

正负离子表面活性剂混合体系中高稳定性囊泡的形成

韩 峰 付宏兰 何 潇 黄建滨*

(北京大学化学与分子工程学院 分子动态与稳态国家重点实验室 北京 100871)

摘要 对总浓度为 0.01 mol/L, 摩尔比为 2:1 的十二烷基硫酸钠/溴化十二烷基三乙铵的正负离子表面活性剂混合体系形成的囊泡的稳定性进行了研究. 发现这一体系形成的囊泡在长时间放置(5 个月)后依然存在. 在加入较大量的无机盐(0.15 mol/L NaBr)、较大幅度 pH 变化(pH=2~12)、温度变化(从 80 °C 到 -22 °C) 情况下体系中的囊泡依然呈现出优异的稳定性. 在非水溶剂乙醇(100%) 中这类正负离子表面活性剂仍然可以形成囊泡.

关键词 稳定性, 囊泡, 正负混合体系

Superior Stable Vesicle Formation in Mixed Cationic and Anionic Surfactant Systems

HAN, Feng FU, Hong-Lan HE, Xiao HUANG, Jian-Bin*

(State Key Laboratory for Structural Chemistry of Unstable and Stable Species, College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The stability of vesicles in a 0.01 mol/L, 2:1 mixtures of anionic surfactant (sodium dodecyl sulfate) and cationic surfactant (dodecyl triethylammonium bromide) was investigated. Vesicles in this system still exist after 5 months and keep the stability after salt (0.15 mol/L NaBr) addition, variation of pH (2~12) and temperature (from 80 °C to -22 °C). The vesicle of sodium dodecyl sulfate and dodecyl triethylammonium bromide also formed in 100% ethanol solvent.

Keywords stability, vesicle, cationic and anionic surfactant mixture

1989 年, Kaler 等^[1]首先在正负离子表面活性剂混合体系中制备了囊泡并对其性质进行了系统的研究. 与磷脂类分子在水溶液中组成的脂质体^[2]相比, 由于具有结构简单, 稳定性好, 容易制备等优点, 这类囊泡日益受到人们的关注. 而对于相关体系囊泡稳定性的研究, 对正负离子表面活性剂混合体系的应用有着重要意义. 本课题组曾报道了烷基羧酸盐与溴代季铵盐 1:1 混合体系囊泡的稳定性^[3,4], 发现 pH 等因素的变化对囊泡的稳定性有着显著的影响. 最近有研究表明, 在十二烷基硫酸钠与溴化十二烷基三乙铵 2:1(摩尔比)混合体系形成的囊泡有着超常的稳定性, 与烷基羧酸盐与溴代季铵盐混合的体系相比, 有着良好的 pH 稳定性. 对于十二烷基硫酸钠与溴化十二烷基三乙铵混合体系, 肖进新等曾做过表面性质^[5]和形成双水相性质的研究, 并利用这一体系

形成的双水相进行蛋白质的分离^[6]. 童爱军等^[7,8]也对这一体系的双水相进行了研究. 但他们对这一混合体系中的单相区的性质尚未进行深入的研究. 这一具有超常稳定性的囊泡体系的发现, 显示了正负离子表面活性剂混合体系囊泡的实际应用的广阔前景.

1 实验部分

1.1 试剂

十二烷基硫酸钠(SDS)为 Sigma 公司产品(分析纯). 溴化十二烷基三乙铵(C₁₂NE₃Br)为溴代十二烷与三乙胺混合反应后, 丙酮-乙醚中重结晶 5 次的产品. Triton X-100 为 Fluka 公司分析纯产品. 氢氧化钠、硼砂、盐酸、冰乙酸和乙醇

* E-mail: jbhuan@chem.pku.edu.cn

Received November 8, 2002; revised and accepted May 27, 2003.

国家自然科学基金(Nos. 20233010, 20073002)资助项目.

为北京化工厂生产的分析纯试剂. 乙酸钠为北京益利精细化学有限公司生产的分析纯试剂. 溴化钠为北京化工厂生产的分析纯试剂, 600 °C灼烧 5 h 后使用. 水为去离子加高锰酸钾放置 24 h 后蒸馏所得.

1.2 实验方法

1.2.1 电镜

用冰冻蚀刻法(Freeze fracture)制备样品, 在 JEMCX-100II 型透射电镜下观察.

