

# 非理想二元表面活性剂 复配增效理论的进一步研究\*

王正武, 李干佐\*\*, 刘俊诚

(山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室, 济南 250100)

关大任

(山东大学理论化学研究所, 济南 250100)

娄安境

(哥伦比亚大学 Langmuir 胶体与界面研究中心, NY 10027 美国)

**摘要:** 在 Rubingh 与 Rosen 提出非理想二元表面活性剂复配增效条件基础上, 利用相分离模型和正规溶液理论, 导出了体系降低表面张力的能力增效条件  $\beta_s - \beta_m < 0$  及最佳摩尔分数  $\alpha_1^*$ 、最低表面张力  $\gamma_{cmc12}^*$  和  $\gamma_{cmc}^*$  处对应的临界胶束浓度  $cmc_{12}^*$ 。通过作三条  $\gamma \log c$  曲线或两条  $\gamma \log c$  曲线加上一个  $cmc$  值的方法, 对  $C_{12}NMe_3BrC_{12}SO_4Na$ 、 $C_{12}NMe_3BrC_8SO_4N$  两种复配体系进行验证, 计算结果与实验结果相符。

**关键词:** 表面活性剂混合体系; 表面张力; 协同效应; 正规溶液

中图分类号: O647.2 文献标识码: A

## 1 引言

表面活性剂经复配后一般都能产生协同效应, 即增效作用。主要因素来源于表面活性剂在溶液表面相和胶束相的非理想性<sup>[1-6]</sup>。但如何使协同效应达到最佳值, 却由于表面活性剂间存在较复杂的相互作用, 而很难对其结果进行精确描述。Rubingh 假设: (i) 表面相及胶束相都只由表面活性剂组成; (ii) 忽略反离子浓度对离子型表面活性剂的影响; (iii) 忽略由于表面活性剂分子间的相互作用而导致分子比表面的变化, 首次将正规溶液理论引入二元表面活性剂溶液体系<sup>[7]</sup>, 得到计算胶束相组成的近似公式:

$$f_{1m} = \exp[\beta_m(1 - x_{1m})^2], \quad f_{2m} = \exp(\beta_m x_{1m})^2 \quad (1)$$

$$\alpha_1 cmc_{12} = x_{1m} cmc_1^0 \exp[\beta_m(1 - x_{1m})^2] \quad (2)$$

$$(1 - \alpha_1) cmc_{12} = (1 - x_{1m}) cmc_2^0 \exp(\beta_m x_{1m}^2) \quad (3)$$

Rosen 等在固定表面压  $\pi$  ( $\pi = \gamma^0 - \gamma$ ,  $\gamma^0$  为纯溶剂的表面张力) 下<sup>[8-11]</sup>, 采用相似的处理办法, 得到与 Rubingh 相似的计算表面相组成的近似公式:

$$f_{1s} = \exp[\beta_s(1 - x_{1s})^2], \quad f_{2s} = \exp(\beta_s x_{1s})^2 \quad (4)$$

$$\alpha_1 c_{12} = x_{1s} c_1^0 \exp[\beta_s(1 - x_{1s})^2] \quad (5)$$

\* 国家自然科学基金资助项目(29903006, 29973023)、2000年教育部重点实验室访问学者基金。

\*\* 通讯联系人, Tel: 0531-8564750, Email: coliw@sdu.edu.cn

收稿日期: 2001-03-14; 修回日期: 2001-06-25。

$$(1 - \alpha_1)c_{12} = (1 - x_{1s})c_2^0 \exp(\beta_s x_{1s}^2) \quad (6)$$

其中,  $f_{(2)s}$ 、 $f_{(2)m}$  分别为表面活性剂组分 1 (或 2) 在表面相及胶束中的活度系数;  $\alpha_1$ 、 $x_{1s}$ 、 $x_{1m}$  分别为组分 1 在溶液相、表面相及胶束中所占表面活性剂的摩尔分数;  $c_1^0$ 、 $c_2^0$ 、 $c_{12}$  分别为未饱和吸附时, 表面张力达到某一定值  $\gamma$  时所需纯组分 1、2 和混合组分的浓度;  $cmc_1^0$ 、 $cmc_2^0$ 、 $cmc_{12}$  分别为纯组分 1、2 和混合组分的临界胶束浓度;  $\beta_s$ 、 $\beta_m$  分别为描述溶液表面吸附层和胶束中由于两种表面活性剂间的相互作用而引起的非理想性经验常数, 称为相互作用参数。由以上关系式得出结论 (I)  $\beta_{(m)} = 0$ , 二元表面活性剂溶液为理想溶液, 它们在溶液表面的吸附为混合单分子层理想吸附, 形成的胶束为理想混合胶束。(II)  $\beta_{(m)} < 0$ , 二元混合表面活性剂在表面的吸附趋势比理想吸附强, 形成胶束的能力比形成理想胶束的能力强, 复配后表面活性增强, 即复配增效。(III)  $\beta_{(m)} > 0$ , 与 (II) 的结果相反, 即复配降效。

