

• 研究论文 •

## 阳离子碳氟表面活性剂研究 I: 水溶液中的胶束特性及生长

董姝丽 李新 徐桂英\*

(山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室 济南 250100)

**摘要** 利用动态光散射(Dynamic Light Scattering, DLS)、瞬态电双折射(Transient Electric Birefringence, TEB)和粘度测定方法研究了部分氟代阳离子表面活性剂氟代-2-羟基十一烷基二乙羟基甲基氯化铵(diethanolheptadecafluoro-2-undecanol methylammonium chloride,  $C_8F_{17}CH_2CH(OH)CH_2NCH_3(C_2H_4OH)_2Cl$ , DEFUMACl)水溶液的胶束化特性. 结果表明: DEFUMACl 的临界胶束浓度 cmc 为  $3.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 稀溶液中随着 DEFUMACl 浓度的增加或者无机盐 NaCl 的加入, DEFUMACl 胶束由球形向棒状转变, 其转变浓度, 即第二临界胶束浓度( $\text{cmc}_{II}$ )为  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 电导测定的反离子( $Cl^-$ )结合度为 0.72. 利用球形和棒状胶束模型确定的 DEFUMACl 胶束聚集数分别为 45 和 335.

**关键词** 阳离子碳氟表面活性剂; 胶束; 盐效应; 动态光散射; 瞬态电双折射

## Study on Cationic Fluorocarbon Surfactants I. Growth and Properties of Micelles in Aqueous Solution

DONG, Shu-Li LI, Xin XU, Gui-Ying\*

(Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry, Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250100)

**Abstract** The micellar properties such as critical micelle concentration (cmc), counterion binding, and the micellar growth of cationic fluorocarbon surfactant, diethanolheptadecafluoro-2-undecanol methylammonium chloride (DEFUMACl), were studied by dynamic light scattering (DLS), transient electric birefringence (TEB) and viscosity measurements. The micellar growth of DEFUMACl was induced by increasing DEFUMACl concentration and adding inorganic salt (NaCl). The cmc of DEFUMACl is  $3.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . The results clearly showed that the spherical micelles were elongated to rod-like micelles by addition of salt in a dilute DEFUMACl solution or increasing DEFUMACl concentration. The second critical micelle concentration ( $\text{cmc}_{II}$ ) was determined to be  $0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  by conductivity measurements. The aggregation numbers of spherical and rod-like micelles were calculated to be 45 and 335, respectively.

**Keywords** cationic fluorocarbon surfactant; micelle; salt effect; dynamic light scattering; transient electric birefringence

碳氟表面活性剂较之相同化学结构的碳氢表面活性剂具有许多独特的性质, 因而有关碳氟表面活性剂聚集行为的研究一直是人们倍受重视的课题<sup>[1,2]</sup>. 然而, 由于难于合成或提纯等原因, 相对于碳氢表面活性剂的研究而言, 碳氟表面活性剂的相关研究较少. 北京大学的胶体化学家在碳氢和碳氟表面活性剂体系的研究中

出了突出的贡献<sup>[1]</sup>, 获得了大量的有关水溶液中碳氟表面活性剂的物理化学特性和重要参数. 研究表明: 碳氟表面活性剂的表面活性和 Krafft 点均高于化学结构相似的碳氢表面活性剂<sup>[3]</sup>, 而且形成的胶束聚集数小, 形状却多种多样<sup>[4-7]</sup>, 胶束化过程中产生的热效应也较大<sup>[8]</sup>. 对碳氟表面活性剂的研究, 特别是表面活性剂间相互作

\* E-mail: xuguiying@sdu.edu.cn

Received March 14, 2006; revised May 11, 2006; accepted June 30, 2006.

国家自然科学基金(No. 20573067)和山东省自然科学基金(No. Y2004B06)资助项目.

用形成混合胶束的研究已有报道<sup>[9]</sup>. 但目前研究较多的碳氟表面活性剂体系主要是常见的全氟代羧酸盐, 而对一些结构奇特的碳氟表面活性剂, 特别是阳离子碳氟表面活性剂<sup>[9,10]</sup>的研究报道较少. 最近, 我们在这一方面报道了一些初步的研究结果<sup>[10]</sup>. 阳离子与阴离子碳氟表面活性剂除了电荷不同外, 通常阳离子碳氟表面活性剂在水中溶解度较高, 但难于合成和提纯.

