

十六烷基三甲基氯化铵与直接蓝 199 的相互作用

刘代明 房宽峻* 蔡玉青

(纤维新材料与现代纺织国家重点实验室培育基地, 青岛大学化学化工与环境学院 青岛 266071)

摘 要 采用吸收光谱法和电导率法,研究了阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAC)与直接蓝 199(DB199)的相互作用。实验结果表明,当 CTAC 的浓度低于临界胶束浓度(CMC)时,混合溶液的电导率随 CTAC 浓度变化曲线与理论计算曲线基本吻合;高于 CMC 时,CTAC 溶液中有 80.88% 的 Cl^- 吸附在胶束的表面,当加入染料之后数量会降至 78.48%。混合溶液的最大吸收波长(λ_{max})随着 CTAC 浓度的增加先发生蓝移后红移。 λ_{max} 处吸光度随着 CTAC 的浓度增大先下降后上升。

关键词 电导率,相互作用,DB199,聚集

中图分类号:O641; O646

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)09-1054-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20545

近年来,烷基季铵盐类阳离子表面活性剂发展较快,用途日益扩大,重要性也愈来愈明显,现已作为织物柔软剂、染料固色剂、抗静电剂和阳离子乳液聚合乳化剂等工业上广泛应用。直接蓝 199(DB199)是一种铜酞菁类直接染料,常被用于纺织印染行业中的棉织物的染色与印花,也适用于麻、蚕丝、粘胶和锦纶等织物的印花和轧染,并且在涂料、油漆和喷墨打印机墨水等方面也有着广泛的应用,其不仅色泽鲜艳,而且耐晒牢度高,是直接染料中的一个优秀品种^[1]。表面活性剂与染料是印染行业的两大基础,在纺织品印染行业中,研究表面活性剂与染料的相互作用对于优化工艺和开发新型助剂等方面具有重要的理论指导意义。同时,表面活性剂与染料的相互作用在生物科技、新能源和化学分析等方面也具有理论指导意义^[2-3]。

研究表面活性剂与染料相互作用的方法很多,主要有吸收光谱法、表面张力法、核磁共振、Zeta 电位测量法^[4]和电导率法等,其中吸收光谱法最为常用。Ali 等^[5]利用吸收光谱法研究了 Gemini 型阳离子表面活性剂和十二烷基三甲基氯化铵(DTAB)与 2 种偶氮染料(刚果红和甲基橙)的相互作用,发现了 Gemini 型阳离子表面活性剂使得刚果红的最大吸收波长(λ_{max})会红移而甲基橙则会蓝移,表面活性剂和染料的分子结构对于二者的相互作用起着决定性的作用。Mohammad 等^[4]通过光谱法研究了刚果红与十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的相互作用,发现刚果红的 λ_{max} 随着 CTAB 浓度增大先蓝移后红移。Akbas 和 Taner^[6]通过光谱法研究了不同烷基链长度的阳离子表面活性剂(十二烷基三甲基氯化铵,十四烷基三甲基氯化铵,十六烷基三甲基氯化铵,十八烷基三甲基氯化铵)与 C. I. 活性橙 16 的相互作用,发现烷基链越长的表面活性剂越容易与染料发生结合形成离子对。

电导率法被广泛用于研究离子之间的相互作用。电导率法是检测溶液中不同离子或粒子对溶液体系导电能力影响的一种简单和快速的方法,实验得到的电导率数据是溶液中所有粒子导电性质的综合表现^[7]。Bracko 和 Span^[8]利用电导率的方法研究了阳离子表面活性剂(十二烷基氯化吡啶和十六烷基氯化吡啶)与阴离子染料 C. I. 酸性橙 7 之间的相互作用,通过建立 2 种计算模型分别计算了平衡常数,第一种模型是通过计算溶液电导率的理论值与实际值的差值来计算平衡常数,第二种模型则是利用在表面活性剂的阳离子数恰好等于染料阴离子数时的平衡点的离解度来计算平衡常数。2 种模型的数值虽然存在差距,但是得到了一致的结论:离子对的形成受温度和表面活性剂链长度影响,温度越低或烷基链越长,更容易形成离子对。Akbas 和 Kartal^[9]也用电导率法和相同计算方法研究了阴离子染料

