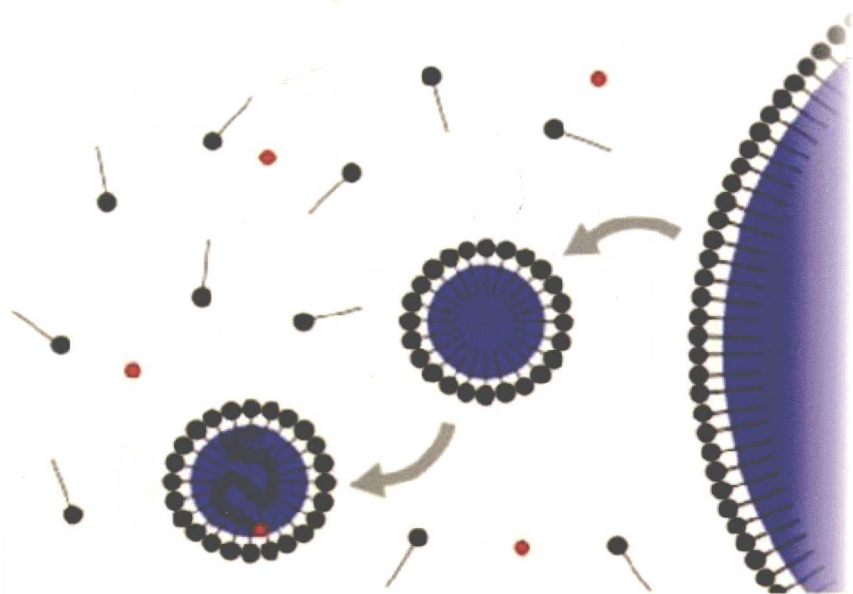


Gemini

表面活性剂的合成、 性能及应用研究

李刚 著

Gemini BIAOMIAN HUOXINGJI DE HECHENG
XINGNENG JI YINGYONG YANJIU



四川大学出版社

Gemini

表面活性剂的合成、 性能及应用研究

李刚 著



四川大学出版社

责任编辑:梁 平
责任校对:杜 彬
封面设计:优盛文化
责任印制:王 炜

图书在版编目(CIP)数据

Gemini 表面活性剂的合成、性能及应用研究 / 李刚
著. —成都:四川大学出版社, 2018. 5

ISBN 978-7-5690-1871-4

I. ①G… II. ①李… III. ①表面活性剂—研究
IV. ①TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 111976 号

书名 Gemini 表面活性剂的合成、性能及应用研究

著 者 李 刚
出 版 四川大学出版社
地 址 成都市一环路南一段 24 号 (610065)
发 行 四川大学出版社
书 号 ISBN 978-7-5690-1871-4
印 刷 三河市华晨印务有限公司
成品尺寸 170 mm×240 mm
印 张 16.75
字 数 306 千字
版 次 2019 年 1 月第 1 版
印 次 2019 年 1 月第 1 次印刷
定 价 58.00 元



版权所有◆侵权必究

◆读者邮购本书, 请与本社发行科联系。
电话: (028)85408408/(028)85401670/
(028)85408023 邮政编码: 610065
◆本社图书如有印装质量问题, 请
寄回出版社调换。
◆网址: <http://www.scupress.net>

前言

表面活性剂 (surfactant) 是这样一种物质, 它在加入量很少时能大大降低溶剂 (一般为水) 的表面张力 (或液/液界面张力), 改变体系界面状态, 从而产生润湿、乳化或破乳、起泡或消泡及加溶等一系列现象。

表面活性剂分子具有不对称的两亲基团, 易在界面或表面产生自组织行为并大幅度地降低水溶液表面张力, 从而成为一类重要的精细化学品, 成为各部门提高产品质量、降低生产成本不可缺少的重要原料与助剂, 目前广泛应用于日化、轻工、纺织行业和建筑、造纸、石油及金属加工等工业生产领域, 并已在微电子及生物工程技术等高科技领域发挥重要作用。近十几年来, 表面活性剂基础科学及理论的进一步完善与充实, 使其研制开发与应用更加活跃。

