

AEO - 9 体系溶致液晶性能及其组成方程

李干佐^{*} 顾 强

(山东大学教育部胶体与界面化学重点实验室 济南 250100)

闫龙成

(宁夏大学化学系 银川 750021)

摘要 以非离子表面活性剂十二烷基醇聚氧乙烯醚(AEO - 9)/正丁醇/正辛烷/水组成的四元体系为研究对象,绘制了拟三元相图.在液晶区选取样品点,拍摄纹理照片,并结合²H NMR 谱图确定了液晶类型其中主要是状液晶.利用小角 X 射线衍射测定了层状液晶的层间距 d ,得到层间距 d 和液晶含水量的关系.根据层状液晶结构的特点,推导出层状液晶组成方程,并对本体系进行了验证.结果表明,根据方程计算出的液晶区域的形状和位置与实验测得的相图中液晶的形状和位置基本相同,为实际应用提供了依据.

关键词 溶致液晶,液晶纹理,²H NMR 谱,层间距,小角 X 射线衍射,液晶组成方程

Study of Lyotropic Liquid Crystal Containing Nonionic Surfactant of AEO - 9

LI Gan - Zuo^{*} GU Qiang

(Key Laboratory of Colloid and Intersurface Chemistry of Education Minister, Shandong University, Jinan, 250100)

YAN Long - Cheng

(Department of Chemistry, Ningxia University, Yinchuan, 750021)

Abstract Lyotropic liquid crystal from nonionic surfactant (AEO - 9)/ n - octane/ n - butanol/water were studied at 20 °C to determine the phase regions and obtain some typical photographs by using microscope with polarized - light. The ²H NMR methods were used to determine the exact liquid crystals' structure. It was found that the structure varied from mixed W/O type microemulsions and lamella liquid crystals through single lamella liquid crystals, mixed lamella and hexagonal liquid crystals, to O/W type microemulsion in the liquid crystal region with the addition of water. The geometrical dimensions were determined by small angle X - ray diffraction. For this lamella liquid crystal the results indicated a linear increase in interlayer spacing with addition of water and a pronounced decrease with addition of AEO - 9 in the system. The data of interlayer spacing were obtained and then calculated the ratio of oil layer and water, which ranged from 0.1 to 0.6. On the bases of characteristic and composition of lamella liquid crystal, the liquid crystal forming equation is introduced for the first time, and its position and region shape could also be determined in the pseudo - ternary phase diagrams. The result could proven by experiment.

^{*} E - mail: coliw@sdu.edu.cn

收稿日期:2000 - 01 - 31,修回日期:2000 - 08 - 28,定稿日期:2000 - 10 - 04,国家九五攀登 B 计划和西南石油学院国家重点实验室资助项目

(Received January 31, 2000. Revised August 28, 2000. Accepted October 4, 2000)

Keywords lyotropic liquid crystal ,texture of liquid crystal , liquid crystal typical photographs , interlayer spacing , low angle X - ray diffraction , liquid crystal forming equation

溶致液晶是表面活性剂体系的一种重要缔合结构,是热力学稳定的透明的粘稠体系。溶致液晶分为层状、六角状和立方状三类,前两类是各向异性的,立方液晶是各向同性的^[1]。由于溶致液晶在食品、化妆品、洗涤剂及三次采油等工业中已获重要应用,并在生物化学中,具有模拟细胞膜的作用^[2],因此受到人们的重视。我们已经对离子表面活性剂十二烷基磺酸钠 AS、卵磷脂非水体系以及非离子表面活性剂 TX-10、C₁₄BE 等的溶致液晶进行了详细研究。由于液晶结构相当复杂,通常利用偏振光、量热法、小角 X 射线衍射、核磁共振技术等测试手段研究液晶结构和性能。但是研究中最基本的工作是测定和绘制相图,但工作量相当大。能否象用方程系数法描述 Winsor 型微乳液一样,对液晶区域也能用方程进行计算,对简化实际应用具有重要的意义。本文以 AEO-9 体系为研究对象,在绘制相图的基础上利用偏振光、²H NMR 和小角 X 射线衍射等测试手段研究液晶的性能,并尝试从其性质推导出层状液晶的组成方程。利用本方程计算液晶区域与实测值进行比较。这种方程对基础研究特别是实际应用都具有指导意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十二烷基醇聚氧乙烯醚(AEO - 9,德国 Henkel
公司,纯度>99%),正丁醇(A. R.),正辛烷(A. R.),
二次蒸馏水,重水(A. R.).

