

起泡剂 $C_{12}E_8$ 的表面动力学性质*

韩国彬 吴金添

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

Vignes-Adler M

(法国国家科研中心)

摘要 利用表面波技术测定起泡剂 $C_{12}E_8$ 的表面流变学性质以及通过对三种吸附模型(扩散是速率控制步骤, 吸附-脱附是控制步骤和混合模型)的研究, 揭示了 $C_{12}E_8$ 溶液表面的吸附机理. 认为在浓度小于 cmc 的范围内, $C_{12}E_8$ 分子的吸附和脱附是一个迅速的过程, 而表面吸附速率是由分子从本体溶液到次表面层的迁移所控制. 利用扩散是吸附速率控制步骤模型和 Frumkin 状态方程研究了扩散系数、松弛特征频率、极限膨胀模量随 $C_{12}E_8$ 浓度变化的规律, 以及它们与表面张力梯度修复机理的关系.

关键词: 表面吸附模型, Frumkin 状态方程, 扩散系数, 松弛特征频率, 极限膨胀模量

学科代码: B030503, B030504

前文^[1]已经报导了起泡剂 $C_{12}E_8$ 的表面流变性质, 并解释了表面变形时所产生的表面张力梯度的修复机理. 实验结果显示, $C_{12}E_8$ 溶液的表面呈现出粘弹性质, 而且它的膨胀模量与表面变形的频率有关. 在低浓度时, 表面扩张所造成的表面张力梯度是通过 Marangoni 效应所修复. 在高浓度时, 表面张力梯度的修复由 Marangoni 效应和变形表面下层溶液中分子的吸附两个过程组成.

本文主要是在前文实验结果^[1]的基础上, 利用三种吸附模型(扩散是吸附速率控制步骤模型, 吸附-脱附是吸附速率控制步骤模型和混合模型)研究起泡剂 $C_{12}E_8$ 的表面吸附机理以及分子在溶液中的迁移速率和 Gibbs 弹性. 由于这三种模型的推导过程很复杂, 在本文中只作简单地描述, 而侧重点是利用它们解释实验结果.

1 实验原理

当表面波在表面传播时, 会引起表面的变形以及表面吸附层被压缩和膨胀, 同时也伴随着 Marangoni 效应和表面粘度效应. 这二种效应会造成表面波的衰减. 而液体表面运动是服从连续性方程和 Navier-Stokes 方程. 当波的振幅远小于波长时, 并假设①速率 v 足够小, ②波

的传播在 x 方向, 而 y 方向可忽略(参见图 1). 从连续性方程和 Navier-Stokes 方程以及它们的边界条件, 可推导出^[2]

$$i\omega\eta(m^2 + K^2) - mK^2(E^* - i\omega(K_s + \mu_s)) = 0 \quad (1)$$

式中 η 为液体粘度, $m = \sqrt{K^2 - \left(\frac{i\omega\rho}{\eta}\right)}$, $K = \sigma_L + i\beta_L$, σ_L 、 β_L 分别为纵向波的波数和衰减系数, ω 是波的角速度, E^* 是膨胀模量, K_s 是膨胀粘度, μ_s 是切变粘度, ρ 是液体的密度. 膨胀模量 E^* 不仅与 Gibbs 弹性有关, 而且与表面和溶液之间的扩散交换有关, 是表面张力梯度的修复能力, 定义为

$$E^* = \frac{d\gamma}{d\ln A} = \left(\frac{d\gamma}{d\ln \Gamma}\right) \left(\frac{d\ln \Gamma}{d\ln A}\right) \quad (2)$$

式中 A 是表面积, Γ 是表面过剩浓度, γ 是表面张力. $\frac{d\ln \gamma}{d\ln \Gamma}$ 表达表面的松弛过程, 如吸附分子的重排. $\frac{d\ln \Gamma}{d\ln A}$ 与表面和溶液之间的扩散交换有关. 为了计算 $\frac{d\ln \Gamma}{d\ln A}$, 通常借助于表面与溶液之间的分子扩散交换机理. 在起泡剂浓度小于 cmc 的情况下, 表面的吸附是由下列两个过程所组成: (1) 分子从本体溶液到次表面的迁移; (2) 表面和次表面之间的吸附平衡. 吸附速率是由这两个过程中的最慢过程所决定.

