

Gemini 阴离子表面活性剂水溶液的聚集性质

朱 森 程 发 郑宝江 于九皋

(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

摘要 合成了一种 Gemini 阴离子表面活性剂, 测定了其临界胶束浓度 cmc 和 cmc 时的表面张力 γ_{cmc} , 与传统的单基表面活性剂相比, 其临界胶束浓度降低了一个数量级, 具有突出的降低水的表面张力的效率; 研究了该种 Gemini 表面活性剂的浓度对于胶束聚集数的影响, 结果表明, 随着浓度的增加, 胶束聚集数出现了一个极大值, 同时观察到液晶微相的生成.

关键词: Gemini 阴离子表面活性剂, 滴体积法, 临界胶束浓度, 胶束聚集数

中图分类号: O648

当前, 一种新型的表面活性剂, Gemini 表面活性剂, 由于其结构的特殊性, 可以阻抑表面活性剂有序聚集过程中的头基分离力, 极大地提高了表面活性, 与同碳链的单基表面活性剂相比, 有一系列优异性能, 从而成为了国内外表面与胶体化学研究的热点^[1-4]. 但是目前对于 Gemini 表面活性剂的研究多以合成和性能评价为主, 应用方面很少涉及, 作者根据油田三采后进一步提高原油采收率的需求, 以壬基酚为原料, 合成了一种 Gemini 阴离子表面活性剂, 测定了其临界胶束浓度、表面张力, 并考察了浓度对于胶束聚集数的影响, 希望可以为其用于油田驱油提高原油采收率提供理论的指导.

1 实验部分

1.1 实验药品

壬基酚, 工业一级; 甲基紫精 (MV^{2+}), GR 优级纯试剂, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 十六烷基三甲基溴化铵, AR 级, 天津市华真特种化学试剂厂; 1, 4-二溴丁烷, CP 级, 北京化工厂; 氯磺酸, CP 级, 中国医药集团上海化学试剂公司.

1.2 实验仪器及测定

荧光分光光度计 (970CRT), 上海分析仪器总厂; 改进的滴体积法测表面张力装置 (自制); 傅立叶红外光谱仪, BIO-BAD EXALIBURFTS3000 型, 美国产, KBr 压片; 1H NMR, Varian Unity-Plus 400 型, 美国产.

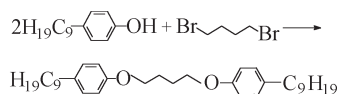
用改进的滴体积装置测定表面活性剂水溶液

的表面张力^[5]. 用 970CRT 型荧光分光光度计, 以甲基紫精为猝灭剂, 利用自身稳态荧光猝灭法求得胶束聚集数 $N^{[6-7]}$, 所用激发波长为 286 nm, 测定前通氮气 15 min 除去溶液中残存的氧分子.

2 结果与讨论

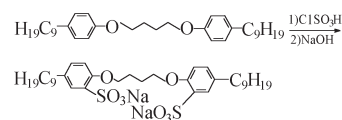
2.1 Gemini 阴离子表面活性剂的合成

2.1.1 合成双醚



将 22 g 壬基酚 (0.1 mol) 置于装有机机械搅拌及回流冷凝管和温度计的 250 mL 四口烧瓶中, 并加入 2 g 十六烷基三甲基溴化铵及 100 mL 15% (质量分数) 的氢氧化钠溶液, 搅拌, 并加热至 70 °C, 用移液管量取 6 mL 的 1, 4-二溴丁烷加入反应体系, 继续加热至 90 °C, 反应 2 h, 停止反应. 将体系冷却, 向体系中分三次加入 50 mL 乙醚进行萃取, 将萃取液先用 3% 醋酸溶液洗涤, 后用水洗, 然后用无水硫酸镁干燥, 过滤, 再用旋转蒸发器旋干溶剂, 可得 21.6 g 双醚.

