

电场诱导的微乳液旋光及其可调节行为^{*}

赵晓鹏^{**} 赵乾 向礼琴

(西北工业大学电流变技术研究所, 西安 710072)

摘要 通过实验发现在外电场作用下微乳液不仅具有旋光效应, 而且随电场强度改变可调控旋光角大小。用微乳液法制备了不同含水量的油包水微乳液样品, 并利用自动旋光仪对样品随外加电场强度 E 和入射线偏振光振动方向与电场方向间夹角 θ 变化的旋光行为进行了测量。实验表明, 电场强度 E , 浓度 C 及 θ 3个量全不为零时, 微乳液出现旋光效应; 对于一定浓度的微乳液, 旋光角 ψ 随 E 增大而增大; 同一电场强度作用下, 旋光角 ψ 随浓度 C 先增大后减小且存在一个浓度最佳值 C_0 , 此时 ψ 取极大值; 在浓度 C 与场强 E 一定的情况下, 旋光角 ψ 还随入射光的电矢量振动方向与电场方向间夹角 θ 而变化。由电场作用下液滴空间对称破缺导致各向异性定性解释了实验现象。

关键词 软物质 旋光 微乳液

复杂流体(Complex fluids)^[1]也称为软物质(Soft matter), 通常是由几种不同成分的物质混合在一起而形成的复合体系。该体系有时会显示各组分的物理特性, 但大多数情况下, 由于不同成分间的相互作用会使复杂流体呈现出多种特别的结构形式(如自组装、分形、某些长程有序等)和更新颖的光学和流变学特性^[2]。微乳液作为一种复杂流体是由水、油、表面活性剂及助表面活性剂按适当的比例混合, 自发形成外观透明或半透明的热力学稳定体系^[3]。通过调节水、油比例, 可形成油包水(W/O)和水包油(O/W)的微乳体系。微乳液在外场(电场、磁场、温度场、剪切场等)的作用下, 其动态响应相当复杂, 但却有一些新的响应行为和现象^[4,5], 该领域的研究日益引起研究者的极大关注。Wu 等人^[6]观察到了活性聚合物在脉冲电场作用下的双折射行为, 发现其双折射值随时间的衰减呈非指数形式且与脉冲电场的宽度有关。Edwards 等人^[7,8]测量了微乳液体系(H₂O/AOT/烷烃族油)的 Kerr 系数 k , 发现 k 与 ϕ^2 成正比(ϕ 为水与表面活性剂的合质量占总微乳体系的质量百分比浓度)。Vicari^[9]研究了 W/O 型反相微乳液(H₂O/AOT/decane)薄膜的光学非线性行为, 并运用光学理论对其实验结果进行了定量分析。为了解释微乳液电致双折射效应, 在理论上也取得了一些进展, 如单液滴模型(Single droplet model)^[10,11]、双液滴模型(Dimer model)^[12]等。Pan 等人^[13]研究了乳液的电流变行为。本文作者之一及其合作者用光散射方法研究了电流变液复杂流体的光透射、衍射、近红外、微波等特性, 发现其值随外加电场可以调控^[14~16], 并观察到了电流变液的双折射现象及其随电场变化性质^[17]。就我们所知, 外电场作用下微乳液体系旋光特征及随电场可调节行为的研究还未见报道。由于在外加电场的作用下, 微乳体系中分散相液滴极化变形, 表面活性剂分子在水油界

2001-11-19 收稿, 2002-06-12 收修改稿

* 国家自然科学基金重点(59832090)和国家杰出青年基金(50025207)资助项目

** E-mail: xpxzhao@nwpu.edu.cn

面取向的变化以及极化液滴间相互作用而聚集, 微乳体系出现了旋转对称性破缺, 使各向同性的微乳液转变为各向异性的微乳体系, 因而就会出现一些新的行为和相转变。本项研究制备了不同浓度的微乳体系($\text{H}_2\text{O}/\text{Span}80/\text{变压器油}$), 利用自动旋光仪测试了在外加电场及 θ (入射线偏振光振动方向与外加电场方向间夹角)调节的情况下微乳液的行为特征, 并对实验结果从理论上给出了定性的解释。

