

• 研究论文 •

水在 $C_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\bullet 2\text{Br}$ /正己醇/正庚烷 W/O 微乳中的状态

邓少君 郑 欧 刘金彦 赵剑曦*

(福州大学化学化工学院应用化学系 福州 350002)

摘要 以 FT-IR 方法研究了水/ $C_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\bullet 2\text{Br}$ /正己醇/正庚烷形成的 W/O 微乳中水的状态. 结果表明, 其中的水存在 4 种状态, 分别为阳离子头基结合水、反离子结合水、类似本体的水以及束缚在微乳栅栏层中的水. 由解卷积技术分解 FT-IR 谱图, 进而获得每个表面活性剂分子对应于这 4 种状态水分子的数目 n_{N^+} , n_{Br^-} , n_b 和 n_f . 随着水含量(W_0)增加, n_b 急剧增大, n_{N^+} 少许上升, 而 n_f 和 n_{Br^-} 维持不变, 这说明微乳水核逐渐长大, 且在所考察 W_0 范围内, 表面活性剂头基解离度保持不变.

关键词 水/ $C_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\bullet 2\text{Br}$ /正己醇/正庚烷; W/O 微乳; FT-IR; 水状态

States of Water in the W/O Microemulsion Formed in $H_2O/C_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\bullet 2\text{Br}/n\text{-Hexanol}/n\text{-Heptane}$

DENG, Shao-Jun ZHENG, Ou LIU, Jin-Yan ZHAO, Jian-Xi*

(Department of Applied Chemistry, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou 350002)

Abstract The states of water in the W/O microemulsions formed in $H_2O/C_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\bullet 2\text{Br}/n\text{-hexanol}/n\text{-heptane}$ systems have been investigated by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The results showed that there existed four states of water in the microemulsions, which were head-group-bound water, Br^- -bound water, bulklike water and trapped water in the interface of the microemulsion water, respectively. The n_{N^+} , n_{Br^-} , n_b and n_f , which represented respectively the numbers of the water corresponding to the above four states per surfactant molecule, were obtained by a deconvolution technique. With increasing water content W_0 , n_b was increased rapidly but n_{N^+} increased a little, whereas n_{Br^-} and n_f were kept almost constant. These indicated that the water pool of the microemulsion grew gradually and the degree of the counter-ion dissociation was kept unchanged over the range of the examined W_0 .

Keywords $H_2O/C_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\bullet 2\text{Br}/n\text{-hexanol}/n\text{-heptane}$; W/O microemulsion; FT-IR; water state

油包水(W/O)微乳液作为微反应器已广泛应用于酶催化反应和纳米微粒制备, 也常被作为生物体水性研究的模拟体系. 在这些应用中, 微水核中水的状态是重要影响因素. MacDonald 等^[1]早期认为微水核中有 2 种状态: 位于水池(water pool)界面处与表面活性剂头基结合的水以及水核中心区类似于本体性质的水. 其后 Jain 等^[2]提出水的三态模型: 除了 MacDonald 提出的 2 种状态水之外, 还有少量的水被束缚在微乳液滴栅栏层

中. 而 Goto^[3]根据量热实验认为, 在 MacDonald 提出的水池界面表面活性剂头基结合水与水核中心类似于本体性质水之间, 还有性质略为不同的第 3 种状态水. Gonzalez-Blanco 等^[4]在研究水/AOT/甲苯微乳的红外光谱时, 首次提出其中的水有 4 种状态. 李泉等^[5]也提出在水/AOT/庚烷微乳中存在反胶团表面栅栏层中的束缚水、与界面上 AOT 阴离子头基的结合水、与反离子(Na^+)的结合水以及在水池中心的类似本体水等 4 种状态. 以上

* E-mail: jxzhao.colloid@fzu.edu.cn

Received June 22, 2006; revised January 21, 2007; accepted March 27, 2007.

国家自然科学基金(No. 20373012)资助项目.

关于水状态的研究主要集中在以 AOT 为主的阴离子表面活性剂构成的 W/O 微乳体系中, 很少涉及阳离子表面活性剂构成的微乳.

