

* 学术论文 *

表面活性剂溶液表面层的宏观量子化现象

刘剑波¹ 刘志国^{2**} 苏文辉^{2,3}

1. 黑龙江大学物理学院, 哈尔滨 150080; 2. 哈尔滨工业大学物理系凝聚态科学与技术研究中心, 哈尔滨 150080;

3. 中国科学院国际材料物理中心, 沈阳 110015

摘要 在离子型表面活性剂水溶液中, 表面活性剂分子自发地在空气—水界面形成了一个静电偶极层, 不同液面之间的静电排斥力, 使得液滴能够浮在液面上. 表面的振动使表面活性剂分子在表面的分布趋向均匀, 从而液滴可以漂浮更长时间. 实验结果证实, 静电力确实起到了关键的作用. 同时, 随着溶液体相浓度的改变, 表面浓度呈现不连续的变化, 并观察到平台现象, 直到临界胶束浓度, 反映了表面浓度这一宏观量的量子化. 这种现象可归因于稳定的表面二维有序结构的形成.

关键词 表面活性剂 溶液 静电力模型 表面浓度 宏观量子化现象

雨后的小水洼, 由于某种扰动, 会溅起一些小水滴. 有些水滴落到水面上马上就消失了, 这是因为当两个自由液面接近时, van der Waals 力使它们发生接触. 表面能极小使它们合为一体. 然而, 有些水滴可以漂浮在水面上一会儿, 或者在水面上滑动一段距离, 然后才融入水中. 这种现象, 即同种液体之间表现出“不浸润”, 是与日常生活经验是相悖的.

早在 100 多年前, Reynolds 就发现了这种现象^[1]. Rayleigh 发现两个水滴撞在一块还会弹开^[2]. 人们还找到了多种产生这种现象的方法, 如水面的振动^[3]、表面活性剂的加入^[4,5]、水跃附近^[6,7]、存在温度梯度或剪切力^[8], 等等. 这种现象还可以在其他液体中观察到, 如 Couder 等^[9,10]利用硅油代替水, 也实现了液滴在同种液体表面的漂浮和反弹. 有趣的是, Couder 等^[11]和 Lieber 等^[12]都观察到油滴在表面上形成了二维的有序结构. 另一方面, 电场的存在可以破坏这种漂浮^[3]. 至今为止, 产生这种现象的机制还不清楚. 人们普遍认为, 在液滴和

液面之间存在一个薄的空气层, 厚度为微米数量级, 这些空气的排空需要时间, 延迟了两个表面的接触, 从而实现了这种“不浸润”现象. 液面的振动使这层空气得到及时地补充, 因此液滴可以漂浮在液面上更长时间.

实际上, 液体的纯度对这种现象会产生很大的影响. 对于纯水, 水滴接触水面后几乎立刻(毫秒量级或更短)就融入^[13]. Walker 报道了在溶有少许肥皂的水面浮起水珠的实验^[3], 之后 Amarouchene 小组证明表面活性剂的存在可以使水滴在水面的漂浮时间延长很多^[4]. 这些实验结果表明表面活性剂在这种现象中起到非常重要的作用.

不同于空气夹层模型, 本文给出了这种现象的另一模型, 即由表面活性剂诱发的静电排斥力模型. 以离子型表面活性剂水溶液为研究对象, 发现了一个表面浓度的量子化现象, 来源于表面活性剂分子之间的各种相互作用, 这有助于深化表面活性剂溶液理论.

