

长、短链非离子双亲化合物在油/水界面的混合吸附

崔正刚 莫峥嵘

(化学与化学工程系)

摘要 建立了短链双亲化合物与非离子表面活性剂在油/水界面的混合吸附等式。结果表明,单独存在时具有较大饱和吸附量的溶质在混合体系中强烈地优先吸附。在乙二醇单丁醚与 Triton-X-100 混合体系中,具有较大饱和吸附量的短链的乙二醇单丁醚在甲苯/水界面的优先吸附使界面膜强度减弱从而导致乳液聚结稳定性显著下降。理论预测结果与实验结果完全符合。

关键词 混合吸附等温式;界面张力;乳液稳定性;双亲化合物

0 前 言

短链双亲化合物如乙二醇单丁醚具有与表面活性剂相类似的双亲分子结构,既溶于水又溶于油,常用作油/水体系的添加剂和助溶剂^[1~3]。但由于碳链短,此类化合物通常不被看作是表面活性剂,因而有关其界面性能的研究甚少。即使作为极性有机物,它们对表面活性剂界面或胶束性能的影响在有关专著中亦未提及^[4]。然而此类化合物能吸附于水的表面和油/水界面,因而若与表面活性剂共存于乳液中必将对乳液的稳定性产生影响。本文试图通过建立短链双亲化合物与非离子表面活性剂在油/水界面的混合吸附等温式来定量地描述混合体系的吸附特性及其对乳液稳定性的影响,从而为有关乳液的应用研究提供理论基础。

1 理 论

油/水界面的吸附通常是理想的^[5~6],这使得理论处理可以不考虑非理想因素。所得吸附等温式具有简单的形式。

1.1 单一溶质体系的吸附等温式

以组分 1 和组分 2 分别代表水和溶质,由 Butler 方程和相平衡原理:

收稿日期:1993-6-25

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln f_i x_i \quad (1)$$

$$\mu_i^s = \mu_i^{0,s} + RT \ln f_i^s x_i^s + (r_0 - r) \omega_i \quad (2)$$

$$\mu_i = \mu_i^s \quad (3)$$

可导出^[7]单一溶质体系理想界面的吸附等温式——Szyszkowski公式和Langmuir方程:

$$r_0 - r = RT \Gamma^\infty \ln(1 + x_2/a_2) \quad (4)$$

$$\Gamma_2 = \Gamma^\infty \frac{x_2/a_2}{1 + x_2/a_2} \quad (5)$$

式中 μ_i 和 μ_i^s 为*i*组分在体相和界面相的化学位, μ_i^0 和 $\mu_i^{0,s}$ 为相应的标准化学位; x_i 和 x_i^s 为*i*组分在体相和界面相的摩尔分数, f_i 和 f_i^s 为相应的活度系数; r 和 r_0 为油/水界面张力和无溶质时的油/水界面张力, ω_i 为*i*组分在界面的偏摩尔面积; Γ_2 和 Γ^∞ 分别为溶质的吸附量和体系各组分的总饱和和吸附量; R 为通用气体常数, T 为绝对温度;而 a_i 为*i*组分无限稀释时在体相和界面相的分布系数:

$$a_i = \frac{f_i x_i}{f_i^s x_i^s} \exp\left[-\frac{(r_0 - r)}{RT} \omega_i\right] \quad (6)$$

$-RT \ln a_i$ 为*i*组分的摩尔吸附自由能。

对单一非离子体系有

$$\omega_1 = \omega_2 = \frac{1}{\Gamma^\infty} \quad (7)$$

$$\Gamma^\infty \approx \Gamma_2^\infty \quad (8)$$

只要确定 Γ_2^∞ 和 a_2 两个常数即可以从体相溶质浓度计算界面张力。

1.2 混合体系的吸附等温式

以组分2和组分3分别代表两种溶质,则混合体系的吸附行为可通过两溶质单独存在时的特性常数 Γ_2^∞, a_2 和 Γ_3^∞, a_3 以及体相中两溶质的浓度来定量地描述。

由Butler方程和相平衡原理可求得混合体系中*i*组分在界面的摩尔分数 x_i^s 的一般表达式^[5]:

$$x_i^s = \frac{f_i x_i}{f_i^s a_i} \exp\left[-\frac{(r_0 - r)}{RT} \omega_i\right] \quad (9)$$

