

离子型碳氟与碳氢表面活性剂 在胶团及吸附层中的 分子间相互作用*

赵国玺 朱璋瑶

(北京大学物理化学研究所胶体化学研究室)

本工作研究了二元表面活性剂溶液的热力学, 考虑了反离子对表面活性离子在表面相和胶团中的相互作用的影响, 得出计算分子相互作用参数 β_m 和 β_σ 的普遍公式 (β_m 和 β_σ 分别代表胶团和吸附层中的分子相互作用参数):

$$\begin{aligned}\beta_m &= \ln \left[\frac{cmc_1}{cmc_1^0 x_{1m}} \left(\frac{c_1''}{c_1'} \right)^{K_1} \right] / x_{2m}^2 \\ &= \ln \left[\frac{cmc_2}{cmc_2^0 x_{2m}} \left(\frac{c_2''}{c_2'} \right)^{K_2} \right] / x_{1m}^2 \\ \beta_\sigma &= \ln \left[\frac{c_1(\pi)}{c_1^0(\pi) x_{1\sigma}} \left(\frac{c_1''}{c_1'} \right)^{K_1} \right] / x_{2\sigma}^2 \\ &= \ln \left[\frac{c_2(\pi)}{c_2^0(\pi) x_{2\sigma}} \left(\frac{c_2''}{c_2'} \right)^{K_2} \right] / x_{1\sigma}^2\end{aligned}$$

作为极限情况, 此式对于非离子型表面活性剂或有过量无机电解质时可简化为:

$$\begin{aligned}\beta_m &= \ln \left[\frac{cmc_1}{cmc_1^0 x_{1m}} \right] / x_{2m}^2 = \ln \left[\frac{cmc_2}{cmc_2^0 x_{2m}} \right] / x_{1m}^2 \\ \beta_\sigma &= \ln \left[\frac{c_1(\pi)}{c_1^0(\pi) x_{1\sigma}} \right] x_{2\sigma}^2 = \ln \left[\frac{c_2(\pi)}{c_2^0(\pi) x_{2\sigma}} \right] / x_{1\sigma}^2\end{aligned}$$

应用公式于各类型碳氟、碳氢表面活性剂二元混合物溶液, 包括正离子-负离子、负离子-负离子、负离子-非离子混合体系。自表、界而张力-浓度关系计算各体系的 β_m 及 β_σ 。结果表明: (1) 碳氟、碳氢正-负离子表面活性剂混合体系的 β_m 及 β_σ 有很大的负值, 表示有强烈的分子相互作用; (2) 碳氟链与碳氢链间存在“互憎性”。这种“互憎性”在负离子-负离子混合体系及非离子-负离子混合体系中皆有明显表现; (3) 表面压维持恒定时, 不论表而或溶液内部的表面活性剂的摩尔分数如何变化, β_σ 值一般近于常数; (4) 表而压越高则分子相互作用越强, 表现为 β_σ 绝对值变大。

1984年8月8日收到初稿, 1984年10月13日收到修改稿。

• 中国科学院科学基金资助的课题。

前 言

在实际应用中, 单纯的表面活性剂是绝无仅有的, 而使用混合表面活性剂则为一般情况。普通碳氢表面活性剂混合体系已有许多研究。最近, 碳氟、碳氢表面活性剂混合体系的研究得到更多重视。^[1-7] 这些研究表明碳氟、碳氢表面活性剂混合体系有共特性: 在混合溶液中, 二表面活性剂组分往往不能形成完全混溶的胶团, 而是基本上各自分别形成胶团;^[4, 5] 有的混合体系不仅表现出很高的表面活性, 而且有很高的油-水界面活性, 从而其水溶液具有在油面上铺展的优良性能。^[8] 所以, 碳氟与氢碳表面活性剂混合溶液构成一类在理论上和实用上都很有特色的混合表面活性剂体系。其物理化学性质及规律可以说尚待充分揭示。

混合表面活性剂溶液的物理化学研究已有几十年的历史。对混合体系的吸附及胶团形成, 采用各种实验方法进行测定, 寻求表面吸附量、临界胶团浓度以及表面相结构, 胶团大小及组成等变化的规律。近年来, 又有了新的进展, 引进表面相和胶团中分子相互作用参数 β , 得到一个表示混合表面活性剂两组分间相互作用的数量。通过 β 值的计算还可以了解表面相及胶团的组成。显然, 有关表面相和胶团中分子相互作用参数的研究尚处于初始阶段, 有待完善与发展。

本文研究了一系列碳氟、碳氢表面活性剂二元混合溶液的表(界)面吸附和胶团形成。包括有正离子-负离子、负离子-负离子、负离子-非离子体系。导出了计算分子相互作用参数的普遍公式, 应用于上述体系, 以研究其中两表面活性剂相互作用的特性。

理 论 基 础

表面活性剂在溶液中形成胶团可以视作一种相分离过程。^[9, 4] 平衡时表面活性剂组分 i 在溶液中的化学势 μ_i 与在胶团中的化学势 μ_{im} 相等:

$$\mu_i = \mu_{im} \quad (1)$$

对于单一表面活性剂溶液

$$\mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_{im}^0 \quad (2)$$

对于混合表面活性剂溶液

$$\mu_i^0 + RT \ln a_i = \mu_{im}^0 + RT \ln f_{im} x_{im} \quad (3)$$

式中, a_i 为组分 i 在溶液中的活度; f_{im} 及 x_{im} 分别为组分 i 在胶团中的活度系数及摩尔分数。一般情况下表面活性剂溶液浓度很低, 在临界胶团浓度(cmc)时, 式(2)和(3)可写为

$$\Delta\mu^0 = \mu_{im}^0 - \mu_i^0 = RT \ln cmc_i^0 \quad (4)$$

$$\Delta\mu^0 = \mu_{im}^0 - \mu_i^0 = RT \ln (cmc_i / f_{im} x_{im}) \quad (5)$$

