

[Article]

www.whxb.pku.edu.cn

旋转滴方法研究界面扩张流变性质

张磊¹ 宫清涛¹ 周朝辉¹ 王武宁²
张路¹ 赵濂^{1,*} 俞稼镛¹

(¹中国科学院理化技术研究所, 北京 100080; ²北京东方德菲仪器有限公司, 北京 100089)

摘要: 采用旋转滴方法, 对 2-丙基-4,5-二庚烷基苯磺酸钠(DHPBS)在癸烷-水界面上的扩张流变性质进行了研究, 较为详细地介绍了 SVT20N 视频旋转滴张力仪的装置和实验方法, 考察了油滴注入体积、基础转速及振荡振幅等实验条件对扩张模量的影响. 研究表明, 旋转滴方法是一种研究扩张流变性质的新型手段, 在涉及低界面张力现象的领域具有良好的应用前景.

关键词: 旋转滴方法; 烷基苯磺酸盐; 界面扩张性质; 扩张模量

中图分类号: O647

Study of Interfacial Dilational Properties by the Spinning Drop Technique

ZHANG Lei¹ GONG Qing-Tao¹ ZHOU Zhao-Hui¹ WANG Wu-Ning²
ZHANG Lu¹ ZHAO Sui^{1,*} YU Jia-Yong¹

(¹Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, P. R. China;

²Beijing Eastern-Dataphy Instruments Co., Ltd., Beijing 100089, P. R. China)

Abstract: The dilational viscoelastic properties of 4,5-diheptyl-2-propylbenzene sulfonate (DHPBS) at the decane/water interface were investigated with a spinning drop tensiometer. The instrument of the spinning drop tensiometer SVT20N and the correlative experimental method were discussed in detail. The influence of oil drop volume, rotational speed, and oscillating amplitude on the interfacial dilational modulus were expounded. Experimental results show that spinning drop analysis is a novel method for probing interfacial dilational properties and has good prospects for application in the measurement of low interfacial tension phenomena.

Key Words: Spinning drop analysis; Sodium alkyl benzene sulfonate; Interfacial dilational property; Dilational modulus

界面流变学研究源于 20 世纪六十年代. 界面扩张流变性质是流体界面的重要性质之一, 它与强化采油、乳化和破乳、萃取、抽提、洗涤等涉及到界面的众多工业密切相关. 然而由于缺乏合适的实验仪器, 最初该领域的发展相当缓慢. 近年来, 随着商业化仪器的出现, 界面扩张流变逐渐成为界面化学领域的研究热点^[1-12]. 现今, 研究中普遍应用的是

Langmuir 槽法和悬挂滴方法, 但对于界面张力较低(低于 $1 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)的体系还没有合适的方法. 旋转滴界面张力仪是能精确测量低界面张力的商品化仪器, 德国 Dataphysics 公司的 SVT20N 视频旋转滴张力仪增加了转速振荡功能, 使其在理论上具备了测量低界面张力体系扩张流变性质的可能性. 本文初步尝试利用 SVT20N 视频旋转滴张力仪测试

Received: August 6, 2008; Revised: October 14, 2008; Published on Web: November 19, 2008.

*Corresponding author. Email: zhaosui@mail.ipc.ac.cn; Tel: +8610-82543587

本实验室合成的 2-丙基-4,5-二庚烷基苯磺酸钠 (DHPBS) 的界面扩张流变性质, 并与实验技术成熟的悬挂滴方法所得的实验结果进行了比较。

1 理论基础^[13,14]

