

## SDS/BA/H<sub>2</sub>O 体系的扩散系数与结构特性

刘天晴 郭 荣 于卫里 沈 明  
(扬州大学师范学院化学系, 扬州 225002)

**摘要** 在无探针条件下, 用电化学方法测定了 SDS/BA/H<sub>2</sub>O 三组分体系的扩散系数和扩散活化能. 结果表明, L<sub>1</sub> 区域由 O/W 结构微乳液与油、水双连续结构微乳液 (BI) 两个小区域组成, 并不是单一的 O/W 区域. 在 O/W 区域内, 微乳液以液滴状态存在, 具有较好的扩散性能和较小的扩散活化能; 在 BI 区域, 水与 BA 同作为连续相与被增溶相存在, 缔合体系呈网络结构, 扩散性能较低, 扩散活化能较大.

**关键词:** 循环伏安法, 扩散系数, 活化能, 微乳液, 胶束

微乳液通常是由表面活性剂、助表面活性剂、油与水等组成的低粘度、外观透明、各向同性的热力学稳定体系<sup>[1]</sup>. 作为微乳液的基体, 表面活性剂、助表面活性剂、水三组分体系, 与四组分微乳液体系具有相同的性质. 因此, 为了研究方便, 人们通常以表面活性剂、助表面活性剂、水三组分微乳液基体来研究微乳液的各种性质<sup>[1-2]</sup>. SDS(十二烷基硫酸钠)/BA(苯甲醇)/H<sub>2</sub>O 体系具有表面活性剂多组分缔合体体系的典型特征, 我们曾经以相图法测定了该体系中各向同性的富 BA 单相区域 L<sub>2</sub>、富水单相区域 L<sub>1</sub>、层状液晶区域 L<sub>C</sub> 和六角状液晶区域 Hex 等四个区域在 SDS/BA/H<sub>2</sub>O 三组分体系相图中的位置, 并以小角 X 射线衍射测定了该体系中层状液晶和六角状液晶的结构特征, 但对各向同性的富水相区域 L<sub>1</sub> 内 SDS 缔合体的结构情况, 未能作详细的研究, 仅按常规, 作为 O/W 结构处理<sup>[3]</sup>.

电化学测量是一种简便、快速的研究方法, 近年来已开始被应用于微乳液的有关研究<sup>[4-6]</sup>. 我们曾以电化学方法测定了 SDS/H<sub>2</sub>O 体系与 SDS/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>O 体系的扩散系数, 并由此提出一种测定胶束第二 CMC 的新方法<sup>[7]</sup>; 讨论了乙醇对 SDS 胶束扩散系数的影响, 以及乙醇在 SDS 胶束体系中的定位<sup>[8]</sup>. 本文则以电化学方法测定了 SDS/BA/H<sub>2</sub>O 三组分体系的扩散系数与扩散活化能, 进而研究了该体系的 L<sub>1</sub> 区域的结构特性. 结果表明, L<sub>1</sub> 区域由 O/W 结构微乳液与油、水双连续结构微乳液两个小区域组成.

### 1 实验部分

#### 1.1 试剂

十二烷基硫酸钠 (SDS), 分析纯, 经无水乙醇两次重结晶提纯, 纯化物经铂环法测其表面张力在 CMC 附近无最低点. 苯甲醇 (BA) 为分析纯, 水为二次蒸馏水.

1996-08-26 收到初稿, 1997-01-18 收到修改稿. 联系人: 郭 荣. \* 国家教委优秀青年教师基金资助项目

## 1.2 实验方法

1.2.1 相图测定同文献 [3].

1.2.2 扩散系数的测定

以铂电极为辅助电极, 饱和  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Hg}$  作参比电极, 以 213 型铂电极作研究电极, 组成三电极体系. 在恒定  $25\text{ }^\circ\text{C}$  下, 通氮气 12 分钟, 由恒电位仪给出 SDS 在铂电极上的循环伏安曲线. 由伏安曲线峰电流可算出胶束的扩散系数.

## 2 结果与讨论

### 2.1 SDS/BA/H<sub>2</sub>O 体系的循环伏安曲线与扩散系数

SDS 在铂电极上的可逆性已在文献 [7] 中描述, 图 1 则表示了 SDS/BA/H<sub>2</sub>O 体系典型的循环伏安曲线. 根据可逆电极峰电流与电位扫描速率的关系, 在溶液浓度与扩散系数之间存在下列关系式 [9].

