

研究生教学用书

# 表面活性剂化学

*SURFACTANT CHEMISTRY*

中英文对照

Julian Eastoe 著

武汉大学化学与分子科学学院胶体与界面科学实验室 译



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

研究生教学用书

武汉大学研究生教学用书出版基金资助

# 表面活性剂化学

*SURFACTANT CHEMISTRY*

**中英文对照**

Julian Eastoe 著

武汉大学化学与分子科学学院胶体与界面科学实验室 译

武汉大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂化学/(英)Julian Eastoe 著;武汉大学化学与分子科学学院胶体与界面科学实验室译. — 武汉: 武汉大学出版社, 2005. 11

研究生教学用书

ISBN 7-307-04552-4

I. 表… II. ①J… ②武… III. 表面活性剂—双语教学—高等学校—教材 IV. TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 033881 号

责任编辑: 谢文涛      责任校对: 王 建      版式设计: 支 笛

---

出版发行: 武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件: wdp4@whu.edu.cn 网址: www.wdp.com.cn)

印刷: 武汉大学出版社印刷总厂

开本: 787×980 1/16 印张: 12.125 字数: 217千字

版次: 2005年11月第1版 2005年11月第1次印刷

ISBN 7-307-04552-4/O·319 定价: 20.00元

---

版权所有, 不得翻印: 凡购我社的图书, 如有缺页、倒页、脱页等质量问题, 请与当地图书销售部门联系调换

# 前 言

2002年10月,我应邀在太原中国日用化学研究院作关于表面活性剂的系列讲座。中国日用化学研究院是中国在胶体科学基础、实践方面最重要的研究机构之一;该中心在表面活性剂化学的研究方面有长期值得自豪的记录。

我很荣幸地接受张高勇院长的邀请,来探索中国日用化学研究院、武汉大学和Bristol大学之间合作的可能性。我们认为开辟对话的一个好办法是我用英语先作场讲座。在动身之前我准备了一个小册子,其中包含帮助理解的教材,也谈到很多较专业化的研究领域。

我的讲座计划用计算机多媒体技术进行,为了保证不出技术上的故障,演示内容和讲稿的CD被提前寄出。CD仅在我到太原之前的几天到达,我却惊讶地发现张教授的博士生在如此短的时间内把所有的英语译成了中文!有力地展示了中国学生的无限精力和热情。

讲座由老朋友杜志平(中国日化院、Leeds大学)现场翻译。

本书采取中英文对照格式:即中文页直接对应于后面的英文页。目的是拓宽胶体与表面科学在中国的感染力,加强科学理解和交流技巧,希望这种并行的英-中格式能帮助吸引更多的学生到该领域。

谨对以下参与本书翻译的学生表示谢意:洪昕林、朱银燕、张剑、侯潇云、张越、张杰、薛长晖、陈志萍、姚建国、敬登伟、马利静;最后由周晓海和董金凤统稿。没有你们的努力就没有本书,因此可以说它是你们的作品——祝贺你们!

感谢武汉大学研究生院和化学学院对该书出版的大力支持和鼓励。

Dr. Julian EASTOE

Bristol UK 12 May 2003

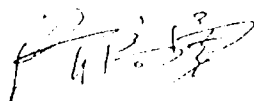
# 序

表面活性剂是一类易吸附于界面,对界面性质产生影响的两亲分子化合物。由于这些化合物在溶液中的分子聚集体的粒径为  $1 \sim 1\ 000\text{nm}$ ,呈胶体性质,因此表面活性剂物理化学成为胶体与界面科学研究领域的主题点和中心内容。胶体与界面科学是一门密切联系生产实际的科学,其研究不仅已成为许多重要材料和工程的理论基础,而且其实际应用已渗透到工农业生产,乃至国民经济的各个领域。自从 20 世纪 80 年代两亲分子有序组合体(organization of amphiphilic molecules)概念的提出,1992 年 Mobil 公司首次用表面活性剂自组装体系作为模板合成了介孔材料以来,随着计算机和现代实验技术的应用,对表面活性剂在界面上的吸附和溶液中的自组装行为从分子水平上的解析,使人们对表面活性剂这类两亲分子化合物有了更深的理解和认识,并将其广泛用于材料、医药、生物等高新技术领域的科学研究中。

