

# 添加剂对非离子十二烷基聚氧乙烯聚氧丙烯醚浊点的影响\*

李 英 李干佐 牟建海 徐洪奎

(山东大学胶体和界面化学开放实验室, 济南, 250100)

**摘要** 测定了无机盐、单元及多元醇、有机酸及离子型表面活性剂对 3 种非离子表面活性剂十二烷基聚氧乙烯聚氧丙烯醚  $C_{12}H_{25}(EO)_m(PO)_nH$  (LS36,  $m=3, n=6$ ; LS45,  $m=4, n=5$ ; LS54,  $m=5, n=4$ ) 浊点的影响

**关键词** 十二烷基聚氧乙烯聚氧丙烯醚, 浊点, 添加剂

**分类号** O 647. 2

非离子型表面活性剂由于其润湿、发泡、乳化和增溶等性能及抗盐性强等特点而倍受关注<sup>[1~3]</sup>。浊点(CP)是非离子表面活性剂的独特性质。浊点不仅与表面活性剂的结构有关, 还受添加剂的影响。本文对一类较特殊的非离子表面活性剂聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段共聚物  $R(EO)_m(PO)_nH$  展开研究, 考察了电解质、有机酸、单元醇、多元醇和离子型表面活性剂等添加剂对 3 种十二烷基聚氧乙烯聚氧丙烯醚 LS36、LS45 和 LS54 浊点的影响, 结果表明, 添加电解质引起 CP 值的变化符合 Schott 加和性原则<sup>[11]</sup>, CP 值的变化程度与电解质的性质及非离子表面活性剂的性质有关; 有机添加剂对非离子表面活性剂 CP 值的影响取决于添加剂的碳链长度及官能团的亲水性, 也与表面活性剂的 HLB 值有关; 加入离子型表面活性剂可使非离子表面活性剂的 CP 值显著升高, 但规律有待进一步探讨。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器及试剂

Mettler AE200 电子自动天平(美国); 681 型磁力加热搅拌器(上海); 501 型超级恒温槽(上海), 精度  $\pm 0.01$ 。

十二烷基聚氧乙烯聚氧丙烯醚  $C_{12}H_{25}(EO)_3(PO)_6H$  (LS36)、 $C_{12}H_{25}(EO)_4(PO)_5H$  (LS45)、 $C_{12}H_{25}(EO)_5(PO)_4H$  (LS54) 均为无色粘稠液体(Henkel 公司), 纯度  $> 99.95\%$ , 未经纯化。双-2-乙基己基琥珀酸磺酸钠(AOT)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基磺酸钠(AS)均为分析纯试剂, 并用文献<sup>[4,5]</sup>方法进行二次提纯。其余添加剂均为国产分析纯试剂。水为去离子水。

### 1.2 实验方法

将含 1% 表面活性剂及添加剂的水溶液加入具塞试管中, 插入温度计(精确度  $\pm 0.01$ ), 在水浴中逐渐升温, 观察其变化情况。当溶液由清变浊时, 该温度即为浊点初值。使水浴降温后再升高温度, 接近初测 CP 值时每升高  $0.1$  恒温 20 min, 以刚出现混浊的温度为浊点。重复该过程 4 次, 取平均值, 即为 CP 值。

收稿日期: 1997-07-12 联系人及第一作者: 李 英, 女, 28 岁, 讲师, 博士研究生

\* 国家自然科学基金(批准号: 29373110)资助课题

## 2 结果与讨论

### 2.1 非离子表面活性剂的CP值

经测定LS36、LS45和LS54的浊点分别为10.50、22.00、29.20。根据文献<sup>[6]</sup>计算出3种物质的HLB值分别为2.84、3.30、3.75。HLB值增大,浊点升高,但并非线性关系。

### 2.2 添加物对LS45的CP的影响

2.2.1 添加电解质的影响 图1为10种无机盐对LS45浊点的影响。由图1可见,大多数电解质使LS45的CP值呈直线下降,但斜率不同,少数电解质如HCl、Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>和AgNO<sub>3</sub>则使其CP值上升且弯向浓度轴。

