

1-萘胺探针研究 Gemini 表面活性剂的胶团性质

刘金彦 赵剑曦* 何芸菁

(福州大学化学化工学院应用化学系, 福州 350002)

摘要 1-萘胺是一种具有分子内电荷转移特征的探针。由于它的荧光特征波长对环境极性的敏感性, 其荧光发射波长-表面活性剂浓度(λ -lgc)曲线出现了2个浓度相距较大的转折点, 第一个转折点对应临界胶团浓度(cmc), 第二个转折点 c_{cm} 则表征胶团结构达到较为密实的临界点。实验发现, Gemini 表面活性剂在cmc时仅生成聚集数(N)较小的聚集体, 在表面活性剂浓度从cmc增大至 c_{cm} 的区间内, N 急剧增大。

关键词: Gemini 表面活性剂, 1-萘胺探针, 胶团长大, 临近cmc区域

中图分类号: O647, O648

Micellar Properties of Gemini Surfactants Studied by 1-naphthylamine Probe

LIU, Jin-Yan ZHAO, Jian-Xi* HE, Yun-Jing

(Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, P. R. China)

Abstract 1-naphthylamine is a probe with intra-molecular charge transfer in nature. Its characteristic band (λ) is sensitive to the polarity of environment. It was found that the semilogarithmic plot of λ versus surfactant concentration (c) exhibited two inflection points. The first inflection point corresponded to the critical micelle concentration (cmc), and the second inflection point (c_{cm}) addressed the critical point reaching dense structure in the micellar core. The results showed that Gemini surfactant only forms small aggregates at the cmc. Over the range from cmc to c_{cm} , the aggregation number of the micelle rapidly increases with increasing c .

Keywords: Gemini surfactant, 1-naphthylamine probe, Micelle growth, The concentration close to the cmc

Gemini 表面活性剂是当前倍受关注的新型两亲分子, 它通过联接链共价键连接2个普通表面活性剂的头基构成^[1]。这样的分子结构具有很高的表面活性, 在水溶液中 Gemini 表面活性剂浓度很低时就强烈聚集生成胶团^[2-4]。由于其临界胶团浓度(cmc)很低, 人们常在较高浓度下考察胶团聚集数(N), 发现 N 通常很小, 且随着溶液中表面活性剂浓度的增加, N 明显增大^[5-6]。既然胶团聚集数呈现随浓度连续增长的特性, 那么临近cmc的一段浓度内胶团究竟如何变化, 目前尚未见报道。

通常采用苂探针光谱法研究 Gemini 表面活性剂及其与其它表面活性剂的混合体系的胶团性质, 如cmc值和胶团微极性的测定等^[7-8]。1-萘胺是一种分子内电荷转移探针, 其荧光特征波长随着溶剂极性减小而向短波方向移动^[9-10]。众所周知, 胶团内核由烷烃链缠绕的似烃油滴构成, 亲水头基包裹在外, 构成胶团的壳, 于是在胶团水溶液中出现了众多的疏水微核。利用分子内电荷转移探针的荧光特性可以表征胶团的形成, 但相关的研究很少。本文以1-萘胺为探针, 结合胶团聚集数的测定, 以期了解在临近

Received: April 17, 2006; Revised: June 14, 2006. *Correspondent, E-mail: jxzhao.colloid@fzu.edu.cn; Tel: +86591-87892035.

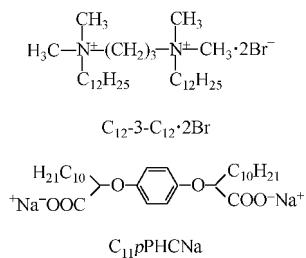
国家自然科学基金(20173010 和 20373012)资助项目

cmc 附近的浓度区域 Gemini 表面活性剂胶团的演变情况.

1 实验部分

1.1 试 剂

阳离子 Gemini 表面活性剂 $C_{12}-3-C_{12}\cdot2Br$ 和阴离子 Gemini 表面活性剂 $C_{11}pPHCNa$ 为本实验室合成^[11-12], 其分子结构式分别如下:



为了抑制 $C_{11}pPHCNa$ 的水解, 凡阴离子 Gemini 表面活性剂的水溶液均用 NaOH 溶液调节至 pH=12.1-萘胺(1-NA, 天津晨福化学试剂厂, AR), 乙醇-石油醚重结晶 5 次. 萘(Py, Fluka, AR)在乙醇中重结晶 3 次. 十六烷基氯化吡啶(CPC, 上海试剂一厂), 在丙酮-乙醇混合溶液中重结晶 5 次. 甲基紫精(MV²⁺, Fluka), 使用前未进行进一步纯化. 实验用水为 Milli-Q 超纯水.

