



表面活性剂聚集体界面水合性质的研究进展

韩玉淳^{1*}, 申玉坦¹, 王毅琳^{1,2*}

1. 中国科学院化学研究所胶体界面与化学热力学实验室, 北京 100190

2. 中国科学院大学, 北京 100049

*通讯作者, E-mail: yilinwang@iccas.ac.cn; hanyuchun@iccas.ac.cn

收稿日期: 2023-01-17; 接受日期: 2023-02-16; 网络版发表日期: 2023-07-05

国家科技部重点研发计划(编号: 2021YFA0716700)和国家自然科学基金(编号: 21988102, 22272184, 22072161)资助项目

摘要 表面活性剂在水中可以形成多种有序组装体, 在非水溶剂中也需要借助水的参与形成聚集体. 水分子在聚集体界面处的结合状态与聚集体的结构和功能密切相关, 聚集体界面水合性质的表征对于理解聚集体的组装机理和发展聚集体的各种功能有重要意义. 有效的表征技术是获得聚集体界面水稳态结构和动态性质的前提. 本文简述了近30年用于表面活性剂聚集体界面水合状态表征的研究手段和所获得的信息, 包括针对稳态性质表征的化学捕集法、拉曼光谱结合多元曲线分辨算法和脉冲梯度自旋回波核磁共振, 针对动态性质表征的介电弛豫光谱、超快红外光谱和时间分辨荧光光谱等技术, 最后对该领域的未来研究方向进行了展望.

关键词 表面活性剂, 聚集体, 界面水合, 疏水效应, 动态性质

1 引言

表面活性剂既亲水又亲油的两亲性质决定了其可以聚集成多种有序组装体, 在极性水溶液中可以形成胶束(球形、棒状和蠕虫状)、囊泡(单层和多层)、层状和管状结构和液晶等^[1-3], 在非极性溶液中可以形成反胶束, 而在油水共存的溶液下可以形成正向或者反向乳液. 表面活性剂聚集体的形成是多种非共价作用力协同产生的结果, 其中, 非极性链之间的疏水相互作用是水溶液中聚集体形成的主要驱动力^[4-6], 即非极性链倾向于彼此靠近形成疏水微区以减少其暴露在水中的面积. 疏水效应也直接促使生命体系中功能分子形成蛋白质折叠、DNA双螺旋以及细胞膜的脂质双分子层等自组装结构^[7]. 在非极性溶液中表面活性

剂的聚集体形成主要依靠表面活性剂极性基团之间的氢键和偶极作用以及非极性链与溶剂的相互作用.

表面活性剂的各种组装体基本都需要水的参与, 尤其是聚集体界面处的水分子会与表面活性剂分子发生较强的相互作用, 形成“水化层”. 以水溶液中的胶束为例, 一方面, 表面活性剂的极性头基和反离子(抗衡离子)会结合较多的水分子, 产生较强的水合作用; 另一方面, 表面活性剂的非极性链也会结合少量的水分子, 并直接或间接地影响周围水分子的结构, 诱导疏水水合作用^[8]. 结合水对于维持蛋白质等生物分子的结构和功能必不可少. 同样地, 表面活性剂聚集体界面水合的状态也与表面活性剂聚集体结构和功能密切相关. 结合水是维持表面活性剂聚集体存在的必要元素, 也是表面活性剂发挥功能不可或缺的组分.

引用格式: Han Y, Shen Y, Wang Y. Research progress on hydration properties of surfactant aggregates. *Sci Sin Chim*, 2023, 53: 1205–1214, doi: 10.1360/SSC-2023-0022

结合水的研究一直是科学界的热点和难点问题. 水分子自身的特殊性和复杂性决定了水合研究的难度. 水是非常小的分子, 其化学结构非常简单, 然而相比于分子量相近的其他分子, 水分子具有多种反常的性质. 到目前为止, 科学界对水分子的微观结构仍然没有定论, “水的结构是什么”也被《科学》杂志列为21世纪最具挑战性的125个科学问题之一. 为什么作为自然界中最丰富, 人们最为熟悉的物质, 水会如此神秘呢? 根本原因是水分子之间可以形成高密度复杂的氢键网络结构. 水分子有很强的极性, 一个水分子可以与周围四个水分子形成四个氢键, 其氧原子带两对孤对电子, 可以与其他水分子的氢原子形成两个氢键, 而其含有的两个氢原子可以与其他水分子的氧原子形成两个氢键, 从而形成近似四面体的结构. 水分子具有强的氢键作用以及表现出来的集合效应可以解释水所具有的高沸点、高比热、高表面张力和高介电常数等一系列特性. 水分子的复杂性还体现在水分子的氢键网络结构时刻发生超快的断裂与重构, 发生在几十飞秒到几个皮秒的时间尺度内^[9]. 水分子自身特殊的氢键作用导致其与其他物质相互作用也非常复杂, 增加了水合研究的难度.

表征手段对水合研究至关重要. 由于界面分子的密度远低于体相分子密度, 且界面始终处于动态变化的过程中, 导致很多表征技术不适合探测界面. 尽管研究者们很早就开始对各种物质的水合进行研究, 从相对简单的离子水合到复杂生物分子的水合, 但是受限于缺乏有效的检测手段, 导致水合研究的发展缓慢, 获得的信息非常有限. 近三十年来, 各种表征技术的发展、仪器灵敏度的大幅提高和超快激光器的出现, 使得无论是水合的稳态结构还是动态性质的研究都取得了长足的进步.

近年来, 一些表征技术已经被很好地应用到研究表面活性剂聚集体界面水合的性质. 本文简述了不同表征技术获得的聚集体界面水合性质的信息. 本文将表征技术分为两类: 第一类是针对界面水稳态性质表征的化学捕集法、拉曼光谱结合多元曲线分辨算法和脉冲梯度自旋回波核磁共振; 第二类是针对界面水动态性质表征的介电弛豫光谱、超快红外光谱和时间分辨荧光光谱等技术. 本文主要关注实验技术, 理论模拟的研究进展未包括在本文中. 由于文献数量较多, 本文仅选取代表性结果进行介绍.

