

# Triton X - 100 / 正构醇 / 石油醚 / 水反相 微乳液性质的研究

吴洪达 桂 鑫 李 琴 兰月来  
(广西工学院 生物与化学工程系 广西 柳州 545006)

**摘要:**通过测定微乳液的电导率值,确定配制 W/O 型 Triton X - 100/正构醇/石油醚/水微乳液的最大增溶水量;根据微乳液含水量与电导率关系曲线及体系的拟三元相图,讨论了正构醇种类、正构醇含量、乳化剂与油相质量比对 W/O 型微乳液的结构、电导率、增溶水量的影响。结果表明:乳化剂与油相质量比大于 1 时,正戊醇、正己醇和正庚醇为助剂配制的 Triton X - 100/正构醇/石油醚/水体系微乳液有较大的增溶水量,而乳化剂与油相质量比大于 1.5 时,以正丁醇为助剂配制的 Triton X - 100/正构醇/石油醚/水体系微乳液才有较大的增溶水量;正构醇的链长及加入量影响微液滴界面膜的强度,从而影响微乳液的增溶水量、电导率及微乳液形成区域的大小;对于 Triton X - 100/正构醇/石油醚/水体系,正戊醇是形成 W/O 型微乳液的较好助剂,当正戊醇与 Triton X - 100 的质量比为 0.5 时,W/O 型微乳液的形成区域最大。

**关键词:**微乳液;非离子表面活性剂;电导率;增溶水量

中图分类号:O648 文献标识码:A 文章编号:1001 - 1803(2012)01 - 0001 - 05

## Study of properties of Triton X - 100/alkanol/ petroleum ether/water reverse microemulsions

WU Hong - da ,GUI Xin ,LI Qin ,LAN Yue - lai

(Department of Biological and Chemical Engineering ,Guangxi University of Technology ,Liuzhou ,Guangxi 545006 ,China)

**Abstract:** The maximum water solubilization capacities of formulated Triton X - 100/petroleum ether/alkanol/water W/O microemulsions were determined by measuring their electrical conductivity. Effects of alkanol chain length ,content of alkanol and the mass ratio of emulsifier to the oil phase on the structure ,electrical conductivity and water solubilization capacity of W/O microemulsions were discussed according to the plot of electrical conductivity vs. mass fraction of water and the pseudo - ternary phase diagram. Results showed that , in case the mass ratio of emulsifier to oil is higher than 1 ,the microemulsion system formulated with pentanol , hexanol as well as heptanol as co - surfactant displays greater water solubilization capacity ,while in case for butanol as co - surfactant ,the mass ratio of emulsifier to oil should be higher than 1.5 to achieve greater water solubilization capacity. The alkanol chain length and the content of alkanol affect the strength of the interfacial film of the liquid particles ,thereby affect the water solubilization capacity ,the electrical conductivity and the size of the microemulsion region. For the Triton X - 100/petroleum ether/alkanol/water W/O microemulsion systems ,pentanol is the better co - surfactant. When the mass ratio for pentanol to Triton X - 100 is 0.5 ,the size of the microemulsion region is the largest.

**Key words:** microemulsion; nonionic surfactant; electrical conductivity; water solubilization capacity

反相微乳液是一种在连续油相中分散着微小水滴的热力学稳定、光学各向同性、澄清透明或半透明的体系。在微观结构上,微小水滴是一种由表面活性剂界面膜所稳定的 W/O 型液滴<sup>[1]</sup>。微乳液具有超低的界面张力、大的界面面积、热力学稳定且有增溶不相混溶

液体的能力。W/O 型微乳液可用作清洁燃料、萃取剂、药物载体、微型反应器、食品添加剂、润滑油添加剂等,还可用于制备纳米粒子和涂料等<sup>[2]</sup>。已有研究存在的问题是所用的药品成本高,因此,用低成本的原料制备具有较大增溶水量的 W/O 型微乳液使其获得广

收稿日期:2011 - 10 - 20;修回日期:2011 - 12 - 15

基金项目:广西科学研究与技术开发计划资助项目(桂科攻 0992001 - 11)