1.2 仪 器

荧光光谱用英国 Edinburgh FL/FS920 TCSPC 荧光光谱仪测定, 光电倍增管检测器, 稳态光源为 Xe 灯. 激发和发射的狭缝宽度分别为 1.8 和 0.9 nm. 紫外吸收光谱用 PE Lambda900 UV/VIS/NIR 紫外可见光谱仪测定, 扫描范围为 200~800 nm, 1 cm 石

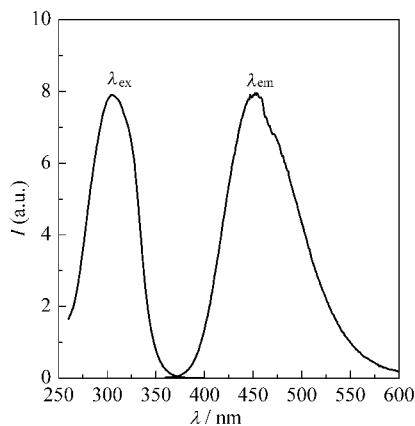


图 1 1-NA 水溶液的激发和发射光谱

Fig. 1 Excitation and emission spectra of 1-NA aqueous solution

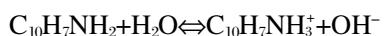
1-NA: 1-naphthylamine; $c(1\text{-NA})$: $5\times10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$

英比色池. 溶液表面张力用 Cahn DCA315 表面张力仪, 以 du Nouy 环(Pt-Ir 合金)测定. 环周长为 5.930 cm, 环外径与环丝径比(R/r)为 53.1218. 样品杯温度由 DC-0506 精密恒温槽控制, 控温精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$. 实验温度为 $(30.0\pm0.1)^\circ\text{C}$.

2 结果和讨论

2.1 1-萘胺水溶液的荧光光谱

1-NA 在水中可能发生如下离解:



因而在酸性溶液中存在 2 个荧光峰, 分别对应 1-NA 分子 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_2$, $\lambda_{em}=450\text{ nm}$) 和 1-NA 离子 ($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}_3^+$, $\lambda_{em}=330\text{ nm}$). 图 1 为 1-NA ($5\times10^{-6}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 水溶液的荧光激发光谱和发射光谱, 最大激发波长 λ_{ex} 为 305 nm. 发射光谱仅出现一个峰, 特征波长 λ_{em} 为 450 nm, 表明此时仅存在 1-NA 分子.

2.2 1-萘胺在表面活性剂水溶液中的荧光发射光谱

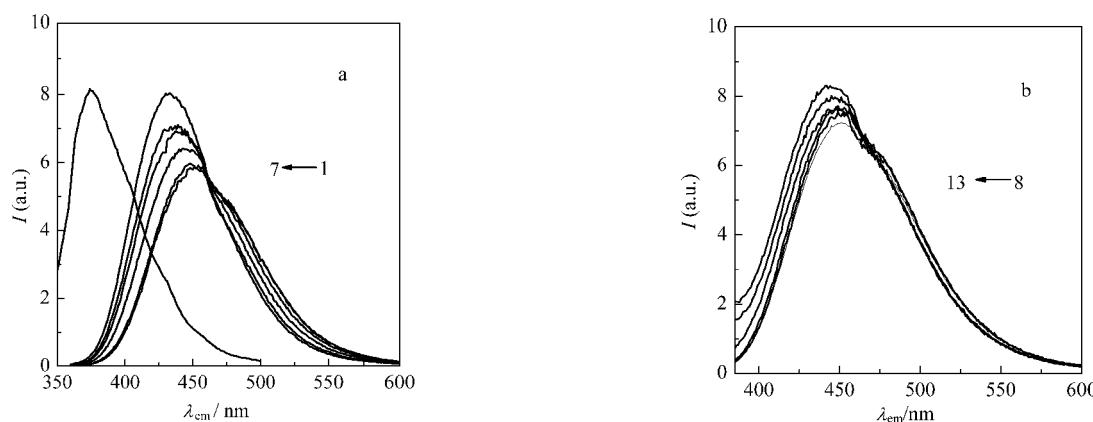
图 2a 和图 2b 为 1-NA 分别在 $C_{12}-3-C_{12}\cdot2Br$ 和 $C_{11}pPHCNa$ (pH 12) 水溶液中的荧光发射光谱, 其中 1-NA 在纯水和十二烷中的发射光谱分别见图 2a 曲线 1 和曲线 7, 十二烷可作为碳氢链表面活性剂胶团内核的参照环境. 激发态的 1-NA 分子可发生分子内电荷转移, 造成分子偶极矩增大, 因而极性溶剂有利于稳定激发态分子, 造成 1-NA 在水中的 λ_{em} 明显比在十二烷中大^[9]. 从图 2 可看出, 在 $C_{12}-3-C_{12}\cdot2Br$ 和 $C_{11}pPHCNa$ (pH 12) 水溶液中, 随着表面活性剂浓度 c 增大, 荧光光谱均发生了蓝移, 表明 1-NA 所处的环境发生了改变.

