

文章编号:1673-9981(2008)02-0133-04

N,N-二甲基-N-丙烷基十六烷基溴化胺 在水溶液中胶束化行为的研究

王湘英¹, 朱建林², 刘敏¹, 戴玉春¹

(1. 湖南工业大学株洲师范高等专科学校化学化工系, 湖南 株洲 412000;

2. 宁波大学建筑工程与环境学院, 浙江 宁波 315211)

摘要: 用表面张力法、电导率法和稳态荧光光谱法测得可聚合阳离子型表面活性剂 N,N-二甲基-N-丙烷基十六烷基溴化胺(AA₁₆DB)在 25 ℃下的临界胶束浓度分别为 0.64, 1.17, 0.5 mol/L, 对应的表面张力为 34.00 mN/m, 表明 AA₁₆DB 具有较高的表面活性. 通过吉布斯吸附等温式计算出了 AA₁₆DB 在液-气界面的过饱和吸附量和单分子截面积. 与普通阳离子表面活性剂相比, AA₁₆DB 在液-气界面的过饱和吸附量较小, 单分子截面积较大.

关键词: 阳离子表面活性剂; 单体; N,N-二甲基-N-丙烷基十六烷基溴化胺; 临界胶束浓度; 胶束

中图分类号: O621.3 **文献标识码:** A

可聚合离子型表面活性剂有较好的水溶性, 可以与丙烯酰胺单体(acrylamide 2-propeneamide, 简称 AM)均相水溶液共聚, 通过调整混合单体的摩尔比来控制自组装体的形状大小和曲率, 聚合后可获得具有优异物理化学性质和微结构的纳米材料合成模板^[1]. 本文对一种新的可聚合阳离子表面活性剂 N,N-二甲基-N-丙烷基十六烷基溴化胺(简称 AA₁₆DB)在与 AM 的均相水溶液聚合之前的胶束化行为进行了较深入地研究.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

AA₁₆DB 为自行合成, 其化学结构式见图 1. 其他试剂均为分析纯, 购自北京化学试剂厂. 实验用水为重蒸二次水.

主要仪器为日本生产的 Hitachi F-4500 稳态荧光光谱仪、英国 JENWAY 公司生产的 JENWAY

4320 数字电导率仪和 JJ-4A 六联电动搅拌器等.

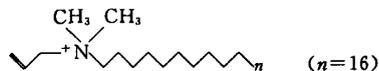


图 1 N,N-二甲基-N-丙烷基十六烷基溴化胺分子结构式
Fig. 1 Chemical structure of cationic surfactant AA₁₆DB

1.2 表面张力法和电导率法测临界胶束浓度

在 25 ℃ 恒温水槽中, 分别用滴体积法和电导率仪测定 AA₁₆DB 在水溶液中的临界胶束浓度(CMC). 用滴体积法测表面张力可用式(1)计算^[2]:

$$\gamma = FV\rho g/r, \quad (1)$$

式(1)中: γ 为表面张力, mN/m; V 为液滴体积, m³; ρ 为水的密度, kg/m³; g 为重力加速度, m/s²; r 为毛细管半径, m; F 为相关系数. 绘制 AA₁₆DB 浓度的对数 $\log c$ 与表面张力 γ 的关系曲线, 曲线转折点前后线性拟合直线的交点的横坐标为 AA₁₆DB

收稿日期: 2007-12-10

作者简介: 王湘英(1964—), 女, 湖南长沙人, 副教授, 博士研究生.

的CMC,纵坐标为AA₁₆DB在CMC时的表面张力。

绘制电导率 k 与 AA₁₆DB 浓度 c 的关系曲线,曲线在拐点前后线性拟合直线交点的横坐标为 AA₁₆DB 的 CMC。

1.3 稳态荧光光谱法测 AA₁₆DB 的胶束化与胶束的微极性

通常用稳态荧光光谱法来测定表面活性剂分子聚集体^[3],如胶束的形成。芘分子是荧光探针,其激发光谱中一峰(I_1 , 373 nm)与三峰(I_3 , 384 nm)的比值 I_1/I_3 表示芘分子环境的微极性。 I_1/I_3 越小,说明芘分子所处环境的微极性越小。当表面活性剂分子在溶液中形成胶束时,非极性的芘分子倾向于停留在胶束的疏水微区里, I_1/I_3 迅速减小。绘制 I_1/I_3 与 AA₁₆DB 浓度的关系曲线,由曲线的拐点可得知 AA₁₆DB 的 CMC。