1 微乳液制备

实验所用微乳液样品是由 3 种成分混合而成的 W/O 型微乳液(Span 80 为非离子型表面活性剂、蒸馏水为分散相、变压器油为连续相), 由 Span 80 单分子层所包裹的水滴分布在连续的变压器油相中。水滴的粒度取决于微乳液中表面活性剂与水量之比 w , 分散水相的直径一般在 5~100 nm。对于微乳体系定义

$$W = \frac{\text{水的分子数}}{\text{表面活性剂分子数}} = \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}/W_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{Span}80}/W_{\text{Span}80}}, \quad (1)$$

其中 M 表示物质的质量, W 表示物质的分子量。

通常假定微乳体系中所有的表面活性剂分子位于水油界面, 并且水在油中的溶解度可以忽略不计。微乳体系中分散相水核粒径 D 与 w 有如下近似关系^[10,18]:

$$D(\text{nm}) = 2 \times R_w = 0.1796 \times \frac{w}{f(w)}, \quad (2)$$

其中 $f(w) = 0.596 - 0.468 \times \exp(-0.401 \times \sqrt{w})$ 。

由上式可见, 随着水量的增加, 分散相水核的粒度变大。实验中固定变压器油和 Span 80 的量, 通过改变蒸馏水的量而制得不同浓度的样品。具体制备过程如下: 分别量取经烘箱 80℃ 干燥的变压器油(30 mL)与 Span 80(3 mL)各 5 份两两混合倒入干燥的烧杯中, 经磁力搅拌器搅拌均匀。然后分别向 5 个烧杯中加入 0.75, 1.5, 2.0, 3.75, 7.5 mL 蒸馏水, 并充分搅拌使其形成清亮、透明的微乳液(实验过程中每次滴加蒸馏水 0.2 mL, 待溶液变清亮后加, 直到水的量满足要求为止), 制成样品 I, II, III, IV, V。所制样品的水与表面活性剂分子数之比 w 分别为: 6.09, 12.16, 16.22, 30.41, 60.83。由以上公式可计算出所制微乳液样品中水核的粒径分别为: 2.60, 4.54, 5.80, 10.02, 18.98 nm。

测量了不同含水量的 W/O 型微乳液($\text{H}_2\text{O}/\text{Span}80/\text{变压器油}$)在 10 kHz 下的介电行为(如表 1)。

表 1 微乳液的介电性能(10^4 Hz)

样品					
纯变压器油	I	II	III	IV	V
ϵ_r	2.2	2.382	2.390	2.397	2.412
$\sigma(10^{-8} \text{ S/m})$	0.245	5.563	5.794	5.865	5.901

2 实验装置及其性能检测

2.1 实验装置

图 1 为测量装置示意图, 其中两铜片电极间用有机玻璃隔开, 以防两电极接触。实验中光线穿过样品的距离 $L = 16.0 \text{ mm}$, 电极间距 $d = 7.0 \text{ mm}$, 外加电场始终垂直于光传播方向。由于

旋光仪入射线偏振光的电矢量振动方向是固定的,为了测量旋光角 ψ 随 θ (入射线偏振光振动方向与外加电场方向间夹角)的变化关系,我们通过改变样品盒的放置角度来改变 θ ,即制得了几个特定角度的劈尖($15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$),使样品盒紧靠在不同角度的劈尖上,改变样品盒放置的倾角来实现电场与偏振光电矢量间夹角的变化。测量中,入射光方向始终垂直于样品盒表面。