式中 cmc_i^0 为纯表面活性剂 i 的 cmc; cmc_i 为以表面活性剂 i 的浓度表示的混合溶液 cmc。对于有无机电解质存在的离子表面活性剂溶液(假设二者皆为 1-1 型电解质), $\Delta\mu^0$ 中应包括自溶液内部迁移表面活性离子至胶团中所作的电功。^[10] 根据扩散双电层理论, 此电功为:

$$NK_1 e\psi = K_1 RT \left(\ln \frac{2000\pi\sigma}{DRT} - \ln c'_i \right) \quad (6)$$

式中, N 为 Avogadro 常数; e 为电子电荷; ψ 为胶团表面电势; σ 为胶团表面电荷密度; K_1 为与胶团反离子结合度有关的常数; c'_i 为反离子浓度; D 为介电常数。于是, 由式 (4) 和式 (5) 可得^[4]

$$\ln cmc_i^0 = A_0 - K_1 \ln c'_i \quad (7)$$

$$\ln (cmc_i / f_{im} x_{im}) = A_0 - K_1 \ln c'_i \quad (8)$$

式中, A_0 为一常数 $\left(= \Delta\mu^{0'}/RT + K_1 \ln \frac{2000\pi c^0}{DRT} \right)$, c_i^0 为混合溶液中表面活性离子 i 的反离子浓度。联合式 (7) 和式 (8), 得到

$$f_{im} = \left(\frac{cmc_i}{cmc_i^0} \right) \left(\frac{c'_i}{c'_i} \right)^{K_1} \quad (9)$$

对于二元混合表面活性剂体系, 各组分在胶团中的活度系数 f_{im} 与成分 x_{im} 的关系可表示如下:^[10-12]

$$\ln f_{1m} = \beta_m x_{2m}^2 \quad \ln f_{2m} = \beta_m x_{1m}^2$$

其中 β_m 为胶团中两表面活性剂的分子相互作用参数。将此二关系与 (9) 式相联系即可得到

$$\begin{aligned} \beta_m &= \ln \left[\frac{cmc_1}{cmc_1^0 x_{1m}} \left(\frac{c'_1}{c'_1} \right)^{K_1} \right] / x_{2m}^2 \\ &= \ln \left[\frac{cmc_2}{cmc_2^0 x_{2m}} \left(\frac{c'_2}{c'_2} \right)^{K_2} \right] / x_{1m}^2 \end{aligned} \quad (10)$$

若已知各种浓度值及 K_1, K_2 值, 则可通过试差法求得 x_{1m} 及 x_{2m} , 并最终计算出 β_m (基于理论与实验结果,^[9, 13] 各种 1-1 型表面活性剂的 K_i 值皆接近 0.6)。

若溶液中加入过量的无机电解质 (即 $c' \gg cmc^0$ 及 $c'' \gg cmc_T$, $c' = c''$; cmc_T 是混合体系中用总表面活性剂浓度表示的 cmc 值), 或溶液的离子强度维持一定值, 则 $c' = c''$, 式 (10) 化为

$$\beta_m = \ln \left[\frac{cmc_1}{cmc_1^0 x_{1m}} \right] x_{2m}^2 = \ln \left[\frac{cmc_2}{cmc_2^0 x_{2m}} \right] / x_{1m}^2 \quad (11)$$

此式亦适用于非离子表面活性剂混合溶液。^[10]

若假设表面扩散双电层的性质与胶团的扩散双电层性质相同, 通过与上述相似的热力学处理, 在溶液表面压 (或表面张力) 一定时可得出:^[14, 11]

$$\begin{aligned} \beta_\sigma &= \ln \left[\frac{c_1(\pi)}{c_1^0(\pi) x_{1\sigma}} \left(\frac{c'_1}{c'_1} \right)^{K_2} \right] / x_{2\sigma}^2 \\ &= \ln \left[\frac{c_2(\pi)}{c_2^0(\pi) x_{2\sigma}} \left(\frac{c'_2}{c'_2} \right)^{K_2} \right] / x_{1\sigma}^2 \end{aligned} \quad (12)$$

当无机电解质过量或溶液离子强度为定值时, 得到与式 (11) 相似的表面分子相互作用参数表达式:

$$\beta_{\sigma} = \ln \left[\frac{c_1(\pi)}{c_1^0(\pi)x_{1\sigma}} \right] / x_{2\sigma}^2 = \ln \left[\frac{c_2(\pi)}{c_2^0(\pi)x_{2\sigma}} \right] / x_{1\sigma}^2 \quad (13)$$

式中, β_{σ} 即混合表面吸附层中的分子相互作用参数; $c_1^0(\pi)$ 及 $c_2^0(\pi)$ 为单一表面活性剂 1 及 2 的溶液在表面压为 π 时的浓度; $c_1(\pi)$ 及 $c_2(\pi)$ 为混合溶液表面压为 π 时其中的表面活性剂 1 和 2 的浓度; $x_{1\sigma}$ 及 $x_{2\sigma}$ 分别为表面活性剂 1 和 2 的表面摩尔分数。式 (13) 同样也适用于非离子表面活性剂混合溶液。

实验部分

1. 试剂

水: 以高锰酸钾处理去离子水, 再蒸馏而得。其表面张力经测定为 71.2 mNm^{-1} (30°C)。 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COOH}$ ($\text{C}_{7\text{F}}\text{H}$), $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$ ($\text{C}_{7\text{F}}\text{Na}$), $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (C_8NBr), $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_4\text{Na}$ (C_{10}SNa), $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (C_{12}SNa), NaCl 及 NaBr : 与文献 [4] [5] [15] [16] 中所用者相同。
 $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$: 分析纯, 重蒸一次, 沸点: 98°C 。
 $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ (C_8OH): E. Merck 试剂, 以无水 K_2CO_3 干燥后蒸馏, 取 $194.2\text{--}194.8^\circ\text{C}$ 馏分。