2 结果与讨论

2.1 表面张力法测 AA₁₆DB 的临界胶束浓度

图 2 为 25℃ 时 AA₁₆DB 浓度的对数 ($\lg c$) 与表面张力的关系曲线。由图 2 可知,在浓度较低时,随着浓度增加,表面张力快速下降。当浓度大于 0.75 mmol/L 后,表面张力不再随浓度的增加继续下降,说明表面活性剂在液-气界面的吸附达到饱和,溶液体相中表面活性剂分子自组装形成分子聚集体,即形成胶束。由图 2 可得 AA₁₆DB 的 CMC 是 0.64 mmol/L,在 CMC 时的表面张力是 34.00 mN/m。

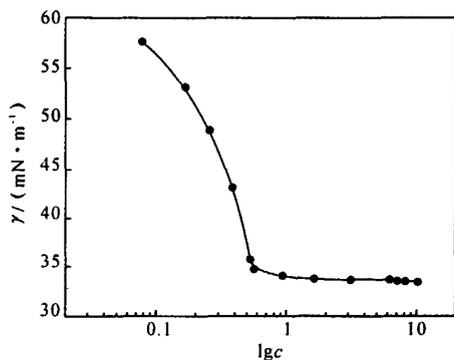


图 2 AA₁₆DB 浓度的对数 $\lg c$ 与表面张力 γ 的关系曲线
Fig. 2 Variation of the surface tension with the logarithmic concentration of AA₁₆DB

2.2 电导率法测 AA₁₆DB 的临界胶束浓度

离子型表面活性剂在水溶液中的电导率反应了表面活性剂的离子化度。图 3 是 AA₁₆DB 浓度与溶液电导率的关系曲线。由图 3 可知,电导率随 AA₁₆DB 浓度的增加而增加,在 AA₁₆DB 浓度为 1.2 mmol/L 时,曲线出现拐点,在拐点之后,随 AA₁₆DB 浓度的增加,电导率增加的趋势减弱,说明溶液体相中有胶束形成而导致 AA₁₆DB 的离子化度减小。由图 3 可得 AA₁₆DB 的 CMC 为 1.17 mmol/L,这与表面张力测定的结果基本一致。

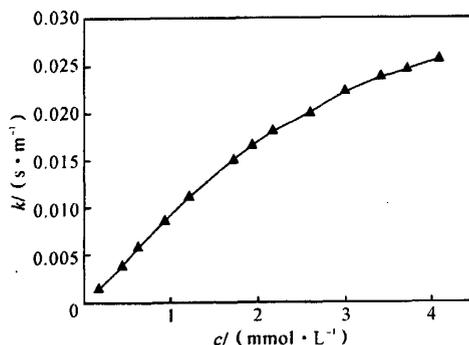


图 3 表面活性剂 AA₁₆DB 的浓度 c 与电导率 κ 的关系曲线
Fig. 3 Variation of the conductivity with the surfactant concentration of AA₁₆DB

2.3 稳态荧光光谱法测 AA₁₆DB 的临界胶束浓度

图 4 是用稳态荧光光谱法测得的 AA₁₆DB 浓度

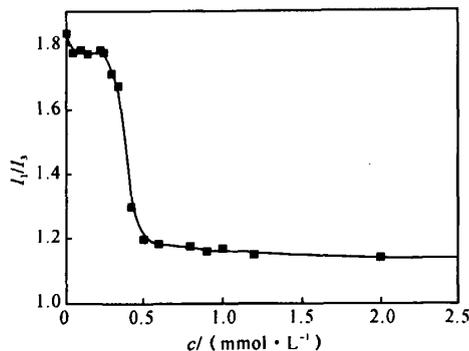


图 4 稳态荧光光谱图 I_1/I_3 与 AA₁₆DB 浓度 c 的关系曲线
Fig. 4 Variation of the steady fluorescence intensity I_1/I_3 of AA₁₆DB in aqueous solution

与 I_1/I_3 的关系曲线. 由图 4 可知, 在 $AA_{16}DB$ 浓度低时, 随着浓度增加 I_1/I_3 基本保持恒定; 在 $AA_{16}DB$ 浓度大于拐点浓度 0.25 mmol/L 后, 随着浓度增加 I_1/I_3 急剧下降, 也就是芘分子环境的微极性急剧减小, 表明开始形成胶束; 浓度大于 0.5 mmol/L 后, I_1/I_3 基本不变, 表明胶束已经形成. 因此, $AA_{16}DB$ 的 CMC 为 0.5 mmol/L.

