

Brij35/油酸钠/油酸/水体系的溶致液晶性质^{*}

——应用偏光显微镜, SAXS, ²H-NMR 和流变等方法

安 娅^{①②} 徐 军^① 张 晋^① 胡长刚^{①②} 李千佐^{①**}
王志宁^① 王仲妮^① 张笑一^② 郑利强^①

(^① 山东大学 胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100; ^② 贵州师范大学理学院, 贵阳 550001)

摘要 首先研究 Brij35(十二烷基聚氧乙烯(23)醚)/油酸钠/油酸/水体系的拟三元相图, 发现该体系最大的特点是溶致液晶占相图总面积的 2/3. 对 O/W 型微乳液进行流动曲线研究, 属于牛顿流体. 对溶致液晶体系开展了偏光显微镜, SAXS, ²H-NMR 等方法的研究. 当体系组成沿着相图中 AA' 线改变时, 其液晶结构变化的顺序是, 立方状液晶→立方状与层状液晶共存→层状液晶→层状液晶与六角状液晶共存→六角状液晶. 并且对上述体系系统地开展了流变性质的研究. 其结果再一次证实液晶结构随着体系中某组分的改变而发生变化. 同时还得到立方液晶和六角状液晶的晶格参数, 分别为 10.53 和 5.68 nm.

关键词 Brij35 溶致液晶 ²H-NMR 偏光纹理 小角 X-射线散射(SAXS) 流变性质

溶致液晶是两亲分子有序组合体的一种重要结构, 可分为层状、六角状和立方状液晶. 其中前两者为各向异性, 后者为各向同性. 在生命体系中, 溶致液晶是在生物体系中广泛存在的, 不仅在细胞膜中, 而且在生物器官中也出现类似液晶的有序排列. 当生物体里液晶被聚集或破坏, 将会引起疾病^[1]. 目前, 溶致液晶广泛应用于纳米材料制备、药物载体、日用化学品和三次采油等方面^[2~7], 为此越来越受到人们的重视^[2~9].

流变学是研究物质形变与流动的科学. 表面活性剂聚集体的流变性质与其内部微观结构密切相关, 即流变性质是体系内部微观结构的宏观表现^[10].

1992 年 Mobil 公司首先从液晶模板得到纳米 MCM-41 材料^[11], 为此促进了液晶模板事业的发展, 不同液晶结构为反应体系提供不同的反应微环境, 得到不同形态结构的纳米材料. 为此, 在表面活性剂体系相图中应用 ²H-NMR, 偏光, SAXS 等手段, 首先确定液晶区域的类型^[7,12,13]. 另外液晶体系的流变性

收稿日期: 2004-11-05; 接受日期: 2005-12-07

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 30370945)、贵州省省长基金(批准号: 2001-6)和国家科技部(2003CCA02900)资助项目

^{**} 联系人, E-mail: coliw@sdu.edu.cn

质的研究,既能佐证液晶类型,又是实际应用的需要.例如两亲分子组合体的生产和在管道输送中,若出现立方状液晶,由于其黏度极大而造成困难.如果掌握两亲分子有序组合体结构转换条件,将条件稍加改变,使其结构变成层状液晶或微乳液,其黏度大幅降低,则可解决生产运输过程中的问题.总之,开展这些体系流变性能的研究,除了判断液晶体系类型,在实际生产中也具有重要的指导意义.

1994年李干佐等^[12]研究两性表面活性剂C₁₄BE(十四烷基甜菜碱)体系时,在相图中发现有个较大的液晶区,这次把精细测定液晶结构的方法²H-NMR用于该区域,发现该液晶区具有各种类型结构,接着他们又在非离子TX-100^[13],阳离子CPDB^[14],CTAB^[15]和阴离子C₁₂SO₃Na^[16,17]等表面活性剂体系中,并在适合组成条件下,相图中存在较大的液晶区域,且也是多种液晶结构.本文从中国药典中选择对人体无毒的非离子表面活性剂Brij35和油酸钠进行复配,以油酸作助表面活性剂,其中油酸钠和油酸的比例可用pH值控制,开展其相图研究,得到特大液晶区域.然后应用偏光显微镜, SAXS, ²H-NMR和流变等方法,相互对照和补充,研究相图中液晶区域和各种液晶特点以及变化规律,为今后药物载体应用创造了条件.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

月桂醇聚氧乙烯(23)醚(Brij35, C₁₂H₂₅O(EO)₂₃H, J&K Chemical, Red label); 油酸(济宁化工研究所, 分析纯); 氢氧化钠(中国医药天津采购供应站, 分析纯); 三次蒸馏水. 偏光显微镜(XP-10, 贵州新天仪器厂); 小角X-射线散射仪(PW-3830, 荷兰Philips公司, 功率5 kV×40 mA); 核磁共振仪(FX-90Q, 日本JEOL); 流变仪(RS75, 德国HAAKE公司); 快速混均器(SK-1, 常州国华电器有限公司); 离心机(LXJ-II, 上海医用分析仪器厂).

1.2 实验方法

1.2.1 相图的测定

在固定油酸和氢氧化钠的摩尔比为2:1和25℃

条件下,绘制Brij35/油酸钠/油酸/水体系的拟三元相图,并在相应区域选点,作为各种性能测定的样品.拟三元相图绘制方法见文献^[18].试验中油酸摩尔比大于氢氧化钠的目的,是一部分中和而得的油酸钠作阴离子表面活性剂与Brij35复配,而未中和的油酸可作助表面活性剂或油相用.

1.2.2 液晶结构测定

小角X-射线散射仪功率为2 kW,真空度小于10⁻³ MPa大气压.在25℃条件下,样品装在1 cm长的样品池中,曝光时间为1000 s,测定液晶散射峰的位置,确定其晶面间距.

1.2.3 ²H-NMR 图谱测定

在相图中选择样品点用重水代替水,按组成配制样品,搅拌均匀,密封恒温放置一周,以保证体系达到平衡.用核磁共振仪测定它们的²H-NMR四级裂分谱图.对于各向同性体系将出现单峰;而各向异性出现对称裂分峰.裂分值的大小,反映各向异性程度.对于相同组成的体系,其层状液晶裂分值二倍于六角状液晶^[19].