(1) (6) 式中的  $f_i$ 、 $x_i$ 、 $\beta_i$  可由已知的  $\alpha_i$ 、 $c_i^0$ 、 $cmc_i$  ( $i$  为不同的下标) 通过迭代法解出。 $\beta_{(m)}$  愈负, 复配增效的效果愈好。对上述 Rubingh 假设所带来的偏差, (i) 可通过加入过量无机盐消除; (ii) 当表面活性剂的浓度较大 (接近或超过  $cmc$ ) 时, 水在表面相和胶束中的含量可忽略; (iii) Ben 用压缩偏差因子 (packing deviation factor) 加以校正, 但计算较困难, 一般都将此偏差忽略<sup>[2]</sup>。

Rosen、Ingram 等将上述正规溶液近似方法用于处理二元表面活性剂降低溶液的表面张力能力增效 (混合表面活性剂溶液所能达到的最低表面张力值比任一单组分所能达到的最低值要低)<sup>[9, 10]</sup> 并在假定复配后的最低表面张力在表观  $cmc_{12}$  处的条件下 (增效表达式  $cmc_{12} < cmc_1^0$ , 其中  $cmc_1^0 < cmc_2^0$ ) 将纯组分的  $\gamma \log c_{(2)}$  曲线在  $cmc_{(2)}^0$  附近的直线部分延长到  $\gamma_{cmc_{12}}$ , 得到纯组分  $\gamma$  的直线部分方程 (如图 1):

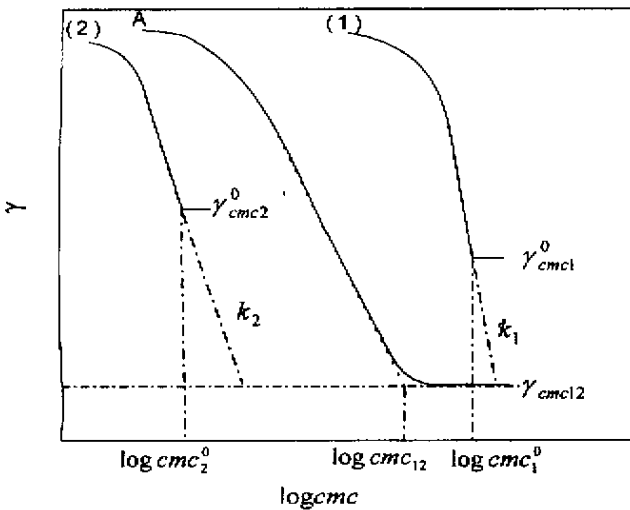


图 1 二元表面活性剂降低溶液表面张力能力增效示意图

(1) 纯组分 1; (2) 纯组分 2; (A) 组分 1 的摩尔分数为  $\alpha_1$  的二元表面活性剂降混合体系 ( $\gamma_{cmc_{12}} < \gamma_{cmc_1}^0, \gamma_{cmc_2}^0$ ),  $k_1$ 、 $k_2$  分别为组分 1、2 在各自  $cmc^0$  附近处的直线部分的斜率。

Fig. 1 Synergism in surface tension reduction effectiveness

(1) pure surfactant 1; (2) pure surfactant 2; (A) mixture of surfactants 1 and 2 at a given mole fraction  $\alpha_1$  for surfactant 1 in the solution phase showing synergism ( $\gamma_{cmc_{12}} < \gamma_{cmc_1}^0, \gamma_{cmc_2}^0$ ).  $k_1$  and  $k_2$  are the slopes of the linear parts near the  $cmc^0$  of the curves for pure surfactant 1 and 2.

