

胶质液体泡沫的微观结构研究

燕永利, 陈杰璐

(西安交通大学能源与动力工程学院, 710049, 西安)

摘要: 采用衰减全反射傅里叶红外光谱(ATR-FTIR)技术和差示扫描量热分析(DSC)等手段,对组成为十二烷基醇聚氧乙烯(3)醚(AEO-3)/正癸烷/十二烷基硫酸钠(SDS)或 Tween 80/水的胶质液体泡沫(CLA)体系的微观结构进行了系统分析,从分子水平上讨论了 CLA 和普通乳状液体系的相结构及表面活性剂与溶剂的相互作用. 分析结果表明,CLA 结构中正癸烷和水分别是独立的 2 相,且水相呈现出自由态、结合态和束缚态结构;随着油相与水相体积比的增大,自由水含量减少,水相的结合态和束缚态成分增加. 通过与普通乳状液相比较,发现油溶性表面活性剂 AEO-3 有助于 CLA 的形成,这与单一表面活性剂组成的普通乳状液完全不同.

关键词: 胶质液体泡沫;乳状液;衰减全反射傅里叶红外光谱;差示扫描量热分析;微观结构

中图分类号: O648.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0253-987X(2007)11-1351-04

Investigation to Microstructure of Colloidal Liquid Aphrons (CLA)

Yan Yongli, Chen Jierong

(School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

Abstract: The microstructural characteristics of colloidal liquid aphrons (CLA) composed of polyoxyethylene 3 dodecyl ether (AEO-3)/n-decane/sodium dodecyl sulphate (SDS) or Tween 80/water were investigated using attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) and differential scanning calorimetry (DSC). The interaction of water or n-decane with SDS or AEO-3 in CLA and ordinary emulsions systems was analyzed at the molecular level. The results indicate that the aqueous and organic domains are separate at a molecular level. Both water and n-decane display three distinct states: free, interphasal and bound, respectively. Their relative amounts are found to depend on the volume ratio of organic phase to aqueous phase. The content of free water decreases with the increase of PVR, accompanying the interphasal and bound water to gradually increase. The mixed nonionic/anionic surfactants of AEO-3 and SDS contribute to the formation of CLA, which is distinct from the ordinary emulsion stabilized with only one type of surfactant.

Keywords: colloidal liquid aphrons (CLA); emulsion; ATR-FTIR; differential scanning calorimetry(DSC); microstructure

胶质液体泡沫(CLA)是一种独特的类似于乳状液的胶体分散体系,它以其较小的粒径(平均 20 μm 以下)、较大的比表面积(大于 $1.5 \times 10^4 \text{ m}^2/\text{m}^3$)、优异的稳定性(可稳定储存半年以上)等特性,在化工分离、土壤治理和酶的固定等领域引起了人

们的广泛兴趣^[1-2]. 可是,CLA 的本征结构至今没有定论,仍存在学术争议^[3-4]. CLA 的结构最初是由 Sebba 在实验的基础上提出的一种区别于普通乳状液的结构模型^[5],该模型的最大特点是 CLA 液膜由 3 层表面活性剂单分子层组成,以 Princen^[4] 为代表

的一些人则认为,CLA 与高内相普通乳状液(HIPRE)没有本质区别,因此应将术语 CLA 弃之不用,以免引起混淆.为了探究 CLA 结构的本质,Lye 等^[6]运用低温冷冻电子显微镜(Cryo-TEM)、差示扫描量热分析(DSC)等技术对 CLA 结构进行了研究,并从组成和制备两方面论述了 CLA 与高内相普通乳状液的异同,其研究结果在一定程度上支持了 Sebba 的假设.可是,该文未能提供更为直接的实验数据来解释 CLA 的内部结构.