1.2.4 流变性质测量

将所制样品放到RS75流变仪的样品板上,采用C20/1°锥板传感器,测试温度控制在25℃±0.5℃,恒温5 min后开始测量.先固定频率为1 Hz进行应力谱扫描,确立体系的线性黏弹区,而后选择线性黏弹区内的某一应力值,进行频率谱扫描.

2 结果与讨论

2.1 拟三元相图

在25℃下绘制Brij35/油酸钠/油酸/水体系拟三元相图,其中油酸和碱(2:1)共有三元相图的一个顶点A,结果如图1所示.相图基本划分四个区域, O/W微乳区(I)、液晶区(II)、乳状液区(III)和凝胶区(IV).其液晶区域特别大,约占总面积的三分之二.

2.2 液晶样品的纹理

分别选取图1中AA'线上A₁~A₆六个样品点,其组成特点是, Brij35和水的量固定,改变A点的百分含量,使其从高浓度向低浓度变化.将样品置于偏光显微镜下观察,得到相应的偏光纹理照片,结果如图

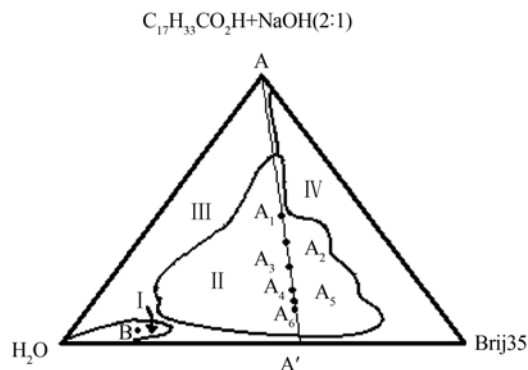


图 1 Brij35/油酸钠/油酸/H₂O 体系拟三元相图
I, 微乳液区; II, 液晶区; III, 乳状液区; IV, 凝胶区

2 所示. 图 2 中 A₁ 无偏振光纹理, 说明是各向同性的结构. 图 2 中 A₂ 为稀疏的油纹, 说明体系中含有部分层状液晶. 图 2 中的 A₃, A₄ 都有小十字花纹, 是层状液晶典型纹理. 图 2 中 A₅ 有偏振光纹理, 说明是各向异性结构, 但无典型特征, 由此可初步推断是层状向六角状液晶的转变的过渡态. 图 2 中 A₆ 为镶嵌形纹理, 属于六角状液晶.

2.3 小角 X-射线散射研究液晶结构

分别将以上六个样品放置 3~4 天后, 然后按照操作程序把样品放入样品池, 置于机器的样品室内, 抽真空到 10^{-5} Pa 后, 开始进行小角 X-射线测定, 得到

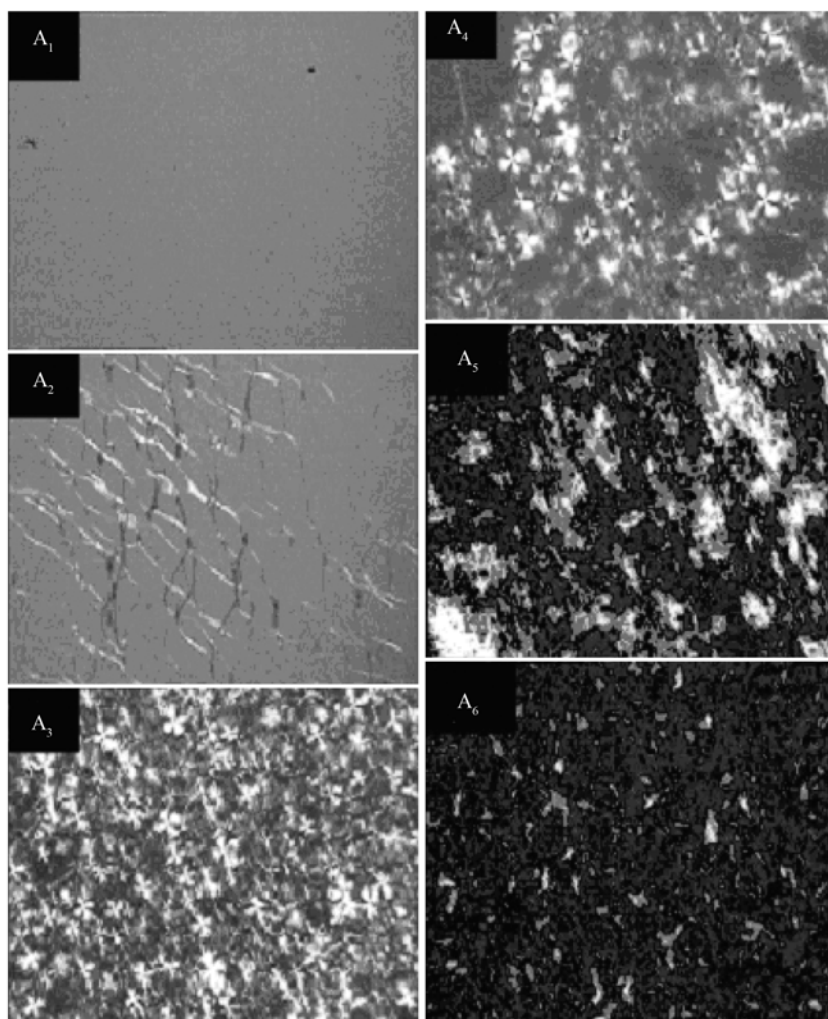


图 2 溶致液晶偏光纹理照片

谱图如图3所示. Bragg 方程(1)和散射因子表达式(2)如下:

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad 2d\sin\theta = n\lambda, \quad (1)$$

$$q = 4\pi\sin\theta/\lambda. \quad (2)$$

式中 λ 是 X-射线散射的波长, θ 为入射线的散射角, d 为晶面间距, q 为散射因子. 将(2)式代入(1)式可得出(3)式:

$$d = 2\pi/q. \quad (3)$$

利用(3)式对谱图进行数据处理, 结果列于表1. (其中 A_2 , A_5 样品的二级峰不明显, 无法确定其 d_2 值)

由文献[1,14,20]可知, 一级衍射与高级衍射之间的Bragg空间关系如下: 若 $d_1:d_2:d_3:d_4$ 符合 $1:1/2:1/3:1/4$ 的比例, 即为层状液晶; 符合 $1:\sqrt{1/3}:\sqrt{1/4}:\sqrt{1/7}$ 的比例, 即为六角状液晶; 符合 $1:\sqrt{3/4}:\sqrt{3/8}:\sqrt{3/11}$ 的比例, 即为立方状液晶. 从表1所列 d_1/d_2 值, 再结合偏光纹理照片, 判定

