

行政院國家科學委員會專題研究計畫期末報告

應用分子聚集理論之活性係數模式於低溶解度及

界面活性劑系統相平衡研究

計畫編號：NSC-91-2214-E-002-031

執行期限：91年8月1日至92年7月31日

主持人：陳延平 台大化工系教授

一、中文摘要：

由於近三十年來，界面科學之大規模發展，界面活性劑被廣泛地應用在各種工業程序與日常生活中。因此，越來越多學者專注於界面科學之研究，探討界面活性劑系統之行為。

本研究利用改良形式之Aranovich-Donohue 過剩自由能模式(m-AD model)，針對界面活性劑系統進行臨界微胞濃度(CMC)之計算，並且將計算結果與其他熱力學方法相比較。本研究發現，利用 m-AD 模式所得之計算結果與實驗數據較為一致。此外，我們將計算延伸至混合型界面活性劑水溶液系統，亦得到準確之預測結果。

二、英文摘要：

Critical micelle concentrations (cmc) for nonionic $C_{12}E_6$ surfactants in aqueous solution were calculated using a modified excess Gibbs energy model (m-AD model). In these calculations, the interchange energy parameter is found as a strong function of the physical properties of surfactants. A generalized

correlation for the interchange energy is proposed. It is obtained the m-AD model with less parameters shows better accuracy than other methods. Accurate predictions of the cmc values for mixed surfactants systems are also observed.

三、前言：

在極為稀釋之水溶液中，界面活性劑分子是以自由單體形式存在，當溶液濃度到達一定時，分子會自發地聚集在一起，形成微胞 (micelle)，而此濃度則稱之為臨界微胞濃度 (critical micelle concentration, CMC)。由於微胞生成影響溶液行為甚鉅，因此如何準確測量界面活性劑系統之相平衡數據，以及發展出一套熱力學模式藉以描述、預測界面活性劑分子的特性，對於工業程序設計是相當重要的，並且也是許多學者深入研究之主題。

Blankschtein 等人 [1] 以及 Nagarajan 和 Ruckenstein [2] 分別提出不同的分子熱力學模式，來計算水溶液中界面活性劑之 CMC 值。針對 $C_{12}E_6$ 水溶液，Rosen [3] 與 Ravey 等人 [4] 分別利用溶質親油基的碳數或是溶質親

水基的氧乙烯數，線性關聯溶液之 CMC 值。此外，Huibers 等人[5]應用 QSPR 方法，提出一應用更為廣泛之關聯式。Wang 等人[6]亦利用 QSPR 方法，結合量子化學計算，關聯聚氧乙稀界面活性劑水溶液之 CMC。

也有研究人員應用各式活性係數模式計算界面活性劑之 CMC 值。Chen [7]提出 polymer-NRTL 模式，關聯 C_{12} 水溶液之 CMC 值。Voutsas 等人[8]與 Cheng 等人[9]分別利用 UNIFAC 模式，計算 CMC 值。此外，Li 等人[10]使用 segment-UNIQUAC 模式與 SAFT 狀態方程式，關聯 CMC。

由於臨界微胞濃度通常位於稀薄溶液之範圍，本研究利用無限稀薄溶液模式，亦即 m-AD [11,12] 模式，計算界面活性劑水溶液的 CMC 值，並且比較不同方法之計算結果，以及預測混合型界面活性劑水溶液之行為。

四、計算方法：

當界面活性劑溶液達到臨界微胞濃度時，溶液中以單體形式存在之界面活性劑分子開始聚集形成微胞。在此情況下，溶液中存在著兩種型態之界面活性劑分子，一為自由單體，另一則為微胞型態。假設微胞為一擬相 (pseudo-phase)，界面活性劑分子 (物質 2) 在溶液相 (solution phase) 以及微胞相 (micellar phase) 中達到平衡：

