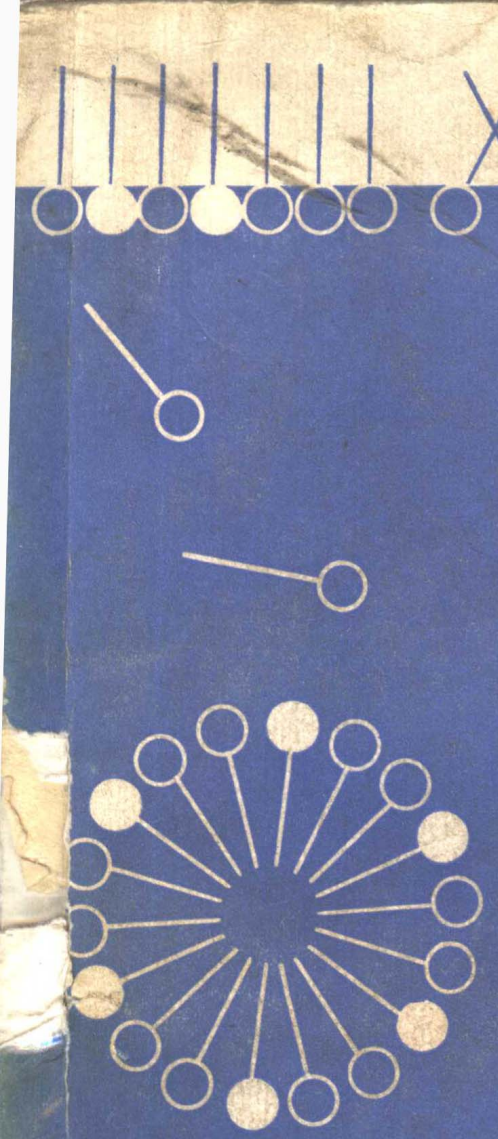




表面活性剂 物理化学

赵国玺 编著

北京大学出版社

表面活性剂物理化学

赵国玺

北京 化学工业出版社

本书系统介绍了表面活性剂的化学结构、分类、特性及其应用，包括界面现象、表面张力与毛细现象等基础知识以及润湿、乳化、起泡、加溶、洗涤作用等基本原理，其中特别着重阐述表面活性剂溶液的物理化学性质——表面性质（吸附）及内部性质（胶团形成）。

本书可作为物理化学、界面及胶体科学等专业师生的教学参考书，也可供从事纺织、选矿、医药、日用化学及油田化学工业的有关人员参考。

表面活性剂物理化学

北京大学出版社出版

（北京大学校内）

新华书店北京发行所发行

89920部队印刷厂印刷

850×1168毫米 32开本 16.125印张 400千字

1984年1月第一版 1984年1月第一次印刷

印数1—12,000册

统一书号：13209·71 定价：2.00元

序

生产发展促进了科学发展，科学发展又使生产进一步提高，这是客观规律。表面活性剂科学也不例外。人们仅能用白土或草木灰水洗涤衣物之日，亦即工业落后之时。生产不断发展，人们在与自然的斗争中逐渐取得自由，制造出洗涤性能较好的肥皂。然而，事物在发展，不会停止在原有的水平上。除日常应用外，生产的发展还要求有能符合不同部门需要、性能更好的“肥皂”。于是“合成洗涤剂”应运而生，其产量、品种不断增加，而应用上也远远超出“洗涤”的范围。至今，此类物质已不能简单地以“肥皂”或“洗涤剂”来包括了。表面活性剂科学就随生产发展而蓬勃成长起来。

除了作为日用洗涤剂之外，表面活性剂应用极广。现代许多工、农业生产中，没有表面活性剂则不可想象。不论在石油、煤炭、机械、化学、冶金、材料以及轻工业，还是在农业生产中，莫不皆有表面活性剂的广泛应用。表面活性剂科学与其它科学也有密切联系，特别是在生物物理化学和化学动力学领域中，表面活性剂逐渐成为重要的研究对象。自物质运动的规律分析，表面活性剂在各方面的广泛作用是可以理解的。因为在物质世界中，界面无所不在，而表面活性剂特点之一，即其易富集（吸附）于界面，从而将显著改变界面性质，对界面过程产生影响。实际上，表面活性剂的名称即由此而来。所以，表面活性剂有如此广泛的应用就不足为奇了。