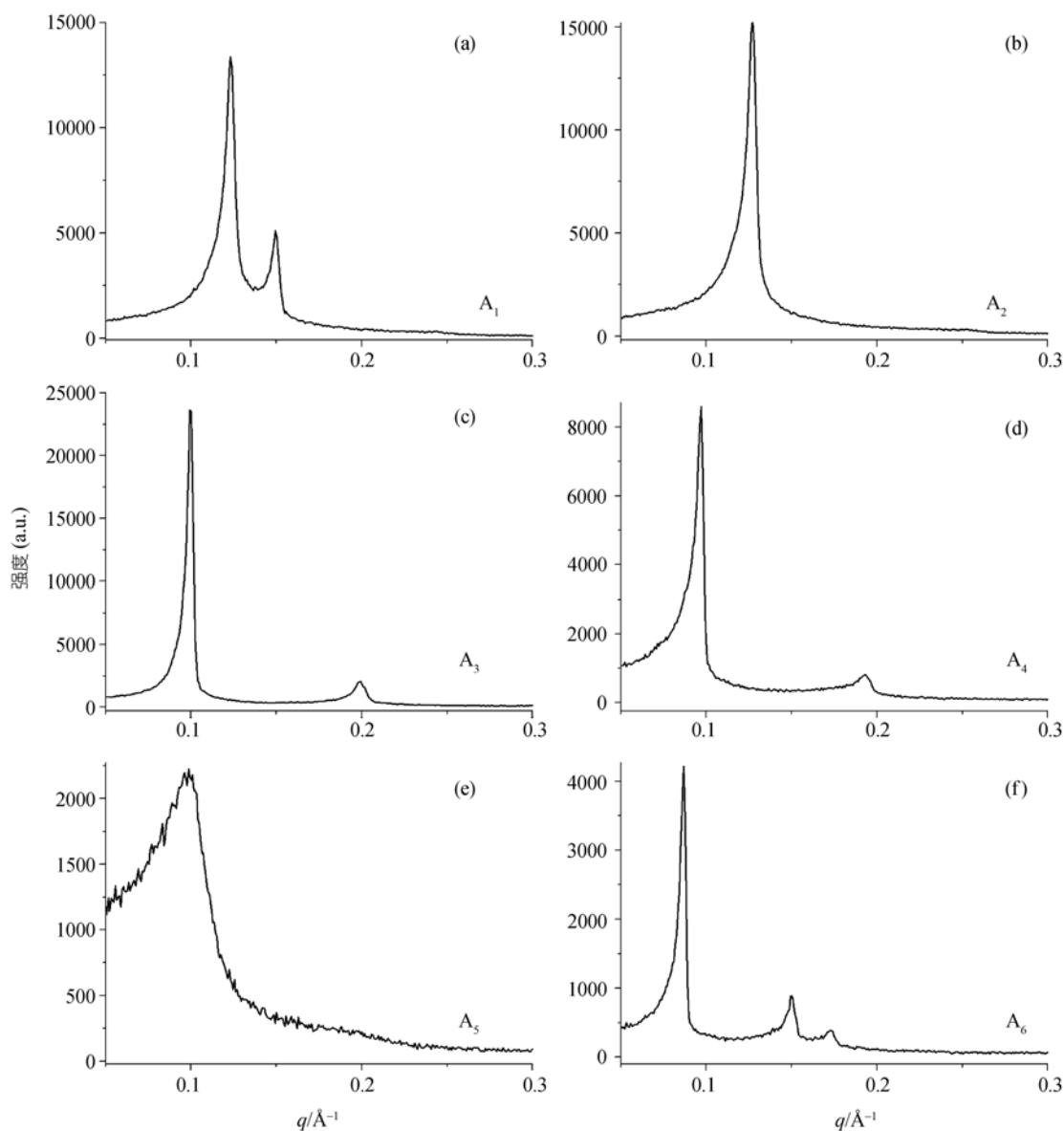


图3 小角 X-射线散射谱图

表 1 液晶组成与晶面间距

	组成		d_1/nm	d_2/nm	d_1/d_2
	$W_{\text{saa}}/W_{\text{H}_2\text{O}}$	W_{s}			
A ₁	6 : 4	47.3%	5.067	4.188	1 : $\sqrt{3}/4$
A ₂	6 : 4	37.4%	4.910	—	—
A ₃	6 : 4	28.5%	6.283	3.157	1 : 1/2
A ₄	6 : 4	20.4%	6.431	3.239	1 : 1/2
A ₅	6 : 4	16.5%	6.327	—	—
A ₆	6 : 4	13.0%	6.221	3.590	1 : $\sqrt{1/3}$

A₁为各向同性的立方液晶. 同样判定 A₃, A₄点为层状液晶; A₆点为六角状液晶.

2.4 ^2H -NMR 谱图的测定

重水的NMR图谱是其四极矩与核的电场梯度相互作用所决定的. 对于各向异性液晶样品, 它们之间有相互作用, 产生强度相等的双峰波谱; 对于各向同性样品, 两者相互作用抵消为零, 显示出尖锐的单峰^[19]. 自从 1975 年Persson等^[21]把这种方法用在表面活性剂相图中, 并进行液晶区域和种类确定以来, 不断有相关的报道^[16,17].

在图 1 中 A₂, A₅样品点的偏光纹理和小角 X-射线散射都未得到明确结果, 为此对其两样品进一步开展 ^2H -NMR 四级裂分谱图测定, 结果如图 4 所示.

图 4(a)中, 中间单峰为立方状特征峰, 而靠近一对对称峰为层状特征峰, 由于是过渡区, 这对峰表现不尖锐, 为此 A₂点可判断为立方状向层状液晶的过渡态. 图 4(b)中有三对对称峰, 从中间向外数, 中间第一对峰为六角状典型特征峰, 第二对峰裂分值二

倍于第一对峰, 为此属于层状液晶峰. 而第三对峰是两种液晶的过渡态, 由此可判断 A₅点为层状向六角状液晶的过渡态.

