

# 消泡剂 TBP 对起泡剂 $C_{12}E_8$ 表面性质的影响<sup>①</sup>

韩国彬 黄泰山 吴金添 陈良坦 魏光 韩琪<sup>②</sup> 曹为<sup>②</sup>

(厦门大学化学系 固体表面物理化学国家重点实验 物理化学研究所 厦门 361005)

**摘要** 报道了消泡剂 TBP (Tributyl phosphate) 对起泡剂  $C_{12}E_8$  (Octaethylene glycol monododecyl ether) 表面吸附性质和表面弹性的影响。文中通过对理想表面模型 -Langmuir-Szyszkowski 吸附等温线和非理想表面模型 -Frumkin 吸附方程的研究, 得出起泡剂  $C_{12}E_8$  溶液表面吸附-脱附活化能与吸附量有关的结果, 并且阐明了  $C_{12}E_8$  浓度小于  $c_m$  时消泡剂 TBP 的消泡机理。可以认为 TBP 降低了  $C_{12}E_8$  的表面吸附量以及表面吸附和脱附活化能, 有利于表面张力梯度的修复是通过变形表面下溶液分子的直接吸附, 从而削弱其表面弹性, 降低泡沫的稳定性。

**关键词** 泡沫的稳定性, 消泡机理, 表面吸附模型, 表面弹性

中国图书分类号 O 641.3

泡沫是一种气体分散于液体的分散体系。影响其稳定性的最主要因素之一是液膜在重力下的排液过程。在泡沫排液时, 由于分子的热运动或者受到冲击时, 液膜会发生局部变薄, 液膜变薄之处的表面积增大, 表面吸附量减少, 表面张力增大, 这就导致表面张力梯度的形成。然而液膜又会自发地修复这种变形, 其修复过程可分为二种<sup>[1, 2]</sup>, 其一是分子从没有变形的表面向变形的表面迁移, 分子的迁移带走邻近表面的一层液体到变形的表面。这样不仅修复了表面张力梯度, 而且修复了膜的厚度, 此过程被称为 Marangoni 效应, 这种效应增强了泡沫的稳定性。其二是变形表面下溶液中的分子直接吸附到变形的表面上, 从而修复了表面张力梯度, 但这个过程并没有修复膜的厚度, 所以此过程会降低泡沫的稳定性。这两个过程的发生均与溶液的表面性质 (分子的迁移速率, 表面吸附和脱附活化能, 表面粘度, 表面弹性等) 有关。

采用消泡剂是一种降低泡沫稳定性的重要手段。人们对此作了许多研究, 但对消泡剂影响泡沫稳定性的机理研究甚少, 无疑限制其进一步开发应用。消泡剂的消泡机理很复杂, 它与许多因素有关: 如表面弹性, 表面粘度, 温度, 浓度等。本课题拟较系统地研究消泡剂 TBP 的消泡机理, 而本文主要侧重于研究消泡剂 TBP 对起泡剂  $C_{12}E_8$  在浓度小于  $c_m$  (临界胶束浓度) 时的表面吸附, 表面弹性以及上述两个液膜表面变形修复过程的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

octaethylene glycol monododecyl ether ( $C_{12}E_8$ , 八聚乙二醇单正十二烷基醚), Fluka 公司, 纯度 > 98%。Tributyl phosphate (TBP, 磷酸三丁脂), Aldrich 公司, 纯度 > 99%。蒸馏水, 电阻率  $\geq 18 M\Omega /cm$ , 有机物  $\leq 30 mg /m^3$ 。

① 本文 1998-11-19 收到; 国家教委留学回国人员科研启动基金资助项目 (无编号)

② 96 级人才基地班学生

### 1 2 仪 器

duN ouy型表面张力测定仪, K ì s s公司. 实验温度为 293 K.

