

• 研究论文 •

Brij 类表面活性剂与 Laponite 纳米颗粒的相互作用及其 稳定乳液的研究

李财富 张水燕 王君 冯绪胜 孙德军 徐健*

(山东大学化学与化工学院胶体与界面化学教育部重点实验室 济南 250100)

摘要 通过表面张力、Zeta 电位和流变学参数的测定,研究了聚氧乙烯烷基醚类非离子型表面活性剂(Brij 30 和 Brij 35)在合成锂皂石(Laponite)纳米颗粒表面的吸附及对 Laponite 水分散体系中颗粒间相互作用和体系粘度的影响.结果表明,这类表面活性剂能显著地吸附在 Laponite 颗粒表面上,且吸附量随其分子中 POE 链长短而不同.这种吸附没有改变 Laponite 粒子的带电性质,但一定程度地降低了 Laponite 颗粒 Zeta 电位;吸附也会减弱颗粒间的相互作用,降低体系的粘度.实验以 Laponite 和 Brij 为乳化剂,制备了 O/W 型乳状液.乳液稳定性变化和乳液粒径分布结果表明,体系中 Brij 的浓度较低时,乳液的性质主要是由 Laponite 颗粒决定的;而 Brij 浓度较高时,则主要取决于 Brij 表面活性剂.高速剪切含 Brij 的 Laponite 水分散体系,剪切后表面张力随时间的变化表明,剪切作用会使得吸附在 Laponite 颗粒表面的 Brij 分子不同程度地解吸下来.这也意味着乳液制备时,高速剪切作用也会造成 Brij 分子自 Laponite 颗粒表面的脱附,这可能是非离子表面活性剂与阳离子表面活性剂对负电固体颗粒稳定乳液影响不同的原因.

关键词 合成锂皂石;聚氧乙烯烷基醚类非离子型表面活性剂;流变;吸附;乳状液

Interactions between Brij Surfactants and Laponite Nanoparticles and Emulsions Stabilized by Their Mixtures

LI, Cai-Fu ZHANG, Shui-Yan WANG, Jun FENG, Xu-Sheng
SUN, De-Jun XU, Jian*

(Key Laboratory for Colloid and Interface Chemistry of Ministry of Education, Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The adsorption of polyoxyethylene alkyl ether surfactants (Brij 30 and Brij 35) on synthetic smectite clay (Laponite) nanoparticles and the interactions between them have been investigated through surface tension, zeta potential and rheology properties measurements, showing that Brij 30 and Brij 35 are adsorbed onto Laponite surface, and the adsorption is increased with decreasing oxyethyl groups (EO). The zeta potential of the Laponite decreases slightly at the high Brij concentrations, and the rheology results indicate that the adsorption of Brij reduces the particle-particle interactions and the viscosity. Brij surfactants and Laponite nanoparticles were used to prepare emulsions containing equal volumes of oil and water. The emulsion stability and droplet size measurements indicate that the properties of the emulsions are mainly controlled by the Laponite at low Brij concentrations, whereas primarily depend on the Brij concentrations at high surfactant concentrations. To illuminate the different effects between cationics (such as CTAB) and Brij on emulsions stabilized by negatively charged solid particles, the desorptions caused by high speed shear were measured.

* E-mail: xujian@sdu.edu.cn

Received March 21, 2008; revised June 7, 2008; accepted July 15, 2008.

国家 863 高技术发展计划(No. 2006AA06Z217)资助项目.

Keywords synthetic smectite clay; adsorption of polyoxyethylene alkyl ether surfactants; rheology; adsorption; emulsion

乳状液是一种液体以液滴形式分散于另一种与之不相混溶的液相中形成的胶体分散体系, 在石油、食品、化妆品、药物、农药、涂料等众多领域中有着广泛的应用^[1]. 乳状液不同于微乳液, 乳液体系是热力学不稳定体系^[2,3], 一般采用表面活性剂或者具有表面活性的高聚物来稳定, 对于这样的体系已经进行了深入广泛的研究^[4]. 1907年, Pickering^[5]发现胶体尺寸的固体颗粒也可以单独稳定乳液. 之后, 人们对于多种固体颗粒, 如: 硅颗粒、粘土、BaSO₄、炭黑、脂肪晶体、蛋白质等颗粒稳定的乳状液都有大量的研究^[6-11]. 对固体颗粒适度表面改性或者在乳液体系中固体颗粒受 pH、离子强度等因素的影响时, 颗粒会有效地不可逆吸附到油/水界面上, 形成比表面活性剂界面膜强度更高的固体颗粒膜, 从而使得固体颗粒稳定的乳液有更好的聚结稳定性. 但是固体颗粒不能有效地降低油/水界面张力, 需要外界提供更高的能量或者借助于表面活性剂才能使液滴变得更小. 因此固体颗粒和表面活性剂共同稳定的乳液体系受到越来越广泛的关注^[12,13]. 在这样的体系中, 表面活性剂的主要作用为: 降低油/水界面张力、促进固体颗粒的絮凝和在固体颗粒表面吸附使得颗粒部分疏水改性^[14,15], 后面两种作用都会使颗粒更有效地吸附到油/水界面上. 因此非常有必要研究表面活性剂与颗粒之间的吸附作用以及加入表面活性剂后颗粒分散体系的性质变化. 各类表面活性剂在硅、氧化铝等颗粒表面上的吸附行为和机理, 借助于小角中子散射、荧光、电子自旋共振、Raman 光谱、椭圆光度法、原子力显微镜等技术都已经得到了广泛的研究^[16,17]. 同时我们也注意到, 目前对于粘土颗粒和非离子表面活性剂共同稳定乳液体系的研究还较少, 而粘土颗粒在原油开采、污水处理等领域中有着极其重要的作用^[18,19], 因此, 研究两者相互作用及其对乳液的稳定作用有着重要意义.

