

[Note]

www.whxb.pku.edu.cn

乙醇/水混合溶剂中 Gemini 表面活性剂的表面性质

胡尚林^{1,2} 卢 婷¹ 兰玉茹¹ 黄建滨^{1,*}(¹ 北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871; ² 龙岩学院化学与材料学院, 福建 龙岩 364000)

摘要: 通过对 Gemini 表面活性剂 12-*s*-12 (Et)(*s*=4, 6, 8, 10, 12)体系在乙醇/水混合溶剂中的表面张力曲线的测定, 对该体系的表面性质进行了研究. 发现随乙醇/水比例变化, Gemini 各种表面化学性质, 如临界胶束浓度(cmc)、表面张力(γ_{cmc})、饱和吸附量(Γ_{max})和最小分子占有面积(A_{min})等的变化规律. 拓展了 Gemini 表面活性剂在混合溶剂中表面吸附的研究.

关键词: Gemini 表面活性剂; 表面性质; 乙醇/水混合溶剂

中图分类号: O645; O647

Surface Properties of Gemini Surfactants in Ethanol-Water Mixtures

HU Shang-Lin^{1,2} LU Ting¹ LAN Yu-Ru¹ HUANG Jian-Bin^{1,*}(¹ College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China; ² College of Chemistry and Material, Longyan University, Longyan 364000, Fujian Province, P. R. China)

Abstract: Surface properties of Gemini surfactants 12-*s*-12 (Et)(*s*=4, 6, 8, 10, 12) in ethanol/water solvents were studied by measurement of surface tension curves. Values of the critical micelle concentration (cmc), surface tension at the cmc (γ_{cmc}), saturation adsorption (Γ_{max}) and minimum area per surfactant molecule (A_{min}) for Gemini surfactants in various ethanol/water mixture ratios were determined. The effect of ethanol addition on the cmc and γ_{cmc} for this series of surfactant systems is discussed.

Key Words: Gemini surfactants; Surface properties; Ethanol-water mixed solvent

Gemini 表面活性剂是两个经典的单链表面活性剂在其亲水头基或靠近头基由一个联接基团连接在一起形成的特殊结构的两亲分子^[1-5]. 一般地说, Gemini 表面活性剂的临界胶束浓度(cmc)要比相应的单链型表面活性剂低 1-2 个数量级^[5,6]. 这是由于 Gemini 分子中的两个头基有联接基团连接, 使得它们在表面和聚集体(胶团、囊泡)中排列更为紧密. 由于其特殊的分子结构, Gemini 表面活性剂具有诸多优良的物理化学性质, 如: 降低水溶液表面张力的效率更加突出; 更好的表面活性, 良好的钙皂分散力、润湿能力、起泡和泡沫稳定性、增溶能力、抗菌能力和洗涤能力等^[7-9]. 所以, Gemini 是一类具

有广泛的研究和应用前景的表面活性剂. 我们合成了一类 Gemini 表面活性剂, 亚烷基-1,2-二(十二烷基二乙基溴化铵), 简称为 12-*s*-12(Et), 其结构式如图 1 所示. 已有的研究表明, Gemini 表面活性剂的

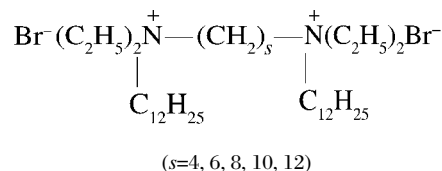


图 1 亚烷基-1,2-二(十二烷基二乙基溴化铵)(12-*s*-12 (Et) (*s*=4, 6, 8, 10, 12))的结构

Fig.1 Structure of alkanediyl- α,ω -bis(dodecyldiethylammonium)bromide (12-*s*-12 (Et)(*s*=4, 6, 8, 10, 12))

Received: July 7, 2008; Revised: September 19, 2008; Published on Web: October 23, 2008.

*Corresponding author. Email: jbhuan@pku.edu.cn; Tel: +8610-62753557.

国家自然科学基金(20573006)资助项目

亲水头基由二甲基铵变为二乙基铵, 其在水溶液中的聚集能力显著增强^[10].