傅里叶红外光谱对化学环境的变化较为敏感,在研究表面活性剂溶液体系时可灵敏地反映溶剂与表面活性剂分子结构的变化,已广泛应用于乳状液、微乳液和胶束等体系的微观结构研究中^[7-9].DSC 技术已广泛应用于分析诸如胶束、微乳液和乳状液等表面活性剂溶液体系的热行为,并成为解析其微观结构的有力手段^[10-12],但很少有人采用此项技术开展对 CLA 微观结构的直接观察^[13].为了探究 CLA 的结构本质,本文以十二烷基醇聚氧乙烯(3)醚(AEO-3)/正癸烷/十二烷基硫酸钠(SDS)或 Tween 80/水制备 CLA 体系,采用衰减全反射傅里叶红外光谱(ATR-FTIR)和差示扫描量热技术,对其微观结构作进一步探讨,主要分析了 CLA 体系内 2 种溶剂相的状态及其与表面活性剂的相互作用,以期对 CLA 内部结构和特性,诸如稳定性和流变性的研究提供有力证据,进而为其在分离工程上的应用提供必要的理论指导.

1 实验部分

1.1 化学药品及仪器

实验所用的化学药品包括:十二烷基硫酸钠(SDS,分析纯),西安化学试剂厂生产;十二烷基醇聚氧乙烯(3)醚(AEO-3),活性组分的质量分数大于 99%,河北邢台蓝星助剂厂生产;正癸烷(化学纯),日本进口分装;去离子水,电导率 $\kappa < 1.0 \mu\text{S}/\text{cm}$,西安交通大学医学院实验中心提供.所用试剂未经过进一步提纯处理.

实验所用的仪器包括:AVATAR 360 FT-IR 红外光谱仪,美国 Thermo Nicolet 公司生产;NETZSCH DSC 204 差示扫描量热分析仪,德国 NETZSCH 公司生产.

1.2 CLA 的制备

选用十二烷基醇聚氧乙烯(3)醚作为油溶性表面活性剂,以十二烷基硫酸钠或 Tween 80 作为水溶性表面活性剂,溶剂正癸烷为油相,以去离子水为

水相制备 CLA.首先对质量浓度为 5 g/L 的 SDS/Tween 80 水溶液进行搅拌,使之泡沫丰富,然后逐渐滴加溶有 AEO-3(浓度为 10 g/L)的正癸烷,控制滴速为 0.5 mL/min,直至达到理想的相体积比(R_{PV} 为油相体积与水相体积之比).所制备的 CLA 呈现白色乳液状,十分稳定,存储长达 6 个月之久未见有明显的相分离发生.普通乳状液的制备和组成与 CLA 相同,惟一的区别是在油相中未加入油溶性表面活性剂 AEO-3.

1.3 ATR-FTIR 测试

采用 AVATAR 360 FT-IR 红外光谱仪,安装平面 ATR 附件,反射晶体为 ZnSe 45° ,扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$,分辨率 4 cm^{-1} ,扫描次数 32 次.

1.4 DSC 分析

对每个试样分别进行程序降温 and 升温测试.降温测试是从常温以 $2.5 \text{ K}/\text{min}$ 的速率降到 213.15 K;升温测试是用液氮从常温快速降温至 213.15 K,恒温 6~7 min,然后以 $2.5 \text{ K}/\text{min}$ 速率程序升温至 313.15 K.分别记录这 2 个过程中的热效应曲线,即得 DSC 谱图.