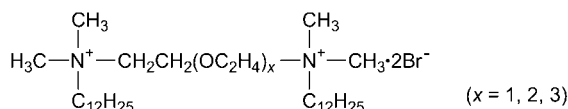
Gemini 表面活性剂分子结构独特, 在水溶液中表现出新颖复杂的自组织行为^[6]. 我们在前期工作中发现, 当用正己醇作助表面活性剂时, 分别以聚亚甲基和以聚氧乙基为链接链的季铵盐 Gemini 表面活性剂($C_{12}\text{-s-C}_{12}\text{•2Br}$ 和 $C_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\text{•2Br}$)在庚烷中发生了聚集^[7,8]并实现了对水的增溶^[8,9]; $C_{12}\text{-s-C}_{12}\text{•2Br}$ 微乳液的水池尺寸对添加的水量非常敏感, 当 W_0 (水与表面活性剂的物质的量比)从 10 增加到 50 时, 水池半径由 0.83 nm 增大到 5.82 nm^[10]. Gemini 表面活性剂微乳的这些特性对其作为微反应器很有意义, 但迄今相关报道很少.

Fourier 变换红外光谱(FT-IR)是研究受限条件下水性质的关键技术^[1,2,5], 本文在上述工作的基础上, 以 FT-IR 技术研究水/ $C_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\text{•2Br}$ /正己醇/正庚烷 W/O 微乳液中水的状态, 以期积累 Gemini 表面活性剂形成反相聚集体的知识.

1 实验部分

1.1 试剂

Gemini 表面活性剂 $C_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\text{•2Br}$ ($x=1, 2, 3$)由本实验室合成^[11], 经元素分析和 ^1H NMR 表征为纯品, 分子结构式如下:



正庚烷($n\text{-C}_7\text{H}_{16}$, 上海化学试剂公司, 分析纯), 经 CaCl_2 干燥后蒸馏纯化(沸点 $97\sim 98\text{ }^\circ\text{C}$), 卡氏法(756 KF Coulometer)测得残余水约为 3×10^{-6} . 正己醇($n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$, 上海化学试剂公司, 化学纯), 经减压蒸馏纯化. 实验用水为 Milli-Q 超纯水.

1.2 微乳液制备

称取一定质量(0.05 mmol)的表面活性剂于干燥试管中, 加入体积比为 0.2 : 1 的正己醇与正庚烷混合溶剂 0.5 mL, 再用微量移液器精确加入一定体积的水(W_0 分别为 5, 10, 15, 20, 25, 30 和 35), 搅拌溶解, 配制成表面活性剂浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的溶液, 该浓度均远大于 $x=1, 2, 3$ 三种表面活性剂的临界反胶束浓度(分别为 0.18, 0.24, 0.29 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)^[8], 且所含水油比很小, 确保生成了 W/O 微乳液^[12]. 微乳液恒温($25\text{ }^\circ\text{C}$)振荡 4 h 使之平衡.

1.3 FT-IR 光谱测定

样品池由 2 片间距为 0.05 mm 的 CaF_2 窗片构成. 以

Perkin-Elmer Spectrum 2000 光谱仪在 $1000\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 范围内扫描 32 次得到红外光谱曲线. 用差谱技术将样品的红外光谱与单纯正己醇的红外光谱相减, 使正己醇的 $\nu(\text{CH}_2\text{-OH})$ 谱带消失, 得到的差谱在 $3050\sim 3800\text{ cm}^{-1}$ 范围内只有 H_2O 产生的谱带. 结合二阶导数技术, 利用 Gaussian 程序(Peakfit Version 4.12, Seasolve)对水分子 O—H 伸缩振动吸收峰进行拟合得到吸收亚带谱.

2 结果与讨论

2.1 水在 W/O 微乳中的羟基伸缩振动谱

图 1 以 $C_{12}\text{-EO}_1\text{-C}_{12}\text{•2Br}$ 为例, 给出水在微乳液中的 FT-IR 谱图, 而 $C_{12}\text{-EO}_2\text{-C}_{12}\text{•2Br}$, $C_{12}\text{-EO}_3\text{-C}_{12}\text{•2Br}$ 以及 $C_{12}\text{TABr}$ (这里作为对应的“单体”表面活性剂)的谱图与此类似, 不再赘述. 该图反映了水的羟基 O—H 的伸缩振动谱带, 这个区间的 O—H 伸缩振动谱已被证实能很好地反映水在微乳液中的信息^[2,13-15].

