

液膜振荡机理的研讨

邱志新 王寿祥 朱忠平
(化学系)

提 要 在观察实验现象的基础上,对液膜振荡的机理进行了研究和探讨.

关键词 液膜; 振荡; 机理

中图法分类号 O647.2

0 引言

振荡是一种持续的有规则的周期现象. 液膜振荡是表面活性物质在互不相溶的油水两相间自发迁移引起油水界面各种性质的周期性变化. 由于液膜振荡可以作为对生物膜进行代谢过程的一种简单模拟,因而受到人们的充分重视,近10多年来,有关液膜振荡器的设计和研究逐渐增多,但对于液膜振荡的机理研究还不够深入.

自1978年以来,法国的Dupeyrat和Nakache在对溶有表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(简称CTAC)水溶液和溶有苦味酸的硝基苯溶液这两个液相间的界面张力和界面电势产生周期性变化的研究基础上,提出了界面振荡和界面波动的机理^[1~3]. 他们的主要论点是:①当水相与油相接触后,由于对流的作用使表面活性剂分子在局部界面增多,产生表面压力,致使表面活性剂分子在整个界面铺展和吸附,使表面张力降低;②当在界面的表面活性分子吸附层的密度足够凝缩、表面压力趋于零,分子对流减小,由于CTAC和苦味酸分子的扩散使界面表面活性剂分子减少,产生脱附进入有机相,使表面张力升高. 当界面表面活性剂分子减少到一定值时,自然对流又增大,重复①过程,继而产生周期性的振荡现象,因此, Dupeyrat和Nakache认为界面振荡是分子对流、界面吸附和分子扩散、界面脱附的交替过程. 比较侧重应用流体力学的效应分析法解释界面的振荡现象. 在这一机理中没有指出协同物(苦味酸、醇等)的协同效应. 而Sanfeld和他的同事指出:对于振荡的产生,这种具有非线性关系的协同效应是必须存在的^[4].

Yoshikawa和同事设计了新的体系和实验装置,使振荡的稳定性有很大改进. 在实验基础上于1983年提出了液膜振荡的机理^[5,6],他们同样认为液膜振荡是表面活性剂分子的单分子层在油水界面形成和破坏的周期过程. 但他们提出表面活性剂分子与其协同物(如苦味酸)在界面形成离子对络合物,当界面单分子层达到一定临界范围时,表面活性剂离子会穿过界面进入有机相,并在有机相形成逆胶束. 当界面单分子层被破坏后,有机相中的逆胶束自动解离

收稿日期:1995-03-11

并迁移至界面,在界面重新形成单分子膜,周而复始产生振荡.因此 Yoshikawa 的机理也可理解为振荡是界面单分子层和在有机相逆胶束的交替形成和破坏的周期过程.在此机理中指出了协同物的协同效应和第3物种离子对络合物的形成,但在机理中没有说明表面压与单分子膜形成的关系,对于逆胶束的自动解离并从有机相反扩散、作为界面重新铺满的主要途径也缺少实验现象的验证.

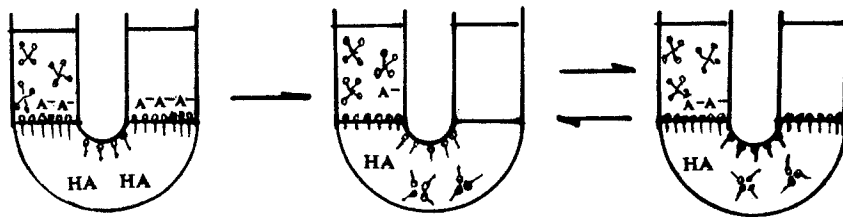
本文设计了一些新的液膜振荡体系,作了观察和研究^[7,8].在此基础上提出了对液膜振荡机理的一些新的见解,并进行了分析和讨论.

1 实验

实验是在 U 形管中进行的.体系由两个水相和介于两水相之间的有机相所组成.在一侧的水相中包含有表面活性物质十八烷基三甲基氯化铵(简称为 $C_{18}Cl^{-}$)或具有一定表面活性的结晶紫,另一水相为蔗糖溶液,有机相为苦氨酸(简称 HA)或 2,6 二硝基苯酚的硝基苯溶液.实验装置和实验条件参见文献[7]和文献[8].由于当水相中的 $C_{18}Cl^{-}$ 与有机相中的苦氨酸接触后在界面呈现桔红色和结晶紫本身具有颜色,因此可根据有色物质的迁移更直观的观察它们的移动轨迹和界面的振荡现象.以文献[8]的体系为例.当含有 $C_{18}Cl^{-}$ 的水相与有机相接触后在左边相界面出现桔红色,随后桔红色沿 U 形管通过有机相达到另一个油水界面,并迅即铺展形成桔红色的界面膜,转而有色膜迅速向有机相散开,电势迅速下降.接着桔红色物质又沿着 U 管管壁通过有机相扩散至这一界面重新形成界面膜,电势迅速升高.如此周而复始产生振荡现象,直至有机相完全变为桔红色,电势振荡停止.如果使用文献[7]中的体系或在上述体系中用 CTAB 代替 $C_{18}Cl^{-}$,都可观察到完全一样的振荡规律.

