

表面活性剂 物理化学基础

侯海云 韩兴刚 冯朋鑫 编著



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS



西安交通大学出版社
XI'AN JIAOTONG UNIVERSITY PRESS

内容简介

本书内容涉及表面活性剂的详细分类及应用介绍;各种表面/界面张力测定方法的介绍;表面活性剂的有序溶液和界面吸附原理及应用的介绍;表面活性剂的功能性质与简单溶液体系的研究方法;以及表面活性剂的复配和绿色发展等。

本书可作为应用化学、化学工程与工艺、石油化工、轻化工程、石油工程、精细化工、材料专业等的大学生和研究生的教材;也适合生命科学、能源科学、信息材料科学及相关工业技术产业领域的专业技术人员和科研人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂物理化学基础/侯海云编. —西安:
西安交通大学出版社, 2014. 9

ISBN 978-7-5605-6741-9

I. ①表… II. ②侯… III. ①表面活性剂-物理
化学-研究 IV. ①TQ123

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第211312号



书 名 表面活性剂物理化学基础
编 著 侯海云 韩兴刚 冯朋鑫
责任编辑 叶 涛

出版发行 西安交通大学出版社
(西安市兴庆南路10号 邮政编码 710049)

网 址 <http://www.xjtupress.com>
电 话 (029)82668357 82667874(发行中心)
(029)82668315 82669096(总编办)

传 真 (029)82668280
印 刷 北京京华虎彩印刷有限公司

开 本 787mm×1092mm 1/16 印张 12.375 字数 218千字
版次 2014年8月第1版 2014年8月第1次印刷
书 号 ISBN 978-7-5605-6741-9/TQ·17
定 价 22.50元

读者购书、书店添货,如发现印装质量问题,请与本社发行中心联系、调换。

订购热线:(029)82665248 (029)82665249

投稿热线:(029)82668133

读者信箱:xj_rwjg@126.com

版权所有 侵权必究

冰淇淋是我们最喜爱的食物；有了洗涤剂我们的生活才能如此美好。若没有表面活性剂，这两样东西都不会有。这真是太可悲了。

但是，如果真的没有了表面活性剂，也不会有人为没有冰淇淋和洗涤剂而哭泣。因为没有表面活性剂，人也没有了。

——英国著名界面化学家 Clint

前言

表面活性剂在日常生活和工业生产中占有重要的地位。随着新的表面活性剂的不断开发,表面活性剂的品种和产量都在快速增加。如生活中的肥皂、洗衣粉和洗衣液;石油工业中钻井、采油和集输等方面大量使用的钻井乳化剂、钻井液润滑剂、钻井液起泡剂、驱油剂、降粘剂、降凝剂、破乳剂和水处理剂等。广泛应用于众多传统工业和高新技术领域的功能试剂,如,乳化剂、润湿剂、起泡剂、加溶剂、分散剂、织物柔软剂、防水剂、防污剂、润滑剂、防酸雾剂、铺展剂、浮选剂、防结块剂、抗静电剂、表面改性剂等逐渐使表面活性剂从洗涤剂中独立出来,形成了一种新的功能性精细化工产品。所以,从发展历史看,表面活性剂虽然源于洗涤剂,但随着应用的发展而逐渐脱离了洗涤剂,形成了一个独立的工业门类,进入了国民经济的各个领域和国家支柱产业,如石油工业、能源工业、材料科学、环境工程、冶金、电子、机械、农业等各个领域,表面活性剂有效地改进了各个行业的生产工艺,提高了生产效率,改善了产品质量,节约能源和改善环境,在生产中起着“画龙点睛”的作用,获得了“工业味精”的美誉。

表面活性剂已成为物理、化学、生物三大基础学科以及众多技术领域共同关注的目标。对表面活性剂基本物理化学性质、应用基础和分析方法的了解是各个相关专业和领域的学生和科技人员共同的需要。

本书着重介绍表面活性剂的基础知识,系统介绍表面活性剂的分类和类别特点,将表面活性剂的特性分为表/界面的吸附特性和溶液的有序特性,在此基础上介绍其应用功能,也全面介绍表面活性剂各种性质的测定方法。

韩兴刚先生和冯朋鑫先生在长庆油田公司长期从事石油天然气开发,对石油工业中表面活性剂的应用有着深厚的实践和认识,他们负责了第5、6、8、9章的编写。

本书得到西安工程大学课程及教学资源建设教改项目的资助,在此表示感谢!