合成锂皂石 Laponite 为直径 30 nm, 厚度 1 nm 的圆盘状纳米颗粒, 其片层表面带有负电荷, 边缘带正电, 由于其规整的形状、较好的单分散性和稳定性, 被广泛用于替代粘土作为模型颗粒来研究^[20]. 本工作首先研究了 Brij 类表面活性剂对 Laponite 水分散体系的影响, 然后用 Laponite 和 Brij 作乳化剂制备了 O/W 型的乳状液, 并研究了该混合体系对乳液稳定性和液滴粒径的影响. 最后考察了剪切后, Laponite 和 Brij 混合水分散体系表面张力随时间的变化, 以此解释非离子表面活性剂与阳离子表面活性剂对颗粒稳定乳液影响上的差异. 通过

上面的研究, 对颗粒与非离子表面活性剂的相互作用及其共同稳定的乳液有了进一步的认识, 并对石油、食品等领域具有一定的指导意义.

1 实验部分

1.1 试剂及仪器

Laponite RD $\{\text{Na}_{0.7}[(\text{Si}_8\text{Mg}_{5.5}\text{Li}_{0.3})\text{O}_{20}(\text{OH})_4]^{0.7-}\}$ (英国 Rockwood Additives 公司), Brij 30 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_4\text{OH}]$ (美国 Acros Organics 公司), Brij 35 $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}]$ (美国 Alfa Aesar 公司), 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)(国药集团化学试剂公司), 液体石蜡(国药集团化学试剂公司), 所用水均为去离子水.

LS230 激光粒度分析仪(美国 Coulter 公司), K12 表面张力仪(瑞士 Krüss 公司), RS75 流变仪(德国 Haake 公司), 带 CCD 显微镜(德国 Zeiss 公司), 多轴高速搅拌器(美国 Baroid 公司), DXD-II 电视显微电泳仪(江苏光学仪器厂), PHS-25 pH 计(上海精密科学仪器公司), 电磁搅拌器(鄞城光明仪器公司), 实验室乳化机(上海福冉乐机电公司).

1.2 含有不同浓度 Brij 表面活性剂的 Laponite 水分散体系的制备

称取一定量 Laponite 固体粉末, 加入去离子水中, 用多轴搅拌器在 10000 r/min 转速下搅拌 30 min, 然后在室温下密闭放置 3 d, 备用. 实验配制了质量分数分别为 1% 和 2% 的 Laponite 水分散体系, 分散体系 pH 值为 9.8 左右.

取 50 g 上述 Laponite 水分散体系(如 2% 试样), 加入 50 g Brij 30 水溶液(如 2% 浓度), 搅拌 6 h, 静置 24 h 后得到含 1% Laponite 和 1% Brij 的混合水分散体系. 依此法制备得到一系列含不同浓度 Brij 30 的 1%(或 0.5%) Laponite 水分散体系.

按照同样的方法制备含不同浓度的 Brij 35 和 CTAB 的 Laponite 水分散体系.

1.3 表面张力测定与吸附量的计算

将 25 mL 试样加入表面张力仪测量器中, 恒温 25 °C, 然后采用吊片法测定试样的表面张力, 测定重复 3 次.

根据单独表面活性剂水溶液与含有 Laponite 颗粒的表面活性剂水溶液的表面张力-浓度曲线, 将相同表面

张力下所对应的表面活性剂浓度差作为表面活性剂在 Laponite 颗粒上的吸附量^[21,22], 并绘制 25 °C 时的吸附等温线.

1.4 Zeta 电位测量

采用 DXD-II 电视显微电泳仪, 将稀释一定倍数的乳液或者 Laponite 分散体系置于测量槽中, 测量不同电压下的颗粒电泳淌度. 然后利用 Smoluchowski 公式, 将测得的电泳淌度转化为 Zeta 电位, 公式如下:

$$\zeta = \frac{\eta u}{\varepsilon \varepsilon_0} \quad (1)$$

其中, η 为连续相的粘度, u 为实验温度下的电泳淌度, ε 为相对介电常数, ε_0 为真空介电常数. 所得数据为连续 10 次测量的平均值.

1.5 流变学参数测定

将试样置于流变仪的 Z41 Ti 同轴转筒系统(内筒半径为 20.71 mm, 外筒半径为 21.70 mm)中, 在剪切速率 0~1000 s⁻¹ 下, 测定相应的剪切应力, 得到相应的流动曲线和粘度曲线.

