
第二章 界面的聚集与吸附

翻译: 张越 张杰 薛长晖

由字义来讲, 表面活性剂是一类在表面有活性的物质, 这是一个很广的概念, 包括任何液/液、液/气或液/固体系。本章主要论述表面活性剂在水体系中的吸附与聚集现象。为了更好的理解表面活性剂这一概念, 读者可以阅读一些相关的书籍及专论。

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

由于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, 因此界面与表面自由能有关。例如空气-水表面, 由于水分子受到的短程吸引力不平衡, 所以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, 这也解释了液滴与气泡总是趋于球形的这一现象。每单位面积的表面自由能, 定义为表面张力 (γ_0), 即每增加此表面的单位面积 (ΔA) 所需的最小功 (W_{\min}), 表示为: $W_{\min} = \gamma_0 \times \Delta A$ 。另外还用一种不太精确的定义, 即使气液界面上的液膜拉伸单位长度所需的力。

因此, 表面活性剂是在低浓度下吸附即可改变增加界面所需要的功的一类物质。正如第一章介绍的, 由于表面活性剂的双重化学性质, 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。在此体系中, 水分子之间通过范德华力及氢键强烈地相互作用, 两亲分子的存在可以通过其碳氢基团破坏溶剂形成的结构, 使体系的自由能升高。这就是疏水效应[1]。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的多, 因此表面活性剂向表面聚集是一个自发和优先的过程。在气液界面, 这种作用的结果是产生新的表面单位面积和定向的表面活性剂分子单层, 在该表面单层中, 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下表面收缩的趋势，两亲分子使表面压力增加，并因此降低溶液表面张力。表面压力定义为 $\pi = \gamma_0 - \gamma$ ，式中 γ_0 为无两亲分子时空气-水界面的表面张力。

基于表面活性剂分子结构的不同，吸附的浓度范围和速率均会不同，但是在临界胶束浓度(CMC)以上均会发生胶结或聚集。在 CMC 处，两亲分子在界面达到最大吸附，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单分子层、自由单体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 节中做简单描述。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。而表面上表面活性剂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量化。

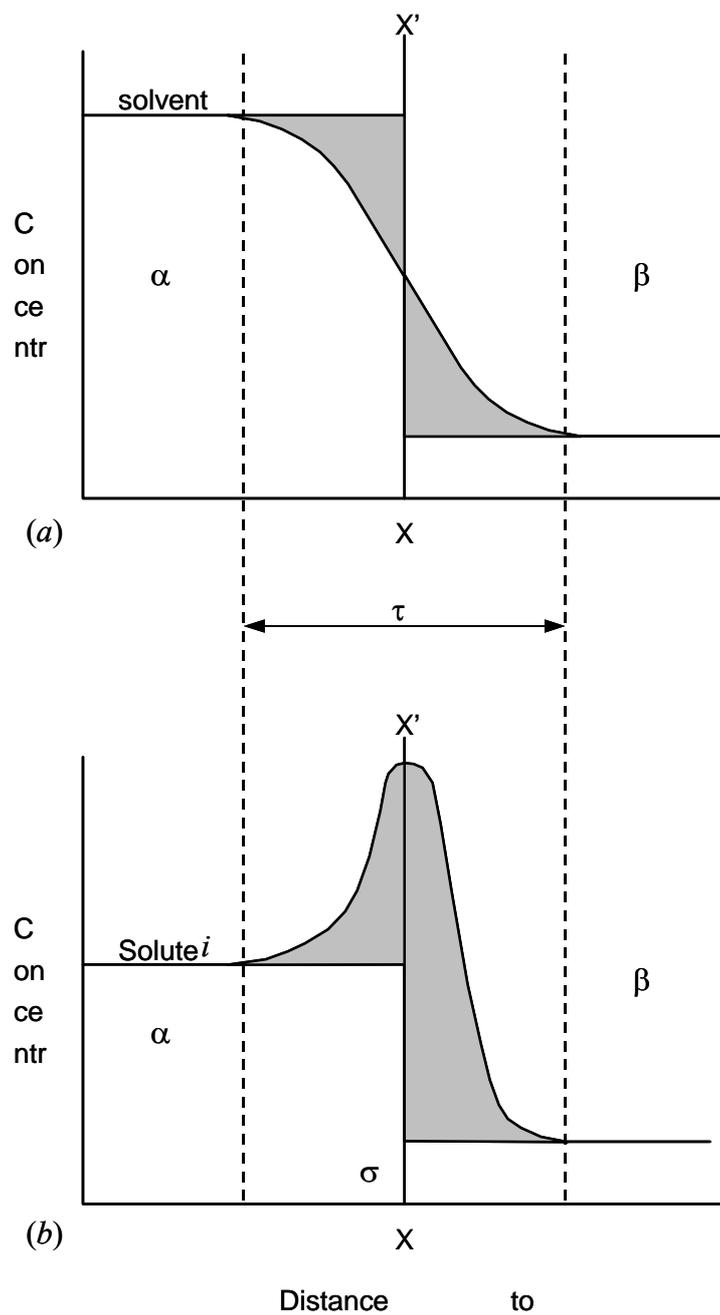
动态表面张力—这是与平衡量相对的表面活性剂体系的一个重要性质，它在许多重要工业和生物应用中起决定作用[2-5]。如印刷和衣料印染过程中，由于新的界面在不断产生导致表面张力无法达到平衡。任何表面活性剂溶液中的平衡表面张力都不会立刻达到，表面活性剂分子必需首先由体相扩散到表面，然后吸附，从而达到在界面定向排列。因此，表面活性剂溶液中新鲜界面的表面张力与溶剂的表面张力非常接近，随后此动态表面张力会在一定时间内达到一平衡值。基于表面活性剂的类型和浓度不同，达到这一平衡的过程可能只用几毫秒，也可能持续几天。为了能对表面活性剂的这一动态性质进行控制，所以充分了解支配表面活性剂分子由体相向界面运动时的主要过程是非常必要的。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不对表面张力此加以区分，都当作平衡表面张力对待。

2.1.2 表面超量与热力学吸附

由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。此概念定义为表面活性剂分子在表面层中的浓度相对于体相浓度之差。Gibbs 率先给出了应用于由组分导致体系表面张力变化的通用热力学处理方法[9]。

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（ α ）与水蒸气相（ β ）达到相平衡的前提下，界面是一厚度为 τ 的模糊区域，其性质由 α 相到 β 相不断变化。由于真实界面的性质不好确定，所以一个方便的假设就是假设一个厚度为 0 的数学平面为界面，在特定值 X 该界面上下两相被认为分别具有与 α 和 β 相同的性质。图 2.1 为这一理想体系的示意图。

图 2.1 在 Gibbs 剖面法中，定义表面过剩浓度为 Γ ，如图(a)所示.Gibbs 平面为溶剂过剩浓度为 0 的平面（图中平面两侧的阴影区面积相等）。图(b)中，组分 i 的表面过剩即为该组分在 Gibbs 平面两侧组分浓度（阴影区）的差值。



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。所以组分的表面过剩量可表示为

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

其中，A 为界面面积，如果体相中 α 相和 β 相延伸至 XX' 面，则 n_i^σ 为组分 i 在表面相 σ 中相比于等量体相的过剩量。 Γ_i^σ 可正可负，其值依赖于 XX' 面的位置。

包括 α 相和 β 相在内的整个体系的内能为

$$\begin{aligned} U &= U^\alpha + U^\beta + U^\sigma \\ U^\alpha &= TS^\alpha - PV^\alpha + \sum_i \mu_i n_i^\alpha \\ U^\beta &= TS^\beta - PV^\beta + \sum_i \mu_i n_i^\beta \end{aligned} \quad (2.1.2)$$

界面相 σ 对应的热力学内能表达为

$$U^\sigma = TS^\sigma + \gamma A + \sum_i \mu_i n_i^\sigma \quad (2.1.3)$$

当 T, S, A, μ, n 变化为无穷小时，方程式 2.1.3 变化为

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + S^\sigma dT + \gamma dA + Ad\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i \quad (2.1.4)$$

在小的可逆变化过程中，任意体相的内能微分形式为

$$dU = TdS - PdV + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.1.5)$$

界面区类似的内能微分形式为

$$dU^\sigma = TdS^\sigma + \gamma dA + \sum_i \mu_i dn_i^\sigma \quad (2.1.6)$$

方程 2.1.4 减去 2.1.6，得

$$S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0 \quad (2.1.7)$$

在恒定温度下，并且组分 i 的表面超量如方程 2.1.9 所示为 Γ_i^σ ，则 Gibbs 方程的通用形式为

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i^\sigma d\mu_i \quad (2.1.8)$$

对于由溶剂和溶质组成的简单体系，分别以下标 1 和 2 代表溶质和溶剂，则方程 2.1.8 表示为

$$d\gamma = -\Gamma_1^\sigma d\mu_1 - \Gamma_2^\sigma d\mu_2 \quad (2.1.9)$$

由于在选择 Gibbs 划分面时，取 $\Gamma_1^\sigma = 0$ ，则方程 2.1.9 简化为

$$d\gamma = -\Gamma_2^\sigma d\mu_2 \quad (2.1.10)$$

式中 Γ_2^σ 为溶质的表面过剩浓度。

化学势表示为

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln a_i \quad \text{so} \quad d\mu_i = \text{cste} + RT d \ln a_i \quad (2.1.11)$$

式中 μ_i° 代表组分 i 在 1 个大气压、298K 时的标准化学势。

对于非解离性物质（如非离子表面活性剂）应用方程式 2.1.10 得出 Gibbs 方程的通用形式为

$$d\gamma = -\Gamma_2^\sigma RT d \ln a_2 \quad (2.1.12)$$

或

$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} \quad (2.1.13)$$

对解离性溶质（如 R^+M^- 型的离子型表面活性剂），当假设其低于 CMC 时为理想状态时，方程 2.1.12 变为

$$d\gamma = -\Gamma_R^\sigma d\mu_R - \Gamma_M^\sigma d\mu_M \quad (2.1.14)$$

在不加电解质时，界面的电中性要求 $\Gamma_R^\sigma = \Gamma_M^\sigma$ ，引入平均离子活度 $a_2 = (a_R a_M)^{1/2}$ ，代入方程 2.1.14，即得 1: 1 型解离溶质的 Gibbs 方程

