

文章编号:1671-9352(2007)11-0019-04

CTAB/正丁醇/正庚烷/水微乳体系稳定性研究

赵国平,陈国辉

(中南大学 化学化工学院,湖南 长沙 410083)

摘要:制备了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)/正丁醇/正庚烷/水体系拟三元相图;通过电导法确定了十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)/正丁醇/正庚烷/水微乳体系结构;研究了温度、酸度对微乳体系稳定性的影响。结果表明,在较大的表面活性剂与表面活性剂的质量比值范围内($w(\text{乳化剂}) = m(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})/m(\text{CTAB})$),体系能在较大的组成范围内形成微乳区,该微乳区对温度变化不敏感。随着体系水相酸度的增加,微乳体系的含水量呈不规则变化。

关键词:CTAB;微乳液;电导率;温度

中图分类号:O648 **文献标志码:**A

Stabilization of CTAB/C₄H₉OH/C₇H₁₆/H₂O micro-emulsion system

ZHAO Guo-ping, CHEN Guo-hui

(Institute of Chemistry and Chemical Engineering, Central South of University, Changsha 410083, Hunan, China)

Abstract: Phase diagrams of the pseudo-ternary -component of CTAB/C₄H₉OH/n-C₇H₁₆/H₂O system were plotted by the dilution method. The structures of micro-emulsions in the system of CTAB/C₄H₉OH/n-C₇H₁₆/H₂O were determined by conductance measurement. The effect of temperature and acidity on micro-emulsion was evaluated. The result indicates that micro-emulsion regions can be formed within larger composition variation of $w(\text{Emulsifier}) = m(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH})/m(\text{CTAB})$ value (the mass ratio of co-surface and surface). In addition, the micro-emulsion regions are insensitive to temperature change. With increasing aqueous acidity, the water content of the micro-emulsion system shows irregular changes.

Key words: CTAB; micro-emulsion; conductivity; temperature

0 引言

近年来以微乳液代替有机溶剂作为有机电合成的反应介质作为一种环境响应的合成方法引起了化学家的极大兴趣。微乳液是光学透明的、热力学稳定的由水、油、表面活性剂和助表面活性剂组成的分散体系^[1]。相对于有机溶剂来说,微乳液毒性较低,也更便宜,对极性和非极性化合物都有良好的溶解能力,并且可以通过调整微乳液的组成使其性质满足特定的需求^[2]。水包油微乳液和双连续微乳液都可被制成适合电化学合成的反应体系。水包油的特征是表面活性剂包裹着油滴分散在水相中;双连续

微乳液是由水、油和位于界面的表面活性剂形成的动态的相互缠绕的微观网络^[3]。一个适合于有机电合成的微乳体系除了具有稳定范围宽,对温度和酸度不敏感等特点外^[4],还要具有较高的电导率($\geq 2.0 \text{ mS/cm}^{-1}$)^[1]。十六烷基三甲基溴化铵作为阳离子表面活性剂,在中性条件下能够形成较大的微乳区域,吴长英^[5]等研究发现在一定的温度范围内,CTAB/正丁醇/正己烷/水对温度变化不敏感,在 $\text{pH} \geq 2$ 时,体系微乳区几乎没什么变化。Hermes Carrero^[1]报道了CTAB/正戊醇/十四烷/水体系在硝基苯直接电还原中的应用。

目前硝基苯的电解还原主要以水为反应介质,硝基苯在水中的溶解度很小,限制了该方法的工业

化应用^[6]。用微乳液代替水作为硝基苯电还原的反应介质能够较好的解决上述问题。本文研究了25℃ CTAB/正丁醇/正庚烷/水拟三元体系相图,讨论了微乳区的微观结构,探讨了温度、酸度对体系微乳区稳定性以及微乳区电导率的影响,以期为硝基苯及其他难溶于水的有机物在微乳液中的电解研究提供依据。