探索具有高表面活性的新型表面活性剂一直是热门课题, 但迄今真正从概念意义上突破的探索并不多, Gemini 表面活性剂是其中突出一例。这类新型表面活性剂的出现, 开辟了表面活性剂科学研究领域的新途径。Gemini 表面活性剂至少有两个疏水碳氢链、两个极性头基和一个联接基团, 联接基团可长、可短、可刚性、可柔性、可极性、可非极性; 根据极性头基为阳离子、阴离子或非离子可分为阴离子型、阳离子型、非离子型和两性离子 Gemini 表面活性剂; 根据两性极性头基和疏水链结构可分为对称 Gemini 表面活性剂和不对称 Gemini 表面活性剂。Gemini 表面活性剂在油气开采、化学化工、纳米材料、生物技术、日用化学等领域应用前景广阔。

本书结合国内外最新研究成果, 按照表面活性剂类型进行分类, 全面、系统地介绍了 Gemini 表面活性剂的合成方法、性能的研究及其在各行业的应用。

目 录

第一章 表面活性剂概述 / 001

- 第一节 表面活性剂的发展历史 / 001
- 第二节 表面活性剂的结构与分类 / 002
- 第三节 表面活性剂的基本性质 / 007
- 第四节 表面活性剂的应用 / 020

第二章 Gemini 表面活性剂概述 / 026

- 第一节 概述 / 026
- 第二节 Gemini 表面活性剂的分类 / 031
- 第三节 Gemini 表面活性剂的应用前景及发展趋势 / 035

第三章 Gemini 表面活性剂的合成研究进展 / 045

- 第一节 Gemini 表面活性剂的合成方法 / 045
- 第二节 Gemini 表面活性剂的合成进展 / 050

第四章 Gemini 表面活性剂的合成 / 061

- 第一节 阳离子型 Gemini 表面活性剂的合成 / 061
- 第二节 阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成 / 083
- 第三节 两性 Gemini 表面活性剂的合成 / 092
- 第四节 非离子型 Gemini 表面活性剂的合成 / 101

第五章 Gemini 表面活性剂物理化学性能研究 / 109

第一节 Gemini 表面活性剂的表（界）面张力 / 109

第二节 Gemini 表面活性剂吸附性能 / 133

第三节 Gemini 表面活性剂的乳化性能 / 154

第四节 Gemini 表面活性剂的润湿性能 / 160

第五节 Gemini 表面活性剂的泡沫性能 / 171

第六节 Gemini 表面活性剂的增溶作用 / 177

第六章 Gemini 表面活性剂溶液流变性能研究 / 180

第一节 流变学基础知识简介 / 180

第二节 Gemini 表面活性剂溶液黏度与聚集体形态的依赖关系 / 183

第三节 阳离子 Gemini 表面活性剂溶液黏度行为影响因素分析 / 185

第四节 阴离子 Gemini 表面活性剂溶液黏度行为 / 193

第七章 Gemini 表面活性剂的应用 / 204

第一节 阳离子型 Gemini 表面活性剂的应用 / 204

第二节 阴离子型 Gemini 表面活性剂的应用 / 238

第三节 两性 Gemini 表面活性剂的应用 / 249

第四节 非离子型 Gemini 表面活性剂的应用 / 252

参考文献 / 257

第一章 表面活性剂概述

第一节 表面活性剂的发展历史

从历史的角度看,表面活性剂在某种意义上讲,是肥皂/清洗剂/洗涤剂的同义词,因为五千年来表面活性剂的历史一直被这种产品分类和主题所统治。在合成洗涤剂尚未问世的一段漫长的岁月里,肥皂一直和人类的生活相依相伴。肥皂是历史极其悠久、至今仍被广泛使用的油脂化学制品,它的起源可以追溯到公元前 2800 多年。制皂工业发展的黄金时期始于碱的开发。19 世纪初,法国化学家尼古拉·路布兰和比利时化学家苏尔维发明了以食盐、石灰和氨为原料制造纯碱的方法。由于所有的油脂都可以作肥皂,扩大了制皂原料的品种,加上烧碱工业、制皂设备和工艺技术的改进,使肥皂生产成本降低、质量提高,肥皂工业迅猛发展。