1.1 分子的扩散是速率控制步骤

在这种情况下, 吸附与脱附的势垒可不考虑, γ 、 Γ 的值与次表面层浓度(即紧挨着表面的下一层的表面活性剂的浓度)之间的响应是瞬间的, 于是唯一有时间依赖性的现象是次表面层与本体溶液之间通过扩散传递物质. 这种传递意味着在表面元 ($A\Gamma$) 中吸附总量不再恒定, 而与溶液中的浓度梯度有关. 对于这种体系, 表面的质量守恒定理可以表示为^[3]

$$\frac{1}{A} \frac{\partial(\Gamma A)}{\partial t} + AD \left(\frac{\partial c(z, t)}{\partial z} \right)_{z=0} = 0 \quad (3)$$

式中, 浓度 $c(z, t)$ 是服从 Fick 第二定律

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (4)$$

当表面波通过溶液表面时, 表面性质的涨落可表示为

$$A = A_{\text{平衡}} + \delta A e^{i\omega t} \quad (5)$$

$$\Gamma = \Gamma_{\text{平衡}} + \delta \Gamma e^{i\omega t} \quad (6)$$

$$c = c_{\text{平衡}} + \delta c e^{i\omega t + ikz} \quad (7)$$

将方程(3)–(7)代入方程(2)中, 并且设 $E_0 = -\frac{d\ln \gamma}{d\ln \Gamma}$, 便可推导出膨胀模量 E^* 的表达式^[4]:

$$E^* = \frac{E_0(1 + \zeta)}{1 + 2\zeta + 2\zeta^2} - \frac{iE_0\zeta}{1 + 2\zeta + 2\zeta^2} \quad (8)$$

$$\zeta \equiv \sqrt{\frac{\omega_0}{\omega}} = \sqrt{\frac{D}{2\omega}} \frac{dc}{d\Gamma} \quad (9)$$

式中 D 是分子的扩散系数, ω_0 是松弛特征频率.

1.2 吸附 - 脱附是吸附速率控制步骤

当吸附 - 脱附是吸附速率控制步骤时, 这意味着分子的吸附和脱附过程中存在着吸附势垒和脱附势垒, 而分子的扩散是一个迅速的过程. 在这种情况下, 吸附 - 脱附是吸附速率控制步骤的膨胀模量 E^* 可表示为^[4]

$$E^* = \frac{E_0 i \omega}{i \omega - k_r} \quad (10)$$

式中 $k_r = b(k_a c_0 - k_d)$, k_a 是吸附速率常数, k_d 是脱附速率常数, $b = \frac{1}{\Gamma_\infty}$, Γ_∞ 是饱和吸附量.

1.3 混合模型

当分子从本体溶液到表面的扩散是慢步骤并且存在着吸附势垒和脱附势垒时, 表面的吸附速率不仅与分子的扩散有关而且与吸附-脱附的过程有关. 在这种情况下, 混合模型的膨胀模量 E^* 可表示为^[5]

$$E^* = \frac{E_0 i \omega}{i \omega - \frac{(-i \omega D)^{1/2} b (k_a c_0 + k_d)}{(-i \omega D)^{1/2} + k_a (1 - b \Gamma_0)}} \quad (11)$$

2 实验部分

试剂: octaethylene glycol monododecyl ether ($C_{12}E_8$), Fluka 公司, 纯度 > 98% (质量分数), 其 $cmc = 9.3 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 蒸馏水, 电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, 有机物 $\leq 30 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$.

仪器: 实验装置同前文^[1].