1.2.2 光散射

动态光散射法测定聚集体大小, 仪器为德国 ALV 公司 DLS/SLS/5022F 型激光光散射仪, 光源波长为 632.8 nm.

1.2.3 表面张力

滴体积法测定了表面张力^[9], 用式(1)求出:

$$\gamma = \frac{FV\rho g}{r} \quad (1)$$

式中 V 为液滴体积, ρ 为水的密度, g 为重力加速度, r 为滴头半径, F 为校正系数.

溶液的临界胶团浓度(cmc)和临界胶团浓度时的表面张力(γ_{cmc})可直接由表面张力-浓度对数($\gamma - \lg c$)曲线的转折点求出. 饱和吸附量 Γ_{∞} 由 Gibbs 吸附公式求算. 当离子强度和反离子强度恒定时, Gibbs 吸附公式有如下形式^[10]:

$$\Gamma_{\infty} = (1/RT) d\gamma/d\ln c \quad (2)$$

饱和吸附层中表面活性剂分子平均占有面积 A_{min} 由式(3)求出(式中 N_0 为阿伏伽德罗常数)^[10].

$$A_{min} = 1/(\Gamma_{\infty} \times N_0) \quad (3)$$

Isrealachvili 定义的几何排列参数 P 由式(4)求出^[11].

$$P = V/a_0 l_c \quad (4)$$

式中 V 是表面活性剂疏水部分的体积, a_0 为表面活性剂头基的面积, l_c 为疏水链的最大伸展长度. 计算时, a_0 用吸附层中的平均分子面积 A_{min} 近似代替, V 及 l_c 由公式(5)(6)近似求出(式中 n 为直链饱和烷基的碳原子数)^[12].

$$V = 0.0274 + 0.0269n \text{ (nm}^3\text{)} \quad (5)$$

$$l_c = 0.154 + 0.1265n \text{ (nm)} \quad (6)$$

1.2.4 pH 控制

pH=2, 5, 8, 9.2, 12 分别由 0.01 mol/kg 的盐酸、乙酸/乙酸钠缓冲溶液、硼砂缓冲溶液、NaOH 溶液配制而成.

2 结果和讨论

2.1 SDS/C₁₂NE₃Br 混合体系中囊泡的形成

30 °C 时, 各摩尔比混合溶液的外观如表 1.

表 1 SDS/C₁₂NE₃Br (1×10⁻² mol/L) 各摩尔比混合溶液的外观 (30 °C)

Table 1 Appearance of SDS/C₁₂NE₃Br (1×10⁻² mol/L) mixture at 30 °C

Mixed ratio	1 Day	3 Month
5:1	TS	TS
3:1	TS	TS
2:1	TS	TS
1:1	OP	P
1:2	OP	P
1:3	OP	P
1:5	OP	OP

TS—澄清透明 (transparent); OP—白色乳光 (opalescent); P—沉淀 (precipitation)

由表 1 可以看出, SDS 过量的体系均为澄清透明溶液, 且长时间放置均无变化, 故选择这类体系研究. 这类体系的三个比例的溶液 (5:1, 3:1, 2:1) 在 30 °C 下都有囊泡生成. 图 1 为 30 °C 下, 1×10⁻² mol/L SDS/C₁₂NE₃Br=2:1 的体系形成的囊泡. 囊泡为直径约 100~200 nm 的球形囊泡. 动态光散射实验也表明这一体系有平均流体学半径为 60 nm 的质点, 与电镜结果吻合.

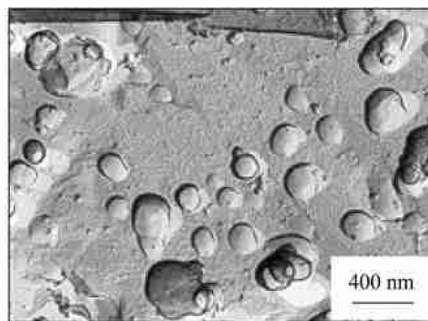


图 1 SDS/C₁₂NE₃Br (2:1) 形成的囊泡

Figure 1 Vesicles in SDS/C₁₂NE₃Br (2:1)

本课题组对 SDS 过量的体系囊泡的时间稳定性进行了研究. 表 2 为此类体系放置不同时间后的电镜结果.

