

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

影响反相微乳液导电性能的因素

彭春玉 周海晖 曾伟 焦树强 罗胜联 旷亚非*

(湖南大学 化学化工学院, 长沙 410082)

摘要 分别以聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)或十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂, 与正己烷、正己醇和水构成反相微乳液. 研究了水相 H^+ 浓度、表面活性剂、助表面活性剂等对微乳液导电性能的影响. 结果表明, 增加水相 H^+ 浓度可大幅度提高反相微乳液的导电能力, 当 H^+ 浓度由 $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 微乳液的电导率可提高 1~2 个数量级. 当水相 H^+ 浓度为 $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, 微乳液的电导率随溶水量的增大而增大, 水油体积比为 3:10 时, 两种体系的电导率均达到 $3200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Triton X-100 浓度对微乳液的电导率影响较大, 电导率随其浓度增加而增大; 而 CTAB 浓度对微乳液电导率的影响较小, 电导率随其浓度增加略有减小; 助表面活性剂正己醇使非离子型反相微乳液的电导率下降, 而使阳离子型反相微乳液的电导率先增大, 然后减小, 呈驼峰状变化.

关键词: 反相微乳液, 电导率, H^+ 浓度, 表面活性剂, 助表面活性剂, 温度

中图分类号: O648

Studies on the Conductivity of Reverse Microemulsion

PENG, Chun-Yu ZHOU, Hai-Hui ZENG, Wei JIAO, Shu-Qiang LUO, Sheng-Lian KUANG, Ya-Fei*

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan University, Changsha 410082, P. R. China)

Abstract Surfactant p-octyl polyethylene glycol phenyl ether (Triton X-100) or cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) was mixed with *n*-hexane, *n*-hexanol, and water for preparing reverse microemulsion. The effects of H^+ concentration in water phase, concentrations of surfactant and cosurfactant on the microemulsion conductivity were studied. The results demonstrated that increasing H^+ concentration in water phase enhanced the conductivity of reverse microemulsion greatly. The conductivity of microemulsion could be increased by 1~2 orders of magnitude as the H^+ concentration increased from $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ to $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. When the H^+ concentration of water phase was $10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, the conductivity of microemulsion enhanced as the water volume increased. The conductivity of these microemulsion increased to about $3200 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ when the volume ratio of water to oil was 3:10. The conductivity of microemulsion was enhanced as the Triton X-100 concentration increased, while it decreased with the increase of the CTAB concentration. The conductivity of non-ionic microemulsion decreased with the increase of cosurfactant concentration, while the conductivity of ionic microemulsion showed a camel shape change with the cosurfactant concentration.

Keywords: Reverse microemulsion, Conductivity, H^+ concentration, Surfactant, Cosurfactant, Temperature

关于反相微乳液的导电机理有两种观点, 一种认为液滴粒子在电场力的作用下产生泳动而发生碰撞, 使界面层中的表面活性剂分子跃迁从而使 W/O 型微乳液具有导电性^[1]; 另一种观点认为是水内

核中的电解质离子穿过界面层的跃迁引起导电^[2]. Bumajdad 等^[3]描述了两种不同类型的微乳液导电体系, 第一种体系的电导率在水相体积分数增加到一个临界值后急剧增加, 这种体系与电导率的渗滤理

Received: October 10, 2005; Revised: November 14, 2005. *Correspondent, E-mail: yafeik@163.com; Tel: 0731-8821874; Fax: 0731-8713642.
湖南省科学技术项目(05JT1026)资助

论^[4]相似,被称为渗滤微乳液.第二种体系的电导率很低,并有一个最大值和最小值,被称为非渗滤微乳液.第二种体系中最初的电导率的增加可能是水含量的增加导致表面活性剂的分离而引起的,当电导率达到一个最大值后又呈下降趋势,这是因为水合表面活性剂聚集被微乳液滴所取代;而电导率降到最低值后的上升归因于液滴的团聚和连结^[3,5].

