

P507(K)- 醇 - 正庚烷 - 水四组分微乳液体系的结构参数

沈兴海 王文清 王 爽 李改玲 高宏成
(北京大学技术物理系, 北京 100871)

摘要 根据球状模型并结合稀释法求得了 P507(K)- 醇 (正戊醇、正己醇、异戊醇、异己醇)- 正庚烷 - 水四组分微乳液的结构参数: 水内核半径 R_w 、颗粒有效半径 R_e 、界面层厚度 l 、颗粒平均聚集数 $\bar{n}$ 、颗粒总数 N_d 以及分散相所占总界面面积 A_d 。结果表明, R_w 与 ω (水与表面活性剂摩尔数之比) 成线性关系, 由直线的截距还求得 P507(K) 极性头的水化层厚度为 $5.8\text{\AA}$ 。

关键词: 微乳液, 稀释法, 球状模型

P507(K)- 醇 - 油 - 水四组分体系是存在于萃取体系的 W/O 型微乳液^[1]。萃取体系中微乳液的发现, 为萃取机理的研究以及萃取体系的实际应用开辟了广阔的道路^[2-11]。除了 P507 的钾盐外, P507 锂、钠、铵盐; P204 的锂、钠、钾、铵盐以及季铵盐等与醇、油、水在一定条件下均能形成微乳液。搞清这些微乳液的结构特征, 对萃取机理的研究无疑是十分重要的。

本文选择了正戊醇、正己醇、异戊醇、异己醇为辅助表面活性剂, 以正庚烷为油相研究了 P507(K) 微乳液在不同含水量时的结构参数。根据不同条件下形成的微乳液的结构参数, 比较了醇以及含水量对微乳液结构的影响。

1 实验部分

1.1 化学试剂

P507(2- 乙基己基 2- 乙基己基膦酸) 系上海有机所产品, 纯度大于 95%。正戊醇, A. R., 北京化工厂。正己醇, C. P., 北京化学试剂三厂。异戊醇, C. P., 西安化学试剂厂。异己醇 (2- 乙基丁醇), C. P., 北京化工厂。正庚烷, A. R., 北京金星化工厂。水为去离子水。

1.2 P507(K) 的制备^[12]

在 199.4g P507 和 102.0g 正庚烷中加入一定量的金属钾小块, 慢慢加热, 使其反应。反应过程中通入 N_2 以防金属钾的氧化。待反应完全, 用电位滴定法测得皂化度为 100%。最后产品中, P507(K) 和正庚烷的质量分数分别为 67.50% 和 32.50%。

1.3 P507(K) 密度的测定

将 P507(K)- 正庚烷原样品用正庚烷稀释至 P507(K) 的质量分数分别为 1.791%、8.734%、20.85%、23.58%、28.87%。测得密度分别为 0.6830、0.7011、0.7366、

1993-01-05 收到初稿, 1993-04-02 收到修改稿。 联系人: 王文清。

0.7402、0.7562g·cm⁻³. 以密度对 P507(K) 的质量分数作图得直线, 将直线外延至 P507(K) 质量分数为 100% 处, 可得纯 P507(K) 的密度为 0.9379g·cm⁻³. 实验在 30℃ 下进行, 密度取三次测定的平均值.

