

## DMA/AOT 摩尔比对非水微乳体系临界现象的影响

蔡红兰<sup>1</sup> 安学勤<sup>2,3,\*</sup> 朱银燕<sup>3</sup> 吕辉鸿<sup>3</sup> 沈伟国<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 鲁东大学化学与材料科学学院, 烟台 264025; <sup>2</sup> 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海 200237;

<sup>3</sup> 江苏省生物功能材料重点实验室, 南京 210097)

**摘要:** 采用折射率法测定了非水微乳体系 {*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)/二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)/正辛烷} 在不同 DMA 与 AOT 摩尔比  $\omega_s$  时的温度-折射率( $T-n$ )共存曲线, 并根据曲线推导出临界指数  $\beta$  和指前因子  $B$ 。结果表明, 临界组成  $\phi_c$  (即 DMA 和 AOT 的体积之和在总体积中所占的分数) 随  $\omega_s$  的增加而降低, 而临界温度  $T_c$  随  $\omega_s$  增加而增大; 临界指数  $\beta$  与  $\omega_s$  无关, 其数值趋近于 Fisher 重整化理论值(0.365); 与体系有关的指前因子  $B$  随  $\omega_s$  的增加而增大。

**关键词:** 微乳液; 临界现象; 共存曲线; AOT

中图分类号: O648

## Effects of DMA/AOT Molar Ratio on Critical Behavior of Nonaqueous Microemulsion

CAI Hong-Lan<sup>1</sup> AN Xue-Qin<sup>2,3,\*</sup> ZHU Yin-Yan<sup>3</sup> LÜ Hui-Hong<sup>3</sup> SHEN Wei-Guo<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> School of Chemistry and Materials Science, Ludong University, Yantai 264025, Shandong Province, P. R. China; <sup>2</sup> School of Chemistry and Molecular Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237, P. R. China;

<sup>3</sup> Jiangsu Key Laboratory of Biofunctional Materials, Nanjing 210097, P. R. China)

**Abstract:** Coexistence curves of ( $T-n$ ) ( $T$  and  $n$  are temperature and refractive index, respectively) for {*N,N*-dimethylacetamide(DMA)/sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate(AOT)/*n*-octane} nonaqueous microemulsion systems with various molar ratios  $\omega_s$  of DMA to AOT have been determined by the measurement of refractive index. Critical exponents ( $\beta$ ) and critical amplitudes ( $B$ ) were deduced from coexistence curves of ( $T-n$ ). Results show that the critical volume fraction  $\phi_c$  {i.e.  $\phi_c = (V_{AOT} + V_{DMA}) / (V_{AOT} + V_{DMA} + V_{n-octane})$ } increases as  $\omega_s$  decreases, but the critical temperature  $T_c$  increases with the increase in  $\omega_s$ . Value of the critical exponent  $\beta$  is independent of  $\omega_s$  and approaches 0.365, which is consistent with the Fisher-renormalization group theory. System-dependence amplitudes ( $B$ ) increase almost linearly with the increase in  $\omega_s$ .

**Key Words:** Microemulsion; Critical phenomena; Coexistence curve; AOT

近年来, 人们尝试制备和研究非水微乳体系, 用具有较高介电常数和烷烃中有较低的溶解度的极性溶剂代替水<sup>[1]</sup>。常用的极性溶剂有甲酰胺(FA)、二甲基甲酰胺(DMF)、二甲基乙酰胺(DMA)、乙二醇(EG)、丙二醇(PG)和甘油(GY)<sup>[1-17]</sup>。目前, 对该体系的

研究主要集中在相图和微观结构<sup>[1]</sup>、粘度和电导率行为<sup>[2]</sup>、动力学光散射法测定胶束尺寸和胶束间的相互作用<sup>[3-5]</sup>以及用分子探针的吸收或发射光谱<sup>[3,6,7,13-17]</sup>、傅里叶变换红外(FTIR)光谱<sup>[4,8,9,15]</sup>和核磁共振(NMR)氢谱<sup>[8,9,15]</sup>表征体系的微环境, 而关于非水微乳体系

Received: December 10, 2008; Revised: January 19, 2009; Published on Web: March 5, 2009.