由公式(4), (5)^[22,23]和图 3 中的数据可得到图 5.

$$q_{(h,k,l)} = (2\pi/a_0) \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}, \quad (4)$$

$$q_{(h,k)} = (4\pi/\sqrt{3}a_0) \cdot (h^2 + k^2 - hk)^{1/2}. \quad (5)$$

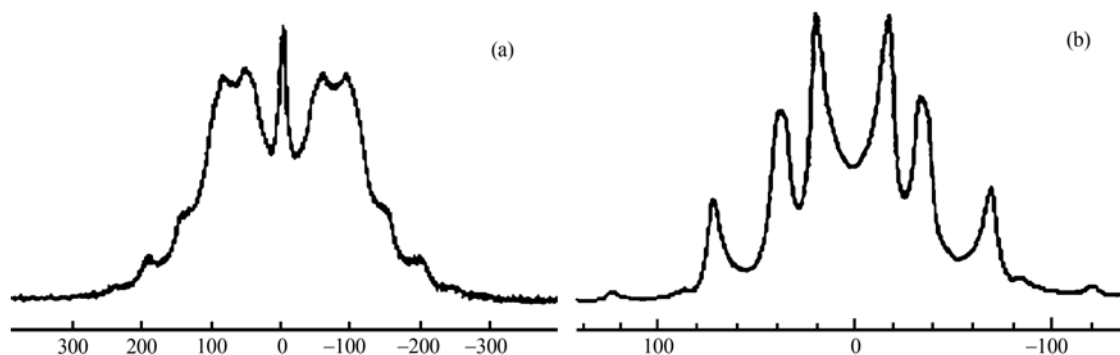
式中 h, k, l 为 Miller 指数; $q_{(h,k,l)}$, $q_{(h,k)}$ 是立方液晶和六角状液晶的散射矢量, 其值可以从 SAXS 谱图中得到; a_0 是晶格常数.

图 5(a)和(b)中两条直线斜率分别反映了立方液晶和六角状液晶的晶格常数 a_0 . 通过计算得到立方液晶的晶格常数为 10.53 nm, 而六角状液晶的晶格常数为 5.68 nm.

从上可知, 随着体系中组成的变化而引起液晶种类的改变, 其原因可从堆积因子 f ^[24]分析:

$$f = V/a_0L_0, \quad (6)$$

式中, V 表示表面活性剂分子疏水链的体积, a_0 为其亲水基团的截面积, L_0 为其疏水链长. 本体系表面活性

图 4 ^2H -NMR 四级裂分谱图

(a) A₂ 样品; (b) A₅ 样品

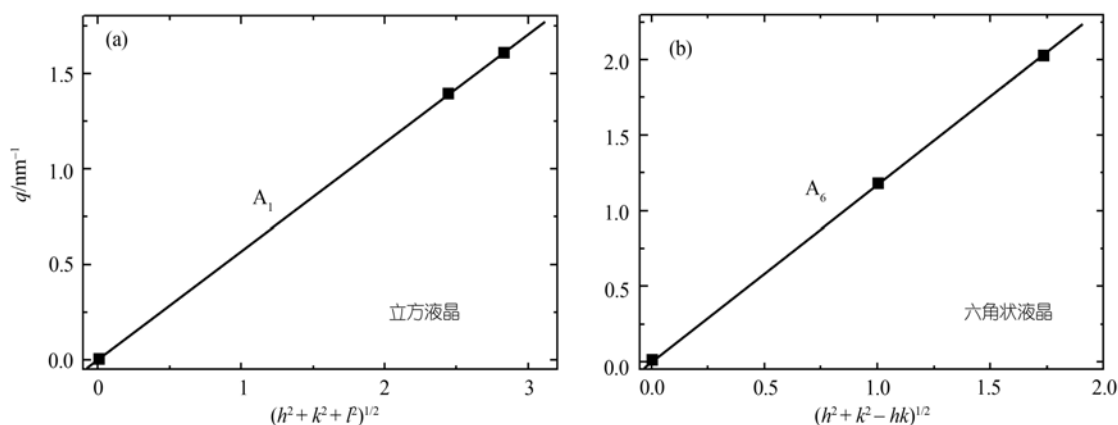


图5 液晶的散射因子分别对 $(h^2+k^2+l^2)^{1/2}$ 和 $(h^2+k^2-hk)^{1/2}$ 的图

剂有 Brij35(具有较大的亲水基团 a_1 截面积和较小的 V_1 和 L_1)和摩尔比接近 2:1 的油酸钠和油酸组成(简称 NaOil, 其 a_2 较小, V_2, L_2 较大). 从图 1 中的 A_1, A_3 和 A_6 的组成可知, 体系中 Brij35 和 H_2O 量比值是固定的, 而 NaOil 量渐渐增加. 他们两者摩尔比(NaOil : Brij35)分别为 $A_6: 0.984, A_3: 3.00, A_1: 5.89$.

由文献[24]可知, 当 $f = 0 \sim 1/3$ 时, 体系为球状胶束; $f = 1/3 \sim 1/2$ 时, 体系为棒状胶束; $f = 1/2 \sim 1$ 时, 体系为层状液晶或囊泡. 并且六角状液晶是由棒状胶束构成, 而立方液晶是由球状胶束构成[1]. A_6 样品是六角状液晶, 此时 $f < 1/2$. 当体系中 NaOil 量渐渐增加, 必然引起式(6)中 V 和 a_0 的增加. 开始 NaOil 加入时, 由于其极性头的电性, 受到非离子乙氧基团的屏蔽, 其斥力大大降低, 而 NaOil 的 V_2 较大, 为此总的结果是体系中 V 增长速度大于 a_0 的增长, 使 f 值变大, 直到 A_3 (NaOil : Brij35=3.00) 时, $f > 1/2$, 体系为层状液晶. 当体系中 NaOil 量大大超过 Brij35 时, 即体系中以阴离子表面活性剂为主时, NaOil 分子之间的电性斥力迅速增大, 必然使 a_0 增长速度大于 V 的增长, 使 f 值减小, 直到 A_1 (NaOil : Brij35=5.89 : 3.00) 时, $f < 1/3$, 球状胶束形成, 为此体系转变为立方液晶.

总之, 通过对液晶的偏光纹理、SAXS 谱图以及 2H -NMR 谱图进行相互对照和补充, 可以明确确定, 沿着 AA' 线, 液晶结构变化依次为立方状液晶、立方状与层状液晶的过渡态、层状液晶、层状与六角状液晶的过渡态、六角状液晶.

