

文章编号:1000-582X(2003)05-0052-03

W/O型微乳液相行为的分析*

何从林¹,王伯初²

(1. 重庆邮电学院生物信息学院,重庆 400065;2. 重庆大学生物工程学院,重庆 400044)

摘要:研究了以NPE4.2和NPE10混合壬基酚聚氧乙烯醚为表面活性剂的W/O型微乳液的相行为,以最大增溶水(溶液)为参数,用电导法研究了混合表面活性剂配比、用量、助表面活性剂的用量、不同阳离子水溶液和温度对W/O型微乳液的影响,实验表明:当NPE_{4.2}:NPE₁₀为1.2:1,(S+A):O=3:7附近,该体系具有最大的增溶水量。当用其它溶液代替水或使体系的温度升高时,拟三元体系的增溶溶液量曲线与增溶水量曲线相似,但其单相区的面积有不同程度的减小。

关键词:微乳液;相行为;壬基酚聚氧乙烯醚

中国分类号:TQ027

文献标识码:A

W/O微乳液在日用化工、材料科学、药学等行业中有着重要的应用价值,在材料科学领域,W/O单相微乳液能提供一个纳米级的微反应器,它能较精确的控制纳米粒子的型貌,是纳米材料合成的理想环境^[1-4]。

导电行为是微乳液的重要性质之一^[5],在W/O型单相微乳液中,水或水溶液处于被油相所包围的内核中,水相和油相之间是表面活性剂层,此时溶液的导电主要是被表面活性剂包裹的水核的运动和油相的导电造成,电导值很小,当增溶水量逐步增加时,电导值随水量缓慢增加,此时微乳液的导电机理未发生变化,电导增加的原因主要是因为水核长大导致的间距变小,水核的运动和碰撞加快所致。当增溶水量超过某一临界值时,电导急剧上升,产生渗滤现象。渗滤现象的典型曲线如图1所示。渗滤现象的本质是当水含量增加到一定程度时,液滴由于相互碰撞而发生连接,从而在体系中形成导电链,其结构类似于水管在油体系中形成网络。此时微乳液的球型水核已经被破坏,因此根据体系的增溶水量-电导曲线来判定体系是否处于球形单相区是可行的。

以往对以NPE_x(x为聚氧乙烯的数目,下同)为表面活性剂的W/O微乳液,一般是研究比较纯的壬基酚聚氧乙烯醚形成的微乳液,对混合壬基酚聚氧乙烯醚形成的W/O微乳液研究较少。混合表面活性剂能

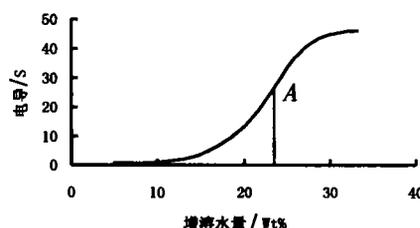


图1 电导与增溶水量的关系

提高微乳液的增溶溶液量和稳定性,具有重要的实际意义^[3]。

文中用电导法研究了以壬基酚聚氧乙烯醚为表面活性剂、环己烷为油相、正戊醇为表面活性剂所形成的W/O微乳液体系,得出了多种因素对该微乳液体系的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

壬基酚聚氧乙烯醚 NPE₁₀;NPE_{4.2}(化学纯,进口分装),环己烷,化学纯;正戊醇,分析纯;KCl、CaCl₂、FeCl₃、HCl、KOH,分析纯;去离子水;电导率仪;恒温水浴振荡器。

1.2 微乳液的制备

1.2.1 最适宜表面活性剂配比的确定

在较大表面活性剂的含量(混合表面活性剂与油

* 收稿日期:2003-01-30

基金项目:重庆邮电学院青年教师科技基金项目资助(A2003-16)

