

十六烷基三甲基溴化铵蠕虫状胶束的形成及其性质

张为灿^① 李干佐^{①*} 牟建海^① 沈强^① 郑立强^① 梁好君^② 吴奇^②

(^①山东大学教育部胶体与界面化学重点实验室, 济南 250100; ^②中国科学技术大学化学物理系选键化学开放实验室, 合肥 230027. * 联系人, Email: coliw@sdu.edu.cn)

摘要 利用激光光散射(LLS)、¹H NMR 和荧光探针等技术研究了 KBr 浓度对十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)胶束性质的影响. 其性质包括胶束的摩尔质量 M_w , 旋转半径 R_g , 流体力学半径 R_h 和胶束的微粘度. 结果表明, 在 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB 胶束体系中, 随着 KBr 浓度的增大, R_h 从 3.5 nm 增至 43 nm, R_g 增至 89 nm, M_w 高达 10^6 , 胶束的微粘度亦增大. 但 KBr 的浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 胶束仍为球形. 当 KBr 的浓度在 $0.1 \sim 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 胶束为棒状, KBr 的浓度大于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 则蠕虫状胶束形成.

关键词 胶束的摩尔质量 旋转半径 流体力学半径 球-棒胶束转换

在稀的表面活性剂溶液中, 当其浓度大于临界胶束浓度(CMC)时, 胶束的形状通常是球形^[1]. 如果表面活性剂的浓度较高, 亦可形成棒状胶束^[2]. 近年来研究发现, 在盐水(如 KBr, NaSal(水杨酸钠)等水溶液)溶液中, 一些阳离子表面活性剂(如十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十六烷基氯化吡啶(CpyCl)等)在非常稀的溶液中, 可形成非常大的胶束, 其胶束的摩尔质量可达 10^6 , 长度可达几十纳米, 称其为蠕虫状胶束(worm-like micelle)^[3-7]. 但表面活性剂在形成蠕虫状胶束的过程中, 有关胶束内部结构随盐度变化的研究鲜有报道. 本文利用 LLS, ¹H NMR 和荧光探针等技术研究了 KBr 浓度对 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB 胶束体系中胶束微粘度、形状及大小的影响.

1 实验

CTAB, KBr, 苊皆为分析纯; 水为二次蒸馏水. 表面活性剂 CTAB 浓度皆为 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

CTAB 的 ¹H NMR 谱由美国 Varian 公司 Unity Inova-300 型核磁共振仪测定, 溶剂是 D₂O. TMS(四甲基硅)作外标, 化学位移以 δ 表示.

- 11 Alexander M P. Differential staining of aborted and nonaborted pollen. *Stain Technol*, 1969, 44:117~122
- 12 Martin C R. Structure, function, and regulation of the chalcone synthase. *Int Rev Cytol*, 1993, 147: 233~284
- 13 Taylor L P, Jorgensen R. Conditional male fertility in chalcone synthase-deficient petunia. *J Hered*, 1992, 83: 11~17
- 14 van der Meer I M, Stam M E, van Tunen A J, et al. Antisense inhibition of flavonoid biosynthesis in petunia anthers results in male sterility. *Plant Cell*, 1992, 4: 253~262
- 15 Scott R, Dagless E, Hodge R, et al. Patterns of gene expression in developing anthers of *Brassica napus*. *Plant Mol Biol*, 1991, 17: 195~207
- 16 姚敦义, 张慧娟, 王静之. 植物形态发生学. 北京: 高等教育出版社, 1994
- 17 Taylor P E, Glover J A, Lavithis M, et al. Genetic control of male fertility in *Arabidopsis thaliana*: structural analyses of postmeiotic developmental mutants. *Planta*, 1998, 205: 492~505
- 18 Scott R, Hodge R, Paul W, et al. The molecular biology of anther differentiation. *Plant Sci*, 1991, 80: 167~191

(2000-01-14 收稿, 2000-03-21 修改稿)

胶束的旋转半径 R_g , 流体力学半径 R_h 和质均摩尔质量 M_w 由备有 ALV-5000 数字时间相关器的 ALV/SP-150 型激光光散射仪测定(德国). ADLAS DPY425 II 固体激光发生器作光源, 输出功率 400 mW, 波长 532 nm. 样品经 0.5 μm 的 Millipore 过滤膜除尘, 转入圆柱型散射池中进行测量. 详见文献[8, 9]. 折射指数增量 dn/dc 由自装的精密示差折射仪测得^[8,9].