本书的出版得益于西安交通大学出版社和叶涛编审的工作,在此表示感谢!

限于编者水平所限,不足之处还请各位读者不吝批评指出。

编者

2014.07.12

目 录

第 1 章 表面活性剂概述	(1)
1.1 表面活性剂及其发展历程	(1)
1.1.1 表面活性剂	(1)
1.1.2 表面活性剂认识起源	(1)
1.1.3 表面活性剂的发展	(1)
1.2 几个重要的发现和公式	(4)
1.2.1 希什科夫斯基公式	(4)
1.2.2 吉布斯吸附公式	(4)
1.2.3 拉普拉斯方程	(4)
1.3 表面张力和比表面自由能	(5)
1.3.1 表面张力	(5)
1.3.2 比表面自由能	(6)
1.4 表面活性剂的结构特征和溶液物理化学性质特征	(7)
1.4.1 水溶液表面张力曲线类型	(7)
1.4.2 表面活性和表面活性剂	(8)
1.4.3 表面活性剂的能力和效力	(8)
1.4.4 表面活性剂的结构特征	(9)
1.4.5 表面活性剂的溶度性质	(10)
1.4.6 表面活性剂溶液的物理化学性质特性	(10)
1.4.7 胶团学说	(11)
1.4.8 疏水效应	(12)
第 2 章 表面活性剂的分类	(15)
2.1 分类介绍	(15)
2.2 阴离子表面活性剂	(16)
2.2.1 羧酸盐	(16)
2.2.2 磺酸盐	(17)

2.2.3	烷基硫酸盐(硫酸酯盐).....	(21)
2.2.4	烷基磷酸盐(磷酸酯盐).....	(22)
2.3	阳离子表面活性剂.....	(22)
2.3.1	胺盐.....	(24)
2.3.2	季铵盐.....	(24)
2.3.3	杂环类阳离子表面活性剂.....	(25)
2.3.4	鎓盐类阳离子表面活性剂.....	(25)
2.4	非离子表面活性剂.....	(26)
2.4.1	脂肪醇聚氧乙烯醚 $[\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}]$	(26)
2.4.2	脂肪酸聚氧乙烯酯 $[\text{RCOO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}]$	(27)
2.4.3	烷基苯酚聚氧乙烯醚.....	(27)
2.4.4	聚氧乙烯烷基胺.....	(27)
2.4.5	聚氧乙烯烷基酰醇胺.....	(28)
2.4.6	多醇表面活性剂.....	(28)
2.4.7	聚氧烯烃共聚表面活性剂或聚醚表面活性剂.....	(29)
2.4.8	N-烷基吡咯烷酮.....	(29)
2.4.9	亚砷表面活性剂.....	(30)
2.4.10	胺氧化物(叔胺氧化物).....	(30)
2.4.11	烷基聚葡萄糖苷.....	(30)
2.4.12	乙炔叔二醇.....	(31)
2.5	两性(正、负离子)表面活性剂.....	(31)
2.5.1	咪唑啉衍生物类.....	(32)
2.5.2	甜菜碱类衍生物.....	(32)
2.5.3	氨基酸衍生物.....	(33)
2.5.4	牛磺酸衍生物.....	(34)
2.6	特殊的表面活性剂.....	(34)
2.6.1	氟表面活性剂.....	(34)
2.6.2	硅表面活性剂.....	(34)
2.6.3	高分子表面活性剂.....	(35)
2.6.4	冠醚类大环化合物.....	(36)
2.6.5	环糊精.....	(36)
2.6.6	杯芳烃大环化合物.....	(37)
2.6.7	二聚/季连表面活性剂.....	(38)
2.6.8	有支链的双头表面活性剂.....	(39)