$$\gamma_{cmc12} = k'_{k(2)} + k_{k(2)} \ln c_{k(2)}^0 \quad (7)$$

然后利用(1)(6)式,推导出增效条件:

$$\beta_s < 0; \quad \beta_s - \beta_m < 0; \quad |\beta_s - \beta_m| > |(\gamma_{cmc1}^0 - \gamma_{cmc2}^0)/k|$$

$k$  为两纯组分中  $cmc^0$  较高者在  $cmc^0$  附近处的直线部分的斜率。并在假设  $x_{1s} = x_{1m} = 0.5$  的条件下得出 1-1 型阴/阳离子表面活性剂复配的最佳结果:

$$\alpha_1^* = \frac{cmc_1^0}{cmc_1^0 + cmc_2^0}$$

$$cmc_{12}^* = \frac{1}{2}(cmc_1^0 + cmc_2^0)$$

$$\gamma_{cmc k(2)}^* = \gamma_{cmc k(2)} - \frac{1}{4} k_{k(2)} (\beta_s - \beta_m)$$

\* 为最佳值,下标 1 均代表两种表面活性剂中表面活性较强者的。

但是,此方法给出的结果与实验值相差较大,尽管作者在后来对此作了一些改进<sup>[12-14]</sup>,由于复配后的  $\gamma \log c_{12}$  曲线在  $cmc_{12}$  处直线的斜率难以准确确定,因此仍然会产生较大的误差。我们就相分离模型,同样采用正规溶液近似,直接导出降低表面张力能力增效的增效条件及最佳结果,并将其用于  $C_{12}NMe_3Br$ (CTAB)  $C_{12}SO_4Na$ ( $C_{12}AS$ )和  $C_{12}NMe_3BrC_8SO_4Na$ ( $C_8AS$ )体系中,理论值与实验结果吻合得较好。

## 2 理论

### 2.1 二元混合表面活性剂溶液表面张力表达式

将表面活性剂在溶液表面的吸附视为一相分离过程,则对混合表面活性剂的  $i$  组分,当吸附达到平衡时,表面相的化学势  $\mu_{is}$  与溶液相的化学势  $\mu_{ib}$  相等,对二元混合表面活性剂的组分 1 有:

$$\mu_{1s} = \mu_{1b} \quad (8)$$

而

$$\mu_{1s} = \mu_{1s}^0 + RT \ln f_{1s} x_{1s} - \gamma_{12} A_1 \quad (9)$$

其中,  $A_1$  为组分 1 在表面相的偏摩尔分子面积;  $\gamma_{12}$  为混合表面活性剂的表面张力;  $\mu_{1s}^0$  为假想不存在表面张力时,纯组分 1 在溶液表面的化学势。当溶液表面达饱和吸附时, (9) 式在  $cmc_{12}$  处变为:

$$\mu_{1s,c} = \mu_{1s,c}^0 + RT \ln f_{1s,c} x_{1s,c} - \gamma_{12,c} A_{1,c} \quad (10)$$

下标  $c$  为临界胶束浓度。对溶液相,组分 1 的浓度为  $\alpha_1 cmc_{12}$ , 活度为  $f_1 \alpha_1 cmc_{12}$  ( $f_1$  为组分 1 在溶液相中的活度系数)。因此其化学势为:

$$\mu_{1b,c} = \mu_{1b,c}^0 + RT \ln f_1 \alpha_1 cmc_{12} \quad (11)$$

式中,  $\mu_{1b,c}^0$  为混合表面活性剂溶液中组分 1 的标准化学势。由式(10)、(11)得

$$\mu_{1s,c}^0 - \mu_{1b,c}^0 = RT \ln \frac{f_1 \alpha_1 cmc_{12}}{f_{1s,c} x_{1s,c}} + \gamma_{12,c} A_{1,c} \quad (12)$$

而对纯组分 1,上式变为

$$\mu_{1s,c}^0 - \mu_{1b,c}^0 = RT \ln f_1^0 cmc_{1,c}^0 + \gamma_{1,c}^0 A_{1,c}^0 \quad (13)$$

其中,  $\gamma_{1,c}^0$ 、 $A_{1,c}^0$ 、 $f_{1,c}^0$  分别为纯组分 1 饱和吸附时溶液的表面张力、组分 1 的偏摩尔分子面积及其在溶液中的活度系数。由于一般表面活性剂的浓度都很小,  $f_1$ 、 $f_1^0 \approx 1^{[15]}$  (这与  $f_s$ 、 $f_m$  不同,  $f_1$ 、 $f_1^0$  是表面活性剂在水溶液中的活度系数,而  $f_s$ 、 $f_m$  是表面活性剂在表面相和胶束