2. 实验方法

用滴体积法 [17] 测定表面活性剂水溶液的表面张力和界面张力 ($n\text{C}_7\text{H}_{16}/\text{H}_2\text{O}$), 计算表(界)面张力所需的液体密度用 U 形管密度计测定。实验温度皆为 30°C

结果与讨论

1. 正、负离子表面活性剂混合体系

普通碳氢正、负离子表面活性剂混合物具有很高的表面活性, [18] 显示出二组分之间的强烈相互作用。碳氢、碳氟正负离子表面活性剂混合体系亦有相似情况。图 1 示出 $\text{C}_{7\text{F}}\text{Na}$ - C_8NBr 及 $1:1\text{C}_8\text{NBr} - \text{C}_{7\text{F}}\text{Na}$ 混合水溶液 (加 NaBr , 恒定离子强度 = 0.1 m) 的表面张力。可以看出, 混合表面活性剂的表面活性远高于 C_8NBr 和 $\text{C}_{7\text{F}}\text{Na}$, 其它摩尔比的混合物也有类似情况。 [15]

对于二元混合溶液, Gibbs 公式可表示为 (离子强度恒定) [15]

$$-d\gamma/RT = \Gamma_1 d\ln C_1 + \Gamma_2 d\ln C_2 \quad (14)$$

式中, Γ_1 及 Γ_2 分别为表面活性离子 1 及 2 的表面吸附; C_1 及 C_2 分别为 1 及 2 的重量摩尔浓度。当二组分的摩尔比恒定时 (即 $C_1/C_2 = \text{常数}$), 则有

$$-d\gamma/RT = (\Gamma_1 + \Gamma_2) d\ln C_{1(\text{或}2)} = \Gamma_T d\ln C_{1(\text{或}2)} \quad (15)$$

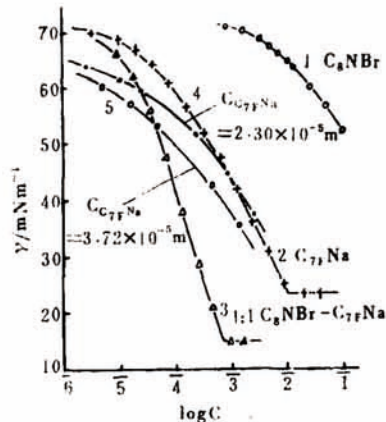


图1 $\text{C}_8\text{NBr} - \text{C}_{7\text{F}}\text{Na}$ 水溶液的表面张力-浓度关系 (除曲线 2 外, $C = C_{\text{C}_8\text{NBr}}$; 30°C , 加 NaBr , 离子强度 = 0.1 m)
 Fig.1 Surface tension versus logarithm of the concentrations of C_8NBr , $\text{C}_{7\text{F}}\text{Na}$ and their mixtures ($C = C_{\text{C}_8\text{NBr}}$, except curve 2, 30°C , with NaBr , ionic strength 0.1 m)

若保持组分 1 的浓度不变, 则得

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln C_2} \right)_{C_1} \quad (16)$$

表面摩尔分数可以定义为

$$x_{1\sigma} = \Gamma_1 / \Gamma_T \quad (17a)$$

$$x_{2\sigma} = \Gamma_2 / \Gamma_T = \frac{\Gamma_T - \Gamma_1}{\Gamma_T} \quad (17b)$$

于是, 我们可以由表面张力-浓度关系, 应用 Gibbs 公式计算表面活性剂 1 及 2 的表面吸附和表面摩尔分数(例如, 自图 1 曲线 3 与 4 在交点的斜率, 即可分别算出总吸附量 Γ_T 和 C_8N^+ 的吸附量, 从而亦得 C_{7F} 的吸附量)。

自式 (13) 与表面张力-浓度关系的数据(如图 1) 可计算出二元混合表面活性剂体系的 β_σ 和 $x_{1\sigma}$ (及 $x_{2\sigma}$) 值。一些结果列于表 1。

这些结果表明: (1) β_σ 有一相当大的负值, 表示在表面层中两表面活性离子间有强烈的分子相互作用, 这是由于两个带相反电荷的表面活性离子间存在强烈的库仑引力; (2) 自

表 1 $C_8NBr-C_{7F}Na$ 混合体系的 β_σ 值 (加 NaBr, 离子强度: 0.1m, 30°C)

Table 1 β_σ - values of $C_8NBr-C_{7F}Na$ mixtures (with NaBr, ionic strength 0.1m 30°C)

$C_8NBr:C_{7F}Na$		$C_{C_8NBr} (m)$	$x_{1\sigma}$		β_σ	γ (mNm^{-1})
(1)	(2)		式(13) eq.(13)	式(17a) eq.(17a)		
1	100	1.95×10^{-4}	0.14	0.21	-11.5	52.7
1	10	9.80×10^{-5}	0.24	0.29	-13.5	52.7
1	1	3.72×10^{-5}	0.33	0.30	-15.0	52.7
10	1	2.40×10^{-5}	0.39	0.39	-13.3	52.7
100	1	1.02×10^{-5}	0.46	0.44	-12.9	52.7
1	1	2.30×10^{-5}	0.30	0.27	-12.0	60.0

* $\gamma = 52.7 mNm^{-1}$ 时, $C_{C_8NBr}^0 = 0.100m$, $C_{C_{7F}Na}^0 = 2.82 \times 10^{-4}m$,

