

聚醚型非离子表面活性剂水溶液 粘度特性的研究

高来宝 葛继均

(天津纺织工学院)

【摘要】本文通过粘度、电导率以及分散相体积分数的测定，研究了聚氧乙烯氧丙烯醚类非离子表面活性剂的粘温、粘浓特性，发现在一定的浓度和温度范围内有粘度突跃现象。研究结果表明粘度突跃是由于生成新相以后，分散相体积增加到一定程度引起的，当分散相体积达最大值时，粘度也突跃至最大值。

油剂的粘度特性对上油的均匀性、纤维的平滑性、集束性等均有重要影响^[1]。以往经验认为粘度突跃是由于乳液转相造成的，而且认为高速纺油剂最好无粘度突跃^[2]。实验发现目前常用的国产和进口油剂均有明显的粘度突跃现象。本文选取了两种高速纺油剂常用组分聚氧乙烯氧丙烯醚，分别研究其粘温粘浓特性，并初步探讨了这类体系粘度突跃发生的机理，以期进一步降低粘度突跃，为改善油剂性能提供一定理论依据。

一、实验部分

(一) 样品及仪器

1. 样品

1* 为正丁醇无规共聚氧乙烯氧丙烯醚， $\overline{M}_n = 1075$, EO/PO = 50/50(wt.); 2* 为正丁醇无规共聚氧乙烯氧丙烯醚， $\overline{M}_n = 1118$, EO/PO = 70/30(wt.)，溶剂为蒸馏水。

2. 仪器

NDJ-79型旋转粘度计；DDS-11A型电导仪。

(二) 实验方法

1. 粘温、粘浓特性的测定

用称重法配制重量百分含量为 10%、20%、40%、60%、80%、100% 的 1*、2* 的水溶液，分别测定在 30℃、40℃、50℃。

60℃、70℃、80℃、90℃、95℃时的粘度，并绘制粘温、粘浓曲线。

2. 浊点的测定

分别测定^{1*}在1%、3%、5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%浓度下的起始浑浊温度。具体方法参阅解如阜、高世伟编：《纺织助剂实用分析》。

3. 电导率的测定

取^{1*}重量百分浓度分别为20%、40%、60%的溶液各30ml，分别置于50ml烧杯中，同时将温度计及电导池插入溶液，用磁力搅拌器边搅拌边升温，测定各浓度的乳液在不同温度时的电导率。

乳液分散相、连续相的电导率是将乳液恒温下静置破乳，使其充分分层之后，再分别测定的。

4. 分散相体积比的测定

分别取8ml的20%、40%、60%的^{1*}水溶液，置于具塞的10ml的量筒中，充分摇匀后将其放入恒温水浴中，在设定温度下静置约30min，使其破乳分层。然后测定上、下两层的体积，经判定以后，计算出原乳液中分散相体积分数：

$$\text{分散相体积分数}(\%) = \frac{\text{分散相体积}(ml)}{\text{乳液总体积}(ml)} \times 100$$

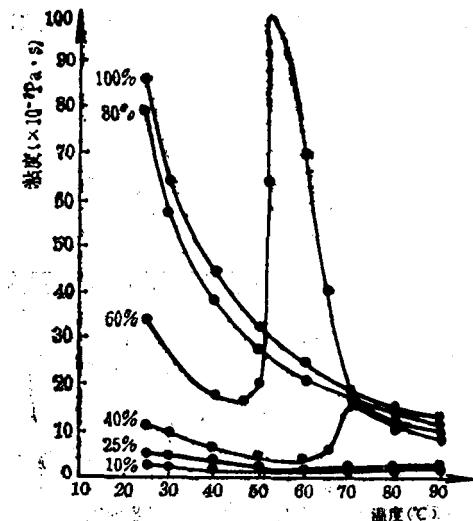


图 1 1° 的粘温特性

二、结果与讨论

(一) 粘温、粘浓特性

见图1~4，由图中分析可知：^{1*}在浓度为40%、60%时发生粘度突跃；^{2*}在浓度为40%时发生粘度突跃。粘度突跃温度区间：^{1*}40%乳液为60~90℃，^{1*}60%乳液为48~70℃，^{2*}40%乳液为70~90℃。

结果表明：氧乙烯氧丙烯类无规聚醚在一定的浓度和温度范围内存在粘度突跃。结合曲线分析和聚醚组成可推知：随着无规聚醚分子中氧丙烯含量的增大，粘度突跃现象明显，可发生突跃的浓度范围变大。