1.6 乳液制备和乳液类型确定

按照油/水质量比为 1:1, 取 20 g 石蜡油, 20 g 水相(含 Laponite 颗粒和不同浓度的 Brij 30, Brij 35 或 CTAB), 然后在乳化机上, 分别在 8000 或 4000 r/min 的转速下搅拌 3 min, 得到乳液. 分别采用稀释法、显微镜观察或者电导测定来确定所得乳液类型^[4].

1.7 乳液稳定性与乳液粒径分布测量

将以不同水相制备的乳液静置 48 h, 然后视觉观察乳液的分层和聚结情况. 分别计算每个乳液的分层指数和聚结指数. 分层指数为: $\alpha_{cr} = L_{cr}/L$; 聚结指数为: $\alpha_{co} = L_{co}/L$. 其中 L_{cr} 为乳液下层分出水相的高度, L_{co} 为乳液上层分出油相的高度, L 为整个乳液的总高度.

取适量乳液加水稀释, 混匀. 以 LS230 激光粒度分析仪测定稀释后乳液粒径分布和平均粒径 d_{32} .

2 结果与讨论

2.1 Brij 分子在 Laponite 颗粒表面的吸附

分子中含有 PEO 链的非离子表面活性剂在亲水固体表面的吸附, 一般是通过分子中 EO 基团的氧原子与固体表面的羟基形成氢键, 或者 EO 基团的氧先结合水中的质子, 然后再与固体表面的负电中心作用来实现的^[23]. 在我们实验中, 单独的 Brij 水溶液和含有 1% Laponite 的 Brij 水溶液的表面张力随着 Brij 含量的变化如图 1 所示. 由图中可以看出, 含有 0.01% Brij 30 的

溶液的表面张力为 28.7 mN/m; 而同样浓度的 Brij 30 的水溶液中含有质量分数为 1% 的 Laponite 纳米颗粒时, 其表面张力则为 64.5 mN/m. 众所周知固体颗粒是不能有效地降低液体的表面张力的(1% Laponite 水分散体系表面张力为 72~75 mN/m, 与纯水表面张力接近), 那么这种表面张力的差别是怎么产生的呢? 这是溶液中表面活性剂分子在固体颗粒表面的吸附降低了溶液中游离的表面活性剂的浓度的结果.

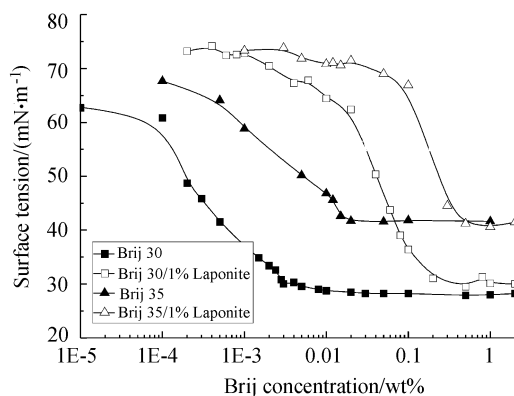


图 1 Brij 水溶液的表面张力随其起始浓度的变化曲线
Figure 1 Surface tensions for Brij aqueous solutions as a function of the initial concentrations

1E-5=10⁻⁵; 1E-4=10⁻⁴; 1E-3=10⁻³

对于 Brij 35 的水溶液中含有 Laponite 颗粒时, 也有同样规律的变化. 这充分地表明了含有不同长度 PEO 链 Brij 表面活性剂在 Laponite 颗粒表面会发生吸附作用. 由图 1 还可以看出, 在固定 Laponite 颗粒含量的混合体系中, 随着 Brij 浓度的增加, 溶液的表面张力逐渐降低到和单独 Brij 水溶液一样的水平, 这是溶液中游离的 Brij 分子逐渐增加的结果.

根据文献^[21,22]方法, 计算得到了 Brij 在 Laponite 颗粒表面上的吸附等温线, 如图 2 所示. 从图中可以看出 Brij 30 的吸附量要远高于 Brij 35 的吸附量. 这是由于每个 Brij 35 分子中含有 23 个 EO 单元, 要远多于 Brij 30(每个分子含有 4 个 EO 单元), 因此在 Laponite 表面上占据较大每分子面积, 造成了较低的吸附量. 由于 Laponite 颗粒表面主要为氧, 而不是硅羟基, 所以 EO 在上面的吸附, 一方面是由于 EO 基团中的氧与颗粒表面六角空穴中的羟基形成氢键, 另一方面是由于 Laponite 表面带有负电, 会与 EO 极性基团形成偶极相互作用^[24]. 通过表面张力和吸附量的测定可以认为 Brij 表面活性剂借助上面提到的两种作用在 Laponite 颗粒上发生吸附, 并且含有较短 EO 链的表面活性剂吸附量较大.

