

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

分子内扭转电荷转移探针 DMABN 测定表面活性剂水溶液的 临界胶团浓度

林翠英 宋利 赵剑曦*

(福州大学化学化工学院应用化学系, 福州 350002)

摘要: 以对二甲氨基苯甲腈(DMABN)为探针, 测定它在表面活性剂(C_{12} TABr、SDS、 $C_{12}E_{23}$ 、 C_{12} -3- C_{12} ·2Br)水溶液中的第二重荧光强度(I_a)和对应的特征波长(λ_a)对表面活性剂浓度(c)曲线, 由 I_a - c 曲线的转折点或 λ_a - c 曲线对应的一阶导数极小点可以获得临界胶团浓度(cmc). 由于 C_{12} -3- C_{12} ·2Br 在水溶液中强烈聚集, 利用 λ_a - c 曲线还可以获得其胶团结构松散度的信息.

关键词: 分子内扭转电荷转移探针; 双重荧光; DMABN; 临界胶团浓度

中图分类号: O648

Determination of the Critical Micelle Concentration of Surfactant in Aqueous Solution by Twisted Intramolecular Charge Transfer Probe DMABN

LIN Cui-Ying SONG Li ZHAO Jian-Xi*

(Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China)

Abstract: With *p*-*N,N*-dimethylaminobenzonitrile (DMABN) as a probe, the variations of the intensity of its second fluorescence emission (I_a) and the corresponding characteristic wavelength (λ_a) with the surfactant concentration (c), here the examined surfactants (C_{12} TABr, SDS, $C_{12}E_{23}$, and C_{12} -3- C_{12} ·2Br), were measured by Hitachi F4500 fluorescence spectrophotometer. The results showed that both the break point on the I_a - c curve and the minimum of the derivative variation corresponding to the λ_a - c curve agreed very well with the critical micelle concentration (cmc) of the surfactant in aqueous solution as measured by surface tension technique. Due to strong aggregation of C_{12} -3- C_{12} ·2Br in aqueous solution, the information about loose micellar structure could be obtained by its λ_a - c curve.

Key Words: Twisted intramolecular charge transfer probe; Dual fluorescence; DMABN; Critical micelle concentration

众所周知, 表面活性剂在水溶液中超过一定浓度(临界胶团浓度(cmc))后能自发聚集生成胶团. 胶团具有烷烃链缠绕构成的内核, 外表面环绕着亲水的头基^[1], 这样的核-壳结构聚集体有着广泛的应用, 因而 cmc 成为表面活性剂性质的重要参数. 对普通表面活性剂, 依据测试方法的不同, cmc 对应了一个

狭窄的浓度区间. 但是对那些具有强烈聚集能力(例如 Gemini)的表面活性剂, 它们常在很低浓度时就发生了预聚集(pre-aggregation)^[2]. 继续增加浓度, 这些小聚集体逐渐长大(表现为胶团聚集数 N 的增加)^[3], 这意味着聚集体结构趋于密实, 这种聚集体结构的变化使 cmc 的检测变得复杂.

Received: August 7, 2007; Revised: September 19, 2007; Published on Web: October 24, 2007.

English edition available online at www.sciencedirect.com

* Corresponding author. Email: jxzhao.colloid@fzu.edu.cn; Tel: +86591-87892035.

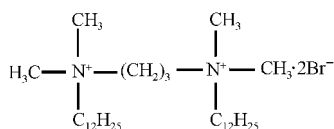
国家自然科学基金(20673021)资助项目

分子内扭转电荷转移(TICT)探针的偶极矩远高于相应基态,因而具有环境极性敏感的特性,其中第二重荧光强度(I_a)和对应的特征波长(λ_a)对环境极性尤为敏感^[4],由此可用其探测诸如环糊精空腔^[5-8]及表面活性剂胶团^[9-12]等不同的微环境.我们在前文^[13]中尝试利用1-萘胺作为探针检测了 Gemini 表面活性剂的 cmc,获得了较好的效果.然而1-萘胺的 TICT 性质并不典型,它在表面活性剂水溶液中的双重荧光现象不明显.比较而言,对二甲氨基苯甲腈(DMABN)具有显著的 TICT 特性^[4],分子的非离子性又使其增溶不受表面活性剂类型的限制^[9],可望成为检测 cmc 的敏感探针,本文就此进行详细讨论.

