

## 脂肪酸盐 - 烷基吡啶盐混合体系的双水相 \*

朱玮瑶 张 镛 黄建滨 赵国玺

(北京大学化学学院, 北京 100871)

**摘要** 研究了脂肪酸盐和烷基吡啶盐混合水溶液中双水相的形成规律和性质. 考察了形成双水相的组成范围和烷基碳链长的影响. 测定了两相的密度及化学组成. 应用电子显微镜观察了两相的微观结构. 结果表明, 两相均存在囊泡结构. 两相含水均在 95% 以上. 上相为表面活性剂富集的囊泡絮凝相, 浓度远远大于下相, 相差均在二十倍以上. 下相为含有分散的囊泡的表面活性剂稀溶液.

**关键词:** 表面活性剂双水相, 囊泡, 混合阴、阳离子表面活性剂, 羧酸盐, 烷基吡啶盐

正负离子表面活性剂混合体系因具有极高的表面活性而引起人们的极大兴趣. 但是, 此类混合溶液多数在浓度稍大于 cmc 时即变得混浊或出现沉淀, 造成应用上的困难. 为解决这个问题, 系统研究了溶液的结构与相行为<sup>[1,2]</sup>. 研究中发现一个有趣的现象, 就是在适当条件下, 在水含量大于百分之九十五的正负离子表面活性剂稀溶液中可以形成两个稳定的、互不混合的水相. 两者之间存在清晰的界面, 与高分子双水相<sup>[3]</sup>类似, 被称为表面活性剂双水相<sup>[4]</sup>. 赵国玺等<sup>[1]</sup>报导了等摩尔的八烷基三乙铵与十烷基或十二烷基硫酸钠混合体系两水相的共存及十二烷基三乙铵与十二烷基硫酸钠体系双水相的形成和一些物化性质<sup>[4]</sup>. 这些体系中的双水相被归之于存在两种不同结构形态的胶团, 其中较大或形状不对称的胶团之间发生絮凝, 与含有小胶团的液相分离形成双水相.

另一方面, 鉴于囊泡与生物膜的密切关系及应用价值, 近来合成囊泡引起重视. 发现结构简单的正负离子表面活性剂混合体系可以形成囊泡<sup>[5-8]</sup>. 最近, 赵国玺等<sup>[8]</sup>发现在溴化十二烷基吡啶、溴化十二烷基三甲铵和月桂酸钠混合体系也形成双水相. 但其上相和下相均存在囊泡结构. 为区别于前一种表面活性剂双水相体系, 后者被称为囊泡双水相.

表面活性剂双水相丰富了人们对两亲分子有序组合体系的认识, 也展现出在化学物质和生化物质分离方面的应用前景<sup>[4]</sup>. 但是到目前为止, 关于双水相形成的规律和性质还缺乏系统的研究. 特别是关于囊泡双水相的研究工作更少.

本工作研究了饱和脂肪酸盐和烷基吡啶盐正负离子表面活性剂混合体系中双水相形成规律和性质, 考察了不同因素对双水相的影响及其形成机制.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂

1998-05-20 收到初稿. 1998-06-12 收到修改稿. 联系人: 朱玮瑶. \* 国家自然科学基金资助项目 (29733110)

氯代辛基吡啶, 氯代癸基吡啶, 氯代十二烷基吡啶, 氯代十四烷基吡啶, (分别简称 P8、P10、P12、P14), 均为本实验室合成(溴代烷与吡啶反应)并经多次重结晶纯化, 其水溶液表面张力曲线无最低点. 辛酸钠, 癸酸钠, 月桂酸钠, (分别简称 C8, C10, C12) 由北京化工厂化学纯产品辛酸, 癸酸, 月桂酸经纯化后以氢氧化钠中和得到. 氯化钠, 分析纯, 北京化工厂产品. 硼砂, 分析纯, 北京化工厂产品. 水, 去离子水的  $\text{KMnO}_4$  溶液放置 24 h 后蒸馏获得.