若按下列定义划分体相和界面相的分界面:

$$\Gamma^\infty = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 \quad (10)$$

$$x_i^s = \frac{\Gamma_i}{\Gamma^\infty} \quad (11)$$

$$\Gamma_1 \omega_1 + \Gamma_2 \omega_2 + \Gamma_3 \omega_3 = 1 \quad (12)$$

则借助于 x_i^s 的表达式可导出^[5]混合体系的吸附等温式:

$$\begin{aligned} r_0 - r &= \frac{RT}{\omega_1} \ln\left(\frac{1}{x_1^s}\right) \\ &= \frac{RT}{\omega_1} \ln\left(1 + \frac{x_2^s + x_3^s}{x_1^s}\right) \\ &= \frac{RT}{\omega_1} \ln\left[1 + \frac{\omega_1(\Gamma_2 + \Gamma_3)}{1 - \omega_2 \Gamma_2 - \omega_3 \Gamma_3}\right] \end{aligned} \quad (13)$$

当 $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$ 时,式(13)还原为混合体系的Szyszkowski方程:

$$r_0 - r = \frac{RT}{\omega_1} \ln \left(1 + \frac{x_2}{a_2} + \frac{x_3}{a_3} \right) \quad (14)$$

而当 $\omega_1 \neq \omega_2 \neq \omega_3$ 时, 式(13) 不能将 $(r_0 - r)$ 表为体相溶质浓度的显函数。

Lucassen Reyders^[8] 从严格的热力学推导得出单独存在时具有不同饱和吸附量的两溶质组成的混合体系中各组分具有不同的偏摩尔面积, 其值为:

$$\omega_1 = \frac{1}{\Gamma^\infty} \quad (15)$$

$$\omega_2 = \frac{1}{\Gamma^\infty} + \frac{1 - \Gamma_2^\infty/\Gamma^\infty}{\Gamma_2 + \Gamma_3} \quad (16)$$

$$\omega_3 = \frac{1}{\Gamma^\infty} + \frac{1 - \Gamma_3^\infty/\Gamma^\infty}{\Gamma_2 + \Gamma_3} \quad (17)$$

式中混合体系的总饱和吸附量定义为:

$$\Gamma^\infty = \Gamma_1 + \Gamma_2 + \Gamma_3 = \frac{\Gamma_2}{\Gamma_2 + \Gamma_3} \Gamma_2^\infty + \frac{\Gamma_3}{\Gamma_2 + \Gamma_3} \Gamma_3^\infty \quad (18)$$

显然, 只有当 $\Gamma_2^\infty = \Gamma_3^\infty$ 时, 才有 $\omega_1 = \omega_2 = \omega_3$, 式(14) 才成立。而对于 $\Gamma_2^\infty \neq \Gamma_3^\infty$ 的混合体系, ω_i 具有不同的数值且随体相组成而变化, 其中有较大饱和吸附量的溶质具有较小的偏摩尔面积并产生优先吸附。然而式(15) ~ (17) 只能适用于 Γ_2^∞ 和 Γ_3^∞ 相差不超过 2 倍的体系, 因为当其相差超过两倍时, 按式(16) 和(17) 计算, 具有较大饱和吸附量的组分的偏摩尔面积将出现负值, 而这与实际不符。

对 Γ_2^∞ 和 Γ_3^∞ 相差超过 2 倍的混合体系可作如下近似处理: 若短链双亲化合物(组分 3) 的加入量不很大且保持不变, 可以认为混合体系中其偏摩尔面积保持不变, 与其单独存在时的数值相等:

$$\omega_3 = \frac{1}{\Gamma_3^\infty} \quad (19)$$

但 ω_i 仍须满足式(12), 由此解得:

$$\omega_2 = \frac{1 - \Gamma_1 \omega_1 - \Gamma_3 \omega_3}{\Gamma_2} \quad (20)$$

将式(13)、(15)、(18) ~ (20) 结合即得到本文所讨论的混合体系的吸附等温式。

由于短链双亲化合物和非离子表面活性剂都可能既溶于水又溶于油, 因此加入水相的初始浓度 C_i^0 与达到平衡后的实际浓度 C_i 往往不等。为处理方便, 定义分配系数:

$$P_i = \frac{C_i(\text{油})}{C_i} \quad (21)$$

若油 / 水体积比为 1 : 1, 则有

$$C_i = \frac{C_i^0}{1 + P_i} \quad (22)$$

相应地有

$$\frac{x_i}{a_i} \approx \frac{x_i^0}{a_i(1 + P_i)} = \frac{x_i^0}{a_i^*} \quad (23)$$

式中 x_i^0 为按初始浓度 C_i^0 计算的体相中 i 组分的摩尔分数:

$$x_i^0 = \frac{C_i^0}{55.35 + \sum C_i^0} \quad (24)$$

而 $a_i^* = a_i(1 + P_i)$, 不再具有 a_i 的物理意义但在一定温度下仍为常数。这样, 只要将上述公式中的 x_i/a_i 换成 x_i^0/a_i^* , 即可从初始浓度 C_i^0 计算界面张力。

