

[Communication]

www.whxb.pku.edu.cn

离子液体[BMim]BF₄对SDS水溶液表面活性和聚集能力的促进

雷声 张晶 黄建滨*

(北京大学化学与分子工程学院, 分子动态与稳态结构国家重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100871)

摘要: 采用表面张力测定法和核磁共振谱等方法研究了阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)在水溶性室温离子液体[BMim]BF₄/水混合溶剂中的表面性质及聚集行为, 发现极少量[BMim]BF₄的介入就可以显著降低SDS的临界胶束浓度, 提高体系的表面活性; 且[BMim]BF₄在混合溶剂中所占的摩尔分数(x_1)在一定范围内($0 < x_1 < 0.0458$)都能使SDS水溶液的表面活性和聚集能力提高; 在 $x_1=0.0018$ 时这种促进作用最强.

关键词: 离子液体; 混合溶剂; 十二烷基硫酸钠; 临界胶束浓度; 表面活性
中图分类号: O648

Promotion of the Surface Activity and Aggregation Ability of Sodium Dodecylsulfate in Aqueous Solution by Ionic Liquid 1-butyl-3-methylimidazolium Tetrafluoroborate

LEI Sheng ZHANG Jing HUANG Jian-Bin*

(Beijing National Laboratory for Molecular Sciences (BNLMS), State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, P. R. China)

Abstract: The surface property and aggregation behavior of an anionic surfactant, sodium dodecylsulfate (SDS), in a mixed solvent of a water-soluble room temperature ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate ([BMim]BF₄) and water were investigated by means of surface tension measurements and nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy. It was found that the critical micelle concentration (cmc) of SDS could be remarkably reduced and the surface activity of the system was enhanced by the addition of a small amount of [BMim]BF₄. Moreover, the surface activity and aggregation ability of SDS aqueous solution could be promoted when the molar fraction of [BMim]BF₄ in the mixed solvent (x_1) was at the range of 0–0.0458. This promotion function was most efficient at $x_1=0.0018$.

Key Words: Ionic liquids; Mixed solvent; SDS; Critical micelle concentration; Surface activity

室温离子液体(room temperature ionic liquids)是一大类由有机阳离子与无机/有机阴离子组成的, 在室温及相邻温度下呈液态的熔融盐的总称^[1,2]. 由于其自身的一些独特的物理化学性质, 如无可测蒸汽压、液态温度范围宽、热力学稳定性好、电化学窗口宽、酸度、极性、及两亲性可调、能溶解许多化合物等, 离子液体逐渐成为一类备受关注的新型介质和液体

材料^[3,4]. 近年来, 把离子液体作为溶剂用于有序分子组合体构建的研究成果不断涌现^[5-9], 扩展了离子液体的应用领域, 是离子液体作为绿色溶剂和新型材料的一个颇具潜力的应用方向^[10].

表面活性剂的胶束水溶液是一种环境友好的体系, 在加溶染料、包藏药物、酶催化纳米微反应器、软模板合成纳米粒子等方面具有广泛的应用^[11]. 最近

Received: July 17, 2007; Revised: August 22, 2007; Published on Web: September 17, 2007.

*Corresponding author. Email: JBHuang@pku.edu.cn; Tel: +8610-62753557; Fax: +8610-62751708.

国家杰出青年科学基金(20425310), 国家自然科学基金创新群体(50521201), 国家自然科学基金(20573006), 国家自然科学基金重点项目(20633010)和国家基础科学人才培养基金(J0630421)资助

几年,将离子液体作为添加剂有效而可控地调节表面活性剂胶束水溶液的物理化学性质,引起了人们的关注.相关报道包括阴离子型表面活性剂SDS^[12,13]、阳离子型表面活性剂CTAB^[14]、非离子型表面活性剂Triton X-100^[15],以及三嵌段高分子PEO-PPO-PEO^[16]的胶束水溶液体系.然而文献中一般只考察了某一浓度的离子液体对表面活性剂胶束水溶液的物理化学性质的影响,缺乏对不同比例的离子液体与水组成的混合溶剂体系中表面活性剂聚集行为的比较全面的认识.本文研究了离子型表面活性剂SDS在不同比例的水溶性离子液体[BMim]BF₄和水组成的混合溶剂中的表面性质和聚集行为,发现一定浓度范围内1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐[BMim]BF₄(摩尔分数 $x_1 < 0.0458$)的加入能使SDS水溶液的表面活性和聚集能力得以提高,且 $x_1 = 0.0018$ 时这种提高最明显,并对其机制进行了分析.

