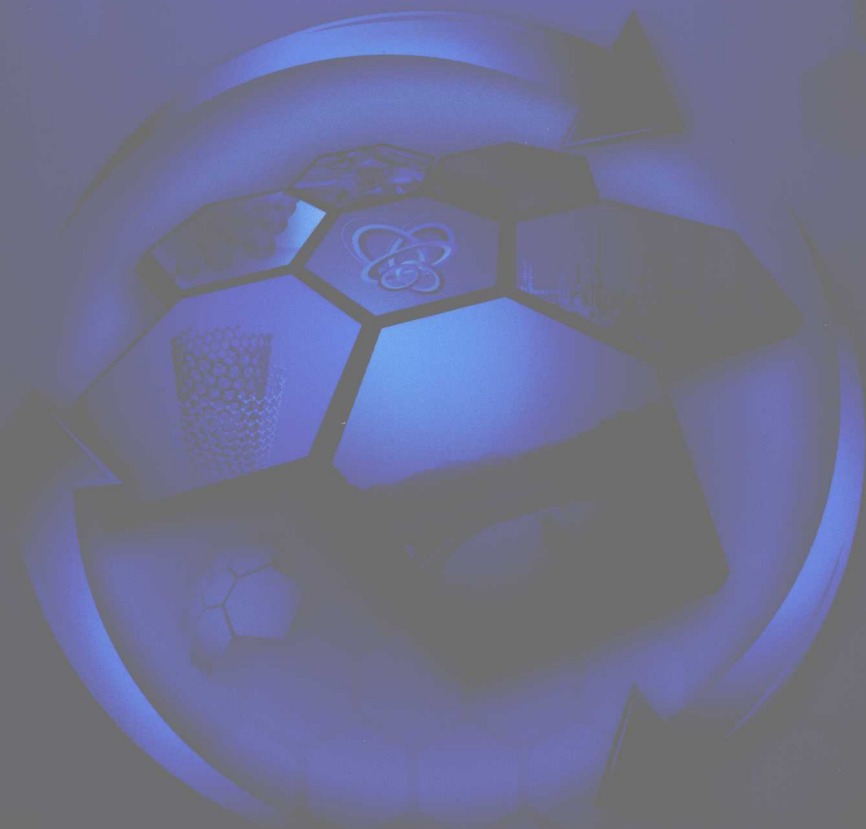


# 应用物理化学

Applied Physical Chemistry

陈国华 等编著



化学工业出版社

# 应用物理化学

## Applied Physical Chemistry

陈国华 等编著



化学工业出版社

·北京·

本书内容包括表面活性剂溶液的物理化学、固体吸附的物理化学、分散体系的流变性及其应用、凝胶的物理化学及其应用、催化及其应用、水盐体系相图及其应用。在介绍物理化学基本理论和概念的基础上,着重介绍了物理化学原理与方法的实际应用,以及近年来本学科的发展动态与取得的科研成果。读者不仅能学到相关的物理化学原理和方法,更重要的是从中受到如何将理论应用于实际的启示,提高认识和解决实际问题的能力,特别是提高科学创新的能力。

本书可作为化学、应用化学、化工、分析化学等专业研究生、高年级本科生的专业学位课和专业选修课的教材,也可供化学、化工、石油、催化、材料、生命科学、医药、食品工程、资源利用、环境保护等领域的科学技术人员及产业界管理人员参考。

### 图书在版编目(CIP)数据

应用物理化学/陈国华等编著. —北京:化学工业出版社, 2008.7  
ISBN 978-7-122-03218-8

I. 应… II. 陈… III. 物理化学 IV. 064

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第099696号

---

责任编辑:李晓红 叶露  
责任校对:宋夏

文字编辑:杨欣欣  
装帧设计:张辉

---

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印装:北京市兴顺印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张18¼ 字数473千字 2008年9月北京第1版第1次印刷

---

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

---

定 价:48.00元

版权所有 违者必究

# 前 言

物理化学早期称为理论化学，是化学、应用化学、化工等相关专业的基础理论课程。由于其内容中概念多、理论多、公式推导多，有的内容还比较抽象，因此通常被大家认为是一门既难教也难学的课程。不少学生认为物理化学中的理论公式难理解，更难以与实际生产应用结合，从而影响对物理化学的学习兴趣。笔者从事物理化学教学多年，对此深有感触，从教 48 年来一直努力从事物理化学方法原理应用领域的科学研究。事实上，从已有的大量资料来看，物理化学方法原理应用于生产实际的内容相当广泛，物理化学对促进其他学科和国民经济的发展起着重要的作用。限于篇幅，本书仅包括了表面活性剂溶液的物理化学、固体吸附的物理化学、分散体系的流变学及其应用、凝胶的物理化学及其应用、催化及其应用、水盐体系相图及其应用六个章节。物理化学中的电化学方法应用，笔者已于 2003 年在化学工业出版社出版了著作，因而未纳入本书中。本书在较全面地阐述涉及上述领域的物理化学原理与概念的基础上，着重介绍了物理化学在这些领域中的应用以及取得的最新科研成果。希望本书能起到抛砖引玉的作用，激发青年学者对物理化学的学习兴趣，并从中得到一些启迪，将物理化学基本原理和方法应用于当代高新技术上，在科技创新领域结出丰硕成果。

本书是在 21 世纪初以来笔者为中国海洋大学化学化工学院化学专业、化工专业和分析化学专业研究生学位课“应用物理化学”、“高等物理化学”所写教材的基础上，按照学校的教材出版计划，从 2007 年开始由笔者等对原教材进行修改和补充而完成的。本书前 5 章由陈国华撰写，第 6 章由成怀刚博士撰写，全书由陈国华统稿。

本书的出版得到化学工业出版社的大力支持和青岛海洋大学教材建设基金的资助，笔者深表谢意。衷心感谢本书所引参考文献及相关资料的作者和同仁，是他们的出色学术成果为本书增添了光彩；感谢我院孙明昆教授为本书第 5 章提供的宝贵意见；感谢山东大学杨孔章教授、青岛大学杭瑚教授和青岛科技大学王光信教授对出版本书的热情鼓励；更要感谢我的学生隋卫平教授、黄微波教授、吕平教授及苗晶博士、黄瑞华博士、范金石博士、王洪申、张启凤、晋治涛、赵育、应骏和王丽莎等的辛勤工作，出色地完成了笔者承担的多项国家科技攻关项目和国家“973”（2003CB615706）研究任务，并为本书的出版作出贡献，同时感谢朱红芳帮助打印书稿、王丽莎协助查阅了许多资料。