反相微乳液电导行为的研究主要集中于电导的渗透现象^[6-7],近年来,添加剂对电导渗透的影响也有报道^[8-10].然而有关反相微乳液的组分,特别是水相组成对反相微乳液电导率影响的报道不多.Hao等^[11]在研究非离子型微乳液的热力学性质时发现,水相pH值的降低有利于微乳液的稳定,但未讨论水相pH变化对反相微乳液导电性能的影响.一般认为反相微乳液是不导电或难导电体系,不能作为导电溶液加以利用.若能通过改变反相微乳液的组成或结构大幅度提高其导电性能,使它由不导电溶液变为导电溶液,将会大大拓宽反相微乳液的理论和应用研究范围.本文分别以聚乙二醇辛基苯基醚(Triton X-100)或十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)为表面活性剂,以正己醇为助表面活性剂,正己烷为油相,与水形成反相微乳液,研究了水相pH、表面活性剂、助表面活性剂等对反相微乳液导电性能的影响.

1 实验

1.1 试剂

Triton X-100、CTAB、正己醇、正己烷、盐酸、NaOH、NaCl均为分析纯试剂.水为二次蒸馏水,水相pH值用5 mol·L⁻¹ NaOH或HCl溶液调节.

1.2 仪器

SDD-11A型电导率仪,上海雷磁仪器厂.KQ218超声波清洗器,昆山市超声仪器有限公司.5804 R高速离心机,Eppendorf,德国.

1.3 实验方法

反相微乳液各组分比例为正己烷:正己醇:Triton X-100(或CTAB):水相=10 mL:10 mL:5 mL(或2 g):1.5 mL.将各组分混合均匀,超声波震荡至体系完全透明后,在相同温度下测定电导率(研究温度对电导率的影响时除外).研究不同组分对电导率的影响时,只改变其中某一组分的比例,其它组分固定.

2 结果与讨论

2.1 水相中H⁺浓度与微乳液电导率的关系

以Triton X-100(5 mL)、CTAB(2 g)为表面活性剂,正己烷(10 mL)、正己醇(10 mL)和具有不同pH的水(1.5 mL)组成微乳液,测定含有不同H⁺浓度的水相对反相微乳液电导率的影响.图1示出了水相H⁺浓度与反相微乳液的电导率关系曲线.从图中可看出,随水相H⁺浓度的增大微乳液的电导率显著增加,H⁺浓度由1 mol·L⁻¹增加到10 mol·L⁻¹时,Triton X-100体系的电导率增大了近1个数量级,CTAB体系电导率约增大了2个数量级,这种显著的变化尚未见文献报道.Zhang等^[12]认为非离子型微乳体系是靠液滴内核中电解质离子导电,电解质浓度较大时,既直接有利于导电的进行,也有利于对液滴双电层的压缩,使液滴之间容易接近而聚结,导电通道较容易形成.实验中发现,在水相中添加NaCl或NaOH电解质,Triton X-100和CTAB两种体系反相微乳液的溶水量和稳定性均大幅度降低,微乳液的电导率无法大幅度提高;但用HCl调节水相的pH,即便水相氢离子浓度达到10 mol·L⁻¹,微乳液的溶水量都不会减少且相当稳定,在10000 r·min⁻¹的高速离心作用下仍保持透明不分层,与Hao等^[11]的研究结果相吻合.阳离子型微乳体系(CTAB体系),主要靠分散水滴碰撞导电,H⁺穿过膜层而在颗粒间跃迁成为主要的导电方式.因此,H⁺浓度增大,其跃迁的几率增大,电导率便迅速上升.当水相盐酸浓度为10 mol·L⁻¹时,Triton X-100和CTAB体系中的电导率分别为922和500 μS·cm⁻¹.

