

# 淺談微乳液

曹恒光 連大成

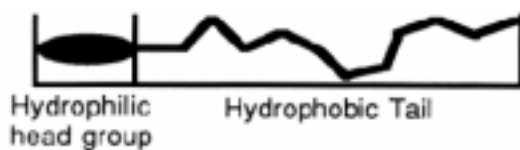
中央大學 化學工程與材料工程系

e-mail: hktsao@colloid.che.ncu.edu.tw

在日常生活中，我們常可觀察到：當油(例如正己烷)和水加在一起時，會呈現油(上)與水(下)兩相分離的狀態。然而此時若加入適量的界面活性劑至該系統中，我們會發現油水界面消失而形成澄清透明的均勻溶液，這就是微乳液(Microemulsion)。本文將就以下三個主題(一)、微乳液的結構與應用；(二)、微乳液滴具淨電荷的成因；和(三)、微乳液的電導度與穿透現象，淺談微乳液的物理性質。

## 一、微乳液的結構與應用

微乳液是由水、油、和界面活性劑等至少三成份混合所形成的系統，宏觀上呈均勻相。在介紹『微乳液』之前，我們須先瞭解『界面活性劑』的特性。界面活性劑是喜歡滯留在固-液或氣-液界面上的分子，通常具有親水頭基與疏水尾鏈，如圖一所

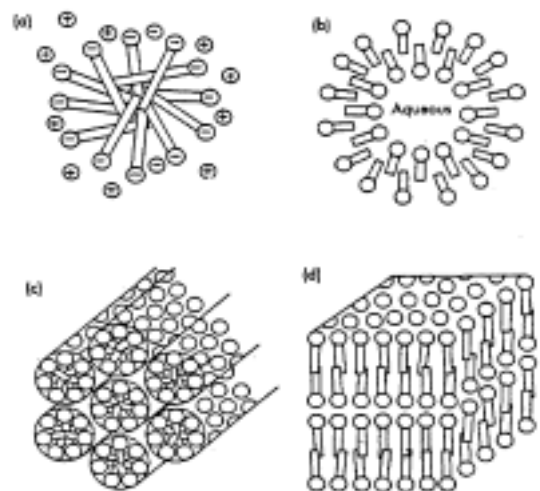


圖一、界面活性劑基本結構示意圖。

示，所以又稱為『雙親分子』。在低濃度時，溶液內與界面上的界面活性劑分子達到熱力學平衡，如同一般溶質；由於表面上的界面活性劑可提供表面壓力而使該液體的『表面張力』降低。當界面活性

劑濃度升高至某一狹小範圍，溶液的物理性質，如表面張力和電導度等，會產生顯著的變更。McBain (1913)指出此一類似相變現象的發生乃肇因於溶液中許多『微胞』的形成。

微胞是由數十至數百個界面活性劑分子聚集



圖二、微胞結構：(a)球形結構；(b)雙層球形結構；(c)及(d)為柱狀和層狀結構，通常在高濃度界面活性劑溶液發生。

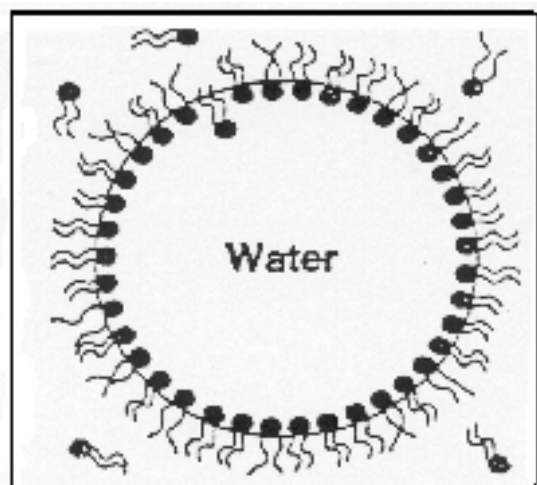
而成，如圖二所示。在水溶液中，微胞內的界面活性劑的親水頭基朝外與水分子水合，並將疏水鏈包圍於內以減少水分子與疏水鏈的接觸面積。雖然微胞通常呈現球形，但其實際大小與形狀會隨濃度與溫度而逐漸改變，可變成圓柱狀或層狀結構。界面活性劑可形成微胞的臨界濃度，稱為『臨界微胞濃度』(CMC)。值得一提的是，在高於 CMC 的水溶液中，微胞與界面活性劑單體共存，後者的濃度仍約保持於 CMC。在非極性溶劑中，例如正癸烷，界面活性劑也可形成聚集體，其親水頭基和疏水鏈的所在位置與微胞相反，所以稱為『逆微胞』。若在含逆微胞的非極性油相中加入少量的水，從熱力學的角度而言，形成油相在上而水相在下的相分離狀態是一種可能性。但另一種選擇則是：在球形的逆微胞中，由於親水頭基朝內，水分子可以分散至各個逆微胞的核心。後者具有較大的亂度，所以是熱力學的穩定態<sup>[1]</sup>。

