尾链含对硝基苯醚基团的阳离子 Gemini 表面活性剂的胶束化热力学

黄旭^{a,b} 韩玉淳^a 王毅琳^{*,a}

(^a 中国科学院化学研究所 北京 100190)

(^b 北京宝洁技术有限公司 北京 101312)

摘要 利用等温滴定微量量热法和电导法研究了具有不同疏水链长并且疏水链尾部含有对硝基苯醚基团的 Gemini 表面活性剂胶束化过程的热力学, 分别利用相分离模型和质量作用模型对观察焓与浓度的关系曲线进行拟合, 获得了胶束化过程的热力学参数. 两种模型获得的胶束化焓一致, 均为较大负值, 而吉布斯自由能却相差较大. 用相分离模型得到的胶束化过程的热容变化均为负值, 并随链长增加绝对值增大, 胶束化过程总的热容变化主要来自非极性的烷基链去水合产生的热容变化, 证明处于疏水链末端的对硝基苯醚基团在表面活性剂形成胶束后依然与水相接触. 质量作用模型获得的胶束聚集数随疏水链长增加逐渐下降, 这是由具有长疏水链的表面活性剂形成预胶束所导致.

关键词 Gemini 表面活性剂; 胶束化; 等温滴定微量量热; 相分离模型; 质量作用模型

Thermodynamic Investigation on Micellization of Cationic Gemini Surfactants with Nitrophenoxy Groups in Hydrophobic Chains

Huang, Xu^{a,b} Han, Yuchun^a Wang, Yilin^{*,a}

(^a Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(^b P&G Beijing Technology Co., Ltd., Beijing 101312)

Abstract Isothermal titration microcalorimetry (ITC) is a powerful technique for acquiring thermodynamic information on the micellization process of surfactants. In typical ITC experiments, consecutive injections of small volume of a surfactant micellar solution into water contained in a sample cell are performed. The sample cell is maintained at a constant temperature and the heat of processes occurring during dilution is monitored for each injection and plotted as a function of surfactant concentration in the cell. The interpretation of experimental data obtained by ITC is necessarily based on models describing micellization process. So far, there are two main models to the thermodynamic analysis of the micellization process: the mass action model, considering micelles and unassociated monomers to be in an association-dissociation equilibrium and the phase separation model, which regards micelles as a separate phase at critical micelle concentration (CMC) and assumes that the micellization process is strongly cooperative. The phase separation model is the simplest model for describing micelle formation assuming that this process is akin to a separate phase-precipitation. Based on these two models, an ITC curve of observed enthalpy change versus surfactant concentration allows the determination of CMC and the enthalpy of micellization (ΔH_{mic}) of a surfactant. Other thermodynamic parameters related to micellization, namely the free energy (ΔG_{mic}), the entropy (ΔS_{mic}) and the heat capacity of micellization ($\Delta C_{p,mic}$) can be calculated from the experimentally determined CMC and ΔH_{mic} . In this paper, ITC and electrical conductivity were employed to investigate the micellization process of cationic gemini surfactants, *N,N,N',N'*-tetramethyl-*N,N'*-bis[10-(4-nitrophenoxy)alkyl]-1,6-hexanediammonium dibromide (Nm-6-mN, with $m=8, 10$ and 12 , which are the numbers of carbon in the hydrocarbon chains), in aqueous solutions. Both phase separation model and mass action model were used to obtain a series of thermodynamic parameters. The results show that the obtained ΔH_{mic} values based on the two models are very close, however, the obtained ΔG_{mic} values based on the two models are not consistent. In addition, the $\Delta C_{p,mic}$ of the micellization process is mainly from the dehydration contribution of hydrophobic alkyl chains of the surfactants, which means the nitrophenoxy group located in the hydrophobic chain still contacts with water after the micellization. Furthermore, the micellar aggregation number n can be obtained by employing the mass action model. The micellar aggregation number n decreases with the increase of the hydrophobic chain length. The reason is that the surfactant with longer hydrophobic chains prefers to form premicelles, leading to the decrease of the average aggregation number.

Keywords Gemini surfactant; micellization; isothermal titration microcalorimetry; phase separation model; mass action model

* E-mail: yilinwang@iccas.ac.cn; Tel.: 010-82615802; Fax: 010-82615802

Received January 16, 2013; published March 21, 2013.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21025313 and 21021003).

项目受国家自然科学基金(No. 21025313, 21021003)资助.

1 引言

表面活性剂的许多功能都是通过其在溶液中形成胶束而实现的. 表面活性剂的分子结构及其在溶液中的物理化学性质能够显著影响其胶束化行为^[1]. 热力学参数对理解表面活性剂的胶束化过程至关重要. 等温滴定微量量热(ITC)是获得热力学参数最有效的手段, 被广泛应用于测量各种表面活性剂在不同温度下的临界胶束浓度(CMC)和胶束化焓(ΔH_{mic}), 其中既包括传统的单链表面活性剂^[2-6], 也包括 Gemini 表面活性剂^[7-10]. 用量热方法研究表面活性剂的胶束化过程有着其它手段无法比拟的优势, 它可以在一次实验中同时获得表面活性剂的 CMC 和 ΔH_{mic} , 并进一步获得胶束化过程的吉布斯自由能(ΔG_{mic})以及胶束化的热容变化($\Delta C_{p,mic}$)等, 而其它实验方法必须通过 van't Hoff 等温式计算 CMC 随温度的变化, 从而间接求算 ΔH_{mic} .

获得胶束化过程的热力学信息要依据热力学模型, 最为经典的热力学模型是相分离模型和质量作用模型. 其中, 相分离模型认为对应临界胶束浓度时体系中形成一个新的分离相——胶束, 表面活性剂单体的极限溶解度等于 CMC, 也就是用两相平衡的热力学方法解释胶束化过程. 依据此模型, 体系平衡时胶束与单体的化学势相等, 二者的标准状态分别对应极稀的单体溶液和胶束. 该模型假设 CMC 不随表面活性剂浓度的增加而改变, 忽略单体之间以及单体与胶束之间的相互作用, 因此, 可以用 CMC 的数值近似地求算出胶束化过程的自由能 ΔG_{mic} . 而质量作用模型假设胶束体系为表面活性剂单体与含有固定数目单体的聚集体之间的平衡, 将胶束看作缔合过程产生的新物种, 可以用化学平衡的热力学进行解释. 该模型假设胶束的离子化度为常数, 胶束具有恒定的聚集数, 并忽略平衡方程式的活度系数与各种相互作用. 在质量作用模型下, 体系中单体与聚集体的浓度随总浓度的改变而改变, 因此不存在固定的 CMC, 胶束化过程的自由能 ΔG_{mic} 是与平衡常数 K 直接相关的. 对于聚集数较大的胶束体系, 相分离模型可以很好地描述其胶束化过程, 而对于聚集数较小的胶束体系, 使用质量作用模型则更为准确. 无论使用哪种模型, ΔG_{mic} 均为较大的负值, 表明表面活性剂的胶束化为一自发过程^[11].