2.5 流变性能的研究

2.5.1 体系流动曲线测定

(1) 切变速率扫描. 切变速率扫描是在固定频率下, 确定体系属于何种流体. 首先在微乳区内选定 B 点, 并对其样品进行切变速率扫描试验, 得到应力 σ 和切变速率 $\dot{\gamma}$ 的关系曲线, 如图 6 所示. 实验数据点通过拟合所得的线性回归方程为 $Y=0.0027X+0.0194$, 相关系数为 $R^2=0.9824$. 该直线通过原点, 符合牛顿型流体的特点, 说明 O/W 微乳体系属于牛顿型流体. 其次在 AA' 线上选择所对应的样品点 A_1, A_3, A_6 (分别代表了立方液晶、层状液晶和六角状液晶), 测定三种液晶体系的切变速率扫描试验, 得到黏度 η 与切变速率 $\dot{\gamma}$ 的关系曲线, 如图 7 所示. 图中曲线反映三种液

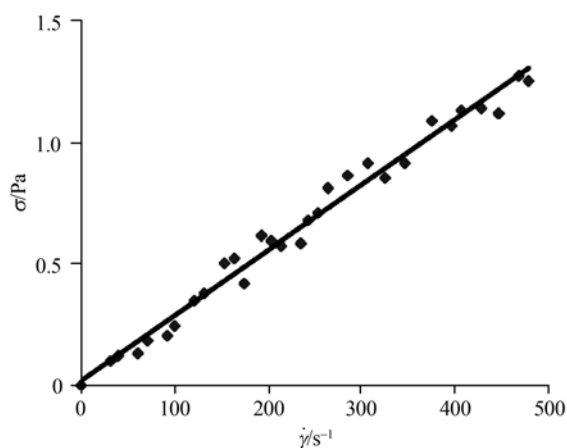


图6 微乳液样品的剪切应力随切变速率的变化

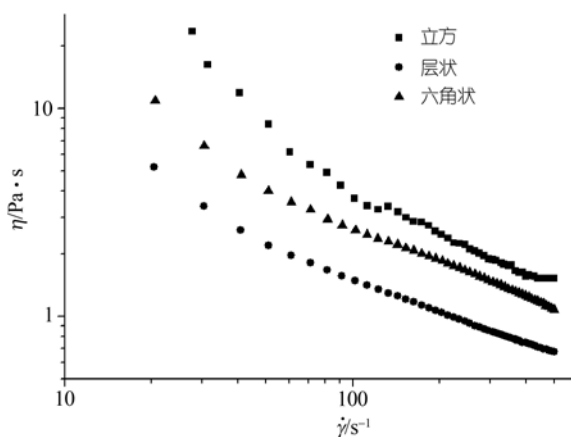
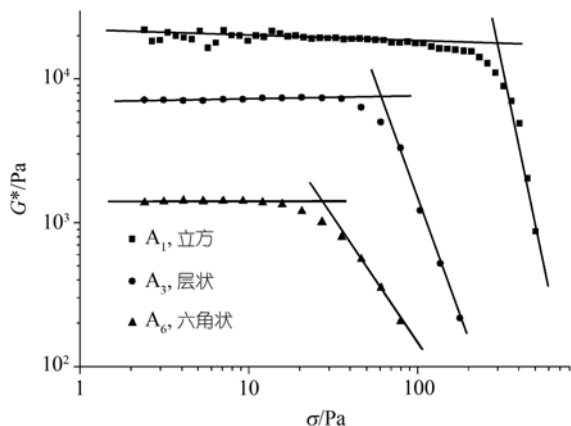


图 7 液晶样品的黏度随切变速率的变化

晶体系都是典型的塑型流体, 呈现剪切稀释的性质, 其曲线形状与文献[25]报道相似。

(2) 临界应力值的测定. 在固定频率为 1 Hz 下, 测定复合模量 G^* 随应力变化. 其目的是确定线形黏弹区, 判断样品结构被破坏时的临界应力 σ_c , 该值越大, 其抗切应力的能力越强[26]. 图 8 为三种液晶体系 A_1 , A_3 , A_6 的应力扫描曲线. 三种液晶体系的复合模量 G^* 和临界应力值 σ_c 分别为立方状 20000 Pa, 330 Pa; 六角状 7000 Pa, 64 Pa; 层状 1400 Pa, 27 Pa. 说明抗切应力的能力大小顺序为立方状液晶 > 六角状液晶 > 层状液晶. 它们的线性黏弹区域分别为 3~330, 3~64, 3~27 Pa. 这为下面线性黏弹性研究提供切应力的范围。

图 8 液晶样品 A_1 , A_3 , A_6 的复合模量随剪切应力的变化

2.5.2 体系黏弹性质测定

体系黏弹性需应用频率扫描进行测定, 其行为

可用松弛时间 τ_s 和各种模量变化曲线表示. 线性黏弹性是指体系对任何大小应力或应变的响应仅为时间函数[26]. Maxwell 模型是反映体系的线性黏弹性的理想模型[26], 该模型的动态性质可用下列不同线性方程表达:

$$|G^*| = \sigma_0 / \dot{\gamma}_0, \quad (7)$$

$$G'(\omega) = |G^*| \cos \delta = \omega^2 \tau \eta_0 / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad (8)$$

$$G''(\omega) = |G^*| \sin \delta = \omega \eta_0 / (1 + \omega^2 \tau^2), \quad (9)$$

$$\tau = \eta_0 / G_0, \quad (10)$$

$$|\eta^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2} / \omega. \quad (11)$$

式中 η_0 , G_0 分别表示流体的零切应力黏度和 G' 在高频率时的平台模量, G' 是储能模量, G'' 是损耗模量, ω 是角频率, τ 是松弛时间, $|\eta^*|$ 是复合黏度, δ 表示振荡测量时应力 σ_0 和应变 $\dot{\gamma}_0$ 的相位角之差. Maxwell 模型指出[27], 在高频率 $\omega\tau \gg 1$ 时, 储能模量 G' 达到一平台值 G_0 . 同时损耗模量 G'' 随角频率的改变, 呈马鞍型变化, 即存在一个极大值. 当 $G' = G''$ 时, 即 G' 线和 G'' 线相交点所对应的角频率的倒数是单一松弛时间 τ 的值. 另外, 将(8)式与(9)式联立求解, 可得

$$G'/G'' = \omega\tau. \quad (12)$$

以 $G'/G'' \sim \omega$ 作图可得一直线, 该线的斜率也可得松弛时间。

选择线性黏弹区内的应力值, 进行频率扫描, 得到三种液晶样品的储能模量 G' 、损耗模量 G'' 和复合黏度 $|\eta^*|$ 随角频率变化的关系曲线, 如图 9 所示。

