

二元混合表面活性剂 在固液界面上的协同效应

沈京富 袁学易

(商业部无锡粮科所) (无锡轻工业学院化工系)

关于二元混合表面活性剂水溶液的表面化学性质,国内外都已开展了不少研究,但这些工作大多数限于气液界面。实验结果表明:在气液界面上,与单一表面活性剂相比有些二元混合物在许多表面化学性质上有协同效应存在。本文研究了二元混合表面活性剂在气液界面和固液界面上的相对吸附对润湿过程的作用,以及表面活性剂溶液在固液界面上的吸附作用,从而探讨二元混合表面活性剂在固液界面上是否存在类似的协同效应。二元混合表面活性剂由十二烷基磺酸钠和三种非离子表面活性剂组成,固体相分别选用石蜡和聚四氟乙烯(Teflon)作为非极性固体和极性固体表面的代表。最后对所得实验结果进行对比,寻找其中的关系。

1 试验材料及测定方法

十二烷基磺酸钠($C_{12}H_{25}SO_3Na$): 化学纯,活性物含量98.2%

非离子表面活性剂: 进口,分子量委托轻工部日用化学科学研究所测定

壬基酚聚氧己烯醚 (TX-10): MW670.4

脂肪醇聚氧己烯醚 (AEO_3): MW334.8

脂肪醇聚氧己烯醚 (AEO_9): MW591.4

配制溶液采用双蒸水: 比电导 $<1.25 \times 10^{-4}$ 欧 $^{-1}$ 米 $^{-1}$

石蜡: 宜兴试剂厂切片用石蜡,熔点56~58℃

Teflon板: 采用吊片法测定表面张力时用的Teflon吊片,并与文献测定值对照

接触角仪: 日本Erma G-1型角度仪,温度控制在 $30 \pm 0.2^\circ C$

表面张力(γ_{LV})由滴体,积法^[1]测定,微量移液管采用水银分段校正,实验数据取8次测量的平均值,平衡时间8分钟

2 基本理论

粘附自由焓(G)

其定义是将两个不相混溶界面分开单位面积所需要的自由焓。可用下式表示:

$$G = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (1)$$

γ_A 、 γ_B 为A相、B相的表面张力, γ_{AB} 为A、B两相间的界面张力。如果是固液界面, 其界面张力不可直接测量, 经过转换可得:

$$G = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (2)$$

θ 为接触角。本实验所用的液相为表面活性剂水溶液, 故 γ_{LV} 为各溶液的表面张力。这样, 由表面张力及接触角数据, 就可以得到反映液体和固体相互作用的特性参数——粘附自由焓(G)。

临界表面张力(γ_c)^[2,3]是表征固体润湿性的数值。它可以通过一系列液体的 γ_{LV} 和液体在固体表面上的接触角 θ 数据, 从 $\gamma_{LV} - \cos\theta$ 关系曲线外推到 $\cos\theta = 1$ 处求得。一固体表面只能被表面张力小于 γ_c 的液体所润湿。

固体界面上的相对吸附

Lucassen-Reynders两人在研究润湿过程中界面上产生的相对吸附时, 将Young方程和Gibbs方程结合起来得到:

$$d(\gamma_{LV}\cos\theta)/d\gamma_{LV} = (\tau_{SV} - \tau_{SL})/\tau_{LV} \quad (3)$$

τ_{SV} 为固气界面表面过剩, τ_{SL} 为固液界面表面过剩, τ_{LV} 为气液界面表面过剩。令 $\tau_{SV} = 0$, 代入(3)式得:

$$d(\gamma_{LV}\cos\theta)/d\gamma_{LV} = -\tau_{SL}/\tau_{LV} \quad (4)$$

分别假定 $\tau_{SL}/\tau_{LV} = 1, 0, \infty$ 时, 以 γ_{LV} 对 $\gamma_{LV} \cdot \cos\theta$ 作图, 如图1。此图能够在宽广的区域内显示出表面活性剂的润湿作用。当 $\tau_{SL}/\tau_{LV} = 0$ 时, 可以看到此直线在 γ_{LV} 任何可能的浓度时, 都不可能和润湿线($\cos\theta = 1$)相交, 因此不可能产生完全的润湿作用, 而当 $\tau_{LV}/\tau_{SL} = 0$ 时, 则无论在什么情况下润湿都可能产生。如果 $\tau_{SL}/\tau_{LV} = 1$, 则介于两者之间。由此可见 τ_{SL} 和 τ_{LV} 的相对值对于研究润湿作用是非常重要的。