1 实验部分

1.1 试剂

十六烷基三甲基溴化铵($C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$,简称CTAB)为阳离子表面活性剂,分析纯;正丁醇($n-C_4H_9OH$)为表面活性助剂,分析纯;正庚烷($n-C_7H_{16}$)作为油相,分析纯;浓硫酸(H_2SO_4),分析纯;二次蒸馏水。

1.2 仪器 DDS-11A型电导率仪。

1.3 实验方法

1.3.1 相图的制备

把一定比例的助表面活性剂与表面活性剂的混合物视为一个组分,简称乳化剂(EM)其比值用 w (乳化剂)表示, w (乳化剂) = $m(C_4H_9OH)/m(CTAB)$ 。油相 C_7H_{16} 为第二个组分。以重蒸水来滴定乳化剂与油的混合物。该混合物中起始含油量 $w_{油}$ 用油相质量 $m(C_7H_{16})$ 与体系总质量 $m(C_7H_{16} + EM)$ 的比值表示: $w_{油} = m(C_7H_{16})/m(C_7H_{16} + EM)$, $w_{油}$ 依次增大。以表面活性剂全溶为第一相变点,样品由澄清到浑浊为第二相变点。称重法确定组成。实验温度均为25℃。实验中 $m(C_7H_{16} + EM)$ 均为10g。

1.3.2 电导法确定微乳结构及结构转变

采取加水(硫酸水溶液)稀释CTAB/正丁醇/正庚烷/水拟三元体系的方法,测定稀释过程中体系电导率,绘制电导率(κ) - 含水量(Φ)关系图。实验温度25℃。

1.3.3 温度、酸度对微乳液稳定性和电导率的影响

固定 w (乳化剂) = 1,将CTAB和正丁醇的混合液与正庚烷按一定比例混合均匀。用蒸馏水及硫酸

水溶液在不同温度、不同酸度下进行滴定,达到平衡时用目视法和电导率法观测,考察温度、酸度对该微乳液稳定性的影响。

2 结果与讨论

2.1 相图

图1是25℃ w (乳化剂) = 1, 2, 3时,CTAB/正丁醇/正庚烷/水体系的拟三元相图,由图可见体系在 w (乳化剂) = 1 ~ 3时均能在较大的组成范围内形成微乳区,且微乳区随 w (乳化剂)值增大而逐渐减小,故在后继实验中选择 w (乳化剂) = 1的体系作为研究对象。体系微乳区随 w (乳化剂)值增大而逐渐减小是因为作为表面活性剂的CTAB,虽然结合水和油的能力都较强,能够有效降低界面张力,但是相对来说,它的极性基团体积较大,水分子和带电的氮原子不能靠的很近,这就在一定程度上限制了CTAB与水分子的结合,根据 $w_{油}$ 比理论^[7] $w_{油}$ 比反映界面区对水和油的亲和性相对大小,因此它决定了界面区的优先弯曲。当 $w_{油} < 1$ 时,界面向水相弯曲,微乳体系形成O/W型结构,微乳液滴随着 $w_{油}$ 比的增大而增大,油的增容量增加,直至 $w_{油} = 1$ 形成液晶相结构或双连续结构。当 $w_{油} > 1$,界面向油相区弯曲体系形成W/O微乳液,随着 $w_{油}$ 的减小水的增容量增大,液滴半径增大,直至 $w_{油} = 1$,体系形成双连续相结构或液晶结构。这将使水分子和表面活性剂分子间的内聚能(A(CW))降低,从而使体系的R增大,导致CTAB/醇/油/水体系易于形成W/O微乳液,不利于水的增溶。正丁醇的亲水亲油性基本相等而亲油性略强,随着正丁醇含量的增加,正丁醇形成二聚体的趋势增大,亲油性增大体系更易形成W/O微乳液,溶水量进一步减少,并且随着醇含量的增加,它会与表面活性剂极性头结合使膜变得松散,导致膜强度的下降,影响微乳液的稳定性。因此,在25℃时,体系微乳区随 w (乳化剂)值减小而增大并在 w (乳化剂) = 1时出现最大的微乳区。