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} c_0 D_0^{1/2} A v^{1/2} \quad (1)$$

式中  $i_p$  为阳极峰电流 (安培);  $n$  为反应物质电荷传递数,  $n$  值可由峰电势  $E_p$  和半峰电势  $E_{p/2}$  求出 [9], 对于 SDS 在铂电极上的电化学反应,  $n \approx 1$ ;  $c_0$  为溶液的浓度 ( $\text{mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ );  $v$  为恒电位时电位扫描速率 ( $\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ );  $D_0$  为粒子的扩散系数 ( $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ );  $A$  为电极的面积 ( $\text{cm}^2$ ). 由上式即可求出 SDS/BA/H<sub>2</sub>O 体系的扩散系数.

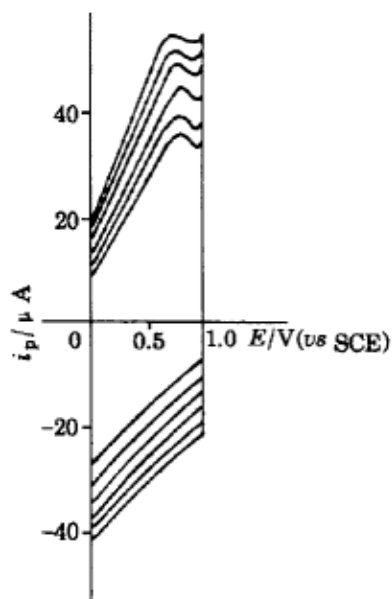


图 1 SDS 在铂电极上循环伏安图  
Fig.1 Cyclic voltammogram at platinum electrode for SDS

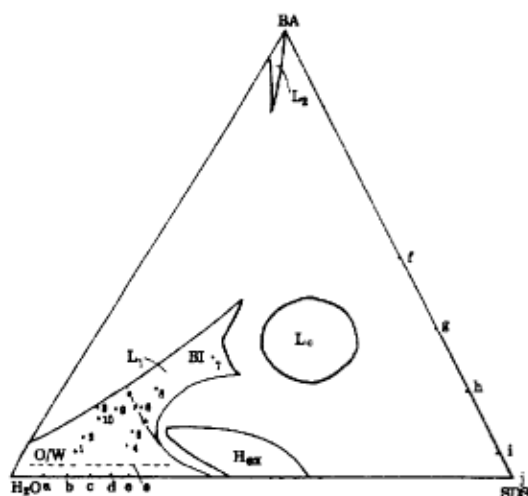


图 2 SDS/BA/H<sub>2</sub>O 体系的部分相图  
Fig.2 Partial phase diagram of SDS/BA/H<sub>2</sub>O system

### 2.2 扩散系数与结构特性

图 2 表示了 SDS/BA/H<sub>2</sub>O 三组分体系部分相图, 图中  $L_1$  和  $L_2$  为各向同性区域,  $L_c$  为层状液晶区域,  $H_{6c}$  为六角状液晶区域.  $L_c$  与  $H_{6c}$  区域内的结构特性已由小角 X 射线衍射测定 [3].

$L_2$  区域与组分 BA 角相连, 且区域很小, 一般认为具有 W/O 结构.  $L_1$  区域与  $H_2O$  角相连, 似乎应为 O/W 区域, 然而, 本研究的扩散系数测定结果表明并非如此简单.

图 3 表示了恒定质量比 SDS/ $H_2O$  条件下,  $L_1$  区域内 SDS 缔合体的扩散系数随 BA 含量的变化. 由图可见, 质量比 SDS/ $H_2O$  为 5/95 和 10/90 时, 扩散系数  $D$  随 BA 含量增加而增大. 质量比 SDS/ $H_2O$  为 16/84 时, BA 含量在 1 ~ 16% 范围内增加, 扩散系数  $D$  增加; 当 BA 含量 ( $w$ , 质量分数, 下同) 增加到 16% 时, 扩散系数突然急剧下降; 进一步增加 BA 含量, 扩散系数略有下降. 其后, 随着质量比 SDS/ $H_2O$  增加, 扩散系数变化趋势同前述一致. 但扩散系数先增加后降低的幅度有所减少, 且扩散系数突变点所对应的 BA 含量减少. 将此突变点在相图上标出, 并以曲线相连, 此曲线恰好与  $L_1$  区域右下部的相线连接, 将  $L_1$  区域分隔成两个小区域.