图 3 给出 1-NA 的最大荧光发射波长 λ_{em} 随表面活性剂浓度 c 的变化曲线. λ_{em} 在初始浓度段保持恒定, 之后随着 c 增加 λ_{em} 急剧下降. $C_{12}-3-C_{12}\cdot2Br$ 和 $C_{11}pPHCNa$ 溶液中, 对应 λ_{em} 开始急剧下降的临界胶束浓度 cmc 分别为 0.86 和 $0.10\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 与表面张力法测定的 cmc 值较一致 (分别为 0.94 和 $0.093\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) (图 4), 表明溶液中生成了胶团, 这些 1-NA 分子被增溶进胶团中.

图 5 给出不同 1-NA 添加量时 $C_{12}-3-C_{12}\cdot2Br$ ($9.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$) 胶团水溶液的荧光光谱, 其 λ_{em} 没有发生偏移, 但荧光强度随着探针浓度的增大而增大, 可见在一定探针浓度范围内并不影响 λ_{em} 的确定.

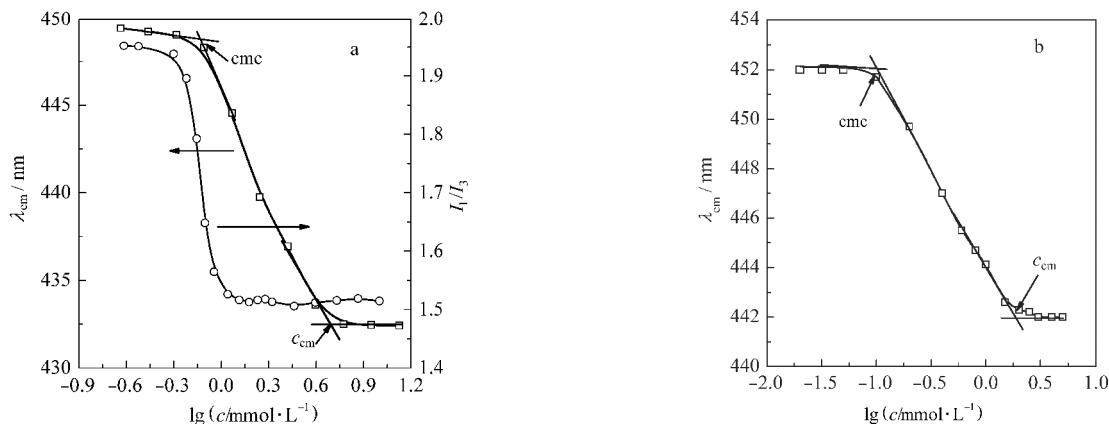
2.3 1-萘胺在表面活性剂胶团中的增溶位置

从图 2 可以看出, 1-NA 在 $C_{12}-3-C_{12}\cdot2Br$ 和 $C_{11}pPHCNa$ (pH=12) 水溶液中, 特征波长随着胶团的

