

# KE 型染料与 Gem in i 阳离子表面活性剂 T122 的光谱研究

卞正贵 刘学民 王正武<sup>a</sup> 陈凤生 李伟

(江南大学化学与材料工程学院 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号 214122)

<sup>a</sup>(上海交通大学农业与生物学院食品科学与工程系 上海市 200030)

**摘 要** 在室温(25 )下,通过紫外-可见光谱法及稳态荧光法分别测定了 Gem in i 型阳离子表面活性剂 T122 和传统阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)与三种 KE 型活性染料相互作用后的临界胶束浓度(CMC),并对二者作用的机理进行了初步分析。实验结果表明,两种方法测出的 CMC 值基本吻合;KE 型染料的加入都能使阳离子表面活性剂的 CMC 值有所提高;如染料黄 KE-4R 的加入使表面活性剂 T122 的 CMC 增至不加染料前的 7.0 倍,而 CTAB 的 CMC 值增加至原来的 1.5 倍;带有双亲分子结构的表面活性剂 T122 的性能要明显优于传统表面活性剂 CTAB。

**关键词** Gem in i 表面活性剂, KE 型活性染料, 紫外-可见光谱, 稳态荧光法, 临界胶束浓度。

中图分类号: TQ 423.12; O 657.32 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2008)05-0837-05

## 1 引言

KE 型活性染料具有色谱齐全,色泽艳丽,匀浆性好,色牢度高,工艺简单,成本低,应用广泛等优点,因而成为一种最有发展前途的新型染料。近几年取得突飞猛进的发展,国内年产量已上升到 4 万吨,年进口量 1 万多吨,成为纤维素纤维(主要为棉)染色的最主要品种。

表面活性剂是重要的染色助剂,其中对染整工业而言,一般可作润湿剂、匀染剂和增溶剂。Gem in i 型表面活性剂是一类新型的表面活性剂,由于其本身有着独特的分子结构及多种特定的性质,在近 30 年来,正逐渐成为国际交叉科学与相关领域的研究热点<sup>[1]</sup>。

染整工业中的新纤维、新染料和新助剂不断涌现,对它们之间相互作用的研究也愈来愈多。了解这些作用不仅具有理论意义,而且可以改进染色过程的控制,并为开发新的染色方法和工艺奠定基础<sup>[2-4]</sup>。

## 2 实验部分

### 2.1 主要仪器和试剂

TU-1901 双光束紫外分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);

RF5301PC 荧光光度计(日本岛津公司)。

阳离子 Gem in i 表面活性剂 T122 为本实验室自主合成,结构如下:



国家自然科学基金资助项目(20676057)

联系人,手机: (0)13861702246; E-mail: liu65xm@yahoo.com.cn

作者简介: 卞正贵(1978—),男,江苏省泰州市人,硕士研究生,方向:表面活性剂

收稿日期: 2008-03-26; 接受日期: 2008-04-07

自制滴体积表面张力仪;

KE 型活性染料, 无锡市前洲甘科头化工厂; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为市售分析纯; 超纯水, 电导率为  $1.6 \times 10^{-6} \text{ s} \cdot \text{cm}^{-1}$ , 无锡新中亚微电子研究所。

## 2.2 实验方法

### 2.2.1 表面张力法测定表面活性剂CMC

配制一系列不同浓度的表面活性剂水溶液, 在  $25 \pm 0.5$  的恒温条件下, 用滴体积表面张力仪测定测定各溶液的表面张力  $\gamma$ 。在表面活性剂浓度较低时, 让液滴保持一段时间以尽量消除表面活性剂溶液的平衡时间效应; 通过  $\gamma/\lg C$  曲线的转折点求得表面活性剂的CMC。对于阳离子表面活性剂, 采用滴体积法测定表面张力确定临界胶束浓度的方法较为准确<sup>[5]</sup>。应用此方法测得T122的  $C_{\text{CMC}}$  为  $1.02 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , CTAB的  $C_{\text{CMC}}$  为  $6.77 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

### 2.2.2 紫外吸收光谱法测定表面活性剂CMC

配制KE型活性染料溶液的浓度为  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 改变表面活性剂溶液的浓度(T122的浓度范围:  $4.5-11.5C_{\text{CMC}}$ , CTAB的浓度范围:  $0.5-1.9C_{\text{CMC}}$ ), 在  $25 \pm 0.5$  下, 分别测定溶液的紫外吸收光谱。

