

# 含极性基团表面活性剂分子间氢键相互作用

邱任拯, 蔡颖

(内蒙古科技大学 稀土学院, 内蒙古 包头 014010)

**摘要:** 当表面活性剂分子中存在酰胺基和取代羟基等极性基团时, 表面活性剂分子间会形成氢键, 表现出一系列独特的性能, 如低临界胶团浓度  $cmc$ 、低临界表面张力  $\gamma_{cmc}$  和强起泡稳泡性能等。比较系统地总结了含极性基团表面活性剂分子间氢键对其物理化学性质的影响及其应用。

**关键词:** 表面活性剂; 分子间氢键; 研究

**中图分类号:** TQ423      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1006-7264(2012)02-0018-04

氢键广泛地存在于生物与非生物界, 氢键的相互作用强且具有方向性。正因为氢键的独特结构与特性使其在生物界与非生物界都起着重要的作用, 如: 生物界蛋白质的二级、三级结构, DNA 的双螺旋结构以及非生物界的有序纳米结构组装等。氢键相对高的能量顺利地驱动着组装的进行, 而其方向性决定其组装结构的组织性和有序性。常见的氢键有  $H-O\cdots H$ 、 $N-H\cdots O$  等, 其通常存在于含羟基、羧基、氨基以及酰胺基的化合物间<sup>[1]</sup>, 当在表面活性剂中适当位置引入上述基团, 便能形成表面活性剂分子间氢键, 且表现出许多优异的性能, 如低临界胶团浓度<sup>[2]</sup>、低表面张力、紧密的吸附层结构<sup>[3,4]</sup>、形成稳定分子凝胶和高度有序的液晶等。

## 1 表面张力

表面活性剂独特的两亲结构, 赋予其具有表面吸附力和大大地降低表面能的能力。阴阳离子表面活性剂复配体系等大量实验表明, 吸附层表面活性剂的吸附量越大, 表面张力就越低<sup>[10~11]</sup>。当在表面活性剂中适当位置引入酰胺键时, 由于酰胺类表面活性剂中酰胺键之间形成分子间氢键, 分子间氢键的相互吸引作用大大地抵消了带相同电荷头基的相互排斥作用, 提高了吸附层的吸附密度, 从而提高了表面活性, 使其临界表面张力  $\gamma_{cmc}$  大大降低<sup>[13~16]</sup>。Romain Bordes 等研究得出相类似的结论<sup>[4]</sup>。Martin Pissarčík<sup>[13]</sup>等人研究表明, 表面活性剂分子间氢是由键酰胺基氢原子和另一酰胺基的氧原子相互作用构成, 而酰胺表面活性剂的性质还与酰胺键的位置有关<sup>[9]</sup>。一方面, 酰胺基受水的影响随酰胺基远离头基而降低, 酰胺基间氢键的作

用随酰胺基远离头基而增强。另一方面, 当酰胺键向疏水链末端移动时可能会使表面活性剂倾向于平躺吸附, 从而改变其物化性质。酰胺键的位置变化也会引起表面活性剂构象, 这必定会表现在表面张力、临界胶团浓度和起泡性能等方面, 但未见相关研究报道。

## 2 临界胶束浓度

表面活性剂是亲水疏水的对立统一体。当表面活性剂浓度增大, 溶液表面饱和吸附后继续增大浓度, 表面活性剂就会集聚成胶团以减小体系自由能, 恰好开始形成胶团称为临界胶团浓度  $cmc$ 。 $cmc$  是表面活性剂分子内聚能力、亲水性和疏水性的综合。当表面活性剂分子的内聚能力或者疏水性增加,  $cmc$  值下降, 当表面活性剂亲水性增加,  $cmc$  值升高。当在表面活性剂分子中适当位置引入酰胺键时, 表面活性剂分之间可形成氢键。由于氢键的相互吸引作用, 使表面活性剂的内聚力大为增加, 易于集聚成胶团, 导致  $cmc$  值降低。酰胺基团除了能形成表面活性剂分子间氢键使  $cmc$  值降低外, 还可以与水分子形成氢键, 发生水合作用, 导致表面活性剂更加亲水,  $cmc$  升高。实验测得的  $cmc$  值是酰胺基团导致亲水性增强, 以及分子间氢键使内聚力增强共同作用的结果。当分子间氢键作用强于酰胺基团的亲水作用时,  $cmc$  值降低。