2 结果与讨论

2.1 结构参数的求算方法

我们根据前文^[13]推导出的公式计算微乳液的结构参数

$$V_d = V_{H_2O} + V_s + (I \cdot n_s \cdot M_a) / \rho_a \quad (1)$$

$$R_w = 3V_{H_2O} / n_s N_A (A_s + I \cdot A_a) \quad (2)$$

$$R_e = (V_d / V_{H_2O})^{1/3} \cdot R_w \quad (3)$$

$$l = R_e - R_w \quad (4)$$

$$N_d = V_d / (4/3)\pi R_e^3 \quad (5)$$

$$A_d = 3V_d / R_e \quad (6)$$

$$\bar{n} = n_s N_A / N_d \quad (7)$$

式(1)~(7)中, V_{H_2O} 、 V_s 、 V_d 分别是水、表面活性剂和分散相所占的体积; n_s 为表面活性剂摩尔数; N_A 为阿佛加德罗常数; ρ_a 、 M_a 分别是醇的密度和摩尔质量; A_s 、 A_a 分别为表面活性剂和醇极性头的截面积; I 是界面层中醇与表面活性剂的摩尔数之比, 其值由稀释法求得^[13,14]. 计算时采用的正戊醇、正己醇、异戊醇、异己醇、P507(K) 的密度和摩尔质量分别为 0.815g·cm⁻³、88.15; 0.818g·cm⁻³、102.18; 0.810g·cm⁻³、88.15; 0.834g·cm⁻³、102.18; 0.9379g·cm⁻³、344. $A_a=20\text{\AA}^2$ ^[15], $A_s=30\text{\AA}^2$ ^[16].

2.2 I 值的求取

在含有 0.5000g P507(K) 的样品中再加入一定体积的正庚烷和水, 边搅拌边滴加醇至体系刚变澄清透明为止. 再加入一定量的正庚烷, 滴加醇至清. 重复以上过程, 得一系列的醇和烷烃的对应含量. 以醇和 P507(K) 的摩尔数之比 n_a/n_s 对正庚烷和 P507(K) 的摩尔数之比 n_0/n_s 作图, 可得直线. 直线的截距即为所求 I 值^[14]. 图 1 是 P507(K)-异戊醇-正庚烷-水体系的 n_a/n_s - n_0/n_s 曲线.

其余体系的 I 值均由此法得到, 结果列于表 1 中.

表 1 P507(K)-醇-正庚烷-水体系 I 值

Table 1 I values of P507(K)-alcohol-heptane-water microemulsions

V_{H_2O} mL	I			
	pentanol	hexanol	iso-pentanol	2-ethyl butanol-1
0.500	0.507	—	0.560	0.420
1.00	0.582	—	0.624	—
1.50	0.815	0.484	0.664	0.370
1.70	—	0.513	—	0.400
2.00	0.890	0.535	0.764	0.340
2.30	—	0.552	—	—
2.50	0.988	0.630	0.684	0.260
3.00	—	0.650	—	—

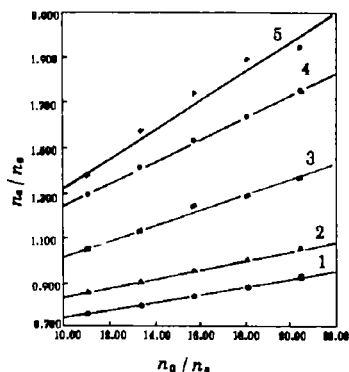


图 1 P507(K)- 异戊醇 - 正庚烷 - 水体系的 $n_a/n_s-n_0/n_s$ 曲线

Fig.1 Dependence of n_a/n_s on n_0/n_s in P507(K)-isopentanol-heptane-water systems

- (1) 0.50mL H_2O , (2) 1.00mL H_2O ,
(3) 1.50mL H_2O , (4) 2.00mL H_2O ,
(5) 2.50mL H_2O

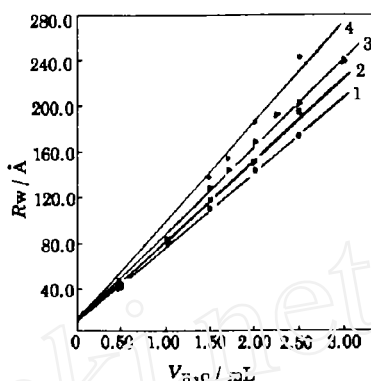


图 2 P507(K)- 醇 - 正庚烷 - 水体系 $R_w-V_{H_2O}$ 曲线

Fig.2 Curves of R_w vs. V_{H_2O} in P507(K)-alcohol-heptane-water systems

- 1) pentanol ($\circ$); 2) isopentanol ($\square$)
3) hexanol (Δ); 4)2-ethyl butanol-1 ($\bullet$)

