

非离子表面活性剂的表面膨胀性质研究

韩国彬, 黄泰山, 徐晓明, 魏光
(厦门大学化学系, 福建 厦门 361005)

摘要: 用毛细波—纵向波技术研究了非离子表面活性剂 octaethylene glycol monododecyl ether ($C_{12}E_8$) 的表面膨胀性质。利用毛细波—纵向波的波数和衰减系数探索了非离子表面活性剂溶液的表面膨胀模量、表面膨胀弹性、表面膨胀粘度、静态膨胀弹性、表面粘度相角与浓度和表面变形频率的关系。还通过表面膨胀性质和 Frumkin 表面状态方程的研究, 探讨了非离子表面活性剂溶液的表面吸附动力学性质。

关键词: 非离子表面活性剂; 表面波; 表面膨胀性质

中图分类号: TQ423.2 文献标识码: A 文章编号: 1006-7264(2000)S1-0016-03

Surface dilational Properties of Nonionic Surfactant Solutions

HAN Guo-bin, HUANG Tai-shan, XU Xiao-ming, WEI Guang

(Dept. of Chem., Xiamen University, Xiamen 361005, China)

Abstract: Surface dilational properties of nonionic surfactant (octaethylene glycol monododecyl ether) were investigated by the damped longitudinal wave method. By means of damping coefficient and wavenumber of damped longitudinal wave, it were exploited that surface dilational modulus, surface dilational elasticity, surface dilational viscosity, static dilational elasticity, phase angle, which are changed as the function of concentration of $C_{12}E_8$ and frequency. The dynamic surface properties of $C_{12}E_8$ solutions were also investigated by Frumkin equation of state and surface dilational properties.

Key words: nonionic surfactant; surface wave; surface dilational properties

表面流变学是研究液体的表面形变和流变的科学, 确切地说, 表面流变学涉及的是不同表面形变条件下力学性质的描述。一般而言, 表面形变包括表面膨胀和表面切变两部分, 可用 4 种流变系数来描述, 即表面膨胀弹性、表面膨胀粘度、表面剪切弹性以及表面剪切粘度。在表面流变学研究中, 通常采用二种实验路线: ①在假定表面膨胀部分可忽略的情况下, 研究表面切变性质; ②在假定表面切变部分可忽略的情况下, 研究表面膨胀性质。近年来, 理论和实验结果已经表明, 表面活性剂单分子层的表面膨胀性质比相应的表面切变性质高出几个数量级^[1]。因此, 在表面活性剂流变学研究中, 忽略表面切变部分是合理的。

表面波方法是研究表面流变性质的一种强有力的

方法。表面波可分为毛细波法和纵向波法。毛细波是由表面以一定的角频率 ω 振动而产生的, 波长 λ 几乎只依赖于表面张力 σ , 而与表面膨胀模量 E 关系不大。在整个范围内, 毛细波的衰减非常小, 其衰减系数 β 和波数 κ 之比, $\beta/\kappa < 0.1$ 。纵向波与毛细波正好相反, 其波长 λ 几乎只依赖于表面膨胀模量 E , 而与表面张力 σ 关系不大。因此, 从原理上, 纵向波比毛细波更适合于测定表面活性剂溶液的表面膨胀模量。

1 实验原理

当表面波在表面传播时, 会引起表面的变形以及表面吸附层被压缩和膨胀, 同时也伴随着 Marangoni 效应和表面粘度效应。这二种效应会造成表面波的衰减。而液体表面运动是服从连续性方程和 Navier—

收稿日期: 2000-04-03

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (29973033)。

作者简介: 韩国彬 (1955-), 男, 福建人, 副教授, 博士;

黄泰山 (1941-), 男, 福建人, 高级工程师, 学士;