\*Corresponding author. Email: anxueqin@163.com; Tel: +8621-64252012.

国家自然科学基金(20573056、20673059、20603030), 上海市纳米技术专项(0652nm010), 上海基础重点研究项目(08jc1408100)和山东省鲁东大学青年基金(LY20082901)资助

临界行为的研究很少<sup>[18,19]</sup>.

本实验的前期工作<sup>[20]</sup>研究了不同摩尔比  $\omega_0(n_{\text{H}_2\text{O}}/n_{\text{AOT}})$  对假二元微乳体系(水/二-(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)/正辛烷)临界行为的影响,发现所研究的微乳体系在临界点附近均符合 3D-Ising 模型<sup>[20]</sup>,普适类别与  $\omega_0$  无关.作为对比,本文研究了具有不同摩尔比  $\omega_s(n_{\text{DMA}}/n_{\text{AOT}})$  的非水微乳体系(*N,N*-二甲基乙酰胺(DMA)/AOT/正辛烷)的临界现象.采用折射率法测定不同  $\omega_s$  下的温度-折射率 ( $T-n$ ) 共存曲线,并根据该曲线推导出临界指数  $\beta$ , 指前因子  $B$  和其它临界参数.

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

二-(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠: Fluka 公司产品,纯度>99%;正辛烷(*n*-octane): Merck 公司产品,纯度>99%;*N,N*-二甲基乙酰胺:分析纯,天津化学试剂研究所产品,纯度大于 99%,使用前需用氯化钙吸水,后经多次减压蒸馏<sup>[21]</sup>处理备用.

精密自动控温仪: DWT-702 型,上海自动化仪表六厂; Keithley 2700 多通道数据采集系统: 美国 Keithley 仪器公司.

### 1.2 临界温度和临界组成的确定

非水微乳体系 {*N,N*-二甲基乙酰胺/二-(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠/正辛烷} 在摩尔比  $\omega_s$  固定的条件下可看作假二元微乳体系<sup>[18]</sup>,把 DMA 和 AOT 组成的分散相看作一个组分,正辛烷看作另一组分,假二元微乳液的组成通常用体积分数表示,其定义为  $\phi=(V_{\text{AOT}}+V_{\text{DMA}})/(V_{\text{AOT}}+V_{\text{DMA}}+V_{n\text{-octane}})$ . 该非水微乳体系的临界组成和临界温度的确定与水/AOT/正辛烷形成的 W/O 型微乳体系的相同<sup>[22]</sup>,固定 DMA 与 AOT 摩尔比( $\omega_s=n_{\text{DMA}}/n_{\text{AOT}}$ )为某一数值,调节正辛烷的量,使样品在接近相变温度时两相的体积比为 1:1,此时样品的组成为临界组成,用体积分数  $\phi_c$  表示,该体系的相变温度为临界温度  $T_c$ .

### 1.3 折射率的测定

在固定  $\omega_s$  条件下,配制具有临界组成的样品,利用最小偏差法<sup>[23]</sup>测定其在不同温度下两相的折射率  $n$ ,绘制出温度-折射率( $T-n$ )的共存曲线.在测定中,温度测量精度为  $\pm 0.002$  K,折射率测定精度为  $\pm 0.0001$ .

## 2 结果与讨论

表 1 不同  $\omega_s$  的 DMA/AOT/正辛烷微乳体系的临界组成  $\phi_c$  和临界温度  $T_c$

Table 1 The critical composition  $\phi_c$  and critical temperature  $T_c$  for the microemulsion systems of (DMA/AOT/*n*-octane) with various molar ratios  $\omega_s$  of DMA to AOT

$\omega_s$	$\phi_c$	$T_c/K$
3.06	0.363±0.001	305.081±0.002
3.46	0.360±0.001	311.499±0.002
3.86	0.357±0.001	321.243±0.002

DMA: dimethylacetamide; AOT: sodium bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate

### 2.1 不同 $\omega_s$ 对临界组成 $\phi_c$ 和临界温度 $T_c$ 的影响

非水微乳体系具有一高临界温度  $T_c$ , 低于  $T_c$ , 体系分成两相.表 1 给出了不同  $\omega_s$  的非水微乳体系的临界组成  $\phi_c$  和临界温度  $T_c$ . 结果表明,随着  $\omega_s$  的增加,临界组成  $\phi_c$  降低,而临界温度  $T_c$  增大.临界组成  $\phi_c$  随  $\omega_s$  的变化规律和含水微乳体系的变化趋势相同.临界温度  $T_c$  随  $\omega_s$  的变化趋势和含水微乳体系规律相反,该现象可解释为,在以 AOT 为表面活性剂形成的含水和非水微乳体系中,液滴之间都存在强烈的相互吸引作用,该吸引作用主要表现为于相邻两液滴的表面活性剂尾基相互渗透(或重叠),且其吸引作用的绝对值与液滴的半径成正比(即与  $\omega_s$  成正比)<sup>[24]</sup>,也就是说  $\omega_s$  越大,分散液滴的尺寸越大,其相互吸引作用越大,相邻液滴间的表面活性剂渗透程度越大,液滴越易于聚集而分相,因而不论含水还是非水微乳体系,  $\omega_s$  增大,都不利于均匀溶液相的存在.对于含水微乳体系,温度降低,油相中的烷烃分子易渗入液滴外壳层的 AOT 分子尾基的空隙之间,将微乳液隔开,从而使微乳液稳定,因而 AOT 形成的含水微乳体系具有一低临界温度;对于 DMA 非水微乳体系,液滴间的相互吸引力要远远大于含水微乳体系<sup>[5]</sup>,在常温下通常为两相,升高温度,液滴易于扩散,相邻两液滴的表面活性剂尾基相互渗透减弱,相互作用力降低,从而使微乳液稳定.

### 2.2 不同 $\omega_s$ 对临界指数 $\beta$ 的影响

在临界温度附近,温度-折射率共存曲线可描述为<sup>[23]</sup>

$$\Delta n=(n_2-n_1)=B\tau^\beta+B_1\tau^{\beta+\Delta}+\dots \quad (1)$$

当温度充分接近临界温度时,式(1)可简化为

$$\Delta n=(n_2-n_1)=B\tau^\beta \quad (2)$$

其中  $\tau$  为相对温度,  $\tau=|T-T_c|/T_c$ ;  $n$  为折射率,  $n_1, n_2$  分别表示共存曲线上、下相的广义密度<sup>[25]</sup>,  $\Delta n$  为序参

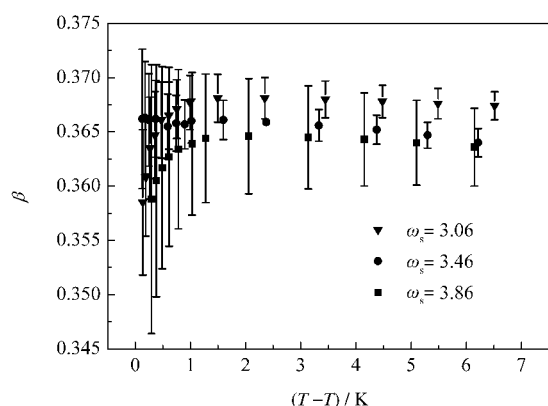


图1 不同 $\omega_s$ 下各体系的临界指数 $\beta$ 与温差 $(T_c-T)$ 的关系  
Fig.1 Relations between the critical exponent  $\beta$  of the system with the various molar ratio  $\omega_s$  and the temperature range of  $(T_c-T)$

