

网络出版时间:2013-06-20 16:22

网络出版地址: <http://www.cnki.net/kcms/detail/61.1390.S.20130620.1622.030.html>

云南不同类型烟叶表面自由能及其分量的研究

刘 洋¹, 董 浩¹, 胡 军², 赵明月², 刘 珊², 曾世通²

(1 国家烟草质量监督检验中心, 河南 郑州 450001; 2 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 河南 郑州 450001)

[摘 要] **【目的】**采用接触角法测量不同类型烟叶的表面自由能, 为烟叶表面润湿性的量化表征和加香加料生产工艺的改进提供理论依据。**【方法】**以 2010 年云南产的白肋烟、烤烟和香料烟为试验对象, 利用视频光学接触角测量仪测定不同探测液与 3 种云南烟叶表面的接触角, 计算烟叶的表面自由能及其分量。**【结果】**云南产的白肋烟、烤烟和香料烟的表面自由能比较接近, 分别为 25.21, 25.77 和 27.15 mN/m; 极性分量和色散分量所占比例差别显著, 对色散分量而言, 香料烟高达 92.3%, 而烤烟仅为 41.1%, 白肋烟居中, 为 65.5%。**【结论】**3 种云南烟叶的表面自由能较低, 属于低能表面, 较难被水润湿, 较易被一些特定表面张力的液体润湿。

[关键词] 烟草; 接触角; 表面自由能; 色散分量; 极性分量

[中图分类号] TS41⁺2

[文献标志码] A

[文章编号] 1671-9387(2013)07-0075-04

Surface free energies and their fractions of different tobacco leaves in Yunnan

LIU Yang¹, DONG Hao¹, HU Jun², ZHAO Ming-yue², LIU Shan², ZENG Shi-tong²

(1 China National Tobacco Quality Supervision & Test Center, Zhengzhou, Henan 450001, China;

2 Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, Zhengzhou, Henan 450001, China)

Abstract: **【Objective】**The aim of this paper was to characterizing the surface free energies (SFE) of different tobacco leaves using contact angle method to improve tobacco flavoring and casing. **【Method】**SFEs of three tobaccos (Burley, Flue-cured, and Oriental tobaccos) were obtained by measuring the contact angles between probe liquids and tobacco leaves. **【Result】**The results indicated that the SFEs of Burley, Flue-cured, and Oriental tobacco leaves were 25.21, 25.77, and 27.15 mN/m, respectively. There were distinct differences in the proportion of polar and disperse fractions. The disperse fraction of Oriental tobacco leaves was as high as 92.3%, while that of Flue-cured and Burley tobacco leaves were 41.1% and 65.5% only. **【Conclusion】**Three Yunnan tobacco samples were low-energy surface with low SFEs. The samples could be easily wetted by liquids with certain surface tensions rather than distilled water.

Key words: tobacco; contact angle; surface free energy; disperse components; polar components

在卷烟加香加料过程中, 香精、料液及保润剂能否在烟丝表面均匀铺展是影响卷烟感官品质的重要因素, 其在烟丝表面润湿性能和铺展性能的提高, 可以改善烟草的吸食品质, 增强卷烟的保润性能, 同时

能够提高香精、料液及保润剂的利用率。为解决这些问题, 首先要对液体在烟叶表面的润湿性能和铺展性能进行表征。表面自由能可对烟叶表面的物理性质进行描述与量化分析, 其极性分量和色散分量

* [收稿日期] 2012-10-09

[基金项目] 中国烟草总公司郑州烟草研究院院长基金项目(422010CA0540)

[作者简介] 刘 洋(1982—), 女, 河南巩义人, 工程师, 硕士, 主要从事烟草化学研究。E-mail: liuyang@ztri.com.cn

[通信作者] 胡 军(1972—), 男, 河南信阳人, 高级工程师, 主要从事烟用香精香料与卷烟保润技术研究。E-mail: huj@ztri.com.cn

(非极性分量)是固体表面最基本的热力学性质之一,与固体表面化学成分的极性、非极性组成,以及表面物理性质,如润湿性、各向异性、粗糙度、黏结性、吸附性等效应密切相关^[1-2]。目前对烟叶表面的研究多集中在化学成分分离和鉴定方面^[3-6],而对烟叶表面的物理性质研究较少,有关烟叶表面自由能及其分量的研究尚未见报道。

本研究利用视频光学接触角测量仪,通过测量云南产的白肋烟、烤烟和香料烟与不同表面张力探测液的接触角,计算烟叶表面自由能及其极性分量和色散分量,探索不同香精、料液和保润剂在烟叶表面润湿性能的量化表征手段,为了解烟叶表面的物理性质,以及烟草行业生产工艺的改进提供基础理论数据。