當水、油與界面活性劑混合時，會形成油(水)滴分散在水(油)相的狀態，通稱『乳液』。依其液滴大小，乳液又可概略區分成爲：巨乳液、迷你乳液、與微乳液。巨乳液通稱乳液，其液滴粒徑大於一微米，由於光散射而呈不透明乳白狀。乳液屬於熱力學不穩定態，需藉由外界作功而產生，故靜置一段時間後會發生油水相分離。但在工業應用中，可藉靜電斥力或立體排拒等方式達到長時間的安定性，即動力學上的穩定性。在聚合物製備程序中，常在乳液中再添加『助界劑』如短鏈醇，並經高速均質程序得到粒徑介於一百奈米至一微米的迷你乳液，其穩定性較乳液高。

若在油和水相中添加大量的界面活性劑可自發性地形成粒徑介於十至一百奈米的微乳液，其界

面張力僅約千分之一達因/公分。由於微小液滴對光的散射能力差，故微乳液外觀呈現透明或半透明。油水界面呈現接近於零的界面張力是發生熱力學穩定的微乳液的先決條件。有些界面活性劑(如 SDS)在其溶解極限時，仍無法使油水界面張力降至零值附近而發生微乳化。此時若添加『助界劑』可再降低界面張力而自然地生成微乳液。

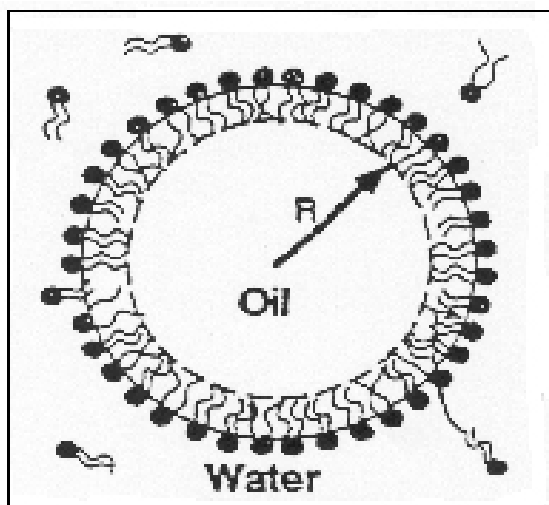
Schulman (1959)是第一位以『微乳液』描述外觀透明的油水四成份系統<sup>[2]</sup>，並以光散射和小角度 X 光繞射等測量方法探討微乳液的結構與性質。微乳液可區分爲油滴分散於連續水相中的『水包油相』(O/W)、水滴分散於連續油相中的『油包水相』(W/O)、及油水兩相皆連續的『雙連續相』，如圖三所示。在含微胞的水溶液中加入少量的油，



圖三(a)、水滴分散在油中的微乳液。

油分子因與水極性不同而進入微胞中，即油滴的表面上包覆著單層膜的界面活性劑而與水分隔，形成所謂的水包油微乳液；一般而言，微油滴的大小會隨添加油量的增加而增大。油包水微乳液則是微水滴表層包覆著單層膜的界面活性劑而與