3 实验结果与讨论

本文研究了阴离子表面活性剂($C_{12}H_{25}SO_3Na$)与三种非离子表面活性剂(TX-10、AEO₃、AEO₉), 以及它们的二元混合物水溶液在石蜡板和Teflon板上的润湿作用。

图2是 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 与AEO₉及它们的二元混合物水溶液的表面张力——浓度曲线。 α 是指非离子表面活性剂在混合物中的复配摩尔比。曲线1是单一的AEO₉($\alpha = 1$), 2是单一的 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ ($\alpha = 0$), 3、4、5是二元混合物(分别为 $\alpha = 0.75$ 、 0.50 、 0.25)的曲线。曲线上的转折点是临界胶团浓度(CMC)。从曲线1和2可以看出, 单一的 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 的CMC要比单一的AEO₉的大得多。曲线3、4、5表明将 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 与AEO₉混合后, CMC值降低得很多, 混合CMC值接近AEO₉, 而离 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 较疏远。这说明胶团内部存在着表面活性剂分子的相互作用, 而且非离子表面活性剂的影响起主要作用。

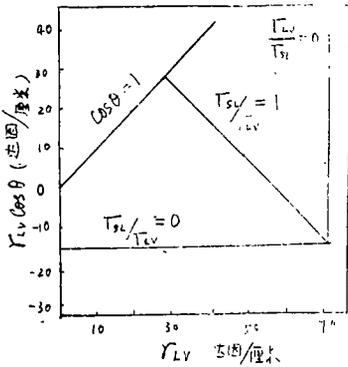


图1 $\gamma_{LV} - \gamma_{LV} \cdot \cos\theta$ 的理想情形
分别假定 τ_{SL}/τ_{LV} 为0, 1, ∞

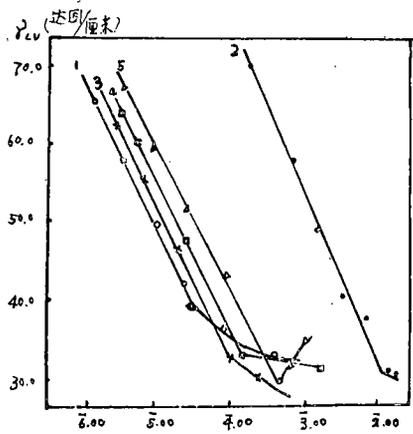


图2 $C_{12}H_{25}SO_3Na - AEO_9$ 混合物水溶液的表面张力—浓度曲线

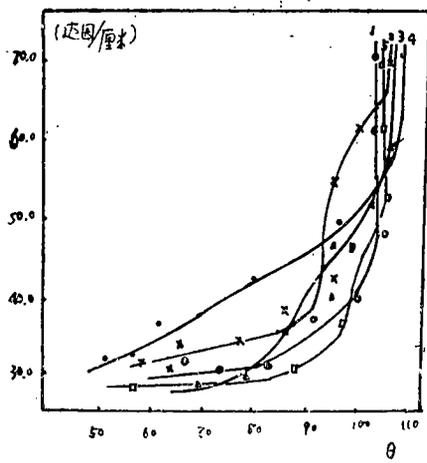


图3 $C_{12}H_{25}SO_3Na - AEO_9$ 混合物水溶液的表面张力与其在Teflon板上接触角的关系

测定各溶液在Teflon板上的接触角，然后用表面张力 γ_{LV} 对其相应的接触角 θ 作图，结果如图3所示。随着溶液越来越稀， γ_{LV} 逐渐增大，并趋于纯水的表面张力（约0.072牛/米左右），同时 θ 角亦逐渐增加并向 108° 靠近。从图上可见，当各溶液的液气相表面张力 γ_{LV} 相同时，接触角 θ 的数值并不一致。这反映了二元表面活性剂混合物在固相界面上混合吸附与液气界面上的吸附比例不同，表现出在固液界面上吸附量受到吸附表面的直接影响。

