

Effects of Metal Ions on the Critical Micelle Concentration of Ionic Surfactant (CTAB)

Hong-li Shang, Bing-ying Jiang, Min Wang, Jia-qing Xie

School of Chemical Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing, China, 400050

Email: 20060008@cqut.edu.cn,

Abstract: The effect of metal ions (Cu(II), Zn(II), Ni(II), Ce(III), La(III), Fe(III)) on the critical micelle concentration (CMC) of ionic surfactant hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB) was investigated at 25 °C by using conductivity method. A series of general empirical expressions about the relationship between the CMC values for CTAB and the concentrations of metal ions have been derived. The results showed that the CMC values for CTAB decreased with increasing the concentrations of metal ions. This can be interpreted by the counterion effect and the entropy driving effect.

Keywords: conductivity method; critical micelle concentrations; counterion effect; entropy driving effect

金属盐对表面活性剂 CTAB 临界胶束浓度的影响研究

尚宏利, 蒋炳英, 王敏, 谢家庆

重庆理工大学, 化学化工学院, 重庆, 中国, 400050

Email: 20060008@cqut.edu.cn

摘要: 论文采用电导法研究了二价金属离子 (Cu(II), Zn(II), Ni(II)) 和三价金属离子 (Ce(III), La(III), Fe(III)) 的无机盐作为添加剂对阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵临界胶束浓度 (CMC*) 的影响。实验结果表明随着金属离子无机盐浓度的增加, 表面活性剂 CMC* 呈逐渐降低的趋势, 这些现象可以用熵驱动效应和反离子效应来解释。

关键词: 电导法, 临界胶束浓度 (CMC*), 反离子效应, 熵驱动效应

1 引言

近年来用胶束尤其是金属配合物与表面活性剂形成的金属胶束模拟水解酶的研究已成为十分活跃的研究领域, 金属胶束被作为金属酶模型广泛地应用于磷酸酯和羧酸酯的催化水解^[1,2], 但是金属离子对胶束性质的影响常常被忽略。因此, 本文采用电导法详细研究了不同种类和不同浓度的金属离子无机盐对阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 的临界胶束浓度 CMC* 影响的规律。

2 实验

2.1 试剂

试剂: 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 从 Sigma Chemical Co 购买; 无机盐 Cu(NO₃)₂、Zn(NO₃)₂、Ni(NO₃)₂、Fe(NO₃)₃、La(NO₃)₃、Ce(NO₃)₃ 分别为分析纯。

2.2 实验方法

本实验利用 DDSJ-308 型电导率仪测定不同浓度的阳离子表面活性剂 CTAB 水溶液的电导值(也可换算成摩尔电导率), 并作电导值(或摩尔电导率)与浓度的关系图, 从图中的转折点求得 CMC*。测定温度恒温 25 °C ± 0.1 °C

3 结果讨论

本实验研究了 6 种无机盐金属离子对 CTAB 的 CMC* 的影响, C 无机盐~CMC* 实验结果如表 1 所示 (CTAB 的 CMC 文献值 9 × 10⁻⁴ mol/L)。

3.1 金属离子无机盐的存在对 CTAB 的 CMC* 的影响

由表 1 实验结果表明: 金属盐的添加对 CTAB 的胶束化影响十分明显, 随着金属盐浓度的增加, CTAB 的 CMC* 逐渐减少。这一现象表明, CTAB 两亲分子在水溶液中可以形成近似于球形的胶束结构, 加入与胶束表面带同种电荷的不同金属离子可能会导致 CTAB 分子周围液态水的“冰川”结构被破坏, 从而

引起较大的熵增，使体系由有序转变为比较无序，混乱度增大，所以这一过程可以自发进行，它也被称为熵驱动过程^[3]。这一过程使得 CTAB 分子更易自聚集形成胶束，从而降低胶束的 CMC*值。

Table 1. The date of the Critical Micelle Concentration of CTAB in the Presence of Metal Ions at 25°C
表 1 25°C条件下，金属离子对 CTAB 的 CMC*的影响

C _{无机盐} (mol/L)	CMC* (10 ⁻⁴ mol/L)					
	Zn(II)	Cu(II)	Ni(II)	La(III)	Ce(III)	Fe(III)
0.01	2.2	1.2	1.2	1.2	1.0	0.7
0.005	2.8	1.8	1.5	1.84	1.3	1.0
0.001	4.6	4.0	3.1	3.5	3.2	2.2
0.0005	5.5	5.0	4.5	5.6	5.0	4.3
0.0001	8.8	8.5	7.5	8.8	8.3	7.5

