

2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠的 合成及其胶束化行为研究

王湘英^{1, 2}, 佟瑞利³

(1.湖南大学 环境科学与工程学院, 湖南 长沙 410082; 2.湖南工业大学, 湖南 株洲 412007;
3.中国矿业大学(北京), 北京 100083)

摘要: 以丙烯腈与1-十二烯为主要原料合成了可聚合表面活性剂2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠(SADS), 用红外光谱、核磁共振谱和质谱确认了SADS的化学结构。用表面张力法(滴体积法)与电导法测定了SADS在25℃温度下的临界胶束浓度(C_{CMC})。用稳态荧光光谱法测定了 C_{CMC} 和胶束的微极性。结果表明, 以丙烯腈与1-十二烯为原料可较顺利地合成SADS, 25℃下用表面张力法和电导法测得SADS的 C_{CMC} 分别为6.15 mmol/L和5.8 mmol/L, 对应的表面张力为32.4 mN/m, 表明SADS具有较高的表面活性。与普通阴离子表面活性剂相比, 由于SADS特殊的分子结构, 其在液-气界面的过剩饱和和吸附量较小而单分子截面积较大。

关键词: 可聚合表面活性剂; 2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠; 临界胶束浓度; 表面张力

中图分类号: O621.3+3

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2007)02-0068-05

Synthesis of Sodium 2-Acrylamido-Dodecyl Sulfonate and Research of Its Micellar Behavior

Wang Xiangying^{1,2}, Tong Ruili³

(1. College of Environmental Science and Engineering, Hunan University, Changsha 410082, China;
2. Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
3. China University of Mining and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract: The polymerizable anionic surfactant of sodium 2-acrylamido-dodecyl sulfonate (SADS) is synthesized by using acrylonitrile and dodecyldecene as main raw materials, and its chemical structure is characterized with FTIR, H1NMR and mass spectrum. Then the critical micelle concentrations at 25 °C of SADS is measured by using methods of surface tension, conductivity and steady-state fluorescence measurements. The experiment result shows that its critical micelle concentration (C_{CMC}) is 6.15 mol/L at 25 °C and the surface tension γ_{CMC} is 32.4 mN/m, which means that SADS has higher surface activity than classical anionic surfactant. Besides the value of surface area per molecule calculated by using Gibbs' equation is 3.1 nm², indicating the relatively large size of the SADS molecule.

Key words: Polymerizable anionic surfactant; Sodium 2-acrylamido-dodecyl sulfonate; Critical micelle concentration; surface tension

现代材料物理化学领域中吸引科学家研究兴趣的是用模板直接合成纳米材料, 表面活性剂由于具有丰富的自组装能力在这一用途上展现出极大的潜力。然

而一直以来, 常规的表面活性剂存在的问题是缺乏动力学稳定性以及随之造成的机械不稳定性。为解决这一问题, 常采用聚合的方法锁住表面活性剂的结构以

收稿日期: 2007-01-08

作者简介: 王湘英(1964-), 女, 湖南长沙人, 湖南工业大学副教授, 湖南大学博士生, 主要从事表面活性剂分子自组装体系方面的研究。

延长模板的寿命。因此,合成与表征可聚合的表面活性剂十分重要。众所周知,可聚合表面活性剂已经用于聚合胶束、^[1-3]囊泡、^[4-6]溶致液晶^[7-9]以及微乳液。^[10-12]可聚合离子型表面活性剂由于有较好的水溶性可以与丙烯酰胺单体(acrylamide,简称AM)均相水溶液共聚,通过调整混合单体的摩尔比例控制自组装体的形状大小和曲率,聚合后可获得具有优异物理化学性质和相结构的纳米材料合成模板。本文合成了一种新的阴离子表面活性单体2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠(sodium 2-acrylamido-dodecyl sulfonate,简称SADS),在将其与AM的水溶液均相共聚之前,较深入地研究了其胶束化行为。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