2 实验

2.1 试剂

短链双亲化合物 乙二醇单丁醚,进口。

非离子表面活性剂 Triton-X-100,进口。

阴离子表面活性剂 十二烷基磺酸钠,化学纯。

油、甲苯 分析纯

2.2 试验方法

2.2.1 界面张力测定 弯管滴体积法^[9]。油/水(体积比)为1:1,经预平衡。弯管内直径0.1cm。温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

2.2.2 单个油珠寿命测定 用测定界面张力的弯管放出一个油珠,记下油珠自到达油/水界面至破裂所需的时间。测定温度 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

2.2.3 乳液颗粒大小及分布的测定 将O/W乳液用水适当稀释,室温下用日本产HORI-BA CAPA-500型离心式颗粒大小分布测定仪测定。

2.2.4 Zeta 电位测定 将O/W乳液用与乳液水相相同组成的水溶液稀释,室温下用上海产Zeta 电位测定仪测定。

3 结果和讨论

Triton-X-100 水溶液/甲苯和乙二醇单丁醚水溶液/甲苯体系的界面张力如图1所示。纯水/甲苯的界面张力为 36.03mN/m 。图1表明,两单一溶质体系可以很好地用Szyszkowski方程来描述。显然,与Triton-X-100相比,乙二醇单丁醚的界面活性较低,要达到相同的界面张力下降值需要较大的浓度,表现为其 a^* 值较大。但值得注意的是乙二醇单丁醚在甲苯/水界面的饱和吸附量远较Triton-X-100的为高。从分子结构看这是合理的,乙二醇单丁醚分子中只有一个氧乙烯链,不会象长聚氧乙烯链那样形成卷曲的构型^[4],因而在界面具有较小的分子面积。

在Triton-X-100水溶液中加入一定量乙二醇单丁醚的混合体系的界面张力如图2所示。结果表明,借助于单组分体系的特性常数 $\Gamma_2^\infty = 1.4 \times 10^{-10}\text{mol/cm}^2$,

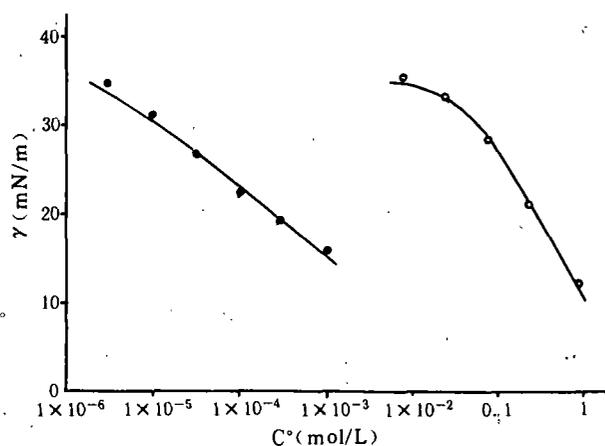
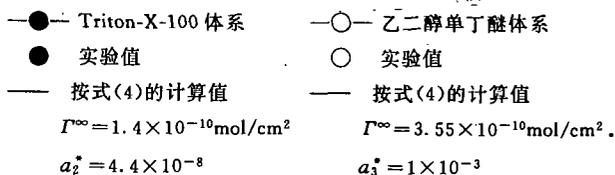


图1 单一溶质体系的界面张力



$a_2^* = 4.4 \times 10^{-8}$ 和 $\Gamma_3^\infty = 3.55 \times 10^{-10} \text{ mol/cm}^2$, $a_3^* = 1 \times 10^{-3}$, 根据式(13), (15), (18)~(20)计算的混合体系的界面张力与实验结果符合得很好, 而用式(14)和 Lucasseu Reyders 的式(13)、(15)~(18)的计算结果与实验结果有较大偏差, 前者偏高, 后者偏低。表明就本体系所建立的吸附等温式是合理的。

吸附等温式预示了一个重要结论: 单独存在时具有较大饱和和吸附量的溶质在混合体系中优先吸附, 且其浓度越大, 优先吸附越强烈。图3表明了这一结果。如果 $\Gamma_3^\infty = \Gamma_2^\infty$, 则不存在优先吸附, x_3^s 和 x_2^s 满足式(14)所预示的简单加和规则, 即 $\frac{x_3^s}{x_2^s + x_3^s} = \frac{x_3^0/a_3^*}{x_2^0/a_2^* + x_3^0/a_3^*}$, 如图3中对角虚线所示。本体系中 Γ_3^∞ 远高于 Γ_2^∞ , 因此如吸附等温式所预示, 乙二醇单丁醚在甲苯/水界面优先吸附, 其在界面的摩尔分数远远偏离式(14)加和规则所预示的结果。这与 Rucassen Reyders 的式(15)~(17)所预示的趋势是相同的。

