

稀释法求微乳液体系的结构参数

沈兴海* 王文清 高宏成
(技术物理系)

摘 要

本文用简便、准确的稀释法求得了 SDS (十二烷基硫酸钠)-醇-正庚烷-水组成的 W/O 型微乳液的结构参数: 水内核半径 R_w 、颗粒有效半径 R_e 、界面层厚度 l 、平均聚集数 $\bar{n}$ 、颗粒总数 N_d 以及分散相所占总面积 A_d 。还求出不同水量和不同醇(正戊醇~正辛醇)时, 醇从连续相(c)转移到界面层(i)的自由能变化 $\Delta G_{c \rightarrow i}^0$ 。发现 $\Delta G_{c \rightarrow i}^0$ 、颗粒半径 R_w 与醇的碳原子数 n 具有线性关系。同时发现 R_w 与含水量 V_{H_2O} 近似呈线性关系。

关键词 微乳液; 稀释法; 结构参数

1 前 言

微乳液是由表面活性剂(S)、辅助表面活性剂(CS)、油(O)和水(W)或电解质水溶液组成的各向同性的热力学稳定体系^[1]。连续相、界面层、内核准相(Pseudophase)是主要组成部分。W/O型微乳液的连续相为油与部分醇, 内核为水微滴; 界面层由表面活性剂和醇组成。结构参数 R_e 的测定, 可用光散射法^[2]、荧光分析法^[3], 但CS在界面层的含量很难直接测定。J. Fang^[4]和 S. Bisal^[5]根据电导渗滤模型求得界面层中CS与S的摩尔数之比, 但他们所采用的渗滤阈值(Percolation threshold)并不具有普遍性。颗粒间相互作用、温度和含水量的变化等对渗透阈值均有影响^[6,7]。所以 J. Fang 和 S. Bisal 的方法的适用范围较小。

Bowcott 和 Schulman 首先采用稀释法^[8]求出 CS 在界面层和连续相中的含量。本文用稀释法求 SDS-醇-正庚烷-水体系中醇在界面的含量, 并从理论上推导出结构参数, 同时求出 $\Delta G_{c \rightarrow i}^0$ ^[9-13]。

2 实验部分

2.1 实验试剂

SDS: Sigma 产品, 含量>99%; 正庚烷、正戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇: A. R.,

* 通讯联系人

本文1992年7月16日收到

北京化工厂。水为去离子水。

2.2 稀释法原理及实验

本法基本假定是在稀释过程中,微乳颗粒、连续相和界面层的组成不随分散相所占的体积分数的变化而变。实验时,先用一定量的水、SDS 和正庚烷制成粗乳浊液,然后滴加醇至透明微乳液形成,再加入一定量正庚烷,用醇滴至澄清。重复上述过程,记下一系列正庚烷和醇的量,以 n_s/n_i 对 n_o/n_i 作图 (n_s 、 n_i 、 n_o 分别为醇、表面活性剂、油的总摩尔数),可得到一直线。直线的截距即界面层中醇和表面活性剂的摩尔数之比,即 n_i^i/n_s [1]。

微乳体系中加入油后,连续相中醇活性降低,界面层中部分醇转移到连续相中以维持吸附平衡。出现浑浊说明进了多相区,当滴醇至清后,稳定的微乳体系又重新形成。本实验在室温(约25℃)下进行。SDS 质量为 0.200 g,去离子水分别为 0.400, 0.500, 0.600, 0.700, 0.800, 0.900 mL。

3 微乳液结构参数的理论推导

以 SDS 为表面活性剂的 W/O 型微乳液体系,分散相由球状颗粒组成 [6]。如假定所有颗粒大小相等,则分散相总体积为:

$$V_d = \frac{4}{3} \pi R_d^3 \cdot N_d \quad (1)$$

界面外层总面积为:

$$A_d = 4 \pi R_d^2 \cdot N_d \quad (2)$$

R_o 与 R_w 有下列关系:

