



离子液体在多水相液液平衡体系中的作用

梁誉文, 宋江闯, 尚亚卓*, 彭昌军, 刘洪来

结构可控先进功能材料及其制备教育部重点实验室; 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237

*通讯作者, E-mail: shangyazhuo@ecust.edu.cn

收稿日期: 2013-12-30; 接受日期: 2014-01-13; 网络版发表日期: 2014-04-23

doi: 10.1360/N032013-00084

摘要 通过用短链离子液体(1-乙基-3-甲基咪唑溴盐[C₂mim]Br、1-丁基-3-甲基咪唑溴盐[C₄mim]Br)部分或全部取代 SDS/DTAB/PEG/NaBr/H₂O 多水相体系中的无机盐 NaBr, 用长链离子液体十二烷基-3-甲基咪唑溴盐[C₁₂mim]Br 部分取代体系中阳离子表面活性剂 DTAB, 系统研究了离子液体在分相体系中的作用及其对分相体系性质的影响. 研究表明, SDS/DTAB/PEG/NaBr/H₂O 混合体系形成的四水相体系可以看作“聚合物双水相”与“表面活性剂双水相”共存的结果. 短链离子液体([C₂mim]Br、[C₄mim]Br)较强的亲水性能赋予其较强的盐析能力, 在混合体系中表现出明显的盐效应, 保证了四水相体系中“聚合物双水相”的存在. 短链离子液体与聚合物之间的相互作用及其对表面活性剂之间相互作用的影响均不可忽略. 对混合体系的相行为, 共存多相的性质有重要的影响. 而长链离子液体[C₁₂mim]Br 主要通过自身的疏水作用影响“表面活性剂双水相”的性质, 充当表面活性剂的角色. 然而, [C₁₂mim]Br 与 DTAB 分子结构上的差异, 导致表面活性剂分子在“表面活性剂双水相”的两相重新分配, 影响了对应两相的体积及萃取能力. 可见, 通过调节离子液体的烷基链长、混合体系中的含量等可获得具有特定性质的多水相体系.

关键词

离子液体
多水相
表面活性剂
聚合物
液液平衡

1 引言

双水相技术^[1, 2]是一种新型的分离技术, 是生物下游工程中一种极有前途的初级分离单元操作, 具有广泛的应用前景. 随着生物技术的发展, 对生物活性物质分离的需求也相应提高, 相分离体系的相关研究也逐渐深入, 并从双相体系向多相体系拓展. Charles 等^[3]于 2012 年首次提出多水相体系的概念, 并以不同方式将高分子聚合物水溶液和表面活性剂水溶液混合, 通过无机盐等助剂进行调节, 获得了近 300 种从两相共存到六相共存的热力学稳定的多相体系, 从而实现了对不同密度物质的有效分离. 多水相体系在萃取、分离过程中不仅具有双水相体系的诸多

优点, 如选择性好、萃取率高和操作简便等, 而且由于多相的存在可望实现对多种物质的同时分离, 具有广阔的应用前景. 基于此, 最近对多水相体系的研究也逐渐活跃起来. Ozge 等^[4]用十二烷基聚乙二醇醚(8.7%, v/v)、聚(2-乙基-2-噁唑啉)(PEOZ, 10%, w/v)和聚蔗糖(11.7%, w/v)形成的三水相体系实现了对不同形态的纳米金(纳米棒、纳米球及纳米金属团聚的大颗粒)进行分离, 将最终产物中纳米棒的含量提高到 48%~99%, 多水相体系在分离纳米金属粒子方面展现出明显的优势. 随后, 一些研究者将多水相体系与油相混合用于多相催化. Anke 等^[5]采用温敏性非离子表面活性剂 Marlophen NP 9 形成的多相体系进行了长链烯烃的加氢甲酰化反应, 通过控制体系温度改

变体系的相数以分离催化剂, 从而实现反应催化剂的循环利用. 然而, 目前对于多水相体系的研究仍处于起步阶段.

离子液体(ionic liquid, IL)是近几年发展起来的一种绿色化学溶剂, 具有许多优良的理化性能, 如非挥发性、低熔点、高热稳定性和结构可设计性等^[6-8], 在有机合成、生物医药和电子等诸多领域显示出良好的应用前景^[9-12]. 离子液体的环境友好和可回收利用等特点使其在清洁技术应用方面也展现出明显的优势^[13]. 离子液体通常由无机阴离子和有机阳离子两部分组成, 阳离子中大多含有咪唑环、吡啶环或季铵盐、季磷盐头基和不同链长的烷基链, 其结构决定它具有一定的双亲性能. 研究证实, 短链离子液体通常表现为盐的性质, 而一些较长烷基链的离子液体则具有明显的表面活性剂的性质, 不仅在水溶液中具有胶束化行为, 而且可以和其他种类的表面活性剂复配, 形成混合胶束^[14-16]. 值得一提的是, 近 10 年来, 离子液体双水相成为研究焦点^[17]. 研究发现, 离子液体双水相在绿色萃取分离方面具有很好的应用前景^[18, 19]. 2003 年, Rogers 等^[20]首次报道了 1-丁基-3-甲基咪唑氯盐[Bmim]Cl 与一些无机盐(如 KOH、K₃PO₄ 和 K₂HPO₄ 等)形成上相富含离子液体、下相富含盐类的双水相体系; 夏寒松等^[21]发现, 离子液体的头基、烷基链长、阴离子、无机盐及温度等对双水相成相规律均有一定影响. Mara 等^[22]对不同温度下聚乙二醇(PEG)/咪唑类离子液体([C_nmim]Cl)形成的双水相体系进行了系统的研究, 探讨了离子液体的结构及 PEG 分子量对形成双水相性质的影响. Wu 等^[23]的研究也表明, 短链离子液体([C₄mim]Cl)可以通过盐析作用和聚合物形成双水相. 近年来研究发现, 离子液体参与双水相的形成已经不局限于盐和聚合物等, 离子液体与表面活性剂也可以形成双水相体系. Wei 等^[24]的研究证实, 离子液体[Bmim]BF₄与表面活性剂十二烷基苯磺酸钠(SDBS)可以在一定条件下形成一相富含表面活性剂、一相富含离子液体的双水相; 陈婷等^[25]研究了离子液体和表面活性剂复配体系的性质, 发现具有较长烷基链的离子液体[C₆mim]Br 和 [C₈mim]Br 利用其自身的表面活性剂性质可以和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)形成典型的表面活性剂双水相; Wang 等^[26]的研究进一步证实, 在一定条件下, 离子液体可以通过静电作用或溶剂作用和阴离子表面活性剂及阳离子表面活性

剂形成双水相体系. 可见, 离子液体利用其“盐作用”或“表面活性剂作用”和聚合物、盐以及正、负离子表面活性剂复配后, 在合适的条件下均可形成双水相.

