

非离子型表面活性剂对聚硅氧烷阴离子型乳液的耐电解质稳定性的影响*

黄 英 刘 香 鸾

(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

本文研究了非离子型表面活性剂对聚硅氧烷阴离子型乳液的耐电解质稳定性的影响。十二烷基聚氧乙烯醚 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_nOH$ ($n = 6.3, C_{12}E_{6.3}$) 能提高乳液的氯化镁临界凝聚浓度。乳液的表面化学性质和乳液粒子表面上表面活性剂的组成表明 $C_{12}E_{6.3}$ 与十二烷基苯磺酸之间存在着协同作用, 组成了混合界面膜。根据 DLVO 理论对 $C_{12}E_{6.3}$ 提高乳液耐电解质凝聚稳定性进行了解释。

关键词 聚二甲基硅氧烷乳液、耐电解质稳定性、非离子型表面活性剂

由甲基环硅氧烷在十二烷基苯磺酸存在下进行阴离子乳液聚合反应制备聚硅氧烷阴离子型乳液已有不少报道^[1-3]。

聚硅氧烷阴离子型乳液粒子的表面吸附有十二烷基苯磺酸根的阴离子, 靠静电排斥作用而稳定。它与其他靠双电层稳定的烯类聚合物胶乳相类似, 在无机电解质达到一定浓度时会发生凝聚, 导致乳液不稳定甚至破乳^[4-5]。为了提高这类乳液的耐电解质稳定性, 通常加入非离子型表面活性剂。

本文研究十二烷基聚氧乙烯醚对聚硅氧烷阴离子型乳液的耐电解质凝聚作用, 并根据 DLVO 理论进行了解释。

实 验 部 分

1. 原料

八甲基环四硅氧烷 (D_4) 为日本信越公司产品。十二烷基苯磺酸 (DBSA) 是日本大狮子油脂公司产品。十二烷基聚氧乙烯醚 $C_{12}H_{25}(OCH_2CH_2)_{6.3}OH$ ($C_{12}E_{6.3}$) 为天津助剂厂产品, 经混合床离子交换树脂处理, 除去离子型物质。氯化镁 $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 为一级试剂, 北京红星化工厂产品。除特别注明外所有实验均使用蒸馏水。

2. 聚硅氧烷阴离子型乳液的制备

乳液 A: 将 3.15g DBSA, 191.9g H_2O 和 105g D_4 加入三口烧瓶中。在搅拌下升温至 50℃, 维持半小时。然后升温, 在 80℃ 聚合 18 小时。将内容物冷却至 30℃ 以下,

* 1984 年 11 月 15 日收到。

用 50% 三乙醇胺 (TEA) 水溶液中和至 $\text{pH} = 7$ 。

乳液 B 和 C: 乳液聚合方法同乳液 A。所得乳液冷却至 30°C 以下。其一半用水稀释至有机硅含量为 30%, 放入 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ 恒温水浴中平衡 24 小时, 此为乳液 B, 它的平均颗粒直径为 154nm (用 Coulter Nanosizer 测定)。另一半用 $\text{C}_{12}\text{E}_{6,3}$ 水溶液稀释至有机硅含量为 30%, $\text{C}_{12}\text{E}_{6,3}$ 的加入量为稀释后乳液总重量的 1.25%。在 25°C 平衡 24 小时, 此为乳液 C, 平均颗粒直径为 153nm。

3. 乳液的氯化镁临界凝聚浓度之测定^[6]

将乳液 A 稀释至有机硅含量为 1%。将稀乳液与等体积的氯化镁溶液混合均匀。测定混合液的浊度 (τ_0) 与放置 24 小时后的浊度 (τ_{24})。 τ_0/τ_{24} 定义为相对稳定性。将相对稳定性对离子浓度作图。慢速凝聚向快速凝聚的转变点的盐浓度即为临界凝聚浓度。

4. 表面张力的测定

表面活性剂水溶液的 CMC 用表面张力法测定^[7]。实验使用日本协和 CBVP 式 A-3 型表面张力计。

5. 乳液的水相中和颗粒表面的表面活性剂含量的测定

将乳液在 50000rpm 的条件下超速离心, 使乳胶与清液分离。分离出的清液约占乳液水相的 70%。在清液烘干后残留物中用红外光谱法已检定不出有机硅的存在。对所得的清液进行如下分析: 1. 用电导滴定法测定 DBSA 的含量; 2. 在 105°C 烘干, 测定固体含量; 3. 将一定重量的清液通过离子交换柱, 除去离子型物质, 然后用二次重蒸蒸馏水和甲醇反复淋洗, 用重量法测定淋洗液中非离子型表面活性剂的含量^[8]。