徐晓明 (1972-), 女, 辽宁人, 硕士。

Stokes 方程。当波的振幅远小于波长时，并假设①速度 v 足够小；②波的传播在 x 方向进行，在 y 方向可忽略。从连续性方程和 Navier-Stokes 方程以及它们的边界条件，可推导出：^[2]

$$i\omega\eta (m^2 + K^2) - mK^2 (E^* - i\omega (K_s + \mu_s)) = 0 \quad (1)$$

式中： η ——液体粘度；

$$m = [K^2 - (i\omega\eta/\eta)]^{1/2};$$

K —— $\alpha_L + i\beta_L$ ， α_L 、 β_L 分别为纵向波波数和衰减系数；

ω ——波的角速度；

E^* ——是膨胀模量；

K_s ——特征表面膨胀粘度；

μ_s ——切变粘度；

ρ ——液体的密度。

2 实验部分

2.1 试剂

正十二烷基醚 (octaethylene glycol monododecyl ether ($C_{12}E_8$), Fluka 公司, 纯度 $> 98\%$ (质量分数)。蒸馏水, 电阻率 $\geq 18M\Omega \cdot cm^{-1}$ 。有机物 $\leq 30mg \cdot m^{-3}$ 。

2.2 仪器

Du Nouy 型表面张力测定仪和表面波实验装置 (见前文)^[3]。

3 结果和讨论

3.1 静态膨胀弹性

用实验结果的表面过剩浓度 Γ 和表面压 Π 与 Frumkin 方程的理论 Γ 和 Π 进行曲线拟合。拟合结果表明，Frumkin 方程能很好地反映出 $C_{12}E_8$ 溶液表面的吸附情况。拟合参数分别为 $\frac{H}{RT} = -4.35$, $\Gamma_\infty = 3.85 \times 10^{-10} mol \cdot cm^{-2}$, $a = 4.05 \times 10^{-5} mmol \cdot L^{-1}$ 。这意味着 $C_{12}E_8$ 溶液表面的吸附是属于非理想表面吸附，即表面吸附和脱附的活化能与表面吸附量有关 ($E_a = E_a^0 + v_a \Gamma$, $E_d = E_d^0 + v_d \Gamma$)。

静态膨胀弹性 E_0 是一个影响泡沫稳定的重要参数，它描述了溶液表面变形所导致的表面张力梯度的修复能力，即反抗溶液表面变形的能力。根据 E_0 的定义和 Frumkin 方程， E_0 可被表示为：

$$E_0 = \Gamma \frac{d\Pi}{d\Gamma} = -RT \Gamma_\infty \Gamma \left[-\frac{1}{\Gamma_\infty - \Gamma} + \frac{2H}{RT} \times \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \right] \quad (2)$$

将实验结果的 $\Gamma_{C_{12}E_8}$ 值以及所取的 $H/RT = -4.35$, $\Gamma_\infty = 3.85 \times 10^{-10} mol/cm^2$ 代入方程 (2)，便可得出溶液的静态膨胀弹性，其结果示于图 (1)。从图 1 可见，在 $C_{12}E_8$ 的水溶液中， E_0 随着 $C_{12}E_8$ 浓度的增加而增加，而 E_0 的增加意味着当表面变形时，

所产生的表面张力梯度的修复能力增强。

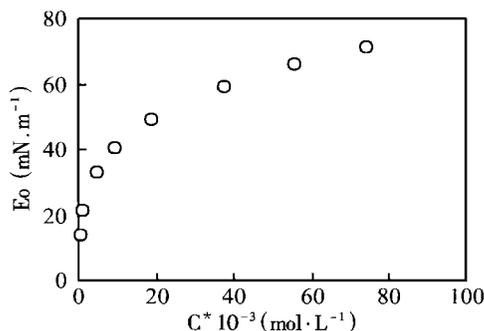


图 1 Gibbs 弹性与 $C_{12}E_8$ 浓度的关系

3.2 表面粘弹性

表面粘度相角 θ 是了解表面粘弹性的一个重要参数，其定义为：^[4]