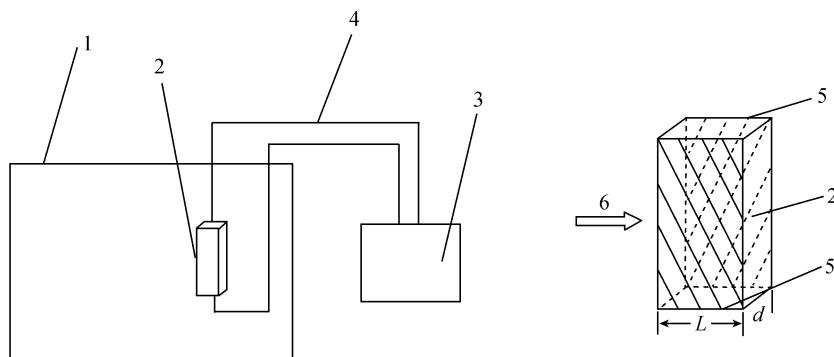


图 1 测量装置示意图

1 示 WZZ-2A 型自动旋光仪(最小读数为 0.005°),2 示长方体玻璃样品盒(自制),3 示可调高压直流电源($0 \sim 5$ kV),4 示导线,5 示铜电极,6 示入射光线

2.2 装置的性能检验

首先将 200 mL 试管(旋光仪自配)注满蒸馏水,待读数清零后放入样品室内,测量结果均为零。然后改换标准蔗糖溶液多次测量均出现旋光现象,且各次读数的差值不大于 0.005° 。因此,旋光仪器符合系统误差的要求。最后,将电极及有机玻璃隔块放入自制玻璃样品盒中,然后一起放入样品室光路中,变化电场和 θ ,均没有出现旋光现象,因而样品盒、电极与劈尖不会带来系统误差。

3 实验结果

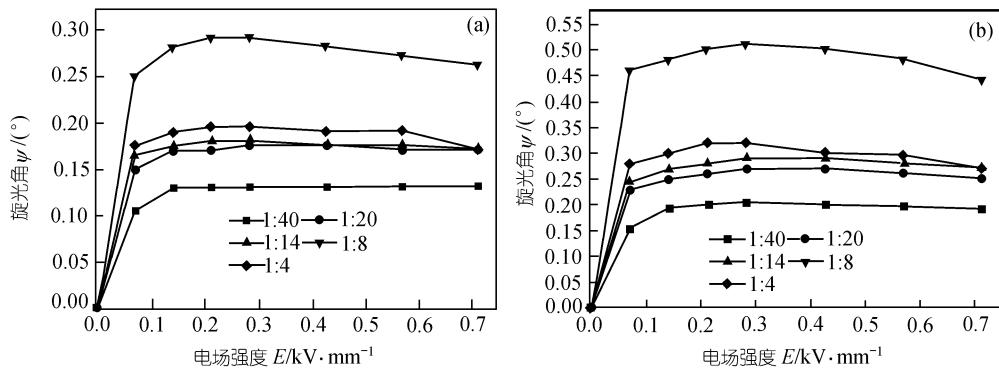
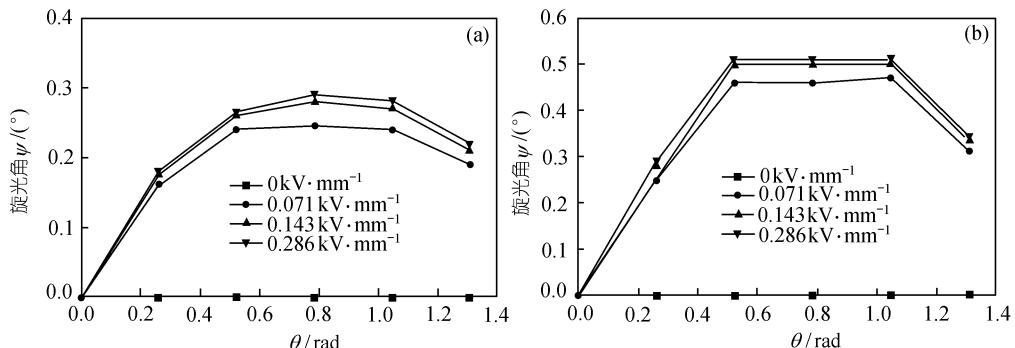
(i) 首先测量了纯变压器油以及变压器油与 Span 80 的混合体系的旋光行为,发现无论电场强度、 θ 值如何变化,均没有旋光现象。证明变压器油和 Span 80 分子本身没有旋光效应,排除了微乳液体系组分的分子旋光影响。