假定离心分离出来的清液中表面活性剂的浓度与乳液水相中表面活性剂的浓度相同, 则

$$\text{乳液水相中的 DBSA 含量}(\%) = [N_1(1 - C)/A_1] \times 100$$

$$\text{乳液粒子表面的 DBSA}(\%) = \{[A_1 - N_1(1 - C)]/A_1\} \times 100$$

$$\text{乳液水相中的 } \text{C}_{12}\text{E}_{6,3} \text{ 含量}(\%) = [N_2(1 - C)/A_2] \times 100$$

$$\text{乳液粒子表面的 } \text{C}_{12}\text{E}_{6,3}(\%) = \{[A_2 - N_2(1 - C)]/A_2\} \times 100$$

$$\text{DBSA 分子数}/100\text{\AA}^2 \text{ 粒子表面} = 1.004 \times 10^{18} D d [A_1 - N_1(1 - C)]/C$$

$$\text{C}_{12}\text{E}_{6,3} \text{ 分子数}/100\text{\AA}^2 \text{ 粒子表面} = 1.004 \times 10^{18} D d [A_2 - N_2(1 - C)]/C$$

其中 A_1 与 A_2 分别为 1g 乳液中 DBSA 与 $\text{C}_{12}\text{E}_{6,3}$ 的克分子数 (mole/g), N_1 与 N_2 分别为 1g 清液中所含的 DBSA 与 $\text{C}_{12}\text{E}_{6,3}$ 的克分子数 (mole/g), C 为乳液中有机硅的百分浓度, D 为乳液颗粒的平均直径 (nm), d 为羟端基聚二甲硅氧烷的密度 (g/cm^3)。

结 果 与 讨 论

1. $\text{C}_{12}\text{E}_{6,3}$ 对乳液耐电解质稳定性的影响

图 1 为 $\text{C}_{12}\text{E}_{6,3}$ 对稀乳液的氯化镁凝聚稳定性的影响。结果表明 $\text{C}_{12}\text{E}_{6,3}$ 的加入大大提高了乳液的耐电解质凝聚稳定性。在无 $\text{C}_{12}\text{E}_{6,3}$ 存在时, 乳液的氯化镁临界凝聚浓度仅为 0.006mol/l 。随着 $\text{C}_{12}\text{E}_{6,3}$ 浓度的增大, 乳液的氯化镁临界凝聚浓度提高。当 $\text{C}_{12}\text{E}_{6,3}$ 浓度超过一定值时, 乳液在相当高的氯化镁浓度 (1mol/l) 仍无凝聚发生, 显示出优良的耐电解质稳定性。

2. $C_{12}E_{6.3}$ 对乳液耐电解质凝聚作用机理的探讨

1. 乳液颗粒对非离子型表面活性剂的吸附

图 2 为 $C_{12}E_{6.3}$ 的加入量对乳液的表面张力的影响。乳液 B 的表面张力为 45mN/m，大大高于 DBSA 的 γ_{CMC} (见表 1)。在乳液 B 中加入 $C_{12}E_{6.3}$ ，表面张力逐步下降。在加入量为 0.4% 时，表面张力曲线出现拐点。这时 $C_{12}E_{6.3}$ 的添加量已经是它的水溶液的 CMC 值的上百倍，这表明了在这种情况下 $C_{12}E_{6.3}$ 的绝大部分被乳液粒子所吸附。

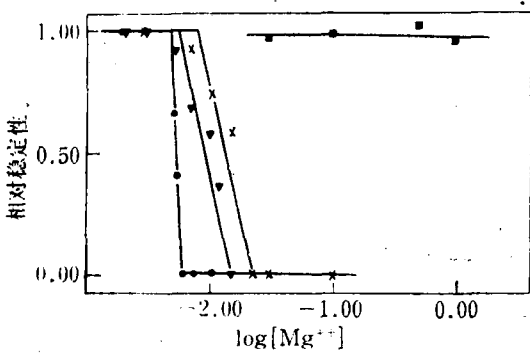


图 1 $C_{12}E_{6.3}$ 对乳液的氯化镁凝聚稳定性的影响

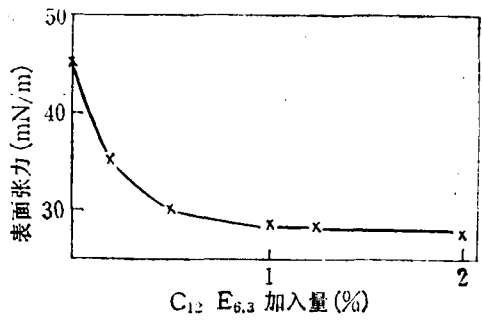


图 2 $C_{12}E_{6.3}$ 的加入对乳液 B 的表面张力的影响

$C_{12}E_{6.3}$ 的浓度
●——0mol/l; ▼—— 1.70×10^{-4} mol/l;
×—— 2.44×10^{-4} mol/l; ■—— 4.48×10^{-4} mol/l