I_E/I_M (芘的激基缔合物的荧光强度与芘单体的荧光强度的比值)由岛津 RF-540 荧光光度计测定.

体系的温度控制为 $(30 \pm 0.5)^\circ\text{C}$.

2 结果与讨论

2.1 KBr 浓度对 CTAB 胶束体系中表面活性剂分子 ^1H NMR 谱的影响

KBr 浓度对 CTAB 胶束体系中表面活性剂分子 ^1H NMR 谱的影响见图 1. 可以看出, $[\text{KBr}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 表面活性剂分子的 ^1H 峰变宽, 长链亚甲基的双峰甚至变为单峰. 在表面活性剂的胶束溶液中, 当胶束中的表面活性剂分子的排列较为松散时, 表面活性剂分子的运动及旋转较为自由, 胶束的微粘度较小, ^1H 的纵向弛豫时间较长, 共振峰尖锐. 当胶束中的表面活性剂分子的排列紧密时, 表面活性剂分子的运动及旋转都受到限制, 胶束的微粘度增大, ^1H 的纵向弛豫变快, 共振峰加宽. Soltero 等人^[10]的研究表明, 表面活性剂胶束中 ^1H 峰的加宽意味着棒状胶束的形成. 因此, $[\text{KBr}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 球状胶束转变为棒状胶束, 胶束粒子中表面活性剂分子间排列得非常紧密, 其微粘度增大.

2.2 KBr 浓度对 CTAB 胶束体系中胶束 R_g , R_h 和 M_w 的影响

在 CTAB 胶束溶液中, KBr 的浓度对胶束粒子的影响见表 1. 当 KBr 的浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 溶液中的电解质浓度不足以屏蔽胶束粒子的静电相互作用, 静态光散射测量无法给出准确的 R_g 和 M_w 值. 当 KBr 的浓度等于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, M_w 的值为 10^5 数量级.

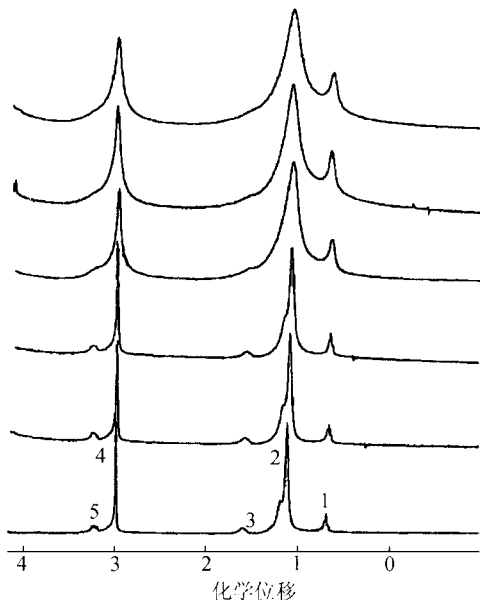


图 1 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB 胶束溶液中 KBr 浓度对 CTAB 分子 ^1H NMR 的影响

1— $\omega\text{-CH}_3$; 2— $-(\text{CH}_2)_{13}$; 3— $\beta\text{-CH}_2$;
4— $\text{N}(\text{CH}_3)_3$; 5— $\alpha\text{-CH}_2$

表 1 KBr 浓度对 CTAB 胶束体系中胶束 R_g , R_h 和 M_w 的影响

$[\text{KBr}]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	0	0.02	0.05	0.1	0.2	0.4	0.6
$\frac{dn}{dc}/\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$				0.155	0.155	0.152	0.153
R_g/nm					43.19	70.36	89.46
R_h/nm	3.5	2.65	3.04	7.80	20.06	35.00	43.00
R_g/R_h					2.15	2.01	2.08
M_w				10^5	7.4×10^5	1.64×10^6	2.2×10^6