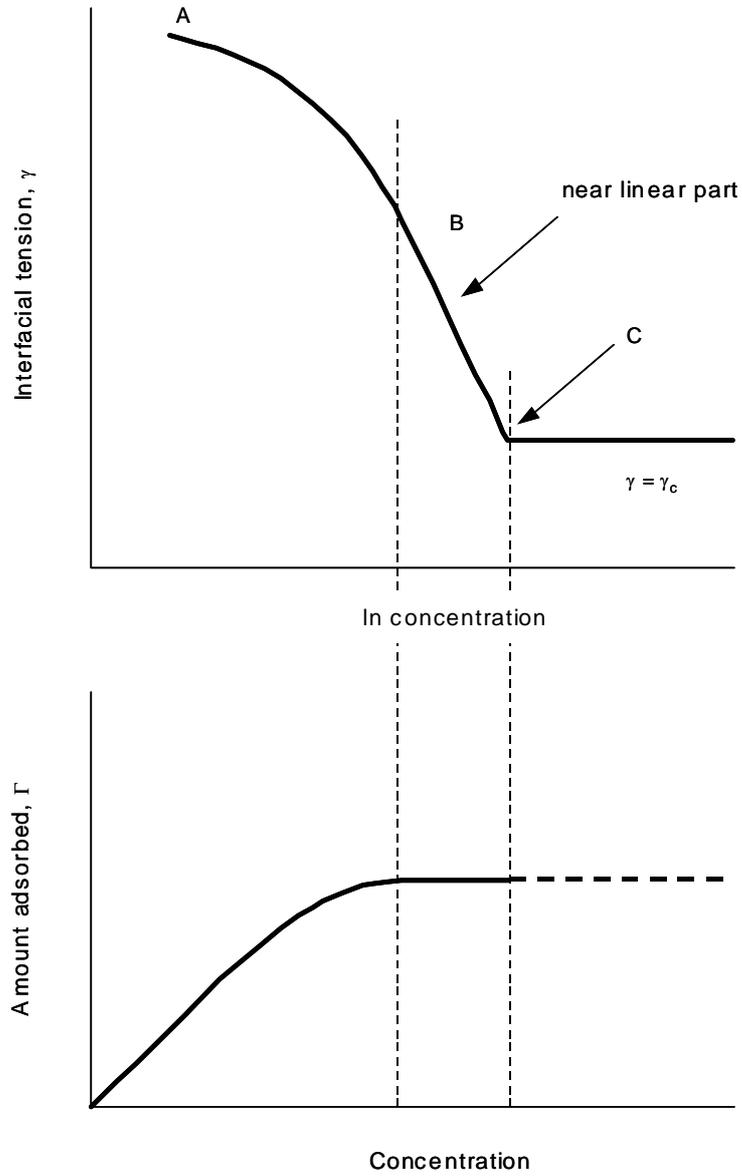
$$\Gamma_2^\sigma = -\frac{1}{2RT} \frac{d\gamma}{d \ln a_2} \quad (2.1.15)$$

在加入过量电解质（即盐量足以削弱静电效应）且电解质的反离子 M^+ 与表面活性剂的反离子相同的条件下，则 M^+ 的活度为常数，得出 Gibbs 方程中的前因子为 1，此时得到的方程与 2.1.13 相同，所以方程 2.1.13 在此条件下仍然适用。

对于如表面活性剂等界面有强烈吸附的物质，微小的体相浓度变化即可引起界面张力（表面张力）的较大变化。与此关联的实际应用就是通过测量界面张力和溶质浓度的关系得到物质在界面的相对吸附及表面活性等性质。值得注意的是：对于稀表面活性剂体系，在方程 2.1.13 和 2.1.15 中可用浓度代替活度，且精度影响不大。

图 2.2 给出了随表面活性剂浓度的增加，水的表面张力的降低典型过程，同时显示了 Gibbs 方程（2.1.13 或 2.1.15）如何确定表面吸附量。在低浓度区，随着组分 2 表面超量的增加（由 A 区向 B 区），可观察到体系表面张力的降低（25°C 时纯水的表面张力为 72.5mN）。在浓度接近 CMC 时，表面张力趋于一个定值，此时表面张力曲线基本为直线（B 区到 C 区）。

图 2.2 由表面张力测量及 Gibbs 吸附方程确定界面吸附等温线



最近对离子表面活性剂的 Gibbs 前因子项的讨论较多（例如参考文献 10-13）。主要问题集中于：是否离子表面活性剂能完全解离，从而得出前因子值为 2；或者其不能完全解离，而是在其表面附近存在一个过渡层，从而得出一个较低的前因子值。最近通过结合表面张力以及中子反射等能够直接测定表面超量的测量技术，证实了对于离子表面活性剂采用前因子值为 2 是合理的[14]。

尽管在液-液、液-气界面吸附中 Gibbs 等式是最普遍、最常用的数学关系式，但其他情况下一些等温吸附则可以用 Langmuir[15]、Szyszkowski[16]、Frumkin[17]方程来表示。Guggenheim 和 Adam 通过不同的分平面法将界面区划分成单独一相（即界面相，且体积有限）[18]，从而简化了 Gibbs 等式。

2.1.3 表面活性剂吸附的效率和效能

表面活性剂在降低溶液表面张力上的性能可以通过以下两方面衡量：（1）溶液降低到指定表面张力所需表面活性剂浓度。（2）不考虑加入表面活性剂的浓度情况下，该表面活性剂所能产生的最低表面张力。即表面活性剂的效率和效能问题。

测定表面活性剂吸附效率的一个很好的测量方法就是测定表面张力下降 20 mN m⁻¹ 所需表面活性剂浓度。在此条件下，表面活性剂浓度接近于在界面产生最大吸附所需最小浓度。Frumkin 等式证明了这一点（2.1.16），该等式将表面张力（或表面压 π ）的下降和表面超量联系起来。

$$\gamma_0 - \gamma = \pi = -2.303RT \Gamma_m \log \left(1 - \frac{\Gamma_l}{\Gamma_m} \right) \quad (2.1.16)$$

最大表面超量一般位于 $1 - 4.4 \times 10^{-10}$ mol cm⁻² 范围内 [19]：当 25°C 下表面张力下降 20 mN m⁻¹ 时，通过等式 2.1.16 可以算出表面有 84-99.9% 被饱和。对应此时表面活性剂浓度的负对数值记为 pC₂₀，由于表面活性剂分子由液态体相到界面所产生的自由能变化 ΔG° 与该值相关，所以 pC₂₀ 是非常有用的量。这样，通过表面活性剂分子中不同基团（例如亚甲基、端甲基、头基等）自由能的变化，就可以将表面活性剂吸附效率和分子基团结构联系起来。特别是对于给定的直链

表面活性剂同系物 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{-M}$ (M 是亲水头基, n 是疏水链中亚甲基数) 水溶液, 当体系表面压 $\pi = 20 \text{ mN m}^{-1}$ 时, 标准吸附自由能为

$$\Delta G^\circ = n\Delta G^\circ(-\text{CH}_2-) + \Delta G^\circ(\text{M}) + \Delta G^\circ(\text{CH}_3-) \quad (2.1.17)$$

吸附效率可以通过下面等式直接与疏水链长 (在保持亲水基不变情况下) 关联起来

$$-\log(C)_{20} = pC_{20} = n \left[\frac{-\Delta G^\circ(-\text{CH}_2-)}{2.303RT} \right] + \text{constant} \quad (2.1.18)$$

其中 $\Delta G^\circ(\text{M})$ 被认为是常量, 活度系数为 1, 而且假设疏水链长增加时 Γ_m 不发生明显变化。由上式可看出: 效率因子 pC_{20} 随疏水链碳原子数增长而线性增长。Traube 规则 (等式 2.1.19) 也表明了这一点。

$$\log C_s = B - n \log K_T \quad (2.1.19)$$

其中, C_s 是表面活性剂浓度, B 为常数, n 是同系物疏水基链长, K_T 是 Traube 常数。对于直碳氢链表面活性剂来说, K_T 值在 3 附近[21]。或由等式 2.1.18 类推可得

$$\frac{C_n}{C_{n+1}} = K_T = \exp \left[\frac{-\Delta G^\circ(-\text{CH}_2-)}{2RT} \right] \quad (2.1.20)$$

此外, 化合物中的苯环相当于 3.5 个正常 $-\text{CH}_2-$ 基团。

较大的 pC_{20} 值表明表面活性剂在界面吸附更有效, 同时在降低表面张力上效率更高。其他能够增加表面活性剂效率的主要因素可以总结如下

- 在相同碳数下, 直链烷基疏水基比支链烷基效率更高。
- 单亲水基位于疏水基团尾部时比位于疏水基团中部效率高。
- 非离子或两性表面活性剂比离子表面活性剂效率高。

对离子表面活性剂而言, 通过 (a) 用束缚能力更大 (水化能力差) 的反离子, (b) 增加水相中离子强度都可以使有效电荷减少, 提高吸附效率。

采用表面张力降低 20 mN m^{-1} 作为衡量表面活性剂吸附效率的标准值虽然方便，但却有一些随意性。此外，在体系表面压低于 20 mN m^{-1} 或体系内表面活性剂的最大表面超量明显不同时，上述标准值就不适用了。Pitt 等 [22] 通过定义 $\Delta\gamma$ 为体系在 CMC 时表面压的一半来解决上述问题。