受笔者学术水平和工作经验所限，书中难免有不妥之处，敬请同行专家及热心读者批评指正。

中国海洋大学 化学化工学院  
陈国华  
2008 年 5 月 1 日

# 目 录

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 第 1 章 表面活性剂溶液的物理化学 .....             | 1  |
| 1.1 表面活性剂发展简史及研究意义 .....             | 1  |
| 1.2 表面活性剂分子结构与分类 .....               | 2  |
| 1.2.1 表面活性剂分子结构 .....                | 2  |
| 1.2.2 表面活性剂分类 .....                  | 2  |
| 1.2.3 表面活性剂简介 .....                  | 3  |
| 1.3 表面活性剂溶液性质 .....                  | 10 |
| 1.3.1 表面活性剂表面活性量度标准 .....            | 10 |
| 1.3.2 表面活性剂在水溶液中的形态——表面吸附和形成胶团 ..... | 11 |
| 1.3.3 表面活性剂临界胶束浓度 .....              | 11 |
| 1.3.4 表面活性剂胶束形成热力学 .....             | 13 |
| 1.3.5 表面活性剂的溶解性 .....                | 16 |
| 1.3.6 表面活性剂的亲水亲油平衡值 .....            | 16 |
| 1.3.7 表面活性剂的化学稳定性 .....              | 18 |
| 1.3.8 表面活性剂的毒性、刺激性和杀菌性 .....         | 18 |
| 1.3.9 表面活性剂的生物降解性 .....              | 18 |
| 1.3.10 表面活性剂复配 .....                 | 19 |
| 1.4 表面活性剂的主要作用 .....                 | 24 |
| 1.4.1 表面活性剂的润湿和渗透作用 .....            | 24 |
| 1.4.2 表面活性剂的分散作用 .....               | 25 |
| 1.4.3 表面活性剂的洗涤作用 .....               | 25 |
| 1.4.4 表面活性剂的增溶作用 .....               | 27 |
| 1.4.5 表面活性剂的增敏作用 .....               | 28 |
| 1.4.6 表面活性剂的催化作用 .....               | 32 |
| 1.4.7 表面活性剂的乳化作用 .....               | 36 |
| 1.4.8 表面活性剂的起泡作用 .....               | 41 |
| 1.4.9 表面活性剂在溶液表面的吸附作用 .....          | 45 |
| 1.4.10 表面活性剂的有序聚集体——微乳液 .....        | 55 |
| 1.4.11 表面活性剂有序聚集体——囊泡 .....          | 69 |
| 1.4.12 两亲分子有序聚集体——液晶 .....           | 74 |
| 参考文献 .....                           | 80 |
| <br>                                 |    |
| 第 2 章 固体吸附的物理化学 .....                | 85 |
| 2.1 固体吸附作用分类 .....                   | 85 |
| 2.2 吸附曲线与吸附等温线 .....                 | 85 |
| 2.2.1 吸附等温线 .....                    | 86 |

|            |                     |            |
|------------|---------------------|------------|
| 2.2.2      | 吸附理论与吸附等温式          | 86         |
| 2.3        | 常用吸附剂及其性能           | 90         |
| 2.3.1      | 吸附剂性能评价             | 90         |
| 2.3.2      | 常用吸附剂               | 92         |
| 2.4        | 吸附剂改性               | 108        |
| 2.4.1      | 吸附剂表面疏水性改性          | 108        |
| 2.4.2      | 吸附剂表面电性改性           | 112        |
| 2.4.3      | 活性炭表面改性             | 113        |
| 2.4.4      | 壳聚糖交联改性             | 115        |
| 2.4.5      | 天然沸石改性              | 115        |
| 2.4.6      | 介孔材料化学改性            | 117        |
| 2.5        | 溶液吸附过程热力学和动力学       | 119        |
| 2.5.1      | 溶液吸附热力学函数变化         | 119        |
| 2.5.2      | 溶液吸附动力学参数           | 121        |
| 2.6        | 吸附剂应用实例             | 122        |
| 2.6.1      | 活性炭吸附在环境治理中的应用      | 122        |
| 2.6.2      | 沸石在水处理中的应用          | 125        |
| 2.6.3      | 离子交换树脂和吸附树脂在水处理中的应用 | 127        |
| 2.6.4      | 介孔材料的应用             | 128        |
| 2.6.5      | 膨润土在水处理中的应用         | 130        |
| 2.6.6      | 粉煤灰在水处理中的应用         | 132        |
| 2.6.7      | 甲壳素、壳聚糖吸附剂在水处理中的应用  | 133        |
| 2.6.8      | 硅藻土的应用              | 136        |
| 2.7        | 超细粉制备               | 136        |
| 2.7.1      | 粉体定义与分类             | 137        |
| 2.7.2      | 超细粉特性               | 137        |
| 2.7.3      | 超细粉制备方法概述           | 138        |
|            | 参考文献                | 143        |
| <b>第3章</b> | <b>分散体系的流变学及其应用</b> | <b>146</b> |
| 3.1        | 流体流动牛顿黏度公式和黏度定义     | 146        |
| 3.1.1      | 剪切力、剪切应力和剪切速率       | 146        |
| 3.1.2      | 牛顿黏度公式和黏度定义         | 146        |
| 3.2        | 流体流变曲线和流型分类         | 147        |
| 3.2.1      | 流体流变曲线              | 147        |
| 3.2.2      | 流体流型                | 147        |
| 3.3        | 流变方程——奥斯特瓦尔德方程      | 149        |
| 3.4        | 非牛顿流体特性和异常效应        | 150        |
| 3.4.1      | 非牛顿流体特性             | 150        |
| 3.4.2      | 非牛顿流体异常效应           | 152        |
| 3.5        | 悬浮分散体系流变行为          | 155        |
| 3.5.1      | 稀分散悬浮液流变学           | 155        |
| 3.5.2      | 爱因斯坦修正公式            | 155        |

