

研究论文

盐对阴阳离子表面活性剂水溶液相行为的影响

王世虎^{1,2}, 邵红云², 孙美娟³, 姚 军¹, 滕弘霓³

(¹ 中国石油大学 (华东) 石油工程学院, 山东 东营 257061; ² 中国石化胜利油田公司采油工艺研究院, 山东 东营 257000;

³ 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042)

摘要: 以阴阳离子表面活性剂混合体系为研究对象, 通过测定体系在不同种类盐溶液中的三元相行为, 探索了盐对体系相行为中的双水相区位置及相区宽度的影响规律。研究发现, 阴离子双水相区的位置与宽度主要受盐阳离子的影响, 盐阳离子半径越大, 极化率越高, 阴离子双水相区向阴离子表面活性剂方向移动的趋势越大, 相区越宽; 而盐的阴离子是影响阳离子双水相区位置与宽度的主要因素。

关键词: 双水相; 阴离子表面活性剂; 阳离子表面活性剂; 相行为

中图分类号: O 647. 2

文献标识码: A

文章编号: 0438 - 1157 (2006) 06 - 1395 - 04

Influence of salts on behavior of cationic and
anionic surfactant aqueous mixture

WANG Shihu^{1,2}, SHAO Hongyun², SUN Meijuan³, YAO Jun¹, TENG Hongni³

(¹ School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Dongying 257061, Shandong, China;

² Research Institute of Oil Production Technology, Shengli Oil Field Company, SINOPEC, Dongying 257000, Shandong, China; ³ School of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, Shandong, China)

Abstract: Aqueous two-phase system (ATPS) can be formed in the mixture of cationic and anionic surfactants solution. In the pseudo ternary phase diagram of SDS/CTAB/H₂O/salt, there are two ATPS regions. The one, in which the content of anionic surfactant is more than cationic surfactant, is called ATPS_a; the other one, on the contrary, is called ATPS_c. The position and width of ATPS_a and ATPS_c are influenced by salt, which is added in the system. The cation of salt mainly affect ATPS_a. The larger the radius of salt cation, the nearer the ATPS_a moves to the anionic surfactant, and the larger the ATPS_a width. The anion of salt is the main factor affecting ATPS_c.

Key words: aqueous two-phase system; anionic surfactant; cationic surfactant; phase behavior

引 言

阴阳离子表面活性剂混合体系在水溶液中非常容易生成沉淀, 这一现象曾经掩盖了该体系良好的应用性质。实际上, 阴阳离子表面活性剂水溶液具

有很低的表面张力, 表面活性很高^[1-4], 应用潜力很大。Olle 等对体系中表面活性剂有序组合体的结构形态进行研究时发现^[5-6], 体系中易形成在医药和生物领域中有重要作用的囊泡结构, 体系的组成是影响囊泡性质的重要原因^[7]。Li 等^[8]研究证

2005 - 04 - 28 收到初稿, 2005 - 10 - 31 收到修改稿。

联系人: 滕弘霓。第一作者: 王世虎 (1963 —), 男, 博士。

基金项目: 山东省教育厅科技发展基金。

Received date: 2005 - 04 - 28.

Corresponding author: Prof. TENG Hongni. E - mail: tenghongni@126.com

Foundation item: supported by the Scientific Proceeding Foundation of Shandong Province.

明,随着阴离子表面活性剂溶液中加入阳离子表面活性剂,体系增溶能力增大.在适当的条件下,阴阳离子表面活性剂水溶液可以形成两个互不相溶的水相系统,简称双水相(aqueous two phase system, ATPS)^[9-10],这一性质已引起理论界及应用领域工作者的广泛关注,本文将以 SDS/CTAB/H₂O 体系相行为中的 ATPS 区为研究对象,通过盐对 ATPS 区的位置和相区宽度的影响规律,探索添加剂对相区的影响机理.

