

文章编号: 1004 - 1656(2006)05 - 0506 - 04

混合表面活性剂双水相性质的研究

王世虎¹, 绍红云², 赵玲², 陈雷², 姚军¹, 滕弘霓^{3*}

(1. 石油大学(华东)石油工程学院, 山东 东营 257062;

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: 本文利用电导法及冷冻蚀刻实验技术研究了正负离子表面活性双水相上相中的液晶结构状态及其相关性质。在双水相相体积比—组成关系曲线上及上相电导率—组成曲线上, 均存在明显的转折。转折处组成是有偏光现象的双水相与无偏光现象的双水相的分水岭, 立方液晶导电能力与容纳水的能力强于层状液晶或六方液晶。冷冻蚀刻实验证实了无偏光现象的立方液晶的存在。本文对一些机理进行了讨论。

关键词: 正负离子表面活性剂混合物, 双水相, 液晶, 电导, 相体积比

中图分类号: O646.2 **文献标识码:** A

双水相系统是一种发展很快的生物物质萃取分离系统, 以往对双水相的研究和开发大部分限于高分子双水相系统^[1-3]。近年来研究表明, 正负离子表面活性剂混合系统在适当条件下, 也能形成双水相^[4]。这种双水相在萃取选择性方面比高分子双水相系统更具优越性^[5]。作者曾对 SDS/CTAB/H₂O 系统双水相的相行为进行了研究^[6], 发现相图中存在两个双水相区, 但双水相区均非常狭窄且双水相达到稳定需要很长时间。最近, 对正负离子表面活性剂双水相系统中有序组合体结构的初步研究也有报道^[7,8]。到目前为止, 关于正负离子表面活性剂双水相性质的研究还处于起步阶段, 双水相的结构、形成机理、相关因素的影响等值得深入研究。本文将研究添加剂盐对双水相相行为的影响以及由此而导致的双水相的导电性质和相体积比的变化规律, 从而推测双水相的结构变化特点。

1 实验

1.1 试剂与仪器

十二烷基磺酸钠 (SDS, C₁₂H₂₅OSO₃Na), 分析纯, 99%, 香港 FARCO 公司生产。十六烷基三甲

基溴化铵 (CTAB, C₁₆H₃₃N(CH₃)₃Br), 分析纯, > 99%, 中国医药(集团)上海化学试剂公司生产。硫酸铵, 分析纯, 99%, 莱阳市化工股份有限公司。MD100-1 型电子天平, 上海天平仪器厂。恒温水浴(精度 0.1): 上海医用仪器厂。DDS-11 型电导率仪, 上海第二分析仪器厂生产。

1.2 实验方法

SDS/CTAB/H₂O/Na₂SO₄ 拟三元相行为的测定: 以 0.2 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液为溶剂配制 0.2 mol·L⁻¹ SDS 溶液及 0.2 mol·L⁻¹ CTAB 溶液, 将这两种溶液视为两个纯组分, 在三元相图中分别占据两个顶点, 以 0.2 mol·L⁻¹ Na₂SO₄ 溶液为三元相图的另一个顶点, 在三元相图中取点, 配置不同配比的样品, 所有样品于 40 °C 恒温 24 小时后, 观察现象, 绘制相图。相同现象的样品位于同一区域。相区边界周围密集配点, 使相区边界误差小于 1%。

偏光现象的测定: 当样品恒温稳定后, 将样品瓶取出并迅速置于偏光装置中, 若样品发亮, 则有偏光现象; 反之, 则无偏光现象。以上过程几秒钟内即可完成, 故样品温度不变。