|            |                          |            |
|------------|--------------------------|------------|
| 3.5.3      | 温度对黏度的影响 .....           | 157        |
| 3.6        | 表面活性剂聚集体体系流变行为 .....     | 157        |
| 3.6.1      | 表面活性剂胶束体系流变行为 .....      | 157        |
| 3.6.2      | 乳状液流变行为 .....            | 159        |
| 3.6.3      | 微乳液流变行为 .....            | 161        |
| 3.6.4      | 液体洗涤剂的流变行为 .....         | 163        |
| 3.7        | 涂料的流变行为 .....            | 165        |
| 3.8        | 泡沫流变行为 .....             | 169        |
| 3.9        | 高聚物流变行为 .....            | 169        |
| 3.9.1      | 高聚物特性 .....              | 169        |
| 3.9.2      | 高聚物的黏性流动 .....           | 170        |
| 3.9.3      | 高聚物的形变 .....             | 171        |
| 3.9.4      | 影响高聚物黏度的因素 .....         | 173        |
| 3.10       | 甲壳素衍生物溶液流变行为 .....       | 175        |
| 3.10.1     | 壳聚糖有机酸水溶液黏度 .....        | 175        |
| 3.10.2     | 壳聚糖乙酸溶液黏度与分子量 .....      | 176        |
| 3.10.3     | 羧甲基壳聚糖流变性质 .....         | 176        |
| 3.10.4     | 羟乙基甲壳素水溶液的流变性质 .....     | 178        |
| 3.10.5     | 羧甲基甲壳素溶液的流变性质 .....      | 179        |
| 3.11       | 其他高分子溶液流变性质 .....        | 180        |
| 3.12       | 类水滑石分散体系流变行为 .....       | 181        |
|            | 参考文献 .....               | 182        |
| <b>第4章</b> | <b>凝胶的物理化学及其应用 .....</b> | <b>184</b> |
| 4.1        | 凝胶的定义、特征与研究意义 .....      | 184        |
| 4.2        | 凝胶分类 .....               | 184        |
| 4.3        | 凝胶的形成与凝胶结构 .....         | 185        |
| 4.4        | 凝胶的制备方法 .....            | 185        |
| 4.4.1      | 物理法 .....                | 185        |
| 4.4.2      | 化学法 .....                | 186        |
| 4.5        | 凝胶的性质 .....              | 187        |
| 4.5.1      | 物理性质 .....               | 187        |
| 4.5.2      | 化学性质 .....               | 188        |
| 4.6        | 凝胶形成过程动力学 .....          | 188        |
| 4.6.1      | 水凝胶形成作用力 .....           | 188        |
| 4.6.2      | 水凝胶溶胀过程动力学 .....         | 189        |
| 4.6.3      | 水凝胶状态方程式 .....           | 189        |
| 4.6.4      | 交联凝胶形成过程动力学 .....        | 190        |
| 4.7        | 高吸水聚合物凝胶 .....           | 190        |
| 4.8        | pH及离子敏感水凝胶 .....         | 191        |
| 4.9        | 温度敏感水凝胶 .....            | 196        |
| 4.10       | 光敏感水凝胶 .....             | 199        |
| 4.11       | 电场敏感凝胶 .....             | 200        |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 4.12    | 葡萄糖敏感水凝胶 .....                            | 200 |
| 4.13    | 凝胶的应用 .....                               | 200 |
| 4.13.1  | 凝胶在日用品中的应用 .....                          | 200 |
| 4.13.2  | 凝胶在干电池和蓄电池中的应用 .....                      | 201 |
| 4.13.3  | 凝胶色谱分析 .....                              | 201 |
| 4.13.4  | 凝胶用于药物缓释 .....                            | 203 |
| 4.13.5  | 凝胶用于酶固定化载体 .....                          | 204 |
| 4.13.6  | 凝胶用于制作隐形眼镜 .....                          | 205 |
| 4.13.7  | 凝胶萃取 .....                                | 206 |
| 4.13.8  | 凝胶区带电泳分析 .....                            | 207 |
| 4.13.9  | 凝胶过滤层分离法 .....                            | 208 |
| 4.13.10 | 凝胶法制备分离膜 .....                            | 208 |
| 4.13.11 | 微凝胶模板法制备超细粒子 .....                        | 209 |
| 4.13.12 | 溶胶-凝胶法制备具有高光催化活性的 $\text{TiO}_2$ 薄膜 ..... | 210 |
| 4.13.13 | 凝胶网格法制备均匀银微粉 .....                        | 210 |
| 4.13.14 | 凝胶用于水面溢油治理 .....                          | 210 |
| 4.13.15 | 凝胶在调光材料方面的应用 .....                        | 213 |
| 4.13.16 | 葡萄糖敏感水凝胶用于胰岛素的释放 .....                    | 213 |
|         | 参考文献 .....                                | 213 |

|            |                      |            |
|------------|----------------------|------------|
| <b>第5章</b> | <b>催化及其应用 .....</b>  | <b>216</b> |
| 5.1        | 催化剂与催化作用的定义及分类 ..... | 216        |
| 5.2        | 催化剂的组成、性质、性能表征 ..... | 217        |
| 5.2.1      | 催化剂组成 .....          | 217        |
| 5.2.2      | 催化剂性质 .....          | 217        |
| 5.2.3      | 催化剂性能表征 .....        | 218        |
| 5.3        | 均相酸碱催化 .....         | 218        |
| 5.4        | 非均相催化氢化 .....        | 220        |
| 5.5        | 均相过渡金属配位催化 .....     | 222        |
| 5.5.1      | 过渡金属均相催化氢化 .....     | 222        |
| 5.5.2      | 钨配合物催化乙烯氧化制备乙醛 ..... | 223        |
| 5.5.3      | 钴配合物催化氢醛化反应 .....    | 223        |
| 5.5.4      | 其他过渡金属配合物催化 .....    | 224        |
| 5.6        | 过渡金属配位催化固载化 .....    | 225        |
| 5.7        | 固体酸碱催化 .....         | 226        |
| 5.7.1      | 酸度函数 .....           | 226        |
| 5.7.2      | 酸度来源 .....           | 227        |
| 5.7.3      | 固体酸碱催化实例 .....       | 228        |
| 5.8        | 金属催化 .....           | 229        |
| 5.8.1      | 金属催化机理 .....         | 229        |
| 5.8.2      | 金属催化实例 .....         | 229        |
| 5.9        | 金属氧化物、硫化物半导体催化 ..... | 231        |
| 5.9.1      | 催化机理 .....           | 231        |