在 O/W 微乳液中, 助表面活性剂总是存在于表面活性剂膜相中, 以降低表面活性剂极性基团之间的静电作用, 增加体系的稳定性. 助表面活性剂含量的增加, 则会引起 O/W 液滴的聚集数降低. 在 BA/SDS/ $H_2O$  体系中, 小角 X 射线衍射测量已证明 BA 恰是存在于层状液晶与六角状液晶的两亲双层中<sup>[3]</sup>. 分配系数测定表明<sup>[3]</sup>, 在低 SDS 含量下, SDS 胶束相与水连续相之间的分配系数  $K=168$ , BA 分子基本上都存在于 SDS 胶束相内. 因此, 如果图 2 中的  $L_1$  区域仅呈 O/W 结构, 则在恒定质量比 SDS/ $H_2O$  条件下, 随 BA 含量增加, SDS/BA/ $H_2O$  体系的 O/W 液滴聚集数逐渐降低, 扩散系数逐渐增加, 而不可能出现图 3 所示急剧降低或突变. 显然, 图 3 所示扩散系数  $D$  的规律突变, 暗示了  $L_1$  区域内 SDS/BA/ $H_2O$  缔合体在结构上的变化.

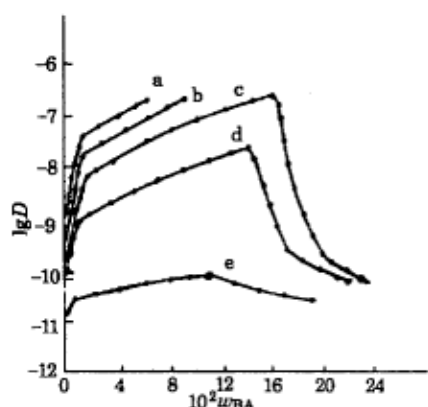


图 3 在质量比 SDS/ $H_2O$  恒定下,  $\lg D$  与 BA 含量关系图

Fig.3 Diffusion coefficient of micelle with BA concentration at constant mass ratios of SDS/ $H_2O$

SDS/ $H_2O$ : a) 5/95 b) 10/90  
c) 16/84 d) 18/82 e) 22/78

(Sample numbers are similar to Fig.2)

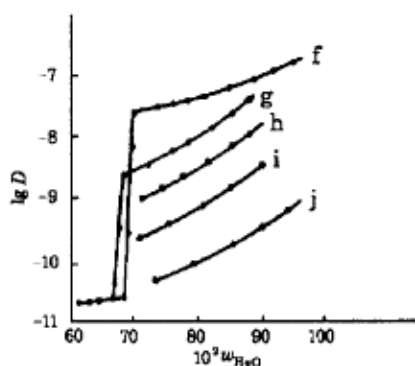


图 4 在质量比 BA/SDS 恒定下,  $\lg D$  与  $H_2O$  含量关系图

Fig.4 Diffusion coefficient of micelle with  $H_2O$  concentration at constant mass ratios of BA/SDS

BA/SDS: f) 50/50 g) 33/67  
h) 20/80 i) 6/94 j) 0/100

(Sample numbers are similar to Fig.2)

根据增加助表面活性剂时微乳液结构的一般转变规律: O/W  $\rightarrow$  油、水双连续结构  $\rightarrow$  W/O, 结合图 3 中所示扩散系数值的变化, 可以认为  $L_1$  区域内靠近  $H_2O$  角的小区域呈 O/W 结构, BA 含量较高的上部小区域为油、水双连续结构区域 (BI). SDS 胶束体系的放电机理测定表明<sup>[8]</sup>,

在水连续相中, SDS 胶束在电场作用下, 迁移至电极附近, 然后 SDS 在电极上放电, 最终产物为醛. 同理, 在 SDS/BA/H<sub>2</sub>O 体系 O/W 微乳液区域内, 水为连续相, 且微乳液以液滴状态存在, 因而具有较好的扩散性能; 相比较而言, 在双连续区域内, 一方面水与 BA 在同作为被增溶相存在的同时, 亦同作为连续相存在, 导电性能大幅度降低; 另一方面, 缔合体系呈网络结构, 其尺寸很大于 O/W 区域内的球形液滴, 迁移速率大幅度降低. 这两种影响的综合效应, 使得扩散性能急剧降低达三次方左右.