偏光显微镜 (XP - 10, 贵州精密光学仪器公司), 小角 X 射线衍射仪 (PW - 1700, 荷兰制造), 核磁共振仪 (EX - 90Q, 90MHz, 日本 TEOL 公司).

1.2 实验方法

1.2.1 相图制作 在 (20.0 ± 0.1) 按文献[3]方法制作相图.

1.2.2 拍摄纹理照片 在相图的液晶区域中,选取一系列组成点,配制系列溶液,在偏光显微镜下恒温

1.2.3 ^2H NMR 谱图的测定 对于上述系列溶液, 用重水代替蒸馏水配制液晶样品. 在 20 $^\circ\text{C}$ 下测定 ^2H NMR 谱图. 根据谱图分析液晶类型和相数.

1.2.4 层间距 d 的测定 在 N_2 气氛中,把样品置于专用的毛细管内,然后把样品管放入仪器样品架中,得到衍射谱图,按照 Bragg 方程 $n = 2 d \sin$ 计算液晶晶面的层间距 d .

2 结果与讨论

2.1 AEO - 9/ 正丁醇/ 正辛烷/ 水体系的拟三元相图

图 1 表示 AEO - 9/ 正辛烷/ 正丁醇/ 水体系的拟三元相图. 由图可知 为 W/O 微乳液区, 为 W/O 微乳液区, 为液晶区, 虚线为利用层状液晶组成方程计算出的层状液晶的区域.

2.2 利用²H NMR谱图和偏光显微照片判断液晶结构

本次实验在液晶区域中,按照图 1 AW 虚线选取了一组 $w(\text{正辛烷}) : w(\text{AEO-9}) = 6.5 : 3.5$ 的样品(标号为 1, 3, 5, 含水量分别为 37%, 30%, 25%), 在 BW 线[$w(\text{正辛烷}) : w(\text{AEO-9}) = 1 : 1$]上选取 a, b 两点配制样品,测定 ^2H NMR 谱图(图 2)并拍摄偏光显微照片(图 3),并与文献[5]中照片相对照.

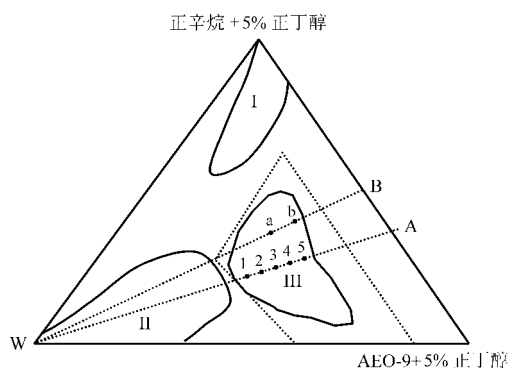


图 1 AEO-9/正辛烷/正丁醇/水体系的拟三元相图

Fig. 1 AEO - 9/ *n* - octane/ *n* - butanol/ water
pseudo - ternary phase diagram

^2H NMR 谱图是近年来研究测定液晶结构的新方法,它可在微米范围内检测各种液晶的类型和相数,弥补了相图法测定的不足. 该方法是根据 ^2H 核的四偶极距在非均匀的环境中发生四极裂分. 对于一个各向同性体系, ^2H NMR 谱图给出一个单一尖锐峰; 对于各向异性体系, ^2H NMR 谱图将出现成对

裂分峰. 成对裂分峰的数目反映体系中的相数, 裂分峰幅度取决于液晶的各向异性程度和液晶种类. 研究表明, 同一个体系, 一个层状液晶的裂分峰幅度是六角状液晶裂分峰幅度的两倍^[3]. 因此, 在 ^2H NMR 谱图中可判断体系是单相还是多相, 并可以根据峰

高数值比较多个相在体系中的含量. 这就大大弥补了传统的研究液晶的方法——偏光显微技术的不足. 由图 2, 3 可看出, 随着含水量的变化, 体系的结构也在发生着变化. 下面将结合 ^2H NMR 谱图和液晶纹理照片进行互为补充的分析^[7,8].