自上述简单介绍，可以看出表面活性剂的研究在实践与理论上的重要性。这也是我们在本书中对表面活性剂进行专门讨论的原因。“表面活性剂物理化学”将分十章叙述：前两章叙述了表

面活性剂的定义，分子结构上的特点，分类（包括简要的表面活性剂化学）；也叙述了一些基础知识（如界面现象，表面张力与毛细现象）及表面张力的测定方法。第三、四、五章介绍了表面活性剂溶液的基本性质——表面性质（吸附）及内部性质（胶团形成），作为认识表面活性剂本质及其作用的基础。其中，鉴于实际应用上的重要性，第五章特别论述了表面活性剂与添加剂的混合溶液性质。第六章讨论了一般不溶膜的表面化学，进而介绍表面活性剂不溶膜的一些性质。第七、八、九三章叙述了表面活性剂的一些基本性质与作用。然而，并不局限于表面活性剂，对润湿、乳化、起泡以及洗涤等作用的一般基本原理也作了初步介绍。在最后一章（第十章）中，试图找出表面活性剂的结构与其性质关系的一些规律，以便在实际应用中选择表面活性剂时有所依据。

各章中列出了一些参考文献，虽然远非全貌，但对于需要了解一些问题的读者，可能有所裨益。

本书主要介绍基础知识，但亦力图兼顾现代进展，于是篇幅有所增加而问题可能尚未阐明，似有画蛇添足之嫌。但“仁者见仁，智者见智”，且因限于编著者水平，文中错误在所难免，谨姑置此以待良言批谬，作为今后改进之依据。

本书前身为原北京大学“表面活性剂”讲义，其中“润湿作用”章由朱瑋瑶撰写；赵振国同志参加编写“乳状液”章；本书在“润湿作用”一章中仅略有补充。在此均致谢忱。

作 者

目 录

第一章 绪论	1
1.1 表面活性与表面活性剂	1
1.2 表面活性剂的分子结构特点	3
1.3 表面张力与表面过剩自由能	7
1.4 表面张力的测定	13
参考文献	34
第二章 表面活性剂的分类和化学结构	35
2.1 阴（或负）离子表面活性剂	36
2.2 阳（或正）离子表面活性剂	42
2.3 非离子表面活性剂	43
2.4 两性表面活性剂	52
2.5 一些特殊类型的表面活性剂	53
参考文献	64
第三章 表面活性剂在界面上的吸附	65
3.1 Gibbs吸附定理	66
3.2 表面活性剂在溶液表面上的吸附状态	75
3.3 表面张力的最低值现象	82
3.4 溶液表面上的吸附速度	86
3.5 界面状态方程	96
3.6 表面活性剂在固/液界面上的吸附	105
参考文献	127
第四章 表面活性剂在溶液中的状态	130
4.1 表面活性剂溶液的一些性质	130
4.2 胶团化作用	135

4.3	胶团的结构	151
4.4	胶团的形状与大小	155
4.5	表面活性剂的化学结构与临界胶团浓度	164
4.6	临界胶团浓度的测定	181
4.7	加溶作用	184
4.8	表面活性剂的非水溶液	194
4.9	胶团催化作用	214
	参考文献	224
第五章	添加剂对表面活性剂溶液性质的影响	231
5.1	同系物	232
5.2	无机电解质	241
5.3	极性有机物	249
5.4	非离子表面活性剂与离子表面活性剂的混合物	262
5.5	正离子表面活性剂与负离子表面活性剂的混合物	270
5.6	水溶性高分子化合物	287
5.7	氟表面活性剂	300
	参考文献	315
第六章	不溶物单分子层	318
6.1	表面膜的形成	319
6.2	实验方法	321
6.3	不溶物单分子膜的状态	323
6.4	表面活性剂的不溶膜	328
6.5	混合膜	332
6.6	不溶物单分子层的一些应用	335
	参考文献	338
第七章	润湿作用	340
7.1	润湿过程	341
7.2	接触角与润湿方程	344
7.3	接触角的测定及其影响因素	346
7.4	固体表面的润湿性质	355