肥皂的生产在很大程度上取决于油脂的资源,而油脂又是人们重要副食品之一。在战争时期或在农业歉收的情况下,油脂来源受到影响,肥皂产量就要降低。为了摆脱农业原料的束缚,早在第一次世界大战之前,人们就试图用非农业原料生产洗涤剂,这就是合成洗涤剂的开端。1925 年,德国开始合成洗涤剂的工业性生产。1935 年,美国的 National Aniline 公司研制出烷基苯磺酸,真正引起了世人对合成表面活性剂的注意。随后各种表面活性剂先后从实验室规模发展成大规模商业生产,生产能力不断扩大。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 年代早期至 70 年代中期是表面活性剂发展的黄金时代。这时期也是人们狂热地研制新型表面活性剂品种并将其很快转变成商业生产的年代。随着表面活性剂新品种的不断开发,表面活性剂的品种和产量快速增大,同时表面活性剂的应用范围也从洗涤剂延伸到工农业各个领域,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。

因此,从发展历史看,表面活性剂是源于洗涤剂,但随着技术发展而脱离了洗涤剂,形成了一个独立的工业。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、新型材料的制备、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”型化工材料，可以有效地改进相关行业工艺，提高效率，改善产品质量、节约能源和改善环境，起着被誉为“工业味精”的助剂作用。近年来，已发展成为精细化学工业的一个重要门类。

目前，全世界表面活性剂的品种已经接近 20000 种，产量超过了 1200 万吨。从世界范围看，大约 50% 的表面活性剂应用于工农业各个领域，只有不到 50% 的表面活性剂应用于家庭洗涤和个人保护用品，特别在发达国家，如美国和西欧，超过 60% 的表面活性剂应用于工农业。我国表面活性剂的品种也超过了 3000 种，产量超过了 150 万吨，40% 左右应用于工农业，在工业领域的应用正在不断扩大和深入。

随着科学技术的进步，表面活性剂的应用领域不断扩大，特别是在开发高性能材料、复合材料、高性能树脂、生命科学、宇宙海洋科学、环境科学、新能源及资源的方面，发现在很多情况下，表面活性剂仅是在某一些阶段发挥其功用，在以后的阶段里也许不再需要它们，甚至它们的存在会带来一些消极影响；同时仅由亲油基和亲水基两部分构成的传统表面活性剂并不能满足某些方面应用的需要或在使用过程中存在一些不足。为了克服这种问题，改善传统表面活性剂的不足，进一步扩大其使用范围，国内外都积极开发了许多新型的功能性表面活性剂品种，使表面活性剂工业出现了崭新的面貌。

第二节 表面活性剂的结构与分类

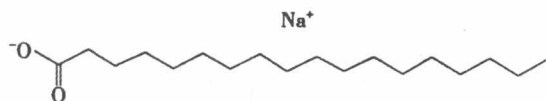
表面活性剂（surfactant）是富集于相与相交界面之间的区域，并对界面性质及相关工艺产生影响的一类物质。由于表面活性剂结构的特殊性，即具有固定的亲水基团和亲油基团，表面活性剂在水 / 气或者水 / 油界面定向排列，能使两种液体或者液固相之间表面张力显著下降，具有润湿或抗黏、乳化或破乳、起泡或消泡以及增溶、分散、洗涤、防腐、抗静电等特性，使之成为在日用品、食品、制药、造纸、塑料、皮革等方面用途广泛的一类精细化工产品。