近年来, 本课题组^[27]设计了一种新的含表面活性剂(阴离子表面活性剂 SDS 和阳离子表面活性剂十二烷基三甲基溴化氨(DTAB))、聚合物(聚乙二醇 PEG)和盐(NaBr)的多水相体系——SDS/DTAB/PEG/NaBr/H₂O 多水相体系. 该体系在一定条件下可自发产生多相共存的现象, 相数由两相到四相不等. 研究表明, 该多相体系能长期稳定存在, 且各相对染料二甲酚橙具有明显不同的萃取能力. 该多水相体系特殊的组成决定了其特殊的性质, 在生物物质的分离提纯方面兼具聚合物双水相及表面活性剂双水相的双重优势. 上已述及, 离子液体和盐、聚合物或正、负离子表面活性剂复配后, 在合适的条件下均可形成双水相, 如果将离子液体引入到该表面活性剂、聚合物和盐形成的多水相体系中, 多水相是否会依然存在? 离子液体在其中所起的作用怎样? 这些均有待于进一步的研究. 基于此, 在前期工作的基础上, 本课题组用具有短烷基链的离子液体(1-乙基-3-甲基咪唑溴盐[C₂mim]Br、1-丁基-3-甲基咪唑溴盐[C₄mim]Br)部分或全部取代多水相体系中的无机盐, 用具有较长烷基链的离子液体十二烷基-3-甲基咪唑溴盐[C₁₂mim]Br 部分取代多水相体系中的阳离子表面活性剂, 研究了离子液体的引入对 SDS/DTAB/PEG/NaBr/H₂O 多水相体系性质的影响, 探讨了离子液体的作用. 该研究不仅可为开发高效的萃取及分离技术提供必要的信息, 而且也可为更深入地理解不同离子液体在溶液中所起的作用提供理论基础.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

十二烷基硫酸钠(SDS, 纯度 99%, 香港迪韵科技有限公司, 中国); 十二烷基三甲基溴化氨(DTAB, 纯度 99%, 南京旋光科技有限公司, 中国); 聚乙二醇 PEG-6000 (C.P., 国药集团化学试剂有限公司, 中国); 1-乙基-3-甲基咪唑溴盐[C₂mim]Br、1-丁基-3-甲基咪唑溴盐[C₄mim]Br、1-十二烷基-3-甲基咪唑溴盐[C₁₂mim]Br (纯度 99%, 上海成捷化学有限公司, 中

国); 溴化钠(NaBr, A.R., 上海凌峰化学试剂有限公司, 中国); 二甲酚橙(A.R., 国药集团化学试剂有限公司, 中国). 实验用水均为超纯水(298.15 K 时的表面张力为 71.81 mN/m, 电导率 κ 为 1.05 $\mu\text{S}/\text{cm}$).

恒温水槽; 电子分析天平(AL204, 梅特勒-托利多公司, 美国); 紫外分光光度计(UV-2450, 岛津公司, 日本).

2.2 相图的研究

2.2.1 相图的绘制

配制一定浓度的离子液体及其与盐的混合物的水溶液, 以相应溶液为溶剂分别配制 0.2 mol/L 阴离子表面活性剂(SDS)溶液和 0.2 mol/L 阳离子表面活性剂(DTAB 或 DTAB 与 $[\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br}$ 的混合溶液)溶液, 将上述阴、阳离子表面活性剂溶液按不同的比例混合配制成混合溶液, 并加入不同质量分数的聚合物 PEG, 充分振荡至混合均匀. 然后将配好的样品置于 $313 \pm 1 \text{ K}$ 恒温槽中恒温 48 h 以上, 待体系达到平衡, 观察这些样品的分相情况, 根据分相情况绘制体系相图.

2.2.2 判断多水相形成的依据及达到平衡的标准

判断多水相的形成是以相邻两相间出现一明显的界面为依据, 且各相的体积不再随时间发生变化, 相邻两相间的界面清楚明晰与试管壁垂直时认为系统达到平衡.

2.2.3 偏光现象的观察与判断

将样品置于两正交偏光片之间, 光线从偏光片一侧射入, 若样品明亮(简称有偏光), 则说明溶液中有结构不对称的有序组合体存在, 为液晶; 若样品黑暗, 即没有透光现象(简称无偏光), 则说明溶液为各向同性溶液. 由于观察所需的时间仅有几秒, 故观察过程中样品的温度不会有明显改变. 但该方法无法检验立方液晶的存在与否.

2.3 多相体系萃取性能的研究

选取染料二甲酚橙($\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$)考察多水相体系的萃取能力. 将少许等量的二甲酚橙加入预先配制好的待测样品中, 振荡混合均匀后置于 $313 \pm 1 \text{ K}$ 恒温水槽中, 待分相体系恢复平衡后, 将各相分

离待检. 二甲酚橙的最大吸收波长为 580 nm (图 1), 利用紫外分光光度计测定每相在 580 nm 处的吸光值, 根据萃取率的计算公式计算各相对二甲酚橙的萃取率. 实验时, 测试温度为 313 K, 测量波长范围为 400~700 nm, 扫描间隔为 1 nm.

待测样品中染料的浓度与吸光度的关系为:

$$A = \epsilon bc \quad (1)$$

式中 A 为吸光度, ϵ 为摩尔吸光系数, b 为比色皿的宽度, c 为待测样品中染料的浓度.

萃取率(E)是指被提取物在某一相中的含量占该物质在系统中总量的百分比, 以第 i 相对被提取物的萃取率 E_i 的求取为例:

$$E_i = \frac{c_i V_i}{\sum_{i=1}^n c_i V_i} = \frac{A_i V_i}{\sum_{i=1}^n A_i V_i} \quad (2)$$

式中 V_i 为第 i 相的体积, 共 n 相.

