

第三章 表面活性剂溶液



3. 1表面活性剂的结构特征与类型

1) 表面活性剂 (surfactant) :

- ①在很低浓度（1%以下）可以显著降低溶剂的表（界）面张力，改变体系的界面组成与结构.
- ②在一定浓度以上时，可形成分子有序组合体。

2) 表面活性剂的结构特征

- A: 两亲分子：整个分子可以分为性质不同的两部分，一是不易与水分子接近的原子团（如CH₂链），即非极性部分，称为憎水基或亲油基。另一部分是容易与水接近的原子团，即极性部分，称为亲水基或憎油基。
- B: 只有分子中疏水基足够大的两亲分子才显示SAa特性一般来说碳链长度要 $\geq 8C$
- C: 如果疏水基过长，则溶解度过小，变为不溶于水的物质，亦非SAa，一般直链SAa在8—20碳原子左右
- D: 近年来，随L-B膜技术的发展，两亲分子不溶物也受到重视

3) 表面活性剂的分类

亲水部分+亲油部分

亲油部分 { 饱和CH链：如饱和脂肪酸系列
月桂、豆蔻、硬脂
不饱和CH链：如油酸系列衍生物

亲水部分：非离子型+离子型（阴离子、阳离子、两性离子）

特殊SAa:

氟SAa { $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{COO}^-\text{Na}^+$
 $\gamma_{\text{水}}$ 可 $< 20\text{mNm}^{-1}$ (12mNm^{-1})
可降低油的 γ ，化学性质稳定，
耐高温，不怕酸碱、氧化剂

硅SAa、高分子SAa

3.2 表面活性剂溶液的物理化学特性

共具有四方面特性：即表面性质、溶液特性、溶解度特性和溶油性

①表面活性剂具有很好的降低水表面张力的能力和效率

能力：把溶剂的表面张力降低的程度（ γ_{cmc} ）

效率：表面张力降低一定值所需表面活性剂的浓度（cmc）

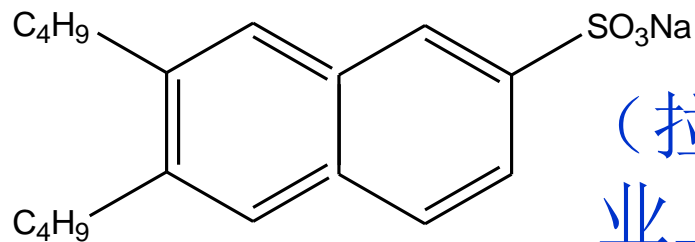
表面活性剂的主要性能参数

*SAa简述（常见）

I. 阴离子SAa:

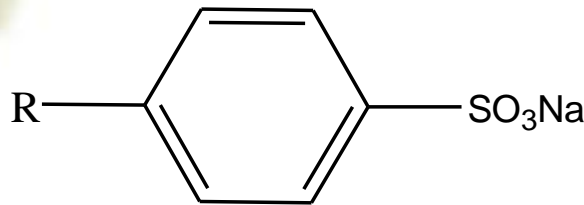
A: 羧酸盐: $\text{RCOO}^- \text{M}^+$, 钠盐: 肥皂无毒, 可再生, 易水解, 与 $\text{Ca}^{2+} \downarrow$ 、 $\text{Mg}^{2+} \downarrow$ (硬水)

B: 磺酸盐:



(拉开粉) 纺织、印染工业上常用润湿剂

i) 烷基芳基磺酸盐

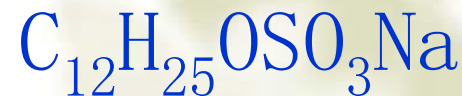


R = 12, 洗衣粉

ii) 烷基磺酸盐

RSO_3M 价格高, 形制差不多, 溶解度低, 抗硬水差, 毒性较小, 易于生物降解, 近年来产量 ↗

C: 硫酸脂盐

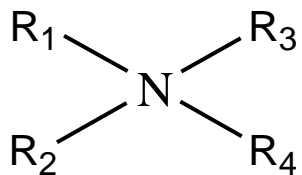


高级牙膏中起泡剂

D: 磷酸脂盐

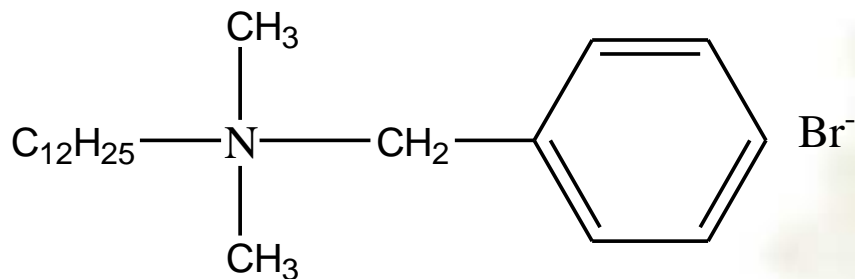
II. 阳离子SAa

A: 季铵盐



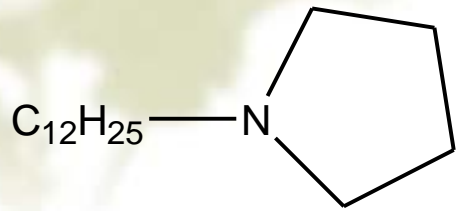
具有很强的杀菌作用
常用作消毒杀菌剂

CTAB



“新洁尔灭”

