

• 研究论文 •

最大泡压法研究 C_{12} -2- E_x - C_{12} •2Br 在气/液表面的吸附动力学

姜 蓉 赵剑曦* 游 毅

(福州大学化学系 福州 350002)

摘要 用最大泡压法考察季铵盐 Gemini 表面活性剂 C_{12} -2- E_x - C_{12} •2Br ($x=1, 2, 3$) 在气/液表面吸附动力学行为, 研究表明增加表面活性剂体相浓度和温度将加快分子扩散速度, 因此提高了表面吸附的动力学效果. 增加链接链长度 x 减小了分子预聚集倾向, 溶液中的单分子浓度增加, 有利于初始扩散, 使 γ_t 降低. 接近饱和吸附时, 由于 x 较大的单元分子在表面层占据的截面积也较大, 降低了表面层甲基端基的覆盖度, 相对升高了介平衡表面张力. 与对应的同头基同碳原子数的十二烷基三甲基溴化铵(C_{12} TABr)比较, C_{12} -2- E_1 - C_{12} •2Br 分子更倾向于吸附在表面层上.

关键词 季铵盐 Gemini 表面活性剂; 动态表面张力; 最大泡压法

Adsorption Kinetics of C_{12} -2- E_x - C_{12} •2Br at the Water-Air Interface Studied by Maximum Bubble Pressure Technique

JIANG, Rong ZHAO, Jian-Xi* YOU, Yi

(Department of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350002)

Abstract Adsorption kinetics of Gemini surfactant C_{12} -2- E_x - C_{12} •2Br ($x=1, 2, 3$) at the water-air interface was studied by maximum bubble pressure technique. The kinetics effect of adsorption was enhanced when the bulk concentration or the temperature was increased because the surfactant molecules moved faster from the bulk to the surface. Since the molecules with short spacer chains were easy to pre-aggregate as compared with those with long spacers, the concentration of mono molecules of the latter in the bulk was higher than that of the former, which promoted the diffusion of the former molecules to the surface in the short time and decreased the γ_t more quickly. However, in the long time as the surface was nearly completely covered, the γ_m of surfactant with long spacer was high because this kind of molecules occupied large surface areas resulting in less endmost methyls of them protruding into the air. Compared with the conventional surfactant C_{12} TABr which had the same kind of head group and the same length of hydrophobic chain as C_{12} -2- E_x - C_{12} •2Br, the latter seemed more favorable to adsorb at the surface than the former.

Keywords Gemini surfactant; dynamic surface tension; maximum bubble pressure technique

表面活性剂能自发吸附在气/液表面上, 大大降低了水溶液的表面张力. 测定平衡表面张力随表面活性剂浓度的变化曲线, 结合 Gibbs 模型可以获得表面活性剂在气/液表面吸附平衡状态时的各种信息, 例如降低表面张力的能力(γ_{cmc})和效率(c_{20})、表面层最大吸附量(Γ_{max})和吸附分子最小截面积(A_{min}), 以及胶团生成的临界浓

度(cmc)等^[1]. 然而, 在实际应用表面活性剂吸附特性的众多场合中, 除了吸附平衡状态的信息外, 还需要了解吸附动力学行为. 最大气泡法是研究表面活性剂在气/液表面吸附动力学的重要实验技术, 其响应时间范围广、灵敏度高、方法简单^[2].

当前, 一类分子结构新颖的 Gemini 表面活性剂正

* E-mail: jxzhao.colloid@fzu.edu.cn

Received April 13, 2004; revised August 30, 2004; accepted September 27, 2004.

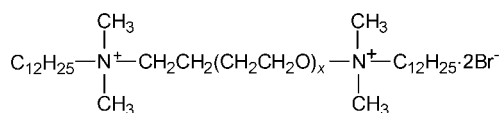
国家自然科学基金(No. 20173010)和福建省自然科学基金(No. E0210009)资助项目.