表面活性剂的性能也可以通过 *吸附效能* 来讨论。一般是不考虑表面活性剂浓度，而由表面活性剂所能达到的最小表面张力 γ_{\min} 或用界面达到饱和时（即达到最大吸附量 Γ_m 时）的表面超量浓度衡量。 Γ_m 和 γ_{\min} 主要由临界胶束浓度决定，而对于某些离子表面活性剂的 Γ_m 和 γ_{\min} 则主要由溶解度上的限制以及 Krafft 点决定，在 2.2.1 部分将进一步对此简要描述。通过 Gibbs 吸附等式， Γ_m 能给出界面堆积情况，所以吸附效能对于决定表面活性剂的发泡性、润湿性、乳化性等特性方面非常重要。

表面活性剂的吸附效率和吸附效能并不一致，正如 Rosen 所得数据显示的那样，表面活性剂常常在低浓度下能显著降低表面张力（即吸附效率高），但 Γ_m 值却很低（对应吸附效能低）。在决定表面活性剂效率时，分子结构的影响基本只在热力学范畴起作用，但在决定表面活性剂效能时，分子吸附膜中亲水基和疏水基的相对大小却直接与吸附效能有关。每个分子所占据的面积既由疏水链横截面积决定，也由达到头基最紧密堆积所需面积决定，而不考虑那种效应更大。因此，表面活性剂膜的紧密或松散堆积导致了差异很大的界面性质。例如，直链且具有大亲水基（相对于疏水链横截面）的表面活性剂倾向于形成紧密、高效的界面堆积。而支链、多链或疏水基较大则阻止分子在界面形成有效紧密堆积。此外，在单直链表面活性剂体系中，从 C8 到 C20 增加碳氢链长度几乎对吸附有效性没有影响[19]。

2.2 表面活性剂的溶解性

在水溶液中，当所有界面均被饱和后，体系能量的降低可通过其它方式来继续。根据体系的组成不同，表面活性剂分子在聚集形式（包括胶束、液晶、双层结构或囊泡等）中所起的作用不同。其中一个方式的物理表现就是表面活性剂可以由溶液中结晶或沉淀，即与体相分离。通常大多表面活性剂在水中有足够的溶

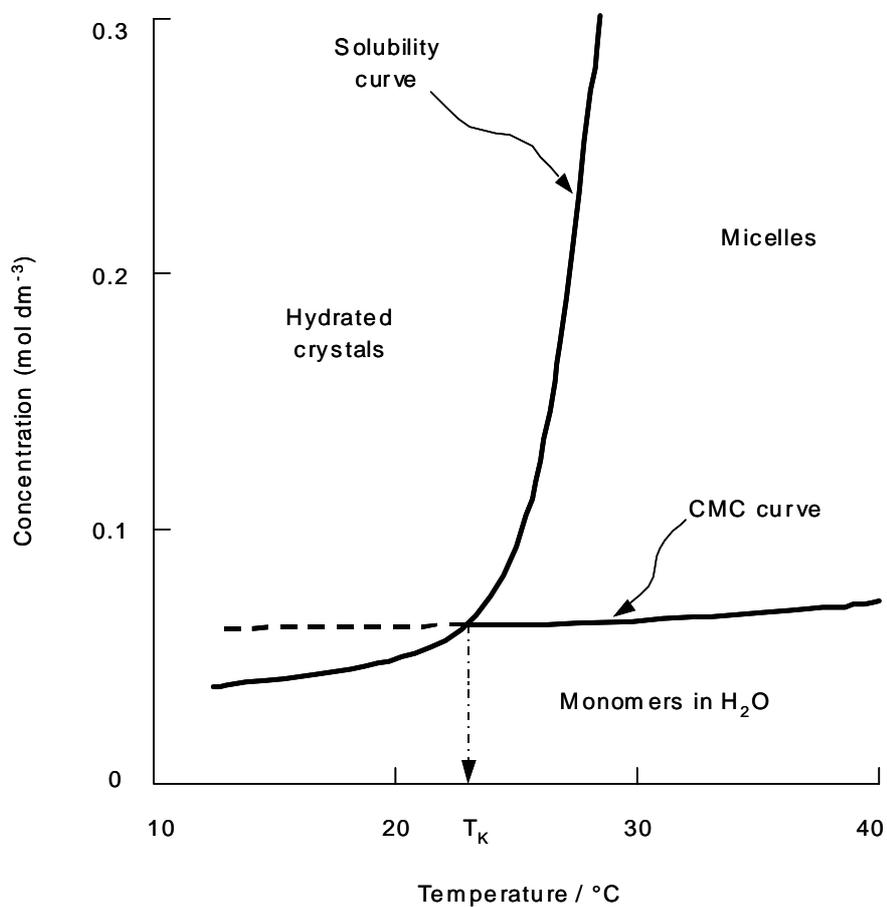
解性，但其溶解性受疏水基长度、头基性质、反离子的化合价、溶液环境等影响，尤其是温度的影响较大。

2.2.1 Krafft 温度

对大多数溶质来说，其水中溶解度会随温度的增长而增加。但是，对最初不溶的离子型表面活性剂而言，当常常在某一温度后，其溶解度会突然增大。这就是所谓的 Krafft 点或 Krafft 温度，即 T_K ，其定义为溶解度曲线和 CMC 曲线的交叉点，即在此温度下，表面活性剂单体的溶解度与其同温度下的 CMC 相等。图示见图 2.3。在 T_K 点以下，表面活性剂单体仅与其水合晶体平衡存在，但在 T_K 之上，就有了胶束的形成，由此也大大增加了其溶解性。

离子表面活性剂的 Krafft 点随反离子、烷链长度、链结构的不同而不同。对 Krafft 点的认识在许多应用中是至关重要的，因为在 Krafft 点以下，这些表面活性剂不能充分体现其作用，因此也就没有临界表面张力和胶束形成等典型特征。具有较低 Krafft 点而且能有效降低表面张力的表面活性剂通常可以通过引入长的支链、不饱和键或大的亲水基而得到，因为这些基团的引入可降低分子间的促进结晶的相互作用。

图 2.3 Krafft 温度 (T_K) 为表面活性剂的溶解度与临界胶束浓度相等的点。在 T_K 之上，表面活性剂分子形成分散相，而在 T_K 以下，以水合晶体的形式存在。



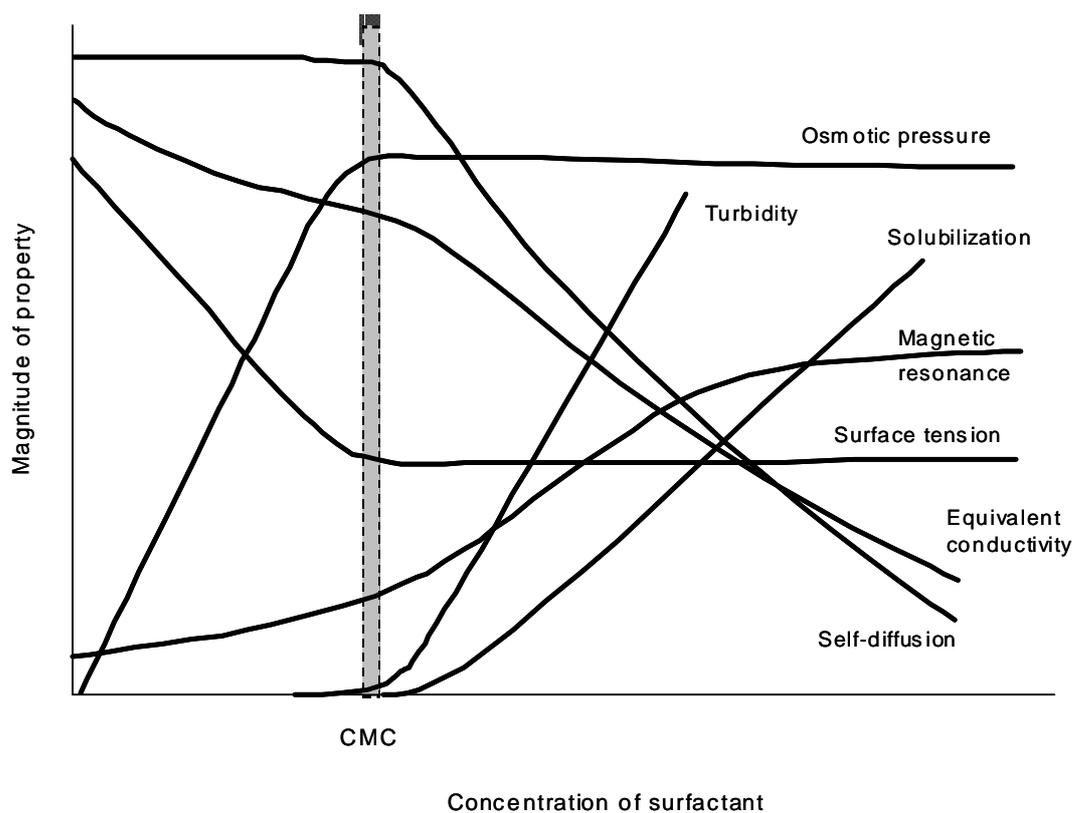
2.2.2 浊点

对于非离子表面活性剂，常常发现是在某一特定的温度下，透明胶束溶液会明显浑浊，这就是通常所说的浊点。在高于此温度下，表面活性剂体系发生相分离。浊点之上的体系是由浓度等于此温度下 CMC 的无胶束稀溶液和含大量表面活性剂的胶束相组成。由于聚集数的快速增大和胶束间排斥力的降低 [2 4, 2 5]，引起富含胶束相与无胶束相的密度产生较大差异从而使体系发生相分离。由于形成的大胶束对光有强烈的散射作用，使溶液变的明显浑浊。与 Krafft 温度相似，浊点也受化学结构的影响。对聚氧乙烯 (POE) 型非离子表面活性剂而言，对于给定疏水基团，浊点随分子中 OE 含量的增加而升高。对于 OE 含量相同的表面活性剂，可以通过减小其疏水基尺寸、加宽 POE 链长分布以及对疏水基支链化来降低浊点。