在乙醇/水混合溶剂中, 乙醇的加入对表面活性剂体系的影响非常复杂. 乙醇作为一种短链的醇, 其纯溶剂的表面张力值很低, 在 20 °C 时为 22.39 mN·m⁻¹^[11]. 乙醇能与水以任意比例混溶, 又能在溶液表面发生吸附, 参与表面吸附层的组成. 研究表面活性剂分子形成的表面吸附层在乙醇分子介入后所产生的结构和组成的变化, 能够提供许多关于表面吸附层的信息^[12,13]. 我们小组^[12,13]曾分别对经典表面活性剂体系和 Bola 型表面活性剂体系中乙醇对表面性质的影响做了较为系统的研究. 本文通过对 Gemini 表面活性剂 12-*s*-12(Et)(*s*=4, 6, 8, 10, 12) 体系在乙醇/水混合溶剂中的表面张力曲线的测定, 对该体系的表面性质进行了研究, 归纳并解释了随着乙醇/水比例的变化, Gemini 各种表面性质参数的变化规律, 取得了一些有意义的结果.

1 实验部分

1.1 试剂

实验中所用的水均为二次去离子水经 KMnO₄ 处理 24 h 后, 重新蒸馏而得的重蒸水. 在碘引发条件下, 用镁条与无水乙醇(分析纯)回流反应 2 h, 去水处理后, 蒸馏得到无水乙醇. 溴化钠为北京化工厂产品, 分析纯, 在 600 °C 温度下烘干 6 h 后备用. Gemini 表面活性剂 12-*s*-12(Et)(*s*=4, 6, 8, 10, 12), 按照文献[10]的方法进行合成与提纯.

1.2 实验方法

1.2.1 乙醇/水混合物密度测定

用 DMA60 型数字密度仪(Anton Paar K.G. GRAZ, AUSTRIA)测定乙醇/水混合物的密度. 以空气、水为参考体系校正, 所有乙醇/水混合物的混合比例都是体积比.

1.2.2 溶液表面张力的测定

采用滴体积法测定溶液的表面张力^[14]. 按照由高到低的浓度顺序进行测定, 溶液稀释直接在套管中进行, 溶液表面张力由下式^[14]求得:

$$\gamma = FV\rho g\Phi/R \quad (1)$$

式中 γ 为表面张力, V 为每滴体积, R 为滴头半径, ρ 为溶液密度(可用乙醇/水混合物的密度代替), g 为重力加速度, F 为校正因子(是 R 和 V 的函数), 可在有关表中由相应的 V/R^3 值对照查出, Φ 为滴体积管的校正参数, $\Phi = \gamma_{w0}/\gamma_w(\gamma_{w0}, \gamma_w$ 分别为测量温度下, 标

准的及实测的水的表面张力). 实验中所有的 γ -lgC 曲线均在(25.0±0.1) °C 下测定.

1.2.3 溶液表面性质的计算

Gibbs 吸附公式^[15]:

$$\Gamma_{\max} = -(d\gamma/d\lg C)/2.303nRT \quad (2)$$

$$A_{\min} = 1/N_A\Gamma_{\max} \quad (3)$$

式中, C 为表面活性剂浓度, γ 为相应浓度下的表面张力, R 为气体常数, T 为绝对温度, N_A 为阿伏伽德罗常数, n 为与体系相关的参数. 对于 Gemini 体系, 公式(2)中 n 的取值一直存在争议, n 的取值与 Gemini 分子的电离度有关^[16,17]. 在 Gemini 表面活性剂 12-*s*-12(Et)中加入过量的带有共同反离子的无机盐 NaBr(0.02 mol·L⁻¹), 使得研究过程中体系反离子浓度不变, 从而将公式中的 n 确定为 1^[18], 根据公式(2)、(3)可准确计算饱和吸附量(Γ_{\max})、最小分子占有面积(A_{\min}).

2 结果与讨论

2.1 12-*s*-12(Et)体系在乙醇/水混合溶剂中的表面性质

25 °C 时, 测定了 12-*s*-12(Et)(*s*=4, 6, 8, 10, 12) 体系在乙醇/水混合溶剂中的 γ -lgC 曲线(图 2), 相关的表面性质结果列于表 1 中.

从表 1 可知, 随着乙醇的加入, 体系的饱和吸附量 Γ_{\max} 逐渐减低, 而最小分子占有面积 A_{\min} 逐渐增大. 这主要是由于随着乙醇的加入, 一方面乙醇分子与表面活性剂发生竞争吸附; 另一方面, 由于乙醇是这一类 Gemini 表面活性剂的良溶剂, 从而也削弱了表面活性剂的疏溶剂效应^[19], 这两个因素都使得表面活性剂在表面的饱和吸附量逐渐减小, 分子平均占有面积增大.

