

易水解类表面活性剂的表面与胶团性质*

李勇慧** 黄建滨 王传忠 毛敏

(北京大学物理化学研究所, 北京 100871)

摘要 对直链烷基羧酸盐与烷基氯化伯铵两类易水解型表面活性剂进行了较系统的研究, 发现 pH 值、温度、盐浓度的变化对体系表面性质及胶团形成有较明显的影响. 二类体系中相应水解产物的存在均可较大幅度地提高体系的表面活性, 但 pH 值在碱性范围内的变化仍对羧酸钠的表面性质与胶团形成有明显影响, 而烷基氯化铵的表面性质与聚集能力在酸性条件下则主要受盐浓度的影响, 而不受 pH 值影响. 表明这两类易水解体系产生的极性有机物对各自体系的表面性质和聚集能力影响力度不同. 考察了温度对易水解类表面活性剂的影响, 并利用相分离模型对相应体系的胶团形成热力学参数进行了计算与讨论.

关键词: 易水解类表面活性剂, 羧酸钠, 烷基氯化铵, 表面吸附, 胶团形成热力学参数

在表面活性剂研究中易水解类物质表面及胶团性质的研究相对较为少见^[1], 这与此类表面活性剂在溶液中水解平衡易受空气中 CO₂ 影响, 从而造成体系内化学组成变化, 随之影响表面与体相中聚集能力等因素有关. 然而此类体系中水解产物对体系的表面吸附和胶团形成均有明显的促进作用, 由于易水解类体系对 pH 较敏感, 如烷基氯化铵在碱性条件下易发生缩合并产生沉淀, 而空气中的 CO₂ 对羧酸钠的水解平衡会产生显著影响, 进而给相应的基础研究造成诸多不便. 与羧酸盐在洗涤领域的广泛应用相比^[2], 烷基伯铵盐的研究和应用则更为少见.

近年来, 利用直链烷基胺及其铵盐可得到多种具有新颖微观结构的性能材料^[3-6], 因而逐渐引起人们的关注. 但很少有人研究过它们的表面化学性质^[1], 所涉及的也仅在中性 pH 值范围^[7,8]. 80 年代 Pereacarpio^[9] 和 Castro^[10] 等研究了更大 pH 范围内烷基氯化铵类表面活性剂的界面密度、表面缔合及沉降作用等性质, 但尚未形成对此类体系表面性质及介质中有序结构的全面认识. 本文围绕直链烷基羧酸钠和烷基氯化铵两类易水解表面活性剂进行了较为系统的研究, 着重考察了 pH、盐、温度等环境因

素对此类体系表面和胶团性质的影响, 从而对易水解类两亲分子有序结构有了更加深入的认识.

1 实验部分

1.1 试剂

十二烷基氯化铵 (C₁₂H₂₅NH₃Cl): 由十二烷基胺 (减压蒸馏两次) 加盐酸中和而成, 乙醇乙醚混合溶剂结晶两次后乙醇重结晶五次. 羧酸钠 (C_mH_{2m+1}COONa, m = 9, 11): 乙醇中 NaOH 滴定等摩尔的羧酸 (C₁₁H₂₃COOH 是用 95% 的乙醇中五次重结晶的产品, C₉H₁₉COOH 减压蒸馏两次), 蒸干溶剂, 抽真空干燥保存. 以上产品经滴体积法测定表面张力对浓度的对数曲线无最低点. 氯化钠、溴化钠为分析纯, 北京化工厂产品, 500 °C 灼烧 5 h 后使用. 盐酸、氯化铵、氢氧化钠均为 AR 级, 北京化工厂产品. 水为去离子水加入高锰酸钾放置 24 h 后蒸馏得到.

1.2 实验方法

1.2.1 表面张力测定

采用滴体积法^[11]测定羧酸钠及烷基氯化铵水溶液不同条件下表面张力对浓度曲线.

1.2.2 体系 pH 值、离子强度的控制

2001-04-13 收到初稿, 2001-06-27 收到修改稿. 联系人: 黄建滨 (E-mail: JBHuang@chem.pku.edu.cn). * 国家自然科学基金 (29733110, 29992590-4) 及国家教委骨干教师资助项目 ** 李勇慧在武汉科技学院工作, 现为北京大学化学学院访问学者.

