

正负离子表面活性剂反胶团与反相微乳研究

朱琰瑶* 石洪涛 黄建滨 何煦

(北京大学化学学院 北京 100871)

摘要 研究了以癸烷为油相的十一烯酸癸胺正负离子表面活性剂体系对水的加溶作用. 结果表明此体系在一定组成范围内可以形成均匀透明的反胶团或反相微乳液. 升高温度和添加酸、碱、盐可以使形成反胶团或反相微乳的组成范围扩大. 在正负离子表面活性剂中加入离子型表面活性剂, 特别是负离子型表面活性剂, 也有类似的作用.

关键词 正负离子表面活性剂, 反胶团或反相微乳, 加溶作用

Study on Reversed Microemulsion and Reversed Micelle in Catanionic Surfactant System

ZHU Bu - Yao* SHI Hong - Tao HUANG Jian - Bin HE Xu

(College of Chemistry, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract The solubilization of water in undecenoic acid - decyl amine/decane system has been investigated. A uniform and transparent liquid phase (L_2 , reversed micellar phase or reversed microemulsion) can be formed in a range of composition. The increase of temperature or addition of acid or alkali or salt enlarged the L_2 area in phase diagram. Addition of ionic surfactants, especially anionic surfactants, into the catanionic surfactant systems has similar effect.

Keywords catanionic surfactant, reversed micelle or reversed microemulsion, solubilization

表面活性剂在非极性溶剂和在水溶液中一样, 也可形成多种分子有序组合体. 然而此时的缔合作用主要靠两亲分子极性基间的相互作用, 而非疏水相互作用. 因而这类体系的特性和形成规律均不同于水体系. 其中反胶团和反相微乳引起人们广泛关注. 严格说肿胀胶团和微乳粒子应有尺寸及物性上的不同, 但一般不易区分. 而且从基本结构来看它们非常相似, 所以常不加严格区分. 反胶团或反相微乳体系是进行超细粒子制备和化学反应的理想“微反应器”, 以反胶团为介质可制得均匀、分散性较好的纳米粒子. 由于这类体系的特殊结构, 从外相到内核

提供了由非极性到极性环境的全过渡. 这既可以改善某些反应物间的不相容性, 又能很好地满足了化学对环境极性的不同要求, 从而提高了反应速率和反应选择性.

在表面活性剂水溶液性质研究中, 正负混合表面活性剂体系通常表现出比单一表面活性剂更优良的性质^[1,2]. 这在理论和应用上都具有十分重要的意义.

研究表明, 正负离子表面活性剂有极高的表面活性; 有形成多种分子有序组合体的能力及很好的电解质耐受力. 这有利于用做多相反应的“微反

* Email: ZhuBY@pku.edu.cn

应器”。其总电荷为零或很少的特性也有利于保持酶的活性,因而也适于作为模拟酶催化反应的微反应器.但是迄今为止,对此类油水体系的研究,特别是其中反胶团和反相微乳形成与性质的研究还很少^[3-6].

1990年, Jönsson 等^[3,4]研究了正负离子表面活性剂在油相中形成微乳的特性.发现正负离子表面活性剂辛酸辛胺与辛烷混合体系体系加溶水后可形成微乳. 25℃时辛酸辛胺-辛烷体系中水的最大加溶量可达体系质量分数 25%左右.若采用碳链长度为十二的体系,则体系相行为较复杂.形成反相微乳的范围缩小,最大加溶水量不足质量分数 20%.当采用十二烷基三甲胺和十二烷基硫酸钠时,则不能形成反胶团或反相微乳^[6].

为了进一步研究正负离子表面活性剂结构对其反胶团和反相微乳形成能力的影响,本文采用十一烯酸/癸胺混合表面活性剂,以癸烷为油相,对其在不同温度下加溶水和不同浓度酸、碱、盐溶液,形成均匀液相的情形作比较系统的研究,得到了能形成宏观均匀的、透明的油水混合体系的组成范围及其变化规律.

1 实验部分

1.1 试剂

正癸烷:化学纯,中国医药公司北京采购供应站经销(日本进口分装).正癸胺:化学纯,北京市旭东化工厂.十一烯酸:化学纯,北京化学试剂公司(经销).以上产品均经过减压蒸馏提纯后使用. NaCl, HCl, NaOH:均为北京化工厂产品,分析纯.所用水均为高锰酸钾处理后经过重蒸的去离子水.

1.2 实验方法

1.2.1 混合表面活性剂的制备 30℃将癸胺和十一烯酸(均为液体)等摩尔量混合搅拌均匀,经一加热过程后冷却至室温,得到白色固体粉末,即正负离子表面活性剂(catanionic surfactant).