2012-11-22 收稿,2013-03-04 修回

国家自然科学基金资助项目(51173086);生态纺织教育部重点实验室(东华大学)开放基金项目(ECO-ZD-2011-0011);山东省自然科学基金支持(Y2008B62)

通讯联系人:房宽峻,教授;Tel/Fax:0532-85956039;E-mail:kuanjunfang@gmail.com;研究方向:绿色纺织化学与染整新技术

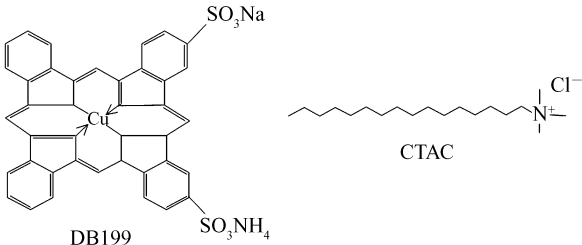
C. I. 活性橙 16 分别与 CTAB 和 DTAB 的相互作用,结果表明,表面活性剂的疏水链越长越容易与染料阴离子结合。电导率也常用来研究表面活性剂的聚集和吸附,特别在计算表面活性剂在乳胶粒表面吸附方面有着重要的应用^[10-11]。

本文建立了基于十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC) 浓度变化的电导率计算模型,得到了电导率随着 CTAC 浓度变化的理论曲线,同时计算出了 CTAC 的摩尔电导率和加入染料前后胶束的摩尔电导率。利用光谱法观察混合溶液 (染料浓度固定) 的吸收光谱中最大吸收波长和最大吸收波长处吸光度变化。本文主要通过电导率法的定量计算和光谱法的定性分析研究了 CTAC 与 DB199 的相互作用。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

C. I. 直接蓝 199 (DB199),纯度在 98% 以上,铜酞菁结构染料,青岛染料厂提供,结构如 Scheme 1 所示^[1];十六烷基三甲基氯化铵 (CTAC),分析纯,天津市福晨化学试剂厂。FE30 型电导率仪 (梅特勒-托利多 (上海) 仪器有限公司);UV755B 型紫外可见光分光光度计 (上海佑科精密科学仪器公司)。



Scheme 1 Structures of the dye and surfactant

1.2 实验方法

实验方法主要有 2 种,一种是电导率法,在常压条件下,利用电导率仪测量每组待测液的电导率,电导率仪温度自动补偿到 25 ℃,测量时,溶液体积需淹没整个电极,插入电极之后静置 2 ~ 3 min 读数;另一种是分光光度法,混合溶液静置 1 h 后,采用光程为 1 cm 的石英比色皿,在波长为 500 ~ 700 nm 范围内测量混合溶液的吸光度,分光光度计的內部温度始终保持在 25 ℃。

2 结果与讨论

2.1 理论分析

Kohlrausch 提出了“离子独立运动定律”^[12]:在无限稀释时,所有电解质均完全电离且相互作用力消失,每一种离子的迁移速度仅取决于该离子的本性而与共存的其它离子的性质无关。在无限稀释的条件下,强电解质分子的极限摩尔电导率 Λ_m^∞ 与正、负离子的极限摩尔电导率 (Λ_0^+ 、 Λ_0^-),遵循下式:

$$\Lambda_m^\infty = \alpha_+ \Lambda_0^+ + \alpha_- \Lambda_0^- \tag{1}$$

式中, α_+ 、 α_- 分别代表分子中阳、阴离子的化学计量数。一定温度下,任一种离子的极限摩尔电导率为一定值。

强电解质 CTAC 在水溶液中电离:



根据式(1),可以得到:

$$\Lambda_{\text{CTAC}}^\infty = \Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty + \Lambda_{\text{Cl}^-}^\infty \tag{3}$$

Kohlrausch 从大量电导实验中观察到:对强电解质来说,在较低的浓度范围内,CTAC 溶液的摩尔电导率 Λ_m 与 CTAC 的摩尔浓度 c 遵循经验式(4)^[13],即:

$$\Lambda_m = \Lambda_{\text{CTAC}}^\infty (1 - \beta \sqrt{c}) \tag{4}$$

式中, β 为经验常数。从式(4)可以看出,当浓度无限稀释时,溶液的摩尔电导率与电解质分子的极限摩尔电导率是相等的。

在 CTAC 浓度低于 CMC 时,加入染料后,由于染料的浓度远远小于 CTAC 浓度,所以混合溶液中没有游离的染料阴离子,染料全部在电离之后与 CTA^+ 结合形成不导电的离子对;由于染料分子带有 2 个阴离子基团,假设染料分子与 CTAC 是 1:2 结合,形成离子对。染料分子在水溶液中电离出的 D^{2-} 与溶液中的 CTA^+ 相互结合形成没有导电能力的离子对。