由表 2 可以看出, SDS 与 C₁₂NE₃Br 比例为 5:1, 3:1 体系形成的囊泡在 21 天后消失, 但它们的比例为 2:1 体系形成的囊泡具有良好的时间稳定性, 放置 5 个月后囊泡仍然存在. 图 2 为 5 个月后体系的电镜照片. 可以看到, 囊泡直径在 30~120 nm 之间. 由于这一比例体系生成的囊泡具有良好的时间稳定性, 本课题更为集中地对这一比例的混合体系进行研究.

表2 SDS/ C₁₂NE₃Br (1×10⁻² mol/L) 混合体系囊泡的时间稳定性

Table 2 Time stability of 1×10⁻² mol/L SDS/ C₁₂NE₃Br mixture

Mixed ratio	1 Day	14 Day	21 Day	5 Month
5 :1	+	+	-	
3 :1	+	+	-	
2 :1	+	+	+	+

+有囊泡(Vesicle formed); -无囊泡(No vesicle formed)

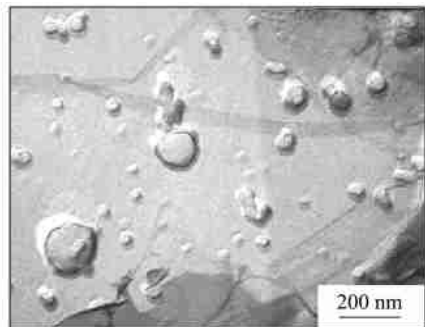


图2 放置5个月后 SDS/ C₁₂NE₃Br (2:1) 体系混合体系中的囊泡

Figure 2 Vesicles in SDS/ C₁₂NE₃Br (2:1) (after 5 months)

2.2 体系加盐(NaBr)后囊泡的稳定性

表3列出在 1×10⁻² mol/L SDS :C₁₂NE₃Br=2 :1, 3 :1 的体系中加入不同浓度的 NaBr 后,囊泡的稳定情况.由表3可知,3 :1 的体系在 NaBr 浓度为 0.10 mol/L 时被破坏,而 2 :1 的体系在盐浓度为 0.15 mol/L 时仍有囊泡存在.图3为 NaBr 浓度为 0.01 mol/L 时的电镜照片,囊泡直径在 30 ~ 100 nm 之间.

表3 SDS/ C₁₂NE₃Br 体系中加 NaBr 后囊泡的稳定性

Table 3 Vesicle stability after adding NaBr

Concentration of NaBr/ (mol·L ⁻¹)	3 :1	2 :1
0.01	+	+
0.02	+	+
0.05	+	+
0.10	-	+
0.15		+
0.20		-

+有囊泡(Vesicle formed); -无囊泡(No vesicle formed)

一般认为,0.01 mol/L 的盐会破坏囊泡^[2],而 SDS : C₁₂NE₃Br混合体系中囊泡在高浓度的盐溶液中仍能保持稳定,这可能是由于囊泡组成与体相不同而更接近于 1 :1.因此,无机盐的加入对其影响较小.至于 0.02 mol/L 的无机盐的加入,使囊泡被破坏,则可能是盐析作用的结果^[10],体系同时伴随着强烈的乳光出现.而对于摩尔比为 3 :1 的体系,由于较 2 :1 的体系正负表面活性剂体相比例更偏离 1 :1,囊泡中正负离子表面活性剂的组成可能会更加远离 1 :1,故盐

稳定性不如 2 :1 的体系好.

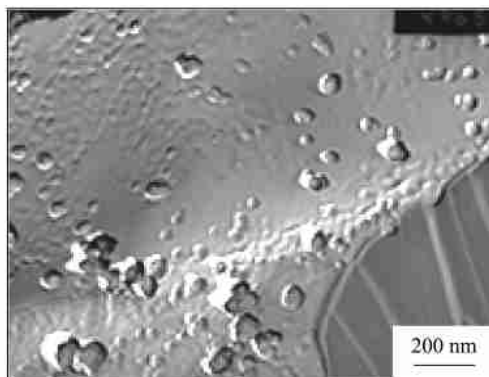


图3 SDS/ C₁₂NE₃Br (2:1) 的体系 NaBr 浓度为 0.01 mol/L 时的电镜照片

Figure 3 vesicles in SDS/ C₁₂NE₃Br (2:1) system (0.01 mol/L NaBr)