1.2.2 相界的测定 向固定混合表面活性剂/癸烷比例的一系列样品中逐渐加入水或酸、碱、盐的水溶液,摇匀,恒温放置.利用肉眼和偏振片观察,均匀透明者认定为 L_2 相区,出现浑浊、液珠、液晶或固体析出者均判定为非 L_2 区域.

2 结果与讨论

2.1 正负离子表面活性剂/油/水体系(30℃)

图 1 示出十一烯酸癸胺/癸烷/水体系在 30℃时形成透明的均匀液体(L_2)的组成范围.此正负离子表面活性剂在水中无可觉察的溶解度,但可溶于癸烷.它与癸烷的混合物在表面活性剂含量(B_s)小于质量分数 40%时是均匀透明的液体.光散射和电导率的测定结果证明形成反胶团或反相微乳(详细结果另文报道).随表面活性剂癸烷混合物中表面活性剂含量的增加,表面活性剂-油混合液对水的最大加溶量先增加再减小.其中,在 B_s 为质量分数 64%时得到最大加溶水量.这时体系中水对表面活性剂的摩尔分数之比 w_0 约为 8,即平均其中每个正负离子表面活性剂拥有 8 个水分子.体系水含量,也就是最大加溶量 w_w ,约为水在体系中的质量分数 21%;再增大表面活性剂量一直到 $B_s =$ 质量分数 73%, w_w 大致保持不变.值得一提的是, $B_s =$ 质量分数 73%体系在加溶最大水量时体系中油的质量与水的质量恰好相等.这几乎是此表面活性剂油水体系在 30℃时能够形成含有等质量油水的均匀透明液体的唯一组成.此时表面活性剂在整个体系中的含量为质量分数 61%,在 B_s 为质量分数 0~73%范围内,水量超出 ABCD 边界线后,体系中出现小水滴,形成 L_2 与水(W)两相共存的体系. B_s 在质量分数 73%~90%范围时, L_2 相的边界线 DE 是与液晶及水合晶体相的相界,而边界线 EF 则是与表面活性剂水合晶体的相界.

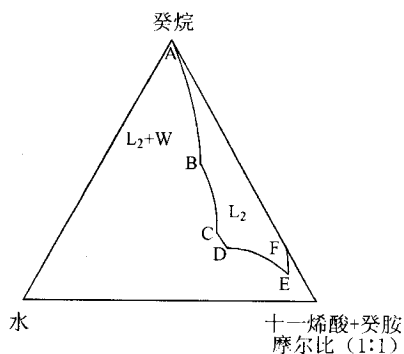


图 1 十一烯酸+癸胺(摩尔分数相等)/癸烷/水体系相图(30℃)

Fig. 1 The phase diagram of the mixed system of undecenoic acid - decyl amine (equal mole fraction)/decane/water (30℃)

2.2 过量的正离子或负离子表面活性剂的影响

在正负离子表面活性剂中加入正离子或负离子表面活性剂形成不同比例的正负离子混合表面活性剂.图 2 是 30℃时十一烯酸与癸胺混合表面活性剂

组成为摩尔分数 46%, 50% 和 59% 时、油、水体系的叠合相图. 可以看出混合表面活性剂组成为摩尔分数 46% 体系加溶水后得到的 L_2 相范围与摩尔分数 50% 体系的情形相近. 加溶量的变化并不显著. 此体系形成含有相等质量的油和水的 L_2 相的最小表面活性剂量 S_{min} 为质量分数 57%. 与混合表面活性剂组成为摩尔分数 50% 体系的情形不同, 此体系在表面活性剂含量为质量分数 57% ~ 61% 的范围内均可形成含油水质量相同的均匀透明液体.

混合表面活性剂组成为摩尔分数为 59% 体系中, 在表面活性剂与油混合液中表面活性剂含量低于摩尔分数 68% 时 L_2 相区大幅度缩小, 而在大于摩尔分数 68% 时, L_2 相区向高表面活性剂浓度方向显著扩展, 几乎占有整个表面活性剂角. 作为对比, 另两个比例的体系在此条件下均已出现液晶或固体 (H 处). 此正负混合表面活性剂在与油混合液中含量大于质量分数 71.4% 时均可通过加溶水形成含等质量油水的均匀透明液体.