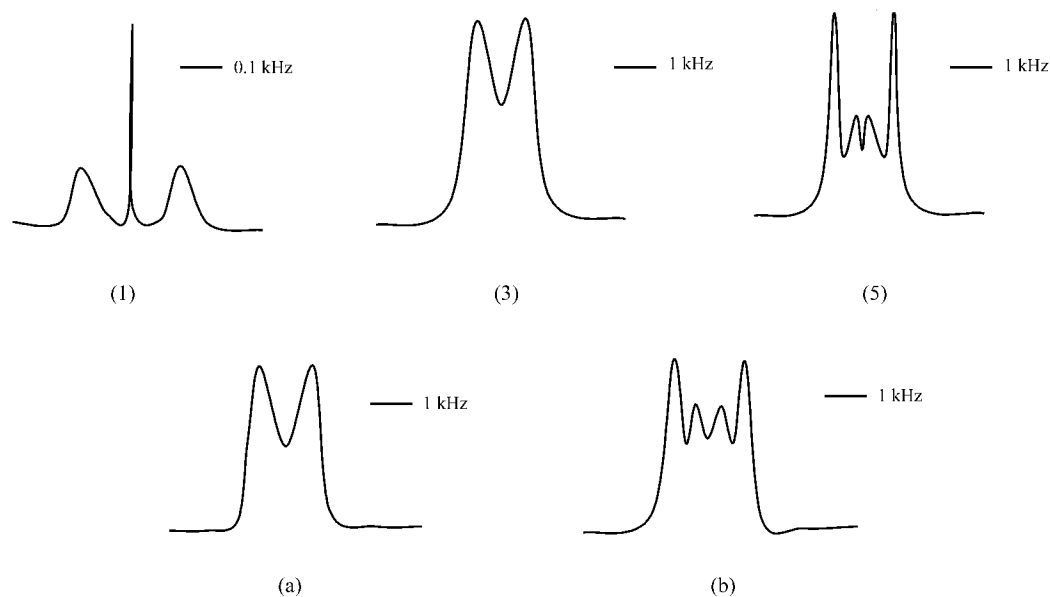


图 2 液晶的核磁共振谱图

Fig. 2 ^2H NMR spectra for various samples

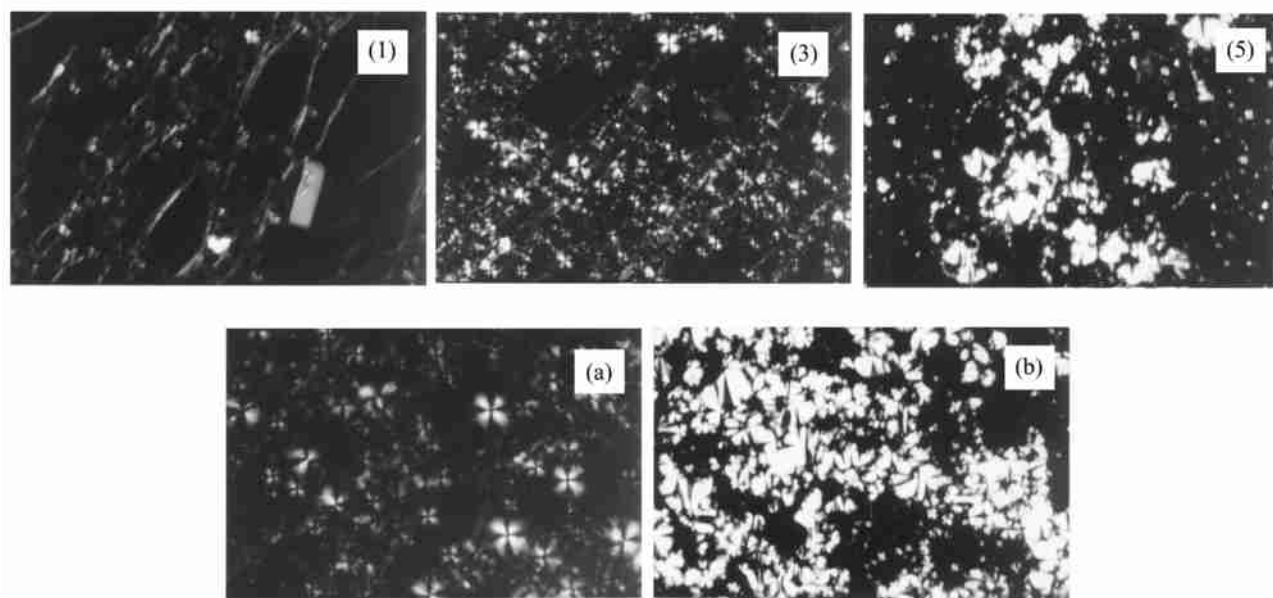


图 3 液晶的偏光显微照片

Fig. 3 Textures for various samples

图 2(1) 中有一尖锐单峰和一对裂分峰, 说明体系中有各向同性和各向异性的物质共存. 单峰表示

各向同性的 O/ W 型微乳液存在,一对裂分峰反映液晶的存在.在图 3(a) 的纹理照片中,有长条细纹和细小的十字花纹,说明液晶相是层状液晶.图 2(3) 中的尖锐单峰消失,只出现与图 2(1) 中裂分值相等的双峰,说明体系中只存在一种液晶结构,从图 3(3) 中看出它是明显的十字花纹,属于层状液晶.图 2(5) 的谱图较为复杂,有两组裂分峰同时出现,其中一组裂分峰的裂分值为另一组裂分峰的一半,由此可以肯定这是有层状液晶和六角状液晶共存,而层状液晶的量大于六角状液晶;从图 3(5) 看到有十字花纹和扇型纹,也证明其结果.从图 2(a, b) 和图 3(a, b) 可知,根据以上分析可知 a 点为层状液晶, b 点为六角状液晶与层状液晶共存,从²H NMR 谱图看层状液晶的量稍大于六角状液晶.

由上述结果可以看出,²H NMR 谱图和液晶纹理照片的相互配合补充,能清楚的确定相图中液晶结构的变化.总之,对于 ABO - 9/ 正丁醇/ 正辛烷/ 水体系,沿本文所指定的途径(W - A) 改变含水量时(含水量逐渐减少),体系结构由 O/ W 型微乳液 O/ W 型微乳液和层状液晶共存 层状液晶 六角状液晶与层状液晶共存 W/ O 型乳状液.

