

乙醇对烷基苯磺酸盐 Gemini 表面活性剂 Ia 水溶液性质的影响

孟 君, 田会娟

(唐山学院 新材料与化学工程学院, 河北 唐山 063000)

摘要:采用 TX-500 型旋转滴界面张力仪和 CHI900 电化学工作站进行测试,研究了乙醇对烷基苯磺酸盐 Gemini 表面活性剂 Ia 水溶液性质的影响。结果发现:乙醇的加入可以使溶液体系中 Ia 的临界胶束浓度增大,溶液的界面张力值和 Ia 的胶束扩散系数降低。原因可能是因为乙醇的两亲结构可以使其通过疏水效应插入到表面活性剂之间,减小 Ia 分子间的距离,使 Ia 分子更好地分散在溶液中,更加紧密、有规律地排列在界面上,最终降低溶液体系的界面张力;但乙醇的存在对于 Ia 分子的聚合是不利的,不利于 Ia 胶束的形成,所以乙醇的加入使 Ia 分子的临界胶束浓度增大, Ia 分子胶束尺寸变大,从而表现出较小的胶束扩散系数。

关键词:烷基苯磺酸盐 Gemini 表面活性剂;乙醇;界面张力;临界胶束浓度;胶束扩散系数

中图分类号:X783;O648 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2023)06-0053-04

DOI:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2023.06.011

Effect of Ethanol on the Aqueous Solution Properties of Alkylbenzene Sulfonate Gemini Surfactant Ia

MENG Jun, TIAN Hui-juan

(School of New Materials and Chemical Engineering, Tangshan University, Tangshan 063000, China)

Abstract: In this paper, the effect of ethanol on the aqueous solution properties of alkylbenzene sulfonate Gemini surfactant Ia is studied with a TX-500 rotating droplet interfacial tension meter and a CHI900 electrochemical workstation. The results show that the addition of ethanol can increase the critical micelle concentration of Ia in the solution system, and decrease the interfacial tension value of the solution and the micelle diffusion coefficient of Ia. This is likely because that the amphiphilic structure of ethanol can be inserted between surfactants through hydrophobic effects, reduce the distance between Ia molecules, lead to their better dispersion in the solution and a more orderly arrangement at the interface, and ultimately reduce the interfacial tension of the solution system; However, the presence of ethanol is disadvantageous to the aggregation of Ia molecules and the formation of Ia micelles, resulting in an increase in the critical micelle concentration of Ia and an increase in the size of Ia micelles, thus exhibiting a smaller micelle diffusion coefficient.

Key Words: alkylbenzene sulfonate Gemini surfactant; ethanol; interfacial tension; critical micelle concentration; micelle diffusion coefficient

作者简介:孟君(1981—),女,河北唐山人,讲师,硕士,研究方向为油田化学;

田会娟(1982—),女,河北邢台人,副教授,博士,研究方向为化工材料制备。

0 引言

表面活性剂是一类两亲分子,分子结构具有两亲性:一端为亲水基团,另一端为疏水基团,同时包含亲水的极性部分和亲油的非极性部分,是一种结构灵活多样、用途广泛的精细化工产品。表面活性剂的主要作用是在溶液中加入少量就可使溶液体系的界面张力明显降低。近年来,Gemini 表面活性剂的研究从其结构和性能两方面有了新的突破,开辟了表面活性剂应用的新途径,引起了人们的关注,成为相关领域的研究热点^[1]。不同于传统表面活性剂单疏水基团和单亲水基团的结构,Gemini 表面活性剂至少含有两个亲水基团、两个疏水基团和一个联接基团。其联接基团通过化学键(共价键或离子键)在亲水基团或靠近亲水基团处联接形成对称或不对称结构,所以称这种表面活性剂为 Gemini 表面活性剂,即双子表面活性剂,此命名形象地表达了这种新型表面活性剂的结构特点。Gemini 表面活性剂结构上的改进使其性能远远优于传统表面活性剂。国外对 Gemini 表面活性剂的研究,最早开始于 1937 年,1988 年之后发展迅速。我国对 Gemini 表面活性剂的研究始于 1999 年福州大学赵剑曦教授发表的有关 Gemini 表面活性剂方面的国内研究综述^[2]。最初合成的大部分 Gemini 表面活性剂结构对称,两个亲水基团和两个疏水基团是完全相同的,之后又合成了亲水基团不同、疏水基团不同甚至含有多个亲水基团和多个疏水基团的 Gemini 表面活性剂。对于 Gemini 表面活性剂的研究也从改变不同亲水基团、疏水基团和联接基团组合结构的合成设计及相关性能分析,逐渐发展为其在化工、石油、农业、环境和材料等领域中的应用^[3-4]。