3 结果与讨论

3.1 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$ 和 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 参与多水相体系的形成

3.1.1 相图及特征

前期工作中, 我们设计了一种新的含表面活性剂、聚合物和盐的多水相体系, 即 SDS/DTAB/PEG/NaBr/ H_2O 多水相体系. 该体系在一定条件下可自发产生多相共存的现象, 相数由两相到四相不等, 其相图(表面活性剂总浓度 $C_T = 0.2 \text{ mol/L}$ 时, 各相区两表面活性剂物质的量比($R = M_{\text{DTAB}}/M_{\text{SDS}}$)随聚合物

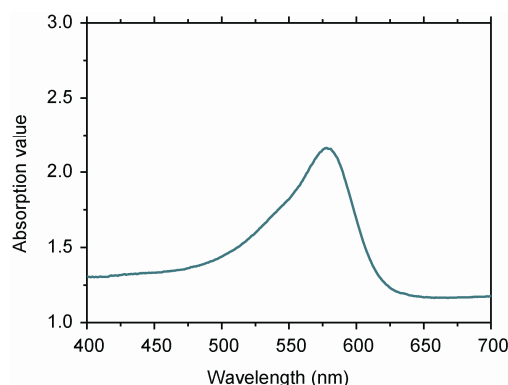


图1 二甲酚橙在表面活性剂水溶液中的紫外可见吸收光谱. $T = 313 \text{ K}$

PEG 质量分数的变化关系)如图 2 所示. 用短链的离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$ 和 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 部分或全部取代多水相体系 SDS/DTAB/PEG/NaBr/ H_2O 中的无机盐, 研究多水相体系的性质, 探讨离子液体在其中的作用. 结果发现, 将离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$ 和 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 部分或全部取代 NaBr 后, 体系仍存在明显的多相共存现象. 在特定的实验条件下, 一旦系统达到平衡, 各相的体积保持恒定, 相邻两相间的界面清晰可见, 如图 3(a)所示.

图 4 给出了离子液体部分或全部取代多水相体系 SDS/DTAB/PEG/NaBr/ H_2O 中无机盐 NaBr 后不同体系的相图(各相区两表面活性剂物质的量比 $R = M_{\text{DTAB}}/M_{\text{SDS}}$ 随聚合物 PEG 质量分数的变化关系), 比较可知, 实验条件下离子液体部分或全部取代多相体系中的盐时, 各体系的相图均发生了很大的变化. 根据共存相数的差异, 各体系均可以划分为四个相区: 四相共存区 A、三相共存区 B、两相共存区 C 以及单相(液晶/沉淀)区 D. 实验过程中发现, 将四相共存区 A 的样品在偏光装置下观察, 第一相和第三相可以观察到液晶的存在; 三相共存区 B 按照共存三相表现性质的差异一般又可分成三个区域: 1 区域, PEG 的浓度较高时共存三相由上到下依次表现为液晶相、微蓝乳光相、澄清透明相; 2 区域, 靠近 A 区域的左

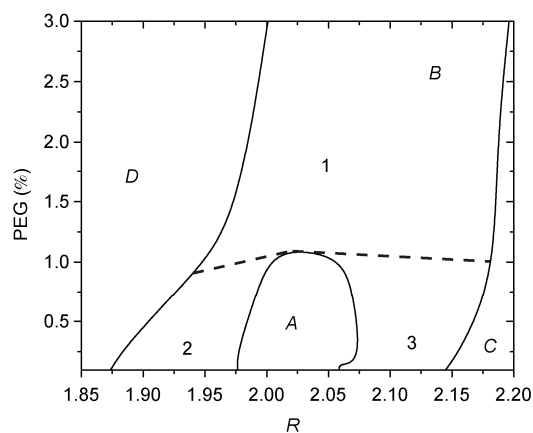


图 2 SDS/DTAB/PEG/NaBr/ H_2O 混合体系相图. $T = 313 \text{ K}$, NaBr 浓度为 0.1 mol/L , $C_T = 0.2 \text{ mol/L}$. A: 四相共存, 四相共存样品从上到下依次表现为液晶-澄清-液晶-澄清; B: 三相共存, 各区域的样品从上到下依次表现为 1 区(液晶-微蓝乳光-澄清)、2 区(液晶-液晶-澄清)和 3 区(液晶-澄清-澄清); C: 双水相(ATPS); D: 单相区(沉淀/LC)

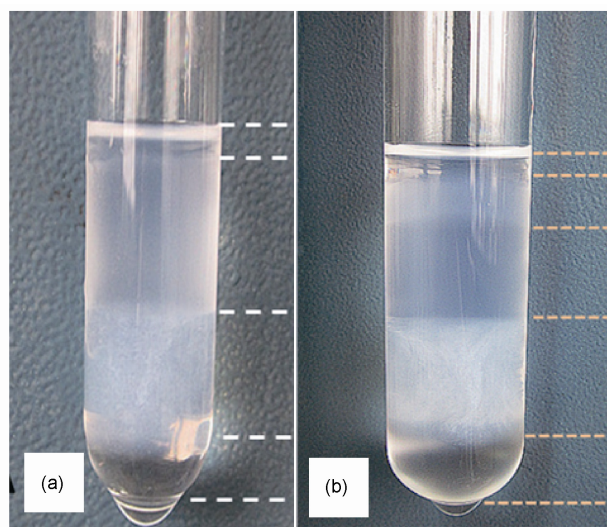


图 3 SDS/DTAB/PEG/NaBr($[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$)/ H_2O 多水相体系现象图. $T = 313 \text{ K}$, NaBr: 0.05 mol/L , $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$: 0.05 mol/L , $C_T = 0.2 \text{ mol/L}$. (a) 四相共存, $R = 2.02$, $\text{PEG}\% = 0.7\%$; (b) 五相共存, $R = 2.05$, $\text{PEG}\% = 0.7\%$

