

多支链烷基苯磺酸钠水溶液的表面性质*

王琳 张路 楚艳苹 赵滢 俞稼镛

(中国科学院理化技术研究所, 北京 100101)

摘要 用自制的四种高纯度多支链烷基苯磺酸钠, 研究了支链结构对其表面性质的影响. 结果表明, 随支链烷基碳数增加, 临界胶束浓度降低, 标准吸附自由能 $\Delta G_{\text{ad}}^{\ominus}$ 更负; 但是, 饱和吸附量 Γ_{max} 却随支链烷基碳数增加而减小, 且临界胶束浓度时的表面张力 γ_{cmc} 随吸附量减小而降低, 表现出与一般表面活性剂不同的变化趋势. 从多支链烷基苯磺酸钠的分子结构特点, 解释了随支链烷基碳数增加 Γ_{max} 和 γ_{cmc} 的变化规律, 探讨了分子的独占面积 (a_s) 对 Γ_{max} 及 γ_{cmc} 的影响.

关键词: 多支链烷基苯磺酸钠, 分子独占面积, 临界胶束浓度, 饱和吸附量, 表面张力

中图分类号: O647.3

表面活性剂结构和性质关系的研究一直为人们所关注^[1-2]. 由表面活性剂的亲水头基变化引起的性质改变已有了大量研究^[3-4], 表面活性剂疏水链类型和结构对其性质影响的研究也有了更多进展^[5-6]. 但许多研究所用的表面活性剂是不同分子链长的混合物^[7-8], 不能准确反映出疏水链结构对其性质的影响. 对于烷基苯磺酸盐的研究也多集中在直链烷基苯磺酸盐或苯环上的一个烷基有分支的苯磺酸盐^[9], 对多支链的烷基苯磺酸盐的研究较少, 这主要是因为烷基苯磺酸盐往往是有一定分子量分布的链长不等的混合物, 不易分离提纯^[10]. 本文用自制的高纯度多支链烷基苯磺酸钠, 研究了其在纯水和 0.171 mol · L⁻¹ NaCl 水溶液中支链的变化对吸附及表面张力的影响, 并探讨了分子独占面积 a_s 对饱和吸附量和表面张力的影响.

1 试剂与实验

1.1 试剂与仪器

四种多支链烷基苯磺酸钠: 自制^[11], 其结构经 IR、¹³C NMR、GS-MS 确定, 磺化度用两相滴定法^[12]测定大于 99.0%, 其结构及编号见图 1; SDBS(十二烷基苯磺酸钠, TCI 公司, 日本), 纯度大于 99.0%, 使用前未进一步纯化; 氯化钠为分析纯试剂; 水为二次蒸馏水. 实验温度为 (30.0 ± 0.2) °C.

表面张力测定用 DATAPHYSICS DCAT 21 接

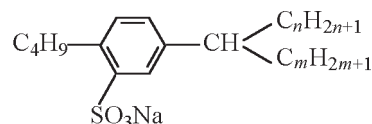


图 1 多支链烷基苯磺酸钠的结构

Fig. 1 The structure of sodium branched-alkylbenzenesulfonates

3-4-4: $n=3, m=4$; 3-5-4: $n=3, m=5$;

4-5-4: $n=4, m=5$; 6-5-4: $n=6, m=5$

触角/表面张力测量仪(德国); BX-101 型超级恒温槽控制温度.

1.2 实验方法

将多支链烷基苯磺酸钠 3-4-4、3-5-4、4-5-4、6-5-4 分别配制成一系列浓度的纯水溶液和 0.171 mol · L⁻¹ NaCl 水溶液, 放置过夜, 用 Wilhelmy-plate 法测定 30 °C 时的平衡表面张力.

2 理论基础

表面活性剂分子在溶液表面的饱和吸附量 Γ_{max} 由 Gibbs' 吸附公式计算^[2]:

$$\Gamma_{\text{max}} = -\frac{1}{2 \times 2.3RT} \left[d\gamma/d(\lg c + \lg f_{\pm}) \right]_{\text{max}} \quad (1)$$

R 是气体常数; T 是绝对温度. A_{min} 为饱和吸附时表面活性剂分子在溶液表面的极限占有面积^[2]:

$$A_{\text{min}} = 10^{14} / N\Gamma_{\text{max}} \quad (2)$$

2004-04-09 收到初稿, 2004-06-04 收到修改稿. 联系人: 俞稼镛 (E-mail: yjy@ipc.ac.cn 或 wl7023@sohu.com; Tel: 010-64888161).