1 材料与方法

1.1 材料与主要设备

供试烟叶品种:云南保山香料烟 B1(产自 2010 年)、云南保山施甸县烤烟 K326(产自 2010 年)、云南宾川白肋烟 TN86(产自 2010 年),测试前按照 GB/T 16447—2004^[7]的要求对样品进行 48 h 的平

衡处理,备用。
试剂:去离子水、乙二醇、N,N-二甲基甲酰胺、载玻片(不重复使用)。

仪器:恒温恒湿箱(WTC binder,德国)、视频光学接触角测量仪 DSA100(德国 KRÜSS)。

1.2 试验方法

1.2.1 接触角的测定 将供试烟叶样品剪成约 70 mm×4 mm 的长方形烟叶片段,避开叶脉和叶梗,将剪好的叶片展平贴在载玻片上,参照 ASTM D 724—99(2003)^[8]的测定方法,使用 DSA100 型视频光学接触角测量仪,采用动态接触角记录功能,测量液滴与固体接触 5 s 时的接触角。每个样品反复测量 10 个不同的部位,计算出平均值和标准差。测量条件:温度(22±1)℃,相对湿度(60±2)%,液滴体积 5 μL。

1.2.2 表面自由能的测定 采用 Owrk 法^[9]测定烟叶的表面自由能。选择不同表面张力的探测液:去离子水、乙二醇和 N,N-二甲基甲酰胺,具体参数见表 1。记录 5 s 时的接触角,测试 10 次,计算平均值。探测液的表面张力及组成见表 1。

表 1 探测液的表面张力及其分量
Table 1 Surface tensions and fractions of probe liquids mN/m

探测液 Probe liquids	σ_l	色散分量 σ_l^D	极性分量 σ_l^P
去离子水 Distilled-water	72.1	19.9	52.2
乙二醇 Ethylene glycol	47.7	26.4	21.3
N,N-二甲基甲酰胺 N,N-dimethylformamide	37.1	29	8.1

注:液体表面张力=液体自由能,以 σ_l 表示。
Notes: σ_l represents liquid surface tension or liquid surface free energy.

2 结果与讨论

2.1 不同类型烟叶表面与探测液的接触角

当液体接触基板表面时,液体分子与基板之间产生三相界面以达到力平衡状态,此时基板表面与液滴切线所夹的角为接触角 θ ,而液体与空气的表面张力为 σ_l ,基板表面与液体切线的表面张力 σ_s ,基板表面与液体的表面张力为 γ_{sl} ^[10-11],如图 1 所示。

若接触角大于 90°,说明液体很难润湿固体;若接触角小于 90°,则液体在固体表面具有较好的润湿性能^[12]。3 种探测液与不同类型烟叶表面的接触角见表 2。由表 2 可知,去离子水与烤烟形成的接触角最小,为 76.4°,说明去离子水对于烤烟表面的润湿效果相对较好;去离子水在香料烟表面的接触角大于 90°,则说明相对于另外 2 种类型的云南烟叶,

香料烟表面较难被水润湿。

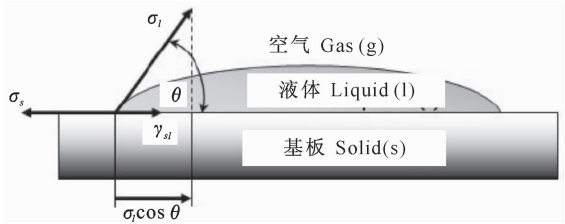


图 1 接触角示意图
Fig. 1 Definition of contact angle(θ)

由表 1 可知,3 种探测液表面张力的极性分量依次为去离子水>乙二醇>N,N-二甲基甲酰胺。接触角测量结果显示,对于同一种类型的烟叶,去离子水与烟叶表面形成的接触角较大,N,N-二甲基甲酰胺与烟叶表面形成的接触角相对较小,乙二醇与烟叶表面形成的接触角居中。说明去离子水相对较

难润湿烟叶表面,表面张力中非极性分量较大的 N,N-二甲基甲酰胺更易浸润烟叶表面。这一结果可能与烟叶表面化学成分的组成有一定关系。通常认为烟叶表面覆盖着一层茸毛分泌的黏性物质,主要

成分大都是非极性或弱极性物质,包括二萜(西柏烷和赖百当类)、糖酯(蔗糖酯和葡萄糖酯)、表面蜡以及其它微量组分等^[13]。具体的作用机理有待进一步研究。

表 2 3 种探测液与不同类型烟叶表面的接触角

Table 2 Contact angles between three probe liquids and different tobacco samples (°)			
烟叶类型 Tobacco type	去离子水 Distilled-water	乙二醇 Ethylene glycol	N,N-二甲基甲酰胺 N,N-dimethylformamide
白肋烟 Burley tobacco	82.8	71.4	41.1
烤烟 Flue-cured tobacco	76.4	79.1	38.7
香料烟 Oriental tobacco	93.8	77.0	37.5

