

表面活性剂溶致液晶的表征及相图绘制

姜渝凯, 王一涵, 张云恺, 尉云平, 马莹*, 杜娜*

山东大学化学与化工学院, 胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100

摘要: 该实验以离子型表面活性剂C₁₄TAB-水二元体系为研究对象, 通过偏光显微镜和目视观察法详细研究体系各向同(异)性、双折射、偏光织构等光学性质和相行为, 利用小角X射线散射(SAXS)技术表征溶致液晶相的结构和参数, 并绘制其二元相图。该实验在原有综合化学实验的基础上拓展研究体系, 降低实验成本, 提升实验准确性, 可帮助学生在了解溶致液晶表现性质的基础上, 进一步认识其微观结构, 掌握表征技术的原理和方法, 激发学生对物理化学实验的兴趣, 有助于学生科学逻辑思维的拓展和实验技能的提高。

关键词: 溶致液晶; 表面活性剂; 双折射; 小角X射线散射

中图分类号: G64; O6

Characterization and Phase Diagram of Surfactant Lyotropic Liquid Crystal

Yukai Jiang, Yihan Wang, Yunkai Zhang, Yunping Wei, Ying Ma*, Na Du*

Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry (Ministry of Education), School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

Abstract: Based on the binary system of ionic surfactant C₁₄TAB and water, the optical properties and phase behavior of them including isotropy/anisotropy, birefringence, and optical texture are studied by polarized light microscopy and visual observation. The structure and parameters of the lyotropic liquid crystal phase are characterized by small angle X-ray scattering (SAXS), and the binary phase diagram is constructed. This experiment expands the research system, reduces the experimental cost, and improves the experimental accuracy based on the original comprehensive chemistry experiment. It is helpful to understand the microstructure and properties of lyotropic liquid crystals; master the principles and methods of characterization techniques; stimulate the interests of students in physical chemistry. Further, it contributes to help students expand their scientific logic and improve their experimental skills.

Key Words: Lyotropic liquid crystal; Surfactant; Birefringence; Small angle X-ray scattering

表面活性剂溶致液晶的表征及相图绘制^[1]是我们在近期实验教学中设计和改进的一个实验项目, 适用于物理化学实验或综合化学实验。溶致液晶(Lyotropic Liquid Crystal, LLC)^[2-4]是两亲分子有序组合体的一种重要结构, 是热力学稳定的粘稠体系。LLC既有固体的各向异性, 又兼具液体的可流动性的特点, 在纳米材料制备、食品、药物载体、仿生、日用化学品、润滑材料和三次采油等领域都有重要的应用。

收稿: 2023-09-10; 录用: 2023-10-30; 网络发表: 2023-11-22

*通讯作者, Emails: maying@sdu.edu.cn (马莹); duna@sdu.edu.cn (杜娜)

基金资助: 山东省本科教学改革研究项目(Z2021039)

表面活性剂分子在溶液中浓度很低的时候以单体形式存在；当浓度大于临界胶束浓度(Critical Micelle Concentration, CMC)时，表面活性剂分子聚集形成球状、棒状或蠕虫状胶束；随着浓度继续增大，就会形成不同类型的溶致液晶^[5]。常见的液晶形态包括层状相(Lamellar)、六方相(Hexagonal)和立方相(Cubic)，如图1所示。层状相LLC中表面活性剂双分子层与水分子层平行排列，相互间隔，形成其特有的长程有序的层状结构。六方相LLC则是棒状胶束有序平行排列形成的六方结构。立方相LLC是表面活性剂分子构成的球形或棒状胶束在溶液中作立方堆积，形成的面心或体心立方结构；此外，还有空间结构更复杂的双连续立方相LLC，由表面活性剂双层膜间隔形成亲水相管道和疏水相管道，二者互不连通，以无限循环方式排列堆积而成^[5-9]。

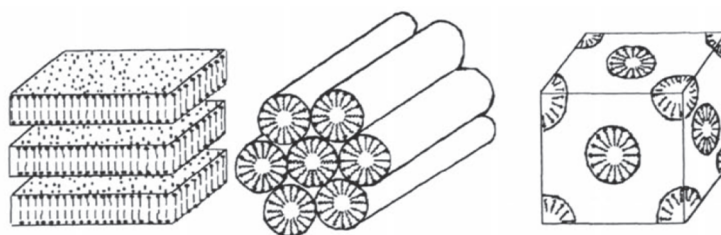


图1 溶致液晶结构示意图^[5]
从左向右依次为层状相、六方相和立方相

光线通过某一物质时，如果光的性质和光路不因照射方向而改变，这种物质在光学上就具有“各向同性”，如普通气体、液体以及非结晶性固体；若光线通过某一物质时，光的速度、折射率、吸收性和光波的振动性、振幅等因照射方向而有不同，这种物质在光学上则具有“各向异性”^[7]，如晶体、纤维和某些种类的液晶等。当一束既具有X偏振又具有Y偏振的光入射到各向异性的物质上时，这两种偏振光因具有不同的折射率而在物质中沿着两个不同的方向传播，这种现象称作双折射^[8]。将各向异性样品置于相互正交的两偏光片之间时，可观察到双折射现象，常被作为指认各向异性液晶相的简单判据。