### 2.2.3 稳态荧光法测定表面活性剂CMC

以芘的饱和水溶液配制KE型活性染料溶液的浓度为  $2.5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 改变表面活性剂溶液的浓度(T122的浓度范围:  $4.5-11.5C_{\text{CMC}}$ , CTAB的浓度范围:  $0.5-1.9C_{\text{CMC}}$ ), 在  $25 \pm 0.5$  下, 放入超声浴槽分散 15min, 恒温 12h, 在激发波长设定为 325nm 下, 测定芘的荧光发射光谱。

## 3 结果和讨论

### 3.1 KE型活性染料与表面活性剂相互作用的紫外-可见光谱研究

图1、图2分别为不同浓度阳离子表面活性剂T122和CTAB与染料黄KE-4R相互作用对染料紫外-可见光谱的影响。在浓度远低于CMC时, 表面活性剂T122和CTAB的加入都能使KE-4R的吸收带蓝移、强度减弱。这可能是由于KE-4R自身形成了一种微溶于水的染料-染料复合体。复合体中的二个染料分子呈H型排列, 导致吸收带的蓝移<sup>[6]</sup>。如KE-4R的吸收带分别蓝移106nm和85nm, 即KE-4R与T122相互作用后在358nm处形成新的吸收带; 与CTAB作用后在379nm处形成新的吸收带。蓝移距离的差异也可归因于Gemini型表面活性剂T122具有更强的电荷密度和疏水力。长程的静电力和短程的疏水作用可染料分子和表面活性剂分子结合形成复合体, 这些复合体有时会互相聚集并形成沉淀<sup>[7]</sup>。这同时也是KE-4R蓝移后吸收带强度减弱的重要原因。可以看出, KE-4R与T122相互作用后的吸收带强度低于它与CTAB相互作用后吸收带的强度, 说明了KE-4R和表面活性剂T122的结合能力要强于CTAB。表面活性剂浓度增加到CMC以上时, 染料-染料、染料-表面活性剂形成的复合体又会增溶到表面活性剂的胶束中, 染料H聚集体被破坏。KE-4R的吸收带分别红移至433nm和464nm处, 吸收峰的强度随着表面活性剂T122和CTAB浓度的增加而加强。观察到的光谱变化归因于染料所处微环境的变化, 这又归结于染料溶到胶束中<sup>[8]</sup>。

与表面活性剂T122和CTAB作用后的其他KE型染料的紫外-可见光谱都发生了类似的变化。图3、4表示分别加入不同浓度T122和CTAB作用后的三种KE型染料紫外光谱最大吸收峰的变化。

由上图可知, 与染料黄KE-4R, 染料蓝KE-R和染料红KE-3B作用后的Gemini型表面活性剂T122的临界胶束浓度分别增至  $7.5C_{\text{CMC}}$ ,  $6.5C_{\text{CMC}}$ ,  $10C_{\text{CMC}}$ ; CTAB的临界胶束浓度则分别增至  $1.5C_{\text{CMC}}$ ,  $1.3C_{\text{CMC}}$ ,  $1.7C_{\text{CMC}}$ 。

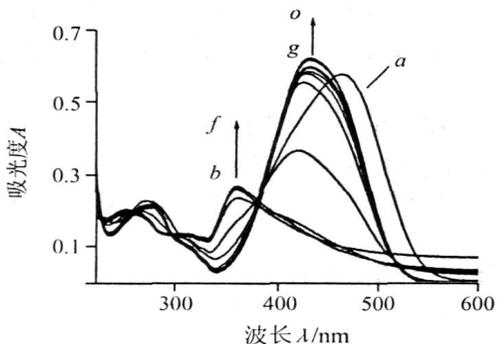


图 1 不同 T122 浓度下的染料 KE-4R 的紫外-可见吸收光谱图 ( $T = 25$ )

T122 浓度: a—4.5; b—5.0; c—5.5; d—6.0; e—6.5; f—7.0; g—7.5; h—8.0; i—8.5; j—9.0; k—9.5; l—10.0; m—10.5; n—11.0; o—11.5;  $T122_{CMC} = 1.02 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

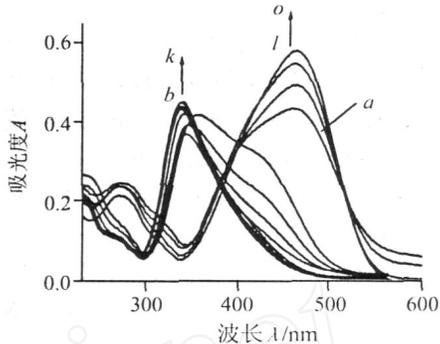


图 2 不同 CTAB 浓度下的染料 KE-4R 的紫外-可见吸收光谱图 ( $T = 25$ )

CTAB 浓度: a—0.5; b—0.6; c—0.7; d—0.8; e—0.9; f—1.0; g—1.1; h—1.2; i—1.3; j—1.4; k—1.5; l—1.6; m—1.7; n—1.8; o—1.9;  $CTAB_{CMC} = 6.77 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ .

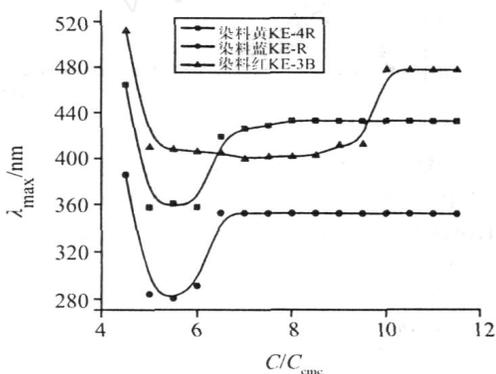


图 3 不同浓度的 T122 与 KE 染料红、黄、蓝相互作用后的  $\lambda_{max} \sim C/C_{CMC}$  曲线 ( $T = 25$ )

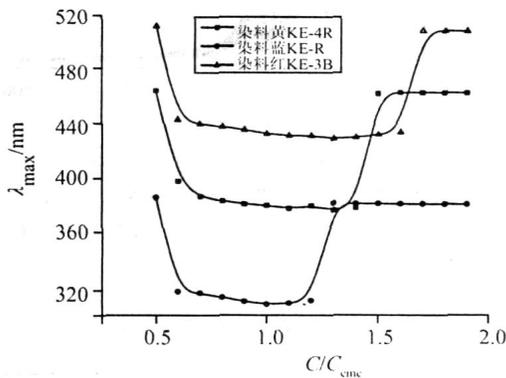


图 4 不同浓度 CTAB 和 KE 染料红、黄、蓝相互作用后的  $\lambda_{max} \sim C/C_{CMC}$  曲线 ( $T = 25$ )

### 3.2 KE 型活性染料与 Gem ini 阳离子表面活性剂溶液的荧光光谱研究

稳态荧光探针法已经成为一种广泛使用的测定表面活性剂 CMC 的方法。芘是常用的荧光探针,其荧光光谱有 5 个峰,如图 5。其中第一峰的荧光强度  $I_1$  ( $\lambda = 372\text{nm}$ ) 和第三峰的荧光强度  $I_3$  ( $\lambda = 385\text{nm}$ ) 之比强烈地依赖于溶剂的极性。可用芘增溶于胶后由于所处环境极性的变化引起  $I_1/I_3$  值的突变来测定表面活性剂的 CMC<sup>[9,10]</sup>。用芘的饱和水溶液配制一系列不同浓度的表面活性剂 T122 和 CTAB,与染料 KE-4R 作用后荧光发射光谱如图 6—7。

芘的  $I_1/I_3$  值随表面活性剂浓度变化如图 8—9 所示,当溶液中表面活性剂浓度增大到一定值时曲线发生突变。芘荧光特性的突变表明其所处环境极性的变化,即开始形成胶团,因此,第一个突变点对应于表面活性剂的 CMC 值。

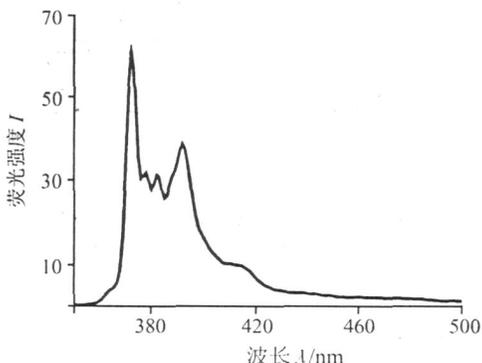


图 5 芘(Py)饱和水溶液的荧光发射光谱

一般说来,高的  $I_1/I_3$  值说明了溶液中微环境极性较强,而随着表面活性剂浓度的增大, $I_1/I_3$  值逐渐变小说明了溶液极性变弱<sup>[1]</sup>,因此  $I_1/I_3$  也是溶液极性比率。本实验中,表面活性剂 T122 的  $I_1/I_3$  值为 1.8—1.9, CTAB 的  $I_1/I_3$  值为 1.6—1.7。