$$\theta = 2 \times \arctan (\beta/\alpha) - \pi/4 \quad (3)$$

表面活性剂的表面粘度相角 θ 的变化范围为 $0^\circ \sim 45^\circ$ 。当 $\theta = 0^\circ$ 时，表面为纯弹性，即在表面形变过程中，表面与溶液间的扩散交换可忽略。此表面类似于不溶单分子层。而当 $\theta > 0^\circ$ 时，表面与溶液间的扩散交换使表面呈显出粘弹性，并且当 θ 达到极限值 45° 时，此对应于表面变形频率非常低的情况，在表面变形过程中所产生的表面张力梯度可在 $1/\omega$ 的时间内被表面与溶液间的扩散交换所修复。

为了了解表面粘弹性和表面与溶液间的扩散交换，我们研究了当 $C_{12}E_8$ 浓度为 $0.074 mmol \cdot L^{-1}$ 时，表面粘度相角随表面变形频率的变化规律，其结果示于图 2。从图 2 可见，此体系的表面粘度相角 θ 大于 0° ，这意味着体系的表面是属于粘弹性而非纯弹性。随着表面变形频率的增加，表面粘度相角减小，这表明随着变形频率的增加，表面与溶液间的扩散交换速率小于表面的变形速率，这就导致于表面粘度相角的减小。因此，当表面变形时，表面张力梯度主要是由 Marangoni 效应所修复，而不是变形表面下溶液中的分子直接吸附到变形的表面上而修复。

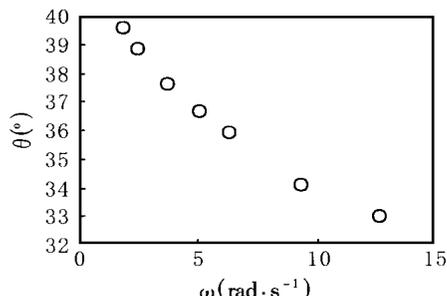


图 2 表面粘度相角 θ 与频率的关系

3.3 浓度对表面膨胀模量、表面膨胀弹性和表面膨胀粘度的影响

表面膨胀模量的复数表达式:

$$E^* = E_r + iE_i, E = |E^*| = (E_r^2 + E_i^2)^{1/2} \quad (4)$$

式中: E_r ——表面膨胀模量 E^* 的实部, 它对应于表面膨胀弹性;

E_i ——表面膨胀模量 E^* 的虚部, 它与表面膨胀粘度 η_d 的关系为: $E_i = \omega\eta_d^{1/2}$ 。

在频率为 $\omega = 6.28 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 不同浓度的 $C_{12}E_8$ 溶液的 α 和 β 值已被测定。将这些 α 和 β 值, 取 $\mu = 0.01$ 泊, $\rho = 0.998 \text{ g/cm}^3$ 带入方程 (1), 从而计算出不同浓度下的表面膨胀模量、表面膨胀弹性和表面膨胀粘度, 其结果示于图 3 和图 4。

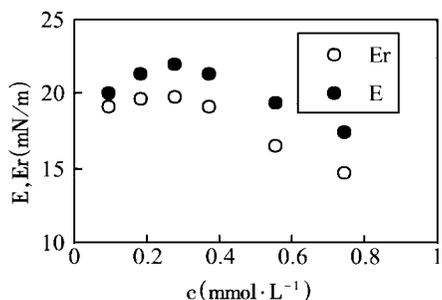


图 3 在表面变形频率为 $6.28 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 表面膨胀模量和表面膨胀弹性与 $C_{12}E_8$ 浓度的关系

这些曲线表明, 当表面变形频率保持不变时, 在 $C_{12}E_8$ 浓度 $C = 0.03 \text{ mM}$ 处有一个 E 的最大值。在浓度小于 0.03 mM 时, 表面的吸附量较少, 分子的脱附可忽略。所以, 随着体系浓度的增加, 表面吸附量也增加, 从而提高了表面膨胀模量。当浓度大于 0.03 mM 时, 随着体系浓度的增加, 虽然表面吸附量也增