Bristol 大学是英国最有威望的大学之一,其化学学院在英国高等教育和高校科研评比中一直名列前茅。Bristol 大学对胶体与界面科学的研究有 100 年值得骄傲和丰富的历史,6 位 Leverhulme 教授都已跻身于胶体和界面科学的国际著名人士中。自 1998 年任 Bristol 大学化学学院 Reader 以来,Eastoe 博士一直活跃在胶体与界面科学的研究领域中,在行业知名刊物上发表研究论文 100 多篇;2000 年以来应邀在美国、澳大利亚、日本及欧洲讲学 36 次;自 1995 年以来一直当选为行业导向杂志 Langmuir 的编委;2002 年被聘为中国日化院名誉教授;2003 年获 Kyoto 大学日本促进科学会访问研究员职位。Eastoe 博士在教学上更有其独到之处,受到学生的广泛好评,曾获 Bristol 大学 1999 年优秀教师奖。

《表面活性剂化学》的出版,将推动胶体与界面科学与化学各领域及物理学、生命科学和环境科学多学科交叉。全书分两册,一册主要介绍表面活性剂的基本原理和物化性能,另一册将着重介绍研究表面活性剂的最新方法、研究进展和在交叉学科中的应用。本书是在 Eastoe 博士 2002 年 10 月在中国日化院的讲座稿的基础上修改而成的,由于时间有限,对表面活性剂物理化学不可能进行全面和深入的介绍,但我相信读者会从中获益。另外,它的独特的中英文对照格

式,使读者能在汲取科学知识的同时,欣赏到地道的英语表达方式。本书还可作为高等学校中双语教学的参考教材,相信对读者英语交流和化学专业水平的提高都会有所帮助。

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'F. H. S.' with a stylized flourish at the end.

2003年5月

## 编者的话

胶体与界面化学是物理化学的重要分支之一,内容涉及信息、生物、环境、能源等前沿学科,特别是纳米材料的制备、溶液中有序分子组合体、生物膜模拟等课题,使从事胶体与界面化学的研究者应接不暇。

我国多数高等学校里,化学基础课程通常对胶体与界面化学的内容涉及不多,大学化学专业的学生对胶体与界面化学基本原理了解得不够。因此,有必要开设胶体与界面化学课程,让学生了解其基本原理以及现代尖端材料与胶体界面化学的关系,为相关学科的发展服务以及提高学生科学研究能力,这就是我们整理编译此书的目的。

本书是基于英国 Bristol 大学 Julian Eastoe 博士在中国日用化学工业研究院所作讲座的讲稿翻译编撰而成的。在张高勇院士的具体指导下,由武汉大学胶体与界面科学实验室的博士生洪昕林、朱银燕以及中国日用化学工业科学研究院的张剑、侯潇云、张越、张杰、薛长晖、陈志萍、姚建国、敬登伟和马利静等协力完成了该书的翻译,最后由胶体与界面科学实验室的周晓海和董金凤校正和统稿。在编译过程中,得到了武汉大学研究生院和化学学院的大力支持和鼓励,对此,谨致以最诚挚的感谢。

表面活性剂化学以中英文对照的形式出版,以适应双语教学的需要。全书共分上、下两册,上册为胶体与界面化学的基本原理,特别是表面活性剂的溶液特性;下册为表面活性剂化学的最新发展,涉及许多尖端材料的胶体界面化学。由于原文内容丰富,涉及的知识面较宽,受编译人员专业的局限和对原文的理解存在差异,本书难免有不妥与错误之处,敬请指正。

武汉大学胶体与界面化学实验室

2003年5月于武汉

# 目 录

第一章 表面活性剂化学及其一般相行为·····	1
第二章 界面的聚集与吸附·····	8
第三章 微乳液·····	33
第四章 散射技术·····	54
1. Surfactant chemistry and general phase behaviour·····	76
2. Aggregation and adsorption at interfaces·····	86
3. Microemulsions·····	121
4. Scattering techniques·····	153



