分散液滴的尺寸对假二元微乳体系临界行为的影响

蔡红兰 安学勤* 沈伟国

(兰州大学化学化工学院, 兰州 730000; 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097; 华东理工大学化学系, 上海 200237. * 联系人, E-mail: anxueqin@163.com)

摘要 采用折射率法研究了具有不同分散液滴尺寸的假二元微乳液(水/二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)/正癸烷)的临界行为. 结果发现, 在近临界区域临界指数值与液滴尺寸无关, 均趋近于 0.327, 符合 3D-Ising 普适类别; 临界温度随分散液滴尺寸的增加线性降低; 指前因子值随分散液滴的尺寸的增加线性增大.

关键词 微乳液 临界行为 临界指数 指前因子 AOT

微乳液(microemulsion)也称为纳米乳液(nano-emulsion), 是粒径为 10~200 nm 的液滴分散到另一种液体中形成的胶体分散系统. 它们通常由油(一般为非极性溶剂)、水和表面活性剂混合而成, 并呈现有趣的物化性质: 光学透明性、热力学稳定性、很强的溶解能力、低黏度和低表面张力等. 由于微乳液的特殊结构和性质, 使其在工农业生产、制药、食品、纳米材料合成、生物技术和三次采油等方面得到广泛应用, 微乳液的相平衡及其临界现象的研究也备受关注. 目前, 关于微乳体系的临界行为是符合 3D-Ising 模型还是 Fisher 重整化模型的问题存在争议 [1,2]. 我们的前期工作 [3-5] 已经证明, 由水/二(2-乙基己基)琥珀酸酯磺酸钠(AOT)/正构烷烃构成的微乳体系, 在固定水和 AOT 的摩尔比 ω 为 40.8 的条件下, 该体系的临界行为符合 3D-Ising 模型, 许多其他实验 [6] 也支持这一结果. 关于不同水与 AOT 的摩尔比 ω 对微乳体系的临界温度、临界指数以及临界指前因子的影响的研究未见报道. 水/AOT/正构烷烃三组分液体混合物在一定的条件下可以形成油包水型微乳液, 其分散液滴的尺寸与水与 AOT 的摩尔比 ω 成正比 [7]. 该类微乳体系具有一低临界温度 T_c . 高于 T_c , 体系分成两相, 两相中分散液滴的大小相同而浓度不同 [7], 因此, 该类微乳体系可看作假二元体系. 本文采用折射率法研究了具有不同分散液滴尺寸(ω 的变化范围为 25~50)的 5 个假二元微乳液(水/AOT/正癸烷)的临界行为, 分别讨论分散液滴的尺寸对临界温度 T_c 、临界指数 β 和指前因子 B 的影响.

本实验各体系的临界温度和临界组成的确定、温度-折射率共存曲线的测定及其转化为温度-体积分数共存曲线的方法参见文献 [5].

图 1 给出不同水与 AOT 摩尔比 ω 的微乳体系的临界温度 T_c . 临界温度 T_c 随着 ω 增加而线性降低. 临界温度 T_c 降低的原因可解释为在以 AOT 为表面活性剂所组成的微乳液中, 液滴之间的相互作用势能为负值 [8], 分散液滴的尺寸越大, 液滴之间的相互作用越大, 越不利于均匀溶液相的稳定存在. 而降低温度, 溶剂中的正构烷烃链分子易渗入液滴外壳层的 AOT 分子尾巴的空隙之间, 将微乳液滴隔开, 从而使微乳液稳定 [9].

图 1 临界温度 T_c 与 ω 的关系

在临界温度附近, 共存曲线可描述为

$$\Delta\rho = (\rho_2 - \rho_1) = B\tau^\beta + B_1\tau^{\beta+\Delta} + \dots, \quad (1)$$

当温度充分接近临界温度时, 式(1)可简化为

$$\Delta\rho = (\rho_2 - \rho_1) = B\tau^\beta, \quad (2)$$

2006-11-13 收稿, 2007-02-26 接受

国家自然科学基金(批准号: 20673059, 20273032, 20473035 和 20573056)、江苏省高技术研究计划(批准号: BG-2005041)和上海市纳米技术专项(批准号: 0652nm010)资助项目 <https://engine.scichina.com/doi/10.1360/csb2007-52-8-978>

其中 τ 为相对温度, $\tau = (T - T_c)/T_c$; ρ 为广义密度量, 可以是密度、折射率和浓度等, ρ_1, ρ_2 分别表示共存曲线上下相的广义密度, $\Delta\rho$ 为序参量; Δ 为 Wegner 指数, 其理论值为 0.5; B 和 B_1 为指前因子. 根据式(2), 以体积分数作为广义密度变量, 拟合实验数据得到不同温度范围内的临界指数 β , 示于图 2. 由于对于 ω 较大的体系, 如 ω 为 45.2 和 50.0, 当温度分别超出临界温度约 4 和 1 K 时, 分散液滴容易聚集形成沉淀, 限制了在更高温度的测定, 所以图 2 中只给出两者在较小温差范围内的临界指数 β . 从图中可以看出, 各体系的临界指数 β 随着温度接近于临界温度 ($T - T_c < 1$ K), 在实验误差范围内均趋近 3D-Ising 模型的理论值 0.327, 并且明显与 Fisher 重整化理论值 (0.365) 和平均场理论值 (0.5) 相背离, 说明液滴尺寸的改变并不影响微乳液的临界指数值.

