

环境因素对正负表面活性剂体系相行为的影响*

唐世华 黄建滨 王传忠

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要 在 1:1 正负离子表面活性剂混合体系(十二烷基硫酸钠/辛基三甲基溴化铵 SDS-C₈NM₃Br; 十二烷基硫酸钠/十二烷基三甲基溴化铵, SDS-C₁₂NM₃Br)中加入短链脂肪醇(乙醇, 正丙醇, 正丁醇), 正负离子表面活性剂沉淀溶解, 出现表面活性剂双水相. 上相有液晶存在, 下相有囊泡自发形成. 折光率数据和电镜结果表明, 上相为表面活性剂富集相, 下相表面活性剂浓度较低. 混合体系中, 出现表面活性剂双水相所需短链脂肪醇的体积百分数, 随短链脂肪醇的链长增加而降低. 温度升高, 出现表面活性剂双水相所需短链脂肪醇的体积百分数降低. 对 SDS/C₈NM₃Br/H₂O 体系的研究结果表明, 超声处理可使混合体系中沉淀向囊泡转化, 与短链脂肪醇的加入后的作用类似.

关键词: 正负表面活性剂, 短链脂肪醇, 表面活性剂双水相, 囊泡, 相行为

中图分类号: O647, O648

近二十年来, 正负离子表面活性剂混合体系以其特异的自组织行为(如形成胶团、囊泡、微乳、液晶和表面活性剂双水相等)及良好的稳定性而日益受到人们的关注, 并已成为研究生物膜和用于生物活性物质分离分析的理想模型体系^[1]. 但此类体系却因其在 1:1 混合(也是自组织能力和表面活性最佳)时极易发生沉淀, 使得相应的基础与应用研究受到限制. 与水溶液中大量的分子有序组合体研究工作相比, 非水和混合溶剂中的囊泡等分子有序组合体的研究较少.

1989 年俞志健等^[2]报导了十二烷基硫酸钠/十二烷基三乙基溴化铵在水溶液中可以形成表面活性剂双水相(ASTP), 并将其用于蛋白质的萃取分离^[3]. 但正负离子表面活性剂在醇/水溶剂中形成以囊泡为主要微观结构的双水相的现象却十分罕见. 本文在烷基硫酸钠与烷基三甲基溴化铵系列正负离子混合表面活性剂的水溶液中, 加入短链脂肪醇(乙醇, 正丙醇和正丁醇)后, 对体系相行为和微观结构的变化进行了研究, 发现了沉淀转化为囊泡及表面活性剂三水相的新奇现象; 对温度、力场变化对此类混合

体系的影响也进行了相应的工作.

1 实验部分

1.1 试剂

十二烷基硫酸钠(C₁₂H₂₅SO₄Na, SDS), 用无水乙醇重结晶 4 次. 辛基、十二烷基三甲基溴化铵(C_mH_{2m+1}N(CH₃)₃Br, 简记为 C₈NM₃Br、C₁₂NM₃Br), 北京化工厂试剂, 丙酮-乙醇中重结晶五次. 上述表面活性剂均经滴体积法测定表面张力-浓度曲线无最低点^[4]. 乙醇、正丙醇和正丁醇(分析纯)中加入 4A 分子筛(500 °C 烘烤 4 h 后使用), 放置超过 48 h 后蒸馏得到. 水为离子交换水中加入 KMnO₄ 放置 24 h 后蒸馏得到.

1.2 实验方法

(1)多水相的制备 保持正负离子表面活性剂总浓度 0.10 mol · dm⁻³, 比例为 1:1. 分别加入不同比例的短链脂肪醇/水混合溶剂, 恒温 30 °C 放置 10 天以上. 以相间存在清晰的界面判断为表面活性剂双水相或多水相的形成.