* 国家重点基础研究发展规划项目 (G19990225) 资助

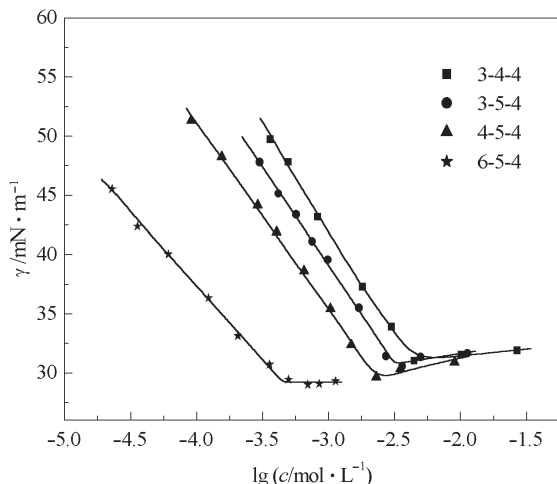


图2 在纯水中多支链烷基苯磺酸钠 γ -lg c 曲线
Fig. 2 Surface tension vs lg c of sodium branched-alkylbenzenesulfonates in pure water

N 是阿佛加德罗常数, 标准吸附自由能 ΔG_{ad}^{\ominus} 根据 Rosen^[2] 的公式计算:

$$\Delta G_{ad}^{\ominus} = 2.3 RT \lg a_{R-X} + -6.02 \times 10^{-1} \pi A_{min} \quad (3)$$

pC_{20} 由公式(4)计算^[9]:

$$pC_{20} = \frac{\gamma_0 - 20 - \gamma_{cmc}}{2.3nRT\Gamma_{max}} - \lg c_{cmc} \quad (4)$$

pC_{20} 是将水溶液表面张力降低 $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 所需表面活性剂浓度的负对数, n 为一简单的常数, 对于未加盐的 1-1 型离子表面活性剂, $n=2$. 对在过量无机盐溶液中的 1-1 型离子表面活性剂, $n=1$.

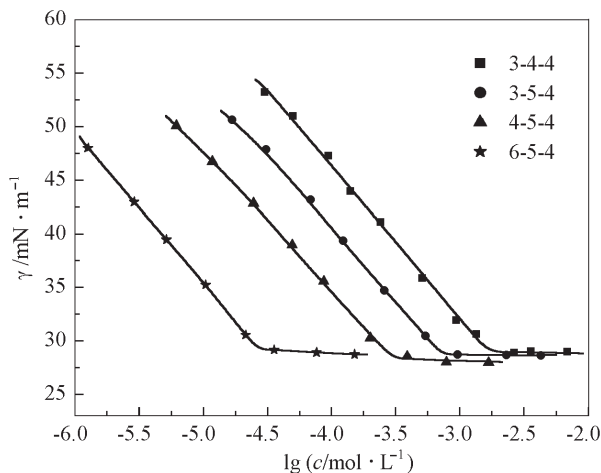


图3 在 $0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 水溶液中多支链烷基苯磺酸钠 γ -lg c 曲线
Fig. 3 Surface tension vs lg c of sodium branched-alkylbenzenesulfonates in $0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution

Fig. 3 Surface tension vs lg c of sodium branched-alkylbenzenesulfonates in $0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution

3 结果与讨论

图2和图3分别示出了 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时四种多支链烷基苯磺酸钠在纯水和 $0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl 水溶液中的表面张力随浓度变化的曲线, 即 γ -lg c 曲线. 由 γ -lg c 曲线得到的各多支链烷基苯磺酸钠的表面性质数据, 列于表1和表2, 同时列出所测 SDBS 的数据作为比较.