2.2 不同pH水相体积含量(水油体积比)对微乳液电导率的影响

保持上述两种反相微乳液的其它组分体积不

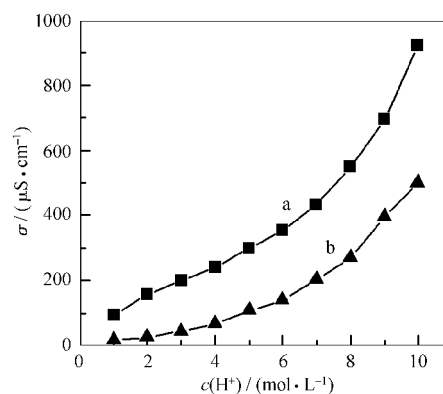


图1 H⁺浓度对电导率的影响

Fig.1 The effect of H⁺ concentration on the conductivity

a) Triton X-100 system; b) CTAB system

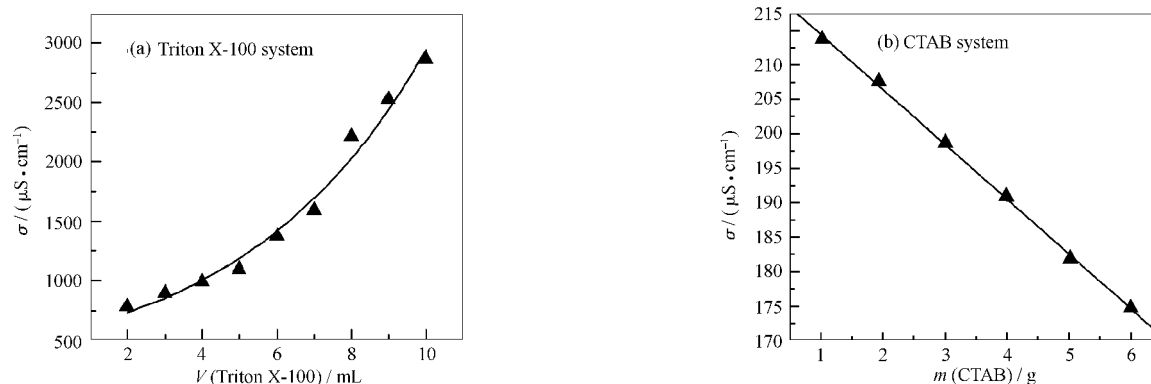


图2 表面活性剂含量对电导率的影响

Fig.2 The relation between the surfactant concentration and conductivity

$$c(\text{H}^+) = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

变,研究了水相体积含量(水油体积比)变化对反相微乳液电导率的影响.结果表明,当水相 H^+ 浓度为 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, Triton X-100 和 CTAB 两种体系的电导率开始均随着水油体积比的增加而增加.水油体积比由 0.5:10 增加到 1:10 时, Triton X-100 体系电导率由 $1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 上升到 $2.85 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 继续增加水量,电导率略有下降;对 CTAB 体系,当水油体积比为 0.5:10 时,电导率为 $3 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 继续增加水量,电导率迅速上升,水油体积比为 1:10 时电导率达到 $11 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 之后电导率基本保持不变.但无论是 Triton X-100 体系还是 CTAB 体系,水相 H^+ 浓度为 $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,在任一水油体积比下的反相微乳液电导率都保持在很低的水平.当水相 H^+ 浓度为 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时,上述两体系的电导率均随水油体积比的增大而增加,水油体积比为 0.5:10 时, Triton X-100 和 CTAB 体系的电导率分别为 145.2 和 $9.75 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 水油体积比为 1.5:10 时,两体系的电导率分别为 850 和 $245 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$; 而当水油体积比达到 3:10 时,两反相微乳液的电导率均上升到 $3200 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$.

在 W/O 微乳液中,由于连续相不导电,微乳液的导电性由微乳液液滴的导电性决定^[13],当水油体积比较低时,分散相质量分数增大,主要用于增大分散相的数目^[14].因此,电导率呈线性缓慢增加.当水油体积比较大时,分散相的直径增大,由于体系表面活性剂、助表面活性剂和油的量固定,液滴的膨胀使界面膜中的分子密度降低从而使膜强度降低,电解质离子更容易穿透界面膜使电导率增大.具有不同 H^+ 浓度的水油体积比对反相微乳液电导率的影响结果表明,只有当水相氢离子浓度很大时($10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$),

反相微乳液的电导率才会随水油体积比的增大持续增大,进一步证明水相 H^+ 浓度是导致反相微乳液电导率发生变化的关键因素.