2.3 层间距与组成的关系

层状液晶是由表面活性剂形成的双分子膜和增溶油与层间增溶水组成的,其结构示意图如图 4,层间距 d 可表达为: $d = d_a + d_w$.层间距可用小角 X 射线衍射技术测定.在相图(图 1) 中的 AW 线上选取一组样品,测定结果列于表 1.

表 1 层状液晶的层间距 d

Table 1 The data of lamellar liquid crystal interlayer placing

编号	w (ABO - 9)	w (正辛烷)	$x_w / 1 - x_w$	d/ nm
1	3.5	6.5	0.587	5.00
2	3.5	6.5	0.504	4.73
3	3.5	6.5	0.429	4.49
4	3.5	6.5	0.382	4.35
5	3.5	6.5	0.333	4.20

以层间距 d 对 $x_w / (1 - x_w)$ 作图,得一直线(图 5),在该体系中,随着水含量的增加,水不断地增溶到两个双分子膜之间,使层间距增加.当 $x_w = 0$ 时, $d_w = 0 = 3.17$ nm 表示在无水条件下,由表面活性剂和油构成的双分子层厚度,即 d_a 值.

图 5 中直线符合文献[6] 中的推导方程 $d = d_a [1 + \frac{a x_w}{w (1 - x_w)}]$, x_w 为水的质量百分浓度, a, w 分别为表面活性剂和醇的平均密度以及水的