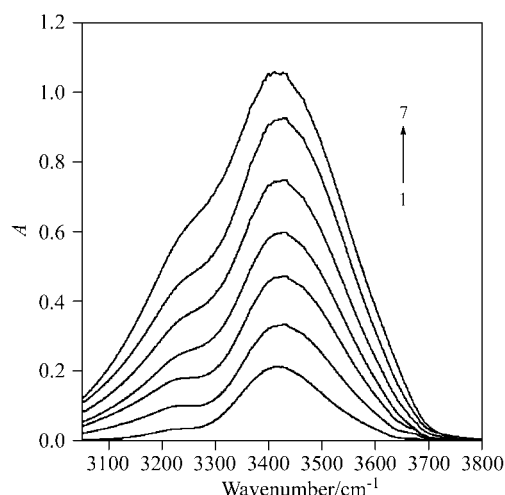


图 1 水/ $C_{12}\text{-EO}_1\text{-C}_{12}\text{•2Br}$ /正己醇/正庚烷微乳中水分子 O—H 伸缩振动吸收峰

Figure 1 O—H stretching bands of water solubilized by the W/O microemulsion of $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{12}\text{-EO}_1\text{-C}_{12}\text{•2Br}/n\text{-hexanol}/n\text{-heptane}$. From 1 to 7, W_0 (the molar ratio of water to surfactant) is 5, 10, 15, 20, 25, 30 and 35, respectively

从图 2 可见, $C_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\text{•2Br}$ 的表观特征波数从约 3432 cm^{-1} 逐渐下降趋于约 3417 cm^{-1} 的稳定值, 而对应的 $C_{12}\text{TABr}$ 特征波数也从 3426 cm^{-1} 下降趋于 3416 cm^{-1} , 这与李泉等^[14]在研究水/AOT/正庚烷体系的情况类似. 水在 3417 cm^{-1} 的 O—H 伸缩振动谱带已被证实为本体水的特性吸收^[14], 因而图 2 的结果表明, $C_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\text{•2Br}$ 和 $C_{12}\text{TABr}$ 体系当 W_0 达到约 25 后, 继续加入的水主要用于增加内核中心部分的水, 这个转折点比 AOT 体系相应的转折点 $W_0=16$ 大得多^[14]. 原因即来自季铵盐表面活性剂的头基水合能力强于 AOT 的磺酸头

基,也由于它们需要结合己醇才能形成反相微乳,而己醇的羟基同样结合水,因而初始加入的水主要呈现结合水状态.需要说明,上述讨论是建立在整体谱带的特征上,而该区间的谱带往往由几个亚带部分重叠构成.

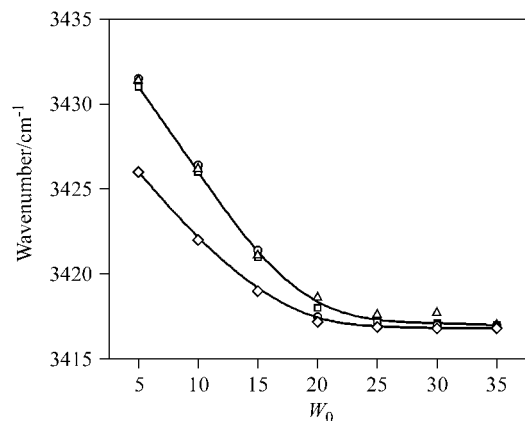


图2 水的羟基伸缩振动频率随 W_0 的变化

Figure 2 Variations of O—H stretching frequencies of water as a function of W_0 in different surfactant systems