双水相上相导电能力的测定: 双水相系统稳定后, 将 DJS-1 型铂黑电极小心插入双水相的上

收稿日期: 2005 - 04 - 29; 修回日期: 2005 - 07 - 28

通讯联系人: 滕弘霓 (1965 -), 女, 博士, 教授, 主要从事胶体与界面化学研究. Email: Tanghong@126.com

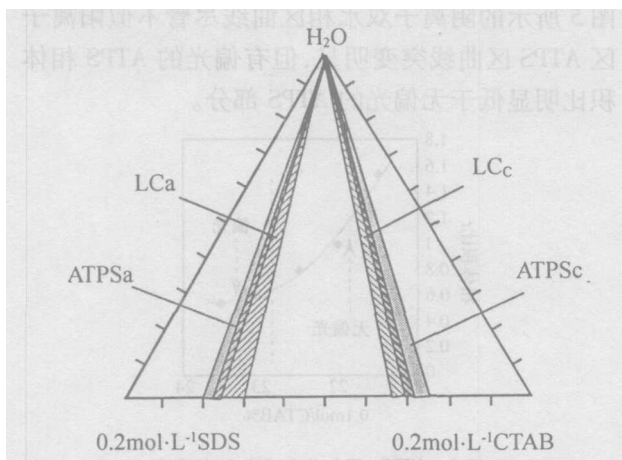
相中,恒温稳定 10min,测定上相电导率。

相体积比测定:用于制备双水相的玻璃容器为规则的圆柱形,故双水相上两相的高度之比即为相体积比, $r = V_t / V_b = h_t / h_b$

2 结果与讨论

2.1 盐对 SDS/CTAB/H₂O 相行为的影响

SDS/CTAB/H₂O 系统在 40 时形成双水相约需几十个小时,但是当系统中含有 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ 时,几分钟内即可形成双水相,2-3h 双水相可基本达到稳定。这表明盐对正负离子表面活性剂双水相的形成起着重要的作用,成为该系统双水相的重要添加剂,同时它对系统的相行为有着一定的影响。



三个顶点处均含 $0.2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{Na}_2\text{SO}_4$ ($T = 313\text{K}$)

图 1 SDS/CTAB/H₂O/Na₂SO₄ 拟三元相图

Fig 1 Pseudo ternary phase diagram of SDS/CTAB/H₂O/Na₂SO₄ system

前文^[9]的研究表明,双水相与液晶结构有着密切关系,无盐条件下,SDS/CTAB/H₂O 系统双水相上相具有偏光现象,含有液晶结构(其偏光照片见文献^[10])。在三元相图中,偏光区包含了双水相区。当系统中含有 Na₂SO₄ 时,偏光区(LC 区)与双水相区(ATPS 区)发生错位,有一部分双水相不具有偏光现象(图 1)。由此说明,Na₂SO₄ 能够改变双水相的结构状态。实验中对其他盐的影响也进行了研究,发现 NaCl、NaBr、KNO₃ 等无机盐均可以使正负离子表面活性剂混合体系的相行为发生与图 1 相似的规律。盐的种类不同时,偏光区与双水相区错位的程度存在着微小的差别。

一般认为^[9],表面活性剂在水溶液中可形成三种液晶结构:层状液晶、六方液晶、立方液晶。其中,层状液晶和六方液晶为各向异性,具有偏光现象;而立方液晶为各向同性,不呈现偏光现象。本研究认为,具有偏光现象的双水相的上相含有层状液晶或六方液晶结构。盐的加入使部分双水相上相的这种结构得到改变。通过测定不同结构的双水相的导电性质及相体积比变化规律,能够一定程度地揭示双水相上相液晶结构状态。

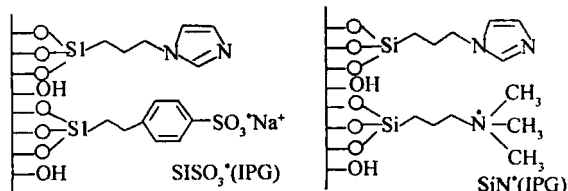


图 2 双水相上相电导率与组成的关系(ATPSc 区)

Fig 2 Relation of conductivity of top phase and the composition of ATPSc

2.2 双水相上相导电性质研究

在表面活性剂溶液中,有序组合体的结构不同时,其导电能力存在着差异。液晶属于长程有序结构,它是靠晶格间电荷的迁移导电,导电能力较强;而带电胶团靠其本身在电场作用下定向移动导电。由于胶团的体积较大,运动时受到的阻力较大,迁移速率较慢,导电能力较差;对于凝胶来说,胶团之间的相互接触限制了其在溶液中的移动,导电能力更差。所以在表面活性剂溶液中,液晶是导电能力最强的有序组合体。图 2 所示为阳离子双水相区(ATPSc, 右侧区)的双水相在表面活性剂总浓度一定时($0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$),上相电导率与组成的关系曲线。曲线呈现了明显的变化规律,有趣的是,具有偏光现象的双水相的上相的电导率小于无偏光现象的双水相上相的电导率,曲线在两者的分界处产生明显的转折。这表明,无偏光现象的双水相上相的导电能力强于层状液晶或六方液晶,这只有靠晶格间电荷的迁移才能实现,这种结构应为液晶结构,而这种液晶结构不具有偏光性,因而推测其为立方液晶。实验表明,对于阴离子双水相区(ATPSa, 左侧区)的双水相也呈现了与图 2 相似的规律。

