

# NMR Dynamic Study of Mixed Micelles in the Complex System of Non-Ionic Surfactant NP-10 and DM

Weihong Zhang<sup>1</sup>, Ruige Zhao<sup>1</sup>, Erqian Ma<sup>1</sup>, Zhanhui Zhang<sup>1</sup>, Qiuqing Yang<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup>College of Chemistry and Material Sciences, Hebei Normal University, Shijiazhuang Hebei

<sup>2</sup>Analysis and Testing Center, Hebei Normal University, Shingjiazhuang Hebei

Email: [qiuqingyang@sina.com](mailto:qiuqingyang@sina.com)

Received: May 11<sup>th</sup>, 2017; accepted: May 24<sup>th</sup>, 2017; published: May 27<sup>th</sup>, 2017

## Abstract

Two kinds of non-ionic surfactant (DM and NP-10) form a binary complex system, and the dynamic changes (including the accumulation of micelles, intermolecular arrangement, interaction point and the variation of inter-molecular as well as the intra-molecular interaction etc.) of the mixed micelles formed in different proportions of the complex system were studied through a variety of NMR techniques. 2D NOESY experiments reveals that the spatial distance and the interaction force between the two molecules vary with the NP-10/DM ratio, but the interaction point does not change; the diffusion coefficient of NMR shows that the dynamic radius of mixed micelles increases with the increase of NP-10/DM, and then tends to be stable until the mole ratio of NP-10/DM is 1:6, indicating that the concentration ratio of the complex system is not unlimited; the transverse relaxation time  $T_2$  shows the tendency of the monomer micelles and the mixed micelles moving in the opposite direction as the increase of respective proportions. This phenomenon proves the difference between the inter-molecular forces and the intra-molecular forces. The relaxation time also shows that when the molar ratio of NP-10/DM is 1: 1/2 ~ 1: 1, the inter-molecular interaction began to decrease, and the intra-molecular interaction began to play a leading role, suggesting that the optimal ratio and the synergistic effect of the complex system.

## Keywords

NMR, NP-10, DM, Mixed Micelles, Interaction, Dynamic Changes

# 非离子表面活性剂NP-10与DM复配体系中混合胶束的NMR动态研究

张卫红<sup>1</sup>, 赵瑞格<sup>1</sup>, 马二倩<sup>1</sup>, 张占辉<sup>1</sup>, 杨秋青<sup>2\*</sup>

\*通讯作者。

文章引用: 张卫红, 赵瑞格, 马二倩, 张占辉, 杨秋青. 非离子表面活性剂 NP-10 与 DM 复配体系中混合胶束的 NMR 动态研究[J]. 分析化学进展, 2017, 7(2): 146-155. <https://doi.org/10.12677/aac.2017.72020>

<sup>1</sup>河北师范大学化学与材料科学学院, 河北 石家庄

<sup>2</sup>河北师范大学分析测试中心, 河北 石家庄

Email: qiuqingyang@sina.com

收稿日期: 2017年5月11日; 录用日期: 2017年5月24日; 发布日期: 2017年5月27日

## 摘要

两种非离子表面活性剂(DM和NP-10)形成了二元复配体系, 通过NMR各种技术对其复配体系中不同比例下形成的混合胶束的动态变化(包括胶束的堆积状况, 分子间的排列方式、相互作用点及其分子间与分子内作用的变化等)进行了研究。二维NOESY技术证明了两分子间的空间距离和相互作用力随着NP-10/DM比例的不同而变化, 但其相互作用点不变; NMR的扩散系数表明了混合胶束的动力学半径随着NP-10/DM增大而增加, 直到NP-10/DM摩尔比为1:6后趋于稳定, 表明复配体系的浓度配比不是无限制的; 横向弛豫时间 $T_2$ 显示了单体胶束与混合胶束随着各自比例的逐渐增大而朝着相反方向的变化趋势, 此现象佐证了分子间作用力与分子内作用力的区别。弛豫时间还表明, 当NP-10/DM的摩尔比为1:1/2~1:1时, 其分子间的相互作用力开始减小, 分子内作用开始起主导作用, 暗示了复配体系中的最佳配比和协同效应的变化。

## 关键词

核磁共振(NMR), 壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10), n-十二烷基- $\beta$ -D-麦芽糖苷(DM), 混合胶束, 相互作用, 动态变化

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

非离子表面活性剂在溶液中不是以离子形式存在的, 所以其稳定性很高, 不易受强电解质存在的影响, 同样也不容易受到酸碱的影响, 能与其他表面活性剂进行很好的复配, 相容性较好, 随着其生产原料环氧乙烷生产成本的不断降低, 非离子表面活性剂的应用越来越普遍。由于表面活性剂混合体系较单一表面活性剂性能优越, 是实现高效率化学过程的一个有效途径, 其聚集结构和性质的研究一直是胶体化学研究的热点之一, 尤其是表面活性剂混合胶束的动态研究是人们探讨表面活性剂复配体系的重中之重。利用核磁共振技术具有探测分子内部而不破坏分子本身的特点, 且能捕捉其它波谱方法所不能得到的信息。我们先后连续对阳离子与非离子表面活性剂形成的混合体系进行系统研究。前面发表了 Gemini 氯化物季铵盐分别与多个非离子表面活性剂形成的复配体系, 得到了混合胶束相互作用的动态性能[1] [2] [3] [4]。本文将绿色表面活性剂 n-十二烷基- $\beta$ -D-麦芽糖苷(DM)与壬基酚聚氧乙烯醚(NP-10)两种非离子表面活性剂形成的复配体系进行 NMR 研究。文献[5] [6] [7]仅报道了 NP-10 和 DM 在 1:1 浓度下混合物的吸附行为, 用分析超速离心技术研究了在临界浓度(cmc)下单一和混合物的胶束形状有差别, 获得表面聚集的标准自由能以及混合体系在固/液界面中吸附状况。我们将揭示两者形成的 NP-10 / DM 水溶液体系在各种比例下的动态行为, 进一步探究该二元体系的微观结构变化, 本文将对其混合胶束的大小、作用点、排列方式及其相互作用力变化等, 通过 NMR 技术进行完善和系统的研究。