2 表面活性剂聚集体界面水的稳态性质

2.1 化学捕集法

Romsted课题组^[10-15]最早利用化学捕集法(chemical trapping, CT)研究各种表面活性剂聚集体的界面组成, 获得了界面水分子和反离子等组成的信息. 化学捕集法利用芳烃重氮离子作为探针分子, 利用其与弱碱性的亲核试剂竞争生成稳定的产物, 然后通过高效液相色谱(HPLC)进行定量分析从而获得界面区分子组成含量. 具体来讲, 研究者设计了两个特别的芳烃重氮离子($z\text{-ArN}_2^+$), 两亲性的4-十六烷基-2,6-二甲基苯重氮离子(16-ArN_2^+)用于探测表面活性剂聚集体的界面区域, 而不含疏水链的2,4,6-三甲基苯重氮离子(1-ArN_2^+)用于确定没有表面活性剂存在下对不同亲核试剂脱氮反应的选择性. 图1(上部分)给出了 $z\text{-ArN}_2^+$ 与不同亲核试剂脱氮反应的产物. 假设无论在本体溶液还是在聚集体中, 芳烃重氮离子 $z\text{-ArN}_2^+$ 、亲核试剂与其他组分处于动态平衡中, 那么反应物阳离子和阳/阴离子对的浓度与产物产率有对应的比例关系(图1下部分). 最常见的亲核试剂是 H_2O , 其他非离子亲核试剂YH包括醇、非离子表面活性剂的末端OH、尿素、酰胺或肽键. 阴离子亲核试剂X包括阴离子表面活性剂的头基, 如烷基硫酸盐、烷基磺酸盐, 以及阳离子表面活性剂的反离子, 如 Cl^- 、 Br^- 和 I^- ^[16].

图2表明弱碱性亲核试剂在界面区浓度的确定依据. 在本例中亲核试剂为 H_2O 、YH(如醇或尿素)以及 X^- . 假设某一亲核试剂与不含疏水链的 1-ArN_2^+ 在本体溶液中反应的产物产率和这一亲核试剂与含疏水链的 16-ArN_2^+ 在界面区反应的产物产率相同, 那么认为此亲核试剂在本体溶液中与在界面区的浓度是相等的. 换言之, 反应的产物产率与本体溶液中和界面区的 $z\text{-ArN}_2^+\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $z\text{-ArN}_2^+\cdot\text{X}^-$ 和 $z\text{-ArN}_2^+\cdot\text{YH}$ 浓度成比例, 这些成对组分与其他非成对组分始终处于动态平衡. 因此, 当某一个特定亲核试剂与 16-ArN_2^+ 和 1-ArN_2^+ 的产物产率相同时, 该亲核试剂在界面区的浓度与本体溶液中的浓度相同^[16].

Romsted课题组^[16]利用此化学捕集法研究了不同表面活性剂的多种聚集体, 包括胶束、囊泡、反胶束以及乳液等的界面组成. 对于离子型表面活性剂, 反离子类型对表面活性剂的组装形貌具有很大影响. Romsted与合作者^[15]以阳离子表面活性剂十六烷基三

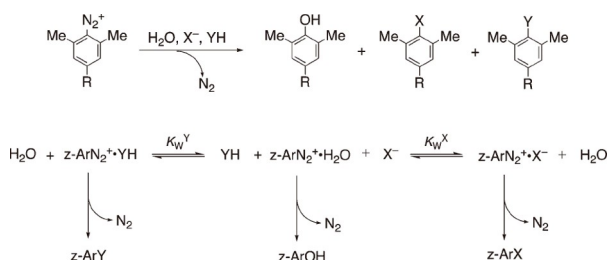


图 1 $z\text{-ArN}_2^+$ 与不同亲核试剂 H_2O 、阴离子 X^- 和中性 YH 脱氮反应形成的产物(上图); 控制竞争反应产物分布的平衡式(下图)^[16]

Figure 1 Products formed from the heterolytic dediazonation reaction (top) and the equilibria that governs the product distributions for competitive reactions of nucleophiles with the arenediazonium ion, $z\text{-ArN}_2^+$ (bottom) ^[16].

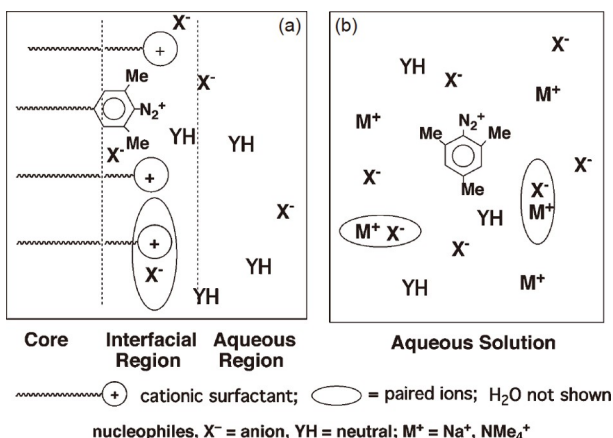


图 2 (a) 阳离子胶束水溶液的一部分, 其中 16-ArN_2^+ 被胶束界面区的 H_2O (未显示)、 X^- 和 YH 捕获; (b) 在溶液制备过程中固定化学计量组分浓度的参比水溶液^[16]

Figure 2 (a) A small section of an aqueous solution of cationic micelles in which 16-ArN_2^+ is trapped by H_2O (not shown), X^- , and YH in the interfacial region; (b) an aqueous reference solution in which the stoichiometric component concentrations are fixed during solution preparation ^[16].

