

表面活性剂在低能固体 表面上的吸附

II. 粘附张力法研究碳氟与 碳氢表面活性剂的吸附

朱瑛瑶* 项言

(北京大学化学系)

研究了直接测定粘附张力、推算表面活性剂在低能固体表面上吸附的方法,与文献结果比较,说明此法可行,且较 $\nu-\theta$ 法^[4]方便、准确、重复性好。研究了 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 、 $C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$ 、 $C_{12}F_{21}COONa$ 水溶液与聚四氟乙烯、石蜡、甲基化玻璃、聚甲基丙烯酸甲酯界面上的粘附张力及吸附。结果表明:(1)各种表面活性剂在四种固体上的饱和吸附量顺序皆为 $\Gamma_{PTFE} > \Gamma_{AE} > \Gamma_{MG} > \Gamma_{PMMA}$ 与各固体对水粘附张力增加的顺序相同;(2)改善固体亲水性的能力,对于碳氟固体,碳氟表面活性剂优于碳氢表面活性剂,对于碳氢固体则相反。

将 Gibbs 公式与 Young 方程结合,对无发挥性的表面活性剂的溶液/固体界面可得到

$$\Gamma_{SL} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \pi}{\partial \ln c} \right)_{T,P} = \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma_{VL} \cos \theta}{\partial \ln c} \right)_{T,P} \quad (1)$$

其中 Γ 、 γ 、 π 、 θ 分别代表吸附量、界面自由能、界面压和接触角; R 为气体常数; T 、 P 、 c 分别为温度、压力、浓度;下标 S 、 L 、 V 分别指示固体、液体和气体。(1)式被用来研究固液界面上的吸附^[1-4]。前文^[4]介绍了测定 γ_{LV} 和 θ 得出 Γ_{SL} 的 $\gamma-\theta$ 法。它的缺点是:(1) θ 测定误差较大,~ $\pm 2^\circ$;(2)显微量角法测定 θ 时,由于液滴小,吸附会引起浓度变化^[5];(3)温度不易恒定。

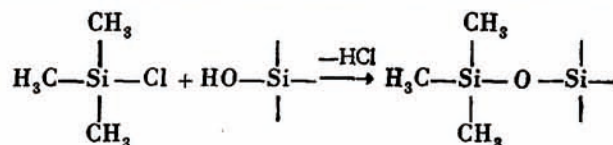
本工作采用粘附张力测定法研究三种碳氟和碳氢表面活性剂在四种碳氟和碳氢固体上的吸附和润湿性。

实 验 部 分

试剂与材料: 表面活性剂: 十二烷基硫酸钠 (SDS, $C_{12}H_{25}SO_4Na$), 本实验室合成并纯

化^[6]。溴化十六烷基三甲铵 (CTAB, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$), 北京化工厂产品, 本实验室纯化。全氟辛酸钠 (SPFO, $C_7F_{15}COONa$), 将上海氟材料研究所生产之全氟辛酸用四氯化碳重结晶数次, 标定分子量为418 (标准值为414.1), 再用等当量的氢氧化钠中和得到。三种水溶液的 $\gamma \log c$ 曲线皆无最低点。

固体: 聚四氟乙烯片 (PTFE), 取市售聚四氟乙烯固体加工成 $1 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ 薄片。石蜡片 (PAE), 大庆化工厂出产之精制石蜡熔化后涂于玻璃片上。聚甲基丙烯酸甲酯片 (PMMA), 自甲基丙烯酸甲酯以过氧化物引发聚合得到约 1 mm 厚之薄片。甲基化玻璃片 (MG), 将 $20 \times 20 \times 0.2 \text{ mm}^3$ 之盖玻片在三甲基氯硅烷气氛中悬挂一周, 经下列反应制得:



其他: 溴化钠, 北京化工厂产品, 二级, 500°C 灼烧 6 小时。己烷, 北京化工厂产品, 三级。重蒸沸程 $67.9-68.0^\circ\text{C}$ 。水, 去离子水加高锰酸钾过夜重蒸而得。

实验方法 粘附张力测定: 用 ST-1 型表面张力计 (日本, 岛津) 测定固体吊片接触液体时所受之力 F , 粘附张力 $A = F/L$, L 为吊片/液体接触线长度。除石蜡片周长已知外, 各片均采用已知表面张力且对固体接触角为 0 的液体 (己烷) 校正周长 ($L = F_{\text{己烷}}/\gamma_{\text{己烷}}$)。溶液离子强度都恒定为 0.1 mol dm^{-3} (加 NaBr); 实验温度为 $25^\circ \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。