密度.该式表明含水量增加,层间距也增加.在此我们引入层状液晶的水层和双分子膜层厚度之比 D 值,即 $D = d_w / d_a$ (见图 4), D 值的引入可更详细地描述层状液晶的结构. Tanford^[4] 提出计算表面活性剂链长的半经验公式 $d_s = 1.54 + 1.265 n$ (n 为表面活性剂碳链碳原子数). 由此公式计算出的 ABO - 9 的碳链长为 1.67 nm,和实验结果 $(3.17 / 2 = 1.58$ nm) 相符.在 $x_w = 0$ 时,说明油主要增溶在液晶膜的栅栏层中,即 $d_a = 2 d_s$. 根据层状液晶的结构可推导出计算 D 值的公式为 $D = (d - 2 d_s) / 2 d_s$,可见 D 值也和液晶相的组成有关.由相图(图 1) 液晶区增溶水的最大与最小量(40.9 %, 15.2 %) 及图 5 中的层间距数据可算出本实验体系的 D 值范围为 0.1 ~ 0.6.

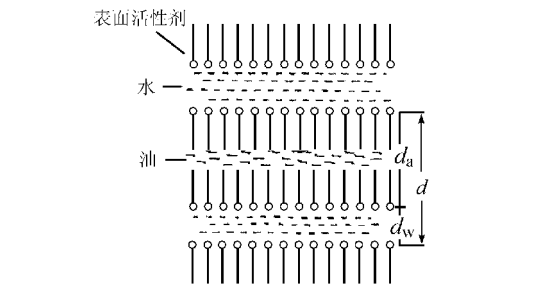


图 4 层状液晶结构示意图
Fig. 4 The structure of lamellar liquid crystal

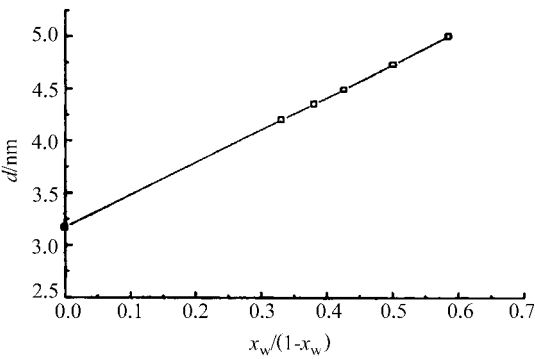


图 5 层状液晶层间距与 $x_w / (1 - x_w)$ 的关系
Fig. 5 The relationship between interlayer placing vs $x_w / (1 - x_w)$

2.4 液晶组成方程的推导

设四元体系中固定正丁醇的质量百分浓度为 y, 则有:

$$w_a = \frac{y (w_s + w_o + w_w)}{1 - y}$$

(1)

式中 w 表示质量,下标 a, s, w, o 分别表示醇、表面活性剂、水和油.

在计算等醇体系相图中各组分含量时,可以不计算醇含量,即:

$$w = w_s + w_o + w_w \quad (2)$$

对层状液晶,由图4知,层状液晶中水层的表面积应等于油层的表面积,设表面积为 A ,则有:

$$d_w \frac{V_w}{A} = \frac{w_w}{w} \cdot A \quad (3)$$

$$d_a = \frac{V_s + V_o + V_a}{A} = \frac{w_s}{s} + \frac{w_o}{o} + \frac{w_a}{a} / A \quad (4)$$

式中 ρ 表示密度.

式(4)除以式(3)得:

$$\frac{d_a}{d_w} w_w = \frac{w}{s} w_s + \frac{w}{o} w_o + \frac{w}{a} w_a \quad (5)$$

将 $D = \frac{d_w}{d_a}$ 代入(5)式得:

$$\frac{w_w}{D} = \frac{w}{s} w_s + \frac{w}{o} w_o + \frac{w}{a} w_a \quad (6)$$

将式(1),(2)代入式(6)得

$$\frac{x_w}{D} = \frac{w}{s} x_s + \frac{w}{o} x_o + \frac{w}{a} (1 - y) \quad (7)$$

其中将 $x_s = 1 - x_w - x_o$ 代入式(7),整理得:

$$\begin{aligned} x_o &= \left(\frac{1/D + w/s}{w/o - w/s} \right) x_w - \\ &\quad \frac{w/s + wY/[a(1-y)]}{w/o - w/s} \\ &= Fx_w - B \end{aligned} \quad (8)$$

代入 $x_o = 1 - x_w - x_s$ 得

$$x_w = (1 + B - x_s) / (1 + F) \quad (9)$$

其中 $B = \frac{w/s + wY/[a(1-y)]}{w/o - w/s}$,

$F = (1/D + w/s) / (w/o - w/s)$, B 和 F 是和 D 值直接有关的参数. 我们知道, D 值是由体系确定的,当体系确定时, D 和 F 的范围也就确定了. 因此我们把式(9)写成:

$$\begin{cases} x_w(\max) = (1 + B - x_s) / (1 + F_{\min}) \\ x_w(\min) = (1 + B - x_s) / (1 + F_{\max}) \end{cases} \quad (10)$$

式(10)即为层状液晶的组成方程.