$\gamma = 60.0 mNm^{-1}$ 时, $C_{C_8NBr}^0 = 2.88 \times 10^{-2}m$, $C_{C_{7F}Na}^0 = 9.70 \times 10^{-5}m$

Gibbs 公式计算出的表面摩尔分数 ($x_{1\sigma}$) 与自式 (13) 计算出的数值基本相符, 说明式 (12) 和 (13) 对二元表面活性剂混合吸附层的适用性; (3) 恒定表面张力时, 不论二组分的摩尔比 (表面的及内部的) 如何, β_σ 值变化不大; (4) β_σ 值 (绝对值) 有随表面张力上升而变小的趋势。

上述情况在普通碳氢正、负离子表面活性剂混合体系中亦有明显表现。表 2 列出 C_8NBr 与 $C_8H_{17}SO_4Na$ 混合体系^[18] 的一些 β_σ 及 $x_{1\sigma}$ 数值。不管是在空气/水界面还是在正庚烷/水界面, 数据结果皆充分表明了上述四点规律。值得注意的是, 如果把 $C_8NBr-C_8H_{17}SO_4Na$ 体系的 β_σ 值与 $C_8NBr-C_{7F}Na$ 体系的 β_σ 值 (表 1) 相比较, 可以看出二者几乎相等; 但 $C_{7F}Na$ 的表面活性远大于 $C_8H_{17}SO_4Na$ 。对于碳氢同系物构成的体系, 有表面活性越大的体系 β_σ 。

表2 $C_8NBr-C_8H_{17}SO_4Na$ 体系的 β_σ 值 (加 NaBr, 离子强度为 0.1m, 25°C)Table 2 β_σ -values of $C_8NBr-C_8H_{17}SO_4Na$ mixtures (with NaBr, ionic strength 0.1m, 25°C)

$C_8NBr:C_8H_{17}SO_4Na$	$C_{C_8NBr} (m)^0$	$x_1\sigma$		β_σ	γ (mNm^{-1})
		公式(12) eq.[12]	公式(12a) eq.[16a]		
空气/水表面					
1 : 1	1.78×10^{-4}	0.48	0.48	-9.1	68.0
1 : 1	4.27×10^{-4}	0.48	0.49	-12.7	60.0
1 : 1	8.41×10^{-4}	0.47	0.48	-14.6	52.7
1 : 10	2.88×10^{-4}	0.40	0.45	-13.5	52.7
1 : 100	6.70×10^{-5}	0.32	0.34	-13.5	52.7
正庚烷/水界面					
1 : 1	4.00×10^{-5}	0.42	—	-5.5	46.0
1 : 1	1.05×10^{-4}	0.45	—	-8.3	42.0
1 : 1	8.32×10^{-4}	0.45	0.50	-13.3	25.2
1 : 10	2.52×10^{-4}	0.37	0.45	-12.6	25.2
1 : 40	1.20×10^{-4}	0.32	0.35	-11.9	25.2

- $\gamma = 52.7 mNm^{-1}$ 时, $C_{C_8H_{17}SO_4Na}^0 = 4.01 \times 10^{-2} m$, $C_{C_8NBr}^0 = 0.100 m$
- $\gamma = 60.0 mNm^{-1}$ 时, $C_{C_8H_{17}SO_4Na}^0 = 1.63 \times 10^{-2} m$, $C_{C_8NBr}^0 = 2.82 \times 10^{-2} m$
- $\gamma = 68.0 mNm^{-1}$ 时, $C_{C_8H_{17}SO_4Na}^0 = 2.75 \times 10^{-3} m$, $C_{C_8NBr}^0 = 4.35 \times 10^{-3} m$
- $\gamma_{\text{界面}} = 25.2 mNm^{-1}$ 时, $C_{C_8H_{17}SO_4Na}^0 = 2.29 \times 10^{-2} m$, $C_{C_8NBr}^0 = 0.100 m$
- $\gamma_{\text{界面}} = 42.0 mNm^{-1}$ 时, $C_{C_8H_{17}SO_4Na}^0 = 1.05 \times 10^{-3} m$, $C_{C_8NBr}^0 = 2.82 \times 10^{-3} m$
- $\gamma_{\text{界面}} = 46.0 mNm^{-1}$ 时, $C_{C_8H_{17}SO_4Na}^0 = 1.78 \times 10^{-4} m$, $C_{C_8NBr}^0 = 6.31 \times 10^{-4} m$

表3 一些二元表面活性剂混合物 (1:1) 的 β_m 值Table 3 β_m -values of some binary 1:1 mixtures

1:1 混合物	$cmc_1 (= cmc_2)$	cmc_1^0	cmc_2^0	x_{1m}	β_m	参考文献
(1) (2)	(m)	(m)				
C_8NBr-C_7FNa	8.5×10^{-4}	2.6×10^{-1}	3.2×10^{-2}	0.44	-26.8	[8]
$FC_3^+-C_8H_{17}SO_4Na$	1.7×10^{-4}	1.4×10^{-3}	1.4×10^{-1}	0.64	-24.6	[8]
$C_8NBr-C_8H_{17}SO_4Na$	7.5×10^{-3}	2.6×10^{-1}	1.4×10^{-1}	0.48	-17.9	[18]
$C_{10}NBr^+-C_{10}SNa$	4.5×10^{-4}	6.4×10^{-2}	3.1×10^{-2}	0.48	-26.6	[19]
$C_{12}PyBr^+-C_{12}H_{25}SO_4Na$	2.0×10^{-5}	1.3×10^{-2}	8.0×10^{-3}	0.49	-37.1	[20]
$(C_8)_2NCl^+-(C_6)_2SNa^+$	1.32×10^{-4}	2.24×10^{-2}	1.3×10^{-2}	0.49	-28.3	[21]