2.2 不同类型烟叶的表面自由能

Owens 等^[9]将固体表面张力(σ_s)与液体表面张力(σ_l)分成极性(以 σ_s^P 和 σ_l^P 表示)与分散性(σ_s^D , σ_l^D) 2 部分:

$$\sigma_s = \sigma_s^P + \sigma_s^D, \tag{1}$$

$$\sigma_l = \sigma_l^P + \sigma_l^D. \tag{2}$$

并使用 Fowkes's 方程^[14]将式(1)和(2)改写为:

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \sqrt{\sigma_s^D \cdot \sigma_l^D} + \sqrt{\sigma_s^P \cdot \sigma_l^P}. \tag{3}$$

结合 Young 方程^[15]:

表 3 用于分析的中间数据

Table 3 Intermediate data for analysis						
烟叶类型 Tobacco type	探测液 Probe liquids	$1 + \cos \theta$	$\text{SQRT}(\sigma_l^D)$	σ_l^P / σ_l^D	y	x
白肋烟 Burley tobacco	去离子水 Distilled-water	1.12	4.46	2.62	9.09	1.62
	乙二醇 Ethylene glycol	1.32	5.14	0.81	6.12	0.90
	N,N-二甲基甲酰胺	1.75	5.39	0.28	6.04	0.53
	N,N-dimethylformamide					
烤烟 Flue-cured tobacco	去离子水 Distilled-water	1.24	4.46	2.62	9.99	1.62
	乙二醇 Ethylene glycol	1.19	5.14	0.81	5.52	0.90
	N,N-二甲基甲酰胺	1.78	5.39	0.28	6.13	0.53
	N,N-dimethylformamide					
香料烟 Oriental tobacco	去离子水 Distilled-water	0.93	4.46	2.62	7.55	1.62
	乙二醇 Ethylene glycol	1.23	5.14	0.81	5.69	0.90
	N,N-二甲基甲酰胺	1.79	5.39	0.28	6.18	0.53
	N,N-dimethylformamide					

由图 2 可以看出,白肋烟、烤烟和香料烟的表面自由能分别为 25.21, 25.77 和 27.15 mN/m,说明 3 种烟叶的表面自由能较低,属于低能表面。其中极性分量和色散分量所占比例差别显著,香料烟色散分量高达 92.3%,而烤烟仅为 41.1%,白肋烟居中,为 65.5%。3 种烟叶的表面自由能比较接近,这可能是由于烟叶表面化学成分的种类较为接近;色散分量即为非极性分量,香料烟几乎是色散分量的表面,这可能是由于香料烟蔗糖酯的含量较高^[16];而极性分量和色散分量所占比例差别显著,可能是由于烟叶表面各种化学成分之间的组成和比例有较

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cdot \cos \theta. \tag{4}$$

合并式(3)和(4)使表面自由能公式为一个线性方程:

$$\underbrace{\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sigma_l}{2 \sqrt{\sigma_l^D}}}_{y} = \underbrace{\sqrt{\sigma_s^P}}_{m} \underbrace{\sqrt{\frac{\sigma_l^P}{\sigma_l^D}}}_{x} + \underbrace{\sqrt{\sigma_s^D}}_{b}. \tag{5}$$

$$y = m x + b.$$

具体数据分析见表 3。根据式(4),利用 SPASS 软件可求得不同类型烟叶表面自由能及其分量,结果见图 2。

大差别,分子间的作用力不同所致。

当液体的表面张力小于固体表面自由能,则表示该液体可以润湿该固体;液体与固体的表面自由能的大小和组成越接近,则液体在固体表面越容易铺展开。由表 1 可知,去离子水的表面张力为 72.1 mN/m,远大于烟叶表面自由能,相对其他探测液较难润湿烟叶表面;而 N,N-二甲基甲酰胺的表面张力为 37.1 mN/m,与烟叶的表面自由能较为接近,其中色散分量所占比例为 78.2%,因此更易浸润烟叶表面。