2.4 $AA_{16}DB$ 在液-气界面吸附的物理化学性质

表面活性剂在液-气界面的吸附浓度总是大于在体相中的浓度. 表面活性剂在表面的过饱和吸附量 Γ_{max} (又称极限吸附量) 及达到饱和过剩吸附时单分子最小截面积 A_{min} (又称极限分子面积) 是表面

活性剂重要的物理化学参数, Γ_{max} 可以由吉布斯吸附等温式求得:

$$\Gamma_{max} = -(1/2.303nRT) (dy/dlgc), \quad (2)$$

式(2)中: $dy/dlgc$ 为表面张力曲线中拐点前低浓度曲线段的斜率; n 为吸附在液-气界面上浓度随体相浓度改变而改变的物质种类数目.

达到饱和和吸附时, 单分子最小截面积 A_{min} 可由公式(3)计算:

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

式(3)中 N 是阿佛加德罗常数, 对于离子型表面活性剂 $n=1$.

表 1 $AA_{16}DB$ 的性能参数

Table 1 Physicochemical properties of cationic surfactant $AA_{16}DB$

表面活性剂	CMC /(mmol · L ⁻¹)	γ_{CMC} /(mN · m ⁻¹)	Γ_{CMC} /(μ mol · m ⁻²)	A_{min} /nm ²
$AA_{16}DB$	0.64 ¹⁾ , 1.17 ²⁾ , 0.5 ³⁾	34.00	2.64	0.63
$C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr^{[4]}$	5.0	42.00	2.93	0.57

注: 1) 由表面张力实验测得; 2) 由电导率实验测得; 3) 由稳态荧光实验测得.

将所测结果与计算结果列于表 1. 由表 1 可知, 由表面张力法、电导率法和稳态荧光光谱法测得的 CMC 基本一致. 与普通的阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化胺 $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr$ 相比, $AA_{16}DB$ 的 CMC 较低, 在 CMC 时的表面张力也较小(34.00 mN/m), 说明 $AA_{16}DB$ 具有较高的表面活性. $AA_{16}DB$ 在表面的饱和过剩吸附量较小, 极限分子截面积较大, 这可能与 $AA_{16}DB$ 在头基上带有不饱和双键的丙烯基结构有关.

3 结 论

在 25 °C 下用表面张力法、电导率法和稳态荧光光谱法测得的 N,N-二甲基-N-丙基十六烷基溴化胺的 CMC 分别为 0.64, 1.17, 0.5 mmol/L, 在 CMC 时的表面张力为 34.00 mN/m, 其表面活性较高. 与普通阳离子表面活性剂 $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NBr$ 相

比, $AA_{16}DB$ 分子在液-气界面上达到极限吸附时, 极限吸附量较小, 极限分子面积较大.

参考文献:

- [1] JUNG M, OUDEN I, GONI A. Polymerization in polymerizable vesicle bilayer [J]. *Langmuir*, 2000, 16: 4185-4195.
- [2] VILLENEUVE M, KANESHINA S, IMAE T. Vesicle-micelle equilibrium of anionic and cationic surfactant mixture studied by surface tension [J]. *Langmuir*, 1999, 15: 2029-2036.
- [3] WINNIK F, SUDARSHI M, AREGISMOND T. Fluorescence methods in the study of the interactions of surfactants with polymers [J]. *Colloids Surf A*, 1996, 118: 1-39.
- [4] 赵国玺, 朱布瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 北京轻工业出版社, 2003: 115.

Micellization of cationic surfactant N, N-dimethyl-N allyl hexadecyl ammonium bromide in aqueous solution

WANG Xiang-ying¹, ZHU Jian-lin², LIU Min¹, DAI Yu-chun¹

(1. Department of Chemistry, Zhuzhou Teachers College, Zhuzhou 412000, China;

2. Faculty of Architectural, Civil Engineering & Environment, Ningbo University, Ningbo 315211, China)

Abstract: The critical micelle concentration (CMC) of AA₁₆DB was measured by using surface tension, conductivity and steady-state fluorescence measurements at 25°C and the CMC values are 0.64, 1.17, 0.5 mol/L respectively. The surface tension of CMC (γ_{CMC}) is 34.00 mN/m, which means that AA₁₆DB has higher surface activity than classical cationic surfactant. Besides, the value of surface area per molecule calculated by using Gibbs' equation is 0.63 nm², indicating the relatively large size of the AA₁₆DB molecule.

Key words: cationic surfactant; monomer; N, N-dimethyl-N allyl hexadecyl ammonium bromide; critical micelle concentration; micelle



(上接第 110 页) microstructure and mechanical properties of the composite coatings were investigated. The results indicate that the grain size on the sample surface decreases with increasing in AlBO_w content. Meanwhile, the maximum extensibility, the reduction of area and the crack density of the fracture side of Ni-P-AlBO_w composite electroless coatings increase with the increase of AlBO_w content, while the tensile strength, the fracture strength and elastic modulus decrease.

Key words: aluminum borate whisker; composite electroless plating; mechanical properties