作者简介:吴洪达(1958 - ) ,男,广西罗城人,教授,E - mail: whongda@126. com。

泛的应用具有重要意义。考虑到石油醚为油相的微乳液研究比较少及非离子表面活性剂的毒性较小,作者以石油醚为油相,以聚乙二醇辛基苯酚醚(Triton X-100)为表面活性剂,正构醇为助剂,研究了助剂种类、助剂和表面活性剂质量比、乳化剂和油相质量比对W/O型微乳液的结构、电导率以及增溶水量的影响,绘制了Triton X-100、正构醇、石油醚及水组成的W/O型微乳液体系的电导率变化图和拟三元相图。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

Triton X-100 和石油醚(沸程 90~120 °C),分析纯,西陇化工股份有限公司;正丁醇和正戊醇,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;正己醇和正庚醇,国药集团化学试剂有限公司;水为二次蒸馏水。DF-101S 型超级恒温水浴锅,上海市实验仪器厂;DDS-11A 型电导率仪,上海市雷磁仪器厂。

### 1.2 微乳液的制备及电导率的测量

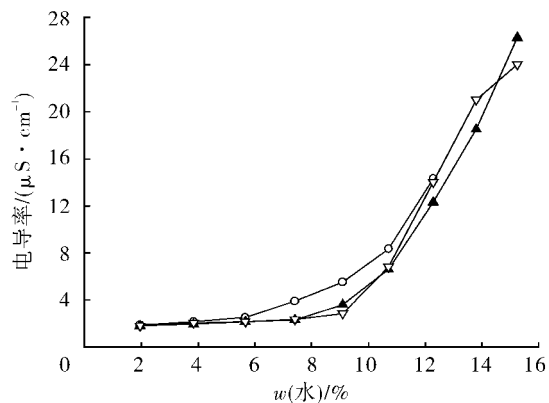
先将 Triton X-100 (S) 和正构醇(C) 以一定的比例混合得乳化剂(S+C),再加入一定量石油醚(O)。恒温 35 °C,向混合溶液中滴加二次蒸馏水(W),剧烈搅拌后,测定混合液电导率。利用所得数据绘制拟三元相图和电导率变化图。根据电导率随水质量分数的变化情况,研究微乳液的微观结构并确定反相微乳液的最大增溶水量。通过拟三元相图研究乳化剂组分配比及正构醇链长对 W/O 型微乳液形成区域的影响。水的质量分数计算公式为:

$$w(\text{水}) = m(\text{水}) / m(\text{水} + \text{醇} + \text{Triton X-100} + \text{石油醚}) \times 100\%$$

