

[研究简报]

W/O 型微乳液活化能和导电机理研究

沈兴海 王文清 顾国兴

(北京大学技术物理系, 北京, 100871)

关键词 微乳液, 活化能, 导电机理

电导行为是微乳液的重要性质之一。自 Lagourette^[1]和 Lagües^[2]发现了 W/O 型微乳液电导渗透(Percolation)现象后, 人们开始了微乳液导电机理的研究。较流行的观点认为, 界面层中表面活性剂分子的阴离子在微乳颗粒碰撞时发生跃迁而使 W/O 型微乳液具有导电性^[3~5]。但 Mathew^[6]和 Mukhopadhyay^[7]则认为颗粒碰撞时, 水内核中阳离子穿过界面膜跃迁过程即为阳离子导电机理。Jada 等^[8]用荧光猝灭技术发现, 只有当微乳颗粒内核间的物质交换速率大于 $1 \times 10^9 \sim 2 \times 10^9 \text{ (mol/L} \cdot \text{s)}^{-1}$ 时, 体系才能出现渗透现象^[8], 这用阳离子导电机理才能解释。Lang 等^[9]研究十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)微乳液的导电性时发现, 温度升高时不发生渗透现象, 而添加 1-溴十六烷(CB)后则出现明显的渗透现象, 这可能是降低了 CTAB 微乳液的界面膜强度, 使内核中阳离子较容易地穿过膜层, 导致体系电导率显著增大, 这也是阳离子导电机理的证据。本文以不同醇(正丁醇~正辛醇)为辅助表面活性剂改变 SDS-醇-正庚烷-水体系中微乳颗粒的界面膜强度, 并用活化能 ΔE 反映其相对大小, 以探讨导电机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 SDS(Sigma 产品, 含量 > 99%), 正丁醇、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇均为 A.R. 级(北京化工厂)。水为去离子水。DDS-1A 型电导率仪(上海第二分析仪器厂)。实验温度为 25~55℃, 恒温控制精度为 $\pm 0.05^\circ\text{C}$ 。

1.2 实验方法及原理 在 SDS(3.000 g)-醇(15.00 mL)-正庚烷(7.50 mL)体系中, 边滴水边均匀搅拌至 SDS 全部溶解。体系呈透明均相后开始测定电导率, 直至含水量饱和。由 Einstein 定律可求得 ΔE 。电导率为 σ 的电荷载体的迁移率 μ 与扩散系数 D 间有如下关系^[6]:

$$\sigma = ne\mu = ne^2D/kt \quad (1)$$

$$D = 4l^2(kT/h)\exp(-\Delta E/RT) \quad (2)$$

式中, l 是微乳颗粒界面层厚度, n 为单位体积内迁移电荷数。由式(1)、(2)可进一步得到:

$$\sigma = (4ne^2l^2/h)\exp(-\Delta E/RT) = K\exp(-\Delta E/RT) \quad (3)$$

$$\lg\sigma = \lg K - \Delta E/(2.303RT), \quad K = 4ne^2l^2/h \quad (4)$$

由式(4)可知, 若以 $\lg\sigma$ 对 $1/T$ 作图可得一直线, 由其斜率即可求得 ΔE 。

2 结果与讨论

以正庚烷体系为例, 作 $\lg\sigma \sim 1/T$ 曲线(图 1)可得到不同含水量时的 ΔE 值, 进而得到 ΔE

收稿日期: 1992-06-29. 修改稿收到日期: 1992-09-11. 联系人: 王文清.

$\sim V_{H_2O}$ 曲线(图 2c)。同法可得其余体系的 $\Delta E \sim V_{H_2O}$ 曲线(图 2a、b、d 及图 3a、b)。

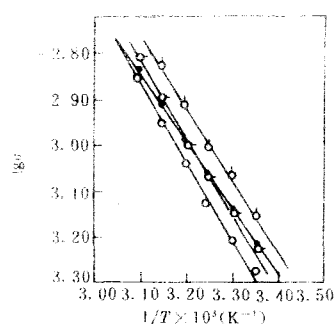


Fig. 1 $\lg \sigma$ as a function of $1/T$ for SDS-heptanol-heptane-water systems with different water contents $V_{H_2O}(\text{mL})$: ●—2, ○—4, ○—6, ○—8.

