第 15 卷 第 6 期 物 理 化 学 学 报 Vol. 15, No. 6
1999 年 6 月 ACTA PHYSICO-CHIMICA SINICA June, 1999

水/TX-100/正己醇/正辛烷反相微乳液的物化性质*

曾红霞[1,2] 李之平[1] 汪汉卿[2]

([1] 中国科学院新疆化学研究所,乌鲁木齐 830011;
[2] 中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室,兰州 73000)

摘要 运用微量热计(Microcalorimeter),傅立叶变换红外(FT-IR),对水/TX-100/正己醇/正辛烷反相微乳液体系的形成过程及水的微结构进行了研究. 微量热结果表明该反相微乳液的形成过程为一放热过程,且为两步反应. 第一步为 TX-100 单体中的聚氧乙烯醚键与水分子形成氢键的过程,然后是"包裹"在反相胶束中的聚氧乙烯醚键与 H_2O 分子形成氢键的过程,这两步反应之间存在时间差. 焓变在该反相微乳液的形成过程中起着主要作用. 含水量不同时,体系分别形成结合水、束缚水和自由水,并用 FT-IR 对此加以证实. FT-IR 测试结果表明结合水、束缚水和自由水羟基吸收峰分别位于 $3400 \pm 20cm^{-1}$、$3550 \pm 20cm^{-1}$、$3220 \pm 20cm^{-1}$,在反相微乳液中脂肪醚位于比芳基醚大的极性区域,因而先于芳基醚与水作用形成氢键.

关键词: 微量热计, FT-IR, 反相微乳液

学科代码: B030501

反相微乳液是指在非极性介质中增溶大量的水,形成均一透明、各向同性的溶液[1,2]. 反相微乳液中水的结构与生物膜有相似之处,同时作为反应介质在催化反应中有独特的效果,并可作为研究蛋白质、酶、遗传物质增溶的模拟体系,因而引起了人们的重视[3-5]. 反相微乳液中水的结构是人们研究的重点. Aprano 和 Goto 分别提出了反相微乳液中水结构的两态(two-state)和三态模型(Three-state)[6,7]. 两态模型中将水分为结合水和自由水. 结合水是指与表面活性剂直接作用的水,而自由水是反相微乳液内水池中的水. 三态模型中将结合水、自由水之间的水称为束缚水. 结合水、束缚水、自由水的结构性质与本体水均不相同,主要表现为氢键数目减少. 上述研究多用于离子型表面活性剂,如 AOT,十二烷基硫酸钠等[8,9]. 这类体系从量热上多表现为吸热反应,而对非离子型表面活性剂形成反相微乳液的热力学过程及水的结构报导不多[10,11]. 我们对非离子型表面活性剂 TX-100/正己醇/正辛烷/水体系形成的反相微乳液进行研究,结果表明该反相微乳液的自发形成中焓变起主要作用,且为两步放热反应过程,并用 FT-IR 对其中水的结构进行了研究.

1 实 验

1.1 试剂及样品配制

1998-08-24 收到初稿,1998-12-15 收到修改稿. 联系人:李之平. *国家攀登计划资助项目(85-33-02-01)

TX-100: 香港 Rohm & Hass 公司生产, 活性物含量 100%. 正己醇(化学纯, 北京化工厂); 3A 分子筛干燥 24 h 后, 蒸馏两次收集 156℃馏分使用. 正辛烷(分析纯, 杭州炼油厂), 金属钠回流 48 h 后蒸馏使用. 水为二次重蒸水.

母液配制: 先将正己醇、正辛烷、TX-100 按比例配制, 使[TX-100] = 0.105mol · L^{-1}, 助表面活性剂与表面活性剂的重量比为 2:1. 然后向母液中加入不同量的水配制成反相微乳液.