## 1.2 实验方法

1) 双水相的制备 将一定浓度的正负离子表面活性剂溶液按所需的比例混合均匀后恒温静置 ( $30\text{ }^\circ\text{C}$ ).

2) 测定烷基吡啶盐浓度 使用上海第三分析仪器厂 752C 型紫外可见分光光度计在波长 259 nm 测定吸光度以确定吡啶盐的浓度.

3) 离子选择性电极法测定钠离子和氯离子浓度 仪器: Orion811 pH/mV 计.

4) 表面张力测定 采用滴体积法<sup>[9]</sup>.

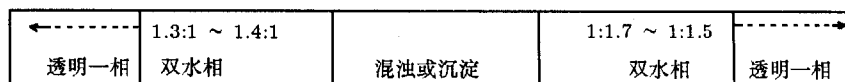
5) 密度测定 使用 PAAR-DMA45 数字型密度计.

6) 电镜观测 醋酸铀酰 4% 乙醇溶液负染色法制样, JOEL JEM-100CX 透射电子显微镜观测并拍照.

## 2 结果与讨论

### 2.1 形成双水相的组成范围

$30\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 脂肪酸钠 (C10, C12) 和氯化烷基吡啶 (P10, P12, P14) 复配体系在一定浓度及混合比例内均出现了双水相, 形成双水相的总浓度一般在  $0.1 \sim 0.05\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . 混合比例为 1:1 时出现沉淀, 增加其中一个组分, 溶液逐渐变为澄清透明. 双水相就出现在透明溶液和出现沉淀之间较窄的比例范围内. 所有体系都在正负比例为 1.8:1  $\sim$  1:1.8 之间出现双水相. 例如, 总浓度为  $0.1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  的 P12/C12 体系的情况图示如下:



### 2.2 双水相的外观与结构

一般来说, 阳离子过量体系的双水相(简称阳离子双水相)形成较快, 经 0.5  $\sim$  5 h 即可得到, 有些阴离子过量体系的双水相(简称阴离子双水相)形成较慢, 但最多经 24 h 也可得到. P10/C12, P12/C10, P12/C12, P14/C12 四个混合表面活性剂溶液的阳离子双水相的上下相均无色透明, 置于正交偏振片间观察没有透光现象(以下简称无偏光), 说明溶液中无结构不对称的有序组合体, 上相粘度明显大于下相粘度; 阴离子双水相形成较慢. 上述四对表面活性剂的阴离子双水相除 P12/C12 和 P14/C12 两体系的上相略带乳光并有偏光外, 其他上、下相均透明无偏光. 上相粘度大于下相. 振摇双水相体系, 则得到一个粘度很小的混浊溶液, 这可能是上相在下相溶液中的分散体系.

电镜观察证明各体系上相和下相均存在囊泡. 上相囊泡多而密, 下相囊泡比较稀疏. 图 1 示出典型的电镜照片.

### 2.3 双水相的稳定性

所有双水相体系在  $30\text{ }^\circ\text{C}$  均能稳定存在, 可长期静置无变化. 有些双水相体系(如 P10/C12 体

系) 在冰箱中 (2-3 °C) 放置数十小时仍能稳定存在。双水相的上下相互不相溶。若将体系振摇, 溶液立即混浊, 静置又重新分相, 界面位置不变。取出一部分上相 (或下相) 溶液, 剩余溶液振摇后静置, 仍可重新分相, 只是上相 (或下相) 溶液体积相应减少。说明双水相是一个稳定的体系。