一、表面活性剂的基本结构

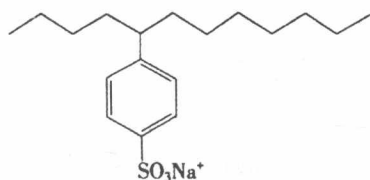
表面活性剂通常也称为界面活性剂，在医学索引和美国国家医学图书馆，记

载为肺表面活性剂 (pulmonary surfactant)。从综合角度看,它是具有表面活性的物质胶束 (surface micelle)。

胶束 (micelle) 是表面活性剂的亲油基团 (hydrophobic tail 疏水尾端) 在胶束内的反作用,其结构见图 1-1。表面活性剂的亲水基团 (hydrophilic head 亲水头) 与水有良好的亲和作用,能形成一种亲水的外层,从而保护胶束疏水的内核。形成的胶束化合物具有典型的两亲分子的特点,不仅在极性溶剂 (protic solvents) 如水中溶解,而且在非极性溶剂中可作为反胶束 (reverse micelle)。



硬脂酸钠的分子式 (香皂的主要成分)



4-(5-十二烷基)苯磺酸钠的分子式 (直链十二烷基磺酸盐中的一种)

图 1-1 胶束的结构

表面活性剂通常是有机化合物,也称为双亲分子,由亲油基团和疏水基团组成,因此表面活性剂包含可溶性和水不溶 (油溶) 的组分。当表面活性剂分散在水溶液体系或者油水溶液中时,在空气 / 水或者油 / 水界面中产生吸附,不溶水的疏水基团伸向空气或油相,而亲水基团则留在水相,表面活性剂在水 / 气或者水 / 油界面的定向排列使之具有修饰界面的活性作用。

2009 年,世界表面活性剂年产量达 15000 kt,其中一半是肥皂,其他的包括直链十二烷基磺酸盐 (1700 kt/a)、脂肪醇聚氧乙醚 (700 kt/a)、脂肪醇烷基酚聚氧乙醚、木质磺酸盐 (600 kt/a)。硬脂酸钠是香皂中最普通的组分,4-(5-十二烷基)苯磺酸钠是直链十二烷基磺酸盐中最普通的表面活性剂。

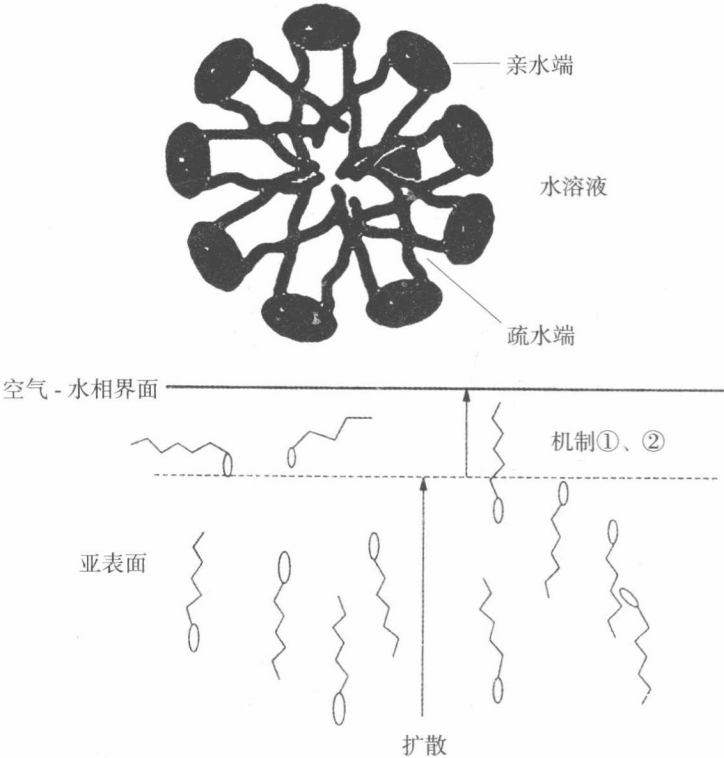
(一) 表面活性剂在水溶液中的结构

在大量的水溶液中,表面活性剂聚集成胶束,疏水基团 (亲油) 尾部聚集形成内核,而亲水基团 (头) 与周围液体相接触形成外壳,胶束形成的可能是球形、圆柱形或者双层结构,胶束的形状与表面活性剂的化学结构有关,与疏水基团尾

