正、负离子表面活性剂混合体系溶致液晶生成的相行为*

胡尚林** 黄 龙 戴乐蓉

(北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871)

摘要 研究了烷基(C_8, C_{12}, C_{14})三甲基溴化铵、烷基(C_{12}, C_{14})溴化吡啶与烷基(C_8, C_{12})硫酸钠混合体系溶致液晶形成的条件与结构的变化。在高浓度的水溶液中,随着正、负离子表面活性剂摩尔比接近于1,液晶结构由六角相过渡为层状相。表面活性剂非极性链长改变,对相行为影响显著,短碳链的正、负离子表面活性剂混合体系,在等摩尔比时,体系为层状液晶或立方液晶为主,夹杂少许沉淀。随碳链增长,两类表面活性剂间的静电吸引效果表现为生成沉淀的摩尔比例范围变宽,沉淀量增多,共存的液晶相减少,甚至消失。若只改变正离子的极性头基,季胺盐比吡啶盐与烷基硫酸盐的作用要强,形成不溶物的混合摩尔比例范围更宽。

关键词: 混合表面活性剂, 烷基硫酸钠, 烷基三甲基溴化铵, 溶致液晶, 相行为

分子以上层次有序高级结构的分子聚集体的形成对体系的性质与功能有特殊的影响,在生命体系中,分子有序排列形成细胞膜,使得它得以完成各项生物功能,归纳不同种类分子间相互作用对分子以上层次聚集体形成的基本规律,对揭示其形成的本质,研究其结构与功能的关系有重要的理论与实际意义。

以正、负离子表面活性剂分子为组元的混合体系,除分子非极性部分有显著的疏水效应外,分子的极性部分有强烈的静电作用,是研究分子相互作用形成高级结构的合适模拟体系,正、负离子型表面活性剂混合体系的稀溶液中,胶团、囊泡等分子有序聚集体的形成、共存以及转化有许多新的特点与相行为^[1-5]。当溶液浓度增大时,由于强烈的静电作用,体系极易出现沉淀,因而对正、负离子表面活性剂体系中溶致液晶形式的有序组合高级结构及相行为研究很少^[5],而从稀溶液向浓溶液的变化过程必然涉及胶团、囊泡、囊泡聚集体向液晶结构的过渡,其中复杂的相行为尚待研究。为此,本工作以高浓度的混合体系水溶液为基础,研究了不同链长及结构的正离子表面活性剂(季胺盐、吡啶盐)与负离子表面活性剂(烷基硫酸钠)在不同混合比例时形成溶致液晶的条件及结构,以了解静电相互作用与疏水相互

作用对液晶形成的影响。

1 实验试剂与方法

1.1 试剂

八烷基三甲基溴化铵(OTAB)、十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)、十四烷基三甲基溴化铵(TTAB)、十二烷基溴化吡啶(DPB)、十四烷基溴化吡啶(TPB)、十二烷基硫酸钠(SDS),以上皆为分析纯试剂;八烷基硫酸钠(SOS)为分析纯,二次重结晶。

1.2 实验方法

相图的测定:称取总量约为0.3 g的不同质量比例的正、负离子混合表面活性剂,放入具塞小试管中,向其中逐滴加入去离子水,充分混合均匀,离心,在30℃放置恒温,待其平衡,观测其相态,并在偏光显微镜下确定液晶存在与否。

液晶结构的测定:在Dmax 200型(Rigaku公司)X射线衍射仪上测定液晶样品的结构,仪器为Cu阳极, K_α 辐射, Ni 滤片,工作管压50 kV,管流150 mA。