烷基卤化铵(cetyltrialkylammonium halide, (CTRA) X , $\text{R} = \text{Me}$, Et , $n\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^-)为例, 获得了界面区反离子和水的含量随表面活性剂和外加盐四甲基卤化铵(tetramethylammonium halide, (TAM) X)浓度增加而变化的规律。结果表明, 界面区反离子浓度随着(CTRA) X 以及(TAM) X 浓度的增加而提高。尤其是对于十六烷基三甲基卤化铵(CTMA) Br 和(CTMA) Cl , 在溶液中 Br^- 和 Cl^- 浓度分别达到0.1和1.2 M时, 聚集体由球形胶束转变为棒状胶束, 此时界面区反离子浓度显著增加, 同时伴随着界面区水分子的大量减少。因

此, 盐诱导的棒状胶束形成归因于去水合作用(部分)以及表面活性剂头基和反离子之间的紧密离子对形成。对于十六烷基三丁基卤化铵(CTBA) Br , 在(TMA) Br 浓度达到0.5 M时发生相分离, 这是由于界面水浓度太低而无法维持聚集体稳定性。在Romsted课题组^[17]的另一个研究中, 发现含二氯苯甲酸反离子的十六烷基三甲基铵表面活性剂也会发生球形胶束到棒状胶束的转变。同样地, 增加二氯苯甲酸反离子浓度会导致界面水分子浓度明显降低。因此, 界面水浓度的反离子特异性变化对控制聚集体形态精细的力平衡起到关键作用。

Romsted课题组还与Menger等^[18]合作, 利用该方法研究了具有不同连接基团长度的季铵盐双子表面活性剂($12\text{-}n\text{-}12\text{Br}_2$, $n = 2\sim 4 \text{ CH}_2$)的界面水合。结果表明, 随着连接基团长度降低(两个阳离子电荷更加靠近), 界面区反离子 Br^- 含量增加, 而结合水的量降低。连接基团为两个亚甲基的 $12\text{-}2\text{-}12\text{Br}_2$ 是三个双子表面活性剂中唯一能够形成线状胶束的表面活性剂, 在球形/棒状胶束临界转变浓度附近, 界面区反离子 Br^- 含量从2.3 M增加到3.6 M, 而结合水的量从35 M减少到17 M。疏水效应驱动了对结合水量需求较低的头基/反离子对的形成, 水的释放允许分子更紧密堆积, 形成圆柱形聚集体。

Liu与Romsted等^[19]合作利用化学捕集法研究了一种阴离子表面活性剂2-乙基己基琥珀酸酯磺酸钠(AOT)的盐诱导聚集体转变。结果表明, 盐诱导的AOT胶束到囊泡的转变对阳离子敏感, 对阴离子不敏感。他们对聚集体界面区的阴离子头基(RSO_3^-)和水分子的含量进行了测量, 检测到阳离子会造成聚集体水化层内大量的水分子被释放到周围水相中, 而阴离子则不会诱导去水合的发生。他们提出阳离子与AOT的磺酸阴离子头基由于形成了紧密离子对, 其水合需求降低。随着界面水分子数量的降低, AOT胶束转变为分子在界面堆积更紧密的囊泡。

2.2 拉曼光谱结合多元曲线分辨算法

拉曼光谱(Raman)是表征液态水分子振动结构的主要手段。将拉曼光谱与多元曲线分辨算法相结合(Raman spectroscopy with multivariate curve resolution, Raman-MCR), 可以获得溶质水化层和本体水溶液所对应的光谱。Ben-Amotz等^[20-22]开创性地利用Raman-

MCR技术揭示了许多小分子的水合现象和机理. Raman-MCR本质上是一种差分光谱, 可以通过自建模曲线分辨分析方法(SMCR)中的列式数据矩阵代数算法实现. 如图3所示, 对溶质的水溶液的振动光谱进行SMCR分解可得到溶质本身和受溶质干扰的水分子的溶质相关谱(solute-correlated spectrum, SC). SC谱也可以认为是溶液光谱和纯溶剂光谱的非负最小面积之差, SC谱中出现的任何溶剂特征都必然是来自于受到溶质干扰的溶剂的振动. 由于所提取的受到溶质干扰的溶剂振动特征通常是掩盖在大量的纯溶剂背景之下, 因此在测量过程中必须保证具有极高的信噪比(>1000:1)才可能获得可靠的溶质相关振动信息.

球形胶束是表面活性剂组装体中最常见的一类, 但是有关球形胶束的水合结构也存在争议^[23]. 如图4所示, 不同学者提出了四种模型: 第一种是比较理想的光滑模型, 该模型假设60%的胶束表面是非极性的, 且超过20%的非极性基团暴露在水中^[23]; 第二种是认为胶束内部是类液体密度的干燥内核; 第三种模型是通过分子动力学模拟得到, 认为表面活性剂的尾链远离溶剂在胶束中央形成干燥的疏水核心^[24]; 第四种模型是基于小角中子散射的研究结果, 认为胶束的疏水核心其实很小, 胶束内部具有相当强的水合作用, 并且胶束内的烷基链之间都有水分子的渗透^[25]. 第四种模型与Menger等^[26]之前提出的胶束具有非极性核心、但是水分子可以渗透到胶束内部深处的观点较为一致.

Ben-Amotz课题组^[23]利用Raman-MCR技术研究了阴离子羧酸盐型和阳离子季铵盐型表面活性剂形成球形胶束前后的水合结构差异. 结果表明, 水分子显著渗透到了胶束的内部, 且远远超出与头基相邻的前几个碳原子的范围. 在胶束形成后, 表面活性剂烷基链的C-H拉曼伸缩振动会发生红移, 并且球形胶束的水化层内的水分子OH峰面积会下降. 表面活性剂SC谱在 $\sim 3660\text{ cm}^{-1}$ 处的小尖峰是由非极性的疏水链水化层内处于未氢键键合的水分子OH悬键所引起的, 形成胶束后仍然可以明显地观察到该OH悬键, 意味着即使在胶束内部也有大量的水分子与表面活性剂的疏水链保持着紧密接触的状态. 这个研究结果进一步支持了如上所述关于胶束水合状态的第四种模型.

Ben-Amotz与Roke等^[27]合作, 利用Raman-MCR技术发现阴离子和阳离子表面活性剂在稳定油/水界面

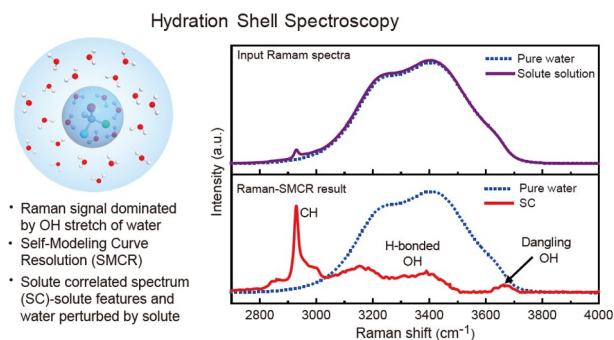


图3 利用Raman-MCR获取水化层光谱(溶质相关谱)(网络版彩图)

Figure 3 Hydration shell (solute-correlated) spectra obtained by Raman-MCR (color online).