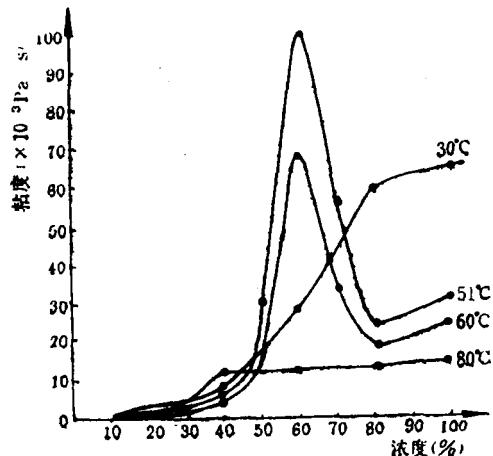


图 2 1° 的粘浓特性

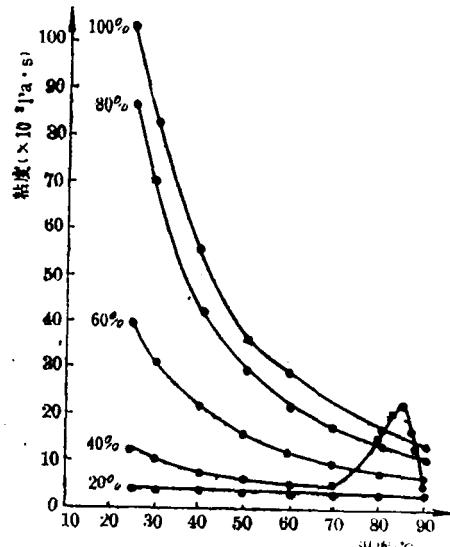


图 3 2° 的粘温特性

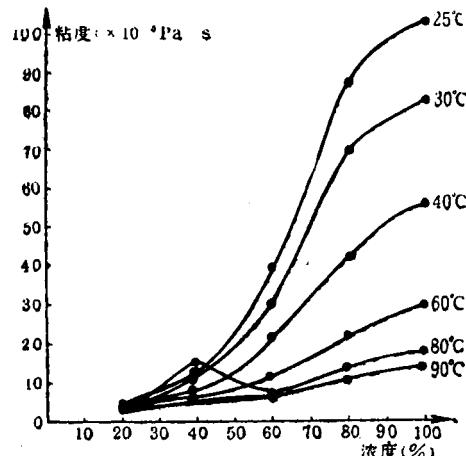


图 4 2* 的粘浓特性

(二) 乳液类型的判断

1* 各浓度下的浊点见图 5。由图中可知：20% 乳液浊点为 31℃, 40% 乳液浊点为 38℃, 60% 乳液浊点为 46℃。

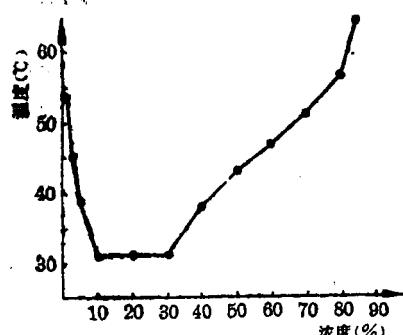


图 5 1* 表面活性剂浓度与浊点关系

对于非离子表面活性剂的水溶液而言，当温度超过浊点以后，非离子表面活性剂的水溶性变差，体系开始析出新相^[3]，搅拌下形成乳液。温度越高，新相体积越大，乳液越不稳定，就越易分层。设分层以后上层为 U 组分，下层为 D 组分。从比重分析可知：U 组分中含大量水，D 组分中含大量表面活性剂。分别通过目测法及电导率的测定来判断未分层时乳液类型。

1. 目测法

将 1* 的 20%、40%、60% 乳液分别加热搅匀，然后在一设定温度下恒温静置，使其分层，观察乳液在分层过程中小液珠的移动方向。若小液珠上浮，则此温度下原乳液为

U/D 型；若小液珠下沉，则原乳液此温度下为 D/U 型。结果见表 1。

表 1 乳液类型的判定

乳液浓度 (%) \ 温度 (°C)	48	50	60	70	80	90
	20	D/U	D/U	D/U	D/U	D/U
40	D/U	D/U	D/U	D/U	D/U	D/U
60	U/D	U/D	U/D	U/D	U/D	U/D

由表 1 可知：1* 的 20%、40% 的乳液在温度高于 48℃ 时，生成的乳液为 D/U 型，近似于 O/W 型；而 60% 乳液在温度高于 48℃ 时，生成的乳液为 U/D 型，近似于 W/O 型。

结果表明：以上三种浓度的乳液，当温度介于 50~90℃ 时，均无乳液类型的转变。

2. 电导率的测定

取 40%、60% 的 1* 乳液，在 50℃ 下静置分层，然后分别测得上、下层的电导率，见表 2。

表 2 上、下层的电导率 ($\mu\text{V}/\text{cm}$)