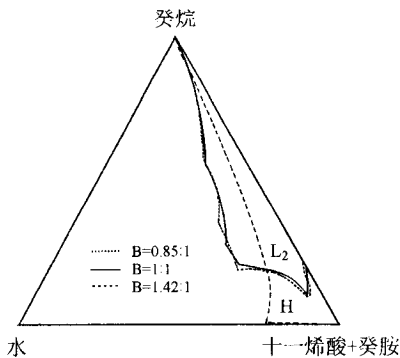


图 2 混合表面活性剂组成对 L_2 相区的影响 (30°C)

Fig.2 The effect of the components of mixed surfactant on the L_2 phase (30°C)

2.3 温度的影响

图 3 示出不同温度时十一烯酸癸胺 - 癸烷 - 水体系的叠合相图. 随温度升高, 此表面活性剂与油形成透明溶液的浓度范围扩大. 这符合溶解度随温度升高变大的一般规律. 在低表面活性剂含量时, L_2 相区有所缩小; 高表面活性剂时则显著增大. 40°C 时, 表面活性剂含量为质量分数 82% 的表面活性剂与油的混合物有最大加溶水量, 达质量分数 25%, 在表面活性剂与油混合物中表面活性剂含量为质量分数 59% 到 95% 的范围内, 加溶水可形成含油和水的质量相等的均匀透明液体. 20°C 时, 此体系对水的最大加溶量虽然也可以达到质量分数 22% (相应的表面活性剂含量为质量分数 46%), 但不能形成含

等质量油和水的均匀透明液体. 由此可见, 此表面活性剂 - 油体系加溶水的能力随温度升高而增强.

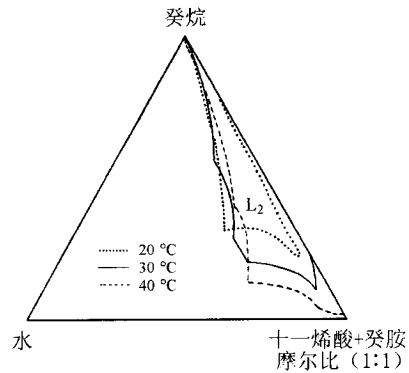


图 3 温度对 L_2 相区的影响

Fig.2 The effect of temperature on the L_2 phase

2.4 酸、碱、盐的影响

图 4 ~ 6 分别示出 30°C 时不同浓度的酸、碱、盐水溶液与十一烯酸癸胺、癸烷构成的体系的 L_2 相区的范围. 图 7、图 8 比较了同浓度的酸碱盐溶液对 L_2 相区的影响程度.

表 1 电解质对体系加溶水特性的影响

Table 1 The effect of electrolytes on solubilization

电解质浓度 (mol/L)	w_{max} (质量分数 %)	B_s (摩尔分数 %)	S_{min} (质量分数 %)
HCl			
0.20	26	75	53
1.0	35	76	44
NaOH			
0.016	24	75	56
0.11	26	74	54
0.20	31	75	48
0.51	51	76	40
1.0	56	61	25
1.5	37	67	34
NaCl			
0.20	26	75	54
0.50	30	78	51
1.0	30	78	50

表 1 列出各体系的最大加溶水量, w_{max} (质量分数)、具有最大加溶水量时的表面活性剂在它和油的混合物中所占的质量分数 B_s 、以及形成含等质量油水的均匀透明液相所需最低的表面活性剂质量分数 S_{min} . 从图上可以看出, 加入酸碱盐后, 体系的 L_2 相区都有所扩展, 且以碱的效果最好, 酸次之, 盐再次. 从表 1 数据可以更清晰地了解酸碱盐的作用. 例如就体系最大含水量 w_{max} 而言, 纯水体系为质量分数 21%, 加碱最大可以使其增大到质量分数 56%, 酸

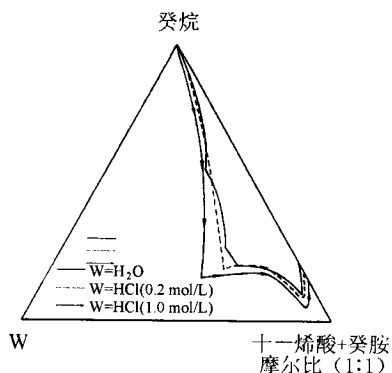


图4 加酸对 L_2 相区的影响(30°C)

Fig.4 The effect of acid on the L_2 phase (30°C)

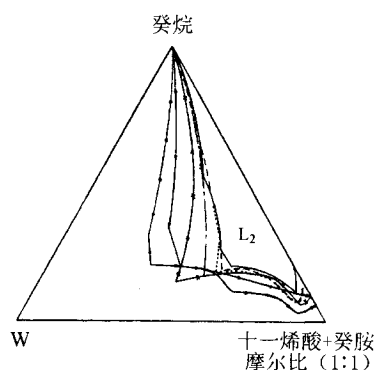


图5 加碱对 L_2 相区的影响(30°C)