侧, 共存三相的上相和中相均为液晶相, 下相则为澄清透明相; 3 区域, 靠近 A 区域的右侧, 共存三相的上相为液晶相, 下相和中相均为澄清透明相. 然而, 当离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 全部取代 NaBr 后, 三相共存区内未发现具有上述 1 区域性质的体系存在, 即相对其他体系而言, 该区域缺失. 值得一提的是, 当离子液体 $[\text{C}_2\text{mim}]\text{Br}$ 部分取代 NaBr 后, 体系中出现了一个微小的五相共存区域(图 3(b)), 即图 4(a)中的 E 区. 四相共存区在各个体系中普遍存在, 离子液体的引入明显扩大了四相区的范围. 体系中共存的四相均由两个液晶相和两个非液晶相组成, 大多是以液晶相、非液晶相、液晶相和非液晶相相间形式共存(图 5). 当离子液体 $[\text{C}_4\text{mim}]\text{Br}$ 全部取代 NaBr 后, 情况发生了稍许变化, PEG 含量较高($> 1.2 \text{ wt}\%$)的部分, 四相体系中中间两相的位置发生了交换, 即出现部分倒置现象. 由此可见, 离子液体对体系的相行为有很大的影响. 考虑各体系的共性及复杂程度, 本文以四相共存的四水相体系为研究对象, 研究离子液体对多水相性质的影响及其在多水相形成中的作用. 值得一提的是, 经实验分析, 根据各相的组成特点, 共存的四相可以人为地看成“聚合物双水相”(第一、四相)和“表面活性剂双水相”(第二、三相)共存的结果.

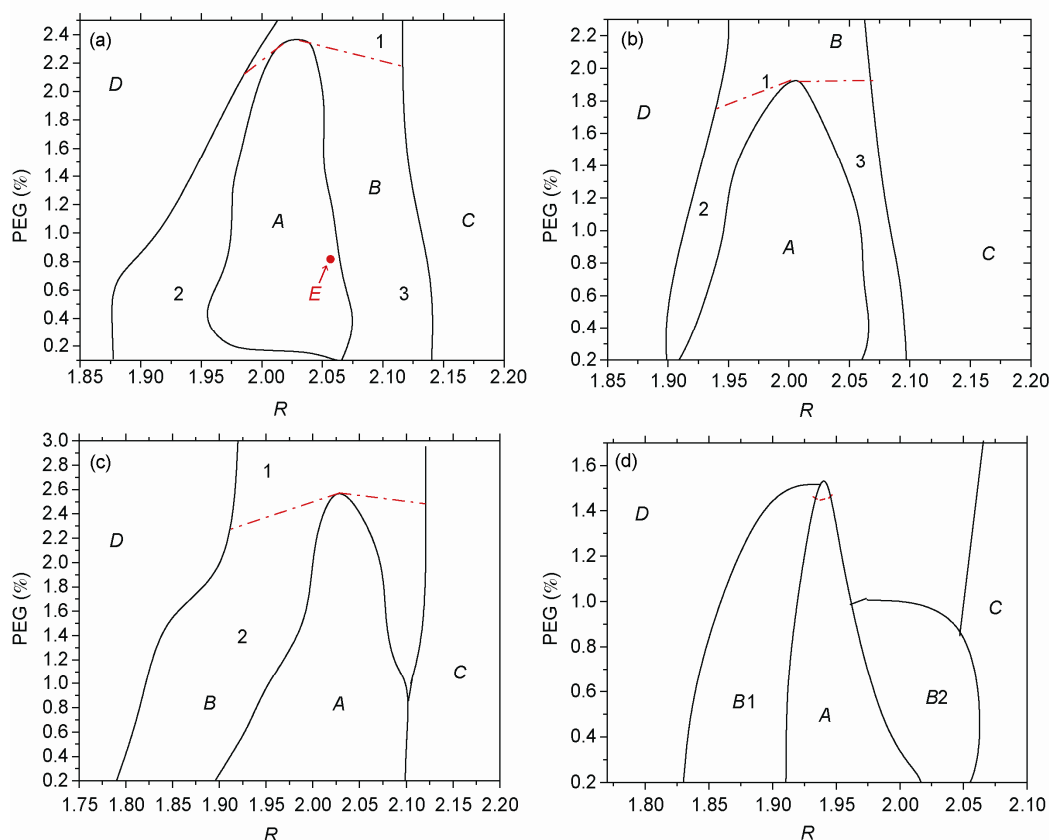


图4 SDS/DTAB/PEG/NaBr/[C₂mim]Br, [C₄mim]Br/H₂O 混合体系相图。T = 313 K, 盐总浓度: 0.1 mol/L, C_T = 0.2 mol/L. (a) SDS/DTAB/PEG/NaBr/[C₂mim]Br/H₂O 混合体系相图, NaBr: 0.05 mol/L, [C₂mim]Br: 0.05 mol/L; (b) SDS/DTAB/PEG/NaBr/[C₄mim]Br/H₂O 混合体系相图, NaBr: 0.05 mol/L, [C₄mim]Br: 0.05 mol/L; (c) SDS/DTAB/PEG/[C₂mim]Br/H₂O 混合体系相图, [C₂mim]Br: 0.1 mol/L; (d) SDS/DTAB/PEG/[C₄mim]Br/H₂O 混合体系相图, [C₄mim]Br: 0.1 mol/L. A: 四相共存, 如图 3(a); B: 三相共存, 各区域的样品从上到下依次表现为 1 区(液晶-微蓝乳光-澄清)、2(B1)区(液晶-液晶-澄清)、3(B2)区(液晶-澄清-澄清); C: 双水相(ATPS); D: 单相区(沉淀/LC); E: 五相共存, 如图 3(b)

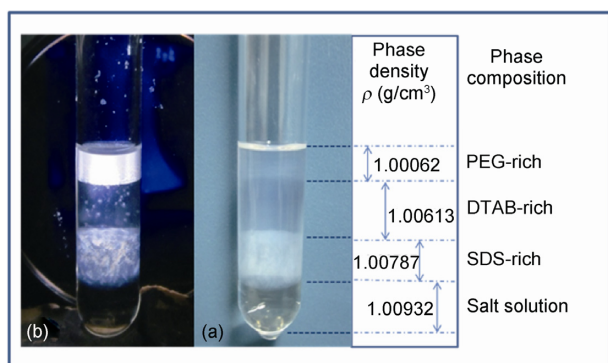


图5 0.2 mol/L SDS/0.2 mol/L DTAB/PEG/NaBr/H₂O 四相共存体系的表现现象图(a)及偏光装置下的表现现象图(b). T = 313 K, C_T = 0.2 mol/L, R = 2.04, PEG% = 0.7%