L<sub>1</sub> 区域中 O/W 与 BI 两个具有不同结构小区域的存在, 亦可由图 4 所示结果得到证明. 由图 4 可见, 在恒定质量比 BA/SDS 为 6/94、20/80 的条件下, 随含水量增加, 扩散系数呈单一增加. 当质量比 SDS/BA 增加到 33/67 和 50/50 时, 扩散系数曲线在 H<sub>2</sub>O 含量 70% 左右出现突变, 突变前后的扩散系数与图 3 所示值相对应, 突跃点的水含量刚好落在图 2 中区分 O/W 与 BI 小区域的相界线上. 同样, 如 L<sub>1</sub> 区域仅呈单一的 O/W 结构, 含水量的增加只能增加水连续相的体积. 因此, 随含水量增加, O/W 微乳液液滴的扩散性能逐渐变化, 扩散系数应逐渐增加, 而不可能出现图 4 所示的突变. 显然, 随含水量增加, 扩散系数在 BI 区域内具有低值, 在 O/W 区域内具有高值, 二者在数值上有 3 次方左右的差值, 暗示了结构的变化.

注意到图 3 中随 BA 含量增加, 扩散系数增加, 但在 BA 含量 1 ~ 2% 有一个拐点, 拐点前扩散系数增加较快, 越过拐点后则扩散系数增加幅度变缓. 将这些拐点在图 2 中标出, 则在 O/W 小区域内又出现一个窄长的小区域 S. 产生此种结果的原因可能是, 在 SDS/H<sub>2</sub>O 体系中, 已经测得从球状胶束转变成棒状胶束的临界胶束浓度第二 CMC 为  $5.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (1.6%)<sup>[7]</sup>, 在 SDS 浓度大于第二 CMC 的体系中, SDS 呈棒状胶束结构存在, BA 的加入, 在降低聚集数的同时, 可能会使得棒状胶束转变为球形胶束, 从而使扩散系数迅速增加, 其后, BA 的进一步加入, 仅在于降低 O/W 缔合体的聚集数, 使得扩散系数增加趋势变缓.

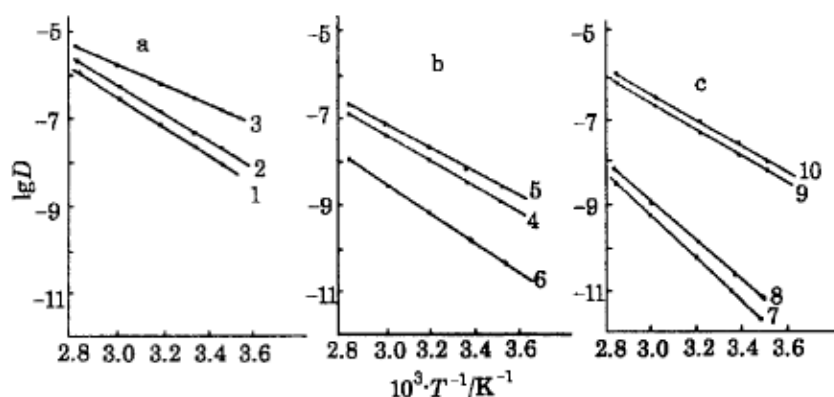


图 5  $\lg D$  与  $1/T$  关系图

Fig.5 Relation of  $\lg D$  with  $1/T$

a) SDS/H<sub>2</sub>O=10/90    b) SDS/H<sub>2</sub>O=20/80    c) SDS/BA=50/50  
(Concentration of 1 ~ 10 samples label in Table 1)

