阴离子与非离子表面活性剂复配体系反胶团的电导研究

刘金彦* 韩外慧 张 燕 姚超怀

(内蒙古科技大学化学与化工学院, 内蒙古 包头 014010)

摘要: 在 SDS/Tween60/正己醇/环己烷/水形成的反胶团复配体系中, 电导率(κ)与水与表面活性剂的摩尔比(W_0)关系曲线上存在最大值, 随着复配体系中 SDS 的摩尔分数(x_{SDS})增大, 最大增溶水量($W_{0,\text{max}}$)向 W_0 值更大的方向移动. $x_{\text{SDS}} \leq 0.5$ 时, 随着 x_{SDS} 的增大, $W_{0,\text{max}}$ 所对应的电导率值增大; $x_{\text{SDS}} \geq 0.5$ 时, 其电导率值减小. 在 AOT/Tween60/环己烷/水体系中, 出现了与 SDS/Tween60/正己醇/正己烷/水体系类似的现象, 但 $W_{0,\text{max}}$ 所对应的电导率值, 随着 x_{AOT} 的增大而增大, 不会出现极大值, 两者的差异主要是由于助表面活性剂醇的影响. 在 SDS/TritonX-100/正己醇/环己烷/水体系中也印证了该结论.

关键词: 电导; 复配体系; 反胶团; 增溶; 非离子表面活性剂

中图分类号: O648

Studies on the Conductivity of Mixed Reverse Micelles of Anionic and Non-Ionic Surfactants

LIU Jin-Yan* HAN Wai-Hui ZHANG Yan YAO Chao-Huai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Inner Mongolia University of Science and Technology, Baotou 014010, Inner Mongolia, P. R. China)

Abstract: In the SDS/Tween60/hexanol/cyclohexane/water system, a conductivity maximum was observed in the conductivity (κ) and molar ratio of water to surfactants (W_0) curves for mixed reverse micelles. The $W_{0,\text{max}}$ moved to a bigger W_0 value as the x_{SDS} (molar fraction of anionic surfactant) value increased. At $x_{\text{SDS}} \leq 0.5$, the conductivity values that correspond with $W_{0,\text{max}}$ increased as x_{SDS} increased; and at $x_{\text{SDS}} \geq 0.5$, the conductivity values decreased. In the AOT/Tween60/cyclohexane/water system, the observed phenomenon was similar to the SDS/Tween60/hexanol/cyclohexane/water system. However, conductivity values that correspond with $W_{0,\text{max}}$ increased with increasing x_{AOT} and there was no maximum value. The difference is mainly due to cosurfactant effects, which was confirmed by the SDS/TritonX-100/hexanol/cyclohexane/water system.

Key Words: Conductivity; Mixed system; Reverse micelles; Solubilization; Non-ionic surfactant

表面活性剂在水和助表面活性剂存在的情况下, 非极性溶剂中会自发聚集成反胶团, 其中水可以形成水核, 电导法能够测定电导率随增溶水量的变化关系, 可以间接得到反胶团结构的信息^[1-2]. 目前人们对普通表面活性剂反胶团的性质已经作了大量的研究, 现在的工作基本集中在其应用上, 即作为微

反应器^[3-4]、合成纳米粒子^[5-8]、蛋白质分离和萃取^[9]等应用. 而且研究最多的表面活性剂是带两根烷基链的阴离子表面活性剂二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)^[10-11], 它不需要助表面活性剂就可以自发形成反胶团, 但是对于普通表面活性剂形成的反胶团所表现出来的不同于 AOT 体系的特殊的性质却报

Received: December 7, 2009; Revised: January 25, 2010; Published on Web: April 9, 2010.

*Corresponding author. Email: liujinyan2007@163.com; Tel: +86-15924426433.

The project was supported by the Items of Institution of Higher Education Scientific Research of Inner Mongolia, China (NJZY07104) and Natural Science Foundation of Inner Mongolia, China (20080404MS0210).