2009-04-13 收稿, 2009-06-22 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 10504005, 10674034)、哈尔滨工业大学优秀青年教师基金(批准号: HITQJNS. 2006. 059)和黑龙江大学青年科学基金(批准号: QL200408)资助项目

** 通信作者, E-mail: liuzhiguo@hit.edu.cn

1 静电力模型

离子型表面活性剂分子是具有双亲基团(亲水和疏水)的长链状大分子。这类材料溶于水后,发生电离,电离后的溶液体系表现出典型的等离子体行为。由于疏水作用,一些碳氢链自发地吸附到水-空气的自由界面,于是结合在疏水端的电荷就被排列成有序的一层,而反离子由于静电吸引和无规热运动的双重作用,在吸附层附近形成扩散反电层。这样,疏水作用、库仑作用和无规热运动这三种因素的平衡,在溶液的自由表面形成了一个静电偶极层,如图1所示。当含有同种表面活性剂的两个液面接近时,静电排斥作用使它们保持一定距离,形成一种“不浸润”现象,从而可使液滴漂浮在同种液体的液面上或两个液滴碰撞后互相弹开。就像在一个布满灰尘的地板上,一滴水可以在上面滚动而不消失一样,水滴表面的那些灰尘起到了关键作用,使水滴保持完整。对于液滴漂浮在液面上的情形,静电力部分抵消了液滴的重量。如果液面是静止的,重力的作用会使表面活性剂分子在表面的分布发生变化,液滴最终融入液面。这种调整需要时间,所以如果液面振动起来,表面活性剂分子在液面的分布会趋向于均匀,液滴会在液面上停留更长时间。电场使表面活性剂分子重新分布,液滴因此和水面融合。同样,对于两个液滴的情形,静电排斥力使他们碰撞后弹开而不融合,或者靠在一起浮

在液面上。Walker在文献[3]中曾经提到过电场的影响,认为电场对相邻的液面产生极化,而这种极化在电场方向上是相反的,所以电场会破坏液滴在液面的漂浮。然而,以后一直没有看到具体的研究结果报道,也未见有其他人的研究工作。

本文以离子型表面活性剂水溶液为研究对象,按照我们提出的静电力模型进行研究,可以预料的现象:

(1) 如果表面活性剂溶液浓度(c)低于某一临界值,用来破坏漂浮的最小电场($E_{\min}$)变为0,即观察不到漂浮的液滴;

(2) 随着表面活性剂溶液浓度的增加,处于溶液表面的表面活性剂分子浓度增加,分子间距离缩小,相互作用增强,因此 $E_{\min}$ 增加,并且在临界胶束浓度(cmc)时表面浓度达到饱和, $E_{\min}$ 达到最大值,浓度再增加时保持不变;

(3) 在阳离子型表面活性剂溶液中加入阴离子表面活性剂时, $E_{\min}$ 会降低,反过来也是这样,因为两种表面活性剂分子电离后疏水端所带电荷符号相反;

(4) 在离子型表面活性剂的水溶液中,加入与其不发生反应的电解质,电解质电离出的离子将会对表面的静电偶极层产生屏蔽作用,表现为 $E_{\min}$ 随加入的电解质浓度的增加而降低。

