

文章编号: 1001-7453(1999)03-0084-06

# 非理想多元混合表面活性剂体系的 混合吸附和表面张力方程

崔正刚, 朱立强, 张一尘

(无锡轻工大学化学工程系, 江苏无锡 214036)

**摘要:** 应用拟二元体系方法将非理想二元混合表面活性剂体系的吸附理论推广到非理想三元体系并建立了三元体系的表面张力方程. 由此对含有 3 个组分的多元体系, 根据各单一表面活性剂体系的  $V - \lg C$  曲线和所有两组分间的相互作用参数  $U_{ij}$  ( $i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3; i \neq j$ ) 即可预测达到给定表面张力下降所需的不同体相组成的混合体系的浓度和混合吸附单层的组成, 或者应用所建表面张力方程预测混合物溶液的表面张力. 应用于 AES/AEO<sub>9</sub>/DPCI + 0.1 mol/L NaCl 非理想三元混合体系, 理论预测结果与实验结果一致.

**关键词:** 表面张力方程; 三元体系; 多元体系; 非理想混合吸附; 表面张力

**中图分类号:** O647.2      **文献标识码:** A

作者已运用非理想二元混合吸附理论<sup>[1~6]</sup>, 讨论了一些阴离子/阳离子混合表面活性剂体系的协同效应, 并将非理想混合吸附理论与 Szyszcowski 公式相结合, 建立了可通过单点实验法确定参数<sup>[3]</sup>的非理想二元混合体系的表面张力方程, 成功地应用于不含外加无机盐和含过量外加无机盐的非理想二元混合体系. 然而, 在实际应用中常常会遇到多组分混合表面活性剂体系, 其中任意两组分之间可能是非理想混合. 因此, 研究多组分非理想混合体系的混合吸附并建立相应的表面张力方程具有重要的理论和实践意义.

Holland 和 Rubingh 已将非理想二元混合胶束理论推广到多元体系<sup>[7,8]</sup>, 但有关混合胶团中表面活性分子(离子)的活度系数的求解较为困难, 因而多元混合胶束理论并未象二元混合胶束理论那样被推广到多元吸附体系. 本文通过拟二元体系法将非理想二元混合吸附理论推广到非理想多元体系, 建立相应的多组分体系的表面张力方程, 并通过对 AES/AEO<sub>9</sub>/DPCI + 0.1 mol/L NaCl 体系的实际应用, 来考察这种推广的可行性和可靠性.

## 1 理论

对于一个三组分体系, 可将其中的两个组分合并为一个组分, 即“拟组分”, 再与第三个

收稿日期: 1999-01-27; 修订日期: 1999-05-21

作者简介: 崔正刚(1958年 4月生), 男, 江苏杨中人, 工学硕士, 副教授.

组分混合,即构成所谓的拟二元体系.如图 1 所示,曲线 (1)、(2)和 (3)分别表示单一表面活性剂 1 和 2 的  $V-\lg C$  曲线;将表面活性剂 2 和 3 混合,构成一个拟组分,其  $V-\lg C$  曲线由图中的曲线 (23) 表示;再将拟组分与单一表面活性剂 1 混合,则形成拟二元混合体系,其  $V-\lg C$  曲线由图中的曲线 (123) 表示.这样,一个实际的三元体系被简化为二元体系.

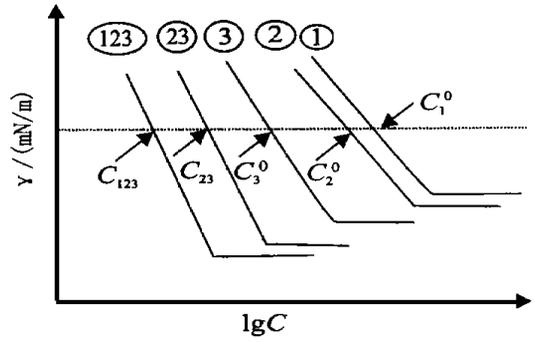


图 1 用拟二元体系处理三元体系的示意图

当体系中不含外加无机盐或单一和混

合体系中添加浓度相等的过量无机盐时,混合体系中各组分的体相活度系数  $f_i$  与相应的单一体系中的体相活度系数  $f_i^0$  之比可视为  $1^{[31]}$ ,对图 1 中的曲线 (1)、(23)、(123),应用非理想二元混合吸附理论可得到

$$\bar{T}_1 C_{123} = f_1^s x_1^s C_1^0, \quad (1)$$

$$(1 - \bar{T}_1) C_{123} = f_{23}^s (1 - x_1^s) C_{23}, \quad (2)$$

$$\frac{(x_1^s)^2 \ln \left( \frac{\bar{T}_1 C_{123}}{x_1^s C_1^0} \right)}{(1 - x_1^s)^2 \ln \left( \frac{(1 - \bar{T}_1) C_{123}}{(1 - x_1^s) C_{23}} \right)} = 1. \quad (3)$$