油分隔。雙連續相結構類似海棉，故亦稱類海棉



圖三(b)、油滴分散在水中的微乳液。

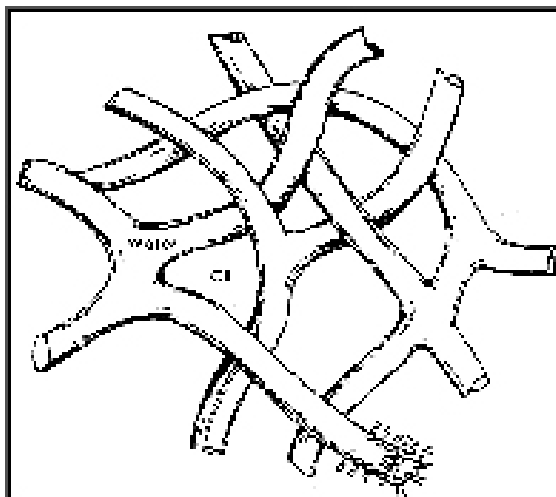
相。由於雙連續相與分散相結構不同，所表現出的物理性值亦大異其趣。

微乳液在各產業上的應用已有近二十年的歷史，常見的應用包括原油的開採、清洗程序、重金屬的萃取、化妝品、以及奈米粒子的製備等。過去在理論和實驗方面的廣泛研究，使得我們對於微乳液的形成、性質、和相變化等都具有相當程度的瞭解。在某些環境下，微乳液會呈現有趣的行為和物理現象，譬如臨界相變。以下我們將就油包水型微乳液的電導特性進行介紹。

## 二、油包水型微乳液滴具淨電荷的成因

考慮由離子型界面活性劑，例如陰離子型界面活性劑 AOT，所形成的油包水型微乳液。一般而言，油相可視為絕緣體，其電導度約為  $10^{-18} \sim 10^{-14}$  S/cm；該值遠低於純水的電導度（約  $5.5 \times 10^{-8}$  S/cm），或是濃度 1 mM 強電解質溶液的電導度（約  $10^{-3} \sim 10^{-2}$  S/cm）。對於油包水型微乳液，由於油是

連續相，我們直覺地預期 W/O 型應具有與油相相當的電導度；換言之，其電導度太低而無法由一般的

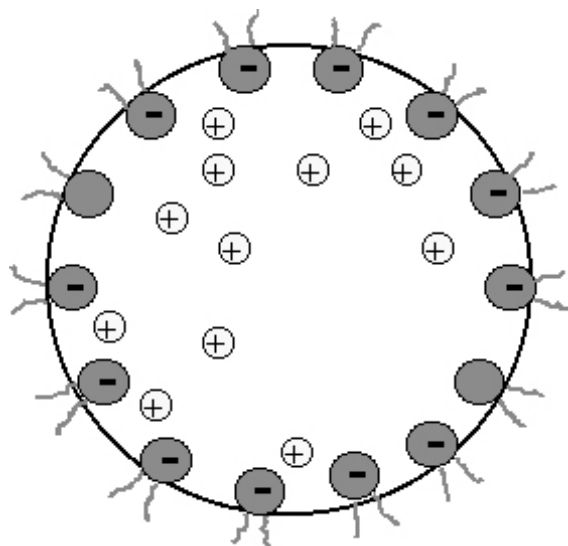


圖三(c)、油與水雙連續相的結構(類海綿結構)。

電導度計量得。但實驗結果卻顯示出其電導度至少與純水相當。從溶液電導度原理的角度審視該現象可指出：溶液中必然存在有如離子般的電荷載體。我們或許會猜測實驗時油相中含有離子性雜質；不過該項臆測很容易透過量測含離子型界面活性劑的油相的電導度（遠低於純水值）的而加以否定。事實上，非極性油相的介電係數（約為二）遠小於極性的水（約為八十）；由於『玻恩能量』太高，所以電解質在油相中的解離度極低。綜觀上述分析，我們剩下的選擇僅有：微乳液滴（微水滴）是電荷載體。

微乳液滴表層的陰離子型界面活性劑可解離出正離子，如鈉或鈣等離子，分佈於微水相中，而使得液滴表層分佈一層負電荷。雖然微液滴內呈現電荷分佈，但觀察整個微液滴仍應是電中性。圖四顯示十二個攜負電荷的界面活性劑解離出十二個正電離子，另外有一些表層界面活性劑是未解離的。若微液滴是電荷載體則表層負電荷必不等同水

相內的正電荷總數，目前有兩種模式說明微乳液滴攜淨電荷的成因。第一種說法是界面活性劑分子會



圖四、電中性的微乳液滴示意圖。

進出微水液滴的表層，因而使得微液滴攜帶淨電荷；從甲液滴游離出的界面活性劑可能會加入乙液滴，所以兩液滴攜帶相反的淨電荷<sup>[3]</sup>。

另一種說法則是建構於膠體粒子『布朗運動』的特性。油相中微水滴不斷地運動而相互遭遇。當兩微液滴間發生近距離碰撞，液滴表面的兩界面活性劑層相互融合穿孔，而使得兩液滴產生凝聚現象變成一較大的液滴<sup>[4]</sup>。對於乳液而言，兩液滴的凝聚導致系統自由能的降低，所以是熱力學上不可逆的過程。然而在微乳液中，該凝聚過程卻是暫時性的，隨後該液滴會再度分裂，使得整個微乳液中的液滴粒徑分佈維持穩定。目前為止，我們對微液滴間融合與分裂的動力學微觀機制的瞭解仍相當有限，大都是從熱力學限制探討微乳液的自然生成原因。兩微液滴內的離子與溶質可藉著在短暫的凝聚過程中進行混合或反應，隨後分裂的兩水滴則可能