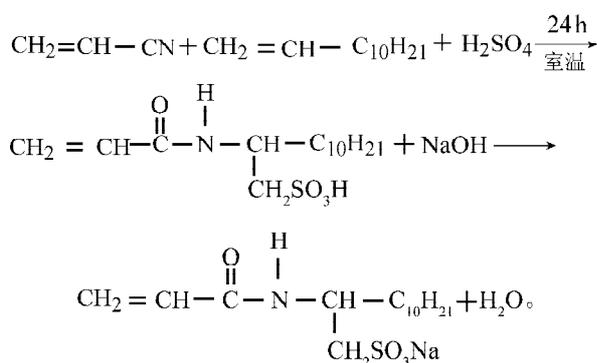
1-十二烯购自东京化成工业株式会社北京公司(TCI),纯度为99%;丙烯腈由北京化学试剂厂生产,为化学纯,使用前经过蒸馏除水;其他试剂也是北京化学试剂厂的产品,且为分析纯。实验用水均为重蒸二次水。

所使用的仪器分别为:Hitachi F-4500 稳态荧光光谱仪,由日本HITACHI公司生产;JENWAY 4320 数字电导率仪,由英国JENWAY公司生产;TENSOR27 型傅立叶红外光谱仪、Bruker drx300 超导核磁共振仪,以及APEX II 型傅立叶变换离子回旋共振质谱仪均由德国Bruker公司生产。

1.2 SADS 的合成与表征

1.2.1 SADS 的合成

SADS 的化学结构式见图1,其合成反应式为:



其合成过程简述如下:在装有电动搅拌器、回流冷凝管、温度计、恒压滴液漏斗的四口烧瓶中,依次加入一定量的1-十二烯、丙烯腈、1,2-二氯乙烷,在恒压滴液漏斗中加入发烟硫酸,将四口烧瓶中的反应体系冷却至0℃以下后,搅拌下滴加一定量的发烟硫酸(滴加时温度不超过5℃),滴加完后,再搅拌30 min,然后升温至室温下恒温反应24 h。反应结束后,加入无水乙醚,有白色沉淀生成。过滤除去未反应物和溶剂,

将所得产物依次用丙烯腈和丙酮洗涤,真空干燥48 h,得白色粉末状2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠(SADS),收率(以十二烯计算)约为70%。将所得产物溶于一定量的蒸馏水中,用饱和碳酸钠溶液中和至pH值为8左右,静置12 h,有白色晶体析出,此即为2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠(SADS)。用丙酮与水的混合溶剂进行多次洗涤,再用丙酮与水的混合溶剂对其进行二次重结晶,真空干燥48 h后置于干燥器中备用。

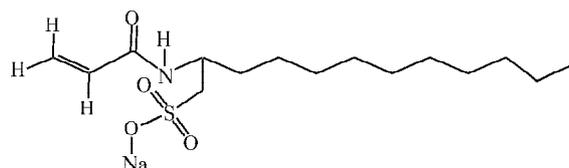


图1 SADS 的化学结构式

Fig. 1 Chemical structure of anionic surfactant SADS

1.2.2 SADS 的结构表征

对中和后所得的产物用KBr压片法测定其红外光谱,以D₂O作为溶剂测定其核磁共振谱(¹H-NMR),采用负离子电喷雾源测其质谱图,以确定其化学结构和纯度。

1.3 SADS 胶束化行为的测定

1.3.1 临界胶束浓度及表面活性的测定

在25℃下的恒温槽中分别用滴体积法和电导率仪测定SADS在水溶液中的C_{CMC}。用滴体积法测表面张力可用如下公式计算:^[13]

$$\gamma = FV\rho g/r,$$

其中,V是液滴体积,单位为L;ρ是水的比重,单位为kg/m³;g是重力加速度,单位为m/s²;r是毛细管半径,单位为m;F是相关系数。

绘制SADS浓度的对数lg(C)~表面张力γ曲线,取曲线转折点前后线性拟合直线的交点的横坐标为C_{CMC},纵坐标为C_{CMC}时的表面张力。绘制电导率(K)~浓度(C)曲线,曲线转折点前后线性拟合直线的交点的横坐标确定为该温度下的C_{CMC}。

1.3.2 稳态荧光光谱法测SADS的胶束化与胶束的微极性

稳态荧光方法通常用来测定表面活性剂分子聚集体的形成^[14, 15]。这种测试技术使用一种荧光探针,例如芘分子,作为荧光探针分子趋向于溶解在疏水的环境中。已知芘分子荧光光谱中一峰(I₁, 373 nm)与三峰(I₃, 384 nm)的比值I₁/I₃代表了探针分子环境的微极性。随着胶束形成芘分子环境微极性的降低,I₁/I₃也降低,且I₁/I₃开始降低时的浓度为C_{CMC}。