用盐酸调节烷基氯化铵溶液的 pH 值(2.9, 5.3), 0.1 mol · dm⁻³NH₄Cl 和 NH₃ · H₂O 缓冲体系控制 pH = 7.95, 加入 NaCl 使体系离子强度 I 分别恒定为 0.1, 0.2, 0.3 mol · kg⁻¹, 用 0.01 mol · dm⁻³ 硼砂 + 0.1 mol · dm⁻³NaBr 使得羧酸钠体系 pH = 9.2, I = 0.13 mol · kg⁻¹, 用 0.1 mol · dm⁻³ 的 NaOH 控制溶液的 pH 值为 13, I = 0.13 mol · kg⁻¹.

1.2.3 表面吸附量 Γ 与表面活性剂分子平均所占面积 A 的计算

考虑 Gibbs 吸附公式, 对于羧酸钠体系^[12], 有:

$$-d\gamma/RT = \Gamma_{Na}^{(1)}d\ln a_{Na^+} + (\Gamma_{R}^{(1)} + \Gamma_{HR}^{(1)})d\ln a_{R^-} + (\Gamma_{HR}^{(1)} + \Gamma_{R}^{(1)} + \Gamma_{Na}^{(1)})d\ln a_{H^+} \quad (1)$$

式中 Γ_{Na}⁽¹⁾, Γ_R⁽¹⁾, Γ_{HR}⁽¹⁾ 分别为钠离子、羧酸根负离子、羧酸的表面吸附量, a_{Na}⁺, a_R⁻, a_H⁺ 分别为钠离子、羧酸根负离子、氢离子的活度, 当体系中加入一种有共同离子(Na⁺), 并且有缓冲作用的电解质(过量), 使得 dln a_{Na}⁺ = 0, dln a_H⁺ = 0, (1)式可简化为

$$-d\gamma/RT = (\Gamma_{R}^{(1)} + \Gamma_{HR}^{(1)})d\ln c_{Na+R^-} \quad (2)$$

同理对于烷基氯化铵体系^[12], 当体系中加入一种有共同离子(Cl⁻)并且有缓冲作用的电解质(过量), 使得 dln a_{Cl}⁻ = 0, dln a_H⁺ = 0, 有

$$-d\gamma/RT = (\Gamma_{RNH_2}^{(1)} + \Gamma_{RNH_3^+}^{(1)})d\ln c_{CINH_2^+} \quad (3)$$

Γ_{RNH₂}⁽¹⁾, Γ_{RNH₃⁺}⁽¹⁾ 分别为烷基胺、烷基氯化铵的表面吸附量, c_{CINH₂⁺} 为烷基氯化铵的浓度. 对于表面活性剂分子所占面积:

$$A = 1/\Gamma N_0 \quad (N_0 \text{ 为 Avogadro 常数}) \quad (4)$$

1.2.4 由相分离模型计算体系胶团形成的热力学参数

恒温恒压下, 对离子表面活性剂其胶团形成标准自由能 ΔG_m[⊖]有^[12]

$$\Delta G_m^\ominus = -2RT \ln cmc \quad (5)$$

标准焓变 ΔH_m[⊖]和标准熵变 ΔS_m[⊖]可由以下公式计算

$$\Delta H_m^\ominus = -2RT^2 d(\ln cmc)/dT \quad (6)$$

$$\Delta S_m^\ominus = (\Delta H_m^\ominus - \Delta G_m^\ominus)/dT \quad (7)$$

2 结果与讨论

2.1 溶解度

30 °C 时, 对于易水解表面活性剂, 在水解被抑制的 pH 值范围, 溶解度均较好. 羧酸钠体系中, C₉H₁₉COONa 在任意 pH 值时, 溶液表观均为澄清透明, 这可能与水解产物 C₉H₁₉COOH 的熔点仅为 29