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

十二烷基硫酸钠(sodium dodecyl sulphate, SDS, C₁₂H₂₅OSO₃Na),分析纯,99%,香港 FARCO 公司生产.十六烷基三甲基溴化铵[cetyl trimethyl ammonium bromide, CTAB, C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br],分析纯,>99%,中国医药集团上海化学试剂公司生产.氯化锂(LiCl),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司生产.氯化钠(NaCl),分析纯,≥99.5%,青岛化学试剂有限公司生产.氯化钾(KCl),分析纯,≥99.8%,上海试剂四厂生产.氯化铯(CsCl),分析纯,≥99.5%,上海化学试剂厂生产.氟化钠(NaF),分析纯,中国医药集团上海化学试剂公司生产.溴化钠(NaBr),分析纯,≥99.0%,上海试剂四厂生产.MD100-1型电子天平,精度0.001 g,上海天平厂.恒温水浴,精度0.1,上海医用仪器厂.

1.2 实验方法

SDS/CTAB 在一定浓度盐溶液中的相行为测定:以 0.2 mol·L⁻¹ NaCl 盐溶液为例,用 0.2 mol·L⁻¹ NaCl 溶液为溶剂分别配制 0.2 mol·L⁻¹ SDS 和 0.2 mol·L⁻¹ CTAB 溶液,将 0.2 mol·L⁻¹ SDS 溶液、0.2 mol·L⁻¹ CTAB 溶液及 0.2 mol·L⁻¹ NaCl 分别作为三元相图的 3 个顶点,在三元相图中均匀取点,配制不同组成的样品.所有样品于 40℃ 恒温水浴中恒温 36 h 后观察现象,绘制相区.在双水相区与临近区的交界附近密集配置样品点,使两点间误差小于 0.5%,恒温后取相邻的双水相点与非双水相点的中间位置为 ATPS 区边界,边界误差接近 0.25%. SDS/CTAB 在其他盐溶液中,如 0.2 mol·L⁻¹ NaF、0.2 mol·L⁻¹ NaBr、0.2 mol·L⁻¹ LiCl、0.2 mol·L⁻¹ KCl、0.2 mol·L⁻¹ CsCl 溶液中的相行为测定与以上同.

2 结果与讨论

2.1 双水相区宽度与相区位置的确定

在阴阳离子表面活性剂水溶液的三元相行为中,相图被两个规则的双水相区分为几个部分,图 1 所示为 0.2 mol·L⁻¹ SDS/0.2 mol·L⁻¹ CTAB/0.2 mol·L⁻¹ NaBr 的拟三元相行为.其中 1 区呈现均相透明现象,2 区为淡乳色,两个阴影区域为双水相区.左侧双水相区中阴离子表面活性剂含量大于阳离子表面活性剂的含量,称为阴离子双水相区(以 ATPS_a 表示);右侧双水相区中阳离子表面活性剂含量大于阴离子表面活性剂的含量,称为阳离子双水相区(以 ATPS_c 表示).两个双水相区都很规则,若将其延伸(虚线所示),它们均可通过并交于水的顶点,这说明只要阴阳离子表面活性剂的相对配比满足一定的要求,体系总浓度在一定的范围内都可以形成双水相. SDS/CTAB 在其他盐溶液中的相图与此类似.利用各双水相区在 0.2 mol·L⁻¹ SDS-0.2 mol·L⁻¹ CTAB 底边上的宽度(0.2 mol·L⁻¹ CTAB 质量分数变化范围)表示相区宽度;以双水相区中线与相图底边交点(0.2 mol·L⁻¹ CTAB 的质量分数)表示相区位置.实验中发现,相区宽度及相区位置与体系中盐的种类有很大关系.

