

• 研究简报 •

## 新型三硅氧烷表面活性剂在低能表面的铺展机理

张 越<sup>a</sup> 张高勇<sup>\*,a,b</sup> 韩 富<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> 山西大学化学与化工学院 太原 030006)

(<sup>b</sup> 中国日用化学研究院 太原 030001)

(<sup>c</sup> 北京工商大学化学与环境工程学院 北京 100037)

**摘要** 为了了解三硅氧烷类表面活性剂在低能表面上的铺展机理, 实验研究了 5 种新型葡糖酰胺类三硅氧烷在石蜡表面铺展行为与时间以及浓度的关系. 结果显示: 在大多数情况下, 葡糖酰胺类三硅氧烷在石蜡表面的铺展是由三相线处非平衡毛细作用力导致, 在高浓度的 **I**, **II** 体系中, 表面张力梯度参与驱动液滴的铺展. 此外, 研究发现表面活性剂的 HLB 值以及分子体积明显影响其铺展能力, 具有适当 HLB 值的 **II** 在石蜡表面显示了一定的超铺展行为, 并在各浓度下均表现出最佳铺展性能.

**关键词** 三硅氧烷; 葡糖酰胺; 铺展; 低能表面; 超铺展

## Spreading Mechanism of New Glucosamide-based Trisiloxane Surfactant on Low-Energy Surface

ZHANG, Yue<sup>a</sup> ZHANG, Gao-Yong<sup>\*,a,b</sup> HAN, Fu<sup>c</sup>

(<sup>a</sup> College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006)

(<sup>b</sup> China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001)

(<sup>c</sup> College of Chemical and Environmental Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100037)

**Abstract** In order to find the mechanism for spreading and superspreading behavior of trisiloxane surfactant on low-energy surface, the time-dependent and the concentration-dependent spreading performances of five new glucosamide-based trisiloxane on paraffin wax surface were investigated. The results showed that: in most cases, the spreading of these surfactants was driven by the unbalanced capillary force on the three-phase contact line, and that surface tension gradient participated the spreading process of surfactant **I**, **II** with higher concentration. Moreover, the spreading performance was affected by the HLB values and molecular volume of surfactant. Surfactant **II** with modest HLB value showed the best spreading performance within all concentrations, which also showed some superspreading behavior on paraffin wax surface.

**Keywords** trisiloxane; glucosamide; spreading; low-energy surface; superspreading

如何改善水溶液在低能表面的铺展性能是涂料、化妆品、农药等许多技术领域都涉及到的一个重要课题. 对于某些植物的蜡质叶面、聚苯乙烯表面等表面能非常低的固体表面, 普通的表面活性剂并不能使水溶液呈现较好的铺展性能. 三硅氧烷类硅表面活性剂已被证明可

以明显提高水溶液在低能表面铺展性能, 特别是以聚氧乙烯基为亲水基团的三硅氧烷表面活性剂可在聚苯乙烯等低能表面显示出超铺展行为<sup>[1,2]</sup>, 因而有关三硅氧烷类硅表面活性剂的铺展行为以及铺展机理引起人们广泛的关注.

\* E-mail: zyyf@vip.sina.com

Received March 21, 2006; revised October 8, 2006; accepted November 15, 2006.

国家“十·五”科技攻关(No. 2004BA308A25-14)资助项目.

尽管目前已经得出了一些关于三硅氧烷表面活性剂的铺展机理以及影响铺展性能的因素,但确切的铺展机理仍不甚明了.特别是对铺展机理的解释存在多种不同的认识,即认为溶液中形成了和溶液的浊度相关的特殊的聚集体导致的铺展<sup>[2~6]</sup>,或者是由于液滴在铺展时形成了前驱膜<sup>[4]</sup>,以及由于表面张力梯度(Marangoni 效应)驱动的铺展<sup>[1,7,8]</sup>.此外,目前所有的三硅氧烷铺展机理以及规律几乎全部来自于聚氧乙烯类三硅氧烷表面活性剂,因此有关其他亲水基团的三硅氧烷表面活性剂是否也具有超铺展性能,其铺展机理是否与聚氧乙烯类三硅氧烷相同等问题还非常值得探究,而对这些问题的解答将非常有利于设计与合成更高效的硅表面活性剂.