°C, 在 30 °C 时易溶于水有关. 但对于 C₁₁H₂₃COONa 体系, pH 为 5~6 时体系溶解度较差, 可能是由于此时体系易受空气中 CO₂ 的影响, CO₂ 溶入水中影响羧酸水解平衡造成体系中 C₁₁H₂₃COOH 增多, pH > 9.2 时溶液表观为澄清透明, 这可能是由于此时羧酸盐水解基本被抑制的结果. 对烷基氯化铵体系, 酸性条件下溶液表观均为澄清透明, 随 pH 值的增大, 水解产生的烷基胺使体系的溶解度降低, 当 pH > 8, 表面活性剂浓度在 10⁻² mol · dm⁻³ 时即产生沉淀, 本文主要在溶解度较好的浓度范围进行研究.

2.2 pH 值对易水解类表面活性剂表面化学性质的影响

图 1~2 为 30°C 时不同 pH 值条件下羧酸钠及烷基氯化铵溶液表面张力曲线, 相应的表面化学性质见表 1~2.

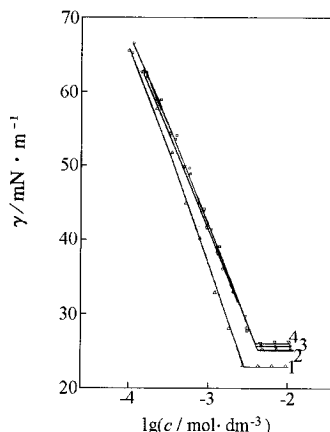
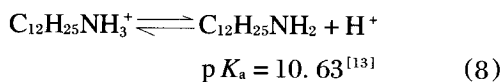


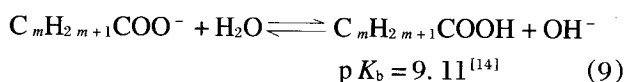
图 1 烷基氯化铵溶液表面张力曲线
Fig. 1 Surface tension curves of C₁₂H₂₅NH₃Cl in solution

T = 30 °C, I = 0.1 mol · kg⁻¹,
1) pH = 7.95, 2) pH = 6.06, 3) pH = 5.30, 4) pH = 2.90

由图 1, 2 和表 1, 2 中数据可知, 易水解类表面活性剂体系的表面和胶团性质对 pH 的变化较为敏感. 羧酸钠随 pH 值的降低, 而烷基氯化铵随 pH 值的增大, 其表面活性均可大幅度提高, 此时有:



$$[C_{12}H_{25}NH_2]/[C_{12}H_{25}NH_3^+] = K_a/[H^+]$$



$$[C_mH_{2m+1}COOH]/[C_mH_{2m+1}COO^-] = K_b/[OH^-]$$

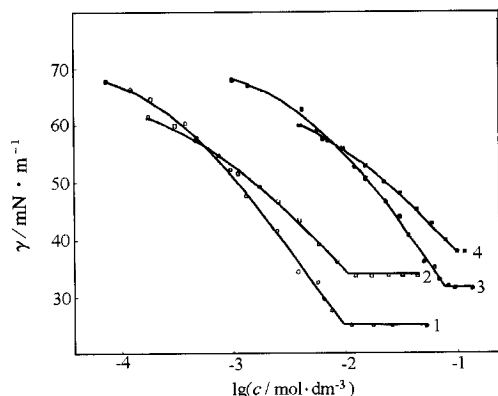


图2 羧酸钠溶液表面张力曲线

Fig. 2 Surface tension curves of $C_mH_{2m+1}COONa$ in solution

$T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0.13\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$,

1) $C_{11}H_{23}COONa$ pH = 9.2, 2) $C_{11}H_{23}COONa$ pH = 13,

3) $C_9H_{19}COONa$ pH = 9.2, 4) $C_9H_{19}COONa$ pH = 13

水解程度较大时, 溶液中羧酸或烷基胺分子, 易于参与表面吸附层与胶团之中, 屏蔽了表面活性剂极性基团间的静电斥力, 使得吸附量上升, cmc 值和 γ_{cmc} 值降低. 值得注意的是, 在 pH = 7.95 时, 烷基胺的浓度较低, 仅相当于铵离子浓度的千分之二, 但对 cmc 和 γ_{cmc} 仍产生显著影响, 说明在弱碱性条件下水解产生的微量胺对此类体系的表面吸附和有序组合体的形成变化有着重要的作用^[13].