1 实验部分

1.1 试剂

十二烷基三甲基溴化铵($C_{12}TABr$, Sigma),用乙醚和丙酮的混合溶剂重结晶3次.十二烷基硫酸钠(SDS, Farco),用乙醇和乙醚抽提,再用乙醇重结晶3次.十二烷基聚(23)氧乙烯醚($C_{12}E_{23}$, Sigma),使用前未纯化.季铵盐 Gemini 表面活性剂 C_{12} -3- C_{12} ·2Br 由本实验室合成^[14],其分子结构式如下:



对二甲氨基苯甲腈(DMABN, Aldrich),在乙醇中重结晶2次.芘(Py, Fluka, AR)在乙醇中重结晶3次.十六烷基氯化吡啶(CPC, 上海试剂一厂),在丙酮-乙醇混合溶液中重结晶5次.实验用水为 Milli-Q 超纯水.

1.2 仪器

荧光光谱用日立 F4500 荧光光谱仪测定, Xe 灯光源,光电倍增管检测器.激发和发射的狭缝宽度均为 5.0 nm.溶液表面张力用 Cahn DCA-315 表面张力仪,以 du Noüy 环(Pt-Ir 合金)测定.环周长为 5.930 cm,环外径与环丝径比(R/r)为 53.1218.样品池温度由 DC-0506 精密恒温槽控制为(25.0±0.1) °C.

2 结果与讨论

2.1 DMABN 在普通表面活性剂水溶液中的荧光光谱

图1为DMABN($C_{DMABN}=2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$,在本文所考察表面活性剂溶液中探针浓度均如此)在具有代表性的三种普通表面活性剂水溶液中的荧光光谱,均观察到在正常谱带(360–350 nm)之外的长波(510–490 nm)处相当强的特征荧光发射,即DMABN具有的典型双重荧光现象(图中低波长($\lambda=320 \text{ nm}$)处的尖峰为水的拉曼光). Rettig 等^[4]指出产生长波段荧光的原因是 DMABN 分子内发生了扭转电荷转移,其偶极矩远高于相应的基态,因此其 TICT 激发态性质体现出明显的环境效应,基于 DMABN 的这种特性可用来检测胶团的生成^[15].

2.2 以 TICT 谱带强度 I_a 和特征波长 λ_{max} 变化测定 cmc

图2给出 DMABN 的长波段荧光强度(I_a)随表面活性剂浓度(c)的变化曲线,可见在某一临界点之后 I_a 急剧增大,曲线出现了明显的转折点,这些转折点很好地对应了表面张力测定的 cmc 点(如图3箭头所示). DMABN 分子具有芳香环,这类分子被证实增溶在表面活性剂头基构成的胶团栅栏层中^[13,16],

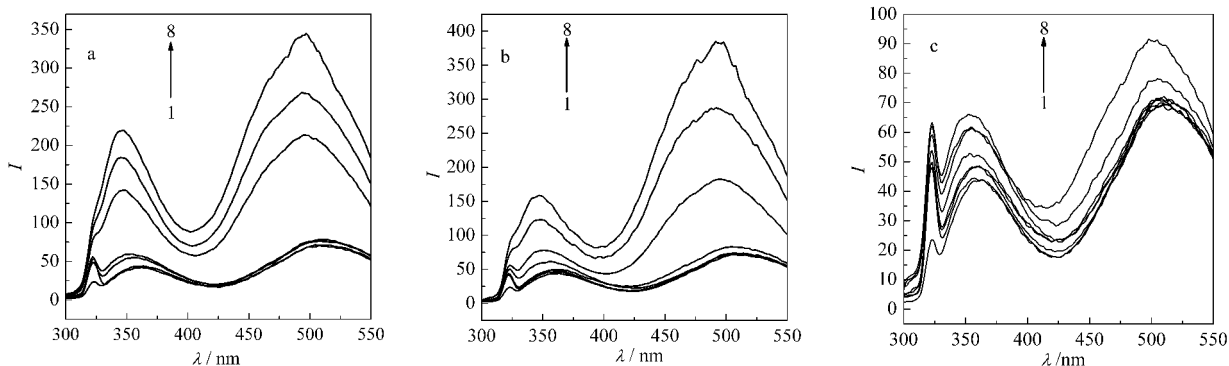


图1 DMABN 在 $C_{12}TABr$ (a)、SDS (b)和 $C_{12}E_{23}$ (c)水溶液中的荧光光谱

Fig.1 Fluorescence spectra of DMABN in $C_{12}TABr$ (a), SDS (b), and $C_{12}E_{23}$ (c) aqueous solutions at 25 °C

From curve 1 to curve 8, the surfactant concentrations are successively 0, 1, 5, 10, 16, 20, 25, and 40 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ for $C_{12}TABr$; 0, 0.1, 2, 4, 8, 10, 14, and 24 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ for SDS; and 0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.06, 0.1, 0.2, and 0.4 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ for $C_{12}E_{23}$.