当表面受到周期性压缩和扩张时, 表面张力也随之发生周期性变化, 扩张模量(ε)定义为表面张力变化与相对表面面积变化的比值, 即

$$\varepsilon = d\gamma / d \ln A \quad (1)$$

式中, γ 为表面张力, A 为表面面积。

对于粘弹性表面, 表面张力的周期性变化与表面面积周期性变化之间存在一定的相位差 θ , 称为扩张模量的相角. 扩张模量可写作复数形式:

$$\varepsilon = \varepsilon_d + i\omega\eta_d \quad (2)$$

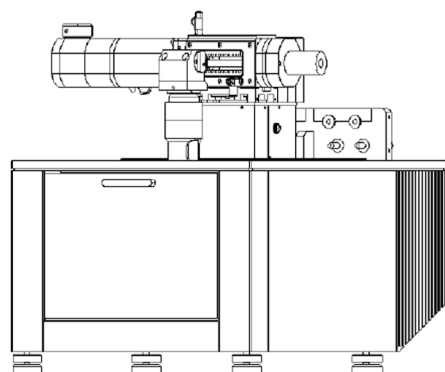
式中, ε_d 为扩张弹性, η_d 为扩张粘度, ω 是表面面积正弦变化的频率. 实数部分 ε_d 和虚数部分 η_d 分别称作储存模量和损耗模量, 反映了粘弹性表面的弹性部分和粘性部分的贡献。

扩张弹性和扩张粘度分别按式 (3) 和 (4) 计算:

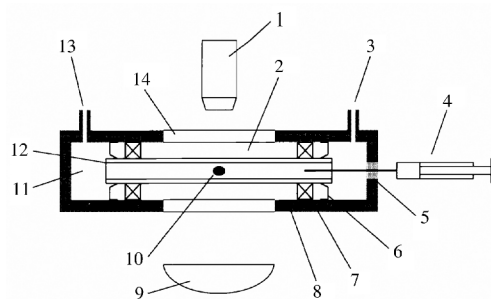
$$\varepsilon_d = |\varepsilon| \cos \theta \quad (3)$$

$$\eta_d = \frac{|\varepsilon|}{\omega} \sin \theta \quad (4)$$

界面张力弛豫实验是通过对瞬间形变后的界面张力衰减曲线进行 Fourier 变换得到界面扩张粘弹性参数的方法^[15,16]. 对于一个存在多种弛豫过程的实际体系, 由于弛豫过程具有可加和性, 因此界面张力 γ 对时间 t 的衰减曲线可用几个指数方程之和表示:



(A)



(B)

图 2 仪器结构装置(A)及测量单元(B)示意图

Fig.2 Structural sketch of the instrument (A) and detail of the measuring cell (B)

(1) camera, (2) measurement chamber, (3, 13) chamber inlet/outlet for silicone oil (new model gas inlet), (4) syringe for dispensing liquid into the capillary, (5) septum, (6, 7, 8) holder for capillary, (9) light source, (10) inner phase of measurement, (11) chamber for capillary, (12) capillary, (14) windows

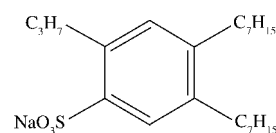


图 1 2-丙基-4,5-二庚烷基苯磺酸钠的分子结构式

Fig.1 Structure of 4,5-diheptyl-2-propylbenzene sulfonate (DHPBS)

$$\Delta\gamma = \sum_{i=1}^n \Delta\gamma_i \exp(-\tau_i t) \quad (5)$$

式中, τ_i 是第 i 个过程的特征频率, 其倒数 $1/\tau_i = T_i$ 为特征周期; $\Delta\gamma_i$ 是与第 i 个过程的贡献相关的参数; n 是总的过程的个数. 因此, 通过公式 (5) 对界面张力衰减曲线进行拟合, 可以得到界面上存在的弛豫过程的个数、每个过程的特征频率(或时间)及各个过程的贡献等信息。

2 实验部分

2.1 实验样品及试剂

2-丙基-4,5-二庚烷基苯磺酸钠(简称 DHPBS)为自制, 临界胶束浓度为 $1.27 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 纯度大于 98%^[17], 分子结构式见图 1。

正癸烷, 天津博迪化学有限公司, 分析纯(纯度 > 99%); 去离子水经重蒸, 电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.2 实验装置及实验方法