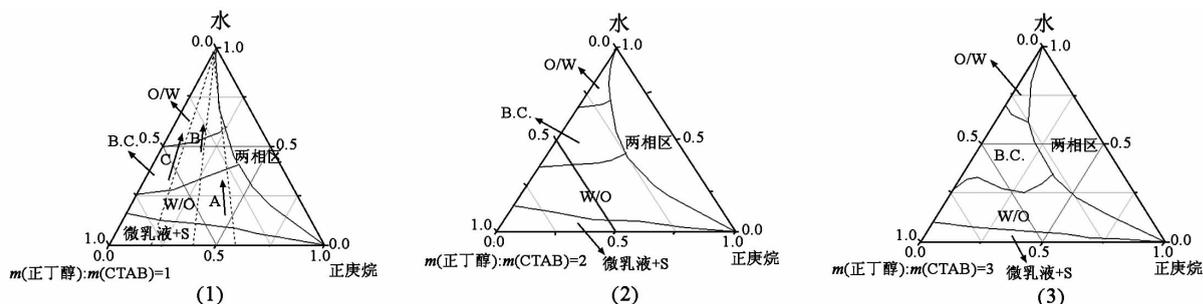


图1 25℃, w (乳化剂) = 1, 2, 3时 CTAB/正丁醇/正庚烷/水体系拟三元相图

Fig. 1 Phase diagrams of the pseudo ternary CTAB/ C_4H_9OH / $n-C_7H_{16}$ / H_2O with w as 1, 2 and 3 at 25℃

2.2 微乳结构与电导率

2.2.1 微乳结构

图 2 是用水稀释法所测的得 $w(\text{乳化剂}) = 1$ 时 CTAB/正丁醇/正庚烷/水体系微乳区的电导率曲线, A-H₂O, B-H₂O, C-H₂O 分别为 $w(\text{乳化剂}) = 1$ 时,沿体系起始含油量 $w_{\text{油}} = 60\%$, $w_{\text{油}} = 40\%$ 和 $w_{\text{油}} = 20\%$ 稀释的路线。由图可见,随着体系含水量的增加,沿着 A-H₂O ($w_{\text{油}} = 60\%$) 线,体系依次经过 W/O 微乳区,双连续微乳区和 O/W 微乳区。在 W/O 区域内,含水量较低,靠分散水滴碰撞导电,当含水量增加到渗透阈值,形成电导链。体系电导率随含水量增加而线性增加。在双连续微乳区, W/O 和 O/W 结构共存,形成相互缠绕的微观网络,随着含水量的增加,越来越多的 W/O 结构变成 O/W 结构,电导链降低,而离子导电增加,两个相反的作用使体系电导率随含水量的增加上升缓慢。在 O/W 微乳区,体系依靠胶束离子导电,随着含水量的增加,导电胶束浓度降低,电导率下降。因此,沿着 A-H₂O 线稀释出现三个拐点,一个是分散水滴碰撞导电结束处,即渗透阈值处 (Φ_a),表明体系开始出现导电链;第二个是单纯电导链导电结束处,即电导率与直线出现偏差 (Φ_b),表明体系由 W/O 转变为双连续微乳液;第三个是体系中双连续微乳液已完全转变成水包油 (Φ_c),此时电导率为极大值。随后,再向体系中加水,体系电导率下降。沿着 C-H₂O ($w_{\text{油}} = 20\%$) 稀释,体系微乳结构和电导率随含水量的增加与 A-H₂O 线经历了相似的变化,只是由于沿着 C-H₂O 线稀释时,体系起始含油量太小,加水开始形成 W/O 时,体系微乳液滴就具有较大的浓度,观察不到渗透现象的出现。沿着 B-H₂O 线稀释时,体系电导率随含水量的变化则与 A-H₂O, C-H₂O 线不同,沿着 B-H₂O 线体系电导率随含水量的增加而上升,且有二连续微乳生成。当含水量位于约 50% ~ 60% 之间时,微乳的电导率经历了一个开始下降随后再度攀升至最高点的过程。在此含水量范围内,体系仍为完全透明的均相,但粘度明显增大。在电导率达最低值时,整个体系形如凝胶状,它的形成机理可能为在双连续相微乳液中,由于表面活性剂浓度较大,进一步的滴加水使得表面活性剂分子间、表面活性剂与醇分子间能够依靠范德华力和氢键形成类似于线性大分子那样的骨架,在骨架中一部分分子链有序排列,构成网状结构,大量的水分子包含其中,质点的移动受到限制,使得电导率下降。由于质点间不是依靠化学键力形成网状结构,故它是不稳定的。