2.2 含 Brij 的 Laponite 水分散体系的 Zeta 电位和粘度
实验测定了与不同起始浓度 Brij 达到吸附平衡后带

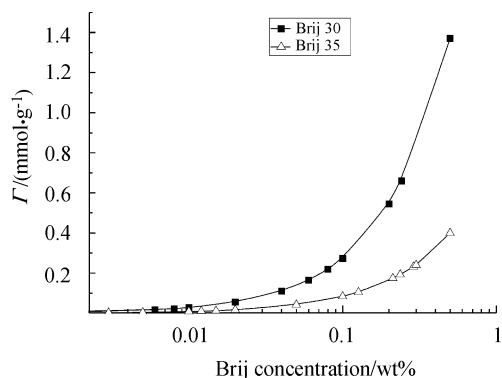


图2 Brij 在 Laponite 颗粒表面上的吸附等温线

Figure 2 The adsorption isotherms of the Brij surfactants at the surface of Laponite particles

电 Laponite 粒子的 Zeta 电位变化, 见图 3. 在 Brij 浓度低于 0.1% 时, 颗粒的 Zeta 电位变化很小, 这是由于尽管 Brij 在颗粒上的吸附量逐渐增加, 但是由于该类表面活性剂不带电, 所以吸附后不会改变颗粒原来的 Zeta 电位; 在浓度超过 0.1% 之后, Laponite 颗粒表面 Brij 分子吸附层的形成, 一方面使得带电 Laponite 颗粒的滑移面外移; 另一方面屏蔽颗粒所带负电荷, 因此 Zeta 电位迅速下降.

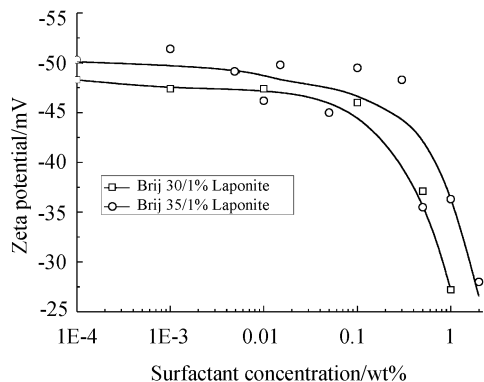


图3 1% Laponite 颗粒水分散体系的 Zeta 电位随体系中 Brij 起始浓度的变化

Figure 3 Zeta potential of the aqueous Laponite dispersions as a function of the initial Brij concentration

$$1\text{E-}4=10^{-4}; 1\text{E-}3=10^{-3}$$

为了研究吸附了 Brij 表面活性剂后, Laponite 颗粒间相互作用的变化, 实验测定了混合体系的流变学参数. 体系的粘度性质可以从宏观上比较直观的体现出颗粒间相互作用力的变化. 图 4 为实验测定的 1% Laponite 体系的粘度随体系中所含 Brij 30 浓度不同而变化的曲线, 所得粘度曲线均为典型的剪切稀释型曲线. 这是因为 Laponite 水分散体系, 在剪切前通过片层颗粒边面结合形成了“卡片房子”结构^[20], 具有较高的网络结构强

度和表观粘度, 随着剪切速率的提高, 会逐渐破坏原来体系中的微观网络结构, 因此体系粘度会逐渐降低. 对于 Brij 35 体系也得到类似的粘度曲线(这里没有表示).

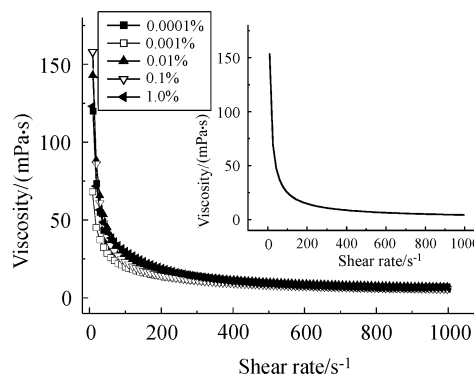


图4 不同 Brij 30 含量 Laponite 分散体系的粘度曲线和拟合曲线

Figure 4 Viscosity of the Laponite aqueous dispersions containing different Brij 30 concentration and the fitting curve

将上面的粘度曲线, 进行非线性拟合, 发现它们均符合典型的 Ostwald-de Waele 幂率模型, 即:

$$\eta = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (2)$$

其中 η 是动力粘度, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, K 为稠度指数, n 为流变指数. 对于典型的剪切稀释流体, $n < 1$. 例如 Brij 30 含量为 0.1% 时, $K=829.5$, $n=0.238$. 在图 4 中插图为实验数据和用 Ostwald-de Waele 模型拟合的曲线, 可以看到拟合性很好.

为进一步研究 Brij 浓度对 Laponite 体系粘度的影响, 测定了在同一剪切速率下, 体系粘度随 Brij 浓度的变化, 结果如图 5 所示. 从图中可以看出, 随着剪切速率的提高, 同一体系的粘度降低; 在固定剪切速率下, 体系的粘度随体系中 Brij 35 浓度的提高, 低浓度范围内维持不变, 在浓度超过 0.1% 时粘度略有降低, 这和前面的 Zeta 电位的变化趋势结果一致. 对于 Brij 30/1% Laponite 体系的粘度也有类似的规律.