为了对上述问题进行解释,实验中采用了 5 种新型葡萄糖酰胺类三硅氧烷.如图 1 所示.其中利用侧链调整表面活性剂的 HLB 值(表面活性剂 **II**, **III**, **IV**).此外,表面活性剂 **V** 为 gemini 类型.论文中主要通过研究上述 5 种表面活性剂在石蜡表面的铺展行为,对上述问题进行了初步的探索.

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

五种葡萄糖酰胺基的三硅氧烷表面活性剂由实验室制备,其结构如图 1 所示.各表面活性剂的合成方法以及具体光谱分析、元素分析数据可参见本课题组相关文献<sup>[9~11]</sup>.

各表面活性剂不同浓度的溶液由二次重蒸馏水配制,且均在配制后 2 h 内使用.固体石蜡(熔点 56~58℃,

Scharlau Chemie, S.A.公司).将待测表面用二次重蒸馏水冲洗 3~5 次,室温干燥,放置干燥器内 24 h 后测定.测定温度(28±2)℃;环境湿度 50%±2%.每个样品测试 5 次,实验结果取平均值.

### 1.2 实验方法

动态表面张力用悬滴法测定(DSA100, Kruss 公司).表面活性剂溶液粘度由流变仪测定(RS600, HAAKE 公司).

实验中用微量进样器将表面活性剂溶液滴于固体石蜡表面,分别测定动态铺展面积(液滴体积 5 μL)和动态接触角(液滴体积 2 μL).液滴铺展过程由 CCD 摄像机动态捕捉(30 fps),并由图像分析软件进行接触角以及铺展面积分析.

## 2 结果与讨论

### 2.1 铺展性能

实验测得二次重蒸水(表面张力 72.09 mN·m<sup>-1</sup>,液滴体积 2 μL)在石蜡表面的接触角为 103°,文献中显示石蜡表面的润湿临界表面张力  $\gamma_c$  为 26 mN·m<sup>-1</sup><sup>[12]</sup>.由此可以认为石蜡表面为典型的具有强疏水性质的低能表面.

实验中选取了  $w=0.03\%\sim 1\%$  范围的五种葡萄糖酰胺基三硅氧烷表面活性剂 **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**,测定其在石蜡表面的铺展情况.根据前期工作数据<sup>[9~11]</sup>可知,上述浓度范围内的各表面活性剂溶液的平衡表面张力均低于 26 mN·m<sup>-1</sup>,根据润湿临界表面张力的定义各浓度的液滴均可在石蜡表面发生自发铺展.实验结果证实