2 结果与讨论

2.1 液晶相的形成

溶致液晶是两亲分子以分子聚集为胶团,并进

图1 SOS-RTAB-H₂O 体系液晶相区Fig. 1 Liquid crystal Phase area for SOS-RTAB-H₂O systems

H-hexagonal L. C. L-lamellar L. C. L+S lamellar L. C. and precipitate; C+S Cubic L. C. and precipitate

a) SOS-OTAB-H₂O, b) SOS-DTAB-H₂O, c) SOS-TTAB-H₂O

一步规则堆积而成的高级有序结构,它们随两亲分子的性质、结构不同,表现出不同的液晶结构,各种正、负离子混合表面活性剂在水中形成液晶的相行为与其混合比例密切相关。

2.1.1 八烷基硫酸钠-烷基三甲基溴化铵(RTAB)混合体系

SOS-RTAB($R = C_8, C_{12}, C_{14}$)混合体系与 H₂O 形成液晶相区的部分相图如图 1 所示。三角相图的左边线为 RTAB 与水二元体系,随着季胺盐中烷基碳链的增加,其疏水性增强,疏水基逃逸水相的趋势增大,在较低的浓度下可形成分子聚集体,因此正离子表面活性剂形成液晶相的浓度降低。另一方面,分子的碳链增长,使两亲分子之间的疏水相互作用增强,有利于两亲分子的紧密排列。因而出现液晶相的浓度范围变大,OTAB,DTAB,TTAB 在水中形成液晶相的质量分数浓度范围依次为 73~86%, 53~78%, 38~70%, 由于季胺盐型阳离子表面活性剂极性基有较强的亲水性,在较浓的水溶液中皆可形成六角型溶致液晶。

三角相图的右边线为 SOS-H₂O 体系,在 SOS 浓度为 48~63% 的范围也可形成六角液晶。

溶致液晶的结构类型与组元分子的堆积比 R_p 有关。 $R_p = v/a_0l$ (v 和 l 分别是两亲分子的非极性链的体积和长度, a_0 是极性基头的有效面积)^[6], 当 R_p 值为 $1/3 \sim 1/2$ 时,形成六角液晶, R_p 值在 $1/2 \sim 1$ 之间形成层状液晶。在 RTAB-H₂O 或 SOS-H₂O 体系中,单一表面活性剂分子极性头基间的电荷排斥作用,使得 a_0 的数值较大,因而 R_p 值较低,只形成六角液晶。

在正、负离子表面活性剂混合体系中,两类表面

活性剂极性基的静电吸引作用,使头基的有效面积减小,随着相反电性的表面活性剂的含量增加, R_p 值逐渐增大,相应液晶的结构由六角相(H)逐渐变为层状相(L),当正、负离子表面活性剂分子为等摩尔比时(图中虚线的位置)分子间的静电作用最强,导致溶解度下降,体系中有部分不溶性沉淀生成。此时体系为层状液晶(或立方液晶)与沉淀的混合物(相图中的黑色部分)。另一方面,疏水的相互作用亦有影响。在此 SOS 的链长固定,只改变正离子表面活性剂疏水基的链长,可以发现,随季胺盐中烷基链长增加,在等摩尔比时生成白色沉淀的数量增加,在 SOS-OTAB 体系中,仅有极少量的沉淀夹杂在液晶中,而在 SOS-TTAB 体系中,则是大量沉淀与液晶混杂在一起, SOS-DTAB 的情况介于二者之间。在偏光显微镜下观察,可看到液晶的纹理中夹杂有块状沉淀。此外,碳链增长,使疏水效应增强,正、负离子表面活性剂形成沉淀的混合组分比例范围扩大,由图 1 中看出,随季胺盐的碳链由 $n = 8, 12, 14$ 增加,液晶与沉淀混合物的黑色区域面积增大。

值得提出的是,DTAB-SOS-H₂O 体系中在等摩尔混合比时出现了立方相与沉淀的混合物,由于非极性链长的变化对 R_p 的值也有影响。在一些体系中当 R_p 的数值在 $1/2 \sim 2/3$ 时,可出现双连续结构的立方液晶相^[7]。DTAB 与 SOS 中非极性基碳原子数分别为 12 与 8,有可能在接近等摩尔比时两种分子混合时的 R_p 值恰好接近此范围,出现了立方液晶结构。其它混合体系由于 a_0 与 l 的数值各不相同,则无类似的结构出现。