(2)囊泡的表征 直接取待测体系样品或 50

℃下超声震荡(海豚牌 CQ-250 水浴式超声波清洗器)0.5~2 h 后,负染色法(染液为 4% 醋酸铀酰的乙醇溶液)和冰冻复型法(样品在液氮中冷冻降温,在 JEE-4X 真空喷涂仪和 BAF-400D 高真空冷冻复型系统中以外加力将固态样品断裂)制备样品. 在 JEM-100CX II 型透射电镜下观察.

(3)折光率的测定 30 ℃下, WZS- I 型 Abbe 折光仪测定不同样品的折光率.

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂双水相的形成

由于正负离子表面活性剂在水溶液中存在强烈的电性作用, 30 ℃时 1:1 的 SDS-C₈NM₃Br/水为带乳光的有悬浮絮状物的非均相体系, SDS-C₁₂NM₃Br/水则为具有白色沉淀的非均相体系, 电镜观察均未发现体系中有囊泡存在. 分别加入乙醇、正丙醇和正丁醇等短链脂肪醇后, 各体系逐渐澄清并出现表面活性剂双水相, 出现分相所需醇含量的范围见表 1. 各体系下相一直为无色透明状态. 上相最初是无色半透明状并发现有双折射现象. 随醇含量的增加, 对于 SDS-C₈NM₃Br 体系, 当 $V_{乙醇}/V_{总}$ 、 $V_{正丙醇}/V_{总}$ 和 $V_{正丁醇}/V_{总}$ 分别大于 0.17、0.12、0.08 时; SDS-C₁₂NM₃Br 混合体系, $V_{正丙醇}/V_{总}$ 大于 0.18 时, 相应的表面活性剂混合体系的上相变为澄清透明状态. 随短链脂肪醇含量继续增加, 上相的体积也逐渐增大, 最终各体系中双水相系的两相界面会消失, 呈透明的均相溶液. 但对于正丁醇介入体系, 正丁醇含量较高时仍为两相. 这可能是由于正丁醇与水并非完全互溶的原因. 各体系上下相的体积比见表 2 和表 3.

对比表 1、2 和表 3 中数据可见, 随短链脂肪醇

表 2 1:1 SDS-C₈NM₃Br/短链脂肪醇/水体系中的相体积比和微观结构

Table 2 Phase volume ratio and microstructure of 1:1 SDS-C₈NM₃Br/short chain fatty alcohol/water systems (30 ℃)

Alcohol	$V_{alcohol}/V_{total}$	$V_{upper\ phase}/V_{total}$	Microstructure
Ethanol	0.10	0.11	vesicle (lower phase)*
	0.18	0.25	vesicle (lower phase)*
	0.21	0.30	vesicle (lower phase)*
	0.24	Single phase	Vesicle
n-propanol	0.07	0.16	vesicle (lower phase)*
	0.13	0.27	vesicle (lower phase)*
	0.14	0.48	vesicle (lower phase)*
	0.16	Single phase	Vesicle
n-butanol	0.05	0.13	vesicle (lower phase)*
	0.08	0.07	vesicle (lower phase)*
	0.14	0.10	vesicle (lower phase)*
	0.20	0.21	vesicle (lower phase)*

*No obvious vesicle found in the top phase

疏水链的增长, 出现双水相时所需醇的含量降低. 这可能是脂肪醇疏水链越长, 其与表面活性剂分子间的相互作用越强, 介入正负离子表面活性剂有序组合体中的倾向越大, 可使得正负离子表面活性剂分子更容易由沉淀进入溶液, 形成囊泡并在相行为上体现为形成双水相. 但随着脂肪醇含量的增大, 脂肪醇作为溶剂的效应越显著. 表面活性剂分子对体系疏溶剂效应逐渐减弱, 进而呈单一均相状态.