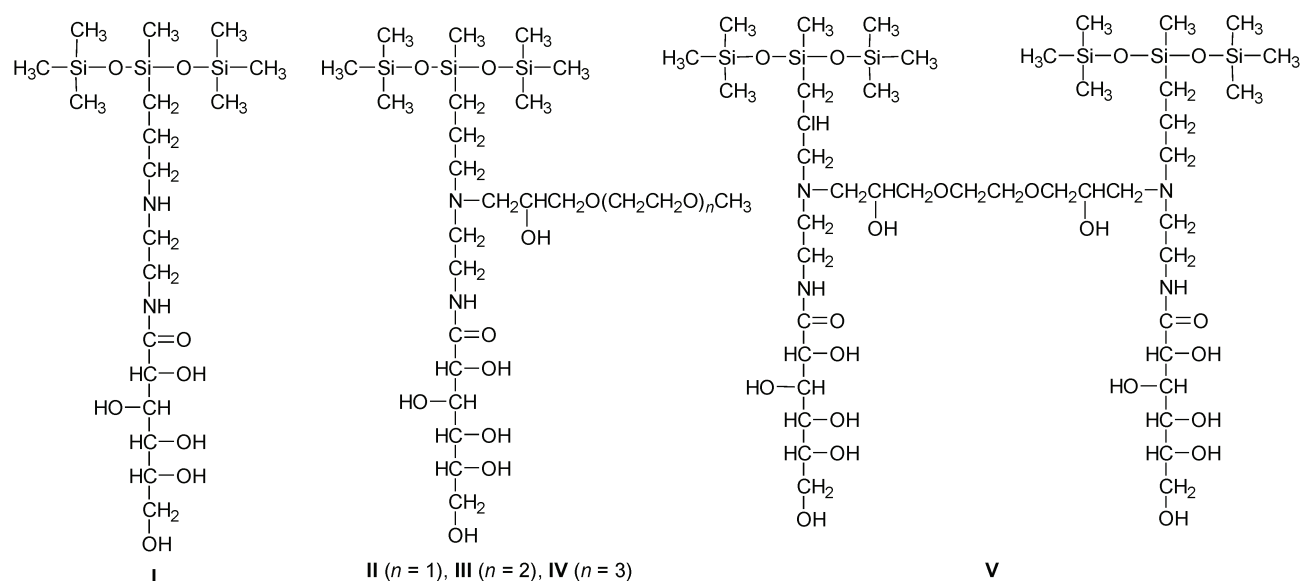


图 1 葡萄糖酰胺三硅氧烷表面活性剂(**I**~**V**)结构

Figure 1 The structure of trisiloxane surfactant **I**, **II**, **III**, **IV**, **V**

了这一点, 并显示了随时间或表面活性剂浓度增加, 液滴铺展面积逐渐增加的现象.

实验测定了 5  $\mu\text{L}$  不同浓度的 **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** 在石蜡表面铺展 5 s 时的铺展面积, 并测定了相同体积的二次蒸馏水放置于石蜡表面 5 s 后形成的石蜡/水界面面积. 将上述两面积相除, 其比值可以显示出表面活性剂体系相对于纯水体系的铺展能力. 图 2 显示了铺展面积比与表面活性剂浓度的关系. 由图中可以得出: 各体系的铺展面积随表面活性剂浓度增加而增加; 表面活性剂 **II** 在各浓度下均显示了最大的铺展面积, 其中在 1% 浓度下可以达到水铺展面积的 12 倍左右, 表明葡糖酰胺基三硅氧烷也具有类似聚氧乙烯基三硅氧烷的超铺展性能.

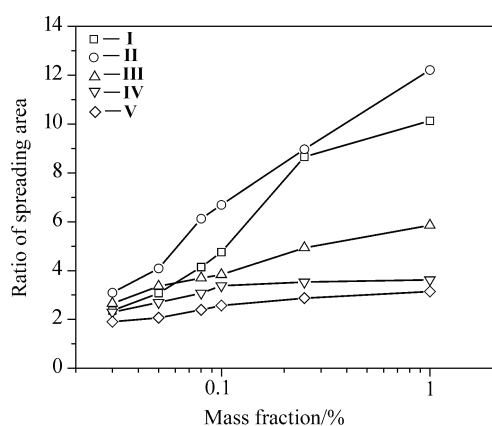


图 2 铺展面积比与浓度关系

Figure 2 The relation between the ratio of spreading area and mass fraction

## 2.2 影响铺展性能的因素

在实验使用浓度中, 各体系的平衡表面张力均在  $20 \sim 22 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$  范围内, 但铺展性能却有较大差异, 由此可以推测葡糖酰胺三硅氧烷表面活性剂的铺展机理可能与表(界)面张力的动态行为有关. 由于液滴在固体表面铺展是一个新的表(界)面不断产生, 且表面活性剂不断从体相扩散并吸附到新的表(界)面的过程, 因而表面活性剂从体相吸附到界面的速率将明显影响体系的铺展性能. 实验试图通过对动态表面张力行为的研究来推测各表面活性剂从体相吸附到表(界)面的速率差异.

