

# 吸 附 与 润 湿

## I. 非离子表面活性剂在 $\text{SiO}_2$ /水和 $\text{SiO}_2$ /环己烷 界面的吸附层结构

李外郎 高月英 肖 力 顾惕人\*  
(北京大学化学系, 北京)

根据 Triton X-100 在硅胶/水和硅胶/环己烷界面以及 Triton X-305 在硅胶/水界面的吸附结果, 提出了两种简单的吸附模型。在硅胶/环己烷界面上形成的是单分子吸附层, 吸附质分子以乙氧基链躺在硅胶表面上而以碳氢链伸入环己烷的方式取向。在硅胶/水界面上形成的是双分子吸附层, 第一层中的分子以乙氧基链躺在硅胶表面上而以碳氢链朝外; 第二层中的分子取向相反, 即以碳氢链朝向第一层分子形成的碳氢链层, 而以乙氧基链伸进水中。对石英玻璃-水-环己烷的接触角( $\theta_*$ )的测定结果表明,  $\theta_*$  随水相中表面活性剂浓度的增加先升后降, 进一步支持了上述吸附模型。

非离子表面活性剂在固/液界面上的吸附有许多重要的应用, 应用时, 表面活性剂分子在界面上的取向具有决定性的意义。我们曾研究了非离子表面活性剂 Triton X-100 在硅胶/水界面上的吸附, 结果指示等温线呈不平常的 S 型<sup>[1]</sup>。在另一研究中, 根据吸附数据和分子间力的知识, 我们提出了 Triton X-100 在硅胶/环己烷和硅胶/水界面上分别形成定向的单分子层和双分子层的吸附模型<sup>[2]</sup>。但是, 根据吸附数据推测吸附层结构和分子取向的方法是间接的, 而且含有一些现时尚不能完全确定的因素, 如有效的比表面值、溶剂吸附的影响等等, 这就使所得结论自然也带有一定的不确定性。因此通过其它更直接的方法来检验、推断吸附层的结构和分子的取向是十分必要的。

一种更直接的检验吸附层中分子取向的有效方法是测定液体对固体表面(带或不带吸附层的)的接触角。Elton<sup>[3]</sup>, Ruoh 和 Bartell<sup>[4]</sup>, 和 Bisio 等<sup>[5]</sup>都采用过这种方法。但他们测定的都是固-水-空气的接触角, 实验时先将固面浸在水相中, 然后将气泡停在固/液界面上进行测量。此法的缺点是气泡易受各种条件的影响而变形, 固面易为气相中的杂质污染, 从而影响接触角测定的稳定性和准确性。为避免或减少这些缺点, 我们测定固-水-油的接触角。用油滴代替空气泡除了能减少温度起伏的影响(因液体的膨胀系数远小于空气的)和浮力的影响(因水和油的密度差比水和空气的小得多)外, 还因通常污物易溶于油相而减少了表面被污染的可能性。我们研究的接触角体系是石英玻璃-水-环己烷。实验表明, 固-水-油的接触角要比固-水-空气的稳定, 也较易测准, 特别有意义的是它随表面活性剂浓度而变化的规律比固-水-空气的要明显得多。

## 实 验 部 分

原料 为得到可靠的吸附数据, 我们采用自制的大面积硅胶<sup>[6,7]</sup>, 其比表面是  $417 \text{ m}^2/\text{g}$

(氮吸附法), 平均孔半径为  $46 \text{ \AA}$ , 使用前在  $200^\circ\text{C}$  活化  $4 \text{ h}$ 。

表面活性剂 Triton X-100 和 Triton X-305 [分别是  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{9-10}\text{OH}$  和  $\text{C}_{18}\text{H}_{17}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{30}\text{OH}$ ] 系 Rohm & Hass 公司的产品。环己烷是分析纯试剂, 再经适当处理<sup>[2]</sup>。水是经过重蒸的离子交换水。