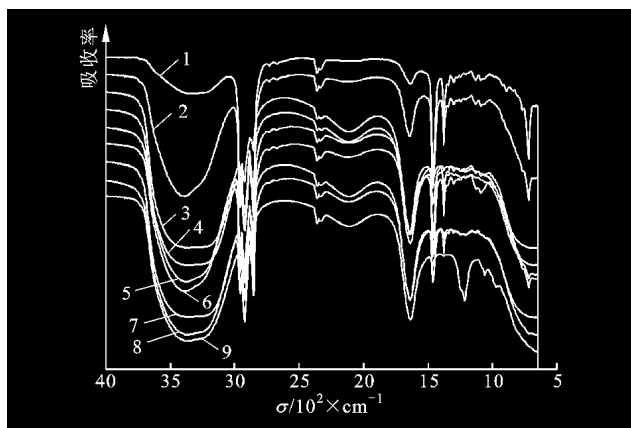
2 结果与讨论

2.1 ATR-FTIR 分析

图 1 为 CLA 和普通乳状液系列的 ATR-FTIR 红外光谱,表 1 列出了 CLA 和乳状液系列的 ATR-FTIR 峰位.由图 1 可见,油相表面活性剂溶液 AEO-3/正癸烷体系表现出较强的 C—H 伸缩振动峰 ν (2921.99 cm^{-1}) 和弯曲振动峰 δ (1464.12 cm^{-1}),同时还有很弱的 C—O—C 峰 (1100 cm^{-1}),说明在该体系中,有机溶剂正癸烷以主体油相存在.同样,水相表面活性剂 SDS/水体系以 O—H 伸缩振动峰 (3381.81 cm^{-1}) 和弯曲振动峰 (1636.75 cm^{-1}) 最强,还存在有典型的 S=O 峰 (1217 cm^{-1}),表明水以主体相存在.当两相表面活性剂溶液混合生成 CLA 后,C—H、O—H 峰的频率和强度均发生了不同程度的变化,说明两相溶液分子之间发生了相互作用.

随着相体积比 R_{PV} 增大,CLA 系列的 O—H 峰逐渐向高波数移动,如 ν_{OH} 由 3356.96 移至 3385.62 cm^{-1} , δ_{OH} 由 1638.78 移至 1645.24 cm^{-1} ,且峰的强度逐渐减弱,说明随着 R_{PV} 增大,氢键缔合强度减弱,且氢键数目也在逐渐减少.随着 R_{PV} 增大,水膜逐渐变薄,水分子与表面活性剂基团(SDS 中的硫酸基和 AEO-3 中的脂肪醚键)形成氢

键相互作用,生成结合水或束缚水的量增大,自由水量减少.至于 C—H 峰,随着 R_{PV} 增大,其频率基本不发生移动,如 ν_{CH} 基本稳定在 $2\,922\text{ cm}^{-1}$ 、 δ_{CH} 稳定在 $1\,464\text{ cm}^{-1}$ 附近,说明体系中油/水相的比例对其无影响,但各峰的强度却发生了规律性变化,即随着 R_{PV} 增大,各峰的强度逐渐增强,表明随着正癸烷的加入,C—H 键数量增加.



1: AEO-3/正癸烷; 2: CLA, $R_{PV}=16$; 3: CLA, $R_{PV}=2$; 4: CLA, $R_{PV}=4$; 5: CLA, $R_{PV}=8$; 6: CLA(Tween), $R_{PV}=8$; 7: 乳状液, $R_{PV}=4$; 8: 乳状液, $R_{PV}=8$; 9: 5 g/L SDS/水

图 1 不同 CLA 系列的红外光谱

表 1 CLA 和乳状液系列的 ATR-FTIR 峰位

样品编号	波数/ cm^{-1}			
	ν_{OH}	δ_{OH}	ν_{CH}	δ_{CH}
1	3 356.67	1 636.08	2 921.99	1 464.12
2	3 385.62	1 645.24	2 922.10	1 464.10
3	3 356.96	1 638.78	2 922.85	1 464.10
4	3 356.84	1 639.53	2 922.92	1 464.07
5	3 383.78	1 641.53	2 922.28	1 464.11
6	3 384.92	1 642.90	2 921.98	1 464.19
7	3 356.89	1 637.85	2 922.82	1 463.97
8	3 357.41	1 639.89	2 922.26	1 464.08
9	3 381.81	1 636.75	2 921.36	1 467.53

将 CLA 与本文制备的普通乳状液相比,在相同 R_{PV} 下 CLA 与普通乳状液的红外谱图基本重叠,差异不大,惟有 O—H 峰的频率和强度有所不同.这是因为乳状液中未含油溶性表面活性剂 AEO₃,从而导致了在油/水界面中水与 2 种表面活性剂相互作用的差异,这也说明在 CLA 的形成过程中,2 种表面活性剂均参与了界面膜的形成,同时也进一