(ii) 测量了 5 种不同浓度微乳液样品当 θ 分别取 $15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$ 时, ψ 随电场强度 E 的变化关系。实验发现:

i) 当 θ 分别取 $15^\circ, 30^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 75^\circ$ 时, 旋光角 ψ 随 E 的变化趋势相同, 图 2(a), (b) 给出 θ 分别取 $15^\circ, 45^\circ$ 时的 $\psi \sim E$ 关系图。

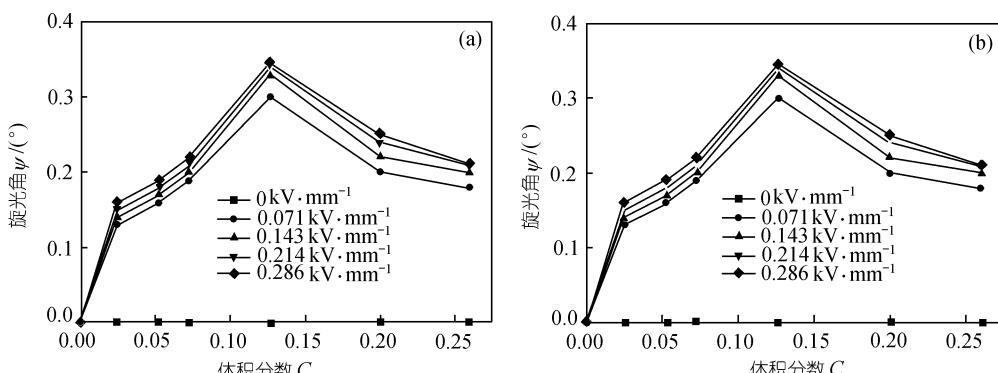
可以看出,当电场 $E = 0$ 时, 旋光角 $\psi = 0$, 即无外电场作用时, 微乳液没有旋光现象; 当 $E > 0$ 且 C 、 θ 为一定值时, 出现旋光效应, 并且旋光角 ψ 随 E 增大而增大, 即 ψ 随 E 可调节; E 大于某一临界电场 E_c 时, 旋光角 ψ 趋于一定值。实验测得微乳液旋光角 ψ 为正值, 即外电场作用下, 样品为右旋物质。

ii) 对于不同浓度的微乳体系, 旋光角 ψ 随 θ 的变化趋势相同, 图 3 (a), (b) 给出样品Ⅲ、

图 2 旋光角 ψ 随电场强度 E 的变化(a) $\theta=15^\circ$, (b) $\theta=45^\circ$ 图 3 旋光角 ψ 随角 θ 的变化关系(a) $C = 1:14$, (b) $C = 1:8$ IV 的 $\psi \sim \theta$ 关系图.

可见 $\theta = 0$ 时, 不论电场 E 与浓度 C 如何变化, ψ 恒为 0; 在同一浓度 C 、电场 E 作用下, 微乳液旋光角 ψ 随 θ 变化, 且先增大后减小; 当 θ 取某一值 θ_c 值时, 旋光角 ψ 有正的最大值.

iii) 在同一 θ 和 E 条件下, 旋光角 ψ 先随浓度 C 增加而增大, 到某一浓度 C_0 时达到最大值, 然后随浓度增大开始减小. θ 取不同值时 ψ 随浓度 C 变化趋势相近. 图 4 (a), (b) 给出 θ 分别取

图 4 旋光角 ψ 与体积分数 C 关系图(a) $\theta=45^\circ$, (b) $\theta=75^\circ$

45°, 75° 时的 $\psi \sim C$ 关系图.