类似地可将组分 2 或组分 3 先混合,组成一个拟组分,再与另一个组分混合,于是相应地得到

$$\bar{T}_2 C_{123} = f_2^s x_2^s C_2^0, \quad (4)$$

$$(1 - \bar{T}_2) C_{123} = f_{13}^s (1 - x_2^s) C_{13}, \quad (5)$$

$$\frac{(x_2^s)^2 \ln \left( \frac{\bar{T}_2 C_{123}}{x_2^s C_2^0} \right)}{(1 - x_2^s)^2 \ln \left( \frac{(1 - \bar{T}_2) C_{123}}{(1 - x_2^s) C_{13}} \right)} = 1, \quad (6)$$

$$\bar{T}_3 C_{123} = f_3^s x_3^s C_3^0, \quad (7)$$

$$(1 - \bar{T}_3) C_{123} = f_{12}^s (1 - x_3^s) C_{12}, \quad (8)$$

$$\frac{(x_3^s)^2 \ln \left( \frac{\bar{T}_3 C_{123}}{x_3^s C_3^0} \right)}{(1 - x_3^s)^2 \ln \left( \frac{(1 - \bar{T}_3) C_{123}}{(1 - x_3^s) C_{12}} \right)} = 1. \quad (9)$$

式中  $\bar{T}_i$  和  $x_i^s$  分别为三元混合体系的体相和界面相中  $i$  组分 ( $i = 1, 2, 3$ ) 的摩尔分数 (相对于总表面活性剂量);  $C_i^0$  ( $i = 1, 2, 3$ ),  $C_{ij}$  ( $i = 1, 2, 3, j = 1, 2, 3, i \neq j$ ) 和  $C_{123}$  分别为达到给定表面张力下降所需的单一表面活性剂  $i$ ,二元混合物  $ij$ ,和三元混合物的体相浓度.  $f_i^s$  和  $f_{ij}^s$  分别为三元混合吸附单层中单一表面活性剂  $i$  和拟组分 (二元混合物)  $ij$  的活度系数.由于选择哪两个组分组成拟组分是任意的,因此  $C_{123}$  必同时满足方程 (3)、(6) 和 (9),并有

$$x_1^s + x_2^s + x_3^s = 1. \quad (10)$$

测定单一体系的  $V-\lg C$  曲线并对每个二元体系至少测定一个表面张力 (单点法),作

等表面张力线 (如图 1 中的虚线), 可得到  $C_i^0$  和  $C_{ij}$ , 于是可求得任意两组分间的相互作用参数  $U_{ij}^{[3]}$ , 再应用试差法即可从方程 (3) (6) (9) 和 (10) 组成的方程组解出混合单层的  $x_i^s$  和达到给定表面张力下降所需的浓度  $C_{123}$ . 当体相组成  $T$  改变时, 相应的  $C_{ij}$  可以根据二元体系的  $U_{ij}$  求出<sup>[3]</sup>. 而混合单层中  $i$  组分的活度系数分别可从式 (1)、(4) 和 (7) 求出:

$$f_i^s = \frac{T C_{123}}{x_i^s C_i^0} \quad (11)$$

将方程 (1) (4) (7) 与 Szyszcowski 方程相结合<sup>[1]</sup>, 即得到三元体系的表面张力方程

$$V_0 - V_{123} = n_i RT \Gamma_i^\infty \ln \left[ 1 + \frac{K_i T_i C_{123}}{x_i^s f_i^s} \right] \quad (12)$$

式中  $V_0$  为纯溶剂水的表面张力,  $V_{123}$  为三元混合物溶液的表面张力,  $n_i$ ,  $\Gamma_i^\infty$  和  $K_i$  为相应单一体系的 Szyszcowski 方程中的参数, 其值可根据单一体系的  $V - \lg C$  曲线求得.