(1) 六角状液晶. 图 9(a) 为六角状液晶的频率扫描曲线, G' , G'' 随频率增加而增加, 但是增加速度不同. 在低频率时 $G'' > G'$, 说明体系以粘性为主. 随后两条曲线相交, 其交点频率为 $\omega_c = 0.022$ rad/s, 称为物质的特征频率. 当频率大于 ω_c 时, $G' > G''$, 说明体系以弹性为主. 每个六角状液晶单元是由棒状胶束自组装而成的, 当角频率高于 ω_c 值后, G' 逐渐增加, 最后出现平台; 而 G'' 先增加而后缓慢下降, 说明六角状液晶已形成网状弹性结构. 这是由于体系中油酸已增溶于六角状液晶单元的棒状胶束中, 由于油酸分子的缠绕, 使得自组单元交联数目增加, 网状结构趋于完善. 其复合黏度 $|\eta^*|$ 在很低频率范围内, 随着频率增加稍有上升, 经过极大点后, 几乎线性下降. 这三条曲线的变化与文献六角状液晶的变化相同[26].

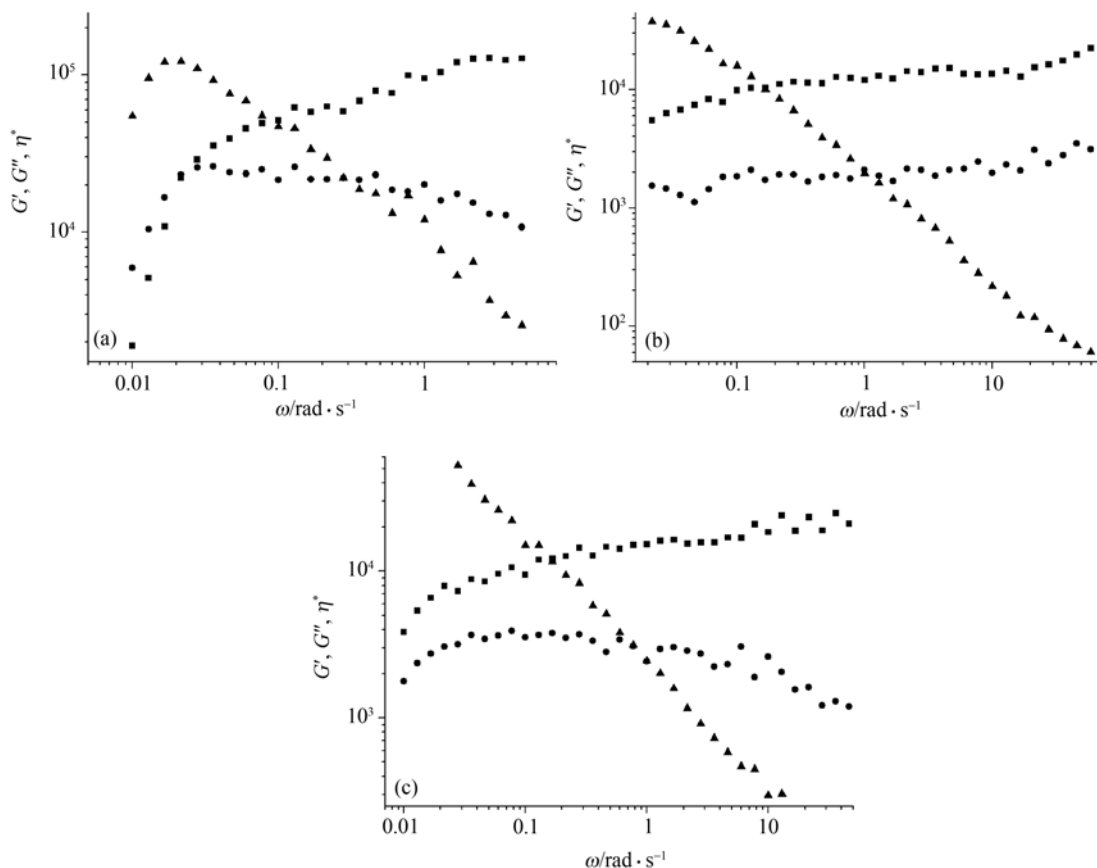


图9 储能模量 G' (■)、损耗模量 G'' (●)和复合黏度 η^* (▲)随角频率的变化
(a) 六角状液晶(样品 A_6); (b) 层状液晶(样品 A_3); (c) 立方状液晶(样品 A_1)

另外,从图 10(a)中 $G'/G'' \sim \omega$ 的关系曲线可知, G'/G'' 与 ω 在频率较低时成线性关系,说明六角状液晶仅在低频率时符合 Maxwell 模型,从直线斜率得出松弛时间为 24 s.

(2) 层状液晶. 层状液晶属于塑型流体,具有应力屈服值.从图 8 可知,在测定的应变范围内,层状液晶的黏度小于六角状和立方状液晶.这是由于层状液晶的结构是由一片片双分子层组合起来的,在外力作用下,层与层之间易滑动,因此其屈服值是三者最低的.

从频率扫描得到层状液晶的黏弹性质如图 9(b)所示,在测定的角频率范围内, $G' > G''$, 而复合黏度 $|\eta^*|$ 几乎呈线性下降.其结果与 AOT(二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠)/ H_2O 体系^[27]和 CTAB(十六烷基三甲基溴化铵)/苯甲醇/ H_2O ^[28]体系的层状液晶的曲线相

似.

