

辛烷基苯酚聚氧乙烯醚与 正癸醇层状液晶的有序性及层状结构*

杨汉民^{a,b,**}, 汪汉卿^b, 郭荣^c

(a. 武汉工业学院生物工程与化学工程系, 武汉 430023;

b. 中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州 730000; c. 扬州大学理学院化学系, 扬州 225002)

摘要: 研究了层状液晶的层状结构及有序性, 用偏振光显微镜法确定了辛烷基苯酚聚氧乙烯醚 (TritonX-100) 与正癸醇体系 25°C 时层状液晶的区域, 绘制了部分相图, 并用核磁共振氢谱法 (²H-NMR) 进一步验证; 用自旋标记电子自旋共振法测定了层状液晶分子排列的有序参数, 研究结果显示, 不同组分 TritonX-100/n-C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系层状液晶的超精细耦合常数基本相同, 表明层状液晶中的微极性是一致的. 而有序参数随着 TritonX-100 含量的增加而增加, 随着层状液晶中水含量的增加而减少; 用小角度 X 射线衍射方法测定了层状液晶的层间距离, 并计算了水分子在层状液晶中的渗透率, 其渗透率约为 50%.

关键词: 有序参数; 层间距离; 辛烷基苯酚聚氧乙烯醚; 层状液晶

中图分类号: O642.4 文献标识码: A

Order Character and Lamellar Structure of TritonX-100/n-C₁₀H₂₁OH/H₂O Lamellar Liquid Crystal*

Yang Hanmin^{a,b,**}, Wang Hanqing^b, Guo Rong^c

(a. Biotechnology and Chemical Engineering Department, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023;

b. Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000;

c. Chemistry Department, Science School, Yangzhou University, Yangzhou 225002)

Abstract Order character and lamellar structure of TritonX-100/n-C₁₀H₂₁OH/H₂O lamellar liquid crystal were investigated. Partial phase diagram of TritonX-100/C₁₀H₂₁OH/H₂O was measured at 25°C by the polarizing microscope, and lamellar structure of the lamellar liquid crystal was verified by the ²H NMR spectra. The ESR spin probe method was used to detect the changes in the lamellar liquid crystal. A stearic acid, 5-doxylstearic acid, was used as the spin probe. The values of hyperfine coupling constant and order parameter of lamellar liquid crystal in the phase diagram were calculated. The values of the hyperfine coupling constant with different composition were almost unchanged. It indicates that the micropolarity of the lamellar liquid crystal is very similar. The order parameter decreases with the increasing water content in lamellar liquid crystal. It can be explained by considering that: First, though the penetration is determined at the given weight ratio of C₁₀H₂₁OH to TritonX-100, the absolute water content penetrated into the amphiphile bilayer increases with the increasing of the water content. Second, the thick-

* Project supported by the China Postdoctoral Science Foundation (2003034429) and the Hubei Provincial Department of Education, China (2003A003).

** Corresponding author, Email: yanghanmin@hotmail.com Received 19 February 2004; in final form 14 June 2004.

ness of the solvent also increases, which makes the force between layers weaker. The results also showed that order parameter of lamellar liquid crystal increased with TritonX-100 content, which may be explained from the fact that the water content penetrated into the amphiphile bilayer decreases relatively and the molecules in the amphiphile bilayer are made tighten. The interlayer spacing of lamellar liquid crystal was determined by small angle X-ray diffraction. The penetration ratio of water in the lamellar liquid crystal was calculated. It was about 50%.

Keywords Order parameter, Interlayer spacing, TritonX-100, Lamellar liquid crystal

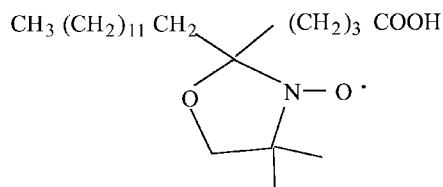
1 引言

层状液晶是表面活性剂两亲双分子在水溶液中自组织形成的膜结构,是凝聚态物理前沿方向——软物质的研究对象^[1];它是生物膜的基本模型;在胶体化学中也是重要研究客体.目前表面活性剂液晶已广泛地应用于食品、化妆品、三次采油、液晶功能膜液晶态润滑剂等与人民生活息息相关的各领域^[2-4].现在研究的新应用热点主要集中在生物矿化、纳米材料和中孔材料的制备等方面,如酶促反应、制备囊泡、模板合成纳米介孔材料、作为纳米粒子的载体等^[5-10].注意到层状液晶上述功能都与其层状结构和有序性有关,而针对层状液晶物化性质的研究较少,其中有些性质尚不清楚.为此,本研究小组运用小角度 X 射线衍射、自旋标记电子自旋共振(ESR)波谱和核磁共振氢谱(²H-NMR)方法研究了由辛烷基苯酚聚氧乙烯醚、正癸醇和水形成的层状液晶的层状结构及有序性.