B: 吡啶盐



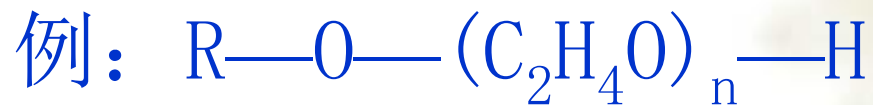
Cl^- 润湿，去污力差，防腐杀菌抗静电

阳离子另一特点是易吸附于一般固体表面（常带负电），从而可以有效的改变固体性质，故常用作矿物浮选剂、沥青乳化剂、在纺织工业中用作柔软剂，抗静电剂，在涂料工业中用作颜料分散剂。

III. 非离子SAa（30年代开始应用，随石油工业发展，有超过其他SAa势头）

优越性：在溶液中不是离子状态（有醚基或羟基等含氧基团）所以不容易受强电解质，无机盐类存在的影响，也不受酸碱影响。在溶液中稳定性较好，与其它SAa相容，可复配使用。在水和有机溶剂中皆有较好的溶解性，常为液态或浆状。

i) 脂肪醇聚氧乙烯醚



ii) 多醇SAa

(水) 吐温 Tween 聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯

(油) 司班 span 失水山梨醇脂肪酸酯

span-20 (月桂)

脂肪酸甘油酯: (油溶)

蔗糖衍生物: (水溶) SE

可作为低泡沫洗涤剂, 乳化剂

因其无毒、无臭、无异味, 在食品、医药工业中发挥作用

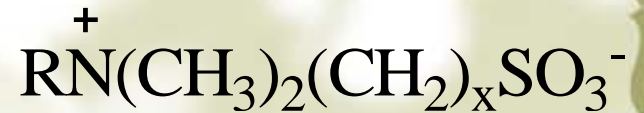
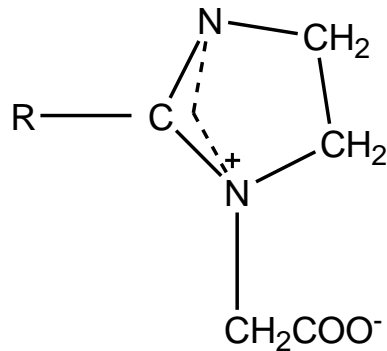
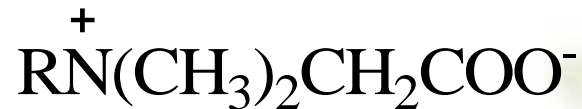
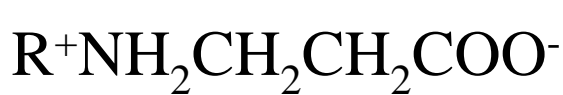
*亚砷类、氮氧类化合物

IV. 两性SAa: 带有两个亲水基团, 一荷正电, 一荷负电

正电基团主要是胺基和季铵盐,

负: 羧酸、磺酸基

胺基丙酸, 咪唑啉, 甜菜碱, 牛磺酸 四类主要



3.2 表面活性剂溶液的物理化学特性

共具有四方面特性：即表面性质、溶液特性、溶解度特性和溶油性

①表面活性剂具有很好的降低水表面张力的能力和效率

能力：把溶剂的表面张力降低的程度（ γ_{cmc} ）

效率：表面张力降低一定值所需表面活性剂的浓度（cmc）

表面活性剂的主要性能参数

②表面活性剂溶液相的性质和结构很有特色。

该类溶液的许多平衡性质和迁移性质（如：表面张力，电导，渗透压，界面张力，洗涤作用）在溶液达到一定浓度后就偏离一般强电解质溶液的规律（即使对于离子型SAa）且各种性质都在一个相当窄的范围内发生突变。（20世纪Mcbain研究羧酸盐与NaCl溶液差异）

③离子型表面活性剂的溶解度在温度上升到一定值时会陡然上升，此温度称做该表面活性剂的**Krafft点**

非离子型表面活性剂的溶解度则往往会随温度上升而降低，升至一定温度时会出现混浊，经放置或离心可得到两个液相。此温度被称为该表面活性剂的**浊点**
(cloud point)