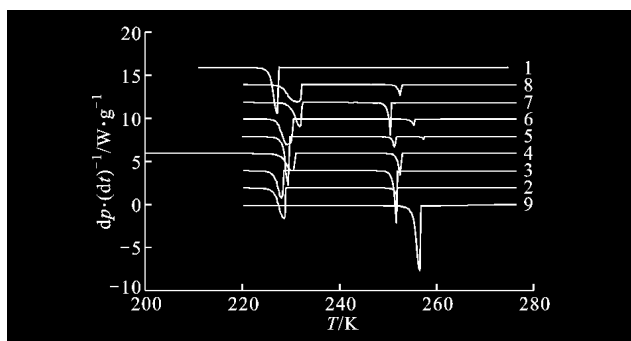
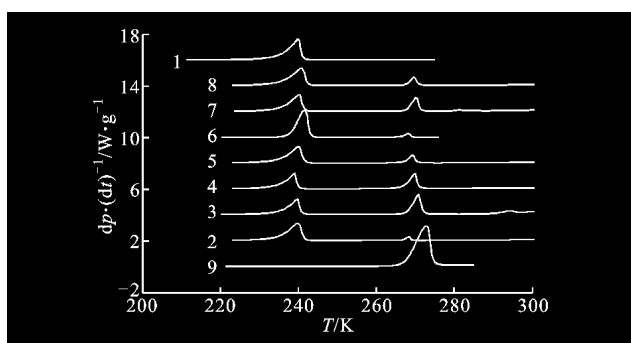
步验证了本文作者前期的研究成果^[13].通过 CLA (SDS)与 CLA(Tween 80)的比较,发现它们的 C—H 峰频率和强度也无甚差异,而对于 O—H 峰,它们的频率和强度却略有不同,这是由于水相表面活性剂不同的缘故.

2.2 DSC 分析

图 2 为不同 CLA 系列的差示扫描量热分析图谱,表 2 给出了 R_{PV} 对 CLA 和普通乳状液系列相变点的影响结果.从图 2 中可以发现一个共性:CLA 体系是一个两相结构.通过图 2a 中的降温曲线可以看出:在 $251.4\sim 252.7\text{ K}$ 之间出现了水的凝固相变放热峰,对应的温度低于 SDS/水溶液中水的相变点 (256.4 K),说明 CLA 体系中水的过冷度大于表面活性剂溶液的过冷度;在 $226.5\sim 230.3\text{ K}$ 之间出现了正癸烷的凝固放热峰,此温度接近 AEO-3/正癸烷溶液中正癸烷的相变点 (227.2 K),说明 CLA 体系中正癸烷的过冷度相当于表面活性剂溶液的过冷度;在等同条件下,普通乳状液中正癸烷的冰点高于 CLA,而普通乳状液中水的冰点则比较混乱,当 $R_{PV}=4$ 时,其冰点低于 CLA,当 $R_{PV}=8$ 时,其冰点高于 CLA.通过图 2b 中的升温曲线可以看出:CLA 体系中正癸烷的熔点在 $236.5\sim 240.1\text{ K}$ 范围内,与 AEO-3/正癸烷溶液中正癸烷的相变点 (240.0 K) 接近,但均低于纯正癸烷的熔点 (243.2 K),说明 CLA 体系中的正癸烷不同于主体油相,而是受油相中的反胶束束缚,但仍以自由态存在. CLA 体系中水的熔点在 $268.3\sim 270.8\text{ K}$ 范围内,而 SDS/水溶液中的水以自由态存在(熔点 272.9 K),从而表明 CLA 体系中的水不同于主体水,部分水可与表面活性剂 SDS(硫酸基)和 AEO-3(脂肪醚键)形成氢键,

表 2 R_{PV} 对 CLA 和乳状液系列相变点的影响

样品编号	冰点/K		熔点/K	
	正癸烷	水	正癸烷	水
1	227.2		240.0	
2	228.4	251.7	239.7	268.3
3	228.0	251.8	239.8	270.8
4	230.3	252.7	239.0	269.8
5	229.5	251.5	240.1	269.3
6	229.3	255.3	241.5	268.3
7	231.8	250.6	240.3	270.2
8	231.4	252.6	240.9	269.7
9		256.4		272.9