2.3 胶束化

在表面活性剂浓度足够高时，除了能形成定向界面单分子层外，表面活性剂还能聚集成胶束形态。典型的胶束由 50-100 个表面活性剂分子组成，胶束的大小和形状是由几何因素和能量因素来决定的。胶束是在一个非常小的确定区域内形成的，这一区域称做临界胶束浓度 (CMC)。在 CMC 之上，游离的表面活性剂单体的浓度保持不变，而多余的表面活性剂则形成胶束。由此，表面活性剂溶液的许多平衡或动态性质均在该浓度范围内发生突变。

图 2.4 表面活性剂溶液的一些物理特性随浓度变化的示意图



2.3.1 胶束化过程的热力学

胶束是一个动态的概念，也就是说胶束是分子以微秒级时间单位在聚集相和溶液相中不断高速交换的结果。这种不断的形成-解离过程依赖于体系中各种相互作用力的一种微妙平衡。体系中的相互作用主要来自于：（1）碳氢链—水相互作用，（2）碳氢链—碳氢链相互作用，（3）头基—头基相互作用，（4）头基的溶剂化作用。因此，胶束化过程的净自由能变化可以用下式表示

$$\Delta G_m = \Delta G(\text{HC}) + \Delta G(\text{contact}) + \Delta G(\text{packing}) + \Delta G(\text{HG}) \quad (2.3.1)$$

其中

- $\Delta G(\text{HC})$ 是碳氢链由水相到胶束的类似油性内核的自由能变化。
- $\Delta G(\text{contact})$ 是由溶剂与碳氢链在胶束中接触而引起的表面自由能变化。
- $\Delta G(\text{packing})$ 是由于碳氢链被局限于胶束内核而引起的自由能变化。
- $\Delta G(\text{HG})$ 是由于头基间空间构象影响以及静电等相互作用引起的自由能变化。

表面活性剂分子聚集的部分原因是由分子疏水基团有在溶剂中形成油性微区从而趋向于减少与水的接触引起的。这样，在溶剂内形成的油性微区中烃链间的相互作用被最大化成为主要相互作用，而亲水基团却仍由水所包围。

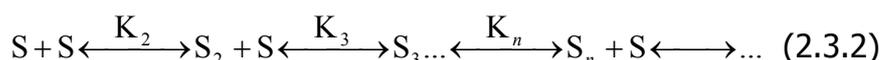
传统的胶束化热力学是基于 Gibbs-Helmholtz 等式 ($\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$) 提出的。室温下的胶束化过程可以由小的正值焓变 ΔH_m ，以及大的正值熵变 ΔS_m 来表征。其中，后者被认为是导致 ΔG_m 负值的主要原因，所以导致了胶束化是一个熵驱动过程的争议性论点的提出。考虑到胶束化是表面活性剂分子由单体到有序聚合体的变化过程，所以从构象熵变角度考虑熵变应得负值，这与熵驱动论点中大的正熵变相矛盾。此外，由于碳氢链在水中很难溶解应有高的溶解焓，所以 ΔH_m 应该是一个较大的值，这也与熵驱动观点矛盾。

对于这些矛盾的一般解释为：当碳氢链由水分子包围时，水分子形成一种笼状空腔结构（也就是水分子在微小的晶状固体周围形成了包裹溶质的笼子），因

此导致了有效氢键在数量和强度上的增加[27]。因此，碳氢分子的主要作用就是增加了周围水分子结构上有序程度。这也是疏水效应的一个主要表现，Tanford [1]为了解释烃类物质在水中的轻微溶解而详细研究了疏水效应这一课题。在胶束形成过程中，其反向过程也在进行：当疏水部分聚集时，破坏了围绕碳氢链的高度结构化水分子结构，从而解释了表观上大的正值熵变 ΔS_m 。其他一些研究者也引用了水结构的概念解释上述矛盾[28, 29]。

然而，上述论点并不能解释最近在较高温度（最高 166℃）的水体系以及以胍类物质为溶剂的体系中的研究发现[30]。在此类体系中，水失去了其大多数的特定结构性质，从而不可能在疏水物质周围形成结构化水。

表面活性剂单体分子 S 的胶束化机理可以由下列等式表示：



其中，平衡常数 K_n 中 $n = 2 - \infty$ ，聚集过程中不同的额热力学参数(ΔG° , ΔH° , ΔS°)也可以用平衡常数 K_n 表示。但每个 K_n 不能被单独测量，所以必须通过一系列近似得到这一自组合过程的热力学模型。有两个不十分精确但十分常见的模型：质量作用模型和相分离模型。在质量作用模型中，考虑到在 CMC 附近的球状胶束大小非常有限，因此假设 K_n 值中只有一个是主要的，胶束和单体处在如下平衡中



n 是表面活性剂分子 S 的个数，而且与胶束的形成有关（即胶束聚集数）。在相分离模型中，胶束被认为是体系在 CMC 值上形成的一个新相。以下式表示



其中 m 是在溶液中自由状态的表面活性剂分子个数， S_n 为新相。在上述两种模型中，表面活性剂胶束和单体分子之间的平衡都由对应的平衡常数 K_m 表示，即

$$K_m = \frac{[\text{micelles}]}{[\text{monomers}]^n} = \frac{[S_n]}{[S]^n} \quad (2.3.5)$$

其中，括号项为相应的摩尔浓度， n 为胶束含分子单体的个数（聚集数）。尽管胶束化本身是非理想化过程，但仍通过等式 2.3.5 假设了浓度表示的胶束化过程。

由等式 2.3.5，胶束化过程中每摩尔胶束的标准自由能为

$$\Delta G_m^\circ = -RT \ln K_m = -RT \ln S_n + nRT \ln S \quad (2.3.6)$$

而每摩尔表面活性剂分子的标准自由能变化为

$$\frac{\Delta G_m^\circ}{n} = -\frac{RT}{n} \ln S_n + RT \ln S \quad (2.3.7)$$

在 CMC 或 CMC 附近时， $S \approx S_n$ ，所以等式 2.3.7 右边第一项可以忽略，所以每摩尔非离子表面活性剂分子的标准自由能变化可以近似表示为

$$\Delta G_{M,m}^\circ \approx RT \ln(\text{CMC}) \quad (2.3.8)$$

在离子表面活性剂条件下，由于存在相应的反离子，所以必须考虑反离子与表面活性剂分子以及胶束的结合情况，所以质量作用等式以下式表示



其中 C 为自由状态反离子的浓度，表面活性剂分子在胶束中的离解度 α 由等式 $\alpha = p/n$ 给出。

等式 2.3.5 在离子表面活性剂情况下可表示为

$$K_m = \frac{[S_n]}{[S^x]^n \times [C^y]^{(n-p)}} \quad (2.3.10)$$

其中 p 为参与胶束形成，但未被胶束束缚的反离子浓度。由此，胶束形成的标准自由能可以用下式表示

$$\Delta G_m^\circ = -RT \left\{ \ln[S_n] - n \ln[S^x] - (n-p) \ln[C^y] \right\} \quad (2.3.11)$$

在 CMC 附近，对于完全离子化的表面活性剂有： $[S^{(+)}] = [C^{(-)}] = \text{CMC}$ ，由此近似可以得出每摩尔表面活性剂的标准自由能变化，即

$$\Delta G_{M,m}^\circ \approx RT \left(2 - \frac{p}{n} \right) \ln(\text{CMC}) \quad (2.3.12)$$

当离子表面活性剂胶束处在高电解质浓度下时，等式 2.3.12 可以简化为应用于非离子表面活性剂的等式 2.3.8。

由 Gibbs 函数以及热力学第二定律，非离子表面活性剂的 ΔS° 可以如下表示

$$\Delta S^\circ = -\frac{d(\Delta G^\circ)}{dT} = -RT \frac{d \ln(\text{CMC})}{dT} - R \ln(\text{CMC}) \quad (2.3.13)$$

由 Gibbs 函数以及等式 2.3.8 和 2.3.13，非离子表面活性剂形成胶束的焓变 ΔH° 可以如下表示

$$\Delta H^\circ = \Delta G^\circ + T \Delta S^\circ = -RT^2 \frac{d \ln(\text{CMC})}{dT} \quad (2.3.14)$$

对于离子表面活性剂有

$$\Delta H^\circ = -RT^2 \left(2 - \frac{p}{n} \right) \frac{d \ln(\text{CMC})}{dT} \quad (2.3.15)$$

但是相分离模型和质量作用模型都有不足。首先是有关活性因子的假设：相比于在稀溶液体系中表面活性剂单体，不应将较大粒径和较多电荷的胶束体系当成理想体系处理。但上述模型对目前研究的一般体系仍然适用。另一缺陷就是假设胶束的单分散性。多平衡模型的提出弥补了这一缺陷。多平衡模型是质量作用模型的扩展，该模型使胶束聚集数的分布函数能够被计算。参考文献[33-35]中详细解释了该模型以及其起源。

2.3.2 影响 CMC 的因素

有很多因素都能显著影响 CMC。正如下面将要讨论到的，表面活性剂的结构是最主要的影响因素。其次，例如反离子的性质、添加剂的存在、温度改变等因素对 CMC 的影响也很重要，在讨论 CMC 时也应该考虑这些因素。

疏水基团：“尾巴”

碳氢链长度是决定 CMC 的一个主要因素。对于单碳链表面活性剂同系物而言，CMC 随疏水基团链碳原子数增长而呈对数形式降低。关系式一般符合 Klevens 等式[36]

$$\log_{10}(\text{CMC}) = A - Bn_c \quad (2.3.16)$$

其中 A 和 B 在确定的同系物和温度下为常数， n_c 是碳氢链 $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ 的碳原子数。常数 A 随疏水基团的个数和性质而改变，而对于单离子头基的所有链烷烃盐类表面活性剂来说，B 是近似等于 $\log_{10} 2$ ($B \approx 0.29 - 0.30$) 的常数。