固/液界面吸附量: 将粘附张力-浓度数据输入电子计算机求 $\Gamma_{\text{SL}}-c$ 关系。

结果与讨论

(1) 粘附张力法 表1示出水对各固体的粘附张力 A° 及由水的表面张力 $\gamma^\circ (72.0 \text{ mN m}^{-1})$ 和 A° 值推算的水对固体的接触角 θ° , 并与显微量角法测得的数值 ($\theta_{\text{Ref}}^\circ$) 对照。结果表明相符很好。

表1 水对各种固体的接触角
Table 1 Contact angles of water on various solids

solid [*]	$A^\circ/\text{mN m}^{-1}$	$\theta^\circ = \cos^{-1} \frac{A^\circ}{\gamma^\circ} / ^\circ$	$\theta_{\text{Ref}}^\circ$
PTFE	-28.4 ± 0.2	113.0-113.3	112 ^[5]
PAE	-21.6 ± 0.2	107.2-107.6	106-116 ^[5]
PMG	-6.0 ± 0.2	94.6-94.9	69 ± 2
PMMA	24.8 ± 0.2	69.7-70.1	94 ± 2

* 固体代号意义见实验部分

(2) 无吸附引起浓度变化问题; (3) 数据重复性较好, 平行误差 $\leq \pm 0.2 \text{ mN m}^{-1}$, 相应接触角变化范围比显微量角法小 (见表1)。

(2) 几种固/液体系的粘附张力 图1-3示出测得的各种固液体系的粘附张力对浓度曲线。

根据 Young 方程

前文^[4]用 $\gamma-\theta$ 法测定了溴化辛基三甲铵水溶液/石蜡界面上的吸附, 用粘附张力法重测此体系。两次结果亦相符很好。总之, 粘附张力法可用来研究低能固体表面上的吸附并具有下列优点: (1) 实验较简便, 只需测一种数据, 温度易控制;

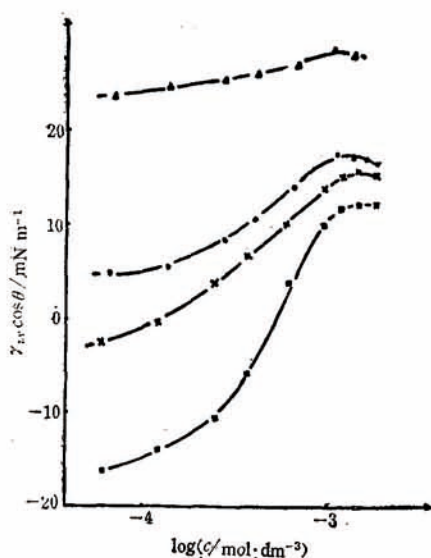


图1 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 水溶液 ($0.1 \text{ mol dm}^{-3} NaBr$)/固体界面的粘附张力, 25°C . ■PTFE, ×PAE, •MG, △PMMA.

Fig.1 Adhesion tension of $C_{12}H_{25}SO_4Na$ aqueous solution ($0.1 \text{ mol dm}^{-3} NaBr$)/solid interface, 25°C .

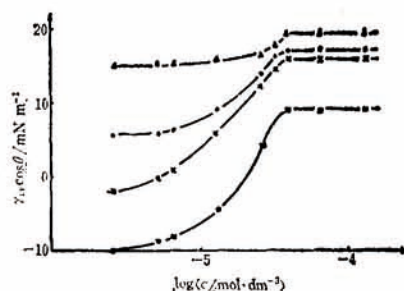


图2 $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ 水溶液 ($0.1 \text{ mol dm}^{-3} NaBr$)/固体界面的粘附张力, 25°C . 图例同图1.

Fig.2 Adhesion tension of $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ aqueous solution ($0.1 \text{ mol dm}^{-3} NaBr$)/solid interface, 25°C .

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad (2)$$

体系接触角取决于: 1) 液体的润湿能力, 用液体表面张力表示, γ_{LV} 越小者润湿能力越强; 2) 固体表面的亲液性, 对于水溶液即亲水性, 反映在粘附张力 A 的大小. A 是体系中固体参与组成的两界面 (固液、固气) 性质的总结果, A 越大固体亲液性越强. 结果表明, 在测定的浓度范围内, 这些固体的亲水性皆随溶液浓度增加而上升, 直到临界胶团浓度附近变化平缓. 前者是表面活性剂在固液界面吸附的结果, 后者则由于溶液内部形成胶团.