□: EO₁; ○: EO₂; △: EO₃; ◇: C₁₂TABr

2.2 W/O 微乳中水的状态

在二阶导数基础上,文献[5,14,16]利用解卷积技术将 3050~3800 cm^{-1} 范围内水的 O—H 伸缩振动谱成功地分离成几个相应的亚带.图 3 以 C₁₂-EO₁-C₁₂•2Br ($W_0=15$) 为例,以 Gaussian 解卷积程序(Gaussian program, Peakfit Version 4.12, Seasolve)将其分离,得到 4 个亚带,分别对应 3232±20, 3401±10, 3504±10 和 3608±10 cm^{-1} , 其半峰宽分别为 85±10, 71±10, 75±10 和 54±5 cm^{-1} , 这些亚带对应了水的不同状态.通常,高能级的亚带表征自由 O—H 的伸缩振动,此时水分子之间没有联结成超分子形式的网格^[17],于是本文中 3608 cm^{-1} 的亚带表征了分散在微乳液滴中表面活性剂头基附近烷烃链栅栏层中的束缚水^[2,5,13].如 2.1 节所述,本体水通常出现 3417 cm^{-1} 的 O—H 伸缩振动谱带^[14],这意味着 3401 cm^{-1} 的亚带对应了在微乳内核中心类似于本体性质的水,两者波数上的小差异来自整体谱带与更为精确的亚带间的偏差.考虑到所考察的是离子型表面活性剂,它们必然解离出与头基相反电性的反离子,离子头基以及反离子的水化将造成这部分水的性质改变.由于电性不同,其波数将向相反方向偏移.根据李泉等^[5]的建议,在低波数的亚带(3232 cm^{-1})对应阳离子头基结合的水,而高波数的亚带(3504 cm^{-1})对应反(阴)离子结合的水.上述 4 种水状态也同样出现在 C₁₂-EO₂-C₁₂•2Br 和 C₁₂-EO₃-C₁₂•2Br 以及 C₁₂TABr 形成的微乳液中,这里不再赘述.总结来看,本文证实了在水/C₁₂-EO_x-C₁₂•2Br/

正己醇/正庚烷以及水/C₁₂TABr/正己醇/正庚烷的 W/O 微乳液中,水存在 4 种状态,分别为阳离子头基结合水、反离子结合水、类似本体的水以及束缚在头基附近烷烃链栅栏层中的水.

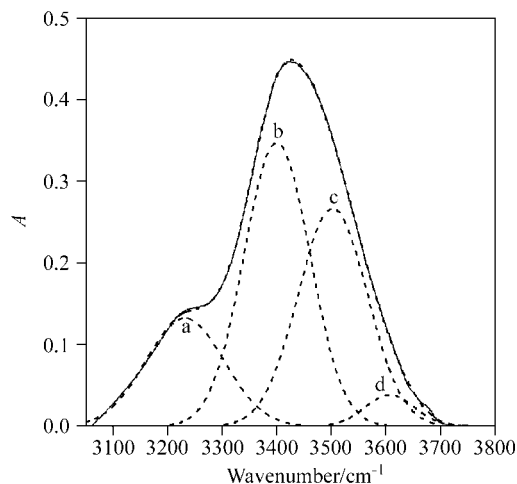


图3 $W_0=15$ 时水/C₁₂-EO₁-C₁₂•2Br/正己醇/正庚烷微乳中水分子 O—H 伸缩振动峰的曲线拟合

Figure 3 Curve-fitting results of the O—H stretching mode of water in the W/O microemulsion of H₂O/C₁₂-EO₁-C₁₂•2Br/n-hexanol/n-heptane at $W_0=15$ by Gaussian program (Peakfit Version 4.12, Seasolve) on the basis of second derivate

a, b, c and d represent the O—H stretching modes of quaternary ammonium head-bound, bulklike, Br⁻-bound, and free water species, respectively, and the fitting plot (dash line) as a sum of peak a, b, c and d almost coincides with the infrared spectrum (solid line)

2.3 水含量对微乳中不同状态水的影响

设 FT-IR 光谱曲线中 4 种水状态的面积分数分别为 P_{N^+} (阳离子头基结合水)、 P_{Br^-} (反离子结合水)、 P_b (类似本体的水)和 P_f (束缚在头基附近烷烃链栅栏层中的水).图 4 给出这些面积分数 P_i 随 W_0 的变化,可见 P_{N^+} 与 P_f 均变化很小,但 P_b 随 W_0 增大而显著上升, P_{Br^-} 则急剧下降.为了更直接地理解微乳中水的性质,Zhou 等^[18]建议由下式将 P_i 转换成每个表面活性剂分子对应的各种状态水的分子数 n_i ,

$$n_{N^+} = P_{N^+} W_0, n_{Br^-} = P_{Br^-} W_0, n_b = P_b W_0, n_f = P_f W_0 \quad (1)$$

