

文章编号:1673-5005(2009)06-0148-04

## 双子烷基苯磺酸盐在水溶液中的聚集形态

王雨<sup>1</sup>, 郑晓宇<sup>2</sup>, 李东文<sup>1</sup>, 蒋庆哲<sup>2</sup>, 吴运强<sup>1</sup>

(1. 新疆油田分公司 勘探开发研究院, 新疆 克拉玛依 834000; 2. 中国石油大学 化学科学与工程学院, 北京 102249)

**摘要:**采用动态光散射(DLS)、透射电镜(TEM)以及冷冻刻蚀透射电镜(FF-TEM)研究双子烷基苯磺酸盐 DSDBS-2 在水溶液中的聚集行为。结果表明: DSDBS-2 的质量分数在(10~15) $w_{cmc}$  ( $w_{cmc}$ 为 DSDBS-2 临界胶束浓度)时, 溶液中有大量的球状胶束、棒状胶束、椭球状胶束和囊泡共存, 微粒粒径在 50~75 nm 之间居多; 当其质量分数为 20 $w_{cmc}$  时, 观察到大量的囊泡结构; 当其质量分数为 200 $w_{cmc}$  并加热至 60 °C 超声波分散时, 溶液中囊泡数量急剧减少; DSDBS-2 在低质量分数时就形成囊泡聚集体与其独特的结构有关。

**关键词:**动态光散射; 透射电镜; 冷冻刻蚀电镜; 聚集形态; 囊泡

**中图分类号:**TE 357.46 **文献标识码:**A

### Aggregate morphology of gemini surfactant of alkylbene sulfonate in aqueous solution

WANG Yu<sup>1</sup>, ZHENG Xiao-yu<sup>2</sup>, LI Dong-wen<sup>1</sup>, JIANG Qing-zhe<sup>2</sup>, WU Yun-qiang<sup>1</sup>

(1. Exploration and Development Research Institute of Xinjiang Oilfield Branch Company, Karamay 834000, China;

2. College of Chemistry and Chemical Engineering in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** The aggregate morphology of gemini surfactants of alkylbene sulfonate DSDBS-2 was investigated by means of dynamic light-scattering (DLS), transmission electron microscopy (TEM) and freeze-fracture transmission electron microscopy (FF-TEM). The results show that when the mass fraction of DSDBS-2 is 10–15 times critical micellar concentration, spheroidal micelles, rod-micelles, prolate-ellipsoid micelles and vesicles coexist, and the particle size range is mainly from 50 to 75 nm. Many vesicles are formed when the mass fraction of DSDBS-2 is 20 times critical micellar concentration. By heating to 60 °C and dispersing with ultrasonic, the amount of vesicles reduced largely when the mass fraction of DSDBS-2 is 200 times critical micellar concentration. The special aggregation shape of DSDBS-2 formed at lower concentration is correspond to its unique structure.

**Key words:** dynamic light-scattering; transmission electron microscopy; freeze-fracture transmission electron microscopy; aggregate morphology; vesicles

表面活性剂的自组织<sup>[1-4]</sup>是一个复杂的物理化学过程, 依赖于温度、浓度和离子强度等条件, 尤其与表面活性剂自身的特殊结构有关<sup>[5]</sup>。双子表面活性剂是一类由联接基连接起来的含有双亲水双亲油的新型表面活性剂, 相对于传统的表面活性剂, 大多数双子表面活性剂具有较高的表面活性<sup>[6-8]</sup>, 加之由于键合产生的新分子几何形状的改变, 带来了若干新形态的分子聚集体, 大大丰富了两亲分子的自

组织现象<sup>[9]</sup>。笔者研究双子烷基苯磺酸盐 DSDBS-2 在水溶液中的聚集形态。

## 1 实验

### 1.1 主要测试仪器和试剂

纳米激光粒度及 Zeta 电位仪; Zetasizer NanoZS 型, 英国 Malven 公司生产; 透射电镜(TEM): JEM200-CX 型, 日本电子株式会社生产; 冷冻刻蚀透射电镜:

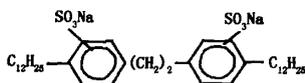
收稿日期: 2009-05-23

基金项目: 中国石油天然气股份公司重大开发项目(2008-12-2-07)

作者简介: 王雨(1969-), 男(汉族), 河南南阳人, 高级工程师, 博士, 研究方向为提高原油采收率和胶体化学。

BLAZERS, BAF-400D, 列支敦士登国生产。

双子表面活性剂 DSDBS-2: 中国石油大学重质油加工实验室合成, 由核磁共振 (NMR) 和电喷雾质谱 (ESI-MS) 解析其结构正确, 临界胶束浓度 (25℃) 为  $9.86 \times 10^{-6}$ , 结构示意图如下:



## 1.2 实验方法

### 1.2.1 动态光散射 (DLS) 测定

将配好的不同质量分数的表面活性剂溶液装入样品池中, 然后将样品池放入已预热的分析装置中, 设定各项参数, 进行 DLS 测定。

### 1.2.2 透射电镜 (TEM) 观测

将碳膜铜网放在一干净的聚四氟乙烯平板上, 用滴管吸取 DSDBS-2 样品溶液滴在碳膜铜网上使形成一小液珠, 再用另外滴管吸一滴 3% 的醋酸双铀染色剂滴在旁边, 静置 10 min 后用滤纸条吸取铜网边缘多余的液体, 室温下放置 20 h 后在透射电镜下观察, 选取较为典型的结构区域拍照。

### 1.2.3 冷冻刻蚀透射电镜 (FF-TEM) 观测

将样品滴入样品杯, 迅速投入液氮中冷冻固定, 后将样品杯送入冷冻蚀刻仪真空腔中, 抽真空, 将样品断裂, 以 45° 方向向样品断裂面喷镀厚约 2 nm 的铂, 然后以垂直方向喷镀 10 ~ 20 nm 的碳层。取出样品, 放入蒸馏水中, 待复型飘下后, 用裸网将复型捞出, 晾干后, 镜检拍照。

## 2 实验结果分析

### 2.1 动态光散射仪 (DLS) 测定 DSDBS-2 的粒径

用去离子水配制不同质量分数的双子表面活性

剂 DSDBS-2 溶液, 在激光粒度仪上测定聚集体粒径, 结果示于图 1。

图 1 中, DSDBS-2 的质量分数在  $10 \times 10^{-6}$  (其临界胶束浓度  $w_{cmc} \approx 10 \times 10^{-6}$ ) 时, 溶液中开始形成胶束, 但是胶束平均粒径只有 10 nm 左右。随着 DSDBS-2 质量分数的增加, 聚集体粒径变大, 当其质量分数为  $200 \times 10^{-6}$  时, 平均粒径在 100 nm 左右。这是由于表面活性剂在溶液表面达到饱和吸附后, 含量再增加时, 更多的表面活性剂分子参与形成胶束, 导致聚集体粒径增加。当质量分数超过  $200w_{cmc}$  时, 发生了聚集形态的较大变化, 对光散射有较大影响, 动态激光散射仪器给出测量结果误差较大的自诊断。DSDBS-2 在高质量分数下的具体形貌需通过透射电镜 (TEM) 或冷冻刻蚀电镜 (FF-TEM) 来观察。

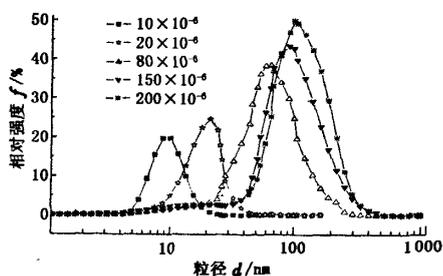


图 1 水溶液中 DSDBS-2 的粒径分布 (25℃)

Fig.1 Particle size of DSDBS-2 in aqueous solution (25℃)