1 实验部分

1.1 实验试剂

表面活性剂:十二烷基硫酸钠(SDS)为ACROS公司产品,纯度99%;Brij35(C₁₂EO₂₃)为Sigma-Aldrich公司产品.

离子液体:[BMim]BF₄为河南利华制药有限公司产品,纯度99%,水含量<0.01,氯含量<8×10⁻⁴(质量分数).结构式见图1.

在二次蒸馏水中加入高锰酸钾,放置12 h后蒸馏获得重蒸水.四氟硼酸钠(NaBF₄)为北京化学试剂公司产品,分析纯,纯度>99.0%.重水为Cambridge Isotope Laboratories, Inc. (D, 99.9%)产品.

1.2 密度测定

密度测定仪为PAAR Digital Precision Density Meter (DMA 60) & Density Measuring Cell (DMA 602),Eichfahiger Messbereich 公司提供.

采用空气和重蒸水校正,测定温度为25.0℃,测量范围为0.5–2.0 g·cm⁻³.计算表面张力所用的混合溶剂的密度由DMA 60数字式密度计精确测定.

1.3 表面张力测定

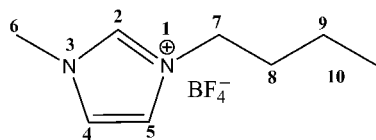


图1 [BMim]BF₄的分子式

Fig.1 Molecular formulae of [BMim]BF₄

采用滴体积法^[17]测定溶液的表面张力,溶液稀释直接在套管中进行.表面张力由下式计算:

$$\gamma = V\rho gF/R$$

其中 γ 代表表面张力; V 为每滴液滴体积; R 为滴头半径; ρ 为溶液密度; g 是重力加速度; F 为校正因子,是 R 和 V 的函数,可在文献[17]的表3.1中由相应的 V/R^3 查出.

1.4 核磁共振 ¹H NMR

用Varian Mercury Plus 300 MHz核磁共振仪(Varian公司),测定样品溶液的¹H NMR谱,以重水为内标,重水峰为 $\delta = 4.67$.

2 结果和讨论

SDS在[BMim]BF₄/H₂O混合溶剂中的溶解度随混合溶剂中[BMim]BF₄所占摩尔分数 x_1 的增大而下降.在 $x_1 = 0.4634$ 的体系中,SDS的溶解度约为133 mmol·L⁻¹;而在纯[BMim]BF₄中,SDS的溶解度将低于50 mmol·L⁻¹.由于溶解度的限制,只考察了 x_1 在0–0.0876之间的混合溶剂体系.图2给出了298.15 K时SDS在不同摩尔比的[BMim]BF₄和H₂O混合溶剂中的表面张力曲线,图3给出了298.15 K时不同摩尔分数 x_1 时混合体系cmc和 γ_{cmc} 的变化关系.相关数据总结于表1中.

由表1及图3可以看出,SDS在[BMim]BF₄和H₂O混合溶剂中的表面性质及聚集行为具有以下特点:随着混合溶剂中[BMim]BF₄摩尔比的增大,体系的cmc先显著减小后显著增大; γ_{cmc} 随混合溶剂中离子液体摩尔比的变化趋势与cmc基本一致.这种水溶性离子液体/水混合溶剂中SDS的临界胶束浓

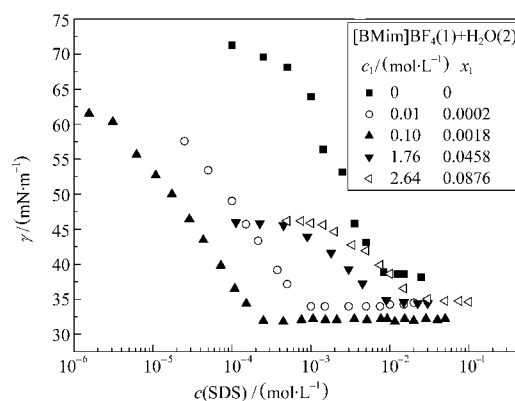


图2 298.15 K时SDS在[BMim]BF₄(1)+H₂O(2)混合溶剂中不同 x_1 (摩尔分数)时的表面张力曲线

Fig.2 Surface tension curves of SDS at various x_1 (molar fraction) of [BMim]BF₄(1)+H₂O(2) mixed solvent at 298.15 K