本研究利用冷冻蚀刻复型技术证实了以上所述立方液晶结构的存在,图 3 为无偏光现象的双水相上相立方液晶结构,该结构由各向同性的单

元组成了长程结构,与文献理论预测结构相似(图 4)^[11]。

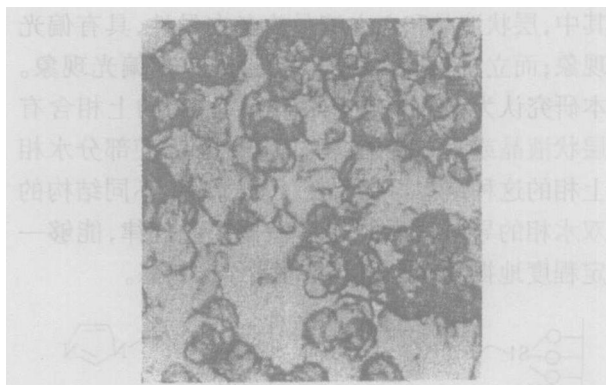


图 3 无偏光现象的双水相上相立方液晶冷冻蚀刻 TEM 图(放大 5 万倍)

Fig 3 Freeze - fracture micrographs of cubic liquid crystal for the nonpolarizing top phase of ATPS

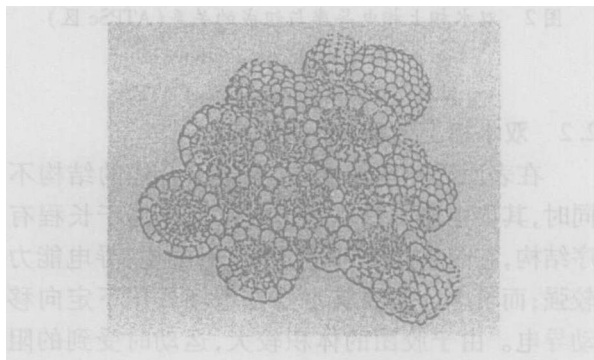


图 4 立方液晶理论预测结构^[11]

Fig 4 The theory prediction structure of liquid crystal^[11]

2.3 双水相的相体积比研究

双水相的相体积比是指双水相达到稳定后,上相与下相的体积之比。由于盐对双水相上相的液晶结构产生影响,从而导致不同组成的双水相系统的上相的液晶结构状态不同。不同结构的液晶,其容纳水的能力是不同的。图 5、图 6 所示为 SDS 与 CTAB 总浓度为 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,阴离子双水相区和阳离子双水相区的相体积比与 CTAB 相对含量的关系。两区曲线均呈现了相似规律。以阳离子双水相区曲线为例,随着 CTAB 含量增大,双水相区相体积比逐渐缓慢增大,当达到一定值时,曲线陡直上升。平缓部分曲线所代表的双水相上相有偏光现象;陡直部分曲线的双水相上相无偏光现象。由此表明:上相含有立方液晶结构的双水相的相体积比明显大于上相为层状液晶

(或六方液晶)的双水相的相体积比。曲线的拐点是具有偏光现象的双水相与无偏光现象的双水相的分界点,也即层状液晶(或六方液晶)与立方液晶的分界点。这一结果是由液晶本身的特点所决定的。对于立方液晶,它主要是通过表面活性剂形成曲面构成类似球形的结构单元,进而形成长程有序结构。在表面积相同的情况下,以球形结构存在的物体体积最大。可以认为,若表面活性剂的总浓度一定,其在溶液中形成有序组合体界面面积的能力是一定的。当 SDS 与 CTAB 合适的相对组成使溶液中形成立方液晶,则立方液晶的体积将是最大的,其容纳水的能力也随之增大,所以上相含有立方液晶结构的双水相,其相体积比明显大于上相为层状液晶(或六方液晶)的双水相。图 5 所示的阴离子双水相区曲线尽管不似阳离子区 ATPS 区曲线突变明显,但有偏光的 ATPS 相体积比明显低于无偏光的 ATPS 部分。