## 3 起泡、稳泡性

表面活性剂体系的起泡以及泡沫稳定性受表面张力大小、表面膜的黏度、强度及弹性等因素影响。表面张力越低体系的自由能越小, 越容易形成稳定的泡

收稿日期: 2011-12-29

作者简介: 邱任拯 (1990-), 男, 广东人。

沫体系。当表面膜的黏度高、结实且富有弹性时, 表面膜受到扰动能发生弹性伸缩, 若及时修复缺陷不会导致液膜破裂, 从而使泡沫稳定。有研究表明, 分子间偶极矩的相互作用能强化吸附膜和稳定泡沫<sup>[2]</sup>。Katharina Dreger 等人研究了酰胺类表面活性剂吸附膜的性质, 发现酰胺键间的存在<sup>[5]</sup>, 在酰胺表面活性剂体系中, 由于吸附层分子间的氢键网络的存在, 氢键的强度远大于分子间偶极作用, 所以氢键存在必然增强表面吸附膜的强度和黏度, 形成富有弹性的吸附膜, 体系的起泡稳泡能力也相应提高。分子间氢键使酰胺类表面活性剂具有更低的表面张力, 低表面张力体系的自由能低, 同样有利于稳定体系。葛虹等人对酰胺类表面活性剂的起泡、稳泡性能进行了较为详细的研究, 研究表明, 酰胺类表面活性剂具有优异的起泡能力, 甚至高于 AES<sup>[17]</sup>。葛虹等人还研究了起泡、稳泡性能与温度的关系, 发现酰胺类表面活性剂的稳泡性能随温度的升高而下降<sup>[18]</sup>。由于温度升高破坏氢键, 导致表面膜的黏度和强度下降, 稳泡性能随之降低。福州大学的赵剑曦教授研究发现, 在 Gemini 表面活性剂的连接基引入羟基取代基, 同样会形成分子间氢键而增强其起泡和稳泡性能<sup>[23]</sup>。

#### 4 分子凝胶

分子凝胶是指在小分子凝胶因子作用下, 将有机溶剂胶凝化所形成的半固态的凝胶, 其中凝胶因子多为两亲分子, 常见的有机小分子凝胶剂多为糖类衍生物、甾类衍生物、氨基酸类化合物、酰胺(脲)类化合物和联(并)苯类化合物等<sup>[24]</sup>。研究表明, 由于氢键相互作用强度大, 且具有方向性, 是凝胶的重要驱动力<sup>[24, 25, 27~30]</sup>。江南大学的孙培冬等人设计了1个巧妙的对比实验, 通过对比 *N*-月桂酰-L-谷氨酸、*N*-月桂酰-L-谷氨酸二丁酰胺和 *N*-月桂酰-L-谷氨酸二乙酯3种类似的凝胶因子的胶凝效果, 证明了分子间氢键是胶凝的重要驱动。在氢键驱动下, 凝胶因子在溶剂中自组装形成有序的纤维状<sup>[25, 28, 29]</sup>或层状<sup>[24]</sup>等结构, 溶剂通过毛细管或氢键作用而被固定, 限制其流动从而形成稳定凝胶。与传统的聚合物水凝胶相比, 分子凝胶具有更优异的性能。在分子中引入一些特殊的基团可制备响应光、电、热、磁等外界条件的智能凝胶, 还可以利用氢键的方向进行分子设计, 开发特殊组织结构的自组装体系。

#### 5 液晶

液晶具有对热、光和电等外界的响应等一系列的

奇特性能, 其中取向技术是液晶的基础, 液晶内部分子排列的好坏直接决定了显示器的品质<sup>[31]</sup>。当在液晶分子中同时引入吡啶和羧基等基团时能够形成氢键, 在红外光谱实验中已经强有力地证明了吡啶和羧基间氢键氢的存在, 且吡啶和羧基间氢键是液晶形成的重要驱动力。氢键的方向性是自组装液晶高度有序的基础。由于氢键具有方向性, 所以含吡啶和羧基的液晶分子通过氢键自组装成高度有序的液晶结构而表现出更为优异的性能<sup>[31~35]</sup>。除了吡啶和羧基间的氢键外, 羧基和氨基间也能形成氢键  $C=O \cdots H-N$  而组装成高度有序的液晶<sup>[36]</sup>。液晶的结构与液晶分子的几何构型有关, 有望通过氢键驱动和分子结构的设计, 开发出性能优异的液晶材料。