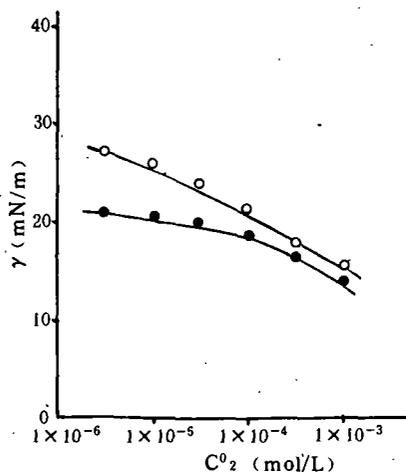


图2 混合体系的界面张力

—●— $C_{12} = 0.2346 \text{ mol/L}$ —○— $C_{12} = 7.72 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
 ● 实验值 ○ 实验值
 — 计算值 — 计算值

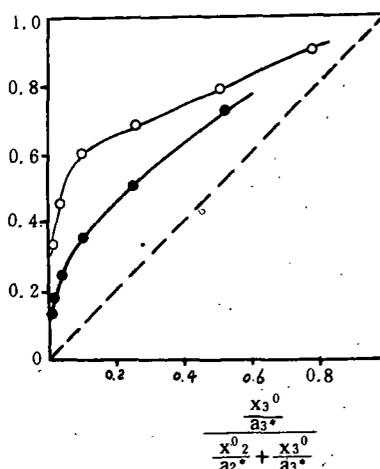


图3 混合体系中的优先吸附

(按吸附等温式计算)
 —●— $C_{12} = 7.72 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
 —○— $C_{12} = 0.2346 \text{ mol/L}$

由于乙二醇单丁醚为短链化合物, 它在油/水界面的吸附不能形成厚实坚固的界面膜。因此在以表面活性剂稳定的乳液中加入乙二醇单丁醚, 其优先吸附必导致界面膜强度减弱, 从而致使乳液聚结稳定性下降。

表1 乙二醇单丁醚对单个油珠寿命的影响
 (甲苯/水界面, 油/水体积比 15:50)

Triton-X-100 (mol/L)	十二烷基磺酸钠 (mol/L)	乙二醇单丁醚 (mol/L)	油珠寿命 (s)
1×10^{-3}		0	12.8
1×10^{-3}		0.229	1
1×10^{-2}		0	23.2~830
1×10^{-2}		0.229	1.2
1×10^{-2}		0.611	0.8
	1×10^{-2}	0	25~180
	1×10^{-2}	0.229	12

单个油珠寿命可以很好地反映乳液的聚结稳定性。表 1 表明在表面活性剂体系中加入乙二醇单丁醚使单个油珠寿命大大下降。这与理论预示结果完全吻合。

若在以表面活性剂稳定的 O/W 乳液中加入适量的乙二醇单丁醚,乳液聚结稳定性必然下降,与不加乙二醇单丁醚相比,乳液的平均颗粒度和大颗粒所占的百分数必将随时间显著增加,图 4 和图 5 表明了这一结果。

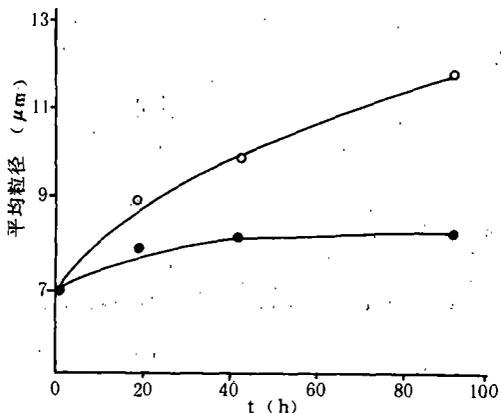


图 4 乙二醇单丁醚对乳液平均颗粒度的影响

甲苯/水乳液 $\phi=50\%$ Triton-X-100 浓度 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
 ●—无乙二醇单丁醚
 ○—加 5% (v/v 乳液基) 乙二醇单丁醚