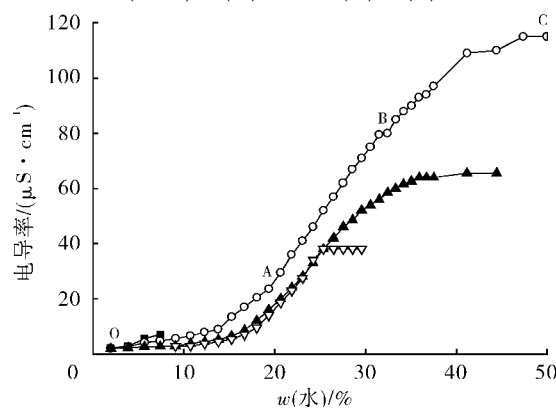
## 2 结果与讨论

### 2.1 微乳液增溶水过程中电导率的变化特征

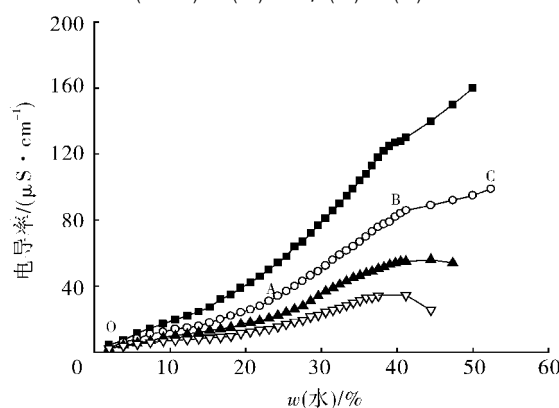
图 1 为微乳液电导率随水的质量分数的变化情况。由图 1 可知,微乳液在增溶水的过程中有如下特点:①正构醇链长影响微乳液的增溶水量及电导率。当  $m(S+C)/m(O) \leq 1$  时,正丁醇为助剂形成的微乳液增溶水量及电导率非常小;但  $m(S+C)/m(O) = 3.5$  时,正丁醇为助剂形成的微乳液增溶水量及电导率大于其他几种正构醇形成的微乳液。②乳化剂含量影响微乳液的增溶水量及电导率。一般随乳化剂含量增加,微乳液的增溶水量及电导率增大(比较图 1 中 a、b 和 c)。③乳化剂组分配比影响微乳液的增溶水量及电导率(比较图 1 中 c 和 d)。



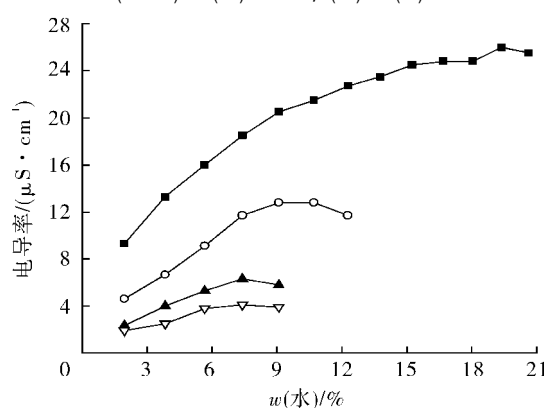
a  $m(S+C)/m(O) = 0.5$   $m(C)/m(S) = 0.5$



b  $m(S+C)/m(O) = 1$   $m(C)/m(S) = 0.5$



c  $m(S+C)/m(O) = 3.5$   $m(C)/m(S) = 0.5$



d  $m(S+C)/m(O) = 3.5$   $m(C)/m(S) = 1.5$

■ 正丁醇; ○ 正戊醇; ▲ 正己醇; ▽ 正庚醇

图 1 增溶水量对微乳液电导率的影响

Fig. 1 Effect of mass fraction of water on electrical conductivity

### 2.1.1 微乳液增溶水过程中电导率变化的微观解析

从图 1b 中可以看出, 正戊醇、正己醇和正庚醇为助剂组成的 W/O 型微乳液体系的电导率随增溶水量的变化曲线可分为 3 个特征段: 第 1 阶段, 从 O 点至 A 点, 微乳液电导率随增溶水量增加缓慢上升; 第 2 阶段, 从 A 点至 B 点, 微乳液电导率随增溶水量增加快速上升; 第 3 阶段, 从 B 点至 C 点, 微乳液电导率随增溶水量增加又变为缓慢上升。微乳液的电导率随增溶水量变化的这种趋势可解释如下: 在 W/O 型微乳液中, 石油醚连续相几乎不导电, 微乳液的导电性由分散相微液滴的导电性决定<sup>[3]</sup>。由于 Triton X-100 是非离子型表面活性剂, 在体系中以分子形式存在, 所以体系导电是通过微液滴碰撞引起界面膜上的分子产生瞬间电荷或依赖于水的解离产生  $H^+$  和  $OH^-$  的方式实现的<sup>[4-5]</sup>。在加水初期, 体系中水量较少, 形成的微液滴的数量较少, 且彼此间相距甚远, 因此, 在增溶水的第 1 阶段(从 O 点至 A 点), 微乳液电导率随增溶水量增加而缓慢增加, 微乳液为 W/O 型。随着加水量增大, 形成的微液滴的数量逐渐增多, 微液滴浓度逐渐增大, 当体系增溶水量增加到渗滤阈值<sup>[6]</sup>时, 开始形成了大量的液滴簇, 由于液滴簇中的液滴浓度较大, 液滴间吸引力变大而发生了频繁的黏性碰撞, 在此过程中发生了液滴之间的瞬时融合并形成了导电链, 故导电粒子迁移速率加快, 溶液的电导率迅速增大; 另一方面, 因分散相浓度增大, 液滴间频繁碰撞而产生的大量的瞬时电荷也可能导致体系的电导率增大。因此, 第 2 阶段(AB 段) 微乳液电导率随增溶水量增加而快速增加, 微乳液为 W/O 型<sup>[5-7]</sup>。李祥村等<sup>[7]</sup>通过模型计算和实验已验证了 Triton X-100/烷醇(丁、戊、己、庚醇)/正庚烷/水微乳液体系对应于上述第 2 阶段发生了过滤(渗透)现象, 并且属于 W/O 型结构。随着增溶水量的进一步增加, 体系中微液滴浓度或液滴簇浓度越来越大, 液滴簇可能相互连接或融合成细小水管和细小油管, 整个体系形如水管在油相中和油管在水相中相互交错的网络, 即形成了双连续相, 体系成为 B.C. 型微乳液<sup>[7]</sup>。这是第 3 阶段的微乳液的特征。在这一阶段, 增溶水量增加时, 除了增加液滴簇浓度外, 也可能稀释了水管内导电粒子的浓度, 所以在双连续相区电导率的增加比较慢<sup>[8]</sup>, 体系电导率变化曲线呈缓慢上升特征。

