa}-\text{C}_{12}\text{NTMB}$ 、 $\text{C}_9\text{COONa}-\text{C}_{10}\text{NTMB}$  在 FA/ 水中的表面张力曲线见图 1-3. 自表面张力 - 浓度对数 ( $\gamma \log c$ ) 曲线的转折点求出混合表面活性剂的临界胶团浓度 (cmc) 和此浓度时的表面张力 ( $\gamma_{\text{cmc}}$ ). 结果列于表 1-2.

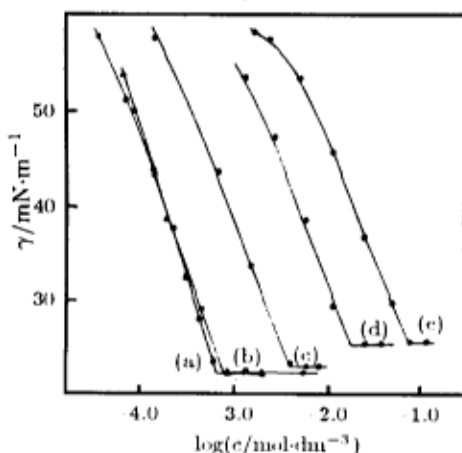


图 1 1:1  $\text{C}_{11}\text{COONa}-\text{C}_{12}\text{NTMB}$  体系在 FA/ 水混合溶剂中的表面张力  $\gamma$  曲线

Fig.1 Surface tension  $\gamma$  curves in 1:1  $\text{C}_{11}\text{COONa}-\text{C}_{12}\text{NTMB}$  system  
FA/water volume ratio: (a)0:1, (b)1:9,  
(c)1:3, (d)1:1, (e) 3:1

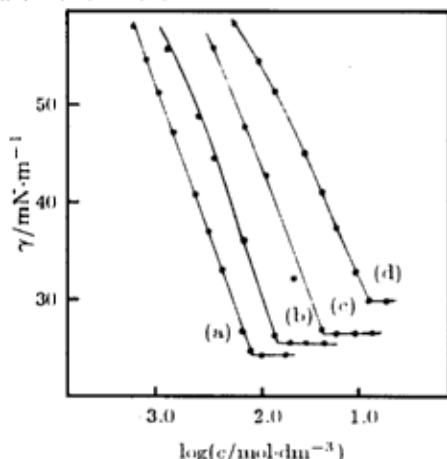


图 2 1:1  $\text{C}_9\text{COONa}-\text{C}_{10}\text{NTMB}$  体系在 FA/ 水混合溶剂中的表面张力  $\gamma$  曲线

Fig.2 Surface tension  $\gamma$  curves in 1:1  $\text{C}_9\text{COONa}-\text{C}_{10}\text{NTMB}$  system  
FA/water volume ratio: (a)0:1, (b)1:9,  
(c)1:3, (d)1:1

上述实验结果说明: 在较高比例的 FA/ 水混合溶剂中混合表面活性剂仍可以形成胶团, 但随 FA 含量增大 cmc 值增大,  $\gamma_{\text{cmc}}$  值亦有增加的趋势. 由于 FA 表面张力较低 ( $\sim 58 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ), 随

FA 浓度增大混合溶剂的表面张力下降 (见表 1)。故  $\gamma_{cmc}$  随 FA 含量增加而变大不能简单地归结为 FA 对溶剂表面张力的影响, 而应考虑溶液表面组成和结构的变化。如: 甲酰胺分子会参与溶液的表面吸附层, 这和体系疏溶剂效应减弱的结果都将使得混合体系的表面活性剂的饱和吸附量减小, 从而对  $\gamma_{cmc}$  产生影响。