3.1.2 短链离子液体[C₂mim]Br 和[C₄mim]Br 在多水相体系中的作用

为了明晰短链离子液体在多水相体系形成中的作用, 表 1 中给出了相同实验条件下各体系四水相的形成条件, 即两表面活性剂物质的量比 R ($M_{\text{DTAB}}/M_{\text{SDS}}$) 和所需的聚合物 PEG 的浓度(wt%)范围. 经分析数据发现, 短链的离子液体[C₂mim]Br 和[C₄mim]Br 部分或全部取代传统的盐 NaBr 后, 形成四水相区所对应的两表面活性剂物质的量比 R 发生了相应的变化. 对于含表面活性剂体系而言, 引起系统宏观分相的主要原因是体系内部形成了多种形态的表面活性剂聚集体, 且聚集体形态差异较大, 不能互相渗透、混

表 1 SDS/DTAB/PEG/NaBr/[C₂mim]Br, [C₄mim]Br/H₂O 四相共存体系 R 值及 PEG%范围^{a)}

序号	盐	$R_{\min}$	$R_{\max}$	PEG% _{min} (%)	PEG% _{max} (%)
1	0.1 mol/L NaBr	1.976	2.077	0.2	1.0
2	0.05 mol/L [C ₂ mim]Br + 0.05 mol/L NaBr	1.948	2.072	0.2	2.3
3	0.1 mol/L [C ₂ mim]Br	1.915	2.101	0.2	2.5
4	0.05 mol/L [C ₄ mim]Br + 0.05 mol/L NaBr	1.912	2.068	0.2	1.8
5	0.1 mol/L [C ₄ mim]Br	1.922	2.039	0.2	1.5

a) $C_T = 0.2$ mol/L, $T = 313$ K

合从而导致分相. 离子液体[C₂mim]Br 和[C₄mim]Br 的引入对表面活性剂之间相互作用的影响和盐的作用有一定的差别, 会引起四水相区表面活性剂配比的微小变化, 即离子液体部分或全部取代盐后表面活性剂在各相中的分配会有所改变. 分析表 1 中四水相区表面活性剂配比的变化可知, 烷基链较长的[C₄mim]Br 比烷基链较短的[C₂mim]Br 对阴阳离子表面活性剂的相互作用影响程度更大. 可见, 离子液体主要通过自身的疏水作用影响体系内表面活性剂之间的相互作用.

对于含 NaBr 的体系而言, 在两表面活性剂配比一定的条件下, 聚合物的浓度超过 1.0 wt%, 体系由四相共存转变为三相共存. 然而, 观察相图发现, 离子液体的引入明显扩大了四相区的范围, 范围的扩大主要体现在聚合物浓度较高时依然四相共存. 通常认为, 聚合物与传统无机盐混合体系相分离现象的产生是盐析作用的结果, 而当这些无机盐中的部分离子被更复杂的或有机离子取代时, 这些离子通过和聚合物特定的相互作用本身就影响着盐溶或盐析行为. 显然, 离子液体部分或全部取代无机盐时, 离子液体与溶剂水和聚合物之间的相互作用均不可忽视, 对体系的相行为起着至关重要的作用. 一方面, 离子液体具有较强的亲水性能, 赋予其较强的盐析能力, 离子液体和聚合物混合时, 促使相分离现象的产生, 保证了四水相体系中“聚合物双水相”的存在; 另一方面, 与传统无机盐相比, 离子液体咪唑环中的 N 原子与 PEG 之间能够形成氢键, 氢键的存在导致 PEG 在体系中的溶解能力增强, 可见离子液体的存在扩大了“聚合物双水相”的范围. 这可能是含离子液体体系在聚合物浓度较高时依然四相共存的主要原因. 由相图可知, 不同烷基链长的离子液体对混合体系性质的影响有很大的差异. 离子液体的烷基链越长, 其疏水能力越强, 同时, 烷基链的增长有助于

提高离子液体和 PEG 的混溶性. 因此, 当聚合物浓度一定时, 需要更多的烷基链较长的离子液体才能实现相分离. [C₄mim]Br 相对较强的疏水性能也可能是引起 SDS/DTAB/PEG/[C₄mim]Br/H₂O 混合体系中 1 区域缺失的本质所在.

3.1.3 萃取性能

通常情况下, 多相体系在实际中的主要应用是借助其各相所具有的不同萃取能力. 先前的研究表明, DTAB/SDS/PEG/NaBr/H₂O 混合系统形成的多相体系由于各相性质的差异导致各相对染料二甲酚橙萃取能力明显不同. 我们以含[C₂mim]Br 离子液体体系为例, 研究[C₂mim]Br 部分或全部取代其中的 NaBr 后四水相体系各相的萃取性能.

图 6 给出了组成不同(含[C₂mim]Br)的四水相体系各相对二甲酚橙的萃取率. 根据二甲酚橙的分子式(C₃₁H₂₈N₂Na₄O₁₃S)可知, 其在水溶液中电离出 Na⁺后, 本身带负电荷, 且分子中既有疏水部分又有亲水部分, 因此, 各相的萃取效率主要取决于体系组成物与染料之间的静电作用及疏水作用. 对于目前研究的混合溶液, 第一相中主要富含非离子聚合物 PEG, PEG 与二甲酚橙之间仅存在微弱的疏水相互作用, 离子液体的引入使该相疏水性能稍有改进, 因而对二甲酚橙的吸附能力有所提高. 由图可知, 富含阳离子表面活性剂 DTAB 相的萃取率明显提高, 相反, 富含阴离子表面活性剂 SDS 相的萃取率大幅度降低. 这进一步说明, 离子液体的引入改变了表面活性剂在各相中的分配. 此外, 离子液体中[C₂mim]⁺的 N⁺与染料之间的氢键、 π - π 相互作用以及疏水作用等可能是富含“盐”的第四相萃取率有所提高的主要原因.