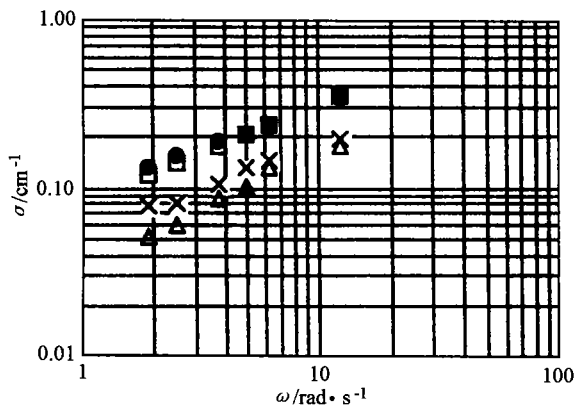


图1 在 $C_{12}E_8$ 浓度为 $0.074 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 纵向波的波数与频率的关系

Fig. 1 Longitudinal wave number σ vs frequency for $C_{12}E_8$ solution at $0.074 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

● experimental value, □ diffusion model, × adsorption-desorption model, △ mixte model

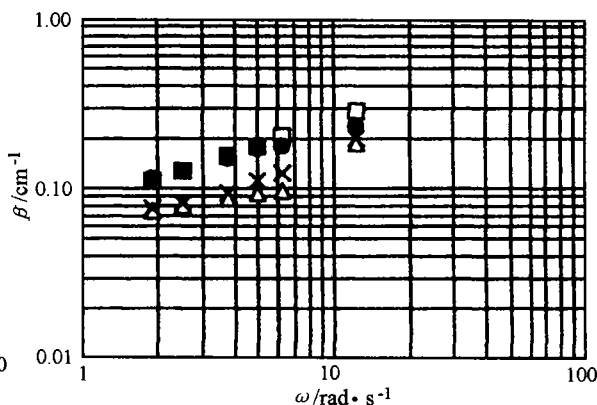


图2 在 $C_{12}E_8$ 浓度为 $0.074 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 纵向波的衰减系数与频率的关系

Fig. 2 Longitudinal wave damping β vs frequency for $C_{12}E_8$ solution at $0.074 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

● experimental value, □ diffusion model, × adsorption-desorption model, △ mixte model

3 结果和讨论

3.1 吸附模型研究

在本系列关于起泡剂 $C_{12}E_8$ 的表面性质的研究中, 已证实了 $C_{12}E_8$ 溶液表面吸附等温线是服从 Frumkin 方程^[6]. 表面吸附动力学的研究是利用实验结果的纵向波的波数 σ , 纵向波的衰减系数 β 与这三种模型的理论值相比较而确定的. 这三种模型的膨胀模量 E^* 值是分别用方程(8, 10, 11) 和实验的 E^* 值进行数字拟合得出. 其中, 方程式中的参数 E_0 和 $\frac{dc}{d\Gamma}$ 是利用实验

的 π 、 Γ 值和 Frumkin 方程而获得, 其结果为 $E_0 = 72.44 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, $\frac{dc}{d\Gamma} = 2448.9 \text{ cm}^{-1[6]}$, 而这

三个方程(8, 10, 11) 中的另外三个参数 D 、 k_r 、 k_d 是从模型方程和实验值的拟合得出。它们分别为(i) 扩散是速率控制步骤, $D = 1.78 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$; (ii) 吸附-脱附是吸附速率控制步骤, $k_r = 0.645 \text{ s}^{-1}$; (iii) 混合模型, $k_r = 1.225 \text{ s}^{-1}$, $k_d = 0.775 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。模型的 σ 、 β 值是将数字拟合的 E^* 值代入方程(1) 中而获得, 其结果和实验的 σ 、 β 值分别绘于图 1 和图 2。从图 1 和图 2 可见, 实验结果的 σ 、 β 值与扩散是吸附速率控制步骤模型的 σ 、 β 值比较吻合, 而与吸附-脱附是吸附速率控制步骤和混合模型相差甚远。这表明起泡剂 C_{12}E_8 溶液的表面吸附速率是由分子从本体溶液到次表面层的迁移所控制的。

3.2 扩散系数

扩散系数 D 是一个非常重要的参数, 它代表着分子在溶液中的扩散速度。当表面吸附速率是由分子扩散所控制时, 分子的扩散非常慢, D 很小。相反地, 若 D 很大, 表面吸附速率则不可能被分子扩散所控制。图 1 和图 2 已经表明了 C_{12}E_8 溶液的表面吸附速率是由分子扩散所控制, 这意味着可用方程(8) 来描述该体系。根据方程(9), 扩散系数 D 可表示为

$$D = 2\omega\zeta^2 / \left(\frac{dc}{d\Gamma} \right)^2 \quad (12)$$

当 $\omega = 6.28 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 将不同 C_{12}E_8 浓度下的 ζ 和 $\frac{dc}{d\Gamma}$ 值代入方程(12) 求出 D 值, 其结果绘于图 3。由图可见, 在低浓度时, 扩散系数 D 随着浓度的增加而减少; 而在接近 cmc 浓度时, D 几乎不随浓度的增加而变化。