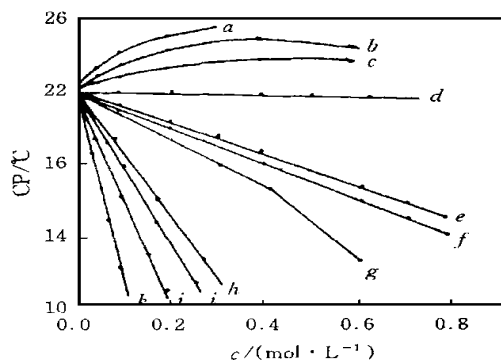


Fig 1 Effects of salts on the cloud point of LS45

a. HCl; b. Mg(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>; c. AgNO<sub>3</sub>; d. NaNO<sub>3</sub>;  
e. MgCl<sub>2</sub>; f. NaCl; g. AlCl<sub>3</sub>; h. Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;  
i. MgSO<sub>4</sub>; j. Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>; k. Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>

-23.0, -57.2 / (L·mol<sup>-1</sup>). 结果符合上式,证明Schott等<sup>[11]</sup>提出的加和性原则适于本体系。由图1可见,该体系中阳离子使LS45浊点升高的次序为Al<sup>3+</sup> > Mg<sup>2+</sup> > Ag<sup>+</sup> > Na<sup>+</sup>,阴离子使LS45浊点降低的次序为PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> > SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > Cl<sup>-</sup>,离子影响非离子表面活性剂CP的能力与所带电荷量呈正比。

无机盐溶于水后,由于离子与离子及离子与偶极子之间存在电性作用,使水分子聚集在离子的周围,自由水减少,即盐析作用使非离子表面活性剂易于从水中析出,导致浊点下降。离子与非离子表面活性剂之间的相互作用(如色散作用,离子与极性头间的电性作用等)也将水从离子和非离子表面活性剂周围的水化层排出,自由水增加,导致盐溶,使浊点升高。这两种作用均与离子所带的电荷有关,电荷越多,作用越强。电解质对非离子表面活性剂浊点的影响是两种因素共同作用的结果。对负离子来说,易发生水合作用,一般盐析作用占主导作用,使非离子表面活性剂的浊点下降,负电荷越多,浊点下降的趋势越大。多数阳离子(如Mg<sup>2+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Ag<sup>+</sup>、H<sup>+</sup>)易与非离子表面活性剂的醚键络合,因此易发生盐溶作用,如果负离子的水合作用很弱,则加和作用的结果使浊点上升。无机盐浓度升高到一定程度时,由于LS45浓度较小,阳离子与醚键的络合达到饱和,盐析作用逐渐占上风,浊点再次下降,这就是盐溶电解质常使浊点曲线弯向浓度轴的原因。本体系中阴离子的影响起主导作用,该结论与戴闽光等<sup>[7]</sup>关于Trij98、Tween80和TX100的结果不同,因LS45中醚氧键的个数少得多,故阳离子与醚氧键的络合作用较弱,盐溶作用较弱。由实验结果看出,盐溶电解质对非离子表面活性剂CP的影响也具有加和性,但情况较复杂,不可用式(1)推算。

2.2.2 醇对LS45浊点的影响 图2是多种有机添加剂对LS45浊点的影响。由图2可见,各线均呈较好的线性关系,甲醇和乙醇使浊点升高,其它醇均使LS45的浊点下降,且碳链越

选择摩尔浓度为浓度参数,考察电解质浓度为0.2 mol/L时,各种无机盐引起的LS45浊点的变化 $\Delta T$ 。若离子对浊点的影响具有加和性,则符合下式:

$$\Delta T_t = m \Delta T_z \quad (1)$$

式中, $m$ 为离子所带电荷, $\Delta T_z$ 为Z离子对 $\Delta T$ 的贡献。设NO<sub>3</sub><sup>+</sup>的 $\Delta T_{NO_3^+} = 0$ ,可推算Na<sup>+</sup>、Ag<sup>+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Cl<sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>的 $\Delta T$ 值分别为-0.5、6.0、9.6、14.6、-9.4、