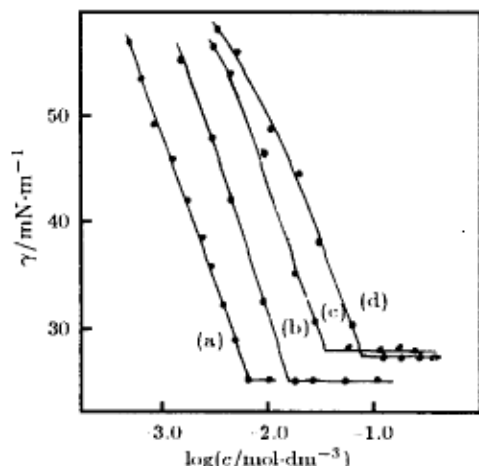


图 3 1:1C<sub>11</sub>COONa-C<sub>8</sub>NTMB 体系在 FA/水混合溶剂中的表面张力  $\gamma$  曲线

Fig.3 Surface tension  $\gamma$  curves in 1:1 C<sub>11</sub>COONa-C<sub>8</sub>NTMB system FA/water volume ratio: (a)0:1, (b)1:9, (c)1:3, (d)1:1

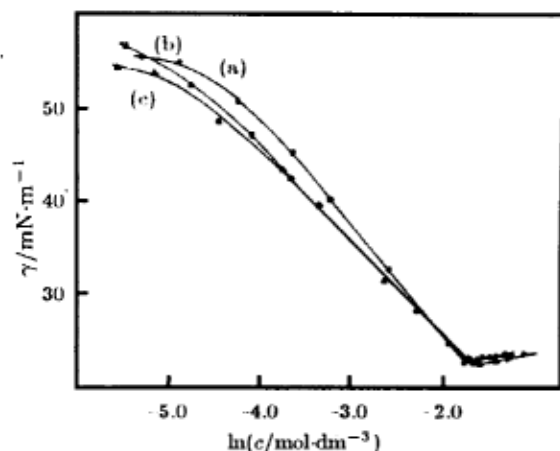


图 4 1:1C<sub>11</sub>COONa-C<sub>12</sub>NTMB 体系在 FA 中不同温度时的表面张力  $\gamma$  曲线

Fig.4 Surface tension  $\gamma$  curves of 1:1 C<sub>11</sub>COONa-C<sub>12</sub>NTMB system in FA (a) 50 °C, (b) 55 °C, (c) 60 °C

表 1 FA/水中 1:1C<sub>11</sub>COONa-C<sub>12</sub>NTMB 的 cmc 和  $\gamma_{cmc}$  值 (30 °C)

Table 1 The cmc and  $\gamma_{cmc}$  values of 1:1C<sub>11</sub>COONa-C<sub>12</sub>NTMB system in FA/H<sub>2</sub>O

FA/H <sub>2</sub> O (volume ratio)	$\gamma_0$ mN·m <sup>-1</sup>	cmc mol·dm <sup>-3</sup>	$\gamma_{cmc}$ mN·m <sup>-1</sup>
0:1	71.2	$6.61 \times 10^{-4}$	22.1
1:9	64.6	$7.94 \times 10^{-4}$	22.2
1:3	65.0	$4.07 \times 10^{-3}$	22.8
1:1	62.3	$1.74 \times 10^{-2}$	25.2
3:1	59.2	$7.76 \times 10^{-2}$	26.1

1)  $\gamma_0$  is solvent surface tension

表 2 FA/水中 1:1 混合表面活性剂体系的 cmc 和  $\gamma_{cmc}$  值 (30 °C)

Table 2 The cmc and  $\gamma_{cmc}$  values of 1:1 cationic-anionic surfactant systems in FA/H<sub>2</sub>O

FA/H <sub>2</sub> O (volume ratio)	C <sub>9</sub> COONa-C <sub>10</sub> NTMB		C <sub>12</sub> COONa-C <sub>8</sub> NTMB	
	cmc/mol·dm <sup>-3</sup>	$\gamma_{cmc}$ /mN·m <sup>-1</sup>	cmc/mol·dm <sup>-3</sup>	$\gamma_{cmc}$ /mN·m <sup>-1</sup>
0:1	$8.71 \times 10^{-3}$	23.5	$6.31 \times 10^{-3}$	24.9
1:9	$1.48 \times 10^{-2}$	25.4	$1.51 \times 10^{-2}$	25.4
1:3	$4.47 \times 10^{-2}$	26.3	$3.31 \times 10^{-2}$	28.2
1:1	$1.32 \times 10^{-1}$	29.6	$7.76 \times 10^{-1}$	27.6