表面活性剂在实际的应用过程中通常和其他物质联合使用,构成多组分体系。各组分之间的相互作用大于各组分单独应用时作用的总和,从而增强了表面活性剂的性能。中国科学院理化所油田化学实验室合成了一系列烷基苯磺酸盐 Gemini 表面活性剂,并利用分析仪器对其结构和基本性能进行了确认和表征^[5],其后

又研究了 Gemini 表面活性剂 Ia 与传统的非离子表面活性剂、无机盐复配使用时的溶液性质^[6-8]。在此基础上,本实验进一步研究乙醇对以正庚烷为油相的 Gemini 表面活性剂 Ia 水溶液性质的影响。乙醇是常用的表面活性剂助剂,因此研究乙醇对 Ia 水溶液性质的影响规律对于促进 Gemini 表面活性剂的发展和应用具有一定意义^[9]。

1 实验

1.1 实验药品和实验仪器

本实验所需实验药品及实验仪器见表 1 及表 2。

表 1 实验药品

药品及类型	生产厂家
Gemini 表面活性剂 Ia	实验室
二环戊二烯合铁(Fe)	北京化工厂
氯化钾(KCl, AR)	北京化学试剂公司
铁氰化钾($K_3Fe(CN)_6$, AR)	北京化学试剂公司
正庚烷	天津市津科精细化工研究所
丙酮(分析纯)	天津市津科精细化工研究所
石油醚(分析纯)	天津市津科精细化工研究所
乙醇(95%)	天津市津科精细化工研究所
蒸馏水	实验室

表 2 实验仪器

实验仪器	生产厂家
TX-500 型旋转滴界面张力仪	美国 Temco 公司
CHI900 电化学工作站	上海辰华
超级恒温槽	上海试验仪器公司

本实验选用的 Gemini 表面活性剂 Ia 的纯度和结构由核磁共振、元素分析和电喷雾质谱确定,其结构式见图 1。

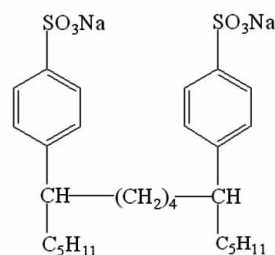


图 1 Gemini 表面活性剂 Ia 的结构式

1.2 旋转滴界面张力法

采用 TX-500 型旋转滴界面张力仪测定 Ia 水溶液与正庚烷的界面张力和临界胶束浓度。

配制不同浓度的 Ia 溶液,在添加乙醇、不添加乙醇两种情况下,分别测定溶液体系的界面张力。实验测定温度设置为 298.2 K,温度设置完成后向离心管中注入样品,温度达到设定值后进行观测,读取并记录观测到的实验结果,最后清洗离心管。根据实验数据进行计算和作图,确定界面张力和临界胶束浓度。

1.3 超微电极循环伏安法

采用 CHI900 电化学工作站进行电化学测试。实验采用 5 mL 的耐热玻璃池作为电解池,三电极系统的工作电极是自制的半径约为 7.5 μm 的 Pt 丝超微电极、对电极是半径为 0.5 mm 的 Pt 丝、参比电极是半径为 0.5 mm 的 Ag/AgCl 丝。实验测定温度设置为 298.2 K,由超级恒温槽控制。实验采用循环伏安法进行扫描,设置的扫描速度是 0.01 V/s。扩散系数的测量实验以 Fc 为探针,即在溶液中加入一定量的 Fc,用磁力搅拌器使其完全溶解,用线性扫描伏安法测量 Fc 在待测溶液体系中的扩散系数。根据实验数据进行计算和作图,确定 Ia 的胶束扩散系数。

