



纺织服装高等教育“十一五”部委级规划教材

董永春 / 主编

纺织助剂化学

FANGZHI ZHUJI HUAXUE

东华大学出版社



纺织服装高等教育“十一五”部委级规划教材

纺织助剂化学

董永春 主编

东华大学出版社

47381

内 容 提 要

本书在介绍纺织助剂所涉及的表面活性剂化学、高分子化学、生物酶化学以及纳米材料化学知识的基础上,全面系统地论述了现代纺织工业中所使用的各种纺织助剂的化学结构和组成、合成反应和制备方法以及应用特性,并结合目前生态纺织的要求讨论了纺织助剂的环境生态学问题。

本书可以作为轻化工程专业的核心教材,还可以用作精细化工和纺织工程等相关专业的教学参考书,并可供相关行业从事研发、生产管理的工程技术人员阅读和参考。

图书在版编目(CIP)数据

纺织助剂化学/董永春主编.--上海:东华大学出版社,2009.12

ISBN 978-7-81111-540-6

I. ①纺… II. ①董… III. ①纺织—助剂 IV. ①TS190.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 230550 号

责任编辑:杜燕峰

封面设计:戚亮轩

纺织助剂化学

董永春 主编

东华大学出版社出版

上海市延安西路 1882 号

邮政编码:200051 电话:(021)62193056

新华书店上海发行所发行 江苏省句容市排印厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:18.25 字数:455千字

2010年1月第1版 2010年1月第1次印刷

印数:0001~3000册

ISBN 978-7-81111-540-6/TS·176

定价:36.50元

前 言

纺织助剂作为一类不可缺少的辅助化学品目前广泛应用于现代纺织工业中的预处理、染色、印花和后整理等多个加工环节,在缩短生产流程、提高加工效率、节能减排和降低生产成本、提高纺织品质量和增加最终制品的附加值等方面起着非常重要的作用。近百年来,纺织助剂作为精细化工的一个重要分支,随着近代纺织工业的快速发展而不断进步,不仅种类繁多,而且应用广泛,几乎遍及纺织品化学加工的所有环节,在一定程度上又推动了传统纺织工业的现代化,因此近二十年来受到了纺织工业和精细化工的普遍重视。我国正处于从纺织大国向纺织强国转变的进程中,在全球纺织工业中的重要作用日益凸现,既有深厚的纺织工程技术知识,又具备专业精细化工理论的复合型人才越来越受到社会和相关企业的青睐。为此我们在十余年的教学和科研积淀基础上,特别是结合近年来的工作体会和感悟编著了此教材,从表面活性剂化学、高分子化学、生物酶化学、纳米材料化学和环境化学等层面上较为全面系统地总结和论述了现代纺织工业中所使用的各种纺织助剂的化学结构和组成、合成反应和制备方法以及应用特性,不仅使纺织工程类学生掌握纺织助剂中的化学原理,而且可使化工类学生了解纺织助剂的特性问题,以期他们能在将来的工作中有的放矢地研发、生产和应用纺织助剂。

在题材选取和内容编辑方面,我们注重工科院校学生的特点,力求观点明确、深入浅出、理论联系实际,并考虑理论历史发展过程和人们认识问题的基本规律,使教材内容安排合理而流畅,写作方式规范而通俗,以利于初学者能够正确掌握相关的知识重点。

全书由董永春主持编写,刘春燕老师等参加编写了第一章、第二章、第三章和第十二章的部分内容,研究生韩振邦、赵娟芝、武金娜、杨金库、王志超和李星等完成了部分文献的收集整理和初稿的编辑工作,在此一并表示衷心的感谢。尽管作者希望此书能够反映纺织助剂化学的时代特征,但是由于学识水平有限,书中错误和不足之处在所难免,敬请读者批评指正。