## 2. 实验部分

表面活性剂 NP-10 购自 Nikko, 纯度经 HPLC 测定大于 99.0%; DM 生产厂家 Calbiochem, 纯度经 TLC 测定大于 95.0%; 重水(D<sub>2</sub>O, 99.9%氘代)购自 Cambridge Isotope Laboratories, Inc.; NP-10 与 DM 的临界胶束浓度(cmc)在 298K 下由表面张力测得分别为 0.059 和 0.180 mmol/L, 两者的分子结构式、质子编号及其单一和混合体系的 NMR 氢谱见图 1 至图 3。

本文实验均在频率为 500.13 MHz 的 Bruker DMX-500 核磁共振波谱仪上测定, 溶剂 D<sub>2</sub>O, 测定温度为 298 K, 用 Diffusion Ordered Spectroscopy (DOSY)测量自扩散系数, 利用预饱和和反转恢复法和 CPMG 脉冲序列测量自旋-自旋、自旋-晶格弛豫时间, 二维 NOESY 谱采用标准三脉冲序列。为确保 2D NOESY 谱中相关点强度的准确性, 避免系统中慢运动导致的自扩散, 经过筛选最佳混合时间选为 500 ms。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 化学位移值( $\delta$ )的变化

表面活性剂复配体系的氢谱化学位移( $\delta_H$ )对所处环境较敏感, 是研究该体系的一个重要参数。诸如当位于表面活性剂胶束极性的基层质子在经历了由单分子到聚集体形成的过程, 它的化学环境会有所改变; 当烷烃尾链上的质子又称疏水链从单一的分散状态变化到进入胶束内层的疏水核中, 都会发生化学位移的改变, 但是这些原因都抵不上分子间所发生的相互作用力而造成的化学位移的变化大。在 NP-10/DM 体系中, 固定 NP-10 浓度为 5.9 mmol/L, 逐渐加大 DM 的摩尔比, 从 1:1/3; 1:1/2; 1:1; 1:2; 1:3……到 1:10 随着体系总浓度的不断增大, 所有质子的化学位移逐渐移向低场; 但不同质子的化学位移变化差值( $\Delta\delta$ )却不尽相同, 其中 NP-10 分子上的 N4、N5 与 N6 质子位移差量变化最大, 分别为 0.052、0.068 和 0.074 ppm, DM 分子上的 D10、D9 和 D8 质子位移变化次之分别为 0.050、0.048 和 0.044 ppm, 这暗示着 NP-10 分子上的苯环部位和 DM 分子上的倒数第二个糖环部位是发生分子间相互作用的点位。由于空间结构和化学环境的变化会随着复配体系总浓度的不断增大而改变, 使得参与混合胶束形成的质子因化学环境变化而引起不同的位移值变化, 尤其是混合胶束中的相互作用点 $\Delta\delta$ 变化更大。通过上述两分子中 $\Delta\delta$ 较大的质子, 可帮助我们推断混合胶束的相互作用位置, 当然该初步判断还需要后面二维 NOESY 结果的验证。

### 3.2. 扩散系数( $D$ )的变化

分子的自扩散是分子热运动的一种, 也是一个重要的分子动力学过程。胶束的自扩散可提供一个能检测胶束大小的可靠方法, 可以用核磁共振波谱的脉冲场梯度(PFG)来定量描述, 即通过测定自扩散系数来实现。NMR 实验中所测得的自扩散系数是混合溶液中所有分子的平均值, 既包括溶液中的胶束分子也包括自由单分子, 在混合溶液中, 自由单分子与胶束分子之间存在着快速交换, 所以在浓度大于临界浓度  $cmc$  以上的混合溶液中, 自扩散系数的实验分析是基于以下等式的[8] [9]:

$$D_{\text{exp}} = P_{\text{mic}} D_{\text{mic}} + (1 - P_{\text{mic}}) D_{\text{free}} \quad (1)$$

or

$$D_{\text{exp}} = D_{\text{mic}} + (cmc/c)(D_{\text{free}} - D_{\text{mic}}) \quad (2)$$

等式中  $D_{\text{exp}}$  是 NMR 实验所获得的自扩散系数,  $D_{\text{mic}}$  和  $D_{\text{free}}$  分别表示混合溶液中的胶束和自由单分子的自扩散系数,  $P_{\text{mic}}$  表示胶束分子的浓度比率,  $cmc$  和  $c$  分别表示溶液的临界浓度和总浓度。由等式(1)和(2)可以看出, 实验测得的扩散系数大小取决于溶液中的胶束和自由单分子两部分。根据相分离模型, 混合溶液  $cmc$ (用  $cmc^*$ 表示)可以用下面等式表示[10]:

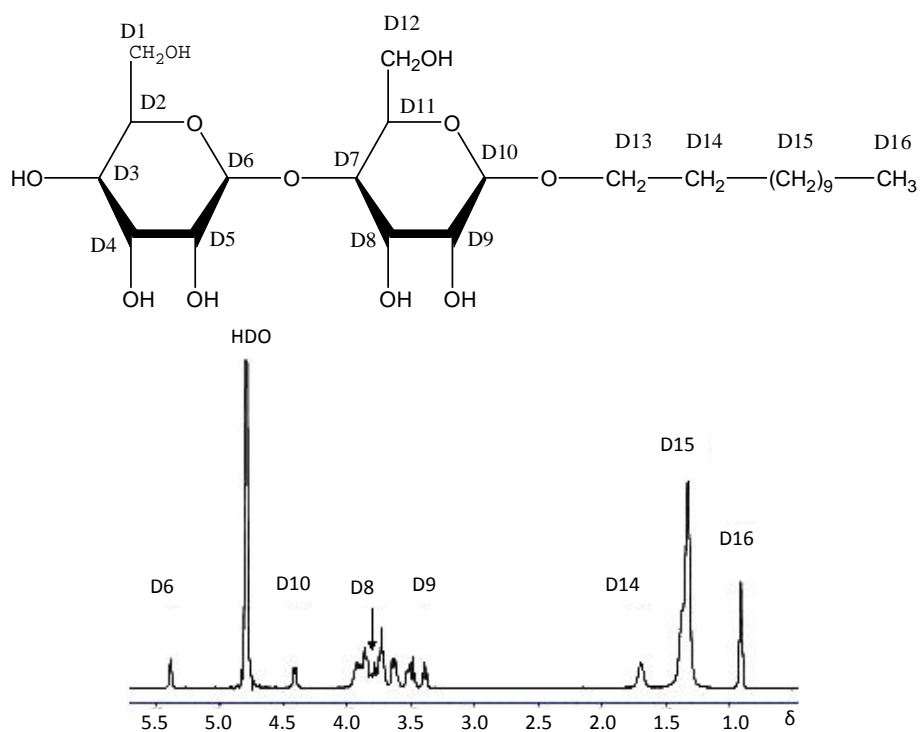


Figure 1. Structure and  $^1\text{H}$  NMR spectrum in  $\text{D}_2\text{O}$  of DM

图 1. DM 结构式及在  $\text{D}_2\text{O}$  中的  $^1\text{H}$  NMR 谱

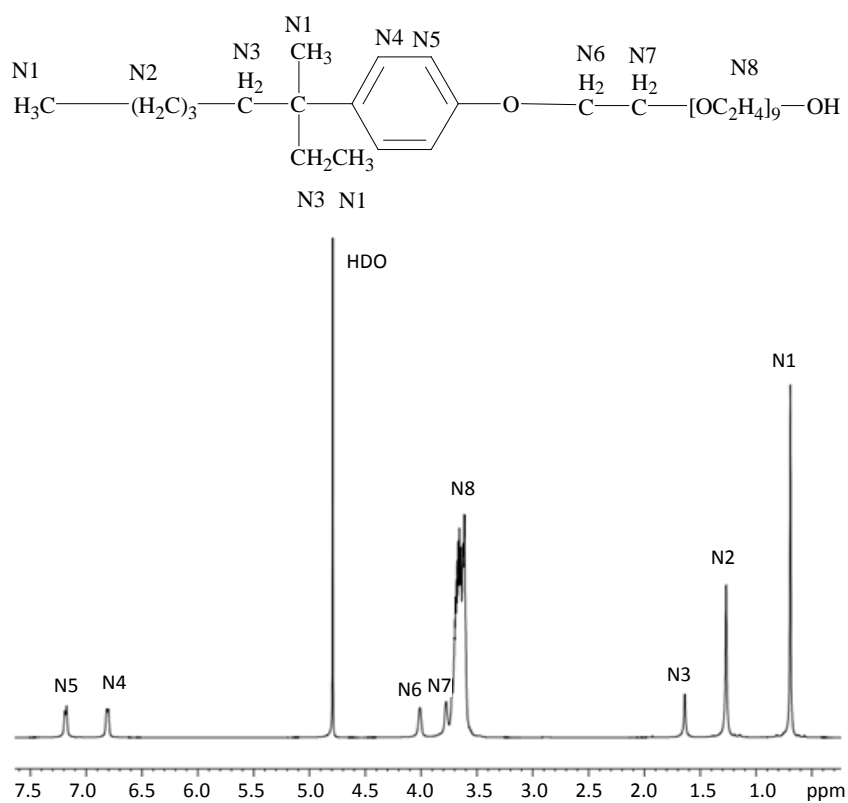


Figure 2. Structure and  $^1\text{H}$  NMR spectrum in  $\text{D}_2\text{O}$  of NP-10

