

P507(K)-醇-正庚烷-水四组分微乳液的 渗透现象

1. 渗透指数规律研究

沈兴海 王文清^① 王 爽 李改玲 高宏成

(北京大学技术物理系, 100871)

本文研究 P507(K)-醇(正戊醇、正己醇)-正庚烷-水以及 SDS-正戊醇-正庚烷-水四组分微乳液(W/O型)的电导率(σ)与渗透阈值(ϕ_p)和渗透温度(t_p)之间的指数规律。得到 σ 与 ϕ_p 的指数值为 $s = 1.20 \pm 0.05$, $\mu = 1.20 \pm 0.05$; σ 与 t_p 的指数值为 $\mu = 0.99 \pm 0.01$ 。

关键词 微乳液 渗透阈值 渗透温度 指数规律

70年代末, Lagourette^[1]和 Lagües^[2]首次发现, 当 W/O 型微乳液的含水量(或扩散相所占体积分数)增大到某个值时, 体系的电导率迅速增大, 而在此值之前, 电导率很小。这个现象称电导渗透现象。出现渗透现象时扩散相所占体积分数称渗透阈值, 以 ϕ_p 表示。

渗透模型是数学家 J. M. Hammersley 提出的统计几何模型。当体系中某组分量较小时, 该组分的各结构单元处于独立分散状态, 相互之间无连结, 但当到达某特定量(统计值)时, 该组分的结构单元完全连结, 形成无穷聚集体(Infinite Cluster), 在宏观上表现出体系某个性质(如电导率)的突变, 出现突变时组分的量称渗透阈。W/O 型微乳液电导渗透现象的发现, 引起化学家和物理学家的高度重视^[3-7]。本文选择萃取体系中发现的 P507(K)-醇-正庚烷-水微乳液, 研究其渗透现象及指数规律, 即

$$\begin{aligned}\sigma &\propto (\phi_p - \phi)^{-s} \text{ 或 } (\phi_w^* - \phi_w)^{-s} \\ &\quad (\text{当 } \phi_p > \phi \text{ 或 } \phi_w^* > \phi_w \text{ 时}) \\ \sigma &\propto (\phi - \phi_p)^{\mu} \text{ 或 } (\phi_w - \phi_w^*)^{\mu} \\ &\quad (\text{当 } \phi_p < \phi \text{ 或 } \phi_w^* < \phi_w \text{ 时}) \\ \sigma &\propto (t_p - t)^{-s}, (t_p > t) \\ \sigma &\propto (t - t_p)^{\mu}, (t_p < t)\end{aligned}$$

式中 σ 是微乳液的电导率; ϕ 、 ϕ_w 分别是扩散相和水所占体积分数; ϕ_w^* 是出现渗透现象时水所占体积分数; t 、 t_p 分别为微乳体系及体系渗透的温度; s 、 μ 为指数值。为与文献值进行比较, 同时研究了 SDS-正戊醇-正庚烷-水的渗透指数规律。数据表明两体系的指数值比较接近。

^① 通讯联系人

1 实验部分

1.1 试剂

SDS(十二烷基硫酸钠),Sigma 公司产品,含量>99%。P507(2-乙基己基 2-乙基己基膦酸),上海有机所产品,纯度>95%。正庚烷、正戊醇、正己醇,均为分析纯,北京化工厂产品。水为电导水。

1.2 P507(K)的制备

在 131.0 g P507 和 123.5 g 正庚烷中,加入一定量的金属钾小块,慢慢加热使其反应。反应过程中通氮气以防金属钾氧化。待反应完毕用电位滴定法测得皂化度为 100%,产品中 P507(K)含量为 54.38%,正庚烷为 45.62%。

1.3 电导率的测定

DDS-12A 型数字式电导率仪,实验温度范围为 25—55℃,控制精度±0.05℃。在 10.00 g P507(K)-正庚烷样品中,加入 2.50 mL 醇和 11.50 mL 正庚烷,再加一定量水后测电导率。在 SDS(3.000 g)和 15.00 mL 正戊醇、7.50 mL 正庚烷中边滴加水边用磁子搅拌,至 SDS 全部溶解、体系成透明均相后测电导率。