2.2.1 旋转滴法

本文实验采用德国 Dataphysics 公司生产的 SVT20N 视频旋转滴张力仪, 通过转速振荡, 对液滴进行周期扰动, 利用滴外形分析方法测定界面张力响应, 从而获得界面扩张流变性质参数, 具体实验装置见图 2. SVT20N 主要由测试室, 电路控制系统及计算机三部分组成. 在这种方法中, 界面是通

过注入的液滴与样品管中的另一种液体接触得到的. 通过直流马达控制的样品管旋转速率的变化, 使液滴的大小发生变化, 改变界面的面积大小. 它不需要额外的测力装置, 通过摄像机所摄到的液滴形状, 经过软件处理, 可同时得到界面的面积和动态界面张力.

首先用一支注射器将表面活性剂液体注入样品管内, 直到液体从样品管的口部溢出, 再小心地将低密度液体(油相)通过微量注射器注入已经填充好的样品管. 将填充好的样品管安装到测量室, 调节样品管的旋转转速至所需的测量转速, 通过 SVT20N 的摄像机捕捉油滴并选择相应的测试方式得到界面张力值. SVT20N 的摄像机能摄到液滴面积的瞬间变化, 通过相应软件 SVTS 处理, 可以得到整个吸附过程的动态界面张力的变化, 直到界面张力达到完全平衡为止. 体系完全达到平衡之后, 通过 SVTS 软件设置, 改变样品管的转速, 从而使液滴面积发生正弦周期的改变. 以电影文件, 记录不同工作频率(0.005–0.1 Hz)的扩张流变参数测量实验. 实验结束后, 通过相应软件读取电影文件, 计算面积的改变以及界面张力的相应的变化, 并通过 Fourier 变换计算得到扩张参数. 最后, 进行界面张力弛豫实验, 界面形变是通过突然增大样品管的转速达到的.

实验温度控制在(30.0±0.1) °C, 正癸烷作为油相, 水相为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DHPBS 表面活性剂溶液.

2.2.2 悬挂滴法

实验采用法国 IT-CONCEPT 公司的 TRACKER 扩张流变仪. TRACKER 扩张流变仪通过对悬挂气泡/液滴的振荡, 测定界面扩张流变性质. 实验温度

控制在(30.0±0.1) °C, 扩张形变为 10%($\Delta A/A$, 10%), 正癸烷作为油相, 水相为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DHPBS 表面活性剂溶液. 具体实验装置及方法见文献[18–20].

3 结果与讨论

3.1 注入液滴(油相)体积的影响

界面扩张流变参数测量的前提条件是界面张力对界面面积正弦周期扰动的线性响应, 即当转速周期振荡时, 界面面积和界面张力同时周期变化. 首先考察了不同注入液滴体积的影响, 分别研究了注入油滴体积为 0.95 和 2.66 μL 时的界面扩张性质. 实验发现, 注入油滴体积过小时, 不能得到界面面积和界面张力的正弦变化曲线, 因此得不到相应的扩张参数. 图 3 示出了注入油滴体积为 2.66 μL 时界面面积和界面张力随转速周期振荡的变化. 从图中可以看出, 此时界面面积和界面张力均呈现典型的正弦周期变化. 本文实验中注入油滴的体积均为 2.66 μL .

3.2 基础转速和振荡振幅的影响

本实验中, 样品管的基础转速和振荡振幅是影响扩张粘弹参数的重要因素. 不同工作频率条件下, DHPBS 溶液的界面扩张参数随基础转速及振荡振幅的变化趋势列于表 1.