第 3 章 表/界面张力的测定方法	(40)
3.1 溶液表面张力的测定方法	(40)
3.1.1 毛细管上升法	(40)
3.1.2 脱环法	(41)
3.1.3 吊片法	(42)
3.1.4 吊棒法	(43)
3.1.5 滴体积法(滴重法)	(44)
3.1.6 最大气泡压力法	(45)
3.1.7 滴外形法	(46)
3.1.8 表面张力曲线最低点现象	(49)
3.2 动表面张力测定方法	(51)
3.2.1 吊片法	(51)
3.2.2 滴体积(重)法	(52)
3.2.3 最大气泡压力法	(52)
3.2.4 振荡射流法	(52)
3.3 液-液界面张力的测定方法	(53)
3.3.1 毛细管上升法	(54)
3.3.2 滴体积法	(54)
3.3.3 滴外形法	(55)
3.3.4 悬滴法	(55)
3.3.5 旋滴法	(55)
3.4 液-液界面张力的估算方法	(56)
3.4.1 安东诺夫规则(1907 年)	(56)
3.4.2 古德-吉里法尔科公式	(56)
3.4.3 福克斯(Fowkes)理论	(57)
第 4 章 表面活性剂的表(界)面特性-吸附	(58)
4.1 吸附现象和吉布斯(Gibbs)吸附公式	(58)
4.1.1 吸附现象	(58)
4.1.2 吉布斯吸附等温式	(58)
4.2 溶液表面的吸附	(59)
4.2.1 溶液表面的吉布斯吸附等温式	(59)
4.2.2 吸附量与表面过剩	(60)

4.2.3	二组分溶液表面的吸附等温式	(61)
4.2.4	多组分溶液表面的吸附等温式	(62)
4.2.5	吉布斯吸附公式的实验验证	(63)
4.2.6	表面活性剂在溶液表面的吸附等温线	(63)
4.2.7	表面活性剂分子在溶液表面所占的面积	(64)
4.2.8	不同类型表面活性剂在溶液表面的吸附	(64)
4.2.9	表面活性剂在溶液表面的吸附层结构与状态	(67)
4.2.10	表面活性剂在溶液表面的吸附层状态方程	(69)
4.2.11	表面活性剂溶液表面吸附热力学	(70)
4.3	液-液界面的吸附	(71)
4.3.1	吉布斯吸附公式与液-液界面吸附	(71)
4.3.2	液-液界面吸附等温线	(72)
4.3.3	液-液界面的吸附层结构	(72)
4.3.4	液-液界面吸附层的动力性质	(74)
4.4	液-固界面的吸附	(75)
4.4.1	固体表面的特点	(75)
4.4.2	液-固界面吸附量及其测定	(76)
4.4.3	液-固界面吸附等温线	(79)
4.4.4	表面活性剂在液-固界面吸附的影响因素	(80)
4.4.5	表面活性剂在液-固界面吸附的等温式	(81)
4.4.6	表面活性剂在液-固界面的吸附机制	(83)
第5章	表面活性剂的溶液特性——有序	(85)
5.1	分子有序组合体及有序溶液	(85)
5.2	胶团	(85)
5.2.1	胶团结构	(86)
5.2.2	胶团的形状和两亲分子临界排列参数	(87)
5.2.3	胶团大小与聚集数	(89)
5.2.4	临界胶团浓度测定方法	(90)
5.2.5	临界胶团浓度的影响因素	(92)
5.2.6	胶团形成热力学	(95)
5.2.7	胶团动力学	(98)
5.3	反胶团	(99)
5.4	双分子层	(100)