7.5	表面活性剂的润湿作用	359
7.6	胶片涂布过程的润湿与铺展	361
7.7	纺织物的润湿	370
7.8	关于润湿作用的理论处理	371
	参考文献	380
第八章	乳状液与泡沫	382
8.1	概述	382
8.2	乳状液的一般性质	383
8.3	乳状液类型的鉴别和影响因素	386
8.4	乳状液的稳定性	389
8.5	破乳	400
8.6	微乳状液	402
8.7	泡沫的形成	408
8.8	泡沫的稳定性	410
8.9	泡沫性能的测量	419
8.10	消泡	421
8.11	泡沫的应用问题	426
	参考文献	431
第九章	洗涤作用	433
9.1	洗涤作用的基本过程	433
9.2	液体污垢的去除	435
9.3	固体污垢的去除	438
9.4	影响洗涤作用的一些因素	441
9.5	助洗剂	449
9.6	干洗	452
	参考文献	454
第十章	表面活性剂的化学结构与性能的关系	456
10.1	表(界)面张力的降低	457
10.2	表面活性剂的亲水性	470
10.3	表面活性剂亲水基的相对位置与性能	479

10.4 亲油基结构中分支的影响	485
10.5 分子大小的影响	486
10.6 亲油基种类与性质的关系	490
10.7 表面活性剂的生物降解	492
10.8 表面活性剂的其它一些性质	496
参考文献	503

第一章 绪 论

1.1 表面活性与表面活性剂

人们在长期的生产实践中发现：某些物质的水溶液，甚至在其浓度很小时，即能使溶剂的表面化学性质大为改变，使之适合于生产上的某些要求：如降低溶剂的表面张力和与其它液体之间的界面张力，增加润湿性能、洗涤性能、乳化性能以及起泡性能等等。日常生活中很早就使用的肥皂（主要是脂肪酸钠盐），就是这类物质之一。发明、制造肥皂的历史已不可考，但可以肯定，在很早的古代即已有肥皂的应用。大约在一世纪末期，采用了脂肪与木炭和石灰共沸的方法制取肥皂^[1]。过去民间常用草木灰水

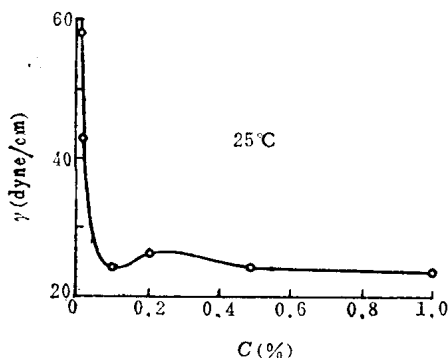


图1.1 油酸钠水溶液的表面张力(25℃)

洗净油污衣物，此过程中实际上即有油脂经皂化生成肥皂、从而发生洗涤作用的情况。人们早已利用之作为洗涤剂。皂角，其起主要作用的成分，也是此类能大大改变表面化学性质的物质。

肥皂这种物质的一个极其显著的特点，是加少量到水中时，就可将水的表面张力下降很多。图1.1示出一典型的肥皂——油酸钠的水溶液的表面张力随浓度变化的情形。在溶液浓度很稀时(0.1%，约0.0033M)，即可将水的表面张力自72达因/厘米降低到25达因/厘米左右。一般的钠

盐如NaCl 以及其它无机盐类的水溶液,在浓度较稀时,则对水的表面张力几乎无影响(甚至反而使表面张力有所升高)。

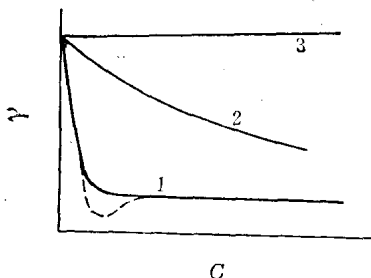


图1.2 各类物质水溶液的表面张力

从大量的实验结果,我们可以把各种物质的水溶液的表面张力与浓度的关系归结为三种类型(图1.2)。一类是表面张力在稀浓度时随浓度急剧下降(曲线1);另

一类是表面张力随浓度逐渐下降(曲线2);第三类则为表面张力随浓度增加而稍有上升(曲线3)。第1类还有一个特点,即表面张力降至一定程度后(此时溶液浓度仍很小)便下降很慢或不再下降(有时在溶液中含有某些杂质时,可能出现表面张力最低值——如图1.2中虚线所示)。一般肥皂、洗涤剂以及上述的油酸钠等物的水溶液有曲线1的性质;乙醇、丁醇、醋酸等物的水溶液有曲线2的性质;而NaCl, KNO₃, HCl, NaOH等无机物的水溶液则有曲线3的性质。