2 结果与讨论

2.1 乙醇对 Ia 水溶液与正庚烷的界面张力和临界胶束浓度的影响

根据实验数据进行计算和作图,确定界面张力和临界胶束浓度。TX-500 型旋转滴界面张力仪采用公式(1)计算界面张力:

$$\gamma = 1.233 \times 10^3 \Delta d (KW)^3 / T^2 = 1.233 \times 10^3 (\Delta d W^3) / (T^2 n^3) = 0.5245 \times 10^{-6} (\Delta d W^3) / T^2 \quad (1)$$

式中, γ 是测定体系的界面张力, mN/m ; Δd 是测定体系内外相的密度差, g/cm^3 ; K 是放大倍数的倒数, $K = 1/n$; W 是界面张力仪读出的液滴宽度; T 是界面张力仪面板上显示的旋转周期, $\text{ms}/2\pi$ 。

采用此公式计算界面张力的前提条件是 $L/W \geq 4$ (L 是液滴在离心管的轴线方向即长轴的直径, W 是液滴在离心管径向方向即短轴的直径)。当 $L/W < 4$ 时,需要乘以校正系数 f ,

$f(L/W)$ 的数值需要从相关仪器的参数表中查取。

图 2 为添加和不添加乙醇的 Ia 水溶液与正庚烷的动态界面张力图。实验所用 Ia 的浓度为 15 mmol/L,添加的乙醇的浓度为 95%。

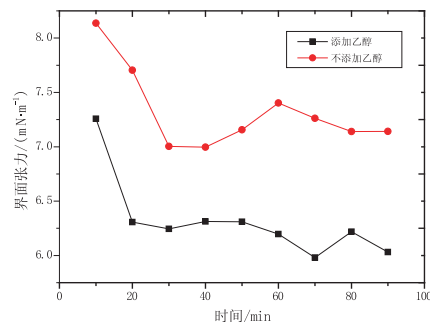


图 2 Ia 水溶液与正庚烷的动态界面张力图

从图 2 可以看出,在添加和不添加乙醇的条件下,实验测定的两个溶液体系的界面张力表现出大体相似的发展趋势:界面张力都是随着时间的增长先迅速变小然后趋于平稳。添加乙醇的体系相较于不添加乙醇的体系最终达到稳定的界面张力更低。这种变化说明乙醇的加入使得体系的界面张力降低。分析其原因,可能是:加入的作为助剂的乙醇从结构上来看具有亲水基团和亲油基团,这种两亲结构可以使其通过疏水效应插入到表面活性剂之间,从而减小 Ia 分子间的距离,使 Ia 分子更加紧密、有规律地排列在界面上,最终使溶液体系的界面张力降低。

测定相同温度条件下,添加和不添加乙醇的一系列不同浓度的 Ia 水溶液与正庚烷的界面张力,所得结果如图 3 所示。

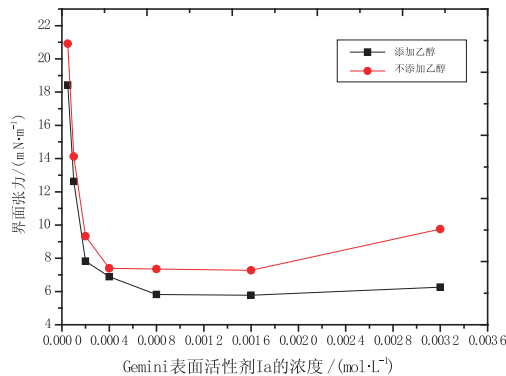


图 3 Ia 水溶液与正庚烷的界面张力图

在界面张力和溶液浓度关系图中,体系界面张力达到最低点的拐点处所对应的浓度为临界胶束浓度。从图 3 可以看出,添加乙醇的条件下,界面张力拐点对应浓度增大,说明 Ia 的临界胶束浓度增大。分析其原因,可能是:助剂乙醇的两亲结构可以使其通过疏水效应插入到表面活性剂之间,从而增大 Ia 在溶液中的溶解度,使 Ia 分子更好地分散在溶液中,但这对于 Ia 分子的聚合是不利的,所以乙醇的加入使 Ia 分子的临界胶束浓度增大,不利于 Ia 胶束的形成。