溶液中可以导电的离子主要有:游离的 CTA^+ 与 Cl^- ,以及加入的 NH_4^+ 与 Na^+ 。由于 NH_4^+ 与 Na^+ 均处于游离状态,其浓度等于染料浓度 c_D ,而 Cl^- 也全部处于游离态,故其浓度等于 CTAC 的浓度 c_S ,而此时游离 CTA^+ 的浓度为: $c_S - 2c_D$ 。故溶液的电导率可表示为式(7):

$$\Lambda = (\Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty + \Lambda_{\text{Cl}^-}^\infty) \times c_S - 2c_D \times \Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty + (\Lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \Lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty) \times c_D \quad (7)$$

$\Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty$ 、 $\Lambda_{\text{Cl}^-}^\infty$ 、 $\Lambda_{\text{Na}^+}^\infty$ 、 $\Lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty$ 和 c_D 均已知,可得电导率 Λ 与 CTAC 浓度 c_S 的理论直线方程(8):

$$\Lambda = t \times c_S + q \quad (8)$$

式中, $t = \Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty + \Lambda_{\text{Cl}^-}^\infty$, $q = (\Lambda_{\text{Na}^+}^\infty + \Lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty) \times c_D - 2c_D \times \Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty$ 。

当 CTAC 浓度高于 CMC 时,CTAC 分子会相互聚集成胶束,能够导电的粒子主要有 3 种:游离的 CTA^+ 、 Cl^- 和胶束。假设超过 CMC 以后,游离 CTA^+ 的浓度始终维持为 c_{CMC} (CTAC 的临界胶束浓度);并且形成一个胶束所需 CTAC 的数量相同,即临界胶束聚集数 N 相同,均为 66^[14];形成的胶束对电导率的贡献均是等同的。 Λ_{Mic} 与 $[\text{Mic}]$ 分别代表胶束的摩尔电导率和浓度。 β_{Mic} 是吸附在胶束表面上的反离子 Cl^- 的浓度与胶束表面上的 CTAC 浓度的比值,反映的是反离子在胶束表面吸附的程度。假设 β_{Mic} 倍的 Cl^- 被吸附到胶束的表面,所以溶液中游离的 Cl^- 浓度为: $(1 - \beta_{\text{Mic}})c_S$,胶束的浓度为 $(c_S - c_{\text{CMC}})/N$ 。胶束的摩尔电导率 Λ_{Mic} 计算如下^[12]:

$$\Lambda_{\text{Mic}} = \Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty \times N^{5/3} (1 - \beta_{\text{Mic}})^2 \quad (9)$$

CTAC 溶液的电导率 Λ 可表示为:

$$\Lambda = \Lambda_0 + \Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty \times c_{\text{cmc}} + \Lambda_{\text{Cl}^-}^\infty \times c_S + \Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty \times N^{5/3} (1 - \beta_{\text{Mic}})^2 \times (c_S - c_{\text{cmc}})/N \quad (10)$$

混合溶液的电导率可表示为:

$$\Lambda = \Lambda_0 + \Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty \times c_{\text{cmc}} + [(1 - \beta_{\text{Mic}}) \times (c_S - c_{\text{cmc}}) + c_{\text{cmc}}] \times \Lambda_{\text{Cl}^-}^\infty + (\Lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty + \Lambda_{\text{Na}^+}^\infty) \times c_D + \Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty \times N^{5/3} (1 - \beta_{\text{Mic}})^2 \times (c_S - c_{\text{cmc}})/N \quad (11)$$

同样变形,可得直线方程和直线的斜率 k 为:

$$\Lambda = k \times c_S + b \quad (12)$$

式中, $b = \Lambda_0 + \Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty \times c_{\text{cmc}} - (1 - \beta_{\text{Mic}}) \times c_{\text{cmc}} \times \Lambda_{\text{Cl}^-}^\infty + c_{\text{cmc}} \times \Lambda_{\text{Cl}^-}^\infty + (\Lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty + \Lambda_{\text{Na}^+}^\infty) \times c_D - \Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty \times N^{5/3} (1 - \beta_{\text{Mic}})^2 \times c_{\text{cmc}}/N$ 。

$$k = (1 - \beta_{\text{Mic}}) \times \Lambda_{\text{Cl}^-}^\infty + \Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty N^{2/3} (1 - \beta_{\text{Mic}})^2 \quad (13)$$