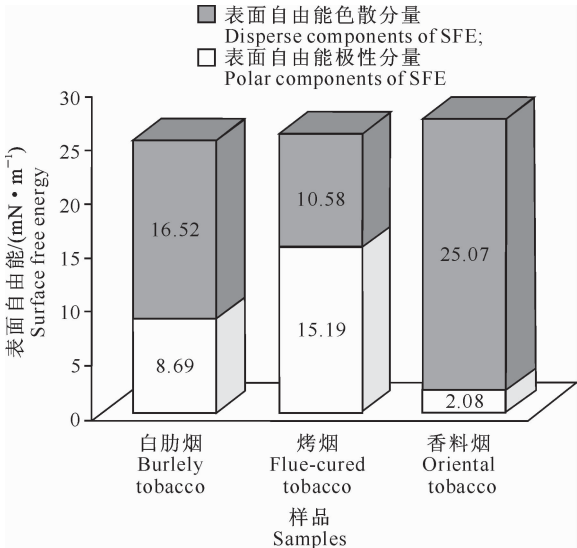


图 2 不同类型烟叶表面自由能及其分量

Fig. 2 Surface free energies and their fractions of different samples

3 结 论

通过测定去离子水、乙二醇和 N,N-二甲基甲酰胺 3 种探测液在不同类型烟叶表面的接触角,计算烟叶表面自由能及其分量,结果表明,试验的白肋烟、烤烟和香料烟 3 种云南烟叶属于低能表面材料,较难被水润湿,较易被一些特定表面张力的液体润湿,如乙醇等。3 种烟叶的表面自由能较低,且较为接近,可能是由于烟叶表面的化学成分较为接近;极性分量与色散分量的差异显著,可能是由于烟叶表面化学成分的种类和比例不同。另外,烟叶作为一种多孔介质,表面自由能与其物理结构的关系有待进一步研究。

[参考文献]

[1] Zhao Q, Liu Y, Wang C, et al. Effect of surface free energy on the adhesion of biofouling and crystalline fouling [J]. Chem Eng Sci, 2005, 60(17): 4858-4865.

[2] 顾惕人, 朱步瑶, 李外朗, 等. 表面化学 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.

Gu X R, Zhu B Y, Li W L, et al. Surface chemistry [M]. Beijing: Science Press, 1999. (in Chinese)

[3] Sisson V A, Severson R F, Smith L B. Leaf surface chemistry of the U S tobacco introduction collection [C]//44th Tobacco Chemists' Research Conference, 1990. North Carolina: Wake Forest University Press, 1990.

[4] Johonson A W, Severson R F. Leaf surface chemistry of tobacco budworm resistant tobacco [J]. J Agric Entomol, 1984, 1;

23-32.

[5] Yasuhiro S, Toshiaki M, Shizuo S, et al. New types of glycolipids from the surface lipids of *Nicotiana umbratica* [J]. Agric Biol Chem, 1991, 55(3): 751-756.

[6] 蔡莉莉, 谢复炜, 谢剑平. 烟草中蔗糖酯的研究进展 [J]. 烟草科技, 2006(6): 39-44.

Cai L L, Xie F W, Xie J P. Advance in research of sucrose esters in tobacco [J]. Tobacco Science & Technology, 2006(6): 39-44. (in Chinese)

[7] GB/T 16447—2004 烟草和烟草制品: 调节和测试的大气环境 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.

GB/T 16447—2004 Tobacco and tobacco products: Atmosphere for conditioning and testing [S]. Beijing: Standards Press of China, 2004. (in Chinese)

[8] ASTM D 724—99(2003) Standard test method for surface wettability of paper (angle-of-contact method) [S]. West Conshohocken: ASTM International, 2003.

[9] Owens D K, Wendt R C. Estimation of the surface free energy of polymers [J]. Appl Polym Sci, 1969, 13(8): 1741-1747.

[10] 胡福增, 陈国荣, 杜永娟. 材料表面与界面 [M]. 2 版. 上海: 华东理工大学出版社, 2001: 69-70.

Hu F Z, Chen G R, Du Y J. The surface & interface of materials [M]. 2nd ed. Shanghai: East China University of Science and Technology Press, 2001: 69-70. (in Chinese)

[11] Tavana H, Simon F, Grundke K, et al. Interpretation of contact angle measurements on two different fluoropolymers for the determination of solid surface tension [J]. J Colloid Interface Sci, 2005, 291(2): 497-506.

[12] Guo Z G, Liu W M. Biomimic from the superhydrophobic plant leaves in nature: Binary structure and unitary structure [J]. Plant Sci, 2007, 172: 1103-1112.

[13] 戴维斯 D L, 尼尔森 M T. 烟草: 生产, 化学和技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.

Davids D L, Nielsen M T. Tobacco: Production, chemistry and technology [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002. (in Chinese)

[14] Fowkes F M. Determination of interfacial tensions, contact angles, and dispersion forces in surfaces by assuming additivity of intermolecular interactions in surfaces [J]. J Phys Chem, 1962, 66(2): 382-382.

[15] Young T. An essay on the cohesion of fluids [J]. Philos Trans R Soc London, 1805, 95: 65-87.

[16] 蔡莉莉. 香料烟表面成分的分离及烟草中主要二萜和蔗糖酯的气相色谱/质谱分析 [D]. 郑州: 中国烟草总公司郑州烟草研究院, 2006.

Cai L L. Isolation of cuticular components of green orinetal tobacco and analysis of major diterpenes and sucose esters in tobacco by gas chromatography/mass [D]. Zhengzhou: Zhengzhou Tobacco Research Institute of CNTC, 2006. (in Chinese)