长, 下降程度越大

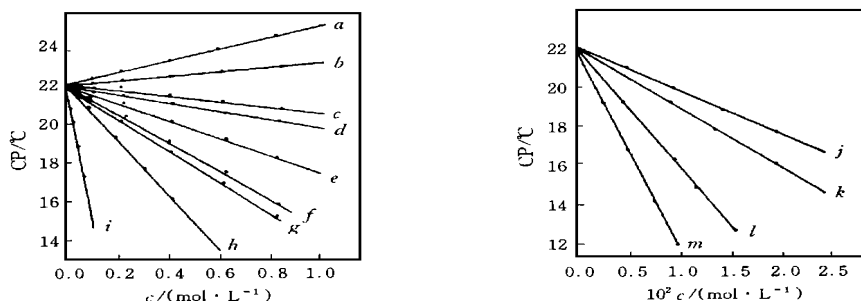


Fig 2 Effects of alcohols and organic acids on the cloud point of LS45

a Methanol; b Ethanol; c Glycol; d. Acetic acid; e Glycerol alcohol; f. Ethanedioic acid; g. Glucose; h Butanol; i Pentanol; j. Hexanol; k. Pentanoic acid; l Heptanol; m. Octanol

醇对浊点的影响也是两个因素共同作用的结果, 醇的亲水基可与水形成氢键, 限制表面活性剂的胶团化作用<sup>[8]</sup>, 使浊点升高, 同时醇在胶束的界面层和栅栏层中增溶, 与水形成氢键, 胶束总含水量增加, 也使浊点升高; 醇增溶在栅栏层中, 亲水基则靠近表面活性剂的极性头, 空间阻碍及与醚键形成氢键的作用<sup>[9]</sup>降低了表面活性剂的水合能力, 使其浊点下降。甲醇、乙醇碳链短, 亲水性强, 在胶束体系中大部分溶于水, 部分吸附于胶束界面及栅栏层, 前一个因素的影响占主导, 综合效果使浊点升高。对于碳数大于 4 的直链单元醇, 由于亲水性较差, 大部分增溶在栅栏层中, 后一因素的作用占主导, 因此综合效应是浊点降低。

醇对 LS45 浊点变化的影响与醇的碳链长度有关。图 3 是醇浓度为  $0.02 \text{ mol/L}$  时, LS45 的浊点随醇的碳链长度的变化情况。很明显, 曲线在  $n = 5 \sim 6$  之间出现拐点, 说明随着醇的碳链增长, 亲水性降低, 后一因素渐变为主要方面, 碳数越大, 亲水性越差, LS45 浊点下降越多。对于多元醇, 如乙二醇、丙三醇和葡萄糖, 羟基越多, 越易与表面活性剂的醚键形成氢键, 使其水合作用降低, 因此 CP 值下降越多。比较相同碳数的一元醇和多元醇, 乙二醇对 LS45 浊点的影响比乙醇大, 葡萄糖对 LS45 的 CP 值的影响比己醇小, 这是因为乙醇亲水性很强, 这种作用强于乙二醇的羟基与醚氧基形成氢键的作用; 葡萄糖亲水性强于己醇, 因此虽然与醚氧基的氢键作用较强, 但亲水性使 CP 值降低的趋势减小。

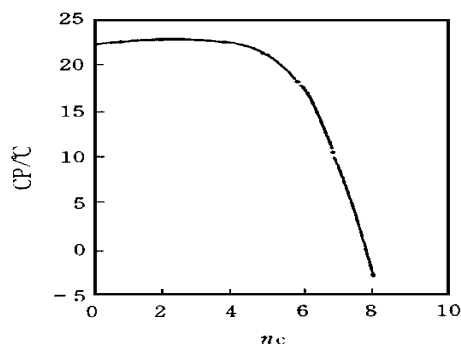


Fig 3 Effects of carbon numbers  $N_c$  of normal alcohol on the cloud point of LS45

2.2.3 有机酸对 LS45 浊点的影响 乙酸、戊酸和乙二酸对 LS45 浊点的影响 (图 2)。结果表明, 碳链越长, 引起 LS45 的 CP 值下降趋势越明显, 该规律与醇类似。有机酸也是两亲物, 在水中有一定溶解度, 也可在胶束内增溶, 因此对 LS45 CP 值的影响原因也相似。但乙醇使 LS45 的 CP 值上升, 乙酸使其下降, 戊酸使 LS45 浊点下降的程度大于戊醇, 乙二酸使 LS45 浊点下降的趋势也大于乙二醇, 可能因  $-\text{COOH}$  比  $-\text{OH}$  更易形成氢键, 因此使 LS45 的浊点下降趋势更大, 即相同碳链长度的醇和酸, 后者使非离子表面活性剂 CP 值下降的趋势大。