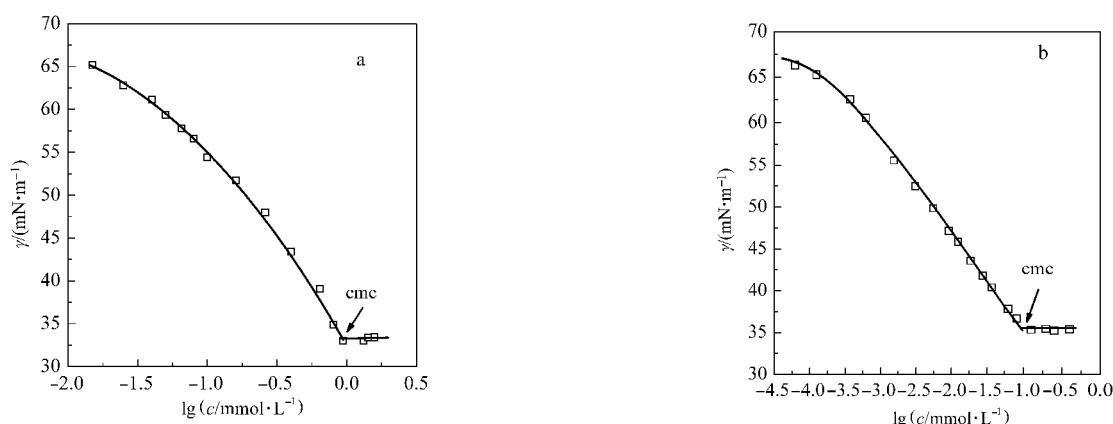
图 2 1-NA 在(a) $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-}\text{C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 和(b) $\text{C}_{11}\text{pPHCNa}$ 水溶液中的发射光谱Fig. 2 Emission spectra of 1-NA in (a) $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-}\text{C}_{12}\cdot\text{2Br}$ and (b) $\text{C}_{11}\text{pPHCNa}$ aqueous solutions

From 2 to 6, the surfactant concentrations are 0.35, 1.17, 2.63, 3.95 and 8.89 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively. The curves 1 and 7 are in water and dodecane, respectively. From 9 to 13, the surfactant concentrations are 0.05, 0.2, 0.4, 0.8 and 3.0 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, respectively.

The curve 8 is in aqueous solution at $\text{pH}=12$.

图 3 1-NA 的最大荧光发射波长(λ_{em})随 $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-}\text{C}_{12}\cdot\text{2Br}$ (a) 和 $\text{C}_{11}\text{pPHCNa}$ (b) 浓度的变化Fig.3 Semilogarithmic plots of the maximum emission band λ_{em} of 1-NA as a function of the concentration of $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-}\text{C}_{12}\cdot\text{2Br}$ (a) and $\text{C}_{11}\text{pPHCNa}$ (b), respectively

The relative intensities of pyrene I_1/I_3 in $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-}\text{C}_{12}\cdot\text{2Br}$ aqueous solution (\circ) is shown in (a) for comparison. ($c_{\text{py}}=5\times 10^{-6}$ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)

图 4 $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-}\text{C}_{12}\cdot\text{2Br}$ (a) 和 $\text{C}_{11}\text{pPHCNa}$ (b) 水溶液的表面张力曲线Fig.4 Semilogarithmic plots of surface tension (γ) versus surfactant concentration (c) in $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-}\text{C}_{12}\cdot\text{2Br}$ (a) and $\text{C}_{11}\text{pPHCNa}$ ($\text{pH}=12$) (b) aqueous solutions

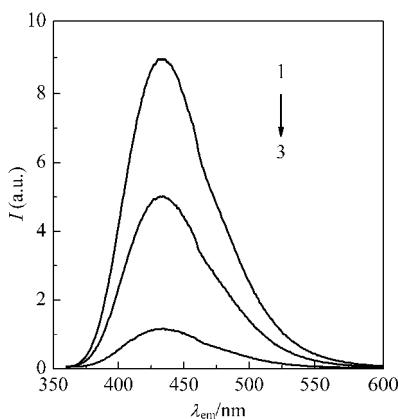


图 5 不同浓度 1-NA 在 $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot2\text{Br}$ 胶团水溶液中的荧光发射谱

Fig.5 Emission spectra of 1-naphthylamine in $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot2\text{Br}$ micellar solutions

$c(1\text{-NA})/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$: 1) 1.5×10^{-5} , 2) 5.0×10^{-6} , 3) 1.0×10^{-6} ;
 $c(\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot2\text{Br})$: $9.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