和

$$n_{N^+} + n_{Br^-} + n_b + n_f = W_0 \quad (2)$$

n_i 随 W_0 的变化示于图 5,从图中可见 n_f 基本不随 W_0 变化(平均值 0.5),表明仅有少量的水被束缚在烷烃链栅栏层中.由于烷烃链栅栏层中的环境和空间都不利于容纳水,很小的 n_f 是可以理解的. n_b 随着 W_0 增加而明显增大,由 $W_0=10$ 时的 3 增大至 $W_0=35$ 时的 21,清楚

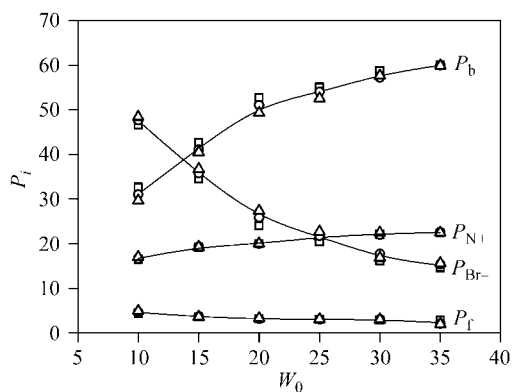


图4 各种状态水占据的面积分数 P_i 随 W_0 的变化

Figure 4 Variations of the area fraction of different water species (P_i) with W_0 in $\text{H}_2\text{O}/\text{C}_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\cdot 2\text{Br}/n\text{-hexanol}/n\text{-heptane}$

The symbols represent EO_1 (\square), EO_2 (\circ) and EO_3 (\triangle), respectively

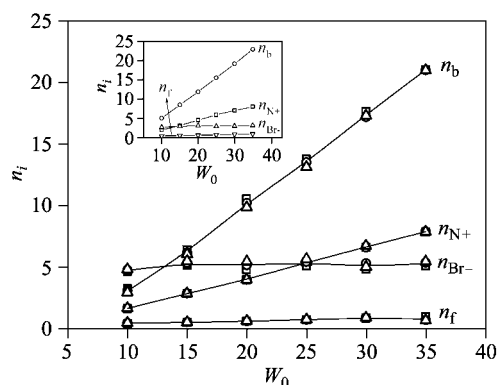


图5 每个表面活性剂分子对应的不同状态水分子数 n_i 随 W_0 的变化

Figure 5 The number of different states of water per surfactant molecule as a function of the water content for water/ $\text{C}_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\cdot 2\text{Br}/n\text{-hexanol}/n\text{-heptane}$ systems

The symbols represent EO_1 (\square), EO_2 (\circ) and EO_3 (\triangle), respectively. The inset shows water/ $\text{C}_{12}\text{TABr}/n\text{-hexanol}/n\text{-heptane}$ system for comparison

地反映了水核的增大. n_{N^+} 和 n_{Br^-} 的变化则给出有趣的信息, 由于季铵离子头基位于界面层上, 受周边基团紧密排列的限制, 其水化状态受到约束. 图 5 给出 n_{N^+} 随 W_0 增大而少许增加(由 $W_0=10$ 时的大约 2 增加至 $W_0=35$ 时的 8), 这表明随着微乳水核增大, 撑大了油/水界面, 使头基更多地暴露于水相, 因而结合的水增多. 将 n_{N^+} 和 n_b 随 W_0 变化的实验数据按 $y=ax^2+bx+c$ 回归, 均呈近似线性增大. n_{N^+} 增幅远小于 n_b 的事实很好地支持了这一解释. n_{Br^-} 与解离出的反离子数量有关, 恒定的 n_{Br^-} 说明在所考察的 W_0 范围内 $\text{C}_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\cdot 2\text{Br}$ 离子头基的解离度基本不变. 图 5 的插图给出了水/ C_{12}TABr /正己醇/正庚烷体系的类似变化, 略有不同的是 $\text{C}_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\cdot 2\text{Br}$ 体系的溴离子结合水($n_{\text{Br}^-}\approx 5$)比 C_{12}TABr 体系的大($n_{\text{Br}^-}\approx 3$), 这显然与 Gemini 分子含有 2 个反离子有关, 它也

造成了相同 W_0 时前者的 n_b 比后者略小.

