

表面活性剂双水相的性质及其应用

I. 表面活性剂双水相的微环境性质

高莹 郑用熙*

(清华大学化学系 北京 100084)

摘要 阴、阳离子表面活性剂混合体系,在一定浓度及混合比范围内,可以形成两个互不相溶、平衡共存的水相,称为表面活性剂双水相.其中阳离子表面活性剂过量的双水相体系,称为阳离子双水相.本文分别以芘和罗丹明 B 作为探针,用荧光探针法研究了摩尔比为1.6:1 的 $C_{12}NE$ 和 SDS 混合体系所形成的阳离子双水相,测定其上层和下层的胶束微环境的极性和微粘度,取得了有意义的结果.

关键词 表面活性剂双水相,芘,罗丹明 B,荧光探针法

我们从1980年起,就率先研究以阴、阳离子表面活性剂混合胶束作为显色反应的增效试剂,先后建立了一系列高灵敏度的胶束增溶分光光度法,并对有关机理作了深入讨论^[1~11].但我们过去在混合时选用的阳离子表面活性剂,只限于离子头基较小者(如烷基三甲铵类或烷基吡啶类等),这样的混合液,在表面活性剂总浓度稍大时,易生沉淀或混浊,妨碍比色,因此,我们只局限在混合胶束 *cmc* 附近的浓度范围内,研究它们的性质.

离子头基较大的阳离子表面活性剂,(如溴化十二烷基三乙铵, $C_{12}NE$),和阴离子表面活性剂(如 SDS)的混合体系,在一定浓度和混合比范围内,在无任何外加物质的条件下,可以形成两个互不混溶的、平衡共存的水相,称为表面活性剂双水相^[12],简称双水相, (AS2P);其中阳离子表面活性剂过量的双水相体系,被称为阳离子双水相^[12], (CA2P). 本文重点研究 CA2P.

据文献^[12]报道:双水相上、下两层都是表面活性剂胶束水溶液;下层澄清透明,上层略带乳光.两相间界面清晰,界面膜结实,可用针将它上挑或下压,使突起或下凹.上层表观粘度大,下层粘度小,与水接近.双水相体系是一个平衡稳定的体系,上、下层已相互饱和,互不相溶,可长期静置无明显变化.上层为富表面活性剂相,其胶束中正、负离子表面活性剂的比例(记作 $c-S_f:a-S_f$)接近1:1;下层为贫表面活性剂相,其胶束中的 $c-S_f:a-S_f$ 比值则远远偏离1:1,其中 $c-S_f$ 的摩尔分数远大于 $a-S_f$ 的.

本文分别用芘和罗丹明 B 作为荧光探针,考察了双水相胶束内芯的微极性和微粘度等微环境性质,取得了有意义的结果.

1 实验

1.1 仪器和试剂

Perkin Elmer - LS50B 发光光度计测定荧光;日立850型荧光分光光度计(配有偏振附件)用于测定荧光偏振度;JZHY - 180型表面张力仪.

芘, Fluka 进口分装, 用丙酮配成 $1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的母液, 再用二次重蒸水稀释至 $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 作为工作液.

罗丹明 B, 日立850型荧光计配备的标准溶液, 加水稀释而得.

十二烷基硫酸钠(SDS), 进口分装, 化学纯, 用95%热乙醇重结晶二次提纯.

溴化十二烷基三乙铵(C_{12}NE), 本实验室按文献^[12]的步骤合成, 并用乙醚、丙酮混合溶剂重结晶五次提纯.

1.2 双水相制备

将浓度为 0.1 mol/L 的 C_{12}NE 与 0.1 mol/L 的 SDS 水溶液按 1.6:1 的体积比混合, 得一粘度很大、略带乳光的均相溶液, 此溶液可长期放置不分相, 将此溶液加水稀释一倍后, 静置约 1h 时分相完全, 用分液漏斗将上、下两相分开.