总结以上结果, 可以得出在 Brij 表面活性剂和 Laponite 颗粒混合水分散体系中, Brij 表面活性剂分子能够显著地吸附在 Laponite 颗粒表面上, 且吸附量随着 Brij 初始浓度增加而增大. 当表面活性剂浓度大于 0.1% 时, 体系中带电 Laponite 颗粒的 Zeta 电位由于吸附表面活性剂的屏蔽作用而下降. 体系的粘度也由于颗粒间相互作用力的减弱而略有降低, 但是并没有对混合分散体系的剪切稀释行为带来很大的影响, 也就是没有改变体

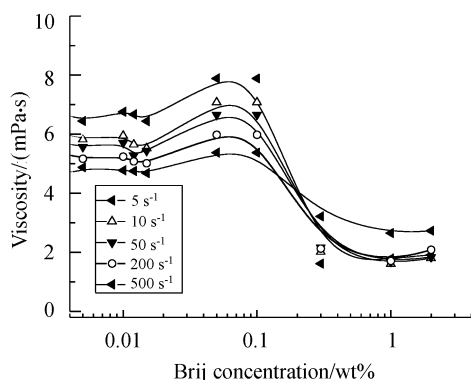


图5 不同剪切速率下 Brij 35/1% Laponite 体系粘度随 Brij 35 含量的变化曲线

Figure 5 Viscosity of the Brij 35/1% Laponite dispersions at different Brij concentrations

系中 Laponite 颗粒形成的网络结构。

2.3 乳液的稳定性和乳液粒径分布

实验以表面活性剂 Brij 和 Laponite 颗粒为乳化剂, 制备了乳状液。即以含不同浓度的 Brij 和 Laponite 粒子的混合水分散体系为水相, 以液体石蜡为油相, 取其质量比为 1:1 在不同的转速下搅拌, 得到乳状液。用稀释法、显微镜观察及电导测定, 都证明所得乳液均为 O/W 型乳液, 电泳测量表明乳液液滴 zeta 电位为 $-25 \sim -35$ mV。图 6 为不同系列乳状液制备 48 h 后的光学照片。其中图 6a 和图 6b 所示乳状液, 制备时水相含不同浓度 Brij 30 或 Brij 35 及 1% Laponite 粒子, 乳化机转速 8000 r/min。如果我们分别用分层指数 α_{cr} 和聚结指数 α_{co} 来表征这些乳液的分层稳定性和聚结稳定性, 分别计算了图 6a 和图 6b 所示乳状液的 α_{cr} 值和 α_{co} 值。计算结果表明, 乳液宏观稳定性随着 Brij 浓度的增加而略有增加。体系中 Brij 浓度较低时, 得到的乳液的分层稳定性与单独由 Laponite 颗粒稳定的乳液相近, α_{cr} 都在 0.30 左右; 在很高浓度时, α_{cr} 才可以降低到 0.10 以下, 且所有乳液均表现出良好的聚结稳定性, 不出现上层油相 ($\alpha_{co}=0$)。这和单独由 Brij 稳定的乳液不同, 单独由 Brij 稳定的乳液, 在其浓度低于 0.05% (对于 Brij 35 为 0.02%) 时, 制得的乳液非常不稳定, 很快就会发生油水完全分离。

为了比较乳液制备中转速对乳液性质的影响, 仅将转速改变为 4000 r/min, 其它条件相同, 制备上述乳液。所得乳液稳定性与上面的结果类似, 说明在 1% Laponite 含量时, 两种转速对乳液性质影响不大。为了考察颗粒浓度的影响, 选用 0.5% Laponite 与 Brij 表面活性剂共同稳定乳液。结果如图 6c 和图 6d 所示, 可以看到在 4000 r/min 下, 单独由 0.5% Laponite 颗粒无法稳定乳液, 油水完全分离, 加入少量 Brij 表面活性剂之后, 乳液也

不稳定, 只有当 Brij 浓度超过 0.05% 时才能有较好的稳定性。

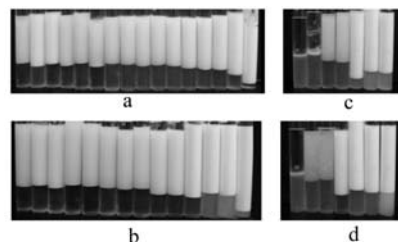


图6 Brij 与 Laponite 制备的乳液照片

Figure 6 Photograph of emulsions prepared by Brij and Laponite

(a) 1% Laponite/Brij 30, 8000 r/min, the concentration of Brij (from left to right) are 0%, 0.0004%, 0.0006%, 0.0008%, 0.001%, 0.002%, 0.004%, 0.006%, 0.008%, 0.01%, 0.02%, 0.04%, 0.06%, 0.08%, 0.1% and 1.0%; (b) 1% Laponite/Brij 35, 8000 r/min, the concentration of Brij (from left to right) are 0%, 0.001%, 0.003%, 0.005%, 0.01%, 0.012%, 0.015%, 0.02%, 0.05%, 0.1%, 0.3%, 0.5%, 1.0% and 2.0%; (c) 0.5% Laponite/Brij 30, 4000 r/min; (d) 0.5% Laponite/Brij 35, 4000 r/min, the concentration of Brij in c and d (from left to right) are 0%, 0.01%, 0.05%, 0.1%, 0.3%, 0.5% and 1%.