通过对不同浓度体系的动态表面张力研究发现: 铺展性能较差的 **IV** 和 **V** 体系的动态表面张力随时间变化明显, 达到平衡界面张力所用时间较长; 而铺展性能较好的 **I**, **II**, **III** 体系达到平衡界面张力所需时间较短. 以  $w=0.1\%$  浓度下各体系 60 s 内的动态表面张力为例(图 3): 此时各体系的表面活性剂浓度均高于其相应的 CAC 值<sup>[9~11]</sup>, 表面活性剂应在气/液界面达到饱和吸附, 但各体系的动态表面张力仍显示出一定的时间效应. 其中 **I**,

**II** 和 **III** 达到平衡表面张力所需时间明显小于 **IV** 和 **V** 体系. 由此可以推测: 在铺展过程中产生新的表(界)面时, **IV** 和 **V** 从液滴体相移动到界面的速度较慢, 导致液/气和固/液表(界)面张力较高, 从而显示出较差的铺展性能; 而 **I**, **II** 和 **III** 扩散并吸附于新的表(界)面的速率较快, 使体系的表(界)面张力能够较快地降低, 从而显示了较好的铺展性能.

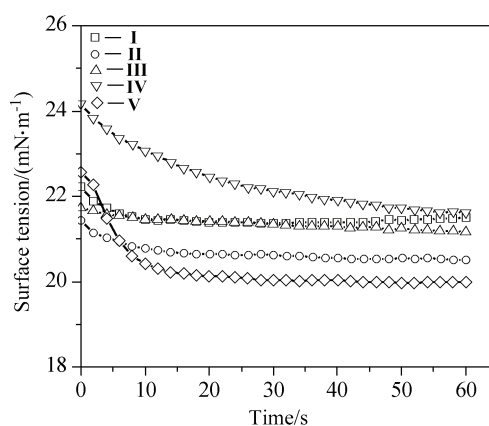


图 3  $w=0.1\%$  下 5 种表面活性剂的动态表面张力

Figure 3 The dynamic surface tension of 5 surfactants ( $w=0.1\%$ )

此外, 一些文献认为三硅氧烷表面活性剂的铺展性能与溶液浊度相关, 适当的浊度有利于体系显示较好的铺展性能<sup>[2~5,13]</sup>. 本课题的前期工作也发现了类似规律: 具有适当混浊程度的 **II** 在植物叶面显示了最好的润湿能力, 而完全透明的 **IV** 体系润湿能力较差<sup>[14]</sup>. 由于表面活性剂溶液浊度与表面活性剂的 HLB 值密切相关, 因而实验确定了 HLB 值与铺展性能间的关系. 表 1 列出了各体系的 HLB 值以及分子体积, 结合图 2 可以看出具有适中 HLB 值的 **II** 显示了最好的铺展性能, 这一结论与 Wagner<sup>[15]</sup>对聚氧乙烯基链长与三硅氧烷铺展性能影响的研究结论相符. 值得注意的是: Wagner 研究认为 EO 数为 8 的三硅氧烷在其同系物中具有最强的超铺展性能, 而其 HLB 值与本课题中具有最好铺展性能的 **II** 的 HLB 值非常接近(表 1)<sup>[14]</sup>. 此外, 文献中曾研究了一系列脂肪醇聚氧乙烯醚类表面活性剂( $A_{12}E_n$ )的铺展性能, 并认为 EO 数为 4 或 5 时铺展性能最好<sup>[4]</sup>. 由表 1 可见, 具有最佳铺展性能的脂肪醇聚氧乙烯醚类表面活性剂的 HLB 值也大致符合葡糖酰胺三硅氧烷表面活性剂体系的规律.