本文将设计实验,按上述逐项检验。

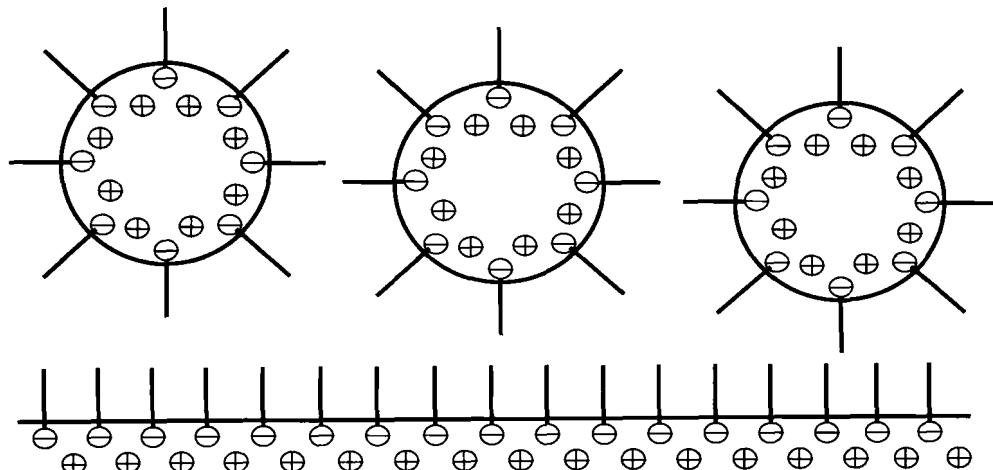


图1 离子型表面活性剂分子在水中的模型

分子在水面上形成了一个静电偶极层。此图是阴离子型表面活性剂的情形,阳离子型表面活性剂的情形与此图类似,只是电荷的符号相反

2 实验过程和实验方法

分析纯阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠($C_{18}H_{29}NaO_3S$, 简称 A^-) 和阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵($C_{19}H_{42}NBr$, 简称 B^+) 作为起始原料, 经过提纯, 配成各种浓度的溶液. 它们一个是阴离子型, 另一个是阳离子型表面活性剂, 两者具有非常相似的性质, 见表 1. A^- 的亲水基为 SO_3^- , 疏水端为 $C_{18}H_{29}$, 疏水性可用 15.5 个碳原子来表征; B^+ 的亲水基为 $(CH_3)_3N^+$, 疏水端为 $C_{16}H_{33}$, 疏水性可由 16 个碳原子来表征. 配制溶液的水为二次蒸馏水.

表 1 两种离子型表面活性剂性质的比较

名称	十二烷基 苯磺酸钠(A^-)	十六烷基三甲基 溴化铵(B^+)
分子式	$C_{18}H_{29}NaO_3S$	$C_{19}H_{42}NBr$
分子量	349	364
临界胶束浓度 $cmc/g \cdot L^{-1}$ [14]	0.42	0.34
电离离子及价态	Na^+ , +1	Br^- , -1

实验在一个聚四氟乙烯容器中进行, 因为一般表面活性剂在其表面的吸附量很小, 可以降低稀溶液浓度的误差. 容器壁厚 1 mm, 直径 120 mm, 高 50 mm. 制得的溶液放入容器, 通过一个音频振动器使之振动起来, 频率在 20—200 Hz 之间, 液面上会溅起液滴, 漂浮在振动的液面上, 利用电场来监测破坏漂浮的最小电场 E_{min} . 实验装置如图 2. 实验过程中, 氮气为保护气, 以防空气的污染, 因为微量表面活性剂会产生显著的效应[4]. 为了便于比较, 我们还按文献[4]的方法进行了实验, 即在某一高度向静止液面释放液滴来寻找临界高度 H_c . H_c 定义为液滴滴到液面上立即融入液面所需

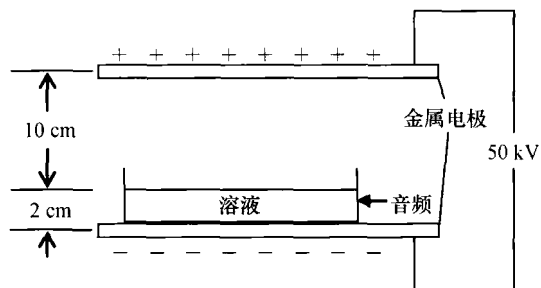


图 2 实验装置图

的最小高度, 反映了融合的能量势垒. 所有实验都在室温下进行.

3 结果与讨论

实验中发现, 对于纯水, 无论振动频率多高, 振幅多大, 产生的水滴都会立即被水面吸收; 加入表面活性剂后, 溅起的液滴就可以漂浮在液面上, 漂浮时间从几秒钟到几分钟不等. 表面活性剂浓度越高, 漂浮时间越长, 最长可达几十分钟. 振动一旦停止, 这些液滴逐渐融入液面.

图 3(a) 和 3(b) 分别给出了 E_{min} 和 Q 随着 A^- 浓度变化的趋势. $Q = mgH_c/4\pi R^2$ 是单位面积上的能量势垒, 其中 m 是水滴的质量, g 是重力加速度, R 是水滴的半径. 从图中可以看出, 随着浓度的变化, E_{min} 和 Q 表现出相同的趋势. 对于 B^+ , 实验结果类似, 如图 4(a) 和 (b) 所示.