受到越来越广泛的关注^[3-5]. 研究表明, 与相同头基和相同碳原子数烷基链的普通表面活性剂相比, Gemini 表面活性剂降低表面张力的效率通常提高了 3 个数量级, 生成胶团的能力也提高了 2 个数量级, 表现出很高的表面活性^[5]. 然而, 由于 Gemini 表面活性剂问世历史短, 引入不同化学成分和长度的连接链不仅造成品种多样化, 自组织行为也远比普通表面活性剂复杂^[3-5], 因此迄今为止对 Gemini 表面活性剂在气/液表面吸附的动力学行为研究报道较少^[6-11]. 本文用最大泡压法研究季铵盐 Gemini 表面活性剂 C₁₂-2-E_x-C₁₂•2Br ($x=1, 2, 3$) 水溶液在 cmc 以下浓度范围内的吸附动力学行为, 并与其对应的同头基和同碳原子数烷基链的十二烷基三甲基溴化铵(C₁₂TABr)进行比较.

1 实验部分

1.1 试剂

季铵盐 Gemini 表面活性剂 C₁₂-2-E_x-C₁₂•2Br ($x=1, 2, 3$) 系本实验室合成^[12], 分子式为:



电导法测得的其在 25 °C 下的 cmc 分别为 1.00 mmol•L⁻¹ (E₁), 1.07 mmol•L⁻¹ (E₂) 和 1.10 mmol•L⁻¹ (E₃). C₁₂TABr 为 Sigma 公司产品, 优级纯, 使用前未纯化. 溴化钠 (NaBr), 分析纯, 在 500 °C 灼烧 4 h. 表面活性剂水溶液用石英亚沸重蒸水配制.

1.2 方法

用基于最大泡压法的 SITA-T60 动态表面张力仪(美国)测定表面活性剂水溶液的表面张力(γ_t)随时间(t)的变化曲线. 测量的时间范围为 10 ms~30 s, 毛细管直径为 0.2 mm. 样品杯温度由 DC-0506 精密恒温槽(上海衡平仪器厂)控制, 控温精度±0.1 °C.

2 结果与讨论

2.1 C₁₂-2-E₁-C₁₂•2Br 水溶液的动态表面张力

图 1 为 C₁₂-2-E₁-C₁₂•2Br 浓度 $c < \text{cmc}$ 时的 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线. Rosen 引入经验公式^[13]

$$(\gamma_0 - \gamma_t) / (\gamma_t - \gamma_m) = (t / t^*)^n \quad (1)$$

处理 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线. 式中 γ_0 为溶剂的平衡表面张力, γ_m 为溶液的介平衡表面张力, t^* 和 n 为常数. 按式(1)拟合曲

线可得 t^* 和 n 值, 通过下式可计算 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线在诱导期结束后开始快速下降和结束的时间 t_i , t_m 以及这段下降曲线的最大斜率 $R_{1/2}$ ^[13]

$$\log t_i = \log t^* - 1/n \quad (2)$$

$$\log t_m = \log t^* + 1/n \quad (3)$$

$$R_{1/2} = (\gamma_0 - \gamma_m) / 2t^* \quad (4)$$

拟合计算所得各参数值见表 1. c 增大可加快 C₁₂-2-E₁-C₁₂•2Br 向表面层的扩散速度, t_i 和 t_m 减小以及 $R_{1/2}$ 增大是可以预见的. t_m 之后的介平衡表面张力基本反映了该浓度下表面活性剂在表面层和体相之间的平衡状态, c 增大促使更多的表面活性剂分子吸附在表面层, 因而所能降低的 γ_m 也越小(如图 1 所示).

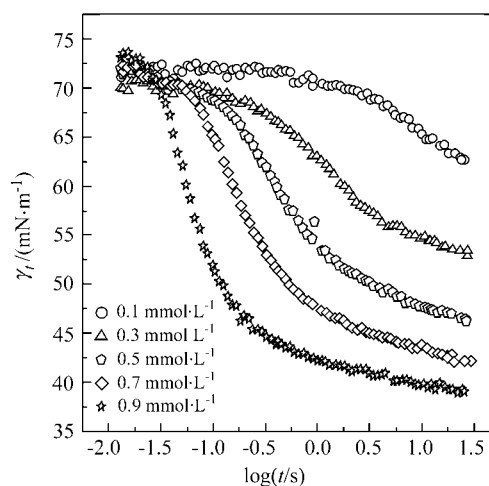


图 1 25 °C 时不同浓度 C₁₂-2-E₁-C₁₂•2Br 水溶液的 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线

