

AOT 超临界微乳液的相行为

周永晟 安学勤* 沈伟国 张英华

(兰州大学化学化工学院, 兰州 730000; 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097; 华东理工大学化学系, 上海 200237. * 联系人, E-mail: anxueqin@njnu.edu.cn)

摘要 研究了由食品级表面活性剂 AOT、乙醇、水和二氧化碳构成的超临界微乳液相行为, 报道了该体系的临界微乳液浓度($c_{\mu c}$)。研究表明: 该超临界流体的浊点压力随表面活性剂 AOT 浓度的变化出现一个突变点, 该突变随温度降低和水含量增加而变得显著, 这与低温易于形成微乳液滴和高含水量的体系易于吸收更多 AOT 构成相界面的事实一致。

关键词 超临界微乳液 食品级表面活性剂 AOT 临界微乳液浓度($c_{\mu c}$)

超临界二氧化碳($scCO_2$)作为价格低廉的高效绿色溶剂用于取代有毒性的有机溶剂而备受关注。特别在食品工业及其相关领域, 超临界二氧化碳技术的应用逐年增加, 主要包括啤酒花、咖啡因、香料和鱼油等的萃取。然而超临界二氧化碳流体的低极性导致其对亲水物质的低溶解能力, 限制了它的应用范围, 例如 $scCO_2$ 不能用于水溶性维生素、蛋白质、多糖、离子化合物等亲水物质的萃取。研究表明可通过加入助剂和表面活性剂增加 $scCO_2$ 对亲水物质的溶解能力^[1,2]。加入表面活性剂会在 $scCO_2$ 中形成反胶束微乳液^[3], 微乳液的连续相为超临界二氧化碳, 分散相是由表面活性剂、助表面活性剂和水组成的“微液滴”。分散在超临界微乳液中的“微液滴”和作为连续相的超临界二氧化碳分别为极性和非极性物质提供了好的微环境。超临界微乳液作为介质可用于有机化学反应^[4]、萃取^[5]和纳米材料的合成^[6]。Hutton等人^[7]首次探索了超临界二氧化碳微乳液在食品工业中的应用潜力, 通过甲基橙等不同极性的分子光谱探针的紫外吸收变化来间接研究普通的食品级表面活性剂双-2-乙基己基硫代琥珀酸钠(简称AOT)、醇、超临界二氧化碳流体和水形成的超临界微乳液, 并用它成功萃取了核黄素。超临界微乳液体系的相行为对于其作为介质在萃取、化学反应和纳米材料合成中的应用至关重要, 但至今未见AOT、乙醇、水和 $scCO_2$ 微乳液体系在不同条件下的相行为的报道。本文研究了以乙醇为助表面活性剂, 不同AOT浓度、不同含水量的 $scCO_2$ 超临界微乳液在不同压力、温度下的相平衡, 并且报道了该体系的临界微乳浓度($c_{\mu c}$), 为拓展超临界流体在科学研究、食品工业、环境保护等方面的应用提供了实验数据。

超临界二氧化碳微乳液相平衡的实验研究在一套可视、可变体积、可控温的相态釜中进行。实验步骤如下: 将一定量的 AOT、乙醇、蒸馏水加入相态釜, 密闭后放置于恒温水浴中并用二氧化碳气体两次置换相态釜中的空气。用注射泵将定量液体二氧化碳加入相态釜, 混合物用磁搅拌器搅拌均匀。在一定温度条件下, 通过移动活塞改变相态釜体积从而改变体系压力, 使釜内混合物发生从完全透明的一相到浑浊的相变, 重复上述操作 3 次, 确定相变点(浊点)。实验过程的压力和温度的测量误差分别为 ± 0.03 MPa 和 ± 0.1 K。

在超临界二氧化碳、乙醇、表面活性剂和水组成的超临界流体体系中, 适当浓度的表面活性剂是形成微乳液的必要条件。图 1(a)~(c)给出温度为 30~45 °C, 含水量分别为 3.00%, 3.71% 和 4.08%(摩尔分数)的超临界流体浊点压力随 AOT 浓度的变化关系。浊点曲线以上为一相区, 浊点以下为多相区。如图 1 所示, 不同含水量的超临界流体的浊点压力随表面活性剂 AOT 浓度(摩尔分数)的变化都出现一个突变点, 在该点浊点压力突然降低。此突变点对应的 AOT 浓度可被定义为临界微乳液浓度, 以 $c_{\mu c}$ 表示, 区别于临界胶束浓度 cmc 。由图 1 推出含水量为 3.00%, 3.71% 和 4.08%(摩尔分数)的超临界流体的 $c_{\mu c}$ 分别为 0.0034, 0.0038 和 0.0043 mol/L。实验发现临界微乳液浓度在研究的温度范围内几乎不随温度变化, 但随水含量增加而略有增加。在 AOT 浓度低于临界微乳液浓度的条件下, AOT 以单分子或多分子缔合体或与乙醇缔合的形式存在。在 AOT 浓度高于临界微乳液浓度的条件下, 体系中形成超临界微乳液滴, 部分水分子凝聚成水核, AOT 排列在水核和以 $scCO_2$ 为主的