层状液晶在很宽的频率范围内,其储能模量 G' 与角频率 ω 的对数呈线性关系,可用下列方程描述^[27,28]:

$$G' = A + B \log \omega. \quad (13)$$

根据式(13)可得图 11,并从直线斜率和截距得到参数 $A=12145$, $B=3168$, $B/A=0.26$.据文献^[28]报道, A 值反映表面活性剂分子在层中排列有序性, B/A 反映了层状相与增溶水相的体积比,也反映了层间交联程度. B/A 值越小,层间交联程度越大.另外,损耗模量 G'' 在频率扫描中,出现一个最小值,对应的 $\omega_{\min}$ 为 0.046 rad/s, $G''_{\min}$ 为 1121 Pa, $G''_{\min}$ 表示以 $\omega_{\min}$ 为频率时,克服样品的粘性流动所需的最小功.即控制体系处于 $\omega_{\min}$ 频率时,此时流动所需外功最小,这将对实际应用该体系有指导意义.另外,我们在层状液晶中得不到松弛时间^[29],这是由于层状液晶在屈服值应力

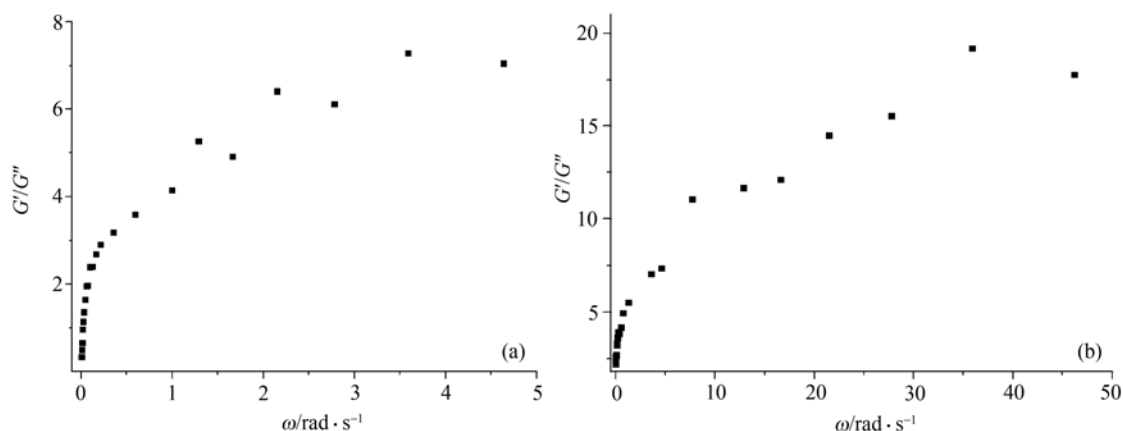
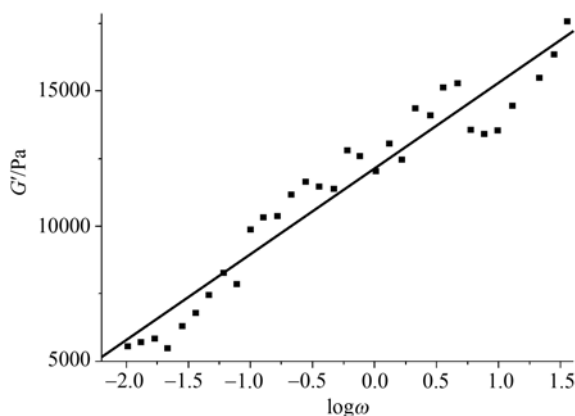


图 10 储能模量与损耗模量的比值随角频率的变化

(a) 六角状液晶(样品 A₆); (b) 立方状液晶(样品 A₁)图 11 层状液晶的 $G' - \log \omega$ 的关系图

作用下,体系结构已被破坏。

(3) 立方状液晶. 在两亲分子有序组合体中,立方状液晶结构复杂,黏度很高,甚至不可能在实验中测定,但是却表现出非常有趣的弹性性质.它是属于三维长程有序的晶体结构.一般说来,立方状液晶分为两类,即双连续型和不连续型.在双连续型立方液晶中,表面活性剂双层形成两条互不相通的连续油管网络晶胞,它们能在三维方向上以无限循环方式排列,堆积形成比表面积最小的立方液晶.在不连续型立方液晶中,组成液晶的胶束是球形,进而堆积为面心立方或者体心立方结构.从相图来看,不连续立方相处于溶液与六角状液晶之间,而连续立方相处于六角状与层状液晶之间^[29~31].为此从图 1 可知, A₁ 样品点处于溶液和层状液晶之间,为此属于不连

续的立方液晶.其模量与角频率的关系如图 9(c)所示,随着角频率的增加,储能模量 G' 值渐渐增加,但是在低频区的增加幅度大于高频区.损耗模量 G'' 值是随着角频率的增加,呈现马鞍形.而复合黏度 η^* 随角频率增加而线性降低,但在低频区时,出现一平台,其对应的黏度值即为零剪切黏度 η_0 .图 9(c)中得到的两条曲线不相交,与文献^[32]中双连续型立方液晶相应的曲线不同,后者的 G' 线和 G'' 线有相交的特征,类似六角状液晶曲线.从图 10(b)中 $G'/G'' \sim \omega$ 的关系曲线可知, G'/G'' 与 ω 在低频率时呈线性关系,并从直线斜率得出松弛时间为 7 s.

3 结论

(i) 本文应用偏光纹理, SAXS, $^2\text{H-NMR}$ 和流变学方法,研究了 Brij35/油酸钠/油酸/水体系中液晶区的相行为,得出如下结果:当体系组成沿着图 1 中 AA' 线改变时,其液晶结构经过立方状液晶→立方与层状液晶共存→层状液晶→层状与六角状液晶共存→六角状液晶的变化过程.并且得到立方和六角状液晶的晶格常数分别为 10.53 和 5.68 nm.

(ii) 体系的流变性对于分析两亲分子有序组合体的结构是非常灵敏的.本文通过研究流变曲线得出:微乳体系属于牛顿型流体,层状、六角状、立方状液晶均为塑型流体.复合模量、临界应力和复合黏度的大小的顺序为立方状液晶>六角状液晶>层状液晶.

(iii) 振荡试验中, 在所考察的角频率范围内, 六角状液晶的储能模量 G' 线和损耗模量 G'' 线出现交点, 在低频区 $G'' > G'$, 粘性大于弹性; 在高频区 $G' > G''$, 弹性大于粘性, 其松弛时间为 24 s. 而层状和不连续立方状液晶的 G' 线和 G'' 线不相交, 并且 $G' > G''$, 说明两者的弹性都大于粘性. 不连续立方状液晶的松弛时间为 7 s. 三种液晶体系的复合黏度都是随角频率的增加而线性降低, 反映出剪切稀释行为.