2.3 表面活性剂含量对微乳液电导率的影响

在 Triton X-100 体系中,随 Triton X-100 体积的增加,微乳液的电导率增加幅度较大(图 2a).而在 CTAB 体系中,增加 CTAB 质量,微乳液的电导率却逐渐降低(图 2b).比较两体系中电导率的变化幅度可知, Triton X-100 由 2 mL 增至 10 mL,电导率从 $750 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 增至 $3000 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,增大了 4 倍;而 CTAB 由 1 g 增至 6 g,体系的电导率从 $215 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ 减小到 $175 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$,只减小了 1/5.对于非离子型微乳液,由于水分子以氢键方式与 Triton X-100 亲水部分结合,从而渗入到界面膜内部^[15].这些水分子被视为微乳液水相中 H^+ 渗入界面膜内部的桥梁,界面膜中的 H^+ 在电场力作用下有进一步朝界面膜外移动的趋势,从而一定程度上起到了导电作用,所以表面活性剂含量越大,允许与其结合的水分子越多,移向界面膜外的 H^+ 也越多,导电性就越好.对于离子型体系,无水时,体系由聚集数很小的反向胶束组成.反向胶束中表面活性剂阳离子与 Br^- 组成离子对,充当导电载体.由于离子对的极性较小,故电导率很小.当含水量增大时,这些离子对的极性明显增大,从而使电导率上升^[16].在含水量不变的情况下增加离子型表面活性剂 CTAB,相当于在一定程度上减小了水/表面活性剂的比例,故导致电导率逐渐减小.

