

表面活性剂溶液研究新方法

〔法〕R. 赞恩 主编



石油工业出版社

DF 18/15

表面活性剂溶液研究新方法

〔法〕 R. 赞恩 主编

唐善或 程绍进 译 陈立滇 审校



石油工业出版社

(京)新登字 082 号

内 容 提 要

本书系统地介绍了采用最先进的现代化仪器研究表面活性剂溶液的新方法, 主要包括热力学, 小角度光散射, X-射线衍射和中子衍射, 荧光探针, NMR, 自旋示踪, 化学弛豫, 瞬态电子双折射等许多近年来才研究发展的方法。本书论述了严密的理论基础, 详细介绍了试验方法。

本书可供从事石油、化学、化工、纺织、选矿、印染等工作的科技人员及物理化学、胶体化学、物理学及流变学等专业的师生学习参考。

SURFACTANT SOLUTIONS

New Methods of Investigation

Raoul Zana

Marcel Dekker, Inc., New York and Basel, 1987

*

表面活性剂溶液研究新方法

〔法〕R. 赞恩 主编

唐善或 程绍进 译 陈立滨 审校

*

石油工业出版社出版

(北京安定门外安华里二区一号楼)

北京昌平第一排版厂排版

北京顺义燕华印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

850×1168毫米 32开本 14³/₈印张 374千字 印1—2.500

1992年5月北京第1版 1992年5月北京第1次印刷

ISBN 7-5021-0658-8/TE·625

定价: 4.95元

序 言

近年来，溶液中表面活性剂的研究由于以下三个主要原因而骤然增涨。第一个原因是各种新的和较新的技术在很多实验室和/或专业研究中心已经成为可供常规使用的方法（特别是中子和X-射线散射技术）。由于其中一些技术特别适合于研究溶液中的表面活性剂，因而现在越来越多的人使用这些技术并且以不断增长的速度得到了这些体系的结果。准弹性光散射技术是一个典型的例子，该项技术正以不断增长和常规的方式应用于测定胶束、微乳液珠滴和泡囊的大小。1976年报导了首次用这种方法研究胶束体系的结果。导致含表面活性剂体系研究的这种巨大增长的第二个原因，是试图应用这些体系解决与能量有关的一些问题：用胶束和微乳液驱油提高原油采收率和通过水的光分解作用储存太阳能。最后一个原因是表面活性剂因其在所有工业领域中各种各样不胜枚举的应用，已经形成了充分工业化产品的势态（1984年仅美国表面活性剂的产量已达265万吨），这也说明了旨在更好地了解表面活性剂性质和作用形式研究的重要意义。

每年都以会刊的形式写出了大量的有关含表面活性剂的体系和用以研究这些体系的方法的文章，发表在二十余种专业杂志上，如《物理学通讯评述》、《化学物理学报》、《物理化学学报》、《有机化学学报》、《分析化学学报》、《生物化学》和《生物化学生物物理学报》。这种情况致使难于针对涉及表面活性剂溶液的某一具体问题以及就最适用于研究该方法的方法，搜集全部有关的资料。本书的直接目的在于对遇到这些难题的人士予以帮助。此外特地选取了表面活性剂溶液领域中一些新的研究方法进行了新颖和广泛的综述，对于涉及该领域的基础研究和应用研究的人士想必均将有所裨益。

本书主要讨论新近成为可供表面活性剂溶液研究使用的方法：中子散射、准弹性光散射、流变学、发光探测、NMR、自旋标记和化学弛豫。也包括热力学方法和X-射线散射这些略为古老、但通过技术改进和理论发展、最近已予更新的方法。最后，本书也讨论了其他各种虽尚未充分使用或使用有限，但确有意义的方法。本书绝大部分篇幅涉及表面活性剂溶液，即胶束溶液、增溶体系和微乳液。但对于在液晶体系中的应用，也间接予以讨论。

本书共有九章。大体上每章都包括理论部分，综述某一特定方法所依据的理论，并包括该方法在表面活性剂溶液中的应用，重点强调使用该方法及所涉及的假设能够得出的信息。在许多文章中，实验部分均指出了对于详细了解设备应参考的一些专门书籍。然而，还是尽可能地叙及了一些有益的告诫和易犯的错误，以便对有兴趣使用类似方法和设备的人士有所帮助。最后，每一章对所讨论的领域内已然进行了的工作予以了评论性的广泛综述。综述中说明了哪些信息能够有效地获得，在某些情况下也指出了一些新的研究领域。