图 3(b) 和 4(b) 只给出了浓度在 10^{-5} cmc 以上

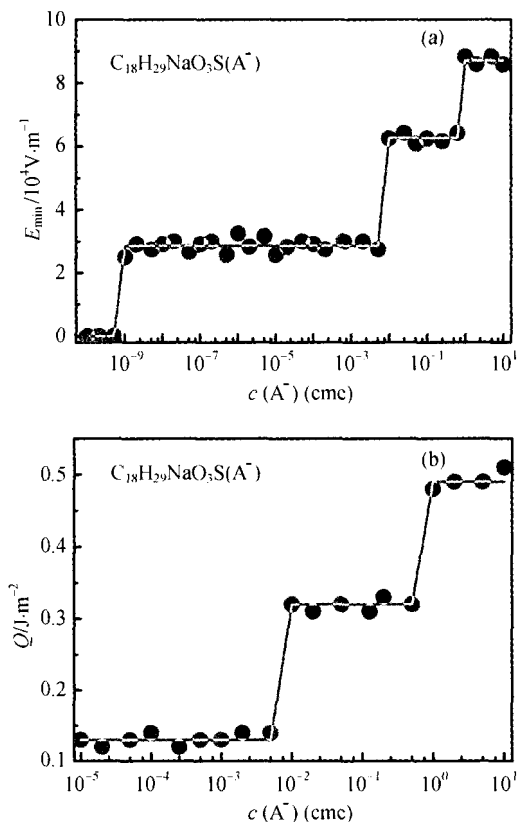
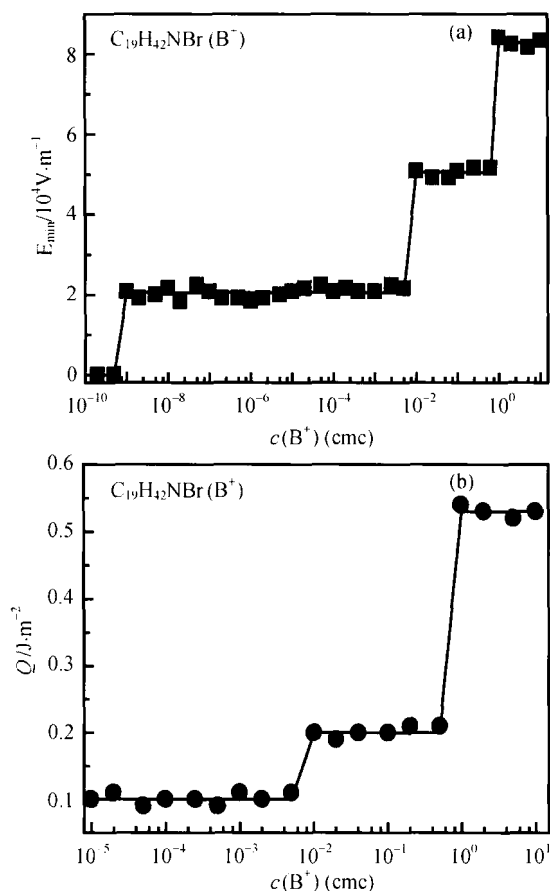