2.1.2 磺化



将 20 g 双醚置于装有氯化氢吸收装置的三口

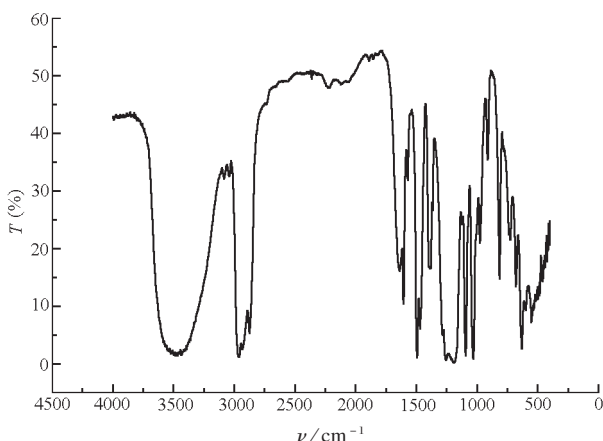


图1 Gemini表面活性剂的红外光谱图

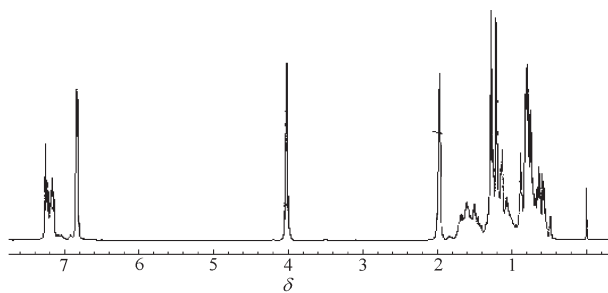
Fig. 1 IR spectrum of the Gemini surfactant

烧瓶中, 并加入 50 mL 无水二氯甲烷, 磁力搅拌, 将 5.4 mL 氯磺酸溶于 30 mL 无水二氯甲烷, 在室温下 1 h 内滴入反应体系, 继续反应 4 h, 停止反应, 用氢氧化钠的乙醇溶液中和, 旋干溶剂, 用 95% 的乙醇对其进行重结晶, 得白色固体即为产品(经表面张力曲线测定无最低点).

2.2 Gemini 阴离子的结构表征

2.2.1 红外谱图的表征

图 1 是 Gemini 表面活性剂的红外谱图. 其中 2 990 ~ 2 800 cm^{-1} 范围内是甲基和亚甲基的反对称和对称伸缩振动吸收带相互重叠的结果; 1 470 cm^{-1} 处的中等强度的吸收带是甲基的反对称弯曲振动和亚甲基对称弯曲振动吸收带的重叠谱带;

图2 Gemini表面活性剂的¹H NMRFig. 2 ¹H NMR of the Gemini surfactant表1 Gemini表面活性剂¹H NMR 化学位移Table 1 Chemical shift of ¹H NMR for Gemini surfactant

| Sample | Chemical shift δ | | | | | |
|--------|-------------------------|------------------|----------------------|-----------------|-------------------|-----------------------|
| | Alkyl chain | | | Ar - H | Alkanediyl spacer | |
| | CH ₃ | CH ₂ | Ar - CH ₂ | | CH ₂ | ArO - CH ₂ |
| Gemini | 0.86 ~ 0.90(6H) | 0.90 ~ 1.40(28H) | 2.05(4H) | 7.11 ~ 7.30(6H) | 1.50 ~ 1.71(4H) | 4.02(4H) |