2 结果与讨论

2.1 SADS 化学结构的确定

2.1.1 红外光谱

SADS的红外光谱见图2。SADS的红外光谱图中,

波数为 $3440\sim 3276\text{ cm}^{-1}$ 是酰胺基的 $\text{N}-\text{H}$ 键伸缩振动, 1556 cm^{-1} 是其面内弯曲振动; 1654 cm^{-1} 是 $\text{C}=\text{C}$ 键的伸缩振动; 1623 cm^{-1} 是 $\text{C}-\text{O}$ 键伸缩振动; 2924 cm^{-1} 、 1463 cm^{-1} 和 791 cm^{-1} 是长链亚甲基的特征吸收; 1203 cm^{-1} 和 1048 cm^{-1} 是磺酸钠基团的特征吸收。^[17, 18] 以上红外光谱结果表明, 产物分子中有碳-碳双键、酰胺基、长链亚甲基和磺酸钠基等基团。

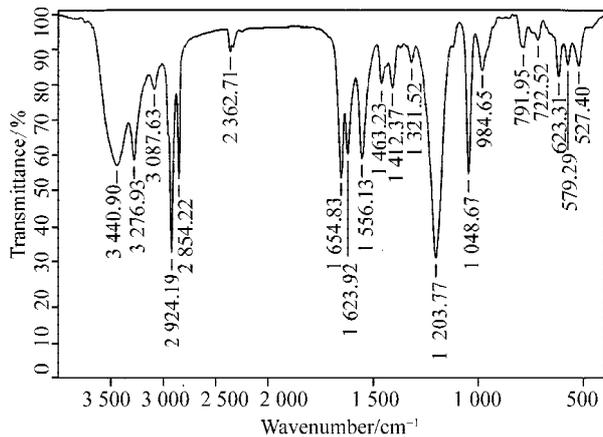


图2 SADS的红外光谱图

Fig. 2 FTIR spectrum of SADS

2.1.2 NMR谱图

SADS的 ^1H -NMR谱图如图3所示。SADS的 ^1H -NMR光谱中有7个谱峰, 我们从谱峰面积的积分值知道, 其中位移在 $6.2\sim 5.6$ 的为3个丙烯基氢质子; 位移在 4.2 的是与 N 相连的一个氢质子; 位移在 $3.0\sim 2.9$ 的是与磺酸基相连的碳原子上的两个氢质子; 位移在 $1.5\sim 1.1$ 的是长链烷基上与10个碳原子相连的19个氢质子, 在 0.7 位移处的是长链烷基端甲基的3个氢质子。SADS分子结构中的28个氢质子的位移分别在 ^1H -NMR光谱图中得到确认, 实验充分证实了SADS的化学结构。

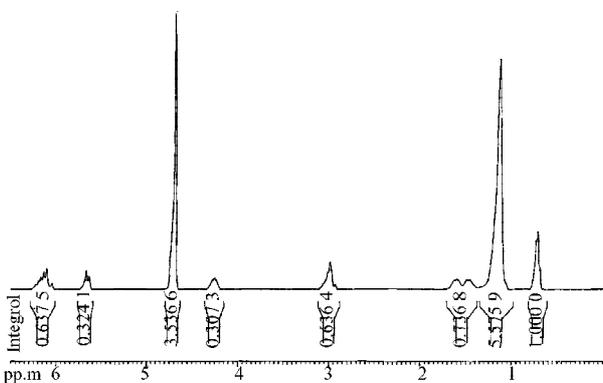


图3 SADS的核磁共振谱图

Fig. 3 ^1H -NMR spectrum of SADS

2.1.3 质谱图

图4是采用电喷雾电离源得到的SADS的酸式结构质谱图。电喷雾电离源的特点是样品分子不发生裂

解, 又称为无碎片质谱。由于酸分子会产生负离子, 所以采用负离子模式。图4只显示出一个峰, 这表明样品中只有一种物质, 且纯度很高。这种物质的负离子质量为 318.1 , SADS的酸分子量是 319 , 去掉一个质子后的负离子质量是 318 , 正好与图4中的单峰值相吻合, 因此, 可确定样品中的纯物质就是SADS的酸式结构。