### 2.3 扩散活化能

以扩散系数  $D$  代替阿累尼乌斯公式中的速率常数  $k$ , 可得到表示扩散系数与扩散活化能  $E_D$

之间的关系式

$$\lg D = -\frac{E_D}{2.303RT} + C \quad (2)$$

以  $\lg D$  对  $1/T$  作图, 即可得到有关体系的扩散活化能. 图 5 与表 1 分别表示了所测体系的  $\lg D \sim 1/T$  关系与扩散活化能  $E_D$ . 结合图 2、图 5 与表 1 中数据可见,  $L_1$  区域内 SDS 缔合体的扩散系数随温度变化符合式 (2) 所示关系式; 在恒定质量比 SDS/H<sub>2</sub>O 下, 随 BA 含量增加, O/W 区域内的扩散活化能  $E_D$  降低 (样品 1, 2, 3, 4, 5), 当体系进入 BI 区域, 扩散活化能  $E_D$  增加 (样品 6); 在恒定质量比 BA/SDS=50/50 条件下, 在 BI 区域内, 扩散活化能  $E_D$  值较高, 且随含水量增加,  $E_D$  略有降低 (样品 7, 8), 当体系进入 O/W 区域内, 扩散活化能降低一半, 并且随含水量增加而继续降低 (样品 9, 10). 这些结果表明, 在 BI 区域内, 双连续结构的扩散系数较小, 扩散过程所需能量较大, 因而扩散活化能  $E_D$  较大. 在 O/W 区域, O/W 液滴的扩散系数较大, 扩散过程所需能量较小, 因而扩散活化能  $E_D$  较小.

表 1 SDS 缔合体的扩散活化能

Table 1 Diffusion activation energy for SDS associating system

No.	SDS/H <sub>2</sub> O (m/m)	SDS/BA (m/m)	composition(%)			$E_D$ /kJ·mol <sup>-1</sup>
			SDS	BA	H <sub>2</sub> O	
1	10/90		9.7	3.0	87.3	61.6
2	10/90		9.4	6.6	84.0	58.0
3	10/90		8.7	14.0	77.3	42.0
4	20/80		19.0	3.5	77.5	64.2
5	20/80		18.0	7.0	75.0	61.0
6	20/80		17.3	15.0	67.7	70.1
7		50/50	25.0	25.0	50.0	86.9
8		50/50	17.5	17.5	65.0	81.8
9		50/50	12.5	12.5	75.0	53.0
10		50/50	10.0	10.0	80.0	48.9

应当指出, 虽然图 5 表明微乳液的扩散系数与温度之间的关系符合阿累尼乌斯公式, 但所谓扩散活化能  $E_D$  的物理意义还是不明确的, 此处我们只能简单地认为  $E_D$  与扩散过程所需的能量有关, 而关于  $E_D$  的真实含义还需进一步研究.

#### 参 考 文 献

- 1 Maurice B, Robert S S. *Microemulsions and Related System*, New York: Marcel Dekker, Inc, 1988, pp.127-199
- 2 Friberg S E, Bothorel P, *Microemulsion: Structure and Dynamic*, CRC Press, Boca Roton, FL, 1987, pp.150-218
- 3 沈 明, 刘天晴, 郭 荣. *物理化学学报*, 1996, 12(10): 855
- 4 Stephanie A M, Mackay R A, Anna Brejter-Toth. *Anal. Chem.*, 1993, 65:3447
- 5 Georges J, Chen J W. *Colloid and Polymer Sci.*, 1986, 264:896

- 6 Kamau G N, Leiper T, Shukle S S. *J. Electroanal. Chem.*, **1987**, **233**:173  
7 刘天明, 郭荣, 沈明, 于卫里. *物理化学学报*, **1986**, **2**(4): 377  
8 Liu Tianqing, Guo Rong, Song Genping. *J. Disp. and Tech. Sci.*, **1996**, **17**(5): 509  
9 Bard A J, Faulker L R. *Electrochemical Methods*, New York: John Wiley & Sons, 1980, p.215

### **Diffusion Coefficient and Structure Properties of SDS/BA/H<sub>2</sub>O System**

Liu Tianqing Guo Rong Yu Weili Shen Ming

*(Department of Chemistry, Teacher's College of Yangzhou University, Yangzhou 225002)*

**Abstract** Micelle diffusion coefficient and diffusion activation energy of SDS/BA/H<sub>2</sub>O system are determined by electrochemical methods without any probe. The results show that L<sub>1</sub> area is not a single O/W microemulsion, it consists of two small regions — O/W microemulsion and oil-water bicontinuous microemulsion,. The microemulsion exists in liquid drop in O/W microemulsion and in net-structure in oil-water bicontinuous microemulsion. The diffusion property is better and diffusion activation energy smaller in the former than in the latter.

**Keywords:** Cyclic voltammogram, Diffusion coefficient, Activation energy, Microemulsion, Micelle