3.3 松弛特征频率 ω_0

松弛特征频率 ω_0 描述表面与溶液间的扩散交换过程。它的倒数 $1/\omega_0$ 表示表面吸附和脱附的松弛时间。如果表面变形频率 $1/\omega$ 大于 $1/\omega_0$, 表面吸附速率则由分子扩散所控制。由式(9) 可得 ω_0 与浓度的关系

$$\omega_0 = \frac{1}{2} D \left(\frac{dc}{d\Gamma} \right)^2 \quad (13)$$

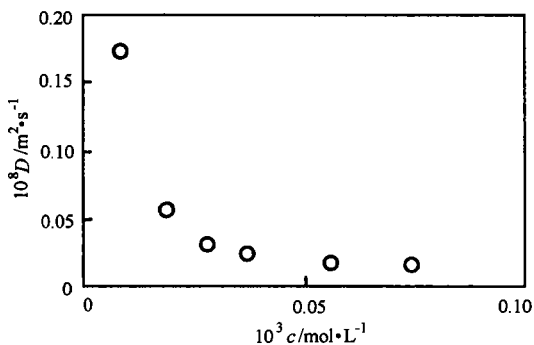


图 3 当 $\omega = 6.28 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 扩散系数与 C_{12}E_8 浓度的关系

Fig. 3 Diffusion coefficient D vs C_{12}E_8 bulk concentration at $\omega = 6.28 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$

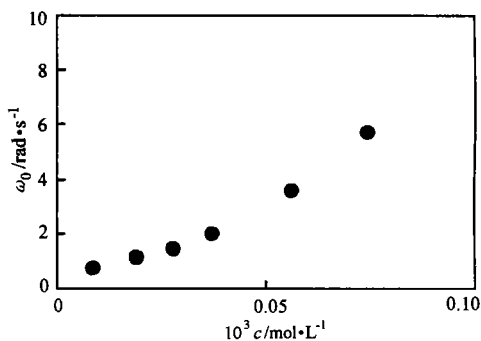


图 4 当 $\omega = 6.28 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ 时, 松弛特征频率与 C_{12}E_8 浓度的关系

Fig. 4 Relaxation frequency ω_0 vs C_{12}E_8 bulk concentration at $\omega = 6.28 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$

将 3.2 节中 D 、 $\frac{dc}{d\Gamma}$ 值代入方程 (13) 便可求出不同浓度下的松弛特征频率 ω_0 , 结果绘于图 4. 由图可见, ω_0 随着浓度的增加而增加, 表明随着浓度的增加, 表面与溶液间的物质交换越多. 这种趋向于表面扩张所引起的表面张力梯度将由变形表面下层溶液中分子的直接吸附所修复.

3.4 极限膨胀模量

E_0 是在高频时的极限膨胀模量. 它服从于表面张力与表面过剩浓度的关系式, 而与分子从本体溶液到次表面层的扩散无关. 实际上, 在很高的频率时, 表面不存在松弛现象, 极限膨胀模量可被看成是 Gibbs 弹性. 在泡沫稳定性的研究中, 它是一个衡量表面变形修复能力 (Marangoni 效应) 的重要参数. 极限膨胀模量的值可通过联合吉布斯吸附方程和式 (9) 求出, 其表达式为^[7]

$$E_0 = \frac{RT\Gamma^2}{c} \sqrt{\frac{2\omega_0}{D}} \quad (14)$$

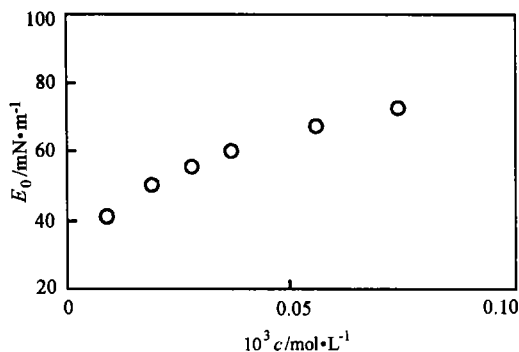


图 5 Gibbs 弹性与 $C_{12}E_8$ 浓度的关系

Fig. 5 Gibbs elasticity E_0 vs $C_{12}E_8$ bulk concentration at $\omega = 6.28 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$

其结果绘于图 5. 由图可见, E_0 随着浓度的增加而增加, 表明随着浓度的增加, 表面的弹性越强, 修复表面张力梯度的 Marangoni 效应也越强.