对上述以不同含量(0.5%和 1.0%) Laponite 和 Brij 为乳化剂, 在不同转速(4000 和 8000 r/min)下制备的乳液, 分别实验测定了乳液粒径大小分布, 结果如图 7 和图 8 所示。图 7 中表示了典型的粒径分布图, 我们可以观察到两种分布, 它们的直径分别集中在 10 和 80 μm 处。在 Brij 浓度较低时, 主要集中在 80 μm 处, 这和单独 Laponite 稳定的乳液相近; 而在 Brij 浓度较高时, 主要集中在 10 μm 附近, 这和单独由 Brij 稳定的乳液粒径分布类似。图 8 中为在不同条件下制备乳液的平均粒径 d_{32} , 可以看到两种 Brij 体系乳液平均粒径变化趋势差别不大, 在浓度低于 0.1% 时, 乳液滴平均粒径在 60 μm 左右, 当高于该浓度时, 粒径迅速减小。但是对于 0.5% Laponite 体系, 在 Brij 较低浓度时, 两个转速下都会由于油水分相得不到稳定的乳液, 因此无法测定粒径。

总结以上乳液稳定性和粒径测定的实验结果, 可以得出用 1% Laponite 颗粒分别与 Brij 30 和 Brij 35 稳定的乳液性质相近, 转速对乳液的稳定性影响不大。当体系中 Brij 浓度低于 0.1% 时, 乳液的性质与单独由 Laponite 颗粒稳定的体系类似, 说明此时颗粒在油/水界面的吸附及其在分散相中形成的连续网络结构是乳液稳定的决定因素。当 Brij 浓度高于 0.1% 时, 乳液的稳定性稍微提高, 粒径迅速减小, 乳液性质接近单独由 Brij 稳定的乳液体系, 说明此时 Brij 成为乳液的主要稳定因素。值得注意的是相同 Brij 浓度下, 单独由表面活性剂稳定的乳液粒径比其与 Laponite 颗粒共同稳定的乳液滴粒径小。这是因为 Brij 会优先在颗粒表面上吸附, 所以用颗

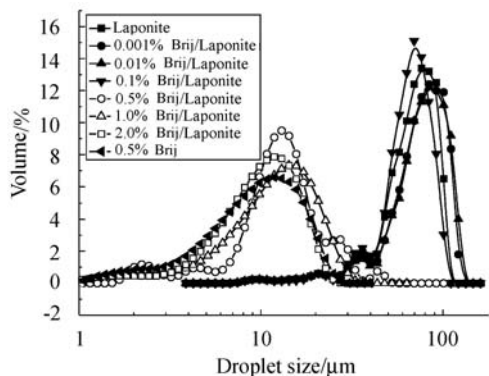


图7 Brij 30 与 1% Laponite 制备乳液的粒径分布

Figure 7 Droplet size distributions for the emulsions prepared by Brij 30/1% Laponite

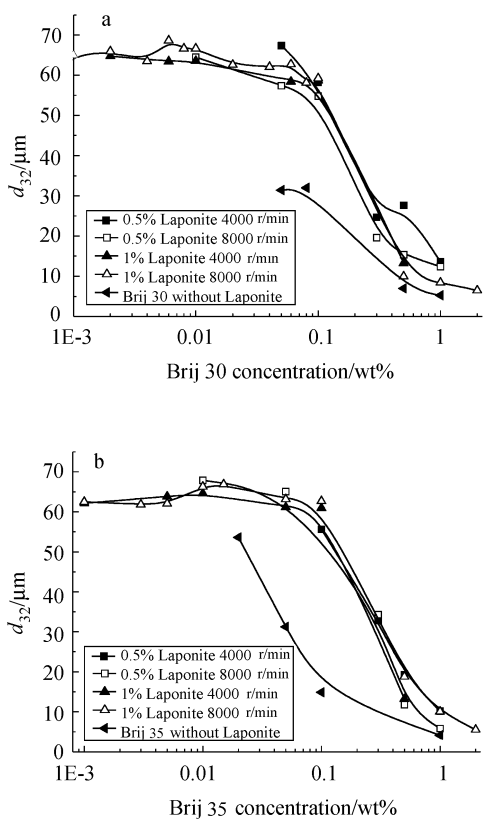


图8 Brij 和 Laponite 在不同转速下制备乳液的平均粒径

Figure 8 Sauter mean diameter d_{32} for emulsions prepared by Brij/Laponite at different rotate speeds

(a) Brij 30; (b) Brij 35; $E=3 \times 10^{-3}$

粒与 Brij 共同稳定的体系, 需要更高含量的表面活性剂才能具有单独由 Brij 稳定乳液相同的稳定性。

对于含 0.5% Laponite 的体系, 由于分散体系本身结构强度低于 1% Laponite, 所以在 Brij 较低浓度时得不到稳定乳液, 这跟单独 Brij 稳定的乳液类似。这也证明了前面对于 Laponite 在连续相中通过形成网络结构提供乳液稳定性的解释。当 Brij 含量较高时乳液的稳定性