## 2 结果和讨论

### 2 1 表面的竞争吸附

起泡剂 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>是一种非离子表面活性剂,它的水溶液表面压  $\Gamma_{C_{12}E_8}(c_1, 0)$ 与 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>浓度关系的实验结果示于图 1(曲线 1),其表面压定义为

$$\Gamma_{C_{12}E_8}(c_1, 0) = V_0 - V_{C_{12}E_8}(c_1, 0)$$

式中 V<sub>0</sub>是水的表面张力, V<sub>C<sub>12</sub>E<sub>8</sub></sub>(c<sub>1</sub>, 0)是 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>水溶液的表面张力, c<sub>1</sub>为 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>的浓度.

TBP是一种常用的消泡剂<sup>[3]</sup>,它具有表面活性,可以降低水的表面张力,但它并不是表面活性剂,即它在水溶液中不会形成胶束,也不存在 cm g 当它加入到 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>水溶液后, C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>组分的表面压被定义为

$$\Gamma_{C_{12}E_8}(c_1, c_2) = V_{TBP}(c_2, 0) - V(c_1, c_2)$$

式中 V<sub>TBP</sub>(c<sub>2</sub>, 0)是 TBP水溶液的表面张力, V(c<sub>1</sub>, c<sub>2</sub>)是三组分体系(H<sub>2</sub>O, C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>, TBP)的表面张力, c<sub>2</sub>为 TBP的浓度,在本文中 c<sub>2</sub> = 0.15 mmol L<sup>-1</sup>. C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>组分的表面压与 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>浓度关系的实验结果示于图 1(曲线 2).

在此三组分体系中,由于表面活性组分的竞争吸附, Gibbs吸附方程包含了 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>的吸附和 TBP 的吸附,并且表示为<sup>[4]</sup>

$$-dV(c_1, c_2) = RT\Gamma_{C_{12}E_8}(c_1, c_2)d\ln c_1 + RT\Gamma_{TBP}(c_1, c_2)d\ln c_2 \tag{1}$$

式中  $\Gamma_{C_{12}E_8}(c_1, c_2)$ ,  $\Gamma_{TBP}(c_1, c_2)$ 分别为三组分体系 [H<sub>2</sub>O, C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>, TBP(c<sub>2</sub> = 0.15 mmol L<sup>-1</sup>)] 中 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>和 TBP的表面吸附量.

在该三组分体系中, TBP的表面压  $\Gamma_{TBP}(c_1, c_2)$ 定义为

$$d\Gamma_{TBP}(c_1, c_2) = d[V_{C_{12}E_8}(c_1, 0) - V(c_1, c_2)] \tag{2}$$

根据方程 (1), (2)和 Gibbs吸附方程, TBP 的表面压与表面吸附量的关系为

$$d\Gamma_{TBP}(c_1, c_2) = RT [\Gamma_{C_{12}E_8}(c_1, c_2) - \Gamma_{C_{12}E_8}(c_1, 0)]d\ln c_1 + RT\Gamma_{TBP}(c_1, c_2)d\ln c_2 \tag{3}$$

当 TBP 的浓度保持不变时:

$$\left(\frac{\partial \Gamma_{TBP}(c_1, c_2)}{\partial \ln c_1}\right)_{c_2} = RT [\Gamma_{C_{12}E_8}(c_1, c_2) - \Gamma_{C_{12}E_8}(c_1, 0)] \tag{4}$$

方程 (4)表明只要测定  $\left(\frac{\partial \Gamma_{TBP}(c_1, c_2)}{\partial \ln c_1}\right)_{c_2}$  和  $\Gamma_{C_{12}E_8}(c_1, 0)$ 就可计算出混合体系中 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>的表面吸附量.

实验结果表明,当 TBP = 0.15 mmol L<sup>-1</sup>时,在不同 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>浓度下的混合体系中, TBP 组分的表面压曲线拟合表达式为

$$\Gamma_{TBP}(c_1, c_2) = 0.3254 \ln^2 c_1 + 0.2543 \ln c_1 + 0.5252 \tag{5}$$

利用方程 (4), (5) 和  $\Gamma_{C_{12}E_8}(c_1, 0)$ 即可算出上述混合体系中 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>组分的表面吸附量  $\Gamma_{C_{12}E_8}$ .