可以看出,与染料黄 KE-4R, 染料蓝 KE-R 和染料红 KE-3B 作用后的 Gemini 型表面活性剂 T122 突变点对应的浓度为  $6.5C_{CMC}$ ,  $4.3C_{CMC}$ ,  $7.5C_{CMC}$ ; CTAB 突变点对应的浓度为则分别为  $1.4C_{CMC}$ ,  $1.2C_{CMC}$ ,  $1.6C_{CMC}$ 。与以上紫外-可见光谱法测定的表面活性剂 T122 和 CTAB 的 CMC 数值基本吻合。

与 CTAB 相比,具有更低 CMC 值的 Gemini 型表面活性剂 T122 有更强形成胶束的趋势,同时从加入 KE 型染料与其作用后增加的 CMC 的倍数也可以看出, T122 与 KE 型染料存在更强烈的作用。

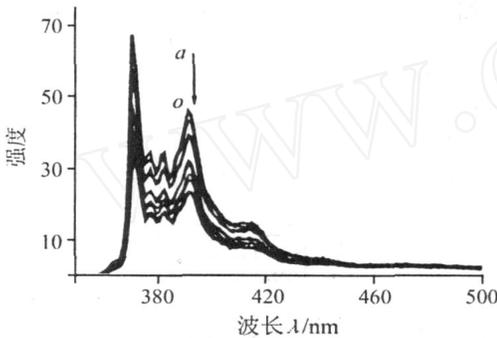


图 6 不同浓度 T122 荧光与染料

KE-4R 相互作用后的荧光发射光谱 ( $T = 25$ )  
T122 浓度: a—4.5; b—5.0; c—5.5; d—6.0;  
e—6.5; f—7.0; g—7.5; h—8.0;  
i—8.5; j—9.0; k—9.5; l—10.0;  
m—10.5; n—11.0; o— $11.5 \times C_{CMC}$ 。

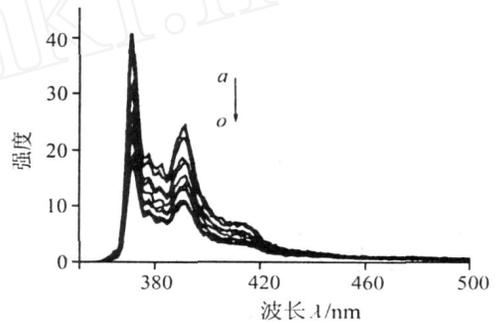


图 7 不同浓度 CTAB 荧光与染料

KE-4R 相互作用后的荧光发射光谱 ( $T = 25$ )  
CTAB 浓度: a—0.5; b—0.6; c—0.7; d—0.8;  
e—0.9; f—1.0; g—1.1; h—1.2;  
i—1.3; j—1.4; k—1.5; l—1.6;  
m—1.7; n—1.8; o— $1.9 \times C_{CMC}$ 。

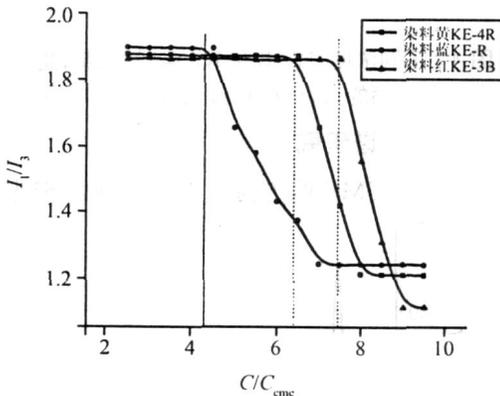


图 8 苾稳态荧光法测定的 T122 与 KE 染料作用后的 CMC 曲线 ( $T = 25$ )

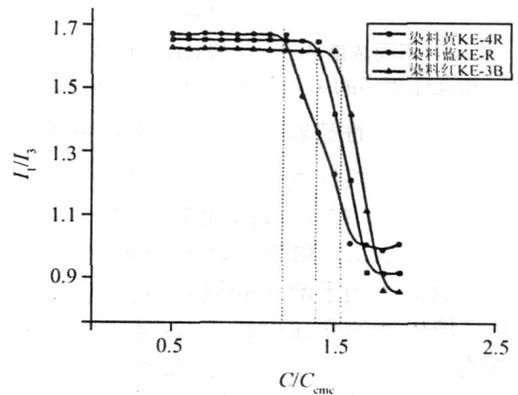


图 9 苾稳态荧光法测定的 CTAB 的 CMC 曲线作用后的 CMC 曲线 ( $T = 25$ )