部与亲水头的平衡大小有关，这种平衡的大小就是亲水亲油平衡值（hydrophilic-lipophilic balance, HLB）。表面活性剂通过在液气表面吸附而降低表面张力，有关表面张力与表面吸附量的关系遵循吉布斯等温式。

（二）表面活性剂的吸附动力学

表面活性剂的吸附动力学在实际应用中起到重要的作用，如成泡、乳化或者包衣工艺，泡和滴状物迅速地产生并维持稳定，与吸附动力学和表面的扩散系数有关。界面一旦形成，吸附受表面活性剂界面扩散的影响，有时受能垒影响。只有能量比此能垒高的表面活性剂分子才能得到空位，从而吸附到溶液表面。吸附能垒包括克服离子表面活性剂头基之间的静电斥力、克服不断增加的表面压力和转变为适合的构象所需的能量。因此，表面活性剂的吸附动力学称为有限的运动。表面活性剂层的流变学包括表面活性剂层的黏度和弹力，在成泡和乳化稳定性方面起到重要作用。图 1-2 是动态吸附模型示意图。



① 分子从本体溶液到亚表面的迁移；② 分子在表面和亚表面间的吸附平衡

图 1-2 动态吸附模型示意图

的电荷时,则称这种表面活性剂为两性离子表面活性剂。因此传统表面活性剂分为阴离子、阳离子、非离子和两性离子表面活性剂四大类。

四、特种表面活性剂

特种表面活性剂是指含有氟、硅、磷、硼等元素的表面活性剂,或者是具有特殊结构的表面活性剂。与普通表面活性剂相比,特种表面活性剂具有功能特殊、适用范围广、与生态环境更相容等特点,性能研究更加多样化(如表面活性、生物活性、药学活性等)。随着科学技术的发展,特种表面活性剂的研究和开发十分迅速,应用领域不断扩大,包括含氟、硅、磷、硼等元素的表面活性剂和双子型(Gemini)、Bola型、冠醚型等结构的表面活性剂以及生物、高分子等功能性表面活性剂。

普通表面活性剂的疏水基一般是碳氢链,称为碳氢表面活性剂。若将碳氢链中的氢原子全部替换成为氟原子,就成为全氟表面活性剂,或称碳氟表面活性剂(fluorocarbon surfactants),含氟表面活性剂具有最佳的表面活性。

有机硅表面活性剂有一个全甲基化的硅氧烷为亲油基团(全甲基聚硅氧烷、硅氧烷三聚体、环状硅氧烷、T型硅氧烷、含氟硅氧烷)或者一个或多个亲水基团,有机硅表面活性剂能胜任普通表面活性剂不能使用的场合,既能用于水性介质,也能用于非水介质。据统计,2009年世界表面活性剂市场销售总额 2.43×10^7 美元,有机硅表面活性剂占比较大的份额。

高分子表面活性剂降低水表面张力的能力较低,并且没有明显的临界胶束浓度,但具有许多传统表面活性剂不具备的功能,如保水作用、增稠作用、成膜作用、黏附作用等,一般也划归到表面活性剂的范畴。高分子表面活性剂分为天然物及其改性物(有机多糖系、天然蛋白系、天然非糖聚醚系)、聚合表面活性剂(有机聚羧酸系、有机聚醚系、聚乙烯醇系、聚酰胺系、聚乙烯吡咯烷酮系、聚烯烃系)和生物表面活性剂(类脂系、磷脂系、糖脂系和酰基氨基酸系、脂肪酸)。

Gemini表面活性剂是近十年迅速发展起来的一类新型表面活性剂,它是指分子中具有2个疏水基团和2个亲水基团的由一个间隔基团连接的表面活性剂,或者表面活性剂的分子由更多疏水基团或更多亲水基团及一个间隔基团组成的,是不同于传统两性亲性结构的新型表面活性剂。目前制约Gemini表面活性剂大规模工业化生产的重要原因是其价格昂贵,而且性能和应用都有待于进一步研究和开发。