另外, 对比 SDS-C₈NM₃Br-正丙醇/水和 SDS-C₁₂NM₃Br/正丙醇/水体系可看出, SDS-C₁₂NM₃Br/正丙醇/水体系出现双水相所需正丙醇的含量较大, 分相范围亦宽, 上相体积较小. 这可能是正负离

表 3 1:1 SDS-C₁₂NM₃Br/正丙醇/水体系中的相体积比和微观结构

Table 3 Phase volume ratio and microstructure of 1:1 SDS-C₁₂NM₃Br/n-propanol/water system (30 ℃)

$V_{n-propanol}/V_{total}$	$V_{upper\ phase}/V_{total}$	Microstructure (upper phase/lower phase)
0.15~0.18	0.14~0.10	Liquid crystal/none
0.19	0.10	Liquid crystal/vesicle
0.21	0.13	Vesicle (lower phase)*
0.26	Single phase	Vesicle

*No obvious vesicle found in the top phase

表 1 正负离子表面活性剂/短链脂肪醇/水体系中的双水相

Table 1 Phase separation region of 1:1 cationic surfactants/short chain fatty alcohol/water systems (30 ℃)

System	Short chain fatty alcohol	Phase separation region ($V_{alcohol}/V_{total}$)
SDS-C ₈ NM ₃ Br-H ₂ O	Ethanol	0.10~0.21
	n-propanol	0.07~0.14
	n-butanol	≥ 0.05
	SDS-C ₁₂ NM ₃ Br-H ₂ O	n-propanol

子表面活性剂碳氢链越长,分子间相互作用越强,需要加入以溶解沉淀的正丙醇量较大的缘故。

2.2 折光率

测得 30 °C 时 SDS-C₈NM₃Br- 脂肪醇/水体系和 SDS-C₁₂NM₃Br- 正丙醇/水体系的折光率(见图 1)。图 1 表明,不加醇时,0.10 mol · dm⁻³:1 正负离子表面活性剂水溶液的折光率(SDS-C₈NM₃Br-H₂O: $n_D = 1.3355$; SDS-C₁₂NM₃Br-H₂O: $n_D = 1.3340$) 大于纯水的折光率($n_D = 1.3319$),这显然是正负离子表面活性剂的贡献。随短链脂肪醇的进一步加入,体系折光率增大。在单一液相时,折光率数值接近正负离子表面活性剂溶液折光率与短链脂肪醇折光率之和(图 1 虚线 3 为正负离子表面活性剂和短链脂肪醇/水理想均相混合时,折光率随 $V_{醇}/V_{总}$ 的变化)。当体系分相时,上相的折光率均大于虚线 3 的折光率,下相的折光率皆小于虚线 3 的折光率。表 2、3 中的结果表明,当短链脂肪醇加入量不同时,正负离子表面活性剂上下相的聚集形态不同。上

下相折光率的差别,可认为是正负离子表面活性剂在上相较富集,在下相浓度较低所致。实验还发现,双折射现象均出现在折光率最大点之前,说明聚集体结构有相应的变化。而且在正丙醇/水中,SDS-C₁₂NM₃Br 体系的双折射现象较 SDS-C₈NM₃Br 体系更明显,这显然与 SDS-C₁₂NM₃Br 体系总碳数增多,结构对称,更易形成液晶有关。

2.3 温度对正负表面活性剂双水相体系相行为的影响

上述体系的相行为对温度十分敏感,由 20 ~ 40 °C 下正负表面活性剂双水相的相行为(表 4)可见,升温不利于双水相形成。在一定实验温度范围内会出现三水相的新奇现象。

2.4 囊泡的形成

采用负染色法和冰冻复型法对上述体系进行电镜观察,发现 SDS-C₈NM₃Br/脂肪醇/水体系的下相中有球形的单室囊泡存在(图 2),囊泡大小为 400 ~ 550 nm。在上相中未发现囊泡等有序结构的存在,