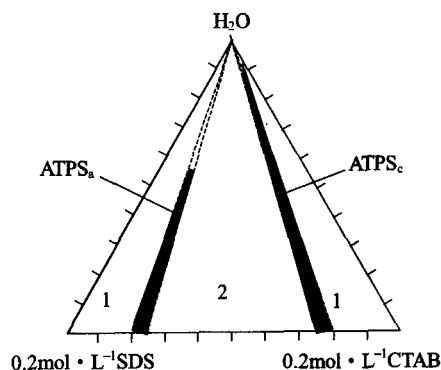


Fig. 1 Pseudo ternary phase diagram of SDS/CTAB/H₂O/NaBr

($T = 313\text{ K}$, $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{ NaBr}$ was contained in system)

1—transparent solution; 2—opalescence or milk like;

ATPS_a—anionic aqueous two-phase system;

ATPS_c—cationic aqueous two-phase system

2.2 盐的种类对相区位置的影响

实验中测定了 SDS/CTAB 混合体系在不同盐溶液中的相行为.对于阴离子相同、阳离子不同的盐,如 LiCl、NaCl、KCl、CsCl,它们对阴离子双

水相区位置影响很大; 而阳离子双水相区位置几乎不变, 这说明盐的阳离子主要影响阴离子双水相区的位置. 经分析, 双水相区位置与盐离子半径存在一定关系, 如图 2 所示. 图中的离子半径数据引自文献 [11]. 随盐阳离子半径增大, ATPS_a 区中 CTAB 含量呈明显的下降趋势, 即 ATPS_a 区朝着 SDS 方向移动; 而 ATPS_c 区中 CTAB 含量却几乎不随盐的变化而变化. 这是因为对于阴离子双水相区, SDS 组成多于 CTAB, 混合表面活性剂有序组合体带负电, 其反离子层为阳离子, 所以盐的阳离子性质直接对有序组合体产生影响. 盐的阳离子半径越大, 其在溶液中自由运动的程度越小, 越容易在反离子层中稳定存在, 其与带负电的有序组合体的作用越强, 从而要求有序组合体中阴离子表面活性剂的组成相应提高, 所以阴离子双水相区向 SDS 方向移动的程度增大. 对于阳离子双水相区, 有序组合体带正电, 反离子层为阴离子, 由于图 2 中所示的几种盐的阴离子相同 (均为 Cl⁻), 所以它们对 ATPS_c 区的影响基本相同, 阳离子双水相区的位置维持近乎相同的程度.

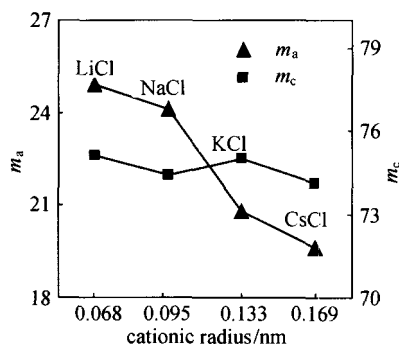


Fig. 2 Influence of salt cationic radius on position of ATPS region

[0.2 mol · L⁻¹ salt was contained in system.

The mass percentage concentration "m" is the value of middle line position of ATPS: $m = 100 \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CTAB} / (0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CTAB} + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SDS})$

m_a → value of ATPS_a; m_c → value of ATPS_c

实验中发现, 阳离子相同、阴离子不同的几种盐, 如 KF、KCl、KBr, 它们对相区位置的影响规律与图 2 恰好相反, 如图 3 所示. 盐的阴离子主要影响阳离子双水相区的位置, 阴离子半径越大, 越易使 ATPS_c 区向阳离子表面活性剂方向移动, 图 3 中阴离子双水相区曲线的平缓性表明阴离子对 ATPS_a 区几乎无影响.

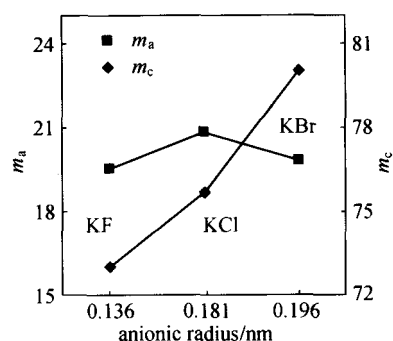


Fig. 3 Influence of salt anionic radius on position of ATPS region

[0.25 mol · L⁻¹ salt was contained in system.