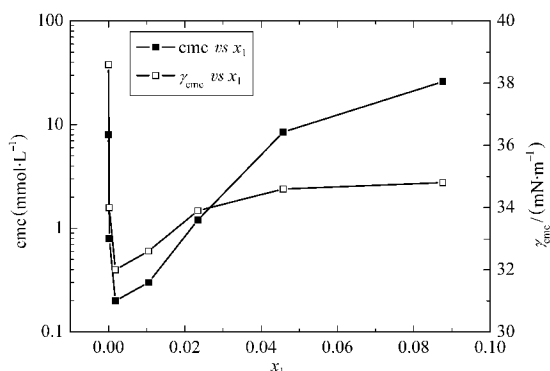


图3 298.15 K 时[BMim]BF₄(1)+H₂O(2)混合溶剂中不同 x₁ 时体系的 cmc 和 γ_{cmc}

Fig.3 The critical micelle concentration (cmc) and surface tension at cmc (γ_{cmc}) of the system as a function of x₁ of [BMim]BF₄(1)+H₂O(2) mixed solvent at 298.15 K

度对于离子液体的浓度依赖现象, 目前尚无报道, 该现象的发现及对此进行分析可以加深人们对离子液体与表面活性剂之间相互作用的认识.

值得注意的是, 在 [BMim]BF₄ 摩尔分数非常小 (x₁=0.0018) 时即可大大降低 SDS 的 cmc 与 γ_{cmc}, 此时体系的 cmc 是纯水体系中 SDS 的 1/40, γ_{cmc} 也降低了近 7 mN·m⁻¹, 显示了极少量[BMim]BF₄ 的介入对水溶液中 SDS 的表面活性和胶束化能力的极大促进作用. 且[BMim]BF₄ 的加入量在一定范围内(0 < x₁ < 0.0458) 均可较大幅度地提高体系的表面活性与聚集能力, 这就为提高阴离子表面活性剂表面活性和聚集能力提供了一条新的途径.

我们认为造成这种现象的原因可能是[BMim]BF₄起到了类似有机疏水盐^[10]的作用. 为了同无机盐相比较, 选择 NaBF₄ 作对比, 结果如图 4 所示. 从图中可以看出, [BMim]BF₄ 促进 SDS 聚集和提高 SDS 表面活性的能力大大强于同等浓度的普通无机盐

表 1 298.15 K 时[BMim]BF₄(1)+H₂O(2)混合溶剂的密度及 SDS 在其中的临界胶束浓度 cmc 和 cmc 处的表面张力值
Table 1 cmc and γ_{cmc} of SDS at different molar ratios of [BMim]BF₄(1)+H₂O(2) mixed solvent and the density of mixed solvent at 298.15 K

c ₁ /(mol·L ⁻¹)	x ₁	ρ/(g·cm ⁻³)	cmc/(mmol·L ⁻¹)	γ _{cmc} /(mN·m ⁻¹)
0.000	0.000	0.99704	8.0	38.6
0.010	0.0002	0.99749	0.8	34.0
0.100	0.0018	1.00106	0.2	32.0
0.531	0.0105	1.01676	0.3	32.6
1.060	0.0234	1.03555	1.2	33.9
1.764	0.0458	1.06112	8.5	34.6
2.642	0.0876	1.09313	26	34.8

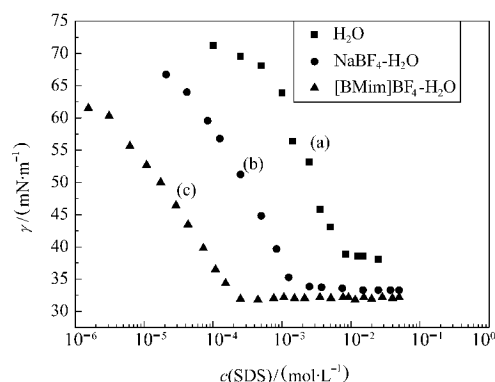


图4 298.15 K 时 SDS 在纯水(a)、100 mmol·L⁻¹ NaBF₄ (b)和 100 mmol·L⁻¹ [BMim]BF₄ (c)水溶液中的表面张力曲线

Fig.4 Surface tension curves of SDS in pure water (a), 100 mmol·L⁻¹ NaBF₄ (b), and 100 mmol·L⁻¹ [BMim]BF₄ (c) aqueous solutions at 298.15 K

NaBF₄. 这种能力上的差别主要是由有机阳离子 [BMim]⁺与 Na⁺的差异造成的.