## 2.2 溶液表面的组成与结构

恒 pH、离子强度下, 正负离子表面活性剂 1:1 混合体系中 Gibbs 吸附公式可写作<sup>[10]</sup>:

$$-d\gamma/RT = \Gamma_{R1}^+ d\ln c_{n1}^+ + \Gamma_{R2}^- d\ln c_{n2}^- = (\Gamma_{R1}^+ + \Gamma_{R2}^-) d\ln c_{n1}^+ \quad (1)$$

其中  $\Gamma_{R1}^+$ 、 $\Gamma_{R2}^-$ 、 $c_{n1}^+$ 、 $c_{n2}^-$  分别为正负表面活性剂各自的吸附量和浓度. 混合体系表面活性剂总吸附量  $\Gamma_T$  和正负表面活性剂分子在表面平均所占面积  $A$  分别为:

$$\Gamma_T = \Gamma_{R1}^+ + \Gamma_{R2}^- = -d\gamma/2.303RT d\lg c_{n1}^+ \quad (2)$$

$$A = 1/N_0 \Gamma_T \quad (3)$$

$N_0$  为 Avogadro 常数. 由 (2)、(3) 式及图 1-3 可求出各体系混合表面活性剂的饱和吸附量  $\Gamma_\infty$  及分子极限面积  $A_m$  (表 3).

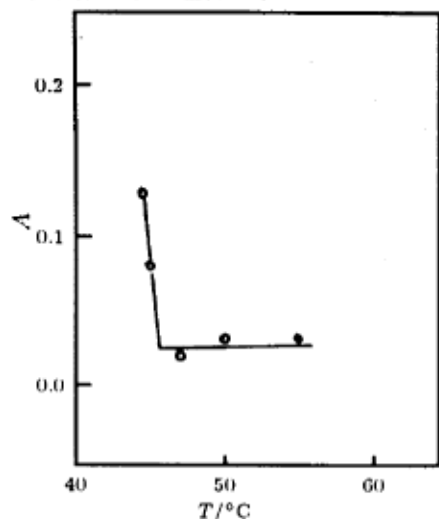


图 5 1:1  $C_{11}COONa-C_{12}NTMB$  体系 ( $0.16 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) 在 FA 中的吸光度-温度曲线

Fig.5 The absorbance-temperature curve of 1:1  $C_{11}COONa-C_{12}NTMB$  system ( $0.16 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) in FA

结果表明: 各体系中随 FA 比例增加表面活性剂的饱和吸附量逐渐减少, 表面活性剂分子在表面所占面积增大. 由于 FA 对水具有表面活性, 故此时表面饱和吸附层将由正、负表面活性剂和 FA 构成; 比水溶液表面的饱和吸附层, 正负离子表面活性剂吸附明显减少, 代以适量的 FA 吸附. 由于 FA 降低水表面张力能力显著低于正负离子表面活性剂 (前者自身的表面张力为  $58 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , 而后者可将水的表面张力降至  $22 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ). 故随 FA 在溶剂中所占比例量增加, 溶液的  $\gamma_{cmc}$  上升.

2.3 正负离子表面活性剂在 FA 中的溶解性与 Krafft 点

正负离子表面活性剂在 FA 中的溶解性低于在水中的溶解性. 不同温度下对  $C_{11}COONa-C_8NTMB$ 、 $C_{11}COONa-C_{12}NTMB$ 、 $C_9COONa-C_{10}NTMB$  1:1 混合体系进行了表面张力的测定. 结果表明: 当温度低于  $30^\circ\text{C}$  时, 在溶解范围内各混合体系均未观察到  $\gamma \log c$  曲线的转折点, 说明它们的 Krafft 点均在  $30^\circ\text{C}$  以上. 温度在  $40^\circ\text{C}$  以上时  $\gamma \log c$  曲线在肉眼观察的溶解范围内有明显的转折点 (见图 4). 但是, 胶团形成和表面活性剂固相析出在  $\gamma \log c$  曲线上都会显示转折现象, 但前者不会引起透光率的变化, 而后者则或多或少地引起溶液透光率改变. 在  $40^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$ 、 $50^\circ\text{C}$  和  $55^\circ\text{C}$  下,  $C_{11}COONa-C_{12}NTMB$  体系  $\gamma \log c$  曲线转折点前后体系的吸光度测定结果见表 4. 可以看到  $40^\circ\text{C}$ 、 $45^\circ\text{C}$   $\gamma \log c$  曲线转折点前后体系的吸光度有较为显著的变化; 所以上述温度时  $\gamma \log c$  曲线转折点可能是由于表面活性剂在 FA 中析出细微粒子而造成的. 而在  $50^\circ\text{C}$ 、 $55^\circ\text{C}$  时  $\gamma \log c$  曲线转折点前后体系的吸光度可认为基本相同. 其转折点为表面活性剂胶团形成所致. 自  $C_{11}COONa-C_{12}NTMB$  体系吸光度随温度变化的结果 (见图 5) 得到, 它在 FA 中的 Krafft 点约为  $45.5^\circ\text{C}$ .