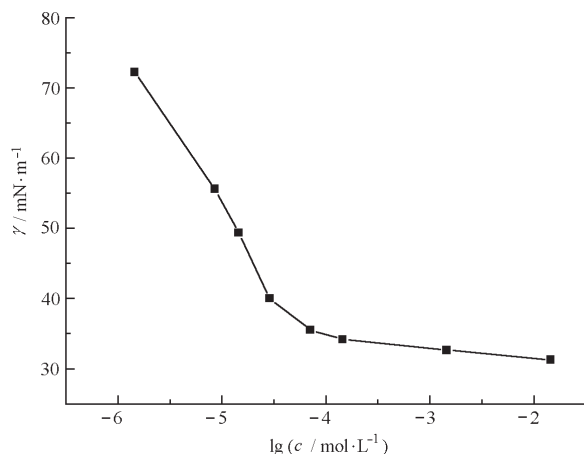


图3 Gemini表面活性剂的表面张力 - 浓度图

Fig. 3 Surface tension curves of Gemini surfactant

1 380 cm^{-1} 附近的中等强度的吸收带是甲基的对称弯曲振动吸收带; 724 cm^{-1} 处的较弱的吸收带是亚甲基的面内摇摆振动吸收带; 3 100 ~ 3 000 cm^{-1} 为苯环上 =C - H 的伸缩振动吸收带, 1 600 和 1 500 cm^{-1} 附近为苯环的骨架振动吸收带; 1 250 ~ 1 190 cm^{-1} 范围内的两个谱带是 $\nu(\text{SO}_2, \text{as})$ 和 $\nu(\text{SO}_2, \text{s})$ 的吸收带(其中约 3 400 cm^{-1} 、约 1 630 cm^{-1} 和 700 cm^{-1} 以下的吸收带是其吸附水的吸收带); 1 275 ~ 1 200 cm^{-1} 为苯环和亚甲基相连的 Ar - O - R 的吸收带.

2.2.2 ¹H NMR 的表征

图 2 为 Gemini 表面活性剂的核磁共振图谱, δ 6.82 为溶剂峰, 谱图的解析结果如表 1 所示.

2.3 临界胶束浓度及表面张力的考察

用改进的滴体积装置测量了不同浓度下 Gemini 表面活性剂的表面张力, 图 3 为表面张力 - 浓度曲线.

由表面张力 - 浓度曲线突变可以得出 Gemini 表面活性剂的临界胶束浓度和 C_{20} (使表面张力降低 20 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 需的表面活性剂的浓度) 分别约为 $1.25 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $1.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 同时可以得到临界胶束浓度时的表面张力, 分别列于表 2, 表 2 同时列出了一些常用的单基表面活性剂作比较.

表 2 Gemini 及一些常用单基表面活性剂的 cmc、 γ_{cmc} 和 C_{20} 的数值^[8-9]

Table 2 Values of cmc, γ_{cmc} and C_{20} of Gemini and conventional monomeric surfactants

| Samples | cmc | γ_{cmc} | C_{20} |
|---------|------------------------|----------------------|------------------------|
| | mmol · L ⁻¹ | mN · m ⁻¹ | mmol · L ⁻¹ |
| Gemini | 0.14 | 35.8 | 0.015 |
| AS | 8.7 | 39.2 | 4.4 |
| SDS | 8.1 | 39.0 | 3.1 |

C_{20} : surfactant concentration in the solution phase that will reduce the surface tension of the solvent by 20 mN · m⁻¹.

由表 2 可以看出, Gemini 与传统的单基表面活性剂相比, 其临界胶束浓度普遍降低了一个数量级左右, 显示了较高的表面活性. 主要是因为 Gemini 表面活性剂中, 两个离子头基是靠联接基团通过化学键连接的, 由此造成了两个表面活性剂单体分子之间相当紧密的连接, 致使碳氢链间更容易产生强相互作用, 即抑制了亲水头基之间由于静电斥力所引起的分离作用, 增强了疏水烷烃链之间的结合, 使 Gemini 表面活性剂更容易聚集成胶束, 大大提高了表面活性, 这也是 Gemini 表面活性剂和单基表面活性剂相比, 具有高表面活性的根本原因. 同时, 由于两个离子头基间的化学键连接不破坏其亲水性, 也就为这种高表面活性的 Gemini 表面活性剂的广泛应用提供了基础.