从图 2 和表 1 可以看到, 随着乙醇的加入, 体系的 γ_{cmc} 逐渐降低. 影响 γ_{cmc} 变化的因素是比较复杂的. 因为一般而言, 随体系吸附量的降低, γ_{cmc} 是要升高的, 而对于我们所研究的体系, 乙醇的加入存在两方面的影响. 一方面乙醇的加入会减弱表面活性剂的疏溶剂效应, 使溶液的表面张力升高. 但是, 由于乙醇自身的表面张力比水的表面张力低得多, 随着乙醇含量的不断增加, 表面张力会随之降低^[12,13]. 显然, 在我们所研究的体系 12-*s*-12(Et)(*s*=4, 6, 8, 10, 12)中, 后一因素起主导作用, 故 γ_{cmc} 随乙醇含量的增大而降低.

对于经典离子型表面活性剂而言, 短链脂肪醇

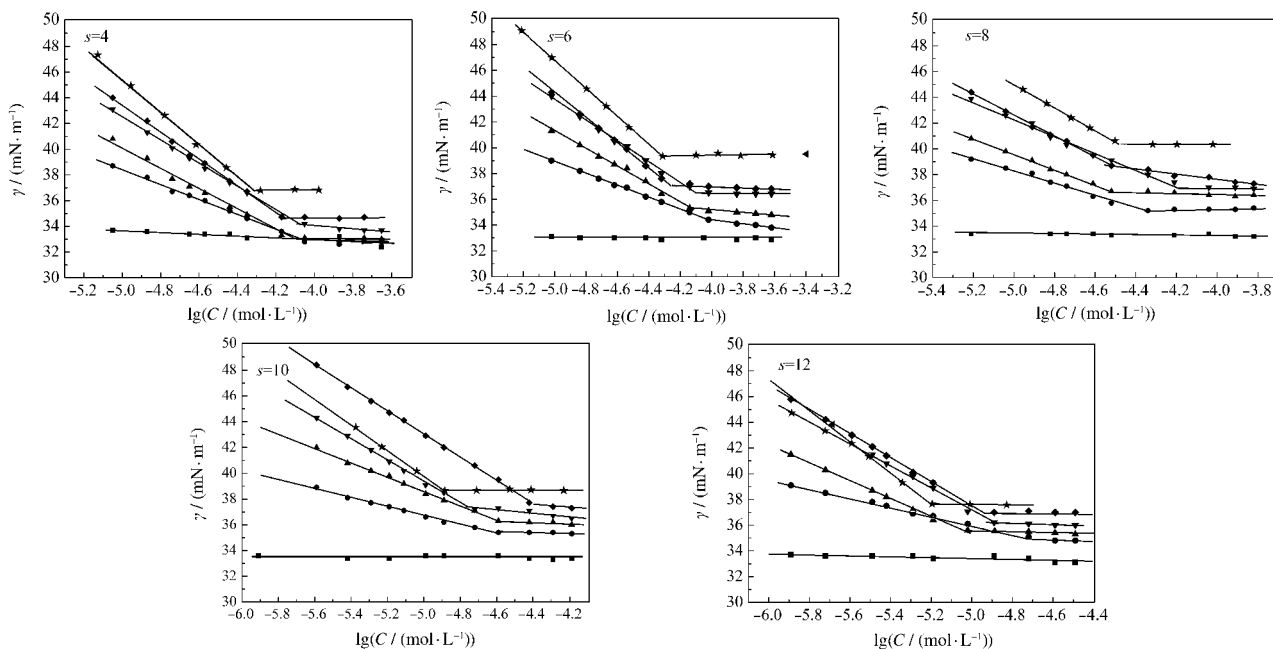


图 2 不同体积比的乙醇/水混合物中 12-s-12(Et)(s=4, 6, 8, 10, 12)的表面张力曲线

Fig.2 Surface tension of 12-s-12(Et)(s=4, 6, 8, 10, 12) in ethanol/water mixture with various volume ratios
volume ratio of ethanol/water mixture: ■) 1:2, ●) 1:4, ▲) 1:8, ▼) 1:12, ◆) 1:20, ★) 0:1