|   |     |
|---|-----|
| 5.9.2 半导体催化实例 .....   | 232 |
| 5.10 半导体光催化 .....   | 233 |
| 5.10.1 TiO <sub>2</sub> 光催化 .....                               | 233 |
| 5.10.2 其他半导体光催化 .....   | 235 |
| 5.11 Fenton 试剂催化 .....  | 236 |
| 5.11.1 Fe <sup>2+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 体系 ..... | 236 |
| 5.11.2 Ti <sup>3+</sup> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 体系 ..... | 236 |
| 5.11.3 UV/Fenton 催化 .....                                       | 236 |
| 5.11.4 O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 催化 .....   | 237 |
| 5.11.5 UV/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 催化 .....                | 237 |
| 5.11.6 UV/O <sub>3</sub> 催化 .....                               | 237 |
| 5.12 相转移催化 .....  | 238 |
| 5.12.1 氰取代反应中相转移催化 .....  | 238 |
| 5.12.2 间接有机物合成中相转移催化 .....                                      | 238 |
| 5.12.3 直接有机电合成过程中相转移催化 .....                                    | 239 |
| 5.13 电催化 .....  | 239 |
| 5.13.1 电催化机理 .....  | 239 |
| 5.13.2 析氢电催化 .....  | 240 |
| 5.13.3 析氧电催化 .....  | 241 |
| 5.13.4 电催化析氯 .....  | 242 |
| 5.13.5 催化极谱分析 .....   | 242 |
| 5.13.6 电极修饰电催化有机合成 .....  | 243 |
| 5.13.7 电催化氧化处理有机废水 .....  | 244 |
| 5.14 酶生物催化 .....  | 244 |
| 5.14.1 酶与酶催化 .....  | 244 |
| 5.14.2 酶催化特性 .....  | 244 |
| 5.14.3 酶的分类 .....   | 245 |
| 5.14.4 酶的结构和活性中心 .....  | 245 |
| 5.14.5 酶催化反应机理 .....  | 246 |
| 5.14.6 酶催化反应动力学 .....   | 246 |
| 5.14.7 影响酶催化反应速率的因素 .....                                       | 247 |
| 5.14.8 酶的分离与纯化方法 .....  | 248 |
| 5.14.9 固定化生物催化剂 .....   | 248 |
| 5.14.10 酶催化应用实例 .....   | 250 |
| 参考文献 .....  | 252 |

|                                |            |
|--------------------------------|------------|
| <b>第 6 章 水-盐体系相图及其应用</b> ..... | <b>254</b> |
| 6.1 相律 .....                   | 254        |
| 6.1.1 水-盐体系 .....              | 254        |
| 6.1.2 相 .....                  | 254        |
| 6.1.3 组分数 .....                | 255        |
| 6.1.4 自由度 .....                | 255        |
| 6.1.5 相律 .....                 | 255        |

|       |                        |     |
|-------|------------------------|-----|
| 6.1.6 | 水-盐体系相图及表示法 .....      | 256 |
| 6.1.7 | 连续原理和相应原理 .....        | 256 |
| 6.2   | 二元水-盐体系相图 .....        | 256 |
| 6.2.1 | 相图特征 .....             | 256 |
| 6.2.2 | 相图分析 .....             | 257 |
| 6.2.3 | 杠杆规则 .....             | 257 |
| 6.2.4 | 绘制二元水-盐体系相图的溶解度法 ..... | 258 |
| 6.2.5 | 复杂二元水-盐体系相图 .....      | 259 |
| 6.3   | 三元水-盐体系相图 .....        | 260 |
| 6.3.1 | 图形表示方法 .....           | 260 |
| 6.3.2 | 空间立体图 .....            | 262 |
| 6.3.3 | 等温图 .....              | 263 |
| 6.3.4 | 三元水-盐体系相图中的规则 .....    | 263 |
| 6.4   | 四元水-盐体系相图 .....        | 264 |
| 6.4.1 | 四元水-盐体系分类 .....        | 264 |
| 6.4.2 | 图形表示方法 .....           | 265 |
| 6.4.3 | 过程向量分析方法 .....         | 266 |
| 6.5   | 相图的计算和应用实例 .....       | 267 |
| 6.5.1 | 二元水-盐体系相图应用 .....      | 268 |
| 6.5.2 | 三元水-盐体系相图应用 .....      | 270 |
| 6.5.3 | 四元水-盐体系相图应用 .....      | 271 |
| 6.5.4 | 拟三元相图研究方法 .....        | 277 |
|       | 参考文献 .....             | 282 |

# 第 1 章 表面活性剂溶液的物理化学

## 1.1 表面活性剂发展简史及研究意义<sup>[1~5]</sup>

能显著降低水（溶液）的表面张力的试剂（物质）称为表面活性剂。表面活性剂应用极其广泛，已渗透到人们生活的方方面面及国民经济的各个部门。肥皂是最早使用的表面活性剂。表面活性剂的大发展始于第一次世界大战期间，德国的巴斯夫（BASF）公司制造了短链烷基苯磺酸（Nekal Bx）；第一次世界大战后，德国 IG 公司又制出了 2 个脂肪酸的缩合物，即胰加漂 A 与胰加漂 T（商品名 Igepon A 和 Igepon T）。在 1920~1940 年间，国际上大力发展各种合成的表面活性剂，形成一门新型化学工业。随着石油化学工业的发展，发达国家表面活性剂的品种与产量逐年迅速增长，已成为国民经济的基础工业之一。据不完全统计，至今已有表面活性剂 5000 多个品种，商品牌号达 1.6 万~2.2 万余种。有的大公司，一个公司可生产 2000 种以上的表面活性剂。如日本三洋化成公司是生产表面活性剂的大公司，在 20 世纪 90 年代就已经能生产 1500 种表面活性剂，并以每年增加 100 个品种的速度扩大新品种表面活性剂的生产，现在的生产品种已超过 2000 种。1996 年世界表面活性剂总共消费 1700 万吨（其中肥皂 900 万吨），总消费 95 亿美元，按年增长率 3%~4% 计算，表面活性剂（不包括肥皂）消费 2000 年为 1100 万吨，2005 年为 1250 万吨，2010 年为 1400 万吨。欧洲市场对日用品表面活性剂的需求是 240 万吨/年，2005 年该产品市场价值达到了 293 亿欧元。2005 年表面活性剂消费地区分布为：北美 24.8%，西欧 19.2%，亚洲 35.2%，其他地区 20.8%。表面活性剂 1996 年世界人均消费 1.7kg/人，美国 15.2kg/人，日本 10kg/人，西欧 7kg/人，中国 0.5kg/人。