实验中在滴加水的同时辅以磁力搅拌发现体系的粘度逐渐降低,电导率上升,最后体系又变为低粘性的水包油型均相微乳,完成了自 W/O → 二连续 → O/W 类型的结构转变。

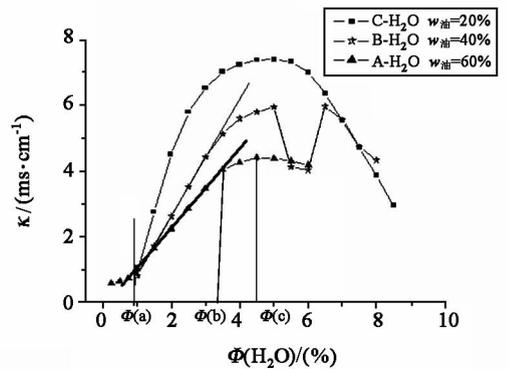


图 2 25 °C 电导率随含水量变化曲线
Fig.2 Variations of electrical conductivity with the water content at 25 °C

图 3 为 pH = 1 和 pH = 3 的硫酸水溶液和 pH = 7 的重蒸水用稀释法所测的得 $w(\text{乳化剂}) = 1$ 时 CTAB/正丁醇/正庚烷/水体系微乳区沿着 A-H₂O (起始含油量 $w_{\text{油}} = 60\%$) 稀释路线的电导曲线。由图 3 可以发现,当酸性较小时,电导曲线的变化趋势与 W/O 和 O/W 在纯水体系中的变化趋势基本相同,当酸性较大,电导率随含水量的变化趋势与在纯水体系中的变化趋势不同,在水包油微乳区随含水量的增加而线性增加,不会出现最低点。这是因为当水相酸度较大时,微乳液的导电性主要取决于水相中电解质的导电性。以 pH = 1 的酸性体系为例,体系的电导率在 W/O 区随着反胶束浓度的增加而线性增大后,经过在过渡区的非线性增加,在 O/W 区又随着盐含水量的增加而线性增大。根据图中微乳液电导率曲线的两个折点,可以将微乳区划分为: W/O 区、B.C. 区和 O/W 区。

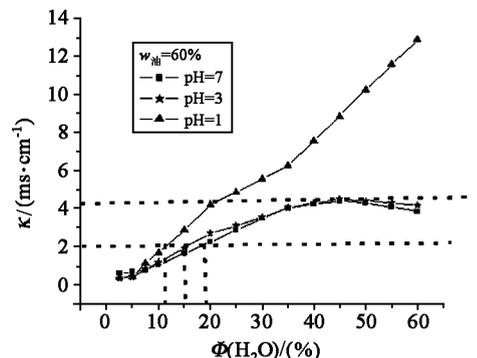


图 3 25 °C 不同水相酸度微乳体系电导率随含水量变化曲线

Fig.3 Different acidity of the water micro-emulsion conductivity changes with the water content curve at 25 °C

2.2.2 电导率

由图3可知随着体系水相酸度的增加,体系电导率达到电解所需基本电导率值($\geq 2.0 \text{ mS/cm}^{-1}$)时的含水量依次减小,在 $\text{pH} = 7$ 时是所需含水量约为 18%, $\text{pH} = 3$ 时所需含水量约为 15%, $\text{pH} = 1$ 时所需含水量约为 10%,而在含水量相同时,体系电导率随着水相酸度的增加而增加,以体系含水量 20% 为例, $\text{pH} = 7$ 时体系电导率为 2.0 mS/cm , $\text{pH} = 3$ 时体系电导率为 2.4 mS/cm , $\text{pH} = 1$ 时体系电导率为 4.1 mS/cm 。并且随着水相酸度的增大,体系电导率增加的幅度加大。因此,以条件体系的结构和组成可使体系电导率满足电解的要求。