内蒙古高等学校科学研究项目(NJZY07104)和内蒙古自然科学基金(20080404MS0210)资助

© Editorial office of Acta Physico-Chimica Sinica

道甚少. 本文将十二烷基硫酸钠(SDS)与普通非离子表面活性剂复配, 发现该体系与 AOT 与非离子表面活性剂复配体系所形成反胶团性质的不同, 解释了其产生的原因, 为表面活性剂作为反胶团的应用奠定了理论基础.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT, 分析纯, Sigma, 美国); 十二烷基硫酸钠(SDS, 分析纯, Farco Chemical Supplies, 香港); 吐温 60(Tween60, 分析纯, Sigma, 美国), 曲拉通-100(TritonX-100, 分析纯, Fluka, 瑞士); 环己烷(分析纯, 天津市华东试剂厂); 正己醇、正丁醇(分析纯, 天津市化学试剂三厂).

SLDS-I 型数显电导率仪(南京桑力电子设备厂), DC0506 型精密控温槽(上海衡平仪器仪表厂), 控温精度 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$, 实验温度 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 实验用水为 Milli-Q 水.

1.2 实验方法

将测定体系中的表面活性剂加入正己醇/环己烷(体积比为 0.15:0.85)混合溶剂中, 使其浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 加超纯水, 快速混匀, 若溶液澄清透明, 在 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下放置一定时间, 测其电导率值. 记录电导率值和增溶水量(W_0), 画出两者的关系图, 其中

$$W_0 = \frac{[\text{water}]}{[\text{surfactant}]}$$

2 结果与讨论

2.1 SDS/正己醇/环己烷/水体系

图 1 为 SDS 在环己烷和正己醇混合溶剂中的电导率(κ)随 W_0 的变化关系, 电导率先随 W_0 的增大而增大, 达到极大值($W_0=W_{0,\text{max}}$)后则随 W_0 的增大而下降. 与文献中所报道曲线一致^[1-2], 在 AOT 与二(2-乙基己基)磷酸(HDEHP)的复配体系在庚烷中电导率随 W_0 变化关系中也出现了上述现象, 主要是由于电荷迁移引起. 当增溶水量较小时, 增溶的水分子主要使表面活性剂头基离子发生水化, 与 Na^+ 离子和表面活性剂的头基结合. 一些 Na^+ 离子仍被束缚在表面活性剂上, 不能移动, 这样使整个水环境基本静止不动. 两个表面活性剂分子聚集在一起, 形成寿命较短的二聚体, 然后彼此分开, 形成两个孤立的粒子. 在这一过程中, 反离子随机的再分配, 在电场力的作用下移入油相, 所以电导率较低. 电导率出现最

图 1 SDS/正己醇/环己烷/水体系的电导率(κ)– W_0 关系图

Fig.1 Variation of conductivity (κ) with W_0 in SDS/hexanol/cyclohexane/water system

$$W_0 = [\text{water}]/[\text{surfactant}]$$

大值是体系中两个相反因素共同作用的结果, 一方面, 当水的浓度超过表面活性剂头基和反离子结合的水时, 加入的水形成了在反胶团中的水核, 随着增溶水量的增加, 在粒子发生碰撞和波动过程中, 水化的反离子发生交换和再分配, 使电导率增加. 另一方面, 反胶团水核的大小与其增溶水量呈线性关系, 粒子半径的增加使其易于在反胶团的油水界面形成双电层, 使粒径较大的带电粒子在电场力作用下移动缓慢. 随着增溶水量的增加, 使电导率增加和减少的因素同时起作用, 导致在电导率随增溶水量变化关系中, 电导率出现最大值. 增溶水量继续增大, 反胶团的水核增大, 带电粒子移动缓慢. 因此随着增溶水量增加, 电导率降低.

2.2 SDS/Tween60/正己醇/环己烷/水体系

图 2 为阴离子表面活性剂 SDS 和 Tween60 复配体系在正己醇/环己烷混合溶剂中的电导率随增

图 2 SDS/Tween60/正己醇/环己烷/水体系的 κ – W_0 图

Fig.2 Variations of κ with W_0 in SDS/Tween60/hexanol/cyclohexane/water system

$$x_{\text{SDS}}: (1) 0.1, (2) 0.3, (3) 0.5, (4) 0.7, (5) 0.9$$

x_{SDS} : molar fraction of SDS in SDS/Tween60/cyclohexane/water system

溶水量的变化关系,可见在复配体系中 SDS 所占的摩尔分数(x_{SDS})不同时,电导率随增溶水量的变化关系与图 1 一样,即电导率先随 W_0 的增大而增大,达到极大值($W_0=W_{0,\text{max}}$)后则随 W_0 的增大而下降,产生此现象的原因与前述一致.但是不同配比下的 $W_{0,\text{max}}$ 和对应的电导率值却出现了如图 3 所示的变化关系. $W_{0,\text{max}}$ 随着 x_{SDS} 增大而向 W_0 增大的方向移动.当 $x_{\text{SDS}} \leq 0.5$ 时,其对应的电导率值却呈现出随着增溶水量的增大而增大,当 $x_{\text{SDS}} \geq 0.5$ 时,随着增溶水量的增大而减小.