通过计算 ΔH_{mic} 随温度的变化规律可以得到胶束化过程的热容变化 $\Delta C_{p,mic}$. 由于表面活性剂的亲水部分在胶束形成前后始终与水接触, 而疏水部分在胶束形成前暴露于水相, 在胶束形成后才会迁移到聚集体的非极性内核中, 因此, 表面活性剂分子的疏水部分所处环境的变化更大. $\Delta C_{p,mic}$ 的数值正是反映表面活性剂在胶束化前后所处环境变化的热力学参数, 该数值的大小能够近似地反映表面活性剂分子中暴露于水相的疏水部分面积在胶束化过程中的变化情况^[12,13]. 因此, 通过 $\Delta C_{p,mic}$ 的数值可以推测表面活性剂的聚集体结构.

在过去的二十几年间, 一类具有两个亲水头基、两条疏水链和一个连接基团的 Gemini 型表面活性剂, 以其良好的表面活性、较低的 CMC、千差万别的聚集体形式和特异的流变学性质, 革命性地推动了离子表面活性剂的发展^[14-16]. Walker 研究小组在 2002 年首次报道了利用一类特殊的表面活性剂分子在纳米尺度下精确度量有机相/水相界面的厚度的研究^[17-19], 因此这类表面活性剂被形象的称为“分子尺子”. 此类分子中含有一个亲水头基和一个尾端连接对硝基苯醚基团的疏水尾链, 由于对硝基苯醚是一个对周边环境微极性十分敏感的疏水生色团, 这使它可以作为探针有效地探测到溶质分子从一相经过界面到另一相微环境细微的变化过程. 另外, 对硝基苯醚光化学性质稳定, 基态与激发态下的固有偶极差别显著, 分子体积小, 而许多具有相似性质的探针为稠环共轭结构, 这些优势, 使它成为一类理想的界面厚度探针分子. 在我们以前的工作中, 我们将这类分子发展为一类 Gemini 表面活性剂^[20,21], 研究了其在水溶液中以及气液界面的聚集行为, 结果表明, 与相似结构的单链表面活性剂相比, 该类 Gemini 表面活性剂在界面吸附的趋势降低, 而在体相中聚集的趋势增加, 由于对硝基苯醚基团趋于进入水相, 使得界面上该类 Gemini 表面活性剂的烷基链与界面的夹角非常小, 在溶液中该类表面活性剂形成的胶束非常小, 硝基苯醚基团有明显的促进胶束化的作用.

为了进一步研究这类特殊 Gemini 表面活性剂在溶液中的聚集行为, 并理解研究热力学模型对于研究 Gemini 表面活性剂胶束化行为的适应性, 本工作利用等温滴定微量量热和电导研究了阳离子 Gemini 表面活性剂 N,N,N',N' -四甲基- N,N' -双[ω -(4-硝基苯氧基)烷基]-1,6-二溴化二己铵(Nm-6-mN) (其中 $m=8, 10$ 和 12 , 结构式见图 1)的胶束化过程, 测量了它们在 298.15, 303.15, 308.15 及 313.15 K 时的 CMC 和 ΔH_{mic} . 利用相分离模型获得了胶束化过程的吉布斯自由能(ΔG_{mic})^[9,22], 并根据 ΔH_{mic} 随温度的变化得到了胶束化热容的变化($\Delta C_{p,mic}$). 由于在胶束聚集数较小时, 相分离模型不能准确地描述胶束化过程, 而质量作用模型更适于描述聚集数较小时的胶束化热力学, 因此我们又以质量作用模型对量热实验结果进行了拟合, 得到了 ΔH_{mic} 、 ΔG_{mic} 以及在 CMC 下的胶束聚集数 n . 对两种模型获得的 ΔH_{mic} 和 ΔG_{mic} 进行了比较, 并结合之前工作分析了聚集数随疏水链长增加而减小的原因^[20].

图 1 Gemini 表面活性剂 Nm-6-mN ($m=8, 10, 12$) 的化学结构式
Figure 1 Chemical structures of the Nm-6-mN ($m=8, 10, 12$) gemini surfactants

2 结果与讨论

2.1 临界胶束浓度与胶束离子化度

表面活性剂 N8-6-8N, N10-6-10N 和 N12-6-12N 在 298.2, 303.2, 308.2 及 313.2 K 时胶束化过程的电导曲线见图 2. 每一条电导曲线都有明显的转折点, 对应于表面活性剂的 CMC. 胶束的离子化度(α)为电导率对浓度变化曲线中 CMC 前后所拟合直线斜率的比值^[23-25]. 电导法测得不同温度下的 CMC 和 α 的数值列于表 1. 从表中数据可知, CMC 的数值随疏水链的增长而下降, 在 298.15 K 时, N8-6-8N 的 CMC 为 2.11 mmol/L, N10-6-10 的 CMC 下降为 0.59 mmol/L, 而 N12-6-12N 的 CMC 进一步降至 0.19 mmol/L. 同一系列疏水链长不同的表面活性剂的 CMC 值可以用下述方程描述: $\lg[\text{CMC}/(\text{mmol/L})] = -am + b$, 其中 m 是疏水链中亚甲基的个数, a, b 为常数. 对于 Gemini 表面活性剂 $Nm-6-mN$, $a=0.26$, $b=-0.59$, $\lg\text{CMC}$ 的线性下降是由于分子间的疏水相互作用随烷基链增长而逐渐增强, 从而促进了表面活性剂的自聚集, 这一现象与文献中报道的结果相符^[25-27]. 对于离子型表面活性剂, CMC 随温度的变化经常呈现先降低后增高的规律, CMC 的数值在某一温度下出现最低点^[28,29]. 但是, 本研究发现 $Nm-6-mN$ 的 CMC 值在所研究的温度范围内总是随温度的升高而增加, 并且温度对 CMC 数值的影响比较小, 只是随着温度升高, CMC 略微增加. 实际上, 温度对 CMC 的影响十分复杂, 升高温度会从两个不同的方面影响表面活性剂的 CMC. 一方面, 升高温度能够削弱亲水头基的水合作用, 从而促进胶束的形成; 而另一方面, 升高温度也会破坏疏水基团周围水分子的“冰山结构”, 从而阻碍胶束的形成. 因此, 表面活性剂的 CMC 与温度关系曲线中出现最低值是上述两种作用相互竞争的结果. 对 Gemini 型表面活性剂, 在分子中增加的一条疏水链能够有效地增强分子间疏水相互作用, 从而促进了胶束化. 因此, 温度对疏水基团周围水分子“冰山结构”的影响就显得更加显著, 从而导致 $Nm-6-mN$ 的 CMC 随温度的升高而逐渐上升.