2.2 乙醇对 Ia 胶束扩散系数的影响

乙醇对 Ia 胶束扩散系数的影响采用 CHI900 电化学工作站进行测试。本实验溶液体系中的 Fc 作为探针在水中的溶解度很低,基本存在于 Ia 形成的胶束中,所以可以用以公式(2)计算得到的 Fc 的表观扩散系数来表示 Ia 胶束扩散系数。

$$i_{lim} = 4nFDrC. \quad (2)$$

式中, i_{lim} 是由 CHI900 电化学工作站采用循环伏安法测得的极限电流, n 是转移电子数, F 是法拉第常数,取 $96\,485.332\,89 \pm 0.000\,59\text{ C/mol}$, D 是检测溶液体系中 Fc 的表观扩散系数, r 是用含有 1 mmol/L 铁氰化钾的 1 mol/L 氯化钾标准溶液测定的超微电极的半径, C 是检测体系中电活性物质的浓度。

图 4 为由公式(2)计算得到的 Fc 在添加和不添加乙醇的一系列浓度的 Ia 水溶液中的表观扩散系数。

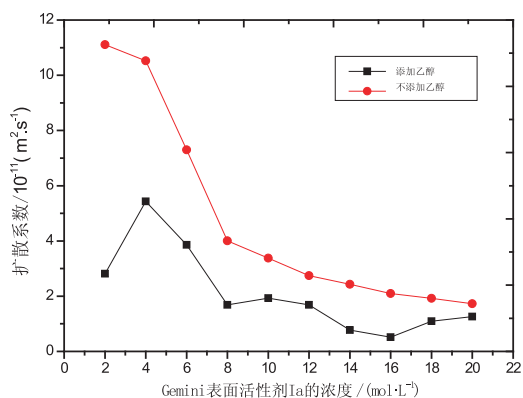


图 4 Fc 在添加和不添加乙醇的一系列浓度的 Ia 水溶液中的表观扩散系数曲线图

从图 4 可以看出,Fc 在添加和不添加乙醇的 Ia 水溶液中的扩散系数基本随着 Ia 浓度的增大而降低,最后到达一定浓度后趋于平稳;Fc 在添加乙醇的 Ia 水溶液中的扩散系数较低。这种变化趋势说明在一定浓度范围内胶束体积随着 Ia 浓度的增大而逐渐变大,最终趋于饱和。扩散系数降低的原因可能是:乙醇的加入虽然减弱了胶束中 Ia 分子离子头基间的静电斥力,但是也会降低溶剂的极性,增加 Ia 的溶解度,不利于表面活性剂形成胶束,同时乙醇分子插入到胶束中,使得 Ia 分子胶束尺寸变大,胶束流动性相应减小,从而表现出较小的胶束扩散系数。

3 结论

应用 TX-500 型旋转滴界面张力仪和 CHI900 电化学工作站进行测试,研究了乙醇对烷基苯磺酸盐 Gemini 表面活性剂 Ia 水溶液性质的影响。采用旋转滴界面张力法研究了 Ia 水溶液与正庚烷的界面张力和临界胶束浓度;超微电极循环伏安法研究了测量体系中 Ia 的胶束扩散系数。结果发现,乙醇的加入可以使测量体系中 Ia 的临界胶束浓度增大,溶液的界面张力和 Ia 的胶束扩散系数降低。产生此类变化的原因可能是:从结构上来看乙醇含有亲水基团和亲油基团,这种两亲结构可以使其通过疏水效应插入到表面活性剂之间,减小 Ia 分子间的距离,使 Ia 分子更好地分散在溶液中,更加紧密、有规律地排列在界面上,最终降低体系的界面张力;但同时乙醇的存在对于 Ia 分子聚合是不利的,不利于 Ia 胶束的形成,所以乙醇的加入使 Ia 分子的临界胶束浓度增大,Ia 分子胶束尺寸变大,从而表现出较小的胶束扩散系数。

参考文献:

- [1] ZANA R. Dimeric and oligomeric surfactants: behavior at interfaces and in aqueous solution: a review[J]. Advance in Colloid and Interface Science,2002,97:205-253.
- [2] 赵剑曦. 新一代表面活性剂:Geminis[J]. 化学进展,1999,11(4):348-357. (下转第 91 页)