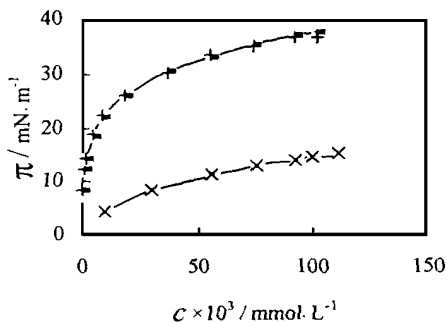


图 1 表面压与 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub>浓度的关系  
曲线 1 + surface pressure of C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> (c<sub>2</sub> = 0)  
曲线 2 x surface pressure of C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> (c<sub>2</sub> = 0.15 mmol L<sup>-1</sup>)  
曲线 3 - Freundlich equation  
Fig. 1 surface pressure of aqueous C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> solution vs bulk concentration

( $c_1, c_2$ ), 其结果示于图 2(曲线 2). 图中表明 TBP 的存在减少了 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> 的表面吸附量, 其原因在于上述溶液的表面上存在着 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> 和 TBP 的竞争吸附.

### 2.2 吸附等温线

理论的吸附方程一般可分为两种类型<sup>[3]</sup>: 1) 理想表面模型: 表面吸附和脱附的活化能与表面吸附量无关 ( $E_a = E_a^0, E_d = E_d^0$ ), 如 Langmuir-Szyszkowski 吸附方程. 2) 非理想表面模型: 表面吸附和脱附的活化能与表面吸附量有关 ( $E_a = E_a^0 + \xi \Gamma, E_d = E_d^0 + \xi \Gamma$ ), 如 Frumkin 吸附方程.

Langmuir-Szyszkowski 吸附方程表示为

$$\begin{aligned} \Gamma &= RT\Gamma_\infty \ln\left(1 + \frac{c}{a}\right) \\ &= -RT\Gamma_\infty \ln\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) \end{aligned} \quad (6)$$

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} = \frac{\frac{c}{a}}{1 + \frac{c}{a}} \quad (7)$$

式中  $a$  为 Langmuir-Szyszkowski 常数,  $\Gamma_\infty$  为溶液表面极限吸附量,  $c$  为溶液中表面活性剂浓度.

Frumkin 吸附方程为<sup>[5]</sup>

$$\Gamma = \frac{\Gamma_\infty}{a \exp\left(-\frac{H}{RT} \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) + c} \quad (8)$$

$$\Gamma = -RT\Gamma_\infty \left[ \ln\left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right) + \frac{H}{RT} \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_\infty}\right)^2 \right] \quad (9)$$

式中非理想因子  $H = \frac{1}{2}(\xi_1 - \xi_2)\Gamma_\infty$ ,  $\xi_1$  和  $\xi_2$  是常数. 当  $H = 0$  时, Frumkin 吸附方程还原为 Langmuir-Szyszkowski 吸附方程.

为研究上述溶液表面的性质, 用 Langmuir-Szyszkowski 吸附方程和 Frumkin 吸附方程分别对实验结果进行最小二乘法曲线拟合, 结果显示, Langmuir-Szyszkowski 吸附等温线并不适合于上述溶液的表面, 而 Frumkin 吸附方程则能很好地吻合实验结果. 图 1 和图 2 中曲线 3 是 Frumkin 吸附方程的  $\Gamma$  随 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> 浓度变化曲线, 其中 Frumkin 吸附方程的参数为  $\frac{H}{RT} = -4.35, \Gamma_\infty = 3.85 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}, a = 4.05 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> 水溶液) 和  $\frac{H}{RT} = -1.46, \Gamma_\infty = 3.946 \times 10^{10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}, a = 1.09 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  [C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> + TBP ( $c = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 水溶液], 并且表明了上述溶液的表面吸附和脱附活化能与表面吸附量有关. 而  $|H|_{\text{混合}} < |H|_{\text{C}_{12}\text{E}_8}$  意味着当 TBP 加入到 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> 水溶液后, 减少了溶液表面吸附的非理想程度.