中国的表面活性剂生产始于 20 世纪 50 年代末期，目前，表面活性剂、原料和中间体生产企业大约有 1300 余家。1996 年约有 1256 种表面活性剂，其中阴离子表面活性剂约 346 种，非离子表面活性剂 579 种，阳离子表面活性剂 232 种，两性离子表面活性剂 99 种。万吨级规模工厂有 20 多个。产量：1990 年 31.8 万吨，1998 年 80.5 万吨，2005 年 120 万吨，已初步建立阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂和两性离子型表面活性剂四大类型表面活性剂的生产体系，年均增长率 6%~7%。我国的表面活性剂虽然在研究开发、生产及应用方面已有了很大发展，但与发达国家相比，仍有很大差距，无论是表面活性剂的品种、数量、质量还是复配技术、应用技术，都难以满足人们日益提高的生活需求和工业发展的需要。

表面活性剂品种发展途径为：

脂肪酸甘油酯（通常的肥皂）→烷基苯磺酸盐→醇系表面活性剂（脂肪醇聚氧乙烯醚）→烷基糖苷（AGP），烷基葡萄糖酰胺（APA）。

表面活性剂品种消费结构变化见表 1.1。

表 1.1 表面活性剂消费结构变化

| 表面活性剂品种         | 消费量/万吨 |        |        | 份额/%   |        |        |
|-----------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                 | 1995 年 | 2000 年 | 2005 年 | 1995 年 | 2000 年 | 2005 年 |
| 直链烷基苯磺酸盐(LAS)   | 310    | 350    | 400    | 33.3   | 32.4   | 32.0   |
| 烷基醇聚氧乙烯硫酸酯(AES) | 70     | 80     | 100    | 7.5    | 7.4    | 8.0    |
| 烷基磺酸盐(AS)       | 60     | 80     | 90     | 6.5    | 7.4    | 7.2    |
| 烷基醇聚氧乙烯醚(AEO)   | 80     | 90     | 130    | 8.6    | 9.3    | 10.4   |
| 烷基酚聚氧乙烯醚(TX)    | 70     | 80     | 80     | 7.5    | 7.4    | 6.4    |
| 其他              | 340    | 400    | 450    | 36.6   | 37.0   | 36.0   |
| 合计              | 930    | 1080   | 1250   | 100    | 100    | 100    |

注：摘自李干佐，徐健，刘少杰，表面活性剂在国内外发展动态。

表面活性剂的分子结构特点使之具有洗涤、润湿、渗透、分散、乳化、增溶、起泡、稳泡、柔软、抗静电、缓蚀、杀菌等功能特性，已广泛应用于矿物浮选、石油开采、食品加工、化学工业、制药工业、纺织工业、农药化学、信息材料和水处理等众多工业领域。由于表面活性剂加入量少，但在工业效能上作用显著，有“工业味精”的美誉，它在改进相关生产工艺、提高产品质量、增加产品产量、降低消耗、节约能源、提高生产率和经济效益方面起到关键作用。表面活性剂工业已成为国民经济的基础工业之一。

表面活性剂又被诺贝尔物理学奖获得者 De Gennes 称为“软物质”(softer matter)。由于表面活性剂分子具有两亲性质，可以形成多种分子有序组合体，如乳状液、微乳、液晶、囊泡、LB膜等，作为软模板用于制备微米、纳米尺寸新材料，其应用扩大到材料科学、电子学、光学、生命科学和信息学等高新技术领域。

## 1.2 表面活性剂分子结构与分类<sup>[5~23]</sup>

### 1.2.1 表面活性剂分子结构

表面活性剂分子结构特征是分子中具有两亲性基团，既具有亲油基团，又具有亲水基团，所以通称为两亲分子(amphiphile)。

其含亲油基包括直链烷基基、支链烷基基、烷基苯基、烷基萘基、松香衍生物、环烷基、芳香族烃基、高分子量聚氧乙烯基、长链全氟烷基、全氟聚氧丙烯基、聚硅氧烷基等。其亲油性能大小顺序为：

脂肪族烷基基 $\geq$ 环烷基基 $>$ 脂肪族烯基基 $>$ 脂肪基芳基基 $>$ 芳香基基 $>$ 带弱亲水性的烃基  
表面活性剂分子所含亲水基包括羧酸基、硫酸酯基、醚基、氢氧基、磺酸基、磷酸酯基、氨基、巯基等。

组成表面活性剂分子的亲水基团、亲油基团不同，表面活性剂性质存在不同程度差异，具有不同的应用价值。

### 1.2.2 表面活性剂分类

表面活性剂有不同的分类方法。

① 按表面活性剂来源，可分为天然表面活性剂和合成表面活性剂。

② 按表面活性剂分子量大小，可分为高分子表面活性剂( $M > 10000$ )、中分子表面活

性剂 ( $M$  在 1000~10000 之间) 和低分子表面活性剂 ( $M < 1000$ )。

③ 按表面活性剂性质, 可分为离子型表面活性剂 (阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂和两性离子型表面活性剂)、非离子型表面活性剂、高分子表面活性剂和特殊表面活性剂。

④ 按表面活性剂用途, 可分为乳化剂、渗透剂、增溶剂、分散剂、起泡剂、柔软剂、均染剂、洗涤剂、抗静电剂等。

## 1.2.3 表面活性剂简介

### 1.2.3.1 离子型表面活性剂

(1) 阴离子型表面活性剂 阴离子型表面活性剂按亲水基不同可分为羧酸盐 ( $\text{RCOOM}$ )、硫酸酯盐 ( $\text{ROSO}_3\text{M}$ )、磺酸盐 ( $\text{RSO}_3\text{M}$ )、磷酸酯盐 ( $\text{ROPO}_3\text{M}_2$ ) 和脂肪酰-肽缩合物 ( $\text{R}^1\text{CONHR}^2\text{COOH}$ ) 5 种类型, 式中  $\text{M}$  为  $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{NH}_4^+$  等阳离子, 磺酸盐分子中  $\text{R}$  包括芳基、烃基。其中以烷基苯磺酸钠的产量最大, 它们是合成洗涤剂的重要成分之一。肥皂属此类, 即脂肪酸钠, 是最古老的表面活性剂, 现仍大量地应用。阴离子型表面活性剂一般具有良好的渗透、润湿、乳化、分散、增溶、起泡、去污等性质, 其水溶液一般呈中性或碱性。

(2) 阳离子型表面活性剂 阳离子型表面活性剂主要有脂肪胺盐 (伯胺盐、仲胺盐、叔胺盐和季铵盐), 烷基咪唑盐, 烷基吡啶盐,  $\beta$ -羟基胺和磷化合物等。此类表面活性剂中, 绝大部分是含氮的化合物, 即胺的衍生物。简单的胺的盐酸盐或乙酸盐可在酸性介质中用作乳化、分散、润湿剂, 也常用作浮选剂以及增水剂。当  $\text{pH} > 7$  时, 自由胺易析出, 从而失去表面活性。季铵盐类表面活性剂除具有表面活性外, 其水溶液还有很强的杀菌能力, 常用作消毒剂、灭菌剂。同时, 由于阳离子型表面活性剂在水溶液中荷正电, 易通过静电吸附作用吸附于通常荷负电的物体上, 吸附于固体粒子表面, 常用作矿物浮选剂; 吸附于织物表面, 用作柔软剂和抗静电剂。