Krafft点: 从离子型SAa相图解释

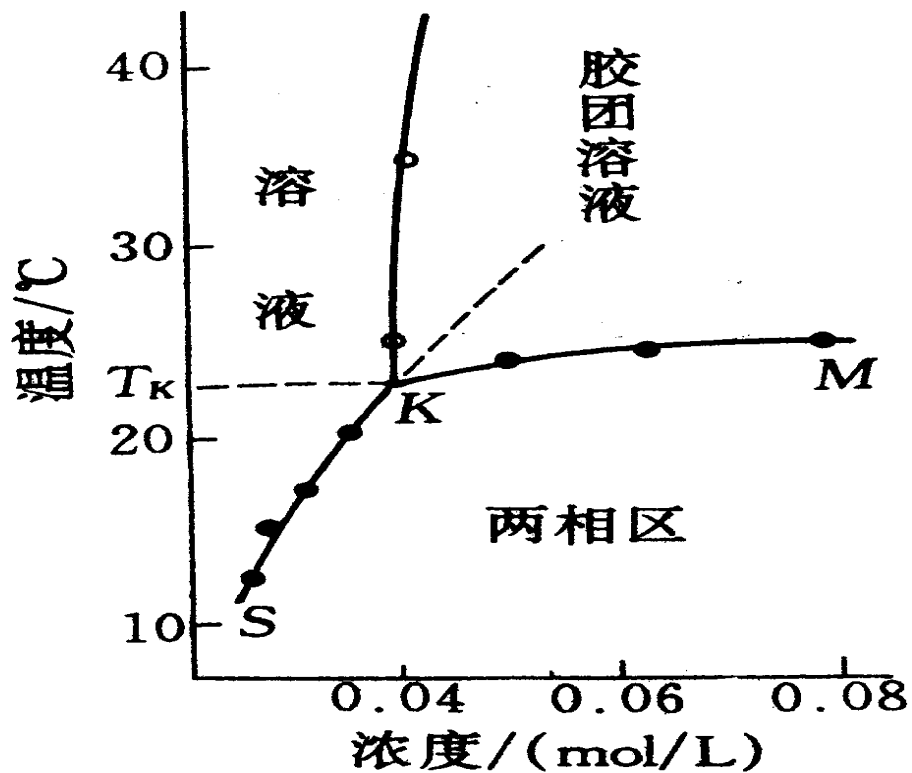


图 3-5 离子型表面活性剂溶液相图

形成浊点的原因：

非离子型表面活性剂的极性基团易与水形成氢键而提高其溶解能力。温度升高至一定程度时，**SAa**与水间的氢键作用削弱而不足以维持其溶解状态。

④在cmc以上表现出可以溶油的特性（加溶作用）

上述特性可归结为表面活性剂的两大特点：
即易在表面发生吸附和在一定浓度形成
胶团等分子有序组合体有关。

根源于两亲结构而
产生的疏水作用

{	外部 → 表面
	内部 → 缔合体

表面活性剂分子自水中逃逸的趋势

疏水作用 (Hydrophobic Effect)

疏水基团不具有与溶剂水分子形成氢键的能力，导致其存在于水溶液中隔断了周围水分子原有的氢键结构。从而使得体系

①焓增加

②熵减少 iceberg 冰山结构形成（高度有序）

此二者都是体系自由能上升。

而逆过程——疏水基离开水环境则为

Gibbs 自由能降低过程

（在室温下的水溶液中，熵项的贡献常起主要作用，焓项有时甚至起反作用，因此常把此类过程叫做熵驱动过程）

3.3 Gibbs吸附公式对各种SAa溶液之应用

1) 非离子型表面活性剂在溶液表面的吸附量

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{RT} (d\gamma/d\ln a_2)_T \Rightarrow 1RT \text{形式}$$

稀溶液中： c_2 代替 a_2 ， $\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{2.303RT} \frac{d\gamma}{d \lg c_2}$

又： $A = \frac{1}{\Gamma} \bullet Na$ 可计算出每个吸附分子在表面所占面积

有了分子面积数值之后，就可与自分子结构计算出来的分子大小相比较，从而了解吸附分子在溶液表面的排列情况。

(尺子量分子)

2) 离子型SAa在溶液表面的吸附量

考虑离子型SAa M^+A^- ，其中一种离子有表面活性（1-1价） 忽略 H^+ 、 OH^- 贡献

Gibbs公式 $\Rightarrow d\gamma = -RT\Gamma_{M^+} d \ln a_{M^+} - RT\Gamma_{A^-} d \ln a_{A^-}$

表面电中性原则 $\Gamma_{M^+} = \Gamma_{A^-}$

设： $d \ln a_{M^+} = d \ln a_{A^-}$

$$d\gamma = -2RT\Gamma_M d \ln a_{M^+} = -2RT\Gamma_{A^-} d \ln a_{A^-}$$

$$\Gamma_2^{(1)} = -\frac{1}{2RT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln a} \right)_T \Rightarrow 2RT \text{形式}$$

$$\text{式中 } a = f \bullet c \quad \lg f = \frac{-0.509 |z^+ z^-| I^{1/2}}{1 + 0.33 \alpha I^{1/2}}$$

z : 离子强度 α : 离子间距离

若在溶液中加入过量的，与表面活性离子具有共同反离子的中性无机盐。如： Na^+A^- 中加入 NaCl ，并使其浓度远远大于 SAa 浓度，

维持盐浓度不变

则： $d \ln a_{Na^+} = 0$ 此时 $d\gamma = -RT\Gamma_{A^-} d \ln a_{A^-}$

1RT形式

同时：过量电解质的加入使溶液离子强度大致恒定，则f基本恒定。

此时：

$$d \ln a = d \ln c + d \ln f$$

公式中可用浓度c代替活度a。

3) 混合表面活性剂的表面吸附量:

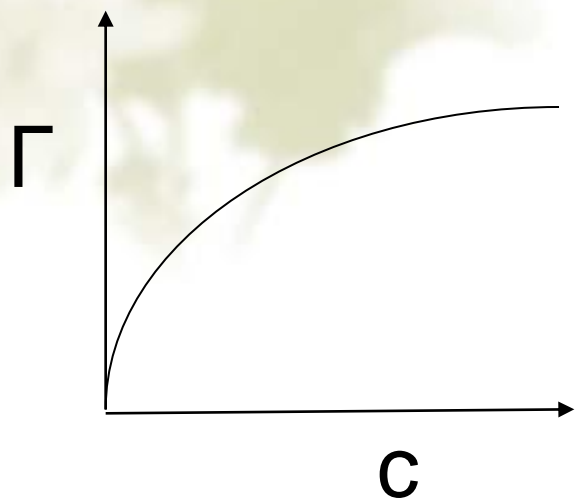
当溶液中存在多种表面活性成分时,
Gibbs公式为:

$$-d\gamma = \sum \Gamma_i d\mu_i$$

特例: 当正、负离子S_Aa₁:1混合时,
可按非离子型S_Aa考虑

$$d\gamma = -RT\Gamma_2^{1)} d \ln a_2 \Rightarrow 1RT形式$$

4) 表面活性剂在溶液表面的吸附等温线



Langmuir型，数学表达式：

$$\theta = \frac{T}{\Gamma_m} = \frac{Kc}{1 + Kc}$$

常写作：
$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m K} + \frac{c}{\Gamma_m}$$