2 实验

2.1 试剂与仪器

n-C₁₀H₂₁OH 为分析纯,辛烷基苯酚聚氧乙烯醚(TritonX-100)(Aldrich, 99%),水为二次蒸馏水,重水(Sigma, 99%)、5-doxyl stearic acid(5-DXSA)为 Sigma 公司金标签试剂,其结构为:



59X 型偏振光显微镜(上海光学仪器厂), D/max-rc 型转靶 X 射线衍射仪(日本理学公司),电子自旋共振波谱仪(Varian E-115 型),超导核磁共振波谱仪(瑞士 Bruker 公司 AM-400MHz).

2.2 实验方法

2.2.1 层状液晶单相区域的确定:按不同组成配

样,充分振荡混合后,置恒温水浴(25 ± 0.1)℃中恒温 12 h 以上,由偏振光显微镜判断为何种溶致液晶单相.

2.2.2 ²H-NMR 测定:在层状液晶单相区域中选点,以重水代替水配制样品,装入核磁管中,置恒温水浴(20 ± 1)℃中恒温 12 h 以后,测 ²H-NMR 波谱.

2.2.3 自旋标记电子自旋共振(ESR)波谱的测定:移取 100 μL 2 mmol/dm³ 5-DXSA 的乙醇溶液于 1 mL 具塞试管中,通氮气吹干乙醇,然后加入一定量的 TritonX-100/n-C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系层状液晶样品,充分振荡混合后,置恒温水浴(25 ± 0.1)℃中恒温 12 h 以上,再将样品注入扁平管测定 ESR 波谱.

2.2.4 小角度 X 射线衍射测量.将试样按比例放入有盖试管中,混合均匀后离心 20 min(转速为 5000 r/min)以驱赶气泡,然后吸入专用毛细管(直径为 0.7 mm)中,用石蜡密封两端后进行测定.测定过程中使用了 Ni 滤波片、铜阳极靶(λ = 0.1542 nm),管压为 50 kV,管流为 180 mA.

3 结果与讨论

3.1 层状液晶的区域

图 1 中实线所示单相区域为 TritonX-100/n-C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系层状液晶区域, TritonX-100/n-C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系还能生成 W/O 与 O/W 微乳液,也能够生成立方和六方液晶,由于与本研究无关,因而在图 1 中未标出.

3.2 层状液晶的 ²H-NMR 研究

层状液晶是溶致液晶中的类型之一,溶致液晶是由表面活性剂与一定量的极性溶剂组成的二元或加入助表面活性剂和有机物组成的多元体系.是表面活性剂溶液的一种重要分子有序组合体.溶致液晶可分为层状、六角状和立方状三类,后二类又可分为正相和反相结构两种.层状和六角状是各向异性的;立方状则是各向同性的.因而在偏振光显微镜下,有十字花纹纹理现象的不一定是层状液晶,有可能是层状液晶和其它分子有序组合体的混合物,为

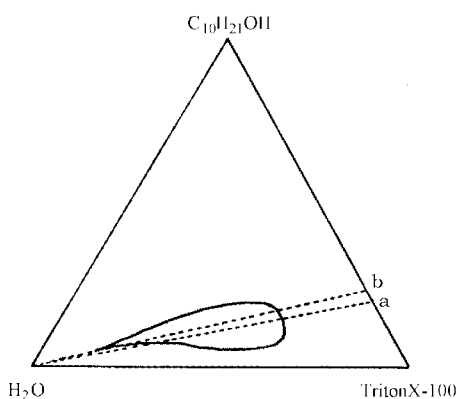


图 1 TritonX-100/C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系部分相图

— 层状液晶区, ... $W_{n-C_{10}H_{21}OH}/W_{TritonX-100}$: a. 17/83; b. 23/77.

Fig. 1 Partial phase diagram of TritonX-100/C₁₀H₂₁OH/H₂O system

— Lamellar liquid crystal,

... $W_{n-C_{10}H_{21}OH}/W_{TritonX-100}$: a. 17/83, b. 23/77.

进一步确定体系相态区域是层状液晶单独存在还是多相共存,本研究采用 ²H-NMR 四极裂分检测液晶相结构^[11,12]. 在图 1 确定的区域均匀选点,测定其 ²H-NMR,均得到如图 2 的 ²H-NMR 四极裂分图,由图 2 可见,谱图中只出现了一对高度相同的峰,说明此时只存在一种液晶相,即层状液晶相,其中没有混杂其它溶致液晶.