含有與碰撞前不同的成份，如圖五所示。換言之，



圖五、兩微乳液滴碰撞後產生物質交換之示意圖。

原先是電中性的兩液滴，可在碰撞融合後，由於離子的不均勻分配，而分裂變成兩淨電荷載體。兩液滴間的靜電吸引作用，包括正負電荷間、電荷-引發偶極矩作用、或類似凡得瓦作用等，都可提高液滴間的碰撞頻率。

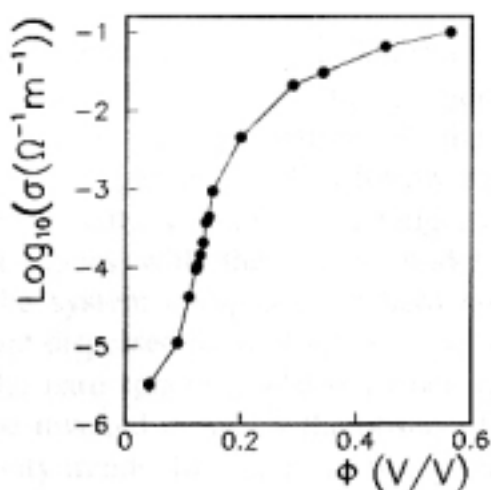
微液滴間的碰撞融合現象可透過簡單的反應實驗加以證明。將含有  $\text{BaCl}_2$  溶質的油包水型微乳液與另一含  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶質的微乳液相混合，不久即可觀察到乳白色的  $\text{BaSO}_4$  沉澱生成。此外，將含淡藍色  $\text{CuSO}_4$  溶質的 W/O 微乳液與另一含無色  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  溶質的微乳液相混合，則可觀察到呈現棕色的  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。由於這些離子性溶質無法從甲液滴經由油相擴散至乙液滴，這些實驗說明了液滴之間必然產生凝聚以進行液滴間物質的混合而發生化學反應<sup>[5]</sup>。

### 三、微乳液的電導度與穿透現象(Percolation)

由於在油包水型微乳液中，離子型界面活性劑包覆表面的微液滴可形成電荷載體，所以若施加電場可引起離子的流動而傳導電流。溶液的電導度(庫倫/秒·伏特·公尺)可視為電阻的倒數，可簡單地描述為在單位電場下，各種離子的濃度乘以其相應的可動度及其所攜帶的電荷的總和。簡言之，攜淨電荷的微水滴數目愈多，其所攜帶的淨電荷數(價數)愈高，則電導度愈大。上述的溶液電導度原則

通常適用於相對低溫、低水或高油含量的狀況下。

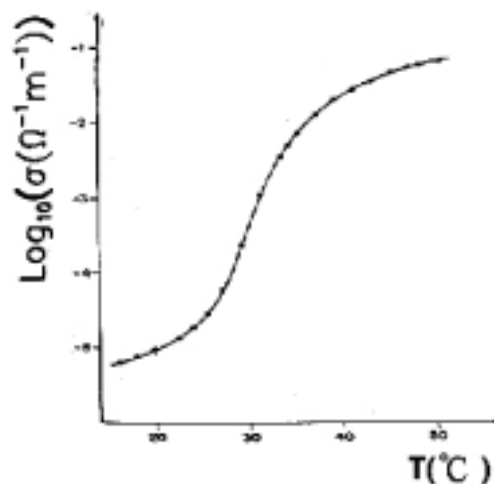
一般而言，在油、水、界面活性劑所構成的三成份相圖上(正三角形)，微乳液相對應一塊不算小的區域，我們可以逐漸改變三者的比例而仍處於微乳液區。若逐漸增加水或減少油的含量並觀察電導度的變化，則可能會發現：當水的體積分率提升至某一臨界值時，電導度產生非常急劇地變化，其前後的值可能發生三或四個數量級的躍升，如圖六所示；這現象稱為油包水型微乳液的『穿透』。類似