4 结论

本文研究了起泡剂 $C_{12}E_8$ 的表面吸附动力学. 结果显示, 由于分子的吸附和脱附是一个迅速的过程, 所以, 表面吸附速率是由分子从本体溶液到次表面层的迁移所控制. 当 $C_{12}E_8$ 的浓度远小于 cmc 时, 扩散系数 D 随着浓度的增加而减少, 而当 $C_{12}E_8$ 的浓度接近 cmc 时, 扩散系数 D 几乎不随浓度的增加而改变. 此外, 极限膨胀模量、Gibbs 弹性与浓度的关系表明随着浓度的增加, 修复表面张力梯度的 Marangoni 效应 (增强泡沫稳定性) 和溶液中分子的直接吸附效应 (削弱泡沫稳定性) 越强.

此外, 极限膨胀模量、Gibbs 弹性与浓度的关系表明随着浓度的增加, 修复表面张力梯度的 Marangoni 效应 (增强泡沫稳定性) 和溶液中分子的直接吸附效应 (削弱泡沫稳定性) 越强.

致谢: 本文前期工作得到法国国家空间中心 (CNES) 资助, 在此表示感谢.

参 考 文 献

- 1 Han Guobin (韩国彬), Vignes-Adler M. *Wuli Huexue Xuebao* (物理化学学报). 1998, 14(8): 709
- 2 Edwards D A, Brenner H, Wasan D T. *Interfacial transport processes and rheology*. Heinemann Series in Chemical Engineering. London: Butterworths. 1997, 178p
- 3 Lucassen-Reynders E H. *Anionic surfactants—physical chemistry of surfactant action* (阴离子表面活性剂—表面活性剂作用的物理化学). Trans. Zhu Buyao (朱玉步瑶), Wu Peiqiang (吴佩强), Ding Huijun (丁慧君), et al. Beijing (北京): Light Industry Press (轻工业出版社), 1988, 192p
- 4 Dussaud A, Vignes-Adler M. *J. Colloid Interface Sci.*, 1994, 167: 256
- 5 Dussaud A, Ph. D. Thesis, Massy: ENSIAA, France, 1993

6 Han Guobin, Ph. D. Thesis, Poitiers : Poitiers University, France, 1996

7 Lucassen J, Giles G. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.*, 1975, 71: 217

Dynamic Surface Properties of Foaming Agent $C_{12}E_8$

Han Guobin Wu Jintian

(*State Key Laboratory for Physical Chemistry of Solid Surface, Institute of Physical Chemistry, Xiamen University, Xiamen 361005*)

Vignes-Adler M

(*Centre National de la Recherche Scientifique, FRANCE*)

Abstract The dynamic surface dilational properties of $C_{12}E_8$ aqueous solution were investigated by the damped longitudinal wave method. The comparison between the experimental resultant and the three adsorption models (diffusion controlled, adsorption-desorption controlled and mixed model) shows that below the cmc the adsorption and desorption rate is rapid and the rate of adsorption is controlled by the diffusional exchange between bulk and subsurface with the diffusion coefficient which is dependent on the concentration at lower concentration and independent of concentration at higher concentration. The effects of the increase of the limiting dilational modulus at high frequency and the characteristic frequency of relaxation when the concentration of $C_{12}E_8$ increase has been related to the restoration mechanism of surface tension gradient due to the stretched surface.

Keywords: Surface adsorption model, Frumkin state equation, Diffusion coefficient, Relaxation characteristic frequency, Limiting dilational modulus

Received 1998-07-27, revised 1998-10-22. Correspondent: Han Guobin.