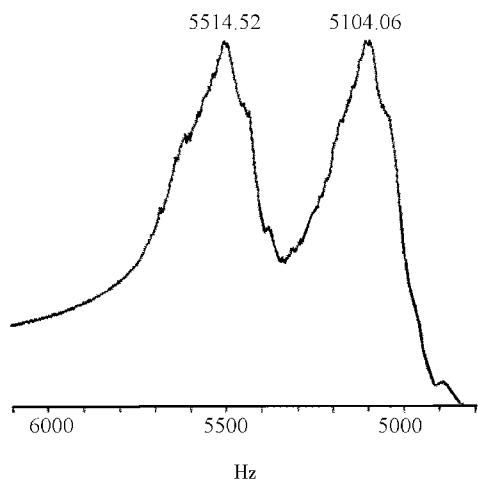


图 2 层状液晶 ²H-NMR 图

Fig. 2 ²H-NMR spectra for the lamellar liquid crystal

3.3 自旋标记 ESR 波谱法测定层状液晶有序参数

图 3 为层状液晶结构示意图. 自旋标记电子自旋共振 (ESR) 波谱法是研究层状液晶结构的有效方法之一^[10,11]. 层状液晶为长程有序,层状液晶中的分子运动具有高度的各向异性,因此,张量相互作用

不能平均为零. 当氮氧自由基探针进入液晶晶体环境中时,由于沿着 C-C 键的快速重新取向和相邻基团的取向效应,烷基链的轴发生快速旋转运动,但运动的角幅有限,该角幅沿着烷基链增大,并从极性端向甲基基团方向增大,这种各向异性的快速运动可由 ESR 波谱记录. 从 ESR 波谱可得到两个物理参数,即有序参数 S 和超精细耦合常数 A_N . S 表示分子轴相对固定轴体系的角波动的平均值,可由下式^[12]求出:

$$S = \frac{A_{\parallel} - A_{\perp}}{A_{ZZ} - 1/2(A_{XX} + A_{YY})} \frac{A_0}{A_N} \quad (1)$$

其中 A_{ZZ} 、 A_{YY} 和 A_{XX} 为超精细耦合向量沿 N-O 主轴方向的分量 ($A_{ZZ} = 3.36$ mT, $A_{YY} = 0.58$ mT, $A_{XX} = 0.63$ mT); A_{\parallel} 和 A_{\perp} 分别为磁场平行于和垂直于液晶的 Z' 轴所测得的超精细分裂; $A_0 = 1/3(A_{ZZ} + A_{YY} + A_{XX})$; $A_N = 1/3(A_{\parallel} + 2A_{\perp})$.

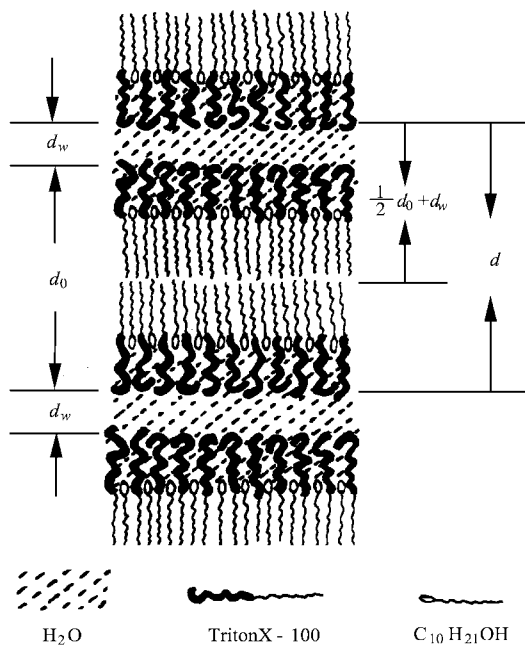


图 3 层状液晶结构示意图

d . 层间距, d_0 . 两亲双层厚度, d_w . 溶剂层厚度

Fig. 3 Illustration of structure of lamellar liquid crystal

d . Interlayer spacing, d_w . Thickness of solvent layer,

d_0 . Thickness of amphoteric double layer.

