

多极性基有机添加物对非离子表面活性剂溶液雾点的影响

吴锦屏 顾惕人*

(北京航空航天大学化学教研室 北京 100083)

摘要 测定了甲酸、乙酸、草酸、甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、丙三醇和葡萄糖对非离子表面活性剂 Triton X-100 和 Triton X-114 水溶液雾点的影响。低级脂肪酸和醇能使雾点升高, 升高的程度随酸或醇的碳氢链的增长而增加。但若在增加分子碳氢链长或碳氢部分的同时引入更多的羧基或羟基, 则雾点升高的效应将受到抑制。当极性基数目较多时, 可导致雾点显著下降。

关键词 雾点, 非离子表面活性剂, 有机添加物

一般非离子表面活性剂的极性部分常是由聚氧乙烯链组成的, 当溶于水时, 在聚氧乙烯链周围会形成水化层。升温时, 由于水化层的破坏, 使非离子表面活性剂的疏水性增强, 最终可导致相分离。一个透明的非离子表面活性剂水溶液在升温时突然因相分离而出现混浊时的温度就叫作雾点 (CP)。雾点不仅取决于非离子表面活性剂本身的分子结构^[1], 而且还与添加物的存在与否有关。添加物对雾点的影响已有不少研究和评述^[2~4]。关于有机添加物的分子结构对雾点的影响, 一般多注意同系物碳氢链长或不同极性基团的影响, 而分子中的极性基数目对雾点产生的影响则尚未见充分的研究。本工作测定了甲酸、乙酸、草酸、甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、丙三醇和葡萄糖对两种非离子表面活性剂 Triton X-100 (TX100) 和 Triton X-114 (TX114) 水溶液雾点的影响, 得到了有意义的规律性结果。

1 实验

Triton X-114 [$iso-C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_8OH$]系瑞士 Fluka Chemie AG 产品。Triton X-100 [$iso-C_8H_{17}C_6H_4(OC_2H_4)_{9\sim 10}OH$]是德国 Merck 公司产品。各有机添加物都是国产分析纯或化学纯试剂。全部溶液均以自制的去离子水配制而成。

雾点的测定采用升温法。测定时将 5mL 1% TX100 或 TX114 (重量%) 的水溶液 (加或未加添加物) 移入玻璃试管中, 插入温度计, 然后在水浴中逐渐升温, 升温速率控制在 $1\sim 2^\circ C/min$, 将溶液开始出现混浊时的温度取为雾点。每个样品测定多次, 取平均值。实验测得无添加物时 1% TX114 和 1% TX100 的雾点分别为 $25.0^\circ C$ 和 $67.5^\circ C$, 两者相差达 $40^\circ C$ 以上, 这有利于考察不同温度区中添加物对雾点的影响规律是否相似。

2 结果和讨论

图 1 和 2 是甲酸、乙酸和草酸分别对 TX100 和 TX114 溶液雾点的影响。由图可见雾点

和各添加物的浓度都呈相当好的直线, 但乙酸使雾点升高的效率大于甲酸的, 而草酸对雾点无可察觉的影响. 虽然 TX100 和 TX114 的雾点相去甚远, 但所得结果定性相似.

以上结果似乎说明增加低级脂肪酸的碳氢链长(由甲酸至乙酸)可增加提高雾点的效率, 但有意思的是若在加长碳链的同时引入极性的羧基(由甲酸至草酸), 则对雾点的影响起相反的效果(见图 1 和 2). 由此可以设想极性基数目多到一定程度的添加物应可使雾点下降. 由于多羧基的化合物不易得到, 因此我们设计了添加多羟基有机物的实验.

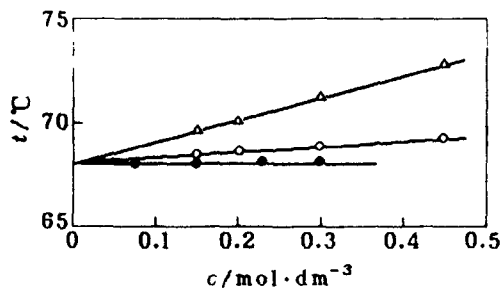


图 1 甲酸(○), 乙酸(△) 和草酸(●)
对 1% TX100 的雾点的影响
(t 为雾点温度, 下同)