$$R_o = \sqrt[3]{\frac{V_d}{V_{H_2O}}} \times R_w \quad (3)$$

$$\text{其中, } V_d = V_{H_2O} + V_s + V_i^i \quad (4)$$

V_{H_2O} , V_s , V_i^i 分别为水、表面活性剂和界面层中醇所占的体积。

$$V_i^i = \frac{I \times n_s \times M_s}{\rho_s} \quad (5)$$

I 为界面层中醇与表面活性剂摩尔数之比, M_s 、 ρ_s 分别为醇的摩尔质量和密度。

当微乳颗粒较大时,表面活性剂和助表面活性剂在界面紧密堆积。因此,界面层中醇和表面活性剂分子极性头截面积之和应近似等于内核水微滴的总面积,即:

$$(n_s A_s + n_i^i \cdot A_s) N_A = 4 \pi R_w^2 \cdot N_d \quad (6)$$

式中, A_s , A_i 分别为表面活性剂和助表面活性剂极性头的截面积; N_A 为阿佛加德罗常数; n_i^i 为界面层中醇的摩尔数,其值为:

$$n_i^i = I \cdot n_s \quad (7)$$

由 (1) ~ (7) 式可得:

$$R_w = \frac{3 V_{H_2O}}{n_s N_A (A_s + I A_s)} \quad (8)$$

$$l = R_o - R_w \quad (9)$$

$$N_d = (V_{H_2O} + V_s + V_s^i) / (4/3)\pi R_s^3 \quad (10)$$

$$A_d = 3(V_{H_2O} + V_s + V_s^i) / R_s \quad (11)$$

$$\bar{n} = n_s N_A / N_d \quad (12)$$

由(3)式和(8)~(12)式可求出所有结构参数。计算时采用下列参数值: $A_s = 3.5 \times 10^{-19} \text{m}^2$ ^[4], $A_s = 2.0 \times 10^{-19} \text{m}^2$ ^[14]; 正戊醇, 正己醇, 正庚醇, 正辛醇的密度分别为0.815, 0.818, 0.824, 0.825 g/cm³。上述微乳体系中, SDS可假定全部聚集在界面层, 且不受含水量变化的影响^[4]。其所占体积 V_s 可由其密度 1.16 g/mL^[4] 直接获得。

4 结果与讨论

SDS(0.200g)-醇(正戊醇~正辛醇)-正庚烷-水(0.500mL)体系以及不同含水量时的 SDS(0.200g)-正戊醇-正庚烷-水体系的 $n_s/n_s \sim n_o/n_s$ 关系如图1和图2所示。

由图1和图2可求得不同条件下的直线斜率K和截距I。由I可求得 R_w , R_s , l , N_d , A_d , $\bar{n}$ 等结构参数。

本文所用醇溶水性很小, 故有:

$$n_s = n_s^i + n_s^o \quad (13)$$

n_s^o 为醇在连续相中的摩尔数。

$$\text{或} \quad n_s/n_s = n_s^i/n_s + n_s^o/n_s \quad (14)$$

由图1和图2线性关系知:

$$n_s/n_s = I + K(n_o/n_s) \quad (15)$$

比较(14)、(15)两式可得:

$$I = n_s^i/n_s \quad (16)$$

$$K = n_s^o/n_s \quad (17)$$

设醇在界面层(CS+S)和连续相(CS+O)的摩尔分数分别为 X_s^i 和 X_s^o , 则:

$$X_s^i = \frac{n_s^i}{n_s^i + n_s} \quad (18)$$

$$X_s^o = \frac{n_s^o}{n_s^o + n_o} \quad (19)$$

$$\text{所以,} \quad \frac{I(K+1)}{K(I+1)} = \frac{\frac{n_s^i}{n_s} \times \frac{n_s^o + n_o}{n_o}}{\frac{n_s^o}{n_o} \times \frac{n_s^i + n_s}{n_s}} = \frac{X_s^i}{X_s^o} \quad (20)$$

这样, 由I、K可求得 $\Delta G_{C \rightarrow i}^0$ 值^[9]:

$$\Delta G_{C \rightarrow i}^0 = -RT \ln \frac{X_s^i}{X_s^o} = -RT \ln \frac{I(K+1)}{K(I+1)} \quad (21)$$

R_w , R_s , N_d , l , $\bar{n}$, A_d 和 $\Delta G_{C \rightarrow i}^0$ 的计算值列于表1和表2中。