2.3 温度和酸度对微乳液稳定性的影响

2.3.1 温度对微乳液稳定性的影响

表1列出了CTAB/正丁醇/正庚烷/水拟三元体系在不同起始含油量时微乳区含水量随温度的变化。从表1可知,温度在 $25 \sim 75 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,体系微乳区含水量变化不大,可能的解释是对离子性表面活性剂而言,温度升高一方面使表面活性剂在界面上所占的面积增大,吸附量下降,从而使表面活性剂的增溶能力下降;一方面因反离子束缚系数随温度上升而减小使得表面活性剂与水之间的内聚能有所增加,使得体系对水的增溶能力增加,这两方面的结果导致体系微乳区对温度变化不敏感。

表1 温度对含水量随的影响

Table 1 Effect of temperature on the water content

含油量 $w_{\text{油}} / (\%)$	不同温度的含水量/g			
	25 $^\circ\text{C}$	45 $^\circ\text{C}$	65 $^\circ\text{C}$	75 $^\circ\text{C}$
60	9.6	9.5	9.5	9.7
70	3.0	3.1	2.9	3.1
80	1.8	1.9	1.7	1.8

2.3.2 酸度对微乳液稳定性的影响

图4为CTAB/正丁醇/正庚烷/水体系($w_{\text{油}} = 60\%$)在不同水相酸度(H_2SO_4)下形成微乳区的第一和第二相变点的溶水量,由图可见,第一相变点溶水量随酸度增加略有减小,这与理论预测基本符合;第二相变点的溶水量随酸度的变化则比较复杂, $c(\text{H}^+)$ 在 $10^{-7} \sim 0.2 \text{ mol/L}$ 时,溶水量随 $c(\text{H}^+)$ 的增大而增大; $c(\text{H}^+)$ 在 $(0.2 \sim 5.0) \text{ mol/L}$ 之间时,溶水量随着 $c(\text{H}^+)$ 的增加先是逐渐减小,到 1.0 mol/L 时达到最低点然后随着 $c(\text{H}^+)$ 的增大逐渐增大并在 $c(\text{H}^+) = 5 \text{ mol/L}$ 时达到最大值。 $c(\text{H}^+)$ 大于 5.0 mol/L 时,随着 $c(\text{H}^+)$ 的增大,溶水量又逐渐减小,在 $c(\text{H}^+) = 12 \text{ mol/L}$ 时第一和第二相变点重合。