2.3 囊泡的 pH 稳定性

由于体系中形成的囊泡在 0.01 mol/L 的盐浓度下仍保持稳定,本课题研究了离子强度恒定为 0.01 mol/kg 时不同 pH 值下囊泡的稳定性.发现在 pH=2, 4.8, 7, 9.2, 12 的溶液 中均有囊泡存在.图4,5分别为 pH=2, 12 时的电镜照

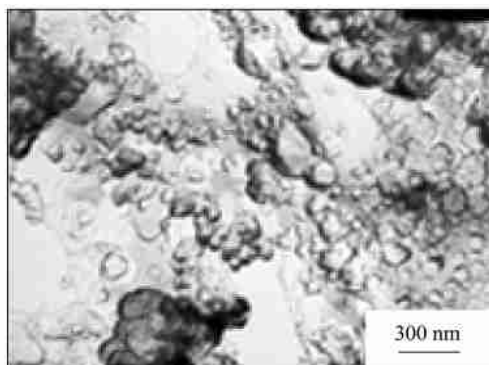


图4 SDS/ C₁₂NE₃Br (2:1) 体系 pH=2 时的电镜照片

Figure 4 Vesicles in SDS/ C₁₂NE₃Br (2:1) (pH=2)

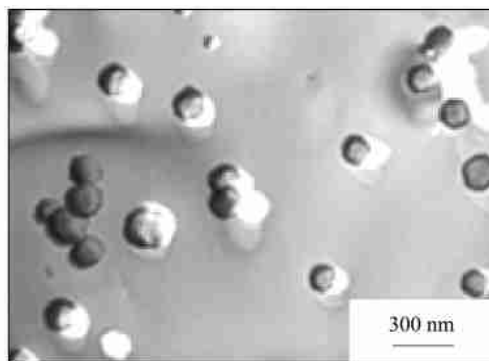


图5 SDS/ C₁₂NE₃Br (2:1) 体系 pH=12 时的电镜照片

Figure 5 Vesicles in SDS/ C₁₂NE₃Br (2:1) (pH=12)

片.由图可知,两个 pH 下的囊泡直径均在 50~120 nm 之间.动态光散射证明,两个 pH 下的体系分别有平均流体力学半径为 30 nm 和 37 nm 的质点,与电镜结果相符.图 6 为这两个 pH 下体系的光散射图.

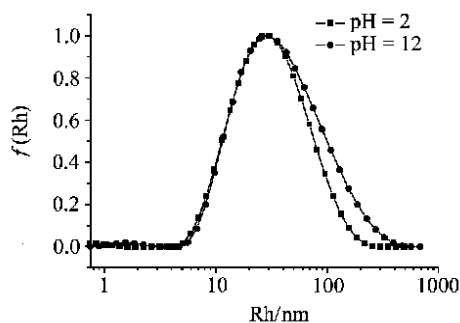


图 6 SDS/C₁₂NE₃Br (2:1) (pH=2, 12) 体系的流体力学半径

Figure 6 Hydrodynamic radius distribution of surfactant aggregates in SDS/C₁₂NE₃Br (2:1) (pH=2, 12)

对于阴离子表面活性剂为羧酸盐的正负混合体系,溶液的 pH 值对表面活性、聚集体影响显著.在 pH=9.2 时体系形成囊泡,但在 pH=5~6, 13 时体系不形成囊泡.这是由于体系内存在着 $\text{RCOO}^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{RCOOH} + \text{OH}^-$ 的水解平衡,水解产物 RCOOH 的浓度对体系中囊泡的形成有着显著影响,所以体系只在一个很小的 pH 范围内有囊泡生成^[13].但对于本体系来说,由于 SDS 和 C₁₂NE₃Br 为强酸强碱盐,在水中不发生水解反应,体系的表面活性与聚集性质受 pH 影响不大.图 7 为不同 pH 下体系的表面张力-浓度对数 (γ -lg c) 曲线.从图中可知, pH 对溶液的表面性质影响很小,五条 γ -lg c 曲线几乎重合.不同 pH 值时体系的临界胶团浓度 (cmc)、 cmc 时的表面张力 (γ_{cmc})、饱和吸附量 (Γ_{∞})、饱和吸附层中表面活性剂分子平均占有面积 (A_{min})、几何排列参数 (P) 列于表 4.