### 2.2 透射电镜观察 DSDBS-2 溶液的聚集体形貌

为更好观察囊泡, 用醋酸双铀对样品染色, 增加背景对电子的散射作用, 基于活性剂的疏水基和亲水基密度反差成像原理, 在透射电镜上观察到的囊泡呈现圈形样貌。不同质量分数 DSDBS-2 溶液的 TEM 照片见图 2。

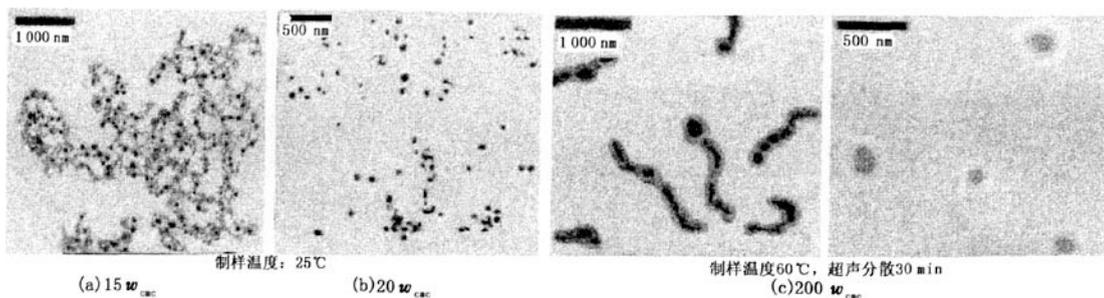


图 2 DSDBS-2 溶液的负染色 TEM 图像

Fig.2 Negative staining electron micrograph of DSDBS-2 aqueous solution

从图 2 中可以看出:  $15w_{cmc}$  DSDBS-2 溶液中, 大部分胶束呈球形, 少部分为椭球形或棒状, 胶束粒径

在 50 ~ 75 nm 之间居多,部分在 75 ~ 150 nm 之间,能够看到少量的囊泡形态(图中为深色的内核浅色边缘的类球状物),再对比图 1 中 DSDBS-2 的聚集体粒径,与在此质量分数聚集体的粒径基本相符;当 DSDBS-2 质量分数增加到  $20 w_{cmc}$ ,大粒径的囊泡明显增多(125 nm 左右),棒状胶束明显减少,而且有部分球状囊泡粘连相聚,预示着聚集体形态发生了部分变化;当 DSDBS-2 质量分数增加到  $200 w_{cmc}$ 时,因为溶解度限制,室温时有少量晶体析出,故在 60 °C 的超声波水浴中加热 30 min 并超声分散,使之充分溶解,可以观察到聚集体形貌变化较大,有明显的棒状和椭球状囊泡出现,只看到少量的层状囊泡,直径在 350 nm 以下。

### 2.3 冷冻刻蚀透射电镜观察 DSDBS-2 溶液的聚集体形貌

冷冻刻蚀电镜是观察溶液中聚集体形貌的“无损伤”方法,制备不同质量分数的 DSDBS-2 溶液样

品,在于透射电镜上观察之,结果见图 3。

从图 3 中可以看出:当 DSDBS-2 质量分数达到  $w_{cmc}$ 时,表面活性剂开始以胶束形式存在,FF-TEM 图像中出现了大量的球状胶束,粒径在 10 nm 左右,与 DLS 所测粒径吻合;当 DSDBS-2 质量分数为  $2 w_{cmc}$ 时,溶液中胶束粒径进一步增大(30 nm 左右);当 DSDBS-2 质量分数为  $8 w_{cmc}$ 时,可以看到有大量的棒状胶束和椭球状囊泡及少量的多层囊泡,棒状胶束长度在 100 nm 左右,球状胶束粒径在 50 nm 左右,多层囊泡直径在 125 nm 以下,球形胶束、椭球囊泡和棒状胶束共存其间;当 DSDBS-2 质量分数增加到  $20 w_{cmc}$ 后,溶液中的囊泡数目明显增多;当 DSDBS-2 质量分数增加到  $200 w_{cmc}$ 后,观察到了大量棒状结构的胶束,同时大量的球形胶束和盘型(片状)胶束布满视场,有趣的是溶液中囊泡数量急剧减少,说明了囊泡的热不稳定性,这也与同质量分数时用 TEM 法仅仅观察到的少量囊泡结果相吻合。