通过实验数据得到混合溶液的电导率 Λ 与 CTAC 初始浓度 c_S 的线性关系,该直线的斜率 k 通过对实验数据线性回归得到。实验计算所需要的离子的摩尔电导率: $\Lambda_{\text{Na}^+}^\infty$ ($5.01 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$)、 $\Lambda_{\text{Cl}^-}^\infty$ ($7.63 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$) 和 $\Lambda_{\text{NH}_4^+}^\infty$ ($7.34 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$)。

2.2 DB199 与 CTAC 的相互作用对体系电导率的影响

通过实验测得溶液的电导率与 CTAC 浓度的关系曲线,如图 1 所示。

CTAC 溶液的摩尔电导率 Λ_m 与 CTAC 浓度 $c^{1/2}$ 的关系曲线,如图 2 所示。

由于浓度较小,CTAC 溶液的电导率比较小,蒸馏水本身的电导率对体系的电导率影响较大,所以图 2 中前 2 个点舍去;同时当 CTAC 溶液的浓度超过 CMC 后,CTAC 分子聚集形成胶束,溶液的电导率会急剧下降^[8]。因此在寻找 CTAC 溶液的摩尔电导率时只取中间的 5 个点来寻找 CTAC 溶液的摩尔电导率 Λ_m 与 CTAC 浓度平方根 ($c^{1/2}$) 的直线关系,见图 2。根据式(3), $\Lambda_{\text{CTAC}}^\infty$ 为直线在 y 轴的截矩, $\Lambda_{\text{CTAC}}^\infty$ 为 $1.35 \times 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ 。再根据式(2)和离子的摩尔电导率,得 $\Lambda_{\text{CTA}^+}^\infty$ 为 $5.87 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ 。

在 CTAC 浓度低于 CMC 时,加入染料,配成染料浓度为 $9.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 染料的混合溶液之后,而

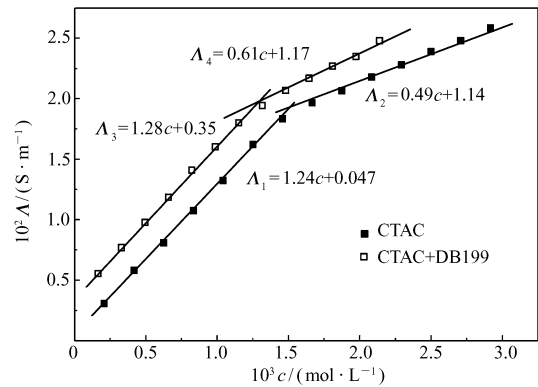


图 1 溶液电导率随 CTAC 浓度的变化曲线

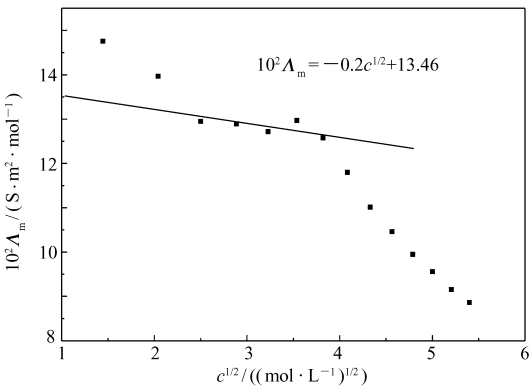


图 2 CTAC 溶液的摩尔电导率 Λ_m 与 CTAC 浓度 $c^{1/2}$ 的关系曲线

Fig.2 Plots of the CTAC conductivity as a function of the square root of the CTAC concentration

Fig.1 Plots of the conductivity as a function of the concentration of CTAC
the concentration of DB199 in the mixed solution is fixed at $9.5 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, temperature = 25°C