图 2. NP-10 结构式及在  $\text{D}_2\text{O}$  中的  $^1\text{H}$  NMR 谱

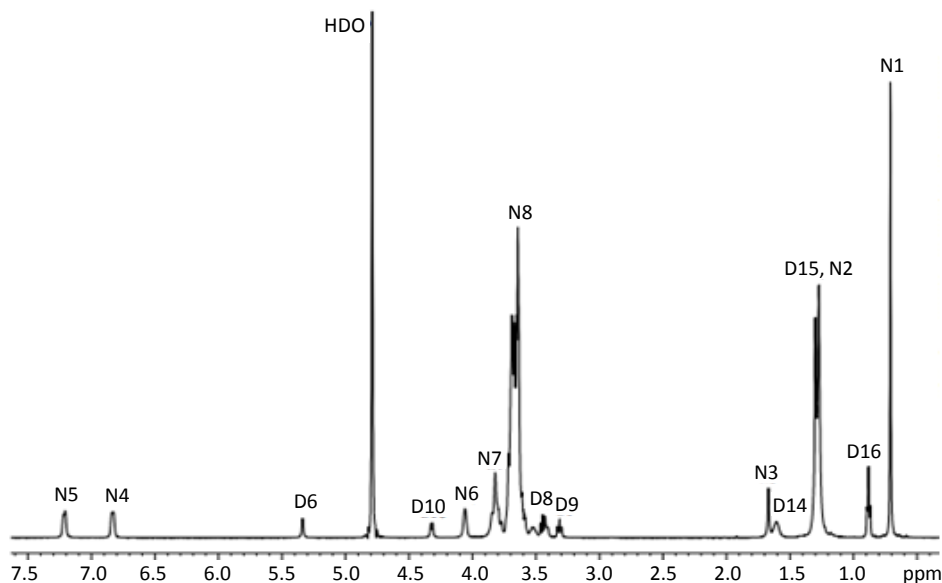


Figure 3.  $^1\text{H}$  NMR spectrum in  $\text{D}_2\text{O}$  of NP-10/DM mixture

图 3. NP-10/DM 混合体系在  $\text{D}_2\text{O}$  中的  $^1\text{H}$  NMR 谱

$$1/cmc^* = \alpha_1/cmc_1 + (1 - \alpha_1)/cmc_2 \quad (3)$$

其中  $\alpha_1$  表示表面活性剂 1 在混合溶液中所占的摩尔比例,  $cmc_1$  和  $cmc_2$  分别表示表面活性剂 1 和 2 的临界胶束浓度, 通过等式(3)可计算出混合溶液的  $cmc^*$ 。在 NP-10/DM 混合体系中, 我们实验溶液浓度为 100 倍以上的  $cmc^*$ , 此时溶液中都已经形成胶束, 测量到的扩散系数主要是来自胶束的贡献, 自由单分子的部分可忽略。

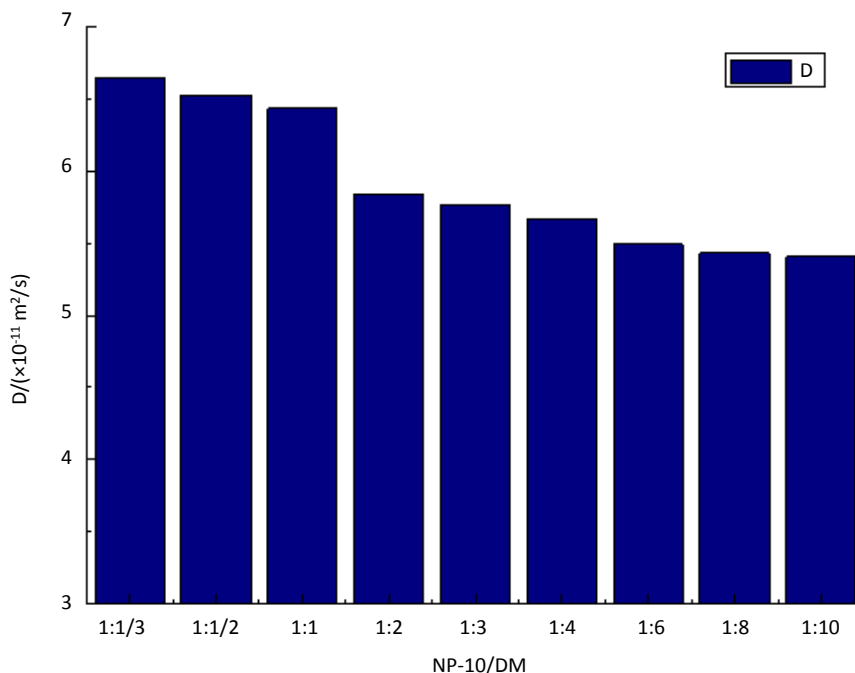
$$r = \frac{kT}{6\pi D_{\text{mic}} \eta} \quad 2-(3)$$

又由于  $D_{\text{mic}}$  与  $r$  之间的关系满足 2-(3) 方程式, 即 Stokes-Einstein 公式[11], 其中体系的动力学半径是  $r$ ,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为测试绝对温度,  $D_{\text{mic}}$  为溶液中胶束的自扩散系数,  $\eta$  为溶液的粘度, 通过上式可以看出  $D_{\text{mic}}$  与  $r$  成反比, 因此通过测定  $D_{\text{mic}}$  值可以估测  $r$  的变化情况, 进而可以研究和讨论胶束的相结构, 包括胶束的聚集态和尺寸等。