图 1c 中微乳液体系的电导率随增溶水量的变化曲线也呈现与图 1b 类似的 3 个特征段, 但有 2 个显著区别。其一, 图 1c 中, 正丁醇为助剂形成的 W/O 型微乳液的增溶水量与电导率明显大于其他几种正构醇为助剂形成的微乳液体系; 但图 1b 显示, 正丁醇为助剂

形成的 W/O 型微乳液的最大增溶水量只有 7%。其二, 图 1 中 c 与 b 相比, 对于同种正构醇为助剂形成的 W/O 型微乳液而言, 当  $m(S+C)/m(O)$  由 1 增大为 3.5 时, 相同增溶水量的微乳液有更大的电导率。造成上述 2 个现象的原因是: 随着乳化剂含量的增大, 微乳液中不仅存在球状微液滴, 也可能存在柱状微液滴, 甚至出现层状结构<sup>[9]</sup>。

图 1 中 a 没有出现 b 和 c 中的 BC 段(双连续相)特征, 原因是体系中乳化剂含量太低 ( $m(S+C)/m(O) = 0.5$ ), 形成的微液滴浓度太小, 这与该体系的增溶水量及电导率较小是对应的。

图 1 的 d 中未看到 b 和 c 中曲线呈现的 3 个特征段; 比较图 1 中 c 和 d 还发现, 对于同种助剂(C)形成的微乳液, 正构醇含量过大时 ( $m(C)/m(S) = 1.5$ ), 微乳液的增溶水量显著降低。这与正构醇加入量对微液滴膜结构及膜强度的影响有关。

### 2.1.2 正构醇用量对微乳液增溶水量和电导率影响

比较图 1 中 c 和 d 可知, 对于同一种正构醇为助剂形成的微乳液, 当正构醇与 Triton X-100 质量比由 0.5 变为 1.5 时, 微乳液的最大增溶水量减小, 电导率也减小。说明正构醇用量对微乳液增溶水量和电导率都有影响。一般来说, 界面膜上的醇分子填充在定向排列的表面活性剂分子之间的空穴中<sup>[10]</sup>, 当醇分子链长度及醇用量适宜时, 其嵌入空穴的结果导致界面膜的强度和柔性增大, 界面张力降低, 体系的稳定性增加, 从而提高了微乳液对水的增溶能力; 由于增溶水量增加, 提高了微乳液滴浓度, 故微乳液的电导率也增大。但由于醇的链长小于表面活性剂的链长, 当胶束界面膜中的醇含量过大时, 界面膜的空隙变大, 造成界面膜的强度和体系的稳定性下降, 此时微乳液增溶水的能力会减小, 微乳液滴浓度也较低, 故微乳液电导率也较小。彭春玉等<sup>[11]</sup>认为醇含量增加将使更多的醇羟基与 Triton X-100 聚氧乙烯链形成氢键而减少了 Triton X-100 与水分子的氢键结合, 从而使水合离子进入界面膜的量有所减少, 导致电导率下降。