根据式(7)和(8)和离子的摩尔电导率,混合溶液的电导率与 CTAC 浓度的关系的理论直线为:

$$\Lambda = 1.32c + 0.58$$

实验所得溶液的电导率与 CTAC 浓度的关系直线为:

$$\Lambda_3 = 1.28c + 0.35$$

比较 2 条直线,电导率的实际测量值要比理论计算值的斜率稍小,但是相差很小,基本吻合,验证了假设的成立:混合溶液中没有游离的染料阴离子,染料阴离子全部与 CTA^+ 以 1:2 结合成离子对。电导率的实际测量值要比理论计算值的斜率略小,其可能的原因为:形成的离子对或者聚集体的表面能较大也会吸附 CTAC 分子,故游离的 CTA^+ 数目下降,而在理论计算中是忽略的,所以测得的电导率会比理论计算值小。

从图 1 还可看出,纯 CTAC 溶液的 CMC 为 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,而混合溶液的 CMC 为 $1.25 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。混合溶液的 CMC 较纯 CTAC 溶液的小,主要原因可能是:依靠静电引力形成的离子对由于亲水性下降,这样就使得离子对与 CTAC 疏水链之间的分子间引力增大,从而更容易相互靠近形成胶束。

当 CTAC 浓度超过 CMC 以后,在没有加入染料 DB199 前,实验所测电导率与浓度的关系为直线,其方程为:

$$\Lambda_2 = 0.49c + 1.14$$

当 CTAC 浓度超过 CMC 时,在加入染料之后,实验所得溶液的电导率与 CTAC 浓度呈直线关系,其方程为:

$$\Lambda_4 = 0.61c + 1.17$$

将上述 2 条直线的斜率分别带入式(13),计算可得, β_{Mic} 分别为 0.8088 与 0.7848。CTAC 溶液中有 80.88% 的 Cl^- 吸附在胶束的表面,当加入染料之后数量会降至 78.48%。可以发现,在加入染料后胶束对于反离子束缚的能力下降。这主要是所形成的以离子对为核的新胶束的体积变大,对反离子的束缚能力下降,而在连续相中自由离子 Cl^- 的数目增多。另外,体系中引入了 NH_4^+ 与 Na^+ ,会与胶束表面的正电荷形成竞争,这会使得吸附在胶束表面的 Cl^- 变成自由离子。将 β_{Mic} 带入式(9),得到加入染料前后乳胶粒的电导率分别为 0.2311 和 0.2928 $\text{S} \cdot \text{m}^2 / \text{mol}$ 。加入染料之后,胶束的电导率是增大的,由于染料分子包覆到胶束的内部,胶束体积变大,对反离子的束缚能力下降,反离子变成游离态,就会有更多的阳离子裸露在外,所以胶束的摩尔电导率是增大的。

2.3 表面活性剂 CTAC 对染料 DB199 光谱特性的影响

图 3 为含有不同浓度 CTAC 混合溶液的吸收光谱。从图 3 可见,DB199 的吸收光谱出现 2 个吸收峰,一个位于 613 nm,该峰为染料单分子的吸收峰,另一个位于 657 nm,由于 DB199 的分子的平面性较

好,所以分子之间溶液形成聚集,这是分子发生聚集后的吸收峰^[15]。与 DB199 溶液的吸收光谱相比,混合溶液右峰吸光度的增加和左峰吸光度下降的主要原因是染料与表面活性剂发生结合,形成离子对^[16],这种离子对是远程的静电引力与近程的范德华力相互作用的结果^[17]。较低浓度的表面活性剂能够促进染料分子在溶液中聚集,同时伴随着吸收光谱的变化。染料分子的聚集可分为2种,一是J聚集,另一种是H聚集^[18]。在 CTAC 浓度较低时,混合溶液左吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 发生蓝移,这说明离子对的形成降低了染料分子之间的库伦斥力,从而引起染料之间的聚集,这种聚集主要是形成H型聚集。在这种聚集体中染料分子的发色体系相互平行(π - π 平行堆叠),从而使发色体系发生变化,左峰发生蓝移^[19]。随 CTAC 浓度接近 CMC 时,混合溶液的左

吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 会略有红移,并且在 $\lambda_{\max}$ 处的吸光度随 CTAC 浓度增加而变大。分析主要的原因:由于染料分子之间的聚集主要依靠范德华力,而 CTAC 的阳离子与 DB199 的阴离子形成的离子键的作用力大于分子间作用力,使得染料聚集发生解聚^[19],吸光度增加。另外,随 CTAC 浓度增大,过剩的 CTAC 分子会形成胶束,染料与表面活性剂形成的离子对由于其疏水性会深入胶束内部,从而使得左吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 发生红移。对于右吸收峰而言,从图3可发现,右吸收峰的 $\lambda_{\max}$ 会发生红移,这也主要是形成了离子对的原因,并且随着 CTAC 浓度的增加,吸光度增加,增加的原因是由于形成的离子对数量增加。

3 结 论

通过计算,得出 CTA^+ 摩尔电导率为 $0.005866 \text{ S} \cdot \text{m}^2/\text{mol}$ 。在 CMC 之前,混合溶液的电导率随 CTAC 浓度变化曲线基本上与理论计算值吻合,充分说明了二者之间通过静电引力形成了1:2的离子对。超过 CMC 以后,CTAC 溶液中约有 80.88% 的 Cl^- 吸附在胶束的表面,当加入染料之后吸附在表面的 Cl^- 数量会降到整体体系的 78.48%,主要是由于染料被胶束包覆,胶束体积变大,对反离子的束缚力下降所致。DB199 与 CTAC 的相互作用会使染料主要发生H型聚集,发生蓝移。随着 CTAC 浓度的增加,混合溶液左吸收峰(位于 613 nm)的 $\lambda_{\max}$ 处吸光度先下降后稍有上升,吸光度下降也说明了染料与表面活性剂的结合,而超过 CMC 之后,吸光度上升则是染料聚集体会发生解聚和染料分子被胶束包覆所致;混合溶液右吸收峰(位于 657 nm)的 $\lambda_{\max}$ 红移和吸光度的增加也说明了染料与表面活性剂之间的相互作用形成了离子对。

参 考 文 献

- [1] Xiong X J, Meng X J, Zheng T L. Biosorption of C. I. Direct Blue 199 from Aqueous Solution by Nonviable *Aspergillus niger* [J]. *J Hazard Mater*, 2010, **175**: 241-246.
- [2] Purkait M, DasGupta S, De S. Resistance in Series Model for Micelle Enhanced Ultrafiltration of Eosin Dye [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2004, (270): 496-506.
- [3] TehraniBagha A R, Bahrami H, Movassagh B, et al. Interaction of Gemini Cationic Surfactants with Anionic Azo Dyes and Their Inhibited Effects on Dyeability of Cotton Fabric [J]. *Dyes Pigment*, 2007, **72**: 331-338.
- [4] Mohammad R A, Soheila J, Hassein G, et al. Intermolecular Interactions Between a Dye and Cationic Surfactants: Effects of Alkyl Chain, Head Group and Counterion [J]. *Colloids Surf A*, 2011, **380**: 119-127.
- [5] Ali R T B, Hajir B, Barahman M. Interactions of Gemini Cationic Surfactants with Anionic Azo Dyes and Their Inhibited Effects on Dyeability of Cotton Fabric [J]. *Dyes Pigment*, 2007, (72): 331-338.
- [6] Akbas H, Taner T T. Spectroscopic Studies of Interactions Between C. I. Reactive Orange 16 with Alkyltrimethylammonium Bromide Surfactants [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2009, **73**: 150-153.

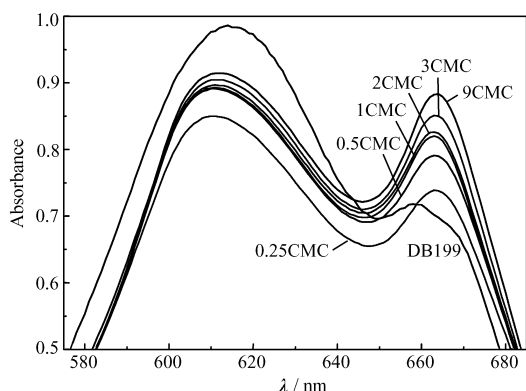


图3 混合溶液的吸收光谱

Fig. 3 Visible absorption spectra of the mixed solutions
Concentration of DB199 is fixed at $3 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$,
concentration of CTAC is varied at 0, 0.25, 0.5, 1, 2, 3,
and 9 times CMC; temperature = 25 °C