测量界面张力所必须的基础转速主要取决于内相和外相的密度差, 以消除浮力对测定的影响. 一般情况下, 建议测量界面张力的速度范围是 3000–7000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$. 实验中我们分别以 3000、5000 及 7000 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 为基础转速, 测试了不同转速时扩张流变参数的变化. 从表 1 中可以看出, 当工作频率为 0.1 Hz 时, DHPBS 溶液界面扩张模量随着基

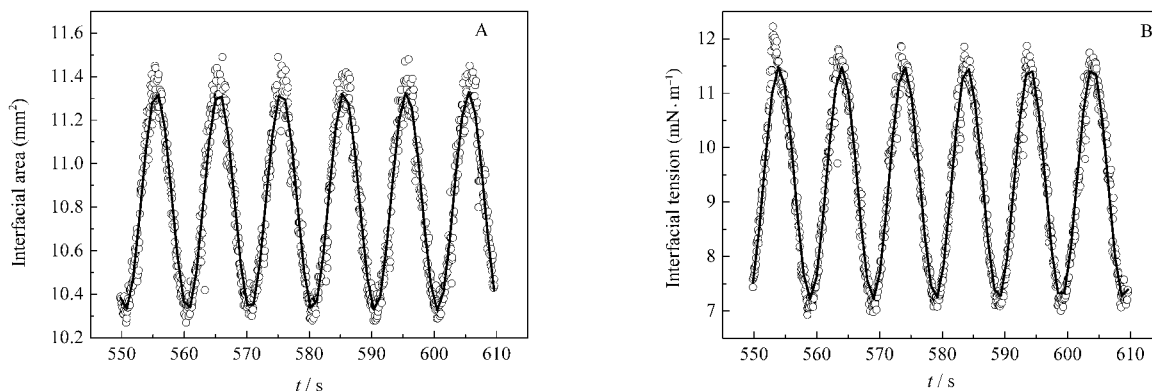


图 3 界面面积(A)和界面张力(B)的正弦变化

Fig.3 Sinusoidal variations of interfacial area (A) and interfacial tension (B)

$c_{\text{DHPBS}}=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, f=0.1 \text{ Hz}$

表 1 基础转速及振荡振幅对 DHPBS 溶液(1×10^{-5} mol·L⁻¹)扩张模量的影响

Table 1 Influence of the rotational speed and the oscillating rotational speed on the dilational modulus for DHPBS solution (1×10^{-5} mol·L⁻¹)

Rotational speed (r·min ⁻¹)	Oscillating amplitude (r·min ⁻¹)	f/Hz	Modulus (mN·m ⁻¹)		
3000	±1500	0.1	191.19		
5000	±500	0.1	75.12		
		0.1	72.91		
		0.005	13.56		
	±1000	0.01	20.62		
		0.02	30.43		
		0.1	73.55		
		±2000	0.005	13.42	
			0.01	20.26	
			0.02	27.27	
	7000	±1000	0.1	33.59	
			±1500	0.005	13.43
				0.01	18.73
0.02		25.01			
±2000		0.1	48.05		
		0.005	13.62		
		0.01	17.93		
		0.02	22.21		
		0.1	48.26		

基础转速的升高而降低. 基础转速为 3000 r·min⁻¹ 时, 其界面扩张模量约为 191.19 mN·m⁻¹, 随着基础转速的提高, 界面扩张模量明显降低, 5000 和 7000 r·min⁻¹ 的扩张模量数值相差不大. 随着工作频率的减小, 基础转速对扩张模量的影响逐渐减小, 当工作频率为 0.005 Hz 时, 二者的扩张模量几乎相等. 综合考虑实验频率以及仪器的性能, 基础转速选取范围以 5000–7000 r·min⁻¹ 为宜.

一定实验条件下, 转速振幅越大, 界面面积和界面张力的改变就越大, 测量结果也就越准确. 表 1 中还可以看出, 不同工作频率条件下, 振荡振幅对 1×10^{-5} mol·L⁻¹ DHPBS 溶液的界面扩张性质的影响. 由实验结果可以看出, 当振荡振幅大于 ±1500 r·min⁻¹, 测定的扩张模量的变化较小.

3.3 界面张力及面积的椭圆拟合

根据上面实验结果, 选取基础转速 7000 r·min⁻¹, 转速振幅 ±1500 r·min⁻¹, 进行界面扩张参数测定. 为进一步确定实验方法的可靠性, 以振荡过程中的界面面积对界面张力作图.