综合图 4 和图 5 可见, $\text{C}_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\cdot 2\text{Br}$ 系列表面活性剂联接链中氧乙烯基团从 1 个增加到 3 个时对各种状态水的分布几乎没有影响. De 等^[19]以小角中子散射(SANS)测定了 $\text{C}_{16}\text{-EO}_x\text{-C}_{16}\cdot 2\text{Br}$ 在水溶液形成的正胶团中分子头基间的平均距离, 获得 0.945 nm ($x=1$), 1.01 nm ($x=2$)和 0.979 nm ($x=3$), 他们认为平均距离随 x 的不规则变化是由于氧乙烯联接链构型的变化所致, 但平均距离的差别很小. 这可能是图 4 和图 5 结果不受 x 影响的原因.

3 结论

在水/ $\text{C}_{12}\text{-EO}_x\text{-C}_{12}\cdot 2\text{Br}$ /正己醇/正庚烷形成的 W/O 微乳液中, 水存在 4 种状态, 分别为阳离子头基结合水、反离子结合水、类似本体的水以及束缚在微乳栅栏层中的水. 随着增加水含量 W_0 , n_b 急剧增大, n_{N^+} 少许上升, 而 n_f 和 n_{Br^-} 维持不变, 这说明微乳水核逐渐长大, 且在所考察 W_0 范围内, 表面活性剂头基的解离度保持不变.

References

- MacDonald, H.; Bedwell, B.; Gulari, E. *Langmuir* **1986**, *2*, 704.
- Jain, T. K.; Varshney, M.; Maitra, A. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 7409.
- Goto, A.; Yoshioka, H.; Kishimoto, H.; Fujita, T. *Langmuir* **1992**, *8*, 441.
- Gonzalez-Blanco, C.; Rodriguez, L. J.; Velazquez, M. M. *Langmuir* **1997**, *13*, 1938.
- Li, Q.; Li, T.; Wu, J.-G.; Zhou, N.-F. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *229*, 298.
- Zana, R.; Xia, J.-D. *Gemini Surfactants*, Marcel Dekker, Inc., New York, **2004**, p. 1.
- Zheng, O.; Zhao, J.-X.; Fu, X.-M. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *300*, 310.
- Zheng, O.; Yan, H.; Long, Y.-X.; Zhao, J.-X.; Gao, S.-K. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2007**, *23*(1), 1 (in Chinese). (郑欧, 颜华, 龙云霞, 赵剑曦, 高绍康, 物理化学学报, **2007**, *23*(1), 1.)
- Zheng, O.; Zhao, J.-X.; Fu, X.-M. *Acta Phys.-Chim. Sin.* **2006**, *22*(3), 322 (in Chinese). (郑欧, 赵剑曦, 付贤明, 物理化学学报, **2006**, *22*(3), 322.)
- Zheng, O.; Zhao, J.-X.; Fu, X.-M. *Langmuir* **2006**, *22*, 3528.
- You, Y.; Zhao, J.-X.; Jiang, R.; Huang, C.-C. *Fine Chemical* **2004**, *21*(8), 571 (in Chinese). (游毅, 赵剑曦, 姜蓉, 黄长沧, 精细化工, **2004**, *21*(8), 571.)

- 12 Dreja, M.; Pykhout-Hintzen, W.; Mays, H.; Tieke, B. *Langmuir* **1999**, *15*, 391.
- 13 Onori, G.; Santucci, A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5430.
- 14 Li, Q.; Weng, S.-F.; Wu, J.-G.; Zhou, N.-F. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 3168.
- 15 Brubach, J.-B.; Mermet, A.; Filabozzi, A.; Gerschel, A.; Lairez, D.; Krafft, M. P.; Roy, P. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 430.
- 16 Zhou, N.-F.; Li, Q.; Wu, J.-G.; Chen, J.; Weng, S.-F.; Xu, G.-X. *Langmuir* **2001**, *17*, 4505.
- 17 Nickolov, Z. S.; Paruchuri, V.; Shah, D. O.; Miller, J. D. *Colloids Surf. A* **2004**, *232*, 93.
- 18 Zhou, G.-W.; Li, G.-Z.; Chen, W.-J. *Langmuir* **2002**, *18*, 4566.
- 19 De, S.; Aswal, V. K.; Goyal, P. S.; Bhattacharya, S. *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6152.

(A0606221 CHENG, B.; ZHENG, G. C.)