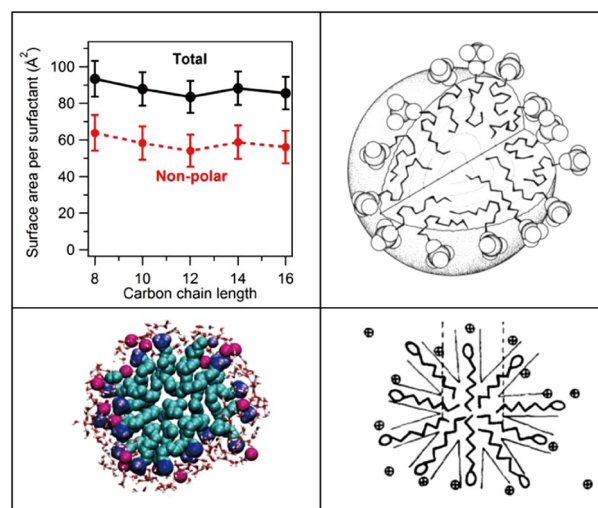


图4 表面活性剂球形胶束水合状态的四种可能模型^[23](网络版彩图)

Figure 4 Four possible models for hydration states of surfactant spherical micelle^[23] (color online).

过程中采取完全不同的结构取向. 他们认为, 不同类型表面活性剂与水分子存在不同的相互作用. 以阳离子表面活性剂辛基三甲基溴化铵(OATB)和阴离子表面活性剂辛基硫酸钠(SOS)为例, 他们利用Raman-MCR技术获得它们处于单体状态所形成的水化层结构之间的差异. 结果表明, OATB水化层内水分子的振动频率位于 ~ 3250 和 $\sim 3450\text{ cm}^{-1}$ 处, 且水分子OH振动在低频更为显著, 这表明水化层内水分子的四面体有序性增加. OATB水化层的结构与某些不与水分子形成氢键的中性疏水溶质的水合结构非常类似. 然而SOS的溶质相关谱显示出完全不同的振动信息, 与其阴离子硫

酸根头基氢键结合的水分子OH振动占主导. 他们进一步利用二次谐波散射监测了表面活性剂头基在油/水界面的分布情况, 发现两种表面活性剂在稳定油/水界面机制上不同, 阴离子SOS不会扰动油相, 而是依赖水分子驱动的阴离子头基朝向水相, 从而稳定油/水界面; 阳离子OATB则主要依靠水分子驱动阳离子头基朝向油相稳定油/水界面.

本课题组^[28]则利用Raman-MCR技术对比研究了三种阳离子季铵盐型表面活性剂所形成的聚集体的水合性质. 三种阳离子表面活性剂分别是: 三亚甲基-1,3-双十二烷基二甲基溴化铵[12-3-12(Br)₂]、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)和双十二烷基二甲基溴化铵(DDAB). 它们可以形成多种聚集体, 包括球形胶束、棒状胶束、蠕虫状胶束、网状结构、单室囊泡和多腔室囊泡. 结果表明, 12-3-12(Br)₂随浓度增加发生球形胶束向棒状和蠕虫状胶束的聚集体转变, 此过程伴随着聚集体水化层内分别发生约20%和60%的去水合, 同时水化层内水分子四面体结构的有序性下降、氢键强度减弱. DDAB容易形成多室囊泡, 其水化层中水分子四面体有序性下降并且氢键强度也大幅减弱. 对于DTAB, 其形成的小球形胶束与12-3-12(Br)₂的球形胶束具有类似的水化层结构. 总体来说, 除了小球形胶束, 其他更高密度的聚集体(蠕虫状胶束、网状结构和囊泡)的水化层内都呈现出降低的水四面体有序性和减弱的氢键(图5).

2.3 脉冲梯度自旋回波核磁共振

核磁方法也是研究水合较早且常用的方法. Lindman等^[29]在很早的时候就利用脉冲梯度自旋回波核磁共振(pulsed gradient spin-echo NMR)测定了水在不同浓度和温度的非离子表面活性剂水溶液中的自扩散系数, 研究的非离子表面活性剂为六乙二醇单十二烷基醚(C₁₂E₆)和八乙二醇单十二烷基醚(C₁₂E₈). 结果表明, 在表面活性剂溶液中观察到的水自扩散系数低于纯水水中的, 这是因为表面活性剂聚集体的存在影响了水分子运动. 对于10%的表面活性剂溶液, 水合作用导致每个乙二醇基团结合4~6个水分子, 并且随着表面活性剂浓度的增加而降低. 随着温度升高, 水合作用也略有降低, 但是表面活性剂在接近浊点时仍具有较强的水合作用. 将这些非离子表面活性剂与聚乙二醇(PEG)进行比较, 发现乙二醇基团的水合作用与特定体系无关,

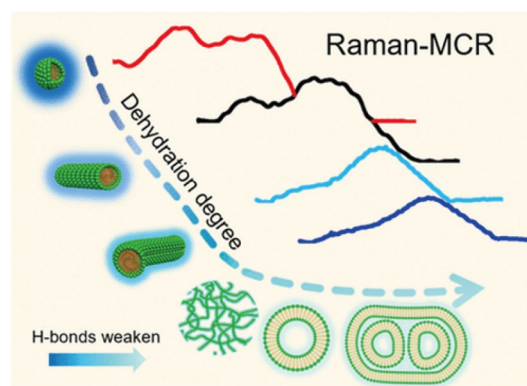


图5 表面活性剂聚集体转变过程中的溶质相关谱以及氢键强度和去水合程度变化的示意图^[28](网络版彩图)

Figure 5 Diagram for changes of hydration shell spectra, hydrogen bond and dehydration degree during the process of surfactant aggregate transformation ^[28] (color online).

主要取决于体系的温度和组成.

