

·研究通讯·

正负离子表面活性剂在短链脂肪醇/水中 沉淀—囊泡转化和双水相的形成

唐世华 黄建滨* 戴乐蓉 王传忠 付宏兰

(北京大学物理化学研究所 北京 100871)

关键词 正负离子表面活性剂, 囊泡, 表面活性剂双水相, 脂肪醇-水溶剂, 相行为

Transition from Precipitation to Vesicle and Formation of Aqueous Two-phase in the System of Catanionic Surfactants within Short Chain Fatty Alcohol/Water

TANG, Shi-Hua HUANG, Jian-Bin* DAI, Le-Rong WANG, Chuan-Zhong FU, Hong-Lan

(Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871)

Abstract In this work a way of transition from precipitation to vesicle through addition of short chain fatty alcohol was developed. By adding 7% ~ 14% (V/V) of 1-propanol or 10% ~ 21% (V/V) of ethanol at 30 °C the precipitation of catanionic surfactant was dissolved to give a two liquid-phase system. The photography of TEM demonstrated that vesicles exist in the lower phase. The phenomenon of double refraction was found in the upper phase.

Keywords catanionic surfactants, vesicle, aqueous two-phase systems, fatty alcohol/water solvent, phase behavior

自1989年Kaler等^[1]在正负离子表面活性剂混合体系中制备了性质稳定的囊泡以来,正负离子表面活性剂体系以其特异的自组织行为受到了人们的关注.1994年肖进新等^[2,3]报道了正负离子表面活性剂双水相的形成,并将其用于生物活性物质的萃取分离.然而此类体系在1:1混合(也是自组织能力和表面活性均最佳)时,因极易发生沉淀使得相应的基础研究受到限制.本文首次报道在短链脂肪醇/水溶剂中十二烷基硫酸钠和辛基三甲基溴化铵混合体系由沉淀转化为囊泡,并出现表面活性剂双水相的新现象,以期探索正负离子表面活性剂混合体系研究的新途径.

1 实验部分

1.1 试剂

十二烷基硫酸钠($C_{12}H_{25}SO_4Na$, SDS),经无水乙醇4次重结晶.辛基三甲基溴化铵($C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$, OTAB),北京化工厂试剂,丙酮-乙醇中多次重结晶.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].

正丙醇和乙醇:在分析纯试剂中加入4 Å分子筛(500 °C烘烤4 h后使用)浸泡48 h以上以去除微量水,再蒸馏得到.

水:离子交换水中加入 $KMnO_4$ 放置24 h后蒸馏

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

Received June 11, 2001; revised July 25, 2001; accepted October 13, 2001.

国家自然科学基金(Nos. 29733110, 29992590-4)和国家教委骨干教师资助项目.

而得.

1.2 实验方法

囊泡及双水相的制备:正负离子表面活性剂的摩尔比为 1:1,总浓度 $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. 分别加入不同比例的短链脂肪醇/水混合溶剂,恒温水浴中放置 10 d 以上以达到平衡,肉眼观察其相分离. 对于表面活性剂双水相形成的判断标准是相间存在清晰的界面.

囊泡的表征:采用负染色法(染液为 4% 醋酸酞铀的乙醇溶液)制备样品. 在 JEM-100CX II 型透射电镜下观察.

折光率测定:30 °C 下, WZS- I 型 Abbe 折光仪测定不同样品的折光率.

2 结果与讨论

1:1 SDS/OTAB 混合体系的水溶液中存在强烈的电性作用,30 °C 时为有悬浮絮状物的非均相体系,带乳光并微具偏光性,电镜观察未发现囊泡存在. 加入短链脂肪醇后,体系逐渐澄清并出现表面活性剂双水相;SDS/OTAB 混合体系出现双水相的范围分别为: $V_{\text{正丙醇}}/V_{\text{总}} = 0.07 \sim 0.14$, $V_{\text{乙醇}}/V_{\text{总}} = 0.10 \sim 0.21$. 上下相体积比见表 1. 随醇含量增加,体系上相最初为无色、半透明的油状有偏光,当 $V_{\text{正丙醇}}/V_{\text{总}}$ 和 $V_{\text{乙醇}}/V_{\text{总}}$ 分别大于 0.12,0.17 时为澄清透明状态;下相则一直为无色透明状. 最后两相界面消失,呈清晰透明的均相溶液,见图 1. 这两类体系的相行为对温度非常敏感,在特定温度时甚至会出现界面清晰的三水相现象.