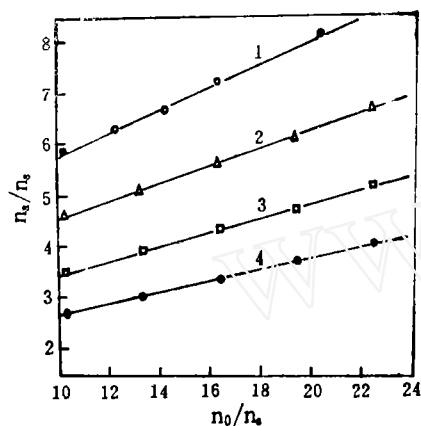
由表1和表2数据, 作 $-\Delta G_{C \rightarrow i}^0$, R_w , $\bar{n}$ 对醇碳原子数 n 和含水量 V_{H_2O} 曲线, 如图3~图8所示。

表 1 SDS(0.200g)-醇-正庚烷-水(0.500mL) 体系的结构参数和 $\Delta G_{C \rightarrow i}^0$ 值

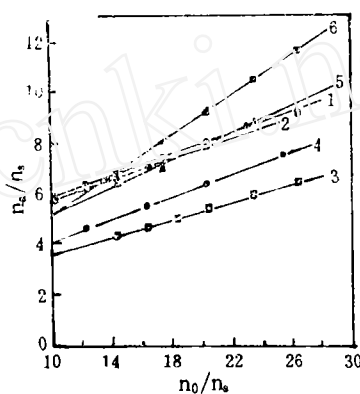
醇	K	I	$R_w/10^{-9}\text{m}$	$R_o/10^{-9}\text{m}$	$N_d/10^{19}$	$\bar{n}$	$A_d/10^3\text{m}^2$	$\Delta G_{C \rightarrow i}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$l/10^{-10}\text{m}$
正戊醇	0.206	3.70	1.573	1.947	3.070	28.49	1.461	-3.789	3.74
正己醇	0.171	2.85	1.864	2.282	1.845	47.41	1.206	-4.025	4.18
正庚醇	0.138	2.08	2.239	2.697	1.065	82.13	0.973	-4.258	4.58
正辛醇	0.108	1.68	2.500	2.989	0.765	114.4	0.858	-4.615	4.89

表 2 SDS(0.200g)-正戊醇-正庚烷-水体系在不同含水量时的结构参数和 $\Delta G_{C \rightarrow i}^0$ 值

含水量/mL	K	I	$R_w/10^{-9}\text{m}$	$R_o/10^{-9}\text{m}$	$N_d/10^{19}$	$\bar{n}$	$A_d/10^3\text{m}^2$	$\Delta G_{C \rightarrow i}^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$l/10^{-10}\text{m}$
0.400	0.206	0.308	1.236	1.593	5.058	17.29	1.612	-3.803	3.57
0.500	0.206	3.70	1.573	1.947	3.070	28.49	1.461	-3.789	3.74
0.600	0.168	2.00	2.744	3.165	0.694	126.1	0.873	-3.803	4.21
0.700	0.216	2.00	3.201	3.630	0.510	171.5	0.837	-3.280	4.29
0.800	0.264	2.60	3.154	3.576	0.609	143.6	0.978	-3.076	4.22
0.900	0.384	1.40	4.900	5.357	0.183	478.8	0.659	-1.843	4.57

图 1 SDS(0.200g)-醇-正庚烷-水(0.500mL) 体系的 $n_w/n_a \sim n_o/n_s$ 关系

(1) 正戊醇; (2) 正己醇; (3) 正庚醇; (4) 正辛醇

图 2 SDS(0.200g)-正戊醇-正庚烷-水体系在不同含水量时的 $n_w/n_a \sim n_o/n_s$ 关系

(1) 0.400mL; (2) 0.500mL; (3) 0.600mL; (4) 0.700mL; (5) 0.800mL; (6) 0.900mL

由图 3 知, $-\Delta G_{C \rightarrow i}^0$ 与醇碳原子数 n 具有很好的线性关系, 其直线方程为:

$$-\Delta G_{C \rightarrow i}^0 = 2.74 + 0.211n \quad (25^\circ\text{C}) \quad (22)$$