图 3 (a) E_{min} 和 A^- 浓度的关系及

(b) Q 和 A^- 浓度的关系

横坐标 $c(A^-)$ (cmc) 指 A^- 的浓度用 A^- 的 cmc 值表示


 图4 (a) $E_{\min}$ 和 B^+ 浓度的关系及

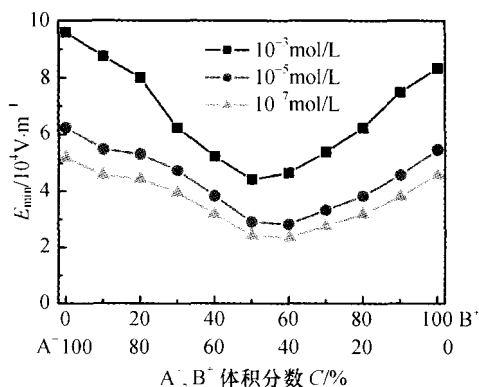
 (b) Q 和 B^+ 浓度的关系

 横坐标 $c(\text{B}^+) (\text{cmc})$ 指 B^+ 的浓度用 B^+ 的 cmc 值表示

的点. 浓度更低时, 由于 H_c 比 R 还小, 测不到. 比较起来, $E_{\min}$ 比 Q 更敏感. 随着 A^- (或 B^+) 浓度的降低, $E_{\min}$ 和 Q 都变小, 当浓度低于某一临界值 ($\sim 10^{-9}$ cmc) 时, $E_{\min}$ 变为 0. 这时水面上的表面活性剂分子浓度非常低, 水滴和容器水面之间的静电力不足以支持水滴浮在上面. 这个现象验证了预料的现象(1). 当浓度增加时, $E_{\min}$ 和 Q 增大. 在 1 cmc 处两者达到了最大值, 并且在浓度进一步增加时保持不变, 和预料现象(2)一致. 值得注意的是, 随着表面活性剂溶液浓度的变化, $E_{\min}$ 和 Q 表现出不连续的变化. 图 3 和图 4 中的曲线可以分成几个部分, 对应不同的浓度范围, 每个部分内 $E_{\min}$ 和 Q 基本不变. 换句话说, 曲线出现了几个令人感兴趣的平台. 对于 A^- 和 B^+ , 平台几乎出现在相同的浓度值处, 但平台的高度不相同(这些问题将在后面详

细讨论).

图 5 给出了等摩尔浓度的 A^- 和 B^+ 溶液按不同体积比混合与 $E_{\min}$ 的变化关系. 三条曲线分别是三个摩尔浓度的结果, 即 10^{-3} , 10^{-5} , $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. 这三个浓度对应于图 3(a) 和 4(a) 中的三个平台的位置. 纯的 A^- 和 B^+ 溶液对应的 $E_{\min}$ 较高; 当 A^- 和 B^+ 溶液混合时, $E_{\min}$ 降低. 对 10^{-3} , 10^{-5} 两个浓度实验, 我们用激光 (632.8 nm 2 mW) 监测到了乳光现象. 这说明溶液中有与光波波长相比拟的“结构”出现, 即 A^- 和 B^+ 形成了聚集体. 这可能会使表面浓度减小, 从而降低 $E_{\min}$. 另一方面, A^- 和 B^+ 分子同时处在表面, 削弱了液面之间的静电力, 也会造成 $E_{\min}$ 的减小. 如图 5 所示, 在 A^- 和 B^+ 溶液体积相当时, $E_{\min}$ 达到极小值, 这时溶液表面的两种表面活性剂离子数量相当. 如果溶液中 A^- 或 B^+ 的含量发生变化, 如增加(减少), 那么表面上这种表面活性剂离子数就会产生过剩(不足), 使 $E_{\min}$ 升高. 如果 A^- 和 B^+ 溶液的摩尔浓度降低, 混合后对应的 $E_{\min}$ 就会降低, 从而 $E_{\min}-c$ 曲线向低电场强度方向移动. 此结果和我们的预料现象(3)符合.


 图5 等摩尔浓度的 A^- 和 B^+ 溶液按不同体积比混合与 $E_{\min}$ 的变化关系

图中给出了三个浓度值, 10^{-3} , 10^{-5} , $10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 分别对应于图 3(a) 和 4(a) 中的三个平台

图 6(a) 和 6(b) 分别给出了在 A^- 和 B^+ 溶液中加入 NaCl 后, 所引起的 $E_{\min}$ 的变化. 由于 NaCl 与 A^- 和 B^+ 不发生化学反应, 这里称之为不相干电解质. 据溶液的 DLVO 理论, 不相干电解质使得两个相互排斥的电荷层之间的“排斥势能随电解质浓度的增加而减少”^[15], 即 Debye 屏蔽. 从图 6 可以看

出, $E_{\min}$ 随 NaCl 浓度增加而快速下降, 符合这一结论, 同时也佐证了前面提到的现象(4). 可以看出 NaCl 对 A^- 的屏蔽效应明显强于 B^+ . 这可能是由于 NaCl 在水中电离出 Na^+ 离子, 同 A^- 电离出的阳离子相同, 能产生更好的屏蔽作用.