Kallay 等^[2]推导出反胶团的电导率与粒子半径 r 和界面层厚度 l 的关系, Ma 等^[12]将其进行进一步化简可以得出

$$r = \frac{3}{2}l, \text{ 可以记为 } r_{\text{max}} = \frac{3}{2}l \quad (1)$$

(1) 式中 r_{max} 为电导率最大时反胶团粒子的半径, l 为反胶团界面层厚度. 式(1)的物理意义为当表面活性剂的浓度固定时,反胶团达到最大电导率时,其液滴半径为 $3/2$ 倍的界面层厚度.

可以由式(1)得知,所有导致粒子半径增大的因素均会使反胶团的粒子半径在较小 W_0 时达到最大值,即所有增大粒子半径的因素都会使 $W_{0,\text{max}}$ 向更小的 W_0 值移动. Tween60 与 SDS 复配体系,在 SDS 所形成的反胶团中,逐渐加入 Tween60,随着体系中 Tween60 含量的增加,使反胶团粒子的半径增大,使 $W_{0,\text{max}}$ 向增溶水量小的方向移动. 文献[9]中光散射结果也证明了上述结论. 在阴离子表面活性剂 AOT 在庚烷中形成的反胶团中加入非离子表面活性剂 Brij30,随着 Brij30 的加入量增加,反胶团的粒子半径增大. 结合式(1)可以得出使反胶团粒子半径增大的因素,均会使 $W_{0,\text{max}}$ 向增溶水量减小的方向移动.

从图 2 中还可以看出,当 $x_{\text{SDS}} \leq 0.5$ 时,在整个研究的 W_0 范围内,电导率随 x_{SDS} 的增大而增大. Eicke 和 Thomas^[14]的研究表明,在反胶团体系中,尽管阴离子表面活性剂主体和反离子都是电荷载体,但只有反离子的充分移动对导电起作用. 如果反离子 Na^+ 能够完全电离,应该是电导率值随着体系中 SDS 的摩尔分数增加而增大,如图 2 中 $x_{\text{SDS}} \leq 0.5$ 时的电导率值. 体系中非离子表面活性剂 Tween 60 占主要成分,少量的 SDS 加入体系中形成反胶团,其头基完全电离,所以体系的电导率随着 x_{SDS} 增大而增大,而与反胶团的增溶水量基本无关.

但是当 $x_{\text{SDS}} \geq 0.5$ 时,却出现了较为复杂的现象.

当增溶水量较小时,以 $W_0=5$ 时为例,随着 x_{SDS} 增加,体系的电导率值减小. 当增溶水量较大时,以 $W_0=25$ 为例,电导率值随着体系中 x_{SDS} 的增大而增大. 如上所述,非离子表面活性剂的加入,会使反胶团的粒子半径增大,在反胶团的界面层易于形成双电层,使粒径较大的带电粒子在电场力作用下移动缓慢,虽然反胶团粒子半径增大也有利于其发生电离,但前者为主要影响因素,所以其电导率随着 x_{SDS} 的增大而减小. 当增溶水量较大时,在反胶团体系中随着增溶水量的增大,粒子半径增大,虽然半径增大导致带电粒子移动缓慢,但表面活性剂的反离子能够发生充分电离.

但上述解释均没有证明图 3 中 a 曲线所出现的现象,即最大增溶水量所对应电导率值在 $x_{\text{SDS}}=0.5$ 时出现极大值,我们与不需要加入醇作为助表面活性剂的 AOT 体系做对比,以期对该现象作出合理的解释.

2.3 AOT/Tween60/环己烷/水体系

与上述体系对比,我们研究了阴离子表面活性剂为 AOT 时,与 Tween60 复配在环己烷中的电导行为,如图 4 所示.