集中带量采购、DIP支付方式改革等工作,加强医疗费用管控,提高成本意识,并不断改进管理方式、提升服务水平。

(3) 加强医保基金风险预判和风险监管。强化医保基金运行统计分析,加强基金收支的科学测算,掌握基金运行趋势,及时发现风险问题,并建立健全风险评估机制,以加强防范。

参考文献:

- [1] 吴岚怡,王前. 基于GM(1,1)模型我国基本医疗保险基金结余预测分析[J]. 中国卫生经济,2021,40(9):33-38.

- [2] 刘晓祥. 人口老龄化对江西省城镇职工基本医疗保险基金可持续发展的影响研究[D]. 南昌:江西财经大学,2022.
- [3] 吴彬,罗仁夏,曹建平. 等维新息灰色系统GM(1,1)模型在福建省医保统筹基金风险预测中的应用[J]. 中国卫生统计,2015,32(4):613-615.
- [4] 邓聚龙. 灰色系统理论教程[M]. 上海:华中理工大学出版社,1990:156.
- [5] 张之弘. 灰色离散GM(1,1)优化模型及其应用[D]. 重庆:重庆大学,2017.

(责任编辑:李秀荣)

(上接第47页)中现象。存在充填型溶洞的围岩应力值大于无溶洞的围岩应力值,充填型溶洞对围岩应力的影响较大。

参考文献:

- [1] 陈峰,吴绍明,王林枫,等. 富水地区溶洞对深基坑开挖稳定性影响[J]. 地下空间与工程学报,2020,16(6):1882-1890.
- [2] 武兴亮,罗平,赵应武. 引水隧洞充填型溶洞发育机理及处理措施探讨[J]. 陕西水利,2017(5):98-100.
- [3] 罗文艺. 黔张常铁路高山隧道巨型溶洞发育特征及工程评价[J]. 铁道标准设计,2018,62(6):93-98.
- [4] 管鸿浩. 充水溶洞隧道围岩位移特征及影

- 响因素研究[J]. 铁道工程学报,2016,33(8):59-65.
- [5] 常洲,魏研博,冷浩,等. 隐伏充填型溶洞对隧道稳定性影响与防治技术[J]. 公路,2022,67(9):439-445.
- [6] 郑小敏,覃爽. 兴文县溶洞特征、成因及演化研究[J]. 四川地质学报,2021,41(S2):117-125.
- [7] 孙江涛,李志堂,袁敬强,等. 隧道穿越大型充填溶洞超前综合探测与处治技术[J]. 现代隧道技术,2021,58(S1):416-425.
- [8] 邓朝燕,刘顺. 四川省康定市金汤地区一种新型溶洞及其发育机制[J]. 内蒙古科技与经济,2022(21):111-120.

(责任编辑:冯兆娜)

(上接第56页)

- [3] 赵剑曦. Gemini表面活性剂的研究与发展方向[J]. 精细与专用化学品,2008,16(2):14-19.
- [4] 伊梦娇. Gemini表面活性剂功能离子液晶的构筑及性能研究[D]. 济南:山东大学,2022.
- [5] 杜西刚. 新型烷基苯磺酸盐 Gemini表面活性剂的合成及性能研究[D]. 北京:中国科学院研究生院理化技术研究所,2007.
- [6] 杜西刚,路遥,李玲,等. 烷基苯磺酸盐 Gemini表面活性剂与非离子表面活性剂

- C10E6混合溶液的胶团化[J]. 物理化学学报,2007(2):173-176.
- [7] 杜西刚,路遥,李玲,等. 烷基苯磺酸盐 Gemini表面活性剂的结构与界面性质[J]. 精细化工,2007(4):328-331.
- [8] 孟君,路遥,吴会觉,等. NaCl对烷基苯磺酸盐 Gemini表面活性剂水溶液性质的影响[J]. 化学通报,2009,72(10):942-945.
- [9] 周丹丹. 醇对烷基咪唑 Gemini表面活性剂的性质影响研究[D]. 东营:中国石油大学(华东),2017.

(责任编辑:冯兆娜)