Lundberg和Menger等^[30]则利用同样的技术研究了两种含酰胺表面活性剂C₇H₁₅CONH(CH₂CH₂O)₄H和C₇H₁₅CO(NHC₃H₆CO)₂N(CH₃)的聚集结构和水合作用, 并与类似聚集体尺寸的非离子表面活性剂四乙二醇单八烷基醚(C₈E₄)进行对比. 结果表明, 两种含酰胺的表面活性剂在所研究的浓度范围内形成小胶束, 通过对三种表面活性剂体系中水扩散系数的测量, 可以证实存在酰胺键时, 表面活性剂水合作用更强.

3 表面活性剂聚集体界面水的动态性质

许多化学、物理和生物过程, 如化学键的形成与断裂、电荷转移、蛋白质折叠与聚集, 不仅与平衡态的分子结构有关, 还与其结构的动态变化有关. 表面活性剂聚集体也始终处于动态变化过程中^[31], 只有对表面活性剂聚集体水合的动态性质进行检测才能获得对于水合结构和作用的全面认识.

3.1 介电弛豫光谱

介电弛豫光谱(dielectric relaxation spectroscopy, DRS)是通过检测置于弱电磁场中材料的极化速度与程度来测定材料电极化过程的时间依赖性和数量, 材料的极化通过电容大小宏观体现, 并与带电分子基团的结构、环境和运动性相联系. 偶极分子在交变场中为降低电势能而重新取向, 当场频高于一特定频率时,

偶极分子重新取向不能同步, 偶极弛豫变为随机取向. 分子的弛豫频率取决于相邻分子的环境及物化相互作用, 因此, DRS成为测定分子动力学及分子间相互作用程度的手段, 该技术适用于所有的电解质, 可以提供离子溶剂化的重要信息.

Bucher课题组^[32~39]利用该技术对表面活性剂体系开展了一系列研究. 例如, 他们在一项研究中检测了十二烷基硫酸钠(SDS)水溶液在 $0.005 \leq \nu \text{ GHz}^{-1} \leq 89$ 频率范围内的介电弛豫光谱^[34]. 结果表明, 除了出现在大约18 GHz的溶剂水的弛豫过程之外, 光谱在大约0.03和0.2 GHz处表现出与胶束存在相关的两个弛豫过程. 经过仔细的分析, 可以得到胶束中每个SDS单元会结合大概20个水分子. 在另一研究中, 他们通过对比阳离子表面活性剂烷基三甲基卤化铵($C_n\text{TAX}$, $n = 8, 12, 16$, $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$)和阴离子表面活性剂SDS的介电弛豫光谱, 发现SDS胶束表面具有强的亲水性, 吸附的反离子通常被一层水分子隔离; 而 $C_n\text{TAX}$ 胶束表面是疏水性的, 结合的反离子 Cl^- 或 Br^- 直接附着在胶束表面^[35]. 他们还利用该技术研究了反离子性质的影响^[37], 选择的表面活性剂是具有四种不同反离子(氯离子 Cl^- 、溴离子 Br^- 、甲烷磺酸离子 Ms^- 以及三氟乙酸离子 Tf^-)的十二烷基三甲基铵(DTAC、DTAB、DTAMs和DTATf). 结果表明, 与DTAB、DTAC和DTAMs三个表面活性剂相比, DTATf胶束的紧密堆积度更高, 导致其水合程度降低, 界面处的反离子流动性也明显降低, $-\text{CF}_3$ 的强疏水性驱使 Tf^- 离子插入胶束界面, 从而降低了界面处 Tf^- 离子的流动性(图6).

Lima和Bucher等^[40]合作, 利用DTATf胶束具有比其他类似结构胶束更低的反离子解离度和水合度以及更高的分子紧密堆积程度, 通过向DTATf溶液中添加三氟化钠($[\text{NaTf}] > 0.05 \text{ M}$)诱导了相分离. 这种现象通常在带有相反电荷的表面活性剂混合物中可以观察到, 而通过简单地增加离子表面活性剂溶液的反离子浓度诱导相分离的现象比较少见. 当向DTATf胶束(浓度为0.03~0.1 M)中加入NaTf的量达到0.03 M时, 胶束聚集数得到一定程度增加, 界面去水合程度提高, 且反离子解离度逐步降低. 对于更高浓度的表面活性剂($[\text{DTATf}] \geq 0.06 \text{ M}$), 尽管聚集数略有增加且没有发生形态变化, 但溶液黏度随着NaTf浓度增加会达到最大值. 他们认为, 黏度最大值的产生是由于界面结合的反离子增加导致聚集体之间排斥降低. 虽然胶束之间

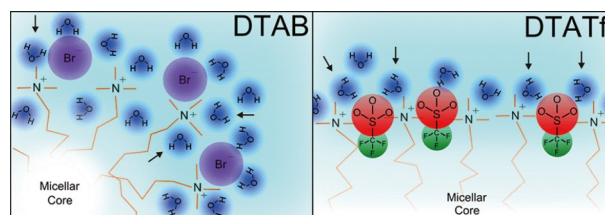


图6 DTAB和DTATf胶束界面水合状态模型^[37] (网络版彩图)

Figure 6 Model for interfacial hydration states of DTAB and DTATf surfactant micelles ^[37] (color online).

排斥力降低, 但胶束不能无限生长, 导致较高NaTf浓度下的DTATf发生相分离.

3.2 超快红外光谱

超快红外光谱技术由于具有更快的时间分辨率也被较多地用来研究聚集体界面水合的动力学性质. 已有文献报道利用红外偏振选择泵浦探测技术(infrared polarization-selective pump-probe technique)和二维红外振动回波技术(two-dimensional infrared vibrational echo technique)可获得界面水分子氢键网络重排的动力学信息^[9].

Fayer课题组^[41~45]在利用红外偏振选择泵浦探测技术研究表面活性剂聚集体界面水合方面做了很多系统性的工作. 他们的研究主要以阴离子表面活性剂AOT形成的反胶束为研究对象(图7), 反胶束处于有机相中, 反胶束内部为纳米级水池, 带负电的磺酸头基与反离子 Na^+ 处于界面区. 红外结果表明, 在直径为几纳米的水池或在界面处的封闭环境中, 受限水分子的氢键动力学行为与纯水中的明显不同, 纯水中水分子取向弛豫时间为2.6 ps, 而当水与各种界面相互作用时, 速度变慢至15~20 ps. 将离子界面与中性界面进行比较表明, 界面的存在是关键因素, 而与其化学性质以及是否带电关系不大.