本文研究了部分氟代的阳离子表面活性剂十七氟代-2-羟基十一烷基二乙羟基甲基氯化铵(DEFUMACI)在水溶液中的胶束化作用. 文献中已有对 DEFUMACI 与阴离子聚合物相互作用的报道, 但从给出的表面张力与浓度的关系曲线看其纯度不是很高, 存在最低点现象<sup>[11]</sup>. 本文采用甲醇中离子交换的方法由 DEFUMAI(其纯度相对低)制备了高纯度的 DEFUMACI, 对其水溶液的物理化学性质进行了较详细的研究.

## 1 实验

### 1.1 主要试剂

DEFUMACI: 通过在甲醇中采用离子交换法由 Daikin Industries Ltd. 提供的相应的碘盐(纯度 > 98%)获得. DEFUMAI 易溶解于甲醇中, 在 NaCl 的甲醇溶液中加入 DEFUMAI 后, DEFUMACI 会沉淀析出. DEFUMACI 粗产品用异丙醇/正己烷混合溶剂经过三次重结晶, 通过元素分析法确定氯离子交换完全. Perene-3-carboxaldehyde (PCA) 购于 Aldrich 公司 (> 99.9%).

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 表面张力( $\gamma$ )测定

采用 Shimadzu ST-1, 通过 Wilhelmy 方法测定不同浓度时 DEFUMACI 水溶液的表面张力, 取三次测定结果的平均值. 绘制表面张力对浓度的  $\gamma$ - $c$  曲线, 由此求得 DEFUMACI 的临界胶束浓度 cmc 及 cmc 时的表面张力  $\gamma_{\text{cmc}}$ .

#### 1.2.2 胶束溶液密度的测定

按文献[12]方法, 用 Anton Paar DMA 60/602 vibrating densimeter 测定样品的密度(采用空气和水的密度为标准校正仪器), 再根据密度求算 DEFUMACI 胶束的偏摩尔体积.

#### 1.2.3 PCA 荧光光谱

采用 HITACHI 650~10 s 激光光谱仪测定其稳态荧光发射光谱, 激发波长  $\lambda = 356 \text{ nm}$ .  $c_{\text{PCA}} = 10 \mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 通过荧光光谱确定表面活性剂聚集体的极性<sup>[13]</sup>.

#### 1.2.4 电导测定

利用 MODEL CM-30ET (TOA Electronics Ltd.)电导

仪测定不同浓度 DEFUMACI 溶液的电导率, 取三次测定结果的平均值.

### 1.2.5 动态光散射(DLS)

首先将 DLS 待测溶液样品经过 0.1, 0.22 或 0.45  $\mu\text{m}$  Millipore sterile 薄膜过滤到经丙酮内外除尘的 DLS 样品池中, 通过带有 Malvern 相关器及 2W-氩-离子激光的光散射仪测定胶束的流体力学半径  $\langle R_h \rangle$ , 控制散射角为  $90^\circ$ ,  $\langle R_h \rangle$  由 CONTIN 方法确定<sup>[14]</sup>.

### 1.2.6 电双折射(TEB)

采用脉冲技术对溶液施加短上升时间的矩形高压脉冲, 快速光电探测器(100 MHz maximum sampling rate)测定电双折射信号的形成和衰减, 为了确定电双折射的信号, 在数据收集器和池子之间引入一个四分之一的波盘<sup>[15]</sup>.

### 1.2.7 流变性研究

利用 Paar OCR-D Haake Rotovisco RV100 同轴旋转式粘度计测定不同浓度时体系的粘度.

所有实验均在  $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  下完成.

## 2 结果与讨论

### 2.1 DEFUMACI 在水溶液中的胶束化作用

图 1 分别给出了表面张力  $\gamma$  ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )、PCA 最大荧光波长  $\lambda_{\text{max}}$  和差示电导率  $\frac{d\kappa}{dc}$  随 DEFUMACI 浓度 ( $c_{\text{DEFUMACI}}$ ) 的变化. 表面张力测定结果表明, 当  $c_{\text{DEFUMACI}} > 3.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  后,  $\gamma$  基本保持一个恒定值,  $\gamma_{\text{cmc}} = 25 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , 由此得 DEFUMACI 的临界胶束浓度(cmc)为  $3.4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 显然, DEFUMACI 的表面活性高于化学结构相似的碳原子相当的碳氢表面活性剂, 如十二烷基三甲氯化铵(DTAC)的 cmc 为  $20.3 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 而其  $\gamma_{\text{cmc}}$  为  $41.0 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ <sup>[11]</sup>.