2.3 结构参数计算结果

各微乳液在不同含水量时的结构参数列于表 2 中。

2.4 对结构参数的讨论

根据表 2 数据以 $R_w-V_{H_2O}$ 作图, 得到一组直线, 如图 2 所示。

图 2 中直线 1、2、3、4 的方程为

$$1: R_w = 10.0 + 65.6V_{H_2O} \quad (8)$$

$$2: R_w = 10.0 + 72.0V_{H_2O} \quad (9)$$

$$3: R_w = 10.0 + 77.3V_{H_2O} \quad (10)$$

$$4: R_w = 10.0 + 89.3V_{H_2O} \quad (11)$$

表 2 P507(K)- 醇 - 正庚烷 - 水体系结构参数

Table 2 Structural parameters of P507(K)-alcohol-heptane-water systems

V_{H_2O} mL	$R_w / \text{\AA}$				$R_e / \text{\AA}$				$l / \text{\AA}$			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
0.500	42.7	-	41.6	44.7	55.8	-	54.5	58.2	13.1	-	12.9	13.6
1.00	82.4	-	80.7	-	96.8	-	95.1	-	14.5	-	14.3	-
1.50	111.1	129.7	118.9	137.6	125.5	145.6	133.8	153.9	14.4	15.9	14.9	16.3
1.70	-	144.8	-	154.3	-	160.8	-	169.8	-	16.0	-	16.4
2.00	143.5	168.6	151.5	186.4	158.1	184.7	166.5	203.3	14.6	16.1	15.0	16.9
2.30	-	192.2	-	-	-	208.4	-	-	-	16.2	-	-
2.50	172.3	201.3	196.3	243.6	186.8	217.4	211.8	261.1	14.5	16.1	15.5	17.5
3.00	-	239.3	-	-	-	255.5	-	-	-	16.2	-	-

V_{H_2O} mL	$10^{-17} N_d$				$10^{-22} A_d/\text{\AA}$				$10^{-2} \bar{n}$			
	A	B	C	D	A	B	C	D	A	B	C	D
0.500	15.31	-	16.56	13.41	5.985	-	6.176	5.709	5.713	-	5.280	6.523
1.00	4.275	-	4.539	-	5.034	-	5.150	-	20.46	-	19.27	-
1.50	2.612	1.642	2.132	1.376	5.166	4.370	4.794	4.092	33.49	53.27	41.03	63.57
1.70	-	1.336	-	1.124	-	4.340	-	4.071	-	65.47	-	77.82
2.00	1.616	0.997	1.374	0.738	5.072	4.272	4.782	3.828	54.13	87.72	63.66	118.6
2.30	-	0.774	-	-	-	4.222	-	-	-	113.0	-	-
2.50	1.168	0.732	0.790	0.413	5.120	4.342	4.449	3.538	74.89	119.5	110.8	211.7
3.00	-	0.523	-	-	-	4.287	-	-	-	167.3	-	-

Note: A、B、C、D represent pentanol、hexanol、isopentanol and 2-ethyl butanol-1 containing microemulsions, respectively.

$V_{H_2O}=0$ 时, $R_w \neq 0$, 说明水分子首先与 P507(K) 分子的极性头作用, 饱和以后, 再进入微乳颗粒的内核中. 直线 1、2、3、4 相交于一点, 说明 P507(K) 极性头部分的水化层厚度为一常数. Kotlarchyk^[17] 和 Robinson^[18] 用小角中子散射 (Small-Angle Neutron Scattering, SANS) 研究以 AOT(sodium di-2-ethylhexylsulfosuccinate) 为表面活性剂的微乳液, 均发现 R_w 与 ω 之间存在线性关系, 而且也发现 $\omega=0$ 时, $R_w \neq 0$. 可见本文的计算结果是合理的.