# 第一章 表面活性剂化学及其一般相行为

## 1.1 胶体体系中的表面活性剂

胶体(希腊语 glue)这个术语是在 1861 年由 Thomas Graham 首先提出来的,用来描述 Francesco Selmi 在 19 世纪中期制得的 AgCl、硫和普鲁士蓝等“准溶液体系”<sup>[1]</sup>。这些体系的典型特征是粒子不因重力而沉降且在体系中扩散速率低。Graham 由此推断出胶体粒子的粒径范围大约在  $1\mu\text{m} \sim 1\text{nm}$  ( $10^{-6} \sim 10^{-9}$  m)。该术语仍适用于现代胶体体系,胶体一般是指一种物质以细微状态均匀分散在另一种物质中的体系,分别被称为分散相和分散介质(即连续相),它们可以是固体、液体或气体。与胶体粒子的特征尺度相关的巨大比表面积将导致产生许多不同的体系以及大量实际应用的发展,并涉及重要的界面现象。

在这些体系中,最常见、最古老的可能是憎液胶体,它由不能溶解或不能混合的成分组成。这可以追溯到 19 世纪 50 年代,Michal Faraday 制得的胶态金溶胶(溶胶涉及固体颗粒在水中的分散)<sup>[2]</sup>。较常见的憎液胶体有牛奶(脂肪小液滴分散在水相中)、烟(固体颗粒分散在空气中)、雾(小液滴分散在空气中)、涂料(固体小颗粒分散在液体中)、果冻(大蛋白质分子分散在水中)、骨骼(磷酸钙分散在胶原质的固体基质中)。第二种胶体体系则是亲液胶体,这种胶体是自发形成、热力学稳定的溶液体系。这些体系可由聚合物(也就是比溶剂分子大许多倍的溶质分子)的溶液组成,成为一个重要而独特的研究领域(聚合物科学)。

胶体体系的另一种主要类型是所谓的“聚集胶体”,它也归属为亲液性的胶体。即两亲(亲油性和亲水性)分子的聚集体,两亲分子在动力学和热动力学驱动下聚集,这种体系既是分子溶液体系,也是真正的胶体体系。构成此类胶体的分子通常称为“表面活性剂”,即表面活性物质的缩写。第二章将详细介绍表面活性剂这类多功能的重要化合物。由于表面活性剂分子的双亲性,许多重要的界面现象与之相关,例如润湿,同样它们也存在于很多工业产品和工艺过程中。

## 1.2 表面活性剂的特性

表面活性物质是有机化合物,当在溶剂中的浓度较低时,它们易吸附于界面,从而显著地改变界面的物理性质(“界面”一般是指液/液、固/液、气/液界面,下文中也使用了“表面”一词)。这种吸附行为决定于溶剂的性质和表面活性剂的化学结构,表面活性剂分子在其分子结构中同时含有极性和非极性基团(即两亲性质)。基于此,当两亲分子位于界面处时,憎液部分向外伸出溶剂表面,而亲液部分仍保留在溶液中。水是最常用的溶剂,也是工业和科研领域中最常见的液体,因而,表面活性剂两亲部分可以看做是亲水部分和憎水部分,常称为亲水头基和憎水尾基。

吸附与能量变化有关,因为吸附在界面上的表面活性剂分子比体相中的表面活性剂分子自由能要低。因而表面活性剂在界面(液/液或气/液)的聚集是一个自发的过程,并且会导致界面(表面)张力的下降。然而,许多物质都有这样的性质:中长链的醇有表面活性(例如:正己醇和十二醇),但是不能称之为表面活性剂。真正的表面活性剂不仅能够在此(这里指空气/水或者油/水界面)定向地形成单分子层,更重要的是能够在溶液中形成自组装结构(胶束、囊泡等)。同时它们具有乳化、扩散、润湿、发泡或者去污等性质因而不同于普通的表面活性物质。

表面活性剂的吸附和聚集现象均是基于憎水效应<sup>[3]</sup>,即表面活性剂亲油基有自发逃离水相的倾向。这主要是因为水-水分子间的相互作用要强于水-油间的相互作用。表面活性剂的另一个特点是当表面活性剂的水溶液浓度超过40%时,就会出现由表面活性剂分子组成的大的有序聚集结构,亦即液晶相。