[BMim]BF₄ 的结构与具有芳香环阳离子的传统疏水盐^[10]结构十分类似, 从分子间相互作用来看, [BMim]BF₄ 的芳香阳离子[BMim]⁺与阴离子表面活性剂 SDS 的亲水头基之间存在静电吸引作用和疏水作用, 使得[BMim]⁺能够比Na⁺更有效地插入到SDS 的亲水头基之间参与形成混合胶束, 屏蔽 SDS 头基间的静电排斥作用, 使得表面和聚集体内 SDS 排列更紧密. 通过 ¹H NMR 实验, 从微观上证明了 [BMim]⁺与 SDS 的头基间存在相互作用. 如图 5 所示, ¹H NMR 谱图中的 δ 8.5 附近的单峰对应于咪唑环上的 2 位氢, δ 7.3 附近的两个单峰对应咪唑环上的 4 位和 5 位氢. 从图 6 和图 7(a)可以看出, 在 SDS 浓度低于 2 mmol·L⁻¹ (c(SDS)/c([BMim]⁺) < 1/5) 时, 咪唑环上三个氢的化学位移基本不变, 此时体系中

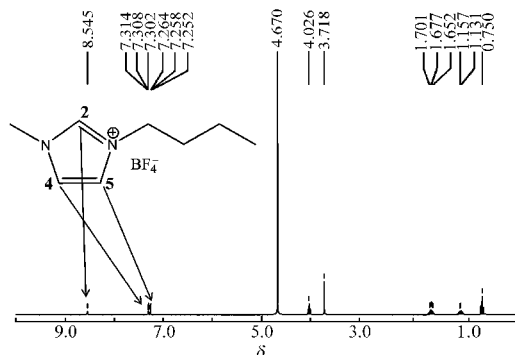


图5 10 mmol·L⁻¹ [BMim]BF₄ 在 D₂O 中的 ¹H NMR 谱图
Fig.5 ¹H NMR spectra of 10 mmol·L⁻¹ [BMim]BF₄ in D₂O solution

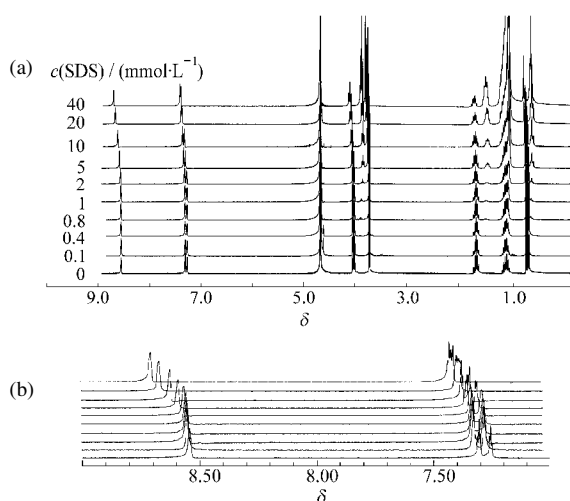


图6 $[BMim]BF_4$ ($10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)在不同浓度 SDS 的 D_2O 溶液中的 1H NMR 谱

Fig.6 1H NMR spectra of $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[BMim]BF_4$ in D_2O solution with different SDS concentrations

(a) full spectra, (b) magnified spectra of δ between 7.00 and 9.00

SDS 胶束尚未形成或数量还比较少,参与胶束形成的 $[BMim]^+$ 也很少,相关信号被体相中游离的 $[BMim]^+$ 的信号所掩盖;而当 SDS 浓度高于 $2 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ($c(\text{SDS})/c([BMim]^+) > 1/5$)时,咪唑环上三个氢的化学位移都较明显地移向了低场,表明此时插入 SDS 胶束的 $[BMim]^+$ 的比例已足够大。