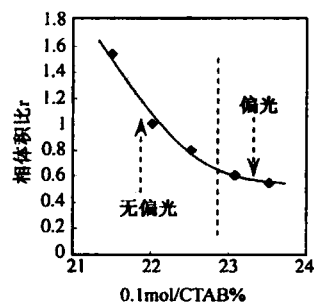


图 5 ATPS α 区相体积比与组成关系

Fig 5 Relation of r and composition in ATPS α area

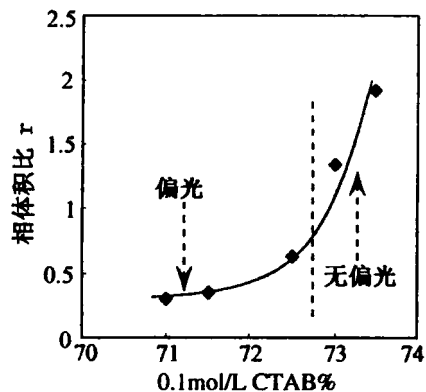


图 6 ATPS β 区相体积比与组成关系

Fig 6 Relation of r and composition in ATPS β area

3. 结论

盐能导致正负离子表面活性剂双水相上相形成立方液晶结构。在双水相相体积比—组成关系曲线上及上相电导率—组成曲线上,均存在明显

的转折。转折处组成是有偏光现象的双水相与无偏光现象的双水相的分水岭。立方液晶导电能力与容纳水的能力强于层状液晶或六方液晶。偏光技术能证实各向异性液晶的存在,冷冻蚀刻实验技术则证实了无偏光现象的立方液晶的存在。

参考文献:

- [1] Sivars U, Bergfeldt K, Piculell L Protein partitioning in weakly charged polymer - surfactant aqueous two - phase systems, *J. Chromatography B*, 1996, 680: 43 - 53.
- [2] Guan Y, Lilley T H, Garcia - Lisbona M N, Treffy T E, New approaches aqueous polymer systems: Theory, thermodynamics and applications to biomolecular separations, *Pure and Appl Chem*. 1995, 67 (6): 955 - 962.
- [3] Liu C L, Kamei D T, King J A, Wang D I C, Blankschtein D. Separation of proteins and viruses using two - phase aqueous micellar systems, *J. Chromatography B*, 1998, 711: 127 - 138.
- [4] Zhao G X, Xiao J X, Aqueous two - phase systems of the aqueous mixtures of cationic - anionic surfactants[J]. *Journal of colloid and interface science*, 1996, 177: 513 - 518.
- [5] Tong A J, Wu Y, Tan S D, Li L D. Aqueous two - phase system of cationic and anionic surfactant mixture and its application to the extraction of porphyrins and metalloporphyrins[J], *Anal Chimica Acta*, 1998, 369: 11 - 16.
- [6] Teng H, Chen L, Liu H, Hu Y. Study on the Phase Diagrams of Aqueous Two - phase and Microstructure of Cationic - Anionic Mixed Surfactants, *ACTA CHIMICA SINICA*, 2001, 59 (3): 383 - 387.
- [7] Teng H N, Meng L, Liu N H, Liu H L. Phase Behavior of SDS - CTAB - H₂O - NaBr System, *Huadong Ligong Daxue Xuebao*, 2002, 28 (2): 200 - 2003.
- [8] 滕弘霓,孙艳芝,周帆,金雪玲,蔺玉胜,化学研究与应用[J], 2002, 14 (6): 689 - 692.
- [9] 汪良御,廖松生编著,液晶化学,科学出版社,1988.
- [10] Teng H N, Lin Y S, Wang F, Li Y W, Study on the property and extraction of aqueous two - phase system of SDS/CTAB/H₂O mixture, *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2003, 8.
- [11] Rosevear F B. *J. Soc Cosmet Chem*. 19, 581, 1968.

Study on the aqueous two - phase system of cationic and anionic surfactant mixture

WANG Shi - Hu, SHAO Hong - Yun, ZHAO Ling, CHEN Lei, YAO Jun, Teng Hong - Ni^{*}
(College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology,
Shandong Qingdao 266042, Shandong, China)

Abstract: The structure and properties of liquid crystal in the top phase of aqueous two - phase system have been studied by conductivity and volume ratio. As a function of composition, the top phase conductivity as well as the volume ratio, appears a turn on its relation curve. One side of the turn is aqueous two - phase system which contains polarizing liquid crystal in top phase, the other side doesn't contain polarizing liquid crystal. The conductivity and water content of cubic liquid crystal are higher than that of lamellar or hexagonal liquid crystal. Some mechanisms are discussed.

Keywords: Cationic and anionic surfactant mixture; aqueous two - phase system; Liquid Crystal; conductivity; phase volume ratio

(责任编辑 夏传琴)