2.2 利用相分离模型研究胶束化过程

利用等温滴定微量热研究了 N8-6-8N, N10-6-10N 和 N12-6-12N 在 298.15, 303.15, 308.15 及 313.15 K 下的胶束化过程. 观察焓(ΔH_{obs})随样品池中表面活性剂浓度(C)的变化曲线见图 3. 图中的量热滴定曲线均为 S 形, 把曲线分成了三个浓度区间. 在刚开始向样品池中滴入浓的表面活性剂溶液时, 样品池中的表面活性剂浓度低于 CMC, ΔH_{obs} 来源于所加入胶束的解离和表面活性剂单体的稀释; 在第二个区间内, ΔH_{obs} 迅速下降, 表明样品池中的溶液在该区间内达到其 CMC; 在第三个区间内, ΔH_{obs} 仅仅来源于胶束的稀释, 最终 ΔH_{obs} 趋近于 0. 根据相分离模型, 对 ΔH_{obs} 随 C 变化的曲线取微分, 极值点可以确定为 CMC, 从胶束形成前后观察焓的差值

图 2 (a) N8-6-8N, (b) N10-6-10N 和(c) N12-6-12N 在 298.2, 303.2, 308.2 和 313.2 K 下的电导率-浓度曲线

Figure 2 Variation of the electrical conductivity (κ) with the surfactant concentration (C) for (a) N8-6-8N, (b) N10-6-10N and (c) N12-6-12N at temperatures of 298.2, 303.2, 308.2 and 313.2 K

得到胶束化焓(ΔH_{mic})^[30-33]. 图 4 中, 我们以 313.15 K 时 N8-6-8N 的量热曲线为例, 描述了确定 CMC 和 ΔH_{mic} 的方法. 胶束化过程的吉布斯自由能(ΔG_{mic})可以依照 Zana^[22]在 1996 年提出的理论进行计算, 对于 Gemini 型表面活性剂, $\Delta G_{\text{mic}} = (3-2\alpha)RT\ln(2\text{CMC}) - RT\ln 2$. 由量热曲线得到的 CMC, ΔH_{mic} 和 ΔG_{mic} 列于表 1. 从表中数据可知, 量热法得到的 CMC 值与电导法测定的 CMC 值比较吻合.

图3 (a) N8-6-8N, (b) N10-6-10N 和 (c) N12-6-12N 在 298.15, 303.15, 308.15 和 313.15 K 下的观察焓随浓度变化曲线

Figure 3 Variation of the observed enthalpies (ΔH_{obs}) with concentration (C) of (a) N8-6-8N, (b) N10-6-10N and (c) N12-6-12N at 298.15, 303.15, 308.15 and 313.15 K

我们在不同温度下得到的 ΔH_{mic} 均为负值且绝对值较大, ΔH_{mic} 绝对值随烷基链的增长线性增加. 对一系列结构相似而只有烷基链长不同的表面活性剂来说, 胶束化焓 ΔH_{mic} 与疏水链长度间有以下关系.

$$\Delta H_{\text{mic}} = \Delta H_{\text{mic}}(\text{headgroup}) + \Delta H_{\text{mic}}(\text{terminal methyl}) + m\Delta H_{\text{mic}}(\text{methylenes}) \quad (1)$$

其中 m 为疏水烷基链中亚甲基的个数. 对于 $Nm-6-mN$ 来说, 在 298.15 K 时, 在疏水链中每增加一个亚甲基, 其胶束化焓就会增加约 $-1.7 \pm 0.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 这一结果

图4 以 N8-6-8N 在 313.15 K 下的量热曲线为例说明 CMC 和 ΔH_{mic} 的确定

Figure 4 Determination of CMC and ΔH_{mic} from the observed enthalpy curve of N8-6-8N diluted into pure water at 313.15 K

与以往文献中报道的数据比较吻合^[27]. 我们组曾经报道了不同疏水链长的阳离子型 Gemini 表面活性剂 $[C_mH_{2m+1}(CH_3)_2N(CH_2)_6N(CH_3)_2C_mH_{2m+1}]Br_2(m-6-m)$ 的胶束化焓, 8-6-8, 10-6-10 和 12-6-12 的 ΔH_{mic} 分别为 3.5, -3.2 和 $-11.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 对比表 1 中的数据, 可以看出 $Nm-6-mN$ 的 ΔH_{mic} 绝对值远大于相同链长 $m-6-m$ 的 ΔH_{mic} 绝对值, 并且每个对硝基苯醚基团对胶束化焓的贡献约为 $-14.0 \pm 0.5 \text{ kJ/mol}$. 处于 $Nm-6-mN$ 分子疏水链尾端的对硝基苯醚基团是一个很特殊的官能团, 尽管它本身是一个比较疏水的基团, 在环己烷中的溶解度是在水中的 30 倍, 但苯环上的硝基使它具有很强的偶极, 又多少具有了一些亲水基团的性质^[17]. 因此, $Nm-6-mN$ 分子中的对硝基苯醚基团有强烈的取代胶束中水分子的趋势, 能够显著降低胶束体系的总能量, 因而胶束化过程表现为很强的放热效应.

$Nm-6-mN$ 的 ΔG_{mic} 均为比较大的负值, 并且随温度的变化不大. ΔG_{mic} 几乎不随温度变化的现象出现于所有的自聚集体系^[7,27,28], 以往的文献中通常以“焓-熵补偿效应”对此现象予以解释^[34,35], 简单的说, 就是温度对胶束生成焓 ΔH_{mic} 和胶束化熵 ΔS_{mic} 都有影响, 但二者对胶束化自由能 ΔG_{mic} 的贡献随温度升高的变化趋势相反, 即 ΔH_{mic} 随温度升高对 ΔG_{mic} 的贡献增加, 而 ΔS_{mic} 的贡献降低. 产生这一效应的内在原因仍未见定论. 许多研究表明, “焓-熵补偿效应”是体系中的疏水相互作用随温度变化而产生的, 对研究疏水相互作用随温度的变化规律提供了重要的线索.