此外，加入的金属盐中 NO₃⁻离子可以作为 CTAB 的反离子而接近带电荷的 CTAB 胶束的表面，并屏蔽其表面电荷，降低其表面电势，从而导致胶束表面双电层中的 Stern 层的厚度被压缩和 CMC*值的降低。当 NO₃⁻的浓度增加时，这种作用随之增强，CTAB 的 CMC*值也随之减小^[4]。

3.2 不同金属离子无机盐的存在对 CTAB 的 CMC*的影响

虽然金属离子的存在都使得CTAB的CMC*显著降低，但不同金属离子在等摩尔浓度时的影响却不尽相同。由表1可看出二价金属离子对CTAB的CMC*的影响依次为：Ni(II)> Cu(II)> Zn(II)；三价金属离子对CTAB的CMC*的影响依次为：Fe(III)> Ce(III)>La(III)。这可能是由于金属离子加入到CTAB之中，会产生水化作用，由于水化过程有可能打破单体周围液态水的“冰山结构”，水化程度应该直接决定“冰山”破裂的程度，也决定了熵的增加程度。不同的金属盐加入到CTAB中所产生的水化作用是不同的，因此产生的熵驱动反应是不同的，因此对CTAB的CMC*影响是不同的，更易水解的三价金属离子比同一浓度的二价金属离子能更大程度地降低CMC*值。

Fe(III)和 Ni(II)对 CTAB 的 CMC*影响最显著，这可能是由于金属离子半径及价层电子结构不同造成的。三

种二价金属盐中 Ni(II)的半径最小；三种三价金属盐中 Fe(III)的半径最小；因此，这两种金属离子的加入更容易破坏 CTAB 分子周围液态水的“冰川”结构，从而使得 CTAB 的 CMC*降低的最明显。

3.3 金属离子浓度与 CTAB 的 CMC*的线性关系

根据表 1 的实验结果拟合了有关添加物 lnC 无机盐 ~lnCMC*之间关系的经验式，表示如下（其相关系数均大于 0.98）：

$$\begin{aligned} \text{Zn(II): } \ln\text{CMC} &= -0.3033\ln C - 9.8002 & r &= 0.999 & (1) \\ \text{Cu(II): } \ln\text{CMC} &= -0.4265\ln C - 10.897 & r &= 0.992 & (2) \\ \text{Ni(II): } \ln\text{CMC} &= -0.4124\ln C - 10.935 & r &= 0.996 & (3) \\ \text{Fe(III): } \ln\text{CMC} &= -0.5328\ln C - 12.012 & r &= 0.9842 & (4) \\ \text{Ce(III): } \ln\text{CMC} &= -0.4914\ln C - 11.5 & r &= 0.9813 & (5) \\ \text{La(III): } \ln\text{CMC} &= -0.4936\ln C - 11.383 & r &= 0.9813 & (6) \end{aligned}$$

4 结论

金属无机盐对离子表面活性剂 CTAB 的影响十分显著，可迅速的降低 CTAB 的临界胶束浓度，并呈现一定的线性关系；主要的原因可能是由于反离子效应和熵驱动原理；同时金属盐离子的半径及带点电荷对临界胶束浓度也有一定的影响。这些结论有助于掌握表面活性剂的复配规律，对于表面活性剂的具体应用提供理论指导。

References (参考文献)

- [1] Xie J Q, Chen G X, Yan H. Study on the Phenolic Oxidation by H₂O₂ Using Metallomicelles Composed of Dinuclear Copper(II) Complex as Synthetic Peroxidases[J]. J.Dispers Sci. and Tech. 2007, 28(4): 505 – 510.
- [2] Li Jun, Zhang Yi, Shang,Hongli, Xie Jiaqing. Kinetics of phenolic oxidation decomposing catalyzed by mimetic peroxidases[J]. J.Chemical Engineering,2008, 36(8):36-39.
李军,张毅,尚宏利等.一种双核铁配合物金属胶束作为模拟过氧化物酶催化苯酚氧化的动力学研究.化学研究与应用[J].2006, 18(10):1196-1199.
- [3] Bing-ying Jiang, Juan Du, Si-qing Cheng. Effects of Cyclodextrins as Additives on Surfactant CMC[J]. J.Dispers Sci. and Tech.2003, 24(1): 63-66.
- [4] Juan Du, Bingying Jiang, Jiaqing Xie.Effects of Metal Ions on the Micellizationof Ionic Surfactants[J]. J.Dispers Sci. and Tech.2001, 22(6): 529-533.