由 θ 和 γ_{LV} ，根据公式 $G = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta)$ 可计算粘附自由能。

图4和图5是不同摩尔配比的 $C_{12}H_{25}SO_3Na - AEO_9$ 混合物的各溶液，当其 γ_{LV} 为一定值时，在石蜡板上的 $G - \alpha$ 关系可直接由图3并通过上述公式得到。

当 $\gamma_{LV} = 0.052$ 牛/米，在非极性石蜡板上（见图4）， $C_{12}H_{25}SO_3Na - AEO_9$ 混合物的 G 值在 $\alpha = 0.75$ 处出现最低值。然后，随着 α 值的减少 G 值的逐渐回升，到 $\alpha = 0.25$ 时又下降。由此可见，在 $\alpha = 0.75$ 处 G 值出现增效作用，其值减小。此二元混合物对固体润湿作用增加。

图5表明了 $C_{12}H_{25}SO_3Na - AEO_9$ 混合物在石蜡板上，当 $\gamma_{LV} = 0.04$ 牛/米的情况。在 $\alpha = 0.75 \sim 0.50$ 区域内， G 值出现增效作用，其值减小。此后曲线回升，在 $\alpha = 0.25$ 时， G 值

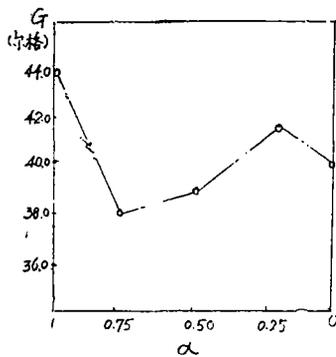


图4 $\gamma_{LV} = 0.052$ 牛/米时 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ — AEO_9 混合物溶液在石蜡板上的粘附自由焓

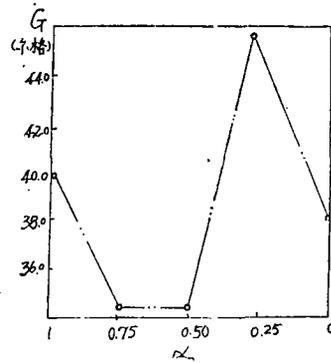


图5 $\gamma_{LV} = 0.04$ 牛/米时 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ — AEO_9 混合物溶液在石蜡板上的粘附自由焓

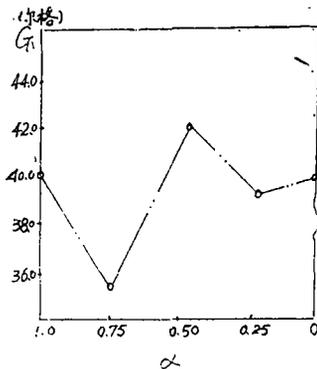


图6 $\gamma_{LV} = 0.052$ 牛/米时 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ — AEO_9 混合溶液在Teflon板上的粘附自由焓

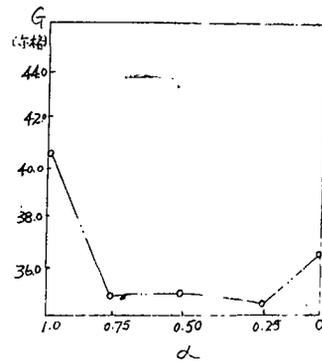


图7 $\gamma = 0.04$ 牛/米时 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ — AEO_9 混合溶液在Teflon板上的粘附自由焓