由(8)和(9)可知, 羧酸钠体系随 pH 值增大, 烷基氯化铵随 pH 值减小, 相应 $[C_mH_{2m+1}COOH]/[C_mH_{2m+1}COO^-]$ 、 $[C_{12}H_{25}NH_2]/[C_{12}H_{25}NH_3^+]$ 比例降低, 二类体系的水解逐渐被抑制, 体系渐显出离子型表面活性剂的特点. 当 pH < 6.06 时, 在烷基氯化铵体系中, 据(8)式计算 $[C_{12}H_{25}NH_2]/[C_{12}H_{25}NH_3^+] < 10^{-5}$, 体系的 cmc、 γ_{cmc} 和饱和吸附量随 pH 的降低变化很小, $\gamma - \lg c$ 曲线大致重合, pH 值的变化对体系表面性质和胶团形成影响不明

表1 烷基氯化铵表面化学性质

Table 1 The surface chemical properties of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ system ($T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0.1\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

pH	10^5cmc	γ_{cmc}	$10^6 \Gamma_{max}$	A_{min}
	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	nm^2
2.90	3.80	26.0	4.7	0.35
5.30	3.63	25.7	4.9	0.34
6.06	3.59	25.3	5.1	0.33
7.95	2.57	23.0	5.7	0.29

显, 说明当 $[C_{12}H_{25}NH_2]/[C_{12}H_{25}NH_3^+]$ 由 10^{-3} 减至 10^{-5} 后, 水解产生的烷基伯胺对体系性质已无大影响. 然而, 令人感到惊奇的是, 对于羧酸钠体系, 在 pH 由 9.2 变为 13 时, $[C_mH_{2m+1}COOH]/[C_mH_{2m+1}COO^-]$ 则由 10^{-5} 变为 10^{-9} , 该体系的 cmc、 γ_{cmc} 、 Γ_{max} 均有明显变化. 可见体相中极少比例的羧酸存在仍可对该体系的表面性质与胶团形成有较大影响, 这与烷基氯化铵体系在酸性介质中的结果大相径庭, 这可能是由于水解产生的羧酸分子与羧酸根负离子间存在着较为强烈的氢键作用. 而且 $O \cdots H - O$ 键要强于烷基氯化铵体系中 $N \cdots H - N$ 键, 从而使得分子间具有较强的相互吸引, 致使极低比例的羧酸对体系性质仍有举足轻重的影响, cmc 和 γ_{cmc} 降低.

对不同碳链的羧酸钠也进行了研究(图2, 表2), 与 $C_{11}H_{23}COONa$ 相比, $C_9H_{19}COONa$ 在 pH = 9.2 和 pH = 13 时, cmc 和 γ_{cmc} 均增大, 这显然是与表面活性剂疏水链长度减小且疏水作用减弱密切相关.

另外, 从图1、表1还可看出, 即使在酸性介质中, 烷基氯化铵与同碳链非水解类表面活性剂相比, 如溴化十二烷基三甲基铵 ($\text{cmc} = 5.1 \times 10^{-3}\text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $\gamma_{cmc} = 35.9\text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$)^[12], 仍具有较高的表面活性, 这可能是由于烷基氯化铵在强酸性溶液中水解被抑制, 但其极性头基小, 表面吸附层分子排列仍

表2 羧酸钠体系表面化学性质

Table 2 The surface chemical properties of $C_mH_{2m+1}COONa$ system ($T = 30\text{ }^\circ\text{C}$, $I = 0.13\text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

System	pH	$10^5 \text{cmc} / \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	$\gamma_{cmc} / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$10^6 \Gamma_{max} / \text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	A_{min} / nm^2
$C_{11}H_{23}COONa$	9.2	9.55	26.2	4.7	0.35
$C_{11}H_{23}COONa$	13.0	10.20	35.6	3.7	0.45
$C_9H_{19}COONa$	9.2	74.50	32.6	4.7	0.35
$C_9H_{19}COONa$	13.0	95.40	39.0	3.7	0.45

较紧密,因而 cmc 和 γ_{cmc} 降低.