液滴铺展时将不断形成新的表(界)面, 为了使体系的表面自由能降低, 需要表面活性剂单体不断地吸附于新产生的表(界)面, 因而液滴铺展的过程也是表面活性剂单体由胶束等聚集体中分离, 并扩散、吸附到表(界)

面的过程. 较低 HLB 值的表面活性剂水溶性较差, 在水相中倾向以表面活性剂分散相(如大聚集体、液晶等)存在, 因而表面活性剂分散相分解成胶束或单体的过程相对缓慢, 导致表(界)面张力不能迅速降低. 反之, 较高 HLB 值的表面活性剂更倾向于以胶束、半胶束、甚至以单体形式存在于水相中, 而脱离水相吸附到界面的趋势相对较弱, 由此导致了表面活性剂在液滴铺展时不能快速在表(界)面达到饱和吸附. 从 **IV** 的动态表面张力曲线(图 4)可以看出: 虽然 **IV** 具有类似 **II**, **III** 的分子体积, 但较强的亲水性导致其不能在气液界面的吸附迅速达到饱和, 表面张力显示出了明显的时间效应.

水溶液中, 较大的表面活性剂水化分子体积将对铺展性能产生负面影响. 尽管表 1 计算结果并未考虑水化影响, 但 **V** 的分子体积明显大于其它体系, 不难推测 **V** 也应当具有较大的水化分子体积. 因此, 尽管 **V** 的 HLB 值类似 Silwet L 77<sup>®</sup>, 但 **V** 较大的分子体积导致其在溶液中扩散和吸附速率较慢, 不能有效地降低体系的表(界)面张力, 从而导致 **V** 显示了较差的铺展性能.

此外, 由于液体粘度差异也会影响体系铺展性能, 因而实验测定了不同浓度的 **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** 的流变性能并与纯水体系进行比较, 实验结果显示: 各体系的粘度与纯水体系基本相同, 且显示了明显的牛顿流体特征, 这可能是由于各体系中表面活性剂浓度较低所致. 可以推测各体系铺展性能差异不是由体系粘度导致.

### 2.3 铺展机理

为了进一步了解葡萄糖酰胺基三硅氧烷表面活性剂的铺展机理, 实验对液滴铺展性能与时间的关系进行了详细的研究. 由于液滴在石蜡表面的铺展呈规则圆形, 因此可以得出其铺展半径. 实验研究了 0~2 s 内铺展速度与浓度的关系. 在研究铺展半径与时间的关系中发现: 不同浓度 **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** 液滴铺展半径与时间的关系可以很好地符合幂次法则, 即符合  $R(t)=C \cdot t^{\alpha}$ . 对于通过在液、固、气三相线处非平衡表(界)面张力导致的铺展, 其铺展半径与时间的关系符合 Tanner 法则<sup>[16]</sup>, 即:

$$R(t)=\Omega^{\frac{3}{10}}\left(\frac{\gamma \cdot t}{\eta}\right)^{\frac{1}{10}}$$

其中  $\Omega$  为液滴体积,  $\gamma$  为气液表面张力,  $\eta$  为液相粘度,  $R$  为液滴铺展半径,  $t$  为时间. 通常情况下由于液滴体积、表面张力、液体粘度均恒定或变化很小, 可以认为三相线处非平衡表(界)面张力导致的铺展应当符合幂次函数中  $t$  的幂值为 0.1 的情况:  $R(t) \propto C \cdot t^{0.1}$ <sup>[17,18]</sup>. 而对于完全由表面张力梯度导致的超铺展行为, 在最大铺展速度条件下符合  $R(t) \propto C \cdot t$  的线性关系, 即其  $t$  的幂值为 1<sup>[17,18]</sup>.

实验中 **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** 这 5 种表面活性剂在不同浓度下均符合幂次法则, 通过  $R(t)=C \cdot t^{\alpha}$  可以得到很好的拟合曲线. 通过对不同浓度的表面活性剂 **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** 铺展半径与时间的关系用幂次法则  $R(t)=C \cdot t^{\alpha}$  拟合, 可以得到一系列幂值  $\alpha$ , 图 4 显示了不同浓度下各体系幂值  $\alpha$  与浓度的关系. 以幂值 0.1 为界线, 可以将不同浓度下各体系的铺展行为分为  $\alpha > 0.1$ ,  $\alpha = 0.1$ ,  $\alpha < 0.1$  三类.

