

# 考虑载体影响的液膜体系界面状态方程

高广颖

蒋元力 黄 强 吴增刚

(中州大学化工系, 郑州, 450052)

(郑州工业大学化工学院)

**摘 要** 在文献[1]中提出的液膜体系界面状态方程的基础上, 考虑了载体对乳状液—水相间界面张力的影响, 发现膜相中载体的存在会使得界面张力降低, 说明载体能够吸附于界面并同表面活性剂发生界面上的“竞争吸附”, 从而提出了一个新的液膜体系界面状态方程, 利用该方程可使界面张力的预测值与实验值吻合较好。

**关键词** 乳化液膜; 界面状态方程; 吸附; 载体

**中图分类号** O 643.222

## 0 引言

乳化液膜体系作为双重乳状液, 具有较大的比表面积。为了使得这种体系稳定, 以完成其分离的目的, 就必须在体系中加入表面活性剂, 从而降低乳化液膜体系的内、外界面张力。因此, 乳化液膜体系的许多因素, 诸如溶胀、破裂、传质、分散等均与表面活性剂本身的性质及其在界面上的吸附状态有着直接的关系。

文献[2]曾经根据表面活性剂分子在乳状液界面吸附的情况, 发现膜相中表面活性剂的实际浓度要小于其初始浓度, 进而提出了表面活性剂“有效浓度”的概念, 并推导出了计算公式。在我们的前述工作中, 曾对乳化液膜体系的乳化溶胀及其流体力学稳定性分别进行了探讨, 并提出了机理模型及数学模型。在这些模型中, 可以发现乳化液膜的实际界面张力对乳化溶胀及液膜破裂的影响是很大的。而根据模型计算时往往需要实际测定乳状液的实际界面张力, 这就给模型的运用带来了不便之处。我们在 Langmuir 等温吸附式的基础上, 建立了乳状液界面状态方程<sup>[1]</sup>, 但该方程并未考虑到载体对界面张力的影响, 鉴于乳化液膜目前已经较多地采用有载体参加的 II 型促进迁移, 为了有效地预测该条件下的界面张力, 从而能够控制工艺条件及增强液膜的稳定性, 本文提出了一个更为全面的界面状态方程。

## 1 改进的界面状态方程的提出

对于液—液界面状态方程, 曾有过多种推导方法<sup>[3,4]</sup>。这类界面状态方程能够较好地描述液—液界面的特征变化。但对于(W/O)/W 类型的双重乳状液的外界面, 迄今尚无较好的状态方程去描述其变化情况。这是由于在 W/O 型乳状液的制乳过程中, 内相微水滴具有较小的 Sauter 直径, 使得内相界面具有较大的比表面积, 加入的油溶性表面活性剂分子将会在内相界面迅速吸附, 致使加入的表面活性剂浓度不能真实反映表面活性剂在膜相中的实际浓度<sup>[2]</sup>, 为建立外相界面状态方程带来了一定的困难。因此作者提出“竞争吸附”的概念, 即乳状液内相界面与膜相之间表面活性剂分子的吸附达到动态平衡, 当乳状液

收稿日期: 1998—03—03

第一作者 女 1962 年 5 月生 学士学位 讲师

分散进入连续水相时,乳状液内相界面与膜相间的吸附平衡被打破,同时膜相内的表面活性剂分子也会在外相界面发生吸附。由于内相界面的比表面积远远大于外相界面,则表面活性剂分子在内外两相界面间发生“竞争吸附”。因此要想建立反映外相界面吸附状态的界面状态方程,就必须接受“有效浓度”的概念<sup>[2]</sup>。

载体通常是一种两性化合物,其极性基团具有与水亲和的强烈趋势,非极性部分则总指向油膜相内,两种作用的结果使载体可能在界面上取代表面活性剂分子,改变界面膜的结构和性能。