作者简介:何从林(1968-),男,四川眉山人,重庆邮电学院讲师,硕士,主要从事化学、化学工程方向的研究。

相之比为 1 : 4 (wt, 下同) 下, 改变表面活性剂的配比, 测定最大水增溶量 (以水油质量比表示, 下同), 其结果如图 2 所示。

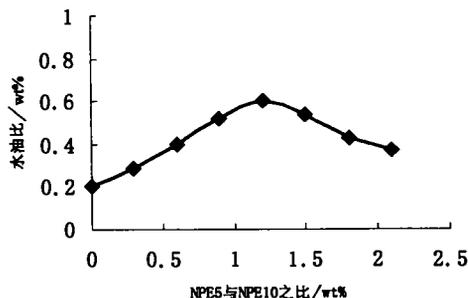


图 2 增溶水量与表面活性剂配比的关系

1.2.2 最适宜表面活性剂配比的确定

以 1.2.1 中确定的最适宜表面活性剂配比 (NPE_{4,2}: NPE₁₀ = 1.2 : 1) 为混合表面活性剂, 混合表面活性剂与油相之比为 1 : 4, 以最大增溶水量为参数, 确定最适宜的表面活性剂 (正戊醇) 的用量, 其结果如图 3 所示。

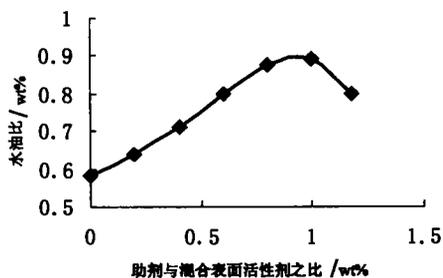


图 3 增溶水量与助剂含量的关系

1.2.3 单相区边界的确定

选取 1.2.1 和 1.2.2 所确定的混合表面活性剂和助剂为拟表面活性剂相, 以环己烷为油相, 以去离子水、一价离子溶液 (KCl 溶液)、二价离子溶液 (CaCl₂ 溶液)、三价离子溶液 (FeCl₃) 为水相, 以电导法确定球形相区的边界。如图 4、图 5 所示。

2 结果与讨论

具有最大增溶水量的微乳液有十分重要的应用, 当增溶水量超过最大增溶水量时, 微乳液将发生相分离或形成液晶相, 在从 W/O 型微乳液到多相微乳液或液晶相时, 溶液的电导率将发生突变, 如图 1 所示。

从微乳液的导电机制可以推断出: 曲线的拐点处于“渗滤”刚形成的微乳液状态, 即图中的 A 点为“渗滤”的开始, 因此 A 点的水量就是球型水核的最大增溶水量。以下对最适宜表面活性剂配比和表面活性剂的确定以及单相区边界的确定, 都是以此作标准。

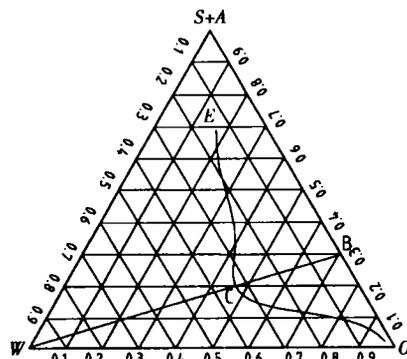


图 4 水 - 环己烷 - 混合 NPE + 正戊醇拟三元体系 (wt%)

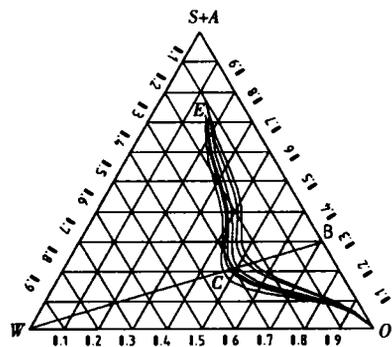


图 5 溶液 - 环己烷 - 混合 NPE + 正戊醇拟三元体系 (wt%)

注: 曲线 0 对应纯水; 曲线 1 对应 5% 的 KCl 溶液; 曲线 2 对应 5% 的 CaCl₂ 溶液; 曲线 3 对应 5% 的 KOH 溶液; 曲线 4 对应 5% 的 FeCl₃ 溶液; 曲线 5 对应 5% 的 HCl 溶液

2.1 混合表面活性剂的配比

在 25 °C 下, 向不同配比的混合表面活性剂 (表面活性剂与油相之比为 1 : 4) 的体系滴加去离子水, 测定电导率与增溶水量的关系, 如图 2 所示, 由图可见当混合表面活性剂的配比为 1.2 时体系的增溶水量最大; 当混合表面活性剂配比为 1.2 时, 其 HLB 值为 11.4, 比文献^[6]报道的 HLB 值 (其值为 10.7) 略大。其原因与结构不同表面活性剂的混合造成计算的 HLB 与混合表面活性剂真实的 HLB 值有差异, 因此不同表面活性剂之间的混合, 其最大增溶量所对应的 HLB 值有一定的差异。