的加入,一般在低浓度时 cmc 降低,高浓度时 cmc 升高.但是,对 Gemini 型表面活性剂研究的结果表

明,cmc 的变化趋势是非常复杂的.总的说来,乙醇的加入使体系的 cmc 增大.但如果要全面解释 cmc

表 1 乙醇/水混合溶剂中 12-s-12(Et)(s=4, 6, 8, 10, 12)的表面物理化学性质

Table 1 The surface physico-chemical properties of 12-s-12(Et)(s=4, 6, 8, 10, 12) in ethanol/water mixtures

s	V _{ethanol} /V _{water}	10 ⁵ cmc/(mol·L ⁻¹)	γ _{cmc} /(mN·m ⁻¹)	10 ⁶ Γ _{cmc} /(mol·m ⁻²)	A _{cmc} /nm ²
4	1:4	8.9	32.9	1.03	1.61
	1:8	7.9	33.2	1.38	1.20
	1:12	8.5	34.1	1.58	1.05
	1:20	6.8	34.7	1.85	0.90
	0:1	4.8	36.9	2.21	0.75
6	1:4	9.6	34.4	0.81	2.05
	1:8	7.2	35.3	1.20	1.38
	1:12	7.9	36.5	1.41	1.18
	1:20	5.6	37.0	1.67	0.99
	0:1	4.9	39.4	1.89	0.88
8	1:4	4.5	35.2	0.85	1.95
	1:8	3.0	36.7	1.04	1.60
	1:12	6.6	37.0	1.16	1.43
	1:20	2.8	38.7	1.42	1.17
	0:1	3.3	40.3	1.56	1.06
10	1:4	2.5	35.4	0.61	2.72
	1:8	2.6	36.3	0.98	1.69
	1:12	2.2	37.3	1.44	1.15
	1:20	4.2	37.5	1.57	1.06
	0:1	1.3	38.7	1.73	0.96
12	1:4	1.9	35.1	0.61	2.72
	1:8	0.9	35.6	1.22	1.36
	1:12	1.3	36.2	1.51	1.10
	1:20	1.2	36.9	1.62	1.03
	0:1	0.7	37.6	2.15	0.77

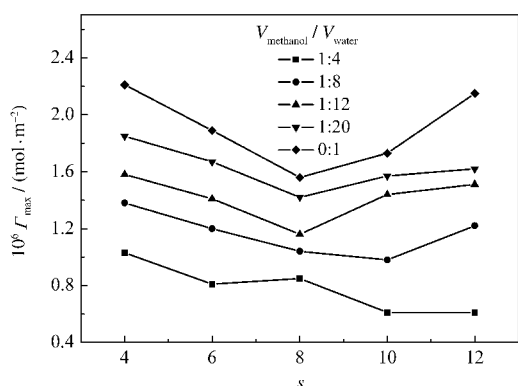


图3 乙醇/水混合物中 12-s-12(Et) 系列的 Γ_{\max} 随 s 的变化
Fig.3 Variation of Γ_{\max} with s of 12-s-12(Et) series in ethanol/water mixtures

变化的趋势, 还是比较困难的, 需要开展更多的工作以研究乙醇加入对 cmc 的影响.

2.2 12-s-12(Et) 体系的 Γ_{\max} 、 γ_{cmc} 和 cmc 随 Gemini 联接链长 s 的变化规律

12-s-12(Et) 体系不同体积比的乙醇/水混合溶剂中饱和和吸附量 Γ_{\max} 随 Gemini 联接链长 s 的变化见图 3, 图 4 给出的是 γ_{cmc} 随 s 的变化曲线, 相应 cmc- s 曲线见图 5.

从图 3 可知, 除乙醇、水的体积比为 1:4 外, 体系的 Γ_{\max} 随着 s 的增大, 呈现先减小后增大的趋势, 出现一个极小值. 这主要是由于 s 逐渐增大时, 联接基团的增长导致头基排列紧密程度下降, Γ_{\max} 减小. 但是随着 s 的进一步增大, 联接基团进一步增长, 其柔性开始发挥作用, 联接基团不再平铺在溶液表面上, 而是弯曲伸向空气中, 成为疏水链的一部分^[20,21], 分子排列更加紧密, 表面活性增强, 所以体系的 Γ_{\max} 又增大. 但是, 当乙醇、水体积比为 1:4 时, Γ_{\max} 随着 s 的变化关系较为复杂, 没有明显的变化规律.