对于理想的线性响应区域, 振荡过程中的界面面积对界面张力作图, 其结果为一倾斜的椭圆. 这

是因为 $\Delta\gamma$ 与面积的运动都是时间的正弦函数, 而且具有因粘性体系的时间依赖的松弛现象而引起的位相差. 在多重波反射使得界面的形变是均匀的极限情况下, 界面上各处可发现相同的椭圆形. 界面张力曲线的振幅等于椭圆的长半轴, 界面进行扩张和压缩时的最大面积和最小面积也可以从图中直接得到, 进而从公式(1)得到扩张模量; 而相角 θ 可自达到界面张力最大和界面面积最大值所经历的时间之差得到. 在纯弹性情况, 界面张力随界面面积变化自动地调节, 椭圆蜕变为直线.

图 4 示出 1×10^{-5} mol·L⁻¹ DHPBS 溶液在工作频率为 0.1 Hz, 转速为 7000 r·min⁻¹, 振荡振幅为 ±1500 r·min⁻¹ 实验条件下的界面面积随界面张力的变化曲线图. 从图中可以看出, 其界面面积随界面张力的变化形成了一个较为标准的倾斜椭圆, 说明对液滴进行正弦振荡时, 相应的界面张力是线性的, 证明了旋转滴方法选取此实验条件是合理的, 同时也可以说明此时 DHPBS 溶液在界面上形成了粘弹膜.

3.4 界面弛豫过程的研究

界面上吸附分子的行为表现为多种微观弛豫过程. 通过对界面实施一个突然的扰动, 然后分析界面重新恢复平衡的过程, 可以得知分子间的相互作用以及分子在界面上可能存在的聚集体等信息. 界面弛豫实验的关键在于对界面实施扰动要足够快, 否则, 弛豫过程在实验时间内的作用无法忽略, 测定的界面扩张参数偏低. 旋转滴方法进行界面扩张弛豫实验, 最大扰动幅度时(2000 r·min⁻¹)的扰动时间大约 2 s, Langmuir 槽法扰动时间为 2 s, 悬挂滴方法扰动时间一般可以小于 1 s.

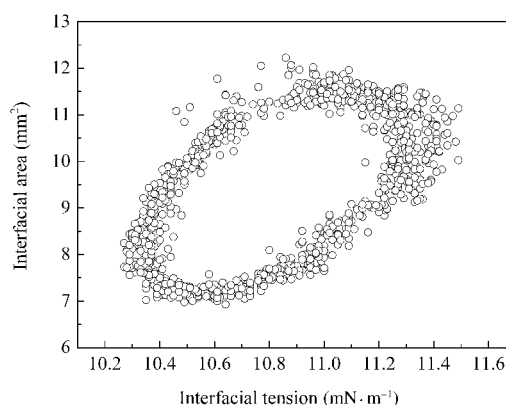


图 4 界面张力及界面面积的椭圆拟合

Fig.4 Oscillation result with ellipse fitting

$C_{\text{DHPBS}} = 1 \times 10^{-5}$ mol·L⁻¹; $f = 0.1$ Hz; rotational speed: 7000 r·min⁻¹; oscillating amplitude: ±1500 r·min⁻¹