2 结果与讨论

2.1 混合体系的临界胶束浓度(cmc)

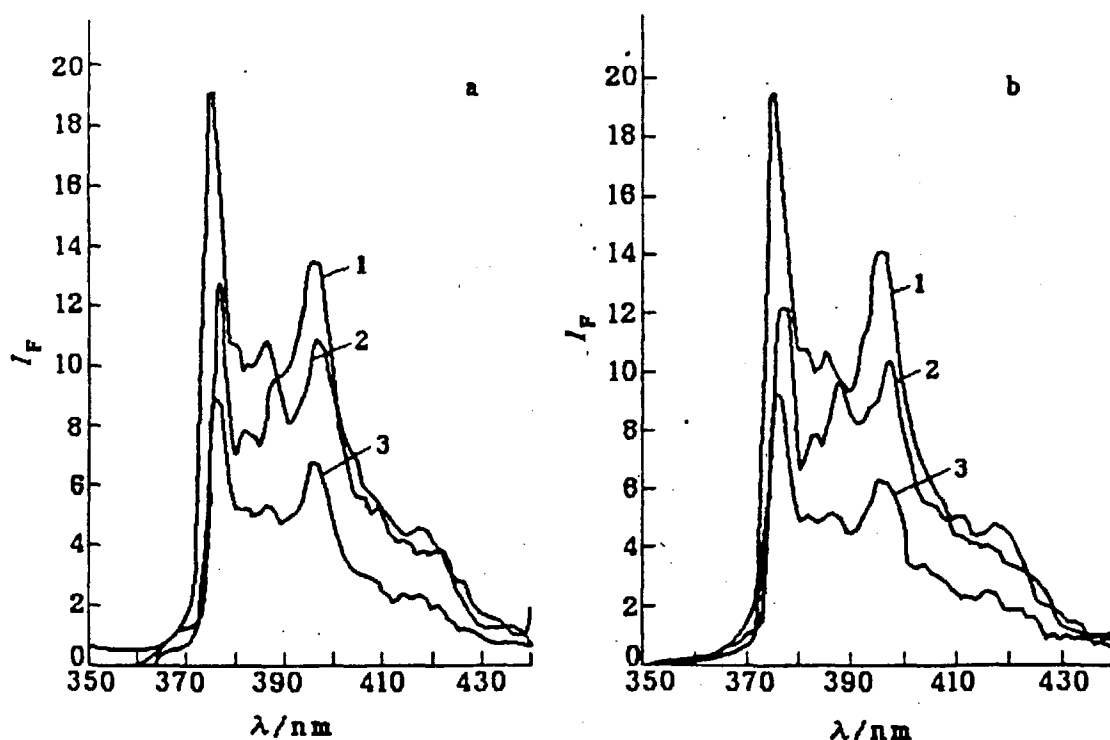


图1 芘在双水相上层(a)与下层(b)中的荧光光谱

(a): “1”水中芘的荧光光谱; “2”双水相上层溶液稀释250倍后芘的荧光光谱;

“3”双水相上层溶液稀释3500倍后芘的荧光光谱

(b): “1”水中芘的荧光光谱; “2”双水相下层溶液稀释5倍后芘的荧光光谱;

“3”双水相下层溶液稀释100倍后芘的荧光光谱. 芘浓度 $c = 3 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$,

$\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{ nm}$, 狭缝_{ex/em} = 2.5nm/2.5nm

为研究表面活性剂对分子发光和吸光现象的影响,常用荧光探针法研究胶束微环境的性质^[13]. 芘是一种常见的介质微极性的荧光探针^[14,15], 室温下芘的单体荧光发射谱中会出现五个特征振动带,其第一谱带($\sim 375\text{nm}$)与第三谱带($\sim 385\text{nm}$)强度之比, I_1/I_3 , 与其所处环境的极性有较好的相关性, I_1/I_3 值越低, 对应的极性越小, 因此, 可用 I_1/I_3 值表征介质微环境的极性.