Kotlarchyk^[17] 提出下列 R_w 和 ω 的关系

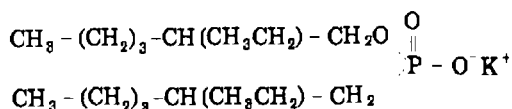
$$R_w = (3v_{H_2O}/A_s) \cdot \omega + 3V_H/A_s \quad (12)$$

式 (12) 中 v_{H_2O} 为单个水分子的体积; V_H 是被水分子包围的表面活性剂极性头的体积. 我们的体系中含有醇, 因而应改写成

$$R_w = [3v_{H_2O}/(A_s + IA_a)]\omega + 3V_H/A_s \quad (13)$$

将式 (8) ~ (11) 与式 (13) 比较, 可得 $3V_H/A_s=10.0$, 从而 $V_H=10.0 \times 30.0/3=100\text{\AA}^3$. 如果将被水包围的 P507(K) 极性头看成是球体, 则其半径 $R_H=(3V_H/4\pi)^{1/3}=2.9\text{\AA}$. 如果极性头在水内核一侧只排列一层, 则水化层厚度为 $d=2R_H=5.8\text{\AA}$.

P507(K) 的分子结构为



红外光谱研究^[1]表明, P507 分子中, $\text{P}=\text{O}$ 键中氧原子与 1 分子水配位, $\text{P}-\text{O}-\text{R}$ 和 $\text{P}-\text{O}-\text{H}$ 键中氧原子均与 0.5 分子水配位. P507(K) 分子中, $\text{P}-\text{O}^-\text{K}^+$ 中的氧不能与水配位, 故 $\text{P}=\text{O}$ 和 $\text{P}-\text{O}-\text{R}$ 键共与 1.5 分子水配位. 因此, P507(K) 极性头与水的作用主要集中在 K^+ 上. 这样, 水化层的厚度可由下列简图 (图 3) 表示.

每个水分子的厚度为 $1.2\text{\AA}$ ^[19], $\text{O}-\text{K}^+$ 的键长近似为 $1.33\text{\AA}$ (K^+ 半径) + $0.74\text{\AA}$ (氧的共价半径) = $2.07\text{\AA}$. 所以 $d=1.2+2.07+2.07+1.2 \approx 6.5\text{\AA}$. 这个值与上文计算值 $5.8\text{\AA}$ 比较接近.

D'Aprano 等^[20] 在 $R_w = A + B\omega$ (A, B 为常数) 的前提下, 导出下列关系:

$$n_b/n_s = \omega/[1 + (B/A)\omega] \quad (14)$$

式 (14) 中, n_b 、 n_s 分别是缔合水和表面活性剂的摩尔数. 当 $\omega \rightarrow \infty$ 时, 可得到

$$(n_b/n_s)_{\max} = A/B \quad (15)$$

这是每个表面活性剂分子极性头最多能缔合的水分子数. 对正戊醇、异戊醇、正己醇、异己醇体系, 其值分别为 5.83、5.31、4.95、4.28.

由表 2 数据, 我们还作出了 $\bar{n}$ - V_{H_2O} 曲线, 如图 4 所示.

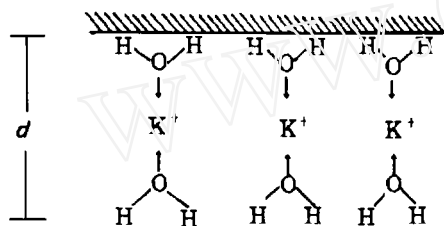


图 3 P507(K) 分子极性头水化层简图

Fig.3 Scheme of the water solvation layer of the polar head of P507(K) molecule

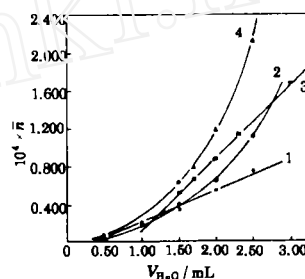


图 4 P507(K)-醇-正庚烷-水体系的 $\bar{n}$ - V_{H_2O} 曲线

Fig.4 Relationship between $\bar{n}$ and V_{H_2O} in P507(K)-alcohol-heptane-water systems