**实验方法** 全部实验是在  $25^\circ\text{C}$  下进行的。

吸附的实验方法同前<sup>[2,2]</sup>。接触角的测定方法如下: 我们采用比色槽的石英玻璃片作实验, 石英玻璃先用新配的热洗液浸泡, 再用蒸馏水洗净。测定时将石英玻璃片水平地浸入约  $20 \text{ mL}$  浓度已知的表面活性剂水溶液中, 静置  $30 \text{ min}$ , 然后将环己烷小滴(直径约  $2\sim 3 \text{ mm}$ )通过毛细管加在石英玻璃片下方的石英/水界面上(图1)。用目镜上安装有量角器的读数显微镜直接测量石英-水-环己烷的接触角( $\theta_*$ ), 直到读数恒定。为了使表面活性剂在油-水两相的分配和在三个界面(固/油、固/水、和油/水)上的吸附达到平衡, 液滴静置平衡至少  $14 \text{ h}$ 。由于环己烷小滴的体积远小于水相的, 而且三个界面的面积也都很小, 因此分配和吸附对于水相中表面活性剂浓度的影响可以忽略。 $\theta_*$  值是多次测定的平均值, 最大偏差不超过  $\pm 5^\circ$ 。

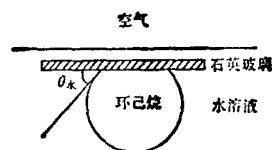


图1 石英-水-环己烷体系的接触角( $\theta_*$ )示意图

## 结果和讨论

**吸附等温线和吸附层模型** 图2是硅胶自水中吸附 Triton X-100<sup>[2]</sup> 和 Triton X-305 以及自环己烷中吸附 Triton X-100<sup>[2]</sup> 的吸附等温线。我们曾根据硅胶自水和自环己烷中吸附

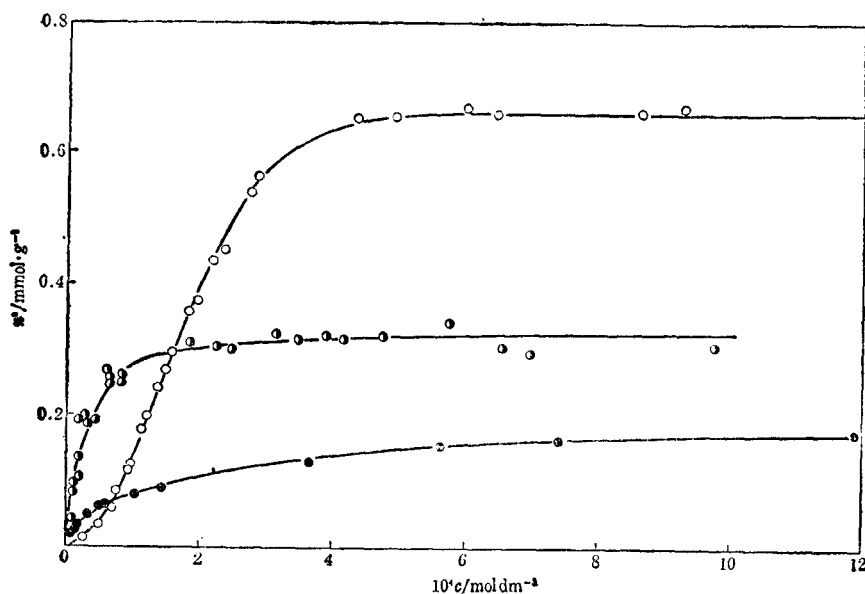


图2 Triton X-100 和 Triton X-305 在硅胶上的吸附等温线( $25^\circ\text{C}$ )

- 自 Triton X-100 的水溶液中吸附;
- ◐—自 Triton X-100 的环己烷溶液中吸附;
- 自 Triton X-305 的水溶液中吸附

Triton X-100 的极限值, 结合硅胶的比表面数据和 TritonX-100 的分子模型, 并参考了分子间力的知识, 提出 Triton X-100 在  $\text{SiO}_2$ /环己烷界面上的吸附是单分子层的, 而在  $\text{SiO}_2$ /水界面上的吸附是双分子层的模型<sup>[9]</sup>。在  $\text{SiO}_2$ /环己烷界面上, 分子是以乙氧基链躺在表面, 而以碳氢链伸入环己烷的方式取向的, 如图 3(a) 所示。在  $\text{SiO}_2$ /水界面上, 分子在第一层中是以乙氧基链躺在表面上, 而以碳氢链朝向水相; 第二层中分子的取向是以碳氢链朝向第一层的碳氢链, 而将乙氧基链伸入水相, 如图 3(b) 所示。