可以看出, 当浓度 $C = 0$ 时, 无论 E 和 θ 如何变化, ψ 恒等于零. 当 E 和 θ 为定值时, ψ 随浓度 C 先增大后减小, 存在一个浓度最佳值 C_0 , 此时 ψ 取极大值.

iv) 微乳液样品的介电测量(表 1)表明: 微乳液的介电常数、电导率随水油体积分数比变化而变化, 且介电常数先增大后减小而电导率单调增加.

4 分析与讨论

通常, 旋光现象可以用圆偏振光双折射, 即旋光媒质对右旋圆偏振光的折射率 n_R 与对左旋圆偏振光的折射率 n_L 来描述. $n_L < n_R$ 的媒质为左旋媒质, $n_L > n_R$ 的媒质为右旋媒质. 入射的线偏振光可由右旋圆偏振光和左旋圆偏振光的线性组合来描述^[19]. 即

$$\hat{E}_{in} = \tilde{E}_0 \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \frac{\tilde{E}_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} + \frac{\tilde{E}_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix}, \quad (3)$$

在媒质中通过距离 l 后, 光波的相位变化 $\frac{2\pi}{\lambda} nl$, 因此出射光为

$$\hat{E}_{out} = \frac{\tilde{E}_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ i \end{pmatrix} e^{-i2\pi n_R l / \lambda} + \frac{\tilde{E}_0}{2} \begin{pmatrix} 1 \\ -i \end{pmatrix} e^{-i2\pi n_L l / \lambda}, \quad (4)$$

$$\text{令 } \Phi = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{(n_R + n_L)l}{2}, \quad \delta = \frac{2\pi}{\lambda} \frac{(n_R - n_L)l}{2},$$

则

$$\hat{E}_{out} = \tilde{E}_0 \begin{pmatrix} \cos \delta \\ \sin \delta \end{pmatrix} e^{-i\Phi}. \quad (5)$$

由(3)和(5)式可见出射光是一线偏振光, 其振动面相对于入射光转过了一个角度 δ . 因此, 旋光角的大小取决于 $\Delta n = n_R - n_L$ 的大小. n_R 与 n_L 不等的现象称为异旋双折射.

对于水/Span 80/变压器油组成的微乳液体系, 在没有外加电场的作用下, 包覆有表面活性剂的水滴均匀分布在油相中, 表面活性剂分子的取向垂直于液滴表面. 由于此时液滴为球形, 表面活性剂分子的偶极矩取向具有球面对称性, 整个体系为准各向同性, $\Delta n = n_R - n_L = 0$. 因此, 此时没有旋光现象.

在外加电场的作用下, 由于微乳液滴的固有电偶极矩、极化电偶极矩以及表面活性剂分子与外加电场的相互作用, 使得微乳液滴沿电场方向拉长变为椭球形(其长轴沿电场方向), 同时表面活性剂分子也会随液滴的变形而重新分布, 微乳液的空间对称性破缺, 导致 $\Delta n = n_R - n_L \neq 0$, 因而, 就会出现旋光现象. 随着电场强度的增加, 液滴变形增大, 引起各向异性增强, 导致 Δn 变大, 因此旋光角随外加电场的增大而增大. 但当电场增加到一临界电场强度时, 液滴变形到一极限值, 此时旋光角随电场增大趋于定值. 电场再增大, 液滴可能会破裂发生团聚, 反而引起旋光角减小.