$$f_2^s = f_2^m \quad (1)$$

其中， f_2^s 與 f_2^m 分別代表界面活性劑分子在溶液相 (s 相) 以及微胞相 (m

相) 中的逸壓。又由熱力學基本定義以及假設微胞相中僅由界面活性劑分子組成，而無任何水分子之存在，式(1)可表示為：

$$\gamma_2^s x_2^s = 1 \quad (2)$$

於是，臨界微胞濃度 x_2^s 則如下所示：

$$x_2^s = 1/\gamma_2^s \quad (3)$$

由式(3)得知，臨界微胞濃度與溶液之活性係數之間，為一倒數關係。又由於臨界微胞濃度常發生於稀薄溶液，故以無限稀薄活性係數取代 γ_2^s ，

$$x_2^s = 1/\gamma_2^\infty \quad (4)$$

如式(4)所示，我們可以藉由無限稀薄活性係數，進而求得界面活性劑溶液之 CMC 值。本研究即應用 m-AD 模式，如下式(5)之表示，計算界面活性劑分子之無限稀薄活性係數。

$$\ln \gamma_2^\infty = \ln \gamma_2^{\infty,comb} + \ln \gamma_2^{\infty,res} \quad (5)$$

其中， $\ln \gamma_2^{\infty,comb}$ 以及 $\ln \gamma_2^{\infty,res}$ 分別為結合項與剩餘項，而結合項可表示為：

$$\ln \gamma_2^{\alpha, comb} = \left[\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^{\frac{3}{4}} + 1 - \left(\frac{r_2}{r_1} \right)^{\frac{3}{4}} \right] - 5q_2 \left(\ln \frac{r_2 q_1}{r_1 q_2} + 1 - \frac{r_2 q_1}{r_1 q_2} \right) \quad (6)$$

其中， r 與 q 值分別代表分子之體積參數與表面積參數。而剩餘項則如下所示：

$$\ln \gamma_2^{\alpha, res} = -\frac{z}{4} q_2 \left\{ \frac{1}{c-5} \left[\exp[-(c-5)\Delta/RT] - 1 \right] - \frac{\Delta}{RT} \right\} \quad (7)$$

其中，常數 c 等於 $2^{-6} + 4(\sqrt{2})^{-6}$ 。至於 Δ 則為 m-AD 模式之交互能量參數。

五、結果與討論

本研究應用 m-AD 模式，關聯系統溫度為 298.15 K 時，37 組雙成分聚氧乙烯系界面活性劑水溶液之 CMC 值。並且將所得之最佳模式參數 Δ 關聯溶質之斥水性 KH0 值。如圖 1 所示，對於 $C_n E_6$ 系界面活性劑， Δ 和 KH0 兩者之間存在著如下關係：

$$\Delta = a_0 + a_1 \times \ln(KH0) \quad (8)$$

也就是說，當固定氧乙烯數目時，溶質之斥水性（亦即 KH0 值）與系統之作用力參數呈現式(8)之關聯。固定上式 a_0 為其平均值 -104，重新迴歸各組實驗數據，進而得到 a_1 對於各系列 $C_i E_j$ 氧乙烯數之關係：

$$a_1 = a_0' + a_1' \times \ln(EO) \quad (9)$$

合併上述式(8)與(9)可得：

$$\Delta = a_0 + [a_1 + a_2 \times \ln(EO)] \times \ln(KH0) \quad (10)$$

於是，本研究應用 m-AD 模式配合上式(10)，關聯 37 組 $C_i E_j$ 水溶液之 CMC 實驗數據，並將部分計算結果列於表 1 中。對於全部系統而言，m-AD 模式所得之平均誤差約為 18.0%。表 1 中亦列出利用 UNIFAC 模式計算 $C_i E_j$ 水溶液 CMC 值之結果，其平均誤差高達 54.6%。如圖 2 所示，雖然 m-AD 模式對於 $C_8 E_n$ 系列界面活性劑之計算結果存在些許偏差，其趨勢卻仍與實驗數據相同，然而，UNIFAC 模式卻提供了與實驗值完全相反之趨勢。

除了 UNIFAC 模式，m-AD 模式亦與文獻中其他熱力學方法相比較。本研究中所選用之方法包括，polymer-NRTL 模式、SAFT 狀態方程式以及 segment-UNIQUAC 模式。五種方法計算誤差之比較，則列於表 2。由表中數據得知，形式簡單之 m-AD 模式相較於其他方法，提供相對精確的計算結果，平均誤差亦在實驗誤差範圍內。由於 m-AD 模式僅需三個參數即可關聯全部系統，可以說是一個適用於工程計算的好方法。