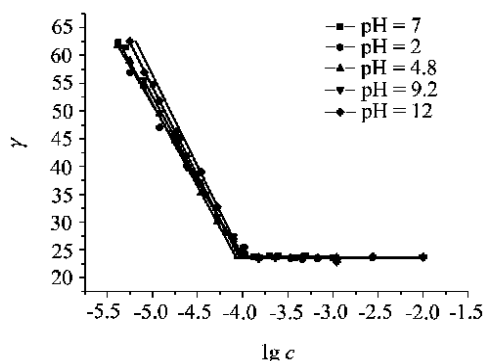


图 7 不同 pH 时的 γ -lg c 曲线

Figure 7 γ -lg c curves in different pH

由表 4 可知,各 pH 下的溶液吸附层的饱和吸附量变化很小,即在吸附层中,分子排列紧密程度相似,可以推测在聚集体中分子排列紧密程度亦相似.一般认为,几何排列参数

P 在 0.5~1 之间时体系形成囊泡^[10].本体系的几何排列参数在 0.60~0.65 之间,体系内形成囊泡是可以理解的.

表 4 不同 pH 下 SDS/C₁₂NE₃Br (2:1) 体系的表面性质及 P 参数

Table 4 Surface property and parameter P of SDS/C₁₂NE₃Br (2:1) in different pH

pH	$cmc \times 10^5 /$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\gamma_{cmc} /$ ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	$\Gamma_{\infty} \times 10^{10} /$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)	$A_{min} /$ nm^2	P
2	9.8	23.7	4.7	0.35	0.60
4.8	8.5	23.6	4.8	0.35	0.60
7	8.9	23.7	5.1	0.33	0.63
9.2	8.9	23.6	5.0	0.33	0.63
12	9.8	23.7	5.2	0.32	0.65

2.4 囊泡的热稳定性

将 SDS/C₁₂NE₃Br (2:1) 体系溶液分别加热至 60 °C 及 80 °C,在相应温度下恒温 1 h,再自然冷却至 30 °C,体系中仍存在囊泡;或将溶液冷却至 4 °C 及 -22 °C,在相应温度下恒温 1 h,再自然放置使温度恢复到 30 °C 后,体系中也仍然存在囊泡 (Freeze-thaw cycle).图 8, 9 分别为加热到 80 °C 或冷却到 -22 °C 后再恢复至 30 °C 时溶液的电镜照片.可以看到,囊泡直径在 60~100 nm 之间,加热后的体系单分散性较好.

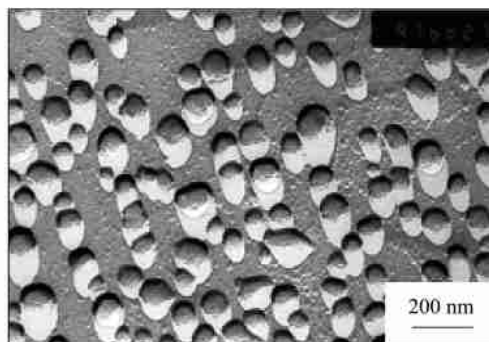


图 8 加热至 80 °C 再恢复至 30 °C 后体系的电镜照片

Figure 8 Vesicles in the system after being heated

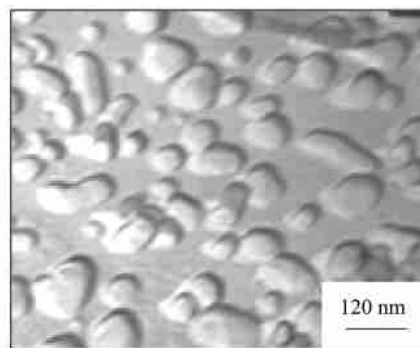


图 9 冷却至 -22 °C 再恢复至 30 °C 后体系的电镜照片

Figure 9 Vesicles in the system after being frozen

这一结果说明此体系的囊泡具有良好的温度可逆性. 在高温(80 °C)或低温(-22 °C)下, 水溶液中的囊泡可能被破坏. 但当温度恢复至 30 °C, 由于体系内自身表面活性剂分子良好的自组织能力, 囊泡重新自发地生成.