$$\omega_s = n_{\text{DMA}}/n_{\text{AOT}}$$

量;  $\Delta$  为 Wegner 指数, 其理论值为 0.5;  $B$  和  $B_1$  为指前因子. 根据式(2)拟合实验数据可推出不同  $\omega_s$  下的各体系在不同温差范围内临界指数  $\beta$ , 结果示于图 1. 从图中可以看出, 在误差允许的范围, 各体系的临界指数  $\beta$  在较宽的温度范围内, 即  $(T_c-T) < 7$  K 时, 均趋近于 Fisher 重整化的理论值 0.365<sup>[26]</sup>. 这与以水作为极性相的微乳液体系不同, 后者属于 3D-Ising 模型<sup>[22]</sup>. 造成两者不同的可能原因是, 对于以水为极性相的微乳液体系, 水不溶于烷烃, 在微乳液中水几乎都处于“极性池”中, 故该微乳液体系可看作假二元体系, 具有与二元溶液相同的 3D-Ising 普适类别<sup>[22]</sup>; 而在该非水微乳液体系中, 极性溶剂 DMA 在烷烃中存在一定的溶解度<sup>[3]</sup>, 当  $\omega_s$  值较小时, DMA

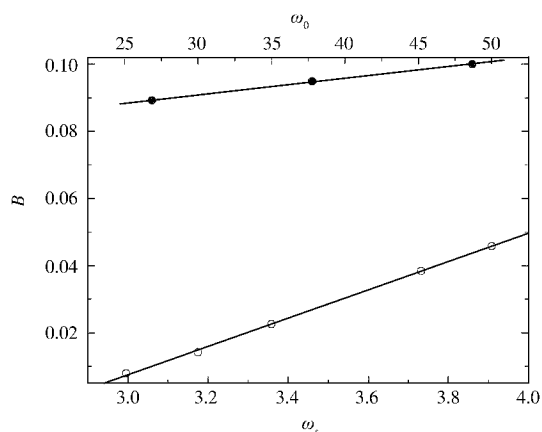


图2 不同 $\omega$ 的非水和含水微乳体系的指前因子 $B$   
Fig.2 Values of the critical amplitude  $B$  of the nonaqueous microemulsion and aqueous micremulsion with the various molar ratio  $\omega$

(●) nonaqueous system; (○) aqueous system;

$$\omega_s = n_{\text{DMA}}/n_{\text{AOT}}$$

基本处于“极性池”中<sup>[3]</sup>, 此时体系的临界指数也符合 3D-Ising 理论值<sup>[18,19]</sup>, 但随  $\omega_s$  值的增加, 可能会有少量的 DMA 溶解于烷烃中, 该少部分 DMA 就类似于向二元溶液中所加的第三组分或称为杂质, 从而导致非水微乳液体系的临界指数  $\beta$  符合 Fisher 重整化理论值 0.365<sup>[26]</sup>.

### 2.3 不同 $\omega_s$ 对指前因子 $B$ 的影响

固定  $\beta$  为 0.365,  $T_c-T$  在 0-11 K 的温度范围内按式(2)拟合各体系的实验数据可得到指前因子  $B$ , 以  $B$  对  $\omega_s$  作图, 示于图 2 中, 为了比较含水体系, 我们将不同  $\omega_0$  的各含水体系的指前因子也示于图 2 中, 可以看出, 不管含水还是非水微乳液体系指前因子  $B$  均随  $\omega$  的增加而增大, 且两者呈较好线性规律; 非水微乳液体系的  $B$  值明显大于含水微乳液体系. 这一现象可能是由于非水微乳液滴间的相互吸引力大于含水微乳液体系<sup>[5]</sup>, 并且均随着  $\omega$  的增加而增大<sup>[24]</sup>. 因此该实验现象进一步验证微乳液体系的指前因子  $B$  是与分散液滴间的相互作用势能成正比的物理量<sup>[20]</sup>.

### 3 结论

采用折射率法研究了不同  $\omega_s$  对非水微乳液临界行为的影响. 实验结果表明, 临界组成  $\phi_c$  随  $\omega_s$  的增加而降低, 而临界温度  $T_c$  随其增加而增大; 临界指数  $\beta$  与  $\omega_s$  无关, 其数值趋近于 Fisher 重整化理论值 0.365; 与体系有关的指前因子  $B$  也随  $\omega_s$  的增加而增大.