Fayer课题组^[46]还研究了具有不同纳米水池尺寸(d 为水池直径)的AOT反胶束中束缚水的动态性质. 结果表明, 当水池尺寸较大时($w_0 \geq 16.5$, $d \geq 5.5 \text{ nm}$, $w_0 = [\text{H}_2\text{O}]/[\text{AOT}]$), 测试结果给出两种受限水, 一种是远离界面区的处于水池核心的水分子, 另一种是处于界面处的水分子. 核心区水分子与自由水具有相同的取向弛豫衰减时间(2.6 ps), 而界面处水分子具有较慢的取向弛豫衰减时间(18 ps). 对于这样较大的反胶束, 界面

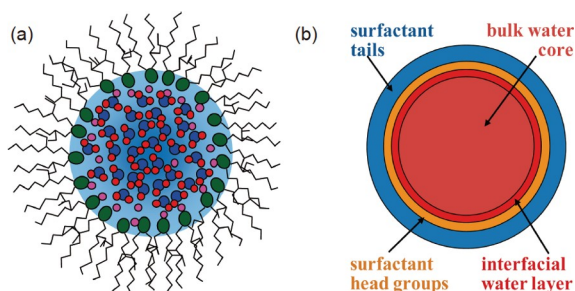


图 7 (a) AOT 反胶束的示意图; (b) 反胶束结构各区域的示意图^[9] (网络版彩图)

Figure 7 (a) Diagram of AOT reverse micelle; (b) schematic showing the various regions of the reverse micelle structure ^[9] (color online).

水取向弛豫时间和氢键动力学不依赖纳米水池的尺寸. 当反胶束纳米水池尺寸较小时($w_0 \leq 5$, $d \leq 2.5$ nm), 实验结果仅呈现一种受限水, 所有受限水分子都受到界面的强烈影响, 取向弛豫时间受到纳米水池尺寸的显著影响, 其随着纳米水池尺寸减小而增加. 例如, 当 $w_0 = 5$ ($d = 2.5$ nm) 时, 取向弛豫时间为 30 ps, 当 $w_0 = 2$ ($d = 1.7$ nm) 时, 取向弛豫时间为 110 ps. 当反胶束纳米水池处于中等尺度($5 \leq w_0 \leq 16.5$, $2.5 \leq d \leq 5.5$ nm) 时, 实验结果再次给出两种受限水, 分别是纳米水池核心区 and 界面区的水. 这时核心区的水分子不再呈现与自由水相同的弛豫时间, 而是略微变慢, 这是因为受到了界面的影响. 例如, 当 $w_0 = 10$ 时, 核心区和界面区水分子取向弛豫时间分别为 4 和 26 ps.

Fayer 课题组^[47]在另一个研究中对 AOT 层状结构和反胶束中界面水动力学的差异, 以确定受限区几何形状和纳米尺度与水/界面相互作用的相对重要性. 通过比较具有相同表面间距离(层状结构面间距和反胶束直径)的层状结构和反胶束, 发现水在受限环境中的扰动不是由特定的受限尺度引起, 相反, 影响受限区水分子性质和动力学的主要因素是水/界面之间的相互作用. 首先, 界面对水的扰动是短程的, 只有与界面发生直接作用的水分子动力学会发生较大变化. 其次, 界面区形状是影响结合水动力学性质的重要但非决定性因素. 层状结构和反胶束中受限水在长时间内的重新取向动力学具有相似性, 这表明界面水的动力学变化主要是由于界面阻断了新氢键受体路径而非特定氢键相互作用.

其他课题组也利用相同技术在其他体系中获得类似的结论. 例如, 有研究者发现由磷脂 DOPC 构筑的反

胶束中, 随着水和磷脂比例增加, 界面水的弛豫时间显著降低^[48,49], 纳米水池尺寸增大会导致界面水分子流动性变差^[50].

Baiz 课题组^[51]则利用二维红外光谱研究了高浓度 Na^+ 和 Ca^{2+} 对山梨醇硬脂酸酯所构筑的反胶束界面水动力学的影响, 发现离子加入对界面水分子的氢键形成量影响很小, 但是界面水的动力学减慢了大约 300%. 他们的另一个研究关注了油相的黏度对反胶束界面水动力学的影响^[52], 结果表明, 当增加油相黏度从 0.3 到 10.5 cP, 水的运动从 0.9 减慢到 1.5 ps, 表明油相可以通过表面活性剂界面层“传递”动力学到水相, 但对表面活性剂/水界面结构的扰动很小. 其他一些研究者也利用二维红外光谱发现无论是在正胶束^[53]还是反胶束^[54]中都呈现包括界面水在内的至少两种水分子组成.

3.3 时间分辨荧光光谱

时间分辨荧光光谱可以提供溶剂化动力学信息. 极性溶剂化动力学的方法是基于电荷分布瞬时变化从而检测微环境变化. 通常, 这种变化是通过溶剂化探针分子的光谱位移而获得. 因此, 首先需要选择一种染料分子, 其发射光谱会随溶剂极性变化显示出较强的 Stokes 位移, 然后检测这种染料分子的荧光光谱变化, 进一步转化为溶剂响应函数.

已有研究者关注了表面活性剂聚集受限体系中的溶剂化动力学. Bhattacharyya 与合作者在这个领域进行了较多的研究^[55-59], 他们主要利用香豆素 480 作为溶剂化动力学探针^[55,56], 也使用过 2-甲基-6-(对二甲氨基苯乙烯基)-4H-吡喃(DCM)^[59]和 4-氨基邻二甲酰亚胺(4-AP)^[57]作为探针. 他们研究了多种体系, 包括阳离子、阴离子、非离子和两性表面活性剂, 涉及的聚集体包括胶束、反胶束和囊泡等. 他们发现无论聚集体介质和分子探针如何, 探针在聚集体的受限环境中运动显著减缓, 尤其在反胶束中观察到更长的衰减时间.