相中的活度系数)。由式(12)(13)得:

$$\gamma_{12,c} = \frac{RT}{A_{1c}} \ln \frac{f_{1s,c} x_{1s,c} cmc_1^0}{\alpha_1 cmc_{12}} + \frac{\gamma_{1,c}^0 A_{1,c}^0}{A_{1c}} \quad (14)$$

对组分2,同理可得:

$$\gamma_{12,c} = \frac{RT}{A_{2c}} \ln \frac{f_{2s,c} x_{2s,c} cmc_1^0}{\alpha_2 cmc_{12}} + \frac{\gamma_{2,c}^0 A_{2,c}^0}{A_{2c}} \quad (15)$$

## 2.2 增效条件及增效最佳值

设二元混合表面活性剂单组分体系在临界胶束浓度处的表面张力为  $\gamma_{cmc1}^0$ , 且  $\gamma_{cmc1}^0 \leq \gamma_{cmc2}^0$ 。根据复配降低溶液表面张力能力增效的定义有:  $\gamma_{12,c}^0 \leq \gamma_{cmc1}^0$ 。即往纯组分1中加入组分2时,  $\gamma_{12,c}^0$  随着组分1在溶液中所占活性剂的摩尔分数  $\alpha_1$  的降低而不断降低, 达到最佳值  $\alpha_1^*$  后, 表面张力降低到最低值  $\gamma_{12,c}^*$ , 然后又不断上升到  $\alpha_1 = 0$  后,  $\gamma_{12,c}^0 = \gamma_{cmc2}^0$ 。因此在  $\alpha_1^*$  处  $\gamma_{12,c}^0$  对  $\alpha_1$  的一阶导数为零。即:

$$\left( \frac{\partial \gamma_{12,c}^0}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_2} = 0 \quad (16)$$

在(9)(15)式中,  $x_{1s}$ 、 $x_{2s}$  为表面相包含水在内组分1、2的摩尔分数, 即  $x_{1s} + x_{2s} + x_{H_2O} = 1$ 。当溶液达到(或接近)饱和吸附时, 水的摩尔分数很小, 可近似忽略, 即  $x_{1s} + x_{2s} \approx 1^{[1,7,15]}$ 。将正规溶液近应用于胶束相和表面相, 把(1)(6)式及假设(iii)(即  $A_1 = A_{1c}^{0[8,11,15]}$ )代入(14)式得:

$$\begin{aligned} \gamma_{12,c} &= \frac{RT}{A_{1c}^0} \ln \frac{f_{1s,c} x_{1s,c}}{f_{1m} x_{1m}} + \gamma_{1,c}^0 \\ &= \frac{RT}{A_{1c}^0} \left[ \beta_s (1 - x_{1s}) - \beta_m (1 - x_{1m}) + \ln \frac{x_{1s,c}}{x_{1m}} \right] + \gamma_{1,c}^0 \end{aligned} \quad (17)$$

由式(16)(17)得

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial \gamma_{12,c}^0}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_2} &= \frac{RT}{A_{1c}^0} \left\{ \left[ 2\beta_s (1 - x_{1s}) - \frac{1}{x_{1s}} \right] \left( \frac{\partial x_{1s}}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_2} - \left[ 2\beta_m (1 - x_{1m}) - \frac{1}{x_{1m}} \right] \left( \frac{\partial x_{1m}}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_2} \right\} \\ &= 0 \end{aligned} \quad (18)$$

由式(3)(4)得:

$$\left( \frac{\partial x_{1m}}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_2} = \frac{x_{1m}(1 - x_{1m})}{\alpha_1(1 - \alpha_1) [1 - 2\beta_m x_{1m}(1 - x_{1m})]} \quad (19)$$

由式(5)(6)得:

$$\left( \frac{\partial x_{1s}}{\partial \alpha_1} \right)_{\alpha_2} = \frac{x_{1s}(1 - x_{1s})}{\alpha_1(1 - \alpha_1) [1 - 2\beta_s x_{1s}(1 - x_{1s})]} \quad (20)$$

将式(19)(20)代入式(18)得

$$\frac{RT}{A_{1c}^0} \frac{x_{1s} - x_{1m}}{\alpha_1(1 - \alpha_1)} = 0 \quad (21)$$