Fig.5 The effect of alkaline on the L_2 phase(30°C)

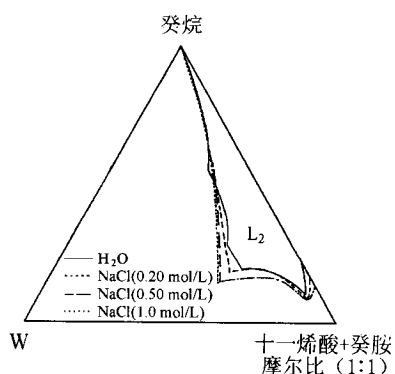


图6 加盐对相区的影响(30°C)

Fig.6 The effect of salt on the L_2 phase(30°C)

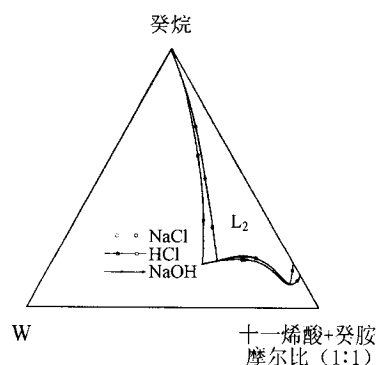


图7 加入相同摩尔浓度(0.20 mol/L)酸、碱、盐对 L_2 相区影响程度的比较(30°C)

Fig.7 Comparison on the effects on L_2 phase by acid or alkaline or salt at 0.2 mol/L(30°C)

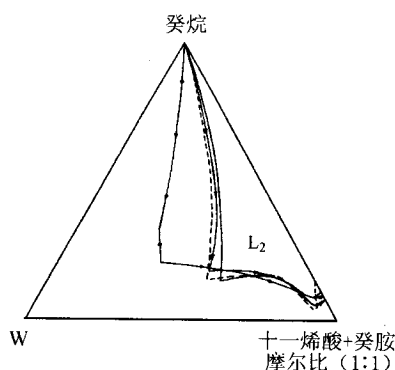


图8 加入相同浓度(1.0 mol/L)酸、碱、盐对 L_2 相区的影响(30°C)

Fig.8 The different effects of acid or alkaline or salt (at 1.0 mol/L) on the L_2 phase (30°C)

25%,加酸可以降低到质量分数 44%,加盐则为质量分数 50%.另外,在 0.5 mol/L NaOH 溶液的基础上再加入 NaCl,在表面活性剂含量较低时使均相区域缩小,而当表面活性剂含量高时,均匀透明的液相区域可有微小扩展.

以上结果表明正负离子表面活性剂十一烯酸癸胺在癸烷-水体系中可以形成反胶团或反相微乳.酸、碱、盐的加入不仅不破坏这些聚集体,而且有促进作用,使其形成的组成范围扩大,或含水量增加,或表面活性剂用量减少.无疑,这有利于用作无机物参与的化学反应器.同时也为改进反相微乳的配制指出方向.造成上述现象的原因可能是酸、碱、盐的加入改变了混合表面活性剂极性头的带电状况,引起表面活性剂排列特性和膜弹性等性质的改变的结果;而加入碱的效果比加酸更好则可能与十一烯酸的特殊末端结构有关.详细的机理分析将在后续的论文中作进一步的报道.

则可达质量分数 35%,盐可达质量分数 30%.而就形成含有等量油水的均匀透明液体所需最小表面活性剂浓度 S_{\min} 来看,加碱可以使其降低到质量分数

References

- 1 Zhao, G. - X.; Zhu, B. - Y. *J. Dispersion Sci. Technol.*, **1995**, *16*, 305.
- 2 Khan, A.; Marques, E. In *Specialist Surfactants*, Blackie Academic & Professional, London, **1997**, *3*, p.37 - 80.
- 3 Lindman, B.; Olsson, U. *Ber. Bunsen - Ges. Phys. Chem.*, **1996**, *100*(3), 344.
- 4 Sadaghiani, A. S.; Khan, A. *J. Colloid Interface Sci.*, **1991**, *146*(1), 69.
- 5 Khan, A.; Mendonca, C. *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, *169*, 60.
- 6 Jönsson, B.; Jokela, P.; Khan, A.; Lindman, B.; Sadaghiani, A. *Langmuir*, **1991**, *7*, 889.

(Ed. XIE Hui - Qin)
(ZHENG Guo - Cheng)