1.2 微量热及 FT-IR 测定

用法国 Calvet MS-80 微量热计测定, 样品池为特制样品池[12]. 取 4mL 母液于不锈钢大池中, 加不同量的水于小玻璃池中. 在 303K 下测定, 参比池中装有与样品池等量的正辛烷及水. 将量热仪旋转 5×360°, 使母液与水充分混合, 记录反应过程的热效应. 量热计最小测定值为 2.745 μJ. 准确度为 3% – 5%, 记录仪基线 48 h 漂移为 ±1mV, 此时放大器为 50μV, 记录仪走纸速度为 1mm. min^{-1}. FT-IR 在 Nicolet 公司的 Magna IR-750 傅立叶变换红外光谱仪上完成, BaF_2 液池. 测定范围为 1000 – 4000cm^{-1}, 扫描次数为 32 次, 液膜厚度约 50 nm.

2 结果与讨论

图 1 为该反相微乳液的拟三元相图, 选择 W/O 型微乳液区域中的点进行研究.

2.1 反相微乳液的微量热测定

令 $R = n_{水}/n_{表}$, $n_{水}$、$n_{表}$分别为反相微乳液中水及表面活性剂的摩尔数. 向母液中加入不同量水形成反相微乳液, 测定该反相微乳液形成过程的反应热 Q, $Q/n_{水} = \Delta H$, ΔH 为对应不同含水量反相微乳液的摩尔生成焓. 结果见表 1. ΔH 随 R 变化如图 2 所示.

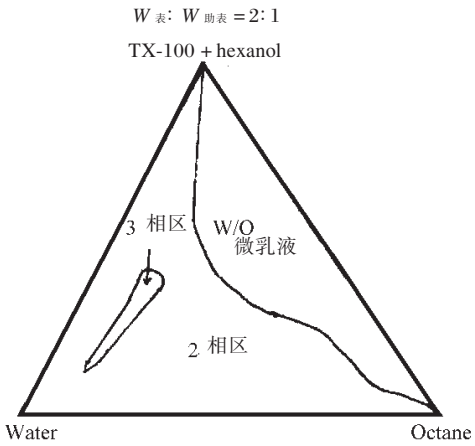

图 1 TX-100/正己醇/正辛烷/水的拟三元相图

Fig. 1 Phase diagram of water/TX-100/hexanol/octane

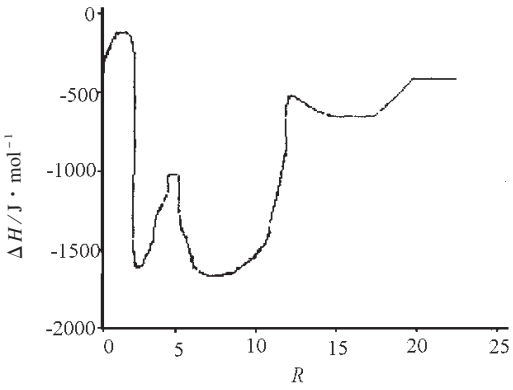

图 2 水/TX-100/正己醇/正辛烷反相微乳液的摩尔生成焓随 *R* 的变化

Fig. 2 Molar formation enthalpies of water/TX-100/hexanol/octane reverse microemulsion vary with *R*

反相微乳液形成过程的焓变由三部分组成: (1)反相"干"胶束中, TX-100、正己醇、正辛烷缔合的有序聚集体在形成反相微乳液时被破坏, 此过程的 ΔH 为正值. (2)TX-100 分子中的醚氧键及助表面活性剂分子被水化, 此过程的 ΔH 为负值. (3)表面活性剂分子在形成反相微乳液时在界面上重新吸附、取向及有序化过程的焓变[13].