对复配体系  $\alpha_1$  不等于0和1, 当  $0 < \alpha_1 < 1$  时, 得出  $\gamma_{12,c}^0$  的极值条件为:

$$x_{1s} = x_{1m} \quad (22)$$

将式(22)代入式(17)得:

$$\begin{aligned}\gamma_{12,c}^0 &= \frac{RT}{A_{2c}^0} \ln \frac{f_{1s,c}}{f_{1m}} + \gamma_{2,c}^0 \\ &= \frac{RT}{A_{1c}^0} (\beta_s - \beta_m)(1 - x_{1s(m)})^2 + \gamma_{1,c}^0\end{aligned}\quad (23)$$

式(22)(23)表明,降低溶液表面张力能力增效达到极值时,表面相与胶束相的组成相同。当组分 1 的活度系数(或相互作用参数)在表面相小于胶束相的值时,  $\gamma_{12,c}^0 < \gamma_{1c}^0$ , 复配增效;反之则  $\gamma_{12,c}^0 > \gamma_{1c}^0$ , 复配降效。由此得出:

(1) 降低溶液表面张力能力增效的条件:

$$\beta_s - \beta_m < 0 \quad (24)$$

且  $|\beta_s - \beta_m|$  越大, 增效越强。

(2) 表面张力降低到最低值时, 由式(2)(3)得最佳配比:

$$\alpha_1^* = \left\{ \frac{(1 - x_{1m})cmc_2^0 \exp[-\beta_m(1 - 2x_{1m})]}{x_{1m}cmc_1^0} + 1 \right\}^{-1} \quad (25)$$

对应最佳配比的临界胶束浓度:

$$cmc_{12}^* = x_{1m}cmc_1^0 \exp[\beta_m(1 - x_{1m})^2] + (1 - x_{1m})cmc_2^0 \exp(\beta_m x_{1m}^2) \quad (26)$$

溶液能降到的最低表面张力:

$$\gamma_{cmc12}^* = \frac{RT}{A_{1c}^0} (\beta_s - \beta_m)(1 - x_{1m})^2 + \gamma_{1,c}^0 \quad (27)$$

对电荷不同其它性质相近(如链长、偏摩尔分子面积等)的 1-1 型阴/阳离子表面活性剂复配体系, 复配达最佳值时, 一般有  $x_{1s} = x_{1m} \approx 0.5$ , 则式(25)(27)简化为:

$$\alpha_1^* = \frac{cmc_1^0}{cmc_1^0 + cmc_2^0} \quad (28)$$

$$cmc_{12}^* = \frac{1}{2}(cmc_1^0 + cmc_2^0) \quad (29)$$

$$\gamma_{cmc12}^* = \frac{RT}{4A_{1c}^0} (\beta_s - \beta_m) + \gamma_{1,c}^0 \quad (30)$$

其中, 式(28)(29)与 Rosen 等的结论相同<sup>[9]</sup>, (30)式中的  $RT/A_{1c}^0$  则相当于其  $\gamma_{cmc12}^* = \gamma_{1,c}^0 - k_1(\beta_s - \beta_m)/4$  中的  $-k_1$  部分, 即(7)式中斜率的负值。可见式(28)(30)仅是式(25)(27)的特例。由于  $x_s$ 、 $x_m$  不仅与表面活性剂的离子电荷有关, 而且还与表面活性剂的其它性质(结构、组成等)有关, 在大多数情况下,  $x_s$ 、 $x_m$  不一定刚好为 0.5。因此式(25)(27)更能精确反映复配增效的本质。

### 3 计算示例及结果讨论

由式(1)(6)及式(25)(27)知, 只要有(a)  $\gamma_1 \log c_1$ 、 $\gamma_2 \log c_2$ 、 $\gamma_{12,c} \log c_{12}$  三条曲线或(b)  $\gamma_1 - \log c_1$ 、 $\gamma_{12,c} \log c_{12}$  两条曲线与  $cmc_2^0$  ( $\gamma_{cmc2}^0 > \gamma_{cmc1}^0$ ) 的值, 均可由式(1)(6)求出  $x_{1s}$ 、 $x_{1m}$  及  $\beta_s$ 、 $\beta_m$ , 然后由式(25)(27)即可判断是否复配增效并得出最佳值。当  $x_{1s} \neq x_{1m}$  时, 取  $x_1 = (x_{1s} + x_{1m})/2$  代入式(25)(27)中也可得到较满意的结果。