第一章，热力学方法讨论了一些能够获得体系总体信息的方法，主要是胶束化过程中涉及的热力学量。这些方法不能直接给出胶束结构方面的信息；胶束大小，形状和相互作用是第二章到第四章的主要论题，这几章分别涉及X-射线和中子散射、光散射和流变学。由于用中子和X-射线散射测得的粒子大小比光散射测出的值要小，因此分两章讨论散射技术。此外，在光散射方面已大量开展了动力学课题的研究，而这方面的研究对中子散射而言仅处于初期阶段，对X-射线散射而言则尚未触及（目前在技术上尚难以解决）。有关散射的这两章中，理论部分是互为补充的。在第五章发光探测方法中也讨论了胶束的大小。所叙述的这些新方法巧妙地克服了绝大部分在粒子相互作用的体系中、测定粒子大小通常遇到的困难。第五章也讨论了表面活性剂溶液动力学方面的问题，第六章NMR和第七章自旋标记，对此进一步予

以讨论，而这方面主要的论述是在第八章化学弛豫中。第六章和第七章在一定程度上互为补充，也给出了一些所谓的局部方法，这些方法能够深入说明表面活性剂聚集体内部的排列和结构。

第八章讲述的其他方法是电子双折射、强制瑞利散射、光漂白后荧光恢复、表面活性剂电极、极谱法和化学反应性。这些方法的应用程度不象其他几章介绍的方法那样广泛；不过，它们可以用来探测表面活性剂体系的多种不同方面的特性，而作为其他方法的补充。

总之，本书论述的这些方法对其所能适用的体系的结构和动力学能够予以十分详尽的描述。

R. 赞恩

目 录

第一章 热力学方法	1
1. 引言	1
2. 基本关系	2
2.1. 两组分体系	2
2.2. 三组分和多组分体系	5
2.3. 活度和Osmotic系数	7
2.4. 温度和压力的依赖性	8
3. 实验技术	10
3.1. 自由能	10
3.2. 体积	12
3.3. 焓	14
3.4. 热容	16
3.5. 压缩系数	18
3.6. 膨胀系数	19
4. 表面活性剂在水中的观测趋势	19
5. 数学模型	23
5.1. 一般关系	25
5.2. 拟相模型	31
5.3. 质量作用模型	33
5.4. 性质预测	40
6. 三组分和多组分体系	42
7. 结论	43
符号说明	44
参考文献	45
第二章 小角散射方法	50
1. 引言	50
1.1. 相干静态散射	50
1.2. 干涉	51

1.3. 测量对象	55
1.4. 返回真实空间	58
2. 理论	62
2.1. 相关粒子, 低分辨率	62
2.2. 有限粒子, 高分辨率	71
2.3. 无限的线型聚集体	81
2.4. 低曲率界面: 膜和泡沫	84
3. 实验方法	92
3.1. 中子散射中的对比	92
3.2. X-射线散射中的对比	95
3.3. 强度标度: 标准	97
3.4. Q标度: 失真和截断	99
4. 结果讨论	102
4.1. 球状胶束	102
4.2. 各相异性胶束	113
4.3. 胶束簇和临界点	115
4.4. 聚合物+表面活性剂溶液	116
4.5. 微乳液	121
5. 准弹性中子散射	124
5.1. 引言	124
5.2. 结果	128
6. 结论	130
符号说明	131
参考文献	132
第三章 光散射	138
1. 引言	138
2. 光散射理论	139
2.1. 在 $K\xi/2\pi \ll 1$ 极限下的光散射	141
2.2. 在 $K\xi/2\pi \gg 1$ 极限下的光散射	153
3. 仪器和数据分析	160
3.1. 实验装置	160
3.2. 相关数据分析	161
4. 实验结果	162

4.1. 胶束体系在CMC附近的性质	163
4.2. 线性胶束的稀溶液	167
4.3. 线性胶束的半稀溶液	170
4.4. 远离临界点的微乳液的光散射	172
4.5. 胶束体系和微乳液的临界现象	176
5. 结论	182
符号说明	182
参考文献	185
第四章 表面活性剂溶液的流变学	193
1. 引言	193
2. 流变学基础	194
2.1. 纯粘性流体和弹性固体	194
2.2. 描述线性粘弹性流体的力学模型	195
2.3. 流动的一般形式	198
2.4. 研究流变性质的技术	200
3. 粘度和浓度的关系	200
3.1. 球状胶束	201
3.2. 棒状胶束	203
3.3. 棒状胶束: 理论与实验的对比	206
4. 粘弹性表面活性剂溶液	208
4.1. 概述	208
4.2. 表面活性剂溶液的粘弹性	208
4.3. 剪切诱导的粘弹性	214
5. 结论与展望	216
符号说明	216
参考文献	218
第五章 发光探测方法	221
1. 引言	221
2. 发光简述	222
2.1. 电子激化后发光探针的光物理现象	223
2.2. 荧光光谱	224
2.3. 发光寿命; 量子产额	224
2.4. 猝灭 (quenching)	225