从图 4 可以看出, NP-10/DM 混合胶束的自扩散系数开始随着 DM 物质的量的增加而减小, 根据 Stokes-Einstein 公式, 胶束的  $D_{\text{mic}}$  与  $r$  成反比, 可得混合胶束的水合动力学半径逐渐增大; 体系在 1:1 与 1:2 之间动力学半径变化较大, 到 NP-10 与 DM 摩尔比为 1:6 以后, 自扩散系数值变化较小趋于稳定, 表明此配比后再加 DM 量对混合胶束的水合动力学半径作用不明显, 说明了复配体系的浓度配比不是无限制的, 此时混合胶束中每个质子的扩散系数平均值为  $(5.7^{-11} \text{ m}^2/\text{s})$ 。

### 3.3. 弛豫时间( $T$ )的变化

核磁共振中的弛豫时间是动力学参数, 分为两种  $T_1$  和  $T_2$ ,  $T_1$  为自旋-晶格弛豫时间, 对分子局部高频运动比较灵敏;  $T_2$  为自旋-自旋弛豫时间, 对长分子链的慢运动扩散敏感, 若测得的  $T_2/T_1 \leq 1$ , 说明分子链的运动受到了限制[12] [13]。所以通过对弛豫时间的测定能获得 NP-10/DM 混合胶束的运动状况及分子内和分子间相互作用的大小转换等重要信息。分子的质子密度越多时, 质子间的偶极相互作用就越强, 分子链运动就越慢, 导致  $T_2$  较低, 即在单一体系中, 胶束浓度的增加, 使得胶束的弛豫(即分子内作用力)



**Figure 4.** D value for mixed system of NP-10/DM as a function of molar ratio when NP-10 concentration is fixed at 5.9 mmol/L

**图 4.** 固定 NP-10 = 5.9 mmol/L 时 NP-10/DM 体系随着摩尔比变化的 D 值

占主导, 故 NP-10 和 DM 表面活性剂在单一溶液的情况下, 各质子  $T_2$  的变化规律是相似的, 都是随着浓度的增加, 各质子的  $T_2$  值呈现缓慢下降的趋势。但当两者混合后随着浓度的增加, 各质子的  $T_2$  值在某比例内出现了缓慢上升的趋势。这充分证明了是由于混合胶束中产生了分子间相互作用的缘故。而当 NP-10/DM 复配体系摩尔比在 1:1/2~1:1 范围时,  $T_2$  值呈现增大的趋势后又逐渐减小, 这说明在摩尔比 1:1/2~1:1 范围内 NP-10 与 DM 分子间的相互作用较强, 占主导作用, 当继续增加 NP-10/DM 复配体系摩尔比 1:3 直 1:10 后,  $T_2$  值又出现了下降的趋势(见表 1), 这说明了随着表面活性剂间混合比例的继续增大, 分子间的作用力开始减小, 而分子内的相互作用力开始起主导作用, 导致了  $T_2$  值的减小。两分子间相互作用大小直接影响混合体系中的协同效应, 即 1:1/2~1:1 比例下, NP-10/DM 复配体系协同效能较好。该结论得到后面 2D NOESY 实验结果的支持。

表 2 列出了 NP-10/DM 复配体系不同摩尔比时的  $T_R$  值(即  $T_2/T_1$ ),  $T_R$  值可判断分子链运动的难易程度。当  $T_R \leq 1$ , 表示分子链运动受到限制;  $T_R \leq 0.5$ , 则说明分子链运动已受限严重。从表 2 数据可得, NP-10 和 DM 两分子  $T_R$  值均小于 1, 说明混合胶束中分子链运动受到限制, 胶束堆积的比较紧密; 体系中大部分质子的  $T_R \leq 0.5$ , 表明 NP-10/DM 复配体系的混合胶束中分子链运动已严重受限。

### 3.4. 空间距离的变化

二维 NOESY 谱(Nuclear Overhauser Enhancement Spectroscopy)是基于核的 overhauser 效应而采用二维方式得到基团间的 NOE 信息的手段, 换言之它是研究大分子聚集结构中空间距离小于 0.5 nm 的核间距的重要方法, 它能够反映混合胶束中两个表面活性剂分子之间的相互作用强弱, 质子之间的距离大小以及分子的排列方式。无论是分子内氢质子还是分子间氢质子, 只要是质子核间距离较近(或小于 5 Å)的两核, 在二维 NOESY 谱上都会出现交叉峰, 而且交叉峰强度与核间距离的六次方成反比, 依据 NOE 效应的强度与质子间的距离存在如下的关系式, 可求出质子间的距离及其变化[14] [15]。

**Table 1.** Variation of  $T_2$  values of NP-10/DM mixture at different molar ratios with a fixed NP-10 of 5.9 mmol/L  
**表 1.** 固定 NP-10 = 5.9 mmol/L 时在 NP-10/DM 体系中部分质子随摩尔比变化的  $T_2$  值

NP-10/DM	1:1/3	1:1/2	1:1	1:2	1:3	1:4	1:6	1:8	1:10
N5	348	359	357	309	288	276	268	251	250
N4	452	458	464	396	357	350	349	347	341
D6	231	254	269	258	232	225	218	211	200
D10	180	186	171	168	147	140	131	128	125
N6	276	280	287	241	323	218	211	193	185
D9	387	413	404	398	387	385	325	310	298
N3	228	230	249	237	229	225	198	184	170
D14	231	252	169	157	150	148	142	138	126
D15, N2	300	312	324	280	249	227	220	203	201
D16	851	870	849	838	827	816	795	781	766
N1	685	670	712	658	543	541	532	527	519