(1) pentanol, (2) isopentanol,
(3) hexanol, (4) 2-ethyl butanol-1

由图 4 可看到, 正戊醇、正己醇体系的 $\bar{n}$ 与 V_{H_2O} 基本上呈线性关系; 而异戊醇、异己醇的 $\bar{n}$ 随 V_{H_2O} 增大而上升的幅度分别比正戊醇、正己醇大. P507(K) 分子中有碳氢支链, 可能正是这个原因, 当醇的碳链中也含有支链时, 微乳液中表面活性剂分子更易聚集.

此外, 与激光动态光散射法测定的结果^[12,21] 相比, 在含水量较小时, 本文计算值与此吻合; 而在含水量较大时, 本文结果数倍地低于测定值. 如考虑到光散射法不能区分单个颗粒和多个颗粒聚集体, 本文结果更能真实地反映高含水量时单个颗粒的大小.

参 考 文 献

- 1 吴瑾光等. 中国科学 B 辑, 1983, 12: 1071
- 2 吴瑾光等. 高等学校化学学报, 1980, 1 (2): 14
- 3 吴瑾光等. 中国科学, 1981, 1: 52
- 4 吴瑾光等. 化学学报, 1982, 40 (1): 13
- 5 吴瑾光等. 中国科学 B 辑, 1982, 9: 793
- 6 吴瑾光等. 高等学校化学学报, 1983, 4 (6): 751

- 7 Fourré P, Bauer D. *Anal. Chem.*, **1983**, **55**: 662
- 8 van Dalen A, Wijkstra J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1978**, **40**: 875
- 9 Osseo-Asare K. *Colloids and Surfaces*, **1988**, **29**: 403
- 10 Osseo-Asare K. *Sep. Sci. & Technol.*, **1988**, **23**(12&13): 1269
- 11 Osseo-Asare K. *Colloids and Surfaces*, **1990**, **50**: 373
- 12 李改玲. 北大技物系硕士毕业论文, 1991
- 13 沈兴海等. 北京大学学报 (自然科学版), **1994**, **30** (2): 147
- 14 郝策等. 高等学校化学学报, **1991**, **12** (10): 1357
- 15 Adamson A W. *Physical Chemistry of Surfaces*. New York: Interscience, 1960. Chapter III
- 16 沈兴海. 北大技物系博士毕业论文, 1993
- 17 Kotlarchyk M, Chen S H. *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86** (17): 3273
- 18 Robinson B H, et al. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, **1984**, **80**: 13
- 19 Hansen J R. *J. Phys. Chem.*, **1974**, **78**: 256
- 20 D'Aprano A, et al. *J. Phys. Chem.*, **1987**, **91**: 4749
- 21 李改玲等. 高等学校化学学报, **1992**, **13** (8): 1102

The Structural Parameters of P507(K)-alcohol-heptane-water Microemulsions

Shen Xinghai Wang Wenqing Wang Shuang Li Geiling Gao Hongcheng
(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)

Abstract The structural parameters of microemulsions composed of P507(K)-alcohol(pentanol, hexanol, iso-pentanol, 2-ethyl butanol-1) were calculated based on sphere model and dilution method. The structural parameters include inner water radius R_w , effective radius of particle R_e , length of interface l , average aggregation number $\bar{n}$, total number of particles N_d and total interfacial area of dispersed phase A_d . The results show that R_w has linear relationship with ω (the molar ratio of water to surfactant). According to the intercept, the water solvation thickness of the polar head of P507(K) was calculated to be about 5.8Å. The maximum numbers of water molecules associating with K^+ in pentanol、hexanol、isopentanol and 2-ethyl butanol-1 containing microemulsions were estimated to be about 5.83、5.31、4.95 and 4.28, respectively.

Keywords: Microemulsion, Dilution method, Sphere model