(3) 两性离子型表面活性剂 这类表面活性剂在酸性介质中显示阳离子型表面活性剂的性质; 在碱性介质中呈现阴离子型表面活性剂性质; 在中性介质中显示非离子型表面活性剂性质。其阳离子部分都是由胺盐或季铵盐作为亲水基, 而阴离子部分可以是羧酸盐、硫酸酯盐、磺酸盐和磷酸酯盐等, 主要包括羧酸盐型、甜菜碱型、磺酸盐型、硫酸酯盐型、咪唑啉盐型、磷酸酯盐型和氧化铵型。两性表面活性剂突出的特点是在相当宽的  $\text{pH}$  值范围内都有良好的表面活性, 而且它与阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、非离子型表面活性剂均能兼容, 还具有良好的乳化性、分散性、生物降解性、润湿性、发泡性和较强的杀菌作用。两性离子型表面活性剂易溶于水, 在较浓的酸、碱中, 甚至在无机盐的浓溶液中也能溶解, 也不易与碱土金属离子及其他一些有色金属离子起作用。常用作杀菌剂、防蚀剂、油漆分散剂、纤维柔软剂和抗静电剂, 特别是用于婴儿用香波、洗发香波中。

### 1.2.3.2 非离子型表面活性剂

非离子型表面活性剂在水溶液中不电离, 其亲水基主要是醚基和羟基。这类表面活性剂主要包括聚乙二醇型 (脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、烷基苯酚聚氧乙烯醚、聚氧乙烯烷基胺、聚氧乙烯烷基酰胺), 多元醇型 (甘油脂肪酸酯、季戊四醇脂肪酸酯、蔗糖或葡萄糖脂肪酸酯、山梨醇脂肪酸酯、失水山梨醇脂肪酸酯和多元醇酯聚氧乙烯醚), 聚醚型, 烷基醇酰胺型和烷基苷型 (烷基单苷和烷基多苷)。这类表面活性剂在溶液中以分子状

态存在, 不易受强电解质无机盐类存在的影响, 也不易受酸、碱的影响, 稳定性好; 与其他类型表面活性剂的相容性好, 能很好地混合使用; 在水和有机溶剂中皆有不同程度的溶解性能, 但随温度的升高溶解性能降低。

非离子型表面活性剂大多具有良好的乳化、润湿、渗透性能及起泡、洗涤、稳泡、抗静电等作用, 且毒性小。特别是烷基多苷 (简称 APG), 是新一代性能优良的非离子型表面活性剂, 它不但表面活性高, 去污能力强, 而且无毒、无刺激性, 生物降解性好, 适应范围宽, 被誉为新一代“绿色产品”。非离子型表面活性剂广泛用作纺织业、化妆品、食品、药物等的乳化剂、消泡剂、增稠剂、杀菌剂、洗涤剂 and 润湿剂。

### 1.2.3.3 特殊类型表面活性剂

这类表面活性剂包括氟表面活性剂、硅表面活性剂、含硼表面活性剂、高分子表面活性剂、冠醚大环化合物表面活性剂和生物表面活性剂等。

(1) 氟表面活性剂 氟表面活性剂如全氟羧酸盐 ( $C_nF_{2n+1}COOM$ )、全氟辛酸钾  $[CF_3(CF_2)_6COOK]$ 、全氟癸基磺酸钠  $[CF_3(CF_2)_8CF_2SO_3Na]$  等, 具有“三高”和“二增”特性, 即高表面活性、高耐热稳定性、高化学惰性, 它既增水又增油。它可使水溶液的表面张力降至  $20mN \cdot m^{-1}$ , 甚至  $12mN \cdot m^{-1}$ , 而且使用的浓度很小。通常的表面活性剂应用浓度为  $0.1\% \sim 1\%$ , 可降低水溶液表面张力至  $30 \sim 35mN \cdot m^{-1}$ ; 而氟表面活性剂用量只有  $0.005\% \sim 0.1\%$ , 可使水溶液的表面张力降至  $20mN \cdot m^{-1}$  以下。其缺点是溶解度很小, 制备困难。氟表面活性剂已大量用于镀铬时防铬酸雾、灭火剂及消泡剂。

(2) 硅表面活性剂 硅表面活性剂也分为阴离子型、阳离子型和非离子型。它除具有二氧化硅的耐高温、耐气候变化, 无毒、无腐蚀及生理惰性等特点外, 还具有仅次于氟表面活性剂的高表面活性, 可使水溶液的表面张力降至  $18 \sim 20mN \cdot m^{-1}$ 。同时具有良好的乳化、分散、润湿、抗静电、消泡、稳泡等性能。已用作灭火剂、润滑油稳定剂、消泡和稳泡剂等。

(3) 含硼表面活性剂 含硼表面活性剂是近年来开发的新型特殊表面活性剂, 一般为非离子型, 但在碱性介质中转变为阴离子型。它们可以是油溶性的, 也可以是水溶性产物, 毒性低, 有优良的表面活性, 主要用作润滑油的稳定剂、极压剂、分散剂和乳化剂。

(4) 冠醚类表面活性剂 冠醚类表面活性剂是近年来开发比较活跃的一类新型表面活性剂, 在环状聚环氧乙烷链上引入亲油的烷基、烷基酰氨基、烷基羧酸基和烷基聚醚基等, 由于其化学结构特殊, 在金属离子萃取、相转移催化剂和离子选择性电极等方面显示出良好的应用前景。