当表面活性剂分子在内相界面、膜相、外相界面之间达到动态吸附平衡时:

$$C_s^0 = C_{sef} = C_s^i \tag{1}$$

式中  $C_s^0, C_{sef}, C_s^i$  分别表示表面活性剂在外界面、膜相及内界面上的实际浓度。

同样,载体分子在内相界面、膜相、外相界面之间也有:

$$C_T^0 = C_{Tef} = C_T^i \tag{2}$$

式中各符号意义对应于表面活性剂。

载体和表面活性剂共存于膜相时在膜界面上发生竞争吸附。由于水—油—水型表面活性剂液膜体系内水相和乳状液的双重高度分散,形成了巨大的界面面积。在如此大的界面上吸附,使得膜相主体中的表面活性剂和载体有效浓度非常低。在表面活性剂浓度很低时,由表面物理化学基本原理<sup>[5]</sup>,可得到表面活性剂与载体界面竞争吸附的表达式

$$\Gamma_T = \frac{\Gamma_T^0 K_T C_{Tef}}{1 + K_T C_{Tef} + K_s C_{sef}} \tag{3}$$

$$\Gamma_s = \frac{\Gamma_s^0 K_s C_{sef}}{1 + K_T C_{Tef} + K_s C_{sef}} \tag{4}$$

式中  $\Gamma_s, \Gamma_s^0, \Gamma_T, \Gamma_T^0$  分别为表面活性剂、载体在单位面积上的表面吸附量及饱和吸附量,单位均为  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ ;  $K_s, K_t$  分别表示表面活性剂、载体的吸附平衡常数。

根据 Gibbs 吸附定理:

$$-d\sigma = RT\Gamma \ln C \tag{5}$$

分别将式(3),(4)代入式(5),并进行积分整理可得

$$\sigma = \sigma_0 - RT(\Gamma_s^0 + \Gamma_T^0) \ln(1 + K_s C_{sef} + K_T C_{Tef}) \tag{6}$$

式中  $\sigma_0$  为纯油—水界面的界面张力值。

$$C_{sef} = C_s - C_s^i \tag{7}$$

$$C_s^i = K_s C_{s\infty}^i C_{sef} \tag{8}$$

则

$$C_{sef} = \frac{C_s}{1 + K_s C_{s\infty}^i} \tag{9}$$

$$C_{s\infty}^i = \frac{6\phi_w M_s \Gamma_s^0}{\rho_m (1 - \phi_w) d_{p3,2}} \tag{10}$$

式中  $C_s, C_{s\infty}^i$  分别为表面活性剂在膜相中的初始浓度及在内相界面上的饱和吸附浓度;  $\phi_w$  为乳状液的水相体积分率;  $M_s$  为表面活性剂的分子量;  $\rho_m$  为膜相密度;  $d_{p3,2}$  为乳状液内相微水滴 Sauter 直径。

同样,载体的有效浓度:

$$C_{Tef} = \frac{C_T}{1 + K_T C_{T\infty}^i}$$

(11)

$$C_{s\infty}^i = \frac{6\phi_w M_T \Gamma_T^0}{\rho_m (1 - \phi_w) d_{p3,2}}$$

(12)

式中  $M_T$  为载体的分子量。

式(6)结合式(9),(10),(11),(12)即为反映乳状液外相界面状态方程特性的界面状态方程。

2 实验

W/O 乳状液制乳用搅拌槽为 80 mm×110 mm,搅拌桨直径为 35 mm。

乳状液制备采用高速搅拌和电超声制乳两种方法,界面张力用 CBVP-A<sub>3</sub> 型表面张力仪(日本协和界面科学株式会社产),采用 Wilhelmy 法测定。

实验用表面活性剂 Span 80 为上海大众制药厂产品;L113B 兰州炼油厂产品;载体为磷酸三丁酯(TBP)为北京化工厂出品,溶剂为燕山石油化工总公司出品的航空煤油。其它实验方法同文献[2]。

3 实验结果及讨论

按照式(8),分别求得表面活性剂及载体的吸附平衡常数  $K$  和表面饱和吸附量  $\Gamma^0$  见表 1。

表 1 载体和表面活性剂的截面吸附参数

载体或乳化剂	$\sigma^*/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$K\times 10^{-2}$	$\Gamma^0/\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$
Span 80	4.2	380	4.47
L113B	11.0	16	2.2
TBP	16.0	8.9	1.52