从降低表面张力的角度看, Gemini 表面活性剂与传统的单基表面活性剂相比, 没有显著的优越性, 基本上处于一个水平, 只是由 C_{20} 可知, 使水的表面张力同样降低 20 mN · m⁻¹ 所需的 Gemini 表面活

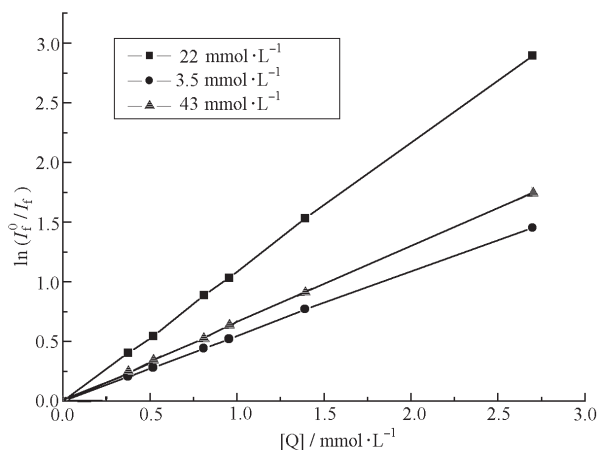


图 4 Gemini 表面活性剂 $\ln(I_0^0 / I_t)$ - 猝灭剂浓度关系图

Fig. 4 Influence of the concentration of the MV²⁺ on the $\ln(I_0^0 / I_t)$ of Gemini surfactant

表 3 不同浓度下 Gemini 表面活性剂的胶束聚集数

Table 3 Aggregation numbers of Gemini surfactant at different concentrations

| $c / \text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 3.5 | 22 | 43 |
|---------------------------------------|-----|----|----|
| Aggregation number (N) | 8 | 15 | 9 |

性剂的浓度要比单基的低两个数量级, 显示了突出的降低水的表面张力的效率.

2.4 Gemini 表面活性剂的聚集数的研究

本文所合成的 Gemini 表面活性剂本身含有荧光生色苯氧基, 而 MV²⁺ 可以有效地猝灭其产生的荧光, 因此以 MV²⁺ 为猝灭剂, 利用自身稳态荧光猝灭法由下式求得聚集数 N ^[10]:

$$\ln(I_0^0 / I_t) = N \cdot [Q] / ([S] - \text{cmc})$$

I_0^0 、 I_t 分别是没有和有猝灭剂 Q 在胶束里时的荧光强度, [Q] 是猝灭剂的浓度, [S] 是表面活性剂在水溶液里的总浓度. 作 $\ln(I_0^0 / I_t) - [Q]$ 图 (图 4), 由直线斜率可以求得 N , 不同浓度下的 N 列于表 3.

由表 3 数据可知, 当 Gemini 表面活性剂浓度由 3.5 mmol · L⁻¹ 增加到 22 mmol · L⁻¹ 时, 聚集数 N 从 8 增加到 15, 表面活性剂的浓度继续增加到 43 mmol · L⁻¹ 时, 胶束聚集数又降低到 9, 在这个浓度范围内出现了聚集数的极大值. 胶束聚集数突变的

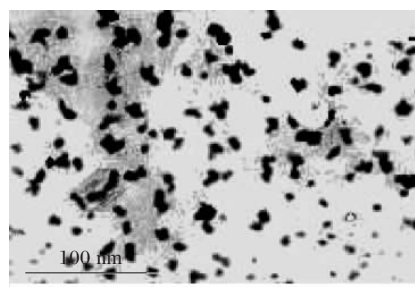


图 5 25 mmol · L⁻¹ 水溶液中的液晶态结构
Fig. 5 Liquid crystalline texture of Gemini surfactant in 25 mmol · L⁻¹ aqueous solution

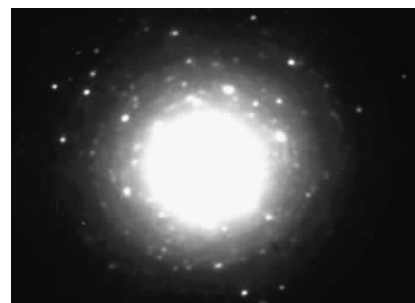


图 6 电子衍射照片
Fig. 6 Picture of electron diffraction

原因可能是由于液晶新相的生成所致,通过图 5 的偏光显微镜照片和图 6 的电子衍射照片观察到在 Gemini 表面活性剂浓度为 $25 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时有液晶微相的产生.