图 2 不同 ω 的水/AOT/正癸烷微乳体系在不同温度范围内的临界指数 β

表 1 列出了固定 β 和 Δ 的理论值分别为 0.327 和 0.5, 通过式(1)拟合 5 个体系所有的实验数据得到的临界指前因子 B 和 B_1 的数值. 表中 B_1 均为负值, B 随分散液滴尺寸的增加而增大. 式(2)仅在温度充分接近临界温度范围内成立, 如在温度不足够接近临界温度时, 按式(2)计算得到的临界指数为表观临界指数 β_{eff} , 其值随温度而变化. 结合式(1)和式(2)可得到:

$$\beta_{\text{eff}} = \beta_{\text{theory}} + \frac{\Delta(B_1/B)\tau^{\Delta}}{1 + (B_1/B)\tau^{\Delta}}, \text{ 因此 } B_1 \text{ 为负值表明表观}$$

临界指数值低于理论值, 且其值随温度增加而减小. B 随分散液滴尺寸的增加而增大是因为分散液滴尺寸越大, 液滴间的相互作用越大, 相分离区域也越大 (上、下相的密度差也越大). 为了研究指前因子 B 与 ω 和分散液滴半径 R 的定量关系, 我们固定 β 为 0.327, 在 $(T - T_c)$ 小于 1 K 的温度范围内按式(2)拟合 5 个体系的实验数据, 得到指前因子 B , 并分别以 B 对 ω 和分

表 1 不同 ω 的水/AOT/正癸烷微乳体系的指前因子 B 和 B_1

ω	B	B_1
25.1	0.905 ± 0.010	-0.45 ± 0.09
30.0	1.040 ± 0.006	-0.38 ± 0.06
35.0	1.082 ± 0.005	-0.22 ± 0.04
45.2	1.283 ± 0.009	-0.22 ± 0.13
50.0	1.370 ± 0.010	-0.01 ± 0.29

散液滴的半径 R 作图, 示于图 3 和图 4. 结果表明: 指前因子 B 与 ω 和 R 均有好的线性关系. 已知分散液滴的相互作用势能的绝对值与液滴的半径 R 成正比 [8,10], 因此有低临界温度的微乳体系的指前因子 B 可能与分散液滴间的相互作用势能的绝对值成正比.

图 3 $(T - T_c) < 1$ K 时的指前因子 B 与 ω 的关系

图 4 $(T - T_c) < 1$ K 时的指前因子 B 与分散液滴半径 R 的关系

参 考 文 献

- Jayalakshmi Y, Beysens D. Critical behavior of a ternary microemulsion studied by turbidity, density and refractive. Phys Rev A, 1992, 45(12): 8709—8718[DOI]
- Martin A, Lopez I, Monroy F, et al. Critical behavior of ionic micellar systems at different salt concentrations. J Chem Phys, 1994, 101(8): 6874—6879[DOI]
- An X Q, Huang Y G, Shen W G. Critical behavior of {water + sodium di(2-ethyl-1-hexyl)-sulphosuccinate} microemulsions. J Chem Thermody, 2002, 34(7): 1107—1116

- 4 An X Q, Chen J Y, Huang Y G, et al. Coexistence curves of a critical microemulsion of AOT-water-octane. *J Colloid Interface Sci*, 1998, 203(1): 140—145[DOI]
- 5 An X Q, Feng J, Shen W G. Critical behavior of a pseudobinary system for a three-component microemulsion. *J Phys Chem*, 1996, 100(41): 16674—16677
- 6 Aschauer R, Beysens D. Critical behavior of a three component microemulsion. *Phys Rev E*, 1993, 47(3): 1850—1855[DOI]
- 7 Kotlarchyk M, Chen S H, Huang J S, et al. Structure of three-component microemulsions in the critical region determined by small-angle neutron scattering. *Phys Rev A*, 1984, 29(4): 2054—2069[DOI]
- 8 Li P, An X Q, Shen W G. Density, turbidity and microscopic structure of AOT/H₂O/oil microemulsions. *Acta Phys-Chim Sin*, 2001, 17 (2): 144—149
- 9 Huang J S, Safran S A, Kim M W, et al. Attractive interactions in micelles and microemulsions. *Phys Rev Lett*, 1984, 53(6): 592—595[DOI]
- 10 Dozier W D, Kim M W, Klein R. Light scattering in a dilute microemulsion. . Radius dependence of interactions. *J Chem Phys*, 1987, 87(2): 1455—1456[DOI]