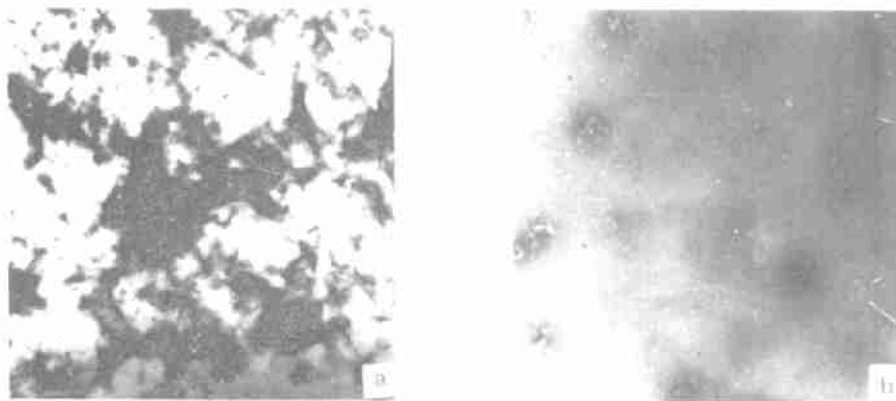


图 1 P12/C12 体系电镜照片

Fig.1 TEM photographs of P12/C12 system

a) upper phase, b) lower phase

但是, 温度对双水相稳定性的影响随体系组成而异。T < 25 °C 时 P14/C12 体系双水相被破坏, T < 10 °C 时 P12/C12 体系双水相也出现混浊。随温度降低的变化过程是, 上相先变混浊或析出晶体, 然后在下相变混浊或无变化的情况下, 上相聚状物沉入下相, 最后整个体系变混浊或析出固体。

#### 2.4 形成双水相混合体系的表面活性

用滴体积法测定了混合比例分别为 1.4:1.0 和 1.0:1.5 的 P10/C12、P12/C12、P14/C12 混合体系的  $\gamma$ -lge 曲线, 根据曲线的转折点确定它们的 cmc、 $\gamma_{cmc}$ 。结果见表 1。

表 1 正、负离子表面活性剂混合溶液的 cmc 和  $\gamma_{cmc}$

Table 1 The cmc and  $\gamma_{cmc}$  of various mixed aqueous solution of cationic-anionic surfactants

System	Cationic : anionic	cmc/mol·dm <sup>-3</sup>	$\gamma_{cmc}$ /mN·m <sup>-1</sup>
P10/C12	1.4:1.0	$7.08 \times 10^{-4}$	22.7
P12/C12	1.4:1.0	$3.02 \times 10^{-4}$	22.1
P14/C12	1.4:1.0	$1.38 \times 10^{-4}$	21.4
P10/C12	1.0:1.5	$1.00 \times 10^{-3}$	21.4
P12/C12	1.0:1.5	$3.02 \times 10^{-4}$	21.4
P14/C12	1.0:1.5	$1.38 \times 10^{-4}$	21.4

结果表明, 形成双水相的体系都具有很高的表面活性, 其 cmc 和  $\gamma_{cmc}$  都比单一表面活性剂体系小。单一表面活性剂的 cmc 皆在  $3 \times 10^{-3}$  mol·dm<sup>-3</sup> 以上。  $\gamma_{cmc}$  除 C12 外, P10、P12、P14 的都大于 35 mN·m<sup>-1</sup>[10]。在阳离子表面活性剂过量的体系中, 阳离子表面活性剂疏水链含碳数增加, cmc 逐渐减小,  $\gamma_{cmc}$  也随之降低。在阴离子过量的体系中, 阳离子疏水链增长时, 体系 cmc 也逐渐减小, 但  $\gamma_{cmc}$  却都是 21.4 mN·m<sup>-1</sup>, 低于阳离子过量体系的  $\gamma_{cmc}$ 。且三者没有差别。这可能是由于月桂酸钠的表面活性 ( $\gamma_{cmc}$  约为 22 mN·m<sup>-1</sup>)[11] 高于阳离子表面活性剂 ( $\gamma_{cmc}$  大于

30 mN·m<sup>-1</sup>), 所以在阴离子表面活性剂过量的正负混合体系中, 阳离子表面活性剂疏水链长度的影响不明显.  $\gamma_{cmc}$  较低指示阴离子过量体系的饱和单分子层排列较阳离子过剩体系的更为紧密<sup>[12]</sup>, 分子极限面积较小. 因而分子排列几何参数 ( $P=V_c/l_c a_0$ , 其中  $V_c$  为疏水基体积,  $l_c$  为疏水基链长,  $a_0$  为饱和单层平均分子面积) 更接近于 1, 有利于形成较大的囊泡和层状聚集结构<sup>[13]</sup>. 这可以解释为什么上述阳离子双水相均为透明的溶液, 而有的阴离子双水相上相显示半透明和偏光特性.