5.5 囊泡	(103)
5.5.1 囊泡的结构、形状及大小	(103)
5.5.2 囊泡的形成	(104)
5.5.3 囊泡的性质	(104)
5.5.4 囊泡的应用	(106)
5.6 液晶	(107)
5.6.1 表面活性剂液晶的类型与结构	(107)
5.6.2 表面活性剂液晶的性质	(108)
5.6.3 表面活性剂液晶结构的研究方法	(109)
5.6.3 表面活性剂液晶的应用	(110)
5.7 影响分子有序组合体的因素	(110)
5.7.1 表面活性剂的结构参数	(110)
5.7.2 表面活性剂的浓度	(111)
5.7.3 电解质的影响	(112)
5.7.4 温度的影响	(112)
5.7.5 其它因素的影响	(112)
5.8 表面活性剂双水相及其萃取功能	(112)
5.8.1 双水相体系简介	(112)
5.8.2 双水相体系示例	(113)
第6章 表面活性剂溶液的研究方法	(115)
6.1 热力学方法	(115)
6.1.1 二组分体系	(115)
6.1.2 热力学性质	(117)
6.2 表面活性剂溶液的流变性	(119)
6.2.1 流变学基础	(120)
6.2.2 粘度和浓度的关系	(124)
6.2.3 粘弹性表面活性剂溶液	(126)
6.3 核磁共振法研究表面活性剂体系	(127)
6.3.1 NMR 法简介	(127)
6.3.2 核磁共振参数	(128)
6.3.3 核磁共振实验	(130)

第 7 章 表面活性剂的功能性质	(132)
7.1 润湿功能	(132)
7.1.1 润湿过程及接触角	(132)
7.1.2 固体表面对润湿性质的影响	(135)
7.1.3 固体表面的润湿性质	(136)
7.1.4 表面活性剂对润湿性的影响	(138)
7.2 起泡和消泡性	(139)
7.2.1 泡沫	(139)
7.2.2 消泡	(146)
7.3 分散和聚集作用	(148)
7.3.1 分散体系的稳定性	(149)
7.3.2 分散作用与分散剂	(151)
7.3.3 聚集作用与絮凝剂	(155)
7.3.4 分散体系稳定性的实验研究方法	(157)
7.4 洗涤作用	(158)
7.4.1 污垢的去除	(159)
7.4.2 影响洗涤作用的一些因素	(160)
7.4.3 助洗剂	(163)
7.4.4 干洗	(164)
第 8 章 表面活性剂复配	(166)
8.1 理想二元混合体系	(166)
8.2 离子表面活性剂与非离子表面活性剂的复配	(167)
8.3 正、负离子表面活性剂的复配	(167)
8.4 长链极性有机物与离子表面活性剂的复配	(169)
8.5 碳氟和碳氢表面活性剂的复配	(170)
8.6 表面活性剂与水溶性大分子的相互作用	(171)
第 9 章 表面活性剂的绿色化学	(172)
9.1 表面活性剂的生物降解	(172)
9.1.1 表面活性剂的生物降解过程	(173)
9.1.2 表面活性剂生物降解机理	(173)
9.1.3 一些重要表面活性剂的生物降解过程	(174)
9.1.4 影响表面活性剂降解的因素	(174)

9.1.5	表面活性剂生物降解的研究方法及表征	(176)
9.2	表面活性剂的安全性和毒性	(178)
9.2.1	表面活性剂的毒性	(178)
9.2.2	表面活性剂的溶血性	(179)
9.3	表面活性剂的温和性及对皮肤和黏膜的刺激性	(179)
9.3.1	表面活性剂对皮肤和黏膜的刺激性	(180)
9.3.2	评价温和性的方法	(180)
9.3.3	表面活性剂结构与温和性	(181)
9.3.4	表面活性剂复配和温和性	(182)
参考书目		(183)

第 1 章 表面活性剂概述

1.1 表面活性剂及其发展历程

1.1.1 表面活性剂

表面活性剂一词源于英文中的 surfactant,是个缩合词,意为 surface active agent(表面活性添加剂),欧洲工业技术人员常用 Tenside 表示之。目前普遍认为表面活性剂是这样一类物质:

- (1)它在分子结构上,由亲水基和疏水基两部分构成,且疏水基的碳链一般大于 8;
- (2)它能活跃于表面和界面上,具有极高的降低表面、界面张力的能力和效率;
- (3)在一定浓度以上的溶液中能形成分子有序组合体,从而产生一系列应用功能。