1.4 密度测定

密度用比重瓶测定,每个密度平行测定 3 次,取其平均值。

2 结果与讨论

2.1 $\sigma - V_{H_2O}$ 曲线及 $V_{H_2O}^p$ 的求取

分别在 35℃、40℃、45℃、50℃ 下系统测定 P507(K)(5.438 g)-醇(正戊醇、正己醇 2.50 mL)-正庚烷(18.18 mL)-水体系和 SDS(3.000 g)-正戊醇(15.00 mL)-正庚烷(7.50 mL)-水体系电导率值随含水量的变化情况。图 1 是 P507(K)-正己醇-正庚烷-水体系的 $\sigma - V_{H_2O}$ 曲线。将图中直线部分外推,与横轴 V_{H_2O} 相交,从而求得 $V_{H_2O}^p$ (出现渗透现象时水的体积)。同理可得另二体系在不同温度下的 $V_{H_2O}^p$ 值,结果列于表 1。由表可见,温度和作用力增加均可导致 $V_{H_2O}^p$ 下降。

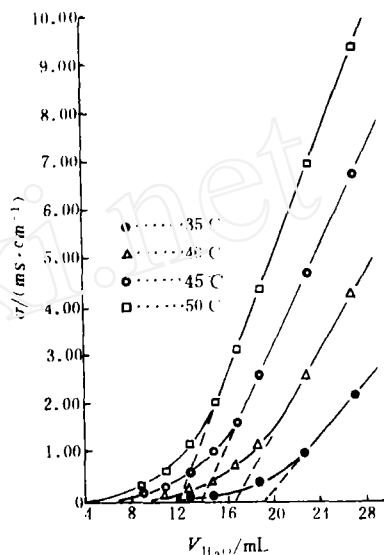


图 1 P507(K)-正己醇-正庚烷-水体系 $\sigma - V_{H_2O}$ 曲线

表 1 不同温度下微乳体系 $V_{H_2O}^p$ 值/mL

体系	温度 $t / ^\circ\text{C}$						
	25	30	35	40	45	50	55
P507(K)-正己醇-正庚烷-水			19.0	16.3	14.0	12.0	
P507(K)-正戊醇-正庚烷-水	12.4	11.4	10.4	9.4	8.4	7.4	
SDS-正戊醇-正庚烷-水	9.60	9.32	9.04	8.76	8.48	8.20	7.92

2.2 ϕ_w 和 ϕ_w^p 的求算

微乳体系中水大部分在内核。在某微乳体系中再加入水全部进入内核,故体系总体积的增加应等于加入水的体积。

$$\Delta\rho + \rho = \frac{W + \Delta W}{V + \Delta V} \quad (1)$$

式中 W 、 V 、 ρ 分别是原微乳体系的质量、体积和密度; ΔW 、 ΔV 是加入水的质量和体积; $\Delta\rho + \rho$ 是加入水后体系的密度。作广义理解时, ΔW 、 ΔV 、 $\Delta\rho$ 均可为负值。因此只要测定一个含水量时的 ρ 值,即可推算出所有含水量时的 $\Delta\rho + \rho$ 值。本文测定 P507(K) 和 SDS 体系在不同含水量时的密度值,与式(1)推算结果吻合。故可方便地按 $V_t = V + \Delta V$ 得到不同含水量的体系总体积,从而可求得 ϕ_w 、 ϕ_w^p 。

$$\phi_w = \frac{V_{H_2O}}{V_t} \quad (2)$$

$$\phi_w^p = \frac{V_{H_2O}^p}{V_t} \quad (3)$$

2.3 电导率与渗透压之间的指数规律

用式(2)及式(3)求得 ϕ_w 和 ϕ_w^p 后,可分别作 $\lg\sigma - \lg(\phi_w^p - \phi_w)$ 和 $\lg\sigma - \lg(\phi_w - \phi_w^p)$ 曲线 (σ 单位为 $\mu S/cm$)。图2、3是 P507(K)-(5.438 g)-正己醇(2.50 mL)-正庚烷(18.18 mL)-水体系的两组直线,从而证明了该体系符合指数规律。