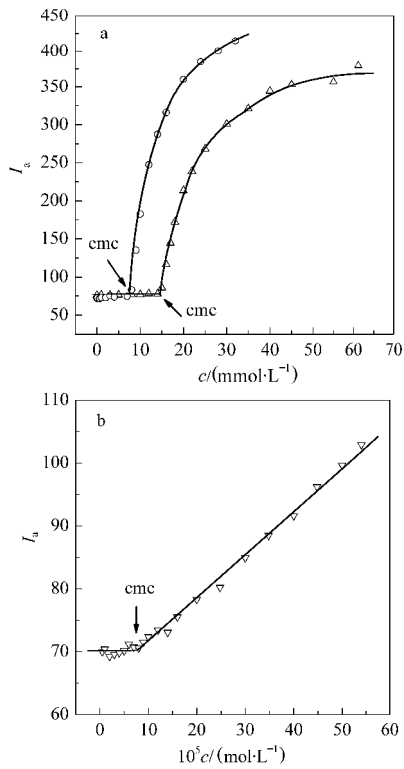


图2 25 °C时 DMABN 的 TICT 谱带强度(I_a)随表面活性剂浓度(c)的变化

Fig.2 Variation of the intensity of TICT band (I_a) of DMABN with the surfactant concentration (c) at 25 °C

The arrows show the corresponding cmc of the surfactants in aqueous solution. The symbols represent $C_{12}TABr$ (Δ), SDS(\circ), and $C_{12}E_{23}$ (∇), respectively.

其周边的极性小于水溶液体相,这使其TICT态与三重态和基态的能级差增大,减小了TICT态的系间窜越和非辐射跃迁几率,明显增大了第二重荧光的强

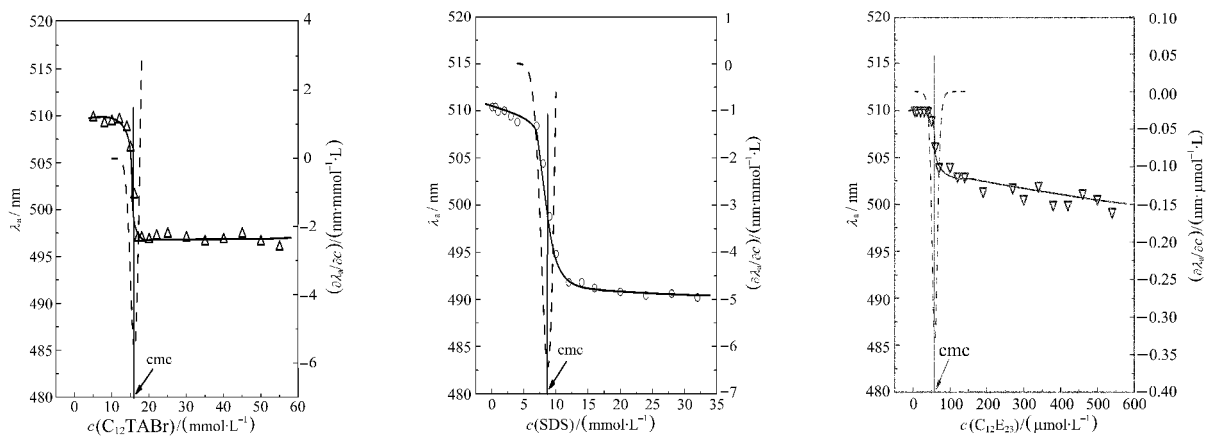


图4 25 °C时 DMABN 的 TICT 谱带特征波长(λ_a)随表面活性剂浓度(c)的变化

Fig.4 Variation of the characteristic wavelength (λ_a) according to the TICT band of DMABN with the surfactant concentration (c) at 25 °C

The dashed curve is the corresponding derivative variation and the minimum represents the cmc.