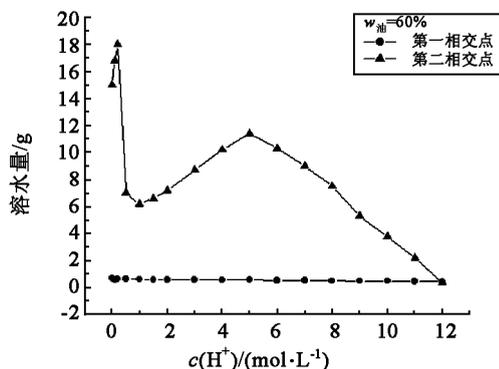


图4 酸度对微乳体系溶水量的影响

Fig.4 Effect of acidity on water content

根据几何排列理论,电解质浓度增加,由于压缩了双电层,减小了水的穿透,使极性头基截面积减小,填充系数增大,从而有利于形成油包水微乳液,不利于水的增溶^[8]。这与理论预测的结果不同。造成这种现象的原因目前尚不清楚。可能与所用的酸性介质有关,硫酸的加入一方面作为常规的反离子使微乳液的反离子束缚系数增加,减少了水的渗透,不利于溶水量的增加;另一方面,根据双重膜理论,要形成O/W微乳液,需要有强烈的水亲水基相互作用。Sears和Schulman发现,水侧膨胀的决定因素不是静电斥力,而是反离子的水化半径。水化半径越大越易膨胀,因而越易形成O/W微乳液,有利于增溶更多的水^[9]。作为体积相对较大的多价反离子,硫酸根具有较大的水化半径,其取代溴离子在表面活性剂的极性头部聚集,使水侧更容易膨胀,因而有利于水的增溶。另外,CTAB极性头含有三个甲基,位阻较大不利于水的增溶^[10],而吸附在极性头部的硫酸根离子由于不存在与水结合的位阻,又具有四个可与水结合的氧原子,因此,能够很好的与水结合,从而有利于水的增溶。几种因素的相互作用使得体系微乳区随着水相酸度的增加呈不规则变化,确切原因有待进一步研究。应当注意的是,尽管体系微乳区的面积随酸度的增大呈不规则变化,但是在较大的酸度范围内体系都能形成较大的微乳区。

3 结论

综上所述,CTAB/正丁醇/正庚烷/水拟三元体系能在较宽的温度和水相 $c(\text{H}^+)$ 范围内形成具有较高电导率的微乳区,调节合适的组成可以作为水的代替溶剂用于有机合成:

(1) w (乳化剂)在 $1 \sim 3$ 之间,CTAB/正丁醇/正庚烷/水拟三元体系能在较大的范围内生成微乳区,且微乳区的面积随 w (乳化剂)值的增加而减小。

(下转第26页)

(上接第 22 页)

(2)体系温度在 25 ~ 75 °C 之间,微乳区对温度变化不敏感。

(3)由体系电导率随含水量的变化趋势,将体系微乳区划分为 W/O 微乳区,双连续微乳区和 W/O 微乳区,在双连续和 W/O 微乳区体系电导率均大于 2.0 mS/cm^{-1} ,能够满足电解的要求。且随着体系水相 $c(\text{H}^+)$ 的增加,体系电导率增加很快。

(4)水相 $c(\text{H}^+)$ 在 $10^{-7} \sim 12 \text{ mol/L}$ 之间时,体系能在较大的组成范围内生成稳定的微乳区且该微乳区随 $c(\text{H}^+)$ 的增加呈曲折变化。

参考文献:

- [1] CARRERO H, GAO Jian-xin, RSLING J F, et al. *Electrochimica Acta* 45(1999)503.
- [2] BAIZER M M, LUND H, ORGANIC E, et al. *Electrochemistry*[M]. 2nd ed. New York: Chapman and Hall, 1983.
- [3] RUSLING J F, ZHOU De-ling. *Electrochemical catalysis in*

microemulsions, dynamics and organic synthesis[J]. *J Electroanal Chem*, 1997, 439: 89-96.

- [4] 潘庆谊,陆晴. W/O 微乳体系稳定条件的研究[J]. *化学研究与应用*, 2001, 13(3): 284-286.
- [5] 吴长英,王长龙,聂基兰. CTAB ~ n-C₄H₉OH/n-C₆H₁₂/H₂O 体系 W/O 微乳液稳定性研究[J]. *江西科学*, 2004, 22(2): 84-90.
- [6] 王留成,赵建宏,宋成盈,等. 对氨基苯酚合成工艺最新进展[J]. *精细与专用化学品*, 2002(18): 24-25.
- [7] 崔正刚,殷福珊. *微乳化技术及应用*[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1999:93-99.
- [8] 崔正刚,殷福珊. *微乳化技术及应用*[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1999:92-93.
- [9] 崔正刚,殷福珊. *微乳化技术及应用*[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1999:89-90.
- [10] 李干佐,郝树萱,李英,等. 阳离子表面活性剂胶束的增溶过程及其微乳液相图研究[J]. *山东大学学报(自然科学版)*, 1994, 29(4): 437-443.

(编辑:胡春霞)