

pH 对 2RNC₂ 水溶液囊泡及泡沫性质的影响*

何 煦 朱 琦 瑶 赵 国 玺

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

关键词: 囊泡, 相变温度, 微粘度, 微极性, 溶液起泡能力

前文^[1]报导了合成双烃链表面活性剂——双(月桂酸)三乙醇胺酯在酸性溶液中形成囊泡及其稳定性的规律. 结果表明, 当 pH 值小于 4.2 时, 囊泡才能形成, 其稳定性在 pH 值 2~3 范围内达到最佳效果. 本工作应用 DSC、荧光探针技术及起泡性实验研究 pH 对囊泡相变和微环境性质及溶液起泡性能的影响, 进一步加深对混合表面活性剂形成的有序组合体微观结构的认识.

1 实验部分

1.1 试剂

双(月桂酸)三乙醇胺酯(简称为 2RNC₂), 制备方法同前^[1]. 苾、 β 、 β -次丙基二萘(β 、 β -DNP)为北京化工厂产品, AR 级, 在乙醇中重结晶两次; 盐酸为北京化工厂产品, AR 级; 水为去离子水经高锰酸钾处理 24h 后重蒸而得.

1.2 实验方法

囊泡的制备 将双(月桂酸)三乙醇胺酯的盐酸溶液(简称 2RNC₂-HCl 体系)用 HUS-1B 型超声仪(250W, 上海超声仪厂)在 50~60 °C 下超声 15min.

囊泡相变温度的测定 用 Dupont 1090 DSC 仪测量表面活性剂浓度为 2.0mmol·L⁻¹ 的溶液在 0~70 °C 范围内的相变温度, 升温速度为 5 °C·min⁻¹.

微极性的测定 苾(1.53 × 10⁻⁶ mol·L⁻¹)作荧光探针, 用 Hitachi MPF-4 型荧光仪测定荧光光谱. 以苾的荧光光谱中第一振子带(373nm 附近)与第三振子带(383nm 附近)的强度比值 I_1/I_3 作为探针所处环境极性大小的量度^[2,3].

微粘度的测定 用 β 、 β -DNP 为探针, 其荧光光谱中单体荧光峰(340nm 附近)与激基缔合物荧光峰(400nm 附近)的强度之比值(I_m/I_e)为表征介质粘度的参数^[4]. 探针浓度为 2.0 × 10⁻⁴ mol·L⁻¹, 实验温度为 (25 ± 1) °C

起泡性及泡沫稳定性测定 将 5mL 不同 pH 值的 2RNC₂ 盐酸溶液(2mmol·L⁻¹)放在 15mL 的比色管中, 以相同振幅振动 50 次, 测量生成泡沫的高度.

2 结果与讨论

2.1 pH 对囊泡相变的影响

1997-12-12 收到初稿, 1998-02-23 收到修改稿. 联系人: 何 煦. * 国家自然科学基金资助项目(29733110)

固定 2RNC_2 浓度为 $2.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 改变溶液 pH 值, 利用 DSC 技术测量各体系囊泡的相变温度, 结果见图 1.

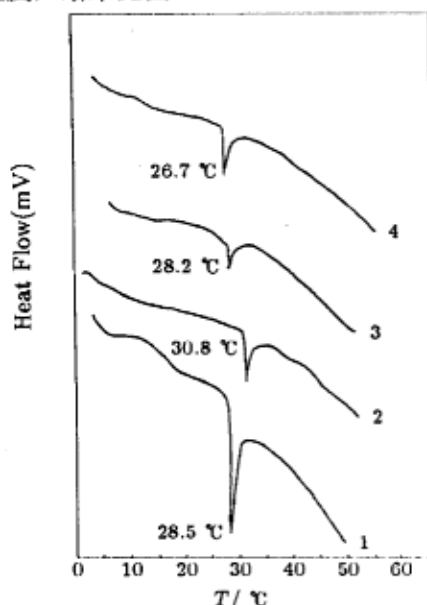


图 1 $2\text{RNC}_2\text{-HCl}$ 体系的 DSC 图

Fig.1 DSC chart of $2\text{RNC}_2\text{-HCl}$ system at a total concentration of $2.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

- (1) $\text{pH}=1.5$, (2) $\text{pH}=2.4$,
(3) $\text{pH}=3.1$, (4) $\text{pH}=4.2$.