形成逐渐向短波长移动, 分别趋于 432 和 442 nm。该值介于 1-NA 在水中(450 nm)或 pH=12 水溶液中(452 nm)和十二烷中(373 nm)之间, 表明 1-NA 增溶在表面活性剂胶团栅栏层中。图 6a 和图 6b 分别为 1-NA 和 Py 在不同介质中的紫外吸收谱。从图 6a 可见, 1-NA 在 $\text{C}_{11}p\text{PHCNa}$ 胶团水溶液中的吸收波长处于十二烷与水(pH=12)之间, 同样表明 1-NA 增溶在 $\text{C}_{11}p\text{PHCNa}$ 胶团栅栏层中。但 1-NA 在 $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot2\text{Br}$ 溶液中的吸收波长越过了十二烷与水的波长范围, 出现了红移。Huang 等^[13]在考察 C_{12}TABr 胶团与芳香反离子相互作用时, 指出季铵离子与芳香环间的 π -阳离子相互作用会导致吸收波长的红移。这里 1-NA 在 $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot2\text{Br}$ 胶团水溶液红移了约 22 nm, 远大于 Py 在同样溶液中的红移(约 4 nm, 见图 6b)。这

不仅表明 1-NA 被增溶在胶团的栅栏层中, 而且也显示了 1-NA 探针的分子内电荷转移特性, 致使其芳香环带有明显的负电特征, 因而与 $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot2\text{Br}$ 的阳离子头基间发生了更强烈的相互作用。

2.4 Gemini 表面活性剂胶团在 cmc 附近的结构演变

再回到图 3a, 图中同时给出了以 Py 为探针时, 其 I_1/I_3 随 $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot2\text{Br}$ 浓度的变化曲线。根据 Py 的特征振动带对环境极性的敏感性, I_1/I_3 ~lgc 曲线的转折点通常被用来表征cmc^[14]。由图 3a 可见, Py 的 I_1/I_3 随 $c(\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot2\text{Br})$ 增加近乎直线下降。但 1-NA 的 λ -lgc 曲线变化较为平缓, 从开始下降的第一个转折点到 λ 趋向稳定的第二个转折点之间, 浓度相差将近一个数量级。既然 1-NA 的特征发射波长具有环境极性的敏感性, 而且它又位于胶团的栅栏层中, 那么该曲线给出的将近一个数量级的浓度变化应该反映了胶团结构在此区间内变化的微观信息。

图 7a 以芘作探针, CPC 作猝灭剂, 用稳态猝灭法测定了不同浓度 $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot2\text{Br}$ 溶液的 $\ln(I/I_0)$ - c_Q 关系, 由直线斜率依据公式(1)可计算胶团聚集数 N 。

$$\ln(I_0/I) = \frac{Nc_Q}{c - \text{cmc}} \quad (1)$$

式中 c 和 c_Q 分别为表面活性剂和猝灭剂的浓度。对 $\text{C}_{11}p\text{PHCNa}$, 由于其分子在联接链上带有苯环, 此时芘不适合作为探针。我们先前以 $\text{C}_{11}p\text{PHCNa}$ 分子联接链上苯环的自发射荧光, 建立了外加猝灭剂甲基紫精 MV²⁺测定 N 的方法^[15]。图 7b 显示所有 $\ln(I/I_0)$ - c_Q 也呈现良好直线关系, 由直线斜率同样依据式(1)可得 N 。

图 8 给出胶团聚集数 N 随表面活性剂溶液浓

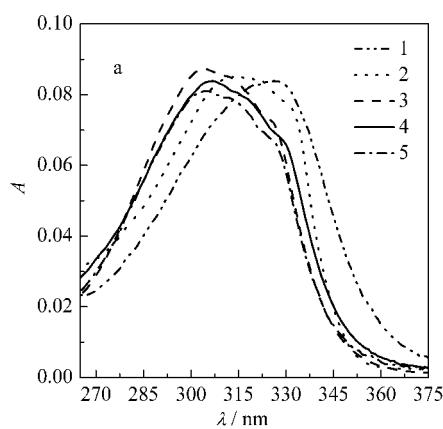
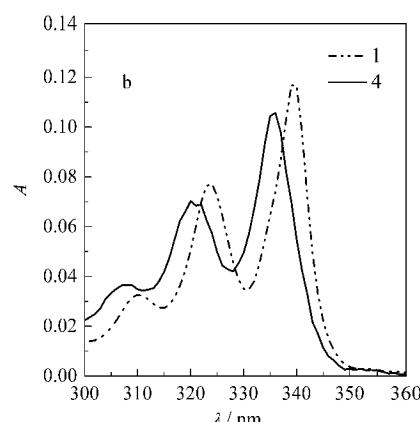