胶束化过程的热容 $\Delta C_{p,\text{mic}}$ 能够直接反映疏水基团在胶束化过程中的去水合程度. $\Delta C_{p,\text{mic}}$ 的值可以由 ΔH_{mic} 随温度变化的斜率求得. $Nm-6-mN$ 的胶束化焓随温度的变化趋势见图 5, 从图中得出的 $\Delta C_{p,\text{mic}}$ 值列于表 1. 表中的 $\Delta C_{p,\text{mic}}$ 均为负值, 并且其绝对值随疏水链长的增加而增大. 这是因为, 将疏水的分子从水中迁移到

表 1 表面活性剂 N8-6-8N, N10-6-10N 和 N12-6-12N 在 298.15, 303.15, 308.15 和 313.15 K 下的临界胶束浓度(CMC)、胶束离子化度(α)以及胶束化热力学参数

Table 1 Critical micelle concentration (CMC), micelle ionization degree (α), and thermodynamic parameters for surfactants (a) N8-6-8N, (b) N10-6-10N and (c) N12-6-12N at temperatures of 298.15, 303.15, 308.15 and 313.15 K

	T/K	CMC/(mmol·L ⁻¹)		α	$\Delta H_{mic}/(kJ\cdot mol^{-1})$	$\Delta G_{mic}^a/(kJ\cdot mol^{-1})$	$\Delta C_{p,mic}/(kJ\cdot mol^{-1}\cdot K^{-1})$
		电导	量热				
N8-6-8N	298.15	2.11	2.00	0.40	-25.3	-31.8	-0.25 ₄
	303.15	2.24	2.09	0.42	-26.4	-31.6	
	308.15	2.32	2.46	0.45	-27.6	-30.4	
	313.15	2.73	2.64	0.47	-28.8	-29.9	
N10-6-10N	298.15	0.59	0.50	0.41	-32.0	-39.0	-0.40 ₆
	303.15	0.66	0.53	0.42	-34.2	-39.0	
	308.15	0.75	0.57	0.44	-36.2	-38.6	
	313.15	0.82	0.64	0.46	-38.1	-38.1	
N12-6-12N	298.15	0.19	0.13	0.39	-38.5	-47.1	-0.54 ₈
	303.15	0.22	0.15	0.45	-41.0	-44.7	
	308.15	0.23	0.15	0.50	-43.7	-43.2	
	313.15	0.26	0.16	0.53	-46.6	-42.9	

^a Calculated by the formula: $\Delta G_{mic} = (3 - 2\alpha)RT \ln(2CMC) - RT \ln 2$.

非极性的溶剂中时, 所伴随的 ΔC_p 均为负值^[2,36,37]; 并且, $\Delta C_{p,mic}$ 的绝对值与表面活性剂分子中进入到胶束内核的疏水部分表面积成正比^[13,38]. 对一条饱和的烷基链来说, 能够进入胶束内核的疏水部分的表面积可以由链上氢原子的个数 n_H 来表示, 并且 $\Delta C_{p,mic} = -33n_H \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 根据文献报道^[31], 十二烷基硫酸钠 SDS 在 298 K 胶束化过程的 $\Delta C_{p,mic} = -455 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, 表示只有 5~6 个亚甲基和一个端甲基从水相转移到了胶束的疏水内核. 因此, 其它 5~6 个接近亲水头基的亚甲基即使在胶束中也是与水相接触的. 这一现象不但在单头单链以及单头双链表面活性剂的体系中十分常见^[2,39], 而且在 Gemini 表面活性剂的体系中也有报道^[7], 说明在胶束化过程中, 只有 50%~70% 的疏水基团表面能够进入聚集体的疏水核, 其它部分依然与水相接触.

上述计算方法对于本工作所研究的体系则过于简单. 在 Nm-6-mN 分子中不仅存在非极性的烷基链, 还存在较强极性的对硝基苯醚基团. 因此在胶束化过程中对硝基苯醚基团进入胶束也会对胶束化的热容 $\Delta C_{p,mic}$ 产生影响. 有文献报道, 对极性基团的去水合会产生正的 $\Delta C_{p,mic}$ ^[40,41], 即与上文中描述的非极性基团的去水合符号相反. 因此, $\Delta C_{p,mic}$ 的值应该反映了表面活性剂分子中极性基团与非极性基团去水合的综合结果. 一些研究者在研究蛋白质折叠的过程中提出了由热容计算蛋白质中极性与非极性基团表面积的方法^[42~44], 可以表示为:

$$\Delta C_{p,fol}(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}) = -(1.34 \pm 0.33)\Delta A_{np}(\text{\AA}^2) + (0.59 \pm 0.17)\Delta A_p(\text{\AA}^2) \quad (2)$$

其中 ΔA_{np} 与 ΔA_p 分别代表了在蛋白折叠过程中, 与水接触的非极性基团与极性基团表面积的变化情况. 我们也可以使用上述方程研究表面活性剂 Nm-6-mN 在胶束化过程中产生的热容 $\Delta C_{p,mic}$, 把总的热容分解为非极性部

图 5 表面活性剂 Nm-6-mN 的胶束化焓 ΔH_{mic} 随温度的变化规律
Figure 5 Variation of the enthalpies of micellization (ΔH_{mic}) with temperatures (T) for surfactants Nm-6-mN

分去水合产生的热容 $[\Delta C_{p,mic(np)}]$ 和极性部分去水合产生的热容 $[\Delta C_{p,mic(p)}]$. 由于离子型表面活性剂的亲水头基在胶束形成的前后都保持水合, 并且在 N8-6-8N、N10-6-10N 和 N12-6-12N 分子中都含有相同的对硝基苯醚基团, 因此, Nm-6-mN 分子间 $\Delta C_{p,mic}$ 的区别仅来自于疏水链长的不同. 由表 1 可知, 在疏水烷基链中增加一个亚甲基, $\Delta C_{p,mic}$ 的值大约变化 $-40 \pm 2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. 对于饱和烷基链, 每个亚甲基与水的接触面积大约为 $30 \text{ \AA}^2$. 由此可以计算出胶束化过程中 $\Delta C_{p,mic}$ 与 ΔA_{np} 的比值, $\Delta C_{p,mic}/\Delta A_{np} = -1.33 \pm 0.04 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2}$, 与方程 2 中 ΔA_{np} 前的系数 $-(1.34 \pm 0.33) \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{\AA}^{-2}$ 比较吻合, 表明方程 2 对于表面活性剂 Nm-6-mN 的胶束化过程依然适用. 如果我们依然假设在胶束化过程中每条烷基链有 4~5 个亚甲基无法进入到胶束的内部, 则在 N8-6-8N, N10-6-10N 和 N12-6-12N 分子中, 能够进入胶束内部的疏水链表面积分别为 210 ± 30 , 330 ± 30 和