当混合体系和单一体系中加入浓度相等且相对于表面活性剂大大过量的无机盐时, 式 (1) ~ (11) 同样适用, 而式 (12) 相应地变为<sup>[3]</sup>:

$$V_0 - V_{123} = n_i RT \Gamma_i^\infty \ln \left[ 1 + \frac{K_i' T_i C_{123}}{x_i^s f_i^s} \right] \quad (13)$$

式中  $K_i' = K_i f_i^{[3]}$ , 其值可直接由过量无机盐存在时单一体系的  $V - \lg C$  曲线求得.

对含  $m (m > 3)$  个组分的多组分体系, 根据各单一组分的  $V - \lg C$  曲线, 用单点法可求得各两组分之间的  $U_{ij} (i = 1, 2, \dots, m; j = 1, 2, \dots, m; i \neq j)$ ; 再按上述方法依次可求出达到给定表面张力下降所需的二元混合物的浓度  $C_{ij} (i \neq j)$  和三元混合物的浓度  $C_{ijk} (k = 1, 2, \dots, m; i \neq j \neq k)$ . 以此类推, 直至求出  $m$  组分混合物的浓度  $C_{12\dots m}$  及混合单层的组成  $x_i^s$ . 进而可通过式 (11) 求出单层中各组分的活度系数 (将式中  $C_{123}$  换成  $C_{12\dots m}$ ) 并得到多组分体系的表面张力方程. 当然, 对于多元体系, 方程组的求解必须借助于计算机.

## 2 实验

### 2.1 表面活性剂和试剂

非离子表面活性剂 十二醇聚氧乙烯 (9) 醚 (AEO<sub>9</sub>), 纯度 99.8%, 日本狮子公司产品.

阴离子表面活性剂 C<sub>12</sub>~C<sub>18</sub> 醇聚氧乙烯 (3) 醚硫酸钠 (AES), 活性物 70% 左右, 无锡罗纳公司生产.

阳离子表面活性剂 氯化十二烷基吡啶 (DPCI), 纯度 99.8%, Aldrich 产品.

氯化钠 (分析纯) 上海南汇彭镇营房化工厂生产; 超纯水 无锡华晶集团公司生产.

### 2.2 表面张力测定

采用精密电子测力装置测定将 Du Nouy 拉环拉离液面所需的最大拉力, 求出相应的校正因子<sup>[9]</sup>, 计算出表面张力. 分辨率达 0.01 mN/m. 测定温度 (25 ± 0.1) °C. 用该法测定了盐水、苯甲醛、正丁醇、苯以及不同温度下水的表面张力, 结果与文献值吻合, 误差在 0.1% ~ 0.8%. 测得 25 °C 时 0.1 mol/L NaCl 水溶液的表面张力为 72.23 mN/m. 通常对含有阴离子、阳离子的混合物溶液要给予足够的平衡时间, 一般在 2 h 以上.

## 3 结果和讨论

为检验上述理论的可行性和正确性, 考察了对 AES(1)/AEO<sub>9</sub>(2)/DPCI(3)+ 0.1 mol/L

L NaCl三元混合表面活性剂体系的应用.

首先测定在 0.1 mol/L NaCl存在下单一组分的  $V - \lg C$  曲线,求得相应的 Szyszcowski 公式中的常数  $\Gamma_i^\infty$  和  $K_i$  ( $n_i = 1$ ),结果如图 2和表 1所示;然后再测定二元

表 1 单一表面活性剂体系(含 0.1 mol/L NaCl)的特性参数

表面活性剂	$K_i$	$\Gamma_i^\infty / (\text{mol}/\text{cm}^2)$
AES	$8.35 \times 10^6$	$4.55 \times 10^{-10}$
AEO <sub>9</sub>	$2.36 \times 10^6$	$4.31 \times 10^{-10}$
DPCI	$4.79 \times 10^3$	$6.5 \times 10^{-10}$

体系的表面张力,作等表面张力线,得出一组  $C_i^0$ 和相应的  $C_{ij}$ ,依据二元体系的相关公式求出  $U_{ij}$ .本文采取了测定二元体系的  $V - \lg C$ 曲线并在  $V = 50 \text{ mN}/\text{m}$ 处作等表面张力线的方法.结果列入表 2.