1.1.2 表面活性剂认识起源

最早关于表面活性剂的认识,只是局限于洗涤剂,如皂类,但具体日期已无法考证。在公元前 2500 年,幼发拉底河流域就有利用羊油和草木灰共沸制皂的记载。13 世纪开始出现商品化的肥皂。在我国,周朝时出现了草木灰洗衣的记载;皂角和猪胰在魏晋时出现用于洗衣的记载。皂角是皂角树的果实,含有丰富的带有疏水基的多糖类化合物——皂苷。皂苷能降低液体(水)的表面张力,具有起泡性和乳化作用,从而产生清洁作用。猪胰是由猪的胰脏制得,含有多种消化酶,消化酶可以分解脂肪、蛋白质、淀粉等污物,起到清洁作用。皂角和猪胰在中国存在上千年,直到清朝后期及民国初期,西方制皂术传入中国,洋胰子、洋碱逐渐占据洗涤市场,皂角和猪胰才得以逐渐退出。1890 年,上海有了第一家肥皂厂。

1.1.3 表面活性剂的发展

人们认识表面活性剂是从洗涤剂开始的,而洗涤剂的起源已无法考证。但在公元前 2500 年和公元前 600 年,幼发拉底河流域的人们和腓尼基人已经有了利用

羊油和草木灰共煮沸制造肥皂的方法。在世界范围内,直到 1850 年,肥皂/洗涤剂/清洗剂一直是手工大量生产并使用的唯一的表面活性剂。在合成表面活性剂问世之前,肥皂是通过天然油脂和碱反应制成的。所以,制皂业发展的黄金时期始于碱的开发。19 世纪初期,法国医生、化学家尼古拉·路布兰(Nicolas Le Blanc, 1742—1806)以食盐(NaCl)为原料,通过硫酸(H_2SO_4)处理,得芒硝(Na_2SO_4)和盐酸(HCl),芒硝再与石灰石(CaO)和煤粉配合煅烧生成纯碱(Na_2CO_3),所得硫化钙(CaS),再碳化煅烧后作为硫酸的原料。该法产品纯度差,人工消耗大。1861 年,比利时人索尔维(Solvay, 1839—1922),在煤气厂从事稀氨水浓缩时发现,用盐水吸收氨和二氧化碳可以得到碳酸氢钠。此法当年获得专利,为索尔维制碱法,后人又称为氨碱法。此法原料简单,产品纯净,成本低,排污处理比盐酸容易,但食盐利用率低(大约 75%),蒸馏废液量大。1943 年,中国化学化工学家侯德榜先生结合内地缺盐的国情,改进了索尔维制碱法,将纯碱和合成氨两大工业联合,同时生产碳酸铵和氯化铵,提高了食盐的利用率(约 90%),此法称为侯氏制碱法。制碱工业发展后,肥皂的发展在很大程度上就取决于天然油脂资源了。而天然油脂是人们重要的日常食品之一,在农业欠收或战争时期,油脂的来源量会减少,肥皂的产量也会下降。为了摆脱农业原料来源的限制,早在第一次世界大战前,科学工作者就尝试用非农业原料生产洗涤剂,这就是合成洗涤剂的开端。

19 世纪中叶,出现了化学合成的表面活性剂,肥皂开始实现工业化大生产,而纺织业、石油业、煤炭工业的发展为表面活性剂的蓬勃发展提供了良好的契机。

纺织业在染料处理和染色过程中需要良好的洗涤剂和润湿剂,应用中发现肥皂存在致命弱点:不耐硬水、不耐酸。肥皂在天然水中容易产生皂垢形成沉淀,这使它不仅失去了洗涤和润湿功能,而且会粘到衣物上成为污物。针对此问题,第一个磺化油——土耳其红油出现了,就是蓖麻油与硫酸反应的产物:

蓖麻油($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$) + 硫酸 $\rightarrow$ 土耳其红油

此反应中,硫酸可与羟基反应生成硫酸酯,也可与双键加成反应分别形成羟基和磺酸基,所以,此产品为混合物。因首先将它用于染羊毛地毯的土耳其红染料(茜草)的染色助剂,故称为土耳其红油。虽然它有耐酸和硬水的优点,但当时的应用效果仍然欠佳,后来发展了深度硫酸化技术,改进了产品的质量。

19 世纪末 20 世纪初,随着石油工业的发展,发现用硫酸处理石油可得到蓝黑色的蜡和萘的磺化混合物,统称为石油磺酸。其中溶于酸中的呈绿黑色,用碱中和得到石油磺酸皂,有良好的水溶性,称为绿油。绿油是第一个从矿物原料制得的洗涤剂。