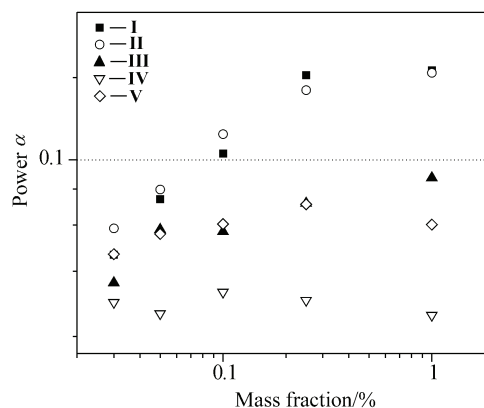


图 4 幂值  $\alpha$  与 **I**~**V** 质量分数关系

Figure 4 The power  $\alpha$  of **I**, **II**, **III**, **IV**, **V** systems at different mass fraction

实验通过分析典型例子对上述三种情况下的铺展

表 1 各表面活性剂的 HLB 值以及分子体积<sup>[14]</sup>

Table 1 The HLB values and molecular volume of surfactants

	<b>I</b>	<b>II</b>	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	Silwet L-77 <sup>®</sup>	A <sub>12</sub> E <sub>n</sub>
HLB value <sup>a</sup>	9.8	10.9	11.1	11.7	10.4	10.9 (EO8)	9.8 (n=4); 11.0 (n=5)
Molecular volume/ (cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup> )	288.8	364.7	390.0	415.2	672.3	384.4 (EO8)	231.2 (n=4); 256.4 (n=5)

\*各表面活性剂的 HLB 值和分子体积由 Molecular Modeling Pro V6.0 软件计算<sup>[14]</sup>.



机理进行具体解释. 如图 5 所示, 表面活性剂 **I** 在 0.1% 质量分数下可以很好地符合 Tanner 法则, 对其铺展半径、铺展时间取对数并进行线性拟合, 其斜率为 0.09996 (相关系数  $R=0.9902$ ), 符合  $R(t) \propto C \cdot t^{0.1}$  关系. 可以推测在该浓度下, 表面活性剂 **I** 的铺展由三相线处非平衡表(界)面张力驱动, 或者说非平衡表(界)面张力为占据绝对优势的铺展驱动力. 由于前期工作中发现表面活性剂 **I**, **II** 与 Silwet L-77® 具有类似的超铺展能力<sup>[14]</sup>, 而 Silwet L-77® 被认为是由于表面张力梯度导致的铺展<sup>[1]</sup>. 可以推测高浓度下的 **I**, **II** 在石蜡表面也存在类似的由表面张力梯度导致的铺展, 而图 4 中表面活性剂 **II** 在 1% 质量分数下符合  $R(t) \propto C \cdot t^{0.17}$  的关系证明了这一点. 1% 质量分数下 **II** 体系中  $t$  的幂值大于 Tanner 法则中的 0.1, 而小于完全由表面张力梯度导致的铺展  $[R(t) \propto C \cdot t]$  的幂值 1. 可以认为三相线处非平衡表(界)面张力不再是高浓度下的 **I**, **II** 在石蜡表面唯一的铺展驱动力, 液滴表面的表面张力梯度也促使了铺展的进行.

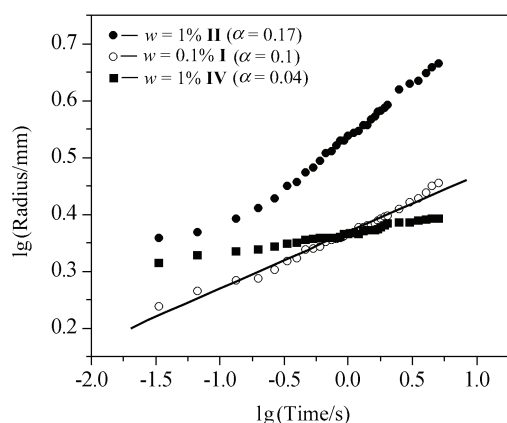


图 5 葡糖酰胺基三硅氧烷在石蜡表面典型的动态铺展行为  
Figure 5 Typical dynamics spreading of aqueous glucosamide-based trisiloxane drop on paraffin wax