2.5 组成方程的验证

在本体系中,取 $y = 0.05$, $w = 1.00 \text{ g/mL}$, $s = 0.910 \text{ g/mL}$, $o = 0.707 \text{ g/mL}$, $a = 0.810 \text{ g/mL}$, $D = 0.1 \sim 0.6$, 将其代入组成方程,通过系列计算得到图1中液晶区域外的虚线. 根据前面1~5点及a,b两点液晶结构的分析,结合由组成方程所得到的结果比较可知:由组成方程计算出的液晶区域的形状和位置均与实验测得的相图中液晶区的形状和位置基本相符.

选取了卵磷脂/乙二醇/甲醇体系对组成方程进

行验证,具体数据见文献[10]. 结合文献[10]所提供的数据,得到 D 值范围为 $0.076 \sim 0.17$. 由组成方程得到的区域如图6中液晶区域外虚线所示. 由组成方程计算出的层状液晶区的形状和位置均与实验测得的相图中层状液晶区的形状和位置基本相符. 组成方程所得到的结果与实验误差的原因可能来自两方面:一是由于层状液晶结构模型是一个理想化模型;二是本组成方程是一个半经验公式,且利用到的实验数据可能存在一定的测量误差. 层状液晶的组成方程对其他表面活性剂液晶体系的适用性还有待进一步研究.

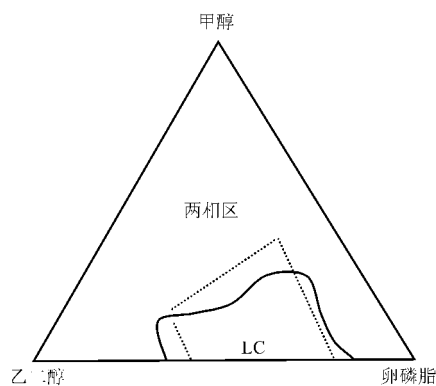


图6 卵磷脂/甲醇/乙二醇体系的三元相图
空线区为实测的,虚线区为组成方程计算得到的层状液晶区域

Fig. 6 Lecithin/ethylene glycol/methanol
ternary phase diagram

real line range is the experimental data dotted line
range is calculated data from L. C. forming equation

References

- 1 Fohtell, K. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **1981**, 63, 59.
- 2 Brown, G. H. " *Liquid Crystal and Biological Structure* ", Academic Press, New York, **1979**.
- 3 Li, G. - Z.; Friberg, S. E. *J. Disper. Sci. Tech.* **1983**, 4, 19.
- 4 Tanford, C. " *The Hydrophobic Effect* ", Wiley, New York, **1973**.
- 5 Demas, D.; Richer, L. " *Textures of Liquid Crystals* ", Verlag Chemie, New York, **1978**.
- 6 Li, G. - Z.; Li, Y.; Zeng, X. - C. *Chinese Science Bulletin*, **1993**, 38 (16), 1471 (in Chinese).
- 7 Li, G. - Z.; Zhai, L. - M.; Ren, X. - Z.; Sui, H. *Acta Chimica Sinica*, **1995**, 53, 992 (in Chinese).
- 8 Gemma, M.; Mercedes, V.; Elvira, R. *Colloid Interface Sci.*, **1995**, 172, 494.
- 9 Li, Y.; Li, G. - Z.; Lu, Y. - H. *Chinese Science Bulletin*, **1996**, 41 (9), 800 (in Chinese).
- 10 Li, G. Z.; Friberg, S. E. *Acta Chimica Sinica*, **1985**, 43, 806 (in Chinese).

(Ed. SHEN Hong)

(DONG Hua - Zhen)