由于库仑作用和疏水作用, $[BMim]^+$ 将以图 7(b)中的构型插入 SDS 胶束的栅栏层比较靠近头基的部位, SDS 的阴离子头基的负电荷将部分分散到 $[BMim]^+$ 的咪唑环上,使咪唑环的 π 电子云密度上升,从而能够增大咪唑环 π 电子环流强度,进而增强了咪唑环对环外 H 的去屏蔽作用,使咪唑环上三个 H 的化学位移变大,向低场移动.这就证实了 $[BMim]BF_4$ 在浓度比较低的时候(如 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),仍会有部分 $[BMim]BF_4$ 作为疏水盐插入到 SDS 胶束的栅栏层中,促进 SDS 聚集,使体系 cmc 变小。

结合对比实验的结果, $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[BMim]BF_4$ 的介入对非离子表面活性剂 Brij35 水溶液的 cmc 和 γ_{cmc} 几乎没有任何影响(如图 8 所示),也从侧面证实了 $[BMim]^+$ 和 SDS 阴离子头基间的静电相互作用在促进水溶液中 SDS 的表面活性和胶束化中所发挥的重要作用。

由表 1 和图 3 还可以看出, $[BMim]BF_4$ 对 SDS 表面活性和胶束化的促进作用存在着最佳浓度范围,增大 $[BMim]BF_4$ 的量超过这一最佳范围,体系的 cmc 和 γ_{cmc} 反而会升高.在较高浓度($>500 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)

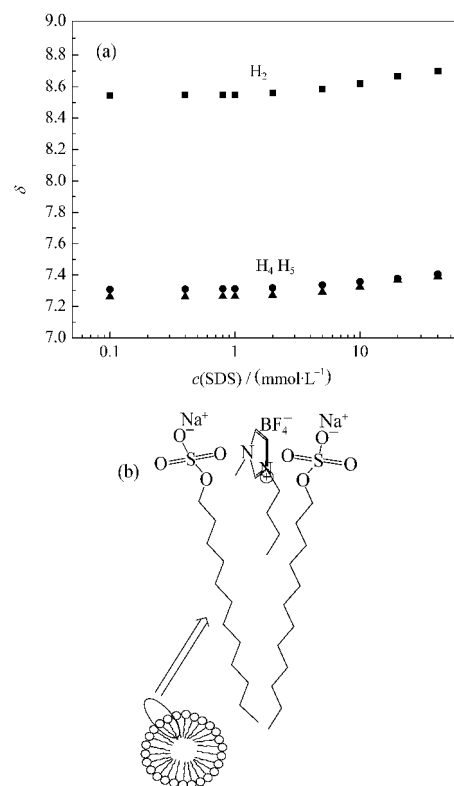


图7 (a)咪唑环上 2,4,5-H 的化学位移随 SDS 浓度变化关系; (b) $[BMim]^+$ 在 SDS 胶束表面的吸附及定位示意图

Fig.7 (a) Chemical shift of hydrogen atoms of 2, 4, 5 positions of the imidazolium ring vs SDS concentration, (b) schematic diagram for the adsorption and orientation of $[BMim]^+$ on the surface of the anionic SDS micelle

时,体系的 cmc 甚至会大于 SDS 在纯水溶液中的 cmc($8.0 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$),这可能是由于随着混合溶剂中 $[BMim]BF_4$ 量的增多,其作为一种溶剂的功能更多地体现了出来,带来体系的介电常数、氢键结构等性

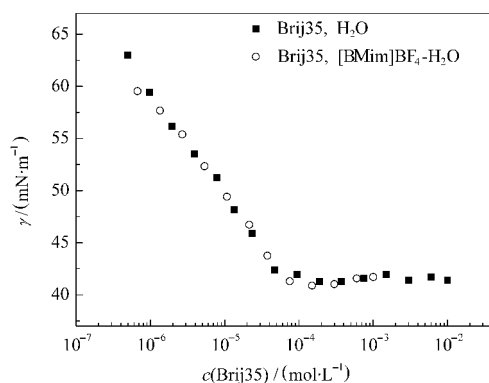


图8 298.15 K 时 Brij35 在纯水和 $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[BMim]BF_4$ 水溶液中的表面张力曲线

Fig.8 Surface tension curves of Brij35 in pure water and $100 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $[BMim]BF_4$ aqueous solution at 298.15 K

质的变化;也可能在较高浓度下(800 mmol·L⁻¹^[20]), [BMim]BF₄可以在水中靠疏水作用自聚集形成一定结构的疏水微区会对此有所影响^[20-22]. 本实验室正在进行进一步的研究工作.