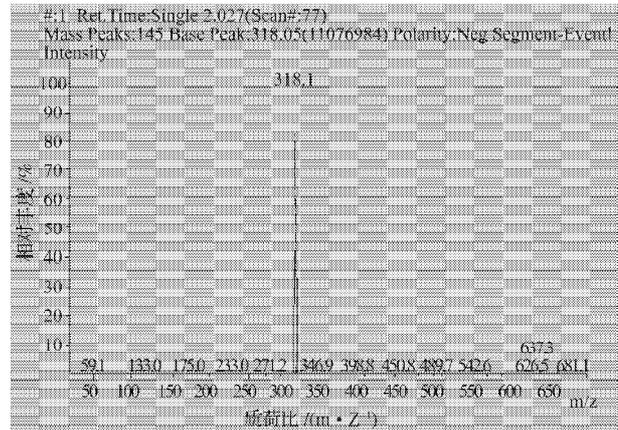


图4 SADS的质谱图

Fig. 4 Mass spectrum of SADS

2.2 SADS的表面活性及临界胶束浓度

2.2.1 表面张力

图5是 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时SADS浓度的对数与表面张力作图所得曲线。从图5我们可以得出: 在低浓度时, 随着浓度的增加, 表面张力快速下降; 而当浓度大于 6.8 mmol/L 后, 表面张力不再随浓度的增加继续下降, 这表明表面活性剂在液-气界面的吸附达到饱和, 溶液体相中表面活性剂分子自组装形成分子聚集体, 一般是形成胶束。由图2可知SADS的 C_{CMC} 是 6.15 mmol/L , C_{CMC} 时的表面张力是 32.4 mN/m 。

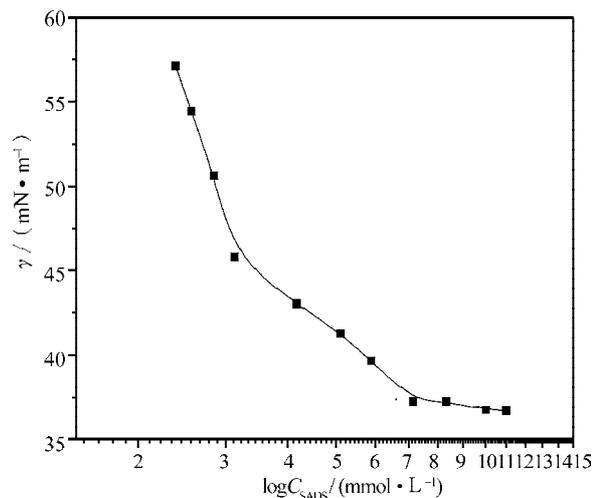


图5 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时SADS表面张力随浓度的对数值而改变的曲线

Fig. 5 Variation of the logarithmic surface tension with the surfactant concentration for SADS at $25\text{ }^\circ\text{C}$

2.2.2 电导

图6是 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 溶液的电导率值随着SADS浓度增加

的变化曲线。对于离子型表面活性剂在水溶液中的电导率值, 反应了表面活性剂的离子化程度。图6显示, 当SADS以单分子存在于溶液中时, 溶液电导率随浓度的增加而增加, 在浓度为6.2 mmol/L时, 是曲线的一个拐点, 在拐点之后, 溶液体相中有胶束形成, 导致溶液的离子化度减小, 电导率下降。从图3拐点前后线性拟合直线的交点可得SADS的 C_{CMC} 为5.8 mmol/L, 这与表面张力测定的结果基本一致。

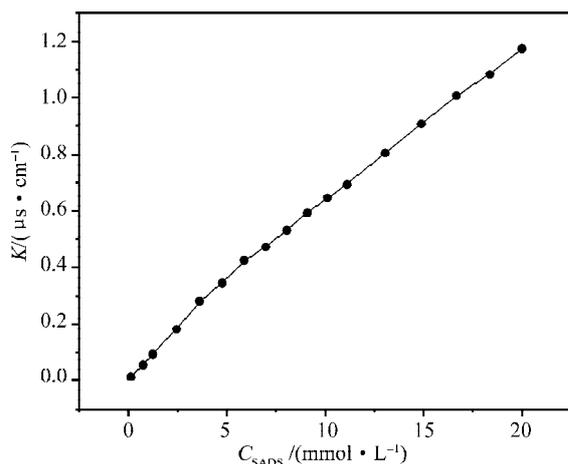


图6 25℃时溶液电导率值随SADS浓度改变的曲线

Fig. 6 Variation of the conductivity with the surfactant concentration of SADS at 25℃