只有表面活性剂与变压器油混合时, 两种物质互溶, 形成单一相, 由于变压器油和 Span 80 分子本身没有非对称性, 所以混合溶液没有天然旋光性. 有水存在时, 形成两相微乳液体系(水滴均匀分散在油相中). 在外电场作用下, 由于水油介电常数失配产生极化, 使液滴变形, 引起光学各向异性, 因而出现了旋光现象. 实验发现旋光角 ψ 随浓度 C 先增大后减小, 这可能

是不同浓度的微乳液对电场的响应不同所致。由表 1 的介电常数测量可见, 所制微乳液的介电常数 ϵ 随浓度变化而变化, 且先增大后减小。当浓度等于某一适当值 C_0 时, 微乳液的介电常数 ϵ 有极大值 ϵ_{\max} , 而实验发现此时旋光角亦为极大值, 即旋光角 ψ 与微乳液的介电常数有关。当微乳液的介电常数较大时, 微乳液中水滴在电场作用下更易于发生极化, 液滴间由于偶极矩相互作用而变形、排列成链甚至发生团聚现象, 表现出更大的各向异性。此时 $\Delta n = n_R - n_L$ 较大, 因而旋光角较大。另一方面, 由表 1 可见微乳样品的电导率 σ 随浓度的增大而增大。起初电导率的增加有利于液滴的极化变形、排链。但当 σ 增加到某个临界值时, 载流子过多, 使电荷在液滴形成的链间传输, 引起极化崩溃, 从而破坏了液滴变形和链状结构, 各向异性减弱, 旋光角减小。因而, 微乳液在电场作用下的旋光角随浓度增加先增加后减小。

实验发现, 旋光角 ψ 随 θ (入射线偏振光振动方向与外加电场方向间夹角)先增大后减小。在外电场作用下, 由于微乳液介电常数发生变化, 引起沿电场方向和垂直于电场方向的介电常数 ϵ_{\parallel} 和 ϵ_{\perp} 不相等。考虑到入射线偏振光的电矢量在两个方向上的衰减不同, 从而引起旋光效应。我们根据光波在介质中的传播理论, 由 Maxwell 方程组出发, 对非均相结构电流变液导出在外电场与光场交互作用下旋光角 ψ 与 θ (入射线偏振光振动方向与外加电场方向间夹角)及 ζ (取决于电流变液材料本身及外加电场强度)的理论表达式。其中旋光角 ψ 随 θ 的变化关系为^[20]

$$\psi = \theta' - \theta = \arctan(\zeta \cdot \tan \theta) - \theta$$

式中 ζ 为电流变液的介电常数 ϵ 、电导率 σ 、磁导率 μ 及入射光角频率 ω 的函数, 而电流变液介电常数是外加电场 E 、分散颗粒介电常数 ϵ_2 、体积分数 ϕ 、连续相油的介电常数 ϵ'' 、位置矢量 r 等量的函数, 因而任意一个量的改变都会对旋光角进行调控。由上式同样可以看出微乳液的电致旋光效应随 θ 增加后减小。

另外, 微乳液中水滴在外电场作用下除了极化变形外, 可能还会由于液滴间的相互作用而排链、聚集, 甚至相互碰撞破裂形成更大的液滴, 使微乳液形成具有某种空间结构的体系, 对旋光产生一定的影响。微乳液对电场的响应还有待更深入的研究。

我们已经发现, 在外电场作用下, 以固体颗粒(微米级)为分散相的电流变液的旋光角为负^[20], 而微乳体系的旋光角为正。出现该现象的原因可能与分散相的粒度、介电常数、电导率有关系。如: Edwards^[7], van der Linden^[10]从理论和实验上研究了微乳液的电双折射, 发现 Kerr 系数 k 的正负与水滴的半径 r 有关, 当 r 较小时 k 为负值, r 大于某一值时 k 变为正值。

5 结论

本文研究了油包水型反相微乳液(水/Span 80/变压器油)在外电场作用下的旋光行为, 测量了不同浓度微乳液样品在外电场作用下的旋光角。实验发现: 无外电场作用时, 微乳液没有旋光现象; $E > 0$ 且浓度 C 和 θ 均不为零时, 出现旋光现象且随电场增加而增加; 存在一个临界电场值 E_c , 当电场大于 E_c 时, 旋光角 ψ 趋于一定值。浓度 $C = 0$ 时, ψ 恒等于零; 浓度 $C > 0$ 且 E 和 θ 均不为零时, 旋光角 ψ 随浓度 C 先增大后减小, 存在一个浓度最佳值 C_0 , 此时 ψ 取极大值。对于某一浓度的微乳液, 在外电场的作用下, 旋光角 ψ 随 θ 变化且先增大后减小。实验测得微乳液旋光角 ψ 为正值, 即外电场作用下, 样品为右旋物质。外电场作用下微乳液产生旋光现象可能是由于电场导致液滴空间对称性破缺形成各向异性所致。