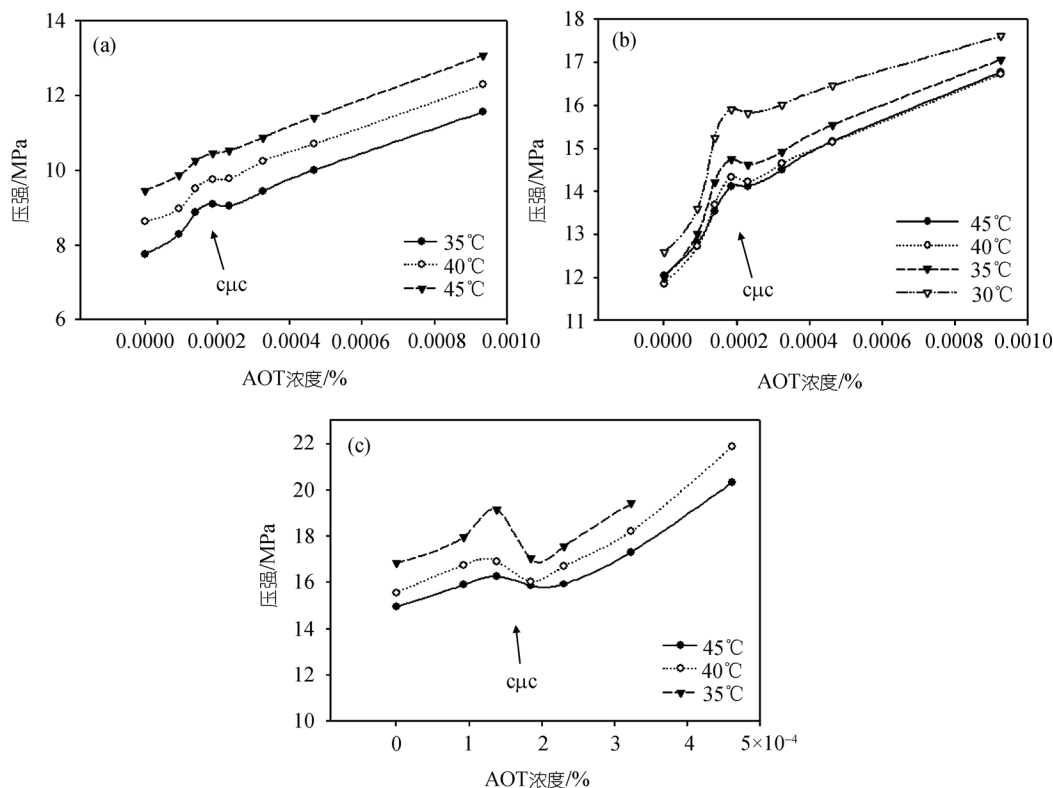


图 1 在不同含水量、不同温度的超临界流体(乙醇浓度为 12.4%)中, 浊点压力与表面活性剂浓度的关系
含水量分别为: (a) 3.00%, (b) 3.71%, (c) 4.08%

非极性连续相的界面, 部分乙醇分子作为助表面活性剂插入 AOT 碳氢链间, 另一部分乙醇和水以单分子或多分子缔合体存在于连续相中, 与微乳液滴共存. 由图 1 可以发现, 浊点压力的突变随温度降低和水含量增加而变得显著, 这与低温易于形成微乳液滴和高含水量的体系易于吸收更多 AOT 构成相界面的事实一致. 实验观测到在低于临界微乳液浓度范围内, 如压力不变, 随着 AOT 的加入, 水从超临界流体中析出, 形成小颗粒水相; 在高于临界微乳液浓度范围内, 如压力不变, 随着 AOT 的加入, 体系骤然变得浑浊, 呈乳状, 这可能是由于形成的水滴浓度过高而团聚; 上述两者都减少超临界流体的溶水量. 加压可增大 scCO_2 的密度和介电常数, 从而提高连续相溶剂效能, 使体系重新变为透明的均相, 这与实验事实一致.