#### 6 其他组装

氢键还可以应用于纳米结构构筑以及分子器件等领域。中科院的张旭等系统地研究了含羧基的支状分子(结构见图1)在石墨表面的氢键自组装体系<sup>[37]</sup>, 发现支状分子能通过氢键实现有序结构的自组装, 且氢键形成及结构与十六氧烷基数目、浓度以及溶剂种类有很大关系。

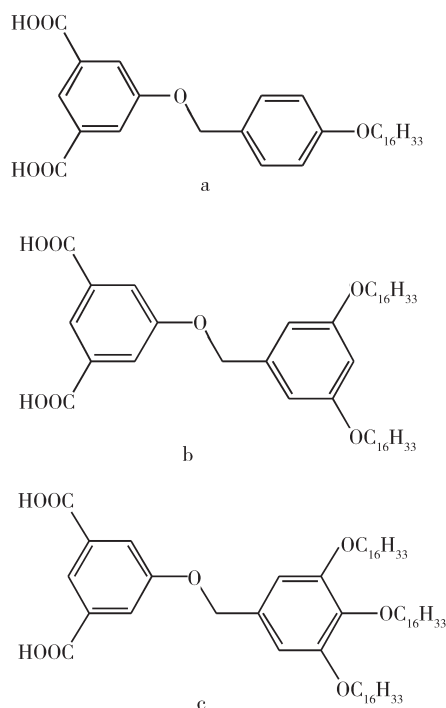


图1 分子结构

Fig.1 Structure of molecular

研究表明, a、b 可以形成条垄状结构, 而 c 由于含烷氧基增加, 所以与基体的结合能力强, 分子迁移的活化能高, 从而限制了氢键的形成和有序化过

程。以正辛醇为溶剂时溶剂以氢键形式参与 b 的有序结构组装,随着浓度降低,参与组装的正辛醇也增加,组装结构规律地由条垄结构转变四聚四方结构再装变为三聚六方结构;以正辛酸为溶剂时,溶剂同样参与组装,且能形成更稳定的氢键,组装呈线状结构;若以辛基苯等非极性(弱极性)为溶剂时,支状分子 b 通过氢键作用在石墨表面自组装成六聚花状结构。由于溶剂分子不能形成氢键故而不参与组装。氢键还可以应用于超分子组装。白炳莲等总结了氢键超分子组装体系<sup>[38]</sup>。氢键柱状体系可分为基于单重氢键、二重氢键、三重氢键和四重氢键的组装体系。裴晓梅等人研究发现,由羟基间氢键作用 Gemini 型表面活性剂  $C_{12}H_{25}N^+CH_2CH(OH)CH_2N^+C_{12}H_{25}$  比  $C_{12}H_{25}N^+(CH_2)_3N^+C_{12}H_{25}$  更易形成蠕虫状结构<sup>[39]</sup>,有望成为合成特殊结构的纳米材料的模板。

## 7 结语

在表面活性剂中适当位置引入酰胺基、羟基等极性基团,使表面活性剂分子间产生氢键,由于氢键的相互作用,增加了分子的内聚力和吸附层的吸附密度,从而降低临界胶团浓度 cmc 和临界表面张力  $\gamma_{cmc}$ ,提高其起泡稳泡性能。氢键可以促使形成分子凝胶和高度有序的液晶,利用氢键作用进行分子组装可获得各种形状的有序纳米结构。通过恰当的分子设计,可合成更为高效的表面活性剂。氢键的方向性特征能获得特殊结构的聚合物,以其为模板可合成特定形貌的纳米材料。其中极性基团的位置是影响表面活性剂性能的重要因素,是一个值得深入研究的课题。

