

# 电导法测定季铵盐二聚表面活性剂胶团的反离子解离度

赵剑曦\* 郑 欧

(福州大学化学系 福州 350002)

**摘 要** 本文给出了适用于二聚表面活性剂胶团表面反离子解离度的计算公式, 并以此计算了季铵盐二聚表面活性剂  $C_{12}^{-s}-C_{12} \cdot 2Br$  胶团的表面反离子解离度。

**关键词** 二聚表面活性剂 胶团反离子解离度 电导法

## Conductivity Determination of the Ionization Degree of Quarter-ammonium Dimeric Surfactant Micelles

Zhao Jianxi, Zheng Ou

**Abstract** A new approach to determination of the ionization degree of quarter-ammonium dimeric surfactant micelles was established by conductivity measurements.

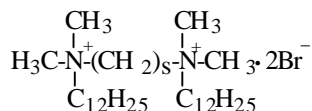
**Key words** Dimeric surfactant, Ionization degree, Conductivity

二聚表面活性剂将二个单头基单烷烃链表面活性剂在离子头基处用联接基团通过化学键使其联接起来, 这种新型表面活性剂可望通过设计不同长度的联接基团链来调节其单元分子离子头基间的静电力、烷烃链间的疏水相互作用强度和分子的几何形状与体积, 从而强烈影响分子之间的有序聚集<sup>[1,2]</sup>, 极大地提高其表面活性<sup>[3]</sup>。这不仅具有重要的应用意义, 而且可以从分子结构水平上认识和掌握分子间弱相互作用力的协同作用规律, 以及在这些力作用下形成的分子有序聚集体的结构与功能, 具有重要的科学意义。当前关于二聚表面活性剂的研究正日益受到关注<sup>[4]</sup>。然而由于分子结构形式的改变, 目前关于二聚表面活性剂特性的研究基础还很薄弱。电导方法已被广泛用于研究离子型表面活性剂的胶团化行为, 可以获得关于临界胶团浓度、胶团表面反离子解离度等重要信息<sup>[5]</sup>。Evans 曾提出利用电导方法测定单头基单烷烃链表面活性剂胶团反离子解离度的理论解析公式<sup>[6]</sup>, 本文在此基础上, 提出适用于二聚表面活性剂胶团反离子解离度的理论解析公式。

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂

二聚季铵盐表面活性剂  $C_{12}^{-s}-C_{12} \cdot 2Br$  ( $s=2,3,4,6$ ) 系本实验室合成<sup>[7]</sup>, 分子结构式如下:



赵剑曦 男, 48 岁, 博士, 教授, 博士生导师, 从事胶体与界面科学研究。

国家自然科学基金(20173010)和福建省自然科学基金(E0110012)资助项目

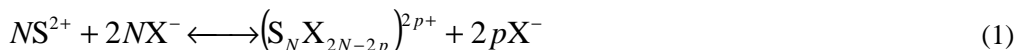
2001-09-13 收稿, 2001-11-07 修回

## 1.2 电导测定

用 DJS-307 直读式数字电导率仪, DJS-1C 型铂黑电极在恒定温度  $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$  下测定表面活性剂水溶液的电导率。

## 2 理论模型与解析公式

设二聚表面活性剂缔合成胶团过程可以下式表示



式中  $\text{S}^{2+}$  表示表面活性剂离子,  $\text{X}^-$  表示其反离子,  $N$  为胶团聚集数;  $(\text{S}_N\text{X}_{2N-2p})^{2p+}$  表示生成的聚集数为  $N$ , 表面结合了  $2N-2p$  个反离子的胶团; 则胶团表面反离子解离度  $\alpha = p/N$ 。

设  $C$  为溶液中表面活性剂总浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ),  $\text{cmc}$  为临界胶团浓度 ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ), 则溶液的电导率为

$$1000k = \text{cmc} \left( I_{\text{S}^{2+}} + 2I_{\text{X}^-} \right) + \frac{(C - \text{cmc})}{N} I_{\text{m}} + \frac{(C - \text{cmc})}{N} 2pI_{\text{X}^-} \quad (2)$$

式中  $I_{\text{S}^{2+}}$ 、 $I_{\text{X}^-}$  和  $I_{\text{m}}$  分别为表面活性剂离子单体、反离子和胶团的摩尔电导率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ ),  $k$  为胶团水溶液的电导率 ( $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ )。

在临界点  $\text{cmc}$  之前溶液中仅存在表面活性剂单体离子及其反离子, 则在接近  $\text{cmc}$  时的溶液电导率近似为

$$1000k_1 = \text{cmc} \left( I_{\text{S}^{2+}} + 2I_{\text{X}^-} \right) \quad (3)$$

式中  $k_1$  为溶液中表面活性剂单体离子及其反离子贡献的电导率。将式(3)改写可得下式

$$I_{\text{S}^{2+}} = \frac{1000k_1}{\text{cmc}} - 2I_{\text{X}^-} = 1000S_1 - 2I_{\text{X}^-} \quad (4)$$

式中  $S_1$  为电导率  $k$ ~浓度  $C$  曲线中  $\text{cmc}$  以下的直线斜率。

将式(2)减去式(3), 重排后得

$$\frac{1000(k - k_1)}{(C - \text{cmc})} = \frac{I_{\text{m}}}{N} + \frac{2p}{N} I_{\text{X}^-} \quad (5)$$