2.1.2 八烷基硫酸钠与烷基溴化吡啶(RPB)混合体系

SOS 与烷基溴化吡啶混合体系与 H₂O 形成液

图2 SOS-RPB-H₂O体系液晶相区Fig. 2 Liquid crystal phase area for SOS-RPB-H₂O systems

H-hexagonal L. C. L-lamellar L. C. L + S lamellar L. C. and precipitate

a) SOS-DPB-H₂O, b) SOS-TPB-H₂O

晶的部分相图如图2所示,其中DPB-H₂O与TPB-H₂O二组分皆可形成六角结构的液晶相,其质量分数浓度范围各自为63~78%和47~70%,在此,正离子表面活性剂的极性头基为吡啶环,由于吡啶环的空间效应影响有序排列的程度,因而它们形成液晶的浓度区间分别比对应碳链的DTAB与TTAB形成液晶的浓度范围小。

SOS与上述烷基溴化吡啶混合物在水中也可形成液晶相,随着混合物中两者摩尔比逐渐接近于1,液晶结构由六角相转变为层状相。在正、负离子表面活性剂为等摩尔比时,层状液晶中也混杂有少许沉淀,随烷基溴化吡啶中碳链增加,生成的沉淀量增多。与相应链长的季胺盐混合体系比较,烷基溴化吡啶的正电性稍弱一些,即DPB、TPB与SOS的静电吸引作用比DTAB与TTAB与SOS之间的作用要小一些,因此,前者出现沉淀的混合比范围较后者要小一些。这正是在图2中的黑色区域比图1的b、c中的黑色区域要小的原因。

2.1.3 十二烷基硫酸钠-正离子表面活性剂混合体系

SDS与不同正离子表面活性剂混合体系液晶

相图,如图3所示。负离子表面活性剂SDS有十二个碳原子,疏水效应比有八个碳原子的SOS强,其溶解度低于后者,它在水中形成六角液晶相的浓度范围为40~58%,与不同碳链的正离子表面活性剂混合时出现较强的沉淀现象。与OTAB混合时(图3a),在OTAB占混合表面活性剂的0.1~0.3时,出现白色沉淀与六角液晶的混合相,随着OTAB的比例增大,沉淀量减少。在等摩尔比时(OTAB: SDS = 47: 53)为层状相与沉淀的混合物。OTAB的比例再增大,为L + S + H混合区,随后S逐渐消失,并逐渐由L + H过渡为H相。

SDS与DTAB混合时(图3b),SDS在混合表面活性剂中占0.2~0.5时,形成白色沉淀。在等摩尔比时(DTAB: SDS = 52: 48)为含有大量沉淀夹杂少量液晶相。SDS与TTAB混合,任何比例皆产生沉淀。

SDS与DPB、TPB的混合体系中(图3c, d),除正、负离子表面活性剂比例较悬殊时有夹杂沉淀的液晶区外,在较大的范围出现白色沉淀相。

由上可见,正、负离子表面活性剂的链长皆增至十二碳时,分子间作用力增大,使体系形成难溶的沉淀,形成有序排列的高级结构已较困难。

2.2 液晶结构的测定

实验中对SOS和SDS与不同正离子表面活性剂在等摩尔比下混合物中的液晶相结构进行了X射线分析,其结构列于表1中。

由表1的数据可见,SDS与正离子表面活性剂在等摩尔比时的混合,所形成的液晶多数呈现层状结构。但SDS与DTAB在等摩尔比时情况不同,形成了立方结构,其情况与SDS与双十二烷基二甲基溴化铵的相行为类似^[8]。DPB、TPB与SOS形成的层状液晶的晶面间距比季胺盐与SOS混合体系的

图3 SDS-正离子表面活性剂-H₂O体系液晶相区 a, b, c, dFig. 3 Liquid crystal phase area for SDS-actionic surfactant-H₂O systems

H-hexagonal L. C. L-lamellar L. C. L + S lamellar L. C. and precipitate

a) SDS-OTAB-H₂O, b) SDS-DTAB-H₂O, c) SDS-DPB-H₂O, d) SDS-TPB-H₂O

表 1 等摩尔比的正、负离子表面活性剂液晶的 XRD 结果
Table 1 The X-ray diffraction data of mixture for equimolar ratio of cationic-anionic surfactant systems