目前表面活性剂正朝着低毒、高性能、环保型、绿色方向发展,由此产生了

新型绿色表面活性剂，它是 20 世纪 90 年代发展起来的产品，并成为近年来表面活性剂工业的发展方向。绿色表面活性剂是由天然可再生资源加工而成的具有极高的安全性、生物可降解性、表面性能及其综合性能可靠的新型表面活性剂。这种表面活性剂应用广泛，有逐渐取代传统表面活性剂的趋势。近年来发展的绿色表面活性剂品种主要有茶皂素、烷基多糖苷（APG）和葡萄糖酰胺（AGA）、单烷基磷酸酯及烷基醚磷酸酯、脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐（AEC）及酰胺醚羧酸盐等。烷基多糖苷（APG）作为典型的温和型绿色表面活性剂，在国际上已是成熟品，世界 APG 的年生产能力在 100 kt 以上。

第三节 表面活性剂的基本性质

表面活性剂的亲水性和亲油性可以用溶解度或与溶解度有关的一些性质来衡量。表面活性剂分子的吸附主要表现为：在水溶液中会将亲水基伸向水中、疏水基伸向空气而排列，自发地从溶液内部迁移至表面，富集于表面。许多分散粒子或固体表面与极性物质如水等接触，在界面上就产生电荷，对界面、分散体系的性质有显著影响。而表面活性剂的性能是与其特殊的结构密不可分的。本节主要介绍各类表面活性剂的溶解度、吸附性、界面活性等性能。

一、表面活性剂的溶解度

由于表面活性剂分子的两亲性，导致它们在水中的溶解度与普通有机化合物的有所不同。对于不同结构类型的表面活性剂，一般采用临界溶解温度表征离子型表面活性剂的溶解性能，用浊点表征非离子型表面活性剂的溶解性能。

（一）离子型表面活性剂的临界溶解温度

在较低的温度范围内，离子型表面活性剂在水中的溶解度随着温度上升较慢。当达到某一温度时，离子型表面活性剂开始以胶束形式分散，导致溶解度急剧增大，这个明显的转折温度称为临界溶解温度（Krafft 点）。

在 Krafft 点，表面活性剂的溶解度等于其临界胶束浓度，且由于胶束的波长小于光的波长，溶液呈透明状。

离子型表面活性剂具有临界溶解温度现象的主要原因是：当干燥的离子型表面活性剂加入水中时，水分子穿过表面活性剂的亲水层，使双分子间的距离增大。

当温度低于 Krafft 点时，此水合结晶固体析出并与单分散表面活性剂的饱和溶液相平衡。而当温度高于 Krafft 点时，水合分子转为液态，在热运动的作用下分裂为有一定聚集数的胶束溶液，导致溶解度增加。

测定离子型表面活性剂的 Krafft 点的方法：在稀溶液中观察溶液突然变清亮时的温度。需要注意的是，一般采用质量分数为 1% 的表面活性剂溶液测定，如果浓度较大，测出的 Krafft 点将超出一些。

离子型表面活性剂的 Krafft 点大小与其结构有关。同系物表面活性剂的亲油基链长增加，Krafft 点增大；甲基或乙基等小支链越接近长烃链的中央，其 Krafft 点越小；疏水链存在支链或不饱和结构时，Krafft 点较没有支链时降低；同系烷基硫酸钠中，邻近两个组分混合时可使 Krafft 点产生一个极小值，但如果两个组分链长相距太大，则会使 Krafft 点增大。

Krafft 点与反离子种类也有关系。烷基硫酸钠的 Krafft 点比烷基硫酸钾的低。但羧酸钠的 Krafft 点高于羧酸钾的。Ca 盐、Sr 盐、Ba 盐的 Krafft 点则依次比 Na 盐、K 盐的高。另外，阴离子表面活性剂的分子中引入乙氧基，可使 Krafft 点显著降低。另外，加入电解质可使 Krafft 点增大。加入醇、N-乙酰胺等可导致结构变化的物质使 Krafft 点降低。

对于非离子型表面活性剂而言，除长烃链类乙氧基型非离子表面活性剂，如 C_{16} 、 C_{18} 脂肪醇聚氧乙烯醚等，大多数乙氧基型非离子表面活性剂可以假设 Krafft 点在 0°C 以下。常用离子型表面活性剂的 Krafft 点见附录。