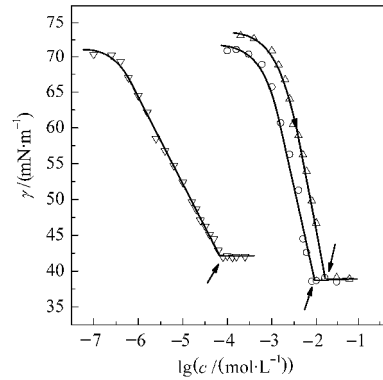


图3 25 °C时样品的表面张力曲线

Fig.3 Semilogarithmic plots of surface tension (γ) versus surfactant concentration (c) at 25 °C

The symbols represent $C_{12}TABr$ (Δ), SDS(\circ), and $C_{12}E_{23}$ (∇), respectively.

度^[15]. 因而,以 I_a - c 曲线急剧增大的转折点表征 cmc 是合理的.

图4为第二重荧光对应的特征波长(λ_a)随表面活性剂浓度(c)的变化曲线,可见在很窄的浓度范围内, λ_a 经历了从急剧下降到变化明显趋缓的过程,其间一阶导数出现了尖锐的极小点,该值同样很好地对应了表面张力测定的 cmc 值.如上所述,在 cmc 前后,DMABN 分子经历了从水溶液体相到胶团栅栏层的增溶过程,分子周围环境的极性显著降低,导致了 λ_a 的蓝移^[4],这解释了以第二重荧光对应的特征波长测定 cmc 的合理性.以上结果表明 DMABN 的 I_a - c 曲线的转折点和 λ_a - c 曲线对应的一阶导数极小点均可以准确测定 cmc.

与本工作不同,江元宝等^[15]曾利用 TICT 探针的 I_a/I_b (其中 I_b 为正常谱带的荧光强度)随表面活性

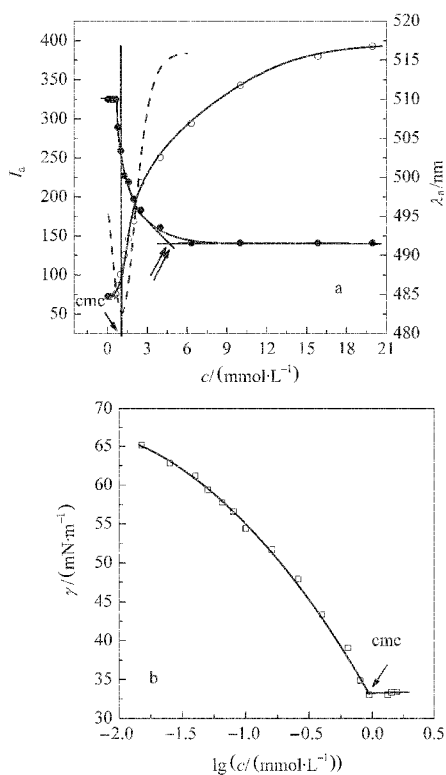


图5 (a) 25 °C时TICT谱带强度(I_a (○))以及波长(λ_a (●))随 $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ 浓度(c)的变化; (b) $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ 的表面张力曲线

Fig.5 (a) Variation of the intensity of TICT band (I_a (○)) and the characteristic wavelength (λ_a (●)) with $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ concentration (c) at 25 °C; (b) surface tension curve of $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$
The dashed curve in (a) is the corresponding derivative variation and the single arrow shows the cmc.

剂浓度 c 变化的突跃点来表征cmc, 但我们的后继研究表明, 当溶液中添加无机盐或中等链长的醇后, I_a/I_b-c 曲线形状受到很大影响, 在生成胶团时变化不明显, 无法确定 cmc. 相比较而言, 本文方法具有更广泛的适用性.

表 1 不同方法所测的表面活性剂在 cmc 时的特征参数

Table 1 Characteristic parameters of various surfactants in aqueous solution measured by different methods

| Surfactant | cmc (mol·L ⁻¹) (measured by I_a) | cmc (mol·L ⁻¹) (measured by λ_a) | cmc (mol·L ⁻¹) (measured by γ) | $\frac{\Delta c_w}{cmc}$ |
|----------------------------|--|--|---|--------------------------|
| $C_{12}TABr$ | 1.5×10^{-2} | 1.6×10^{-2} | 1.6×10^{-2} | 0.30 |
| SDS | 7.4×10^{-3} | 8.5×10^{-3} | 7.9×10^{-3} | 0.51 |
| $C_{12}E_{23}$ | 7.1×10^{-5} | 5.8×10^{-5} | 7.7×10^{-5} | 0.35 |
| $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ | 7.1×10^{-4} | 1.0×10^{-3} | 9.4×10^{-4} | 5.2 |

Δc_w is the width of concentration region during the rapid descent of λ_a with the surfactant concentration c .