$450 \pm 30 \text{ Å}^2$, 则根据方程 2 计算出的 $\Delta C_{p,\text{mic}(\text{np})}$ 分别为 -280 ± 40 , -430 ± 40 和 $-590 \pm 40 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. 因此, $\Delta C_{p,\text{mic}(\text{p})}$ 对 Nm-6-mN 胶束化热容的贡献仅为 $30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右, 比烷基链去水合对热容的贡献小得多. 基于上述讨论, 胶束化过程中总的热容 $\Delta C_{p,\text{mic}}$ 主要来自于非极性的烷基链去水合产生的热容 $[\Delta C_{p,\text{mic}(\text{np})}]$, 意味着处于疏水尾末端的对硝基苯醚基团在胶束中依然与水相接触. 我们在之前的研究工作^[20]中曾经利用核磁共振手段研究了 N10-6-10N 表面活性剂的不同基团在胶束化过程中微环境的变化情况, 通过对疏水链上质子以及对硝基苯醚基团上的质子化学位移变化的详细分析, 我们可以推断出 N10-6-10N 中的对硝基苯醚基团在胶束中的位置. 结果表明, 尾链中的对硝基苯醚既不位于胶束的表面, 但也不位于胶束疏水内核的中心, 它以一定角度与 C10 烷基链中间的几个亚甲基相接近并与它们重叠于胶束聚集体内. 由于硝基苯醚基团的极性较大, 使得胶束栅栏层的疏水性降低, 从而使这类表面活性剂的疏水链在所形成的胶束中排列得相对松散, 使水分子可以进入这一区域, 使得对硝基苯醚基团处于水合状态. 核磁共振的研究结果与我们在本文中通过热力学方法得到的结论一致.

2.3 利用质量作用模型研究胶束化过程

使用质量作用模型对表面活性剂 Nm-6-mN 的等温滴定量热曲线进行分析, 特别是对于聚集数很小的体系, 质量作用模型能够更准确地描述表面活性剂胶束化的热力学过程. Blume 及合作者提出^[28,45~47], 如果假设表面活性剂在体系中的聚集数 n 为一常数, 则可以通过质量作用模型拟合量热实验结果, 从而计算胶束化过程中的热力学参数. 对于 Gemini 表面活性剂来说, 其具体方法如下:

假设一个由 Gemini 表面活性剂形成的胶束中含有 n 个表面活性剂的离子 S^{2+} , 并且体系中胶束的反离子结合度为 β , 则胶束中就还含有 $2\beta n$ 个与胶束结合的反离子, 此处为 Br^- 离子. 胶束化过程可以表示为:

$[\text{M}_n^{2n(1-\beta)}]$, $[\text{S}^{2+}]$ 和 $[\text{Br}^-]$ 分别为体系中胶束的浓度, 单体的浓度和反离子的浓度. 它们与表面活性剂的总浓度 c_t^{S} 和反离子总浓度 c_t^{B} ($2c_t^{\text{S}} = c_t^{\text{B}}$) 的关系为:

$$2\{[\text{S}^{2+}] + n[\text{M}_n^{2n(1-\beta)}]\} = [\text{Br}^-] + 2\beta n[\text{M}_n^{2n(1-\beta)}] \quad (4)$$

胶束化过程的平衡常数 K 可以表示为:

$$K = [\text{M}_n^{2n(1-\beta)}] / \{[\text{S}^{2+}]^n [\text{Br}^-]^{2\beta n}\} \quad (5)$$

结合 4 和 5 式, K 与 $[\text{M}_n^{2n(1-\beta)}]$, $[\text{S}^{2+}]$, $[\text{Br}^-]$ 和 β 的关系为:

$$[\text{M}_n^{2n(1-\beta)}] = [\text{S}^{2+}]^n \{2c_t^{\text{S}}(1-\beta) + 2\beta[\text{S}^{2+}]\}^{2\beta n} K \quad (6)$$

而平衡常数 K 与胶束化过程中的吉布斯自由能 ΔG 的关系为:

$$\Delta G = -RT \ln K = n\Delta G_0 \quad (7)$$

其中 ΔG_0 是一个表面活性剂分子从水相迁移到胶束中所需的能量.

在连续滴定过程中, 每一次加入液体都会导致体系中的 $[\text{M}_n^{2n(1-\beta)}]$, $[\text{S}^{2+}]$ 和 $[\text{Br}^-]$ 产生变化. 因此每滴入一次液体, 就将建立一个不同的 $[\text{M}_n^{2n(1-\beta)}]$, $[\text{S}^{2+}]$, $[\text{Br}^-]$, β 与 K 的平衡关系, 将 4 式及 7 式代入方程 6, 可以得到:

$$[\text{M}_n^{2n(1-\beta)}(i)] = \{[c_t^{\text{S}}(i)] - n[\text{M}_n^{2n(1-\beta)}(i)]\}^n \{2[c_t^{\text{S}}(i)] - 2\beta n[\text{M}_n^{2n(1-\beta)}(i)]\}^{2\beta n} (e^{-n\Delta G_0/RT}) \quad (8)$$

为简单起见, 我们使用 $[\text{M}_n^i]$ 代表第 i 次滴定后聚集体的浓度 $[\text{M}_n^{2n(1-\beta)}(i)]$, c^i 代表第 i 次滴定后表面活性剂的总浓度 $c_t^{\text{S}}(i)$, $[\text{S}^i]$ 代表第 i 次滴定后单体的浓度 $[\text{S}^{2+}(i)]$. 这样方程 8 就被简化为:

$$[\text{M}_n^i] = \{c^i - n[\text{M}_n^i]\}^n \{2c^i - 2\beta n[\text{M}_n^i]\}^{2\beta n} (e^{-\frac{n\Delta G_0}{RT}}) \quad (9)$$

或者

$$\ln[\text{M}_n^i] = n \ln(c^i - n[\text{M}_n^i]) + 2\beta n \ln(2c^i - 2\beta n[\text{M}_n^i]) - \frac{n\Delta G_0}{RT} \quad (10)$$

在进行量热实验的过程中, 注射器中高浓度的表面活性剂溶液不断滴入样品池, 因此池中的 c^i , $[\text{S}^i]$ 和 $[\text{M}_n^i]$ 随滴定过程不断升高. 因此, 我们可以计算出在每一次滴定之后, 样品池中单体和聚集体的浓度随表面活性剂总浓度的变化情况 ($\Delta[\text{S}^i]$ 和 $\Delta[\text{M}_n^i]$).

$$\Delta[\text{S}^i] = [\text{S}^i] - [\text{S}^{i-1}] \quad (11)$$

$$\Delta[\text{M}_n^i] = [\text{M}_n^i] - [\text{M}_n^{i-1}] \quad (12)$$

在每一次滴定过程中, 注射器内与样品池中聚集体的(或单体)数目的差值都与观察焓 (ΔH_{obs}) 中所包括的胶束解离焓 (ΔH_{demic}) 成正比.