根据 Young 方程还可得出

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SL}^0 + A^0 - A \quad (3)$$

此式应用条件与(1)式同. 对于同一种固体与各种水溶液构成的体系 $\gamma_{SL}^0 + A^0$ 为常数. 于是粘附张力值越高者, 固液界面能越低. 表2列出各体系的最大粘附张力值 (A_{max}). 在聚四氟乙烯上 $C_7F_{15}COONa$ 溶液的 A_{max} 最大, 而在石蜡等三种固体上则 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 溶液的 A_{max} 最大. 说明从改善固体亲液性来看, 对于碳氟固体碳氟链表面活性剂较好, 对于碳氢固体则碳氢表面活性剂更佳, 这可能是碳氟与碳氢基间互疏性^[7,8]影响吸附层性质的结果. 两种碳氢表面活性剂溶液对石蜡和甲基化玻璃的 A_{max} 值相近, 而对聚甲基丙烯酸甲酯的则相差很多, 并且与水对它的粘附张力相比, SDS 的上升, CTAB 的反而下降. 这可能是由于聚甲基丙烯酸甲酯表面有较多的负电性极性基团, CTAB 分子吸附时至少有部分是以极性基向着固体. 结果以非极性基复盖了表面原有的极性基, 导致亲水性下降. 带负电的 SDS 则不会有这种效应.

(3) 几种固/液体体系的吸附等温线 图4-6示出三种表面活性剂在四种固体上的吸附等

表2 各固液体系的最大粘附张力 A_{max}/mNm^{-1}

Table 2 The maximum adhesion tensin for various solid-liquid systems

Solid	Solution		
	SDS	CTAB	SPFO
PTFE	12.3	9.1	18.6
PAE	15.8	15.9	11.9
MG	17.6	17.1	12.5
PMMA	28.5	19.3	18.5

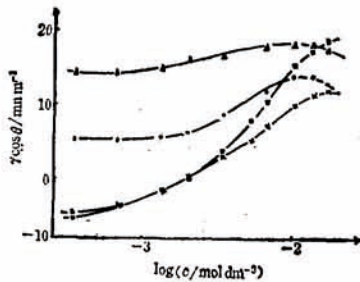


图3 $C_7F_{15}COONa$ 水溶液 ($0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaBr}$) 固/液界面的粘附张力, 25°C 。图例同图1。

Fig.3 Adhesion tension of $C_7F_{15}COONa$ aqueous solution ($0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaBr}$) / solid interfaces 25°C .

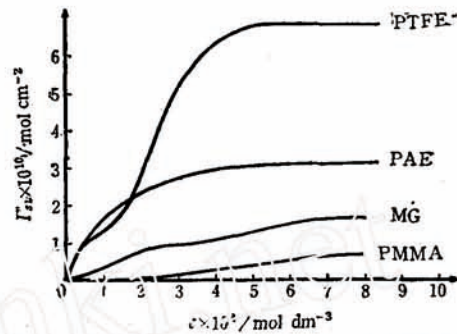


图4 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 在固/液界面上的吸附等温线 (25°C) $\mu = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaBr}$

Fig.4 Adsorption isotherms of $C_{12}H_{25}SO_4Na$ at L/S interface.

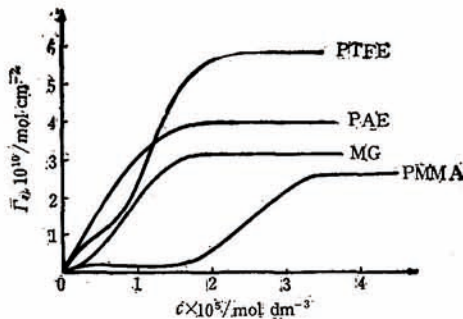


图5 $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ 在固/液界面上的吸附等温线 (25°C) $\mu = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaBr}$

Fig.5 Adsorption isotherms of $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ at L/S interface.

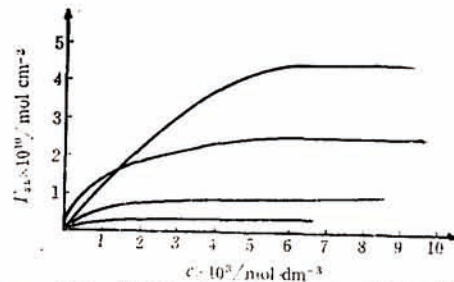


图6 $C_7F_{15}COONa$ 在固/液界面上的吸附等温线 (25°C) $\mu = 0.1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ NaBr}$

Fig.6 Adsorption isotherms of $C_7F_{15}COONa$ at L/S interface.