2.2 助剂的加入量

在 25 °C 下, 在 NPE_{4,2} 与 NPE₁₀ 配比为 1.2, 混合表面活性剂与油之比为 1 : 5 的体系中, 加入不同量的表面活性剂 (以表面活性剂与混合表面活性剂的比例表示), 测定最大增溶量, 如图 3 所示。

由图 3 可见当助剂含量 0.9 ~ 1.0 的范围内, 体系具有较大的增溶量, 表面活性剂的加入能增加微乳

液中表面活性剂层的柔韧性,可以延迟液晶相的出现。过高的助剂含量将改变表面活性剂层的性质,而使增溶水量下降。

2.3 相行为的研究

在拟三元相图中以 $NPE_{4,2} : NPE_{10}$ 为 1.2, 表面活性剂与混合表面活性剂之比为 1, 作为拟三元相图的表面活性剂的顶点 ($S+A$), 环己烷 (O) 和水 (W) 为另外 2 个顶点, 在 25 °C 下, 以不同表面活性剂与油的比例测定体系对水的增溶量, 如图 4 所示。

图中曲线为 W/O 球形单相区的相边界, BW 为水的增溶线。在曲线 OCE 的右边为 W/O 单相区, 左边为多相区或液晶区, 在靠近 $S+A$ 顶点附近(混合表面活性剂和助剂含量较高)的体系中, 单相区体系增溶的水量较少, 当增溶水量超过单相区时, 体系进入液晶区, 除电导发生突变外还可观察到体系流动性明显变差; 在靠近顶点 O 的附近, 由于表面活性剂的减少, 增溶水量也不大, 超过单相区后, 体系进入两相区, 可观察到体系分层现象; 当 $(S+A) : O$ 处于 3 : 7 附近时体系具有最大的增溶水量。如图中的 C 点, 其对应的 $(S+A) : O = 3 : 7$, 体系的水含量为 33%, 油含量为 47%, $(S+A)$ 含量为 20%。

2.3.1 不同价态的阳离子和酸碱的影响

在 25 °C 下, 分别以 5% 的 KCl 溶液、5% 的 $CaCl_2$ 溶液、5% 的 $FeCl_3$ 溶液、5% 的 HCl 溶液和 5% 的 KOH 溶液作为拟三元相图的 W 点, 测定体系的最大增溶量, 如图 5 所示:

由图可见, 当在水中加入电解质后, 最大增溶的溶液量减小, 反应在相图上, 其单相区的面积变小。这是由于体系的导电机理是由水核的运动和相互碰撞而发生水分子和表面活性剂分子的跃迁, 以及水核内电解质对液膜的穿透运动而引起的, 阳离子的价态越高, 其对液膜双电层的压缩就越大, 从而有利于离子对液膜的穿透运动, 表现为单相区面积减小; 图中曲线 5 为强酸(5% 的 HCl 溶液)溶液的增溶量曲线, 曲线 5 与其它曲线相比, 其对应的单相区的面积最小, 这主要由于 H^+ 的离子半径最小, 对液膜的穿透最强。碱(5% 的 KOH 溶液)溶液对体系增溶性的影响比盐溶液的影响稍大, 主要是由于 OH^- 比 Cl^- 的穿透性强; 曲线 4 比较靠近曲线 5, 是因为在 $FeCl_3$ 溶液中为了防止 Fe^{3+} 的水解而加入了少量的盐酸而导致的。

实验还发现, 溶液的电解质的浓度增加, 体系的增溶性减小, 但减小的幅度不大

2.3.2 温度的影响

温度对微乳液的相行为影响较大, 图 6 是体系处于 25 °C (OCE) 和 50 °C ($OC'E'$) 的多温相图。

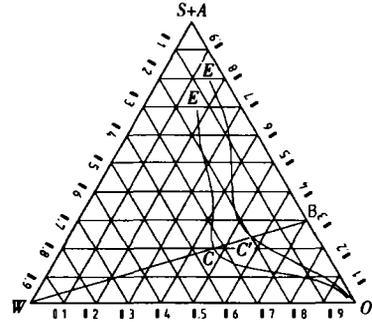


图 6 不同温度水-环己烷-混合 NPE + 正戊醇拟三元体系 (wt%)