将上述方法用于 CTABC<sub>12</sub>AS 及 CTABC<sub>8</sub>AS 体系, 所得结果列于表 1。如对 CTABC<sub>12</sub>AS 体系, 最低表面张力的计算值  $\gamma_{cmc12}^* = 24.12$  mN/m, 与实验值  $\gamma_{cmc12,ob}^* = 22.5$  mN/m 基本相符, 比用 Rosen 方法得到的值  $\gamma_{cmc12}^* = 11.9$  mN/m 准确得多。

表 1 二元表面活性剂降低溶液表面张力能力增效的实验与计算结果比较(40℃)

Table 1 The comparison of synergism in surface tension reduction effectiveness for binary mixed systems of surfactants between the observed and the calculated results

Systems	CTAB	C <sub>12</sub> AS	C <sub>8</sub> AS	CTAB + C <sub>12</sub> AS	CTAB + C <sub>8</sub> AS
$\alpha_1$				0.445	0.445
$cmc_i^*$ (mol/L)	$9.60 \times 10^{-4}$	$8.26 \times 10^{-3}$	0.117	$3.58 \times 10^{-6}$	$2.01 \times 10^{-5}$
$\gamma_{cmc_i}$ (mN/m)	36.0	38.0	42.0	23.0	26.3
$c^0$ (mol/L, $\gamma = 45\text{mN/m}$ )	$4.94 \times 10^{-4}$	$4.77 \times 10^{-3}$	$9.60 \times 10^{-2}$	$3.58 \times 10^{-6}$	$2.01 \times 10^{-5}$
$x_{1s}$				0.539	0.604
$x_{1m}$				0.554	0.655
$\beta_s$				-24.1	-22.3
$\beta_m$				-15.95	-12.7
$x_{1s} = (x_{1s} + x_{1m})/2$				0.547	0.630
$\alpha_1^*$				0.382	0.272
$cmc_{12}^*$				$5.17 \times 10^{-5}$	$3.88 \times 10^{-4}$
$\gamma_{cmc_{12}}^*$ ( $A_{1c}^0 = 61A^2$ )				24.12	26.67
$\alpha_1^{*'} $				0.104	$8.14 \times 10^{-3}$
$cmc_{12}^{*'}$				$3.58 \times 10^{-4}$	$2.43 \times 10^{-3}$
$\gamma_{cmc_{12}}^{*'}$ ( $k = -11.84$ )				11.9	7.70
$cmc_{12}^*$ (observed)				$5.21 \times 10^{-5}$	$4.05 \times 10^{-4}$
$\gamma_{cmc_{12}}^*$ (observed)				22.5	25.1

通常要摸索某二元混合表面活性剂复配增效的最佳条件,要么是做不同组分 1 浓度下的  $\gamma \log c_2$  曲线,要么做组分 1 与组分 2 在不同配比下的  $\gamma \log c_{12}$  曲线,然后根据  $\gamma_{cmc_{12}} \alpha_1$  曲线变化趋势找出最佳值,工作繁琐。引入正规溶液近似,最多只需做三条  $\gamma \log c$  曲线即可。 $x_{1s}$ 、 $x_{1m}$ 、 $\beta_s$ 、 $\beta_m$  一般随  $\alpha_1$  的变化都很小<sup>[16]</sup>,如在作  $\gamma \log c_{12}$  曲线时,取  $\alpha_1/\alpha_2 = cmc_1^0/cmc_2^0$ ,且在求解  $x_{1s}$  时取  $\gamma = \gamma_{cmc_2}^0$  ( $\gamma_{cmc_2}^0 > \gamma_{cmc_1}^0$ ),则可进一步消除由假设  $A_1 = A_{1c}^0$  而带来的误差,所得  $x_{1s}$  与  $x_{1m}$  更接近,由此得出的  $(x_{1s} + x_{1m})/2$  值更接近最佳条件  $\alpha_1^*$ 、 $\gamma_{cmc}^*$ 、 $cmc_{12}^*$  的  $x_{1s(m)}$  值。

## 4 结 论

由相分离模型通过正规溶液方法近似,对二元非理想混合表面活性剂体系能否复配增效,作三条  $\gamma \log c$  曲线或两条曲线加一个  $cmc$  值)即可进行判定,并能直接求解最佳值。这种办法较目前广泛使用多曲线法及 Rosen 方法既简单又具有较高的准确度,能大大提高表面活性剂复配筛选的工作效率。