董永春

2009 年秋于天津工业大学

目 录

第一章 绪论	1
第一节 纺织助剂的定义	1
第二节 纺织助剂的分类	1
一、化学分类	1
二、形态分类	2
三、应用分类	2
第二章 表面活性剂化学	4
第一节 表面张力和表面吸附	4
一、表面张力	4
二、表面吸附	4
第二节 表面活性剂的化学结构和溶液特性	5
一、表面活性剂的化学结构	5
二、表面活性剂的溶液特性	5
第三节 表面活性剂结构与性能的关系	8
一、亲水疏水平衡值	8
二、分子结构对应用性能的影响	11
第四节 表面活性剂的作用原理	12
一、润湿作用	12
二、乳化和分散作用	14
三、增溶作用	16
四、去污(洗涤)作用	18
第五节 常用表面活性剂	19
一、阴离子型表面活性剂	19
二、非离子型表面活性剂	20
三、阳离子型表面活性剂	21
四、两性型表面活性剂	22
第六节 表面活性剂的制备反应和复配技术	22
一、表面活性剂的制备反应	22
二、表面活性剂的复配技术	24
第七节 新型表面活性剂的应用	26
一、脂肪酸甲酯 α -磺酸钠	26
二、脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐	27

三、脂肪醇醚琥珀酸单酯磺酸钠	27
四、烷基二苯醚二磺酸盐	27
五、烷酰氧基苯磺酸盐	28
六、烷基多糖苷	28
七、Gimini 表面活性剂	29
第三章 高分子化学基础	31
第一节 丙烯酸类聚合物化学	31
一、单体与聚合反应	31
二、聚合方法	35
三、理化特性	41
第二节 聚硅氧烷化学	46
一、分类方法	46
二、基本特性	46
三、化学结构与主要性能	48
四、合成反应和制备方法	53
第三节 聚氨酯化学基础	62
一、分类方法	63
二、单体与原料	64
三、合成反应和制备方法	69
四、结构与性能的关系	78
第四节 天然多糖化学	81
一、天然多糖的结构与性能	82
二、天然多糖的提取与改性加工	83
第五节 其他聚合物化学	97
一、聚乙烯	97
二、聚酯类化合物	99
第四章 生物酶化学	103
第一节 概论	103
一、生物酶在纺织中的应用	103
二、分类方法	103
第二节 生物酶的结构与活性	105
一、生物酶的分子结构	105
二、生物酶的活性中心	106
三、生物酶专一性催化机理	106
第三节 生物酶的催化特性与功能	107
一、酶的催化特性	107
二、影响酶催化作用的因素	109

第四节 生物酶的提取与制备方法	110
一、直接提取法	110
二、微生物发酵法	111
第五节 生物酶的催化分解反应	115
一、多糖类的分解	115
二、酯类的分解	116
三、蛋白质和氨基酸的分解	116
第五章 无机纳米材料化学	118
第一节 引言	118
第二节 无机纳米材料的结构与性能	118
一、纳米材料的结构和性能	118
二、常用无机纳米材料	119
第三节 无机纳米材料的制备方法	121
一、纳米二氧化钛的制备方法	121
二、纳米氧化锌的制备方法	122
第四节 无机纳米材料的分散技术	124
一、分散稳定理论	124
二、常用分散技术	125
三、纳米二氧化钛的水分散方法	125
四、纳米氧化锌的水分散方法	127
第六章 纺纱与织造助剂	129
第一节 纺织油剂	129
一、合成纤维用油剂	129
二、天然纤维用油剂	130
第二节 经纱上浆剂	130
一、概述	130
二、天然多糖类浆料	131
三、聚乙烯醇类浆料	132
四、聚丙烯酸类浆料	133
五、聚酯类浆料	137
六、其他浆料	138
第七章 前处理剂	139
第一节 润湿和渗透剂	139
一、概论	139
二、适用于弱酸和弱碱性溶液的润湿剂	140
三、适用于强碱性溶液的润湿剂	140