表 1　不同 R 值时反相微乳液的摩尔生成焓

Table 1　Molar formation enthalpies of water/TX-100/hexanol/octane reverse microemulsion system with different R

R	ΔH/J·mol^{-1}	R	ΔH/J·mol^{-1}
0.13	−311.6	7.86	−1627.9
0.26	−174.9	9.17	−1645.3
0.52	−179.3	10.48	−1427.0
0.79	−52.1	11.79	−1586.9
1.05	−89.1	13.10	−482.7
1.96	−104.4	15.72	−651.5
2.62	−1627.9	17.03	−651.3
3.27	−1473.8	18.34	−644.4
3.93	−1453.4	19.65	−502.8
5.24	−971.1	20.96	−387.9
6.55	−1666.3	22.00	−379.7

从图 2 中看出, 水/TX-100/正己醇/正辛烷反相微乳液的形成过程为一放热过程. 它包括三个放热峰, 在 $R=0-5$ 之间出现第一个峰, 此过程的摩尔焓值较大, 我们认为它是结合水生成的摩尔焓. 结合水与 TX-100 中的醚氧键直接作用形成氢键, 因而此过程中的 ΔH 值较大. 在 $R=5\sim12$ 之间出现第二个峰, 它对应着束缚水生成的摩尔焓. 结合水量达到饱和后, TX-100 上的多个聚氧乙烯醚嵌段可通过偶极作用进一步被水化, 这使聚氧乙烯醚链段变得疏松, 因而形成一定厚度的束缚水层. 从 R 值也可看出在此体系中束缚水的量较大, 因而呈现一宽峰. 在 $13<R<22$ 后, 随含水量增加, 又出现第三个平缓的放热峰, 随 R 增大 ΔH 趋向一定值不变, 表明此时已形成水核, 它的性质与本体水接近. 在该反相微乳液中存在三种不同类型的水即结合水、束缚水、自由水, 三者所处的微环境有差异. 结合水与表面活性剂分子直接作用构成微乳液滴的界面, 束缚水受表面活性剂的约束, 以单体或二聚体的形式存在于 TX-100 分子的聚氧乙烯醚链中. 水核中的自由水与本体水结构相似, 存在三维氢键网状结构. 在图 2 中同时可看出 $R<2$ 时虽然也是放热反应, 但 ΔH 值随 R 的增加先逐渐减少到最低值, 然后再增加. 这是因为母液中 TX-100、正己醇、正辛烷形成了反相干胶束. 在反相胶束中 TX-100 分子的氧乙烯醚链向内聚集构成极性核, 因而参与形成氢键的聚氧乙烯醚键被"包裹"在反相胶束内部. 水开始加入时, 为使较多的醚氧键裸露出来便于与水作用, 反相干胶束中表面活性剂分子的有序排列被破坏. 这一过程需要能量, 因而在加入水量很少时随 R 增大, ΔH 值先减小; 随 R 值的增大氢键数量增加, 放热增加, ΔH 受这一过程的影响变小, 表现为 R 增大 ΔH 值增大.

图 3 为反相微乳液形成过程中的热功 − 时间图. 图 3 中在 $R=0.131\sim0.5$ 时, $P-t$ 图中出现两个放热峰, 第一个峰的反应时间均相同, 约 40 s, 当 $0.5<R<1$ 时, 随 R 增大第一个峰逐渐成为一个平台, $R>1$ 后, 两峰变成为一个放热峰. 这表明在 $R<1$ 时该反相微乳液的形成过程是一个两步反应. 其中第一个放热峰为 TX-100 单体分子与水形成氢键的放热峰, 第二个放

热峰为位于反相胶团中的醚氧键与水形成氢键的放热峰. TX-100 反相体系中既存在反相胶束聚集体, 也存在一定浓度的表面活性剂单体分子[14]. 溶液中单体分子的醚氧键处于裸露状态易与水作用, 因而先与水分子作用形成氢键. 但单体分子的浓度较小放出的热量少, 表现为先出现一个小的放热峰. 随 R 的增大, 第二个放热峰面积逐渐增大, 说明水量增加后反相胶束聚集体中的醚氧键与水作用增强, 与 H_2O分子作用形成氢键的数目增多, 放热增加. 而表面活性剂单体分子的浓度随水量的增加却减少[14], 放出的热量也减小, 因而两峰逐渐合并为一个峰.