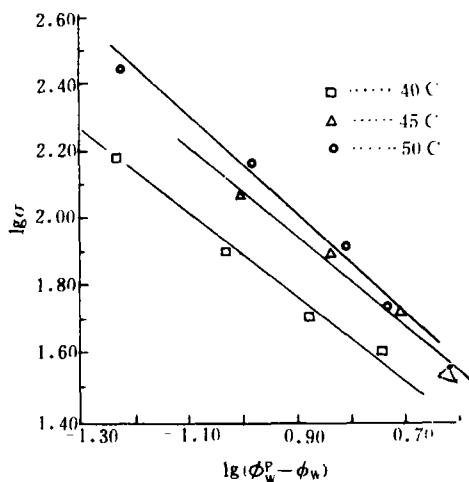


图2 P507(K)-正己醇-正庚烷-水体系的 $\lg\sigma - \lg(\phi_w^p - \phi_w)$ 曲线(当 $\phi_w^p > \phi_w$ 时)

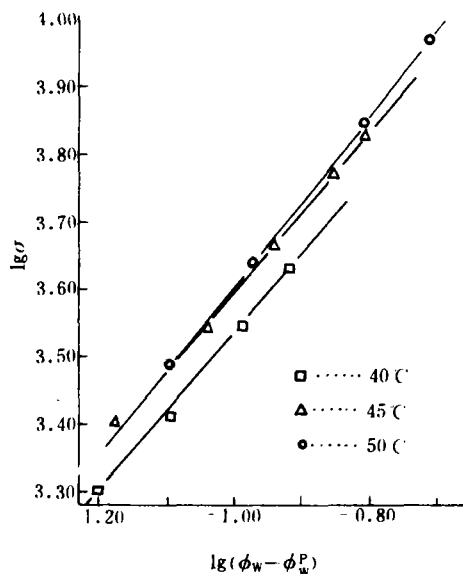


图3 P507(K)-正己醇-正庚烷-水体系的 $\lg\sigma - \lg(\phi_w - \phi_w^p)$ 曲线(当 $\phi_w^p < \phi_w$ 时)

图2直线斜率 -1.20 ± 0.05 , 图3直线斜率 1.20 ± 0.05 。温度对斜率影响不明显。因此可得

到 $s = 1.20 \pm 0.05$, $\mu = 1.20 \pm 0.05$ 。对另二体系 P507(K)-正戊醇-正庚烷-水和 SDS-正戊醇-正庚烷-水得到 s 和 μ 值与上相同。

2.4 电导率与渗透温度间的指数规律

在上述体系中,只在 P507(K)-正己醇-正庚烷-水体系中发现了温度渗透现象,如图4所示。由图4直线外推,得到 V_{H_2O} 为 17 mL、19 mL、23 mL、27 mL 时, t_p 分别为 39.5℃、36.5℃、34.5℃ 和 31.5℃。图5为 $V_{H_2O} = 19$ mL、23 mL、27 mL 时 $\lg \sigma - \lg(t - t_p)$ 曲线(σ 单位同图4)。

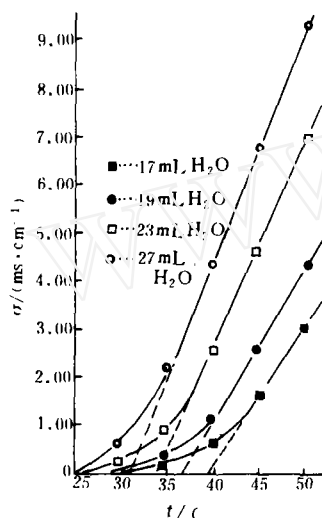


图4 P507(K)-正己醇-正庚烷-水体系 $\sigma - t$ 曲线

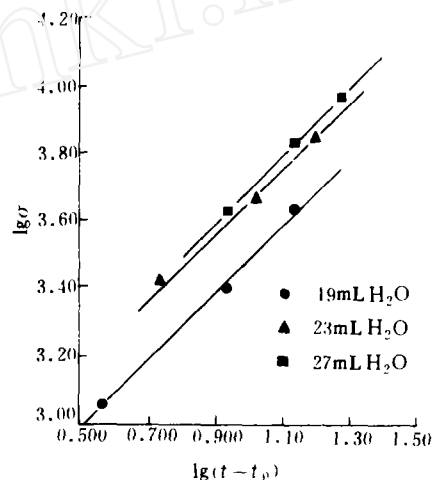


图5 P507(K)-正己醇-正庚烷-水体系 $\lg \sigma - \lg(t - t_p)$ 曲线

图5中 $V_{H_2O} = 19$ mL、23 mL、27 mL 时直线斜率分别为 0.99、0.98、1.00。因此可认为 σ 与 t_p 具有 $\sigma = k(t - t_p)$ 的关系, k 为常数。