2 振荡机理

振荡的机理如附图所示.



附图 液膜振荡的机理示意图

状态 1 表面活性物质自发迁移至界面,定向排列,形成由离子对组成的单分子层.随后在协同物(如苦氨酸、乙醇)的协同作用下沿 U 形管壁迁至另一个相界面,并形成由离子对组成的单分子层,诱导期结束.

状态 2 当表面活性剂以离子对的形式在第 2 个相界面铺展,并定向排列形成单分子层时,整个界面处于饱和吸附的铺满状态,处于这种临界状态下,表面活性剂分子在界面的进一步增加,使界面压力骤增,导致单分子层的突然破坏,迅速向有机相内部扩散,形成微乳液或逆胶束,电势迅速下降.

状态 3 表面活性物质在协同物协同作用下沿 U 管壁扩散并聚集至界面 2,又一次形成

单分子层,电势升高,然后在状态2和状态3之间周而复始的变化,产生了振荡.

据以上描述,可以提出的机理要点是:①穿过液膜的振荡是单分子层在相界面形成和破坏的周期现象;②这种振荡现象并非一定发生在包含表面活性剂或具有一定表面活性的物质一侧的界面,而主要发生在另一侧相界面上.这主要是由于这些很易溶解于有机相的表面活性物质在一定的浓度条件下很快铺满界面1,并使其始终处于铺满状态.并在有机电解质反离子的协同作用下,较快的扩散至另一相界面(界面2)进行周期性的变化;③实验现象说明,界面单分子膜的破坏与界面膜的铺展状态和表面压力密切相关,当表面活性分子在界面聚集至高度凝聚状态并使表面压力至某一临界值时,界面单分子膜迅即破坏,因此逆胶束的形成是加快单分子膜破坏速度的因素,而不是单分子膜破坏的直接驱动力;④单分子膜在界面2的重新形成主要是表面活性剂离子在反离子的协同作用下沿壁扩散至界面,导致界面的再一次铺满.观察实验现象发现,有机本体相逆胶束向界面的反扩散不是界面2重新形成单分子膜的主要途径.

3 讨论

根据油水界面活性剂分子的统计行为,可以推算出表面活性剂分子在界面产生的界面压力与界面的表面活性剂浓度具有N型的非线性函数的变化关系^[9],其关系式为:

$$\pi = RTC + (RT\beta - \alpha)C^2 - RT\xi C^{3/2}$$

式中 α 、 β 、 ξ 是一些与表面活性剂分子及其介质的性质以及表面活性剂离子与反离子之间相互作用的影响程度有关的参数.如果界面压力(π)对在界面的表面活性剂浓度作图,即可得到N型非线性函数的变化曲线.正如前所述这种非线性关系是产生界面性质周期性变化的必要条件,因此把界面形成的离子对络合物浓度的变化所引起的界面状态和界面压力的周期性变化与液膜振荡联系在一起应该是合理的.

Yoshikawa等人把液膜振荡的数学模型从表面活性剂与协同物的双物种模型过渡到增加一个由离子对组成的加合物的3物种模型^[10].把具有N型的非线性函数项引入了液膜振荡的动力学方程,这非线性项反映了界面第3物种浓度变化所引起的界面性质的周期性变化.因此在振荡机理中引入由离子对组成的第3物种是必要的,也是符合界面实际存在状况的.由于提出的机理中不单考虑了表面活性剂分子从一个油水界面扩散到油相,也考虑了经油相迁移到另一油水界面,而且这种经过油相到另一界面的迁移主要不是来自有机本体相中逆胶束的反扩散.因此在Yoshikawa等人提出的动力学方程中所包含的扩散系数和各常数的数值大小和对它们的影响因素的解释也将不完全一样.

参 考 文 献

- 1 Dupeyrat M, Nakache E. *Bioelectrochem. Bioenerg.*, 1978, 5: 134
- 2 Nakache E, Dupeyrat M, Vignes-Adler M. *J. Colloid and Interface Science*, 1983, 94: 187
- 3 Nakache E, Dupeyrat M, Vignes-Adler M. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1984, 77: 189
- 4 Sanfeld A, et al. In *Dynamics and Instability of Fluid Interfaces*. Berlin: Springer-Verlag, 1978, 168
- 5 Yoshikawa K, Matsubara Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, 105: 5967
- 6 Yoshikawa K, Matsubara Y. *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, 106: 4423

- 7 邱志新,王寿祥等. 化学学报,1992,50: 1169~1172
- 8 王寿祥,邱志新等. 物理化学学报,1993,9: 273~276
- 9 Yoshikawa K, et al. Ferroelectrics, 1988, 86: 281
- 10 Yoshikawa K, et al. Chem. Phys. Lett., 1989, 160: 623

The Research on Mechanism of the Oscillations in the Liquid Membrane Systems

Qiu Zhixin Wang Shouxiang Zhu Zhongping

(Department of Chemistry)

Abstract Based on some experimental observation, the mechanism of the electrical oscillations in liquid membrane systems is reported with some new viewpoints in this paper.

Key words liquid membrane; oscillations; mechanism

www.cnki.net