由于电导率  $k$ ~浓度  $C$  曲线中  $\text{cmc}$  以上的直线斜率  $S_2 = (k - k_1)/(C - \text{cmc})$ , 这样式(5)可表达为

$$1000S_2 = \frac{I_{\text{m}}}{N} + \frac{2p}{N} I_{\text{X}^-} \quad (6)$$

假设在  $\text{cmc}$  时初始生成的胶团基本上为球形, 在单位电场强度下单个粒子的电导正比于粒子电荷的平方除以粒子半径, 设胶团半径和卷曲的表面活性剂离子半径分别为  $R$  和  $r$ , 得到

$$I_{\text{m}}/I_{\text{S}^{2+}} = \frac{4p^2/R}{4/r} \quad (7)$$

根据表面活性剂体积相等的关系

$$\frac{4}{3}pR^3 = \frac{4}{3}pr^3N \quad (8)$$

可得

$$R/r = N^{1/3} \quad (9)$$

代入式(7)得

$$I_m = \frac{p^2}{N^{1/3}} I_{S^{2+}} \quad (10)$$

将式(4)和式(10)代入式(6)得

$$1000S_2 = a^2 N^{2/3} (1000S_1 - 2I_{X^-}) + 2aI_{X^-} \quad (11)$$

这样由  $S_1$ 、 $S_2$  和  $N$  可计算胶团表面反离子解离度  $a$ 。

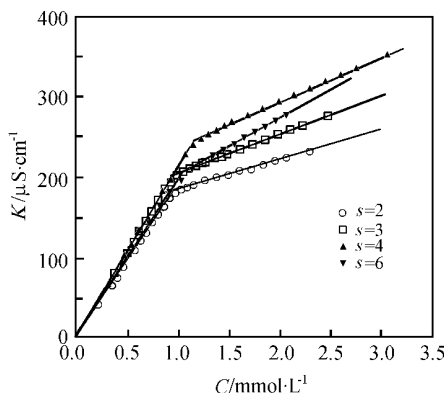


图 1 电导率  $k$  对表面活性剂浓度  $C$  曲线

Fig.1 Plots of conductivity ( $k$ ) vs surfactant concentration ( $C$ )

### 3 $C_{12-s}-C_{12} \cdot 2Br$ 胶团表面反离子解离度 $a$ 的计算

图 1 为  $C_{12-s}-C_{12} \cdot 2Br$  在水溶液中的电导率  $k$ -表面活性剂浓度  $C$  的曲线图, 从图中可得电导曲线在 cmc 以下和以上的直线斜率  $S_1$  和  $S_2$  (数据列于表 1)。文献中常利用这二个斜率比  $S_2/S_1$  来简单表征  $a$  值<sup>[8]</sup>。表 1 给出由式(11)计算得到的  $a_1$  值(其中  $I_{Br^-} = 78.14 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ , 聚集数  $N$  由芘为探针的稳态荧光猝灭法测定, 十六烷基氯化吡啶为猝灭剂), 与直接依据斜率比  $S_2/S_1$  得到的  $a_2$  值相比, 前者略小。由于简单地依据斜率比  $S_2/S_1$  来表征  $a$  值属于经验表达, 而依据式(11)计算的  $a$  值有其严格的推理基础, 因而物理意义明确, 数据相应准确, 这是两种方法的主要差异。

表 1  $C_{12-s}-C_{12} \cdot 2Br$  胶团反离子解离度

Tab.1 The degree of counter-ions ionization of  $C_{12-s}-C_{12} \cdot 2Br$  micelles

$s$	$S_1$	$S_2$	$N$	$\alpha_1$ (Calculated value)	$\alpha_2 = S_2/S_1$	$\alpha_1/\alpha_2$
2	193.1	35.80	25.0	0.170	0.185	0.92
3	206.1	47.59	21.0	0.204	0.231	0.88
4	202.6	55.97	18.4	0.240	0.276	0.87
6	194.3	69.59	16.0	0.303	0.358	0.85

从表 1 数据看,  $C_{12-s}-C_{12} \cdot 2Br$  胶团的  $a$  值很小, 这和其特殊的分子结构有关。二聚表面活性剂分子通过联接基团的化学键合作用将二个传统的单头基单烷烃链表面活性剂的离子头基联接起来, 从而构成二聚表面活性剂的单元分子。在单元分子中, 2 个离子头基间的距离取决于所引入的联接基团链的长度和化学本性。对  $s < 6$  的  $C_{12-s}-C_{12} \cdot 2Br$  而言, 2 个季铵离子头基间的最大距离  $d_s$  均小于其单体分子  $C_{12}TABr$  (十二烷基三甲基溴化铵) 在胶团中排列时由于静电作

用所导致的平衡距离。这意味着在  $C_{12}-s-C_{12} \cdot 2Br$  胶团表面离子头基的密度较大, 从而导致  $a$  值较小。同样的理由, 使得  $a$  值随着  $s$  增大而逐渐增大。

#### 参考文献

- [1] Karaborni S, Esselink K, Hilbers P A J et al. Science, 1994, 266:254~256.
- [2] Danino D, Talmon Y, Levy H et al. Science, 1995, 269:1420~1421.
- [3] Rosen M J. Chemtech., 1993, (3):30~33.
- [4] 赵剑曦. 化学进展. 1999, 11(4):348~357.
- [5] Zana R, Benrraou M, Rueff R. Langmuir, 1991, 7:1072~1075.
- [6] Evans H C. J. Chem. Soc., 1956, 117:579~586.
- [7] 游毅, 郑欧, 邱羽等. 物理化学学报, 2001, 17(1):74~78.
- [8] Hirata H, Hattori N, Ishida M et al. J. Phys. Chem., 1995, 99:17778~17784.