（二）非离子型表面活性剂的浊点

乙氧基化非离子型表面活性剂在水中的溶解情况与离子型表面活性剂相反。在低温时，乙氧基化非离子型表面活性剂可与水分子形成氢键，使表面活性剂溶解于水中，成为氧鎓化合物（图 1-3）。随着溶液温度逐渐升高，分子运动加剧，氢键结合力逐渐减弱直至消失。当温度升至一定的高度后，非离子型表面活性剂不再水合化，溶液出现浑浊，分离为富胶束和贫胶束两个液相。我们将此时溶液分层并发生浑浊的温度称为该非离子型表面活性剂的浊点（cloud point）。

非离子型表面活性剂水溶液的浊点现象是由于在温度上升的过程中，它的极性基团（如乙氧基）失去结合水，从而导致胶束的聚集数增加。一般来说，在表面活性剂水溶液中，表面活性剂与水的性质差距越大，表面活性剂胶束的聚集数也越大。因此随着温度的上升，乙氧基化非离子型表面活性剂的胶束逐渐变大，溶液变浑浊，随着富胶束和贫胶束相密度的不同而出现分离。不过这种分离是可逆的。

影响非离子型表面活性剂浊点的因素较多。如大多数表面活性剂浓度的增加会使其浊点升高,故一般在描述浊点时要表明该表面活性剂的浓度。一般用质量分数为1%的表面活性剂水溶液测定浊点。但辛基酚聚氧乙烯醚(8.5)水溶液的浊点随浓度增大而降低。

对于乙氧基化非离子表面活性剂而言,表面活性剂的结构对浊点有较大的影响。如表1-1可知,若亲油基保持不变,随着乙氧基所占的比重增加,该表面活性剂的浊点升高。若保持乙氧基的数目不变,随着亲油基的碳原子数增多,其浊点降低。因此可以利用浊点来判断表面活性剂的亲水亲油性。

表 1-1 两种乙氧基化非离子表面活性剂 1% 浓度溶液的浊点与结构的关系

表面 活性剂	$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$						$\text{H}_{2n+1}\text{C}_n-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_6\text{H}$		
n	8	9	0	1	2	16	10	12	16
浊点 /℃	0	0	5	5	1	96	60	48	32

另外,亲油基中的支链、环状结构及取代基的位置也会对浊点造成影响。对于同碳数的亲油基,浊点高低与其结构的关系为:三环>单链>单环 $\geq$ 一支链的单环 $\geq$ 三支链>二支链。

(三) 表面活性剂在非水溶剂中的溶解度

在涂料和油漆工业、萃取工程、微乳状液和胶束催化等方面都涉及表面活性剂非水溶液的问题。非水溶剂包括非极性溶剂和极性溶剂两类。非极性溶剂有脂肪族溶剂、芳香族溶剂以及特殊性质的全氟烃和硅氧烷等。极性溶剂有氢键液体和非氢键液体。常用的氢键液体有甘油、低级醇、乙二醇、甲酰胺等,非氢键液体有酮类、醚类、二甲亚砆、二氧六环等。

不同分子结构的表面活性剂可不同程度地溶解于各种有机溶剂中。其碳链长短、支化程度、极性基种类及位置变化等对于溶剂的选择都有显著的影响。极性基团位于烷基链中心、烷基呈支链或两个以上烷基的表面活性剂,其分子间凝聚能较小,易溶于醇类、酮类、烯烃类等有机溶剂中。

表面活性剂在有机溶剂中的溶解度也会从某一温度开始急剧增加,此温度称为临界溶液温度(CST),此现象与离子型表面活性剂在水溶液中有临界溶解温度类似。

二、表面活性剂的界面性质

表面活性剂分子在水溶液中会将亲水基伸向水中，疏水基伸向空气而排列，表现为自发地从溶液内部迁移至表面，富集于表面，这种现象叫作吸附。

(一) 表面活性剂在溶液表(界)面的吸附

研究表面活性剂在溶液表面吸附的最基本公式是 Gibbs 吸附公式，表达式如下：

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln \alpha_i} \right)_T \quad (1-1)$$