2.3 盐效应

图 3~4 为 30 °C 时不同 pH 值条件下烷基氯化铵溶液表面张力曲线,相应的表面化学性质见表 3.

图 3~4 示出,对烷基氯化铵体系,在 pH=2.9 及 pH=7.95 溶液中的盐效应是不相同的.在酸性

条件下,反离子的增加,可屏蔽带电极性头基间的静电斥力,使得表面层及胶团中表面活性剂分子排列更为紧密,胶团容易形成, cmc , γ_{cmc} 下降.在碱性条件下,则发现随盐浓度增加, cmc 虽然下降,但 γ_{cmc} 与饱和吸附量却无明显变化,据(8)式平衡常数 pK_a 计算可知, pH=7.95 时, $[C_{12}H_{25}NH_2]/$

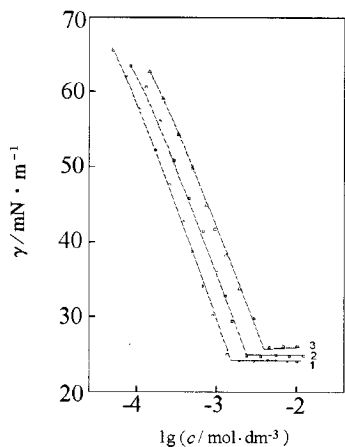


图 3 烷基氯化铵溶液表面张力曲线

Fig. 3 Surface tension curves of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ in solution (pH = 2.9)

$T=30\text{ }^\circ\text{C}$,

1) $I=0.3\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 2) $I=0.2\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,

3) $I=0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

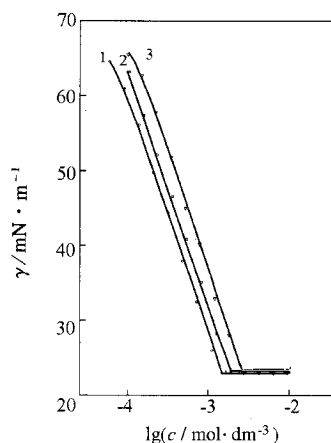


图 4 烷基氯化铵溶液表面张力曲线

Fig. 4 Surface tension curves of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ in solution (pH = 7.95)

$T=30\text{ }^\circ\text{C}$,

1) $I=0.3\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$, 2) $I=0.2\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$,

3) $I=0.1\text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$

表 3 烷基氯化铵表面化学性质

Table 3 The surface chemical properties of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ system ($T=30\text{ }^\circ\text{C}$)

pH	$I/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$10^3\text{ cmc}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\gamma_{cmc}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$10^6\Gamma_{max}/\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$	A_{min}/nm^2
2.90	0.1	3.80	26.0	4.7	0.35
	0.2	2.35	24.8	5.0	0.33
	0.3	1.43	24.2	5.4	0.31
7.95	0.1	2.57	23.0	5.7	0.29
	0.2	1.86	23.0	5.7	0.29
	0.3	1.26	23.1	5.9	0.28

表 4 羧酸钠表面化学性质

Table 4 The surface chemical properties of $C_{11}H_{23}COONa$ system ($T=30\text{ }^\circ\text{C}$)

System	pH	$I/\text{mol}\cdot\text{kg}^{-1}$	$10^3\text{ cmc}/\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	$\gamma_{cmc}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
$C_{11}H_{23}COONa$	9.2	0.03	16.9	27.2
$C_{11}H_{23}COONa$	9.2	0.13	9.55	25.6
$C_{11}H_{23}COONa$	5.0~6.0	0.13	0.45	22.5
$C_{11}H_{23}COONa$	5.0~6.0	*	8.32	22.6