**Table 2.**  $T_R$  ( $T_2/T_1$ ) of NP-10/DM mixture at different molar ratios with a fixed NP-10 of 5.9 mmol/L  
**表 2.** 固定 NP-10 浓度为 5.9 mmol/L 时在 NP-10/DM 不同摩尔比时的  $T_R$  ( $T_2/T_1$ ) 值

NP-10/DM	1:1/3	1:1/2	1:1	1:2	1:3	1:4	1:6	1:8	1:10
N5	0.548	0.535	0.502	0.492	0.474	0.484	0.504	0.462	0.497
N4	0.509	0.568	0.560	0.540	0.514	0.471	0.507	0.498	0.505
D6	0.172	0.212	0.232	0.186	0.173	0.159	0.152	0.142	0.141
D10	0.167	0.212	0.171	0.173	0.159	0.146	0.131	0.129	0.122
N6	0.547	0.562	0.480	0.449	0.445	0.389	0.341	0.316	0.305
D9	0.704	0.772	0.568	0.489	0.438	0.406	0.398	0.338	0.305
N3	0.595	0.606	0.571	0.607	0.675	0.739	0.814	0.806	0.823
D14	0.425	0.355	0.337	0.315	0.298	0.290	0.260	0.258	0.263
D15, N2	0.232	0.237	0.290	0.200	0.244	0.288	0.231	0.340	0.338
D16	0.441	0.343	0.243	0.133	0.074	0.356	0.383	0.386	0.304
N1	0.137	0.037	0.016	0.397	0.309	0.350	0.372	0.305	0.405

$$\sqrt[6]{\frac{I_{45}}{I_{mn}}} = \frac{r_{mn}}{r_{45}} \quad (4)$$

等式中,  $r_{mn}$  表示 m 质子和 n 质子之间的距离,  $I_{mn}$  表示 m 质子和 n 质子之间的交叉峰强度。

为方便比较, 选择 NP-10 分子苯环上 N-4/N-5 间氢质子为参考距离. 依据苯环的空间结构, 可以求出 N-4/N-5 之间的距离是 0.24 nm, 再由等式(4)可以计算出其它两个质子间的距离. 上述(4)式表明交叉峰的强度越强, 说明两质子间的距离越近, 那么作用力越强, 由此就可以从 2D NOESY 谱图中定量的分析出两个表面活性剂的相互作用力变化情况。

从图 5 的 2D NOESY 谱中可发现, NP-10/DM 复配体系中不仅存在分子内相互作用相关点如 D6-D10,

N4-N5 外, 还存在多个分子间相关点 D10-N4, D10-N5, D16-N4, D16-N5 和 D16-N3, 这表明了 NP-10 与 DM 复配形成混合胶束后两分子间距离小于 0.5 nm。其相关作用点为: DM 分子中的六元环氧烷烃质子 D10 分别与 NP-10 分子苯环上质子 N4 和 N5 相互作用; DM 分子中的尾链质子 D16 又分别与 NP-10 分子中苯环上质子 N4, N5 以及苯环相邻质子 N3 均有相互作用, 证明了 NP-10 中的苯环与 DM 中倒数第二个糖环及其疏水链末端发生了分子间相互作用, 这也与化学位移得出的结论相吻合, 由此推测出 NP-10 与 DM 两分子间形成胶束的排列方式, DM 的疏水链应该是弯曲着包裹在 NP-10 的苯环周围, NP-10/DM 混合胶束中的分子间相互作用点及其排列方式见图 6 所示。

见表 3 可比较 NP-10/DM 混合胶束中随着不同摩尔比分子间质子的空间距离的动态变化, 当 NP-10/DM 体系摩尔比从 1:1/3 逐渐增大到 1:10, D16-N5、D16-N4 和 D16-N3 交叉峰强度比均是先增大后减小, 意味着形成混合胶束两分子空间距离由紧密变得越来越疏松, 当 NP-10/DM 复配体系摩尔比在 1:1/2 与 1:1 范围时, D16-N5、D16-N4 和 D16-N3 质子间交叉峰的积分强度最大, 经公式 4 计算出核间距离最短, 此时两分子间相互作用最大, 协同效能最好。也暗示着 NP-10/DM 复配体系较理想的摩尔比在 1:1/2 与 1:1 范围, 这与前面弛豫时间得出的结论相一致。