表面活性剂体系相行为及其结构的多样性被广泛应用在许多工业领域,尤其是涉及高比表面的粒子、界面活性的改进以及胶体体系的稳定性时。表面活性剂种类繁多,且不同表面活性剂混合使用时能产生独特的协同作用<sup>[4]</sup>,因此表面活性剂的基础和实际应用始终是研究热点。在此我们不一一赘述表面活性剂的物理性质和有关应用,仅在下文中举若干例子来加以说明。

## 1.3 表面活性剂的分类及其应用

### 1.3.1 表面活性剂的分类

表面活性剂的亲水基和亲油基均有许多类型。亲水基可以带电荷,也可以

是中性的;可以是小基团,也可以是聚合链。亲油基可以是单链的,也可以是双链的、直链的或者是支链的烷基烃类,也可以是氟碳化合物、硅氧烷或芳香烃类。表面活性剂中常见的亲水和亲油基团分别列于表 1.1 和表 1.2 中。

因为亲水部分通常通过离子间的相互作用或氢键作用而溶于水,所以最简单的分类一般基于表面活性剂亲水基的种类,另外,根据憎水部分的不同有更细的分类。基本分类如下:

- 阴离子和阳离子表面活性剂:它们溶解在水中成为两种带相反电荷的离子(表面活性剂离子和它的反离子)。

- 非离子表面活性剂:含有不带电极性部分,例如聚氧乙烯基团( $-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ )、多羟基基团等。

- 两性离子表面活性剂:同时含有阳离子基团和阴离子基团。

在不断改善表面活性剂性能的过程中,发现了一系列新型结构的表面活性剂,它们具有优异的协同作用以及更好的界面和聚集性质。这些新型表面活性剂在过去的二十年中备受关注,阴阳离子混合型表面活性剂、BOLA 型、双子型、聚合物型以及可聚合型的表面活性剂都属于此类<sup>[5,6]</sup>,表 1.3 中列出了一些典型的例子和它们相应的特性。另外,表面活性剂的生物降解性亦越来越受到重视,特别是个人护理用品和家用洗涤用品中<sup>[7]</sup>,不仅要求有高的生物降解性,而且要求配方中的每种成分都无毒副作用。

表 1.1 市场上常见的表面活性剂亲水性基团

种 类	一般结构
磺酸盐	$\text{R}-\text{SO}_3^- \text{M}^+$
硫酸盐	$\text{R}-\text{OSO}_3^- \text{M}^+$
羧酸盐	$\text{R}-\text{COO}^- \text{M}^+$
磷酸盐	$\text{R}-\text{OPO}_3^- \text{M}^+$
铵	$\text{R}_x\text{H}_y\text{N}^+ \text{X}^- (x=1\sim 3, y=4-x)$
季铵盐	$\text{R}_4\text{N}^+ \text{X}^-$
甜菜碱	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$
磺化甜菜碱	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$
聚氧乙烯(POE)	$\text{R}-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$
多羟基化合物	蔗糖、山梨聚糖、甘油、烯醇等
多肽	$\text{R}-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CHR}'-\text{CO}-\dots-\text{CO}_2\text{H}$
聚缩水甘油	$\text{R}-(\text{OCH}_2\text{CH}[\text{CH}_2\text{OH}]\text{CH}_2)_n-\dots-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$