3.2 [C₁₂mim]Br 参与形成的多水相体系

长链的离子液体可用作表面活性剂^[28], 其表面

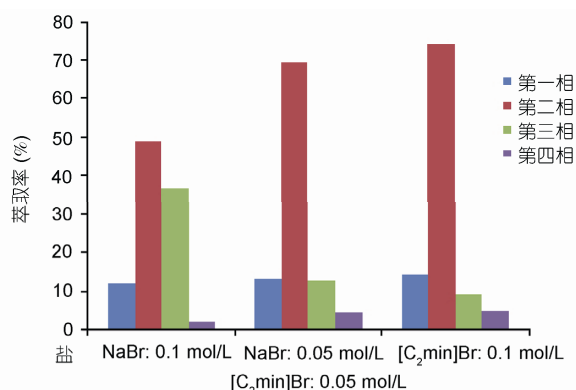


图6 SDS/DTAB/PEG/NaBr/[C₁₂mim]Br)/H₂O 四水相体系对二甲酚橙的萃取率. $C_T = 0.2 \text{ mol/L}$, $T = 313 \text{ K}$, $R = 2.04$, PEG% = 0.7%

活性优于传统的离子型表面活性剂. 我们以 [C₁₂mim]Br 部分取代 SDS/DTAB/PEG/NaBr/H₂O 四水相体系中阳离子表面活性剂 DTAB, 研究了离子液体 [C₁₂mim]Br 在分相体系中的作用及对分相体系性质的影响.

3.2.1 相行为

图 7 为 [C₁₂mim]Br 部分取代 SDS/DTAB/PEG/NaBr/H₂O 体系 ($T = 313 \text{ K}$, PEG% = 0.7%, 表面活性剂总浓度 $C_T = 0.2 \text{ mol/L}$, 混合比 R 恒定, $R = M_{(\text{DTAB} + [\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br})} / M_{\text{SDS}}$) 中阳离子表面活性剂 DTAB 后形成的四水相体系的表现现象. 由图可知, 表面活性剂总浓度不变, 随着体系中离子液体含量的增加, “聚合物双水相”即富含聚合物的第一相和第四相盐溶液的体积及外观并无明显变化, 可见离子液体 [C₁₂mim]Br 的引入对这两相组成影响不大. 表面活性剂双水相, 即富含表面活性剂的二、三相的体积发生了明显改变, 第二相体积逐渐减小, 第三相体积相应增大, 最后变成三水相系统 (图 7(d)). 这可能是由于 DTAB 含量的减少使富含 DTAB 的相中原本与其形成一定结构以维持相分离的 SDS 得以释放. 而多余的 SDS 则与新参与者 [C₁₂mim]Br 形成混合胶束, 这些混合胶束微观结构可能与富含 SDS 相内部胶束形态更加相近, 继而加入到该相中, 导致该相体积增大, 相应的其共轭相体积减小. 显然, [C₁₂mim]Br 在混合体系中主要是影响“表面活性剂双水相”的性质, 充当表面活性剂的角色. 然而, 尽管 [C₁₂mim]Br 与 DTAB 均具有含 12 个碳原子的疏水尾链, 但作用效果却大不相同.

图 8 给出了 $T = 313 \text{ K}$, PEG 含量为 0.7 wt% 时满

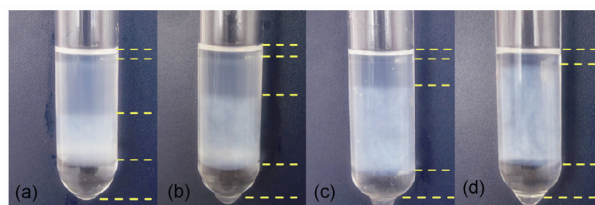


图7 SDS/DTAB([C₁₂mim]Br)/PEG/NaBr/H₂O 多水相体系的表现现象. NaBr: 0.1 mol/L, $C_T = 0.2 \text{ mol/L}$, $R = 2.06$, PEG% = 0.7%, $T = 313 \text{ K}$. (a) $x_{\text{DTAB}} = 0.9$; (b) $x_{\text{DTAB}} = 0.8$; (c) $x_{\text{DTAB}} = 0.7$; (d) $x_{\text{DTAB}} = 0.6$

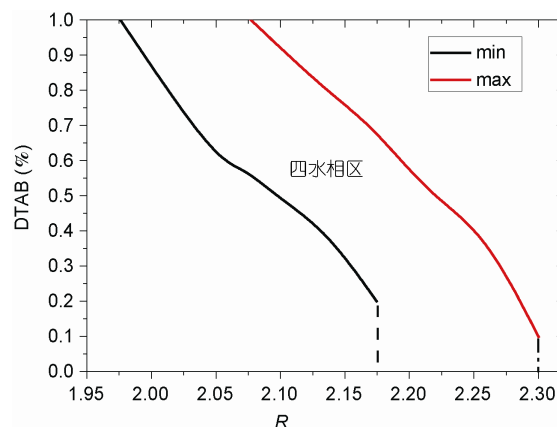


图8 SDS/DTAB([C₁₂mim]Br)/PEG/NaBr/H₂O 四相共存体系 DTAB 含量随阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂物质质量比 R 的变化关系. NaBr: 0.1 mol/L, $C_T = 0.2 \text{ mol/L}$, $T = 313 \text{ K}$, PEG% = 0.7%

足四水相共存的阳离子表面活性剂 DTAB 含量 x_{DTAB} ($x_{\text{DTAB}} = M_{\text{DTAB}} / (M_{\text{DTAB}} + [\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br})$) 随阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂物质质量比 R 的变化关系 ($R = M_{(\text{DTAB} + [\text{C}_{12}\text{mim}]\text{Br})} / M_{\text{SDS}}$). 随着体系中离子液体表面活性剂 [C₁₂mim]Br 含量的提高 (即 DTAB 含量的降低), 保持四水相共存的 R 值相应增加, 说明用 [C₁₂mim]Br 部分取代体系中的 DTAB, 若要保持分相状态, 则需要相应增加较多量的 [C₁₂mim]Br 来维持. 综合考虑实验结果, 我们认为, 这可能是新引入的离子液体表面活性剂 [C₁₂mim]Br 除了部分替代原富含 DTAB 体系中的 DTAB 外, 同时也更多参与其共轭相形成的结果.