表 2 AES(1)/AEO<sub>9</sub>(2)/DPCI(3)+ 0.1 mol/L NaCl体系的  $C_i^0$ (测定值)和  $C_{ij}$ (计算值)

$V / (\text{mN}/\text{m})$	$C_1^0$	$C_2^0$	$C_3^0$	mol/L				
				$C_{12}$ ( $\alpha = 0.5$ )	$C_{13}$ ( $\alpha = 0.5$ )	$C_{23}$ ( $\alpha = 0.5$ )	$C_{12}$ ( $\alpha = 0.25$ )	$C_{13}$ ( $\alpha = 0.25$ )
60	$2.57 \times 10^{-6}$	$1.07 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^{-4}$	$9.88 \times 10^{-7}$	$1.77 \times 10^{-6}$	$1.77 \times 10^{-6}$	$1.10 \times 10^{-6}$	$1.09 \times 10^{-6}$
55	$4.47 \times 10^{-6}$	$1.74 \times 10^{-6}$	$3.55 \times 10^{-4}$	$1.65 \times 10^{-6}$	$2.08 \times 10^{-6}$	$2.92 \times 10^{-6}$	$1.85 \times 10^{-6}$	$1.93 \times 10^{-6}$
50	$7.24 \times 10^{-6}$	$2.82 \times 10^{-6}$	$5.89 \times 10^{-4}$	$2.67 \times 10^{-6}$	$3.40 \times 10^{-6}$	$4.75 \times 10^{-6}$	$2.99 \times 10^{-6}$	$3.16 \times 10^{-6}$
45	$1.15 \times 10^{-5}$	$4.47 \times 10^{-6}$	$9.12 \times 10^{-4}$	$4.24 \times 10^{-6}$	$5.35 \times 10^{-6}$	$7.5 \times 10^{-6}$	$4.74 \times 10^{-6}$	$4.97 \times 10^{-6}$
40	$1.82 \times 10^{-5}$	$7.24 \times 10^{-6}$	$1.35 \times 10^{-3}$	$6.8 \times 10^{-6}$	$8.29 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^{-5}$	$7.60 \times 10^{-6}$	$7.7 \times 10^{-6}$

注:  $U_{12} = -1.87, U_{13} = -10.25, U_{23} = -4.21$

将所得  $C_i^0$ 和  $C_{ij}$ 代入方程组(3)、(6)、(9),与(10)式联立求解,即可求出达到给定表面张力下降所需的三元混合物的浓度  $C_{123}$ 和三元混合单层的组成  $x_i^s$ ,结果列入表 3.作者分别考察了 1:1:1和 2:1:1两个配比.

表 3 AES(1)/AEO<sub>9</sub>(2)/DPCI(3)+ 0.1 mol/L NaCl体系混合单层的  $x_i^s$ 和  $C_{123}$ 测定值与计算值的比较

$V / (\text{mN}/\text{m})$	$C_{123}(1:1:1)$		$C_{123}(2:1:1)$		$x_1^s$		$x_2^s$		$x_3^s$	
	测量值	计算值	测量值	计算值	1:1:1	2:1:1	1:1:1	2:1:1	1:1:1	2:1:1
	60	$9.12 \times 10^{-7}$	$9.04 \times 10^{-7}$	$8.5 \times 10^{-7}$	$8.58 \times 10^{-7}$	0.403	0.467	0.399	0.332	0.193
55	$1.5 \times 10^{-6}$	$1.58 \times 10^{-6}$	$1.5 \times 10^{-6}$	$1.48 \times 10^{-6}$	0.396	0.462	0.413	0.344	0.186	0.191
50	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.5 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-6}$	0.397	0.462	0.415	0.345	0.185	0.189
45	$4.4 \times 10^{-6}$	$4.0 \times 10^{-6}$	$4.0 \times 10^{-6}$	$3.8 \times 10^{-6}$	0.396	0.462	0.413	0.344	0.185	0.190
40	$7.5 \times 10^{-6}$	$6.3 \times 10^{-6}$	$6.7 \times 10^{-6}$	$6.0 \times 10^{-6}$	0.399	0.464	0.406	0.337	0.190	0.194

从表 3可见,依据单一体系的  $V - \lg C$ 曲线和二元体系的相互作用参数,理论上预测的达到给定表面张力下降所需的三元体系的浓度与实验值较符合.