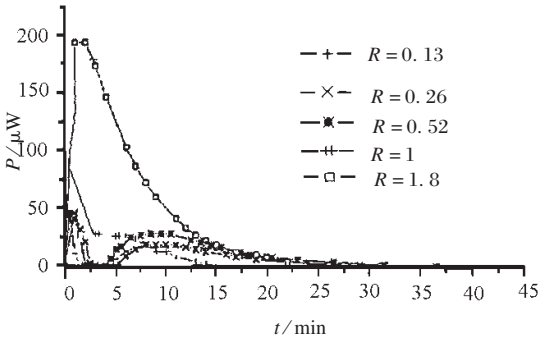

图 3　反相微乳液体系的热功 – 时间图

Fig. 3　Thermal power (μW) varies with time (minute) in reverse microemulsion

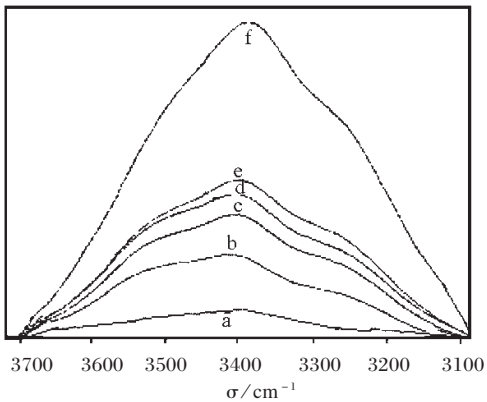

图 4　反相微乳液中不同 R 值时水分子 O – H 伸缩振动峰

Fig. 4　O – H stretching vibration peak with different R

a) $R = 1.3$, b) $R = 1.9$, c) $R = 3.9$
d) $R = 10.5$, e) $R = 13$, f) $R = 21$

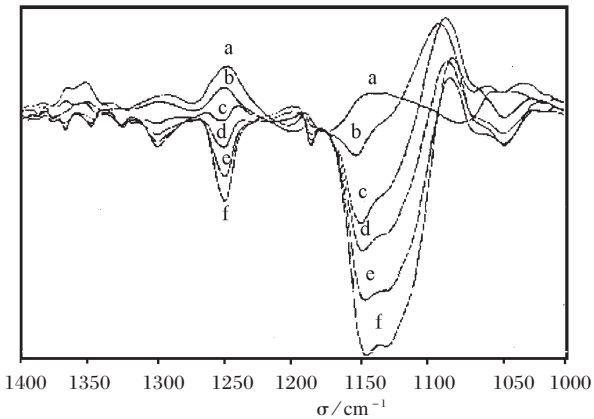

图 5　反相微乳液中不同 R 值时 – C – O – C – 反对称伸缩振动峰差谱

Fig. 5　Subtraction spectrum of – C – O – C – antisymmetry stretching peak (R value is same as in Fig. 4)

2.2　反相微乳液的 FT-IR 研究

图 4 为母液中加入不同量水后形成的反相微乳的红外光谱. 由图可见从 3000 – 3700cm^{-1} 范围内水分子的 – OH 伸缩振动红外光谱为不对称的宽谱带, 随着体系中 R 的增大, 水分子 O – H 伸缩振动峰的强度和频率均发生变化, 强度随 R 的增大而增加, 频率随水量的增大从 3350cm^{-1} 逐渐位移到 3400cm^{-1}, 逐渐与纯水分子 – OH 伸缩振动峰相似, 峰宽也随含水量增加而增大, 说明形成的氢键量增多. 此结果与微量热一致.