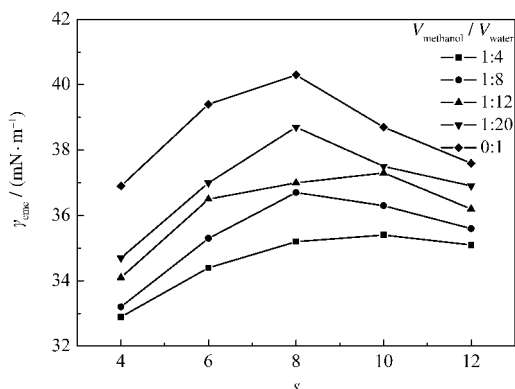


图4 乙醇/水混合物中 12-s-12(Et) 系列的 γ_{cmc} 随 s 的变化
Fig.4 Variation of γ_{cmc} with s of 12-s-12(Et) series in ethanol/water mixtures

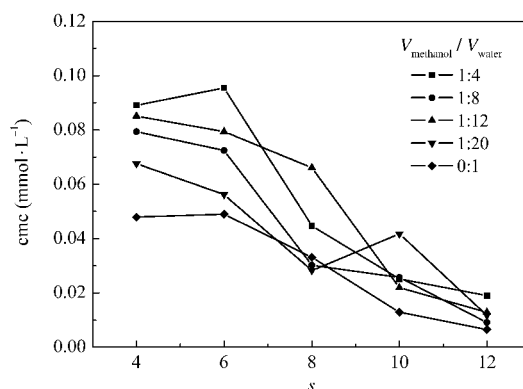


图5 乙醇/水混合物中 12-s-12(Et) 系列的 cmc 随 s 的变化
Fig.5 Variation of cmc with s of 12-s-12(Et) series in ethanol/water mixtures

从图 4 可知, 体系的 γ_{cmc} 随着 s 增大, 呈现先增大后减小的趋势, 出现一个极大值. 这与 Γ_{\max} 变化原因是一致的.

从图 5 可知, 当乙醇、水体积比为 1:4 和 0:1 时, 体系的 cmc 随 s 的增大先增大后减小, 在 $s=6$ 处出现极大值. 我们认为, 这是由于在 s 逐渐变大时, 联接基团的增长导致头基排列紧密程度下降, 所以 cmc 变大. 但是当 $s>6$ 以后, 随着联接基团的进一步增长, 联接基团的柔性开始发挥作用, 即开始发生弯曲, 随着联接基团的增长, 其疏水性使分子更容易形成胶团, cmc 反而减小. 当乙醇、水体积比为 1:8 和 1:12 时, 体系的 cmc 随着 s 的增大逐渐减小. 而当乙醇、水体积比 1:20 时, 体系的 cmc 随 s 的变化关系较为复杂, 随着 s 的增大, cmc 先变小然后增大, 最后又变小, 没有明显的变化规律.

3 结论

对阳离子型 Gemini 表面活性剂体系中乙醇介入后的表面性质进行了系统的研究. 随乙醇的加入, 体系的饱和吸附量 Γ_{\max} 逐渐减低, 而表面上表面活性剂的最小分子占有面积 A_{\min} 逐渐增大. 体系的 γ_{cmc} 亦随着乙醇的加入而逐渐降低. Gemini 联接基团的链长 s 对体系的表面性质有较大影响, 体系的 Γ_{\max} 随着 Gemini 联接链长 s 的增大, 呈现先减小后增大的趋势, 出现一个极小值. 而体系的 γ_{cmc} 随着 s 增大, 呈现先增大后减小的趋势, 出现一个极大值. 总的说来, 乙醇的加入有使体系的 cmc 增大的趋势, 但体系的 cmc 随 s 的变化关系较为复杂, 没有明显的变化规律.