取  $V$ 为  $50 \text{ mN}/\text{m}$ 时的  $C_i^0, C_{ij}, C_{123}$ 和  $x_i^s$ ,代入式(11),即可求出混合单层中各组分的活度系数  $f_i^s$ ,结果列入表 4.应用表面张力方程(13)计算(分别取  $i = 1, 2, 3$ )不同体相组成和浓度时三元混合物溶液的表面张力,结果如图 3~ 5所示.图 3和图 4表明,在  $65 \sim 30 \text{ mN}/\text{m}$ 范围内,计算值(曲线)与测量值(点)较符合,只是在浓度很低时( $V > 65 \text{ mN}/\text{m}$ ),计算值与测量值有较大的偏差.这是由于  $U_{ij}$ 并不完全是一个常数,尤其低浓度时的  $U_{ij}$ 与平均值有一些偏差;另一方面,如图 2所示,即使对单一体系,使用固定常数( $K_i$ 和  $\Gamma_i^\infty$ )的 Szyszcowski公式尚不能与整个  $V - \lg C$ 曲线完全匹配,当浓度很低时计算值与测量值会出现较大的偏差.所以对混合体系,这一现象也不可避免.图 5表明,在  $40 \sim 60 \text{ mN}/\text{m}$ 范围内,计算值与测量值较为符合,但  $V$ 低于  $40 \text{ mN}/\text{m}$ 后计算值开始明显偏离测量值(偏低).从 3个方程所得结

果来看,适当地选择方程,可得到较满意的结果。

表 4 混合单层中各组分的摩尔分数和活度系数 (取  $\gamma = 50 \text{ mN/m}$ )

	$x_1^s$	$f_1^s$	$x_2^s$	$f_2^s$	$x_3^s$	$f_3^s$
1: 1: 1	0.392	0.293	0.415	0.720	0.185	0.00773
2: 1: 1	0.462	0.362	0.345	0.622	0.189	0.00543

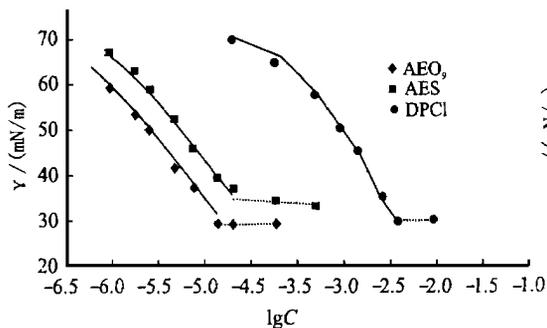


图 2 单一表面活性剂+ 0.1 mol/L NaCl 体系的表面张力 (25 °C)

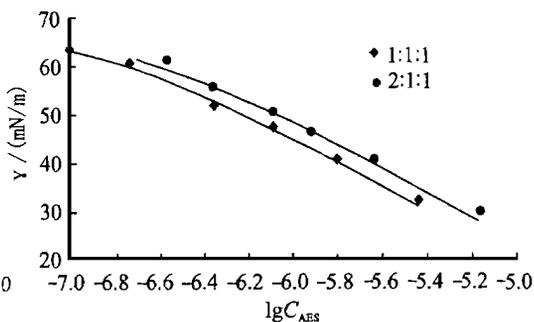


图 3 AES/AEO<sub>9</sub>/DPCI+ 0.1 mol/L NaCl 三元混合体系的表面张力 (25 °C) ( $i = 1$ )

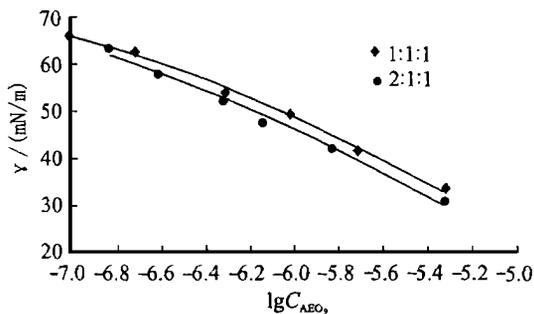


图 4 AES/AEO<sub>9</sub>/DPCI+ 0.1 mol/L NaCl 三元混合体系的表面张力 (25 °C) ( $i = 2$ )