表 1 脂肪醇/水中 1:1 SDS/OTAB 体系的上下相体积比 (30 °C)

Table 1 Phase volume ratio of 1:1 SDS/OTAB system in fatty alcohol/H₂O (30 °C)

$V_{\text{正丙醇}}/V_{\text{总}}$	$V_{\text{上相}}/V_{\text{下相}}$	$V_{\text{乙醇}}/V_{\text{总}}$	$V_{\text{上相}}/V_{\text{下相}}$
0.02	单一浑浊相	0.04	单一浑浊相
0.07	0.16	0.10	0.11
0.09	0.15	0.12	0.22
0.10	0.19	0.14	0.18
0.12	0.22	0.16	0.24
0.13	0.27	0.18	0.25
0.14	0.48	0.21	0.30
0.16	单一透明相	0.24	单一透明相

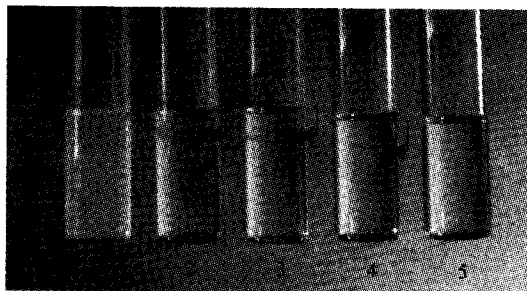


图 1 正丙醇加入量对 SDS/OTAB/H₂O 体系相分离的影响

$V_{\text{正丙醇}}/V_{\text{总}}$: 1—0.00; 2—0.10; 3—0.12; 4—0.13; 5—0.16

Figure 1 Effect of 1-propanol addition on phase separation of SDS/OTAB/H₂O system

$V_{1\text{-propanol}}/V_{\text{total}}$: 1—0.00; 2—0.10; 3—0.12; 4—0.13; 5—0.16

利用负染色法所得电镜结果表明: SDS/OTAB-脂肪醇-水体系的下相中有较大的球型单室囊泡存在(见图 2). 图 2a 为 SDS/OTAB-正丙醇-水体系,囊泡直径约 490 nm ($V_{\text{正丙醇}}/V_{\text{总}} = 0.10$);图 2b 为 SDS/OTAB-乙醇-水体系,囊泡直径约 370~550 nm ($V_{\text{乙醇}}/V_{\text{总}} = 0.21$). 上相中则未观察到囊泡等有序结构,但发现了正负离子表面活性剂颗粒的细小分散体 ($V_{\text{正丙醇}}/V_{\text{总}} = 0.10$). 在 $V_{\text{正丙醇}}/V_{\text{总}} = 0.09$ 和 $V_{\text{乙醇}}/V_{\text{总}} = 0.16$ 之前的单相和双水相的上相,发现有偏光现象,表明可能有液晶存在.

30 °C 时,分别测得 SDS/OTAB-正丙醇-水和正丙醇/水体系的折光率见图 3. $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 1:1 SDS/OTAB 混合体系的折光率在不加正丙醇时大于纯水的折光率. 正丙醇加入后,体系折光率又增大. 在单一液相时,折光率数值接近 SDS/OTAB 溶液折光率与正丙醇折光率增值之和(图中虚线 c 为 SDS/OTAB-正丙醇-水体系理想均相混合时,折光率随 $V_{\text{正丙醇}}/V_{\text{总}}$ 的变化). 当体系分相时,上相的折光率均远大于虚线 c 的折光率,下相的折光率皆小于虚线 c 的折光率;上下相折光率的差别,可认为是正负离子混合表面活性剂在上相较为富集,在下相浓度较低所致. 并且偏光现象均出现在折光率最大点之前,表明聚集体的结构也有相应的变化. 在 SDS/OTAB-乙醇-水体系中,其折光率和偏光现象都有类似的结果.

该体系在脂肪醇/水溶剂中出现双水相和形成囊泡的原因可能是,醇的加入,一方面改善了溶剂的性质,体系疏溶剂作用减弱,沉淀溶解,部分正负离子表面活性剂分子进入溶液;另一方面短链脂肪醇介入正负离子混合表面活性剂的分子有序组合体