式中， γ 是表面张力； Γ_i 为表面过剩，是组分在表面和体相内部的浓度差。若溶液很稀，则 i 组分的活度 α_i 可用浓度 c_i 代替，式 (1-1) 可转化为：

$$\Gamma_i = -\frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \ln c_i} \right)_T \quad (1-2)$$

$$\Gamma_i = -\frac{c_i}{RT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial c_i} \right)_T \quad (1-3)$$

式中的单位： γ 为 mN/m； $R=8.31$ J/mol； Γ_i 为 mol/cm²； c_i 为 mol/L； T 为绝对温度，K。

式 (1-2) 或式 (1-3) 是 Gibbs 吸附通式，利用该公式可以计算表面活性剂在溶液表面的吸附量 Γ ，通过 Γ 计算出表面上每个表面活性剂分子所占的平均面积。将此面积与来自分子结构计算出来的分子大小相比较，可判断表面活性剂分子在吸附层中的取向和排列状态。了解表面活性剂分子的定向排列状态对于了解表面活性剂在各种界面上的吸附很重要。

(二) 表面张力的测定方法

表面张力是液体重要的物理性质参数，也是表面活性剂的一项重要性质，测定表面张力的大小，可以加深了解表面活性剂在界(表)面吸附过程中所起作用的机理。表面张力无法直接通过热力学微分关系式从状态方程导出，精确可靠的表面张力实验数据只能通过精密测量得到。

表面张力的测定方法分静态法和动态法。静态法主要有毛细管上升法、最大气泡压力法、Du Nouy 吊环法、Wilhelmy 吊片法、滴重法和滴体积法等，动态法有振荡射流法、旋滴法和悬滴法等。

1. 静态法测定表面张力

(1) 毛细管上升法。

一般认为，表面张力的测定以毛细管上升法最为准确。这是由于它不仅具有比较完整的理论，而且实验条件可以严密地控制。当液体完全湿润管壁时，液气界面与固体表面的夹角（接触角）为零，则交界处的液体表面与管壁平行而且相切，整个液面呈凹态形状。如果毛细管的横截面为圆形，则半径越小，弯月面越近似于半球形。若液体完全不湿润毛细管，此时的液体呈凸液面而发生毛细下降，通常情况下，液体与圆柱形毛细管间的接触角 θ 介于 $0^\circ \sim 180^\circ$ 之间，即液体对毛细管的湿润程度处于完全湿润与完全不湿润之间，如图 1-4 所示。

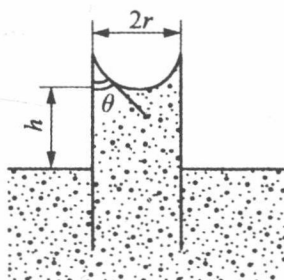


图 1-4 毛细管上升法

如上图所示，设 r 为毛细管的半径， h 为液面在毛细管中上升的高度， θ 为固液接触角，则表面张力 γ 可通过下式计算求得：

$$\gamma = \frac{\rho g h r}{2 \cos \theta} \quad (1-4)$$

式中， $\Delta\rho$ 为液相与气相的密度差， g 是重力加速度。上式表明，只要测得液柱上升（或下降）高度和固液接触角，就可以确定液体的表面张力。

应用此法测定液体表面张力，要求固液面接触角 θ 最好为零。当精确测量时，需要对毛细管内液面上升高度 h 进行校正。当液面位置很难测准时，可通过测量 2 根毛细管的高度差计算表面张力，其计算公式为：

$$\gamma = \frac{\rho g (h_1 - h_2)}{2(1/r_1 - 1/r_2)} \quad (1-5)$$

式中， h_1 、 h_2 分别为 2 根毛细管液面上升高度， r_1 、 r_2 分别为 2 根毛细管半径。毛细管上升法要求毛细管的内径完全均匀。另外，毛细管法适用于能完全润