表 3 30 °C 时不同 FA/ 水比例下混合表面活性剂的  $\Gamma_{\infty}$  ( $\times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) 与  $A_m$  ( $\text{nm}^2$ )

Table 3 The  $\Gamma_{\infty}$  ( $\times 10^6 \text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$ ) and  $A_m$  ( $\text{nm}^2$ ) values of cationic surfactant systems at different FA/ $\text{H}_2\text{O}$  ratio(30 °C)

Systems	0:1		1:9		1:3		1:1		3:1	
	$\Gamma_{\infty}$	$A_m$	$\Gamma_{\infty}$	$A_m$	$\Gamma_{\infty}$	$A_m$	$\Gamma_{\infty}$	$A_m$	$\Gamma_{\infty}$	$A_m$
$\text{C}_{11}\text{COONa}-\text{C}_{12}\text{NTMB}$	5.4	0.31	5.1	0.33	4.7	0.35	4.5	0.37	4.3	0.39
$\text{C}_9\text{COONa}-\text{C}_{10}\text{NTMB}$	5.0	0.33	5.4	0.31	4.8	0.34	4.1	0.41		
$\text{C}_{11}\text{COONa}-\text{C}_8\text{NTMB}$	5.2	0.32	5.5	0.30	5.0	0.33	4.8	0.35		

表 4 不同温度  $\text{C}_{11}\text{COONa}-\text{C}_{12}\text{NTMB}$   $\gamma$ -logc 曲线转折点前后的吸光度

Table 4 The differences of absorbance( $\Delta A$ ) in  $\text{C}_{11}\text{COONa}-\text{C}_{12}\text{NTMB}$  system before and after cmc

$T/^\circ\text{C}$	cmc/mol·dm <sup>-3</sup>	$A$	$\Delta A$
40	0.10	0.00	0.10
	0.13	0.10	
45	0.13	0.00	0.08
	0.16	0.08	
50	0.16	0.02	0.01
	0.25	0.03	
55	0.16	0.03	0.00
	0.25	0.03	

#### 2.4 正负离子表面活性剂在 FA 中的 cmc 与胶团形成热力学参数

$\text{C}_{11}\text{COONa}-\text{C}_{12}\text{NTMB}$  1:1 混合体系 50、55 和 60 °C 时在 FA 中的  $\gamma$ -lnc 曲线见图 4. 其表面与胶团性质见表 5.

表 5 不同温度下 1:1  $\text{C}_{11}\text{COONa}-\text{C}_{12}\text{NTMB}$  体系在 FA 中的表面与胶团性质

Table 5 The surface properties of 1:1  $\text{C}_{11}\text{COONa}-\text{C}_{12}\text{NTMB}$  system in FA

$T/^\circ\text{C}$	$\gamma_{cmc}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	cmc/mol·dm <sup>-3</sup>	$10^{-6} \times \Gamma_{\infty}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	$A_m/\text{nm}^2$
50	22.7	0.167	1.98	0.84
55	23.1	0.172	1.59	1.05
60	22.5	0.179	1.52	1.09

$\text{C}_{11}\text{COONa}-\text{C}_{12}\text{NTMB}$  体系在 FA 中的 cmc 值较高 (约为其在水溶液中的 200 倍). 这与 Almgren<sup>[6]</sup> 等在 SDS、CTAB 等单一离子型表面活性剂体系的研究工作相似. 与其在水溶液及 FA/水混合溶剂相比, 在 FA 中正负离子表面活性剂的饱和吸附量减小, 分子极限吸附面积增大. 此结果与周亚平等<sup>[11]</sup> 在单一离子型阴表面活性剂体系在 FA 中的结果类同. 造成上述现象可能仍是由于 FA 体系较水体系疏溶剂效应弱和溶剂 (FA) 分子的竞争吸附.