图 1b 表明: 当  $c_{\text{DEFUMACI}} \approx 3.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时,  $\lambda_{\text{max}}$  开始发生蓝移, 随着溶剂极性的降低, PCA 的  $\lambda_{\text{max}}$  值向短波处移动. 可能的原因是此时 DEFUMACI 形成胶束, PCA 被增溶到胶束的疏水内核中. 这就意味着荧光法测定的 DEFUMACI 的 cmc 为  $3.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 当 DEFUMACI 在水溶液中形成胶束后,  $\lambda_{\text{max}}$  保持在约 460 nm 处. 而阴离子碳氟表面活性剂全氟辛基硫酸钠的胶束溶液  $\lambda_{\text{max}}$  为  $466.8 \text{ nm}$ <sup>[16]</sup>, 与我们的测定一致.

图 1c 中差示电导 ( $\frac{d\kappa}{dc}$ ) 随  $c_{\text{DEFUMACI}}$  的变化表明: 在  $3.8 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  处也有一转折点, 此值与荧光测定的 cmc 值基本一致. 假定在 cmc 时形成聚集数为  $n_0$  的球形胶束, 在浓度  $c$  时的电导率  $\kappa$  可以表示为:

i) 当  $c < \text{cmc}$

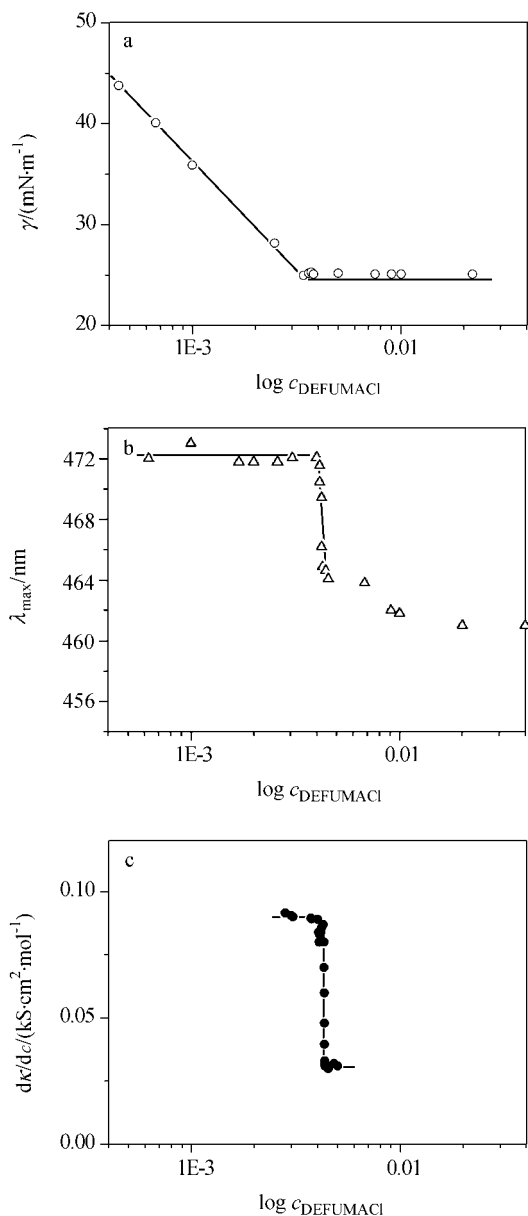


图1 DEFUMACI 浓度对表面张力  $\gamma$  (a)、最大 PCA 荧光波长  $\lambda_{\text{max}}$  (b) 和差电导  $d\kappa/dc$  (c) 的影响

Figure 1 Semi-logarithmic plots of surface tension  $\gamma$  (a), maximum fluorescence wavelength of PCA  $\lambda_{\text{max}}$  (b) and differential conductivity  $d\kappa/dc$  (c) vs. DEFUMACI concentration

$$1000\kappa = c(A_{\text{Cl}^-} + A_{\text{DEFUMA}^+}) \quad (1)$$

ii) 当  $c > \text{cmc}$

$$1000\kappa = c(A_{\text{Cl}^-} + A_{\text{DEFUMA}^+}) + \frac{c - \text{cmc}}{n_0} A_{\text{mic}} + (c - \text{cmc})(1 - k_s) A_{\text{Cl}^-} \quad (2)$$