Levinger 等^[60-62]也探究了几种不同表面活性剂所形成反胶束体系的溶剂化动力学, 在他们实验中, 时间分辨率可以达到约 200 fs, 明显比其他报道的时间分辨率更短, 使得他们的研究结果符合超快响应. 他们用于构筑反胶束体系的表面活性剂包括 AOT、卵磷脂(lecithin)、聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)和聚氧乙

烯月桂醚(Brij-30). 对于AOT反胶束, 他们还关注了反胶束尺寸、反离子和胶束内极性溶剂等对溶剂化动力学的影响. 结果证实, 无论表明活性剂和反离子等如何变化, 在反胶束内发生的溶剂化动力学均显著减慢, 这与Bhattacharyya等的结果一致. 因此, 反胶束中受限水分子的流动性降低主要是受到反胶束环境的影响, 而不仅仅是由于水与离子化程度高的反胶束的头基离子发生了相互作用.

4 总结与展望

从以上介绍, 我们不难看出, 表面活性剂聚集体界面水合的研究已经取得了很大的进展, 不同种类的表面活性剂以及不同结构的聚集体都已经涉及. 多种的表征技术已经被采用, 尤其是超快光谱的使用使得水分子氢键网络结构的快速动态变化可以被捕捉到. 本文仅列举了化学捕集法、拉曼光谱结合多元曲线分辨算法、脉冲梯度自旋回波核磁共振、介电弛豫光谱、超快红外光谱和时间分辨荧光光谱这六种用得相对较多的表征手段. 实际上还有其他一些表征方法, 例如, 具有界面特异性识别能力的和频振动光谱、小角X射线和中子散射等技术也在表面活性剂聚集体界面水合研究中被尝试应用, 二维核磁技术也已经开始用于界面水合动力学性质的研究. 另外, 分子动力学模拟也单独或者结合实验表征技术用来揭示表面活性剂聚集体的水合性质, 取得了很好的研究结果.

虽然表面活性剂聚集体水合的研究已经取得了很大的进展, 并且获得了很多有价值的信息, 然而该领域的很多基本问题仍亟待解决.

首先, 表面活性剂聚集体的一个重要特点就是会随着体系浓度和外界条件变化而改变, 并且经常是非常低的浓度形成、在非常小的浓度区间发生结构转变. 目前文献中对聚集体转变过程中水合性质变化的研究很少, 特别是不同聚集体水合程度定量化的数据仍然非常匮乏, 并且文献中的研究均选择了浓度较高的聚集体体系, 表面活性剂得以广泛应用的稀溶液体系的水合研究却鲜有报道, 其主要原因是目前研究方法的灵敏度和可靠性都严重不足. 因此, 迫切需要建立和发展高灵敏度、高准确度的定量研究方法.

其次, 目前大多文献中仅单独使用一种实验方法表征水合性质, 来自于不同方法、不同文献的水合信息不一致甚至矛盾的问题仍然存在, 单一方法所得结论往往难以确信, 而较少有工作利用两种或者两种以上的实验手段来研究相同表面活性剂聚集体的水合. 因此, 应该发挥多种手段联合使用的优势, 从不同角度综合理解聚集体的水合现象, 从而有可能获得更全面、更准确的水合信息.

最后, 表面活性剂聚集体的水合状态与其功能密切相关, 人们常常粗略地将某些功能归因于聚集体的水合性质和水合结构变化, 然而对于聚集体水合状态究竟如何影响其功能的深入、细致研究极少. 鉴于表面活性剂种类和聚集体结构的多样性及其功能的广泛性和丰富性, 建立表面活性剂聚集体水合状态与其功能的关系将是未来研究的一个重要方向, 对于发展表面活性剂的结构和功能具有重要的实际意义.

希望本文能够对国内学者快速了解表面活性剂水合领域的发展和问题提供一些帮助!

参考文献

- 1 Fuhrhop JH, Helfrich W. *Chem Rev*, 1993, 93: 1565–1582
- 2 Sorrenti A, Illa O, Ortuño RM. *Chem Soc Rev*, 2013, 42: 8200–8219
- 3 Hyde ST, Schröder GE. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2003, 8: 5–14
- 4 Tanford C. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*. 2nd Ed. Wiley: New York, 1980
- 5 Kronberg B. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2016, 22: 14–22
- 6 Paulaitis ME, Garde S, Ashbaugh HS. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 1996, 1: 376–383
- 7 Israelachvili J, Wennerström H. *Nature*, 1996, 379: 219–225
- 8 Yaminsky VV, Vogler EA. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 2001, 6: 342–349
- 9 Fayer MD. *Acc Chem Res*, 2012, 45: 3–14
- 10 Chaudhuri A, Loughlin JA, Romsted LS, Yao J. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 8351–8361