### 2.1.3 正构醇链长对微乳液增溶水量和电导率影响

由图 1 可以看出, 当  $m(S+C)/m(O) = 0.5$  时(图 1a), 正丁醇为助剂形成的微乳液没有显示增溶水的能力, 这是因为正丁醇碳链太短, 微液滴界面膜空隙大、强度小; 正戊醇为助剂形成的微乳液增溶水量也较小(约 12%), 但在增溶水量相同的情况下, 其电导率却大于正己醇或正庚醇为助剂形成的微乳液。当  $m(S+C)/m(O) = 1$  时(图 1b), 正丁醇为助剂形成的微乳液增溶水量仍非常小(约 7%), 其余 3 种正构醇为助剂形成的微乳液的增溶水量及电导率大小顺序

为: 正戊醇微乳液 > 正己醇微乳液 > 正庚醇微乳液。当  $m(S+C)/m(O) = 3.5$  时(图 1c) 这几种正构醇为助剂形成的微乳液均有大的增溶水量; 在相同增溶水量时, 不同正构醇为助剂形成的微乳液的电导率大小如下: 正丁醇微乳液 > 正戊醇微乳液 > 正己醇微乳液 > 正庚醇微乳液。电导率的这种变化规律与正构醇链长对微液滴界面膜性能的影响有关。李祥村等<sup>[7]</sup>用活化能(离子或水分子通过界面膜和微乳液滴在“融合-质量传递-分裂”过程中需要的能量)理论解释了这种现象。因为链较短的醇亲水性较强, 由短链醇参与形成的液滴界面膜柔性较好, 有利于液滴之间离子和水分子的迁移, 因此液滴之间离子和水分子的迁移具有较低的活化能。而正己醇和正庚醇具有较长的疏水链, 其参与形成的液滴界面膜刚性较强, 液滴之间离子和水分子的迁移具有较高的活化能。这可能是由碳氢链较短的醇作助剂形成的微乳液具有较高电导率的原因。

### 2.2 乳化剂组分配比对 W/O 型微乳液形成区域的影响

图 2 是以正戊醇为助剂  $m(C)/m(S) = 0.4 \sim 3.5$  时, Triton X-100/正戊醇/石油醚/水体系形成 W/O 型微乳液的拟三元相图(图中曲线下方为 W/O 型微乳液形成区)。

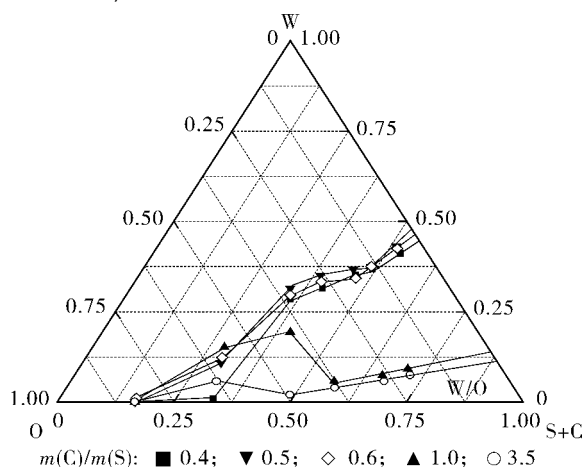


图 2 正戊醇与 Triton X-100 的质量比对 W/O 型微乳液形成区域的影响

Fig. 2 Effects of mass ratio of pentanol to surfactant on W/O microemulsion region

由图 2 可知, 当  $m(C)/m(S) = 0.4 \sim 0.6$  时, 正戊醇为助剂形成的微乳液对水有强的增溶能力; 当  $m(C)/m(S) = 0.5$  时, 形成 W/O 型微乳液的区域最大。这表明加入适量的正戊醇可以填充表面活性剂形成的界面膜中的空隙, 增加界面膜的强度和稳定性。但正戊醇加入量过大 ( $m(C)/m(S) > 1$ ) 时, 微液滴界