2.2.3 稳态荧光探针测定 C_{CMC} 以及胶束微极性

图7是采用稳态荧光光谱法测得的SADS的浓度

对苝荧光探针激发光谱图中 I_1/I_3 值作图所得曲线, 这种方法可测得表面活性剂的 C_{CMC} 以及胶束微极性。从图7中可看到, 在SADS浓度低时, 随着浓度增加, I_1/I_3 保持恒定不变, 但浓度大于拐点浓度5.03 mmol/L后, 随着浓度的增加, I_1/I_3 值急剧下降, 也即是苝分子环境微极性急剧减小, 这表明胶束的形成。由图4可知拐点浓度 C_{CMC} 为5.03 mmol/L; 继续增加浓度, I_1/I_3 保持恒定, 表明胶束已经完全形成。由图7可知规则胶束疏水内核的微极性为0.844, 比水(1.699)低很多。由以上3种方法测得的SADS的表面张力值见表1。

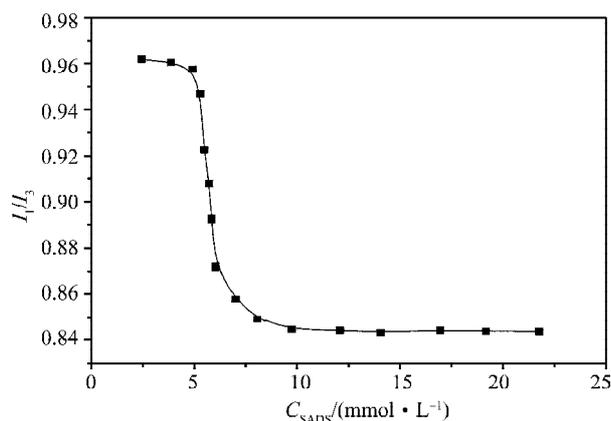


图7 苝稳态荧光光谱图中 I_1/I_3 值随SADS浓度的变化曲线

Fig. 7 Variation of the steady fluorescence intensity I_1/I_3 of SADS in aqueous solution

表1 SADS与普通阴离子表面活性剂物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of anionic surfactants SADS and classic anionic surfactants

表面活性剂	$C_{CMC}/(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma_{CMC}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-2})$	$r_{CMC}/(\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$	$A_{CMC}/(\text{nm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1})$
SADS	6.15 ^a / 5.8 ^b / 5.03 ^c	32.4	3.23	0.51
$C_{10}H_{21}SO_4Na^d$	31	40.5	3.3	0.50
$C_{12}H_{25}SO_4Na^d$	8.1	39.0	3.3	0.50

注: ^a 由表面张力法测得; ^b 由电导法测得; ^c 由稳态荧光光谱法测得, 测量均在25℃下进行; ^d 见文献[16]

2.3 表面吸附物理化学性质

表面活性剂在液-气界面的吸附浓度, 总是大于在体相中的浓度。表面活性剂在表面的过剩吸附(Γ_{max})以及达到饱和吸附时单分子最小截面积(A_{min})是重要的物理化学参数, Γ_{max} 可以由吉布斯吸附等温式所求得, 即

$$\Gamma_{max} = -(1/2.303nRT) (d\gamma/d \lg C)$$

其中, Γ 是表面活性剂在表面的过剩吸附, 单位为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$; γ 是表面张力, 单位为 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$, R 是气体常数, 为 $8.31 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$, T 是绝对温度, 单位为K, $d\gamma/d \lg C$ 是表面张力曲线中小于 C_{CMC} 曲线段的斜率。达到饱和和吸附时单分子最小截面积 A_{min} 可以由以下公式计算:

$$A_{min} = 1/nN\Gamma_{max}$$

其中, N 是阿伏加德罗常数。以上两式中 n 均代表吸附在液-气界面上浓度随体相浓度改变而改变的物质种类数目, 对于离子型表面活性剂, n 等于1。计算所得数据见表1。由表1可以看到, 由表面张力和电导法测得的 C_{CMC} 值(6.15 mmol/L, 5.8 mmol/L)较一致, 由荧光法测得的 C_{CMC} 值(5.03 mmol/L)偏低。与普通的阴离子表面活性剂相比, SADS的 C_{CMC} 值较低, 在 C_{CMC} 时的表面张力相对最低(32.4 mN/m), 表明SADS具有较高的表面活性。而SADS在表面的饱和过剩吸附量较小, 因而具有较大的单分子截面积, 这可能与SADS在头基上有带不饱和双键的丙烯基结构有关。