为了准确地拟合胶束化过程的量热曲线, 我们在拟合过程中引入了 5 个参数, 即胶束的平均聚集数 n , 将表面活性剂单体从水中迁移到胶束中的吉布斯自由能 ΔG_0 , 胶束解离过程的焓变 ΔH_{demic} , 表面活性剂单体的稀释焓 $\Delta H_{\text{dil}}(\text{mono})$ 和胶束的稀释焓 $\Delta H_{\text{dil}}(\text{mic})$. 拟合过程中胶束的反离子结合度 β 固定为一常数, 该值与电导实验所测得的胶束离子化度的关系为 $\beta = 1 - \alpha$.

在滴定过程中, 第 i 次滴定所产生的热量 Q_i 与滴定前后样品池中聚集体浓度 ($[\text{M}_n^{i-1}]$ 和 $[\text{M}_n^i]$) 的关系可以通过下图表示:

其中, V_{cell} 和 V_{inj} 分别为样品池中初始的液体体积和每次的滴定体积. $[M_n^{\text{inj}}]$ 和 $[S_n^{\text{inj}}]$ 为注射器中聚集体和表面活性剂单体的浓度, 并且 $c^{\text{inj}} = n[M_n^{\text{inj}}] + [S_n^{\text{inj}}]$. 为了计算每次滴定所产生的热效应 Q^i 与 $[M_n^{i-1}]$ 和 $[M_n^i]$ 的关系, 我们设计了如下的热力学循环过程, 该循环包含的热效应为 Q_1 , Q_2 , Q_3 和 Q_i .

因此, 滴定过程中第 i 滴表面活性剂溶液滴入样品池后所产生的热效应 Q_i 可以表示为:

$$Q_i = Q_3 + Q_2 - Q_1 = Q_2 - Q_1 \quad (13)$$

在上述循环中的第一步产生的热效应为

$$Q_1 = Q_{\text{dil}}^{i-1}(\text{mono}) + Q_{\text{dil}}^{i-1}(\text{mic}) + Q_{\text{demic}}^{i-1}$$

可以表示为下图中的过程:

其中

$$Q_{\text{dil}}^{i-1}(\text{mic}) = \Delta H_{\text{dil}}(\text{mic}) \{ (i-1)V_{\text{inj}}[M_n^{\text{inj}}] \} \quad (14)$$

$$Q_{\text{dil}}^{i-1}(\text{mono}) = \Delta H_{\text{dil}}(\text{mono}) \{ (i-1)V_{\text{inj}}[S_n^{\text{inj}}] \} \quad (15)$$

而

$$Q_{\text{demic}}^{i-1} = \Delta H_{\text{demic}} \{ [V_{\text{cell}} + (i-1)V_{\text{inj}}][M_n^{i-1}] - (i-1)V_{\text{inj}}[M_n^{\text{inj}}] \} \quad (16)$$

对于热效应 $Q_2 = Q_{\text{dil}}^i(\text{mono}) + Q_{\text{dil}}^i(\text{mic}) + Q_{\text{demic}}^i$, 可以

表示为下图中的过程:

其中

$$Q_{\text{dil}}^i(\text{mic}) = iV_{\text{inj}}[M_n^{\text{inj}}]\Delta H_{\text{dil}}(\text{mic}) \quad (17)$$

$$Q_{\text{dil}}^i(\text{mono}) = iV_{\text{inj}}[S_n^{\text{inj}}]\Delta H_{\text{dil}}(\text{mono}) \quad (18)$$

而

$$Q_{\text{demic}}^i = \Delta H_{\text{demic}} \{ (V_{\text{cell}} + iV_{\text{inj}})[M_n^i] - iV_{\text{inj}}[M_n^{\text{inj}}] \} \quad (19)$$

因此, Q_i 可以表示为:

$$Q_i = Q_2 - Q_1 = [Q_{\text{dil}}^i(\text{mono}) + Q_{\text{dil}}^i(\text{mic}) + Q_{\text{demic}}^i] - [Q_{\text{dil}}^{i-1}(\text{mono}) + Q_{\text{dil}}^{i-1}(\text{mic}) + Q_{\text{demic}}^{i-1}] \quad (20)$$

将方程(14)~(19)代入(20), 我们就得到了量热实验中测量到的热效应 Q_i 与胶束化过程中的热力学参数 $\Delta H_{\text{dil}}(\text{mic})$, $\Delta H_{\text{dil}}(\text{mono})$ 和 ΔH_{demic} 之间的关系:

$$Q_i = V_{\text{inj}}[M_n^{\text{inj}}]\Delta H_{\text{dil}}(\text{mic}) + V_{\text{inj}}(c^{\text{inj}} - n[M_n^{\text{inj}}])\Delta H_{\text{dil}}(\text{mono}) + \Delta H_{\text{demic}} \{ (V_{\text{cell}} + iV_{\text{inj}})[M_n^i] - iV_{\text{inj}}[M_n^{\text{inj}}] \} + V_{\text{inj}} \{ [M_n^{i-1}] - [M_n^{\text{inj}}] \} \quad (21)$$

通常 $\Delta H_{\text{dil}}(\text{mic})$ 和 $\Delta H_{\text{dil}}(\text{mono})$ 的数值都比较小, 并且不会影响到 ΔH_{demic} 的数值. 我们建立了最小二乘法模型, 并用该模型对 *Nm-6-mN* 的量热实验结果进行了拟合. 图 6 中以 *N8-6-8N* 在 298.15 K 下的数据为例, 比较了实验数据与拟合曲线的结果. 在 298.15 K 下使用质量作用模型, 对 *Nm-6-mN* 的量热数据进行拟合后, 所得的胶束化热力学参数和聚集数总结于表 2. 由图 6 中可知拟合曲线与实验数据点相互吻合, 表明上述模型可以准确描述 *Nm-6-mN* 的胶束化过程.

如果比较表 1 和表 2 中列出的胶束化热力学参数, 可以看出由质量作用模型得到的胶束化焓 ΔH_{mic} 与使用相分离模型拟合出的胶束化焓非常一致. 但由质量作用模型得到的胶束化过程的吉布斯自由能 ΔG_{mic} 与使用相分离模型拟合出的 ΔG_{mic} 相差较大, 对不同的表面活性剂来说, 差值为 7 到 14 kJ·mol⁻¹. 不同的热力学模型得到不同的 ΔG_{mic} 数值, 这可能是由于 ΔG_{mic} 与表面活性剂

CMC 值之间的关系非常复杂, 不能仅通过 CMC 与胶束离子化度的数值准确地计算 ΔG_{mic} , 也可能是由于胶束化过程中还有其它作用因素产生了热效应, 而在拟合过程中没有被考虑进去.