* no salt added

$[C_{12}H_{25}NH_3^+] = 2.3 \times 10^{-3}$, 伯胺的量是极少的, 由于其在水中的溶解性差, 伯胺分子更趋向于插入表面吸附层中, 使得体系表面层中的分子排列较为紧密, 此时 NaCl 的加入, 对体系表面层的分子排列情况影响自然较小, 故 γ_{cmc} 值基本上不变化. 由于体相中总体胺的含量较低, 烷基胺在表面层富集, 使表面层中 $[C_{12}H_{25}NH_2]/[C_{12}H_{25}NH_3^+]$ 的比例高于体相中, 扣除集中存在于表面吸附层中的胺之外, 水解产生的胺对胶团贡献已较小, 所以 NaCl 的加入, 会使 cmc 值下降, 但下降的趋势较酸性介质中小, 可认为这是由于极少量胺参与胶团形成而削弱了盐效应的结果.

无机盐对羧酸钠表面及胶团性质的影响见表 4. pH = 9.2 时, NaBr 的加入可明显提高体系的表面活性及胶团形成能力, cmc 和 γ_{cmc} 下降, 这与一般离子型表面活性剂的盐效应类同, 当 pH 降至 5~6 时, 水解程度加大, 体系中 $[C_mH_{2m+1}COOH]/[C_mH_{2m+1}COO^-]$ 比值可增大至 $10^{-1} \sim 10^{-2}$, 对体系表面活性的提高及胶团的形成更为有利, cmc 和 γ_{cmc} 明显下降. 相比较而言, pH 的变化显然要比盐浓度对体系表面性质及胶团形成的影响更为显著, 甚至 pH 为 5~6 (未加无机盐) 与 pH = 9.2、 $I = 0.13 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时相比, 表面活性仍较高, 这主要是 pH = 9.2、 $I = 0.13 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 时离子强度增加, 但体系中水解产生的极性有机物锐减的结果.

2.4 烷基氯化铵体系的胶团形成热力学参数

温度对烷基氯化铵体系在酸性及碱性条件下 cmc 值的影响见图 5, 进而由相分离模型可求出烷基氯化铵体系在溶液中胶团形成热力学参数 (表 5).

由表 5 可知, 两种 pH 值时, 其胶团化标准自由

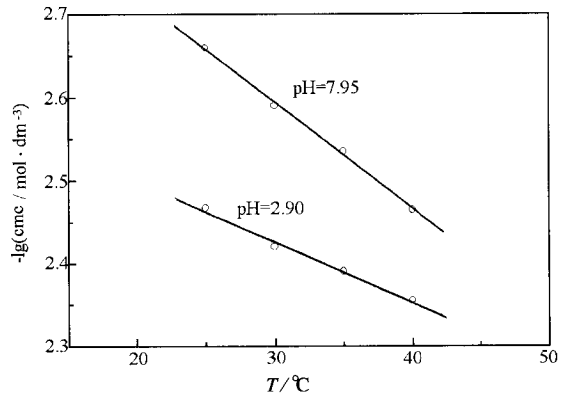


图 5 温度对烷基氯化铵体系 cmc 值的影响

Fig. 5 The effect of temperature on cmc of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ system ($I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

能改变量都是负值, 但碱性介质中自由能降低值较大, 说明此时形成胶团的能力强于酸性溶液中. 这显然与碱性介质中水解产生的中性胺参与胶团形成有关. 而焓变为负则说明胶团形成是放热过程, 但对胶团的形成贡献较小. 同时由表 5 可知, 酸碱介质中胶团形成自由能降低值不同, 主要是由于体系熵变的趋势而引起, $\Delta S_m^\ominus (\text{pH} = 7.95) > \Delta S_m^\ominus (\text{pH} = 2.90)$, 因而胶团形成的过程熵变为主要影响因素.

