

芳香族小分子物质在表面活性剂溶液中的状态

王世虎^{1,3}, 雍 靛², 邵红云³, 孙美娟², 姚 军¹, 滕弘霓^{2*}

(1 石油大学 (华东) 石油工程学院, 山东 东营 257062;

2 青岛科技大学化学与分子工程学院, 山东 青岛 266042;

3 中国石化胜利油田公司采油工艺研究院, 山东 东营 257000)

关键词: 芳香族小分子; 表面活性剂

中图分类号: O647.2 文献标识码: A

阴、阳离子表面活性剂在水溶液中混合后很容易形成沉淀, 因而以往在应用上将这两种表面活性剂视为配伍禁忌。但是最近几年, 混合阴、阳离子表面活性剂水溶液理论性质的研究受到了一种程度的重视。研究发现, 该混合体系具有与单纯的离子型表面活性剂或离子与非离子型表面活性剂混合物十分不同的性质⁽¹⁻⁴⁾, 尤其是随着阴、阳离子表面活性剂的混合, 临界胶束浓度下降非常大。Mangnus Bergström 曾从理论上研究了阴、阳离子表面活性剂在混合状态下的协同效应⁽⁵⁾。Olle Söderman 等人的研究发现, 阴阳离子表面活性剂在水溶液中可以自发地形成囊泡⁽⁶⁾, 该结构为细胞模拟以及其他应用提供了良好的基础。本课题组曾对十二烷基硫酸钠/十六烷基三甲基溴化铵混合体系的双水相性质⁽⁷⁾、萃取作用⁽⁸⁾、添加剂的影响⁽⁹⁾等进行过较多研究, 发现添加剂对体系的性质有重要的影响。本文将借助于阴、阳离子表面活性剂水溶液双水相对苯甲酸钠和苯乙酸的萃取作用, 研究两种物质在阴、阳离子表面活性剂溶液中的状态, 进一步探索溶液的理论性质。

1 实验

1.1 试剂与仪器

十六烷基三甲基溴化铵 [CTAB, 中国医药 (集团) 上海化学试剂公司]; 十二烷基硫酸钠 (SDS, 香港 FARCO 公司); 无水硫酸钠 (上海试剂四

厂); 苯甲酸钠 (上海黄渡化工厂); 苯乙酸 (北京 89942 部队试剂厂)。所有试剂均为分析纯。

恒温水浴设备 (河北省黄骅市齐务电子应用厂, 精度 0.1); MD100-1 型电子天平 (上海天平仪器厂); 752 紫外分光光度计 (上海仪器总厂)。

1.2 实验方法

双水相的制备: 以 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 为溶剂分别配制含一定浓度苯甲酸钠 (或苯乙酸) 的 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{SDS}$ 和 $0.1 \text{ mol L}^{-1} \text{CTAB}$ 溶液, 将两种溶液按一定比例混合⁽⁸⁾, 摇匀后置 40 恒温水浴中数小时, 体系分层, 形成稳定的双水相。

苯甲酸钠或苯乙酸浓度的测定: 将双水相上下相分别取出一定量, 稀释成一定浓度, 利用此外分光光度计测定稀释后的两相溶液浓度。苯甲酸钠、苯乙酸的紫外吸收波长均为 282 nm。分配比的计算如下:

$$K = \frac{C_1}{C_b} = \frac{n_1 C_1}{n_b C_b}$$

K —分配比

C_1, C_b —苯甲酸钠或苯乙酸在上下相中的浓度

n_1, n_b —上下相稀释倍数

C_1, C_b —稀释后的上下相浓度

2 结果与讨论

2.1 苯甲酸钠在阴、阳离子表面活性剂水溶液中的状态

收稿日期: 2004-11-08 修回日期: 2005-04-26

联系人简介: 滕弘霓 (1965-), 女, 教授, 主要从事胶体与界面化学研究。Email: gshou@public.qd.sd.cn

阴、阳离子表面活性剂双水相是发生于带不同电荷离子型表面活性剂混合水溶液中的一个奇特现象⁽⁷⁾。在体积的三元相图中(图1)存在两个双水相区,左侧区中,SDS含量大于CTAB含量,被称为阴离子双水相区(简称ATPS_a),右侧区中CTAB含量大于SDS含量,被称为阳离子双水相区(简称ATPS_c)。两区双水相组成的差异能够导致对物质萃取作用的变化。

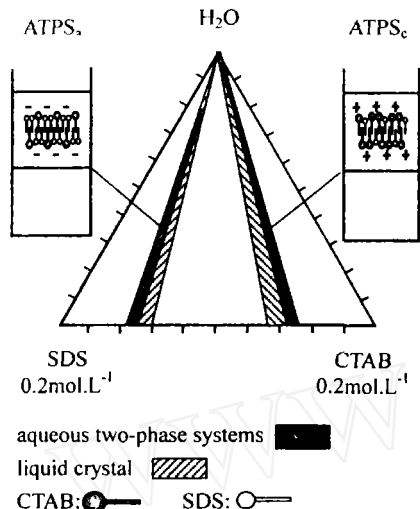


图1 H₂O/SDS/CTAB/Na₂SO₄拟三元相图

Fig 1 Pseudo ternary phase diagram of H₂O/SDS/CTAB/Na₂SO₄ (0.1mol L⁻¹ Na₂SO₄ in system, T = 323.2K)

表1为表面活性剂浓度为0.1mol L⁻¹时两区双水相对苯甲酸钠的萃取作用。苯甲酸钠在阴离子双水相区中的平均分配系数仅为1.2,几乎无萃取作用,而在阳离子双水相区中平均分配比为