其中  $A_{\text{Cl}^-}$ ,  $A_{\text{DEFUMA}^+}$  和  $A_{\text{mic}}$  分别为  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{DEFUMA}^+$  和

胶束的摩尔电导,  $k_s$  为球形胶束的反离子( $\text{Cl}^-$ )结合度. 方程(1)和(2)中的导数可由实验给出:

$$1000\left(\frac{d\kappa}{dc}\right) = A_{\text{Cl}^-} + A_{\text{DEFUMA}^+} = 88 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1} \quad (3)$$

$$1000\left(\frac{d\kappa}{dc}\right)_{ii} = \frac{1}{n_0} A_{\text{mic}} + (c - \text{cmc})(1 - k_s) A_{\text{Cl}^-} = 29 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1} \quad (4)$$

$(4 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1} < c < 5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1})$

结合 Stokes 公式, 胶束和单个表面活性离子的摩尔电导可由下式给出<sup>[12]</sup>:

$$\frac{A_{\text{mic}}}{A_{\text{DEFUMA}^+}} = \frac{[(1 - k_s)n_0]^2}{n_0^{1/3}} \quad (5)$$

假如 DEFUMACI 胶束的球体半径为其分子的长度  $l$ , 则:

$$n_0 v = \frac{4}{3} \pi l^3 \quad (6)$$

式中  $v$  为 DEFUMACI 的分子体积, 可由 DEFUMACI 胶束溶液的密度( $\rho = 0.35 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )计算而得  $v = 0.63 \text{ nm}^3$ . 碳氟链较易发生构象转变<sup>[17]</sup>, 由文献计算得  $l = 1.9 \text{ nm}$ <sup>[18]</sup>, 将  $v = 0.63 \text{ nm}^3$  代入式(6)可得 DEFUMACI 球形胶束的聚集数  $n_0 = 45$ .

据方程式(3)~(6)和  $A_{\text{Cl}^-} = 76.34 \text{ S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ , 可得球形胶束的反离子( $\text{Cl}^-$ )结合度  $k_s = 0.74$ .

## 2.2 NaCl 浓度对 DEFUMACI 溶液 cmc 的影响

当加入不同浓度的 NaCl ( $c_{\text{Na}^+}$ ) 时, 分别采用电导和 PCA 荧光法测定了 DEFUMACI 的 cmc 值. 图 2 给出 cmc 随溶液中反离子  $\text{Cl}^-$  浓度 ( $c_{\text{Cl}^-}$ ) 的变化曲线, 其中  $c_{\text{Cl}^-} = c_{\text{Na}^+} + \text{cmc}$ . 因为接近 cmc 时胶束的形状通常为球形, 球形胶束形成的平衡常数  $K_s$  可以写为:

$$\log K_s = \frac{1}{n_0} \log c_{\text{mic}} - \log c_{\text{DEFUMA}^+} - k_s \log c_{\text{Cl}^-} \quad (7)$$

其中,  $c_{\text{mic}}$  是胶束溶液的浓度. 在 cmc 时, 将  $\frac{1}{n_0} \log c_{\text{mic}} = 0$ ,  $c_{\text{DEFUMA}^+} = \text{cmc}$ ,  $c_{\text{Cl}^-} = \text{cmc} + c_{\text{Na}^+}$  代入式(7), 得到:

$$\log \text{cmc} = -k_s \log c_{\text{Cl}^-} - \log K_s \quad (8)$$

由图 2 中直线的斜率得到:  $k_s = 0.72$ , 此值与上面计算得到的  $k_s = 0.74$  基本一致, 而由直线的截距可以求得:  $K_s = 21600$ .

## 2.3 盐的加入引起的胶束生长

盐的加入诱导了 DEFUMACI 球形胶束的形状发生

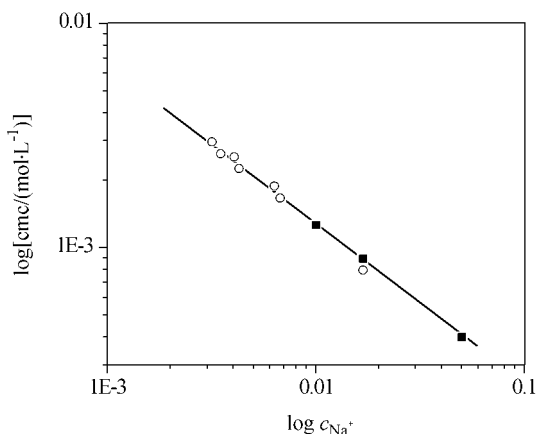


图2 cmc与反离子浓度( $c_{Cr^{-}}$ )的关系, cmc由电导( $\circ$ )和PCA荧光方法测定( $\blacksquare$ )