The mass percentage concentration "m" is the value of middle line position of ATPS: $m = 100 \times 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CTAB} / (0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{CTAB} + 0.2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{SDS})$

m_a → the value of ATPS_a; m_c → the value of ATPS_c

2.3 盐的种类对相区宽度的影响

双水相区是阴阳离子表面活性剂相行为中的特殊区域. 根据文献 [9], 该区之所以形成 ATPS, 是因为阴阳离子表面活性剂配比恰好满足形成长程有序的液晶结构——双水相上相结构. 若阴阳离子表面活性剂配比接近 1:1, 则静电引力作用太强, 生成沉淀 (图 1 的中间区域); 若一种表面活性剂占绝对优势, 则表面活性剂极性基间的静电斥力作用太强, 有序组合体主要以短程的胶束形态存在, 如图 1 相图中两侧透明区. 双水相结构是由有序组合体中阴阳离子表面活性剂吻合的配比以及反离子层对有序组合体的稳定作用所控制.

体系中不含有盐等添加剂时, 双水相区极其狭窄, 几乎难以被发现. 本研究证明, 合适的盐能将 ATPS 区宽度有效地拓宽, 这一机理可通过反离子的变形强度即极化率得到解释. 图 4 所示为相同浓度 (均为 0.2 mol · L⁻¹) 但不同种类的碱金属氯化物对 SDS/CTAB 水溶液相行为中的双水相区宽度的影响, 横坐标表示盐阳离子的极化率. 对于 ATPS_c 区来讲, 相宽几乎不随盐阳离子的变化而改变, 这同样是由于阳离子双水相区的反离子层为阴离子, 图中所示的几种盐阴离子相同, 故对阳离子双水相区宽度的影响相同. 但对于阴离子双水相区, 作为反离子的阳离子对其相宽影响很大. 随着阳离子极化率的增大相区宽度增大, 这一规律与离子变形性有关. 在双水相区中, 有序组合体与反离子层间作用力需要维持协调吻合的关系, 如果体系

中 SDS/CTAB 在一定范围内发生变化, 只要反离子层中的离子能及时调整状态, 继续保持与有序组合体的吻合, 则双水相体系仍能存在. 对于极化率大的反离子, 其电子云状态较易随所处的电场氛围发生相应的变化, 从而满足有序组合体与反离子层间的协调吻合作用. 这种反离子的有效调节作用促使了双水相区的加宽. 但是, 图 4 中 CsCl 作用下体系的 ATPS_a 区相宽并没有像以上讨论的那样高于 KCl 体系, 这是由于 CsCl 的离子性分数下降^[12], 共价性分数上升, 反离子层中的 Cs⁺ 受到 Cl⁻ 的影响使得其对有序组合体的作用效果减弱, 故相区宽度低于 KCl 体系.

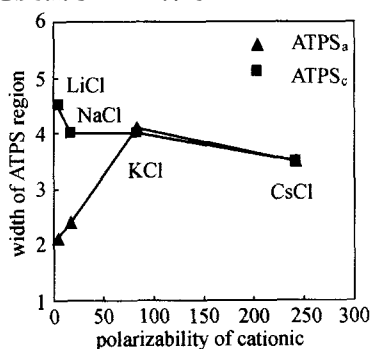


Fig. 4 Influence of polarizability of cationic on width of ATPS region
(0.2 mol · L⁻¹ salt was contained in system)

图 5 所示为阴离子极化率对两个双水相区宽度的影响. 随着阴离子极化率的增大, ATPS_a 区相宽变化幅度较小, 但 ATPS_c 区相宽呈明显上升趋势. 这一规律进一步印证了上述分析结果.

