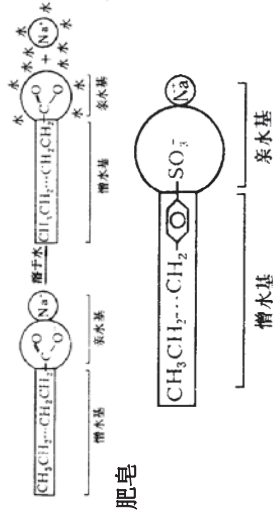


姚忠平

2. 表面活性剂定义与基本结构

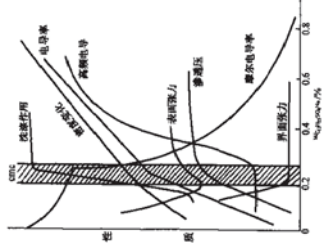


洗衣粉 十二至十四烷基苯磺酸钠

4

4. 表面活性剂一般特性

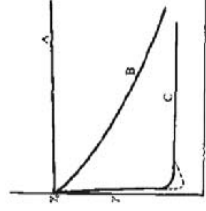
表面活性剂溶液的物理化学特性



7

溶液表面张力特点

水溶液表面张力受到溶质的性质和浓度的影响，通过大量的研究人们发现，一般水溶液表面张力随浓度变化可分为三类。

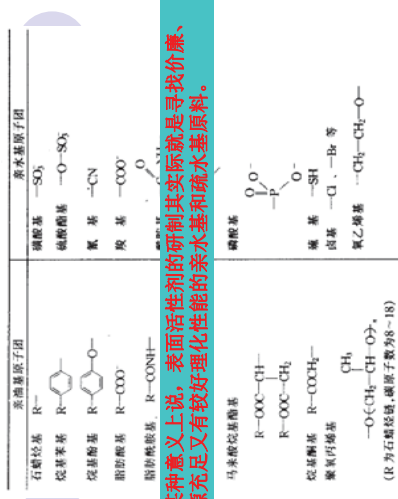


第一类曲线A：溶液表面张力随浓度增加而缓慢上升，大致成直线关系。多数无机盐。如NaCl、Na₂SO₄、NH₄Cl、KNO₃等水溶液及蔗糖、甘露醇等多羟基有机物的水溶液

第二类曲线B：溶液表面张力随浓度增加而逐渐降低。一般为底分子量的极性有机物。如醇、醛、酸、酯、胺及其薄生物属于此类。

Traube (特劳贝) 规则
一般用溶液浓度趋于零时的负微商 $(-d\sigma/dc)$ 表示溶液降低表面张力的能力。对于同系物，随分子中碳链每增加一个CH₂表面张力，此值大约增大三倍。

2



从某种意义上说，表面活性剂的研制其实际就是寻找价廉、货源充足又有较好理化性能的亲水基和疏水基原料。

5

4. 表面活性剂一般特性

表面活性剂溶解度特性

离子型表面活性剂的溶解度在温度升到一定值时会陡然上升，这个温度叫该表面活性剂的Krafft点（克拉夫特）。



烷基吡啶化合物的溶解度

表面活性剂	Krafft点/°C	Krafft点/°C
C ₁₂ H ₂₅ COONa	9	0
C ₁₆ H ₃₃ COOLi	38	<0
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	50	0
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	23.5	0
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Me	25	0
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Et	105	0

一些离子型表面活性剂的Krafft点

1. C₁₂H₂₅COONa, 2. C₁₆H₃₃COOLi, 3. C₁₂H₂₅SO₄Na, 4. C₁₂H₂₅SO₃Na

8

表面活性剂定义

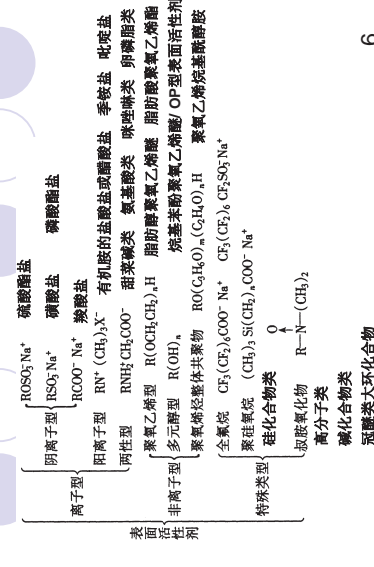
第三类曲线C，溶液表面张力在浓度很低时急剧下降，很快降到最低点，此后溶液表面张力随浓度变化很小。达到最低点的浓度一般在1%以下。Traube规则对这一类体系一般也适用。属于这一类的主要是由长度大于8个碳原子的碳链和足够强的亲水基团构成的极性有机化合物，如高碳的羧酸盐、硫酸盐、烷基苯磺酸盐和季铵盐等。

表面活性剂定义

表面活性剂是一种能加入少量就能大大降低溶剂（一般为水）表面张力（或液液界面张力），改变体系的表面状态从而产生润湿和反润湿、乳化和破乳、分散和凝聚、起泡和消泡以及增溶等一系列作用的化学药品。
表面活性剂这种特殊作用，称为表面活性。