- $FC_3-C_3F_7OC_3F_6OC_2F_4CONH(CH_2)_9N^+(CH_3)_2CH_3I^-$, $C_{10}NBr-C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$, $C_{12}PyBr-C_{12}H_{25}N^+ \langle \bigcirc \rangle Br^-$, $(C_8)_2NCl(C_8H_{17})_2N^+C_2H_4OHCr^-$, $(C_6)_2SNa-C_6H_{13}OCOCH_2$
 $C_6H_{13}OCOCH_2-O_3Na$

值也越大的规律。^[22] $C_8NBr-C_{7F}Na$ 体系的特殊表现再次体现出碳氟链既疏水又疏油的特性。

对于上述离子强度恒定为 0.1m 的体系, β_m 值不能求得, 因为 C_8NBr 及 $C_8H_{17}SO_4Na$ 的 cmc 大于 0.1m (分别为 0.26 及 0.14m)。但未加盐的体系可以求出 β_m 。在这种二元混合物溶液中, 反离子浓度与表面活性离子浓度相等。因此, 对于正、负离子表面活性剂混合体系 (未加无机盐), 式 (10) 可写为

$$\begin{aligned}\beta_m &= \ln \left[\left(\frac{cmc_1}{cmc_1^0} \right)^{1+K_1} / x_{1m} \right] / x_{2m}^2 \\ &= \ln \left[\left(\frac{cmc_2}{cmc_2^0} \right)^{1+K_2} / x_{2m} \right] / x_{1m}^2\end{aligned}\quad (18)$$

(因 $C'_1 = cmc_1$, $C'_1 = cmc_1^0$; $C'_2 = cmc_2$, $C'_2 = cmc_2^0$)

作为近似, 假设 $K_1 = K_2 = 0.6$, 按此式可算出一些正、负离子表面活性剂混合体系的 β_m 值 (表 3)。

所得的 β_m 绝对值皆很大, 充分显示出二组分正、负表面活性离子间的强烈相互作用。同时可以看到, 混合表面活性剂组分的表面活性越大, 则分子相互作用越强, β_m 的绝对值越大。(对比表 3 所列 $C_8NBr-C_8H_{17}SO_4Na$, $C_{10}NBr-C_{10}SNa$, $C_{12}PyBr-C_{12}SNa$ 体系的结果可以看出。)

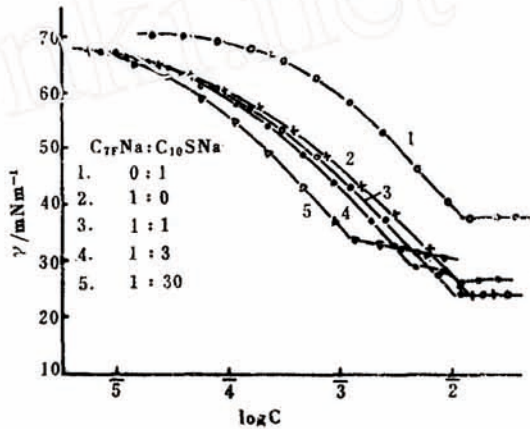


图2 $C_{7F}Na-C_{10}SNa$ 水溶液的表面张力-浓度关系 (除 1 外, $C = C_{C_{7F}Na}$; $30^\circ C$; 加 NaCl, 离子强度 = 0.1m)

Fig.2 Surface tension versus logarithm of the aqueous solutions of $C_{7F}Na-C_{10}SNa$ mixtures. (except curve 1, $C = C_{C_{7F}Na}$, $30^\circ C$ with NaCl, ionic strength 0.1m)

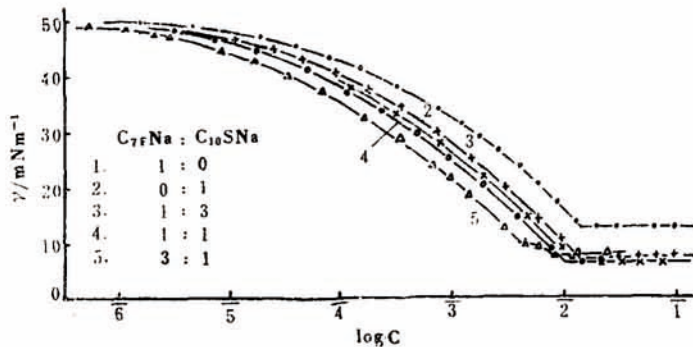


图3 $C_{7F}Na-C_{10}SNa$ 水溶液与正庚烷的界面张力 ($30^\circ C$; 离子强度 = 0.1m; 除 1 外, $C = C_{C_{10}SNa}$).

Fig.3 Interfacial tension of the aqueous solutions of $C_{7F}Na-C_{10}SNa$ mixtures. ($30^\circ C$, ionic strength 0.1m, except curve 1 $C = C_{C_{10}SNa}$.)