表 1 表面活性剂的 CMC 及 γ_{CMC}

表 面 活 性 剂	CMC (mol/l)	γ_{CMC} (mN/m)
DBSA	2.57×10^{-4}	35.5
$C_{12}E_{6.3}$	7.57×10^{-5}	30.9

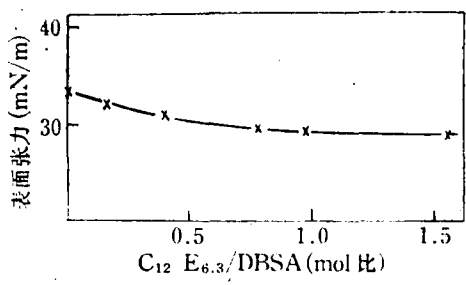


图 3 $C_{12}E_{6.3}$ 对 DBSA 水溶液的表面张力的影响

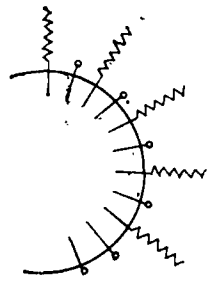


图 4 混合乳化剂界面膜的结构示意图
——○离子型乳化剂; ———非离子型乳化剂

在 $C_{12}E_{6.3}$ 的加入量达到 1—1.25% 时，乳液的表面张力达最低值，然后趋于稳定，其数值 (28.5mN/m) 明显低于两种表面活性剂各自的 γ_{CMC} 。在纯水中固定 DBSA 的浓

表 2 表面活性剂在水相中和颗粒表面上的分配

表 面 活 性 剂	乳 液 B	乳 液 C
DBSA 水相	13.1%	31.4%
颗粒表面	86.9%	68.6%
$C_{12}E_{6.3}$ 水相	—	48.2%
颗粒表面	—	51.8%

表 3 乳液颗粒每 $100 \text{ \AA}^2$ 表面上表面活性剂的分子数

表 面 活 性 剂	乳 液 B	乳 液 C
DBSA	1.19	0.94
$C_{12}E_{6.3}$	—	0.69

度为 $3.94 \times 10^{-2} \text{ mol/l}$, 加入不同量 $C_{12}E_{6.3}$, 测定该混合乳化剂水溶液的表面张力(见图 3)。结果表明这两种表面活性剂在接近于等克分子时表面张力开始达到最低值, 然后趋于稳定, 这时表面张力的数值为 28.7 mN/m , 它同样低于二种表面活性剂各自的 γ_{CMC} 。显然, 无论在水溶液中还是在乳液中, 这二种表面活性剂之间存在着协同作用^[9]。

由上述实验结果可以推断: $C_{12}E_{6.3}$ 与 DBSA 一起被吸附在乳液粒子的表面上, 组成了混合界面膜。

2. 乳液颗粒表面的混合乳化剂膜的组成

表 2 给出了乳液 B 和乳液 C 经超速离心后的分析结果。在乳液 B 中有 86.9% 的 DBSA 被吸附在粒子表面上, 平均每 $100 \text{ \AA}^2$ 表面上有 1.19 个 DBSA 分子(见表 3)。加入 $C_{12}E_{6.3}$ 使乳液颗粒表面上的 DBSA 含量明显降低(乳液 C)。显然有一部分 DBSA 被 $C_{12}E_{6.3}$ 分子从颗粒表面上交换下来。在乳液 C 中每 $100 \text{ \AA}^2$ 颗粒表面上 DBSA 分子数为 0.94, 而 $C_{12}E_{6.3}$ 分子数为 0.69。二种表面活性剂的分子数之和为 1.63。由此可见在乳液 C 的颗粒表面上, 这二种乳化剂的分子组成了堆砌更为紧密的混合界面膜。