面膜将因为空隙加大而变得松弛, 微液滴稳定性降低, W/O 型微乳液的形成区域减小。

### 2.3 正构醇链长对 W/O 型微乳液形成区域的影响

图 3 为  $m(C)/m(S) = 0.5$  时, Triton X-100/正构醇/石油醚/水体系形成 W/O 型微乳液的拟三元相图。

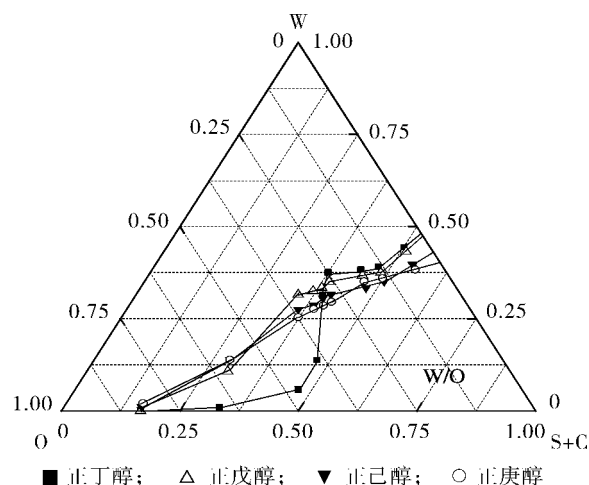


图 3 正构醇链长对 W/O 型微乳液形成区域的影响

Fig. 3 Effects of alkanol chain length on the W/O microemulsion region

由图 3 可知, 正戊醇为助剂的体系形成 W/O 型微乳液区域最大, 正己醇或正庚醇为助剂的体系形成 W/O 型微乳液区域也较大, 以正丁醇为助剂时形成的 W/O 型微乳液区域最小。另外, 以正丁醇为助剂形成的微乳液的增溶水曲线变化趋势与其他正构醇为助剂形成的微乳液存在明显区别: 当  $m(S+C)/m(O) < 1$  时, 以正丁醇为助剂形成的微乳液增溶水量非常小; 但  $m(S+C)/m(O) > 1.5$  时, 这几种正构醇为助剂形成的微乳液均有大的增溶水量。这可能归因于微乳液结构随乳化剂浓度变化发生了改变。在乳化剂含量较小时, 形成球状微液滴(图 4a); 随着乳化剂含量增加, 还可能形成柱状微液滴(图 4b) 或层状结构(图 4c)<sup>[9]</sup>。在球状微液滴或柱状微液滴上, 乳化剂以单分子层排布在微液滴界面上, 界面膜强度将影响其增溶水量, 由于正丁醇分子链特别短, 其嵌入表面活性剂分子层后形成的界面膜的空隙较大, 界面膜的强度较低, 故微液滴对水的增溶能力较小。但是, 当乳化剂浓度很高 ( $m(S+C)/m(O) > 1.5$ ) 时, 体系中乳化剂形成层状结构, 增溶水处于乳化剂极性头组成的层间; 由于乳化剂分子非极性链端的相互嵌入(图 4c), 增强了膜的强度, 导致增溶水量增大; 另一方面, 乳化剂分子非极性链端的相互嵌入也造成正构醇链长差异对膜强度的影