2. 碳氟-碳氢负离子表面活性剂混合体系

在此类体系中, 由于碳氟链与碳氢链间的“互憎”作用, 水溶液中不能生成二组分完全混溶的胶团, [4, 16] 因此也就不能计算出胶团中二组分的分子相互作用参数 β_m 。但是, 可以自表(界)面张力-浓度关系 [16, 23] (图2-4) 计算出 β_σ 值(在各恒定表面张力值时), 以了解二表面活性剂组分的分子相互作用。计算结果列于表4及表5。

可以看到, 所计算出的 β_σ 皆为正值, 也就是说, 二组分在表面相的活度系数(表面活度系数 $f_{i\sigma}$) 大于1, 显然相应于此种体系中两表面活性离子碳氟链与碳氢链间存在互憎作用。 β_σ 只有一较小的正值, 说明这种“互憎”作用较弱。如果两表面活性剂组成中的其它基团间

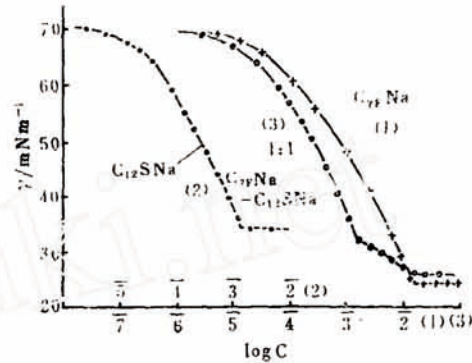


图4 $C_{7F}Na-C_{12}SNa$ 水溶液的表面张力-浓度关系 ($30^\circ C$, 加 $NaCl$, 离子强度 = 0.1 m, (3) 之浓度以 $C_{C_{12}SNa}$ 表示)

Fig.4 Surface tension versus logarithm of the concentrations of $C_{7F}Na$, $C_{12}SNa$ and their 1:1 mixture ($30^\circ C$, with $NaCl$, ionic strength 0.1m, $C = C_{C_{12}SNa}$ for Curve 3.)

表4 $C_{7F}Na-C_{10}SNa$ 混合体系的 β_σ 值 (加 $NaCl$ 离子强度为 0.1m, $30^\circ C$)

Table 4 β_σ -values of $C_{7F}Na-C_{10}SNa$ mixtures [with $NaCl$, ionic strength 0.1m, $30^\circ C$]

$C_{7F}Na:C_{10}SNa$	$C_{C_{7F}Na} (m^*)$	$\frac{x_{2\sigma}}{\text{公式(13)}} \quad \text{公式(17)}$		β_σ	$\gamma (mNm^{-1})$
		(1)	(2)		
空气/水表面 air/water surface					
1 : 1	1.75×10^{-3}	0.073	0.11	+0.79	41.5
1 : 3	1.32×10^{-3}	0.37	0.39	+0.51	41.5
1 : 10	6.41×10^{-4}	0.71	0.60	+0.28	41.5
正庚烷/水界面 n-heptane/water interface					
3 : 1	3.57×10^{-3}	0.41	0.43	+0.05	20.3
1 : 1	2.08×10^{-3}	0.70	0.70	+0.33	20.3
1 : 3	8.20×10^{-4}	0.87	0.85	+0.06	20.3

* $\gamma = 41.5 mNm^{-1}$ 时, $C_{C_{7F}Na}^0 = 5.96 \times 10^{-3} m$, $C_{C_{10}SNa}^0 = 8.81 \times 10^{-3} m$

$\gamma_{\text{界面}} = 20.3 mNm^{-1}$ 时, $C_{C_{7F}Na}^0 = 1.94 \times 10^{-3} m$, $C_{C_{10}SNa}^0 = 2.88 \times 10^{-3} m$

表5 1:1 $C_{7F}Na-C_{12}SNa$ 混合体系的 β_σ (加 $NaCl$ 离子强度为 0.1m, $30^\circ C$)

Table 5 β_σ -values of 1:1 $C_{7F}Na-C_{12}SNa$ mixtures [with $NaCl$, ionic strength 0.1m, $30^\circ C$]

$C_{C_{7F}Na} = C_{C_{12}SNa}$	$C_{C_{7F}Na}^0$	$C_{C_{12}SNa}^0$	$x_{C_{7F}Na}$	β_σ	γ
(m)	(m)	(m)			(mNm^{-1})
6.49×10^{-5}	1.49×10^{-4}	8.03×10^{-5}	0.24	+1.0	60.0
2.69×10^{-4}	8.51×10^{-4}	2.81×10^{-4}	0.05	+2.0	50.0
7.89×10^{-4}	3.17×10^{-3}	8.21×10^{-4}	0.04	+2.0	40.0

有强烈的相互吸引作用,这种“互憎”性将被掩盖而显现不出来,不会得出正的 β_σ ,如 $C_8NBr-C_{7F}Na$ 体系的情形即属此类。

3. 负离子-非离子体系 ($C_{7F}Na-C_8OH$ 及 $C_{10S}Na-C_8OH$ 体系)

这两种体系的表面活性组分为离子表面活性剂和脂肪醇,故可看作离子-非离子表面活性剂混合体系。在纯 C_8OH 水溶液中沒有胶团生成,故不能计算此类体系的 β_σ ,但可求出 β_σ 。自图5的表面张力-浓度关系,根据式(13),可求得1:1 $C_{7F}Na-C_8OH$ 及 $C_{10S}Na-C_8OH$ 混合体系的 β_σ 值。结果列于表6。

从表中所列结果可以看出,此种负离子-非离子体系有一稍大的负 β_σ 值,表明有明显的分子相互作用存在,这种相互作用可能是由于 C_8OH 的OH基与负离子表面活性剂极性头之

表6 $C_{7F}Na-C_8OH$ 及 $C_{10S}Na-C_8OH$ 混合体系的 β_σ 值。(加NaCl离子强度为0.1m)

Table 6 β_σ -values-of $C_{7F}Na-C_8OH$ mixtures and $C_{10S}Na-C_8OH$ mixtures [with NaCl, ionic strength 0.1m30°C]