有趣的是，等式 2.3.16 仍然适用于直链双烷基磺基琥珀酸酯 [37]，而且 $B \approx 0.62$ ，近似等于单链化合物 B 值的两倍。在疏水基团中烷烃链的支链以及双键、芳香基团以及其他极性基团都对 CMC 有显著影响。在碳氢类表面活性剂中，相比与直链表面活性剂，疏水基团的支链会导致 CMC 升高[19]，而链上接入一个苯环相当于增加 3.5 个碳原子。

亲水基团

对于含有同样碳氢链的表面活性剂，亲水性质的不同（如离子表面活性剂与非离子表面活性剂）对 CMC 值也有很重要的影响。例如，C12 烃链的离子表面活性剂的 CMC 在 $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 范围内，而相同疏水烃链的非离子表面活性剂的 CMC 在 $1 \times 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ 范围内。由于胶束形成的主要推动力是上面讨论到的熵驱动，所以离子基团的性质对 CMC 没有显著影响。

反离子影响

离子表面活性剂胶束的形成是与溶剂与离子极性头基间相互作用密切相关的。对于完全离子化的离子表面活性剂极性头基而言，头基之间的静电斥力很大，所以增大离子束缚程度会导致 CMC 降低。对于一个给定疏水链和离子头基的表面活性剂，CMC 以 $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Cs}^+ > \text{N}(\text{CH}_3)_4^+ > \text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4^+ > \text{Ca}^{2+} \approx \text{Mg}^{2+}$ 顺序降低。对于如十二烷基三甲基卤化铵等阳离子表面活性剂而言，CMC 随 $\text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 的顺序降低。此外，反离子电荷的不同也对 CMC 有显著影响。将反离子电荷由一价变为二价、三价会使 CMC 发生突降。

加盐影响

加入惰性电解质会使大多数表面活性剂 CMC 减低。而离子表面活性剂对外加盐更加敏感。加盐的主要影响是部分屏蔽了极性头基之间的静电斥力，从而降低 CMC。对于离子表面活性剂来说，电解质的影响可以由以下实验性定量公式表示

$$\log_{10}(\text{CMC}) = -a \log_{10} C_i + b \quad (2.3.17)$$

加盐对非离子表面活性剂和两性表面活性剂也有类似影响，但公式 2.3.17 却不适用。

温度影响

温度对胶束形成过程的影响一般较弱，温度在胶束形成过程中的影响仅仅反映在结合力、热容、体积等的微小变化上。但温度对 CMC 的影响却十分复杂。例如，在温度由 0 到 70°C 变化时，大多数离子表面活性剂的 CMC 都会出现一个最小值 [38]。正如 2.2 部分讨论过的那样，温度的主要影响表现为 Krafft 点和浊点。

2.3.3 胶束结构和分子堆积

早期研究[39, 40]显示：单烷基疏水链离子表面活性剂形成球状胶束。特别是 Hartley[41]在 1936 年对球状胶束的描述。他认为离子表面活性剂烷基链形成类似液态烃的球状胶束的内核，而极性基团形成了带电的表面。随后，由于两性、以及非离子表面活性剂的出现，发现胶束可以有不同的形状。胶束在几何形状上的不同被认为主要由表面活性剂的结构以及环境因素（浓度、温度、pH、电解质含量等）决定。

在胶束形成过程中，分子的几何形状起着重要的作用，而且能够帮助人们理解表面活性剂的堆积方式。主要的表面活性剂聚集方式有：球状胶束、囊泡、双层结构、反相胶束等。正如以前讨论的那样，表面活性剂自组合过程是由以下两种相反作用所控制：碳氢链—水相互作用和头基相互作用。前者能够迫使表面活性剂分子脱离水环境，促使胶束形成。而后者却起相反作用。这两种作用可以分别被认为是碳氢链引起的界面张力中的吸引作用和由亲水基团引起的界面张力中的斥力作用。最近，Mitchell 和 Ninham[42]以及 Israelachvili[43]重新解释了这一个基本观点并将之量化，最终得出结论：表面活性剂的聚集是由平衡的分子几何形状控制。简而言之，和三个关键几何特征密切联系的总体自由能与分子几何形状有密切联系（图 2.5）。

- 头基所占的最小界面面积, a_0 ;
- 疏水尾基的体积(s), v_t ;
- 胶束内核烃链最大伸展长度, l_c .

形成球状胶束要求 l_c 等于或小于胶束内核半径 R_{mic} 。因此，对于球状胶束的聚集数就可以通过胶束内核和表面活性剂疏水链长 v 以下式表示：

$$N = V_{mic} / v = \left[(4/3)\pi R_{mic}^3 \right] / v \quad (2.3.18)$$

或者以胶束面积 A_{mic} 和表面活性剂分子横截面积 a_0 以下式表示

$$N = A_{\text{mic}} / a_0 = [4\pi R_{\text{mic}}^2] / a_0 \quad (2.3.19)$$

将等式 2.3.18 和 2.3.19 联立, 则推出

$$v/(a_0 R_{\text{mic}}) = 1/3 \quad (2.3.20)$$

对于球形胶束, l_c 不可能大于 R_{mic} , 所以对球形胶束有

$$v/(a_0 l_c) \leq 1/3 \quad (2.3.21)$$

一般来说, 可以将临界堆积因子 P_c 按下体积与表面比定义

$$P_c = v/(a_0 l_c) \quad (2.3.22)$$

其中参数 v 随疏水基团的碳链长度、链不饱和度、支链情况、以及其它相容性疏水基团的作用变化而变化, 而 a_0 主要是由静电作用和头基的水化作用决定。由于通过 P_c 能预测聚集体的形状和尺寸, 所以 P_c 是一个非常有用的性质。在整个几何可能范围内的表面活性剂可预测的聚集体特征见表 2.1 和图 2.6

Table 2.1 与表面活性剂临界堆积因子, $P_c = v/a_0 l_c$ 相关的聚集体特征

P_c	表面活性剂特征	预测的聚集结构
<0.33	单碳链大极性头基的表面活性剂	球形或椭球形
0.33-0.5	单碳链小极性头基的表面活性剂, 或存在大量电解质下的离子表面活性剂	大的圆柱状或棒状胶束
0.5-1.0	有大极性头基和柔软双长链的表面活性剂	囊泡或柔软的双层结构
1.0	有小极性头基和硬双长链的表面活性剂	平面延伸的双层结构
>1.0	有小极性头基和双长链体积很大的表面活性剂	反相胶束

Figure 2.5 ; 临界堆积因子 P_c (或表面活性剂分子数) 和无因次量 $P_c = v/a_0l_c$ 中表面活性剂疏水部分的伸展长度、体积以及头基面积关系, (After Israelachvili [43] p. 247)

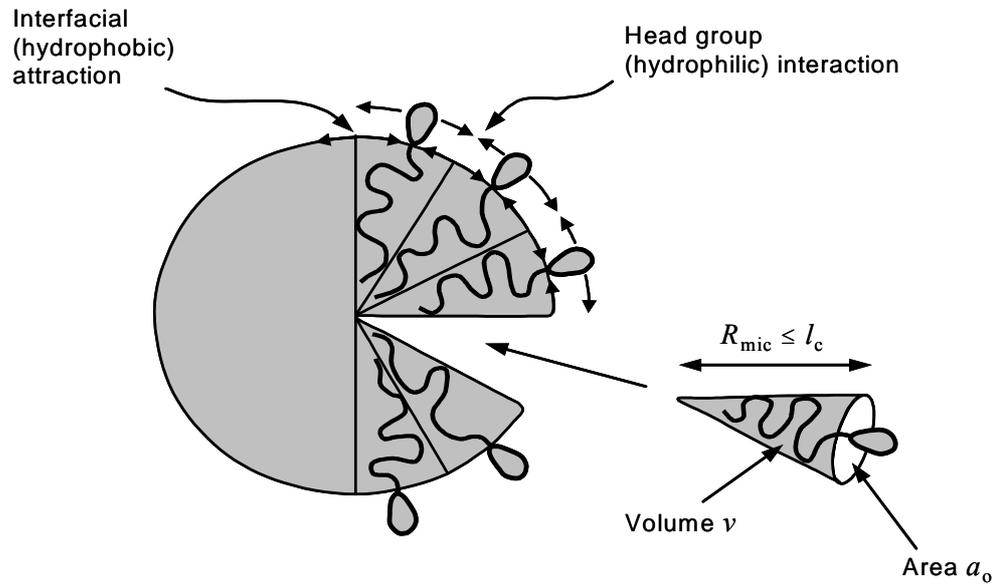
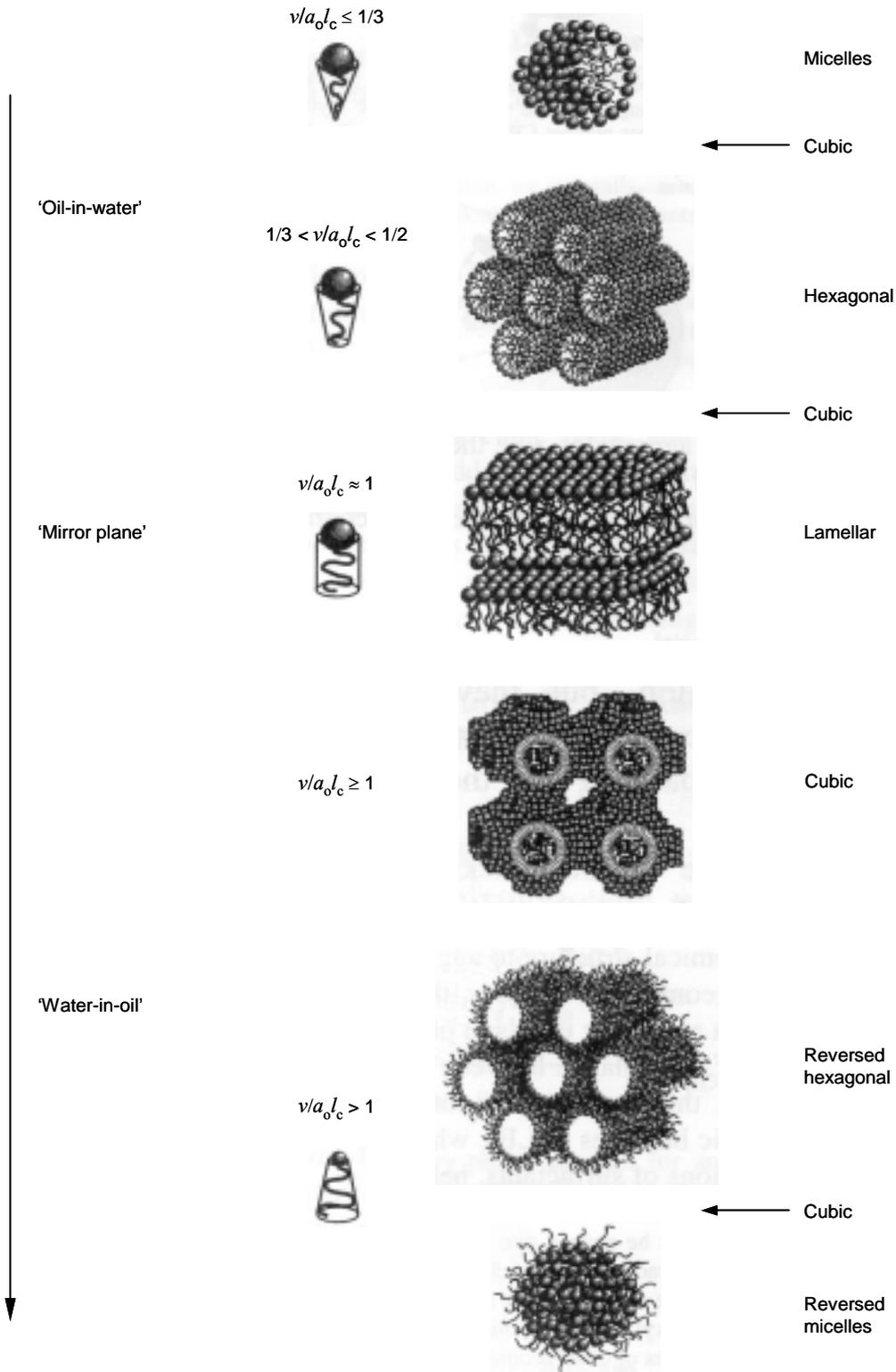