2.5. 激发物和激态复合物·····	226
2.6. 能量传递; 电子传递·····	226
2.7. 荧光极化·····	226
3. 表面活性剂溶液中发光探针特性的定性论述·····	227
4. 表面活性剂溶液中发光探针特性的理论论述·····	229
4.1. 探针在粒子间的分配·····	229
4.2. 一般反应概要和假设·····	232
4.3. 发光衰减特性·····	234
4.4. 稳态发光特性·····	239
5. 实验方法·····	241
5.1. 用于发光探针研究的表面活性剂溶液的配制·····	242
5.2. 微极性和微粘度的研究·····	242
5.3. 表面活性剂聚集数的测定·····	243
5.4. 表面活性剂溶液的动力学研究·····	247
5.5. 增溶物在表面活性剂溶液中的分配系数研究·····	248
6. 发光探针研究表面活性剂溶液的评述·····	248
6.1. 反应物在粒子中的分布·····	249
6.2. 微极性研究·····	250
6.3. 微粘度研究·····	251
6.4. 有关表面活性剂聚集数的研究·····	252
6.6. 表面活性剂溶液的动力学研究·····	256
6.6. 分配系数研究·····	261
7. 结论与展望·····	261
符号说明·····	262
参考文献·····	263
第六章 表面活性剂体系的核磁共振研究 ·····	271
1. 引言·····	271
2. 理论·····	272
2.1. 概论·····	272
2.2. 表面活性剂体系中可被研究的原子核·····	273
2.3. 核磁共振参数·····	274
2.4. 各向异性相中的分子取向·····	279
2.5. 重新取向的相关函数·····	280

3. 实验	281
3.1. 应用NMR测量自扩散系数	282
3.2. ^{13}C 弛豫实验	285
3.3. 质子NMR实验	287
3.4. ^{13}C 化学屏蔽的确定	288
3.5. 四极回波技术	290
4 应用	292
4.1. 分子迁移	292
4.2. 相图	296
4.3. 相结构	299
4.4. 表面活性剂的自缔合作用	303
4.5. 胶束的大小	308
4.6. 胶束形状	311
4.7. 链的排布与动力学	312
4.8. 反离子束缚	315
4.9. 水合作用	320
4.10. 增溶作用	324
5. 结论	327
符号说明	328
参考文献	329
第七章 自旋标记	335
1. 引言	335
2. 自旋标记物	336
2.1. 氧氮基团	336
2.2. 适宜的自旋标记物的选择	338
2.3. 自旋标记物化学	344
3. 理论论述	347
3.1. 共振现象	347
3.2. 氧氮自由基ESR谱的一般特征	351
3.3. 由分子运动诱发的动态效应	354
3.4. 图谱的计算机合成	357
4 结果	359
4.1 层状相	359

4.2. 弯曲薄膜观测的特殊效应·····	364
4.3. 胶束体系·····	366
4.4. 结论·····	369
符号说明·····	371
参考文献·····	371
第八章 化学弛豫法 ·····	379
1. 引言·····	379
2. 化学弛豫理论和胶束化动力学·····	380
2.1. 化学体系对微扰的反应·····	380
2.2. 弛豫时间·····	384
2.3. 弛豫幅度·····	386
2.4. 扩散控制的反应·····	386
2.5. 胶束化的动力学·····	387
2.6. 含表面活性剂体系中各种反应的动力学·····	395
3. 化学弛豫方法的概要综述·····	395
3.1. 温度跳变法·····	396
3.2. 压力跳变法·····	398
3.3. 激波管·····	399
3.4. 超声吸收·····	400
3.5. 停流法·····	401
4. 含表面活性剂体系的化学弛豫研究的综述·····	402
4.1. 胶束化动力学理论研究的综述·····	402
4.2. 表面活性剂交换过程的研究·····	404
4.3. 胶束形成-破坏的研究·····	410
4.4. 含表面活性剂体系中各种过程速率的研究·····	413
5. 结论·····	416
符号说明·····	417
参考文献·····	417
第九章 其它方法 ·····	426
1. 引言·····	426
2. 瞬时电双折射法·····	426
2.1. 方法·····	426
2.2. 结果评述·····	428