化, 在适当 pH 值时出现最大, 相应的双分子膜由凝胶态向液晶态转变需克服最大的分子间相互作用力, 故相变温度最高.

Eibl^[7] 等测定含双烃链的磷酸类表面活性剂形成的囊泡的相变温度随 pH 的变化规律时, 也得到类似的结果.

2.2 pH 对囊泡微环境性质的影响

荧光探针常被用来探测它所处环境的微观性质^[2-4]. 本文用疏水性的芘和 β , β -DNP 作荧光探针, 用 Hitachi MPF-4 型荧光仪测定它们在 $2\text{RNC}_2\text{-HCl}$ 体系中的荧光光谱, 分别得到反映体系微极性和微粘度的 I_1/I_3 值和 I_m/I_e 值, 结果见表 1.

表 1 $2\text{RNC}_2\text{-HCl}$ 体系的微环境性质

pH	1.5	2.4	3.2	4.2
I_1/I_3	1.24	1.12	1.05	1.06
I_m/I_e	1.28	1.49	1.38	1.26

Note: the total concentration of 2RNC_2 is $2.0\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$

当溶液 pH 值由 1.5 逐渐变到 4.2, I_1/I_3 值由 1.24 逐渐减小到 1.05. 这表明芘分子所处微环

当体系温度升高到一定值时, 囊泡双分子膜中有序排列分子的碳氢链会由较刚性的 (全反式) 凝胶态向较柔顺的 (歪扭构象) 液晶态转变, 并伴有热效应. 这就是双分子膜的相变. 相变温度 (T_c) 反映有序排列的两亲分子之间的相互作用情况. 一般说来, T_c 越高反映成膜分子间相互作用越强, 双分子膜结构越稳定, 例如, 在正负离子表面活性剂混合体系中, 由于正负离子之间存在强烈的异电吸引作用, 两者摩尔比越接近, 囊泡的 T_c 值也越高^[5,6]. 图 1 表明, $2\text{RNC}_2\text{-HCl}$ 体系中囊泡的 T_c 随溶液 pH 值降低, 先增加后下降, 在 pH2.4 附近, 达到最大值. 指示在 pH2.4 时成膜分子间相互作用最强.

前文^[1] 报导了此体系中溶液 pH 值对囊泡形成和稳定性影响的规律与此一致. 此种规律性的机制可归结于分子间氢键形成的结果. 在 $2\text{RNC}_2\text{-HCl}$ 体系中, 两种表面活性剂 2RNC_2 和 2RNHC_2^+ 共存, 囊泡中定向排列的 2RNC_2 和 2RNHC_2^+ 之间, 极性头胺基上的 N 原子与铵基上的 H 原子之间可形成氢键. 这使得 $2\text{RNHC}_2\text{-Cl}$ 和 2RNC_2 分子之间的相互吸引力大于它们各自同种分子之间的相互吸引力. 而这种分子对形成之几率随溶液 pH 值变

境的极性在 pH=1.5 时相当于乙醇的极性, 在 pH=4.2 时相当于异丙醇的极性^[8], 呈现出囊泡内微极性随 pH 增加逐步减弱的规律性变化. 与微极性不同, I_m/I_e 值指示囊泡的微粘度随溶液 pH 降低, 先升高再下降, 在溶液 pH 值 2.4 附近, 微粘度有最大值. 此规律与囊泡的形成、稳定性、相变温度等性质的规律一致, 都可归之于在 pH 为 2.4 附近体系中 $2RNC_2$ 和 $2RNHC_2^+$ 的比例适于形成最多的 N...H-N 氢键的结果. 囊泡疏水区微极性的变化规律与此不同, 它主要取决于囊泡化学组成的极性. 众所周知, 带离子性基团的分子极性显著大于带非离子性基团的极性. 作为混合体系, 体系微环境的极性随离子性成分含量增加而变大. 在我们所研究的体系中随 pH 变大, $2RNC_2$ 与 H^+ 结合形成 $2RNHC_2^+$ 的平衡移向 $2RNC_2$ 方向, 混合体系中离子性的 $2RNHC_2^+$ 含量相对减少, 微极性降低.