圖六、電導度(S/m)隨水體積分率 變化的關係圖。

地，固定組成的微乳液可穩定存在於某個溫度範圍內。當溫度逐漸提高至某一臨界溫度，其電導度可從十分之一跳升至數百 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。圖七顯示由水、具雙尾鏈的陰離子型界面活性劑(AOT)、及正癸烷所形成的微乳液隨溫度變化的情形<sup>[6]</sup>。

微乳液電導度所發生的臨界現象類似於由導體和絕緣體所形成的複合材料的穿透行為。目前對於該臨界現象存有靜態和動態穿透兩種解釋模型。從相變化的角度而言，水的添加或溫度的提高



圖七、電導度(S/m)隨溫度 T( )變化的關係圖。

可能使得微乳液從水滴分散於油相的分散結構轉變成開放式的雙連續相結構<sup>[7]</sup>。由於後者的水相是連續的，提供了離子暢通的泳動渠道而能呈現類似電解質溶液的高電導度，這機制稱為相翻轉模式，又可歸類為靜態的穿透。但某些實驗顯示，例如急速冷卻微乳液再以電子顯微鏡觀察，高電導度的微乳液仍呈現微水滴分散於油相的結構特性。所以有些物理學者以為 W/O 微乳液的電導度變化並非緣自於相變化，而可能是系統處在臨界值附近時，許多液滴因彼此吸引力的增強而群聚成一局部的團塊，在團塊內離子的傳導速度可急速提升<sup>[8]</sup>，其傳導機制有兩種可能性：界面活性劑離子藉由在液滴間地跳躍進出而達到迅速傳遞電荷的目的，該機制稱為界面活性劑跳躍模式；或者，局部團塊內的液滴間可發生短暫的融合而提供了離子在該區域內的泳動渠道。由於局部團塊內的微液滴會隨時間重新排列調整，所以此模式被視為動態的穿透。

在工業應用時，微乳液的液滴內可能含有某

些溶質，例如鹽類離子、奈米粒子(蛋白質)、助界劑等。這些溶質的存在是否會改變微乳液的電導度穿透行為？如何影響？過去相關的研究指出鹽類離子和蛋白質等具有電荷的溶質可以顯著地改變電導穿透的臨界值。一般而言，穿透臨界溫度會隨鹽類濃度的增加而提高，而陽離子較陰離子的影響大。鹽類的效應可能緣自靜電作用改變微液滴表面界面活性劑單分子層的自然曲率和彎曲自由能。微液滴中包含奈米粒子會改變液滴的大小，進而影響其電導穿透臨界值，然而升高或降低則視粒子的特性而不同。加入作為助界劑的短鏈醇類也會影響電導穿透行為，某些理論研究指出較短的醇類可提高液滴間的引力，而長鏈的醇類則會使液滴表現如同硬球。實驗結果與理論相符。

#### 四、結語

本文簡約地介紹具應用價值的凝態物質-微乳液，其展現的物理性質和現象相當有趣。雖然這方面的物理研究已有近二十年的歷史，但至今仍有許多相關的研究<sup>[9]</sup>，例如以動態光散射探討微液滴融合動態，發表在一流的物理期刊上。此外微水滴內的離子分佈與平均平方偶極矩、兩電中性微液滴間的引力作用、和微水滴的淨電荷分佈等問題都待進一步的研究釐清。

#### 參考文獻：

- 【1】L. M. Prince, "Microemulsions : Theory and Practice", Ed., Academic Press, New York, 45 (1977)。
- 【2】J. H. Schulman, W. Stoeckenius and L. M. Prince, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1677 (1959)。

- 【3】Y. Feldman, N. Koziovich, I. Nir, N. Garti, V. Archipov, Z. Idiyatulin, V. Zuev and V. Fedotov, *J. Phys. Chem.*, **100**, 3745 (1996)。
- 【4】J. Lang, N. Lalem and R. Zana, *J. Phys. Chem.*, **95**, 9533 (1991)。
- 【5】S. P. Moulik and B. K. Paul, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **78**, 195 (1998)。
- 【6】M. Moha-Ouchane, J. Peyrelasse and C. Boned, *Phys. Rev. A*, **35**, 7 (1987)。
- 【7】P. G. deGennes and C. Taupin, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2294 (1982)。
- 【8】G. S. Grest, I. Webman, S. A. Safron and A. L. R. Bng, *Phys. Rev. A*, **33**, 2842 (1986)。
- 【9】U. Peter, D. Roux and A. K. Sood, *Phys. Rev. Lett.*, **86**, 3340 (2001)。