表 1.2 市场上常见的表面活性剂憎水性基团


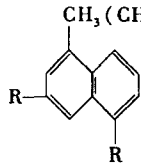

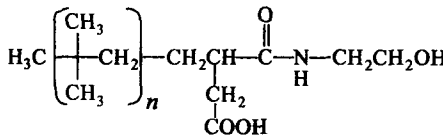
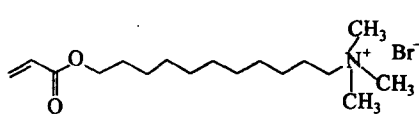
基 团	一般结构	
天然脂肪酸	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$	$n = 12 \sim 18$
石油石蜡	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$	$n = 8 \sim 20$
石蜡	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}=\text{CH}_2$	$n = 7 \sim 17$
烷基苯	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$ 	$n = 6 \sim 10$ , 直链或支链
烷基芳香化合物		$n = 1 \sim 2$ 为水溶性 $n = 8$ 或 $9$ 为油溶性
烷基苯酚	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2$ 	$n = 6 \sim 10$ , 直链或支链
聚氧丙烯	$\text{CH}_3\underset{\text{X}}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{O}(\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\text{CH}_2)_n$	$n$ 为聚合度 $X$ 为聚合引发剂
碳氟化合物	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{COOH}$	$n = 4 \sim 8$ , 直链或支链, 或者终端为氢
硅树脂	$\text{CH}_3\text{O}(\underset{\text{CH}_3}{\text{SiO}})_n\text{CH}_3$	

表 1.3 新型表面活性剂的种类和结构特征

种 类	结构特征	示 例
阴阳离子混合表面活性剂	阴阳离子表面活性剂体积克分子浓度相等的混合物 (无无机反离子)	正十二烷基三甲基铵的正十二烷基硫酸盐 (DTADS) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{O}_4\text{SC}_{12}\text{H}_{25}$

续表

种类	结构特征	示例
BOLA 型表面活性剂	一个聚亚甲基直链上连有两个带正电荷的头基	十六烷-1,16-二(三甲基溴化铵) $\text{Br}^- (\text{CH}_3)_3\text{N}^+ - (\text{CH}_2)_{16} - \text{N}^+ (\text{CH}_3)_3 \text{Br}^-$
双子表面活性剂	两个完全相同的表面活性剂连在同一个基团上或者是它们连在同一个头基上	丙烷-1,3-二(十二烷基二甲基溴化铵) $\text{C}_3\text{H}_6-1,3-\text{bis}[(\text{CH}_3)_2\text{N}^+\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}^-]$
聚合物型表面活性剂	具有表面活性的聚合物	异丁烯和琥珀酸酐的共聚物 
可聚合型表面活性剂	表面活性剂可发生均聚或者和体系中的其他成分发生共聚	11-(丙烯酰)十一烷基三甲基溴化铵 

二(2-乙基己基)琥珀酸磺酸钠是典型的双链表面活性剂,商业名称为气溶胶-OT 或 AOT。图 1.1 列出了四个双链表面活性剂的典型实例的化学结构,其中就有 AOT。

### 1.3.2 表面活性剂的应用与发展

表面活性剂既有天然的,也有人工合成的。天然表面活性剂包括天然生成的双亲分子,如脂质体,它们是以甘油酯为骨架的表面活性剂,是细胞膜的重要成分。常见的肥皂即属于此类<sup>[4]</sup>。最先认识它们的表面活性可追溯到古埃及时代,当时通过把动物油和植物油同碱性的盐混合制得类似肥皂的物质,这类物