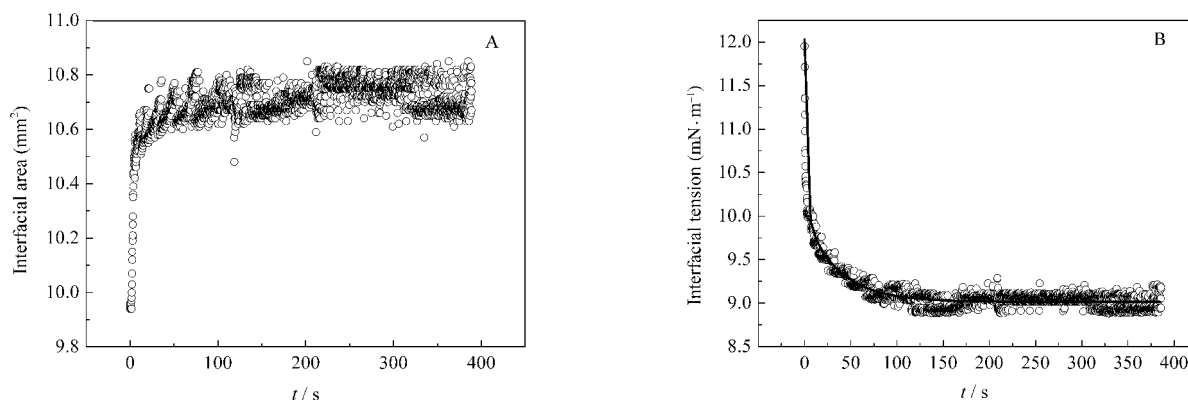


图 5 界面面积变化曲线(A)和界面张力衰减曲线及其拟合曲线(B)

Fig.5 Typical results for interfacial area curve (A) and interfacial tension decay curve and the fitted curve by exponential function (B)

(○) interfacial tension decay curve, (—) the fitted curve;

$c_{DHPBS}=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; rotational speed: $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$; increasing amplitude: $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$

表 2 DHPBS 溶液($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)界面弛豫过程特征时间

Table 2 Interfacial relaxation processes and their characteristic time of DHPBS solution($1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)

Rotational speed ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	Oscillating amplitude ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	Process 1		Process 2		Process 3	
		$\gamma_1/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	t_1/s	$\gamma_2/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	t_2/s	$\gamma_3/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	t_3/s
5000	1000	1.57	0.48	0.32	4.35	0.46	40.00
	2000	1.56	0.50	0.49	4.35	0.97	37.04

考察了不同基础转速条件下,不同扰动幅度对实验结果的影响.图 5 为基础转速为 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,扰动幅度为 $2000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时界面面积变化曲线及界面张力衰减曲线.表 2 为 $1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ DHPBS 溶液在不同实验条件下的界面弛豫过程相关参数.从表 2 可以看出,基础转速为 $5000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,扰动幅度对弛豫过程影响不大.

3.5 旋转滴法与悬挂滴法的比较

图 6 比较了旋转滴法及悬挂滴法两种不同测

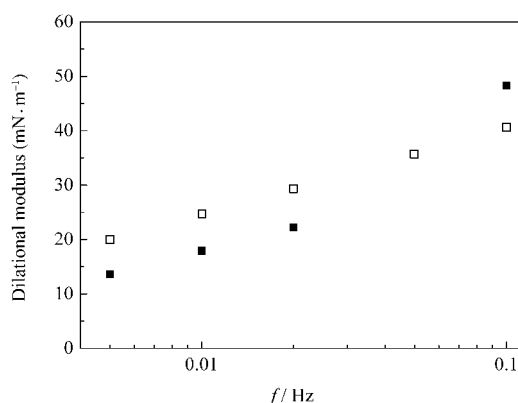


图 6 旋转滴法(■)与悬挂滴法(□)测定的扩张模量比较

Fig.6 Comparison of dilational moduli measured with the spinning drop tensiometer method (■) and the oscillating bubble tensiometer (□)

$c_{DHPBS}=1 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $f=0.1 \text{ Hz}$

试方法所得的扩张模量参数.从图中可以看出,在实验测试频率范围内,低工作频率时旋转滴法得到的扩张模量要低于悬挂滴法.随着频率的增大,两种测试方法所得的扩张模量值相近,高工作频率时,旋转滴法得到的扩张模量值略高.总体而言,考虑到两种方法中油水比的差异,实验结果还是较为接近的,旋转滴方法的测定结果是可信的.