再次出现增效作用,其值增大。此时的摩尔配比显然不利于 $AEO_9-C_{12}H_{25}SO_3Na$ 混合物在石蜡板上的润湿。此体系的特点是:以 $\alpha = 0.50$ 为界限,在其左侧 α 值减小时, G 值减小并且在一段区域内保持不变;在其右侧当 α 增加时, G 值迅速增加,这将使该二元混合物在固体表面上的润湿变得非常困难。当 α 值在一段区域内变化而 G 值保持增效作用,这一现象非常令人感兴趣。

图6和图7表示了极性固体表面Teflon板上,在不同 γ_{LV} 值时, G 值随二元组分摩尔配比的变化情况。图6中, $\gamma_{LV} = 0.052$ 牛/米时,在不同 α 值配比时,存在着两种相反的增效作用。其类型有点类似于图4。在 $\alpha = 0.75$ 时,增效作用使二元混合物在固体表面上的润湿作用增加。随后 G 值回升,在 $\alpha = 0.50$ 时 G 值达到最大。在实验测定的三种 α 值(0.75、0.50、0.25)没有出现 G 值水平的情况。图7所示在 $\gamma = 0.04$ 牛/米时的 $G-\alpha$ 关系非常特殊,随着 α 值的减小, G 值在 $\alpha = 0.75$ 时出现增效作用,然后在 α 继续减小时, G 值稳定在35尔格左右,直到 $\alpha = 0.25$ 。同图5相比, G 值保持增效作用的区域扩大了。这个现象表明,在 $\gamma_{LV} = 0.04$ 牛/米时, $C_{12}H_{25}SO_3Na-AEO_9$ 混合物在石蜡板上的润湿作用较之 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 或 AEO_9 均增加,在 $\alpha = 0.75 \sim 0.25$ 范围内它同 α 值的大小无关。这在润湿剂的工业配方中,给我们提

供了一个较宽的区域，很具有现实意义。

上面介绍了 $C_{12}H_{25}SO_3Na-AEO_9$ 二元混合物的粘附自由焓变化特征。下面介绍另外两个二元混合物的情况。

图8中以1表示 $C_{12}H_{25}SO_3Na-TX-10$ 二元混合物，2表示 $C_{12}H_{25}SO_3Na-AEO_9$ 二元混合物，当 $\gamma_{LV}=0.04$ 牛/米时在石蜡板上的润湿情况。 $C_{12}H_{25}SO_3Na-AEO_9$ 混合物在 $\alpha=0.75$ 处存在增效作用，使其对石蜡板上的润湿性增加，且在 $\alpha=0.75\sim 0.25$ 范围内， G 值变化不大，呈现良好稳定的润湿作用。而 $C_{12}H_{25}SO_3Na-TX-10$ 混合物则在 $\alpha=0.50$ 处出现增效，其结果使得该混合物对石蜡板的润湿作用降低。

当 $\gamma_{LV}=0.052$ 牛/米时，二元混合物在极性表面Teflon板上的润湿情况如图9所示。 $C_{12}H_{25}SO_3Na-TX-10$ 二元混合物在 $\alpha=0.75\sim 0.25$ 区域内，出现 G 值最小的情况，并且保持稳定。而 $C_{12}H_{25}SO_3Na-AEO_9$ 二元混合物在 $\alpha=0.75$ 时 G 值达到最小，但在 $\alpha=0.50$ 时 G 值达到最大值。这种情况我们在图4中已经看到。

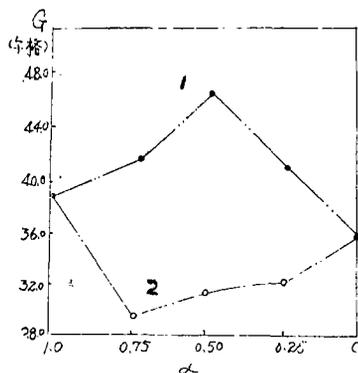


图8 $G-\alpha$ 关系

1— $C_{12}H_{25}SO_3Na-TX-10$ 混合溶液；2— $C_{12}H_{25}SO_3Na-AEO_9$ 混合溶液(石蜡板， $\gamma_{LV}=0.04$ 牛/米)