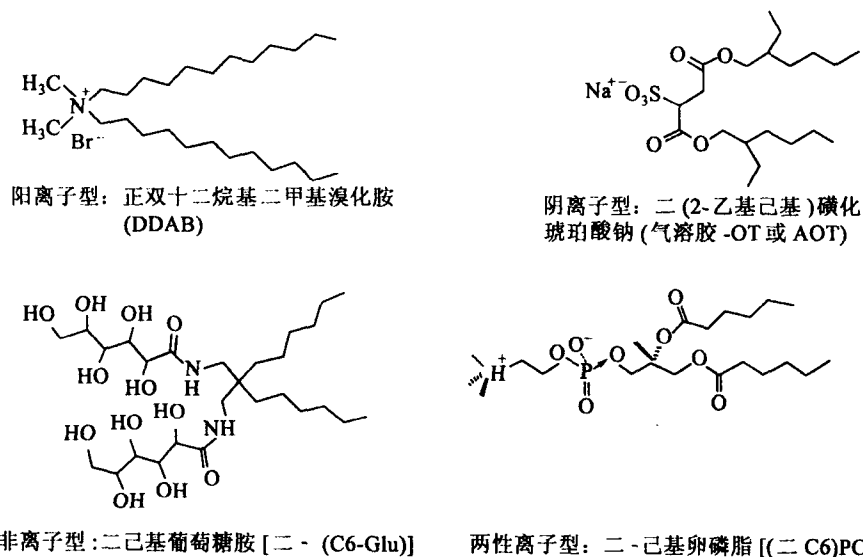


图 1.1 典型双链表面活性剂的结构

质被用于治疗皮肤疾病和洗涤。从 17 世纪到 20 世纪初期,肥皂仍然是惟一的天然洗涤剂,后来逐渐出现了须用、发用以及沐浴和洗涤用的各类产品。由于第一次世界大战使制皂的原料油脂短缺,德国在 1916 年首先成功制成了人工合成洗涤剂。众所周知,目前用于洗涤和清洁的合成洗涤剂可由许多原材料得到。

合成表面活性剂是现代工业加工工艺和配方中的主要成分<sup>[9-11]</sup>。由于化学结构的不同,其应用性能(如:乳化、去污和发泡)也是不同的,憎水链的长度和排列以及亲水基团的性质和所处位置决定了表面活性剂分子的性能。通常认为:当链长为 C12 到 C20 时,具有最佳的去污能力;当链长稍短时,则有较好的润湿和发泡作用。结构和性能的关系以及化学相容性是表面活性剂应用中的关键因素,因此该领域一直是研究工作的重点。

在各种表面活性剂中,阴离子表面活性剂的制备工艺简单,且成本低廉,因此用量较大。阴离子表面活性剂含有带负电荷的亲水基,例如肥皂中的羧酸盐( $-\text{CO}_2^-$ ),还有硫酸盐( $-\text{OSO}_3^-$ )和磺酸盐( $-\text{SO}_3^-$ )。它们主要应用于洗涤剂、个人护理用品、乳化剂和肥皂中。

阳离子表面活性剂含有带正电荷的亲水基,例如三甲基季铵离子( $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$ ),它们主要用于带负电荷(如:金属、塑料、矿物、纤维、头发和细胞膜等)吸附质的表面吸附。这些物质也由于阳离子表面活性剂的吸附而改变性能。因此阳离子表面活性剂通常用于抗腐蚀、抗静电、浮选剂、织物柔软剂、发

胶和杀菌剂。

非离子表面活性剂的强亲水性来自氢键偶极之间的相互作用,例如乙氧基化物 $\{-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{OH}\}$ 。非离子表面活性剂较之离子型表面活性剂的优点是,可以同时改变亲水基和憎水基的长度来获得最佳的使用效果。它们可以被用于低温洗涤剂 and 乳化剂中。

两性离子表面活性剂生产成本高,所以它们是用量最少的品种。它们的特点是有非常好的护肤作用和皮肤协调性。由于对眼睛和皮肤刺激性小,因此常用于香波和化妆品中。

**参考文献(略)**

## 第二章 界面的聚集与吸附

由字义来讲,表面活性剂具有表面活性,这是一个包括任何液/液、液/气或液/固体系的广泛领域,本章的主要论述聚焦于表面活性剂在水溶液中的吸附与聚集现象。读者可以阅读一些相关的书籍及专论,以便更好地理解表面活性剂这一概念。

### 2.1 表面活性剂在界面的吸附

#### 2.1.1 表面张力与表面活性

位于界面的表面活性剂分子与位于体相中的分子所处的环境不同,这可以从表面自由能来理解。例如空气-水界面,由于水分子受到的短程吸引力不平衡,会受到指向体相的净拉力作用。因此,达到与气相最小限度的接触是一自发的过程,这可以用来解释液滴与气泡为什么总是趋于球形这一现象。单位面积的表面自由能,定义为表面张力( $\gamma$ )。在每增加单位面积( $\Delta A$ )时所需的最小功( $W_{\min}$ ),表示为: $W_{\min} = \gamma \times \Delta A$ 。还可用另一种不太精确的定义,即拉伸单位长度气-液界面上的液膜所需的力来描述表面张力。