通过偏光显微镜对液晶的光学织构进行观测，可进一步区分液晶相的具体种类。LLC在正交偏光显微镜下所观察到的图像称为光学织构(Optical texture)^[8]，它与液晶结构内部缺陷相互关联，是由于分子排列的不连续性所造成的。LLC中除了立方相为各向同性体系，层状相和六方相皆表现出各向异性的特点，在偏光条件下显示出独特的光学织构，如层状液晶相特征的马耳他十字或油纹织构、六方相典型的扇形织构等。这些形态各异的织构图案可作为鉴定LLC具体种类的依据。

当X射线照射LLC样品，以入射X射线为中心轴的 2° - 5° 的区域内出现散射X射线的现象，称为小角X射线散射(Small Angle X-ray Scattering, SAXS)。SAXS产生的Bragg散射峰是LLC长程有序结构的反映，散射峰数量越多，峰强度越强，说明LLC的结构越有序。根据Bragg散射峰出现的位置，可对LLC结构进行定量分析。在SAXS方法中，散射因子 q 为散射矢量的模。散射强度 I 对散射因子 q 作图得到的曲线即散射曲线^[9]。对 $I(q)$ - q 散射曲线进行变换解析可以获取液晶体系的结构与尺寸等多种信息。根据Bragg方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ ，不同结构的液晶相晶面间距存在不同比例关系，反映在SAXS曲线上各级Bragg峰对应的散射因子呈现的比例关系如下^[6,9]：

1 : 2 : 3 : 4...	层状液晶(L _a)
1 : $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{7}$: $\sqrt{12}$...	六方液晶(H)
$\sqrt{2}$: $\sqrt{3}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{6}$: $\sqrt{8}$...	立方液晶(V)
$\sqrt{2}$: $\sqrt{4}$: $\sqrt{6}$: $\sqrt{10}$: $\sqrt{12}$...	立方液晶(I)

散射因子表达式可转化为 $d = 2\pi/q$ ，通过散射峰位置(q)来计算液晶的晶格参数(d)等。

本实验以表面活性剂十四烷基甲基溴化铵(C₁₄TAB)-水体系为研究对象^[10,11]，通过目视观察法和偏光显微镜详细研究体系的相行为变化，并绘制二元相图。可选用小角X射线散射(SAXS)技术表征

溶致液晶相的结构和晶格参数。通过该实验, 学生可以了解各向同(异)性、双折射、偏光织构等概念, 掌握偏光显微镜和小角X光散射技术的基本原理和方法, 学会表面活性剂-水二元相图的绘制, 从表观和微观层面上加深对溶致液晶的结构特征及其相行为的认识。

1 实验部分

1.1 实验试剂

C₁₄TAB购自TCI(上海)化成工业发展有限公司, 无水乙醇购自上海国药集团(中国)有限公司, 所有化学试剂均为分析纯。实验中均使用超纯水(电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$)。

1.2 仪器和表征方法

分析天平、涡旋混匀器、超声清洗器、吹风机、恒温槽、恒温样品台(自制)。用偏光片对样品的各向异性双折射现象进行表征。通过BK-POL偏光显微镜(奥特光学仪器有限公司)对溶致液晶的光学织构进行观察和表征, 指认液晶相种类。利用SAXSess mc2小角X射线散射仪(Anton Paar, 奥地利)对液晶的相态与结构进行分析。

1.3 实验步骤

1.3.1 C₁₄TAB-水二元体系样品的配制

配制总质量为0.50 g、质量分数为10%–90%的一系列C₁₄TAB-H₂O样品。分别称取一定质量的C₁₄TAB和超纯水于螺口玻璃样品瓶中, 密封后进行涡旋混匀。对于粘度较大的高浓度样品, 适度进行加热和超声处理。样品充分混和均匀后, 置于恒温槽水浴中恒温(10–15 min), 待达到相平衡后, 用于后续观测。