### 参考文献:

- [1] 白萌,李晖,王宇.氢键在分子自组装中的花样[J].大学化学,2006,21(2):27-35.
- [2] Britta M. Folmer, Krister Holmberg, Eva Gottberg Klingskog, Karin Bergström. Fatty Amide Ethoxylates: Synthesis and Self-Assemble [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2001, 4(2) 175-183.
- [3] Martin Pisúrčik, Mája Polakovičová, Matúš Pupák, Ferdinand Devínsky, Ivan Lacko Biodegradable gemini surfactants. Correlation of area per surfactant molecule[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2009, 329: 153-159.
- [4] Romain Bordes, Krister Holmberg. Physical chemical characteristics of Dicarboxylic amino acid-based surfactants[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2011, 391:32-41.
- [5] Katharina Dreger, Hans-J Schäfer. Assembly of new amphiphiles with amide groups incorporated into the alkyl chain at the air-water interface [J]. Materials Science and Engineering C, 2002, 22 : 327-330.
- [6] Paulo A, R Pires, Omar A. Surfactants with an amide group "spacer": synthesis of 3-(acylamino)propyltrimethylammonium chlorides and their aggregation in aqueous solutions[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2006, 304: 474-485.
- [7] Sumita Roy, Joykrishna Dey. Effect of hydrogen-Bonding interactions on the self-assembly formation of sodium N-(11-acrylamidoundecanoyl) - L - serinate, L - asparaginate, and L - glutamate in aqueous solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 307: 229-234.
- [8] Richard B Sessions, Nick Gibbs, Christopher E. Hydrogen bonding in helical polypeptides from molecular dynamics simulations and amide hydrogen exchange analysis: alamethicin and melittin in methanol dempsey[J]. Biophysical Journal, 1998, 74 (1) : 138-152.
- [9] Yong Mei Hao, Ke an Li. Entrapment and release difference resulting from hydrogen bonding interactions in niosome [J]. International Journal of Pharmaceutics, 2011, 403 : 245-253.
- [10] 贾丽华,郭祥峰,孟凡芝.十二酰胺丙基二甲基羟乙基氯化铵与十二烷基硫酸钠水溶液的表面吸附和胶束形成[J].精细石油化工,2002,2(3):10-12.
- [11] 王仲妮,邹志深,周武,等.阴阳离子表面活性剂混合溶液的表面活性[J].山东师大学报(自然科学版),1995,10(1):101-102,109.
- [12] 朱 ■ 瑶,丁法祥,赵国玺,等.表面活性剂溶液起泡性研究正负离子表面活性剂混合体系[J].精细化工,1994(11):6-12.
- [13] 葛虹,张之强,孙玲新,等.脂肪酸单乙醇酰胺硫酸酯盐的物化性能[J].精细化工,2006,23(12):1186-1189.
- [14] 万笑可,许虎君,肖华英,等.月桂酸单乙醇酰胺硫酸酯盐的合成与性能[J].应用化工,2010,39(7):1066-1068.
- [15] 胡惠龄,许虎君,朱中卫. N - 月桂酰基 -N' - 羟乙基乙二胺乙酸盐的合成与性能研究[J].日用化学工业,2007,37(6):367-381.
- [16] 金谷.表面活性剂化学[M].安徽:中国科技大学出版社,2008.
- [17] 葛虹,张之强,孙玲新.椰油酸单乙醇酰胺硫酸酯盐的泡沫性能研究[J].2006,21(2):9-11.
- [18] 葛虹,张之强,孙玲新.肉豆蔻酸单乙醇酰胺硫酸酯盐的合成及泡沫性能研究进展[J].精细石油化工,2010,11(1):48-51.
- [19] 赵国玺,肖进新.十二烷基季铵盐及其与十二烷基硫酸钠混合体系的表面活性[J].物理化学学报,1995,11(9):785-790.
- [20] 仲惟,李涛.系列脂肪酸单乙醇酰胺硫酸酯盐的性能研究[J].2009,8(3):121-124.
- [21] 华平,李建华,缪勤华. N - 十二烷基琥珀酰胺磺酸钠的合成、性能与应用[J].化学试剂,2005,27(4):249-252.