## 2.5 碳链长度对双水相的影响

表 2 列出了总浓度为 0.1 mol·dm<sup>-3</sup> 的月桂酸钠与氯化烷基吡啶混合体系中, 阳离子表面活性剂碳链长度不同时体系中双水相形成的情况. 可以看出, 固定阴离子表面活性剂不变, 随阳离子表面活性剂的碳链长度减小 ( $n=14$ 、 $12$ 、 $10$ ) 出现双水相范围增大, 且稳定性增强. 此外, 30 °C 时表面活性剂总浓度为 0.1 mol·L<sup>-1</sup> 的 P14,12,10/C8, P8/C12 和 P10/C10 体系在所有混合比例均为澄清透明的溶液, 不能形成双水相. 我们可以初步总结出一个规律, 即在 30 °C 时, 烷基碳数  $n$  的吡啶盐与碳原子数为  $m$  的羧酸盐混合体系要形成双水相, 疏水碳链长度必须满足  $n$ ,  $m > 8$  和  $(n + m) > 20$ .

表 2 不同混合表面活性剂体系的双水相

Table 2 The aqueous two phases systems of various surfactants

System	Component ratio for two phases	Temperature range for two phases(°C)	Appearance*	
			upper phase	lower phase
P8/C12				
P10/C12	1.5:1-1.2:1	<0	transparent(-)	transparent(-)
P12/C12	1.4:1-1.3:1	10	transparent(-)	transparent(-)
P14/C12	1.4:1	25	transparent(-)	transparent(-)
P10/C12	1:1.2 1:1.5	<0	transparent(-)	transparent(-)
P12/C12	1:1.5 1:1.7	10	opalescent(+)	transparent(-)
P14/C12	1:1.5	25	opalescent(+)	transparent(-)

\* + polarization; - nonpolarization.

## 2.6 两相的密度和组成

在 30 °C 下, 总浓度 ( $c_T$ ) 为 0.1 mol·dm<sup>-3</sup>. 混合比为 1.3:1.0、1.0:1.6 的 P12/C12 混合体系和混合比为 1.4:1.0、1.0:1.3 的 P10/C12 混合体系上下相的密度, 列于表 3. 30 °C 水的密度为 0.9956 g·cm<sup>-3</sup>, 0.05 mol·dm<sup>-3</sup> 氯化钠水溶液的密度为 1.0016 g·cm<sup>-3</sup>. 数据表明, 所有体系的上相密度都小于下相. 而且上相密度小于水, 下相密度大于水, 但都小于 0.05 mol·dm<sup>-3</sup> 氯化钠水溶液的密度. 前人的工作已经表明, 两亲分子有序组合体形成将导致溶液密度降低. 密度结果暗示上相的结构不同于下相, 其结构化程度高于下相<sup>[14]</sup>.

表 3 双水相的密度

Table 3 The densities of aqueous surfactant two phases (g·cm<sup>-3</sup>,  $T=30$  °C,  $c_T=0.1$  mol·dm<sup>-3</sup>)

	P12/C12		P10/C12	
	1.3:1.0	1.0:1.6	1.4:1.0	1.0:1.3
$D_{upper}$	0.9933	0.9953	0.9923	0.9924
$D_{lower}$	0.9960	0.9970	0.9971	0.9973

表面活性剂双水相是一个十分有趣而又费解的现象. 为认识其本质, 了解上下相的化学组成是必要的. 为此采用下列方法分别测定上下两相中四种离子的浓度.