根据理论预期^[4]: 球形粒子的 R_g/R_h 为 0.775; 棒状粒子的 R_g/R_h 为 2. 由表 1 的数据可以看出, KBr 的浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 胶束的 R_h 变化不大, 在 3 nm 左右. 胶束应为球形. 当 KBr 的浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, R_h 突然增大至 7.8 nm, 胶束的摩尔质量达 10^5 (聚集数约为 300). 如此大的胶束不可能是球状, 胶束应为棒状. 当 KBr 的浓度大于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 胶束的 R_g 和 R_h 迅速增大, M_w 值高达 10^6 , R_g/R_h 大于 2, 表明胶束为长棒状. CTAB 胶束的持久长度 (persistence length) 约为 20 nm ^[6]. 此时, 胶束的 R_g 和 R_h 都远大于 20 nm . 因此, 当 $[\text{KBr}] > 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, CTAB 胶束有一定的挠性, 即为蠕虫状胶束.

2.3 KBr 浓度对 CTAB 胶束体系微粘度的影响

芘是一种强荧光物质, 常用来作荧光探针. 在胶束体系中, 它一般增溶在胶束的栅栏层^[11]. 当增溶在胶束中的芘受激发跃迁后, 发射光谱在 397 nm 处有一峰值 I_M . 若芘形成激基缔合物(excimer), 则发射光谱在 470 nm 处有一峰值 I_E .

利用胶束中芘的 I_E/I_M 值大小, 可比较胶束微粘度的高低^[12]. 在 CTAB 胶束体系中, 若胶束的微粘度逐渐增大, 即荧光探针芘所处的介质粘度增大, 则其扩散性减小, I_M 的强度将减小, I_E/I_M 的值变大. 图 2 是 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB 胶束溶液中, KBr 浓度对荧光探针芘 I_E/I_M 值的影响 (芘浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$). 显然, 随 KBr 浓度的增大, 胶束的微粘度减小.

当 $[\text{KBr}] > 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, I_E/I_M 的值减小的趋势减缓. 说明外加电解质压缩双电层至一定程度, 表面活性剂分子在胶束中的排列已相当紧密. 电解质的浓度再增大, 胶束的微粘度变化也不太大.

胶束形状的变化可从空间限制因素对胶束形状的影响得到解释. Israelachvili 等人^[13]通过计算得出, 当胶束中的表面活性剂分子满足下式时, 胶束由球形转变为棒状:

$$\frac{v}{a_0 l} > 1/3, \quad (1)$$

v 为每个表面活性剂分子在胶束中烃链所占的体积; l 为胶束体系中表面活性剂分子在胶束中的碳链长度; a_0 为表面活性剂分子极性头在胶束中的最佳表面积 (即表面活性剂的自由能最小时的面积).

在我们所研究的胶束体系中, 当 KBr 的浓度增大时, 电解质压迫胶束的界面双电层, 使胶束表面的电荷密度减小, 表面活性剂分子之间的斥力减小, 表面活性剂分子之间的排列更为紧密, a_0 变小. 在这个过程中 v 和 l 变化不大. 当满足 (1) 式时, 胶束的结构由球状转变为棒状, 更高的 KBr 浓度将促使胶束增长.

综上所述, 在 CTAB 溶液中, 随 KBr 浓度的增大, 电解质压迫胶束的界面双电层, 胶束中表面活性剂分子之间的排列趋于紧密, 胶束的微粘度亦增大. 但 KBr 的浓度小于 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

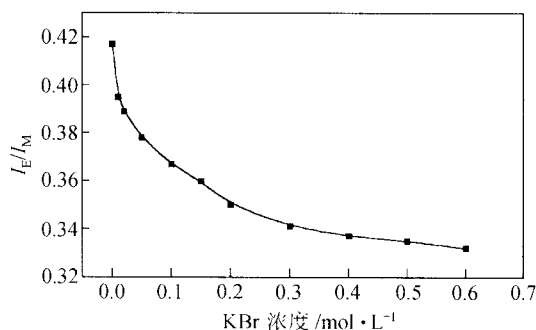


图 2 KBr 浓度对 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CTAB 胶束体系中荧光探针芘 I_E/I_M 的影响

时, 胶束仍为球形, 其体积也没有明显的变化. 当 $[\text{KBr}] = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 胶束的结构和体积都发生突变. 胶束由球状向棒状转变, 胶束的长度迅速增大. 当 KBr 的浓度大于 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, R_h 可增至 43 nm , R_g 增至 89 nm , M_w 高达 10^6 , 则蠕虫状胶束形成.