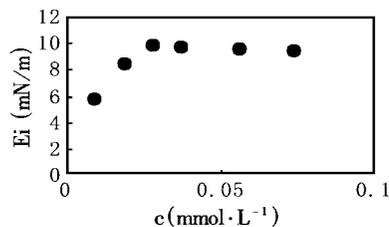


图 4 在表面变形频率为 $6.28 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 表面膨胀粘度与 $C_{12}E_8$ 浓度的关系

加, 但表面与溶液之间的分子交换也随着增加。表面与溶液之间的分子交换抵消了表面膨胀模量的增加, 使得膨胀模量随着体系浓度的增加反而减少。

由于表面膨胀模量是由表面膨胀弹性和表面膨胀粘度所组成, 所以, 在 $C_{12}E_8$ 浓度 $C = 0.03 \text{ mM}$ 处也同样存在着一个最大值。从图 3 和图 4 可见, 当 $C_{12}E_8$ 浓度大于 0.03 mM 时, 随着 $C_{12}E_8$ 浓度增加, 表面膨胀弹性的减小幅度远大于表面膨胀粘度的减小幅度。这表明表面膨胀模量随着 $C_{12}E_8$ 浓度的增加而减小主要取决于表面膨胀弹性, 而与表面膨胀粘度的关系不大。

参考文献:

[1] Lucassen-Reynders E H. Anionic surfactants—physical chemistry of surfactant action (阴离子表面活性剂—表面活性剂作用的物理化学) [M]. 朱步瑶, 吴佩强, 丁慧君, 等译. 北京: 轻工业出版社, 1988. 180.

[2] Edwards DA, Brenner H, Wasan DT. Interfacial transport processes and rheology [M]. Heinemann Series in Chemical Engineering. London: Butterworths. 1997. 178.

[3] 韩国彬, Vignes-Adler M. 起泡剂 $C_{12}E_8$ 的表面流变学性质 [J]. 物理化学学报, 1998, 14 (8): 709—714.

[4] 韩国彬, 吴金添, Vignes-Adler M. 起泡剂 $C_{12}E_8$ 的表面动力学性质 [J]. 物理化学学报, 1999, 15 (4): 327—332.

(上接第 15 页)

3 结论

Pluonic 嵌段共聚物 P94/L64 二元混合水溶液在体相中 L64 的质量分数 $X_{L64} < 0.4$ 时, 由于 P94/L64 混合分子预胶束的形成, 导致 P94 分子在较高浓度时才生成单组分胶束。当 $X_{L64} > 0.4$ 后, 溶液中生成了 P94/L64 混合胶束。造成这种不同浓度比例区间内胶束组成的差异是由于 P94 和 L64 二种分子 PPO 嵌段长度的不同。温度升高促进了胶束化行为。

参考文献:

[1] Holland P M, Rubirgh D N. Mixed Surfactant Systems [M]. ACS symposium series 501, Washington DC, 1992.

[2] Tarford C. The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and

Biological Membranes [M]. 2nd Ed. Krieger Publishing Company, 1991.

[3] Fendler J H. Membrane Mimetic Chemistry—Characterization and Application of Micelles, Microemulsions, Monolayers, Bilayers, Vesicles, Host—Guest Systems and Polyions [M]. 程虎民, 等译. 北京: 科学出版社, 1991. 36.

[4] Marinov G, Michels B, Zana R. Langmuir [J]. 1998 (14): 2639.

[5] Nivaggioli T, Alexandridis P, Hatton, T. A. Langmuir [J]. 1995 (11): 730

[6] 赵剑曦, 郑欧, 林翠英. 温度对 Pluonic 嵌段共聚物胶束结构的影响 [J]. 功能高分子学报 (即将发表).

[7] 周祖康, 吴佩强, 肖峥. 粘度法研究胶团的球—棒转变 [J]. 物理化学学报, 1985 (1): 340.