Figure 1 Plots of $\gamma_t \sim \log t$ for C₁₂-2-E₁-C₁₂•2Br aqueous solutions at different concentrations and 25 °C

表 1 25 °C 时不同浓度 C₁₂-2-E₁-C₁₂•2Br 水溶液 $\gamma_t \sim \log t$ 曲的特征参数

Table 1 Characteristic parameters of $\gamma_t \sim \log t$ plots for C₁₂-2-E₁-C₁₂•2Br aqueous solutions at different concentrations and 25 °C

$c/$ (mmol•L ⁻¹)	n	t^*/s	$\gamma_m/$ (mN•m ⁻¹)	t_i/s	t_m/s	$R_{1/2}$
0.3	0.816	1.279	51.41	0.255	6.42	8.04
0.5	1.166	0.470	47.65	0.152	1.45	26.36
0.7	1.463	0.212	43.98	0.086	0.520	66.01
0.9	2.040	0.079	41.22	0.041	0.150	194.62

2.2 与 C₁₂TABr 水溶液动态表面张力的比较

图 2 为 C₁₂TABr(作为 C₁₂-2-E₁-C₁₂•2Br 对应的单体表面活性剂)的 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线. 当选择与 C₁₂-2-E₁-C₁₂•2Br

相同的浓度($0.9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)以及相同的时间($\log t = -1.0$)时, C_{12}TABr 的 γ_t 仍旧接近水的平衡张力($\approx 72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), 且从曲线特征看, 此时已达到其介平衡表面张力状态, 意味着 $0.9 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 C_{12}TABr 事实上不可能进一步降低表面张力. 但是此时 $\text{C}_{12}\text{-2-E}_1\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 的 γ_t 下降到 $51.5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (图 1), 且曲线仍处于快速下降区, 说明此时仍有较多的表面活性剂分子处于体相中, 尚未吸附到界面上. 如果在相同时间内要使 γ_t 达到 $51.5 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 需要的 C_{12}TABr 浓度接近于 $8.7 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 且此时动态表面张力曲线已达到了介平衡区, 说明大部分的 C_{12}TABr 分子已吸附于界面. 这证实了平衡表面张力法得出的结论, Gemini 表面活性剂降低表面张力的效率要明显高于相应的同头基同碳数烷烃链普通表面活性剂^[6]. 与 C_{12}TABr 比较, $\text{C}_{12}\text{-2-E}_1\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 的两条疏水链被连接在一起, 这种结构显然不适应水溶液环境, 更倾向吸附在表面层上, 这促进了它们向表面层的扩散.

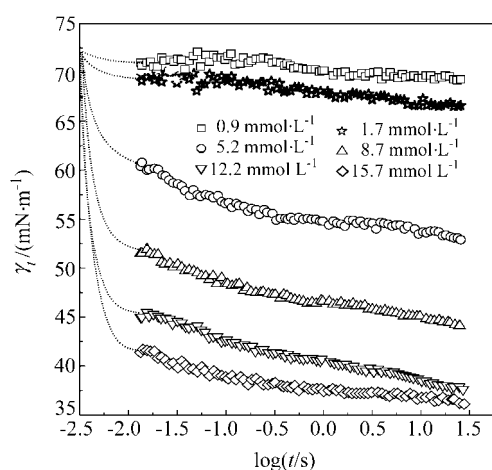


图 2 25 °C 时不同浓度 C_{12}TABr 水溶液的 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线

Figure 2 Plots of $\gamma_t \sim \log t$ for C_{12}TABr aqueous solutions in different concentrations at 25 °C

2.3 联接链长度的影响

图 3 为 $c=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 时 $\text{C}_{12}\text{-2-E}_x\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ ($x=1, 2, 3$) 的 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线, 根据式(1)~(4)得到的参数列于表 2. 图 3 中 3 条曲线在箭头所示处发生交叠, 在交叠之前 γ_t 值相差较小, 大小顺序为 $E_1 > E_2 > E_3$; 在交叠之后, γ_t 的差别显著增大, 顺序相反. 表 2 给出 γ_m 随着 x 增大而逐渐增大, 如上所述此时基本反映吸附平衡状况, γ_m 数据意味着此时表面层吸附量的顺序为 $E_1 > E_2 > E_3$, 这是分子在表面层占据的不同截面积所造成. 平衡表面张力测得每个分子在气/液表面的最小截面积 A_{\min} 分别为 1.12 (E_1), 1.33 (E_2) 和 1.75 nm^2 (E_3)^[14]. 越小的 A_{\min} 意味着表面层朝向空气一端的甲基端基密度越大, 甲基端基在表面层的覆盖已被证实能更有效地降低水溶液的表面张

力^[15], 因而造成 γ_m 随着 x 增加而增大.