1.3.2 C₁₄TAB-水二元体系的观察和相图的绘制

将样品从恒温水浴中取出后, 通过目测法快速观察样品外观(均匀性、流动性和分相程度), 记录现象。将各样品分别置于两个垂直正交的偏光片之间, 观察其是否具有各向异性、双折射现象。将具有双折射现象的LLC样品置于样品恒温热台, 通过偏光显微镜观察并拍摄其光学织构图像, 指认具体液晶相种类, 按照表1所示的标注符号绘制相图。探测温度范围为30–90 °C, 每升高10 °C, 分别观察并记录各样品相态。

表1 相图标注符号

相	胶束相	六方相	立方相	层状相	晶体相
缩写	L ₁	H ₁	V	L _α	S
符号	○	▲	□	●	*

1.3.3 液晶结构的小角X射线散射表征

SAXS的测定采用奥地利Anton Paar公司生产的SAXSess MC²高通量小角X射线散射仪(Cu K_α发射器, $\lambda = 0.154 \text{ nm}$), 工作电压40 kV, 工作电流50 mA, 真空度小于 10^{-4} MPa 大气压, 探测器分辨率为0.0077 nm。在25 °C条件下, 将液晶样品置于专用的样品管内进行测试, 得到散射谱图, 根据SAXS曲线上各级Bragg峰对应的散射因子比例关系, 指认溶致液晶相的具体类型。通过散射峰位置(q), 计算液晶的晶面间距(d)等晶格参数。

2 结果与讨论

2.1 溶致液晶偏光织构的观测

当低浓度的各向同性样品置于两偏光片之间时, 无双折射现象; 将高浓度的各向异性液晶样品至于两偏光片之间时, 可观察到双折射现象。随着C₁₄TAB浓度升高, 样品粘度逐渐增大, 发生由各向同性相向各向异性相的转变。低浓度样品澄清透明、流动性好, 为各向同性的胶束相(L₁); 高浓度

样品粘度增大, 大部分表现出各向异性, 为溶致液晶相。通过偏光显微镜对液晶的光学织构进行观测, 可区分液晶的亚相区。不同温度和浓度下的 $C_{14}TAB$ -水体系中的光学织构照片如图2所示, 50% $C_{14}TAB$ 的样品在50 °C时的图案以彩色扇形为主, 为六方相(H_1)液晶; 而90% $C_{14}TAB$ 的样品在90 °C时的图案则以明暗比较弱的油纹状图案为主, 为层状相(L_α)液晶。

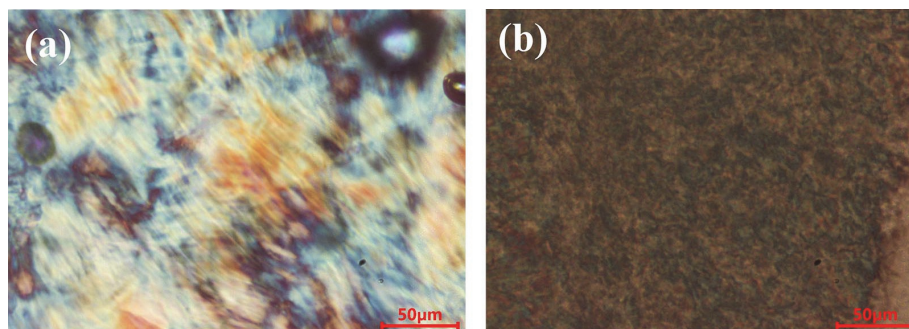


图2 $C_{14}TAB$ - H_2O 溶致液晶的偏光显微照片

(a) 50 °C下, $C_{14}TAB$ 浓度为50%; (b) 90 °C下, $C_{14}TAB$ 浓度为90%

2.2 $C_{14}TAB$ -水二元体系相图的绘制

溶致液晶体系中除了具有各向异性的六方相和层状相之外, 还有一种表现出各向同性的立方相(V)液晶。当 $C_{14}TAB$ - H_2O 二元体系中的高浓度样品(80%–90%)升温至60 °C以上时, 发现其由各向异性转变为各向同性相, 但是样品的粘度很高, 表现出类固体的性质, 此为立方相液晶的典型特征。

将不同浓度的 $C_{14}TAB$ - H_2O 二元体系相态随着温度的变化作图, 即可得到此二元体系的相图(图3)。由相图结果可知, $C_{14}TAB$ 在水中的相行为较为丰富, 包括胶束相和液晶相, 其中的液晶相又分为六方相、立方相和层状相三种。随着表面活性剂 $C_{14}TAB$ 浓度的增大, 其在水中的相态变化顺序为: $L_1 \rightarrow H_1 \rightarrow V \rightarrow L_\alpha$ 。