由图可见, 当温度升高时, 微乳液单相区的面积有较大减小。这是因为温度升高一方面使表面活性剂的亲油性增加, 不利于液膜的稳定, 另一方面温度升高水核的运动和碰撞加剧造成水核的并聚加快, 同时温度的升高还使液膜的流动加快, 这些都导致渗透现象在较低的增溶水量时出现。

3 结论

综上所述, 以 $NPE_{4,2} : NPE_{10}$ 为 1.2 : 1, 表面活性剂与混合表面活性剂之比为 1 : 1 作为拟表面活性剂相 ($S+A$), 在 $(S+A) : O = 3 : 7$ 附近, 该体系具有最大的增溶水量, 当用其它溶液代替水或使体系的温度升高时, 拟三元体系的增溶量曲线与增溶水量曲线相似, 但其单相区的面积有不同程度的减小。

参考文献:

- [1] BARNICAL P, WOKAUN A. Chain length compatibility effects in mixed surfactant systems for technological application[J]. Colloid Interface Sci., 1992, 148: 80.
- [2] MOTTE L PETIT C, BOULANGER L. Calorimetric studies on the structure of microemulsion with nonionic surfactants [J]. Langmuir, 1992, 8: 1 049.
- [3] 李兴福, 王建中, 傅正生, 等. 混合表面活性剂微乳液的形成和相行为研究进展[J]. 化学通报, 1999, (6): 13.
- [4] 郭荣, 张晓红, 刘天晴. Igepal CO520/ $C_{12}H_{25}OH$ / H_2O 体系的相行为与结构特性[J]. 物理化学学报, 1999, 15(4): 319 - 326.
- [5] 李干佐, 宋淑娥. 中相微乳液的形成和特性[J]. 化学物理学报, 1991, 4(4): 298.
- [6] 严乐美, 王雪松, 杨桂琴, 等. 以 Span80 和 Tween60 为混合表面活性剂的微乳液的研究[J]. 化学工业与工程, 2000, (5): 249 - 253.

(下转第 63 页)

Status Quo and Expectation of Human – machine Interaction in HCR

LI Gang^{1,2}, HUANG Xi-yue², YUAN Rong-d², HUANG Tong-yuan²

(1. Chongqing Institute of Technology, Chongqing 400050, China;

2. College of Automation, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: Human – centered idea and human – machine collaboration are emphasized in the Human Centered Robotics, which is mainly used for human – machine cooperation required mission in dynamic and non – structural environment. This paper presents a WearComp-based interface that gets over the space and time limitation on human – robot interaction. By adapting AR (augment reality) in outputting channel, the information of robotics status and warning was accentuated in the transmission. That method effectively saves the resources of transmission band and reappearance, lightens the burden of operators and contributes to a good operator consciousness to local condition and remote environment. By parallel and mutual compensation of MultiModality interaction, and by integrating and fusing the redundant information, the ambiguity and noise of inputting information can be eliminated. All of above get rid of input bottleneck; a more efficient and humanistic human-machine interaction is provided.

Key words: robot; human-robot interaction; wearcomp; multimodality; augment reality

(责任编辑:吕赛英)

(上接第54页)

Phase Behavior of W/O Microemulsion

HE Cong-lin, WANG Bo-chu

(1. Bio – information College, Chongqing University of Post and Telecom, Chongqing, 400065, China;

2. College of Bioengineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

Abstract: The phase behavior of W/O microemulsion employed blend NPE4.2 and NPE10 as surfactants was studied. The influence of blend surfactant proportion, surfactant dose co – surfactant dose, various cations and temperature on W/O microemulsion phase behavior was examined by way of electric conductivity with the maximum dissolve water (solution) being the target. Experiments indicated that as the $NPE_{4.2} : NPE_{10}$ is about 1.2 : 1 and (S + A) : O is about 3 : 7, the maximum dissolve water was acquired. When the water was substituted by other cations solution or the temperature was increased, the effect to the microemulsion was resemble to the water. But the domain of W/O microemulsion is decreased.

Key words: microemulsion; phase behavior; NPE_x

(责任编辑 陈移峰)