2.3 $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ 水溶液 cmc 的测定

图 5a 为 DMABN 在 $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ 水溶液中 I_a 和 λ_a 随 c 的变化, 类似普通表面活性剂例子, 由 I_a 急剧上升的临界点以及 λ_a-c 曲线一阶导数的极小点可得 $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ 的 cmc(表 1), 该值与表面张力测试结果较好地吻合(图 5b).

与图 4 不同的是, 图 5a 的 λ_a-c 曲线从急剧下降到变化明显趋缓, 经历了一个比普通表面活性剂大得多的浓度范围. 表 1 列出了各种表面活性剂在 cmc 时 λ_a 变化对应的浓度区间 $\Delta c_w/cmc$, 可见 $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ 的 $\Delta c_w/cmc$ 值比普通表面活性剂的大了一个数量级. 如前言所述, Gemini 表面活性剂具有强烈的聚集能力, 这使得它们在 cmc 时往往生成较小的聚集体. 图 6a 以芘作探针, CPC 作猝灭剂, 由稳态猝灭法测定了 $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ 不同浓度时的胶团聚集数 N , 所有的 $\ln(I_0/I)-c_0$ 均呈现良好直线关系, 由斜率依据公式(1)可计算胶团聚集数 N .

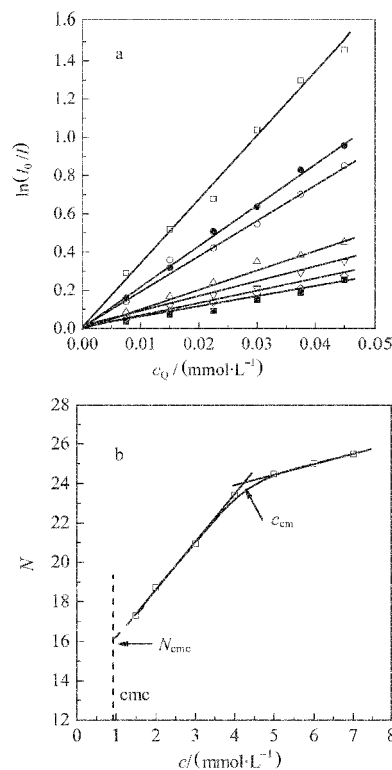


图 6 (a) $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ 胶团水溶液中 Py 的荧光强度比与猝灭剂 CPC 浓度关系; (b) $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ 胶团聚集数(N)随浓度(c)的变化

Fig.6 (a) Relationship between the fluorescence intensity ratio of Py and the concentration of CPC in $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ micellar solution; (b) variation of the aggregation number (N) of $C_{12-3-C_{12}}\cdot 2Br$ micelle with the surfactant concentration (c)

$$\ln(I_0/I) = \frac{Nc_0}{c - \text{cmc}} \quad (1)$$

式中, I_0 、 I 分别为无猝灭剂和猝灭剂浓度为 c_0 时的荧光强度, c 和 c_0 分别为表面活性剂和猝灭剂的浓度. 图 6b 给出 N 随 $\text{C}_{12}\text{-3-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 浓度 c 的变化曲线, 由低浓度范围内的实验点外推至 cmc 时得 N_{cmc} 约为 15.7, 这与 Hattori 等得到的结果吻合^[7], 但远小于普通表面活性剂的 N 值, 例如 C_{12}TABr (可作为 $\text{C}_{12}\text{-s-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 对应的单体表面活性剂) 和 SDS 的 N 分别为 55 和 64^[10]. 这表明初始生成的 $\text{C}_{12}\text{-3-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 胶团在结构上是松散的, 这样位于栅栏层处的 DMABN 周围有较多的水分子. 随着溶液中表面活性剂浓度继续增加, 它的聚集数 N 逐渐增大 (图 6b), 胶团结构趋于密实, 逐出了水使环境极性降低, 因此其特征波长 λ_a 蓝移至稳定的值, 这应是图 5a 中 λ_a 随 c 变化范围较大的原因.