若仅自降低表面张力此一特性而言,我们将能使溶剂的表面张力降低的性质称为表面活性(对此溶剂而言)。对于水这一广泛使用的、极其重要的溶剂,上述第1, 2类物质即具有表面活性,而第3类物质无表面活性。因此,我们把1, 2两类物质称为表面活性物质;第3类则为非表面活性物质。但1, 2两类物质又有不同特点。具有1型曲线的表面活性物质称之为表面活性剂,以与具有2型曲线的表面活性物质相区别。这种区分有一定的实际意义和理论意义。就实际意义而言,1类物质即一般广泛应用的肥皂、洗涤剂、石油磺酸盐、乳化剂等;它们一贯就被称作表面活性剂;而2类物质则否。就理论意义而言,二者的溶液结构有根本区别:1类物质在水溶液中,分子能发生缔合而生成“胶团”(第四章中将作详细讨论),而2类物质则否。

这种自表面活性物质中区分出来的表面活性剂，除了具有很高的表面活性（即在水中加入很少量，溶液的表面张力即可达到很低值）外，同时还具有其它一些生产中所要求的特性，如润湿、乳化、起泡以及洗涤作用等，此也为第2类物质所不易具备的性质。

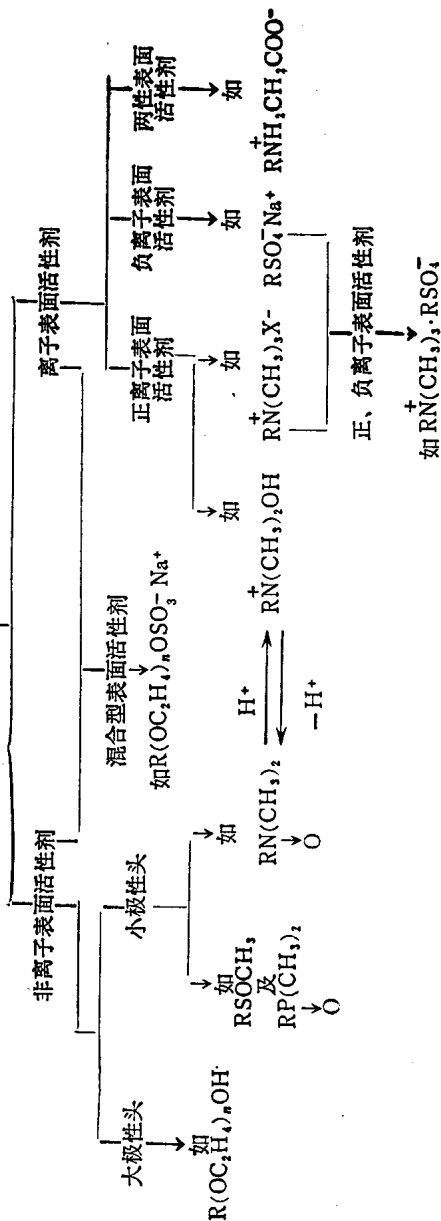
因此，我们可以说，表面活性剂是这样一种物质，它在加入量很少时即能大大降低溶剂（一般为水）表面张力（或液/液界面张力），改变体系界面状态，从而产生润湿或反润湿、乳化或破乳、起泡或消泡、以及加溶等一系列作用，以达到实际应用要求（这些作用将在以后作进一步的讨论）。

在实际中应用的表面活性剂品种非常繁杂，但总括起来，我们可以把表面活性剂自化学结构上的特点予以简单的归纳。表面活性剂的分子可以看作是在一碳氢化合物（烃）分子上加一个（或一个以上）极性取代基而构成的。此极性取代基可以是离子，也可以是不电离的基团；由此即区分出离子表面活性剂和非离子表面活性剂。下面即将表面活性剂初步分为电解质和非电解质两大类（较详细的分类将在第二章中讨论）。

1.2 表面活性剂的分子结构特点

自上述表面活性剂的简单分类可以看出，不论何种类型，表面活性剂分子一般总是由非极性的、亲油（疏水）的碳氢链部分和极性的、亲水（疏油）的基团共同构成的；而且两部分分处两端，形成不对称的结构。因此，表面活性剂分子是一种两亲分子，具有又亲油又亲水的两亲性质。图 1.3 即为典型的离子性及非离子性表面活性剂两亲分子的示意。两种表面活性剂的亲油基皆为十二烷基，而亲水基则不同，一为 $-\text{SO}_3^-$ ，一为 $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$ ，这样的分子结构使得此种分子具有一部分可溶于水而另一部分易自水中逃离的双重性质。因此，此种分子就会在水溶液体系中（包括表面、界面）相对于水介质而采取独特的定向排列，并形成一