- 11 Chaudhuri A, Romsted LS, Yao J. *J Am Chem Soc*, 1993, 115: 8362–8367
- 12 Yao J, Romsted LS. *J Am Chem Soc*, 1994, 116: 11779–11786
- 13 Romsted LS, Yao J. *Langmuir*, 1996, 12: 2425–2432
- 14 Romsted L, Yao J. *Langmuir*, 1999, 15: 326–336
- 15 Soldi V, Keiper J, Romsted LS, Cuccovia IM, Chaimovich H. *Langmuir*, 2000, 16: 59–71
- 16 Romsted LS. *Langmuir*, 2007, 23: 414–424
- 17 Geng Y, Romsted LS, Froehner S, Zanette D, Magid LJ, Cuccovia IM, Chaimovich H. *Langmuir*, 2005, 21: 562–568
- 18 Geng Y, Romsted LS, Menger F. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 492–501
- 19 Liu C, Wang Y, Gao Y, Zhang Y, Zhao L, Xu B, Romsted LS. *Phys Chem Chem Phys*, 2019, 21: 8633–8644
- 20 Ben-Amotz D. *J Am Chem Soc*, 2019, 141: 10569–10580
- 21 Perera PN, Fega KR, Lawrence C, Sundstrom EJ, Tomlinson-Phillips J, Ben-Amotz D. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2009, 106: 12230–12234
- 22 Rankin BM, Ben-Amotz D. *J Am Chem Soc*, 2013, 135: 8818–8821
- 23 Long JA, Rankin BM, Ben-Amotz D. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 10809–10815
- 24 Gruen DWR. *J Phys Chem*, 1985, 89: 146–153
- 25 Hargreaves R, Bowron DT, Edler K. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 16524–16536
- 26 Menger FM, Jerkunica JM, Johnston JC. *J Am Chem Soc*, 1978, 100: 4676–4678
- 27 Scheu R, Chen Y, de Aguiar HB, Rankin BM, Ben-Amotz D, Roke S. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 2040–2047
- 28 Shen Y, Liu B, Cui J, Xiang J, Liu M, Han Y, Wang Y. *J Phys Chem Lett*, 2020, 11: 7429–7437
- 29 Nilsson P, Lindman B. *J Phys Chem*, 1983, 87: 4755–4761
- 30 Stjern Dahl M, Lundberg D, Zhang H, Menger FM. *J Phys Chem B*, 2007, 111: 2008–2014
- 31 Schurtenberger P. *Curr Opin Colloid Interface Sci*, 1996, 1: 773–778
- 32 Baar C, Buchner R, Kunz W. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 2906–2913
- 33 Baar C, Buchner R, Kunz W. *J Phys Chem B*, 2001, 105: 2914–2922
- 34 Fernandez P, Schrödle S, Buchner R, Kunz W. *ChemPhysChem*, 2003, 4: 1065–1072
- 35 Buchner R, Baar C, Fernandez P, Schrödle S, Kunz W. *J Mol Liquids*, 2005, 118: 179–187
- 36 Schrödle S, Heffter G, Kunz W, Buchner R. *Langmuir*, 2006, 22: 924–932
- 37 Lima FS, Chaimovich H, Cuccovia IM, Buchner R. *Langmuir*, 2013, 29: 10037–10046
- 38 Friesen S, Buchecker T, Cognigni A, Bica K, Buchner R. *Langmuir*, 2017, 33: 9844–9856
- 39 Medoš Ž, Plechkova NV, Friesen S, Buchner R, Bešter-Rogač M. *Langmuir*, 2019, 35: 3759–3772
- 40 Lima FS, Cuccovia IM, Buchner R, Antunes FE, Lindman B, Miguel MG, Horinek D, Chaimovich H. *Langmuir*, 2015, 31: 2609–2614
- 41 Piletic IR, Tan HS, Fayer MD. *J Phys Chem B*, 2005, 109: 21273–21284
- 42 Piletic IR, Moilanen DE, Levinger NE, Fayer MD. *J Am Chem Soc*, 2006, 128: 10366–10367
- 43 Park S, Moilanen DE, Fayer MD. *J Phys Chem B*, 2008, 112: 5279–5290
- 44 Moilanen DE, Fenn EE, Wong D, Fayer MD. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 8560–8568
- 45 Fenn EE, Wong DB, Giammanco CH, Fayer MD. *J Phys Chem B*, 2011, 115: 11658–11670
- 46 Fayer MD, Levinger NE. *Annu Rev Anal Chem*, 2010, 3: 89–107
- 47 Moilanen DE, Fenn EE, Wong D, Fayer MD. *J Am Chem Soc*, 2009, 131: 8318–8328
- 48 Costard R, Levinger NE, Nibbering ETJ, Elsaesser T. *J Phys Chem B*, 2012, 116: 5752–5759
- 49 Costard R, Elsaesser T. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 15338–15345
- 50 Dokter AM, Woutersen S, Bakker HJ. *Proc Natl Acad Sci USA*, 2006, 103: 15355–15358
- 51 Baryames CP, Ma E, Baiz CR. *J Phys Chem B*, 2020, 124: 11895–11900
- 52 Baryames CP, Baiz CR. *J Am Chem Soc*, 2020, 142: 8063–8067
- 53 Roy VP, Kubarych KJ. *J Phys Chem B*, 2017, 121: 9621–9630
- 54 Bakulin AA, Cringus D, Pieniazek PA, Skinner JL, Jansen TLC, Pshenichnikov MS. *J Phys Chem B*, 2013, 117: 15545–15558
- 55 Sarkar N, Das K, Datta A, Das S, Bhattacharyya K. *J Phys Chem*, 1996, 100: 10523–10527
- 56 Sarkar N, Datta A, Das S, Bhattacharyya K. *J Phys Chem*, 1996, 100: 15483–15486

- 57 Mandal D, Datta A, Pal SK, Bhattacharyya K. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 9070–9073
58 Datta A, Pal SK, Mandal D, Bhattacharyya K. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 6114–6117
59 Pal SK, Mandal D, Sukul D, Bhattacharyya K. *Chem Phys Lett*, 1999, 312: 178–184
60 Riter RE, Willard DM, Levinger NE. *J Phys Chem B*, 1998, 102: 2705–2714
61 Willard DM, Riter RE, Levinger NE. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 4151–4160
62 Riter RE, Undiks EP, Levinger NE. *J Am Chem Soc*, 1998, 120: 6062–6067

Research progress in hydration properties of surfactant aggregates

Yuchun Han^{1*}, Yutan Shen¹, Yilin Wang^{1,2*}

¹ Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

*Corresponding authors (email: yilinwang@iccas.ac.cn; hanyuchun@iccas.ac.cn)

Abstract: Surfactants tend to assemble into a variety of ordered structures in water, and they also can form aggregates in non-aqueous solvents but generally requiring water involvement. Interfacial hydration state directly affects structure and function of aggregates. Knowledge on hydration properties of aggregates is important for understanding assembly mechanism and developing desired functions. Characterization method is crucial for obtaining structure and dynamic properties of interfacial water in aggregates. This review focuses on research progress in surfactant aggregate hydration using different characterization methods in the past three decades. Chemical trapping method, Raman spectroscopy with multivariate curve resolution and pulsed gradient spin-echo NMR for static state property of interfacial water are described, while dielectric relaxation spectroscopy, ultrafast 2D infrared spectroscopy and time-resolved fluorescence spectroscopy aiming for dynamic behavior of interfacial water are introduced. Finally, the future research in this field is anticipated.

Keywords: surfactant, aggregate, interfacial hydration, hydrophobic effect, dynamic property

doi: [10.1360/SSC-2023-0022](https://doi.org/10.1360/SSC-2023-0022)