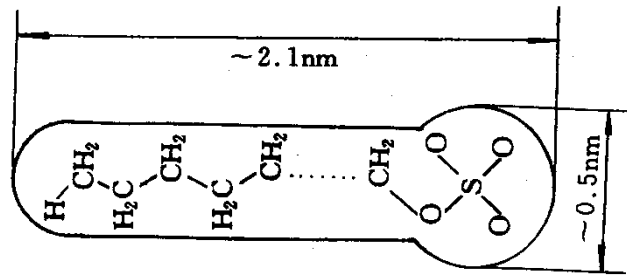
$$\frac{c}{\Gamma} \sim c \quad \text{作图}$$

极限吸附量=斜率⁻¹（一般不采用此法求）

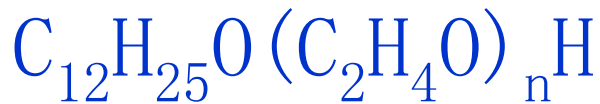
3.4 表面活性剂溶液在表面上的吸附

1) 吸附层结构与状态

$C_{12}SO_4Na$: $2.1\text{nm} \times (0.47-0.5\text{nm})$



平躺时: 1nm^2 以上
直立时: 0.25nm^2



n	4	7	14	23	30
A/Å ²	32	43	59	80	90

2) 各种物理化学因素对吸附的影响

A: 对吸附量的影响

- ① 表面活性剂分子横截面积小， Γ_m 大
- ② 其他因素可比时，非离子型SAa的 $\Gamma_m > \Gamma_m$ （离子型）
- ③ 同系物的 Γ_m 差别不大（离子型 C_8-C_{14} 随 $C \nearrow$ 而 \nearrow ， $>C_{16}$ 则相反）**解释：长链卷曲使分子截面积增大**

聚氧乙烯型非离子SAa在一定的聚氧乙烯结构时，
吸附能力随 $C \nearrow$ 而 \nearrow

④具有分枝结构的表面活性剂饱和吸附量小于同类型直链疏水基的SAa

⑤温度影响不明显。一般 $T \nearrow$ 而 $\Gamma_m \searrow$
但对于非离子SAa，低浓度时 $T \nearrow$ $\Gamma \nearrow$
(亲水基与水氢键破坏)

⑥加入无机盐
(中性)

非离子SAa: 不明显

离子SAa: Γ 显著增大

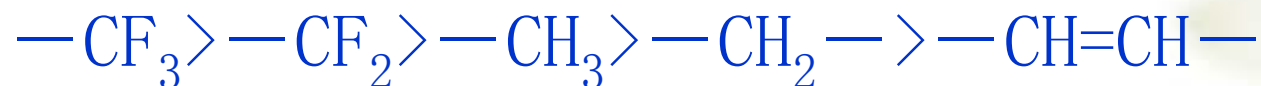
更多反离子进入吸附层削弱表面活性剂
离子间电性排斥，排列紧密

B: 对降低表面张力能力的影响

①由表面吸附的分子性质和密度决定

(更主要) SAa类型: γ_{cmc} (离子) $>$ γ_{cmc} (非离子) (同等条件)
极性基团: 大的基团 γ_{cmc} 也大 (一般)

②决定降低表面张力的因素是最外层基团 (吸附层) 的结构、组成



③链长对 γ_{cmc} 影响不大, 一般CH链增长, $\gamma_{cmc} \downarrow$

④具有分枝结构的 γ_{cmc} 小 (CH₃变多, CH₂减少)

C: 表面活性剂溶液表面吸附之效用

表面活性剂的许多实际应用依赖于它在表面上的吸附及形成的吸附层，例如它的起泡和消泡作用、润湿、铺展等，表面活性剂在这些作用中主要有两方面的贡献：

- ①是降低液体的表面张力使增加气液界面的过程容易进行
- ②是形成SAa分子或离子紧密定向排列的**表面吸附层**（adsorption layer）或称作**吸附膜**（adsorption film）

3.5 动表面张力与吸附速度

以上讨论的SAa在溶液表面的吸附，只考虑了吸附到达平衡状态时情况，而没有考虑到达平衡时所需的时间既没有考虑吸附速度问题。但是在实际问题中达到平衡的速度有时是具有决定意义的。

经过一定的平衡时间后，溶液的表面张力基本不再随时间而改变。这个表面张力值就是溶液的平衡表面张力；在此之前的表面张力值称为**动表面张力**。存在动表面张力的现象也叫做**表面张力时间效应**。

产生动表面张力的原理：溶液表面达到平衡需要时间

扩散速度：受体相粘度，溶液分子尺寸形态影响

(内部—表面) 溶质—溶剂间作用，温度
离子型SAa吸附还受已吸附离子的电性排斥作用

定向速度： } 取代原有分子、脱水、定向
顶替速度： } 与SAa结构吸附层组成与状态有关

吸附速度

影响表面张力时间效应的因素

- (1) 分子大小：分子越大，时间效应越突出
- (2) 溶液浓度：浓度越大，达到平衡表面张力所需时间越短，尽管表面张力（平衡时）较低。
- (3) 电解质：离子型SAA，加入盐可以大大减小表面张力时间效应。
- (4) 表面活性杂质存在，吸附速度显著降低。