2.2.1　反相微乳液体系的差谱研究

图 5 为反相微乳液的差谱图. – C – O – C – 的反对称伸缩振动峰为 1150cm^{-1}, 以 1180cm^{-1}为基准, 上下平移曲线得差谱. 从图中可看出除 a 有正吸收外, 其余体系在 1150cm^{-1} 均为负吸收峰, 而在低频出现吸收峰, 吸收频率从 a 到 f 依次为 1093、1088、1087、

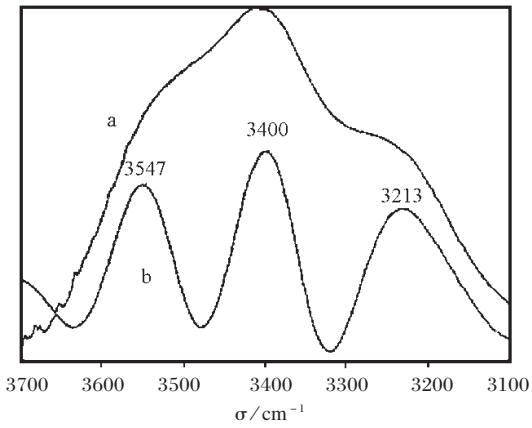

图 6　$R=10.5$ 时反相微乳中水的 –OH 吸收峰拟合曲线

Fig. 6　Curve-fitted result of hydroxyl absorption peak of reverse microemulsion when $R=10.5$

1084、1083、1083cm^{-1}. 1150cm^{-1} 为 –C–O–C– 的反对称伸缩振动峰, 在加水量很少的情况下差减后有弱吸收(如 a), 随水量的增加, TX-100 中的脂肪醚键与 H_2O 结合形成氢键增多, 使 –C–O–C– 吸收频率向低频移动 . 所以在 1150cm^{-1} 处减出负峰, 而在低频出现了吸收峰[15]. 1250cm^{-1} 为芳基醚键的吸收峰, 随加入水量的增加它的差谱变化趋势与脂肪链上的醚键基本相同 . 从 a 到 b 在 1250cm^{-1} 处吸收强度逐渐降低, 到 c, d, e, f 则出现负吸收峰, 说明芳基上的醚键与 H_2O 生成氢键的量也随含水量的增加而增大 . 但比较芳基上醚键与脂肪醚键的变化情况会发现, 脂肪醚键在 $R=1.9$ 就出现了负吸收峰, 而芳基醚键在 $R=3.9$ 时才出现负吸收峰, $R=1.9$ 时仍为正吸收峰, 脂肪醚键先于芳基醚键出现负吸收, 说明脂肪醚键易于与 H_2O 作用形成氢键 . 这是由于 TX-100 中脂肪醚位于反相微乳液的极性核中, 极性较大, 而芳基醚靠近疏水区所致 . 而 1059cm^{-1} 处正己醇的 –C–O– 反对称吸收峰在微乳液形成前后变化不大, 表明正己醇与水分子作用很弱 .

2.2.2　反相微乳液中水分子 –OH 伸缩振动峰差谱的曲线拟合

对水/TX-100/正己醇/正辛烷的 –OH 伸缩振动峰的进行退卷积处理, 均拟合出三个子峰, 图 6 为 $R=10.5$ 时的拟合曲线, 所对应三个峰的位置分别为 3550 ± 20cm^{-1}、3400 ± 20cm^{-1} 及 3220 ± 20cm^{-1}, 分别与反相微乳液中的束缚水、结合水、自由水相对应[16,17], 这三种类型的水所处的微环境不同, 对应的吸收频率也不同 . 结合水与 TX-100 的聚氧乙烯醚键链段存在强烈的相互作用, 因而处于较低频率, 即 3400 ± 20cm^{-1}. 自由水指反相微乳液水池中的水, 自由水分子之间存在较强氢键缔合结构, 其性质与本体水相近, 相应的吸收频率最低 . 束缚水与表面活性剂作用较弱, 处于松散的氢键环境中, 所以吸收频率最高, 为 3550 ± 20cm^{-1}.