表1 ATPS对苯甲酸钠的萃取作用

Table 1 The extraction of benzoate in ATPS

区域	ATPS _a	ATPS _a	ATPS _a	ATPS _a	ATPS _c	ATPS _c	ATPS _c	ATPS _c
组成	24.6	25.0	25.6	26.0	73.0	73.5	74.0	74.5
K	1.0	1.2	1.2	1.3	7.3	10.7	9.2	7.7

注:组成 = $\frac{0.1\text{mol/LCTAB}}{0.1\text{mol/LCTAB} + 0.1\text{mol/LSDS}} \times 100\%$ (质量百分比)

2.2 苯乙酸在阴、阳离子表面活性剂溶液中的状态

苯乙酸根离子具有与苯甲酸根离子类似的结构,但是其在双水相中的分配系数却存在差别。表2所示为两个双水相对苯乙酸的萃取结果,苯乙酸在两双水相中的分配比均接近1。即使有序组合体带正电的阳离子双水相体系,也没有靠静电吸引作用将带负电的苯乙酸根萃取到富表面活性剂相中,即苯乙酸并没有以离子的形式存在于有序组合体周围。从分子结构进行分析,在苯乙酸中,羟基上的H原子由于受同分子上氧原

子的吸引作用,极易与其它苯乙酸的羧基氧原子形成氢键,因此苯乙酸在水中主要以二聚体形式存在,如下所示:

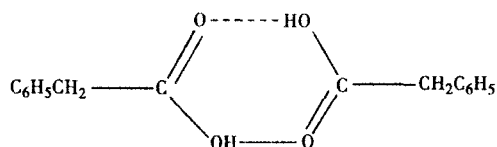


表2 ATPS对苯乙酸的萃取作用

Table 2 Extraction of phenylacetic in ATPS

区域	ATPS _a	ATPS _a	ATPS _a	ATPS _c	ATPS _c	ATPS _c	ATPS _c
组成	25.0	25.5	26.0	73.0	74.0	74.5	74.9
K	1.0	0.9	0.9	1.3	1.2	0.9	1.1

注:组成 = $\frac{0.1\text{mol/LCTAB}}{0.1\text{mol/LCTAB} + 0.1\text{mol/LSDS}} \times 100\%$ (质量百分比)

以上结果表明,苯乙酸根反离子与有序组合体静电引力作用远小于苯乙酸分子间的氢键作用,从而使得苯乙酸根离子无法以反离子形式存在。原因主要是由于苯乙酸根离子体积较大,空间作用导致其与有序组合体间距增大,库仑引力减小。

综上所述,苯甲酸根离子和苯乙酸根离子的

非棒状结构决定了其不能穿插在阴、阳离子表面活性剂有序组合体中,苯甲酸根离子能够被带正电的有序组合体吸引,从而作为反离子层形式存在。苯乙酸根离子的空间效应使得其与带正电的有序组合体的静电引力作用小于苯乙酸分子之间氢键作用,所以苯乙酸分子主要以氢键形式结合,而不存在于反离子层中。

参考文献:

- [1] Marques E, Khan A, Lindman B. *J. Phys. Chem.* 1993, 97 (17-20), 4729-4736
- [2] Yacilla M T, Herrington K L, Brasher L L. *J. Phys. Chem.* 1996, 100 (14), 5874-5879
- [3] Bergström M, Pedersen J S, Schurtenberg P. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103 (45), 9888-9897
- [4] Bergström M, Pedersen J S. *J. Phys. Chem. B*, 2000, 104 (17), 4155-4163
- [5] Bergström M. *Langmuir*, 2001, 17, 993-998
- [6] Sodeman O, Herrington K L, Kaler E W, et al. *Langmuir*, 1997, 13, 5531-5538
- [7] 腾弘霓,陈莉,刘洪来,等. *化学学报* 2001, 59 (3): 383 - 387.
- [8] 腾弘霓,王飞,刘红天. *应用化学*, 2003, 20 (8), 783-787.
- [9] 腾弘霓,孙艳芝,周帆,等; *化学研究与应用*, 2002, 14 (6): 689-692

State of aromatic micromolecule in aqueous of cationic and anionic surfactants mixture

WANG Shi-hu^{1,3}, YONG Liang², SHAO Hong-yun³, SUN Mei-juan², YAO Jun¹, TENG Hong-Ni^{2*}

(1. College of Petroleum Engng, University of Petroleum, Dong Ying 257061, China;

2. College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of

Science and Technology, Qingdao 266042, China;

3. Research Institute of Oil Production Technology, Shengli Oilfield Company, Sinopec, Dongying 257000, China)

Abstract: The state of aromatic micromolecule in cationic-anionic surfactant mixtures was investigated by the determination of distribution ratio of sodium benzoate and phenylacetic acid in them, respectively. As a result, the non-bar structures of benzoic ion and phenylacetic ion made them scarcely be able to penetrate into organized aggregations. Benzoic ions are mostly attracted by the organized aggregations positively charged, so they existed mainly in counterion layer. While phenylacetic ion, because of its steric effect, had a weak attraction to organized aggregations positively charged, which is weaker than the acting forces of hydrogen bond among phenylacetic acid molecules. So phenylacetic acid molecules did not exist in counterion layer, but it existed as hydrogen-bond form mainly.

Key words: aromatic micromolecule, surfactant

(责任编辑 钟安永)