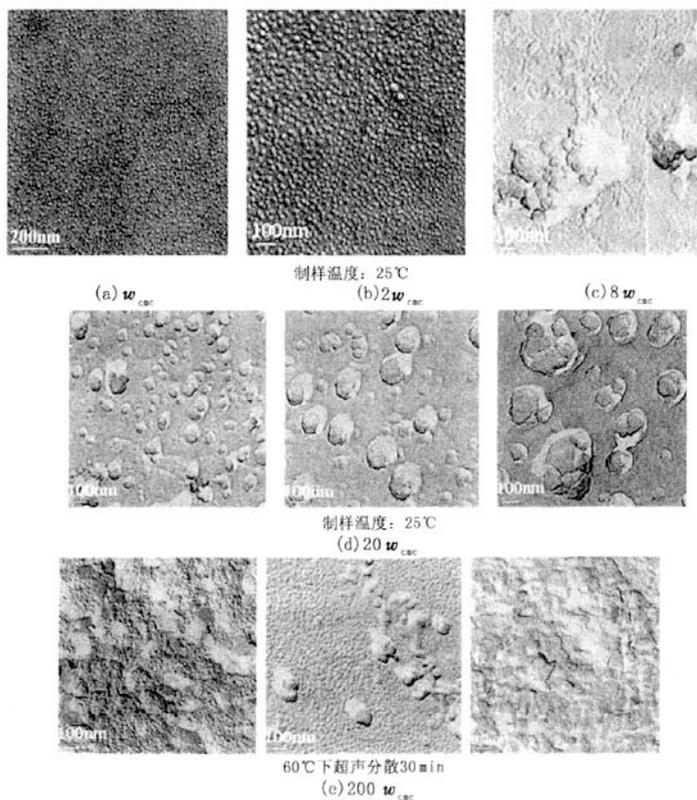


图 3 DSDBS-2 溶液的 FF-TEM 图像

Fig. 3 Freeze-fracture transmission electron micrograph of DSDBS-2 aqueous solution

与相同质量分数下的 TEM 图像相比,FF-TEM 更能反映出表面活性剂聚集形态的全貌,样品制备

简单,是研究表面活性剂聚集体形态的有利工具<sup>[10]</sup>。

表面活性剂聚集体形成的类型依赖于分子几何排列参数值  $P^{[11]}$  表达式为

$$P = V_c / (A_0 l_c)$$

式中,  $V_c$  为表面活性剂单元分子烷烃链的体积;  $l_c$  为烷烃链最大伸展长度;  $A_0$  为亲水基在紧密排列的单层中平均占有面积。

对于囊泡的形成,合适的  $P$  值在 0.5 ~ 1,对于双层胶束和反相胶束  $P$  应超过 1,而球状胶束  $P$  应在 0 ~ 0.5。通常  $V_c/l_c$  接近常数,因此  $A_0$  将影响参数  $P$  并具有调节表面活性剂聚集体类型的功能。从 DSDBS 的分子结构可知,相对于传统的单头基单尾链表面活性剂,由于 DSDBS 的两个离子头基靠联接基团通过化学键连接,两个表面活性剂单体离子被硬拉在一起,离子头基间的排斥倾向受制于化学键力而被大大削弱,在同一分子内,其碳氢链间相互远离的倾向也被削弱,即加强了碳氢链间的疏水结合力,而且在不同的活性剂分子之间,与相应的单链表面活性剂相比,疏水链之间具有更大的强相互作用。双头基被联接基拉近,减少了头基的有效体积,使  $A_0$  减小,加之其双尾链结构造成  $V_c$  较大,从而使几何排列参数  $P$  增大,有利于形成囊泡结构。文献报道<sup>[12]</sup>,十六烷基苯磺酸钠质量分数在 0.02 时才形成直径约 100 nm 的单室囊泡,而同类型的 DSDBS-2 在质量分数  $80 \times 10^{-6}$  时就可以形成囊泡结构,在  $200 \times 10^{-6}$  时就有明显的多层囊泡出现,显示了独特的构-效关系,这为囊泡的制备和应用提供了参考。