## 参 考 文 献

- [1] Zhao Guoxi (赵国玺). Physical Chemical of Surfactants (表面活性剂物理化学), Beijing University Press (北京大学出版社), Beijing (北京), 1991
- [2] Ishikarova M, Matsumura K, Rosen M J. *J. Coll. Inter. Sci.*, 1991, **141**: 10

- [ 3 ] Cracia A , Marion G. *Phys. Chem.* , 1989 , **93** : 4167
- [ 4 ] Li Ying ( 李英 ) , Li Ganzuo ( 李干佐 ) , Hao Shuxuan ( 郝树萱 ) , *et al.* . *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 1998 , **3** : 283
- [ 5 ] Wang Zhengwu ( 王正武 ) , Li Ganzuo ( 李干佐 ) , Mu Jianhai ( 牟建海 ) , *et al.* . *Chem. J. Chin. Univ.* ( 高等学校化学学报 ) , 2001 , **22** ( 7 ) :
- [ 6 ] Zhao Jianxi ( 赵剑曦 ) , Dai Minguang ( 戴闽光 ) . *Chin. J. Chem. Phys.* ( 化学物理学报 ) , 1999 **4** : 283
- [ 7 ] Rubingh D N. *Solution Chemistry of Surfactants* , Plenum Press , New York , Vol. 1 , 1979
- [ 8 ] Rosen M J , Hua X Y. *J. Coll. Inter. Sci.* , 1982 , **86** : 164
- [ 9 ] Zhu B Y , Rosen M J. *J. Coll. Inter. Sci.* , 1984 , **99** : 435
- [ 10 ] Ingram B T. *Coll. Polym. Sci.* , 1980 , **258** : 191
- [ 11 ] Hua X Y , Rosen M J. *J. Coll. Inter. Sci.* , 1982 , **90** : 212
- [ 12 ] Ben G U , Rosen M J. *J. Coll. Inter. Sci.* , 1989 , **129** : 537
- [ 13 ] Hua X Y , Rosen M J. *J. Coll. Inter. Sci.* , 1988 , **125** : 730
- [ 14 ] Li Xuegang ( 李学刚 ) , Zhao Guoxi ( 赵国玺 ) . *Acta Phys. - Chim. Sin.* ( 物理化学学报 ) , 1995 , **11** : 451
- [ 15 ] Cui Zhenggang ( 崔正刚 ) . *Canselier J P. China Surfactant Detergent & Cosmetics* ( 日用化学工业 ) , 1997 , **1** : 1
- [ 16 ] Tejas R D. *J. Coll. Inter. Sci.* , 1996 , **177** : 471

## A Theoretical Study on Synergism in Nonideal Binary Mixtures of Surfactants\*

Wang Zhengwu , Li Ganzuo\*\* , Liu Juncheng

( Key Laboratory of Colloid and Interface Chemistry for State Education Ministry Shandong University , Jinan 250100 )

Guan Daren

( Institute of Theoretical Chemistry Shandong University , Jinan 250100 )

Lou Anjing

( Langmuir Center for Colloids and Interfaces , Columbia University , NY 10027 , USA )

**Abstract** With the help of the phase separation model and the regular solution theory , on the basis of synergism conditions derived by Rubingh and Rosen , some synergism parameters in surface tension reduction effectiveness in binary mixed systems of surfactants are obtained , including the synergism condition ( $\beta_s - \beta_m < 0$ ) , the optimum molar fraction  $\alpha_1^*$  , the lowest surface tension of the mixture  $\gamma_{cmc}^*$  and the corresponding critical micelle concentration  $cmc_{12}^*$  at the point of maximum synergism. Application of these relationships to two binary systems of surfactants ,  $C_{12}NMe_3BrC_{12}SO_4Na$  and  $C_{12}NMe_3BrC_8SO_4Na$  , shows both the systems to be consistent with observed data. This indicates that an easier and more accurate method on the study of synergism in nonideal binary mixed systems of surfactants has been obtained.

**Key words** Surfactants mixed system , Surface tension , Synergism , Regular solution theory.

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( 29903006 , 29973023 ) and the Visiting Scholar Foundation of Key Laboratory in University of China.

\*\* To whom correspondence should be addressed , Tel : 0531 - 8564750 , Email : coliw@sdu.edu.cn