表1 多支链烷基苯磺酸钠结构与 cmc 及饱和吸附量 Γ_{max} 的关系

Table 1 Relationship between the structure and cmc, Γ_{max} of sodium branched alkylbenzenesulfonates

No.	Pure water			$0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution		
	10^3 cmc $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^{10} \Gamma_{max}$ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$	A_{min} nm^2	10^3 cmc $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$10^{10} \Gamma_{max}$ $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$	A_{min} nm^2
3-4-4	4.45	1.55	1.07	1.20	2.62	0.64
3-5-4	3.19	1.47	1.13	0.57	2.44	0.68
4-5-4	2.31	1.38	1.20	0.22	2.30	0.72
6-5-4	0.49	1.10	1.51	0.02	2.43	0.68
SDBS	1.59	1.90	0.88	0.28	3.23	0.52

表2 多支链烷基苯磺酸钠结构与 γ_{cmc} , pC_{20} 及 ΔG_{ad}^{\ominus} 的关系

Table 2 Relationship between the structure and γ_{cmc} , pC_{20} , ΔG_{ad}^{\ominus} of sodium branched alkylbenzenesulfonates

No.	Pure water			$0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl solution				
	γ_{cmc} $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	π_{cmc} $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	pC_{20}	ΔG_{ad}^{\ominus} $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	γ_{cmc} $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	π_{cmc} $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	pC_{20}	ΔG_{ad}^{\ominus} $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
3-4-4	31.00	40.20	3.50	-39.6	29.12	42.08	4.37	-39.5
3-5-4	30.67	40.53	3.73	-42.0	28.92	42.28	4.82	-42.5
4-5-4	29.76	41.44	4.01	-45.2	28.41	42.79	5.36	-46.2
6-5-4	29.07	42.13	5.11	-57.3	29.31	41.87	6.20	-50.7
SDBS	32.14	39.06	3.69	-36.7	26.89	44.31	4.85	-40.6

3.1 多支链烷基苯磺酸钠的结构与 cmc 及饱和吸附量的关系

与一般表面活性剂相同,在这两种体系中,cmc 都随磺酸基间位的烷基碳链增长而降低,而且在氯化钠溶液中的 cmc 均比在纯水体系中低.支链烷基碳数增加,表面活性剂的疏水性增强,cmc 减小;氯化钠的加入使胶束表面的净电荷密度减小,电性排斥变弱,胶束易于形成,cmc 降低.3-4-4 和 SDBS 的疏水烷基链碳数都是 12,但在两种体系中前者的 cmc 比后者大很多,表明了疏水链的分支结构使表面活性剂的 cmc 增大.同时,从表 1 可见有盐时饱和吸附量比纯水中大得多,说明无机电解质的加入对离子型表面活性剂的吸附有显著的增强作用,这是因为反离子浓度的增加有利于反离子与表面活性剂离子结合,进而削弱了它们在吸附层中的电性排斥,导致吸附量增加.

表 1 中值得注意的是支链结构对吸附量的影响,与直链的烷基苯磺酸钠不同,在两种体系中,3-4-4,3-5-4,4-5-4,6-5-4 的疏水烷基链碳数从 12 增加到 16,疏水性逐渐增强,其饱和吸附量不但不增大,反而降低(6-5-4 在有盐时除外).从 Blankschtein 的吸附等温方程^[13-14]可知:体相中表面活性剂的浓度、非极性链之间的相互作用以及离子头之间的电排斥力、表面活性剂分子的亲水-亲油平衡能力以及分子的独占面积 a_s (即不允许其它分子进入的面积,由表面活性剂分子本身的大小和其在界面的定向排列方式决定)均会影响吸附量.对于直链的烷基苯磺酸钠,如 SDBS,其 a_s 由亲水头基决定,不随烷基链增长而改变,其烷基链越长,疏水性越强,非极性链之间的相互作用越大,饱和吸附量增加(碳原子数 ≤ 16);而对于我们研究的多支链的烷基苯磺酸钠, a_s 的大小在有些条件下可由疏水烷基链决定,当总烷基碳数增大时, a_s 增大,导致饱和吸附量减小,可见疏水性与 a_s 对饱和吸附量有相反的影响.对于多支链的烷基苯磺酸钠,总烷基碳数增加导致 a_s 增大是主导因素,所以 Γ_{\max} 随疏水烷基链碳数的增大而降低.3-4-4 和 SDBS 具有相同疏水烷基碳数,但 3-4-4 的 Γ_{\max} 比 SDBS 小许多,说明了 3-4-4 较大的分子独占面积会大大降低饱和吸附量.