第一次世界大战期间,德国油脂缺乏,需寻找非油脂产品的洗涤剂。德国煤炭产业丰富,因而转向开发煤焦油衍生物,发展了短链烷基(通常 1~3 个烷基)萘磺酸盐类表面活性剂。其水溶液润湿性很好,为固体粉末,统称之为拉开粉

(Nekal)。1925年,德国开始了合成洗涤剂的工业化生产。

源于矿物原料生产的绿油 and 拉开粉的洗涤性能并不好,但它们确实改善了耐酸和耐硬水的能力,并由此开始了表面活性剂工业的蓬勃发展。

一战后,德国开发出了乙二醇衍生物和聚乙二醇衍生物产品,它们是性能优良的非离子型表面活性剂。

1920—1930年,脂肪醇硫酸化制得烷基硫酸盐变得普遍化。

1935年,美国 National Aniline 公司研制出烷基苯磺酸,真正引起了世人的关注,烷基苯磺酸盐开始走向市场。

二战结束后,烷基苯磺酸盐几乎独占洗涤剂领域,烷基硫酸盐主要用于香波和化妆品等个人卫生用品中。

二战后,从石油中得到了廉价的乙烯,发展了乙烯氧化生成环氧乙烷和聚氧乙烯化技术,非离子表面活性剂的生产和应用迅速发展,极大促进了液体表面活性剂的发展。

法国诺贝尔奖获得者皮埃尔-吉勒·德热纳(Pierre-Gilles de Gennes)认为,20世纪50年代早期到20世纪70年代中期是表面活性剂发展的黄金时期,这时期也是人们狂热地研制新型表面活性剂并很快将其转变成商品生产的时代。随着新的表面活性剂的不断开发,表面活性剂的品种和产量快速增加。时至今日,随着生产、生活水平的提高,对洗涤剂的要求也越来越高:洗涤效率高,刺激性小,绿色环保易于生物降解,对织物、头发有软化功能等。表面活性剂也从洗涤剂领域渗透到了生产、生活的各个方面,作为乳化剂、润湿剂、起泡剂、加溶剂、分散剂、织物柔软剂、防水剂、防污剂、润滑剂、防酸雾剂、防尘剂、防腐剂、铺展剂、浮选剂、防结块剂、抗静电剂、表面改性剂等功能试剂,而应用于众多传统工业和高技术领域,逐渐使表面活性剂从洗涤剂中独立出来,形成了一种新的功能性精细化工产品。所以,从发展历史看,表面活性剂虽然源于洗涤剂,但随着应用的发展逐渐脱离了洗涤剂,形成了一个独立的工业门类。随着表面活性剂的发展和整体工业水平的提高,表面活性剂已从日常生活中的家用洗涤与个人保护用品,进入了国民经济各个领域和国家支柱产业,如能源工业、新型材料制备、环境工程、冶金、电子、机械、农业等各个领域,它是一种负载“功能”型的化工材料,有效地改进了行业的生产工艺,对于提高效率,改善产品质量,节约能源和改善环境,起着“画龙点睛”的作用,获得了“工业味精”的美誉。在20世纪80年代中期,诺贝尔奖得主皮埃尔-吉勒·德热纳曾写道:“没有了表面活性剂,我们对于工业上90%的问题都无能为力。”这是对当时和现在状态的一个真实反映。

1.2 几个重要的发现和公式

1.2.1 希什科夫斯基公式

表面活性剂物理化学的任务是研究表面活性剂的性能、作用规律和作用原理。而人们最早对表面活性剂性能的认识,源于溶液表面张力的研究。

19 世纪前,认识到有些物质能降低水的表面张力,1908 年,希什科夫斯基(Szyszkowski)导出了沿用至今的希什科夫斯基公式,给出了表面活性物质的浓度对水表面张力的定量影响,

$$\gamma = \gamma_0 \left[1 - \beta \ln \left(1 + \frac{c}{\alpha} \right) \right] \quad (1-1)$$