(5) 生物表面活性剂 生物表面活性剂是一定条件下培养的微生物, 在其代谢过程中分泌产生的一些具有一定表面活性的代谢产物。

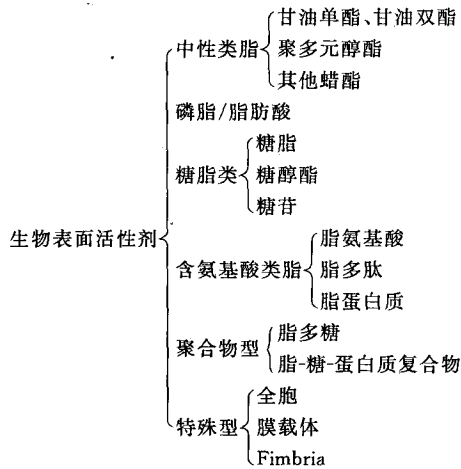
#### ① 生物表面活性剂分类

a. 按微生物种类, 分为细菌表面活性剂和酵母表面活性剂。

b. 按用途, 分为生物表面活性剂和生物乳化剂, 前者是一些低分子量小分子, 能显著改变表面/界面张力; 后者是一些生物大分子, 并不能显著降低表面/界面张力, 但对油/水界面表现出很强的亲和力, 因而可使乳状液得以稳定。

c. 按来源, 可将生物表面活性剂分为生物发酵法生物表面活性剂和酶促反应法生物表面活性剂。

d. 按照生物表面活性剂的化学结构不同, 则可作如图 1.1 所示的分类。

图 1.1 按照生物表面活性剂的化学结构分类<sup>[7]</sup>

## ② 生物表面活性剂特性

- 优良的表面活性能显著降低表面/界面张力。生物表面活性剂可使纯水表面张力降至  $30\sim 40\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ，使正己烷/蒸馏水界面张力降至  $1\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 。
- 生物表面活性剂具有杀虫活性，有的还具有抗生素功能，如鼠李糖脂有一定的抗菌、抗毒和抗支原体性能。
- 生物表面活性剂结构类型品种多样，既有结构简单的分子或高分子，也有结构复杂难以合成的含有新基团的庞杂大分子类型。
- 微生物发酵法生产工艺简便、原料来源广泛、价格便宜。
- 生物表面活性剂对环境友好，具有选择性好、用量少、无毒、能完全生物降解、没有污染危害等优点。

③ 生物表面活性剂的制备方法 制备生物表面活性剂方法可归纳为两类：微生物法（发酵法）和酶促反应法。

a. 微生物法 该法是活体内生产法。例如，不动杆菌和微球菌可生产甘油单酯；棒杆菌可生产甘油双酯；固氮菌、产碱菌和假单胞菌可生产聚  $\beta$ -羟基丁酸；假丝酵母、微球菌、硫杆菌及曲霉等可产磷脂；分枝杆菌可生产海藻糖脂；假丝酵母会生产鼠李糖脂、槐糖脂；红酵母生产多元醇酯；乳杆菌生产二糖基二甘油酯等。

发酵法生产生物表面活性剂分为培养发酵、分离提取和产品纯化三大步骤，其生产工艺有间歇式、半连续式和连续式，反应器有流化床反应器、固定化细胞反应床等。该法生产工艺简单、原料来源广泛、价格便宜，但条件要求严格、产品较难分离提取。

b. 酶促反应法 酶法是一种离体生产法。例如，由毛霉、根霉及假单胞菌脂肪酶生产含氨基酸类脂；包括酰基赖氨酸、酰基- $\beta$ -内氨酸、酰基谷氨酸、*O*-酰基高丝氨酸等；杏仁  $\beta$ -葡萄糖苷酶和曲霉  $\beta$ -葡萄糖苷酶能生产糖苷；胰脂酶、紫色杆菌、假单胞菌、根霉、毛霉可生产山梨醇、失水山梨醇、核糖醇、木糖醇酯等；胰脂酶和放线菌磷脂酶生产磷脂。该法在常温常压下进行，条件相对粗放，反应具有专一性，产物易回收，但酶的纯化、分离和回收困难。

## ④ 生物表面活性剂的应用

a. 石油工业 生物表面活性剂用于三次采油可提高采油率  $17\%\sim 19\%$ ，通过直接将发酵生产的生物表面活性剂注入油层，或利用筛选的菌种输入油层就地发酵产生生物表面活性剂，降低油-水界面张力使油类乳化，改变油层岩石的润湿性促使油层从岩层溢出，提高采

油率；同时它可以减低油的黏度，有助于油的输送，容易从焦油砂中提取沥青。

b. 食品工业 生物表面活性剂用作食品添加剂，抑制微生物滋生，延长保质期，如蔗糖脂对微生物有较广泛的抑制作用。磷脂（卵磷脂）、蔗糖脂、山梨醇酯等是目前食品工业常用的乳化剂、速溶剂、润湿和分散剂，使用安全而有效。蔗糖脂可提高食品抗氧化防腐能力和香味，对水果还有保鲜作用。

c. 环境工程 许多难降解的烃类可以利用生物表面活性剂加速其降解过程，以用作新技术修复被烃类和原油污染的土壤以及帮助海上溢油生物降解。例如用绿脓假单胞菌生产的生物表面活性剂处理含油砂土，可分别使脂肪族烃类和芳香烃类的回收率达 56% 和 73%。

d. 药物和化妆品行业 生物表面活性剂有抗生素作用。发酵法生产的磷脂蛋白对人体细胞中免疫缺陷蛋白病毒有抑制作用；红串红球菌产生的琥珀酰海藻糖脂可抑制疱疹病毒和流行性感冒病毒。槐树糖脂有良好的皮肤亲和性，可用作皮肤保湿剂。糖脂类生物表面活性剂有很好的抗菌、抗病毒作用。

e. 农业上应用 生物表面活性剂在植物病原体生物防治方面有重要应用，还用于土壤保湿、化肥和杀虫剂的分散剂。中国科学院有机化学研究所用糖脂类表面活性剂复配的表面活性剂清洗高架道路绿化地带，去油污能力为水的 4 倍以上，还有明显的保绿作用。生物表面活性剂作为分散剂、脱水剂还可用于造纸、纺织、陶瓷、煤炭等工业。

(6) 高分子表面活性剂 高分子表面活性剂包括合成高分子表面活性剂和天然高分子表面活性剂两大类。天然高分子表面活性剂主要包括藻酸钠、纤维素衍生物、腐植酸钠、富里酸钠、果胶酸钠、明胶、蛋白质和树脂等。合成高分子表面活性剂根据带亲水基团性质分成阳离子型、阴离子型、两性离子型和非离子型四种。高分子表面活性剂在起泡力、渗透力、乳化性、润湿能力和降低界面张力能力方面比小分子表面活性剂差，但是高分子表面活性剂在分散性、絮凝性、吸附性、增黏性、成膜性和稳泡性方面比小分子表面活性剂好得多，而且多数毒性低。