### 2.3 Gibbs 弹性

Gibbs 弹性是一个影响泡沫稳定的重要参数, 它描述了在泡沫排液中, 液膜表面因变形而

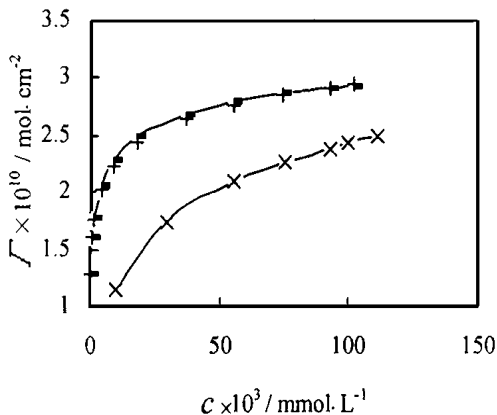


图 2 C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> 表面吸附量与浓度的关系

曲线 1 + Surface excess concentration of C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> ( $c_1, 0$ )

曲线 2 × Surface excess concentration of C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> ( $c_1, c_2 = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

曲线 3 - Frumkin equation

Fig. 2 Surface excess concentration of C<sub>12</sub>E<sub>8</sub> vs bulk concentration

导致表面张力梯度的修复能力,即反抗液膜变形的能力,其定义为<sup>[6]</sup>

$$E_{\sigma} = - \frac{dV}{d \ln \Gamma} \quad (10)$$

在 2.2 中已经表明上述溶液是服从 Frumkin 吸附方程,所以,根据方程(10), Gibbs 弹性可以表示为

$$E_0 = \Gamma \frac{dC}{d\Gamma} = -RT \Gamma_{\infty} \Gamma \left[ - \frac{1}{\Gamma_{\infty} - \Gamma} + \frac{2H}{RT} \times \frac{\Gamma}{\Gamma_{\infty}} \right] \quad (11)$$

将实验得到的  $\Gamma_{C_{12}E_8}$  值以及取  $\frac{H}{RT} = -4.35$ ,  $\Gamma_{\infty} = 3.85 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $C_{12}E_8$  水溶液)和  $\frac{H}{RT} = -1.46$ ,  $\Gamma_{\infty} = 3.946 \times 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{cm}^{-2}$  ( $C_{12}E_8 + \text{TBP}$  ( $c = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) 水溶液)代入方程(11),便可得出这两种溶液的 Gibbs 弹性,其结果

示于图 3 从图中可见,在  $C_{12}E_8$  的水溶液中,  $E_0$  随着  $C_{12}E_8$  浓度的增大而增加,而  $E_0$  的增加意味着表面增加了表面张力梯度和膜厚的修复能力,所以,随着  $C_{12}E_8$  浓度的增加,泡沫越稳定.当加入 TBP 时, TBP 能够大幅度地降低  $C_{12}E_8$  的表面弹性.削弱表面张力梯度和膜厚的修复能力,从而降低泡沫的稳定性.