3　结　论

通过微量热及红外光谱实验, 可得出以下结论: (1)反相微乳液的形成过程为一放热过程, 在 $R<3$ 时为两步反应, 首先是 TX-100 单体分子与水作用, 然后反相胶束中 TX-100 分子的醚氧键与水作用 . 由于所处极性差异脂肪链上的醚键先于芳基醚键与 H_2O 分子结合 . 与离子型表面活性剂不同, 焓变是非离子表面活性剂反相微乳液自发生成的主要动力 . (2)反相微乳液中存在三种类型的水即结合水、束缚水和自由水, 它们所处的微环境不同, 所对应的红外吸收频率也各不相同 .

参　考　文　献

1　Hoar T P, Shulman J H. *Nature,* **1943, 152**: 102

2　Bourrel M, Schechter R S. Microemulsion and related system, VCH Press, Chapter Three, 111 p

3 Menger F M, Donahue J A, Williams R F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973, 95**: 286
4 Fendler J H and Liu L J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975, 97**: 999
5 Esquena J, Tardros Th. F, Solans C. *Langmuir*, **1997, 13**: 6400
6 D. Aprano A O. *J. Phys. Chem.*, **1987, 91**: 4749
7 A yako Goto. *Langmuir*, **1993, 9**: 86
8 Ray S, Bisal S R, Moulik S P. *Langmuir*, **1994, 10**: 2507
9 Pramanick D. *J. Colloid and Interface Sci.*, **1993, 157**: 131
10 Goran Wikander. *Langmuir*, **1989, 5**: 728
11 Zhu D M, Wu X, Schelly Z A. *Langmuir*, **1992, 8**: 1538
12 Liu Xiong, Wang Baohuai, *et al. Thermochimica Acta*, **1995, 253**: 167
13 Moulik S P, Das M L, Bhattacharya. *Langmuir*, **1992, 8**: 2135
14 Zhu D M, Feng K I, Schelly Z A. *J. Phys. Chem.*, **1992, 96**: 2382
15 Wu Qinguang(吴瑾光), Shi Ding(施 鼎), *et al. Zhongguo Kexue B* (中国科学 *B* 辑), **1983, 12**: 1071
16 Tanoj kumar Jain, Manoj Varshney, *et al. J. Phys. Chem.*, **1989, 93**: 7409
17 Hauser H, Haering G, Luisi P L. *J. Phys. Chem.*, **1989, 93**: 7869

Physical Chemistry Property of Water/TX-100/Hexanol/Octane Reverse Microemulsion

Zeng Hongxia[1,2] Li Zhiping[1] Wang Hanqing[2]
([1] *Xinjiang Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Urumqi 830011;*
[2]*Lanzhou Institute of Chemical Physics Oxo Synthesis and Selective Oxidation State Key Laboratory, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000*)

Abstract Water/TX-100/Hexanol/Octane reverse microemulsion system is studied by Microcalorimeter and FT-IR methods. The formation process of reverse microemulsions is an exothermic process and is a two step reaction. The first step is that hydrogen-bonds are formed between ether oxygen bonds of TX-100 monomers and water molecules, the second step is hydrogen-bond formation between ether oxygen bonds which are buried in aggregates and water molecules. Three types of water: bind water, trapped water, free water exist in this reverse microemulsion. This result is also proven by FT-IR. The stretch vibration peaks of hydroxyl of water are treated by curve-fitting method from 3035 cm^{-1} to 3700cm^{-1}. The O－H stretch vibration frequency of trapped water, bind water and free water are 3550 ± 20cm^{-1}, 3400 ± 20cm^{-1}, 3220 ± 20cm^{-1} respectively. Alkyl ether is prior to phenyl ether in acting with water because their polarity is different . Enthalpy contribution is the main driving force in the spontaneous formation of this reverse microemulsion.

Keywords: Microcalorimetry, FT-IR, Reverse microemulsion

Received 1998-08-24, revised 1998-12-15. Correspont: Li Zhiping. *The Project Supported by the Climbing Porgram.