Figure 2.6 表面活性剂分子的临界堆积因子 (P_c)及其倾向形成的结构



2.4 液晶中间相

尽管人们对胶束溶液进行了广泛的研究和理论考察，但胶束溶液仅仅是表面活性剂几种可能聚集态之一。对表面活性剂水溶液行为的完全理解要求有完整的表面活性剂自组装体知识。液晶相的存在也是自组装体系中同样的重要的一部分，对液晶详细的描述可参考文献[如，44，45]。液晶相的特征总结如下。

2.4.1 定义

当胶束溶液中表面活性剂的体积分数增加后，尤其是超过起始体积分数的约40%时，通常会形成一系列的规则结构。由于胶束表面的相互作用为斥力（来自于静电力或水合作用），以至于当聚集体数目增加、胶束间更加靠近时，使其达到最大分散的唯一办法决是改变其形状和大小。这也解释了高浓度下表面活性剂的一系列相行为。这类相被命名为中间相或溶致液晶。

正如其名称所述，液晶兼具有晶体和液体的物理特性：分子排序介于液体和晶体之间，并且按照流变性能考虑，体系既不是简单的粘性液体也不是类似晶体的弹性固体。但液晶相至少在一个方向上是高度有序从而在光学上可显示出双折射。

根据体系是表面活性剂还是由其它的物质构成，液晶通常被分为两大类。即热致液晶和溶致液晶。热致液晶的结构和性质决定于体系的温度，而溶致液晶则取决于溶质分子和溶剂分子之间的特殊相互作用。除了天然的脂肪酸皂类表面活性剂，其它表面活性剂液晶都是溶致液晶。

2.4.2 结构

与表面活性剂-水两组分体系相关主要液晶结构是：六方液晶（正向和反向的），层状液晶和立方相液晶（不易确定）。表 2.2 总结了与这些液晶相有关的一些通用的符号，各液晶相的结构见图 2.6。

-
- 六方相液晶是由一系列长圆柱型的棒状胶束（无限长）以六角形紧密堆积排列而成。这些胶束可能是“正向”的（如水中的 H_1 相），其亲水基在圆柱型棒状胶束外面；或者是“反向”的（ H_2 ），此时亲水基在该圆柱型棒状胶束的里面。由于相邻棒状胶束之间的空间充满了疏水基团，所以这些胶束比 H_1 相中的胶束堆积的更紧密。因此使 H_2 相在相图中占有的空间更小而且相比于液晶相更不常见。
 - 层状相（L）是由交替的水-表面活性剂双分子膜组成的。其疏水链具有极大的自由度和流动性，并且其双分子层结构可以从刚性不可弯曲到可波动弯曲的范围存在。由体系不同，层状液晶的无序程度可以逐渐改变或突然改变，因此，一种表面活性剂可能逐步形成几种截然不同的层状液晶相。
 - 立方液晶相的结构变化是多种多样的，并且其在相图的不同部分都可能存在。立方液晶相是典型的光学各向同性体系，所以无法简单地通过偏光显微镜来鉴别。迄今为止，明确定义了两大类立方液晶相：
 - i. 胶束立方相（ I_1 和 I_2 ）是由小的胶束（或者如 I_2 相中的反相胶束）规则堆积而成。如图 2.7 所示，胶束的形状短而扁长，其排列方式为体心立方形式紧密排列 [46, 47]。
 - ii. 双连续立方相（ V_1 和 V_2 ）被认为是在三维空间中能延展很广、多孔、且相互连接的结构。它的形成被认为是由双层结构以及类似分枝胶束的互相连接的棒状胶束构成。 V_1 相 和 V_2 相表明：双连续立方相可以呈正向或反向结构，并且其位置在 H_1 和 L_α 相或 L_α 和 H_2 之间。

除了结构的差异，这些一般液晶相在粘度上也有差异，次序如下：

立方液晶相 > 六方液晶相 > 层状液晶相

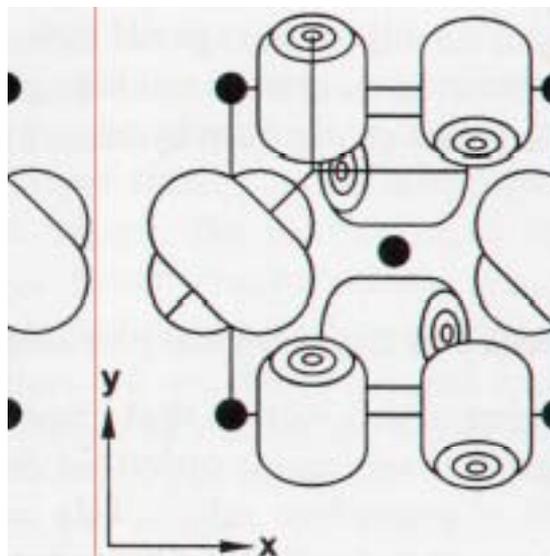
由于立方液晶相没有明显的切平面，所以表面活性剂的聚集体不易发生相对滑动，从而导致了立方液晶相一般具有较高的粘度。六方液晶相虽然一般含有占

总体质量 30-60%的水，但却具有较高的粘度，这是由于构成六方液晶的圆柱状聚集体只能沿其长轴方向上进行一维移动。层状液晶相的粘度一般低于六方液晶相的粘度，这主要是层状液晶的各平面在剪切时可容易地产生相互滑动。

表 2.2 在表面活性剂-水二元体系中最常见的溶致液晶和其它相态

相结构	符号	其它名称
层状液晶相	L_a	Neat
六方液晶相	H_1	Middle
反式六方液晶相	H_2	
立方液晶相（正常胶束）	I_1	Viscous isotropic
立方液晶相（反向胶束）	I_2	
立方液晶相（普通双连续结构）	V_1	Viscous isotropic
立方液晶相（反向双连续结构）	V_2	
正常胶束	L_1	
反向胶束	L_2	

图 2.7 如 Fontell 等在文献[46]中提出的由不连续胶束组成的立方相结构



2.4.3 相图

中间相顺序可以简单地通过偏光显微镜和等温技术等常用的相态区分手段来得到。简而言之，就是从少量的表面活性剂开始逐渐增加其浓度，在从纯水到纯表面活性剂的浓度范围内确定相态变化。由于水合晶体和一些液晶具有双折射特性，所以可以通过偏振片观察双折射现象而得到完整的中间相顺序。

在聚集体间作用力和分子的几何堆积特征两者之间的平衡控制了不同中间相之间的转换。这导致了体系的特征高度地依赖于溶剂的性质和数量。一般来说，中间相的主要类型趋向于以同样的顺序形成，而且会大致在相图的同一位置出现。图 2.8 和 2.9 分别给出了非离子表面活性剂 C16EO8-水和阴离子表面活性剂二（2-乙基己基）磺基琥珀酸钠-水体系的二元相图。

图 2.8 非离子表面活性剂 C16EO8-水体系的二元相图显示了了各种液晶相。L₁ 和 L₂ 为各向同性的溶液。其它相态参见表 2.2。 (After Mitchell *et al. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 1983, 79, 975).