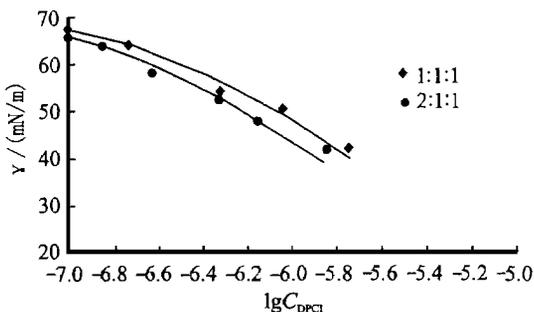


图 5 AES/AEO<sub>9</sub>/DPCI+ 0.1 mol/L NaCl 三元混合体系的表面张力 (25 °C) ( $i = 3$ )

以上对三元体系的应用结果表明,通过拟组分法将非理想二元混合吸附理论推广到非理想多元体系是可行的。以 Szyszcowski 公式为基础,结合了非理想混合吸附理论的三元混合体系的表面张力方程,在预测混合物溶液的表面张力方面具有足够的精度。显然对含  $n$  个组分的混合体系,理论上可得到  $n$  个表面张力方程,如果任意两组分间的相互作用不很强,按它们所计算出的混合体系的表面张力应是一致的。

## 4 结论

1)用拟二元体系的方法,可以将非理想二元混合体系的吸附理论推广到非理想三元乃至多元体系,并在此基础上建立多元体系的表面张力方程。

2)根据单一体系的  $V - \lg C$  曲线和二元体系的相互作用参数  $U_j$ ,可以预测达到给定表面张力下降所需的多元体系的浓度,或者应用表面张力方程计算混合物溶液的表面张力。

3)应用于 AES/AEO<sub>9</sub>/DPCI+ 0.1 mol/L NaCl 非理想三元混合体系,理论预测结果与实验结果较为符合。

## 参考文献:

- [1] 崔正刚, CANSELIER J P.非理想二元混合表面活性剂体系的表面吸附和表面张力方程 [J].日用化学工业, 1997, (1): 1- 7
- [2] 崔正刚, CANSELIER J P.一些二元阴/阳离子表面活性剂混合体系的混合胶束形成和表面张力降低的效能 [J].日用化学工业, 1997, (4): 1- 6
- [3] 崔正刚, CANSELIER J P,张俊玲等.非理想二元混合表面活性剂体系的表面张力方程II [J].日用化学工业, 1999.
- [4] ROSEN M J, HU A X Y. Surface concentrations and molecular interactions in binary mixtures of surfactants [J]. J Colloid Interface Sci, 1982, 86( 1): 164- 172
- [5] HU A X Y, ROSEN M J Synergisms of binary mixtures of surfactants. I. Theoretical analysis [J]. J Colloid Interface Sci, 1982, 90( 1): 212- 219
- [6] ROSEN M J. Molecular interaction and synergism in binary mixtures of surfactants [A]. Phenomena in Mixed Surfactant Systems, ACS Symposium Series 311. Washington D C, 1986
- [7] HOLLAND P M, RUBINGH D N. Nonideal multicomponent mixed micelle model [J]. J Phys Chem, 1983, 87: 1984- 1990
- [8] HOLLAND P M. Nonideal mixed micellar solutions. Advances in Colloid and Interface Science, 1986, 26: 111- 129
- [9] 赵国玺.表面活性剂作用的物理化学(修订版) [M].北京:北京大学出版社, 1991.

## Nonideal Mixed Adsorption and Surface Tension Equations of Multi-Component Surfactant Systems

CUI Zhenggang, ZHU Liqiang, ZHANG Yichen

(Department of Chemical Engineering, Wuxi University of Light Industry, Jiangsu Wuxi, 214036)

**Abstract** The nonideal mixed adsorption theory for binary surfactant mixtures is extended to ternary and multi-component systems by using pseudo binary system method, and the surface tension equations for multi-component systems are established. Thus for a nonideal ternary system, the concentration of mixtures required to produce a certain surface tension reduction and the composition of mixed monolayer can be predicted based on  $V - \lg C$  relationships of individual components and  $U_j^{\text{ij}}$  ( $i = 1, 2, 3; j = 1, 2, 3; i \neq j$ ), interaction parameters between pairs of components in binary mixed monolayers, and the surface tension of mixture solutions can be predicted by the surface tension equations established. Good agreements between predicted and experimental results have been obtained when applied to AES/AEO<sub>9</sub>/DPCI ternary systems at the presence of 0.1 mol/L NaCl.

**Key words** surface tension equation, ternary system, multi-component system, nonideal mixed adsorption, surface tension