图6 在 298.15 K 下, 表面活性剂 N8-6-8N 的等温滴定量热实验数据和胶束化过程的拟合曲线, 拟合所得参数见表 2

Figure 6 Representative fitted curve for the calorimetric curve of N8-6-8N at 298.15 K. The fitted parameters are shown in Table 2

表 2 在 298.15 K 下, 以质量作用模型对 Gemini 表面活性剂 Nm-6-mN 的量热实验数据进行拟合得到的胶束化热力学参数和胶束的平均聚集数

Table 2 Thermodynamic parameters of micellization and averaged aggregation numbers based on the mass action model for gemini surfactants Nm-6-mN at temperature of 298.15 K

	β^a	$\Delta H_{\text{mic}}/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{ad}}(\text{mon})/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta H_{\text{ad}}(\text{mic})/$ (kJ·mol ⁻¹)	$\Delta G_{\text{mic}}^b/$ (kJ·mol ⁻¹)	n
N8-6-8N	0.60	-27.3	2.1	0	-25.0	13
N10-6-10N	0.59	-32.9	0.3	0	-31.2	12
N12-6-12N	0.61	-37.7	0	3.6	-33.4	8

^a The degree of counterion association to micelle $\beta = 1 - \alpha$. ^b $\Delta G_{\text{mic}} = \Delta G_0$.

使用质量作用模型得到了 Nm-6-mN 在 CMC 时的平均聚集数 n . 在 298.15 K 时, N8-6-8N, N10-6-10N 和 N12-6-12N 的胶束聚集数列于表 2. 胶束聚集数 n 与量热曲线中热效应随表面活性剂浓度衰减的斜率密切相关, 因此从量热曲线的形状就可以大概地推测出表面活性剂胶束的聚集数. 在之前工作中^[20], 我们讨论了用 NMR 测定表面活性剂聚集数的方法, 并且得出 N10-6-10N 在重水中的聚集数约为 20. 此数值大于我们以质量作用模型拟合出的胶束聚集数. 这是由于 NMR 测定的是表面活性剂在 CMC 之后某浓度范围内的聚集数, 而量热实验测定的是表面活性剂发生自聚集时, 即 CMC 下的平均聚集数, 而通常胶束聚集数是随着表面活性剂浓度增加而逐渐增大的. 因此, 使用量热数据拟合得到的聚集数 n 通常小于其他手段测定的结果. 表中 Nm-6-mN 的聚集数随疏水链长的增加而逐渐下降, 这一规律与一般表面活性剂体系中观察到的现象相反. 在

通常情况下, 随疏水链长的增加, 分子间疏水作用增强, 表面活性剂在水溶液中的聚集能力也会随之增强, 此时同系列表面活性剂的聚集数会随链长增加而增大. Rosen 在具有长烷基链的阳离子型 Gemini 表面活性剂体系中发现^[48], 当烷基链达到一定长度后(16 个碳原子以上), 胶束聚集数又会下降. 这是由于具有很长疏水链的表面活性剂体系中会出现预胶束的现象, 并且随着链长的增加, 预胶束型聚集体在体系中的比重增多, 预胶束的生成会导致平均聚集数下降. 在之前工作中已经证明在这一体系中确实有生成预胶束的现象^[20], 在本工作中, 使用质量作用模型结合量热实验数据再次证明了预胶束的存在.

3 结论

利用等温滴定微量量热研究了具有不同疏水链长并且疏水链尾部含有对硝基苯醚基团的季铵盐型 Gemini 表面活性剂 Nm-6-mN ($m=8, 10, 12$) 在不同温度下胶束化的热力学. 分别依据相分离模型和质量作用模型对观察焓随表面活性剂浓度变化的关系曲线进行拟合并获得了一系列热力学参数. 相分离模型认为对应临界胶束浓度时体系中形成一个新的分离相(胶束), 表面活性剂单体的极限溶解度等于 CMC, 因此用两相平衡的热力学方法解释胶束化过程. 而质量作用模型假设胶束体系为表面活性剂单体与含有固定数目单体的聚集体之间的平衡, 将胶束看作缔合过程产生的新物种, 可以用化学平衡的热力学进行解释. 结果表明, 两种模型获得的胶束化焓(ΔH_{mic})基本一致, 均为较大负值, 且 ΔH_{mic} 随疏水链长增加绝对值变大; 而胶束化过程的自由能(ΔG_{mic})差距较大, 随疏水链长的增加, 差值从 7 kJ·mol⁻¹ 上升至 14 kJ·mol⁻¹. $\Delta C_{p,\text{mic}}$ 的数值表明, 在疏水烷基链中增加一个亚甲基, $\Delta C_{p,\text{mic}}$ 的值大约变化 $-40 \pm 2 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 分子中疏水部分对 Nm-6-mN 胶束化热容贡献约为 $-240 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 至 $-630 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 而分子中亲水部分对 Nm-6-mN 胶束化热容的贡献仅 $30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 左右, 因此, 胶束化过程中的总热容变化主要来自于非极性烷基链的去水合. 质量作用模型拟合出的 N8-6-8N, N10-6-10N 和 N12-6-12N 在 CMC 下的平均聚集数分别为 13, 12 和 8, 聚集数较小与体系中出现预胶束有关. 随着链长的增加, 预胶束型聚集体在体系中的比重增多, 因此平均聚集数下降.

4 实验部分

4.1 试剂与样品合成

原料与试剂: N,N,N',N'-四甲基-1,6-己二胺、1,10-二溴癸烷和对硝基苯酚购自 Aldrich. 本部分工作中使用到的无机盐均为分析纯, 购自北京化学试剂公司. 本实验过程中使用的各种有机溶剂均为分析纯, 必要时经蒸

馏或无水处理后使用. 实验用水皆为三次蒸馏水.

合成与表征: 表面活性剂 N8-6-8N, N10-6-10N 和 N12-6-12N 的合成路线参见参考文献^[15], ¹H NMR, 质谱和元素分析验证所合成表面活性剂的化学结构正确且纯度符合实验要求.

4.2 电导实验

电导实验用于测定 Nm-6-mN 的临界胶束浓度(CMC)和胶束的离子化度(α), 实验过程中所测量的是表面活性剂溶液电导率随表面活性剂浓度的变化. 所用电导仪型号为 JENWAY Model 4320. 将高浓度的表面活性剂溶液连续加入到 8 mL 三次水中, 等待足够长时间使体系达到完全平衡后读取电导仪示数. 实验过程中溶液的温度由循环水控制, 恒温在 298.2, 303.2, 308.2 和 313.2 $\pm$ 0.1 K.