在 AOT/Tween60/环己烷体系中不需要加入助表面活性剂正己醇,表面活性剂在非极性溶剂中聚集生成反胶团,其几何排列因子 $P=V/S l_c$ ^[15] 应大于 1,其中 V 和 l_c 分别为疏水碳氢链的体积和长度, S 为表面活性剂分子的头基面积. AOT 由于具有双烷烃链,满足此条件.

由图 4 可见,随着 x_{AOT} 增大, $W_{0,\text{max}}$ 值增大,当增溶水量达到 $W_{0,\text{max}}$ 时,随着 x_{AOT} 增大,其电导率值也增大. 当 W_0 值较小时,电导率值随着 x_{AOT} 的增大而

图 3 SDS/Tween60/正己醇/环己烷/水体系中 κ_{max} (a)及 $W_{0,\text{max}}$ (b)随 x_{SDS} 变化关系

Fig.3 Variations of κ_{max} (a) and $W_{0,\text{max}}$ (b) with x_{SDS} in SDS/Tween60/hexanol/cyclohexane/water system

图4 AOT/Tween60/环己烷/水体系的 κ - W_0 图
Fig.4 Variations of κ with W_0 in AOT/Tween60/cyclohexane/water system

x_{AOT} : (1) 0.1, (2) 0.3, (3) 0.5, (4) 0.7, (5) 0.9

减小, 而当 W_0 值较大时, 电导率随着 x_{AOT} 的增大而增大。

上述现象与 SDS/Tween60/环己烷/水体系类似。但不同的是, 当阴离子表面活性剂的摩尔分数超过 0.5 时, 最大增溶水量所对应的电导率值却随着 x_{AOT} 的增大而增大, 而在 SDS 体系中其值却减小。

当体系中增溶水量足够大时, 我们假设表面活性剂分子都排列在反胶团的油水界面上, AOT 与 SDS 的浓度一样, 说明排列在界面上的分子数一样, 但是在 SDS 体系中, 为了能够形成反胶团, 其界面上有正己醇插入来降低其平均头基面积, SDS 的头基面积与 AOT 的基本一样, 分别为 0.53 nm^2 ^[16] 和 0.54 nm^2 ^[17]。如果表面活性剂分子全部参与形成反胶团, 在没有正己醇的情况下, SDS 和 AOT 体系形成的反胶团的大小应一样, 但是 SDS 体系必须加入正己醇来帮助形成反胶团, 尽管正己醇的头基面积很小, 仅为 0.16 nm^2 ^[18], 但是参与形成反胶团后, 仍起到增大其油水界面积的作用, 即与 AOT 体系相比, 反胶团粒子半径增大。粒子半径增大使反胶团界面层易于形成双电层, 使带电粒子移动缓慢, 所以其电导率值会变小。

加入非离子表面活性剂 Tween60 后, 对于 AOT 体系和 SDS 体系电导率的影响一样。从上述分析可知, 有正己醇作为助表面活性剂的 SDS 体系的反胶团粒子半径比 AOT 体系的大, 造成带电粒子移动缓慢, 所以与非离子表面活性剂 Tween60 混合后, 增溶水量为 $W_{0,\text{max}}$ 时, 对于 SDS 体系, 随着阴离子表面活性剂的摩尔分数增加, 电导率降低, 而对于 AOT 体系, 随着阴离子表面活性剂的摩尔分数增加, 电导率增大。

图5 SDS/TrionX-100/正己醇/环己烷/水体系的 κ - W_0 图
Fig.5 Variations of κ with W_0 in SDS/TrionX-100/hexanol/cyclohexane/water system

x_{SDS} : (1) 0.5, (2) 0.7, (3) 0.9

2.4 SDS/ TrionX-100/正己醇/环己烷/水体系

SDS 与 Tween60 复配体系在正己醇和环己烷中形成反胶团中的电导行为与 AOT 与 Tween60 复配在非极性溶剂中的反胶团的电导行为存在着一定的差异, 主要由于加入助表面活性剂醇的原因。为了更好地印证该结论, 将非离子表面活性剂 Tween60 替换成 TrionX-100, 来研究其复配体系在正己醇和环己烷混合溶剂中形成反胶团的电导行为。图 5 中仅考察了 $x_{\text{SDS}} \geq 0.5$ 的情况, 可见其变化规律与 Tween60 体系类似, 随着离子型表面活性剂摩尔分数的增大, $W_{0,\text{max}}$ 向 W_0 增大的方向移动, 所对应的电导率值也减小, 而且 W_0 值较小时, 体系电导率值随着 x_{SDS} 的增加而降低, 当 W_0 值较大时, 体系电导率值随着 x_{SDS} 的增加而增加, 与 SDS/TrionX-100/正己醇/环己烷/水体系的现象完全一致, 这进一步证明了 SDS 和 AOT 体系现象的差异是由于助表面活性剂醇的影响。