温线。在所研究的浓度范围内吸附量均随表面活性剂溶液浓度增加而上升, 到 cmc 附近趋向饱和值 Γ_m 。实验结果表明同一种表面活性剂在四种固体上饱和吸附量的顺序皆是: $\Gamma_{m(PTFE)} > \Gamma_{m(PAE)} > \Gamma_{m(MG)} > \Gamma_{m(PMMA)}$ 。这与固体亲水性增强的顺序一致 (参见表1)。溶质在固/液界面的吸附可看作取代固体表面上水分子的过程^[9]。因此, 固体对水粘附张力越大, 即亲水性越强将越不利于吸附, 饱和吸附量便越小。Pyter 等^[5]研究了 Aerosol OT 和全氟辛酸

水溶液与石蜡、聚四氟乙烯及聚甲基丙烯酸甲酯体系的 Γ_{SL}/Γ_{LV} 值, 结果也符合上述规律。

(4) 固/液界面压 按式(3)可得固/液界面压 $\pi_{SL} = A - A^\circ$, 从表 1 和表 2 数据可得出各固液界面的最大界面压值。除聚甲基丙烯酸甲酯构成的体系外, 各体系的 π_{SL} 皆为正值。有趣的是聚甲基丙烯酸甲酯与 CTAB 和 SPFO 溶液界面的最大 π_{SL} 值均是负的。这是一种罕见的现象: 表面活性剂在界面上发生正吸附, 而界面张力升高了。从给出吸附量与界面张力、浓度间定量关系的 Gibbs 公式来看, 此现象也不是不可能的。因为表面压是表面自由能随浓度变化的累计结果, 而表面吸附则取决于表面自由能随浓度对数的微分改变率, 两者的符号并不必然相同。但无论如何, 此二体系在更低浓度区必有一界面压随溶液浓度增加从 0 变为负值的区域。这时的吸附又当如何呢? 这是非常有趣的、有待进一步研究的问题。

参 考 文 献

- [1] Fowkes, F.M. & Harkins, W.D., *J. Am. Chem. Soc.* 1940, 62, 3377.
- [2] Lucassen-Reynders, E.H., *J. Phys. Chem.* 1967, 67, 969.
- [3] Blake, T.D., in "Surfactants", Tadros, ed. Acad. Press London & New York, 1983.
- [4] 朱珍瑶、赵国玺, 物理化学学报, 1986, 2, 328.
- [5] Pyter, R.A., Zografis, C. & Mukerjee, P., *J. Colloid & Interface Sci.* 1982, 89, 144.
- [6] 孔渝华、赵国玺, 北京大学学报(自然科学版), 1963, 9, 68.
- [7] 朱珍瑶、赵国玺, 化学学报, 1981, 39, 493.
- [8] 朱珍瑶、赵国玺, 化学学报, 1982, 40, 599.
- [9] Everett, D.H., "Colloid Science", Burlington House, London, Vol. 3, p. 66, 1979.

INVESTIGATION OF SURFACTANTS ADSORPTION
ON LOW-ENERGY SOLID SURFACE
II. BY THE ADHESION TENSION METHOD—THE
ADSORPTION OF HYDROCARBON AND
FLUOROCARBON SURFACTANTS

Zhu Buyao* Xiang Yan

(Department of Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The adhesion tensions of surfactant solution/solid interface have been measured by Wilhelmy method. The adsorptions of surfactants at L/S interface have been calculated from the adhesion tensions by applying Gibbs' equation and Young's equation. This method is preferable to the γ - θ method, since it would be more simple—only one quantity needed to be measured comparing to two quantities needed in γ - θ method, more exact—the concentration of solution would not be changed by adsorption, and better repeatability. [see Tab.1]

The systems composed of the aqueous solutions of $C_{12}H_{25}SO_4Na$, $C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$ and $C_7F_{15}COONa$ and the solid of paraffin, polyTetraFluoroEthylene, Methylated Glass and polyMethyl Methacrylate have been investigated. Data of adhesion tension indicate that the fluorocarbon surfactant will be better for improving the hydrophilicity of polytetrafluoroethylene. Than the hydrocarbon surfactants, and the hydrocarbon surfactants show more effectiveness in making paraffin and methylated Glass hydrophilic. Here mutualphobicity between fluorocarbon andhydrocarbon chain was revealed once more. The order of saturated adsorptions of various surfactants on solids is $\Gamma_{PTFE} > \Gamma_{PARAFFIN} > \Gamma_{M-G} > \Gamma_{PMMA}$. It just reverse the order of the adhesion tensions of water/solid interfaces, which indicates the hydrophobicity of the solids