- [22] 华平, 丁欣宇, 苏广军, 等. 十六烷基琥珀酰胺磺酸钠的合成与性能[J]. 化学世界, 2007(8): 494-499.
- [23] 赵剑曦. Gemini 型高效稳泡剂[J]. 精细与专用化学品, 2011, 19(6): 11-14.
- [24] 陈迢, 吴连斌, 孙维林, 等. 噻唑类有机小分子凝胶剂的合成及其凝胶行为研究[J]. 高校化学工程学报, 2010, 4(8): 688-693.
- [25] 孙培冬, 朱丽雯. *N*-月桂酰-L-谷氨酸及其衍生物的凝胶性质研究[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(8): 140-144.
- [26] 王迎军, 谭帼馨, 张姝江, 等. 聚乙二醇/甲基丙烯酸 $\beta$ 羟乙酯水凝胶的合成及其表征[J]. 离子交换与吸附, 2008, 24(3): 275-279.
- [27] 杨亚江, 崔文瑾. 能使有机溶剂凝胶化的凝胶因子研究进展[J]. 有机化学, 2001, 21(9): 632-639.
- [28] 单德才, 谭畅, 杨亚江. 4, 4'-二(硬脂酰胺基)二苯甲烷在乙烯基类单体中的分子组装及其结构形态研究[J]. 高分子学报, 2006, 2(4): 303-307.
- [29] 付新建, 王宁霞, 杨亚. 十八烷基-L-苯丙氨酸齐聚物在有机溶剂中的自组装[J]. 化学学报, 2007(5): 409-414.
- [30] 卢婷, 王晓东, 张涛. 正、负离子表面活性剂凝胶化正丁醇[J]. 化学学报, 2011, 27(2): 486-490.
- [31] 吕凤珍, 彭增辉, 张伶俐, 等. 一种新型的氢键自组装液晶光控取向膜[J]. 物理化学学报, 2009, 25(2): 273-277.
- [32] 武晋雅, 韩相恩, 吴玉彬, 等. 氢键自组装超分子液晶复合物的合成及表征[J]. 兰州交通大学学报, 2009, 28(2): 171-174.
- [33] 韩相恩, 魏贤勇, 王兴勇, 等. 氢键诱导超分子液晶化合物的合成及表征[J]. 化学试剂, 2010, 32(5): 385-389, 426.
- [34] 韩相恩, 杨西, 吴玉彬, 等. 新型 4-羟基苯乙烯基吡啶类氢键液晶的合成及表征[J]. 化工新型材料, 2010, 38(1): 47-48, 82.
- [35] 魏强, 曹晖, 张立培, 等. 氢键诱导液晶的 DSC 和变温红外光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(7): 1522-1525.
- [36] 白炳莲, 欧海峰, 冉霞, 等. 基于 C=O...HN 分子间氢键的超分子液晶研究进展[J]. 有机化学, 2011, 31(3): 401-414.
- [37] 张旭, 万立骏. 枝状分子表面组装结构的形成与结构转变[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(8): 967-978.
- [38] 白炳莲, 李敏. 基于氢键的自组装超分子体系[J]. 化学通报, 2004(2): 124-131.
- [39] 裴晓梅, 赵剑曦, 魏西莲. 水杨酸钠对阳离子 Gemini 表面活性剂水溶液中蠕虫状胶束形成和性质的影响[J]. 物理化学学报, 2011, 27(4): 913-917.

## Intermolecular hydrogen bond of the surfactant containing polar group

QIU Ren-zheng, CAI Ying

(Inner Mongolia University of Science and Technology, School of Rare Ether, Baotou, Neimenggu 014010, China)

**Abstract:** The surfactant will form the intermolecular hydrogen bond and display some novel properties, for example, lower surface tension, lower critical micelle concentration and super foaming performance, when it contains in the molecule some polar groups like amide group, hydroxyl and so on. We summarized the influence of intermolecular hydrogen bond on the physical-chemical properties of surfactant, and its application as well in this article.

**Key words:** surfactant; intermolecular hydrogen bond; research

## SOLESPHERE Series

球状多孔型二氧化硅粉



良好的肤感



良好的吸油性



高安全性



低凝聚性



良好的细纹遮盖性



<http://www.cosfa-china.com>

制造商: AGC-SI-Tech Co., Ltd.

经销商:

科丝发国际贸易(上海)有限公司 Tel: 021-64454284

科丝发国际贸易(广州)有限公司 Tel: 020-83561396

科丝发国际贸易(上海)有限公司北京分公司 Tel: 010-84534468