于前者

2.2.4 离子型表面活性剂对LS45 浊点的影响 在非离子表面活性剂中加入极少量的离子型表面活性剂,可显著提高其浊点,使其应用范围扩大.在LS45 水溶液中加入不同浓度离子型表面活性剂 SDS、AS、AOT、CTAB 时CP 值的变化见图4.从图4 可见,4 条曲线变化趋势大致相同,添加浓度较小时( $< 2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ),起初浊点随浓度增加显著上升,之后上升较平缓,浓度再升高(约 $> 3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ),浊点又显著上升.

非离子表面活性剂在水中形成胶束,当加入少量离子型表面活性剂后,将“穿透”非离子胶束外壳进入胶束内部,形成混合胶束,使胶束界面的水含量增加,因此浊点显著上升.离子型表面活性剂浓度逐渐增大以致形成离子型胶束时,将非离子表面活性剂溶于胶束中,会使非离子表面活性剂的CP 值升高,即第一个拐点是以非离子表面活性剂为主所形成的混合胶束,第二个拐点是离子型表面活性剂为主所形成的混合胶束.出现第二个拐点的先后顺序为AS、AOT、CTAB、SDS,恰好与cmc 值的顺序相符.

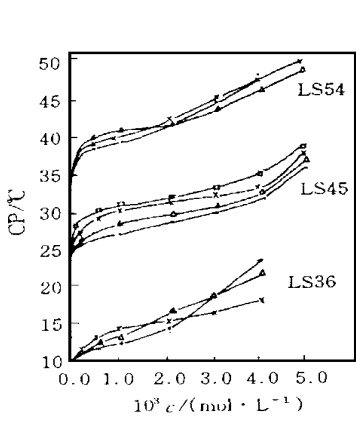


Fig 4 Effects of anionic surfactant on the cloud point of LS54, LS45 and LS36

AOT; CTAB; AS; × SPS

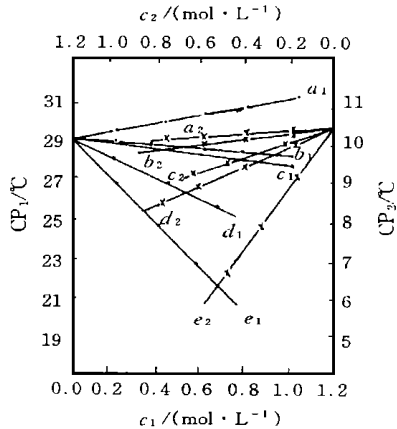


Fig 5 Effects of inorganic and organic additives on the CP value of LS54 and LS36

$a_1, a_2$  Alcohol;  $b_1, b_2$  Acetic acid;  $c_1, c_2$  Ethanedioic acid;  $d_1, d_2$  Glycol;  $e_1, e_2$  NaCl

### 2.3 添加剂对LS36 和LS54 浊点的影响

2.3.1 电解质及有机添加剂对CP 的影响 参照添加剂对LS45 浊点影响的研究结果,选择几种典型添加剂,考察对非离子表面活性剂LS36 和LS54 浊点的影响.由图5 可见,添加剂对LS36 和LS54 的影响均为线性关系,斜率大小可反映影响程度.为便于比较,将LS36、LS4 和LS54 体系CP-C(添加剂)的斜率列入表1.