从 λ_a - c 曲线 (图 5a) 可得下降至稳定值的临界点 (图中双箭头所示), 这恰好对应了图 6b 中 N 变化趋缓的临界点 c_{cm} . 烷烃链伸直的长度 l_c 和体积 V 可由 Tanford 公式计算^[9]:

$$l_c = 0.15 + 0.1265n_c \quad (2)$$

$$V = 0.0274 + 0.0269n_c \quad (3)$$

式中 n_c 是烷烃链的碳原子数. 对 12 个碳原子的烷烃链, l_c 等于 1.67 nm. 考虑胶团为球形且内核由烷烃链构成, 若以 l_c 作为胶团内核半径, 可得其体积为 $V' = \frac{4}{3}\pi l_c^3$. 当烷烃链在胶团内核紧密缠绕时, 由 V'/V 可得烷烃链数目应为 56. 对比图 6b 中 c_{cm} 之后的 N 值, 大约对应一个胶团中有 50 根烷烃链 (即每个 Gemini 带有 2 根烷烃链), 可见此时胶团结构已经接近密实, 而在 c_{cm} 之前胶团显然是松散的. 由此可见, DMABN 探针的 λ_a - c 曲线不仅可用来测定 cmc, 还可以定性获得胶团结构松散度的信息, 就是说当 λ_a - c 曲线表现出较大的下降区间时, 意味着胶团可能经历了一个逐渐长大的过程. 在此基础上, 结合聚集数的测定给予定量说明可以更好地理解胶团结构的变化情况. 相比较而言, 即使对具有强烈聚集能力的 Gemini 表面活性剂, 通常用来测定 cmc 的芘 (Py) 探针仅仅获得在狭窄范围内的变化信息^[5,20],

可见 Py 只能用来测定 cmc, 不能反映更多的胶团信息, 这是分子内扭转电荷转移探针比 Py 优越之处.

3 结论

利用 DMABN 的第二重荧光强度 (I_a) 和对应的特征波长 (λ_a) 对环境极性敏感特性可以很好地测定表面活性剂水溶液的 cmc. 对那些具有强烈聚集能力的表面活性剂, 利用 DMABN 的 λ_a - c 曲线还可以获得胶团结构松散度的信息.

References

- Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. Principles of surfactant action. Beijing: Chinese Light Industrial Press, 2003: 226 [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: 226]
- Zana, R. J. *Colloid Interface Sci.*, **2002**, **248**: 203
- Danino, D.; Talmon, Y.; Zana, R. *Langmuir*, **1995**, **11**: 1448
- Rettig, W. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1986**, **25**: 971
- Kundu, S.; Chattopadhyay, N. *J. Mol. Struct.*, **1995**, **151**: 344
- Jiang, Y. B. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1995**, **88**: 109
- Panja, S.; Bangal, P. R.; Chakravorti, S. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **329**: 377
- Panja, S.; Chakravorti, S. *Chem. Phys. Lett.*, **2001**, **336**: 57
- Panja, S.; Chowdhury, P.; Chakravorti, S. *Chem. Phys. Lett.*, **2003**, **368**: 654
- Jiang, Y. B. *Chin. Sci. Bull.*, **1994**, **39**(14): 1179
- Jiang, Y. B.; Wang, X. B.; Jin, M. G.; Lin, L. R. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, **1995**, **88**: 109
- Krishnamoorthy, G.; Dogra, S. K. *Chem. Phys. Lett.*, **2000**, **323**: 234
- Liu, J. Y.; Zhao, J. X.; He, Y. J. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2006**, **22** (11): 1325 [刘金彦, 赵剑曦, 何云菁. 物理化学学报, **2006**, **22** (11): 1325]
- You, Y.; Zheng, O.; Qiu, Y.; Zheng, Y. H.; Zhao, J. X.; Han, G. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, **17**(1): 74 [游毅, 郑欧, 邱羽, 郑叶鸿, 赵剑曦, 韩国彬. 物理化学学报, **2001**, **17**(1): 74]
- Jiang, Y. B. *Chin. Sci. Bull.*, **1994**, **39**(4): 329 [江云宝. 科学通报, **1994**, **39**(4): 329]
- Zheng, O.; Zhao, J. X. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **300**: 749
- Hattori, N.; Hirata, H.; Okabayashi, H.; Furusaka, M.; O'Connor, C. J.; Zana, R. *Colloid Polym. Sci.*, **1999**, **277**: 95
- Rosen, M. J. Surfactants and interfacial phenomena. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons Inc., 1988: 117
- Tanford, C. J. *J. Phys. Chem.*, **1972**, **76**: 3020
- Ananthapadmanabhan, K. P.; Goddard, E. D.; Turro, N. J.; Kuo, P. L. *Langmuir*, **1985**, **1**: 352