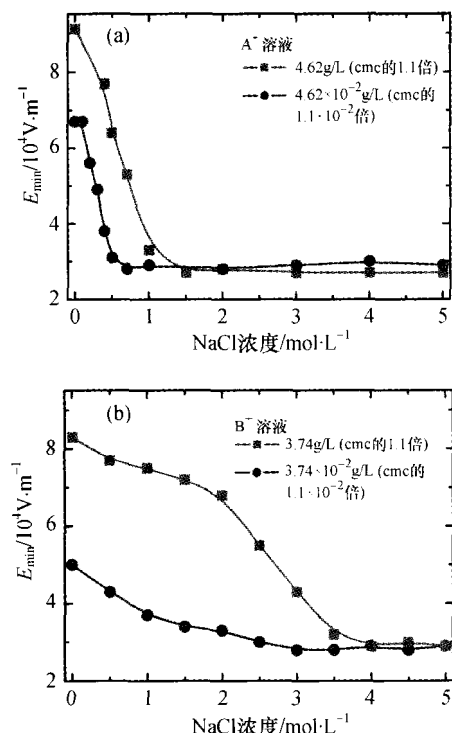


图6 电解质 NaCl 的加入对 (a) A^- 溶液, (b) B^+ 溶液 $E_{\min}$ 的影响

溶液中 NaCl 的浓度在 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 处达到饱和

以上结果表明, 与静电力模型预料的 4 个现象都已在实验中观测到, 从而支持了我们的观点与预测.

图 3 和图 4 中的平台出现在不同的浓度范围, 在特定的浓度, 从一个平台过渡到另一个. 同时, $E_{\min}$ 和 Q 的平台差不多出现在相同的浓度, 反映了它们表征水滴漂浮的等价性. 由于 $E_{\min}$ 更加敏感, 对应很宽的浓度范围, 以下的分析都是针对 $E_{\min} \sim c$ 曲线. 随着浓度的增加, $E_{\min}$ 的第一个平台大约出现在 10^{-9} cmc, 然后 $E_{\min}$ 非常缓慢地增加, 直到在 10^{-2} cmc 附近跳到第二个平台, 最后在 1 cmc 处出现第三个平台.

我们对平台现象做了初步解释. 当离子型表面活性剂溶解在水中时, 一些疏水端就排列在溶液表

面, 由于电离出来的离子带有与疏水端相反的电荷, 就处在溶液表面附近(图 1). 表面的分子通过渗透压与体相溶液建立平衡. 由于静电相互作用, 表面形成了二维有序结构, 处于表面的分子之间存在一个平衡距离. 对于表面, 存在几个这样的距离是合理的, 对应于不同的二维结构. 于是当溶液体相浓度增加时, 表面浓度也在增加, 表面出现更多的分子, 同时表面分子间的距离减少. 但是, 由于表面结构的稳定性, 这种减少非常缓慢, 因此表面浓度随 $E_{\min}$ 变化缓慢, 在特定的浓度范围内 $E_{\min}$ 的行为像一个平台. 另一方面, 相对于体相浓度, 表面浓度的缓慢变化增加了表面与溶液之间的渗透压. 当渗透压足够大时, 二维有序结构就会被破坏, 产生新的二维有序结构, $E_{\min}$ 过渡到下一个平台, 所以 $E_{\min} \sim c$ 曲线上出现了几个平台. 由于 A^- 和 B^+ 性质相类似, 因此它们的平台差不多出现在相同的浓度值处, 如图 3 和 4 所示, 反映了静电力模型的适用性.