2.5 加入乙醇对囊泡的影响

对于磷脂类分子形成的囊泡, 一般认为, 乙醇含量在 6%~7% 时, 对囊泡有明显的破坏作用^[14, 15]. 1996 年 Kimizuka 等^[16]曾报道了某些双链表面活性剂可在 40% 的乙醇溶液中形成囊泡. 1997 年, 作者曾报道了烷基羧酸盐与溴代季铵盐混合的体系在 50% 的乙醇溶液中囊泡仍不被破坏^[17]. 而对于 SDS 与 C₁₂NE₃Br 按 2:1 混合的体系, 溶液中乙醇含量为 50%, 甚至为 100% 时, 囊泡仍然存在. 图 10 为 1×10⁻² mol/L SDS : C₁₂NE₃Br = 2:1 的乙醇溶液(100%) 的电镜照片. 由图可知, 囊泡直径在 20~200 nm 之间, 为多分散囊泡.

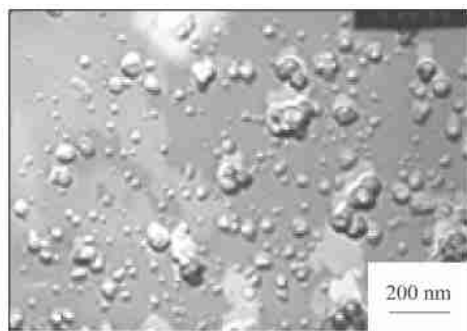


图 10 SDS/C₁₂NE₃Br (2:1) 的乙醇溶液的电镜照片

Figure 10 Vesicles in the SDS/C₁₂NE₃Br (2:1) ethanol solution

一般认为, 加入乙醇对囊泡有两方面的影响. (1) 加入乙醇使表面活性剂的疏溶剂效应减弱, 不利于囊泡的生成. (2) 由于乙醇的相对介电常数(24.3) 小于水的相对介电常数(78.5), 根据 Coulomb 公式:

$$F = Q_1 Q_2 / \epsilon_0 \epsilon r^2$$

(式中, Q_1, Q_2 为两质点所带电荷, ϵ_0 为真空介电常数, ϵ 为溶剂的相对介电常数, r 为两质点距离.) 低介电常数物质乙醇的加入, 降低了溶剂的介电常数, 使正负离子表面活性剂极性头间的静电引力增大, 从而使平均极性头基面积 a_0 变小, 几何排列参数 P 增大, 有利于囊泡的形成^[17]. 在本体系中, 第二种效应有可能补偿由于疏溶剂效应带来的不利于囊泡形成的影响, 所以在 100% 的乙醇溶液中仍有囊泡存在.

2.6 非离子表面活性剂(Triton X-100)对囊泡的影响

由于非离子表面活性剂 Triton X-100 疏水部分有较多分支结构, 一般被认为是囊泡的破坏剂^[2]. 在体系中加入不同浓度的 Triton X-100 后体系的情况于表 5 中.

由表 5 可知, 加入 0.01 mol/L 的 Triton X-100, 体系仍存在囊泡. 图 11 为体系加入 0.01 mol/L 的 Triton X-100 后的电镜照片. 由图可知, 囊泡直径在 40~80 nm 之间. 但加入 0.02

mol/L 的 Triton X-100 后, 囊泡被破坏. 这是由于 Triton X-100 插入囊泡后, 其具有多个分支的疏水链影响囊泡中的分子排列, 导致囊泡解体. 但 Triton X-100 含量较小时(0.01 mol/L), 囊泡仍可稳定存在. 阴离子表面活性剂为羧酸盐的正负混合体系, 使囊泡被破坏的 Triton X-100 的浓度亦在这一范围^[13]. 这可能是由于 Triton X-100 对囊泡的破坏作用主要在于对疏水部分空间排列的影响, 因而对于极性头不同的硫酸盐与羧酸盐分子体系有着相似的结果.