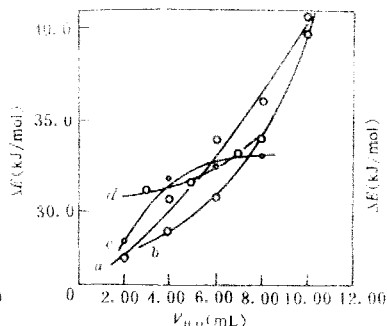


Fig. 2 Curves of ΔE against V_{H_2O} for SDS-alcohols-heptane-water systems a. hexanol; b. 2/3 volume of pentanol + 1/3 volume of octanol; c. heptanol; d. octanol.

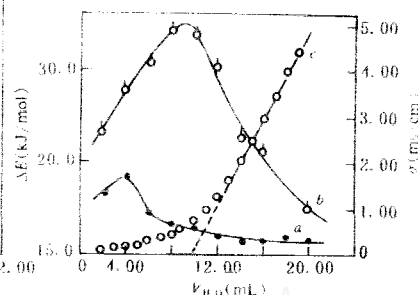


Fig. 3 Curves of ΔE against V_{H_2O} for SDS-pentanol (a) or pentanol (b)-heptane-water systems and that of σ with V_{H_2O} for the latter system (c)

SDS 中每个 Na^+ 与 6 分子水缔合。再考虑 $\text{S}=\text{O}$ 键和界面中醇与 H_2O 的作用, 约 10 分子水与 1 分子 SDS 缔合。这样, 3 g SDS 可与 1.88 mL 水缔合, 故 $V_{H_2O}=2$ mL 时大部分水以缔合状态存在。此时, SDS 阴离子与 Na^+ 的离子对是主要电荷载体^[8], 推测此时 ΔE 应较小, 故图 1 中 $V_{H_2O}=2$ mL 时的 ΔE 比 4、6、8 mL 时小很多。

在 $\Delta E \sim V_{H_2O}$ 曲线中, 图 3b 较为典型, $V_{H_2O}=10$ mL 时出现峰值。由该体系 $\sigma \sim V_{H_2O}$ 曲线(图 3c)可知, V_{H_2O} 达一定值后, σ 迅速上升且呈线性关系, 直线外延并与 V_{H_2O} 轴相交于 10 mL 处, 故 $V_{H_2O}=10$ mL 则可认为是体系的渗透阈值(Percolation threshold)。图 3 曲线 b 与 c 转折点相符, 表明正戊醇体系 ΔE 峰值的出现是体系出现渗透现象的缘故。随含水量增大, W/O 型微乳颗粒因聚集度和内核水含量增大而膨胀, 使颗粒间的作用力增强, 碰撞后不易分开。若水内核中 Na^+ 是引起导电性的原因, 则 ΔE 反映的正是 Na^+ 穿过界面膜及使碰撞颗粒重新分开时所需能量之和, 故图 3b 中 ΔE 先随含水量增加而上升。渗透阈值后, 微乳颗粒聚集成束, Na^+ 只需穿过界面膜便可形成导电通道, 微乳颗粒分开已不再需要能量, 这是图 3b 中 ΔE 出现下降趋势的原因。由于 ΔE 未出现迅速下降趋势, 故可认为该体系中不存在双连续结构(Bicontinuous structure), 只是颗粒变形。正己醇、正庚醇、正辛醇 3 体系在含水量饱和前未出现渗透现象, 故曲线只有上升部分(图 2), 其中图 2a 上升幅度较大, 可能是由于正己醇和正庚烷碳链长度之和与 SDS 链长匹配, 从而使微乳体系较为稳定。以 1/3 体积正辛醇+2/3 体积正戊醇代替正己醇时(图 2b), 情形与图 2a 相似。