即醇每增加一个碳原子, 体系自由能变化约为 $0.211\text{kJ}/\text{mol}\cdot\text{CH}_2$ 。可见醇碳原子数增大有利于微乳体系的形成和稳定。而图 4 说明: $V_{\text{H}_2\text{O}} < 0.600\text{mL}$ 时, $-\Delta G_{C \rightarrow i}^0$ 基本不变; $V_{\text{H}_2\text{O}} >$

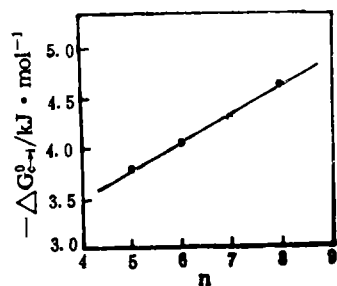


图3 SDS(0.200g)-醇-正庚烷-水(0.500 mL)体系的 $-\Delta G_{C \rightarrow i}^0 \sim n$ 线性关系

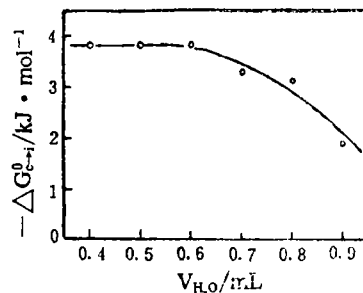


图4 SDS(0.200g)-正戊醇-正庚烷-水体系的 $-\Delta G_{C \rightarrow i}^0 \sim V_{H_2O}$ 曲线

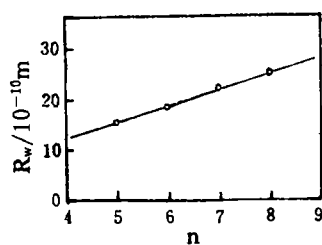


图5 SDS (0.200g)-醇-正庚烷-水(0.500mL)体系的 $R_w \sim n$ 线性关系

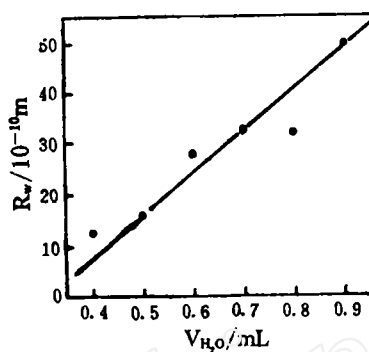


图6 SDS (0.200g)-正戊醇-正庚烷-水体系的 $R_w \sim V_{H_2O}$ 线性关系

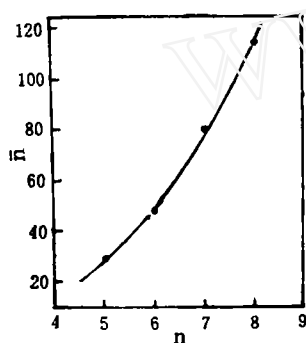


图7 SDS (0.200g)-醇-正庚烷-水(0.500mL)体系的 $\bar{n} \sim n$ 曲线

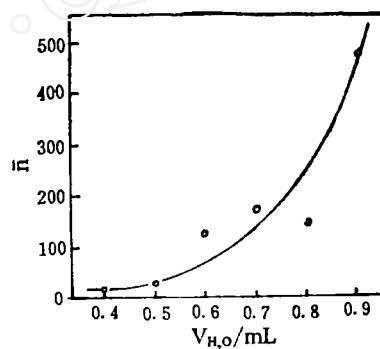


图8 SDS(0.200g)-正戊醇-正庚烷-水体系的 $\bar{n} \sim V_{H_2O}$ 曲线

0.600mL 时, $-\Delta G_{C \rightarrow i}^0$ 开始下降。这说明在一定范围内含水量增大也有利于微乳体系的形成和稳定。但这种稳定作用随含水量的增大而减小。可推知, 含水量继续增大到一定程度, 将不利于微乳液的稳定而使其分相。

R_w 与 n 也有很好的线性关系 (图5), 其直线方程为:

$$R_w = 10.20 + 3.20n \quad (23)$$

即醇每增加一个碳原子, 水内核半径约增大 $3.20 \times 10^{-10} \text{m}$ 。由图 6 知, R_w 与 V_{H_2O} 近似呈线性关系, 这与 M. Kotlarchk^[15]和 B. H. Robinson^[16]用小角中子散射实验得出的结论一致。同样, 微乳体系中表面活性剂的平均聚集数 $\bar{n}$ 也随醇碳原子数或含水量的增大而迅速上升(图 7, 图 8)。