1% 的 **IV** 表现出典型的幂值小于 0.1 的铺展半径与时间关系. 当 Tanner 法则中的表面张力为时间的函数时, 则可以推出幂值小于 0.1 的情况. 虽然在实验中各体系采用的浓度均高于相应的 CAC 值, 但由于铺展过程中不断产生新的表(界)面, 而表面活性剂需要从体相不断扩散并吸附到新的表(界)面, 由此各体系在铺展过程中的表面张力为动态变化, 且应大于平衡表面张力. 即液滴在铺展时不能恒等于平衡表面张力, 这种情况说明 **III**, **IV**, **V** 以及较低浓度的 **I**, **II** 在石蜡表面的铺展与各体系的动态表面张力相关.

### 3 结论

葡糖酰胺类三硅氧烷表面活性剂的铺展性能与 HLB 值相关, 具有适当 HLB 值的 **I**, **II** 体系在石蜡表面显示了一定的超铺展行为. 较大的分子体积(表面活性剂 **V**)可明显影响铺展性能. 此外, 葡糖酰胺类三硅氧烷表面活性剂在低能表面的铺展可由三相线处非平衡的表(界)面张力驱动, 而表面活性剂在体相以及界面的动态性质(扩散、吸附、解吸等)对体系的铺展性能有明显影响. 高浓度下 **I**, **II** 体系的铺展为表面张力梯度与非平衡的表(界)面张力共同作用的结果.

### References

- Nikolov, D. A.; Wasan, D. T.; Chengara, A.; Koczko, K.; Policello, G. A.; Kolossvary, I. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *96*, 325.
- Ananthapadmanabhan, K. P.; Goddard, E. D.; Chandar, P. *Colloids Surf.* **1990**, *44*, 281.
- Hill, R.; He, M.; Davis, H.; Scriven, L. *Langmuir* **1994**, *10*, 1724.
- Stoebe, T.; Lin, Z.; Hill, R.; Ward, D.; Davis, T. *Langmuir* **1997**, *13*, 7270.
- Stoebe, T.; Lin, Z.; Hill, R.; Ward, D.; Davis, T. *Langmuir* **1996**, *12*, 337.
- Venzmer, J.; Wilkowski, S. P. In *Pesticide Formulations and Application Systems*, Vol. 18, Eds.: Nalewaja, J. D.; Gross, G. R.; Scott, R. S., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, **1998**, p. 140.
- Chengara, A.; Nikolov, A. D.; Wasan, D. T. *Colloids Surf. A* **2002**, *206*, 31.
- Svitova, T. F.; Hill, R. M.; Radke, C. J. *Langmuir* **2001**, *17*, 335.
- Han, F.; Zhang, G. Y. *Colloids Surf. A* **2004**, *237*, 79.
- Han, F.; Zhang, G. Y. *Surf. Det.* **2004**, *7*, 175.
- Han, F.; Zhang, G. Y. *Tenside, Surfactants, Deterg.* **2003**, *40*, 332.
- Zhao, G.-X. *Surfactant Physical Chemistry*, Beijing, **1991**, p. 351 (in Chinese). (赵国玺, 表面活性剂物理化学, 北京, **1991**, p. 351.)
- Zhu, X.; Miller, W.; Scriven, L.; Davis, H. *Colloids Surf. A* **1994**, *90*, 63.
- Zhang, Y.; Zhang, G. Y.; Han, F. *Colloids Surf. A* **2006**, *276*, 100.
- Wagner, R.; Wu, Y.; Berlepsch, H. V.; Rexin, F.; Rexin, T.; Perepelitchenko, L. *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 621.
- Tanner, L. H. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1979**, *12*, 1473.
- Rafai, S.; Sarker, D.; Bergeron, V.; Meunier, J.; Bonn, D. *Langmuir* **2002**, *18*, 10486.
- Rafai, S.; Bonn, D. *Physica A* **2005**, *358*, 58.