1:1 混合物 (1) (2)	$c_1 (= c_2)$ (m)	c_1^0 (m)	c_2^0 (m)	$x_{1\sigma}$	β_σ	γ (mNm ⁻¹)
$C_{7F}Na-C_8OH$	1.00×10^{-4}	1.51×10^{-4}	3.90×10^{-4}	0.69	-0.41	60
	3.00×10^{-4}	6.46×10^{-4}	9.12×10^{-4}	0.56	-0.94	50
	5.13×10^{-4}	1.38×10^{-3}	1.38×10^{-3}	0.50	-1.19	44
	7.76×10^{-4}	2.75×10^{-3}	2.00×10^{-3}	0.46	-1.61	38
$C_{10S}Na-C_8OH$	2.21×10^{-4}	1.15×10^{-3}	3.90×10^{-4}	0.34	-1.31	60
	4.84×10^{-4}	3.85×10^{-3}	9.12×10^{-4}	0.33	-2.14	50
	9.50×10^{-4}	1.16×10^{-2}	1.78×10^{-3}	0.31	-2.75	40

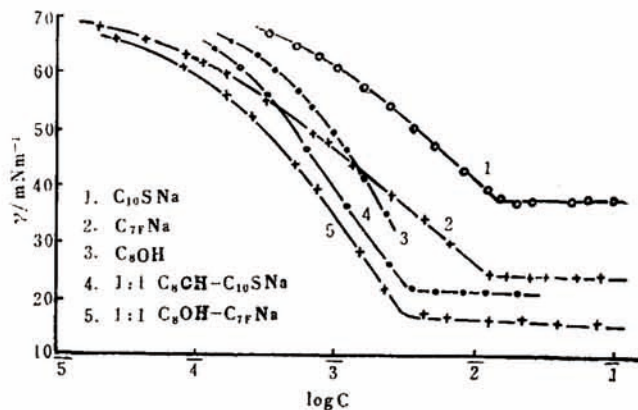


图5 $C_{7F}Na$, $C_{10S}Na$ 和 C_8OH 及其混合体系的 γ - $\log C$ 关系 (30°C; 4, 5之C分别为 $C_{C_{10S}Na}$ 及 $C_{C_{7F}Na}$; 加NaCl, 离子强度=0.1m)。

Fig. 5 γ - $\log C$ (30°C, $C = C_{C_{10S}Na}$ for curve 4 and $C = C_{C_{7F}Na}$ for curve 5, with NaCl, ionic strength 0.1m.)

间的氢键结合。^[24]此种较强的相互作用导致表面活性剂混合溶液表面张力的显著降低,表面活性剂的 cmc 也变小(参看图 5)。自表 6 的结果亦可看出, $C_{7F}Na$ 的表面活性比 $C_{10}SNa$ 高, $C_{7F}Na-C_8OH$ 体系中的分子相互作用似乎应比 $C_{10}SNa-C_8OH$ 体系强。但实际上在溶液表面张力相同时, $C_{7F}Na$ 与 C_8OH 的相互作用却较弱—— β_0 的绝对值较小。其原因仍可归之于 $C_{7F}Na-C_8OH$ 体系中碳氟、碳氟键间存在“互憎性”。此结果也进一步说明碳氢键间的“互憎作用”具有普遍意义。

4. 理想混合胶团中的分子相互作用与 β_m 的计算

$C_{10}SNa-C_{12}SNa$ 混合物为一同系物二元体系,在水溶液中可形成理想胶团。^[4,9]此种体系的 β_m 值应趋近于零。表 7 列出未加无机盐的 $C_{10}SNa-C_{12}SNa$ 混合水溶液的 β_m 值和混合胶团成分(x_{1m})也列出自理想混合胶团理论计算出来的胶团成分(x_{1m}^0)。^[4] β_m 和 x_{1m} 的计算结果有两套,一为应用本文导出的普遍公式[式(10)]的计算值,另一为应用 Rubingh^[10]原来导出的公式的计算结果。自前面的理论分析可以看出, Rubingh 的 β_m 公式是我们所得到的普遍公式(10),在特殊条件下的应用,即在非离子表面活性剂混合物和加过量无机盐或离子强度恒定时的离子型表面活性剂混合体系,普遍公式(10)演变为式(11),即 Rubingh β_m 公式。数据结果表明从普遍公式(10)计算出来的 β_m 值比用特殊条件下的公式(11)计算出来的 β_m 值更接近于零(即更符合理想胶团条件)。而且,自式(10)求得的 x_{1m} 值与自理想胶团理论求得的 x_{1m}^0 值相符合得更好些。由此可见,对于二元离子表面活性剂混合体系,在无过量无机盐存在,反离子浓度不恒定时,应该用有 K 值的普遍公式(10)来计算 β_m 及 x_{1m} , 而不应该用 Rubingh 原来的公式[即式(11)]。

表7 $C_{10}SNa-C_{12}SNa$ 混合体系的 β_m 值(未加无机盐; 30°C)

Table 7 β_m -Values of $C_{10}SNa-C_{12}SNa$ mixtures (no inorganic salt, 30°C)

$C_{10}SNa:C_{12}SNa$		cmc混合 ^[4] (m)	x_{1m}^0 (理想胶团) (ideal micelle)	x_{1m}		β_m	
(1)	(2)	(cmc mixed)	(ideal micelle)	公式(10) eq.(10)	公式(11) eq.(11)	公式(10) eq.(10)	公式(11) (eq11).
1	: 3	9.00×10^{-3}	0.04	0.09	0.14	-0.8	-0.9
1	: 1	1.15×10^{-2}	0.11	0.11	0.23	-0.05	-0.4
3	: 1	1.60×10^{-2}	0.20	0.24	0.45	-0.09	-0.5

* $cmc_1^0 = 3.10 \times 10^{-2}m$, $cmc_2^0 = 8.00 \times 10^{-3}m(30^\circ C)$; 在此公式(10)中的 $C'_1 = cmc(\text{混合}) = C'_2$, $C'_1 = cmc_1^0$, $C'_2 = cmc_2^0$, 并设 $K_1 = K_2 = 0.6$