* Content of mixed surfactant (%)	* H ₂ O (%)	d-spacing(nm)			Structure type
		d ₁	d ₂	D ₃	
OTAB: SOS(41. 6: 38. 4)	20. 0	3. 04	1. 52		lamellar
DTAB: SOS(41. 0: 31. 0)	28. 0	3. 65	3. 16	2. 37	cubic
TTAB: SOS(26. 6: 18. 4)	55. 0	3. 96	1. 98		lamellar
DPB: SOS(38: 31)	31. 0	4. 33	2. 16		lamellar
TPB: SOS(43. 1: 26. 4)	30. 5	4. 24	2. 12		lamellar
OTAB: SDS(30. 6: 34. 4)	35. 0	5. 45	2. 73		lamellar

* mass fraction

晶面间距大一些。

3 结 论

在正、负离子混合表面活性剂浓水溶液体系中,在一定的浓度范围可形成液晶相,随两种表面活性剂的摩尔比接近于 1,相应的液晶结构由六角相转变为层状相或立方相。两种表面活性剂为等摩尔比时,分子极性头基间的静电作用最强,有不溶性的沉淀生成。

表面活性剂链长固定,改变正离子表面活性剂的极性头基,季胺盐与吡啶盐比较,前者与烷基硫酸盐的作用更强,形成不溶性物的混合比例范围更宽。

若固定正、负离子表面活性剂的极性头基,改变非极性基的链长,疏水作用的效果十分显著, SOS-OTAB 只在等摩尔比时仅为少许沉淀与层状液晶的混合相,随碳链增加,形成沉淀的摩尔比例范围扩大,沉淀的量增加,共存的液晶数量减少甚至消失。

References

- 1 Yacilla M T, Herrington K L, Brasher L L, et al. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**: 5874
- 2 Herrington K L, Kaler E W, Miller D D, et al. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 13792
- 3 Kaler E W, Herrington K L, Murthy A K, et al. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 6698
- 4 Engberts J B, Talhout R. *Langmuir*, **1997**, **13**: 5001
- 5 Zhu BY, Zhang P, Huang JB, Zhao GX. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **1999**, **15**(2): 110 [朱玮瑶,张 镭,黄建滨,赵国玺. 物理化学学报(*Wuli Huaxue Xuebao*), **1999**, **15**(2): 110]
- 6 Israelechvili J N, Mitchell D J, Ninham B W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, **1976**, **72**: 1525
- 7 Huo Q, Margoles D I, Stucky G D. *Chem. Mater.*, **1996**, **8**: 1147
- 8 Marques E, Khan A, Miguel M G, et al. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 4729

Phase Behavior of Lyotropic Liquid Crystal Formation in Mixed Cationic and Anionic Surfactants System*

Hu Shang-Lin Huang Long Dai Le-Rong
(Chemistry Department, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The formation and structural variation of lyotropic liquid crystal in mixed cationic surfactants (alkyl (C₈, C₁₂, C₁₄) trimethylammonium bromide, alkyl (C₁₂, C₁₄) pyridinium bromide) and anionic surfactants (sodium alkyl(C₈, C₁₂) sulfate) systems were studied. When the molar ratio of cationic to anionic surfactant was close to 1, the liquid crystal changed from hexagonal structure to lamellar or cubic structure in concentrated aqueous solution. Variation of nonpolar chain lengthes of surfactants has obvious effects on the phase behavior. When both of cationic and anionic surfactants have short carbon chain length at equimolar mixed ratio, a mixture of large amount of lamellar or cubic liquid crystal and small amount of precipitate was obtained. With the carbon chain length increasing amount of precipitate increased. The amount of coexisted liquid crystal decreased, and even disappeared as well. The alkyltrimethylammonium interacted with sodium alkylsulfate more intensively than with alkyl pyridinium. Therefore, the insoluble mixture produced at wider molar ratio of the two surfactants.

Keywords: Mixed surfactant, Sodium alkyl sulfate, Alkyl trimethylammonium bromide, Lyotropic liquid crystal, Phase behavior

Received: January 15, 2001; Revised: March 20, 2001. Correspondent: Dai Le-Rong (E-mail: ruansk@pku.edu.cn).
ed by NSFC(29992590, 9733110) and by Climbing Program (97021107)

* The Project Support-