3 结 论

在 SDS/ Tween60/正己醇/环己烷/水体系中, 发现与 SDS 单组分体系一样, 在电导率随增溶水量 W_0 的关系曲线中, 电导率存在最大值, 所对应的增溶水量为最大增溶水量 $W_{0,\text{max}}$ 。在复配体系中, 最大增溶水量 $W_{0,\text{max}}$ 随着复配体系中 x_{SDS} 增大而向 W_0 增大的方向移动。当 $x_{\text{SDS}} \leq 0.5$ 时, 其对应的电导率值却呈现出随着增溶水量的增大而增大, 当 $x_{\text{SDS}} \geq 0.5$ 时, 其随着增溶水量的增大而减小。与 AOT/Tween60/环己烷/水体系进行了对比, 证明了在需要加入助表面活性剂形成反胶团的 SDS 与非离子表面活性剂复配体系中, 主要是由于醇的加入产生的影响。在

SDS/TrionX-100/正己醇/环己烷/水体系中的现象进一步印证了该结论.

References

- 1 Eicke, H. F.; Borkovec, M.; Das-Gupta, B. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 314
- 2 Kallay, N.; Tomic, M.; Chittofrati, A. *Colloid Polym. Sci.*, **1992**, **270**: 194
- 3 Franqueville, E.; Loutrari, H.; Mellou, F.; Stamatis, H.; Friboulet, A.; Kolisis, F. N. *J. Mol. Catal. B-Enzym.*, **2003**, **21**: 15
- 4 Uskokovic, V.; Drofenik, M. *Advances in Colloid and Interface Science*, **2007**, **133**: 23
- 5 Hieda, J.; Saito, N.; Takai, O. *Surface and Coatings Technology*, **2008**, **202**: 5343
- 6 Lei, Z. L.; Wei, X. Y.; Bi, S. X.; He, R. J. *Materials Letters*, **2008**, **62**: 3694
- 7 Yang, X. H.; Wu, Q. S.; Li, L.; Ding, Y. P.; Zhang, G. X. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2005**, **264**: 172
- 8 Hoefelmeyer, J. D.; Liu, H. J.; Somorjai, G. A.; Tilley, T. D. *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, **309**: 86
- 9 Liu, Y.; Dong, X. Y.; Sun, Y. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, **2008**, **16**(6): 949
- 10 Rajib, K.; Mitra, B.; Paul, K. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **2005**, **252**: 243
- 11 Chatterjee, S.; Mitra, R. K.; Paul, B. K.; Bhattacharya, S. C. *J. Colloid Interface Sci.*, **2006**, **298**: 935
- 12 Liu, D. J.; Ma, J. M.; Cheng, H. M.; Zhao, Z. G. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **1998**, **135**: 157
- 13 Liu, D. J.; Ma, J. M.; Cheng, H. M.; Zhao, Z. G. *Colloids and Surfaces A-Physicochemical and Engineering Aspects*, **1999**, **148**: 291
- 14 Eicke, H. F.; Thomas, H. *Langmuir*, **1999**, **15**: 400
- 15 Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1981**, **77**: 601
- 16 Xiao, J. X.; Xiao, H.; Lan, T.; Bao, Y. X.; Zhao, Z. G. *Acta Chim. Sin.*, **2004**, **62**(4): 351 [肖进新, 肖寒, 蓝亭, 暴艳霞, 赵振国. 化学学报, **2004**, **62**(4): 351]
- 17 Zhou, G. W.; Li, G. Z.; Chen, W. J. *Science in China Series B: Chemistry*, **2001**, **31**(6): 508 [周国伟, 李干佐, 陈文君. 中国科学 B 辑: 化学, **2001**, **31**(6): 508]
- 18 Biais, J.; Bodet, J. F.; Clin, B.; Lalanne, P.; Roux, D. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**: 5835