3 结论

以丙烯腈与1-十二烯为主要原料,可较容易地合成可聚合表面活性剂2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠(SADS),产率可达70%。25℃下用表面张力和电导法测得SADS的 C_{CMC} 分别为6.15 mmol/L和5.8mmol/L,对应的表面张力为32.4 mN/m,表明SADS具有较高的表面活性。与普通阴离子表面活性剂相比,由于SADS特殊的分子结构,其在液-气界面的过剩饱和吸附量较小而单分子截面积较大。

参考文献:

- [1] Zhu Zhiyuan, Gonza'lez Yamaira I, Xu Hangxun, et al. Polymerization of Anionic Wormlike Micelles[J]. Langmuir, 2006, 22, 949-955.
- [2] Kline Steven R. Polymerization of Rodlike Micelles[J]. Langmuir, 1999, 15, 2726-2732.
- [3] Liu Shiyong, I Gonza'lez Yamaira, Danino Dganit, et al. Polymerization of Wormlike Micelles Induced by Hydrotropic Salt[J]. Macromolecules, 2005, 38, 2482-2491.
- [4] Jung Martin, Ine's den Ouden, Amaia Montoya-Gon, et al. Polymerization in Polymerizable Vesicle Bilayer Membranes[J]. Langmuir, 2000, 16, 4185-4195.
- [5] Morgan John D, Johnson Christopher A, Kaler Eric W, et al. Polymerization of Equilibrium Vesicles[J]. Langmuir, 1997, 13, 6447-6451.
- [6] Ross Eric E, Rozanski Lynn J, Spratt Tony, et al. Planar Supported Lipid Bilayer Polymers Formed by Vesicle Fusion. 1. Influence of Diene Monomer Structure and Polymerization Method on Film Properties[J]. Langmuir, 2003, 19, 1752-1765.
- [7] Wang Yan, Chung Tai-Shung, Cheng Si-Xue, et al. Dynamics of Defect Annihilations in Polymerization of Aromatic Liquid Crystalline Polyesters[J]. J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 1596-1603.
- [8] Wilderbeek Hans T A, J (Han) Goossens G P, Bastiaansen Cees W M, et al. Photoinitiated Bulk Polymerization of Liquid Crystalline Thiolene Monomers[J]. Macromolecules, 2002, 35, 8962-8968.
- [9] Mohan N Wadekar, Renu Pasricha, Anil B Gaikwad, et al. Polymerization in Surfactant Liquid Crystalline Phases[J]. Chem. Mater., 2005, 17: 2460-2465.
- [10] Tan Bien, Lee Jun-Young, Cooper Andrew I Ionic Hydrocarbon Surfactants for Emulsification and Dispersion Polymerization in Supercritical CO₂[J]. Macromolecules, 2006, 39: 7471-7473.
- [11] Katharina Landfester, Nina Bechthold, Franca Tiarks, et al. Polymerization with Cationic and Nonionic Surfactants: A Very Efficient Use of Surfactants for Heterophase Polymerization[J]. Macromolecules, 1999, 32, 2679-2683.
- [12] Pan Gaofeng, Sudol E David, Dimonie Victoria, et al. Surfactant Concentration Effects on Nitroxide-Mediated Living Free Radical Miniemulsion Polymerization of Styrene[J]. Macromolecules, 2002, 35, 6915-6919.
- [13] Masumi Villeneuve, Shoji Kaneshina, Toyoko Imae, et al. Vesicle-Micelle Equilibrium of Anionic and Cationic Surfactant Mixture Studied by Surface Tension[J]. Langmuir, 1999, 15, 2029-2036.
- [14] Francoise M Winnik, Sudarshi T A Regismond. Fluorescence methods in the study of the interactions of surfactants with polymers[J]. Colloids Surf. A, 1996, 118: 1-39.
- [15] Alargova R G, Kochijashky I I, Sierra M L, et al. Micelle Aggregation Numbers of Surfactants in Aqueous Solutions: A Comparison between the Results from Steady-State and Time-Resolved Fluorescence Quenching[J]. Langmuir, 1998, 14, 5412-5418.
- [16] 赵国玺, 朱布瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 北京轻工业出版社, 2003: 115.
- [17] 方惠生, 丁俊生, 史坚. 仪器分析[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 345.
- [18] 徐寿昌. 有机化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 1993: 88.