烷基吡啶离子: 光度法 (特征吸收波长 259 nm). 为防止羧酸盐水解出难溶的羧酸影响溶液的透光率, 测定前调整试样 pH 到 9.18.

钠离子和氯离子: 分别利用钠离子电极和氯离子电极以离子电极法测定.

羧酸离子: 根据电中性原则, 在一相中正离子总电量与负离子总电量相等. 因此, 从以上三离子测定结果可推算出羧酸离子的量. 表 4 列出总浓度为  $0.05 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ . 混合比例为 1.30:1.00, 1.00:1.55 的 P12/C12 混合体系双水相的上下相各组分的浓度测定结果. 同时列出根据测定的各组份在上下相的浓度和上下相的体积比 ( $V_U/V_L$ ) 计算的各组份的总量与实际用量及相对误差. 结果表明, 表面活性组份的测定误差在百分之十以内. 从表中结果看出, (1) 两相均为表面活性剂稀水溶液, 含水量均大于 95%. 其中阳离子双水相上相浓度最大, 表面活性剂含量只是 4.1%. 阳离子双水相下相浓度最小, 仅约 0.3%; (2) 阳离子双水相两相均为阳离子表面活性剂过量, 阴离子双水相则均为阴离子表面活性剂过量; (3) 上相为表面活性剂富集相, 其浓度远远大于下相, 阳离子双水相上相吡啶离子和羧酸离子的浓度分别是下相的 24 倍和 31 倍; 阴离子双水相则分别是 28 倍和 5 倍. 这与囊泡的电镜结果相对应, 上相囊泡密度大于下相; (4) 上相正负离子表面活性剂的比例接近等比, 下相则偏离等比. 阳离子双水相上相正负表面活性剂浓度比为 1.16:1.00, 下相为 1.49:1.00; 阴离子双水相上相为 1.00:1.32, 下相为 1.00:7.41; (5) 无机盐在上下相的分布大致均匀, 在各相中的总浓度皆在  $4.1 \times 10^{-2} \sim 4.8 \times 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . 由此可见, 上下相溶液的密度差并非来自无机盐浓度, 而是由于上下相中表面活性离子形成的结构差异所致.

表 4 P12/C12 阳离子双水相和阴离子双水相各相组成

Table 4 The concentrations ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) of various ions in P12/C12 systems. (A, 1.30 : 1.00,  $V_U: V_L = 1.00 : 2.90$ ; B, 1.00 : 1.55,  $V_U: V_L = 1.06 : 1.00$ )

Ion	Upper phase	Lower phase	Total amount (determ., mmol)	Total amount (used, mmol)	error(%)
A					
P12 <sup>+</sup>	$9.22 \times 10^{-2}$	$3.85 \times 10^{-3}$	0.245	0.260	-5.8
Na <sup>+</sup>	$1.69 \times 10^{-2}$	$1.99 \times 10^{-2}$	0.176	0.200	-12
Cl <sup>-</sup>	$2.98 \times 10^{-2}$	$2.12 \times 10^{-2}$	0.215	0.260	-17
C12 <sup>-</sup>	$7.93 \times 10^{-2}$	$2.58 \times 10^{-3}$	0.204	0.200	+2.0
B					
P12 <sup>+</sup>	$3.42 \times 10^{-2}$	$1.23 \times 10^{-3}$	0.185	0.200	-7.5
Na <sup>+</sup>	$2.91 \times 10^{-2}$	$2.79 \times 10^{-2}$	0.291	0.310	-6.0
Cl <sup>-</sup>	$1.82 \times 10^{-2}$	$2.01 \times 10^{-2}$	0.195	0.200	-2.5
C12 <sup>-</sup>	$4.51 \times 10^{-2}$	$9.12 \times 10^{-3}$	0.282	0.310	-9.0

综观以上实验结果, 可对此类体系双水相形成的机制和结构作如下论断: 表面活性剂分子在溶液中依靠疏水缔合作用形成多种形式的分子有序组合体, 包括胶团和囊泡. 由于囊泡质点较大, 易于聚集在一起形成松散的、带有大量液体的絮凝结构. 这种絮凝结构的密度低于囊泡分散液,

导致相分离, 形成双水相. 双水相上相为表面活性剂富集的囊泡絮凝相, 下相为含有少量分散囊泡的表面活性剂稀溶液.