当 $c \ll \alpha$ 时,式(1-1)变为

$$\gamma = \gamma_0 + kc \quad (1-2)$$

式中, γ 为水溶液的表面张力, γ_0 为水的表面张力, c 为表面活性物质的浓度, k 为由表面活性物质决定的常数, α, β 为与表面活性物质有关的常数。

1.2.2 吉布斯吸附公式

19 世纪末,吉布斯(Gibbs)从热力学原理导出了吉布斯吸附公式

$$\Gamma = - \left(\frac{c}{RT} \right) \left(\frac{d\gamma}{dc} \right) \quad (1-3)$$

式中, Γ 为吸附量; c 为表面活性物质在溶液本体中的浓度; T 为热力学温度; R 为摩尔气体常数; γ 为溶液的表面张力。

式(1-3)给出了表面吸附量与溶液本体中表面活性物质浓度间的定量关系。Gibbs 吸附公式源于热力学的推导,具有超前的科学预见性,超越于当时的科学实验。对此公式的研究、验证和运用,曾作为表面活性剂物理化学的重要内容之一延续到 20 世纪 70 年代。以 Gibbs 吸附公式为基础,发展了表面活性剂在各种界面的吸附规律、吸附层结构、状态及状态方程、吸附分子定向排列、吸附热力学、分子膜、液膜、膜上物理化学过程等。

1.2.3 拉普拉斯方程

人们注意到:肥皂水可以吹泡泡而水不能吹泡泡;当用小管子吹出肥皂泡后,只有堵住管口才能保持泡泡,否则泡泡很快收缩为液滴。这种现象源于肥皂水中的肥皂是表面活性物质,它降低了水的表面张力,泡泡弯曲液膜两侧的压力差和液

膜的表面张力以及液膜的曲率半径间的关系可以用拉普拉斯(Laplace)公式表示

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1-4)$$

当 $R_1 = R_2 = R$ 时,

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{R} \quad (1-5)$$

式中, Δp 为液膜两侧的压力差; γ 为液膜的表面张力; R_1 、 R_2 为液膜的曲率半径。

1.3 表面张力和比表面自由能

1.3.1 表面张力

夏日荷塘上的水蝇能在水面飞速疾驰、如履平地;但是,如果在荷塘里加入足够的洗涤剂,水蝇是否会失去水面平衡的能力而坠入水中。

如果形象些,可以做一个表面张力的小实验,如图 1-1 所示,一个铁环,铁环上系一个线圈,上面是彩色的肥皂膜。当用铅笔的细尖朝线圈内的肥皂膜上戳一下,弯曲的线圈即可形成如右图的圆形。说明沿着线圈有均匀的力将弯曲的线圈拉成圆,这个神奇的力就是表面张力。

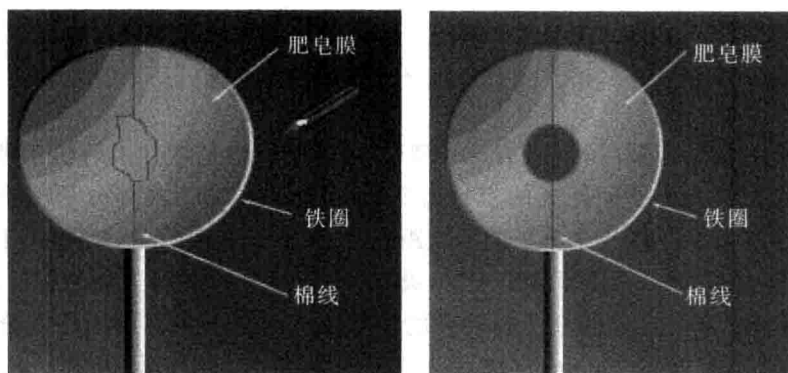


图 1-1 表面张力示意图:肥皂膜

表面张力源于液体表面趋于收缩的基本特性,当外力的影响很小时,小液滴会趋于球形,如水银珠、荷叶上的水珠等。表面张力的大小和方向可由图 1-2 所示的液膜自动收缩实验得到。用细金属丝或玻璃丝弯成一个一边可以活动的方框,使液体在此框内形成液膜,其中 l 为活动边长,若活动边没有重量,且与框架之间