分析表1 结果可知:(1) 加入盐析电解质,将降低非离子表面活性剂的浊点,降低程度随表面活性剂的HLB 值增大而增大(LS36, LS45, LS54 分子中醚氧键个数相同,但亲水性逐渐增加,与离子的电性作用增强,故加入电解质使CP 值降低的趋势增大);(2) 相同官能团的有机添加剂,碳数增加,使非离子表面活性剂CP 值降低的趋势越大,碳数相同而官能团不同的有机添加剂,官能团亲水性越强,使非离子表面活性剂CP 降低的

Table 1 The slope of CP-c line of LS36,LS45 and LS54 system s

Surfactant	NaCl	Alcohol	Glycol	Acetic acid
LS36	- 8.08	- 0.60	- 2.60	- 0.75
LS45	- 9.80	1.10	- 1.55	- 2.55
LS54	- 10.40	2.15	- 0.75	- 1.15

碳数相同而官能团不同的有机添加剂,官能团亲水性越强,使非离子表面活性剂CP 降低的

趋势越大; (3) 有机添加剂使非离子表面活性剂浊点下降的趋势随其HLB 值的增大而减小

2 3 2 离子表面活性剂对LS36 和LS54 CP 值的影响 离子型表面活性剂AS、CTAB、SDS 对LS36 和LS54 浊点的影响结果见图4 分析图4 可知: (1) 加入离子型表面活性剂可使非离子表面活性剂的浊点显著升高; (2) 加入少量离子型表面活性剂( $< 1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ), 对LS54 CP 值的影响顺序为CTAB> SDS> AS, 对LS45 CP 值的影响AOT> SDS> CTAB> AS, 对LS36 CP 值的影响大小顺序SDS> CTAB> AS; 可见非离子表面活性剂的HLB 值不同, 其CP 值受离子型表面活性剂的影响程度不同, 其机理有待于进一步探讨

### 参 考 文 献

- 1 Schott H., Royce A. E., Han S. K. J. Col Int Sci, 1984, **98**: 196
- 2 HAO Jing-Cheng (郝京诚), LIANG Fang-Zhen (梁芳珍), LIU Shu-Hai (刘树海) *et al.* Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 1998, **19**(1): 111
- 3 LI Gan-Zuo (李干佐), HAO Jing-Cheng (郝京诚), ZHENG Li-Qiang (郑立强). Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 1995, **16**: 595
- 4 LI Gan-Zuo (李干佐), DAIDA-Di (戴大地), XU Gui-Ying (徐桂英). Chinese Journal of Chemical Physics (化学物理学报), 1994, **7**: 274
- 5 LI Gan-Zuo (李干佐), YANG Wei-Hua (杨伟华). Acta Petroleum Sinica (石油学报), 1993, **14**(4): 65
- 6 LI Gan-Zuo (李干佐), GUO Rong (郭 荣). Theory and Application of Microemulsion (微乳液的原理及应用), Beijing: Oil Industry Press, 1995: 18
- 7 DAIM in-Guang (戴闻光), WENG Jin-Ding (翁金锭). Surfactant Industry (表面活性剂工业), 1995, **3**: 35
- 8 Bedo Z., Berez E., Lnkatos I. *et al.* Prog Col Polym. Sci, 1990, **82**: 229
- 9 GUO Rong (郭 荣), ZHU Wen-Qing (朱文庆), CHEN Zong-Qi (陈宗淇) *et al.* Chem. J. Chinese Universities (高等学校化学学报), 1995, **16**(7): 1104

## Effect of Additives on Cloud Point of Dodecylpolyoxyethylene Polyoxypropylene Ether Non ionic Surfactant

LI Ying\*, LI Gan-Zuo, MU Jian-Hai, XU Hong-Kui

(Institute of Colloid and Interface Chemistry Shandong University, Jinan, 250100)

**Abstract** The effects of additives, such as salts, alcohol, carboxylic acid and ionic surfactant on the cloud point of nonionic surfactant dodecylpolyoxyethylene polyoxypropylene ether were studied in the paper. It was found that the change of CP value caused by salts followed the Schott additivity regulation and was determined by the characteristic of salts (such as charge of ions) and surfactants (such as group numbers of oxyethylene and oxypropylene); the effects of organic substances on the CP value of nonionic surfactant varied if the additives have a different kind of hydrophilic head or carbon chain length; the formation of mixed micelle could be the reason why ionic surfactants greatly increased the CP value of nonionic surfactant, but more detail studies were needed to find the regulation.

**Keywords** Dodecylpolyoxyethylene polyoxypropylene ether, Cloud point, Additives

(Ed: Y, X)