#### 参 考 文 献

- 1 Yu Z J, Zhao G X. *J. Colloid Interface Sci.*, 1989, 130:421
- 2 Xiao Jinxin(肖进新), Zhao Guoxi(赵国玺). *Wuli Huaxue Huchao* (物理化学学报), 1995, 11:818
- 3 Water H, Brooks D E, Fisher D. Partitioning in Aqueous Two-Phase Systems: Theory, Methods, Uses and Applications to Biotechnology, Orlando F L: Academic Press, 1985
- 4 Zhao G X, Xiao J X. *J. Colloid Interface Sci.*, 1996, 177:513
- 5 Hargreaves W R, Deamer D W. *Biochem.*, 1978, 17:3759
- 6 Kaler E W, Murthy A K, Rodriguez B E. *et al. Science*, 1989, 245:1371
- 7 Zhao Guoxi(赵国玺), Huang Jianbin(黄建滨). *Wuli Huaxue Xuebao*(物理化学学报), 1992, 5:583
- 8 Zhao Guoxi(赵国玺), Yu Wanglin(于网林), Gong Yujun(巩育军) *et al. Chin. Chem. Lett.*, submitted.
- 9 Zhu Buyao(朱步瑶), Zhao Guoxi(赵国玺). *Huaxue Tongbao*(化学通报), 1981, (6): 341
- 10 Zhao Guoxi(赵国玺). Physical Chemistry of Surfactants(表面活性剂物理化学), Beijing(北京): Peking University Press(北京大学出版社), 1991 revised version(修订版), Ch.4(第四章)
- 11 Zhao Guoxi(赵国玺), Huang Jianbin(黄建滨). *Riyong Huaxue Gongye*(日用化学工业), 1993 (1): 1
- 12 Zhu Buyao(朱步瑶), Zhao Guoxi(赵国玺). *Jingxi Huagong* (精细化工), 1985, 2(4): 1
- 13 Israelachvili J N. Intermolecular and Surface Forces, New York: Acad. Press, 1985. Ch.16
- 14 Corkill J M, Goodman D F, Walker T. *Trans. Faraday Soc.*, 1969, 63:768

### An Investigation on the Aqueous Surfactant Two Phase in Mixed Carboxylate - Alkyl Pyridinium Salt Systems

Zhu Buyao Zhang Pu Huang Jianbing Zhao Guoxi  
( Chemistry Department, Peking University, Beijing 100871 )

**Abstract** The Phenomenon of two dilute aqueous phases coexisting in mixed aqueous solutions of carboxylates and alkyl pyridinium salts were investigated. This phenomenon occurs in limit range of composition of system: limited carbon number in hydrophobic groups of surfactants; limited molar ratio of cationic and anionic surfactants; and limited concentration of surfactants. The coexistent two phases contain large amount of water, more than 95% in both. The upper phases are richer in surfactants being more than twenty fold of the concentration in lower phase. Vesicular structure exists in upper and lower phases, which are aggregated in upper phases and dispersed in the lower. The molecular ratio of cationics and anionics is more close to 1 in upper phase than that in lower phase. The concentration of inorganic ions is almost the same in both phases.

**Keywords:** Aqueous surfactant two phase, Vesicles, Mixed cationic-anionic system, Carboxylates, Alkyl pyridinium salts

---

Received 1998-05-20, revised 1998-06-12. Correspondent: Zhu Buyao. \* The Project Supported by NSFC (29733110)