### 3 结 论

(1) 双子烷基苯磺酸盐表面活性剂 DSDBS-2 可以自发在水溶液中形成不同形貌的聚集体,聚集体粒径在 10 ~ 350 nm 变化。

(2) 当 DSDBS-2 质量分数在 200  $w_{cmc}$  时并加热至 60 °C 超声波分散,溶液中囊泡数量相对减少,此类囊泡具有热不稳定性。

(3) 相比传统的烷基苯磺酸盐, DSDBS-2 在极低质量分数下就形成囊泡,与其具有较大的亲油基体积和较小的亲水基体积有关。

#### 参考文献:

[1] TRABELSI H, SZONYI S, GAYSINSKI M, et al. Synthesis and vesicle formation of cationic surfactants based on trisubstituted perfluoroalkylated thiourea [J]. Lang-

muir, 1993, 9:1201-1205.

- [2] HAO Jing-cheng, YUAN Zai-wu, LIU Wei-min, et al. In situ vesicle formation by a kinetic reaction in aqueous mixtures of single-tailed cationic surfactants [J]. Journal of Phys Chem B, 2004, 108(16):5105-5106.
- [3] KOJI Tsuchiya, HISANORI Nakanishi, HIDEKI Sakai, et al. Temperature-dependent vesicle formation of aqueous solutions of mixed cationic and anionic surfactants [J]. Langmuir, 2004, 20:2117-2122.
- [4] LIU Shu-hua, LU Gong-xuan. Interaction of cation vesicle with ribonucleotides (AMP, ADP, and ATP) and physicochemical characterization of DODAB/ribonucleotides complexes [J]. Biophysical Chemistry, 2007, 127(1/2):19-20.
- [5] FREDRIC M Menger, JASON S Keiper. Gemini surfactants [J]. Angew Chem Int Ed, 2000, 39:1912-1913.
- [6] MILTON J Rosen, ZHEN Huo-zhu, XI Yuan-hua. Relationship of structure to properties of surfactants. 16. Linear decyldiphenylether sulfonates [J]. Journal of Am Oil Chem Soc, 1992, 69(1):31-33.
- [7] TOMOKAZU Yoshimura, AYA AAKO Sakato, KOJI Tsuchiya, et al. Adsorption and aggregation properties of amino acid-based N-alkyl cysteine monomeric and N,N'-dialkyl cysteine Gemini surfactants [J]. Journal of Coll Int Sci, 2007, 308(2):466-473.
- [8] ZHANG Yi-liang, WANG Chuan-zhong, HUANG Jian-bin. The research on the vesicle formation and transformation in novel Gemini surfactant systems [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2003, 224(1-3):213-220.
- [9] 赵剑曦. 新一代表面活性剂:Gemini [J]. 化学进展, 1999, 11(4):356.
- ZHAO Jian-xi. A new generation of surfactants: Geminis [J]. Progress In Chemistry, 1999, 11(4):356.
- [10] MITCHELL A Winnik, ZHAO Cheng-le, OLGA Shaffer, et al. Electron microscopy studies of polystyrene-poly (methyl methacrylate) core-shell latex particles [J]. Langmuir, 1993, 9:2053-2065.
- [11] SUZANA Segota, DURDICA Tezak. Spontaneous formation of vesicles [J]. Advances in Colloid and Surface and Interface Science, 2006, 121(1-3):54-55.
- [12] 杨捷. 系列烷基苯磺酸盐异构体纯化合物的合成、界面性能及构-效关系的研究 [D]. 大连:大连理工大学化学化工学院, 2005:86-92.

(编辑 刘为清)