3.2 多支链烷基苯磺酸钠的结构与 γ_{cmc} 、 pC_{20} 和 $\Delta G_{\text{ad}}^{\ominus}$ 的关系

表 2 示出的是由图 2 和图 3 得到的各多支链烷基苯

磺酸钠在纯水溶液和 $0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 水溶液中的 γ_{cmc} 、 π_{cmc} 、 $\Delta G_{\text{ad}}^{\ominus}$ 和 pC_{20} .可以看出,除 6-5-4 之外,有盐时各多支链烷基苯磺酸钠的 γ_{cmc} 比无盐时不同程度地降低了,表明了电解质对烷基苯磺酸盐 γ_{cmc} 的影响.而且, γ_{cmc} 随支链烷基碳数的增大而减小(5-6-4 在有盐时除外),与表 1 中的 Γ_{\max} 对比发现, γ_{cmc} 是随 Γ_{\max} 减小而降低的,即饱和吸附量的减小没有引起表面张力的增大.这可从 Blankschtein 的二维空间气体法界面压方程^[13-14]解释:表面张力除了与吸附量直接相关外,分子的独占面积 a_s 、非极性链之间的相互作用以及离子头之间的静电排斥力也会影响表面张力.在无盐时, a_s 对界面压的贡献较大,降低表面张力的能力主要由 a_s 决定,因此,随着支链烷基碳数的增大,虽然 Γ_{\max} 有所降低,但 a_s 的增大仍使得 γ_{cmc} 逐渐降低;有盐时,吸附量对于表面张力的影响能力有所增强, Γ_{\max} 降低而 a_s 增大时, γ_{cmc} 变化较小.这是 a_s 增大引起 γ 减小和 Γ 减小引起 γ 增大这两种因素竞争的结果.如具有相同疏水烷基碳数的 3-4-4 和 SDBS 相比,虽然 Γ_{\max} 小许多,但在纯水中的 γ_{cmc} 却小于 SDBS,这是因为 SDBS 的分子独占面积较小,对降低 γ 的贡献也小;有盐时 Γ 对 γ 的影响增强,分子独占面积的影响相对减弱,所以在表面有较大吸附量的 SDBS 的 γ_{cmc} 比 3-4-4 低很多.

作为表面活性剂降低表面张力效率量度的 pC_{20} ,在无盐和有盐时都随支链烷基碳数的增大而增大,而且在 $0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 水溶液中的 pC_{20} 均比其纯水溶液的大,可见无机盐的加入大大增强了其降低表面张力的效率.在这两种体系中 SDBS 降低表面张力的效率都比 3-4-4 高,表明疏水烷基的支链化使降低表面张力的效率降低.

根据公式(3)计算了 $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 时各烷基苯磺酸钠在纯水和 $0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 水溶液中的标准吸附自由能.由表 2 可以看出,在两种体系中, $\Delta G_{\text{ad}}^{\ominus}$ 都随烷基碳数的增大而变得更负,也就是烷基链的增大使其更易在表面上吸附,且 $\Delta G_{\text{ad}}^{\ominus}$ 受氯化钠的影响较小.

从表 1 和表 2 中还可以看出,6-5-4 在 $0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 水溶液中表现出一些特异的性质:与同系列的其他烷基苯磺酸盐相比,cmc 有数量级的突降,6-5-4 的 Γ_{\max} 比 4-5-4 的大;与其在纯水中相比,虽然 Γ_{\max} 大许多,但 γ_{cmc} 却略有升高,且 $\Delta G_{\text{ad}}^{\ominus}$ 更正一些.这些特异性源于 6-5-4 的结构:6-5-4 是

同系列烷基苯磺酸盐中疏水性最强的一个,分子之间长的烷基支链容易相互缠绕; Γ_{\max} 大而 γ_{cmc} 不降低,说明其表面覆盖率较低.这些特异性表明在有过的盐存在时,6-5-4可能在表面上形成特殊的排列方式(或者分子聚集体).