2.4 电导率与醇含量的关系

助表面活性剂(一般为醇)加入到反相微乳液体系,可改善油水两相界面的性质,降低界面张力,因

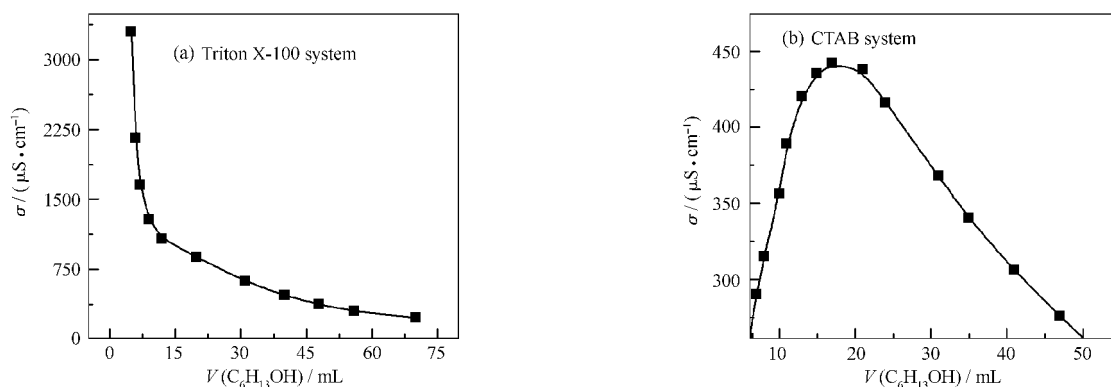
图3 正己醇加入量(V)对电导率(σ)的影响

Fig.3 The relation between the cosurfactant concentration and conductivity

 $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

此助表面活性剂在一定程度上也会对电导率有所影响. 图3示出了电导率与正己醇含量的关系. 如图3a所示, Triton X-100体系正己醇含量较低时, 微乳液电导率随正己醇含量增加而急剧下降, 正己醇的加入量达到10 mL后, 电导率下降变得比较缓慢. 而CTAB体系(图3b)在正己醇含量较低时, 电导率随正己醇含量增加迅速增大; 正己醇的加入量为20 mL时微乳液的电导率达到了一个峰值, 随后, 微乳液的电导率又随正己醇含量的增加快速下降. 正己醇对微乳液电导率的影响主要通过改变界面膜的强度来实现. 助表面活性剂主要分布在界面相, 它们的取向与表面活性剂分子类似, 即以—OH基朝向水侧, 烷基朝向油侧. 对于非离子体系, 醇的—OH基可与非离子的环氧乙烷(EO)链形成氢键而可能影响表面活性剂分子与水相的作用能. 醇的增加将使更多的EO链与—OH基形成氢键而减少水分子与表面活

性剂的氢键结合, 从而使 H^+ 进入界面膜的量有所减少(见2.3节). 对于阳离子体系, 醇的存在将显著降低离子型表面活性剂的反离子束缚系数^[17-18]. 当醇含量增加时, 表面活性剂的反离子束缚系数降低使得 H^+ 能更容易穿透界面膜, 当醇含量增加到一定值时, 反离子束缚系数达到它的临界最低值, 电导率出现峰值. 继续增加醇量, 过量的醇将游离在油水界面膜上, 且醇和醇之间可通过氢键结合形成聚集体, 一定程度上将影响离子的穿透从而使电导率逐渐下降.

2.5 温度对电导率的影响及体系的活化能

Triton X-100和CTAB两种体系的电导率均随温度的升高而升高, 因为温度升高, 粒子(离子)热运动加剧, 一方面分散相相互碰撞的几率增加, 另一方面水核中电解质离子对液滴界面膜的穿透能力增加^[19-20]. 根据电导率 σ 与温度 T 和活化能 ΔE 的关系式^[2]:

$$\lg \sigma = \lg K - \Delta E / 2.303RT$$

其中 K 为与界面层厚度有关的常数. 以 $\lg \sigma$ 对 $1/T$ 作图, 可得一直线, 直线的斜率 k 为 $-\Delta E / 2.303R$, 由此可求得这两种体系的电导活化能. 图4示出了Triton X-100和CTAB两种体系的电导率随温度的变化曲线. 由图可算出, Triton X-100体系和CTAB体系的活化能分别为16.99和16.42 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 明显低于一般反相微乳液的活化能^[19, 21].

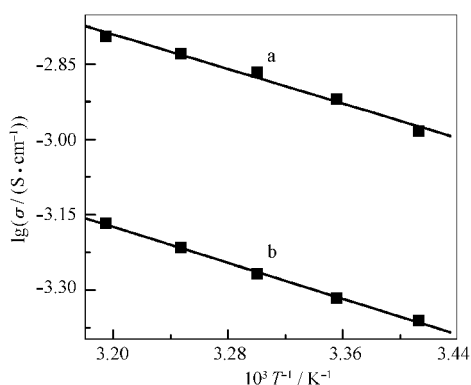


图4 温度对电导率的影响

Fig.4 The effect of temperature on conductivity

a) Triton X-100 system; b) CTAB system. $c(\text{H}^+) = 10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

3 结论

通过对两种不同类型表面活性剂组成的反相微乳液电导率的研究表明, 降低水相pH值不仅有利于微乳液的稳定性, 同时还可大幅度提高微乳液的

电导率. 当水相氢离子浓度由 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 增加到 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 微乳液的电导率可增大 1~2 个数量级. 改变表面活性剂和助表面活性剂的含量, 同样会使反相微乳液的电导率发生变化, 但 Triton X-100 体系和 CTAB 体系变化规律不尽相同. 改变微乳液温度, 两体系电导率均能得到提高.