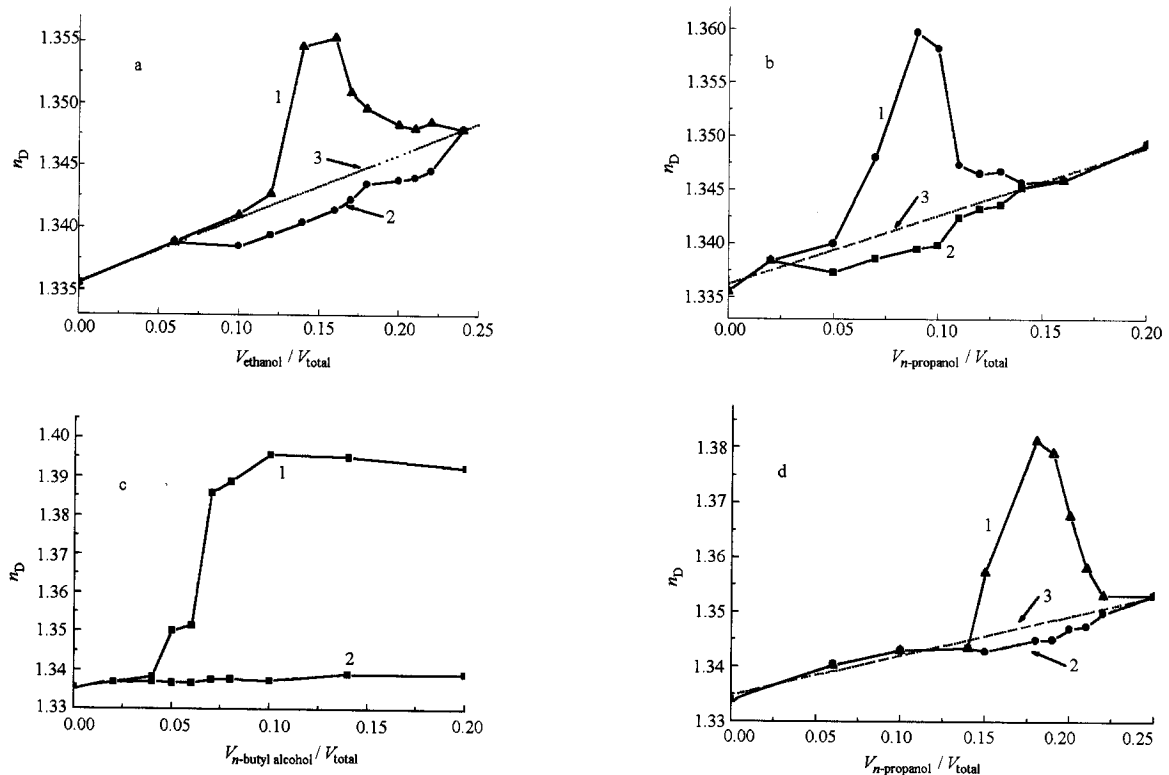


图 1 不同脂肪醇含量时体系的折光率

Fig. 1 Refrangibilities of systems at different fatty alcohol concentration (30 °C)

a) SDS-C₈NM₃Br-ethanol/water; b) SDS-C₈NM₃Br-*n*-propanol/water; c) SDS-C₈NM₃Br-*n*-butyl alcohol/water; d) SDS-C₁₂NM₃Br-*n*-propanol/water. 1 - top phase, 2 - bottom phase, 3 - ideal mixtures

表 4 温度对 SDS-C₈NM₃Br/脂肪醇/水体系相行为的影响

Table 4 Temperature effect on phase behaviors of SDS-C₈NM₃Br/fatty alcohol/water systems

Fatty alcohol	V _{alcohol} /V _{total}	T/°C				
		20	25	30	35	40
Ethanol	0.06	3*	3	3	3	3
	0.10 ~ 0.16	2	2	2	2	2
	0.17 ~ 0.22	2	2	2	1	1
	0.24	1	1	1	1	1
n-propanol	0.05	3	3	3	3	3
	0.07 ~ 0.10	2	2	2	2	2
	0.11 ~ 0.12	2	2	2	2	1
	0.13 ~ 0.14	2	2	2	1	1
n-butanol	0.16	1	1	1	1	1
	0.05	2	2	2	2	2
	0.06	3	3	3	2	2
	0.07 ~ 0.20	2	2	2	2	2