4 结论

在纯水和 $0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 水溶液两种体系中,随多支链烷基苯磺酸钠的支链烷基碳数增加,从总体趋势上表现为:疏水性增强,cmc减小, $p_{c_{20}}$ 增大, $\Delta G_{\text{ad}}^{\ominus}$ 更负;同时, Γ_{\max} 却减小,且 γ_{cmc} 随 Γ_{\max} 减小而降低.从支链烷基苯磺酸钠的结构与 Γ_{\max} 及 γ_{cmc} 的关系看,是多支链烷基苯磺酸钠较大的分子独占面积造成了上述实验结果.

References

- 1 Hevalier, Y. *Current Opinion in Colloids and Interface Science*, **2002**, **7**: 3
- 2 Dahanayake, M. D.; Coben, A. W.; Rosen M. J. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**: 2413
- 3 Tsubone, K.; Rosen, M. J. *J. Colloid and Interface Sci.*, **2001**, **244**: 394
- 4 Rosen, M. J.; Cohen, A. W.; Dahanayake, M. D.; Hua, X. Y. *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86**: 541
- 5 Keisuke, M.; Yoshikiyo, M. *Current Opinion in Colloids and Interface Science*, **2003**, **8**: 227
- 6 Aksenenko, E. V.; Makievski, A. V.; Miller, R. Fainerman, V. B. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **1998**, **143**: 311
- 7 Peltonen, L. J.; Yliruusi, J. *J. Colloid and Interface Sci.*, **2000**, **227**: 1
- 8 Lorenzo, M. D.; Vinagre, H. T. M.; Joseph, D. D. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2001**, **180**: 121
- 9 Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. Principles of surfactant action. Beijing: China Light Industry Press, 2003: 704 [赵国玺,朱 瑶.表面活性剂作用原理.北京:中国轻工业出版社,2003:704]
- 10 Xiao, X. H.; Liu, X.; Jiang, S. X. *Progress in Chemistry*, **2003**, **15**(1): 41 [肖小华,刘 霞,蒋生祥.化学进展(*Huaxue Jinzhan*), **2003**, **15**(1): 41]
- 11 Wang, L.; Wang, D. X.; Gong, Q. T.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Petrochemical Technology*, **2004**, **33**: 104 [王 琳,王东贤,宫清涛,赵 澍,俞稼镛.石油化工(*Shiyou Huagong*), **2004**, **33**: 104]
- 12 Cross, J. Anionic surfactants: analytical chemistry. New York, Basel, Hong Kong: Marcel Dekker, 1998: 45
- 13 Nikas, Y. J.; Puvvada, S.; Blankschtein, D. *Langmuir*, **1992**, **8**: 2680
- 14 Mulqueen, M.; Blankschtein, D. *Langmuir*, **2002**, **18**: 365

Surface Properties of Sodium Branched-alkylbenzenesulfonates *

Wang Lin Zhang Lu Chu Yan-Ping Zhao Sui Yu Jia-Yong
(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101)

Abstract The relationship of surface property and hydrophobic branched-chain structure was studied using four branched-alkylbenzenesulfonates with additional alkyl substituents synthesized by our laboratory. From the surface tension measurements in pure water and $0.171 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ solutions, the following parameters were calculated: critical micelle concentration (cmc), the surface tension at the cmc (γ_{cmc}), surface excess at the cmc (Γ_{\max}), area per molecule at the cmc (A_{\min}), $p_{c_{20}}$, and standard free energy of adsorption ($\Delta G_{\text{ad}}^{\ominus}$). Lengthening the branched alkyl chain at the meta-position of sulfonic group, Γ_{\max} decreased while γ_{cmc} decreased; at the same time, cmc decreased, $p_{c_{20}}$ increased, and $\Delta G_{\text{ad}}^{\ominus}$ became more negative. These results indicated that the hard-disk areas of sodium branched-alkylbenzenesulfonate molecules (a_s) affected adsorption and surface tension.

Keywords: Sodium branched-alkylbenzenesulfonates, Hard-disk areas of surfactant molecules, cmc, Saturation adsorption amount, Surface tension