图 6 1-NA (a) 和 Py (b) 在不同介质中的紫外吸收光谱

Fig.6 Ultraviolet absorption spectra of 1-naphthylamine (a) and pyrene (b) in different media

1) $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot2\text{Br}$ ($c=8.89 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 2) $\text{C}_{12}\text{H}_{24}$, 3) $\text{C}_{11}p\text{PHCNa}$ ($c=3.0 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$), 4) H_2O , 5) aqueous solution at pH=12



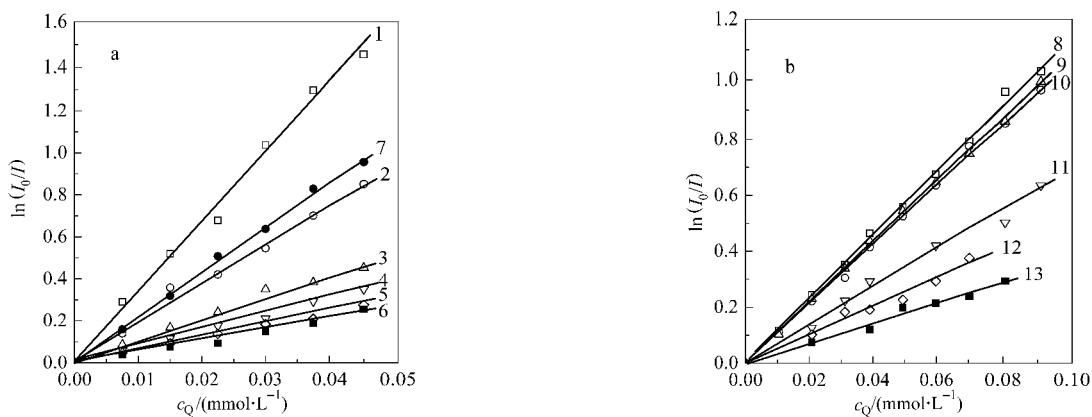


图 7 (a) $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 胶团水溶液中 Py 的荧光强度比与猝灭剂 CPC 浓度关系;(b) $\text{C}_{11}\text{pPHCNa}$ 胶团水溶液中自身发射荧光强度比与猝灭剂 MV^{2+} 浓度关系

Fig.7 (a) The relative fluorescence intensities I_0/I of Py as a function of the concentration of quencher CPC in $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ micellar solutions at different surfactant concentrations; (b) the relative fluorescence intensities I_0/I of $\text{C}_{11}\text{pPHCNa}$ itself as a function of the concentration of quencher MV^{2+} in $\text{C}_{11}\text{pPHCNa}$ micellar solutions at different surfactant concentrations

surfactant concentrations($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$): 1) 1.5; 2) 2.0; 3) 3.0; 4) 4.0; 5) 5.0; 6) 6.0; 7) 7.0; 8) 1.25; 9) 1.70; 10) 2.0; 11) 4.0; 12) 5.0; 13) 7.0

度 c 的变化关系。可见在cmc附近 N 有一个急剧增大的过程,当到达临界点 c_{cm} 之后, N 随 c 的变化明显趋缓。初始生成的胶团通常是球形,内核由烷烃链构成。烷烃链伸直的长度 $l_c(\text{nm})$ 和体积 $V(\text{nm}^3)$ 可由 Tanford 公式计算^[16]:

$$l_c=0.15+0.1265 n_c \quad (2)$$

$$V=0.0274+0.0269 n_c \quad (3)$$

式中 n_c 是烷烃链的碳原子数。对 12 个碳原子的烷烃链, l_c 等于 1.66 nm。若以 l_c 作为胶团内核半径,可得胶团体积 $V=4/3\pi l_c^3$ 。当烷烃链在胶团内核排列紧密时,由 V/V' 可得烷烃链数目应为 56。考虑到 1 个 Gemini 分子含有 2 根烷烃链,将图 8 转折点 c_{cm} 之前的 N 乘以 2 得胶团中的烷烃链数目,其值也远未