*The digit represents the number of phases

只观察到正负离子表面活性剂沉淀的细小分散体。SDS-C₁₂NM₃Br/正丁醇体系和 SDS-C₁₂NM₃Br/正丙醇/水体系的两相中亦有类似的结果(其电镜照片未示出)。

由 Israelachvili 几何规则^[6] [排列参数 $P = V_c / (a_0 l_c)$ (其中 V_c 为两亲分子疏水部分的体积, a_0 为两亲分子极性基截面积, l_c 为两亲分子疏水链长度)] 知, 当表面活性剂分子排列的紧密程度适当时, 即 P 在 0.5 ~ 1 的范围内, 体系易形成囊泡。而表面活性剂分子排列非常紧密时, P 大于 1, 体系易形成沉淀。极性有机溶剂的加入对正负离子表面活性剂的影响可能为 1) 作为溶剂介入, 有利于正负离子混合表面活性剂体系的沉淀溶解而形成溶液; 2) 作为表面活性物质介入正负离子表面活性剂的聚集体形成过程中。根据我们过去提出的溶剂介电效应原理可知^[5], 低介电常数极性有机溶剂的引入, 会使正负离子表面活性剂分子间的库仑引力增大, 造成表面活性剂分子排列紧密, 从而弥补因溶剂加入后体系疏溶剂作用降低对囊泡等分子有序组合体形成的不利影响。而乙醇、正丙醇和正丁醇的介电常数要远远小于原来的介质水(水、乙醇、正丙醇、正丁醇介电常数分别为 78.5、24.3、20.1、17.8)。

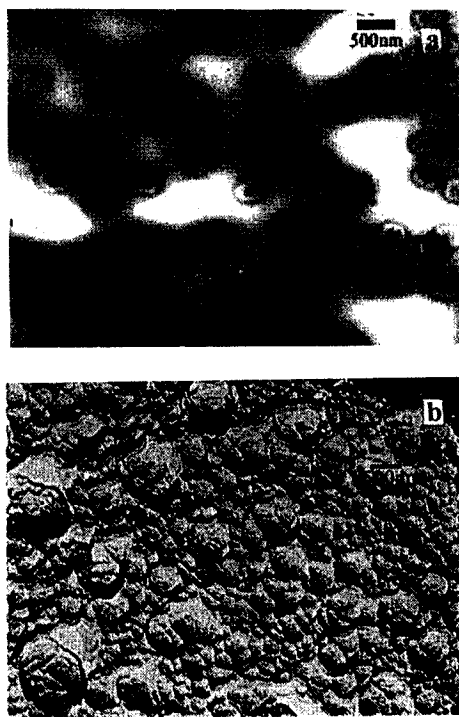


图 2 1:1 SDS-C₈NM₃Br/正丙醇体系下相中的电镜照片
Fig. 2 Electron microscopic image for the bottom phase of the 1:1 SDS-C₈NM₃Br/propanol/water ($c_{\text{total}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $V_{\text{propanol}}/V_{\text{total}} = 0.10$) systems
a) negative staining technique; b) freeze-fracture technique

将 SDS-C₈NM₃Br/水体系在 50 °C 下超声 1 h 后, 体系由絮状沉淀转化为带乳光的表观均相体系, 电镜观察发现有大量囊泡存在(见图 3)。这表明在促进正负离子表面活性剂体系中沉淀向囊泡转化的过程中, 超声作用具有和在体系中加入短链脂肪醇相近的效应。但上述二过程形成囊泡的稳定性截然不同, 超声之后约 15 天, SDS-C₈NM₃Br-水体系中囊泡消失, 又恢复至原来的絮状沉淀状态, 而加短链脂肪醇的各体系所形成的囊泡则较为稳定, 相行为在较长时间后(6 个月)也无明显变化。