交叠之前 γ_t 的变化主要反映了 $\text{C}_{12}\text{-2-E}_x\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 分子向表面层扩散的动力学行为, t_i 和 t_m 随 x 增大而减小意味着分子扩散速度增快. 从分子结构来看, 由于联接链随着 x 增大而增长, 使得同一分子的两条疏水链相距较远, 疏水作用力相对减弱. 由于表面活性剂通常在 cmc 之前会发生预聚集现象, 疏水作用的降低减弱了这些分子的预聚集能力^[16]. 我们用芴丁酸探针稳态荧光法测定了 $\text{C}_{12}\text{-2-E}_x\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 在水溶液中的临界预胶团浓度(cpc), 分别为 0.027 (E_1), 0.034 (E_2) 和 0.039 (E_3) $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, 证实随着 x 增大分子的预聚集倾向减小. 图 3 考察的浓度均大于上述 cpc, 但由于各自的预聚集能力不同, 溶液中的单分子浓度也不同. 单分子的扩散速度显然大于聚集体, 这解释了随着 x 增大 γ_t 下降的原因.

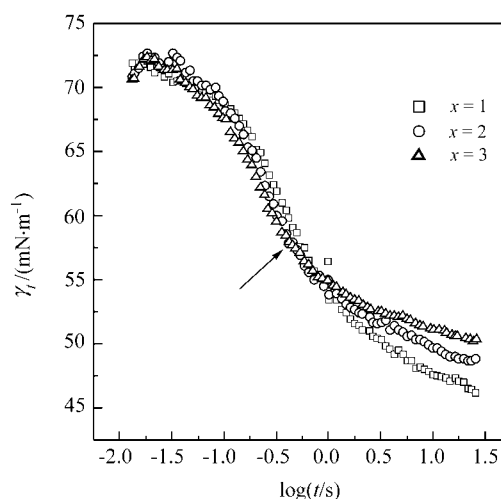


图 3 25 °C 时 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_{12}\text{-2-E}_x\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ ($x=1, 2, 3$) 水溶液的 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线

Figure 3 Plots of $\gamma_t \sim \log t$ of $\text{C}_{12}\text{-2-E}_x\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ ($x=1, 2, 3$) aqueous solutions at $c=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and 25 °C

表 2 25 °C 时 $0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{C}_{12}\text{-2-E}_x\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-s-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 水溶液 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线的特征参数

Table 2 Characteristic parameters of $\gamma_t \sim \log t$ plots of $\text{C}_{12}\text{-2-E}_x\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ ($x=1, 2, 3$) and $\text{C}_{12}\text{-s-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ ($s=2, 4$) aqueous solutions at $c=0.5 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ and 25 °C

	n	t^*/s	$\gamma_m/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$	t_i/s	t_m/s	$R_{1/2}$
$x=1$	1.16	0.468	47.65	0.150	1.45	26.58
$x=2$	1.40	0.321	49.96	0.125	0.826	34.27
$x=3$	1.29	0.258	51.21	0.093	0.716	40.26
$s=2$	1.30	0.870	39.61	0.313	2.41	18.60
$s=4$	1.17	0.465	48.45	0.151	1.43	25.30

图 4 比较不同长度亚甲基联接链的 $\text{C}_{12}\text{-s-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ ($s=2, 4$) 与 $\text{C}_{12}\text{-2-E}_1\text{-C}_{12}\cdot\text{2Br}$ 的 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线, 可见在箭