References

- 1 Shen, X. H.; Wang, W. Q.; Gu, G. X. *Chem. J. Chin. Univ.*, **1993**, **14**(5): 717 [沈兴海, 王文清, 顾国兴. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1993**, **14**(5):717]
- 2 Mukhopadhyay, L.; Bhattacharya, P. K.; Moulik, S. P. *Colloids and Surfaces*, **1990**, **50**:295
- 3 Bumajdad, A.; Eastoe, J. J. *Colloid Interface Sci.*, **2004**, **274**: 268
- 4 Kilpatrick, S. *Mod. Phys.*, **1973**, **45**: 574
- 5 Baker, R. C.; Florence, A. T.; Ottewill, R. H.; Tadros, T. F. *J. Colloid Interface Sci.*, **1984**, **100**: 332
- 6 Bisal, S. R.; Bhattacharya, P. K.; Moulik, S. P. *J. Phys. Chem.*, **1990**, **94**:530
- 7 Peyrelasse, J.; Boned, C. *Phys. Rev. A*, **1990**, **41**: 938
- 8 Ray, S.; Bisal, S. R.; Moulik, S. P. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1993**, **89**:3227
- 9 Ray, S.; Paul, S.; Moulik, S. P. *J. Colloid Interface Sci.*, **1996**, **183**: 6
- 10 Nazzario, L. M. M.; Hatton, T. A.; Crespo, J. P. S. G. *Langmuir*, **1996**, **12**: 6326
- 11 Hao, C.; Bi, Y. S.; Sun, Z. G.; Chen, Z. Q. *Acta Chimica Sinica*, **1993**, **51**: 1 [郝 策, 毕研枢, 孙志刚, 陈宗淇. 化学学报 (*Huaxue Xuebao*), **1993**, **51**:1]
- 12 Zhang, J. S.; Xue, M. L.; Yu, Y. L.; Ren, Z. H. *Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology*, **1997**, **18**(1): 13 [张积树, 薛美玲, 于永良, 任志华. 青岛化工学院学报(*Qingdao Huagong Xueyuan Xuebao*), **1997**, **18**(1):13]
- 13 Luo, J. Q.; Zhao, X. H.; Zhou, G. *Chem. J. Chin. Univ.*, **2004**, **25**(6): 1085 [罗静卿, 赵新华, 周 固. 高等学校化学学报(*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **2004**, **25**(6): 1085]
- 14 Eicke, H. F.; Borkovec, M. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**:314
- 15 Fujimoto, T. New introduction of surfactant. Trans. Gao, Z. J.; Gu, D. R. Beijing: Chemical Industry Press, 1989:103 [藤本武彦(日)著. 新表面活性剂入门. 高仲江, 顾德荣译. 北京: 化学工业出版社, 1989:103]
- 16 Shen, X. H.; Wang, W. Q.; Wang, S.; Li, G. L.; Gao, H. C. *Uranium Mining and Metallurgy*, **1993**, **12**(2): 88 [沈兴海, 王文清, 王 爽, 李改玲, 高宏成. 铀矿冶(*You Kuangye*), **1993**, **12**(2):88]
- 17 Zana, R.; Yiv, S.; Strazielle, C.; Lianos, P. *J. Colloid Interface Sci.*, **1981**, **80**: 208
- 18 Jain, A. K.; Singh, R. P. B. *J. Colloid Interface Sci.*, **1981**, **81**: 536
- 19 Yang, Z. M.; Xin, W. Y.; Zhang, J. *Journal of Yunnan University*, **2000**, **22**(2): 126 [杨中民, 信文瑜, 张 瑾. 云南大学学报 (*Yunnan Daxue Xuebao*), **2000**, **22**(2):126]
- 20 Lu, J. J.; Tang, X. G. *Shandong Science*, **2002**, **15**(2): 35 [鲁建军, 汤兴国. 山东科学(*Shandong Kexue*), **2002**, **15**(2):35]
- 21 Teng, H. N.; Zhou, X. T. *Journal of Qingdao University of Science and Technology*, **2003**, **24**(3): 196 [滕弘霓, 周秀婷. 青岛科技大学学报(*Qingdao Keji Daxue Xuebao*), **2003**, **24**(3):196]