3 结 论

(1) Gemini 阴离子表面活性剂的 cmc 比常用的单基表面活性剂普遍降低了约一个数量级,显示了很高的表面活性;在降低表面张力的能力方面, Gemini 阴离子表面活性剂与传统的单基表面活性剂相比,没有显著差别,基本上处于同一水平,只是由 C_{20} 可知其降低水的表面张力的效率要比单基两个数量级.

(2) 在 $3.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 到 $43 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度范围内,由于有液晶微相的产生, Gemini 阴离子表面活性剂的胶束聚集数出现了极大值.

References

- Zhao, J. X. *Progress in Chemistry*, **1999**, **11**: 348 [赵剑曦. 化学进展 (*Huaxue Jinzhan*), **1999**, **11**: 348]
- Tang, S. H.; Huang, J. B.; Li, Z. C.; Wang, C. Z.; Li, M. *Progress in Natural Science*, **2001**, **11**: 1240 [唐世华, 黄建滨, 李子臣, 王传忠, 李 锰. 自然科学进展 (*Ziran Kexue Jinzhan*), **2001**, **11**: 1240]
- Rosen, M. J. *Chemtech.*, **1993**: 30
- Zana, R. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2002**, **97**: 205
- Li, X. G.; Wang, Y. H.; Zhang, M. X.; Wu, G. Q.; Liu, F. M. *Communication of Analytical Instruments*, **1995**, **5**: 133 [李学刚, 王以和, 张明晓, 吴光权, 刘发敏. 分析测试仪器通讯 (*Fenxi Ceshi Yiqi Tongxun*), **1995**, **5**: 133]
- Chen, G. Z. *Fluorescence analysis*. Beijing: Science Press, 1990: 3 [陈国珍. 荧光分析法. 北京: 科学出版社, 1990: 3]
- Chen, J. Y.; Li, G. Z.; Ru, M. Y.; Chen, G. T. *Fine Chemicals*, **1987**, **4**: 25 [陈景元, 李干佐, 茹森焱, 陈果庭. 精细化工 (*Jinxi Huagong*), **1987**, **4**: 25]
- Zhao, G. X. *Physical chemistry of surfactants*. Beijing: Peking University Press, 1984: 165 [赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984: 165]
- Manilal, D.; Anna, W. C.; Rosen, M. J. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**: 2413
- Bi, Z. C. *Oilfield Chemistry*, **1988**, **5**(3): 222 [毕只初. 油田化学 (*Youtian Huaxue*), **1988**, **5**(3): 222]

Aggregation Properties of a New Anionic Gemini Surfactant in Aqueous Solution

Zhu Sen Cheng Fa Zheng Bao-Jiang Yu Jiu-Gao

(Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract A new anionic Gemini surfactant has been synthesized by the following method: firstly a “dimer” was prepared by the reaction of nonylphenol(NP) and 1, 4-dibromobutane in the presence of a catalyst. The “dimer” was sulfonated with chlorosulfonic acid and then neutralized with sodium hydroxide to obtain the title-compound. Micellization of the Gemini surfactant was investigated by using drop volume method. Result showed that the critical micelle concentration (cmc) of the Gemini surfactant has a much lower value compared with those conventional monomeric surfactants. The aggregation number (N) of the micelle was determined with intrinsic fluorescence quenching method as a function of concentration. N goes through a maximum upon increasing the concentration of the Gemini surfactant, meanwhile the formation of liquid crystal is observed.

Keywords: Anionic Gemini surfactant, Drop volume method, cmc, Aggregation number