由相分离模型, 一定温度和压力下胶团形成标准自由能  $\Delta G_m$  有<sup>[12]</sup>:

$$\Delta G_m = 2RT \ln c_m c \quad (4)$$

标准自由焓  $\Delta H_m$  和标准熵变  $\Delta S_m$  可由

$$\Delta H_m = -2RT^2 d(\ln c_m c) / dT \quad (5)$$

$$\Delta S_m = (\Delta H_m - \Delta G_m) / T \quad (6)$$

$C_{11}COONa-C_{12}NTMB$  体系在 FA 中的胶团形成热力学参数计算结果见表 6. 可以看出, 它在 FA 中的  $-\Delta G_m$  明显小于在水中  $-\Delta G_m(57.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ , 表明混合表面活性剂在 FA 中的形成胶团的能力要远逊于在水中, 而  $\Delta H_m < 0$ 、 $\Delta S_m > 0$  则表明 FA 中混合表面活性剂胶团的形成不仅仅是熵驱动效应, 焓变同样对胶团的形成起着促进作用.

表 6  $C_{11}COONa-C_{12}NTMB$  体系在 FA 中的胶团形成热力学参数  
Table 6 The standard thermodynamic parameters of micellization of

$C_{11}COONa-C_{12}NTMB$  in FA

$T / ^\circ\text{C}$	$\Delta G_m / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H_m / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S_m / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
50	-21.2	-12.1	28.2
55	-21.4	-12.4	27.4
60	-21.6	-12.8	26.4

## 2.5 FA 对正负离子表面活性剂水溶液形成囊泡的影响

1:1 羧酸盐与溴化烷基季铵盐混合水溶液可自发 (不经超声) 或在超声条件下形成单室囊泡<sup>[13-14]</sup>. 此类囊泡具有较好的稳定性, 其中加入较大含量乙醇后囊泡仍可存在<sup>[14]</sup>. 室温下将 FA 加入正负离子表面活性剂 1:1 混合的  $C_{11}COONa-C_{12}NTMB$  和  $C_9COONa-C_{10}NTMB$  水溶液中, 发现较少量的 FA 即对囊泡有明显的破坏作用 (表 7): 对于  $C_{11}COONa-C_{12}NTMB$  体系, 添加 FA 5% (体积比) 左右囊泡即被破坏.  $C_9COONa-C_{10}NTMB$  体系超声条件下形成的囊泡, 在添加 FA 达到 15% 时也被破坏. 这显著不同于同为极性溶剂的乙醇的影响, 后者不仅在添加量达到 50% 时, 甚至在无水乙醇中正负离子表面活性剂仍可形成囊泡<sup>[15]</sup>.

表 7 FA 加入对正负离子表面活性剂混合体系囊泡的影响

Table 7 The influence of FA addition to catanionic surfactant vesicles

1:1 systems	FA/H <sub>2</sub> O volume ratio	$c^a)$ mol·dm <sup>-3</sup>	solution appearance	vesicle forming condition	EM observation <sup>b)</sup>
$C_{11}COONa-C_{12}NTMB$	0	$5.0 \times 10^{-3}$	clear	spontaneous	+
	3%	$5.0 \times 10^{-3}$	clear	spontaneous	+ ·
	5%	$5.0 \times 10^{-3}$	clear	spontaneous	-
$C_9COONa-C_{10}NTMB$	0	$2.5 \times 10^{-2}$	clear	sonication	+
	5-10%	$2.5 \times 10^{-2}$	clear	sonication	+
	15%	$2.5 \times 10^{-2}$	clear	sonication	-

a)  $c$  is surfactant concentration.

b) + vesicle formation, · no vesicles, + · organized assemblies without vesicle characteristics

应用我们在前文<sup>[12]</sup>中提出的溶剂介电效应原理同样可以解释 FA 与乙醇不同的影响。FA 的介电常数较高(甲酰胺、水与乙醇的介电常数分别为 109.5、80 和 24.3<sup>[2]</sup>)。因此与加入乙醇不同,加入 FA 在减弱体系疏溶剂效应<sup>[2]</sup>的同时,也将使得正负离子表面活性剂分子间的吸引力减弱,产生不利于囊泡形成的结果。