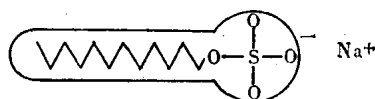
RH (直链或支链烃)
↓ 极性基取代H
表面活性剂



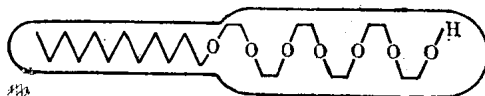
特殊表面活性剂：如氟表面活性剂、硅表面活性剂、冠醚类大环化合物表面活性剂等。

定的组织结构。这种情况发生于表面活性剂溶液体系,即表现为两种重要的基本性质:

溶液表面的吸附与溶液内部的胶团形成(这将是以后要经常讨论的重要课题)。在生命现象中,此种两亲分子的双重性质也起着重要作用,细胞膜(由两亲分子形成组织结构)即为一个很好的典型例子。



(a) $C_{12}H_{25}SO_3^- Na^+$



(b) $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$

图1.3 “两亲分子”示意

在作为溶剂的水中,水分子通过氢键形成一定的结构(但又不像冰结晶那样完整)。当水中溶解了表面活性剂之后,水中的一些氢键结构将重新排列,亲油基碳氢链周围将有新的结构(不同于水中的结构)形成,即所谓“冰山结构”(iceberg structure)^[2]。在此种体系中,若有碳氢链相互靠拢、缔合的现象发生,则“冰山结构”将破坏。此种过程即为一熵增加的过程,水结构减少,体系自比较有序变为比较无序,而过程的焓变化不大。因此, Gibbs 自由能变化为负值,过程易于发生(为一自然过程)。由此看来,此种过程发生的本质主要在于熵增加,故常称之为“熵驱动”过程。在水溶液中非极性基团(如碳氢链)相互靠拢、缔合的作用即所谓“疏水作用”(Hydrophobic Interaction)或“疏水效应”^[3,4]。

疏水作用的结果即表现为:在水介质中,非极性分子或基团(即“疏水”分子或基团)之间存在显著的吸引作用。但“疏水”之意,并非指此种非极性分子(或基团)与水分子之间有相斥作用、不存在范德华引力^[5,6],而是说明,在此种非极性分子或基团与水在一起的体系中,存在着非极性分子或基团本身自相缔合

而表现出逃离水介质的热力学趋势。

由于疏水作用，水溶液中的表面活性剂分子的碳氢链有力图

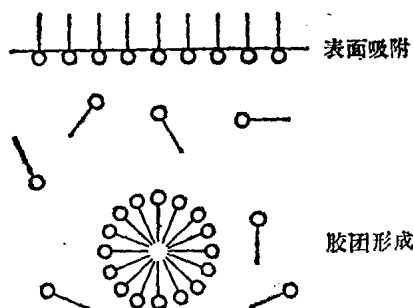


图1.4 表面活性剂溶液的表面吸附与胶团形成 (圆圈表示极性头；直线段表示碳氢链)

脱离水包围的趋势，易于自身互相靠近、聚集起来。表面活性剂分子在水溶液表面上的吸附和在溶液中缔合成为胶团（见图1.4），即为表面活性剂分子自水介质逃离而聚集的行为表现，亦即疏水作用导致表面活性剂在表面上的吸附和在溶液中的胶团形成。某些生物高分子（如

蛋白质）在水溶液中的分子构型变化亦与非极性基的疏水效应有关。图1.5即示出生物高分子的非极性基团自基本上被水包围的状态转变为脱离水的状态：A部分表示由于疏水效应形成的高分子疏水内核（相似于表面活性剂胶团内核），B部分则为两个非极性基接近而形成“二聚体”的少数情况^[3]。

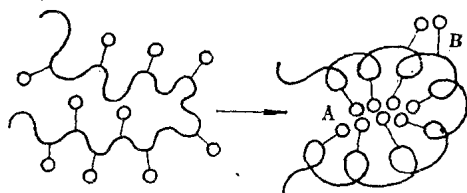


图1.5 生物高分子的分子构型变化示意图 (∩为高分子的基本骨架，—○表示骨架上的非极性基)