此外，亦將本研究延伸至預測混合型界面活性劑水溶液系統之臨界細胞濃度。圖 3 即為應用 m-AD 模式預測 $C_{10} E_5$ 與 $C_8 E_4$ 混合型界面活性劑水溶液 CMC 值之結果。由圖 3 可看出預估之 CMC 值與實驗數據相當吻合，平

均誤差約為 1.37%。

六、結論

本研究應用 m-AD 模式，計算界面活性劑水溶液之 CMC 值。此外，針對所有研究系統，提出一般化之關聯式，並將此式應用於關聯 C_iE_j 水溶液之 CMC 值。對於本研究所探討之 37 組 C_iE_j 水溶液系統而言，m-AD 模式提供之平均誤差約為 18.0%。

本研究亦比較文獻中所提之其他熱力學方法應用於 CMC 之計算，發現 m-AD 模式具有相對良好之計算能力。最後，本研究預測混合型 C_iE_j 界面活性劑在水溶液中之 CMC 值，並得到與實驗數據一致之預測結果。

七、參考文獻

- [1] Blankschtein, D., Thurston, G. M. and Benedek, G. B., *J. Phys. Chem.* 85 (1986) 7268-7288
- [2] Nagarajan, R. and Ruckenstein, E., *Langmuir* 7 (1991) 2934-2969
- [3] Rosen, M. J., *J. Colloid Interface Sci.* 56 (1976) 320
- [4] Ravey, J. C., Gherbi, A. and Stebe, M., *J. Prog. Colloid Polym. Sci.* 76 (1988) 234
- [5] Huibers, P. D. T., Lobanov, V. S., Katritzky, A. R., Shah, D. O. and Karelson, M., *Langmuir* 12 (1996) 1462-1470
- [6] Wang, Z., Li, G., Zhang, X., Wang, R. and Lou, A., *Colloids and Surfaces A* 197 (2002) 37-45
- [7] Chen, C. C., *AIChE J.* 42 (1996) 3231-3240
- [8] Voutsas, E. C., Flores, M. V.,

Spiliotis, N., Bell, G., Halling, P. J. and Tassios, D. P., *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 2362-2366

- [9] Cheng, H., Kontogeorgis, G. M. and Stenby, E. H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 41 (2002) 892-898
- [10] Li, X. S., Lu, J. F., Li, Y. G. and Liu, J. C., *Fluid Phase Equilib.* 153 (1998) 215-229
- [11] Cheng, J. S., Tang, M. and Chen, Y. P., *Fluid Phase Equilibria*, in press (2003)
- [12] Cheng, J. S., Ph. D. dissertation, National Taiwan University, 2003

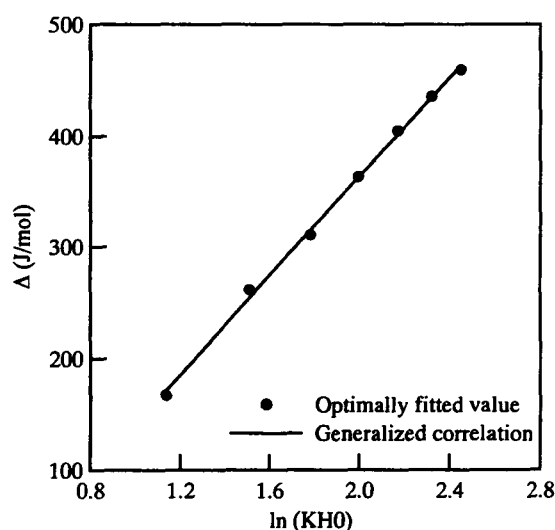


Fig. 1. Relationship between the optimally fitted interaction parameter Δ and the Kier and Hall index of zero order KH0 for the nonionic surfactant series of C_nE_6