和粒径与 1% Laponite 体系结果接近。

2.4 剪切作用对分散体系表面张力的影响

已有的研究表明^[15,25], 以较低浓度的阳离子表面活性剂(例如 CTAB)就可以显著提高带负电荷固体颗粒稳定的乳液稳定性, 这一方面是因为, 由于静电相互作用使 CTAB 能比较牢固地吸附在带电固体表面上, 原来亲水的颗粒表面被表面活性剂疏水链覆盖, 从而增加了颗粒的疏水性, 使之能更好地在油/水界面上吸附; 另一方面是因为, 表面活性剂分子所带的正电中和了颗粒所带负电荷, 减少了颗粒之间的静电斥力, 造成颗粒的弱絮凝。而颗粒的弱絮凝可以促进颗粒在界面上发生吸附。上述现象可以通过颗粒在界面上的吸附能来解释, 吸附能公式如下:

$$E = \pi \cdot r^2 \gamma (1 \pm \cos \theta)^2 \quad (3)$$

其中 E 为吸附能, r 为颗粒半径, γ 为两液相的界面张力, θ 为颗粒与两相接触时的三相接触角, 当颗粒接触角小于 90° 时上式中取“ $-$ ”号。亲水颗粒疏水性增加会带来 $\cos \theta$ 的减小, 弱絮凝带来 r 的增加, 而这两方面都有利于吸附能的增加和乳液稳定性的提高。

通过以上对分散体系性质的一系列实验, 可以看到 Brij 类非离子表面活性剂也能在负电 Laponite 颗粒上面发生吸附, 并对颗粒电性和颗粒间相互作用有一定的影响。但是在低浓度范围对乳液的稳定性没有提高。为了说明非离子表面活性剂 Brij 和阳离子表面活性对颗粒稳定乳液的不同影响, 我们对含不同种类表面活性剂的 Laponite 水分散体系进行高速剪切, 测定剪切后体系表面张力随时间的变化, 结果见图 9。可以清楚地看到对于吸附 Brij 的 Laponite 体系, 高速搅拌后体系表面张力明显的降低, 并随着时间的延长逐渐趋于平衡值, 而对于吸附了 CTAB 的 Laponite 体系, 剪切后表面张力基本不随时间变化, 而且与其平衡表面张力接近。这说明尽管两类表面活性剂都能在 Laponite 颗粒上吸附, 但是由于 CTA^+ 阳离子和负电固体颗粒是较强的静电作用, 所以在剪切过程中没有脱附或者脱附后能迅速再次吸附, 从而对颗粒表面润湿性有适度的改变, 并中和颗粒的部分电荷, 能得到比较稳定且粒径细小的乳液滴。而 Brij 表面活性剂则是通过 EO 基团与颗粒表面借助氢键和偶极相互作用吸附在 Laponite 颗粒表面上, 作用力较弱, 剪切过程中易从颗粒表面脱附, 并且再次吸附需要较长的时间, 因此在制备乳液过程中, 在很大的浓度范围内都没有出现由于 Brij 吸附改性颗粒而带来的乳液稳定性的显著提高和粒径的减小。

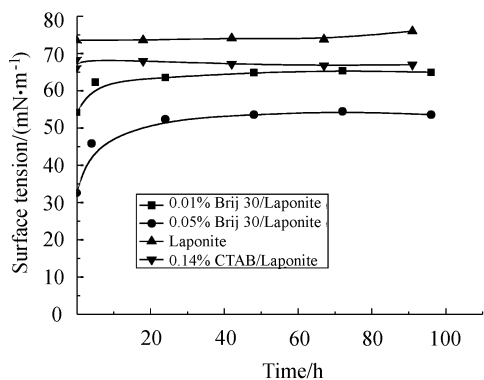


图9 剪切后体系表面张力随时间变化

Figure 9 Variation of surface tension for the dispersion with the time after high speed shear

为了说明转速对混合分散体系的影响, 我们对 Brij 30 和 Brij 35 与 1% Laponite 混合体系在不同转速剪切, 测定剪切后表面张力随时间的变化, 结果见图 10(仅给出了 Brij 30 的实验结果). 可以清楚地看到, 在较低转速 1000 和 2000 r/min 剪切后, 表面张力数值降低; 当达到 4000 r/min 时表面张力降低更加显著, 并且都需要较长的时间重新达到平衡值. 这充分说明了 Brij 在 Laponite 的吸附力比较弱, 在较低转速下就会从界面上脱附, 这也证明了前面对 Brij 在颗粒稳定的乳液体系中作用.

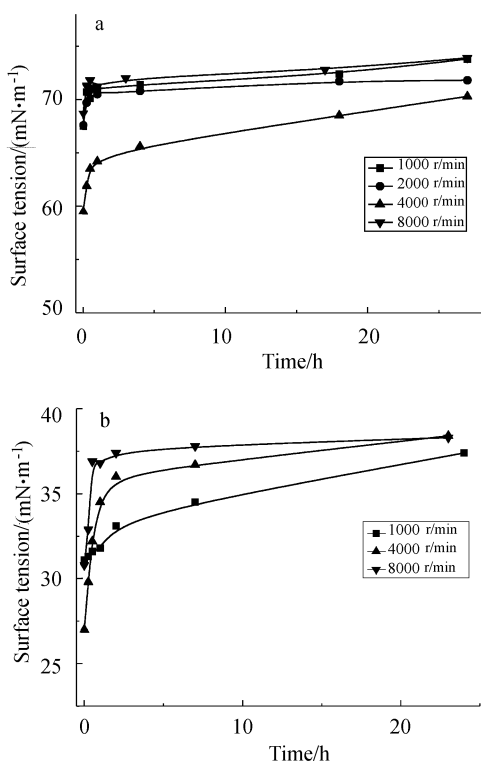


图10 不同转速剪切后体系表面张力随时间的变化

Figure 10 Variation of surface tension for the dispersion with the time after shear at different speeds