动表面张力的测量

吊片法：用于老化时间长的（刮去表面“一层皮”测量新表面）

滴体积法：中等时间效应的（几秒至几十秒）

振荡射流法：表面寿命 $< 1\text{ms}$

*3.6 表面吸附热力学函数

3.7 胶团的结构与形态

1) 胶团的形成

1912年Mcbain首先提出胶团假说：SAa在溶液中（超过一定浓度时）会从单体（单个或分子）缔合成为胶态聚集物，即形成胶团，此一定浓度称为临界胶团浓度（cmc）

1925 Mcbain 伦敦的一个学术会议上，提出肥皂类物质的溶液含有导电的胶体电解质，而且是严格的热力学稳定体系，当时会议主席（权威）“Nonsense, Mcbain”无理言辞代替了问题的讨论。

自从Mcbain提出胶团概念以来，已经经历了几十年的研究，尽管其细节至今仍未完全了解，但胶团是由许多SAa单个分子或离子缔合而成已是不争的事实。

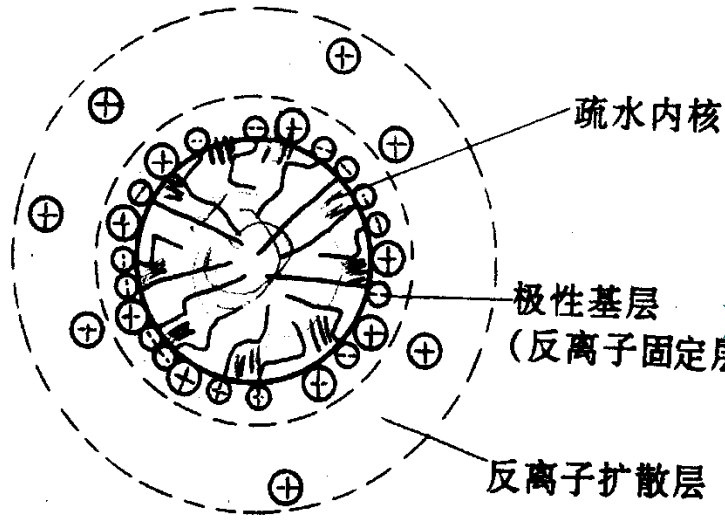
由于表面活性剂分子有相当大的亲油（疏水）部分，所以有水中逃逸的趋势，于是易在表面发生吸附。

当吸附达到饱和后，即表面已被定向的SAa分子占满（再也容纳不下更多的分子）此时SAa分子将以另外一种方式使体系能量最低，即：

在水中缔合而形成分子有序组合体。

胶团是其中重要的一种。

2) 胶团的结构



疏水内核：非极性微区

栅栏层：处在水环境的 CH_2

极性基层：

反离子固定层

电性结合反离子

水化层

反离子扩散层：反离子在溶剂中的扩散层

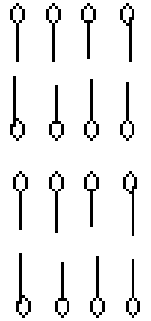
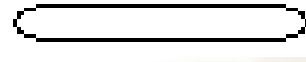
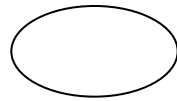
3) 胶团的形态与大小

胶团有不同的形态

cmc \rightarrow 10cmc

球 \rightarrow 椭球扁球 \rightarrow 棒 \rightarrow 层状

一般10cmc附近或更高时，胶团趋于不对称。



临界排列参数

$$P = \frac{V}{a_0 l_c}$$

V : SAa疏水部的体积

l_c : 疏水链最大伸展长度

a_0 : 头基面积

$P < 1/3$ 球状胶团

$1/3 < P < 1/2$ 非球体, 柱状, 棒状

$1/2 < P < 1$ vesicle

$P > 1$ 反胶团

定量地说：许多例外
定性地说：概念适用

$$V_H \approx (27.4 + 26.9n) \times 10^{-3} \text{nm}^3$$

$$l_c = (0.115 + 0.1265n) \text{ nm}$$

当n较大时

$$\frac{V_H}{l_c} \approx 0.21 \text{ nm}^2$$

胶团的大小： 尺寸一般为1nm~100nm

常用胶团聚集数来量度： 缔合成一个胶团的SAa分子（离子）平均数

测量胶团聚集数N的方法： 主要是用光散射法
(分子量 / SAa分子量)