浓度 (%)	上 层	下 层
40	80	2.4
60	80	2.4

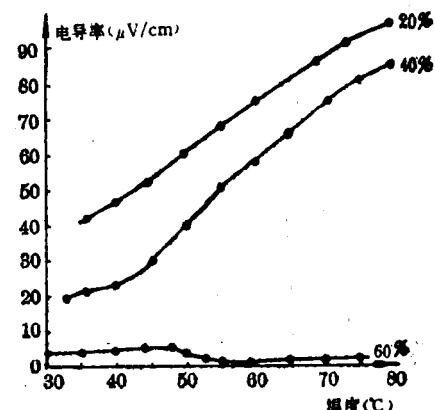


图 6 电导率与温度的关系

图 6 为 20%、40%、60% 的 1* 乳液的电导率与温度的关系曲线。由图 6，结合表 2 可见：当温度大于 50℃ 时，20%，40% 乳液的电导率分别大于 60 及 40 $\mu\text{V}/\text{cm}$ ，这与上层 U

组分的电导率相接近。因此认为：这两种浓度的乳液，当温度大于50℃时，U是连续相，乳液为D/U型。而60%乳液电导率在温度大于30℃时，均小于 $2\mu\text{v}/\text{cm}$ ，这与下层D组分的电导率相近，因而认为该乳液在温度高于48℃时，D是连续相，为U/D型。

综合目测和电导率的测定结果，结合图1可知：^{1*}乳液在粘度突跃时，并未发生乳液类型的改变。即对于本实验用的两元体系而言，并非由于乳液变型而造成粘度突跃的。

(三) 粘度突跃机理初探

^{1*}的20%，40%，60%乳液在其浊点到80℃的温度区间内，分散相体积分数随温度变化情况见图7。由图中可知：60%的乳液中分散相体积在46~51℃之间随温度升高而增加，51℃时达最大值，此后保持不变。从图1可看到：当温度升到48℃时粘度开始急剧上升，51℃时达最大值，继续升温又很快下降。由此可见粘度突跃与分散相体积的增加有关。当温度在46~48℃之间，虽已有分散相生成，但其所占乳液体积分数较小，对乳液粘

附加阻力，造成乳液粘度的升高。温度继续升高，当分散相体积达最大值时，粘度也突跃至最大值。此后，继续升高温度，分散相体积基本不变，而分散相、连续相的粘度均变小，所以乳液粘度必然开始下降。

对于40%乳液，当分散相体积在38~70℃之间，随温度升高分散相体积增至最大值，此后便保持不变。其粘度在低于60℃时随温度升高而下降，60℃时开始上升，70℃时达最大值。此后又缓慢下降。在60℃以前分散相体积虽增到足够大，但该乳液连续相是很稀的水溶液，粘度小，分散相颗粒很容易在连续相介质内滑动，乳液受剪切时所产生的附加阻力仍很小，故不出现粘度升高。当温度继续升高到60℃时，分散相体积已增加到足以产生附加阻力的程度，故粘度开始上升。温度上升到70℃时，分散相体积达最大值，粘度也达最大。再升温，分散相体积保持不变，而连续相和分散相粘度下降，故乳液粘度开始下降。

对于20%的乳液，温度超过浊点以后，分散相体积也随温度升高而增加，但因其量不足以形成明显的附加阻力，故粘温、粘浓曲线不出现突跃(见图1)。

三、结论

氧乙烯氧丙烯无规聚醚在适当的温度和浓度范围内存在粘度突跃。这种突跃的产生并非由于转相，而是由于新相生成以后，分散相体积增加到一定程度引起的。如设法增加这类表面活性剂在高温下与水的相容性，使其不发生相的分离，便可望消除这种突跃现象。

参考资料

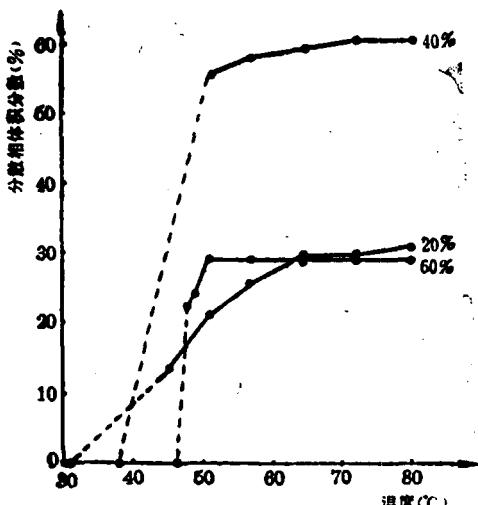


图7 ^{1*} 分散相体积分数与温度的关系

度影响不大。随着温度继续升高，当分散相体积增到一定程度时，由于分散相颗粒相互的碰撞、挤压，相界面膜具有一定弹性，以及连续相浓度的增加等因素的综合影响，产生了剪切

- [1] 任华明等编：《实用化学纤维油剂》，纺织工业出版社，1987。
- [2] 《合成纤维工业》，1988，No.1, p.57。
- [3] KOZO Shinoda, et al, «Emulsions and Solubilization», New York, 1986.
- [4] 朱珍瑶等译：《表面活性剂作用的物理化学》，p. 98，轻工业出版社，1988。
- [5] 付鹰译：《乳状液理论与实践》，p. 58，科学出版社，1964。