$E_{\min}$ 和 Q 的平台对应于溶液表面浓度的平台. 当溶液浓度连续变化时, $E_{\min}$ 和 Q 以及表面浓度表现出不连续的变化. 在一个平台对应的浓度范围内, 这些量基本保持不变, 因此可以把这些量的行为归因于表面浓度的宏观量子化行为. 这种行为起源于离子型表面活性剂溶液表面分子间的相互作用. 不同平台之间的过渡对应于压致二维结构相变, 其中的压力是溶液和表面之间的渗透压. 由此出现了 $E_{\min}$ 和 Q 宏观物理量随表面浓度变化的量子化现象.

自然界中存在数以千计的表面活性剂, 经常可以在瀑布下面或河水中看到泡沫就是一个证据. 而微量的表面活性剂就可以产生可观的效应, 所以基于静电力模型, 自然界中水球漂浮在水面上的现象就不难理解了.

4 结论

通过选择合适的表面活性剂、设计实验, 可以得出结论: 表面活性剂的存在确实有助于液滴漂浮在液面上. 实验结果支持了本文提出的静电力模型, 给出了液滴能够漂浮在同种液体表面的物理机制. 离子型表面活性剂表面分子之间的相互作用诱发了表面浓度的宏观量子化行为, 从而出现了 $E_{\min}$ 和 Q 宏观物理量随表面浓度变化的量子化现象. 这有助

于深入了解表面活性剂溶液的特殊物理现象. 从一个新视角用静电力模型解释了“水滴浮在水面”现象. 本文所发现的宏观量子化现象的应用可能性, 将是一个值得进一步研究的问题.

致谢 作者感谢辛柏福教授在表面活性剂的物理化学性质方面的有益指教.

参 考 文 献

- 1 Reynolds O. On drops floating on the surface of water. *Chem News*, 1881, 44: 211—212
- 2 Rayleigh L. Investigations in capillarity—the size of drops, the liberation of gas from supersaturated solutions, colliding jets, the tension of contaminated water surfaces—a curious observation. *Philos Mag*, 1899, 48: 321—327
- 3 Walker J. Drops of liquid can be made to float on the liquid. What enables them to do so? *Sci Am*, 1978, 238: 151—158
- 4 Amarouchene G, Cristobal G, Kellay H. Noncoalescing drops. *Phys Rev Lett*, 2001, 87: 206104
- 5 Gilet T, Bush JWM. The fluid trampoline: Droplets bouncing on a soap film. *J Fluid Mech*, 2009, 625: 167—203
- 6 刘剑波, 马科峰. 关于水珠在水面浮动的实验报告. *物理实验*, 1995, 15: 91—94
- 7 Sreenivas K, De PK, Arakeri JH. Levitation of a drop over a film flow. *J Fluid Mech*, 1999, 380: 297—307
- 8 Dell'Aversana P, Banavar JR, Koplik J. Suppression of coalescence by shear and temperature gradients. *Phys Fluids*, 1996, 8: 15—28
- 9 Couder Y, Protière S, Fort E, et al. Walking and orbiting droplets. *Nature*, 2005, 437: 208
- 10 Couder Y, Fort E, Gautier CH, et al. From bouncing to floating: noncoalescence of drops on a fluid bath. *Phys Rev Lett*, 2005, 94: 177801
- 11 Protière S, Couder Y, Fort E, et al. The self-organization of capillary wave sources. *J Phys: Condens Matter*, 2005, 17: S3529
- 12 Lieber SI, Hendershott MC, Pattanaporkratana A, et al. Self-organization of bouncing oil drops: two-dimensional lattices and spinning clusters. *Phys Rev E*, 2007, 75: 056308
- 13 Thoroddsen ST, Takehara K. The coalescence cascade of a drop. *Phys Fluids*, 2000, 12: 1265—1267
- 14 赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984
- 15 Hiemenz PC 著, 周祖康, 马季铭译. 胶体与表面化学原理. 北京: 北京大学出版社, 1986