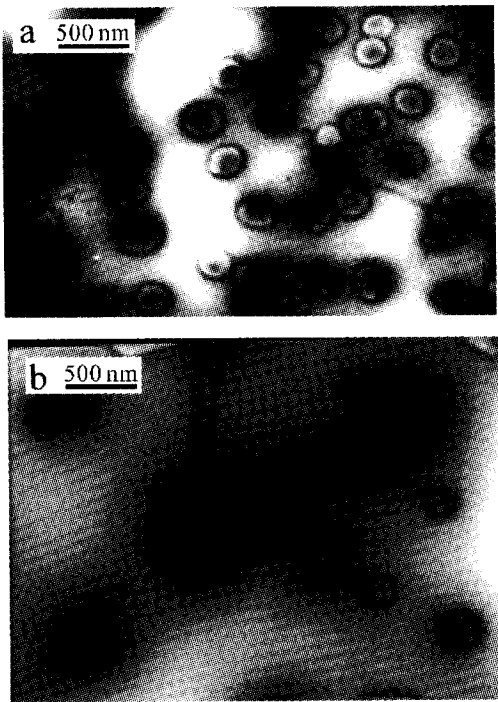


图2 1:1 SDS/OTAB ($c_{\text{总}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)在脂肪醇/水中的电镜照片

a— $V_{\text{正丙醇}}/V_{\text{总}} = 0.10$; b— $V_{\text{乙醇}}/V_{\text{总}} = 0.21$

Figure 2 Electron microscopic image in the 1:1 SDS/OTAB fatty alcohol-water systems observed by negative staining technique

$c_{\text{total}} = 0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; a— $V_{1\text{-propanol}}/V_{\text{total}} = 0.10$; b— $V_{\text{ethanol}}/V_{\text{total}} = 0.21$

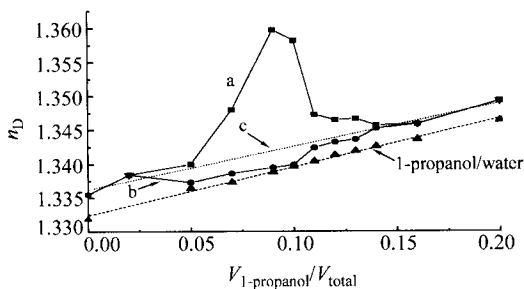


图3 不同正丙醇含量时体系的折光率(30 °C)

SDS/OTAB-正丙醇-水体系: a—上相; b—下相; c—理想混合

Figure 3 Refrangibilities at different 1-propanol concentration (30 °C)

SDS/OTAB-1-propanol-water system; a—top phase; b—bottom phase; c—ideal mixtures

中.当短链脂肪醇的加入量不同时,正负离子混合表面活性剂在上、下相中采取不同的聚集形态,故出现表面活性剂双水相.折光率测定结果表明,上相是表面活性剂富相,下相是表面活性剂贫相.由于乙醇的极性比正丙醇大,其降低体系疏溶剂效应的能力与进入正负离子表面活性剂分子有序组合体中的倾向均低于正丙醇,因而形成表面活性剂双水相时所需的含量较正丙醇高,同时上下相的体积比也较小.应用前文^[5,6]提出的溶剂介电效应原理和 Israelachvili 的几何规则^[7] $P = V_c / (a_0 l_c)$ (其中 V_c 为分子疏水部分的体积, a_0 为极性基截面积, l_c 为疏水链的长度),低介电常数溶剂短链脂肪醇的引入可能使 P 因子进入 0.5 ~ 1 的范围内,体系易形成囊泡.实验中还发现 1:1 SDS/DTAB(十二烷基三甲基溴化铵)在正丙醇/水中亦有双水相和囊泡出现,而且偏光现象更为明显,可能是 SDS/DTAB 体系总碳数增加、结构对称,更易形成液晶.

以上结果表明,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,不仅可以改善其溶解度,并可促进特定有序组合体和双水相的形成.新实验结果既拓宽了正负离子表面活性剂的研究范围,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 Xiao, J. X.; Zhao, G. X. *Chin. J. Chem.* **1994**, *12* (6), 555.
- 3 Xiao, J. X.; Huang, J. B.; He, X.; Bao, Y. X.; Zhu, B. Y. *Acta Chim. Sinica* **2000**, *58* (7), 922 (in Chinese). (肖进新, 黄建滨, 何 煦, 暴艳霞, 朱步瑶, 化学学报, **2000**, *58* (7), 922.)
- 4 Zhu, B. Y.; Zhao, G. X. *Huaxue Tongbao* **1981**, *6*, 341 (in Chinese). (朱步瑶, 赵国玺, 化学通报, **1981**, *6*, 341.)
- 5 Huang, J. B.; Zhu, B. Y.; Zhao, G. X.; Zhang, Z. Y. *Langmuir* **1997**, *13* (21), 5759.
- 6 Huang, J. B.; Zhu, B. Y.; Mao, M.; He, P.; Wang, J.; He, X. *Colloid Polym. Sci.* **1999**, *277*, 354.
- 7 Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, **1985**, Chapter 16.