$\sigma^*$  是表面活性剂或载体在油相中浓度为临界胶束浓度(CMC)时的油-水最小界面张力值

表 1 表明,虽然载体和乳化剂都能吸附于界面,但一般载体的吸附趋势弱于乳化剂。根据式(3),(4),可预测乳化剂和载体共存于膜相时两者的表面吸附量。表 2 给出了煤油中 Span 80 浓度为 0.005 kmol/m<sup>3</sup> 时,随着 TBP 浓度变化,Span 80 和 TBP 在油水界面上表面吸附量的变化及由此引起的界面膜组成变化。

表 2 Span 80 和 TBP 的界面竞争吸附

$C_T/\text{kmol}\cdot\text{m}^{-3}$	$\Gamma_s\times 10^6/\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	$\Gamma_T\times 10^6/\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	TBP 分子在界面膜组成中的比例(%)
0	4.47	0	0
0.01	4.25	0.07	1.6
0.05	3.60	0.29	7.5
0.10	3.00	0.50	14.3
0.15	2.60	0.63	19.5
0.20	2.30	0.73	24.1
0.30	1.86	0.88	32.1

从表 2 中看出,膜相中的乳化剂和载体在界面上发生竞争吸附,随载体浓度加大,界面

膜中载体分子的比例上升,改变了界面膜的结构和性质,从而影响到液膜的溶胀性能和传质性能。

由表 1、表 2 的数据,利用本文所得的新的界面状态方程计算  $\sigma-C_s$  或  $C_t$  关系见图 1。从图中可以看出,实验数据与计算结果吻合较好。从而证明了所建模型的合理性。

4 结 论

在 Langmuir 等温吸附式的基础上,利用“有效浓度”的概念,推导出了含载体的乳化液膜体系的界面状态方程。进一步探讨了乳化液膜体系表面活性剂与载体在界面吸附的竞争关系,所提出的界面状态方程预测值与实验值吻合较好。

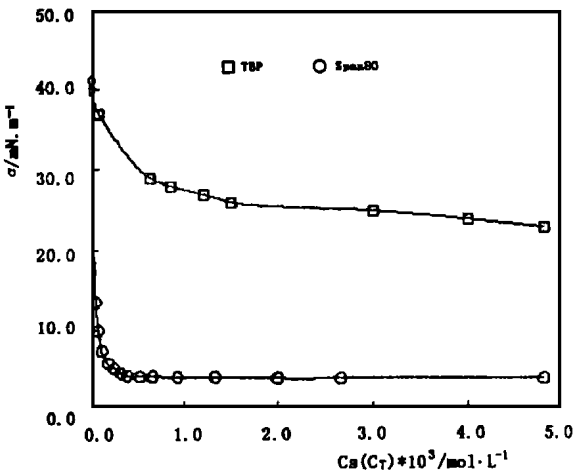


图 1  $C_s$  和  $C_t$  对煤油—水  $\sigma$  的影响

参考文献

1 蒋元力,王子镐,傅举孚.(W/O)/W 液膜体系的界面状态方程·北京化工大学学报,1994,21(3):7  
2 王子镐,傅举孚.(W/O)/W 表面活性剂液膜体系的溶胀现象(I)表面活性剂界面吸附和乳化溶胀·化工学报,1989,40(4):387  
3 Davies J,Riedel E·Interfacial Phenomena·Chapter 4,5, New York:Acad Press,1963  
4 Kruyt H·Colloid Science, Vol 1·New York:Elsevier,1952  
5 Adamson A·Physical Chemistry of Surface,3rd ed·New York:John Wiley & Sons Inc,1976.552~557

The Improved Interfacial State Equation of (W/O)/W Liquid Surfactant Membrane

Gao Guangying

(Zhongzhou University)

Jiang Yuanli Huang Qiang Wang Zenggang

(Zhengzhou University of Technology)

**Abstract** Based on the interfacial state equation of (W/O)/W Liquid Surfactant Membrane proposed by us,the effects of the carrier on the interfacial tension between the emulsion and the outer water phase were studied.The existence of carrier in the membrane phase decreased the interfacial tension.This phenomenon shows that carrier can be attached to the interface as well as surfactant.Then an improved interfacial state equation of (W/O)/W Liquid Surfactant Membrane is proposed.The prediction values with this new equation are in good agreement with experimental data.

**Keywords** Liquid Surfactant Membrane;interfacial state equation;adsorption;carrier  
(C)1994-2023 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>