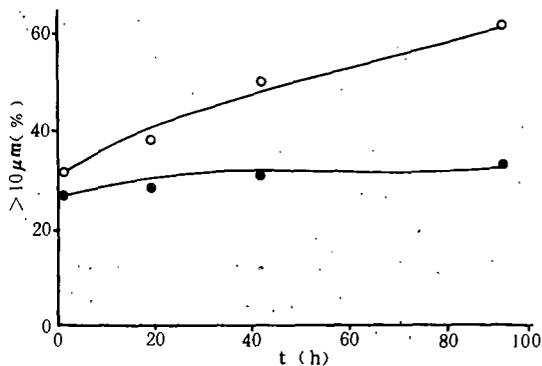


图 5 乙二醇单丁醚对乳液中大颗粒百分数的影响

甲苯/水乳液 $\phi=50\%$ Triton-X-10 浓度 $5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
 ●—无乙二醇单丁醚
 ○—加 5% (v/v 乳液基) 乙二醇单丁醚

在阴离子表面活性剂体系中加入乙二醇单丁醚亦有类似的影响,如表 1 中油珠寿命缩短和图 6 中 Zeta 电位下降所示。由于界面电势随界面上阴离子的吸附量增加而增加,随体相电解质浓度增加而下降^[9],而乙二醇单丁醚为非离子,其导致界面电势和相应的 Zeta 电势下降的唯一解释是其取代了界面上吸附的部分阴离子。由此对用阴离子或非复合乳化剂稳定的乳液,加入乙二醇单丁醚亦会导致稳定性下降。

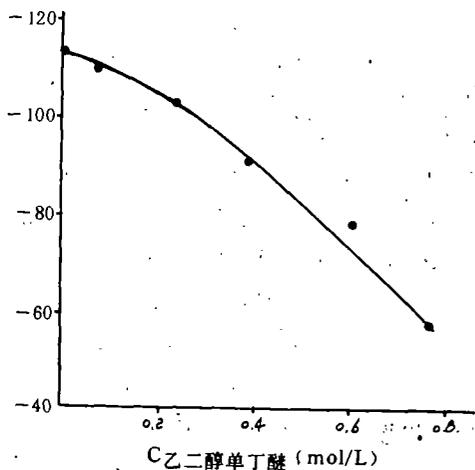


图 6 乙二醇单丁醚对 Zeta 电势的影响

甲苯/水乳液 表面活性剂总浓度 $1.87 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$
 十二烷基磺酸钠/Triton-X-100 = 30/70 (摩尔比)

4 结 论

(1) 建立了短链双亲化合物与非离子表面活性剂在油/水界面的混合吸附等温式。对乙二醇单丁醚与 Triton-X-

100 混合体系,理论预测结果与实验结果完全符合。

(2) 单独存在时具有较大饱和吸附量的溶质在混合体系中将产生强烈的优先吸附。

(3) 乙二醇单丁醚由于碳链短,其优先吸附导致界面膜强度减弱。在以表面活性剂稳定的 O/W 乳液中,适量乙二醇单丁醚的存在导致单个油珠寿命大大缩短,Zeta 电位显著下降,乳液的平均颗粒度和大颗粒所占百分数随时间增长而显著增加。

参 考 文 献

- 1 中国化工产品大全. 物资出版社,1989
- 2 张岳山等. 油田地面工程,1986,3:65~71
- 3 赵福麟. 石油钻采工艺. 1988,1:81~86
- 4 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京大学出版社,1991
- 5 Lucassen Reyders E H,朱步瑶等译. 表面活性剂作用的物理化学. 轻工业出版社,1988
- 6 Lucassen Reyders E. H. J Phys Chem,1966,70(6):1777~85
- 7 Chattoraj D K,BI Bjrdi K S. Adsorption and Gibbs Surface Excess. 1984,New York and London,Plenum Press.
- 8 Lucassen Reyders E. H. J Colloid Interfac Sci. 1972,41:156
- 9 崔正刚等. 无锡轻工业学院学报,1990,9(4):54~67

The Mixed Adsorption of Long and Short Chain Nonionic Amphipathic Compound at Oil/Water Interface

Cui Zhenggang Mo Zhengrong

(Dept. of Chem and Chem. Eng.)

Abstract An isothermal adsorption equation describing the mixed adsorption of short chain amphipathic compound (SCAC) with nonionic surfactant at oil/water interface is established. The result shows that in the mixed system the solute having larger saturated adsorption while existing alone would have strong prior adsorption tendency. In the mixed system of butyl cellusolve and triton-X-100, the prior adsorption of butyl cellusolve at toluene/water interface weakens the rigidity of interfacial film and thereby greatly reduces the emulsion stability against coalescence due to its short chain. The theoretically prediction and the experimental results are consistent.

Key-words Mixed isothermal adsorption; Emulsion stability; Interfacial tension; Amphipathic compound