参 考 文 献

- 1 Degennes P G. Soft matter. *Rev Mod Phys*, 1992, 64 (3) : 645 ~ 648
- 2 Yamamoto J, Tanaka H. Transparent nematic phase in a liquid-crystal-based microemulsion. *Nature*, 2001, 409 (6818): 321 ~ 325
- 3 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
- 4 Degiorgio D, Bellini T, Piazza R, et al. Stretched-experimental relation of electric birefringence in polymer solutions. *Phys Rev Lett*, 1990, 64 (9): 1043 ~ 1046
- 5 Wu X-l, Pine D J, Dixon P K. Enhanced concentration fluctuations in polymer solutions under shear flow. *Phys Rev Lett*, 1991, 66 (18) : 2408 ~ 2411
- 6 Wu X-l, Yeung C, Kim M W, et al. Study of internal modes of a “living polymer” by transient electric birefringence. *Phys Rev Lett*, 1992, 68 (9) : 1426 ~ 1429
- 7 Edwards M E, Wu X L, Wu J -S, et al. Electric-field effects on a droplet microemulsion. *Phys Rev E*, 1998, 57 (1) : 797 ~ 803
- 8 Edwards M E, Hwang Y H, Wu X L. Large deviations from the Clausius-Mossotti equation. *Phys Rev E*, 1994, 49 (5): 4263 ~ 4267
- 9 Vicari L. Laser beam self-phase modulation by a film of water-in-oil microemulsion. *Europhys Lett*, 2000, 49 (5) : 564 ~ 568
- 10 van der Linden E, Geiger S, Bedeaux D. The kerr constant of a microemulsion for a low volume fraction of water. *Physica A*, 1989, 156: 130 ~ 143
- 11 Borkovec M, Eicke H F. Surfactant monolayer rigidities from kerr effect measurements on microemulsion. *Chem Phys Lett*, 1989, 157: 457 ~ 461
- 12 Mayer G. On negative kerr effects in microemulsions. *Chem Phys Lett*, 1990, 168 (6) : 575 ~ 578
- 13 Pan X D, McKinley G H. Electrorheological response of emulsion system. *J Colloid Interface Science*, 1997, 195: 101 ~ 113
- 14 Zhao X P, Luo C R, Zhang Z D. Optical characteristics of electrorheological and magnetorheological fluids. *Optical Engineering*, 1998, 37 (5): 1589 ~ 1592
- 15 刘晓华, 赵晓鹏. 电流变液透光性的可调节特性. *光学学报*, 1996, 16 (8): 1211 ~ 1214
- 16 Fan J J, Zhao X P, Gao X M, et al. Electric field regulating behavior of microwave propagation in ER fluids. *J Phys D: Appl Phys*, 2002, 35: 88 ~ 94
- 17 Zhao X P, QU C Z, Ma Y. Double refraction phenomenon of electrorheological fluids. *International Journal of Modern Physics B*, 2001, 15 (7): 1057 ~ 1061
- 18 Chen S H , Rouch J , Sciortino F, et al. Static and dynamic properties of water-in-oil microemulsions near the critical and percolation points. *J Phys : Condens Matter*, 1994, 6 : 10855 ~ 10883
- 19 Hudson A, Nelson R. University Physics. New York : Harcourt Brace Jovanovich Inc, 1982. 865 ~ 867
- 20 赵 乾, 高秀敏, 赵晓鹏. 电流变液中的旋光现象. *光学学报*, 2002, 22 (5): 616 ~ 621