芘($3 \times 10^{-7} \text{mol/L}$)在双水相上、下层中的荧光光谱见图1, 从图1 a, b 曲线2可以明显看到芘在双水相溶液中的第三谱带的相对强度(相对于第一谱带)与芘在水中的第三谱带相对强度相比有明显增加, 并且还伴随着第一、第三谱带的红移, 说明上、下两相表面活性剂浓度都超过了 cmc 值, 形成了胶束, 芘增溶进了胶束的疏水区, 微环境极性改变引起光谱变化.

图2为芘在不同稀释倍数的双水相上层溶液中的 I_1 , I_3 及 I_1/I_3 的变化曲线. 从图2曲线 I_1 , I_3 可以看到两种机制在交替起作用: 在形成胶束以前, 低浓度的表面活性剂, 对芘荧光起猝灭作用; 在形成胶束后, 胶束对芘荧光有增敏作用. 稀释倍数高时, 表面活性剂是以单体形式存在于水中, 其烷基链在水溶液中会发生绕曲^[16], 烷基链绕曲后, 提供了一个细小的疏水性微环境, 疏水性的芘优先定位于该环境中; 而表面活性剂的离子头基易于与荧光体相互碰撞导致荧光猝灭. 稀释倍数小于1200倍以后, 表面活性剂浓度接近于 cmc , 此时由于胶束的生成, 芘增溶进了胶束内芯的疏水区, 其运动自由度显著下降, 大大减少了激发态非辐射失活途径, 这时胶束对芘的荧光增敏起了主导作用.

用 I_1 与 I_3 的比值对稀释倍数作图(图2曲线 I_1/I_3) 可更加清楚地看到三个阶段的变化: 稀释倍数大时(>4600 倍), I_1/I_3 值基本不变, 与在水中的 I_1/I_3 值(约1.83)相近, 说明这时表面活性剂太少, 对荧光探针尚未有明显影响; 当稀释倍数减小时, I_1/I_3 值迅速下降, 显然由于表面活性剂浓度增大时, 疏水微环境增多, 探针测到的极性减小; 稀释倍数小于1200倍后, I_1/I_3 值基本保持恒定为1.29, 此时已形成胶束, 芘进入胶束内芯, 此时的 I_1/I_3 值反映了胶束内芯的微极性. 这一转折点就对应于该混合体系的临界胶束浓度 cmc . 按该混合体系的 cmc 约为总浓度 $1 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ ^[12] 推算, 则双水相上层中混合表面活性剂总浓度约为 0.1mol/L . 为了验证上述结果, 测定了不同的稀释倍数的双水相上层溶液的表面张力(图3), 其变化趋势与图2的 I_1/I_3 曲线很相近, 亦即表面张力