图 4 给出所测体系的 ESR 波谱,表 1 和表 2 则给出了由式(1)计算而得到的 S 和 A_N . 由表 1 和表 2 可知,不同组分的 TritonX-100/ n -C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系层状液晶的 A_N 基本相同,表明层状液晶中的微极性是一致的. 不同组分的 TritonX-100/ n -C₁₀H₂₁OH/

H_2O 体系层状液晶的 S 约为 0.5, 表明在层状液晶区域内, 层状液晶基本保持其长程有序的结构. 显

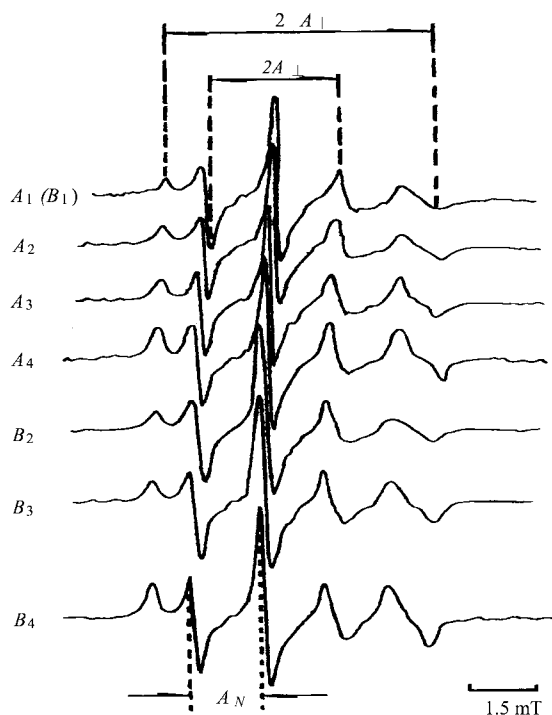


图4 层状液晶的 ESR 图谱

Fig. 4 ESR spectrum of the system lamellar liquid crystal

然, 相对于固体 ($S = 1$) 和液体 ($S = 0$) 层状液晶是一类兼具固体和液体特性的物质. 一方面, 它像液体一样具有可流动性; 另一方面, 组成它的分子具有明显的各向异性, 像晶体那样有序, 其结构与石墨类似. 由表 1 可以看出, 随着水含量的增加, 层状液晶的有序度呈下降趋势. 这可解释为, 在固定质量比 $n-C_{10}H_{21}OH/TritonX-100$ 下, 水的渗透率一定, 随着水含量的增加, 渗透到两亲双层中的水量增加, 使得两亲双层中分子排列的变得疏松; 同时, 溶剂层厚度也增加, 使得层与层之间作用力变弱, 使得有序度降低. 由表 2 可见, 随着表面活性剂含量的增加, 有序度逐渐增加. 可以认为, 随着表面活性剂含量增加, 渗透到两亲双层中溶剂的量相对减少, 两亲双层中分子排列更加紧密, 这样有序度逐渐增加.

3.4 小角 X 射线衍射研究层状液晶的结构

层状液晶的层间距 d 可由小角度 X 射线衍射测定^[13], 以 d 对溶剂(水)含量 ϕ 与非溶剂组分含量 $(1 - \phi)$ 之比 $\phi/(1 - \phi)$ 作图, 可得一直线(图 5). 将直线外推至含水量为零处, 得层状液晶两亲双层厚度 d_0 值. 由图 5 可见, $n-C_{10}H_{21}OH/TritonX-100$ 质量比为 17/83 时, $d_0 = 3.55$ nm; 质量比为 23/77 时, $d_0 = 3.60$ nm. 表明层状液晶中表面活性剂与助表面活性剂质量比的变化对两亲双层厚度基本无影响.

表 1 电子自旋共振测定结果 ($TritonX-100/n-C_{10}H_{21}OH = 2.27$)

Table 1 Result of ESR ($TritonX-100/n-C_{10}H_{21}OH = 2.27$)

Sample	Composition/%			$H_2O/(TritonX-100 + C_{10}H_{21}OH) (V/V)$	S	A_N/mT
	TritonX-100	$n-C_{10}H_{21}OH$	H_2O			
A_1	24.2	10.7	65.1	1.9	0.474	1.39
A_2	32.6	14.3	53.1	1.1	0.481	1.40
A_3	37.4	16.5	46.1	0.86	0.485	1.41
A_4	42.2	18.5	39.3	0.65	0.488	1.40

表 2 电子自旋共振测定结果 ($H_2O/n-C_{10}H_{21}OH = 6.09$)

Table 2 Result of ESR ($H_2O/n-C_{10}H_{21}OH = 6.09$)

Sample	Composition/%			$(TritonX-100/H_2O + C_{10}H_{21}OH) (V/V)$	S	A_N/mT
	TritonX-100	$n-C_{10}H_{21}OH$	H_2O			
B_1	24.2	10.7	65.1	0.32	0.474	1.39
B_2	29.6	10.1	60.3	0.42	0.484	1.40
B_3	41.6	8.2	50.2	0.71	0.494	1.40
B_4	48.0	7.2	44.8	0.92	0.497	1.40