3.2.2 萃取性能

图 9 为阳离子表面活性剂和阴离子表面活性剂物质的量比 R 一定, 离子液体 [C₁₂mim]Br 部分取代阳

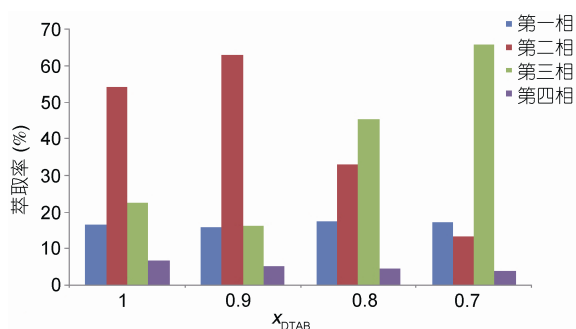


图 9 SDS/DTAB([C₁₂mim]Br)/PEG/NaBr/H₂O 多水相体系各相对二甲酚橙的萃取率. NaBr: 0.1 mol/L, $C_T = 0.2$ mol/L, $T = 313$ K, $R = 2.04$, PEG% = 0.7%

离子表面活性剂 DTAB 形成的四水相体系对二甲酚橙萃取分离后, 通过紫外分光光度计测量二甲酚橙在最大吸收峰 580 nm 处的吸收值, 计算得到的各相萃取率. 由图 9 可知, 离子液体的参与与否对共存的第一、四相的萃取效率影响不大, 这意味着该离子液体对“聚合物双水相”的性质影响较小, 这与 3.2.1 小节的研究结果一致. 随着离子液体含量的增加, “表面活性剂双水相”的萃取能力发生了明显的变化. 当少量[C₁₂mim]Br 取代体系中 DTAB 时, [C₁₂mim]Br 主要存在于富含 DTAB 的相中弥补缺失的 DTAB, [C₁₂mim]Br 与二甲酚橙之间除了疏水作用和静电作用外, 与只含 DTAB 的体系相比, 二者之间又多了氢键作用和 π - π 相互作用, 导致该相对二甲酚橙的吸附能力有所提高. 然而, 随着体系中[C₁₂mim]Br 含量的逐渐增加, [C₁₂mim]Br 与 DTAB 分子结构上的差异导致该相(第二相)原有聚集体逐渐“解体”, 释放出部分 SDS, 这些多余的 SDS 则与[C₁₂mim]Br 形成混合胶束进入聚集形态相似的共轭相, 即第三相, 因此, 第二相萃取能力又逐渐降低. 相应地, 第三相的萃取效率出现先降低再升高的趋势.

致谢 本工作得到国家自然科学基金(21173079, 21276073, 21136004)、高等学校学科创新引智计划(B08021)和中央高校基本科研业务费专项资金资助, 特此一并致谢.

参考文献

- Shang YZ, Liu HL, Hu Y. Phase behavior and microstructures of the gemini (12-3-12,2Br)-SDS-H₂O ternary. *Colloids Surf A*, 2007, 294: 203–211
- Ana FMC, Mara GF, Carmen SRF. Extraction of vanillin using ionic-liquid-based aqueous two-phase systems. *Sep Purif Technol*, 2010, 75:

4 结论

SDS/DTAB/PEG/NaBr/H₂O 体系在一定条件下可自发地产生多相共存的现象, 根据各相的组成特点, 混合体系形成的四水相系统可以看作聚合物双水相与正负离子表面活性剂双水相体系共存的结果. 分别以短链离子液体([C₂mim]Br 和[C₄mim]Br)部分或全部取代 SDS/DTAB/PEG/NaBr/H₂O 多水相体系中的无机盐 NaBr, 以长链离子液体[C₁₂mim]Br 部分取代体系中阳离子表面活性剂 DTAB, 研究了离子液体在分相体系中的作用及对分相体系性质的影响. 研究表明, 当[C₂mim]Br 和[C₄mim]Br 离子液体部分或全部取代 NaBr 时, 离子液体与溶剂水和聚合物之间的相互作用皆不可忽视, 对体系的相行为有至关重要的影响. 离子液体较强的亲水性能, 赋予其较强的盐析能力, 促使相分离现象的产生, 保证了四水相体系中“聚合物双水相”的存在; 同时, 离子液体与 PEG 之间能够形成氢键, 导致 PEG 在体系中的溶解能力增强, 扩大了“聚合物双水相”的范围. 同时, 研究也表明, 离子液体通过自身的疏水作用影响体系内表面活性剂之间的相互作用, 进而影响着共存多相的性质. 长链离子液体[C₁₂mim]Br 在混合体系中主要是影响“表面活性剂双水相”的性质, 充当表面活性剂的角色. 然而, 尽管[C₁₂mim]Br 与 DTAB 均具有含 12 个碳原子的疏水尾链, 但作用效果却不相同. [C₁₂mim]Br 与 DTAB 分子结构上的差异, 导致表面活性剂分子在“表面活性剂双水相”的两相重新分配, 影响了对应两相的体积及萃取能力. 由此可见, 可以通过调节离子液体的烷基链长、在混合体系中的含量等有目的地获得具有特定性质的多水相体系. 该研究不仅可为开发高效的萃取、分离技术提供必要的信息, 而且也可为更深入地理解不同离子液体在溶液中所起的作用提供理论依据.