Schulman 和 Cockbain 在研究了乳状液稳定性后提出了混合乳化剂界面膜的理论^[10]。他们指出, 若在界面上有混合乳化剂膜生成, 则界面膜的紧密堆砌最易实现。混合界面膜强度高, 不易破裂, 液珠不易凝结, 所得的乳状液也就更加稳定。对本文所研究的体系来说, 上述实验结果证实了在乳液 C 的颗粒表面上存在堆砌紧密的混合乳化剂界面膜。图 4 是这种混合界面膜的结构示意图。

3. $C_{12}E_{6.3}$ 提高乳液耐电解质稳定性的理论解释

关于疏液胶体的稳定性的 DLVO 理论定量地阐明了胶乳颗粒之间的相互作用。为解释胶乳的耐电解质凝聚稳定性提供了依据^[11-13]。

靠 DBSA 稳定的聚硅氧烷阴离子型乳液通过粒子之间的静电排斥而达到稳定。在这种情况下双粒子体系的总位能 V_T 等于静电排斥能和 Van der Waals 吸引能 V_A 之和:

$$V_T = V_R + V_A$$

加入电解质时静电斥力降低, 位能曲线上的斥力势垒降低, 因此体系变得不稳定。

在此乳液中加入非离子型表面活性剂 $C_{12}E_{6.3}$ 后, $C_{12}E_{6.3}$ 分子与原有的 DBSA 分子一起被吸附在颗粒表面上, 形成混合乳化剂界面膜。 $C_{12}E_{6.3}$ 的亲水性聚氧乙烯链伸入水相, 和水发生相互作用而被溶剂化。 粒子表面这一水化层构成了空间壁垒, 给体系增加了一项空间排斥作用能 V_s , 于是 $V_T = V_R + V_A + V_s$ 。 因此在电解质的存在下, 尽管体系的静电排斥作用能减小, 但溶剂化了的非离子型表面活性剂吸附层所提供的空间排斥作用能增加了位能曲线上的斥力势垒, 防止了乳液粒子相互接近而凝聚。

参 考 文 献

- [1] Weyenberg, D. R., Findlay, D. E., Cekada, J. Jr. and Bey, A. E., *J. Polym. Sci., Part C*, 1969, 27, 27.
- [2] Bey, A. E., Weyenberg, D. R. and Seibles, L., *Polym. Prepr.*, 1970, 11(2), 995.
- [3] 穆森昌, 张兴华, 高分子通讯, 1983(3), 213.
- [4] Bibean, A. A. and Matijevic, E., *J. Colloid Interface Sci.*, 1973, 43, 330.
- [5] Saam, J. C., Graiver, D. and Baile, M., *Rubber Chem. Technol.*, 1981, 54(3—5), 976.
- [6] Saam, J. C. and Huebner, D. J., *J. Polym. Sci., Part A*, 1982, 20, 3351.
- [7] 近藤保, “界面化学”, 三共出版株式会社, 东京 (1962).
- [8] Rosen, M. J. and Goldsmith, H. A., “Systematic Analysis of Surface Active Agents”, Second ed., Wiley Interscience, New York (1972).
- [9] 胡征宇, 夏纪鼎, “第一次全国胶体及界面化学讨论会论文摘要”, 中国化学会 (1983).
- [10] Schulman, J. H. and Cockbain, E. G., *Trans. Faraday Soc.*, 1940, 36, 651.
- [11] Ottewill, R. H., “Emulsion Polymerization”, P. 1—34, I. Piirma ed., Academic Press, New York (1982).
- [12] Hiemenz, P. C., “Principles of Colloid and Surface Chemistry”, Marcel Dekker, Inc., New York (1977).
- [13] Ottewill, R. H. and Walker, T., *Kolloid Z. Z. Polymere*, 1968, 227, 108.

THE EFFECT OF NON-IONIC SURFACTANTS ON THE STABILITY OF POLYSILOXANE ANIONIC LATICES TOWARDS ELECTROLYTES

HUANG Ying and LIU Xianglun

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The influence of non-ionic surfactants on the stability of polysiloxane anionic latices towards electrolytes was studied. The critical coagulation concentration of magnesium chloride in the diluted latices greatly increased by incorporation of dodecyl polyoxyethylene glycol monoether $C_{12}H_{25} (OCH_2CH_2)_n OH$ ($n = 6.3, C_{12}E_{6.3}$). The surface chemical properties of the latices and the composition of the surfactants on the particle surface revealed the synergy between $C_{12}E_{6.3}$ and dodecylbenzene sulfonic acid. They form a mixing interface film. The stabilization of $C_{12}E_{6.3}$ towards electrolytes can be explicated according to the DLVO theory.

Key words Polydimethylsiloxane latices, Stability towards electrolytes, Nonionic Surfactant