References

- Menger, F. M.; Littau, C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, **113**: 1451
- Rosen, M. J. *Chemtech*, **1993**, **23**: 30
- Zana, R. *J. Colloid Interface Sci.*, **2002**, **248**: 203
- Bell, P. C.; Bergsma, M.; Dolbnya, I. P.; Bras, W.; Stuart, M. C. A.; Rowan, A. E.; Feiters, M. C.; Engberts, J. B. F. *N. J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, **125**: 1551
- Zana, R. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2002**, **97**: 205
- Blomberg, E.; Verrall, R.; Claesson, P. M. *Langmuir*, **2008**, **24**: 1133
- Zhu, Y. P.; Masuyama, A.; Kirito, Y. I.; Okahara, M. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1991**, **68**: 539
- Menger, F. M.; Littau, C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, **115**: 10083
- Li, Y. J.; Li, P. X.; Dong, C. C.; Wang, X. Y.; Wang, Y. L.; Yan, H. K.; Thomas, R. K. *Langmuir*, **2006**, **22**: 42
- Lu, T.; Han, F.; Mao, G. R.; Lin, G. F.; Huang, J. B.; Huang, X.; Wang, Y. L.; Fu, H. *Langmuir*, **2007**, **23**: 2932
- Zhu, B. Y.; Zhao, Z. G. The foundation of interface chemistry. 1st ed. Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 2 [朱瑛瑶, 赵振国. 界面化学基础. 第一版. 北京: 化学工业出版社, 1996: 2]
- Huang, J. B.; Mao, M.; Zhu, B. Y. *Colloids Surf. A: Physico-Chem. Eng. Aspects*, **1999**, **155**: 339
- Han, F.; Huang, J. B.; Zheng, B.; Li, Z. C. *Colloids Surf. A: Physico-Chem. Eng. Aspects*, **2004**, **242**: 115
- Zhu, B. Y.; Zhao, G. X. *Chemistry*, **1981**: 341 [朱瑛瑶, 赵国玺. 化学通报, **1981**: 341]
- Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. Principles of surfactant action. 1st ed. Beijing: Chinese Light Industry Press, 2003: 106–109 [赵国玺, 朱瑛瑶. 表面活性剂作用原理. 第一版. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 106–109]
- Wettig, S. D.; Verrall, R. E. *J. Colloid Interface Sci.*, **2001**, **235**: 310
- Li, Z. X.; Dong, C. C.; Thomas, R. K. *Langmuir*, **1999**, **15**: 4392
- Pisárčik, M.; Rosen, J. M.; Ploakovičová, M.; Devínský, F.; Lacko, I. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **289**: 560
- Ray, A. *Nature*, **1971**, **231**: 313
- Menger, F. M.; Wren, S. *J. Phys. Chem.*, **1974**, **78**: 1387
- Alami, E.; Beinert, G.; Marie, P.; Zana, R. *Langmuir*, **1993**, **9**: 1465

第七届东方胶化杯全国胶体化学研究生优秀成果奖评选通知

为促进中国的胶体化学发展,鼓励这一领域青年学生的进取精神,2002年起特设立全国胶体化学研究生奖学金,以表彰优秀的胶体化学专业研究生。

申请资格与范围:

全国范围内各大学、科研机构在读的胶体化学专业研究生(含博士生)均有资格申请。申请人应在胶体与界面化学领域取得较为突出的创新性结果。发表一定数量的优秀科研论文(含已接受)。申请人的所有成果必须是在研究生阶段进行或完成的。在职研究生不参与本奖学金评选。对于积极参加全国胶体与界面专业委员会学术活动的科研小组,将采取适度倾斜政策给予支持。

评选程序:

- 本人申请: 申请人需提交个人简历(含联系方式)、学术论文发表及已接受目录(含全部作者的正确顺序、期刊、年、卷(期)、页),科研工作自评,论文工作概况。已接受文章须具备期刊的接收函(含 Email)。
- 单位推荐: 申请人须有本单位两名副教授以上职称的老师(含导师)推荐。
- 专家评审: 由全国胶体与界面专业委员会组织专家进行评审,确定获奖名单。

评选进程:

2009年2月10日前递交个人申请与推荐材料(含电子版),经专家评审后于2009年3月正式公布并举行颁奖仪式。

联系人: 黄建滨 Tel: 010-62753557 Email: JBHuang@pku.edu.cn

邮寄地址: 北京大学化学与分子工程学院 邮政编码: 100871

本奖学金的设立获得了北京东方德菲胶体化学仪器有限公司大力支持与独家赞助。

本奖学金评选工作的最终解释权在全国胶体与界面专业委员会。

全国胶体与界面专业委员会
2008年11月