Figure 2 Logarithmic plot of cmc vs. total free counterion concentration ( $c_{Cr^{-}}$ ), cmc was determined via electric conductivity ( $\circ$ ) and PCA fluorescence method ( $\blacksquare$ )

转变, 图3给出了  $c_{DEFUMACI} = 10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, NaCl 浓度 ( $c_{Na^{+}}$ ) 对 DEFUMACI 胶束溶液粘度  $\eta$  和扩散常数  $D_c$  的影响. 特定浓度下的特征粘度  $\eta_s$  由方程(9)求得:

$$\eta_s = \frac{[2(\frac{\eta}{\eta_0} - 1 - \ln \frac{\eta}{\eta_0})]^{1/2}}{\phi} = \frac{[2(\eta_r - 1 - \ln \eta_r)]^{1/2}}{\phi} \quad (9)$$

式中  $\eta$  和  $\eta_0$  分别为溶液和溶剂(通常为水)的粘度,  $\eta_r$  为相对粘度( $\eta/\eta_0$ ),  $\phi$  为胶束的体积分数. 假定棒状胶束为扁长的椭球体, 其双轴比  $r=b/a$ ,  $a$  和  $b$  分别是短轴和长轴的截面半径. 在  $r$  值远离1的条件下,  $\eta_s$  与  $r$  的关系为<sup>[19]</sup>:

$$\eta_s = \frac{0.25r^2}{\ln 0.63r} \quad (10)$$

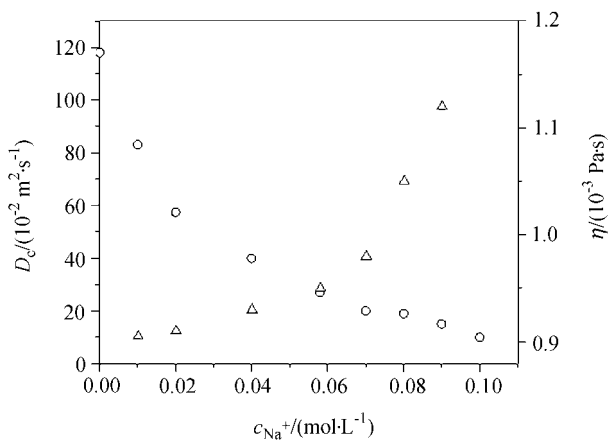


图3 粘度  $\eta$  ( $\Delta$ ) 和扩散常数  $D_c$  ( $\circ$ ) 随 NaCl 浓度的变化  
Figure 3 Plots of viscosity  $\eta$  ( $\Delta$ ) and collective diffusion constant  $D_c$  ( $\circ$ ) of  $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  DEFUMACI solution vs. NaCl concentrations ( $c_{Na^{+}}$ )

通常, 胶束的流体动力学半径  $\langle R_h \rangle$  (对于棒状胶束,  $\langle R_h \rangle = a$ ) 比分子长度  $l$  大. 文献报道 SDS 胶束的  $\langle R_h \rangle = 2.5 \text{ nm}$ <sup>[20]</sup>. 由于 SDS 分子的长度几乎与 DEFUMACI 的一样长<sup>[18]</sup>, 故 DEFUMACI 球形胶束的  $\langle R_h \rangle$  可按照  $2.5 \text{ nm}$  处理. 棒状胶束的长度,  $L=rd$ , 通常  $d=2\langle R_h \rangle=5 \text{ nm}$ . 图4示出了  $L$  与  $c_{Na^{+}}$  的关系图.