(a) 0.001% Brij 30; (b) 0.05% Brij 30

3 结论

通过 Brij 水溶液和含有 Brij 的 Laponite 水分散体系的表面张力随 Brij 浓度变化的规律研究, 表明 Brij 类表面活性剂通过其亲水 EO 链段与颗粒表面相互作用发生吸附, 且吸附量随着表面活性剂中 EO 数目的增加而减小. Zeta 电位、流变参数测量结果表明 Brij 吸附到颗粒表面之后, 在很大浓度范围内对颗粒的带电性质和颗粒间作用影响不大; 在较高浓度时, 会由于吸附层屏蔽颗粒所带的负电荷减弱颗粒间的相互作用. 用 Brij 和 Laponite 作乳化剂制备乳液, 在较低 Brij 浓度时, 其稳定性和乳液粒径主要受到 Laponite 的控制; 在较高的 Brij 浓度时, 则由 Brij 决定乳液的稳定性和粒径. 这与 CTAB 与颗粒共同稳定乳液不同, CTA^+ 阳离子通过较强静电作用吸附在颗粒上, 在较低浓度下就能提高乳液的稳定性. 造成这种差异的原因是, Brij 在颗粒上的吸附较弱, 剪切时会脱附. 通过剪切后表面张力的变化证明了这个观点.

References

- Tadros, T. F. *Applied Surfactants: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, pp. 115~184.
- Binks, B. P. *Modern Aspects of Emulsion Science*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1998**, pp. 1~56.
- Li, F.; Li, G.-Z.; Fang, W.; Li, X.-Z. *Acta Chim. Sinica* **1996**, *54*, 1 (in Chinese).
(李方, 李干佐, 房伟, 李锡忠, 化学学报, **1996**, *54*, 1.)
- Liang, W.-P. *Emulsion Science and Technology*, Science Press, Beijing, **2001**, pp. 1~248 (in Chinese).
(梁文平, 乳状液科学与技术基础, 科学出版社, 北京, **2001**, pp. 1~248.)
- Pickering, S. U. *J. Chem. Soc.* **1907**, *91*, 2001.
- Yang, F. Y.; Liu, S.-Y.; Xu, J.; Lan, Q.; Wei, F.; Sun, D.-J. *J. Colloid Interface Sci.* **2006**, *302*, 159.
- Yang, F.; Niu, Q.; Lan, Q.; Sun, D.-J. *J. Colloid Interface Sci.* **2007**, *306*, 285.
- Aveyard, R.; Binks, B. P.; Clint, J. H. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2003**, *100~102*, 503.
- Binks, B. P.; Lumsdon, S. O. *Langmuir* **2000**, *16*, 8622.
- Von Boeckel, M. A. J. S.; Walstra, P. *Colloids Surf.* **1981**, *3*, 109.
- Calderon, F. L.; Thivilliers, F.; Schmitt, V. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2007**, *12*, 206.
- Binks, B. P.; Rodrigues, J. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1.
- Binks, B. P.; Rodrigues, J. A. *Langmuir* **2007**, *23*, 3626.
- Midmore, B. R. *Colloids Surf., A* **1998**, *145*, 133.
- Lan, Q.; Yang, F.; Zhang, S.-Y.; Liu, S.-Y. Xu, J.; Sun, D.-J. *Colloids Surf., A* **2007**, *302*, 126.

- 16 Zhang, R.; Somasundaran, P. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, 123~126, 213.
- 17 Zhao, J.-X.; Dai, M.-G. *Acta Chim. Sinica* **1999**, 57, 1298 (in Chinese).
(赵剑曦, 戴闽光, 化学学报, **1999**, 57, 1298.)
- 18 Wang, W.-X.; Zhou, Z.; Nandakumar, K.; Xu, Z.-H.; Masliyah, J. H. *J. Colloid Interface Sci.* **2004**, 274, 625.
- 19 Lair, V.; Carbone, C.; Peyre, V.; Turmine, M.; Letellier, P. *Colloids Surf., A* **2003**, 212, 265.
- 20 Guo, P.-Z.; Sun, D.-J. *Chem. Bull.* **2003**, 66, 312 (in Chinese).
- 21 Zhang, W.-M.; Zhu, B.-Y. *Acta Chim. Sinica* **1990**, 48, 737 (in Chinese).
(张文敏, 朱步瑶, 化学学报, **1990**, 48, 737.)
- 22 Binks, B. P.; Desforges, A. *Langmuir* **2007**, 23, 1098.
- 23 Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons, New York, **2004**, pp. 34~59.
- 24 Grillo, I.; Levitz, P.; Zemb, T. *Eur. Phys. J. B* **1999**, 10, 29.
- 25 Torres, L. G.; Iturbe, R.; Snowden, M. J.; Chowdhry, B. Z.; Leharne, S. A. *Colloids Surf., A* **2007**, 302, 439.

(A0803211 QIN, X. Q.)