参 考 文 献

- [1] Mukerjee, P., Mysels, K.J., in Colloidal Dispersion and Micellar Behavior The ACS Symposium, part 17, P.239, (1975)
- [2] Mukerjee, P., A.Y.S.Yang, J. phys. Chem., 80, 1388, (1976)
- [3] Ueno, M., Shioya, K., Nakamura, T., Meguro, K., in Colloid and Interface Science, Vol. 2, P.411, Kerke, M. ed. Academic Press, New York, 1977.
- [4] 朱珍瑶、赵国玺, 化学学报, 39, 493, (1981)
- [5] 朱珍瑶、赵国玺, 化学学报, 40, 588, (1982)

- [6] Smith, I.H., Ottewill, R., in *Surface Active Agents*, P.77, SCI Symposium Proceedings, London (1979)
- [7] Funasaki, N., Hada, S., *J. Phys. Chem.*, **84**, 736 (1980)
- [8] Zhao Guoxi, Zhu Buyao, *Colloid Polymer Sci.*, **26**, 89 (1983)
- [9] Shinoda, K. in *Colloidal Surfactants*, Chapter I, Academic Press, New York, 1963.
- [10] Rubingh, D.N., in *Solution Chemistry of Surfactants*, vol. 1, P.337, Mittal, K. L., ed., Plenum, New York, 1979.
- [11] Rosen, M.J., Hua, X.Y., *J. Colloid Interface Sci.*, **86**, 164 (1982)
- [12] Ingram, B.T., *Colloid Polymer Sci.*, **258**, 191 (1980)
- [13] Lin, I.J., Somasundaran, P., *J. Colloid Interface Sci.*, **37**, 781 (1971)
- [14] Ingram, B.T., Luckhurst, A.H., in *Surface Active Agents*, P.39, SCI Symposium Proceedings, London, 1972.
- [15] 朱晓曦、赵国玺, 化学学报, **41**, 801 (1983)
- [16] 赵国玺、朱晓曦、周亚平、史力, 化学学报, **42**, 416 (1984)
- [17] 朱晓曦、赵国玺, 化学通报, 341 (1981)
- [18] 赵国玺、程玉珍、欧进国、田丙申、黄智民, 化学学报, **38**, 409 (1980)
- [19] Corkill, J.M., Goodman, J.F., Ogden, C.P., Tate, J.R., *Proc. Roy. Soc. A*273, 84 (1963)
- [20] 华西苑、赵国玺, 化学学报, **30**, 441 (1964)
- [21] 杨望生, 北京大学化学系硕士研究生毕业论文, 1981.
- [22] Zhu Buyao, Rosen, M.J., *J. Colloid Interface Sci.*, **99**, 435 (1984)
- [23] 阎红, 北京大学化学系毕业论文, 1981
- [24] Harkins, W.D., *Physical Chemistry of Surface Films*, Chapter 2, Reinold, New York, 1954.

MOLECULAR INTERACTION BETWEEN IONIC FLUOROCARBON AND HYDROCARBON SURFACTANTS IN MICELLES AND ADSORPTION LAYERS

Zhao Guoxi Zhu Buyao

(Laboratory of Colloid Chemistry,
Institute of Physical Chemistry, Peking University)

ABSTRACT

The thermodynamics of the solution of binary mixture of surfactants has been studied. Considering the effect of counterion on the interactions between the surface active ions in the micelle and at the interface, the general equations for calculating the molecular interaction parameters in the micelle (β_m) and at the interface (β_σ) have been obtained;

$$\beta_m = \ln \left[\frac{cmc_1}{cmc_1^0 x_{1m}} \left(\frac{c_1^*}{c_1'} \right)^{K_1} \right] / x_{2m}^2 = \ln \left[\frac{cmc_2}{cmc_2^0 x_{2m}} \left(\frac{c_2^*}{c_2'} \right)^{K_2} \right] / x_{1m}^2$$

$$\beta_\sigma = \ln \left[\frac{c_1}{c_1^0 x_{1\sigma}} \left(\frac{c_1^*}{c_1'} \right)^{K_1} \right] x_{2\sigma}^2 = \ln \left[\frac{c_2}{c_2^0 x_{2\sigma}} \left(\frac{c_2^*}{c_2'} \right)^{K_2} \right] / x_{1\sigma}^2$$

For the nonionic surfactants mixtures or the ionic ones in the presence of excess of inorganic electrolytes, as a limited case, the general equations reduce to

$$\beta_m = \ln \left[\frac{cmc_1}{cmc_1^0 x_{1m}} \right] x_{2m}^2 = \ln \left[\frac{cmc_2}{cmc_2^0 x_{2m}} \right] x_{1m}^2$$

$$\beta_\sigma = \ln \left[\frac{c_1}{c_1^0 x_{1\sigma}} \right] / x_{2\sigma}^2 = \ln \left[\frac{c_2}{c_2^0 x_{2\sigma}} \right] / x_{1\sigma}^2$$

These equations have been applied to various systems of binary surfactant mixture, including cationic-anionic, anionic-anionic and anionic-cationic mixed systems. The results indicate that (1) β_m and β_σ for the cationic-anionic surfactant mixtures have very large negative values, demonstrating the great molecular interactions between cationic and anionic surface active ions; (2) the "mutual phobicity" between fluorocarbon and hydrocarbon chains is clearly illustrated by the positive β_σ -values for the systems of the fluorocarbon and hydrocarbon anionic surfactant mixtures; (3) when the surface pressure is kept constant, in general, the β_σ -values are nearly constant, irrespective of the surface mole fractions; (4) the higher is the surface pressure, the greater the molecular interactions (the larger the $|\beta_\sigma|$ value) for the solutions of the same surfactant mole ratio (e.g. 1:1 mixed solution).