① 同系物中，疏基C原子数 \nearrow N \nearrow

② 非离子型SAa若疏水基不变，聚氧烯链 \nearrow N \searrow

③ 加入无机盐，对非离子SAa影响不大离子型SAa N \nearrow

④ 温度对离子型SAa影响不大，往往使之N \searrow
(略为降低) 对非离子SAa T \nearrow N显著 \nearrow

3.8 临界胶团浓度及其测定

critical micelle concentration

简写作**cmc**是表面活性剂溶液开始大量形成胶团的浓度。

测定方法：

①表面张力法：做 γ - $\lg c$ 曲线 以转折点求cmc

优点： a.不受cmc大小影响 b.不受SAa类型影响
c.不受无机盐存在影响。方便 实用

缺点：最低点干扰（反之，检验纯度）

②电导法：电导率~浓度曲线，转折点

优点：简便

缺点：a. cmc大大不准 b.有无机盐不行
c.只能测离子型

③光谱法：

A：染料法：加入少量染料，逐步冲稀至
颜色突变点

阴离子SAa：罗丹明G, 频哪氰醇氯化物

非离子SAa：苯并红紫4B

阳离子SAa：荧光黄，曙红

B: 浊度法

探针化合物无特殊颜色，可在胶团加溶CH化合物，观察混浊—清亮情况实变点，可目测

特点：简单，方便，但探针加入过多会影响准确度

C: 吸收光谱法：少量频哪氰醇+罗丹明G 加溶时光谱变化

D: 荧光光谱法：（pyrene等） I_1/I_3 以及微极性

④光散射法：

不加探针成分，通用于各种表面活性剂
但仪器要求较高。

注意：胶团溶液是一个平衡体系，各种聚集形态之间及它们与单体之间存在着动态的平衡，即：**所谓某一胶团的形态只是它的主要形态或平均形态。**

另外，胶团中的SAa分子（离子）与溶液中的单体交换很快，大约在 $10\mu\text{s}$ 之内，这种交换是一个个 CH_2 地进行的，因此**胶团表面是不平整，不停地活动的。**

3.9 影响临界胶团浓度的各种物理化学因素

(一) 表面活性剂结构的影响

SAa类型 1) 疏水基相同，离子型SAa的cmc比非离子型SAa大，大约两个数量级

疏水链 2) 同系物中，疏水链长增加， $\text{cmc} \downarrow$ ， $\lg \text{cmc} = A - Bn$

化学组成 3) 碳氟链SAa的临界胶团浓度显著低于同长度的碳氢类SAa
全氟辛基磺酸钠： 8.0×10^{-3} ， $1.6 \times 10^{-1} \text{M}$ （碳氢）

4) SAa化学结构的影响

- a: 疏水基有分枝
- b: 亲水基位于疏水链中
- c: 疏水链上带有其它极性不饱和的基团

导致 $cmc \nearrow$

5) 离子型SAa在反离子价态相同时，反离子变换影响较小，但若反离子由一价变为二价，则表面活性剂的 $cmc \searrow$ (~10倍)

6) 非离子SAa，聚氧乙烯链越长， $cmc \nearrow$
 $\lg cmc = A' + B n'$

(二) 添加剂的影响

1) 无机盐

使离子型SAa的cmc显著降低（反离子与胶团结合，电性的排斥作用削弱）对非离子型SAa的cmc影响不如对离子型SAa明显，电解质浓度较高时才产生可觉察效应。（主要通过溶剂相互作用影响溶液有效浓度导致cmc下降）

0.4mol/LNaCl使 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的cmc降低为1/16cmc
而0.47mol/LNaCl仅使 $C_8H_{17}OCH(CHOH)_5$ cmc降至2/3cmc

2) 极性有机物:

a: 中等长度或更长的极性有机物, 可显著降低SAa的cmc

b: 低分子量的强极性有机物 (尿素、甲酰胺、乙二醇、1,4二氧六环)

破坏水结构, 使胶团不易生成, cmc \nearrow

c: 低分子量醇兼有两类的作用 (少降低, 多升高cmc)

d: 强极性的化合物 (果糖、木糖、山梨糖醇等) cmc \searrow

作用强, 即使尿素存在, cmc仍会下降

(三) 温度的影响

离子型SAa受温度影响较小

非离子型SAa随温度上升cmc下降

SAa	10°C	25°C	40°C
$C_{10}SO_4Na$	48	43	40
$C_{12}PyBr$	1.17	1.14	1.12
$C_{10}OEO_4H$	0.082	0.064	0.059
	cmc	mmol/L	

3.10 胶团形成热力学

目前主要有两种处理方法。一种是把胶团化看作相平衡。 cmc 为未聚集的SAa饱和浓度，相分离在 cmc 开始，称为相分离模型，另一种是把胶团化看作是化学平衡，把胶团形成看作是单个离子成分子与胶团处于缔合解离之中，称为质量作用模型。

(一) 相分离模型

离子型 $jM^+ + jA^- = m$ m 表示胶团

非离子型 $jN = m$ j : 聚集数

$$\Delta G_m = \Delta G_m^0 - RT \ln a_{\text{单体}}$$

$$\Delta G_m^0 = -\frac{RT}{j} \ln \frac{a_m}{(a_+ a_-)^j}$$

(离子) 因设想胶团为一相 $a_m = 1$

$$\Delta G_m^0 = -\frac{RT}{j} \ln \frac{a_m}{a_N^j} \quad (\text{非离子})$$

故 $\Delta G_m^0 = 2RT \ln a = 2RT \ln cmc$ (离子型)

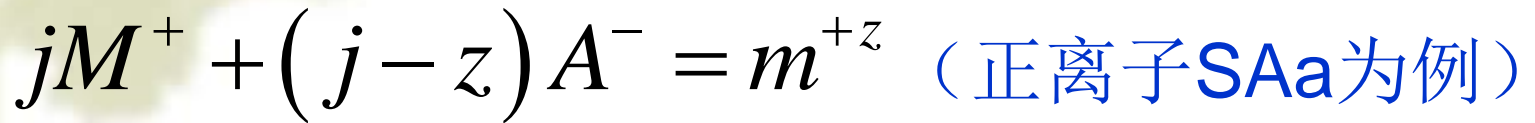
$\Delta G_m^0 = RT \ln a = RT \ln cmc$ (非离子型)