达到球形胶团中分子紧密排列的要求。

与 1-NA 类似,Py 被证实增溶在胶团栅栏层中^[17]。如 2.3 节所述,1-NA 探针具有分子内电荷转移特性,致使其芳香环带有明显的负电特征,与 $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 的季铵头基间发生了更强烈的相互作用。假若初始生成结构较疏松的胶团,随着聚集数增大,栅栏层中的季铵头基逐渐靠拢,与 1-NA 的相互作用将随着增强,这与图 3a 中 1-NA 的 λ_{cm} 连续偏移一致,由此与前述胶团结构趋于密实的推测相吻合。但是 Py 与 $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 季铵头基间的相互作用远不如 1-NA,这样季铵头基相互靠拢对其影响并不显著,这可能是其 I_0/I_3 值在胶团形成后始终不变的原因。

在胶团聚集数的测定时,往往将表面活性剂浓

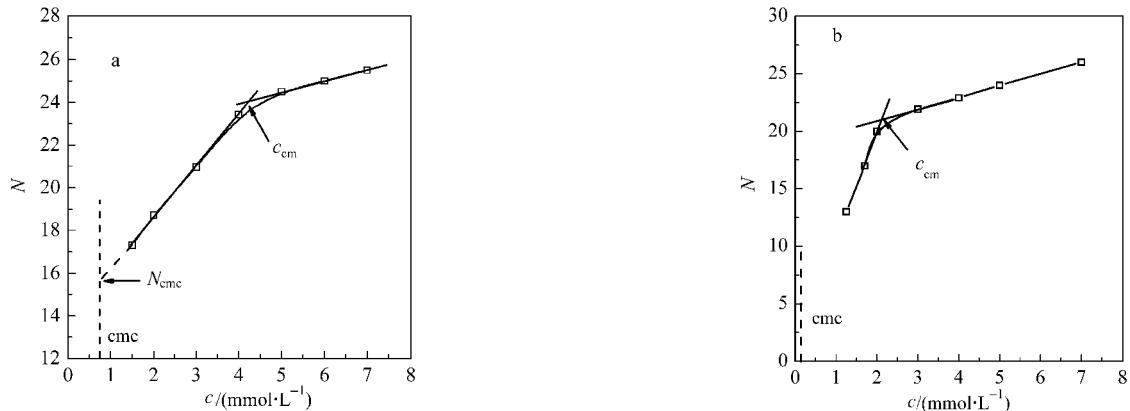


图 8 $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ (a) 和 $\text{C}_{11}\text{pPHCNa}$ (b) 胶团水溶液中胶团聚集数(N)与表面活性剂溶液浓度(c)的关系

Fig.8 The aggregation number of micelle (N) as a function of surfactant concentration (c) in (a) $\text{C}_{12}\text{-}3\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ and (b) $\text{C}_{11}\text{pPHCNa}$ aqueous micellar solutions

度固定在大于 cmc 的某个浓度, Gemini 表面活性剂的 cmc 很小, 因而更应在较大的表面活性剂浓度下测定。Hattori 等^[18]利用外推法得出 C₁₂-s-C₁₂-2Br 系列表面活性剂胶团在 cmc 时的 N 约在 15 到 25 之间, 这与图 8a 的外推结果一致。但是对 C_{11p}PHCNa 胶团(图 8b), 由于在 cmc 附近时 N 随浓度的增加更剧烈, 直接外推不合理。

根据以上分析可见, Gemini 表面活性剂由于强烈的聚集倾向, 在 cmc 时先聚集成结构松散的小聚集体, 随着表面活性剂浓度增加, 聚集体急剧长大, 逐渐接近球状的密实结构。其中 C_{11p}PHCNa 胶团的长大对浓度更加敏感。比较图 8 与图 3 可见, N-c 曲线的转折点 c_{cm} 与 λ-lgc 曲线的第二个转折点吻合, 这说明利用 1-NA 的 λ-lgc 曲线不仅可以获得聚集体生成的临界胶团浓度 cmc, 还可以进一步给出胶团接近密实结构的临界点 c_{cm}, 与 Py 比较(图 3a), 1-NA 可能是一种适合表征胶团结构变化的探针, 对探测类似 Gemini 表面活性剂这样一类具有高表面活性的两亲分子的聚集行为具有重要意义。