头所示的交叠之前 γ 值同样相差很小, 顺序为 $s=2 > s=4 > E_1$; 交叠之后, γ 的差别显著增大, 顺序为 $s=4 > E_1 > s=2$. 每个 (CH_2) 和 (C_2H_4O) 的长度分别约为 $0.127 \text{ nm}^{[17]}$ 和 0.180 nm (波形构型)^[18], 由此可计算 $C_{12-2-E_x-C_{12} \cdot 2Br$ 和 $C_{12-s-C_{12} \cdot 2Br$ 分子中两个离子头基间的最大距离 d_s (nm) = $0.350x + 0.127(s+1)$ 和 d_s (nm) = $0.127(s+1)$ ^[19], 计算得到 d_s 分别为 0.731 ($C_{12-2-E_1-C_{12} \cdot 2Br$), 0.381 ($C_{12-2-C_{12} \cdot 2Br$) 和 0.635 nm ($C_{12-4-C_{12} \cdot 2Br$), 后两者的 A_{\min} 分别为 0.89 ($s=2$)^[20] 和 1.16 ($s=4$)^[21]. 交叠前 γ 以及 t_i 和 t_m 顺序与分子表观尺寸对应, 而交叠后的相应顺序则与 A_{\min} 顺序对应, 这与图 3 规律一致, 支持了上述依据吸附动力学特性以及介平衡时的表面层饱和吸附状态对实验结果的解释.

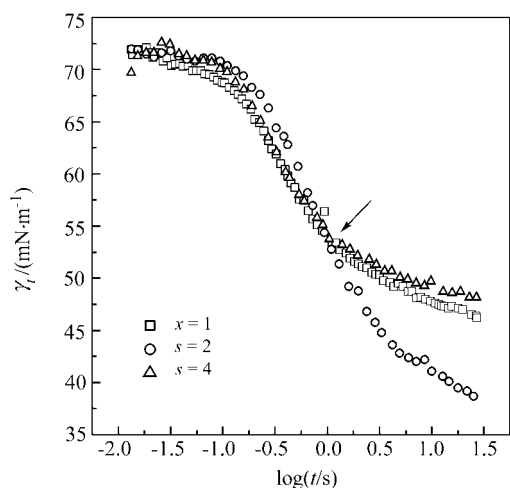


图 4 25 °C 时 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $C_{12-2-E_1-C_{12} \cdot 2Br$ 和 $C_{12-s-C_{12} \cdot 2Br$ ($s=2, 4$) 的 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线

Figure 4 Comparison between the $\gamma_t \sim \log t$ curves of $C_{12-2-E_1-C_{12} \cdot 2Br$ and $C_{12-s-C_{12} \cdot 2Br$ ($s=2, 4$) at $c=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $25 \text{ }^\circ\text{C}$

2.4 温度的影响

图 5 为不同温度时 $C_{12-2-E_1-C_{12} \cdot 2Br$ 的 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线, 由式(1)~(4)得到的参数列于表 3. 从图中可见, 温度强烈影响曲线的前半部(较小 t 区间), 对后半部(较大 t 区间)则影响较小. 如前所述, $\gamma_t \sim \log t$ 曲线的前半部分主要反映了吸附动力学特性, 其中扩散速度是主要影响因素. 随着温度升高, 表面活性剂从体相扩散到表面层的速度增快, 导致该阶段 γ 下降更快. 在后半部, 表面层已接近饱和和吸附, 虽然升高温度增大的分子振动能为降低了吸附分子排列的紧密程度, 但是 γ 反映了包含溶剂分子的表面层整体表面张力, 由于温度由 $15 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $45 \text{ }^\circ\text{C}$, 水的表面张力从 73.5 mN/m 降低到 68.7 mN/m , 因而图 5 中在 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线后半部随温度略为下降是由于水分子和吸附层中表面活性剂分子对整体表面张力综合贡献的结果.