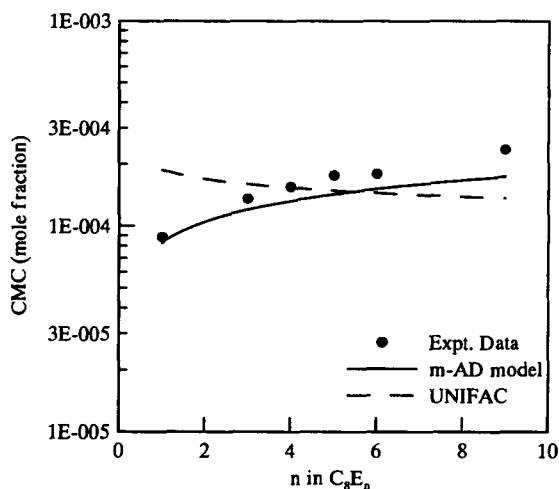


Fig. 2. Comparison of the calculated CMC values from the m-AD and UNIFAC models with the experimental data for the nonionic surfactant series of C_8E_n

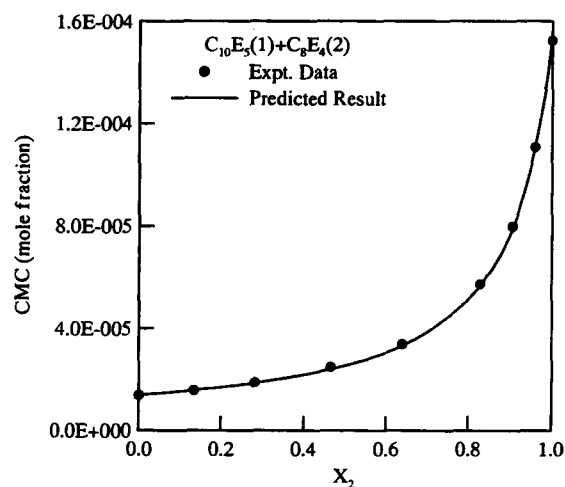


Fig. 3. Prediction of the CMC values of the mixed binary nonionic surfactants $C_{10}E_5+C_8E_4$ in aqueous solution using the m-AD model

Table 1. Comparison of the calculated results using the m-AD and UNIFAC models

Compound	CMC ^{expt.}	m-AD		UNIFAC	
		CMC ^{calc.}	AAD ^a (%)	CMC ^{calc.}	AAD ^a (%)
C_nE_3					
C_6E_3	1.847E-3	1.938E-3	4.92	1.184E-3	35.9
C_8E_3	1.358E-4	1.549E-4	14.1	1.468E-4	8.06
$C_{10}E_3$	1.084E-5	1.099E-5	1.43	1.820E-5	67.9
$C_{12}E_3$	9.396E-7	6.832E-7	27.3	2.257E-6	140.
			11.9		63.0
C_nE_4					
C_6E_4	1.665E-3	1.785E-3	7.23	1.134E-3	31.9
C_8E_4	1.558E-4	1.561E-4	0.20	1.386E-4	11.1
$C_{10}E_4$	1.229E-5	1.296E-5	5.45	1.698E-5	38.1
$C_{12}E_4$	1.156E-6	9.957E-7	13.9	2.084E-6	80.3
			6.69		40.3
C_nE_5					
C_6E_5	1.729E-3	1.646E-3	4.80	1.134E-3	34.4
C_8E_5	1.767E-4	1.512E-4	14.5	1.368E-4	22.6
$C_{10}E_5$	1.464E-5	1.387E-5	5.29	1.658E-5	13.3
$C_{12}E_5$	1.156E-6	1.227E-6	6.10	2.016E-6	74.4
			7.66		36.2

Table 2. Comparison of the overall deviations of CMC values using various thermodynamic models

Systems	Data point	AAD (%)				
		p-NRTL	s-UNIQUAC	SAFT	UNIFAC	m-AD
C_nE_6	7	23.6	N.A.	14.6 ^a	24.4	19.7
C_nE_8	8	N.A.	10.1	8.91 ^b	36.0	13.6
C_nE_9	4	N.A.	21.4	8.78	21.9	26.4
$C_{10}E_n$	4	36.9	N.A.	8.40	25.1	13.5
$C_{12}E_n$	5	N.A.	37.2	15.0	48.1	10.3

^a: The number of data point used is 6; ^b: the number of data point used is 7