- 39–47
- 3 Charles RM, Ozge A, Ashok AK. Aqueous multiphase systems of polymers and surfactants provide self-assembling step-gradients in density. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 9094–9097
- 4 Ozge A, Charles RM, Ramses VM. Separation of nanoparticles in aqueous multiphase systems through centrifugation. *Nano Lett*, 2012, 12: 4060–4064
- 5 Anke R, Michael M, Tobias H. Development of a continuous process for the hydroformylation of long-chain olefins in aqueous multiphase systems. *Chem Eng Process*, 2013, 67: 130–135
- 6 Natalia VP, Kenneth RS. Applications of ionic liquids in the chemical industry. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 123–150
- 7 张锁江. 离子液体与绿色化学. 北京: 科学出版社, 2009
- 8 Zhang C, Wang F, Pan XY, Liu XQ. Study of extraction-oxidation desulfurization of model oil by acidic ionic liquid. *J Fuel Chem Technol*, 2011, 39: 689–693
- 9 Marcos APM, Clarissa PF, Dayse NM. Ionic liquids in heterocyclic synthesis. *Chem Rev*, 2008, 108: 2015–2050
- 10 Zhao DB, Fei ZF, Tilmann J. Nitrile-functionalized pyridinium ionic liquids: synthesis, characterization, and their application in carbon-carbon coupling reactions. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 15876–15882
- 11 Wu YZ, Hao XP, Yang JX. Ultrasound-assisted synthesis of nanocrystalline ZnS in the ionic liquid [Bmim]BF₄. *Mater Lett*, 2006, 60: 2764–2766
- 12 Constanza V, Maggel D, William RP. Quantification of halide in ionic liquids using ion chromatography. *Anal Chem*, 2004, 76: 2118–2123
- 13 Kenneth RS. Ionic liquids for clean technology. *J Chem Tech Biotechnol*, 1997, 68: 351–356
- 14 Pereira AB, Araújo JMM, Oliveira FS. Solubility of inorganic salts in pure ionic liquids. *J Chem Thermodyn*, 2012, 55: 29–36
- 15 Sónia PMV, Sílvia G, Lúisa SS. Ionic-liquid-based aqueous biphasic systems with controlled pH: the ionic liquid anion effect. *J Chem Eng Data*, 2012, 55: 29–36
- 16 Sirieix-Plénet J, Gaillon L, Letellier P. Behaviour of a binary solvent mixture constituted by an amphiphilic ionic liquid, 1-decyl-3-methylimidazolium bromide and water potentiometric and conductimetric studies. *Talanta*, 2004, 63: 979–986
- 17 Mara GF, Ana FMC. Aqueous biphasic systems: a boost brought about by using ionic liquids. *Chem Soc Rev*, 2012, 41: 4966–4995
- 18 Li ZY, Li XX, Pei YC. Design of environmentally friendly ionic liquid aqueous two-phase systems for the efficient and high activity extraction of proteins. *Green Chem*, 2012, 14: 2941–2950
- 19 Li ZY, Pei YC, Wang HY. Ionic liquid-based aqueous two-phase systems and their applications in green separation processes. *TrAC, Trends Anal Chem*, 2010, 29: 1336–1346
- 20 Gutowski EK, Broker AG, Rogers DR, Willauer DH. Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis and separations. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 6632–6633
- 21 夏寒松, 余江, 胡雪生, 刘庆芬, 刘会洲. 离子液体相行为(II)双水相的成相规律. 化工学报, 2006, 57: 2149–2151
- 22 Mara GF, Jorge FBP, María F. Insight into the interactions that control the phase behaviour of new aqueous biphasic systems composed of polyethylene glycol polymers and ionic liquids. *Chem Eur J*, 2012, 18: 1831–1839
- 23 Wu CZ, Wang JJ, Pei YC. Salting-out effect of ionic liquids on poly(propylene glycol) (PPG): formation of PPG + ionic liquid aqueous two-phase systems. *J Chem Eng Data*, 2010, 55: 5004–5008
- 24 Wei XL, Wei ZB, Wang XH. Phase behavior of new aqueous two-phase systems: 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate + anionic surfactants + water. *Soft Matter*, 2011, 7: 5200–5207
- 25 陈婷, 马爱青, 王菲, 尚亚卓. SDS/[C_nmim]Br/H₂O 体系的双水相性质. 华东理工大学学报, 2012, 38: 137–141
- 26 Wang XH, Wei XL, Liu J. Study on the aqueous two-phase systems composed of surfactant, ionic liquid and water. *Fluid Phase Equilib*, 2013, 347: 1–7
- 27 Liang YW, Xu SH, Shang YZ, Peng CJ, Liu HL. Aqueous four-phase system of SDS/DTAB/PEG/NaBr/H₂O. *Colloids Surf A*, 2014, 10.1016/j.colsurfa.2014.04.012
- 28 Cristiane C, Verusca HSS, Claudio D. Ionic liquid as surfactant in microwave-assisted emulsion polymerization. *J Appl Polym Sci*, 2012, 127: 448–455

The effect of ionic liquids in aqueous multiphase liquid-liquid equilibrium system

LIANG YuWen, SONG JiangChuang, SHANG YaZhuo^{*}, PENG ChangJun, LIU HongLai

Key Laboratory for Advanced Materials; School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science and Technology,

Shanghai 200237, China

^{*}Corresponding author (email: shangyazhuo@ecust.edu.cn)

Abstract The effect of ionic liquids on aqueous multi-phase system of DTAB/SDS/PEG/NaBr/H₂O has been studied by displacing the inorganic salt NaBr partially or completely with short chain ionic liquids (1-ethyl-3-methyl imidazolebromine [C₂mim]Br, 1-butyl-3-methyl imidazole bromine [C₄mim]Br) and the cationic surfactant DTAB with long chain ionic liquid (dodecyl-3-methyl imidazole bromine [C₁₂mim]Br). The results show that the formation of aqueous four-phase system of DTAB/SDS/PEG/NaBr/H₂O is the result of the coexistence of “polymer ATPS” and “surfactant ATPS”. The stronger hydrophilic nature of short chain ionic liquids ([C₂mim]Br, [C₄mim]Br) endows their stronger salting out ability, which ensured the existence of “polymer ATPS” in aqueous four-phase system. The interaction between ionic liquids and polymer and the effect of ionic liquids on the interaction among surfactants can not be neglected because all of them have prominent influence on the phase behavior of mixed system and the properties of the coexisted multi-phase. The long chain ionic liquid [C₁₂mim]Br affects the properties of “surfactant ATPS” by hydrophobic effect and act as the role of surfactant. However, the difference of molecular structure between [C₁₂mim]Br and DTAB leads to the redistribution of surfactant molecules in two phases of “surfactant ATPS”. Correspondingly, the volumes and extraction ability of the two phases are changed. Obviously, aqueous multiphase system with specific properties could be obtained by tailor the alkyl chain length and adjust the content of ionic liquids in mixed systems.

Keywords: ionic liquid, aqueous multi-phase system, surfactant, polymer, liquid-liquid equilibrium