2.3 pH 对 $2RNC_2$ -HCl 体系起泡性的影响

表面活性剂不仅在水溶液中会形成多种分子有序组合体, 而且在溶液表面也会形成另一种有序组合体——定向吸附膜. 溶液的起泡性能取决于表面活性剂在气-液界面吸附膜的性质, 其中最为重要的是表面粘度. 通常表面粘度大的起泡性和稳定性比较好^[7]. 鉴于囊泡为定向的双分子层结构, 吸附层为定向的单分子层, 两者性质相似, 因此可以认为囊泡微粘度变化的规律也代表溶液表面粘度的变化规律. 因此根据上述 pH 对囊泡微粘度的影响规律可以推断此溶液起泡性将随 pH 变化, 并在 pH=2.4 附近有最佳泡沫性能.

表 2 列出 $2RNC_2$ -HCl 体系泡沫性质测试的实验结果. 可以看出, 体系的起泡性和泡沫稳定性都是按 $pH4.2 < pH3.1 < pH1.5 < pH2.6$ 的顺序依次增加. pH=4.2 时, 溶液没有起泡性, 在 pH=2.6 时起泡性最好, 此结果与自囊泡微粘度规律性之推断一致.

表 2 $2RNC_2$ -HCl 体系的起泡性及泡沫稳定性

pH	1.5	2.6	3.1	4.2
H_f/cm	2.2	2.9	1.0	0
H_s/cm	1.7	2.6	0.4	0

Note: H_f -foam height; H_s -foam height after aging for 12 h

3 结论

$2RNC_2$ -HCl 体系中, 随着溶液 pH 值降低, 囊泡的微极性逐渐升高; 在 pH 值 2~3 范围时, 囊泡的相变温度、微粘度最高, 此时体系的起泡性也达最佳效果, 进一步支持了在该 pH 值范围时, 表面活性剂所形成的有序组合体中分子的有序排列最为致密的论断.

致谢: 本工作的荧光光谱测试得到中国科学院感光化学研究所姜永才、吴世康两位教授的大力帮助.

参 考 文 献

- 1 He Xu(何煦), Zhao Guoxi(赵国玺), Zhu Buyao(朱珍瑶), *Wuli Huaxue Xuebao*(物理化学学报). 1998, 14(6): 509
- 2 Kalyanasundaran K D, Thomas J K. *J. Phys. Chem.*, 1977, 81: 2186
- 3 Thomas J K. *Chem. Rev.*, 1980, 80: 283

- 4 Avouris P, Kordas J, El-Bayoumi M A. *Chem. Phys. Lett.*, 1974, 26: 373
- 5 Zhao G X, Yu W L. *J. Colloid Interface Sci.* 1995, 173: 159
- 6 Lerebours B, Watzke H J, Fendler J H. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94 : 1632
- 7 Eibl H, Blume A. *Biochim. Biophys. Acta*, 1979, 553: 476
- 8 Dong D C, Winnic M A. *Photochem. and photobiol.* 1982, 35: 17
- 9 Brown A G, Thuman W C, McBain J W. *J. Colloid Sci.*, 1953, 8: 508

Influence of pH on the Properties of the Vesicles and Foams in the Aqueous Dispersion of 2RNC₂

He Xu Zhu Buyao Zhao Guoxi

(*Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The phase transition and microenvironment properties of the vesicles from tri-ethanolamine dilaurate(2RNC₂) in the diluted solution of chloride acid have been studied by means of DSC and fluorescence method. It is shown that the micropolarity of the vesicles increased with the decrease of the pH value of the solution, but the phase transition temperature, microviscosity of the vesicles approached the maximum values within pH 2~3 range. The foaming ability of the solution also reached the best effect within the same pH range.

Keywords: Vesicles, Phase transition temperature, Micropolarity, Microviscosity, Foaming ability