由图 1 还可以发现: 在水含量较低时(图 1(a)), 浊点压力随浊点温度增加而增加 ($dp/dT > 0$); 在水含量较高时(图 1(c)), 浊点压力随浊点温度增加而降低 ($dp/dT < 0$); 可能在水含量略低于 3.71% 时, 浊点压力不随浊点温度而变化 ($dp/dT = 0$). 如图 2 所示,

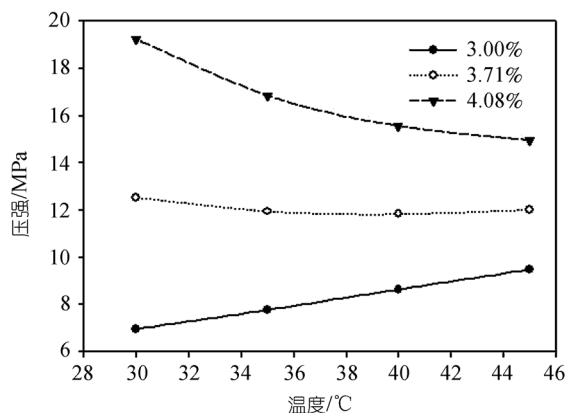


图 2 不同含水量的超临界流体的浊点压力与浊点温度的关系
乙醇浓度为 12.4%, AOT 浓度为零

上述现象即使在 AOT 浓度为零的超临界流体中也可明显地观察到. 在相变点的 dp/dT 有如下热力学关系:

$$dp/dT = \frac{H_{\text{H}_2\text{O},m} - H_{\text{H}_2\text{O}}^0}{T(V_{\text{H}_2\text{O},m} - V_{\text{H}_2\text{O}}^0)} \quad (1)$$

上式中 $H_{\text{H}_2\text{O},m}$ 和 $V_{\text{H}_2\text{O},m}$, $H_{\text{H}_2\text{O}}^0$ 和 $V_{\text{H}_2\text{O}}^0$ 分别是在指定条件下的超临界流体中水的偏摩尔焓和偏摩尔体

积、纯水的摩尔焓和摩尔体积, T 为温度. dp/dT 变号说明超临界流体中的水在高水含量和低水含量下处于不同的聚集状态, 或占优势的聚集状态不同, 从而导致(1)式分子或分母在不同聚集态异号. 这可能是少量的水倾向于以单分子或与乙醇缔合的状态存在, 而在较大的含水量情况下, 水分子自缔合的倾向明显. 这种推测需要进一步实验验证.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20573056, 20473035 和 20273032)和江苏省高技术研究计划(批准号: BG-2005041)资助项目.

参 考 文 献

- 1 Johnston K P, Harrison K L, Clarke M J, et al. Water-in-carbon dioxide microemulsions: an environment for hydrophiles including proteins. *Science*, 1996, 271(5249): 624–626
- 2 Liu J C, Han B X, Li G Z, et al. Investigation of nonionic surfactant Dynol-604 based reverse microemulsions formed in super-

- critical carbon dioxide. *Langmuir*, 2001, 17(26): 8040–8043[DOI]
- 3 Liu J C, Han B X, Zhang H L, et al. Formation of water-in-CO₂ microemulsions with non-fluorous surfactant Ls-54 and solubilization of biomacromolecules. *Chem-Eur J*, 2002, 8(6): 1356–1360[DOI]
- 4 Jacobson G B, Lee C T Jr, Johnston K P. Organic synthesis in water/carbon dioxide microemulsions. *J Org Chem*, 1999, 64(4): 1201–1206[DOI]
- 5 Hanrahan J P, Ziegler K J, Glennon J D, et al. pH switching for the selective extraction of metal ions into supercritical CO₂. *Langmuir*, 2003, 19(8): 3145–3150[DOI]
- 6 Mcleod M C, McHenry R S, Beckman E J, et al. Synthesis and stabilization of silver metallic nanoparticles and premetallic intermediates in perfluoropolyether/CO₂ reverse micelle systems. *J Phys Chem B*, 2003, 107(12): 2693–2700[DOI]
- 7 Hutton B H, Perera J M, Grieser F, et al. Investigation of AOT reverse microemulsions in supercritical carbon dioxide. *Colloid Surf A-Physicochem Eng Asp*, 1999, 146(1-3): 227–241[DOI]

(2005-11-22 收稿, 2006-02-27 接受)