### 3 结 论

本文研究了消泡剂 TBP 对起泡剂  $C_{12}E_8$  表面吸附性质和表面弹性的影响.探索 TBP 的消泡机理.模型研究结果显示,  $C_{12}E_8$  表面吸附是属于非理想表面吸附,它的表面吸附和脱附与吸附量有关.这意味着它的液膜在排液过程中所产生的表面张力梯度的修复主要是通过表面分子的迁移,而不是通过变形表面下溶液中的分子直接吸附.当加入 TBP 后,虽然这种体系的表面吸附还是属于非理想性,但它的表面吸附和脱附活化能显然小于  $C_{12}E_8$  水溶液体系 ( $|H|_{\text{混合}} < |H|_{C_{12}E_8}$ ),这更有利于说明表面张力梯度的修复是通过变形表面下溶液中的分子直接吸附,而这种修复降低了泡沫的稳定性.另一方面,由于 TBP 与  $C_{12}E_8$  在表面的竞争吸附,导致  $C_{12}E_8$  的表面吸附量减少,削弱了  $C_{12}E_8$  表面分子之间的作用力,降低了溶液的表面弹性,从而削弱了 Marangoni 效应.

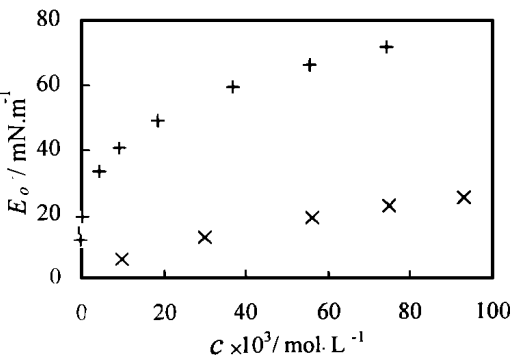


图 3  $G_{ibbs}$  弹性与  $C_{12}E_8$  浓度的关系  
曲线 1: +  $G_{ibbs}$  elasticity of  $C_{12}E_8$  ( $c_1 = 0$ )  
曲线 2: x  $G_{ibbs}$  elasticity of  $C_{12}E_8$  ( $c_1 = 0.15 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )

Fig. 3  $G_{ibbs}$  elasticity vs the  $C_{12}E_8$  concentration

### 参 考 文 献

- 1 Ross S, Haak RM. Inhibition of foaming. Changes in the rate of attaining surface tension equilibrium in solutions of surface-active agents on addition of foam inhibition and foam stabilizers. J Phys Chem., 1958, 62: 1260~1264
- 2 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984: 415~416
- 3 Davies J.T., Rideal E.K. Interfacial Phenomena. New York San Francisco London. Academic press, 1963

- 4 Dussaud A, Han G B, Vignes-Adler M et al. Surface properties of protein alcoholic solutions. *J Colloid Interface Sci*, 1994 167: 247~ 255
- 5 Stenvot C, Langevin D. Study of viscoelasticity of soluble monolayers using analysis of propagation of excited capillary waves. *Langmuir*, 1988 4 (5): 1179~ 1183
- 6 Dussaud A, Vignes-Adler M. Surface properties of protein alcoholic solutions II Surface dilational rheology. *J Colloid Interface Sci*, 1994 167: 256~ 265

## Influence of Antifoaming Agent TBP on the Surface Properties of Foaming Agent $C_{12}E_8$

Han Guobin Huang Taishan Wu Jintian

Chen Liangtan Wei Guang Han Qi Cao Wei

(Dept of Chem., State Key Lab. for Phys. Chem. of Solid Surface and  
Inst. of Phys. Chem., Xiamen Univ., Xiamen 361005)

**Abstract** The influence of antifoaming agent TBP on foaming agent  $C_{12}E_8$  adsorption from aqueous solution has been investigated by surface tensionometry at 293K. The Frumkin equation of state was found as fits well to experimental surface pressure curves. This shows that the adsorption and desorption energies depend on surface concentration. When the concentration of  $C_{12}E_8$  is below the cmc, the addition of TBP to  $C_{12}E_8$  aqueous solution shows to reduce the surface excess concentration of  $C_{12}E_8$ , non-ideality parameter and the surface elasticity of such solution that has relations with the stability of foam. The mechanism of antifoaming action is therefore related to the destruction of the surface-plastic film by the antifoam.

**Key words** Surface model of adsorption, Surface elasticity, Mechanism of antifoaming action, Stability of foam