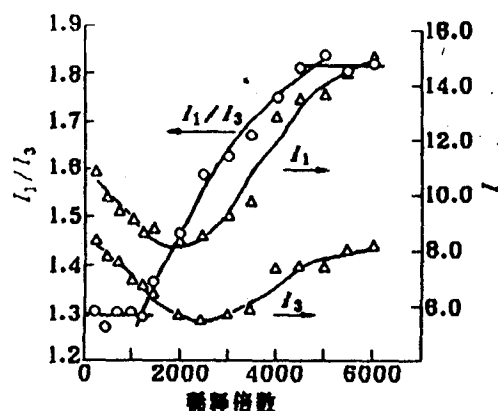


图2 芘在不同稀释倍数的双水相上层溶液中的 I_1 , I_3 及 I_1/I_3 值的变化曲线

芘浓度 $c = 3 \times 10^{-7} \text{mol/L}$, $\lambda_{\text{ex}} = 335 \text{nm}$,

狭缝 $\text{ex/em} = 2.5 \text{nm}/2.5 \text{nm}$

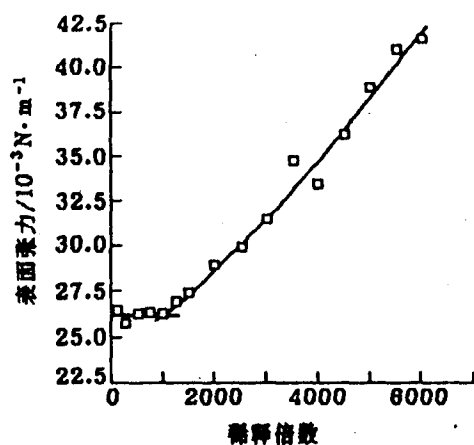


图3 不同稀释倍数的双水相上层溶液的表面张力变化曲线

法和芘探针法测得的该混合体系的 cmc 值, 基本一致. 同理, 测定了芘在不同稀释倍数的双水相下层溶液中的 I_1 , I_3 及 I_1/I_3 的变化曲线, 推算出下层溶液的混合表面活性剂总浓度约为 $4 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$.

2.2 双水相上、下层胶束溶液的微极性

芘进入胶束内芯后, 其 I_1/I_3 值基本保持恒定, 不再随表面活性剂浓度的变化而变化, 因此可用该值表征探针(芘)在胶束中所处位点的微极性. 表1为实验测得的水, SDS $C_{12}NE$ 胶束溶液和双水相上、下层的 I_1/I_3 值.

表1 芘在水和几种胶束溶液的 I_1/I_3 值

	水	SDS	$C_{12}NE$	(1.6:1) $C_{12}NE$ -SDS 双水相	
				上层	下层
I_1/I_3	1.83	1.20	1.50	1.29	1.31

和文献^[14,17,18]报道的芘在各标准溶剂中的 I_1/I_3 值相比较, 芘在这几种胶束体系中所处位点的微极性, 大体上和乙醇($I_1/I_3 = 1.18$), 甲醇($I_1/I_3 = 1.27$)等相接近. 表明芘并非处于胶束的类“液烃”内核, 而是介于表面活性剂极性基团与疏水内核之间. 由于芘分子是大的共轭体系, 较易给出电子而易于同带正电荷的离子亲合^[18], 故芘在 $C_{12}NE$ 胶束中所处的位置较浅(其 I_1/I_3 值较大), 而 SDS 胶束荷负电, 芘所处的位置较深入内核(其 I_1/I_3 值较小). 双水相上层或下层中的胶束, 均由正、负离子表面活性剂共同组成, 故不难理解其 I_1/I_3 值介于上述两种胶束之间.

2.3 双水相上、下层中的胶束的微粘度

文献^[12]曾用粘度计测定过正、负离子表面活性剂混合体系的宏观粘度, 指出: 在浓度相对很低的这类混合溶液, 常会表现出很高的粘度. 该文用长棒状胶束模型(混乱定向, 或者相互交迭形成网状结构)来解释这种宏观高粘度现象. 但文献^[12]并没有考查过表面活性剂双水相胶束中的微粘度.

Perrin^[19]曾提出荧光偏振度 P , 与介质的粘度有关, P 值越大, 其介质微环境的粘度越大. 本文采用罗丹明 B 为探针, 测定了它在水, 阳离子双水相上层、下层, 以及甘油中的荧光偏振度, P 值, 结果见表2. 由表可见, 以荧光偏振度为表征的这几种介质的微粘度的大小顺序, 依次为甘油 > 双水相上层 > 双水相下层 > 水. 我们认为, 这可能与阳离子双水相上、下层胶束的结构有关. 本文前已述及(参见“1”): 阳离子双水相的上、下两相的表面活性剂浓度都超过了

表2 罗丹明 B 在几种介质中的荧光偏振度(P)

$$G = i_{\perp}/i_{\parallel} = 1.47; P = \frac{I_{\parallel} - GI_{\perp}}{I_{\parallel} + GI_{\perp}}$$