因此,从能量的角度讲,表面活性剂是在低浓度下可在界面上吸附并改变界面能的一类物质。正如第一章所介绍的,表面活性剂的两亲化学性质使其具有明显的降低表面张力的能力。以空气-水界面为例,产生吸附的力来源于体相内的疏水作用。由于水分子之间存在范德华力及氢键,两亲分子通过其疏水基团影响到水所形成的结构,使体系的自由能升高,这就是疏水效应<sup>[1]</sup>。表面活性剂分子到达界面所需的功要比水分子所需的功小得多,因此表面活性剂向表面聚集是一个自发和优先的过程。其结果是在气-液界面产生新的表面和定向的表面活性剂单分子层。在该表面单分子层中,两亲分子的疏水基团向外,而头基指向内部,即水相。为抵抗在正常表面张力作用下表面收缩的趋势,两亲分子使表面(或膨胀)压力 $\pi$ 增加,并因此降低溶液表面张力 $\gamma$ 。表面压力定义为 $\pi = \gamma_0 - \gamma$ ,式中 $\gamma_0$ 为无两亲分子时空气-水界面的表面张力。



尽管不同结构的表面活性剂分子有不同的吸附浓度范围和速率,但在临界胶束浓度(CMC)以上均会在体相发生聚集。在 CMC 处,两亲分子在界面达到(接近)最大吸附,同时进一步使表面自由能最小化,分子开始在体相聚集。在 CMC 之上,体系由吸附在界面的表面活性剂单分子层、游离表面活性剂分子和体相中的表面活性剂胶束组成,且此三相达到平衡。胶束的结构和形成将在 2.3 节中做详细描述。在 CMC 以下,表面活性剂分子以相同的速率到达和离开表面,吸附为动态平衡过程。表面活性剂表面浓度的时间平均值可通过热力学方程(见 2.1.2)直接或间接地定义及计算。

动态表面张力——这是与平衡表面张力相对应的表面活性剂体系的一个重要性质,在许多重要工业和生物应用中起决定作用<sup>[2-5]</sup>,例如在印刷和衣料印染过程中,由于新界面不断地产生,致使表面张力无法达到平衡,任何表面活性剂溶液中的平衡都不会立刻达到,而是经由表面活性剂分子首先由体相扩散到表面,然后在界面上吸附和定向排列的过程。因此,表面活性剂溶液中新鲜界面的表面张力与溶剂的表面张力非常接近,随后此动态表面张力会在一定时间内达到一平衡值。基于表面活性剂的类型和浓度不同,达到这一平衡的过程从几毫秒到几天。为了能对表面活性剂的这一动态性质进行控制,充分了解支配表面活性剂分子由体相向界面运动时的主要过程是非常必要的。这一领域的研究已经受到广泛关注,最近的发展动态见参考文献[6~8]。但在目前研究工作中一般所指的表面张力是平衡表面张力。

### 2.1.2 表面超量与热力学吸附

定向单分子层的形成引出了一个相关的基本物理量,即表面超量。其定义为表面活性剂分子在表面层中的浓度与体相浓度之差。Gibbs 率先给出了由组分导致体系表面张力变化的通用热力学处理方法<sup>[9]</sup>。

Gibbs 吸附方程的一个重要近似是对界面的“确切”定位。在表面活性剂水相( $\alpha$ )与水蒸气相( $\beta$ )达到相平衡的前提下,界面是一厚度为  $\tau$  的模糊区域,其性质由  $\alpha$  相到  $\beta$  相不断变化。由于真实界面的性质不好确定,为方便起见假设以一个厚度为 0 的数学平面为界面,在特定值  $X$  处的该界面上下两相被认为分别具有与  $\alpha$  和  $\beta$  相同的性质。图 2.1 为这一理想体系的示意图。

在 Gibbs 划分面定义中,Gibbs 平面的位置  $X$  是以该处溶剂的表面过剩量为 0 确定的。所以溶液组分  $i$  的表面过剩量可表示为

$$\Gamma_i^\sigma = \frac{n_i^\sigma}{A} \quad (2.1.1)$$

式中, $A$  为界面面积,如果体相中  $\alpha$  相和  $\beta$  相延伸至  $XX'$  面,则  $n_i^\sigma$  为溶质组分  $i$