ΔG_{0-i}^0 与 n 的线性关系早已被很多作者发现^[10,13]。而 R_w 与 n 的线性关系尚未见报道, 是否具有普遍性尚待进一步研究。

下面从能量角度对醇在形成微乳液时所起的作用作些讨论, 从而进一步理解以上结果。

形成微乳液的总自由能为^[17]:

$$f = \Delta g_m + f_i \quad (24)$$

f_i 为界面自由能, 其值为:

$$f_i = \left(\frac{3\phi}{R} \right) \left[\gamma + 2K' \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{R^0} \right)^2 \right] \quad (25)$$

式中 ϕ 为分散相所占的体积分数; R 为微乳颗粒半径, 相当于上文的 R_s ; γ 为界面张力; R^0 是颗粒自然曲率半径; K' 是界面膜层的硬度常数。 Δg_m 由两部分组成: 一是球形颗粒在油相中的混合自由能, 即 G_{mix} ; 二是颗粒之间相互作用 F 。 G_{mix} 和 F 的表达式为^[18]:

$$G_{mix} = N_d kT \left[\ln \phi - 1 + \frac{\phi(4-3\phi)}{(1-\phi)^2} - \frac{3}{2} \ln \frac{16R^3}{v_w} \right] \quad (26)$$

式中 v_w 为单个水分子体积; k 为玻尔兹曼常数。

$$\begin{aligned} F &= \frac{kT}{v_{hs}} \times \frac{\phi^2}{2} \times \left(\frac{4\pi}{kTv_{hs}} \int_{R^0}^{\infty} U_s(r) r^2 dr \right) \\ &= 2\pi(\phi/v_{hs})^2 \int_{R^0}^{\infty} U_s(r) \cdot r^2 dr \end{aligned} \quad (27)$$

式中 v_{hs} 为单个微乳颗粒所占的体积; r 是颗粒球心之间的距离; $U_s(r)$ 是颗粒作用能函数。

Roux 等^[19]发现:

$$\begin{aligned} U_s(r) &= 0 & (r > 2R \text{ 时}) \\ U_s(r) &= -kT\Delta\rho(2R-r)^2 \left(2R + \frac{r}{2} \right) / 6 & (2R - \xi < r < 2R \text{ 时}) \\ U_s(r) &= \infty & (r < 2R - \xi \text{ 时}) \end{aligned} \quad (28)$$

式中 ξ 是界面层中油分子可渗入的厚度, 近似为表面活性剂与助表面活性剂的链长之差; $\Delta\rho$ 是油在连续相和界面层可渗入部分的密度之差。

由式(25)可看到: 醇的链越长, 其表面活性越强, 从而降低 γ 值, 使 f_i 有下降趋势; 而另一方面, 醇的链长增大, 可使界面膜层的强度变大, 即使 K' 增大, 从而使 f_i 具有上升趋势。此外, 不同的醇使 R , R^0 均不同, 从而影响 f_i 值。

醇链长的不同也影响到颗粒之间的相互作用。醇链长不同, $\Delta\rho$ 和 R 不同, 从而 $U_s(r)$ 发生变化。醇链长对 R 的影响也使 G_{mix} 改变。

从以上分析中可看到,醇对微乳液自由能的影响是对 f_i 、 G_{mix} 和 F 三个能量因子影响的综合效应。值得注意的是, (25) ~ (28) 式都很复杂,而 $\Delta G_{c-i}^0 \sim n$ 和 $R_w \sim n$ 却具有简单的线性关系,从而使问题简单化。所以本文得到的结果对理解微乳液的形成和稳定具有指导意义。

5 结 论

本文用稀释法求得了助表面活性剂在界面层中的含量,进而从理论上推导出了微乳液的结构参数。并求得了醇从连续相转移到界面层时的标准自由能变化 ΔG_{c-i}^0 。发现 ΔG_{c-i}^0 、 R_w 与 n , R_w 与 V_{H_2O} 均具有线性关系。