一般的胶团聚集数并不大(30-200)不适宜做为一相处理,“准相”若为真正的相分离:

- ①几乎任何的体系性质会存在不连续性,而对于SAa,发现cmc区域的物理性质对总浓度图是连续的(细致实验)
- ②SAa组分在二相中的化学势相同即水相中SAa活度在cmc以上是恒定的,然而较仔细的实验发现,SDS在 $c > cmc$ 时活度仍有下降。

因此相分离的描述不甚确切。

(二) 质量作用模型



$$K_{m'} = \frac{[m^{+z}]}{[M^{+}]^j [A^{-}]^{j-z}} \bullet F$$

若溶液较稀，**F**接近常数

$$\Delta G_m^0 = -\frac{RT}{j} \ln K_{m'} = -\frac{RT}{j} \ln \frac{F[m^{+z}]}{[M^{+}]^j [A^{-}]^{j-z}}$$

当j值（胶团聚集数）较大时，且溶液浓度较小时

$(1/j) \ln F [M^{+z}]$ 项可略去， $[M^+] = [A^-] = cmc$

$$\Delta G_m^0 = \left(2 - \frac{z}{j}\right) RT \ln cmc = \left(1 + \frac{j-z}{j}\right) RT \ln cmc$$

 反离子结合度

若 $Z=0$ ，即所有反离子
皆连在胶团上：

$$\Delta G_m^0 = 2RT \ln cmc$$

若 $Z=j$ ，即无反离子与胶团连接

$$\Delta G_m^0 = RT \ln cmc$$

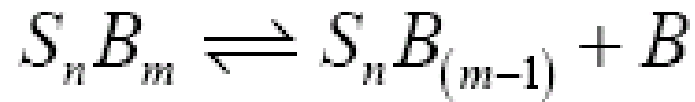
对于非离子体系，类似地

$$\Delta G_m^0 = RT \ln cmc$$

3.11 胶团动力学

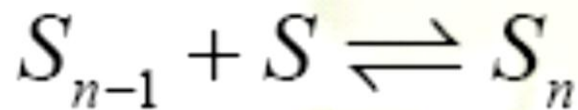
快, μs

① 电离



S_n : 胶团, B : 反离子

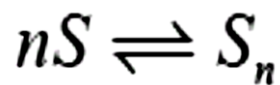
② 单体转移



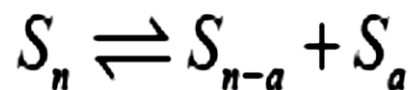
S : SAa 单体

慢, ms

③胶团形成和解体

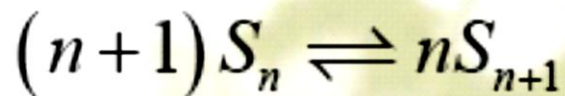
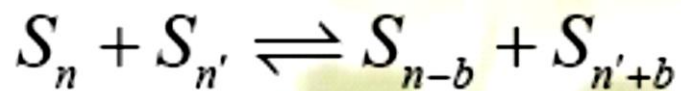


④胶团部分破坏和恢复



a: 不大为n/2的整数

⑤尺寸变更



3.12 加溶作用

表面活性剂的存在能使不溶或微溶于水的有机化合物的溶解度显著增加的现象，称作**SAa**的**加溶作用**。

此现象与有机物溶于有机溶剂的现象区别。

（苯在水中可因乙醇加入而大大增加，这是由于溶剂性质大大改变的缘故）加入的新物质质量要相当大才能表现出来——**水溶助长作用**。

而**加溶作用**当**SAa**在水中量相当少时即可发生，而溶剂的性质并非发生多大变化。二者机理不同。

加溶作用的基本原理：胶团的特殊结构，从其内核到水相提供了从非极性到极性环境的全过渡。物质的溶解性要求溶剂具有适宜的极性。各类极性和非极性有机溶质在胶团溶液中都可以找到适合的环境而存身其中。

(一) 加溶方式:

主要取决于加溶物与 SAa 的化学结构

- ①加溶于胶团内部（非极性化合物）
- ②加溶物分子与形成胶团的SAa分子穿插排列
（两亲难溶有机物）
- ③被吸附于胶团表面（某些既不溶于水也不溶于油的有机物，苯二甲酸二甲脂）
- ④包含于胶团的极性基层——聚氧乙烯型SAa壳中溶解（酚类）

注意：胶团溶液处于动态平衡，加溶分子
位置在变

故：加溶位置只是优选位置而非固定

另外：存在复合加溶：如苯 \rightarrow ④ \rightarrow ②①

(二) 影响加溶因素

A: 表面活性剂:

- ①类型的影响 非离子型 > 正离子型 > 负离子型
- ②CH链 ↗ 非极性加溶量增大 ↗ (胶团大, n大)
- ③疏水链分枝化, 加溶量 ↘
- ④聚氧乙烯链增加, 脂肪烃加溶量减小

B: 加溶物

- ①最大加溶量与加溶物的摩尔体积成反比
- ②加溶物具有不饱和结构或苯环, 加溶量 ↗, 但萘环 ↘
- ③极性易加溶 (正、负离子表面活性剂特例)

C: 添加剂影响

- ①无机盐 a: $c > \text{cmc}$ 加溶量 \nearrow (胶团尺寸聚集数 \nearrow)
b: $c \gg \text{cmc}$ 复杂 (胶团形态变化, 球一棒)
- ②极性有机物 (少) 有利于非极性有机物的加溶
而非极性有机物 (少) 也有利于极性有机物的加溶
往往影响 cmc , 会出现 $c < \text{cmc}$ “加溶” 怪事