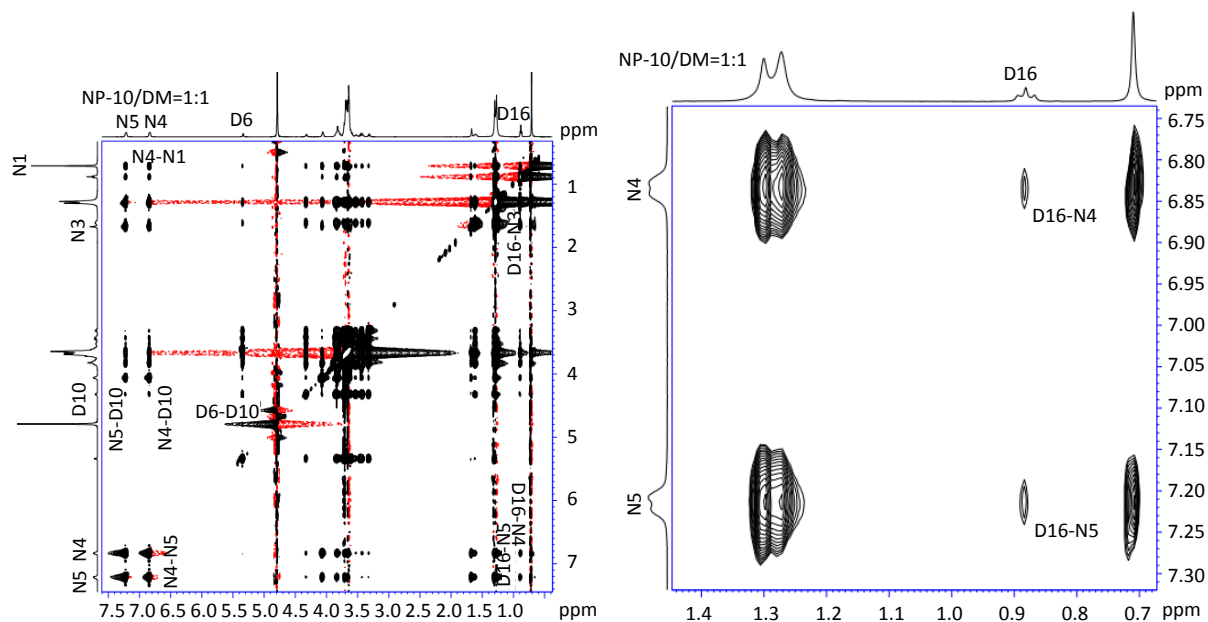
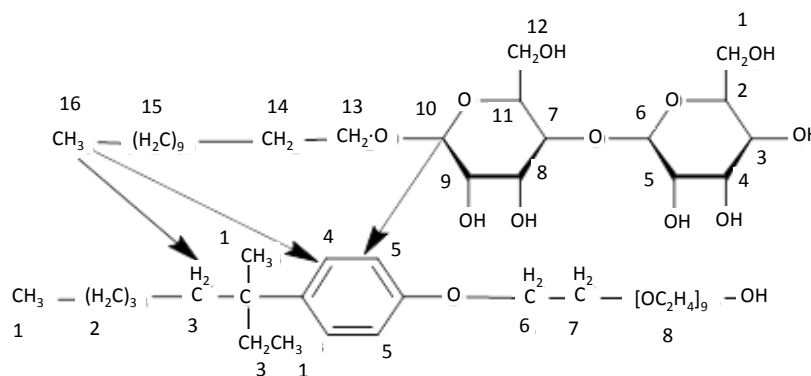
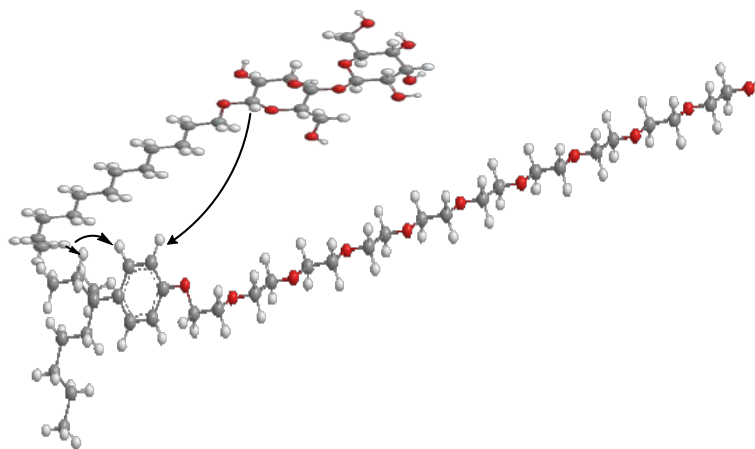


Figure 5. Contour plots of the 2D NOESY map for NP-10/DM mixed micelle at molar ratio of 1:1 and expanded map  
图 5. NP-10/DM 体系摩尔比 1:1 时的 2D NOESY 谱图及局部扩展图







**Figure 6.** The shape and intermolecular interaction sites in the mixed micelles  
**图 6.** NP-10/DM 混合胶束相互作用点及排列方式的平面和立体示意图

**Table 3.** Inter-proton distance (nm) of mixed micelles at different molar ratios

**表 3.** 不同比例混合胶束的分子间质子距离(nm)

NP-10/DM	1:1/3	1:1/2	1:1	1:2	1:3	1:4	1:6	1:8	1:10
D16-N5	0.41	0.36	0.31	0.39	0.41	0.43	0.44	0.46	0.48
D16-N4	0.42	0.36	0.32	0.40	0.42	0.43	0.45	0.47	0.48
D16-N3	0.40	0.34	0.36	0.38	0.39	0.41	0.43	0.44	0.46

#### 4. 结论

通过 NMR 各种技术研究了 NP-10 与 DM 复配体系, 得到了混合胶束随着 NP-10/DM 摩尔配比的增大呈现出动态变化。化学位移  $\delta$  值的变化, 暗示了 NP-10/DM 体系中存在着化学环境的大改变, 源于分子间产生了相互作用, 因化学位移变化差量( $\Delta\delta$ )推测出 NP-10 与 DM 发生分子间相互作用的范围, 而二维 NOESY 实验确认了发生分子间相互作用的具体位置, 即由化学位移  $\Delta\delta$  值和弛豫时间  $T_2$  推测的分子间相互作用都得到了二维 NOESY 的进一步验证。弛豫时间  $T_2/T_1$  反映了混合胶束的分子链运动受限较严重,  $T_2$  表明 NP-10/DM 复配体系摩尔比在 1:1 后再增加 DM 的量, 分子间相互作用开始减小, 此时分子内相互作用占主导地位; 二维 NOESY 显示了混合胶束中分子间空间距离随着 NP-10/DM 摩尔比的增加而变化着, 但是分子间相互作用点不随 NP-10/DM 摩尔比的增加而改变, 通过分子间作用力的大小表明该体系的最佳摩尔配比为 1:1/2-1:1 范围, 又根据分子间相互作用点得到了它们空间的排列方式。自扩散系数表明了混合胶束的水合动力学半径不是随 NP-10/DM 摩尔比的增加而无限增大, 此时的 NP-10/DM 混合胶束中每个质子的自扩散系数平均值为( $5.7^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ )。