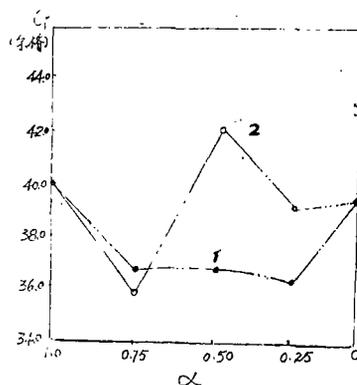


图9 $G-\alpha$ 关系

1— $C_{12}H_{25}SO_3Na-TX-10$ 混合溶液；2— $C_{12}H_{25}SO_3Na-AEO_9$ 混合溶液(Teflon板， $\gamma_{LV}=0.052$ 牛/米)

研究了三种阴离子—非离子二元表面活性剂混合物在两种固体表面上的润湿作用，结果表明：摩尔配比对它有着非常显著的影响。在各种类型的 $G-\alpha$ 关系中，存在着特殊的情况，即 G 值在一段范围内保持增效作用，这对于指导我们的工作将是很重要的。

根据 $C_{12}H_{25}SO_3Na-AEO_9$ 混合物一系列水溶液的 γ_{LV} ，和它们在石蜡板上的接触角 θ 数据，可将此体系的 γ_{LV} 与 $\gamma_{LV}\cos\theta$ 的关系标绘，得图10所示曲线。由此可得到石蜡的临界表面张力 γ_c 的实验值。在图中可以看到，当溶液浓度变大，各曲线逐渐接近润湿线($\cos\theta=1$)时，各二元表面活性剂的曲线(3、4、5)与 AEO_9 的曲线2会聚，说明临界表面张力值主要受非离子表面活性剂的影响。根据Lucassen-Reynders的假设，将图10和图1对比，可以看到，阴离子表面活性剂 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 水溶液(曲线1)随着浓度的逐渐增加， τ_{SL}/τ_{LV} 在1左右波动，变化不显著，说明其润湿作用受浓度的影响不大。非离子表面活性剂 AEO_9 水溶液(曲线2)在 $\gamma_{LV}0.07$ 降至 0.06 牛/米时，类似于曲线1；随后在浓度增加时，曲线平缓上升，斜率绝对值变小，说明其 τ_{SL}/τ_{LV} 介于0和1之间，润湿作用不强；在 $\gamma_{LV}<0.03$ 牛/米时，

$\tau_{SL}/\tau_{LV} \rightarrow \infty$, 润湿作用急剧增加, 最后曲线与直线($\cos = 1$)相交。

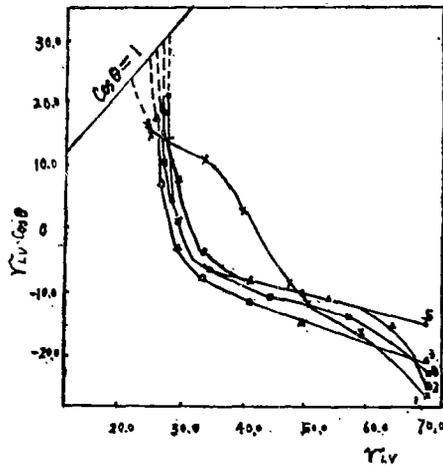


图 10 $\gamma_{LV} \sim \gamma_{LV} \cos \theta$ 曲线(固体表面为石蜡板)
1— $C_{12}H_{25}SO_3Na$ 溶液; 2— AEO_9 溶液; 3,4,5—分别为 $C_{12}H_{25}SO_3Na$ — AEO_9 二元混合溶液中 $\alpha = 0.75, 0.50, 0.25$ 配比