3 总 结

1-NA 是一种适合表征胶团结构变化的探针。其 λ-lgc 曲线出现了 2 个浓度相距较大的转折点, 第一个转折点对应临界胶团浓度 cmc, 第二个转折点 c_{cm} 可表征胶团结构达到较为密实的临界点。实验发现, Gemini 表面活性剂在 cmc 时仅生成聚集数 N 较小的聚集体, 在浓度从 cmc 增大至 c_{cm} 的区间内, N 急剧增大。

References

- 1 Menger, F. M.; Littau, C. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1993**, *113*: 1451
- 2 Rosen, M. J. *Chemtech*, **1993**: 30
- 3 Zana, R. *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2002**, *97*: 205
- 4 Zana, R.; Xia, J. D. *Gemini surfactants*. New York: Marcel Dekker, Inc., 2004: 1-6
- 5 Zhu, S.; Cheng, F.; Zheng, B. J.; Yu, J. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2004**, *20*(10): 1245 [朱森, 程发, 郑宝江, 于九皋. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2004**, *20*(10): 1245]
- 6 Danino, D.; Talmon, Y.; Zana, R. *Langmuir*, **1995**, *11*: 1448
- 7 Zana, R.; In, M.; Levy, H.; Duportail, G. *Langmuir*, **1997**, *13*: 5552
- 8 Pi, Y. Y.; Shang, Y. Z.; Liu, H. L.; Hu, Y. *Acta Chimica Sinica*, **2005**, *63*(14): 1281 [皮瑛瑛, 尚亚卓, 刘洪来, 胡英. 化学学报(Huaxue Xuebao), **2005**, *63*(14): 1281]
- 9 Chen, G. Z.; Huang, X. Z.; Xu, J. G.; Zheng, Z. Z.; Wang, Z. B. *Fluorometric analysis*. 2nd ed. Bejing: Science Press, 1990: 79-80 [陈国珍, 黄贤智, 许金钩, 郑朱梓, 王尊本. 荧光分析法. 北京: 科学出版社, 1990: 79-80]
- 10 Ma, L. H.; Wen, Z. C.; Sun, X. Y.; Jiang, Y. B. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2001**, *22*: 1125 [马丽花, 温珍昌, 孙向英, 江云宝. 高等学校化学学报(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), **2001**, *22*: 1125]
- 11 You, Y.; Zheng, O.; Qiu, Y.; Zheng, Y. H.; Zhao, J. X.; Han, G. B. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2001**, *17*(1): 74 [游毅, 郑欧, 邱羽, 郑叶鸿, 赵剑曦, 韩国彬. 物理化学学报(Wuli Huaxue Xuebao), **2001**, *17*(1): 74]
- 12 Du, Z. Y.; You, Y.; Jiang, R.; Huang, W.; Zheng, O.; Huang, C. C.; Zhao, J. X. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2003**, *24*(11): 2056 [杜恣毅, 游毅, 姜蓉, 黄维, 郑欧, 黄长沧, 赵剑曦. 高等学校化学学报(Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao), **2003**, *24*(11): 2056]
- 13 Mao, M.; Huang, J. B.; Xiao, J. X.; He, X.; Zhu, B. Y. *Acta Chimica Sinica*, **2000**, *58*(11): 1358 [毛敏, 黄建滨, 肖进新, 何煦, 朱珍瑶. 化学学报(Huaxue Xuebao), **2000**, *58*(11): 1358]
- 14 Ananthapadmanabhan, K. P.; Goddard, E. D.; Turro, N. J.; Kuo, P. L. *Langmuir*, **1985**, *1*: 352
- 15 Liu, J. Y. Ph. D. Dissertation. Fuzhou University, 2006 [刘金彦, 博士学位论文. 福州大学, 2006]
- 16 Tanford, C. *J. Phys. Chem.*, **1972**, *76*: 3020
- 17 Zheng, O.; Zhao, J. X. *J. Colloids Interface Sci.*, in press
- 18 Hattori, N.; Hirata, H.; Okabayashi, H.; Furusaka, M.; O'Connor, C. J.; Zana, R. *Colloid Polym. Sci.*, **1999**, *277*: 95