图3 Triton X-100 的吸附层模型

□ 乙氧基链; ~ 碳氢链  
(a) 在石英/环己烷界面; (b) 在石英/水界面

硅胶自水中吸附 Triton X-305 的结果也与上述双分子层的吸附模型相符。硅胶自水中吸附 Triton X-305 的等温线是 Langmuir 型的(图 2)。用 Langmuir 公式处理实验数据, 可得极限吸附量为  $0.21 \text{ mmol/g}$ , 约相当于自水中吸附 Triton X-100 时的  $1/3$ , 与这两种分子所含乙氧基数的比例 ( $9.5/30$ ) 相符, 说明分子以乙氧基链躺在  $\text{SiO}_2$  表面的吸附方式是合理的。另一方面, Triton X-305 在低浓度等温线起始部分的斜率远大于 Triton X-100 的(图 2), 反映前者的吸附能比后者的大得多; 这也支持了分子是以乙氧基链躺在  $\text{SiO}_2$  表面的吸附模型。

**吸附层的润湿性能(接触角)——吸附模型的进一步验证** 为了进一步验证上述吸附模型, 我们测定了石英-水-环己烷的接触角( $\theta_*$ )与非离子表面活性剂浓度的关系, 并将其与硅胶吸附非离子表面活性剂的等温线结合起来讨论。但在讨论之前, 首先应当指出我们将硅胶上的吸附数据与石英玻璃上的接触角数据相连系的根据。实验表明, 材料性质相似的固体, 不管是多孔的还是无孔的, 也不管比表面多大, 对同一气体的物理吸附, 只要以单位面积的吸附量或  $v/v_m$  (其中  $v$  和  $v_m$  分别是吸附量和单分子层饱和吸附量) 对  $P/P_0$  (其中  $P$  和  $P_0$  分别是平衡压力和饱和蒸气压力) 作图, 则所得吸附等温线就将重合在一起<sup>[8~10]</sup>, 例如 Kiselev 等<sup>[8]</sup> 的许多实验证明无孔的石英粉、玻璃小球和多孔硅胶对正戊烷等碳氢化合物、氮、甲醇和水的吸附都符合这一规律。类似的现象在固/液界面的吸附中也同样存在<sup>[11]</sup>, 所不同的只是以浓度代替压力。硅胶和石英的成分都是  $\text{SiO}_2$ , 因此可以假定它们对同一溶液的吸附等温线应符合上述规律。

图 4 是  $\theta_*$  与水相中 Triton X-100 浓度的关系, 图上还绘出了硅胶吸附 Triton X-100 的等温线。由图可见, 随 Triton X-100 浓度的增大,  $\theta_*$  先升后降。这是因为开始吸附时分子的乙氧基链接触表面而碳氢链朝外, 结果随浓度升高表面逐渐形成一层憎水的碳氢链膜, 故  $\theta_*$  升高。 $\theta_*$  的最大值约在极限吸附量的  $1/2$  处, 即约在第一个单分子层饱和时。浓度继续升高, 形成分子取向相反的第二层, 这时分子以亲水的乙氧基朝外, 因此膜的亲水性又增强了, 故  $\theta_*$  又下降了。

另一有趣的现象是第一层吸满第二层开始吸附之后, 石英玻璃片下方的环己烷小滴开始

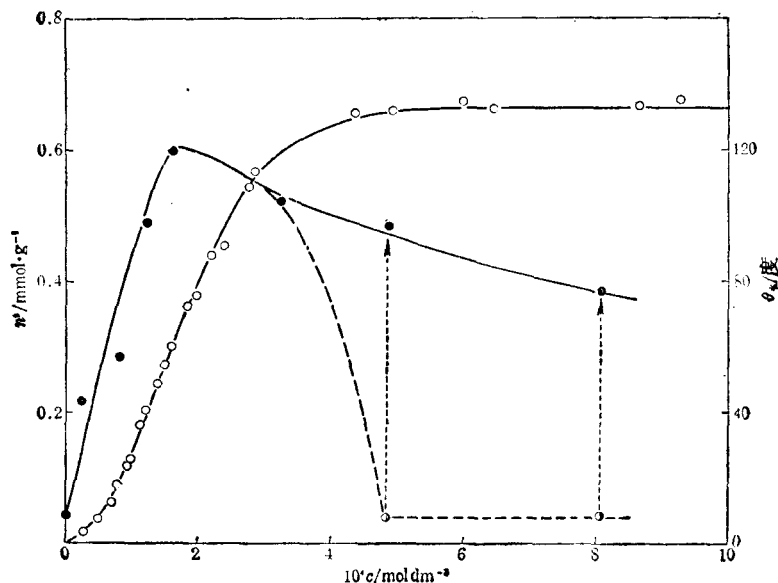


图4 Triton X-100 在  $\text{SiO}_2$ /水界面上的吸附和  $\text{SiO}_2$ -水-环己烷的接触角  $\theta_*$  的关系 (25°C)  
 ○—Triton X-100 在硅胶/水界面上的吸附数据;  
 ●—石英-水-环己烷的平衡接触角数据;  
 ●—石英-水-环己烷的起始接触角数据;  
 c 为水相中 Triton X-100 的摩尔浓度