3 结 论

发现水溶性离子液体[BMim]BF₄与水组成的混合溶剂中,在一定浓度范围内阴离子表面活性剂 SDS 的临界胶束浓度(cmc)随混合溶剂中[BMim]BF₄摩尔分数的增加先减小后增大的现象. [BMim]BF₄在混合溶剂中所占的摩尔分数 x_1 在0-0.0458的范围内都能使 SDS 水溶液的表面活性和聚集能力得以提高;在特定浓度(100 mmol·L⁻¹)下, [BMim]BF₄能使体系的表面活性和聚集能力大大提高. 造成这种现象的原因是在上述[BMim]BF₄低浓度范围内离子液体作为疏水盐参与形成混合胶束所致.

References

- 1 Welton, T. *Chem. Rev.*, **1999**, **99**(8): 2071
- 2 Wasserscheid, P.; Keim, W. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, **39**(21): 3772
- 3 Li, R. X. Synthesis and application of green solvent——ionic liquids. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 10-33 [李汝雄. 绿色溶剂——离子液体的合成与应用. 北京: 化学工业出版社, 2004: 10-33]
- 4 Deng, Y. Q. Ionic liquid——property, preparation and application. Beijing: Sinopec-Press, 2006: 3-7 [邓友全. 离子液体: 性质、制备与应用. 北京: 中国石化出版社, 2006: 3-7]
- 5 Wang, L. Y.; Chen, X.; Chai, Y. C.; Hao, J. C.; Sui, Z. M.; Zhuang, W. C.; Sun, Z. W. *Chem. Commun.*, **2004**: 2840
- 6 Anderson, J. L.; Pino, V.; Hagberg, E. C.; Sheares, V. V.; Armstrong, D. W. *Chem. Commun.*, **2003**: 2444
- 7 Fletcher, K. A.; Pandey, S. *Langmuir*, **2004**, **20**(1): 33
- 8 Hao, J. C.; Song, A. X.; Wang, W. C.; Chen, X.; Zhuang, W. C.; Shi, F.; Zhou, F.; Liu, W. M. *Chem. Eur. J.*, **2005**, **11**(13): 3936
- 9 Gao, H. X.; Li, J. C.; Han, B. X.; Chen, W. N.; Zhang, J. L.; Zhang, R.; Yan, D. D. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2004**, **6**(11): 2914
- 10 Zhang, G. D.; Chen, X.; Jing, B. *Prog. Chem.*, **2006**, **18**(9): 1085 [张国栋, 陈晓, 靖波. 化学进展, **2006**, **18**(9): 1085]
- 11 Fendler, J. H. Membrane mimetic chemistry: characterizations and applications of micelles, microemulsions, monolayers, bilayers, vesicles, host-guest systems, and polyions. New York: Wiley, 1982: 235-514
- 12 Beyaz, A.; Woon, S. O.; Reddy, V. P. *Colloids Surf. B*, **2004**, **35**(2): 119
- 13 Beyaz, A.; Woon, S. O.; Reddy, V. P. *Colloids Surf. B*, **2004**, **36**(2): 71
- 14 Modaressi, A.; Sifaoui, H.; Grzesiak, B.; Solimando, R.; Domanska, U.; Rogalski, M. *Colloids Surf. A*, **2007**, **296**(1/3): 104
- 15 Behera, K.; Dahiya, P.; Pandey, S. J. *Colloid Interface Sci.*, **2007**, **307**(1): 235
- 16 Zheng, L. L.; Guo, C.; Wang, J.; Liang, X. F.; Chen, S.; Ma, J. H.; Yang, B.; Jiang, Y. Y.; Liu, H. Z. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**(6): 1327
- 17 Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. The action principle of surfactants. Beijing: Light Industry Press, 2003: 67-72 [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: 67-72]
- 18 Varade, D.; Bahadur, P. *J. Surfact. Deterg.*, **2004**, **7**(3): 257
- 19 Hassan, P. A.; Raghavan, S. R.; Kaler, E. W. *Langmuir*, **2002**, **18**(7): 2543
- 20 Bowers, J.; Butts, C. P.; Martin, P. J.; Vergara-Gutierrez, M. C.; Heenan, R. K. *Langmuir*, **2004**, **20**(6): 2191
- 21 Malham, I. B.; Letellier, P.; Turmine, M. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(29): 14212
- 22 Wang, J. J.; Wang, H. Y.; Zhang, S. L.; Zhang, H. C.; Zhao, Y. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**(22): 6181