3

3. 表面活性剂类型



6

4. 表面活性剂一般特性

表面活性剂溶解度特性

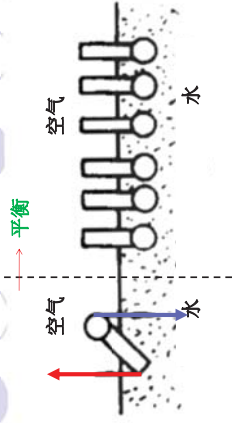
非离子表面活性剂水溶液的溶解度则往往随温度上升而降低，在升至一定温度时出现浑油，经放置或离心可得到两个液相。这个温度称为该表面活性剂的浊点（cloud point）。
浊点：溶解能力取决于极性基团与水生成氢键的能力，温度升高不利于氢键形成。当温度升高到非离子表面活性剂与水之间的相互作用已不足以维持其溶解状态，于是分离出含水表面的表面活性剂相，显示出浊点现象。

一些非离子型表面活性剂的浊点

表面活性剂	浊点/°C	表面活性剂	浊点/°C
C ₁₂ H ₂₅ BOH	25	C ₁₂ H ₂₅ BOH	68
C ₁₆ H ₃₃ BOH	52	C ₁₂ H ₂₅ BOH	75
C ₁₂ H ₂₅ BOH	60		

9

基本作用1—界面定向吸附



10

基本作用3—加溶作用

水溶液中表面活性剂的存在能使难溶于水的有机化合物的表现溶解度明显高于它在纯水中的溶解度，此种现象称为加溶作用。

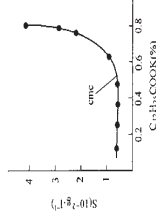


图 8-4 2-萘基二基磺酸盐在月桂醇钾水溶液中的溶解度

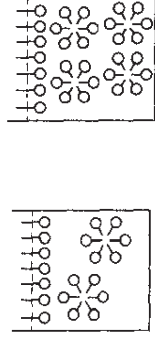
13

基本作用3—加溶作用

- 加溶方式：
 - a加溶于胶束内层，如饱和脂肪烃、环烷烃及其它不易极化的化合物，对于较易极化的碳水化合物，如短链芳香烃类的苯、乙苯等，开始加溶时可能被吸附胶束水界面处，加溶量增多后则可能进行胶束内层；
 - b加溶物分子与形成胶束的表面活性剂分子穿插排列，形成栅栏层；
 - c被吸附于胶束表面，某些小的极性分子，既不易溶于水也不易溶于非极性烃，如苯二甲酸二甲酯以及一些染料，一般吸附于胶束表面区域或部分进行表面活性剂极性基层面加溶；
 - d包含于胶束的极性基层，如在以聚氧乙烷基为亲水基的非离子表面活性剂胶束溶液中，苯则加溶于胶束的聚氧乙烷基壳中

16

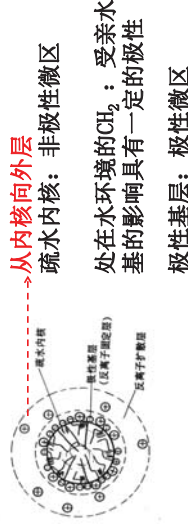
基本作用2—形成胶束



临界胶束浓度cmc (critical micelle concentration)

11

基本作用3—加溶作用



疏水内核：非极性微区
 在水环境的CH₂：受亲水基的影响具有一定的极性
 极性基层：极性微区

加溶作用本质

由于胶束的特殊结构，从它的内核到水相提供了从非极性到极性环境的过渡。因此提供了难溶或微溶有机物的溶解环境。

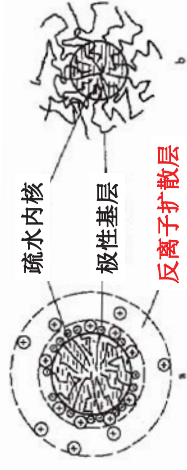
14

(1)表面活性剂降低表面张力的效率

- $$\frac{\text{mN/m}}{C_{20}} = \frac{0}{C_{20}} = 0 \quad C_{20} = 0 \quad C_{20} = 20$$
- $$\lg(I/c)_{-20} = \lg(1/C_{20}) = -\lg C_{20} = pC_{20}$$
- $$p \quad 10 \quad \text{pH}$$
- $$pC_{20} \quad 20 \text{ mN/m}$$

17

胶束的结构



离子型表面活性剂胶束

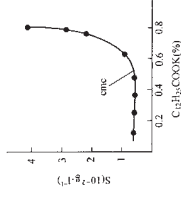
非离子型表面活性剂胶束

12

基本作用3—加溶作用

加溶作用前提：

表面活性剂的浓度高于cmc。在cmc以上，表面活性剂浓度越高，胶束数目越多，能加溶于胶束的微溶或不溶物质也越多，加溶作用越强。



15

(2)表面活性剂降低表面张力的能力

- $$\frac{\text{cmc}}{(\text{cmc})} = \text{cmc}$$
- $$\text{cmc} = 0 \quad \text{min} = 0 \quad \text{cmc}$$

18