(a) CLA 在不同 R_{PV} 下的降温曲线(b) CLA 在不同 R_{PV} 下的升温曲线

1: AEO-3/正癸烷; 2: CLA, $R_{PV}=16$; 3: CLA, $R_{PV}=2$; 4: CLA, $R_{PV}=4$; 5: CLA, $R_{PV}=8$; 6: CLA(Tween), $R_{PV}=8$; 7: 乳状液, $R_{PV}=4$; 8: 乳状液, $R_{PV}=8$; 9: 5 g/L SDS/水

图2 不同 CLA 系列的差示扫描量热分析图谱

但大部仍以自由态存在^[11-12]. 在等同条件下, 普通乳状液中水相的熔点与 CLA 几乎相同, 而正癸烷的熔点稍高于 CLA, 说明普通乳状液中水的状态与 CLA 相同, 正癸烷中由于未含 AEO-3, 故其自由度高于 CLA. 我们在文献^[13]中曾指出, CLA 的富油相和富水相分别由反胶束和胶束或 O/W 微乳液形成, 因而作为分散相的油和连续相的水均与表面活性剂发生作用, 部分形成束缚态或结合态, 但大部分呈现主体相, 这与 DSC 分析结果相当一致.

3 结 论

通过 ATR-FTIR 和 DSC 测试, 从分子水平上分析了 CLA 和普通乳状液系列的相态结构及表面活性剂与溶剂的相互作用. 分析结果表明: CLA 结构中正癸烷和水分别是独立的 2 相, 且呈现出自由态、结合态和束缚态结构; 随着 R_{PV} 增大, 自由水含量减少, 水相的结合态和束缚态成分增加. 通过与普通乳状液相比较, 发现油溶性表面活性剂 AEO-3 参与了油/水界面膜的形成, 因而不同于单一表面活性

剂组成的普通乳状液.

参考文献:

- [1] Sebba F. Foams and biliquid foams-aphrons [M]. New York: John Wiley & Sons, 1987: 103-127.
- [2] Kim B S, Hong Y K, Huh Y S. Predispersed solvent extraction of succinic acid aqueous solution by colloidal liquid aphrons in column [J]. Biotechnol Bioprocess Eng, 2004, 9(6): 454-458.
- [3] Bergeron V, Sebba F. An unusual gel without a gelling agent [J]. Langmuir, 1987, 3(5): 857-858.
- [4] Princen H M. On "an unusual gel without a gelling agent" [J]. Langmuir, 1988, 4(2): 486-487.
- [5] Sebba F. Preparation and properties of polyaphrons (biliquid foams) [J]. Chem Ind, 1984 (5): 367-372.
- [6] Lye G J, Stuckey D C. Structure and stability of colloidal liquid aphrons [J]. Colloid Surf, A: Physicochem Eng Asp, 1998, 131(1/3): 119-136.
- [7] Berger C E H, Bergeron V, Desbat B, et al. Bilayer in a liquid self-supported film [J]. Langmuir, 2003, 19(21): 8615-8617.
- [8] Pardo L, Boland T. A quantitative approach to studying structures and orientation at self-assembled monolayer/fluid interfaces [J]. J Colloid Interface Sci, 2003, 257(1): 116-120.
- [9] Cui Xuejun, Zhong Shuangling, Wang Hongyan. Synthesis and characterization of emulsifier-free core-shell fluorine-containing polyacrylate latex [J]. Colloid Surf, A: Physicochem Eng Asp, 2007, 303(3): 173-178.
- [10] Senatra D. Procedures for DSC analysis of percolative microemulsions [J]. Thermochim Acta, 2000, 345(1): 39-46.
- [11] Kovacs A, Csoka I, Konya M. Structural analysis of w/o/w multiple emulsions by means of DSC [J]. J Therm Anal Calorim, 2005, 82(2): 491-497.
- [12] Clausse D, Gomez F, Pezron I, et al. Morphology characterization of emulsions by differential scanning calorimetry [J]. Adv Colloid Interface Sci, 2005, 117(1/3): 59-74.
- [13] Yan Yongli, Zhang Ningsheng, Qu Chengtun, et al. Microstructure of colloidal liquid aphrons (CLAs) by freeze fracture transmission electron microscopy (FF-TEM) [J]. Colloid Surf, A: Physicochem Eng Asp, 2005, 264(1/3): 139-146.

(编辑 葛赵青 荆树蓉)