根据本文提出的方法,可进一步系统地研究烷烃链长、表面活性剂链长和极性头大小、水内核中电解质浓度以及温度等多种因素对微乳液结构参数的影响。此外,由以上计算结果可进一步求出 ϕ 、 v_{hs} 。再测定出 γ 、 $R^{[20]}$ 、 $K'^{[21,22]}$,并估算出 $\Delta\rho$ 后,就可得到 f_i 、 G_{mix} 和 F 三因子的大小。这就可使醇对微乳液稳定性的影响量化。

参 考 文 献

- [1] Prince, L. M., Microemulsions, Academic Press, New York, 1977.
- [2] Zana, R., Surfactant Solutions, Surface Science Series, Vol. 22, Marcel Dekker, New York, 1987.
- [3] Lang, J., Masolo, J., Zana, R., Luisi, P., J. Phys. Chem., **94**, 3069 (1990)
- [4] Fang, J., Venable, R. L., J. Colloid and Interface Science, **116** (1), 269 (1987)
- [5] Bisal, S., Bhattacharya, P. K., Moulik, S. P., J. Phys. Chem., **94**, 330 (1990)
- [6] Bug, A. L. R., Safran, S. A., Grest, G. S., Phys. Rev. Lett., **55** (18), 1896 (1985)
- [7] Moha-Ouchane, M., Peyrelasse, J., Boned, C., Phys. Rev. A, **35** (7), 3027 (1987)
- [8] Bowcott, J. E., Schulman, J. H., Z. Electrochem. Phys. Chem., **59**, 283 (1955)
- [9] Gerbacia, W., Rosane, R. L., J. Colloid and Interface Science, **44**, 242 (1973)
- [10] Bansal, V. K., Chinnaswamy, K., Ramachandran, C., Shah, D. O., J. Colloid and Interface Science, **72** (3), 524 (1979)
- [11] Bansal, V. K., Shah, D. O., O'Connell, J. P., J. Colloid and Interface Science, **75** (2), 462 (1980)
- [12] 陈宗淇, 陈立淇, 郝策, 张承增, 化学学报, **48**, 528 (1990)
- [13] 郝策, 石彩云, 陈宗淇, 肖贵世, 宗聚渭, 程德书, 高等学校化学学报, **12** (10), 1357 (1991)
- [14] Adamson, A. W., Physical Chemistry of Surfaces, Interscience: New York, Chapter III, 1960.
- [15] Kotlarchyk, M., Chen, S. H., J. Phys. Chem., **86** (17), 3273 (1982)
- [16] Robinson, B. H., Toprakcioglu, C., Dore, J. C., J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, **80**, 13 (1984)
- [17] Hou, M. J., Shah, D. O., Langmuir, **3**, 1086 (1987)
- [18] Overbeek, J. TH. G., J. Colloid and Interface Science, **119** (2), 422 (1987)
- [19] Roux, D., Belloq, A. M., Bothorel, P., in Surfactants in Solution, K. L. Mittal, B. Lindman, Eds., Plenum, New York, 1984, p. 1843.
- [20] Mitchell, D. J., Ninham, B. W., J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, **77**, 601 (1981)
- [21] Lianos, P., Zana, R., J. Phys. Chem., **86**, 4809 (1982)
- [22] Borkorec, M., Eicke, H. F., Chem. Phys. Lett., **157**(5), 457 (1989)

Calculating the Structural Parameters of Microemulsion Systems by Dilution Method

SHEN Xinghai, WANG Wenqing, GAO Hongcheng

(Department of Technical Physics, Peking University)

Abstract

The structural parameters of the SDS (sodium dodecyl sulfate)-alcohol-heptane-water system, i. e., the radius of inner water droplet R_w , the effective radius of particle R_e , the length of interface l , the average aggregation number of surfactant n , the total number of particles N_d and the total interfacial area of dispersed phase A_d , were obtained by means of dilution method and theoretical calculation. The change of standard free energy $\Delta G_{c \rightarrow i}^\circ$ for alcohol to transfer from the continuous phase to the interfacial membranes was also calculated. It was found that the linear relationships exist between $\Delta G_{c \rightarrow i}^\circ$ or R_w and the carbon atom number of alcohol n , and between R_w and the water content V_{H_2O} .

Key words Microemulsion; Dilution method; Structural parameter