扩散常数  $D_c$  和扩散系数 ( $D_o$ ) 的关系为:

$$D_c = (1 + k_D c_{mic}) D_o \quad (11)$$

式中  $k_D$  为流体力学维利系数 (hydrodynamic virial coefficient). 当  $c_{mic}$  低于  $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$  而  $k_D$  的绝对值较大时,  $D_o$  和  $D_c$  相差较大. 对于扁长的椭球体, 扩散系数  $D_o$  可以表示为<sup>[21]</sup>:

$$D_o = \frac{kTp^{1/3} \ln\{[1+(1-p^2)^{1/2}]/p\}}{6\pi\eta_s(a^2/b)^{1/3}(1-p^2)^{1/2}} \quad (12)$$

式中  $p=1/r$ . 当  $r$  较大时, 对于棒状体, 扩散系数  $D_o$  可以给出更精确的长度  $L_{app}$ <sup>[22]</sup>:

$$D_o = \frac{kT}{3\pi\eta_s L_{app}} [\delta - 0.5(v_p + v_v)] \quad (13)$$

式中  $\delta = \ln(2L_{app}/d)$ ,  $v_p = 1.27 - 7.4(\frac{1}{\delta} - 0.34)^2$ ,  $v_v = 0.19 - 4.2(\frac{1}{\delta} - 0.39)^2$ . 在假定  $D_o = D_c$  的条件下,  $L_{app}$  值可由式(12)和(13)求得, 结果示于图4中.

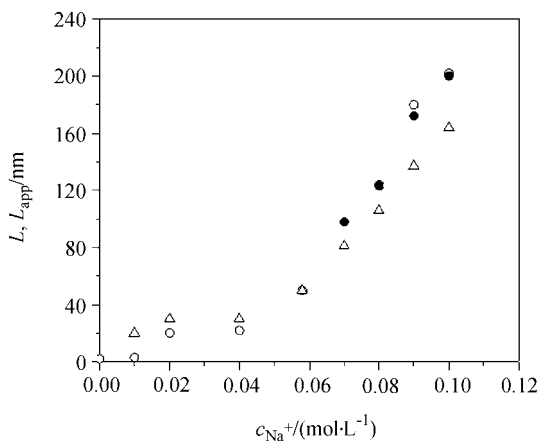


图4 胶束长度  $L$  和  $L_{app}$  与加入 NaCl 浓度关系

Figure 4 Relationship between micellar length ( $L$ ) or  $L_{app}$  and the added LiCl concentrations ( $c_{Na^{+}}$ )

$L_{app}$  is calculated from  $D_c$  ( $\bullet$ : prolate, Eq. 12 and  $\circ$ : rod-like, Eq. 13) and  $\eta$  ( $\Delta$ ) in Figure 3

## 2.4 DEFUMACI 浓度增加引起的胶束生长

图5是 DEFUMACI 溶液中胶束的体积分数  $\phi$  (由式(9)计算得到) 与相对粘度  $\eta_r$  的关系曲线. 研究表明, 堆积参数  $P = \frac{v}{a_0 l} > 1/3$  时, 表面活性剂胶束可能由球形转变成棒状<sup>[22]</sup>. 通常碳氟链体积较大, 而碳氟链比具有相

同碳原子数的碳氢链的链长短, 故  $P$  值大. 因此, 碳氟表面活性剂球形胶束易趋于向棒状胶束转变.

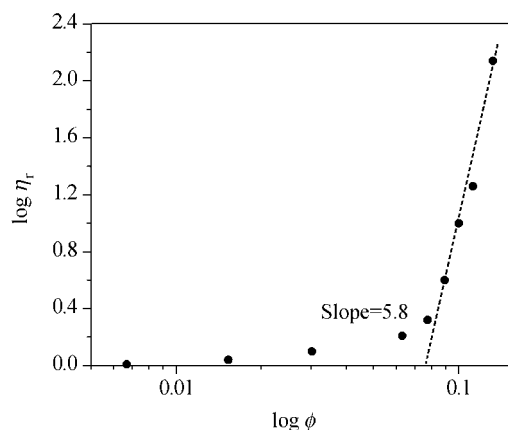


图5 相对粘度( $\eta_r$ )与胶束体积分数( $\phi$ )的关系, 虚线部分的斜率为 5.8

Figure 5 Logarithmic plots of relative viscosity ( $\eta_r$ ) vs. volume fraction of micelle ( $\phi$ ), the dotted line has a slope of 5.8

可以看出: (i)在  $\phi < 0.03$  ( $c_{\text{DEFUMACI}} < 0.08 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 的范围内, DEFUMACI 与十六烷基氯化吡啶或十六烷基三甲基氯化铵溶液的  $\phi$ - $\eta_r$  相似<sup>[23]</sup>, 形成球形胶束. TEB 的测定结果也证明在此浓度范围内 DEFUMACI 形成球形胶束. (ii)当  $\phi > 0.075$  ( $c_{\text{DEFUMACI}} > 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 时, 随着 DEFUMACI 浓度的增加,  $\eta_r$  显著增加, 在  $0.075 < \phi < 0.12$  范围内, 斜率约为 5.8; (iii)在  $\phi > 0.12$  后,  $\eta_r$  增加更大, 表明了胶束生长的继续. 在  $\phi = 0.13$  时, DEFUMACI 棒状胶束粘度产生了触变性, 与文献报道结果一致<sup>[24]</sup>.