#### 参考文献 (References)

- [1] Yang, Q., Zhou, Q. and Somasundaran, P. (2007) Mixed Micelles of Octane-1,8bis(dodecyl dimethyl ammonium chloride) and *n*-dodecyl- $\beta$ -maltoside by  $^1\text{H}$  NMR Study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **305**, 22-28.
- [2] Yang, Q., Zhou, Q. and Somasundaran, P. (2008) NMR Study of Micellar Microstructures of Cationic Single-Chain and Gemini Surfactants and Their Mixtures with Nonionic Surfactant *n*-dodecyl- $\beta$ -maltoside. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **322**, 40-44.
- [3] Yang, Q., Zhou, Q. and Somasundaran, P. (2009)  $^1\text{H}$  NMR Study of Micelles Formed by Mixture of Nonionic

- n*-dodecyl- $\beta$ -D-maltoside and Cationic Geminisurfactants. *Journal of Molecular Liquids*, **146**, 105-111.
- [4] 马二倩, 李永肖, 赵瑞格, 杨秋青. NP-10 与单、双链季铵盐三种复配体系相互作用规律的 NMR 研究[J]. 波谱学杂志, 2017, 34(1): 16-24.
- [5] Zhang, R., Liu, C. and Somasundaran, P. (2007) A Model for the Cooperative Adsorption of Surfactant Mixtures on Solid Surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, **310**, 377-384.
- [6] Zhang, R. and Somasundaran, P. (2004) Abnormal Micellar Growth in Sugar-Based and Ethoxylated Nonionic Surfactants and Their Mixtures in Dilute Regimes Using Analytical Ultracentrifugation. *Langmuir*, **20**, 8552-8558. <https://doi.org/10.1021/la049295a>
- [7] Zhang, L., Zhang, R. and Somasundaran, P. (2006) Adsorption of Mixtures of Nonionic Sugar-Based Surfactants with Other Surfactants at Solid/Liquid Interfaces II. Adsorption of *n*-dodecyl- $\beta$ -D-maltoside with a Cationic Surfactant and a Nonionic Ethoxylated Surfactant on Solids. *Journal of Colloid and Interface Science*, **302**, 25-31.
- [8] Lin, J., Chen, W. and Hou, S. (2013) NMR Studies on Effects of Tetraalkyl Ammonium bromides on Micellization of Sodium Dodecylsulfate. *The Journal of Physical Chemistry B*, **117**, 12076-12085. <https://doi.org/10.1021/jp403616p>
- [9] Arkhipov, V.P., Idiyatullin, Z.S., Potapova, E.F., et al. (2014) Micelles and Aggregates of Oxyethylated Isononylphenols and Their Extraction Properties near Cloud Point. *The Journal of Physical Chemistry B*, **118**, 5480-5487. <https://doi.org/10.1021/jp502386e>
- [10] Rauwel, G., Leclercq, L., Criquelion, J., et al. (2012) Aqueous Mixtures of Di-*n*-decyldimethylammonium Chloride/Polyoxyethylene Alkyl Ether, Dramatic Influence of Tail/Tail and Head/Head Interactions on Co-Micellization and Biocidal Activity. *Journal of Colloid and Interface Science*, **374**, 176-186.
- [11] Sandoval, T.E., Espinoza, L.J., Guerra, I.A., et al. (2012) Study of the Size and Morphology of Aggregates Formed by Pentaethylene Glycol Monoethyl Ether (C<sub>8</sub>EO<sub>5</sub>) in *n*-Heptane. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **398**, 17-23.
- [12] Podo, F., Ray, A. and Nemethy, G. (1973) Structure and Hydration of Nonionic Detergent Micelles. High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Study. *Journal of the American Chemical Society*, **95**, 6164-6170. <https://doi.org/10.1021/ja00800a003>
- [13] Yuan, H., Du, Y., Zhao, S., et al. (1999) Self-Aggregation of Surfactants in Water Solution by NMR. *Science in China*, **42**, 319-323. <https://doi.org/10.1007/BF02879067>
- [14] Gao, H., Fang, X., Mao, S., et al. (2002) Conformation and Dynamics of Polyoxyethylene Lauryl Ether (Brij-35) Chains in Aqueous Micellar Solution Studied by 2DNOESY and <sup>1</sup>H NMR Relaxation. *Science in China*, **45**, 143-150. <https://doi.org/10.1360/02yb9020>
- [15] Blokhin, D.S., Fayzullina, A.R., Filippov, A.V., et al. (2015) Spatial Structure of Fibrinopeptide B in Water Solution with DPC Micelles by NMR Spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, **1102**, 91-94.

#### 期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: [aac@hanspub.org](mailto:aac@hanspub.org)