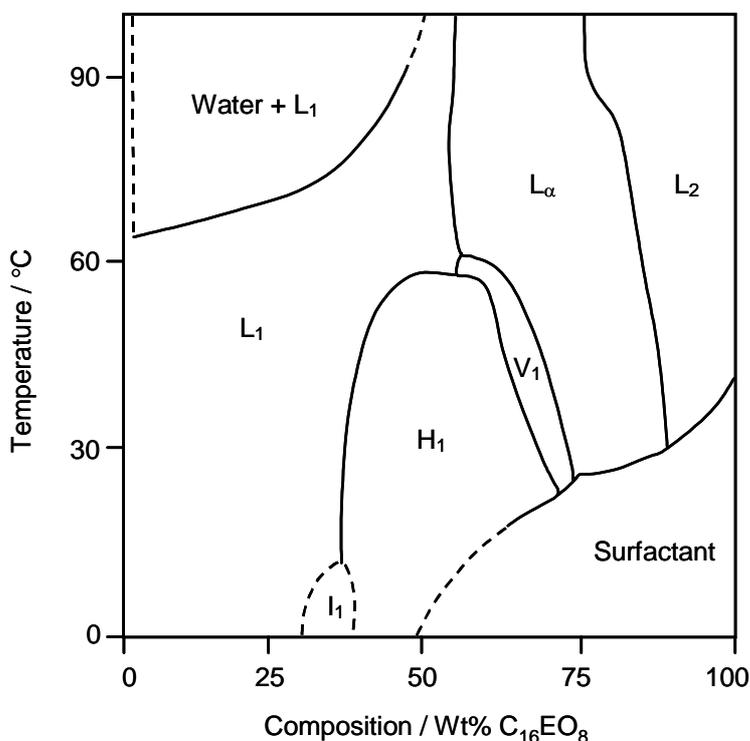
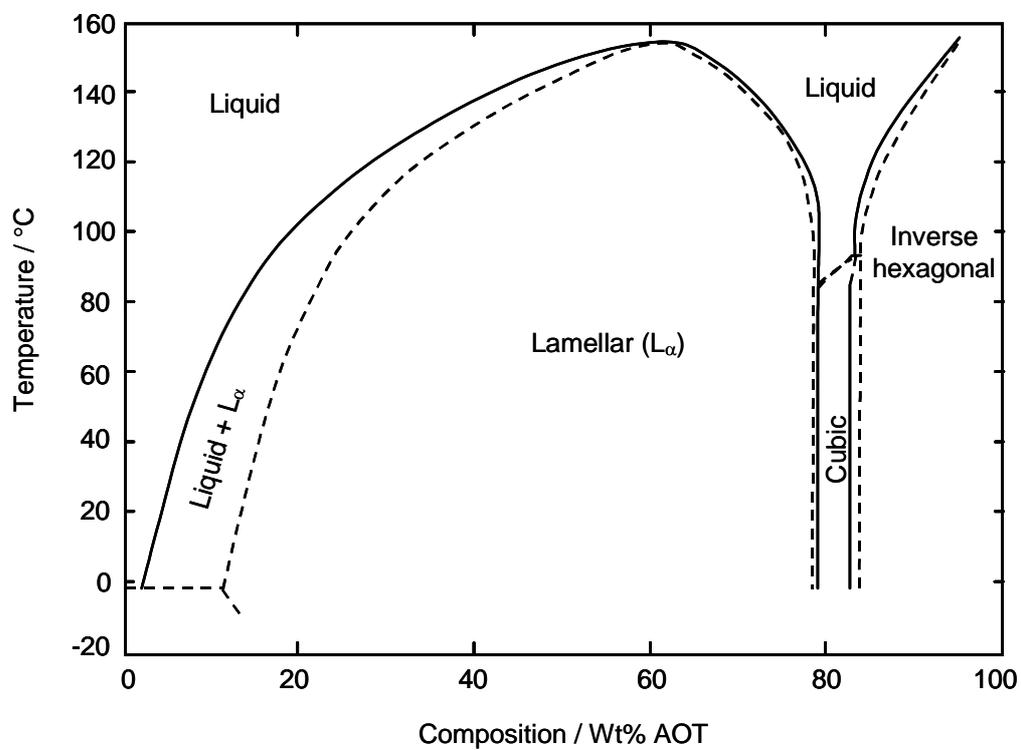


图 2.9 阴离子表面活性剂二（2-乙基己基）磺基琥珀酸钠-水体系的二元相图。
(After Laughlin [44]).



REFERENCES

1. Tanford, C. *'The Hydrophobic Effect: formation of micelles and biological membranes'* John Wiley & Sons, 1978, USA.
2. Dukhin, S. S.; Kretzschmar, G.; Miller, R. *'Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces'* Elsevier, Amsterdam, 1995.
3. Rusanov, A. I.; Prokhorov, V. A. *Interfacial Tensiometry*, Elsevier, Amsterdam, 1996.
4. Chang, C.-H.; Franses, E. I. *Colloid Surf.* 1995, 100, 1.
5. Miller, R.; Joos, P.; Fainermann, V. *Adv. Colloid Interface Sci.* 1994, 49, 249.
6. Lin, S. -Y.; McKeigue, K.; Maldarelli, C. *Langmuir* 1991, 7, 1055.
7. Hsu, C. -H.; Chang, C. -H.; Lin, S. -Y. *Langmuir* 1999, 15, 1952.
8. Eastoe, J.; Dalton, J. S. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2000, 85, 103.
9. Gibbs, J. W. *The Collected Works of J. W. Gibbs*, Longmans, Green, New York, 1931, Vol. I, p. 219.
10. Elworthy, P. H.; Mysels, K. J. *J Colloid Interface Sci.* 1966, 21, 331
11. Lu, J. R.; Li, Z. X.; Su, T. J.; Thomas, R. K.; Penfold, J. *Langmuir* 1993, 9, 2408.
12. Bae, S.; Haage, K.; Wantke, K.; Motschmann, H. *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 1045.
13. Downer, A.; Eastoe, J.; Pitt, A. R.; Penfold, J.; Heenan, R. K. *Colloids Surf. A* 1999, 156, 33.
14. Eastoe, J.; Nave, S.; Downer, A.; Paul, A.; Rankin, A.; Tribe, K.; Penfold, J. *Langmuir* 2000, 16, 4511.
15. Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* 1848, 39, 1917.
16. Szyszkowski, B. *Z. Phys. Chem.* 1908, 64, 385.
17. Frumkin, A. *Z. Phys. Chem.* 1925, 116, 466.
18. Guggenheim, E. A.; Adam, N. K. *Proc. Roy. Soc. (London)*, 1933, A139, 218.
19. Rosen, M. J. *'Surfactants And Interfacial Phenomena'*, John Wiley & Sons, 1989, USA.
20. Traube, I. *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1891, 265, 27.
21. Tamaki, K.; Yanagushi, T.; Hori, R. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1961, 34, 237.

-
22. Pitt, A. R.; Morley, S. D.; Burbidge, N. J.; Quickenden, E. L. *Coll. Surf. A* **1996**, *114*, 321.
23. Hato, M.; Tahara, M.; Suda, Y. *J. Coll. Interface Sci.* **1979**, *72*, 458.
24. Staples, E. J.; Tiddy, G. J. T. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **1978**, *74*, 2530
25. Tiddy, G. J. T. *Phys. Rep.* **1980**, *57*, 1.
26. Schott, H. *J. Pharm. Sci.* **1969**, *58*, 1443.
27. Frank, H. S.; Evans, M.W. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 507.
28. Evans, D. F.; Wightman, P. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, *86*, 515.
29. Patterson, D.; Barbe, M. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 2435.
30. Evans, D. F. *Langmuir* **1988**, *4*, 3.
31. Hunter, R. J. '*Foundations of Colloid Science Volume I*', Oxford University Press, 1987, New York.
32. Evans, D. F.; Ninham, B. W. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 226.
33. Corkhill, J. M.; Goodman, J. F.; Walker, T.; Wyer, J. *Proc. Roy. Soc. (London), A* **1969**, *312*, 243.
34. Mukerjee, P. *J. Phys. Chem.* **1972**, *76*, 565.
35. Aniansson, E. A. G.; Wall, S. N. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 1024.
36. Klevens, H. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1953**, *30*, 7, 4.
37. Williams, E. F.; Woodberry, N. T.; Dixon, J. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1957**, *12*, 452.
38. Kresheck, G. C. In *Water-a comprehensive treatise*, pp. 95-167. Ed. F. Franks, Plenum Press, 1975, New York.
39. McBain, J. W. *Trans. Faraday Soc.* **1913**, *9*, 99.
40. Reyhler, *Kolloid-Z.*, **1913**, *12*, 283.
41. Hartley, G. S. '*Aqueous solutions of paraffin chain salts*', Hermann & Cie, Paris, 1936.
42. Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* **1981**, *77*, 601.
43. Israelachvili, J. N. *Intermolecular and Surface Forces*, Academic Press, London, 1985, p. 251.

-
44. Laughlin, R. G. *'The Aqueous Phase Behaviour of Surfactants'*, Academic Press, London, 1994.
45. Chandrasekhar, S. *'Liquid Crystals'* Cambridge University Press, 1992, New York.
46. Fontell, K.; Kox, K. K.; Hansson, E. *Mol. Cryst. Liquid Cryst. Letters* 1985, 1, 9.
47. Fontell, K. *Coll. Polymer Sci.* 1990, 268, 264.