2.5 对指数 s 、 μ 的讨论

为便于比较讨论,兹将文献中给出的不同微乳体系的 s 和 μ 值列于表2中。

表2 不同微乳体系的 s 和 μ 值

微乳体系	s	μ	文献
SDS-正戊醇-环己烷-水	1.32	1.55 ± 0.1	2
SDS-正丁醇-甲苯-盐水	1.7 ± 0.6	1.25 ± 0.2	6
AOT-癸烷-水 ^③	1.2 ± 0.1 ^①	1.7 ± 0.1 ^①	4
AOT-癸烷-水	1.17 ± 0.05 ^①	1.68 ± 0.05 ^①	8
AOT-正十一烷-水	1.20 ^②	1.94 ^②	5

① σ 与 $|t - t_p|$ 之间的指数值; ② σ 与 $|\phi - \phi_p|$ 和 $|t - t_p|$ 间具有相同指数值; ③ AOT 为 2-乙基己基磺化琥珀酸钠。

可见不同体系的 s 值比较接近,约为 1.20,本文结果也相符,但 μ 值相差较远。对于金属-

超导体(MS)体系, $s \approx 0.6 - 0.7^{[8]}$, 远小于微乳体系的 s 值。前者为静态渗透(Static Percolation), 而后者则是动态渗透(Dynamic Percolation)。由 s, μ 值也可看出, 微乳液的渗透现象比较复杂。其原因是, 微乳体系中组成扩散相的微乳颗粒比作为连续相的油分子大得多; 其次, 界面层的存在, 使微乳液不同于导电物质和绝缘物质的简单混合; 第三, 微乳颗粒之间的相互作用等因素严重影响渗透阈值^[4]。

参考文献

- 1 Lagourette B, Peyrelasse J, Boned C, et al. Percolative Conduction in Microemulsion Type Systems. *Nature*, 1979. 281:60.
- 2 Lagùes M, Ober R, Taupin C. Study of Structure and Electrical Conductivity in Microemulsions: Evidence for Percolation Mechanism and Phase Inversion. *J. Phys. (Paris) Lett.*, 1978. 39:L-487.
- 3 Safran S A, Webman I, Grest G S. Percolation in Interacting Colloids. *Phys. Rev. A*, 1985. 32(1):506.
- 4 Kim M W, Huang J S. Percolationlike Phenomena in Oil-Continuous Microemulsions. *Phys. Rev. A*, 1986. 34:719.
- 5 Ouchane M M, Peyrelasse J, Boned C. Percolation Transition in Microemulsions; Effect of Water-Surfactant Ratio, Temperature and Salinity. *Phys. Rev. A*, 1987. 35(7):3627.
- 6 Clarkson M T. Electrical Conductivity and Permittivity Measurement near the Percolation Transition in a Microemulsion. I Interpretation. *Phys. Rev. A*, 1988. 37(6):2079.
- 7 Saidi Z, Mathew C, Peyrelasse J, et al. Percolation and Critical Exponents for the Viscosity of Microemulsions. *Phys. Rev. A*, 1990. 42(2):872.
- 8 Bhattacharya S, Stokes J P, Kim M W, et al. Percolation in an Oil-Continuous Microemulsion. *Phys. Rev. Lett.*, 1985. 55(18):1884.

(收稿日期 1992年7月30日)

STUDIES ON THE PERCOLATION PHENOMENA OF ELECTRIC CONDUCTION OF P507(K)-ALCOHOL-HEPTANE-WATER MICROEMULSION SYSTEM (I) THE EXPONENTIAL LAW BETWEEN THE ELECTRIC CONDUCTIVITY AND PERCOLATION THRESHOLD

Shen Xinghai Wang Wenqing Wang Shuang Li Gailing Gao Hongcheng

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

(Received July 30, 1992)

ABSTRACT

The critical exponential law between the electric conductivity and percolation threshold or percolation temperature of the microemulsion composed of P507(K)-alcohol (pentanol, hexanol)-heptane-water was studied. It is found that the exponents between conductivity and percolation threshold for microemulsions, namely, P507(K)-alcohol-heptane-water and SDS-pentanol-heptane-water, have same values, i. e., $s = 1.20 \pm 0.05$, $\mu = 1.20 \pm 0.05$. However, the exponents μ between conductivity and percolation temperature is equal to 1.00.

Keywords Microemulsion Percolation threshold Percolation temperature Critical exponential law