关于疏水作用的本质，不能认为已经十分清楚；实际上仍有不少争论。这是易于理解的，因为对于作为主要组分的水的结构，我们至今仍未能完全了解，当然对于更加复杂的水溶液体系中发生的、与水结构有密切关系的疏水作用，就更不容易认识了。但无论如何，疏水作用是客观存在的规律。从上面的简单介绍可以看出：只要溶质分子具有非极性基团，就会在水溶液中通过疏水作用而有逃离水的趋

势，分子间相互靠拢、缔合，尽可能与水隔离。对于表面活性剂这类有比较大的非极性基团、而且又有较强极性基团的两亲分子，则采取两种逃离水的方式：一是在溶液表面吸附，非极性基与水的接触程度减少，但极性基仍然有强烈的水化作用，与水结合；二是在溶液内部缔合而形成胶团，极性基形成一与水接触的外壳而包非极性基于其内，与水不相接触。此即由于表面活性剂分子结构的特点而在水溶液中产生的必然结果。

1.3 表面张力与表面过剩自由能

表面活性剂是在表面上或界面上起重要作用的物质（前面提到过的润湿、乳化、起泡作用等皆是表面现象或界面现象）。何谓界面？物质的相与相间的分界面即为界面。物质有气、液、固三态，也就可以有气、液、固三相，会组合成气-液、液-液、气-固及液-固界面，一般，把有气相组成的界面称为表面。在多相体系中，界面的问题非常重要；特别在生产实际和生活实际中，界面无所不在，因而对界面现象的认识和研究就有重要意义。在表面活性剂的物理化学中，与固体表面（指固-气界面）关系不大，主要是液体表面、液-液界面上的过程和液-固界面上的过程。液体表面及液-液界面性质则与表面活性剂有直接、密切的关系，反映于实验中容易测得的物理量即表面张力与界面张力。

如果没有外力的影响或影响不大时，液体总是趋向于成为球状，如水银珠和荷叶上的水珠那样。

体积一定的几何形体中，球体的面积最小，因此一定量的液体自其它形状变为球形时就伴随着面积的缩小。所以，液体表面有自动收缩的趋势。（如果把一滴水银压扁后再去除压力，则水银珠又会恢复原状。此即自动收缩之例证）。若把液体做成液膜（图1.6），

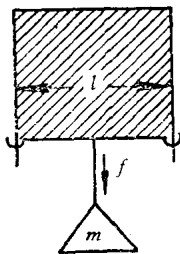


图1.6 表面张力

为保持表面平衡（不收缩），就必须施一适当的、与液面相切的力 f 于宽度为 l 的液膜上。平衡时必有一与 f 大小相等、方向相反的力存在，即表面张力。 l 越长，则 f 值越大。此处， $f = \gamma \times l \times 2$ （由于膜有两面，故乘以2）。比例系数 γ （表面张力系数）为垂直通过液体表面上任一单位长度、与液面相切的收缩表面的力，常简称为表面张力，是液体的基本物理性质之一。一定成分的液体在一定温度、压力下有一定的 γ 值，通常以达因/厘米或毫牛顿/米 (dyne/cm 或 mNm^{-1}) 为单位。

液体自动收缩表面的趋势也可自能量的角度来了解。如将图 1.6 所示的外力 $f = mg$ 减小 df ，变为 $m'g$ ，则液面收缩而上升，同时提升重物 m' 。这表示膜收缩时可以作功，就是说有自由能。若上升 δ 厘米，则所做的最大功为

$$W = mg \cdot \delta = \gamma \cdot l \delta = \gamma \cdot a$$

a 为收缩的液面面积， γ 在此为单位液体表面的过剩自由能，称为表面过剩自由能。其意义是增加单位表面积液体时自由能的增值，也就是单位表面上的液体分子比处于液体内部的同量分子的自由能过剩值，通常以尔格/厘米² (erg/cm²) 为单位。不难看出，表面张力与表面过剩自由能同量纲、同数值。

表面过剩自由能（或表面张力）是液体体系的性质，其数值大小随体系成分而异，并随温度改变。一般液体的表面张力大都在 100 达因/厘米以下；液体金属及熔盐的表面张力则较高，多为几百至几千达因/厘米。一般液体的表面张力随温度上升而降低，少数金属液体（如铜、镉等）具有表面张力随温度而上升的性质。

通常热力学讨论的体系往往忽略表面部分，但在胶体化学中则不能如此，因表（界）面很大（若 1 毫升水分散成直径为 2 微米的雾滴，试计算其表面积，并与未分散的水珠表面积比较）。实际上一体系的任何广延数量 y 都应

$$y = y^b + y^s \quad (1.1)$$