## 参考文献

- [1] 唐世华, 黄建滨 Gemini 表面活性剂研究的新进展[J]. 自然科学进展, 2001, 11(12): 1240—1251.
- [2] 黑岩茂隆 分散染料的溶解状态と分散剂との相互作用[J]. 染料と药品, 1980, 25(9): 2
- [3] Kamaker S R. Dye-Surfactant Interactions and their Influences in the Dyeing of Textile Fibres-Part II[J]. Colourage, 2001, 48

- (4): 25—37.
- [4] Knox B H, Weigmann H D. The Role of Surfactant Concentration on the Aqueous Stability of a Monoazo Disperse Dye[J]. *Textile Research Journal*, 1976, **46**(4): 250—260
- [5] 赵国玺, 朱步瑶. 日用化学工业[M]. 北京, 中国轻工业出版社, 1994. 4, 20
- [6] 杨文胜, 姜月顺, 柴向东等. 含有识别集团的两亲性给-受体性分子的聚集行为[J]. 中国科学(B 辑), 2001, **31**(2): 161—166
- [7] Bagha A R T, Bahrami H, Movassagh B, Arami M, Menger FM. Interactions of Gemini Cationic Surfactants with Anionic Azo Dyes and Their Inhibited Effects on Dyeability of Cotton Fabric[J]. *Dyes and Pigments*, 2007, **72**(2): 331—338
- [8] Dakiky M, Nemava I. Aggregation of *o, o'*-Dihydroxyazo Dyes-1. Concentration, Temperature, and Solvent Effect[J]. *Dyes and Pigments*, 1999, **40**(2—3): 141—150
- [9] Miguell M G. Association of Surfactants and Polymers Studied by Luminescence Techniques Adv[J]. *Colloid Interface Sci.*, 2001, **89—90**: 1—23
- [10] Winnik FM, Regimond S T A. Fluorescence Methods in the Study of the Interactions of Surfactants with Polymers[J]. *Colloid Surf. A*, 1996, **118**(1—2): 1—39
- [11] Dibyendu Khatua, Abhisek Gupta, Joykrishna Dey. Characterization of Micelle Formation of DodecylmethylN-2-Phenoxyethylammonium Bromide in Aqueous Solution[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, **298**(1): 451—456

## Spectroscopic Studies on KE Type Reactive Dyes in Gemini Cationic Surfactant Solution

BAN Zheng-Gui LU Xue-Min WANG Zheng-Wu<sup>a</sup> CHEN Feng-Sheng  
LI Wei

(School of Chemical & Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)  
(Department of Food Sciences & Engineering, School of Agriculture & Biology, Shanghai Jiaotong University,  
Shanghai 200030, P. R. China)

**Abstract** The interaction between a novel Gemini surfactant T122 and a series of KE dyes in aqueous solution has been investigated by UV-VIS spectroscopy and fluorescence at 25 °C. The compared with traditional surfactant CTAB and the mechanism was discussed simultaneously. The similar values of CMC were obtained through the two methods. Critical micelle concentration (CMC) of both T122 and CTAB surfactant increase by the addition of KE dyes. The CMC of T122 increases to 7 times and the CMC of CTAB to 1.5 times after the addition of dye yellow. The large differences between T122 and CTAB surfactants and performances of T122 are superior to CTAB obviously.

**Key words** Gemini Surfactant, KE Dyes, UV-VIS Spectra, Steady-State Fluorescence, CMC

### 致本期及以往各期每篇论文的联系 拟赠 2004 年 1- 6 期《光谱实验室》1 套的通知

各有关同志:

谢谢你对本刊的支持。

《光谱实验室》2004 年 1- 6 期已出版完毕, 共发表论文 349 篇, 涉及谱学分析各个分支学科的最新研究成果。如果你认为对你有帮助的话, 可以赠送你一套, 净重 2.2kg, 邮资自付(普通印刷品 10 元, 挂号另加 3 元, 请用邮票支付), 有意者请来信告知收件人和详细地址, 同时将邮票放在信中挂号寄来。

《光谱实验室》编辑部

电话: (010)62452937, 电邮: gpsys@263.net; gpsys81@citiz.net; gpsysh@public.sti.ac.cn。

联系地址: 北京市 81 信箱 66 分箱《光谱实验室》编辑部联络处 刘建林, 邮编: 100095。