① 阴离子型高分子表面活性剂 这类表面活性剂亲水基团通常由羧酸、磺酸等酸性基团构成，如聚丙烯酸盐、聚苯乙烯磺酸盐、缩合萘磺酸盐、木质素磺酸盐、聚马来酸盐、羧甲基淀粉、羧甲基纤维素和水解聚丙烯酰胺等。

② 阳离子型高分子表面活性剂 该类表面活性剂包括聚乙烯亚胺、聚吡啶盐、聚季铵盐、聚乙烯基吡咯烷酮，聚乙烯苯甲基三甲铵盐、季铵化壳聚糖和阳离子聚丙烯酰胺等。

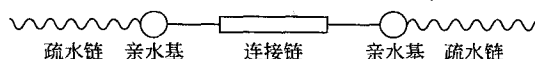
③ 两性离子型高分子表面活性剂 此类表面活性剂主要有水溶性蛋白质、明胶和两性聚丙烯酰胺等。

④ 非离子型高分子表面活性剂 该类表面活性剂包括淀粉、甲基纤维素、聚乙烯醇、聚乙烯基醚、聚丙烯基醚和聚丙烯酰胺等。

高分子表面活性剂主要用于食品添加剂、稳定剂、絮凝剂、起泡剂、保湿剂、胶体保护剂、洗涤助剂、造纸施胶剂、纺织助剂、分散剂等。

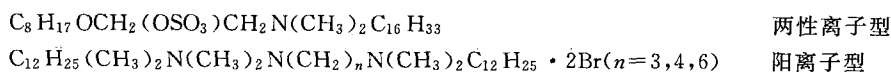
(7) Gemini 表面活性剂 Gemini 表面活性剂又称双子表面活性剂或称偶联表面活性剂，是近几年较快发展的高效表面活性剂，它是由两个或两个以上的双亲组分，在其极性头基或靠近极性头基烷基链上，由连接基团 (spacer groups) 通过化学键连接起来的，具有双亲油基-双亲水基结构特征的表面活性剂，如琥珀酸二异辛酯磺酸盐 (AOT)、Gem12-2-12、Gem16-6-16、 $C_{12}SC_{12}2X$  (X 为  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $Ac^-$ 、 $NO_3^-$  和  $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$ ；S 为  $C_2$ 、 $C_3$ 、 $C_4$  和  $C_6$  等亚烷基，不同长度的氧乙烷基或偶氮苯基等) 等。Gemini 表面活性剂分子结构中至少含有两个疏水链和两个亲水基团 (离子或极性基团)，如：



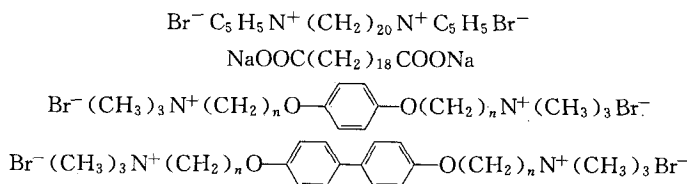


其中连接链的种类很多,可以是柔性链(如亚甲基链,至少有2个亚甲基连成的短链,也可以是由12个亚甲基连成的长链),也可以是刚性链(如1,2-二苯乙烯基链)。连接链有极性链(如聚醚链段),也有非极性链(如脂肪族链或芳烃链)。亲水基通常是极性基团,可以是阳离子型(如季铵基)、阴离子型(如磷酸基、硫酸基、羧酸基)和非离子型(如聚醚、糖类)。对称型的 Gemini 表面活性剂,通常用  $C_nSC_n2X$  表示,  $C_n$  为疏水链链长,  $S$  为连接链链长,如 12-2-12,表示疏水链由12个碳原子组成,连接链由2个碳原子组成,  $2X$  一般为阴离子卤素离子数,如  $2Br^-$ ,  $2Cl^-$ 。不对称的 Gemini 表面活性剂,含有3个或3个以上的极性基团组成称为 Heterogemini 表面活性剂。Gemini 表面活性剂,有阳离子型 Gemini,也有阴离子型 Gemini。传统的单头基单烷烃链表面活性剂,由于离子头基间的电荷斥力或水化引起的分离倾向使得它们在界面或分子聚集体中难以紧密排列,造成表面活性偏低,而 Gemini 表面活性剂可以从根本上克服头基间分离倾向。此类结构的 Gemini 两亲分子在气-液界面上可能存在多种与众不同的铺展行为,如平躺构型、拉伸构型和倒 U 形等。这类表面活性剂具有较低的 CMC 值,能大幅降低油-水界面张力,已在制备微乳、囊泡、液晶等领域进行许多研究。

不同头基组成的 Heterogemini 表面活性剂可以呈现出优于头基结构相同的 Gemini 表面活性剂的自组装行为、液晶行为等性质。如:



(8) Bola 型表面活性剂 Bola 型表面活性剂是疏水链两端各连接一个亲水基团的两亲分子;有阳离子型,也有阴离子型。如:



Bola 分子中间的疏水桥链可以是单链、双链或半环形链;可以是亚甲基或苯基(单苯基或双苯基)。Bola 分子水溶液表面活性不高,但 Krafft 点比较低,溶解度大,已广泛用于形成囊泡、双层脂膜,作为制备不同形态纳米材料软模板。

(9) 壳聚糖表面活性剂 高分子表面活性剂同时具有高分子和表面活性剂的优异性能,避免了在复配使用时由于相互作用而产生的不良效果。自1951年合成出第一种聚皂类高分子表面活性剂以来,已在洗涤剂、化妆品、乳液聚合、油田驱油等领域得到应用。开发新的高分子表面活性剂,具有原料丰富、环境友好、易为生物降解、与生物相容性好等优点,成为当今高分子表面活性剂研究热点。

甲壳素为主要来源于海洋的天然多糖类高分子,是自然界含量仅次于纤维素的第二大可再生资源,具有高分子量、高黏度、无毒、可生物降解、生物相容性好等优点。

甲壳素(chitin),又名几丁质、甲壳质,系统名  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-乙酰氨基-2-脱氧-D-葡萄糖。在碱性条件下,甲壳素分子中的乙酰氨基部分或全部被水解脱除后的产物称为壳聚糖(chitosan),又名甲壳胺,系统名  $\beta$ -(1 $\rightarrow$ 4)-2-氨基-2-脱氧-D-葡萄糖,脱乙酰度通常在50%~100%之间。甲壳素、壳聚糖、羟乙基甲壳素、羟丙基壳聚糖、羧甲基壳聚糖、羧甲基甲壳素的分子结构式参见图1.2。

表面活性剂是两亲性物质,其分子结构中同时含有亲水和亲油基团,因此壳聚糖类表面