### References

- Martino, A.; Kaler, E. W. *J. Phys. Chem.*, **1990**, *94*(4): 1627
- Arcoletto, V.; Aliotta, F.; Goffredi, M.; LaManna, G.; Liveri, V. T. *Mater. Sci. Eng. C*, **1997**, *5*(1): 47
- Riter, R. E.; Kimmel, J. R.; Undiks, E. P.; Levinger, N. E. *J. Phys. Chem. B*, **1997**, *101*(41): 8292
- Riter, R. E.; Undiks, E. P.; Kimmel, J. R.; Levinger, N. E. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*(41): 7931
- Laia, C. A. T.; Lopez-Cornejo, P.; Costa, S. M. B.; d'Oliveira, J.; Martinho, J. M. G. *Langmuir*, **1998**, *14*(13): 3531
- Falcone, R. D.; Correa, N. M.; Biasutti, M. A.; Silber, J. J. *Langmuir*, **2000**, *16*(7): 3070
- Lopez-Cornejo, P.; Costa, S. M. B. *Langmuir*, **1998**, *14*(3): 2042
- Novaki, L. P.; Correa, N. M.; Silber, J. J.; El Seoud, O. A. *Langmuir*, **2000**, *16*(13): 5573
- El Seoud, O. A.; Correa, N. M.; Novaki, L. P. *Langmuir*, **2001**, *17*(6): 1847
- Silber, J. J.; Falcone, R. D.; Correa, N. M.; Biasutti, M. A.; Abuin,

- E.; Lissi, E. *Langmuir*, **2003**, **19**(6): 2067
- 11 Falcone, R. D.; Correa, N. M.; Biasutti, M. A.; Silber, J. J. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **296**(1): 356
- 12 Shirota, H.; Segawa, H. *Langmuir*, **2004**, **20**(2): 329
- 13 Laia, C. A. T.; Costa, S. M. B. *Langmuir*, **2002**, **18**(5): 1494
- 14 Laia, C. A. T.; Brown, W.; Almgren, M.; Costa, S. M. B. *Langmuir*, **2000**, **16**(23): 8763
- 15 Correa, N. M.; Pires, P. A. R.; Silber, J. J.; El Seoud, O. A. *J. Phys. Chem. B*, **2005**, **109**(44): 21209
- 16 Raju, B. B.; Costa, S. M. B. *Spectrochim. Acta Part A*, **2000**, **56**(9): 1703
- 17 Correa, N. M.; Levinger, N. E. *J. Phys. Chem. B*, **2006**, **110**(26): 13050
- 18 Peng, S. J.; An, X. Q.; Shen, W. G. *J. Colloid Interface Sci.*, **2005**, **287**(1): 141
- 19 Peng, S. J.; An, X. Q.; Shen, W. G. *J. Chem. Thermodyn.*, **2006**, **38**(1): 43
- 20 Cai, H. L.; An, X. Q.; Shen, W. G. *Chinese Science Bulletin*, **2007**, **52**(8): 1139
- 21 Riddick, J. A.; Bunger, W. B.; Sakano, T. K. Organic solvents. 4th ed. Weissberger, A. Ed. Techniques of chemistry. Vol.II. New York: Wiley-Interscience, 1986: 844
- 22 An, X.; Feng, J.; Shen, W. *J. Phys. Chem.*, **1996**, **100**(41): 16674
- 23 An, X. Q.; Shen, W. G.; Wang, H. J.; Zheng, G. K. *J. Chem. Thermodyn.*, **1993**, **25**(11): 1373
- 24 Huang, J. S.; Safran, S. A.; Kim, M. W.; Kotlarchyk, M.; Quirke, N. *Phys. Rev. Lett.*, **1984**, **53**(6): 592
- 25 Chai, S. N.; An, X. Q.; Wang, J. S.; Lü, H. K.; Shen, W. G. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2009**, **25**(5): 847 [柴守宁, 安学勤, 王金收, 吕和坤, 沈伟国. 物理化学学报, **2009**, **25**(5): 847]
- 26 Fisher, M. E. *Phys. Rev.*, **1968**, **176**: 257