3. 强制瑞利散射和光漂白后的荧光恢复	431
3.1. 方法	431
3.2. 结果评述	433
4. 极谱法	433
4.1. 方法	433
4.2. 表面活性剂溶液极谱研究的评述	434
5. 利用表面活性剂离子选择电极的方法	435
5.1. 方法	435
5.2. 主要表面活性剂离子选择电极的介绍	436
5.3. 某些重要研究的评述	439
6. 化学反应性	440
参考文献	442

第一章 热力学方法

1. 引言

两亲性分子在水或非水溶剂中常常趋向于聚集而形成胶束。聚集的方式为缔合或相变过程，取决于有机尾端的链长和顶端基团的极性。胶束体系的特性可以用不同的分子参数来表示，诸如聚集数，胶束半径和形状，也可用热力学参数表示。例如，胶束化的焓和热容可表征胶束化过程对温度的依赖性。一般说来，近期的大量专著和综述文章^[1~7]对胶束体系的性质自总体的角度予以了讨论，但很少把注意力集中在热力学方面^[8, 9]。

因所使用的模型不同，临界胶束浓度（CMC）可被定义为单体的最大浓度，物理性质的突变，胶束的离解度 α 随其浓度变化的最大曲率，或 α 的屈折点^[10~12]。大多数模型导出了胶束化自由能与 $\ln \text{CMC}$ 间的线性关系^[9]。因此，采用 van't Hoff 方法时，许多胶束化热力学的研究是基于研究 CMC 随温度、压力或加入的添加剂的变化。虽然这种方法对 CMC 低、即性质通常有突变点的胶束体系是满意的，但其含意是只有如温度、压力和添加物的浓度这样一些因素可使单体-胶束间的平衡移动。而上述因素对单体的性质和胶束的性质（大小、形状、电离度、聚集分散度）均有影响，故使这些热力学参数的解释和使用变得复杂。

简化的模型也需要处理和解释表面活性剂溶液的热力学特性，但原则上通过直接的研究和极少的近似处理便可以得到更为可靠的热力学参数。采用现代技术，如今已有可能针对浓度低达 10^{-3} mol/kg 的体系获取上述数据。有时可通过确定胶束化前区中单体的性质来研究 CMC 低的体系。本章将讨论这些直接测量热力学性质的方法以及对求取有关参数所需数据的数学处理。

这里应强调热力学性质是宏观的，必须通过模型才能从这些性质中导出分子的任何信息。对于大多数非热力学技术亦是如此，尽管这一点并不总是被意识到的。平衡性质的优点在于它们能被非常精确地测量，它们能表示温度和压力的效应，而且它们本身十分容易被数值模型化。

将胶束化作用当作一个定义明确的化学平衡来考虑往往很有吸引力，因而总是试图在少数设计良好的实验中测定热力学参数。遗憾的是，得到的胶束化热力学函数总是小于溶液中物质（单体、胶束、反离子）间相互作用的贡献。对胶束化焓来说尤为如此，接近25℃时离子型表面活性剂的胶束化焓总是偏低。在这种情形下，不仅这些函数的大小甚至它们的符号均会出错^[8, 13, 14]。因此，重要的是不仅要仔细测量热力学性质在胶束化前区和胶束化后区内对浓度的依赖性，而且还要仔细测量它们在过渡区域内对浓度的依赖性。

大量的优秀教科书中已经包含了溶液热力学的内容^[15~17]。因此，下节中只介绍主要的函数和关系。同样，详细的实验技术已经超出本章的范围。附录的主要参考文献中包括了一系列适用于表面活性剂溶液的技术。本章将主要讨论从热力学数据中得到基本参数的方法。所选用的许多实验都是水溶液体系，从这些体系中可获得很多数据。这种同样的方法能十分容易地推广到非水体系，如反胶束，甚至熔盐态的表面活性剂体系^[18]。

本章主要讨论两组分体系，但是介绍了将这些研究推广到三组分甚至多组分体系的方法。对这些体系的热力学性质所进行的详细研究将另行发表^[19]。

2. 基本关系

2.1. 两组分体系

体系最基本的热力学性质几乎永远是它的总性质，例如体系的体积。然而，尤其在稀溶液中，溶质-溶剂和溶质-溶质间的相互作用将导致体系的总性质发生比较小的变化，而且实验通常是