- [7] Nodehi A, Moosavian M A, Haghighi M N, *et al.* A New Method for Determination of the Adsorption Isotherm of SDS on Polystyrene Latex Particles Using Conductometric Titrations[J]. *Chem Eng Technol*, 2007, **30**(12):1732-1738.
- [8] Bracko S, Span J. Conductometric Investigation of Dye-Surfactant Ion Pair Formation in Aqueous Solution[J]. *Dyes Pig*, 2000, (45):97-102.
- [9] Akbas H, Kartal C. Conductometric Studies of the Interaction of C. I. Reactive Orange 16 with Cationic Alkyltrimethylammonium Bromide Surfactants[J]. *Dyes Pig*, 2007, **72**:383-386.
- [10] Zwetsloot J P H, Leyte J C. The Determination of the Absorption of an Ionic Surfactant on Latex from Conductivity Measurements[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1995:175-176.
- [11] Nodehi A, Moosavian M A, Nekoomanesh M. A New Method for Determination of the Adsorption Isotherm of SDS on Polystyrene Latex Particles Using Conductometric Titrations[J]. *Chem Eng Technol*, 2007, **30**(12):1732-1738.
- [12] Jalsenjak N, Tezak D. A New Method for Simultaneous Estimation of Micellization Parameters from Conductometric Data [J]. *Chem Eur J*, 2004, **10**(20):5000-5007.
- [13] Bard A J, Faulkner L R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*[M]. New York: John Wiley & Sons, 1980.
- [14] BU Fang, WANG Dong, YAN Jie, *et al.* Thermodynamic Investigation on the Aggregation Behavior of Cationic Surfactants [J]. *Environ Sci Technol*, 2010, **33**(6):14-18 (in Chinese).
卜芳, 王栋, 闫杰, 等. 阳离子表面活性剂聚集行为的热力学研究[J]. *环境科学与技术*, 2010, **33**(6):14-18.
- [15] LV Rongwen, ZHANG Hongbing, WANG Yinyin. Spectral Study of C. I. Acid Blue 127:1 in Solutions[J]. *Spectrosc Spectr Anal*, 2006, **26**(7):223-224 (in Chinese).
吕荣文, 张红兵, 王茵茵. C. I. 酸性蓝 127:1 在水溶液中聚集行为的紫外吸收光谱法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(7):223-224.
- [16] Gohain B, Sarma S, Dutta R K. Protonated Dye-surfactant Ion-pair Formation Between Neutral Red and Anionic Surfactants in Aqueous Submicellar Solutions[J]. *J Mol Liq*, 2008, **142**:130-135.
- [17] Chen K M, Lin L H, Wang C F, *et al.* Interactions Between New Multi-anionic Surfactants and Direct Dyes and Their Effects on the Dyeing of Cotton Fabrics[J]. *Colloids Surf A*, 2010, **356**:46-50.
- [18] Tajalli H, Ghanadzadeh A Gilani, Zakerhamidi M S, *et al.* Effects of Surfactants on the Molecular Aggregation of Rhodamine Dyes in Aqueous Solutions[J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2009, **72**:697-702.
- [19] Fazeli S, Sohrabi B, Tehrani-Bagha A R. The Study of Sunset Yellow Anionic Dye Interaction with Gemini and Conventional Cationic Surfactants in Aqueous Solution[J]. *Dyes Pig*, 2012:1-8.

Interaction Between Cetyltrimethyl Ammonium Chloride and C. I. Direct Blue 199

LIU Daiming, FANG Kuanjun*, CAI Yuqing

(Laboratory of Fiber Materials and Modern Textiles, The Growing Base for State Key Laboratory, College of Chemical and Environmental Engineering, Qingdao University, Qingdao 266071, China)

Abstract The interaction between an anionic dye, C. I. direct blue 199 (DB199) and cetyltrimethyl ammonium chloride (CTAC) was investigated by conductivity testing and spectrophotometry. The experimental results revealed that when the concentration of CTAC was less than the critical miscelle concentration (CMC), the conductivity curve of the mixed solution is basically consistent with the theoretical values. When the concentration of CATC was higher than the CMC, approximately 80.88% of the Cl^- was adsorbed on the surface of micelles, and it would can drop to 78.48% when dyes were added into the solution. The CTAC surfactant would can cause a hypochromic shift of the maximum absorption wavelength firstly and red-shift with the increase of surfactant concentration. As the surfactant concentration increases, the absorption intensity is first decreased and then increased.

Keywords conductivity, interaction, C. I. Direct Blue 199, aggregation