参 考 文 献

- 1 王良御, 廖松生. 液晶化学. 北京: 科学出版社, 1988, 132—168
- 2 陈晓, 牛林, 隋震鸣, 朱宝林, 袁晓斌, 杨孔章, Efrima S, Reger O, Wang W. 层状溶致液晶中 Ag 纳米粒子的参杂. 中国科学, B 辑, 2001, 31(5): 405—410
- 3 郭荣, 傅清红. 油酸钠/水/十六烷/三丙烯酸季戊四醇酯体系层状液晶的聚合. 化学学报, 2000, 58(10): 1196—1201
- 4 Makai M, Csányi E, Németh Zs, Pálkás J, Erős I. Structure and drug release of lamellar liquid crystals containing glycerol. Inter J Pharm, 2003, 256: 95—107[DOI]
- 5 Volkma V R, Rauzah H. Carbohydrate liquid crystals: structure-property relationship of thermotropic and lyotropic glycolipids. Curr Opin Colloid In Sci, 2002, 7: 395—409[DOI]
- 6 牟建海, 李干佐, 廖广志, 黄丽, 赵孔双. 三元复合驱低浓度体系相行为及中间混合层结构分析. 中国科学, B 辑, 2002, 32(1): 1—6
- 7 李干佐, 肖洪地, 李英, 牟建海, 王连尉. 溶致液晶体系研究及其在三次采油中的应用. 高等学校化学学报, 2001, 22: 108—111
- 8 Boy M, Voss H. Biocatalysis in microstructured lyotropic liquid crystals. J Mol Catal B-Enzym, 1998, 5: 355—359[DOI]
- 9 孙润广, 张静, 王永昌. 化学物质与生物膜相互作用的液晶态构象研究. 中国科学, B 辑, 1997, 27(3): 261—270
- 10 顾国芳, 浦鸿汀. 聚合物流变学基础. 上海: 同济大学出版社, 2000
- 11 Kresge C T, Leonowicz M E, Roth W J, Vartuli J C, Back J S. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal templating mechanism. Nature, 1992, 359: 710—712[DOI]
- 12 李干佐, 李英, 曾宪诚, 翟利民, 赫树萱, 隋华. ^2H NMR 研究 C_{14}BE /正丁醇/正庚烷/水体系中液晶结构. 科学通报, 1994, 39(16): 1478—1481
- 13 李干佐, 翟利民, 任学贞, 郝树萱, 隋华. 含有十二烷基酚聚氧乙烯(10)醚的溶致液晶体系研究. 化学学报, 1995, 53(10): 992—999
- 14 李干佐, 郝京诚, 郑立强, 李方, 郝树萱, 汪汉卿. CPDB/正丁醇/正辛烷/水体系溶致液晶的 ^2H NMR 和 DSC 法研究. 高等学校化学学报, 1995, 16: 595—598
- 15 李方, 李干佐, 郑立强, 汪汉卿. CTAB/正丁醇/水体系相行为研究: ^2H -NMR 和 ESR 方法. 化学物理学报, 1996, 9(6), 527—531
- 16 李干佐, 杨博, 郑利强, 王秀文. 含有十二烷基磺酸钠的层状溶致液晶. 科学通报, 1993, 38(16): 1471—1475
- 17 李方, 李干佐, 汪汉卿, 郝树萱. ^2H -NMR 和 DSC 研究 $\text{C}_{12}\text{SO}_3\text{Na}$ /正戊醇/水三元体系的溶致液晶. 高等学校化学学报, 1996, 17(9): 1446—1449
- 18 Li G Z, Friberg S E. W/O micromulsions with anionic/nonionic surfactants combinations and pentanol as cosurfactant. J Disp Sci Tech, 1983, 4(1): 19—25
- 19 Zana R. Surfactant Solutions: New Method of Investigation. New York: Macel Dekker, Inc, 1987. 209
- 20 Brown G N. Liquid Crystals and Biological Structures. New York: Academic Press, 1979
- 21 Persson N O, Fontell K, Lindman B, Tiddy G J T. Mesophase structure studies by deuteron magnetic resonance. Observations for the sodium octanoate-decanol-water system, J Colloid Interf Sci, 1975, 53: 461—468
- 22 Wang Z N, Zheng L Q, Inoue T. Effect of sucrose on the structure of a cubic phase formed from a monoolein/water mixture. J Colloid Interf Sci, 2005, 288: 638—641[DOI]
- 23 Aota-Nakano Y A, Li S J, Yamazaki M. Effects of electrostatic interaction on the phase stability and structures of cubic phases of monoolein/oleic acid mixture membranes. Biochim Biophys Acta, 1999, 1461: 96—102[DOI]
- 24 Israelachvili J N, Mitchell D J, Ninham B W. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayer. J Chem Soc Faraday Trans II, 1976, 72: 1525—1568
- 25 Montalve G, Valiente M, Rodenas F. Rheological properties of the L phase, the hexagonal, lamellar and cubic of the CTAB/benzyl alcohol/water system. Langmuir, 1996, 12: 5202—5208[DOI]
- 26 Cordobes F, Munoz J, Gallegos C. Linear viscoelasticity of the direct hexagonal liquid crystalline phase for a heptane/nonionic surfactant/water system. J Colloid Interf Sci, 1997, 187: 401—417[DOI]
- 27 Oscar R-V, Sergio C-G, Soltero J F A, Puig J E, Tripodi S B, Vallés E, Manero O. Rheology of lyotropic liquid crystals of aerosol OT. J Colloid Interf Sci, 1993, 160: 65—71[DOI]
- 28 Nemeffh Z, Palinkas J, Halasz L. The phase behaviour and Rheological response of lamellar phase. Tenside Surf Det, 1999, 36: 88—95
- 29 Larsson K. Aqueous dispersions of cubic lipid-water phase. Curr Opin Colloid In Sci, 2000, 5: 64—69[DOI]
- 30 Gradzielski M, Hoffmann H, Panitz J-C, Wokaun A. Investigations on L_2 phase and cubic phase in the system AOT/1-octanol/water. J Colloid Interf Sci, 1995, 169: 103—118[DOI]
- 31 Mitchell D J, Tiddy G J T, Waring L. Phase behavior of polyoxyethylene surfactants with water. J Chem Sol Faraday Trans I, 1983, 79: 975—1000[DOI]
- 32 Radiman S, Toprakcioglu C. Rheological study of ternary cubic phase. Langmuir, 1994, 10: 61—67[DOI]