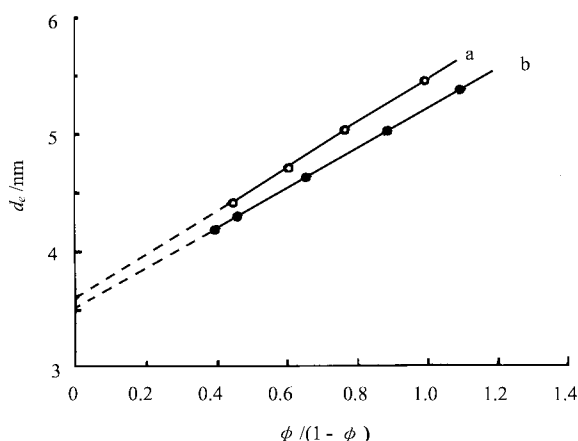


图5 层状液晶的层间距 d_e 与溶剂含量 $\phi/(1-\phi)$ 的关系

Fig. 5 The relationship between the interlayer spacing of lamellar liquid crystal d_e and solvent content $\phi/(1-\phi)$

层状液晶层间距 d 随含水量的变化与层状液晶中水层厚度 d_w 的变化有关, 即 $d = d_0 + d_w$ (图 3). 在确定质量比 n-C₁₀H₂₁OH/TritonX-100 下, 随含水量增加水层厚度 d_w 增加, 导致 d 增加. 在确定的含水量下, 随质量比 n-C₁₀H₂₁OH/TritonX-100 增加, 层状液晶溶剂层厚度 d_w 减少, 导致 d 减小. 溶剂在层状液晶中可以两种状态分布, 其一是渗透进入两亲双层, 其二是在表面活性剂极性基团之间形成溶剂层, 溶剂层厚度 $d_w = d - d_0$. 根据小角度 X 射线衍射测量结果, 可计算出不同质量比 n-C₁₀H₂₁OH/TritonX-100 下, 溶剂在层状液晶两亲双层的渗透率 $\alpha^{[7-10]}$. n-C₁₀H₂₁OH/TritonX-100 质量比为 17/83 时, $\alpha = 52.7\%$; 质量比为 23/77 时, $\alpha = 54.7\%$. 这些结果表明, 层状液晶溶剂层的厚度与溶剂在层状液晶两亲双层中的渗透有关. 溶剂的渗透性越强, 进入两亲双层的溶剂量越大, 留在溶剂层的溶剂量减少, 则层状液晶溶剂层厚度 d_w 减少; 反之亦然. 显然, 本研究所选 TritonX-100/n-C₁₀H₂₁OH/H₂O 体系层状液晶的溶剂层厚度 d_w 很小, 一般小于 4 nm (图 5), α 较

大, 约为 50%.

参 考 文 献

- [1] Ma Y Q (马余强). *Progress in Physics* (物理学进展), 2002, **22**: 73
- [2] Zhang G Y (张高勇). *Engineering Science* (中国工程科学), 2002, **4**: 35
- [3] Ding S (丁珊), Li L H (李立华), Deng Z X (邓政兴). *J. Biomed. Eng.* (生物医学工程学杂志), 2002, **19**: 383
- [4] Krister Holmberg. *Novel Surfactants*, New York, Marcel Dekker, Inc., 1998.
- [5] Tang S H (唐世华), Huang J B (黄建滨), Dai L R (戴乐蓉). *Acta Chimica Sinica* (化学学报), 2002, **30**: 1
- [6] Li G Z (李干佐), Xiao H D (肖洪地), Li Y (李英). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 2001, **22**: 108
- [7] Ma Chengsong, Li Ganzuo. *J. Dispersion and Technology*, 1999, **20**: 1025
- [8] Jonsson B, Lindamnn B, Holmberg K, Kronberg B. *Surfactants and Polymers in Aqueous Solution*, New York, John Wiley & SonS Ltd., 1998.
- [9] Rong Guo, Liu Tianqing, Yu Weili. *Languir*, 1999, **15**: 624
- [10] Robb I D. *Specialist Surfactants*, London, Blackie Academic & Professional, 1997.
- [11] Hao J C (郝京诚), Li G Z (李干佐). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1995, **8**: 187
- [12] Li F (李方), Li G Z (李干佐). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1996, **9**: 527
- [13] Sackmanm E, Trauble H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1972, **94**: 4492
- [14] Guo R (郭荣). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1991, **12**: 1526
- [15] Guo R (郭荣). *Acta Phys. Chim. Sinica* (物理化学学报), 1991, **7**: 703