致谢 本工作作为国家自然科学基金(批准号: 29903006)、中国科学院光化学开放实验室和西南石油学院油气藏国家重点实验室资助项目.

参 考 文 献

- Ikeda S, Fujio K. The salt-induced sphere-rod transition of dodecypyridinium iodide in aqueous NaI solutions. *Colloid Polym Sci*, 1992, 270(10): 1009 ~ 1017
- Malliaris A, Lang J, Zana R. Micellar aggregation numbers at high surfactant concentration. *J Colloid Interface Sci*, 1986, 110(1): 237 ~ 242
- Porte G, Appell J, Poggi Y. Experimental investigations on the flexibility of elongated cetylpyridinium bromide micelles. *J Phys Chem*, 1980, 84(23): 3105 ~ 3110
- Appell J, Porte G. An investigation on the micellar shape using angular dissymmetry of light scattered by solutions of cetylpyridinium bromide. *J Colloid Interface Sci*, 1981, 81(1): 85 ~ 90
- Appell J, Porte G, Poggi Y. Quantitative estimate of the orientational persistence length of flexible elongated micelles cetylpyridinium bromide. *J Colloid Interface Sci*, 1982, 87(2): 492 ~ 499
- Brown W, Johansson K, Almgren M. Threadlike micelles from cetyltrimethylammonium bromide in aqueous sodium naphthalenesulfonate solutions studied by static and dynamic light scattering. *J Phys Chem*, 1989, 93(15): 5888 ~ 5894
- Clausen T M, Vinson P K, Minter J R, et al. Viscoelastic micellar solutions: microscopy and rheology. *J Phys Chem*, 1992, 96 (1): 474 ~ 484
- Li M, Zhang Y, Jiang M, et al. Studies on novel surfactant-free polystyrene nanoparticles formed in microphase inversion. *Macromolecules*, 1998, 31(20): 6841 ~ 6844
- Li M, Jiang M, Zhu L, et al. Novel surfactant-free stable colloidal nanoparticles made of randomly carboxylated polystyrene ionomers. *Macromolecules*, 1997, 30(7): 2201 ~ 2203
- Soltero J F A, Puig J E, Manero O, et al. Rheology of cetyltrimethylammonium tosylate-water system. I. Relation to phase behavior. *Langmuir*, 1995, 11(9): 3337 ~ 3346
- Zana R, Yiv S, Strazielle C, et al. Effect of alcohol on the properties of micellar systems 1. Critical micellization concentration, micellar molecular weight and ionization degree, and solubility of alcohols in micellar solutions. *J Colloid Interface Sci*, 1981, 80(1): 208 ~ 223
- Thomas J K. Radiatin-induced reactions in organized assemblies. *Chemical Reviews*, 1980, 80(4): 283 ~ 299
- Israelachvili J N, Mitchell D J, Ninham B W. Theory of assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles. *J Chem Soc, Faraday Trans 2*, 1976, 72(4): 1525 ~ 1568

(1999-11-04 收稿, 2000-03-20 收修改稿)

飞秒强激光场下乙腈分子的电离和解离

吴成印^① 熊轶嘉^① 高 振^① 陆海鹤^② 杨晓东^② 徐至展^② 孔繁教^{①*}

(^①中国科学院化学研究所, 北京 100080; ^②中国科学院上海光学精密机械研究所, 上海 201800. * 联系人, Email: kong@mrdlab.icas.ac.cn)

摘要 利用飞行时间质谱, 研究了乙腈分子在脉宽 50 fs , 波长 800 nm , 强度为 $6.3 \times 10^{13} \sim 11.3 \times 10^{13} \text{ W/cm}^2$ 的激光脉冲作用下的光电离和解离情况. 测量了主要产物离子 CH_3CN^+ , CH_2CN^+ , CHCN^+ 和 CCN^+ 的光强指数, 分别为 8.6, 10.5, 11.5 和 13.8, 与通过多光子电离、解离过程产生上述离子