D: 温度: $T \nearrow$ 加溶量 \nearrow

- ①影响胶团性质 (大小, cmc , 聚集数)
- ②影响溶解性质

*3.13 胶团催化 介质效应，接近效应

3.14 反胶团

- ① 聚集数小，10左右
- ② 形成动力熵效应 \Rightarrow 焓（水和亲水基结合，形成H键）
- ③ 尺寸形状主要是球形
- ④ 加溶水，极性有机物

3.15 其它分子有序组合体

1. 液晶：

当SAa从水溶液中结晶时，形成晶体（带有溶剂），这些溶剂与极性基结合形成水合物。它们是晶体却与干晶体不同。把溶剂加入于这种晶体时，体系结构发生转变，从高度有序的相 → 无序的相

特点:

- ①兼有晶体和流体的部分物理性质
- ②至少有一个方向高度有序
- ③分为溶致，热致两大类
- ④18种不同的液晶，在常见的简单SAa—水体系中只有三种 → 层状，六方相，立方相
前两种具有各向异性，会产生双折射现象
- ⑤SAa体系一般为溶致液晶，相图研究

2、囊泡

①封闭双层结构, vesicle, liposome区别

②30-100nm, 也有 >100nm的

球, 扁球, 椭球型, 管状

单层

多层

SUV: 200-500Å

LUV: 1000-10000 Å

MLV: 1000-8000 Å

③形成方式: a. 类脂溶胀 b. 超声 c. 乙醚注射 d. 自发

④形成物质: 天然磷脂, 双烃链, 正负混合, 可聚合

⑤性质: a. 包容性 b. 稳定性 c. 相变

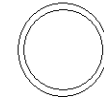
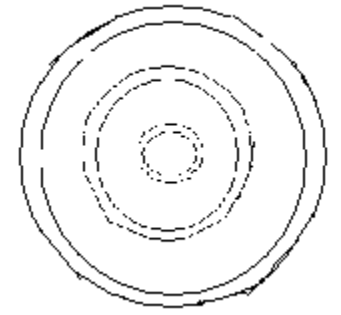
⑥应用: a: 生物膜研究

b: 药物载体 (无毒, 缓释导向, 克服排异作用)

c: 微反应器 (反应微环境)

⑦历史: Banham 1965 Kunitake 1977

Kaler 1989 Regan(1980)~Rinsdorf



3.16 表面活性剂混合体系

(一) 同系物 $1+2=1.2$

体相知 cmc_1^0 , cmc_2^0 , x_1, x_2

$$U_1^m = U_1^{m_0} + RT \ln x_1^m \quad \text{胶团}$$

$$U_1^m = U_1^{m_0} + RT \ln (cmc_T \cdot x_1) \quad \text{体相}$$

$$U_1^{m_0} - U_1^0 = -RT \ln \frac{x_1^m}{x_1 \cdot cmc_T}$$

对于纯1, 测 cmc_1^0

$$U_1^{m_0} = U_1^0 + RT \ln cmc_1^0$$

有: $cmc_1^0 = x_1 \cdot cmc_T / x_1^m$ $x_1^m = \frac{cmc_T \cdot x_1}{cmc_1^0}$

同理: $x_2^m = \frac{cmc_T \cdot x_2}{cmc_2^0}$

$$x_1^m + x_2^m = 1 \Rightarrow \frac{1}{cmc_T} = \frac{x_1}{cmc_1^0} + \frac{x_2}{cmc_2^0}$$

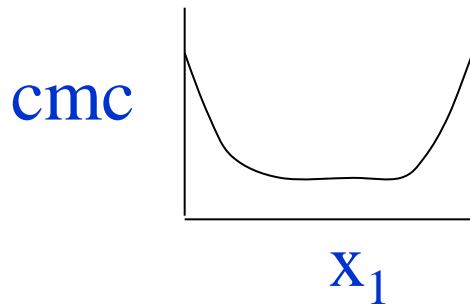
(二) 离子与非离子型

非离子型SAa分子减弱了离子型SAa分子极性基间的电性排斥作用

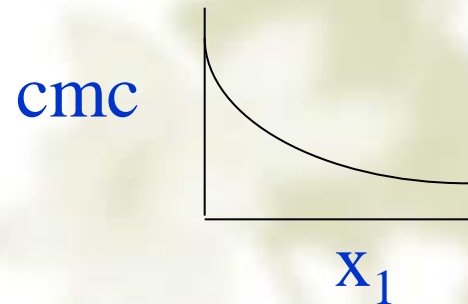
离子型SAa分子的电场的作用可使非离子SAa极性基极化使得混合胶团容易形成 $cmc \searrow$ 浊点升高，胶团带电相互排斥不易分相

二情况

① 增效，最低点



② 负偏差、无增效



(三) 正负混合体系 强增效

- ① $\gamma \downarrow$ 包括界面张力
- ② 吸附层近等mol比，吸附量大大增加
- ③ SAa分子排列紧密 \rightarrow a高膜强度
b强润湿性 c稳泡能力
- ④ 等mol比时表面活性最高（一般）
考虑到价格，可用不同比例复配
- ⑤ 等长时，总链长 \nearrow cmc \searrow
- ⑥ 总链长相等
 - (1) 首选取决总长
 - (2) 等长链混合增效最好

(四) CH/CF 互疏产生二转折点