表 5 加入 Triton X-100 后囊泡的稳定性

Table 5 Vesicle stability after adding Triton X-100

Concentration of Triton X-100/ (mol·L ⁻¹)	Vesicle
0.01	+
0.02	-

+ 有囊泡(Vesicle formed); - 无囊泡(No vesicle formed)

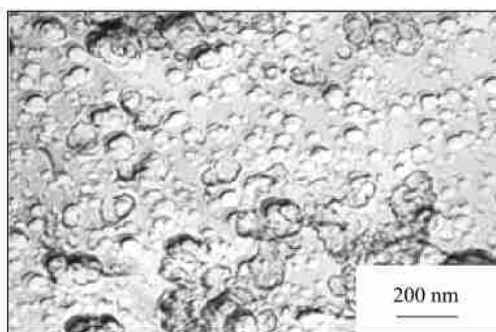


图 11 SDS/C₁₂NE₃Br (2:1) 的体系加入 0.01 mol/L 的 Triton X-100 后的电镜照片

Figure 11 Vesicles in SDS/C₁₂NE₃Br (2:1) (0.01 mol/L Triton X-100)

3 结论

30 °C 下, 总浓度为 1×10⁻² mol/L 的 SDS : C₁₂NE₃Br = 2:1 的体系本身形成稳定的囊泡, 并具有良好的时间稳定性. 由于正负离子表面活性剂极性头的强烈的静电作用, 囊泡可在高的盐浓度下以及广阔的 pH 范围内稳定存在. 此体系形成的囊泡具有良好的温度可逆性. 另外, 囊泡在乙醇溶剂中亦能稳定存在. 这些结果显示了这类正负离子表面活性剂囊泡的超常稳定性及良好的应用前景.

References

- Kaler, E. W.; Murthy, A. K.; Rodriguez, B. E.; Zasadzinski, J. A. N. *Science* **1989**, 245, 1371.
- Fendler, J. H. *Membrane Mimetic Chemistry*, Wiley, New York, **1982**.
- Zhao, G.-X.; Huang, J.-B. *Acta Phys.-Chem. Sinica* **1992**, 8, 583 (in Chinese).

- (赵国玺, 黄建滨, 物理化学学报, **1992**, 8, 583.)
- 4 Huang, J.-B.; Zhao, G.-X. *Colloid Polym. Sci.* **1995**, 273, 156.
- 5 Zhao, G.-X.; Xiao, J.-X. *Acta Phys.-Chem. Sinica* **1995**, 11, 785 (in Chinese).
(赵国玺, 肖进新, 物理化学学报, **1995**, 11, 785.)
- 6 Xiao, J.-X.; Sivars, U.; Tjemeld, F. *J. Chromatogr. B* **2000**, 743, 327.
- 7 Tong, A.-J.; Wu, Y.; Tan, S.-D.; Li, L.-D.; Akama, Y.; Tanaka, S. *Anal. Chim. Acta* **1998**, 369, 11.
- 8 Akama, Y.; Tong, A.-J.; Ito, M.; Tanaka, S. *Talanta* **1999**, 48, 1133.
- 9 Zhu, B.-Y.; Zhao, G.-X. *Huaxue Tongbao* **1981**, 6, 341 (in Chinese).
(朱 瑶, 赵国玺, 化学通报, **1981**, 6, 341.)
- 10 Zhu, B.-Y.; Zhao, Z.-G. *Fundamental of Interface Science*, Chemistry Industry Press, Beijing, **1996** (in Chinese).
(朱 瑶, 赵振国, 界面化学基础, 化学工业出版社, 北京, **1996**.)
- 11 Ismaelachvili, J. N. *Intemolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1985**.
- 12 Tanford, C. *Hydrophobic Effect*, John Wiley & Sons Inc., New York, **1980**.
- 13 Huang, J.-B.; Zhao, G.-X.; Zhu, B.-Y. *Acta Sci. Nat. Univ. Pek.* **1999**, 35, 144 (in Chinese).
(黄建滨, 赵国玺, 朱 瑶, 北京大学学报(自然科学版), **1999**, 35, 144.)
- 14 Simon, S. A.; McIntosh, T. J. *Biochim. Biophys. Acta* **1984**, 773, 169.
- 15 Zeng, J.; Smish, K. E.; Chong, P. L.-G. *Biophys. J.* **1993**, 65, 1404.
- 16 Kimizuka, N.; Wakiyama, T.; Miyachi, H.; Yoshimi, T.; Tokuhito, M.; Kunitake, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5808.
- 17 Huang, J.-B.; Zhu, B.-Y.; Zhao, G.-X.; Zhang, Z.-Y. *Langmuir* **1997**, 13, 5759.

(A0211283 SONG, J. P.; DONG, H. Z.)