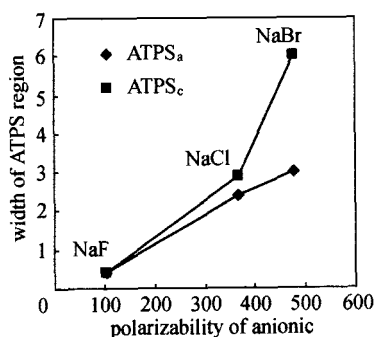


Fig. 5 Influence of polarizability of anionic on width of ATPS region
(0.2 mol · L⁻¹ salt was contained in system)

3 结 论

盐对阴阳离子表面活性剂水溶液相行为中的双水相区有重要影响. 阴离子双水相区的位置与宽度

主要受盐阳离子的影响, 盐阳离子半径越大, 极化率越高, 阴离子双水相区向阴离子表面活性剂方向移动的趋势越大, 相区越宽; 阳离子双水相区的位置与宽度主要受盐阴离子的影响, 盐阴离子半径越大, 极化率越高, 阳离子双水相区向阳离子表面活性剂方向移动的趋势越大, 相区越宽.

References

- [1] Patist A, Chabra V, Pagidipati R, Shah R, Shah D O. Effect of chain length compatibility on micellar stability in sodium dodecyl sulphate/alkyltrimethylammonium bromide solution. *Langmuir*, 1997, 13: 432-434
- [2] Góralczyk D. Thermodynamic characteristics and composition of anionic-cationic adsorption films. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1980, 77: 68-75
- [3] Rodakiewicz-Nawark J. Influence of the nature of inorganic salts and their concentration on the simultaneous adsorption of cationic and anionic surfactants, mixture of dodecyltrimethylammonium salts with sodium hexylsulfate in the solutions containing the inorganic salt of ions common with the surfactants. *J. Colloid Interf. Sci.*, 1983, 91: 368-375
- [4] Góralczyk D. Effect of inorganic electrolyte type on anionic-cationic adsorption films. *Colloids and Surfaces*, 1984, 11: 287-301
- [5] Olle Söderman, Kathleen L Herrington, Eric W Kaler, David D Miller. Transition from micelles to vesicles in aqueous mixtures of anionic and cationic surfactants. *Langmuir*, 1997, 13: 5531-5538
- [6] Herrington K L, Kaler E W, Miller D D, Zasadzinski J A, Chirulvolu S J. Phase behavior of aqueous mixtures of dodecyl trimethyl ammonium bromide (DTAB) and sodium dodecyl sulfate (SDS). *Phys Chem*, 1993, 97: 13792
- [7] Bergström M, Pedersen J S. Formation of tablet-shaped and ribbon like micelles in mixtures of an anionic and a cationic surfactant. *Langmuir*, 1999, 15: 2250-2253
- [8] Li X F, Kunieda H. Solubilization of micellar cubic phases and their structural relationships in anionic-cationic surfactant-dodecane-water systems. *Langmuir*, 2000, 16: 10092-10100
- [9] Teng Hongni (滕弘霓), Chen Li (陈莉), Liu Honglai (刘洪来), Hu Ying (胡英). Study on the phase diagrams of aqueous two-phase and microstructure of cationic-anionic mixed surfactants. *Acta Chim. Sinica*, 2001, 59 (3): 383-387
- [10] Teng Hongni (滕弘霓), Meng Lei (孟雷), Liu Nanhui (刘南辉), Liu Honglai (刘洪来). Phase behavior of SDS-CTAB-H₂O-NaBr system. *J. East China University of Science and Technology*, 2002, 28 (2): 200-203
- [11] Yin Yongjia (印永嘉). Handbook of College Chemistry (大学化学手册). Jinan: Science and Technology Company of Shandong Press, 1985: 20
- [12] Fan Xingxue (樊行雪), Fang Guonü (方国女). Principles and Applications of College Chemistry. Vol. 2. Beijing: Chemical Industry Press, 2000: 3