### 3 结论

对 FA/水及 FA 中羧酸盐与溴化烷基季铵盐 1:1 混合体系表面性质的研究表明:FA 的介入对表面活性剂分子形成胶团、囊泡均有不利的影响。此类表面活性剂在 FA 中形成胶团能力比在水中弱。表现在 cmc 值随 FA 比例增加而增大。在 FA 中的 Kraft 点较高约为 45.5 °C。胶团形成标准自由能为负值,但远小于其在水中的值。 $\Delta H_m < 0$ 、 $\Delta S_m > 0$  说明其胶体化作用不仅为焓驱动,焓变亦是有利因素。少量 FA 的介入对表面活性剂混合体系在超声和自发条件下形成的囊泡均有较为明显的破坏作用。体系疏溶剂效应的减弱与体系介电常数增高造成正负离子表面活性剂分子间电性吸引力降低,可能是造成此现象的原因。

### 参 考 文 献

- 1 Ray A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, **91**:6511
- 2 Ray A. *Nature*, **1971**, **231**:313
- 3 Gopal R. Singh J R. *J. Phys. Chem.*, **1973**, **71**:554
- 4 Gopal R. Singh J R. *Kolloid Z Z. Polym.*, **1970**, **239**:699
- 5 Singh H N. Saleem S M. Singh R P. *J. Phys. Chem.*, **1980**, **84**:2191
- 6 Algren M. Swarup S. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**:4621
- 7 Rico I. Larres A. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**:5870
- 8 Couper A. Gladden G P. Ingram B. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1975**, **59**:63
- 9 Zhu Binyao(朱步瑶). Zhao Guoxi(赵国玺). *Huaxue Tongbao(化学通报)*, **1981**, **6**:341
- 10 Zhao Guoxi(赵国玺). *Physical Chemistry of Surfactants(表面活性剂物理化学)* Beijing(北京): Peking University Press(北京大学出版社). 1982. 73p
- 11 Zhou Yaping(周亚平). Master Thesis(硕士论文)(1984). Beijing(北京). Peking University(北京大学). 1982
- 12 Zhao Guoxi(赵国玺). *Physical Chemistry of Surfactants(表面活性剂物理化学)*. Beijing(北京): Peking University Press(北京大学出版社). 1982. 138p
- 13 Zhao Guoxi(赵国玺). Huang Jianbin(黄健滨). *Wuli Huaxue Xuebao(物理化学学报)*, **1992**, **8**:583
- 14 Huang J B. Zhao G X. *Colloid & Polym. Sci.*, **1995**, **273**:156
- 15 Huang J B. Zhu B Y. Zhao G X. *et al. Langmuir*, **1997**, **13**:5759
- 16 Fendler J H. *Membrane Mimetic Chemistry*. New York: Wiley. 1982. Ch.6
- 17 Israelachvili J N. *Intermolecular and Surface Forces*. London: Academic Press. 1985. Ch16

## Research on Molecular Organized Assemblies of Catanionic Surfactants in Formamide and Formamide/water Solution\*

Huang Jianbin He Ping He Xu Zhu Buyao

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

**Abstract** Molecular organized assemblies of 1:1 mixed solution of sodium alkylcarboxylate-alkyltrimethylammonium bromide were investigated in formamide(FA) and FA/water mixtures. The critical micelle concentration(cmc) values of catanionic surfactants determined by the surface tension curves increase as the fraction of FA in the mixed solvents increases. Above the Kraft point( $\sim 45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), micellization and surface adsorption properties of mixed surfactants in FA were studied. The cmc is  $0.167$ ,  $0.172$  and  $0.179\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  for  $50$ ,  $55$  and  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ . The standard thermodynamic parameters of micellization for catanionic surfactants in FA were calculated according to the model of charged pseudo-phased separation. The influence of FA addition on catanionic surfactant vesicle was also studied.

**Keywords:** Molecular organized assemblies, Micelle, Vesicle. Non-aqueous solvent

---

Received 1998-03-25, revised 1998-06-11. Correspondent: Huang Jianbin. \* The Project Supported by NSFC(29773004)