时易于滑动(这时  $\theta_*$  很小, 见图 4 的起始接触角数据), 但静置一段时间后就不易滑动, 好象沾上了(这时  $\theta_*$  变大, 见图 4 的平衡接触角数据)。静置时间与 Triton X-100 的浓度有关, 浓度越大, 使环己烷小滴沾上所需的时间越长。这一现象也可用上述模型来解释。开始吸附第二层后, 表面的亲水性增强了, 故环己烷对表面的润湿性变差, 表现为小滴易于滑动,  $\theta_*$  变小。但  $\text{SiO}_2$  自环己烷中吸附 Triton X-100 时, 只能形成单分子吸附层, 如图 3(a) 所示。因此只要静置时间足够, 原来在水溶液中时  $\text{SiO}_2$  表面形成的第二吸附层会因溶入环己烷小滴而被剥去, 结果露出的是第一层吸附分子的碳氢链表面, 大大增进了环己烷对表面的润湿性。也就是说,  $\theta_*$  变大了\*。这种  $\theta_*$  由小变大的现象可以作为  $\text{SiO}_2$  自水中吸附 Triton X-100 时可形成双分子层, 而自环己烷中吸附时只能形成单分子层的有力佐证。图 5 示意了起始  $\theta_*$  和静置后的平衡  $\theta_*$  所以不同的原因。

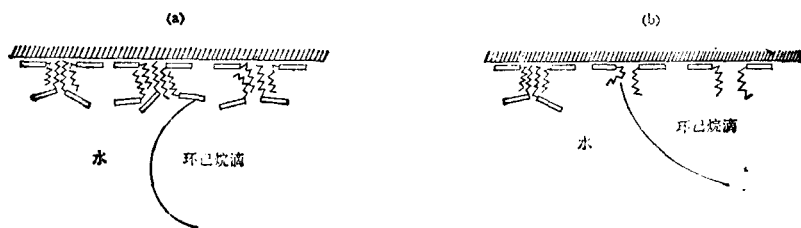


图5 石英-水-环己烷的接触角  $\theta_*$  变化的解释  
 (a) 起始的  $\theta_*$ , 较小(如图中所示的  $< 90^\circ$ )  
 (b) 平衡的  $\theta_*$ , 较大(如图中所示的  $> 90^\circ$ )

\* 在实验中还观察到,  $\theta_*$  由小变大的过程常常是突然发生的, 这可能与第二层的水化膜的破裂机制有关。

图6是Triton X-305溶液的实验结果,  $\theta_*$ 也是随表面活性剂浓度的增大先升后降, 说明上述吸附模型对Triton X-305可能也适用。但有几点不同, 首先是对于Triton X-305体系,  $\theta_*$ 的最大值只有约40°, 比Triton X-100的(约120°)小得多。这可能是因为Triton X-305有较长的乙氧基链, 当表面铺满一分子层时, 裸露的碳氢链在表面上占的比例要比

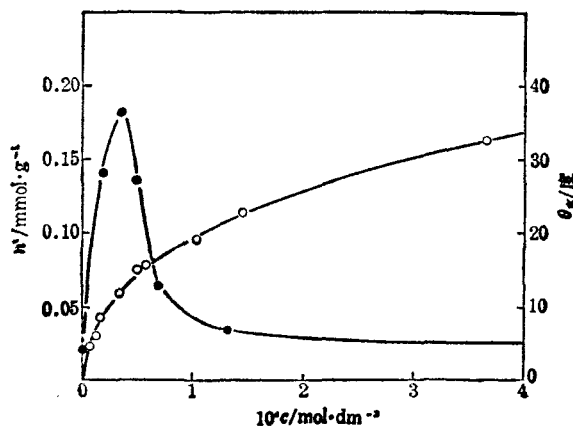


图6 Triton X-305在 $\text{SiO}_2$ /水界面上的吸附和 $\text{SiO}_2$ -水-环己烷的接触角 $\theta_*$ 的关系(25°C)