$\alpha = 0.75$ 和 $\alpha = 0.25$ 时, 随着 γ_{LV} 由 0.072 牛/米逐渐下降, 曲线 3,5 几乎呈直线变化, 直到 $\gamma_{LV} = 0.03$ 牛/米处。在这一段区域, 曲线斜率接近 $\tau_{SL}/\tau_{LV} = 0$ 的情况。曲线 4 ($\alpha = 0.50$) 在低浓度时, 接近曲线 3, 然后在 $\gamma_{LV} = 0.06 \sim 0.03$ 牛/米范围内, 有一定的上升趋势, 即润湿性能稍有改善。

4 结论

以非离子($AEO_9, AEO_3, TX-10$)和阴离子($C_{12}H_{25}SO_3Na$)表面活性剂组成的二元混合物, 在固液界面上存在着十分活跃的增效作用。在 $\gamma_{LV} = 0.04$ 牛/米时, $C_{12}H_{25}SO_3Na$ — AEO_9 二元混合物在Teflon表面上的粘附自由焓, 在很宽的区域呈现稳定的增效作用。在作者的实验结果中, 有好几例类似的情况出现。这对指导工业的实际应用无疑是有益的。与气液界面的协同效应对比, 二元混合物在固液界面上的增效作用出现更为频繁并且形式多样。实验结果表明: 在二元混合物表面活性剂中, 非离子表面活性剂的影响占据主导地位。

致 谢

本文是在华西范副教授的指导下完成的, 苏宜铤副教授对本文给予很大帮助。实验中得到宋剑同学和本院表面化学教研室章元老师的帮助, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984: 13, 340
- [2] Bennett M K, Zisman W A. J. Phys Chem, 1959: 63, 1241, 1911
- [3] Lucassen-Reynders E H. J. Phys. Chem 1963: 67, 969
- [4] Johnson R E, Dettre R H. in Surface and Colloid Sciences, (E. Matijevic, Ed), 1969; (2); 85 Wiley-Interscience, New York.

A880210

碘化汞络合物冷原子荧光光谱分析间接测定碘《无锡轻工业学院学报》1988年,第7卷,第2期

关键词 间接测定碘;冷原子汞原子吸收光谱;碘化络合物

摘要 研究了在高酸度时碘化汞络合物(HgIn, n=1,2,3,4)对汞吸收强度的抑制,用冷原子汞原子吸收光谱间接测定的方法。本方法的特征含量(相当于0.0044吸光度)和检测限分别为 1.1×10^{-8} 和 5×10^{-8} 克碘。碘量在0.05—0.20微克范围内,对汞吸收光度的降低成线性。研究了某些贵金属和其它卤素对测定碘的干扰。用此方法成功地测定了美国国家标准局(NBS)标准参考物质牡蛎纤维和柠檬叶,以及挪威鱼肝油中的碘含量。

作者:孙福生

A880210

二元混合表面活性剂在固液界面上的协同效应《无锡轻工业学院学报》1988年,第7卷,第2期

关键词 协同效应;表面活性剂;固液界面

摘要 本文介绍了以非离子(AEO₉, AEO₃, TX10)和阴离子(C₁₂H₂₅SO₃N₂)表面活性剂组成的二元混合物,在固液界面上存在着十分活跃的增加作用。在Y_{LIV}为0.04牛/米时,C₁₂H₂₅SO₃Na-AEO₉二元混合物在Teflon表面上的粘附自由能,在很宽的区域内呈现稳定的增加作用。与气液界面的协同效应对比,二元混合物在固液界面上的增加作用出现更为频繁而且形式多样。这对润湿剂工业配方提供了依据。

作者:沈京富 袁学易

A880211

高速并条机若干问题剖析《无锡轻工业学院学报》1988年,第7卷,第2期

关键词 并条机;压力棒;集束器;摩擦力界;曲线牵伸;空气加压;弹簧加压

摘要 本文就压力棒牵伸的特点作了分析。并以CHERRY-400MT并条机为例,说明压力棒在三牵伸区中的合理位置。还从振动的概念出发,分析了空气加压与弹簧加压的罗拉轴口压力稳定性问题。通过计算表明,空气加压能扩大皮辊直径的使用范围。此外,对CHERRY并条机集束器的结构作了初步探讨。