3 结论

利用短链脂肪醇介入和超声作用等环境因素变

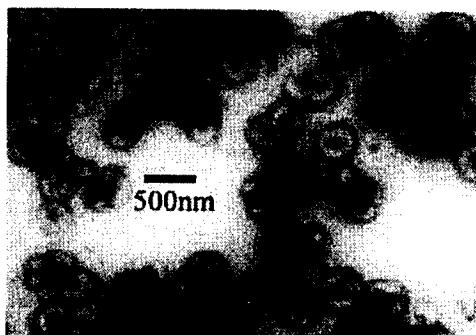


图3 1:1 SDS-C₈NM₃Br/水超声的电镜照片

Fig. 3 Electron microscopic image of vesicle formation after sonicating the 1:1 SDS-C₈NM₃Br/H₂O ($c_{\text{total}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) system

observed by negative staining technique

化对 1:1 正负离子表面活性剂混合体系(SDS-C₈NM₃Br 和 SDS-C₁₂NM₃Br)中的囊泡形成和相行为进行了研

究. 发现对易沉淀型正负离子表面活性剂混合体系,选择合适的溶剂,不仅可改善其溶解度,并能促进特定有序组合体和双水相的形成. 超声具有类似的作用,但所形成的囊泡仅具有短期稳定性. 新的实验结果无疑拓展了正负离子表面活性剂混合体系的研究范围,且对膜模拟化学的全面发展和寻找新的萃取体系具有非常重要的意义.

References

- 1 Kaler E W, Murthy A K, Rodriguez B E, Zasadzinski J A N. *Science*, **1989**, *245*: 1371
- 2 Yu Z J, Zhao G X. *J. Colloid Interface Sci.*, **1989**, *130*: 421
- 3 Xiao JX, Huang JB, He X, Bao YX, Zhu BY. *Acta Chimica Sinica*, **2000**, *58*(7): 922 [肖进新, 黄建滨, 何煦, 暴艳霞, 朱玮瑶. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **2000**, *58*(7): 922]
- 4 Zhu BY, Zhao GX. *Chemistry*, **1981**, (6): 341 [朱玮瑶, 赵国玺. 化学通报 (*Huaxue Tongbao*), **1981**, (6): 341]
- 5 Huang J B, Zhu B Y, Zhao G X, Zhang Z Y. *Langmuir*, **1997**, *13*(21): 5759
- 6 Israelachvili J N. *Intermolecular and Surface Forces*. Chapter 16. London: Academic Press, 1985

The Influences of Environment Factor on Phase Behavior of Mixed Catanionic Surfactant Systems*

Tang Shi-Hua Huang Jian-Bin Wang Chuan-Zhong

(College of Chemistry and molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract Short chain fatty alcohol (ethanol, *n*-propanol, *n*-butanol) was added into the 1:1 mixed systems of cationic and anionic surfactants (sodium dodecyl sulfate-octyltrimethylammonium bromide, sodium dodecyl sulfate-dodecyltrimethylammonium bromide). The precipitation of this kind of catanionic surfactants will be dissolved, and an aqueous two-phase will be formed after the addition of short-chained fatty alcohol. The surfactant concentration is bigger in the upper phase, and smaller in the lower phase respectively. The results of TEM and birefringence observation showed that vesicle and liquid crystal spontaneously formed in the lower and upper phase, respectively. The volume ratio of the aqueous two-phase would increase with the decrease of carbon chain of alcohol, and decrease with the increase of temperature. Sonication also promotes the transition from precipitation to vesicle, which is similar to the effect of addition of short chain fatty alcohols.

Keywords: Catanionic surfactant, Short chain fatty alcohol, Aqueous surfactant two-phase, Vesicle, Phase behavior