2.3 溶致液晶结构参数的表征

为进一步研究溶致液晶的晶格参数, 分析不同种类液晶相的结构变化, 可选用小角X射线散射技术对液晶相进行表征。以70% $C_{14}TAB$ 的样品在40 °C时的SAXS结果为例(图4), 可以发现散射曲线上二级和一级Bragg峰对应的散射因子约呈现 $1 : \sqrt{3}$ 的比例关系, 符合六方相液晶的结构特征, 与偏光织构的观测结果一致。同时, 由散射峰位置可计算得到此六方液晶相的 d_{100} 和 d_{110} 晶面间距^[5]分别为4.19和2.36 nm。

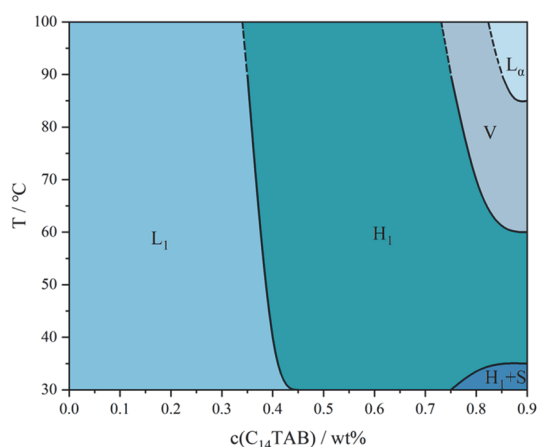


图3 $C_{14}TAB$ -水二元体系的相图

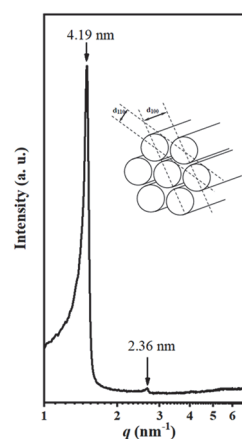


图4 $C_{14}TAB$ -水二元体系的SAXS图

40 °C下, $C_{14}TAB$ 浓度为70%; 插图为六方相晶格结构示意图

3 结语

本实验结合本科综合化学实验及课题组相关工作,以离子型表面活性剂C₁₄TAB-水二元体系为研究对象,通过偏光显微镜和目视观察法详细研究体系的相行为变化,利用小角X射线散射(SAXS)技术表征溶致液晶相的结构和参数,并绘制其二元相图。该实验在学生掌握相图绘制的基础上,通过对溶致液晶光学性质的研究,增进对不同类型溶致液晶的认识,从表面和微观层面上加深对表面活性剂聚集体系的结构特征及其相行为的理解。在掌握表征技术的原理和方法的同时,激发学生对物理化学实验的兴趣,有助于学生科学逻辑思维的拓展和综合实验能力的提升。

参 考 文 献

- [1] 尉云平, 贝逸翔. 新编综合化学实验. 北京: 化学工业出版社, 2022: 43–47.
- [2] Hyde, S. T. CHAPTER 16: Identification of Lyotropic Liquid Crystalline Mesophase. In *Handbook of applied surface and colloidal chemistry*, Edited by Holmberg, K.; John Wiley & Sons, Ltd.: West Sussex, UK, 2001, pp. 299–332.
- [3] 田晓红, 蒋青, 谢明贵. 化学研究与应用, **2002**, *14* (2), 119.
- [4] 李彦, 张庆敏, 黄福志, 顾镇南. 大学化学, **2000**, *15* (1), 5.
- [5] 张国栋. 离子液体构建的新型溶致液晶及其在模板制备纳米材料方面的应用[博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2008.
- [6] Du, N. Investigation of Hydrogenated and Fluorinated Surfactant Based-System for the Design of Porous Silica Materials. Ph. D. Dissertation. Lorraine University, France, 2011.
- [7] 张翔. 添加剂对硅锌矿结晶釉晶花形态及颜色影响的研究[硕士学位论文]. 北京: 北京工业大学, 2010.
- [8] 王庐岩. 溶致液晶模板法组装贵金属纳米结构材料[博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2005.
- [9] 庄文昌. 贵金属纳米溶胶与溶致液晶的小角X射线散射研究[博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2008.
- [10] Varade, D.; Aramaki, K.; Stubenrauch, C. *Colloid. Surface A* **2008**, *315*, 205.
- [11] Yamamoto, T.; Yagi, Y.; Hatakeyama, T.; Wakabayashi, T.; Kamiyama, T.; Suzuki, H. *Colloid. Surface A* **2021**, *625*, 126859.