○—Triton X-305在硅胶/水界面上的吸附数据;  
●—石英-水-环己烷的平衡接触角数据;  
c为水相中Triton X-305的摩尔浓度

Triton X-100的小, 结果使 $\theta_*$ 较小。其次是 $\theta_*$ 的最高点约在极限吸附量的1/4至1/3处, 而不是在1/2处。这可能是因为Triton X-305在第一层吸附还没有饱和时即已开始第二层的吸附, 也可能是硅胶和石英玻璃的性质毕竟有所不同而引起的。最后一点是对于Triton X-305的体系, 没有观察到 $\theta_*$ 在静置后由小变大的现象。这可能是因为Triton X-305的油溶性差, 不能在环己烷中很好溶解, 致使 $\text{SiO}_2$ 表面原在水溶液中形成的第二层Triton X-305不能被环己烷剥去\*。但无论如何, 对于说明吸附模型最重要的一点, 即 $\theta_*$ 随Triton X-305浓度的增大先升后降这个事实是可以肯定的。我们希望将来能进一步

将固/水、固/油和油/水三个界面的吸附现象与润湿现象相联系, 作出更细致的分析。

### 参 考 文 献

- [1] Gao, Y.-Y.; Yue, C.-Y.; Lu, S.-Y.; Gu, W.-M.; Gu, T.-R., *J. Colloid Interface Sci.*, **1984**, *100*, 581.
- [2] 高月英, 肖力, 顾惕人, *化学学报*, **1985**, *43*, 1030.
- [3] Elton, G. A. H., "Electrical Phenomena and Solid/Liquid Interface Proceedings of the Second International Congress of Surface Activity III", Butterworths, London, 1957, p. 161.
- [4] Buch, B. J.; Bartell, L. S.; *J. Phys., Chem.*, **1960**, *64*, 513.
- [5] Bisio, P. D.; Cartledge, J. G.; Keesom, W. H.; Radke, C. J., *J. Colloid Interface Sci.*, **1980**, *78*, 225.
- [6] 戴闻光, 高月英, 赵振国, 顾惕人, *高等学校化学学报*, **1981**, *2*, 495.
- [7] 赵振国, 顾惕人, *催化学报*, **1984**, *5*, 295.
- [8] Kiselev, A. V., "The Structure and Properties of Porous Materials" ed. by Everett, D. H.; Stone, F. S., Butterworths, London, 1958, p. 195.
- [9] Broekhoff, J. C. P.; Linsen, B. G., "Physical and Chemical Aspects of Adsorbents and Catalysts", ed. by Linsen, B. G., Academic Press, London and New York, 1970, Chap. 1.
- [10] Greag, S. J.; Sing, K. S. W., "Adsorption, Surface Area, and Porosity", 2nd Edn., Academic Press, London, 1982, Chap. 5.
- [11] 顾惕人, *科学通报*, **1978**, *23*, 266.

\* 由于Triton X-305的强亲水性, 原来在水中吸附时形成的第二吸附层的水化膜可能相当坚固, 不易破裂, 这也可能是使第二层Triton X-305不能被环己烷剥去的原因。

## ADSORPTION AND WETTING

### I. THE CONFIGURATION OF ADSORBED NONIONIC SURFACTANTS ON $\text{SiO}_2$ /CYCLOHEXANE AND $\text{SiO}_2$ /WATER INTERFACES

LI WAI-LIANG GAO YUE-YING XIAO LI GU TI-REN\*

*(Department of Chemistry, Peking University, Peking)*

#### ABSTRACT

Based on the adsorption data of Triton X-100 on silica/water and silica/cyclohexane interfaces and the adsorption of Triton X-305 on silica/water interface, two adsorption models have been proposed. On silica/cyclohexane interface, the adsorption of Triton X-100 is of monolayer. The molecules in the monolayer are presumed to be attached to the silica surface by their EO chain such that their hydrocarbon chains are exposed to the cyclohexane phase. On silica/water interface, the adsorption of Triton X-100 or Triton X-305 is of double molecular layer. The orientation of the surfactant molecules in the first layer are similar with that on the silica/cyclohexane interface. The molecules in the second layer are postulated to adsorb on the first layer but in the opposite orientation, with EO chain directed toward the adsorption medium.

The contact angle of quartz-water-cyclohexane ( $\theta_w$ ) as a function of the concentration of Triton X-100 and Triton X-305 in water has been measured with flat quartz glass slides employing the captive drop (cyclohexane) technique. The observed  $\theta_w$  rose from a value  $< 10^\circ$  to a maximum of about  $120^\circ$  for Triton X-100 and of about  $40^\circ$  for Triton X-305 as the concentration of surfactant in water increased, and then fell, as the concentration further increased. The results are consistent with the proposed adsorption models.