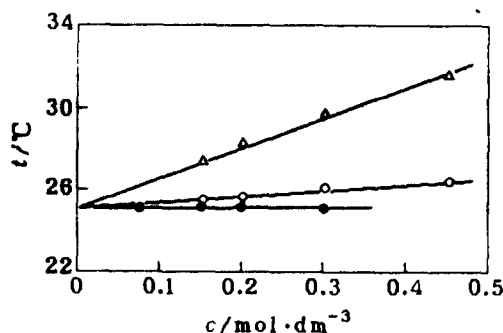


图 2 甲酸(○), 乙酸(△) 和草酸(●)
对 1% TX114 的雾点的影响

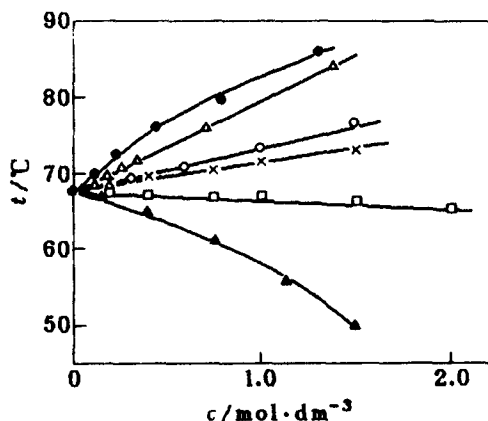


图 3 甲酸(○) 乙酸(△) 异丙醇(●) 乙二醇(×) 丙三醇(□) 和葡萄糖(▲)
对 1% TX100 的雾点的影响

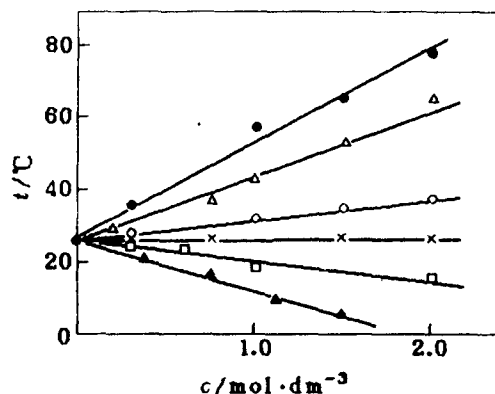


图 4 甲酸(○) 乙酸(△) 正丙醇(●) 乙二醇(×) 丙三醇(□) 和葡萄糖(▲)
对 1% TX114 的雾点的影响

图 3 和 4 是甲醇、乙醇、丙醇、乙二醇、丙三醇和葡萄糖分别对 TX100 和 TX114 溶液雾点的影响. 由图可见上面的预期得到了实验的证实. 无论是对 TX100 还是 TX114, 添加的低级脂肪醇的碳氢链越长, 雾点升高越多, 升高的程度依次是丙醇 > 乙醇 > 甲醇. 根据上面的推测, 若在增加碳链长度的同时引入极性的羟基, 应对雾点有相反的影响. 事实确是如此. 添加物由甲醇变为乙二醇, 雾点的升高明显下降. 当添加物为丙三醇时, 雾点不是升高而是降低了. 当添加物是带有五个羟基和一个杂环氧的葡萄糖时, 雾点的下降就更为明显了.

图 1~4 还指示雾点和有机极性添加物浓度的关系一般有很好的线性关系, 因此可以直线斜率的大小和符号来表征对雾点的影响. 表 1 列出各体系的直线斜率, 以资比较.

表1 图1~4中各体系的直线斜率 ($^{\circ}\text{C} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

添加物	乙 酸	甲 酸	草 酸	丙 醇	乙 醇	甲 醇	乙二醇	丙三醇	葡萄糖
1% TX100	10.8	2.5	0	19.0*	11.5	5.5	4.0	-1.0	-7.5*
1% TX114	15.0	3.0	0	27.5	18.5	6.0	0.5	-5.0	-13.5

* 添加物浓度较高时, 雾点与浓度的关系偏离直线; 此处给出的是低浓区的极限斜率.

一般与水完全混溶的有机极性液体能使雾点升高. 这些有机物与水有强烈的相互作用, 它们溶入水中之后将改变介质的结构, 导致介质极性下降, 限制了胶团化作用^[5,6]. 介质极性下降也意味着胶团聚集力减弱, 非离子表面活性剂的溶度增大, 结果使雾点升高. 对于能与水完全混溶的低级同系物, 碳氢链较长的成员有降低介质极性较强的能力, 因而使雾点上升的效率较高. 若在增加碳原子数目的同时引入极性基, 如羧基或羟基, 则由于这些极性基团能与水分子缔合, 使自由水分子减少, 结果导致非离子表面活性剂的溶度下降. 这种作用如果占了上风, 就可引起雾点下降. 这可以解释为何多羟基的添加物能使雾点明显下降.

雾点的研究不仅有理论的意义, 而且对非离子表面活性剂的应用开发有指导作用. 例如用非离子表面活性剂制备微乳时, 一般要求温度在雾点附近. 升高雾点, 意味着扩大非离子表面活性剂的亲水区, 有利于制备油/水型乳液. 反之, 降低雾点, 意味着扩大非离子表面活性剂的亲油区, 有利于制备水/油型乳液. 又如非离子表面活性剂常作为低起泡剂或有效的消泡剂而得到应用. 实际上, 只有当温度在雾点或雾点以上时, 非离子表面活性剂溶液的泡沫稳定性才大大下降. 我们期望将来能利用雾点的研究来开发实际的应用.

参考文献

- 1 GU Tiren, Sjoblom, J., *Colloids Surfaces*, **1992**, 64, 39.
- 2 顾惕人, 精细化工, **1994**, 2, 4.
- 3 T. Nakagawa, "Nonionic Surfactants", Schick, M.J. (Ed.), Marcel Dekker, New York, **1967**, p. 558.
- 4 R.A. Mackay, "Nonionic Surfactants: Physical Chemistry", M.J. Schick, (Ed.), Marcel Dekker, New York, **1987**, p. 297.
- 5 I.V. Rao, E. Ruckenstein, *J. Colloid Interface Sci.*, **1986**, 113, 375.
- 6 Z. Bedo, E. Berecz, I. Lakatos, J. Lakatos-Szabo, *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **1990**, 82, 229.

The Effect of Organic Additives with Multi-polar Group on the Cloud Point of Nonionic Surfactants

WU Jin-Ping GU Ti-Ren*

(Laboratory of Chemitry, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing, 100083)

Abstract The effect of formic acid, acetic acid, oxalic acid, methanol, ethanol, propanol, glycol, glycerol and glucose on the cloud point of nonionic surfactants Triton X-100 and Triton X-114 has been measured. The addition of lower aliphatic acids and alcohols increases the cloud point. The longer the carbon chain length, the stronger the effect. The addition of glycol increases the cloud point slightly, while the added oxaylic acid shows no significant effect. However, the addition of glycerol and particularly, glucose, decreases the cloud point drastically. These effect are explained in terms of surfactant solubility.