	甘油	阳离子双水相		水
		上层	下层	
P	0.42; 0.42	0.23; 0.24	0.11; 0.11	0.048; 0.045

$$\lambda_{ex}/\lambda_{em} = 470\text{nm}/573\text{nm}, \text{狭缝}_{ex/em} = 5\text{nm}/5\text{nm}$$

cmc 值, 都形成了胶束. 罗丹明 B 在上、下两相中都已增溶进入胶束之中. 对于胶束溶液来说, 除了宏观粘度对荧光探针的偏振度 P 值有影响外, 更重要的是胶束微环境粘度对偏振度 P 值所起的作用. 双水相上层的胶束是 $c-S_f-a-S_f$ 组成比接近1:1的长棒状胶束^[12], 这种胶束中的正、负离子表面活性剂, 由于静电引力及憎水相互作用力的协同作用, 分子排列有序且紧密,

罗丹明 B 增溶进入胶束后,被胶束栅状层结构所夹持,旋转扩散速度变慢,偏振度 P 较大.在双水相下层溶液的胶束中, $c-S_f:a-S_f$ 组成比远远偏离 1:1,为含有过多 $c-S_f$ 的球状或短棒状胶束^[12],分子排列较松散;发光体(罗丹明 B 探针)在该松散微环境中,旋转扩散速度相对较快,偏振度 P 值较小.罗丹明 B 在甘油中的偏振度 P 为 0.42,与之相比,可见双水相上层胶束的微粘度是比较大的.

参考文献

- 1 郑用熙,李春艳,分析化学,1980,8(5),404.
- 2 郑用熙,周始民,分析化学,1983,11(3),210.
- 3 郑用熙,周始民,分析化学,1982,10(3),152.
- 4 郑用熙,周始民,理化检验(化),1983,19(6),6.
- 5 郑用熙,李隆弟,孙绍芹,化学通报,1983,(10),18.
- 6 郑用熙,李隆弟,孙绍芹,化学试剂,1984,6(5),273.
- 7 郑用熙,李隆弟,孙绍芹,分析化学,1984,12(9),828.
- 8 戚慕文,郑用熙,中国稀土学报,1990,8(1),74.
- 9 郑用熙,李 敏,分析试验室,1989,8(6),5.
- 10 李 敏,郑用熙,化学学报,1990,48,365.
- 11 Yong-Xi Zheng, Min Li, *J. Surface Sci. Technol.*, 1991, 7(1), 81.
- 12 肖进新,博士论文,北京大学,1993.
- 13 郑用熙,化学通报,1991, No. 5, 1.
- 14 K. Kalyanasundaram, J. K. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 2039.
- 15 江云宝,许金钩,陈国珍,高等学校化学学报,1991,12(4),528.
- 16 江云宝,许金钩,陈国珍,中国科学, B 辑, 1991, No. 10, 1028.
- 17 Dao Congdong, A. W. Mitchell, *Photochem. Photobiol.*, 1982, 35, 17.
- 18 黄建滨,博士论文,北京大学,北京,1993.
- 19 F. Perrin, *J. Phys. Radium*, 1926, 7, 390.

The Nature of Aqueous Surfactant Two Phases and its Applications

I. The Microenvironment Properties of Aqueous Surfatant Two Phases

GAO Ying ZHENG Yong - Xi*

(*Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing, 100084*)

Abstract We report here that two aqueous phases were formed when cationic surfactant dodecyl triethylammonium bromide ($C_{12}NE$) was mixed with anionic surfactant sodium dodecylsulfate (SDS) by ratio of 1.6:1(v/v). This phenomena had been called as aqueous surfactant two phases (AS2P). If cationic surfactant was in excess in the mixture, it was called cationic aqueous two phases(CA2P). Pyrene fluorescence probe has been used for studying the micelle properties of CA2P, and evaluating the micelle micropolarity of CA2P.

The microviscosity of CA2P was evaluated by determining the degree of fluorescence polarization of rhodamine B in CA2P. In the upper phase, the molar ratio of cationic - anionic surfactants was near 1:1. The molecule arrangement of the micelle was compact and regular, and microviscosity was high, due to the electrostatic and hydrophobic interactions. Whereas in the lower phase, the molar ratio of cationic - anionic surfactants deviated significantly from 1:1. The organization of the space arrayment of micelle was less compact than that of the upper phase, and its microviscosity was low.