响程度的差异减小,因此,在乳化剂加入量较大的区域内,这几种正构醇组成的微乳液均有大的增溶水量。

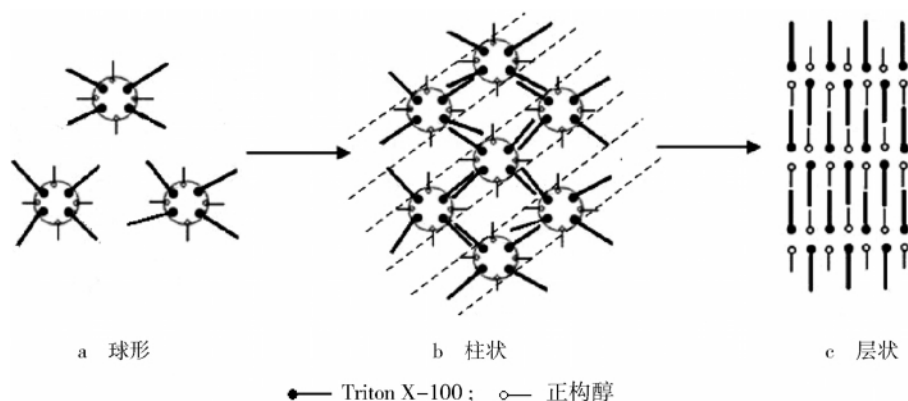


图 4 W/O 型微乳液滴结构示意图

Fig. 4 Schematic diagram of the structure of W/O microemulsions

### 3 结论

通过绘制微乳液电导率变化图和拟三元相图,研究了助剂种类、助剂和表面活性剂质量比、乳化剂用量等对 Triton X-100/正构醇/石油醚/水体系 W/O 型微乳液结构、电导率及增溶水量的影响。结果表明:正构醇的链长和加入量影响微液滴膜强度,从而影响微乳液的增溶水量;乳化剂的组成和用量影响微乳液的结构,从而影响微乳液形成区域的大小。

#### 参考文献:

[1] QUE WENXIU, BUDDHUDU S, ZHOU Y, et al. Preparation and characterization of erbium oxalate and erbium oxide nanoparticles by microemulsion technique [J]. Materials Science and Engineering, 2001, 16(1/2): 51-54.

[2] PAUL B K, MOULIK S P. Uses and applications of microemulsions [J]. Current Science 2001 80(8): 990-1000.

[3] 郑建东, 杨慧慧, 温志远. TX-100 反相微乳液体系稳定性的研究 [J]. 应用化工 2010 39(5): 675-678.

[4] 胡佳琪. 混合表面活性剂反相微乳液导电性能及纳米电沉积层制备 [D]. 长沙: 湖南大学化工系 2010.

[5] 金慧芬. 微乳液的制备及其过热极限的测定 [D]. 天津: 天津大学物理化学系 2003.

[6] 万涛, 王跃川. 以石油醚为油相的微乳液结构研究 [J]. 石油学报, 2006 22(2): 50-55.

[7] LI XIANGCUN, HE GAOHONG, ZHENG WENJI et al. Study on conductivity property and microstructure of TritonX-100/alkanol/n-heptane/water microemulsion [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 2010 360(1/2/3): 150-158.

[8] BAUDUIN P, TOURAUD D, KUNZ W et al. The influence of structure and composition of a reverse SDS microemulsion on enzymatic activities and electrical conductivities [J]. Journal of Colloid and Interface Science 2005 292(1): 244-254.

[9] 曹恒光, 连大成. 浅谈微乳液 [J]. 物理双月刊 2001 23(4): 488-493.

[10] 贺睿华. Triton X-100 反相微乳液体系的结构性能表征及应用 [D]. 西安: 陕西科技大学化学系 2009.

[11] 彭春玉, 周海晖, 曾伟, 等. 影响反相微乳液导电性能的因素 [J]. 物理化学学报 2006 22(4): 409-413.

## 2012 年第 2 期要目

羟磺基甜菜碱的界面性能研究 .....	张帆等
一种两性葡糖胺表面活性剂的合成与性能研究 .....	范金石等
苯乙烯-马来酸酐共聚物脂肪醇单酯的制备及其表面活性 .....	闫哲等
月桂酸酯二聚甘油硫酸酯钠盐的制备与表面活性 .....	史鸿鑫等
十六烷基三甲基溴化铵在杂化硅胶基分离介质制备中的应用 .....	初红涛等
桦褐孔菌总黄酮微波提取及美容功效研究 .....	蔡建秀等
金银花活性成分提取及其抗氧化和抑菌功效研究 .....	宋小锋等
3T3 中性红摄取法评价化妆品光毒性作用 .....	刘之岱等
特种表面活性剂和功能性表面活性剂(XIX) .....	徐宝财等
气相色谱法测定牙膏中的薄荷醇、丙二醇和甘油 .....	沙拉买提·托乎提等