作者:刘国涛 顾乃森

A880212

最优化原理在实验数据的回归分析和绘图中的应用《无锡轻工业学院学报》1988年,第7卷,第2期

关键词 最优化原理;回归分析;最小二乘法;Powell方法

摘要 本文介绍了最优化原理在实验数据的回归分析和绘图中的应用。根据最小二乘法原理和Powell方向加速并使使用了微机绘图系统,对一元线性回归、多项式回归和多元无约束极值问题进行了定量计算和曲线拟合,提高了作图法处理实验数据的准确性。

作者:蔡 鲲

AN INDIRECT DETERMINATION OF IODINE BY USING HgI₂ COMPLEXES AND GOLD VAPOUR ATOMIC ABSORPTION ANALYSIS OF MERCURY < Journal of the Wuxi Institute of Light Industry > Vol.7, No.2, 1988

ABSTRACT

An indirect method of determination of iodine by using the formation of iodine mercury complexes (HgI₂, n=1,2,3,4) and cold vapour atomic absorption analysis of mercury is studied. The characteristic content (equal 0.0044 absorbance) and the detection limit of the method are 1.1X10⁻⁸ and 5X10⁻⁸g iodine respectively. The decrease of absorbance of mercury is linear in the iodine content range 0.05-0.20 mg. The effects of some noble metal and other halogens are studied. This method is applied successfully to the determination of iodine content of oyster tissue and lemon leaves.

SUBJECTWORDS

indirect determination of iodine; iodine-mercury complexes

Author: Sun Fusheng; Kasre Julsham

A880211

ANALYSES OF SOME PROBLEMS OF HIGH SPEED DRAWFRAME < Journal of the Wuxi Institute of Light Industry > Vol.7, No.2, 1988

ABSTRACT

This paper analyses the features of the press-bar drafting system in theory and, taking CHERRY D-400MT drawing frame for example, illustrates the suitable position of the press-bar in the main drafting zone. This paper also studies the stability of roller nip pressure under air-weighting and spring-weighting in the light of the concept of vibration and according to accounting, makes clear that the diameter of top leather roller can be extended by air-weighting. Finally, the construct of collector is investigated.

SUBJECTWORDS

drawing frame; press-bar; collector; friction field

Author: Liu Guotao; Gu Weikang

SYNERGISM IN BINARY MIXTURE OF SURFACTANTS AT THE LIQUID/SOLID INTERFACE < Journal of the Wuxi Institute of Light Industry > Vol.7, No.2, 1988

ABSTRACT

The binary mixture of surfactants, composed of anionic and nonionics, demonstrated a very active synergism at the Liquid/Solid interface, and the chosen solid phases were the Teflon and Paraffin. It was found that, when r (i,v) was 0.84 necton/m, the free enthalpy of absorption of AEO(6,9)--C(6,12) H(6,25) SO₆. 3) No mixture showed a steady synergism in a wide region at the Teflon plate. Compared with Liquid/Air interface, the different kinds of synergism of the binary mixture of surfactants at Liquid/Solid interface appeared and had many different patterns. In these mixtures, the synergic effect of the nonionic was the major factor.

SUBJECTWORDS

synergism; surfactants; liquid/solid interface

Author: Shen Jingfu; Yuan Xueyi

A880212

THE APPLICATION OF OPTIMIZATION PRINCIPLE IN REGRESSION ANALYSIS OF EXPERIMENT DATA AND PLOTTING < Journal of the Wuxi Institute of Light Industry > Vol.7, No.2, 1988

ABSTRACT

This paper introduces the application of optimization principle in the regression analysis of experiment data and plotting. One-piece linear regression, multinomial regression and multidimensional non-binding extreme value problems have been calculated and from least square method, "Powell" method and microcomputer. Therefore the accuracy of treating experiment data on plotting is improved.

SUBJECTWORDS

optimization principle; regression analysis; least square method

Author: Cai Kun