4.3 等温滴定微量量热实验

TAM 2277-201 等温滴定微量量热计(Thermometric AB, Järfälla, Sweden)用于测量表面活性剂 Nm-6-mN 的临界胶束浓度(CMC)和胶束化过程的焓变(ΔH_{mic}). 不锈钢的样品池和参比池的体积均为 1 mL. 样品池和参比池初始分别放置 0.6 和 0.7 mL 的三次水. 将浓度远高于 CMC 的表面活性剂溶液通过由 Thermometric 612 Lund 泵控制的 500 μL Hamilton 注射器滴加到样品池中. 注射器中 N8-6-8N, N10-6-10N 和 N12-6-12N 的初始浓度分别为 20, 5 和 1.5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$. 连续注射, 每次注入体积为 8 μL , 直至达到所需要的浓度范围, 搅拌速率为 50 r/min. 每次滴定的时间间隔为 9 min, 这个时间足以使每次滴定后的溶液恢复到平衡状态. 图 7 给出了 N8-6-8N 滴入纯水中的热流 P 随时间变化的原始量热曲线. 通过对峰面积积分可以获得观察焓(ΔH_{obs}). 需要对量热计进行周期性的校正, 其准确性通过测定蔗糖水溶液的稀释焓验证. 所有实验至少重复两次, 其误差低于 4%. 实验温度为 298.15, 303.15, 308.15 和 313.15 $\pm$ 0.01 K.

图 7 313.15 $\pm$ 0.01 K 下, N8-6-8N 溶液滴入水中的热流-时间曲线
Figure 7 Representative calorimetric signals corresponding to dilution of a concentrated solution of N8-6-8N into water at 313.15 $\pm$ 0.01 K

References

- [1] Rosen, M. J. In *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 3rd ed., John Wiley and Sons, New York, **2004**, pp. 105~175.
- [2] Bashford, M. T.; Woolley, E. M. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 3173.
- [3] Woolley, E. M.; Bashford, M. T. **1986**, *90*, 3038.
- [4] Kresheck, G. C. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6596.
- [5] Kresheck, G. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10964.
- [6] Li, Y.; Reeve, J.; Wang, Y.; Thomas, R. K.; Wang, J.; Yan, H. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 16070.
- [7] Bai, G.; Yan, H.; Thomas, R. K. *Langmuir* **2001**, *17*, 4501.
- [8] Bai, G.; Wang, J.; Yan, H.; Li, Z.; Thomas, R. K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 3105.
- [9] Jiang, N.; Li, P.; Wang, Y.; Wang, J.; Yan, H.; Thomas, R. K. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15385.
- [10] Li, Y.; Li, P.; Dong, C.; Wang, X.; Wang, Y.; Yan, H.; Thomas, R. K. *Langmuir* **2006**, *22*, 42.
- [11] Tanford, C. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, **1980**.
- [12] Shinoda, K. *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 1300.
- [13] Gill, S. J.; Wadso, I. *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **1976**, *73*, 2955.
- [14] Menger, F. M.; Keiper, J. S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1906.
- [15] Zana, R.; Xia, J. *Gemini Surfactants: Synthesis, Interfacial and Solution-Phase Behavior, and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York, **2004**.
- [16] Han, Y.; Wang, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 1939.
- [17] Steel, W. H.; Damkaci, F.; Nolan, R.; Walker, R. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4824.
- [18] Beildeck, C. L.; Steel, W. H.; Walker, R. A. *Langmuir* **2003**, *19*, 4933.
- [19] Steel, W. H.; Walker, R. A. *Nature* **2003**, *424*, 296.
- [20] Huang, X.; Han, Y.; Wang, Y.; Wang, Y. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12439.
- [21] Huang, X.; Wang, Y.; Dong, C.; Shen, H.-H.; Thomas, R. K. *J. Colloid Interface Sci.* **2008**, *325*, 114.
- [22] Zana, R. *Langmuir* **1996**, *12*, 1208.
- [23] Wang, X.; Wang, J.; Wang, Y.; Ye, J.; Yan, H.; Thomas, R. K. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 11428.
- [24] Zana, R. *J. Colloid Interface Sci.* **1980**, *78*, 330.
- [25] Zana, R.; Benraou, M.; Rueff, R. *Langmuir* **1991**, *7*, 1072.
- [26] Zana, R.; Lévy, H. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **1997**, *127*, 229.
- [27] Li, Y.; Li, P.; Wang, J.; Wang, Y.; Yan, H.; Thomas, R. K. *Langmuir* **2005**, *21*, 6703.
- [28] Paula, S.; Sues, W.; Tuchtenhagen, J.; Blume, A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11742.
- [29] Beyer, K.; Leine, D.; Blume, A. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* **2006**, *49*, 31.
- [30] Johnson, I.; Olofsson, G.; Jönsson, B. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1987**, *83*, 3331.
- [31] Király, Z.; Dekány, I. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, *242*, 214.
- [32] Bhattacharya, S.; Haldar, J. *Langmuir* **2005**, *21*, 5747.
- [33] Mosquera, V.; del Río, J. M.; Attwood, D.; García, M.; Jones, M. N.; Prieto, G.; Suarez, M. J.; Sarmiento, F. *J. Colloid Interface Sci.* **1998**, *206*, 66.
- [34] Ford, D. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16167.
- [35] Starikov, E. B.; Nordén, B. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 14431.
- [36] Rodríguez, J. R.; González-Pérez, A.; Del Castillo, J. L.; Czapi-kiewicz, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, *250*, 438.
- [37] Muller, N. *Langmuir* **1993**, *9*, 96.
- [38] Jolicœur, C.; Philip, P. R. *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 1834.
- [39] Bai, G.; Wang, J.; Yan, H.; Li, Z.; Thomas, R. K. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9576.
- [40] Loladze, V. V.; Ermolenko, D. N.; Makhatadze, G. I. *Protein Sci.* **2001**, *10*, 1343.
- [41] Bergqvist, S.; Williams, M. A.; O'Brien, R.; Ladbury, J. E. *J. Mol. Biol.* **2004**, *336*, 829.
- [42] Spolar, R. S.; Livingstone, J. R.; Thomas Record, M. *Biochemistry* **1992**, *31*, 3947.
- [43] Lee, B.; Richards, F. M. *J. Mol. Biol.* **1971**, *55*, 379.
- [44] Richards, F. M. *J. Mol. Biol.* **1974**, *82*, 1.
- [45] Garidel, P.; Hildebrand, A.; Neubert, R.; Blume, A. *Langmuir* **2000**, *16*, 5267.
- [46] Majhi, P. R.; Blume, A. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10753.
- [47] Majhi, P. R.; Blume, A. *Langmuir* **2001**, *17*, 3844.
- [48] Mathias, J. H.; Rosen, M. J.; Davenport, L. *Langmuir* **2001**, *17*, 6148.

(Cheng, B.; Fan, Y.)