3 结论

对水溶液中羧酸钠及烷基氯化铵的研究表明: 由于其易水解性的特点, pH 值的变化对其表面性质有明显的影 响. 水解产生的极性分子的增多, 有利于体系表面活性的提高和胶团形成, 但不利于体系的溶解度. 烷基氯化铵在酸性介质中影响表面活性及胶团形成的主要因素是盐效应而非 pH 值, 羧酸

表 5 烷基氯化铵体系在水溶液中的胶团形成热力学参数

Table 5 The standard thermodynamic parameters of micellization of $C_{12}H_{25}NH_3Cl$ in solution ($I = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$)

pH	T/°C	$-\Delta G_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
2.90	25	28.14	0.092	94.0
	30	28.10	0.095	92.4
	35	28.21	0.098	91.2
	40	28.24	0.101	89.9
7.95	25	30.40	0.153	101.4
	30	30.10	0.158	98.7
	35	29.90	0.163	96.5
	40	29.70	0.168	94.2

钠在碱性介质中 pH 值的变化则仍对其表面性质有明显的影响,这可认为是羧酸根离子与羧酸分子极性头基间存在较强氢键作用所致

References

- 1 Zhao GX, Huang JB. *China Surfactant Detergent and Cosmetics*, **1992**, **5**: 7 [赵国玺, 黄建滨. 日用化学工业 (*Rirong Huaxue Gongye*, **1992**, **5**: 7)]
- 2 Schwartz AM, Perry JW, Julian Berch, *Surface Active Agents and Detergents*. 1977, VII, 7, New York
- 3 Sayari A, Karra V R, Reddy J S, Moudrakovski I L. *Chem. Commun.*, **1996**: 411
- 4 Chenite A, Page Y L, Karra V R, Sayari A., *Chem. Commun.*, **1996**: 413
- 5 Jiang T, Ozin G A. *J. Mater. Chem.*, **1997**, **7**: 2213
- 6 Oliver S, Kuperman A, Coomb N, Lough A, Ozin G A. *Nature*, **1995**, **378**: 47
- 7 Payens T A H, *Philips Res. Rep.*, **1955**, **10**: 425
- 8 Bleier A, Goddard E D, Kulkarni R D. *J. Colloid Interface Sci.*, **1977**, **59**: 490
- 9 Perecarpio R, Gonzalezcaballero F, Bruque J M, Gonzalezfernandez C F, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1986**, **110**(1): 96
- 10 Castro S H, Vurdela R M, Laskowski J S. *Colloids and Surfaces*, **1986**, **21**: 87
- 11 Zhu BY, Zhao GX. *Chemistry*, **1981**, **6**: 341 [朱玮瑶, 赵国玺. 化学通报 (*Huaxue Tongbao*), **1981**, **6**: 341]
- 12 Zhao Guo-Xi. *Physical Chemistry of Surfactants*. Beijing: Peking University Press, 1982 [赵国玺. 表面活性剂物理化学. 北京, 北京大学出版社 1982]
- 13 Xu He, Buyao Zhu, Jianbin Huang, Guoxi Zhao. *J. Colloid and Interface Sci.*, **1999**, **220**: 338
- 14 CRC Handbook of Chemistry and Physics 55th Edition. Cleveland, Ohio: CRC Press, Inc: 1974

The Surface Chemical Properties of Hydrolytic Surfactants *

Li Yong-Hui Huang Jian-Bin Wang Chuan-Zhong Mao Min

(*Institute of Physical Chemistry, Peking University, Beijing 100871*)

Abstract The surface properties of hydrolytic surfactants, sodium alkylcarboxylate and alkylammonium chlorides, were investigated systematically. It is found that the variation of pH, salt and temperature have obvious influence on the surface properties and micellization of the system. Due to hydrolysis of the surfactants, the systems have high surface activity. It is interesting to note that the variation of pH still has an obvious influence on the surface properties of sodium alkylcarboxylate at $\text{pH} \geq 9.2$. In contrast, the surface properties and micellization of alkylammonium chlorides are mainly affected by adding salt rather than pH at $\text{pH} \leq 6.06$, indicating the different hydrolysis effect in these two kinds of surfactant systems. The standard thermodynamic parameters of micellization have been calculated according to the model of charged pseudo-phased separation, and the effect of temperature on hydrolytic surfactants has also been studied.

Keywords: Hydrolytic surfactant, Sodium alkylcarboxylate, Alkylammonium chloride, Surface Property, Thermodynamic parameters of micellization