4 结论

通过 SVT20N 视频旋转滴张力仪,利用旋转滴方法研究了 2-丙基-4,5-二庚烷基苯磺酸钠(DHPBS)在癸烷-水界面上的扩张流变性质,考察了不同实验因素对旋转滴法的影响.对于旋转滴方法,基础转速选取范围以 $5000-7000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 为宜,振荡振幅应大于 $\pm 1500 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$.从界面面积随界面张力变化形成了较为标准的椭圆,可以看出所选取的实验条件完全合理.实验结果表明,旋转滴法是探索界面扩张流变性质的有效测试手段.

致谢: 感谢北京东方德菲仪器有限公司提供实验设备.

References

1 Acharya, D. P.; Gutierrez, J. M.; Aramaki, K.; Aratani, K. I.;

- Kunieda, H. *J. Colloid. Interface Sci.*, **2005**, **291**: 236
- 2 Bos, M. A.; Vlieta, T. V. *Adv. Colloid. Interfac.*, **2001**, **91**: 437
- 3 Noskov, B. A.; Akentiev, A. V.; Bilibin, A. Y.; Zorin, I. M.; Miller, R. *Adv. Colloid. Interfac.*, **2003**, **104**: 245
- 4 Ravera, F.; Ferrari, M.; Santini, E.; Liggieri, L. *Adv. Colloid. Interfac.*, **2005**, **117**: 75
- 5 Kovalchuk, V. I.; Miller, R.; Fainerman, V. B.; Loglio, G. *Adv. Colloid. Interfac.*, **2005**, **114–115**: 303
- 6 Ivanov, I. B.; Danov, K. D.; Ananthapadmanabhan, K. P.; Lips, A. *Adv. Colloid. Interfac.*, **2005**, **114–115**: 61
- 7 Aksenenko, E. V.; Kovalchuk, V. I.; Fainerman, V. B.; Miller, R. *Adv. Colloid. Interfac.*, **2006**, **122**: 57
- 8 Xu, R.; Dickinson, E.; Murray, B. S. *Langmuir*, **2007**, **23**: 5005
- 9 Juarez, J.; Galaz, J. G.; Machi, L.; Burboa, M.; Gutierrez-Millan, L. E.; Goycoolea, F. M.; Valdez, M. A. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**: 2727
- 10 Sanchez, C. C.; Fernandez, M. C.; Nino, M. R. R.; Patino, J. M. R. *Langmuir*, **2006**, **22**: 4215
- 11 Perez, O. E.; Sanchez, C. C.; RodriguezPatino, J. M.; Pilosof, A. M. R. *Biomacromolecules*, **2006**, **7**: 388
- 12 Cicuta, P. *J. Colloid. Interface Sci.*, **2007**, **308**: 93–99
- 13 Lucassen-Reynders, E. H. Surface elasticity and viscosity in compression/dilation. In: Anionic surfactants. New York: Basel, 1981: 173
- 14 van den Tempel, M.; Lucassen-Reynders, E. H. *Adv. Colloid. Interfac.*, **1983**, **18**: 281
- 15 Huang, Y. P.; Zhang, L.; Zhang, L.; Luo, L.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *J. Phys. Chem. B*, **2007**, **111**: 5640
- 16 Wang, Y. Y.; Zhang, L.; Sun, T. L.; Fang, H. B.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(5): 455 [王宜阳, 张路, 孙涛, 方洪波, 赵澍, 俞稼镛. 物理化学学报, **2003**, **19**(5): 455]
- 17 Gong, Q. T. Ph. D. Dissertation. Beijing: Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 2005 [宫清涛. 博士学位论文. 北京: 中国科学院理化技术研究所, 2005]
- 18 Fromyr, T.; Hansen, F. K.; Kotzev, A.; Laschewsky, A. *Langmuir*, **2001**, **17**: 5256
- 19 Cao, X. L.; Li, Y.; Jiang, S. X.; Sun, H. Q.; Cagna, A.; Dou L. X. *J. Colloid. Interface Sci.*, **2004**, **270**: 295
- 20 Hannisdal, A.; Orr, R.; Sjöblom, J. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **2007**, **28**: 81