附录 1-表面张力测定方法

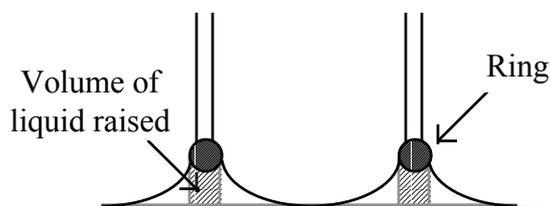
通过表面张力测量和应用 Gibbs 等式（见 2.1.2，等式 2.1.13 和 2.1.15）可以间接得到表面超量。所以表面张力测量在确定体系表面超量方面是一种简便易行的方法。以下对滴体积法和 du Noüy 环法测定表面张力进行了详细介绍。

大多数测定平衡界面张力的技术都涉及到在测量过程中液-气界面的拉伸。平衡界面张力可以通过应力、压力、液滴尺寸测定得到。环法和板法均为应力测量，而毛细管高度法、最大泡压法则为压力测量。悬滴法、躺滴法、滴体积法、滴重法以及旋滴法均为测定液滴一维或多维尺寸的方法。

A.1. DU Noüy 环法测定表面张力

环法[A1-A4]：如图 A.1 所示，环为铂-铱合金，垂直于环面上连接有线，将环水平浸入液相。

图 A.1 du Noüy 环示意图



表面张力通过计算将环拉出液面所需拉力得到。假设环上附着液体呈圆柱形，则表面张力可以如下式得到

$$\gamma_{\text{eq}} = \frac{F}{4\pi R} \quad (\text{A.1})$$

其中，R 是环的半径，当平衡时，最大应力如下式所示

$$F = (\rho_1 - \rho_2)gV \quad (\text{A.2})$$

其中， ρ_1 和 ρ_2 分别为液相和该液相上方的液相或气相的密度， g 是重力加速度 (9.81 ms^{-2})， V 是由环所拉起的液体体积。对于稀水溶液-气相界面， ρ_1 为水密度， ρ_2 为空气密度，所以通过测量由环所带起超出表面的液体重量，就可以得出表面张力。

然而，环法的主要缺点就是需要引入一个修正因子。这主要是由于环所带起的液体并不确切是圆柱形，而在计算表面张力时却将其近似为圆柱，所以会产生偏差。Harkins 和 Jordan[A1]确定了修正因子，同时将等式(A1)推导为

$$\gamma_{\text{eq}} = \gamma_{\text{eq}}^* \cdot f = \frac{F}{4\pi R} \cdot f \quad (\text{A.3})$$

其中， f 是 Harkins -Jordan 因子，是一个无量纲量。 γ_{eq} 是测定值 (mN m^{-1})。

通过在 Harkins 和 Jordan 修正因子表的基础上进行推导，Zuidema 和 Waters 得出了可以确定修正因子的等式 (A4)

$$f = 0.725 + \frac{0.01452 \cdot \gamma_{\text{eq}}^*}{\sqrt{\frac{1}{4}U^2(\rho_1 - \rho_2)}} + 0.04534 - \frac{1.679}{R/r} \quad (\text{A.4})$$

其中， R 是环的平均半径（一般为 10mm）， r 是连接环所用线的横截面半径（一般为 0.2mm）， U 是润湿长度（一般为 120mm）。

通过参考水在 20°C 的表面张力得出了用于矫正的最终修正因子。当引入已知的环尺寸，同时假定气-水界面 $(\rho_1 - \rho_2) = 1$ 后，得出下式

$$fk = 1.07 \left(0.725 + \sqrt{4.036 \times 10^{-4} \cdot \gamma_{\text{eq}}^* + 1.28 \times 10^{-2}} \right) \quad (\text{A.5})$$

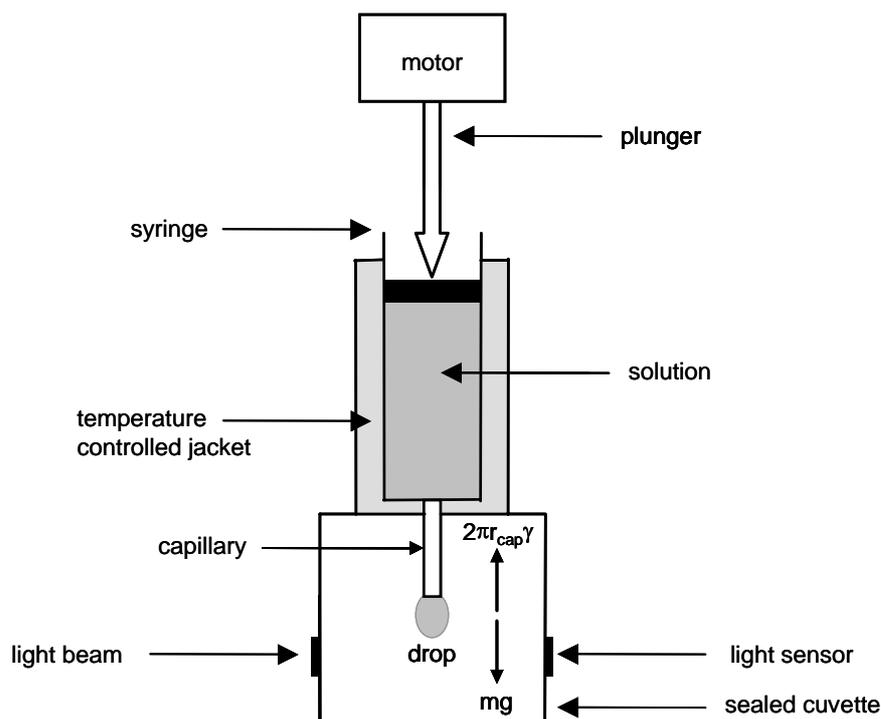
A.2 滴体积法测量表面张力-DVT

DVT 方法的基本原理就是测定在毛细管尾端形成的液滴最大尺寸。当今的 DVT 表面张力仪（例如 Lauda TVT1 滴体积表面张力仪）是全自动的，同时可以采用精确体积控制来测定动态表面张力。对于这种方法的详细描述见参考文献 [A2,A3]。DVT 表面张力仪的示意图如图 A.2 所示，步进马达推动活塞逐渐降低，使液体逐渐从毛细管顶端流出，活塞持续推动液滴增大，直到液滴重量(mg)超过表面张力上拉的力($2\pi r_{cap}\gamma$)后停止。此时仪器采用光检测器测量液滴脱离毛细管的下落运动。通过液滴的体积 V 并由等式 (A.6) [A4] 即得出表面张力 γ

$$\gamma = \frac{V\Delta\rho g}{2\pi r_{cap}} f \quad (A.6)$$

其中， $\Delta\rho$ 是两相密度差， g 是重力加速度， r_{cap} 是毛细管半径； f 是修正因子，这个修正因子主要是为了修正液滴并不是在毛细管顶端脱离，而是在液滴本身的颈部脱离而引入的 [A5].

图 A.2 滴体积法表面张力仪示意图



A.3 活度系数的计算

当研究离子表面活性剂的表面张力-浓度行为时，常常用到活度而不是浓度。在极稀的溶液条件下，比如低于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 浓度时，活度系数可以被认为是等于 1，但在如大于 $1 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$ 的浓度下，活度系数不能被认为是等于 1，在此条件下离子间库仑力的相互作用使体系偏离了理想状态，因此需要引入考虑了离子强度的 Debye-Hückel 理论。文献[A6,A7]对此进行了详细介绍，此处仅给出相关的等式。在较低电解质浓度下，平均活度系数 γ_{\pm} 可以由 Debye-Hückel 法则计算：

$$\log \gamma_{\pm} = -A|z_+z_-|I^{1/2} \quad (\text{A.7})$$

其中 z 为离子电荷数, I 是离子强度, A 是常数。下面给出了 I 和常数 A 的表达式

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i z_i^2 \quad (\text{A.8})$$

$$A = \frac{F^3}{4\pi N_a \ln 10} \left(\frac{\rho}{2(\epsilon_0 \epsilon_r RT)^3} \right)^{1/2} \quad (\text{A.9})$$

其中 m 是重量摩尔浓度, z 是离子价数, ρ 是溶剂密度. F , N_a , R , ϵ_0 和 ϵ_r 是标准物理常数。

对于 1:1 型电解质, 等式 (A.7) 在浓度低于约 0.01 mol dm^{-3} 下适用。而
其他类型电解质, 或有高价反离子的电解质就必须引用 Debye-Hückel 扩展法则

$$\log \gamma_{\pm} = -\frac{A|z_+z_-|I^{1/2}}{1 + BaI^{1/2}} \quad (\text{A.10})$$

其中 a 是离子平均有效直径, 一般在 $3-9 \text{ \AA}$ 之间[A8]。 B 是常数, 见下式

$$B = \left(\frac{2F^2 \rho}{\varepsilon_0 \varepsilon_r RT} \right)^{1/2} \quad (\text{A.11})$$

等式 (A.10) 将 Debye-Hückel 对 1:1 型电解质的理论扩展到 0.1 mol dm^{-3} 的浓度范围[A7]. 在 298 K 下的水溶液中, $A = 0.509 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$, $B = 3.282 \times 10^9 \text{ m}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$ 。

参考文献

- A1. Harkins, W.D.; Jordan, H.F., *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 52, 1751.
- A2. Miller, R.; Joos, P.; Fainerman, V.B., *Adv.Coll.Int.Sci.*, 1994, 49, 249.
- A3. Dukhin, S.S.; Kretschmar, G.; Miller, R., *Dynamics of Adsorption at Liquid Interfaces*, 1995 (Amsterdam : Elsevier).
- A4. Rusanov, A.I.; Prokhorov, V.A., *'Interfacial Tensiometry'*, Eds. Möbius, D.; Miller, R., 1996 (Amsterdam : Elsevier).
- A5. Miller, R.; Schano, K-H.; Hofmann, A., *Colloids Surf A*, 1994, 92, 33.
- A6. Atkins, P.W., *'Physical Chemistry'* 6th edition, 1998, (Oxford University Press: Oxford).
- A7 Robbins, J., *'Ions in Solution'*, 1972 (Oxford University Press, Oxford).
- A8. Levine, I.N. *'Physical Chemistry'*, 4th edition, 1995 (McGraw-Hill Book Co.; Singapore).