正丁醇体系的 ΔE 先随 V_{H_2O} 增大略有上升(图 3a), 其原因也是由于离子对充当导电载体的缘故。 $V_{H_2O} > 4$ mL 后, 曲线缓慢下降, 这一方面是由于正丁醇的水溶性使内核水性质发生变化, 造成与表面活性剂极性头的缔合作用下降而使膜变得松散^[6]; 另一方面, 正丁醇在连续相和膜层中的分布也因其水溶性而改变, 体系含水量越大, 膜层醇量越大, 导致膜强度下降^[10]。此外, 正丁醇体系颗粒间作用较强, 使渗透阈值下降^[11], 从而致使 V_{H_2O} 较小时 ΔE 即下降。另一对立因素是颗粒间较强的相互作用导致碰撞后不易分开而使 ΔE 上升, 故图 3a 曲线下降趋势不明显。由图 2、3 可知, V_{H_2O} 相同时, 从正丁醇、正戊醇到正己醇体系, ΔE 依次递

增. 例如, $V_{H_2O}=10$ mL 时, ΔE 分别为 16.5、26.3 和 40.4 kJ/mol. 从正己醇到正辛醇, 当 $V_{H_2O}<4$ mL 时, ΔE 也依次递增; $V_{H_2O}>4$ mL 后, 3 个体系(尤其是正庚醇和正辛醇体系)的 ΔE 在 V_{H_2O} 相同时比较接近, 这是由于碳链增长使界面膜强度增大和使颗粒相互作用减小两因素持平. 可以推知, 如扣除后一影响因素, ΔE 也会出现上述递增规律. 总之, 醇链增长时, 膜强度增大, 使电荷载体阻力增强, 从而使 ΔE 增大.

与上述分析相反, 如以阴离子导电机理为前提, 则 ΔE 反映的是 SDS 阴离子离开界面层以及碰撞颗粒分开所需能量之和. 因电荷载体不穿过界面膜层, 故膜强度的改变对 ΔE 的影响不会很明显. 这就无法解释本文的实验结果. 此外, SDS 阴离子在体系中属于“大分子”, 其跃迁必然伴随体系结构的变化, 这对体系稳定性不利. 相反, Na^+ 则可自如地穿过膜层而不影响体系结构.

参 考 文 献

- 1 Lagourette B. *et al.*; *Nature*, 1979, 281: 60
- 2 Lagùes M. *et al.*; *J. Phys. (Paris) Lett.*, 1978, 39: L467
- 3 Kim M. W., Huang J. S.; *Phys. Rev.*, 1986, A34: 719
- 4 Safran A. *et al.*; *Phys. Rev.*, 1985, A32: 506
- 5 Eicke H. F., Naudts J.; *Chem. Phys. Lett.*, 1987, 142(1&2): 106
- 6 Mathew C. *et al.*; *Colloids and Surfaces*, 1988, 30: 253
- 7 Mukhopadhyay L. *et al.*; *Colloids and Surfaces*, 1990, 50: 295
- 8 Jada A. *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1989, 93: 10
- 9 Lang J. *et al.*; *J. Phys. Chem.*, 1990, 94: 3069
- 10 Leung R., Shah D. O.; *J. Colloid and Interface Science*, 1987, 120(2): 330
- 11 Moha-Quchane M. *et al.*; *Phys. Rev.*, 1987, A35(7): 3027

Studies on the Activation Energies and the Mechanism of Electric Conductivity of W/O Type Microemulsions

SHEN Xing-Hai, WANG Wen-Qing*, GU Guo-Xing

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing, 100871)

Abstract Variations of activation energies(ΔE) with water content for microemulsions composed of SDS-alcohol (1-butanol—1-octanol)-heptane-water were determined. It is found that ΔE butanol system decreases slightly with the increase of water content, while that of pentanol system presents a maximum at its percolation threshold. For hexanol, heptanol and octanol systems, the activation energies exhibit rising trends before the limitations of added water. It is also found that the activation energy increases with the increase of the length of alcohol chain, which means that the longer the length of alcohol chain, the bigger the strength of the interfacial membranes of particles. Based on the above results, the mechanism of electric conductivity of W/O microemulsions is suggested, i. e., cations' hopping through the membranes of particles among the inner water cores results in producing the electric conductivity.

Keywords Microemulsion, Activation energy, Mechanism of electric conductivity

(Ed.: Y, X)

— 719 —