设计成直接测量这种小的变化。理论模型按同样的方法进行，往往是针对总的热力学性质推导出模型，然后重排成用来代表实验数据表达式的相同的数学形式。

表面活性剂通常是稀溶液，在这种情形下最方便的热力学关系当属表观摩尔量和偏摩尔量。对于一个两组分体系，组分1(溶剂)的含量为 n_1 摩尔，组分2(溶质)的含量为 n_2 摩尔，这两种组分的偏摩尔量分别定义为

$$Y_1 = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_1} \right)_{n_2, T, p} \quad Y_2 = \left(\frac{\partial Y}{\partial n_2} \right)_{n_1, T, p} \quad (1)$$

式中 Y ——总性质：Gibbs自由能 G ，焓 H ，恒压下的热容 C_p ，体积 V ，膨胀系数 E 和等温压缩系数 K 。

对于稀溶液 ($n_2 \rightarrow 0$)，值得注意的是函数 Y_2 ，由于该体系中的所有相互作用均产生自非常小的摩尔数，相应的 Y_1 则趋向于摩尔量 Y_1^* 。

在恒温恒压下，Euler理论使偏摩尔量相关

$$Y = n_1 Y_1 + n_2 Y_2 \quad (2)$$

并且由Gibbs-Duhem关系可得：

$$n_1 dY_1 + n_2 dY_2 = 0 \quad (3)$$

这意味着如果以浓度函数形式测出了一个量，则可自第一个量计算出第二个量。这种关联对依数性质尤为重要，据此测量溶剂的活度之后便可由之导出溶质的活度系数。

对于稀溶液的实验测量，摩尔浓度 (m = 每千克的溶剂 或 对水而言，55.51mol 中溶质的摩尔数) 是最方便的浓度度量。由于溶剂的摩尔数是固定的，因此

$$Y_2 = \left(\frac{\partial Y}{\partial m} \right)_{T, p} \quad (4)$$

除少数情况外，直接测量偏摩尔量是不方便的，于是实验的设计是获得总性质上的有限差别。所以必须引入表观摩尔量：

$$Y_{2, \pm} = \frac{Y - n_1 Y_1^*}{n_2} = \frac{Y - 55.51 Y_1^*}{m} \quad (5)$$

利用方程 (1) 和 (5), 自 $Y_{2,\phi}$ 很容易推导出偏摩尔量:

$$Y_2 = Y_{2,\phi} + m \left(\frac{\partial Y_{2,\phi}}{\partial m} \right)_{T,p} \quad (6)$$

对于恒温恒压条件将方程 (6) 改写成如下形式往往更为简便:

$$Y_2 = \frac{d(Y_{2,\phi}m)}{dm} \cong \frac{\Delta(Y_{2,\phi}m)}{\Delta m} \quad (7)$$

因此如果在足够接近的摩尔浓度间隔内测得了 $Y_{2,\phi}$, 便可计算出 Y_2 。另一方面, 理论模型能直接以表观摩尔量或偏摩尔量的形式进行数学表示。

往往以标准热力学性质为参照来讨论溶质溶剂间的相互作用。除自由能和焓以外, 就其他所有性质而言, 溶质的标准状态是无限稀释 (Y_2^0)。从方程 (6) 直接可得:

$$\lim_{m \rightarrow 0} Y_{2,\phi} = Y_2^0 \quad (8)$$

除溶质-溶剂间相互作用之外, 这些标准值还取决于分子本身固有的作用。因此, 消除或至少是减小这种固有作用是有益的, 在某些情况下是必须的 (如焓)。作法是从 Y_2^0 中减去一些参考量: 气象摩尔值, 纯液体或固态溶质的摩尔值, Y_2^* 或一些计算出的固有值, Y_2 (存在时)。如果使用摩尔浓度为单位, 自由能的标准状态是 $1m$ 假设的理想溶液。

自热力学性质对浓度的依赖关系可得到溶质-溶剂间的相互作用。对于偏摩尔量或表观摩尔量通常采用维里展开式进行展开。对于非离子溶质:

$$Y_{2,\phi} = Y_2^0 + B_Y m + C_Y m^2 + \dots \quad (9)$$

参数 B_Y 、 C_Y , ... 等, 相当于第二、第三和更高阶的维里系数。自方程 (7) 直接将方程 (9) 转换成 Y_2 的等价形式。对于离子体系, 还涉及到与浓度依赖关系更为复杂的远程库仑作用。对于稀溶液, 常常是引入 A_Y 项就可以了, A_Y 对应于 Debye-Hückel 定律的极限斜率, 如果需要的话还可以引入 $m^{3/2}$ 等项,

$$Y_{2,\phi} = Y_2^0 + A_Y m^{1/2} + B_Y m + \dots \quad (10)$$