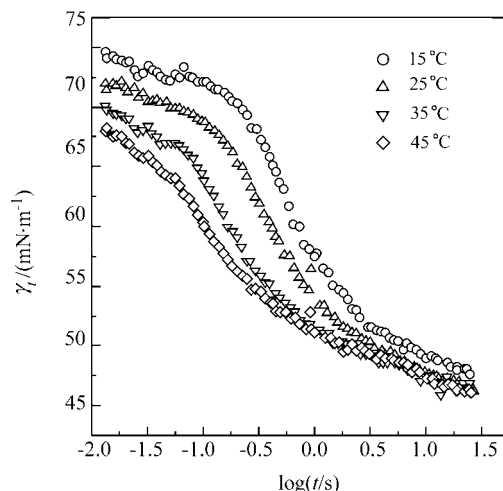


图 5 温度对 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $C_{12-2-E_1-C_{12} \cdot 2Br$ 水溶液 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线的影响

Figure 5 Effect of temperature on the $\gamma_t \sim \log t$ curves of $C_{12-2-E_1-C_{12} \cdot 2Br$ at $c=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

表 3 温度对 $0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ $C_{12-2-E_1-C_{12} \cdot 2Br$ 水溶液 $\gamma_t \sim \log t$ 曲线特征参数的影响

Table 3 Effect of temperature on the characteristic parameters of $\gamma_t \sim \log t$ plots of $C_{12-2-E_1-C_{12} \cdot 2Br$ aqueous solutions at $c=0.5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

$T/^\circ\text{C}$	n	t^*/s	$\gamma_m/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	t_i/s	t_m/s	$R_{1/2}$
15	1.39	0.695	47.04	0.269	1.79	18.0
25	1.16	0.468	47.65	0.150	1.46	26.0
35	1.11	0.224	48.99	0.068	0.734	51.3
45	0.976	0.168	50.69	0.044	0.647	63.5

References

- Rosen, M. J. *Surfactants and Interfacial Phenomena*, 2nd ed., John Wiley & Sons Inc., New York, 1988.
- Makievski, A. V.; Fainerman, V. B.; Joos, P. J. *Colloid Interface Sci.* **1994**, 166, 6.
- Zana, R. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, 97, 205.
- Menger, F. M.; Keiper, J. S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 1906.
- Zhao, J.-X. *Prog. Chem.* **1999**, 11, 348 (in Chinese). (赵剑曦, 化学进展, 1999, 11, 348.)
- Rosen, M. J. *CHEMTECH* **1993**, 30.
- Gao, T.; Rosen, M. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1995**, 172, 242.
- Eastoe, J.; Dalton, J. S. *Langmuir* **1998**, 14, 5719.
- Alami, E.; Holmberg, K. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 239, 230.
- Alami, E.; Holmberg, K.; Eastoe, J. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 247, 447.
- Li, G.-Z.; Chen, W.-J.; Gu, Q.; Li, Y.; Ge, S.-Z. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, 23, 2117 (in Chinese).

- (李干佐, 陈文君, 顾强, 李英, 葛尚正, 高等学校化学学报, **2002**, 23, 2117.)
- 12 You, Y.; Zhao, J.-X.; Jiang, R.; Huang, C.-C. *Fine Chemicals* **2004**, 21, 571 (in Chinese).
(游毅, 赵剑曦, 姜蓉, 黄长沧, 精细化工, **2004**, 21, 571.)
- 13 Rosen, M. J.; Hua, X.-Y. *J. Colloid Interface Sci.* **1988**, 124, 652.
- 14 Wetting, S. D.; Li, X.-F.; Verrall, R. E. *Langmuir* **2003**, 19, 3666.
- 15 Zhu, B.-Y.; Zhao, G.-X. *Fine Chemicals* **1985**, 2(4), 1 (in Chinese).
(朱珅瑶, 赵国玺, 精细化工, **1985**, 2(4), 1.)
- 16 Zana, R. *J. Colloid Interface Sci.* **2002**, 246, 182.
- 17 Birdi, K. S. *Prog. Colloid Polym. Sci.* **1985**, 70, 23.
- 18 Robson, R. J.; Dennis, E. A. *J. Phys. Chem.* **1977**, 81, 1075.
- 19 Zheng, O.; Zhao, J.-X.; You, Y. *Chem. J. Chin. Univ.* **2002**, 23, 1352.
(郑欧, 赵剑曦, 游毅, 高等学校化学学报, **2002**, 23, 1352.)
- 20 Wettig, S. D.; Verrall, R. E. *J. Colloid Interface Sci.* **2001**, 235, 310.
- 21 Alami, E.; Beinert, G.; Marie, P.; Zana, R. *Langmuir* **1993**, 9, 1465.

(A0404134 SHEN, H.; LING, J.)