表 1 中列出了用 TEB 方法测定的不同  $c_{\text{DEFUMACI}}$  溶液的衰减时间和 Kerr 常数, 其中 Kerr 常数  $B$  定义为<sup>[15]</sup>:

$$B = \lim \Delta n / \lambda_L E^2 \quad (14)$$

式中  $\Delta n$  是电场致双折射,  $\lambda_L$  是激光的真空波长为 623.8 nm,  $E$  为电场强度  $100 \sim 1000 \text{ kV}\cdot\text{m}^{-1}$ .

表 1 不同  $c_{\text{DEFUMACI}}$  时的 Kerr 常数、衰减时间、粘度和表观胶束长度

Table 1 Kerr constant ( $B$ ), relaxation time ( $\tau$ ), viscosity ( $\eta$ ) and apparent micellar length ( $L_{\text{app}}$ ) at various concentrations of DEFUMACI

$c/(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$	$B/(\text{m}\cdot\text{V}^{-2})$	$\tau/\mu\text{s}$	$\eta/(\text{mPa}\cdot\text{S})$	$L_{\text{app}}/\text{nm}$
0.08~0.15	0			
0.177	<0			
0.204	不规则(anomalous)			
0.222	$5.92 \times 10^{-13}$	10.66	3.30	584
0.256	$7.35 \times 10^{-12}$	20.96	6.65	578
0.313	$4.95 \times 10^{-11}$	83.9	33.5	530
0.353	$>10^{-10}$	113	165	323

当  $c_{\text{DEFUMACI}} < 0.15 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 没有观察到双折射现象, 当  $c_{\text{DEFUMACI}} = 0.177 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 开始观察到双折射的产生, 但强度太小无法测定衰减时间. 在  $c_{\text{DEFUMACI}} = 0.204 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时(此浓度与粘度迅速增加的浓度值相当), 可以观察到强烈的双折射现象, 如图 6 所示. 在  $c_{\text{DEFUMACI}} > 0.22 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 得到正常的衰减信号, 可以计算衰减时间  $\tau$ . 在此情况下, 衰减时间  $\tau$  由溶液的宏观粘度和相应的旋转扩散常数大小决定. 胶束的表观长度 ( $L_{\text{app}}$ ) 由方程(15)和(16)决定<sup>[25]</sup>, 计算值列于表 1:

$$\tau = 1/6D_r \quad (15)$$

$$D_r = 3\kappa T / \pi \eta L^3 [\ln(L_{\text{app}}/d) - 0.76 + 7.5(1/\ln(2L/d) - 0.27)^2] \quad (16)$$

式中,  $D_r$  为旋转扩散常数,  $\kappa$  为 Boltzmann's 常数,  $\eta$  为溶液的粘度,  $d = 5 \text{ nm}$ ,  $L_{\text{app}}$  反映胶束的三维网络结构的大小. 事实上, 随着  $c_{\text{DEFUMACI}}$  增加,  $L_{\text{app}}$  减少(如表 1 所示). 当  $c_{\text{DEFUMACI}} > 0.3 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  时, 衰减时间  $\tau$  相当长, 是由于高度有序的聚集结构相互作用所致.

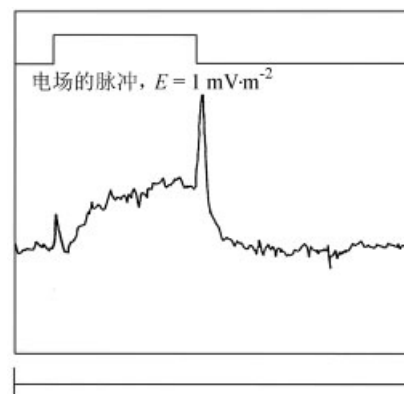


图6 0.204 mol·L<sup>-1</sup> DEFUMACI 溶液的电双折射信号  
Figure 6 Anomalous TEB signal of a 0.204 mol·L<sup>-1</sup> DEFUMACI solution

Upper part shows the applied electric filed pulse,  $E = 1 \text{ mV}\cdot\text{m}^{-2}$

根据 Porte 等<sup>[23]</sup>提出的棒状胶束模型, 聚集数  $N$  为柱状部分聚集数  $n$  和两半球部分的聚集数(此值即为  $n_0$ )之和, 可以确定 DEFUMACI 由球形转变到棒状胶束浓度为  $c_{\text{DEFUMACI}} = 0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ , 棒状胶束的平均聚集数约为 335. 而我们的粘度和 TEB 测定结果表明: 球形胶束向棒状胶束转变的第二临界胶束浓度  $\text{cmc}_{\text{II}} = 0.2 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ .

### 3 结论

DEFUMACI 具有高的表面活性. 电导数据给出胶束反离子的结合度为 0.72. NaCl 的加入及表面活性剂浓度的增加均会引起胶束的生长. 在不含 NaCl 时,

$c_{\text{DEFUMACI}} > 0.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  范围内, 胶束随表面活性剂浓度的增加而增大, 并由球形转变为棒状, 可以观察到 TEB 双折射现象. 与传统的阳离子碳氢表面活性剂相比, DEFUMACI 胶束的增长幅度要大得多.

## References

- 1 Zhao, G.-X.; Zhu, B.-Y. *Principles of Surfactant Action*, China Light Industry Press, Beijing, **2003** (in Chinese). (赵国玺, 朱玮瑶, 表面活性剂作用原理, 中国轻工业出版社, 北京, **2003**.)
- 2 Sun, H.; Xu, G.; Li, Y.; Chen, Y. *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 187.
- 3 Shinoda, K.; Hato, M.; Hayashi, T. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 909.
- 4 Holmes, M. C.; Reynolds, D. J.; Boden, N. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 5257.
- 5 Angel, M.; Hoffmann, H.; Krämer, U.; Thurn, H. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 184.
- 6 Berr, S. S.; Jones, R. R. M. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 2555.
- 7 Eastoe, J.; Rankin, A.; Wat, R.; Bain, C. D.; Strykas, D.; Penfold, J. *Langmuir* **2003**, *19*, 7734.
- 8 Johnson, I.; Olofsson, G. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1988**, *84*, 551.
- 9 Hao, J.-C.; Wang, H.-Q.; Liu, W.-M.; Li, G.-Z. *Acta Chim. Sinica* **1997**, *55*, 322 (in Chinese). (郝京诚, 汪汉卿, 刘维民, 李干佐, 化学学报, **1997**, *55*, 322).
- 10 Song, A.; Dong, S.; Hao, J.; Liu, W.; Xu, G.; Wang, H. *J. Fluorine Chem.* **2005**, *126*, 1266.
- 11 (a) Nagai, K.; Esumi, K. *Colloids Surf., A* **1995**, *94*, 97.  
(b) Kobayashi, F.; Yoshimura, T.; Esumi, K. *Colloids Surf., A* **2003**, *213*, 271.  
(c) Takasugi, K.; Esumi, K. *J. Phys. Chem. B* **1996**, *100*, 18802.
- 12 Funasaki, N.; Hada, S.; Neya, S. *J. Phys. Chem.* **1984**, *88*, 1243.
- 13 Kayanasundaram, K.; Thomas, J. K. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 2176.
- 14 Hao, J.; Yuan, Z.; Liu, W.; Hoffmann, H. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 5105.
- 15 Schorr, W.; Hoffmann, H. In *Physics of Amphiphiles Micelles, Vesicles and Microemulsions*, Eds.: Degiorgio, V.; Corti, M., Physics Publishing, North-Holland, **1985**, p. 160.
- 16 Tamori, K.; Esumi, K.; Meguro, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1991**, *142*, 236.
- 17 Evans, H. C. *J. Chem. Soc.* **1956**, 579.
- 18 Tangford, C. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 3024.
- 19 Hoffmann, H.; Krämer, U.; Thurn, H. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2027.
- 20 Kohler, H. H.; Strnad, J. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7628.
- 21 Mazer, N. A.; Benedek, G. B.; Carey, M. C. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1075.
- 22 Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, New York, **1992**.
- 23 Porte, G.; Appel, J. *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 2511.
- 24 Imae, T.; Hashimoto, K.; Ikeda, S. *Colloid Polym. Sci.* **1990**, *268*, 460.
- 25 Hoffmann, H.; Krämer, U.; Thurn, H. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2027.

(A0603145 CHENG, B.; DONG, H. Z.)