四、适用于强酸性溶液的润湿剂和渗透剂	141
五、常用润湿剂和渗透剂	141
第二节 退浆剂	142
一、碱退浆剂	142
二、酶退浆剂	143
三、氧化退浆剂	144
第三节 高效精练剂	145
一、短流程前处理用高效精练剂	145
二、精练漂白染色一浴加工助剂	148
第四节 生物酶类精练剂	150
一、棉织物用精练剂	150
二、麻纤维用脱胶剂	151
三、真丝脱胶与精练剂	152
第五节 漂白助剂	153
一、过氧化氢漂白稳定剂	153
二、残余过氧化氢去除剂	156
三、亚氯酸钠漂白活化剂	157
第八章 染色助剂	159
第一节 匀染剂	159
一、匀染剂的作用机理	159
二、酸性染料用匀染剂	160
三、阳离子染料用匀染剂	161
四、分散染料用匀染剂	162
五、活性染料用匀染剂	163
六、其他染料用匀染剂	164
第二节 抗泳移剂	164
一、聚丙烯酸类抗泳移剂	165
二、天然多糖类防泳移剂	166
第三节 固色剂	167
一、固色机理	167
二、固色剂的结构和性能	168
第四节 涂料染色粘合剂	174
一、聚丙烯酸类涂料染色粘合剂	174
二、其他种类涂料染色粘合剂	175
第五节 消泡剂	176
一、泡沫的产生与消泡	176
二、聚硅氧烷类消泡剂	177
第六节 其他染色助剂	179

一、染色促进剂	179
二、蜡染防染剂	180
三、分散剂和扩散剂	180
第九章 印花助剂	181
第一节 印花增稠剂	181
一、聚丙烯酸类增稠剂	181
二、天然多糖类增稠剂	185
三、乳化糊类增稠剂	187
第二节 涂料印花粘合剂	187
一、聚丙烯酸类涂料印花粘合剂	188
二、其他种类涂料印花粘合剂	190
第三节 特种印花粘合剂	191
一、聚丙烯酸类特种印花粘合剂	192
二、聚氨酯类特种印花粘合剂	193
第十章 后整理剂	194
第一节 柔软剂	194
一、柔软剂作用机理	194
二、表面活性剂类柔软剂	195
三、聚硅氧烷类柔软剂	197
四、聚乙烯类柔软剂	204
五、天然油脂和石蜡类柔软剂	207
六、聚氨酯类柔软剂	208
第二节 荧光增白剂	208
一、荧光增白剂的作用机理	209
二、二氨基二苯乙烯类荧光增白剂	210
三、唑类荧光增白剂	211
四、呋喃类荧光增白剂	212
五、香豆素类荧光增白剂	212
六、萘二甲酰亚胺类荧光增白剂	213
七、其他荧光增白剂	213
第三节 防皱整理剂	213
一、防皱整理剂的作用机理	213
二、N-羟甲基酰胺类防皱整理剂	214
三、多元羧酸类防皱整理剂	218
四、乙二醛类防皱整理剂	223
五、聚氨酯类防皱整理剂	223
六、多元醇甲醛缩合物类防皱整理剂	224

七、壳聚糖类防皱整理剂	225
第四节 拒水拒油整理剂	226
一、铝皂和石蜡类拒水整理剂	226
二、吡啶季铵盐类拒水整理剂	226
三、改性氨基树脂类拒水整理剂	227
四、硬脂酸络合物类拒水整理剂	227
五、聚硅氧烷类拒水整理剂	227
六、含氟类聚合物拒水拒油整理剂	228
第五节 易去污整理剂	231
一、易去污整理剂的作用机理	232
二、常用易去污整理剂	232
第六节 阻燃整理剂	233
一、阻燃整理剂的作用机理	233
二、阻燃整理剂的分类	234
三、纤维素纤维织物用阻燃整理剂	235
四、涤纶织物用阻燃整理剂	237
五、涤棉混纺织物用阻燃整理剂	238
六、羊毛织物用阻燃整理剂	239
第七节 亲水整理剂	239
一、亲水整理剂的作用机理	240
二、聚酯类亲水整理剂	241
三、聚丙烯酸类亲水整理剂	242
四、聚氨酯类亲水整理剂	244
五、聚硅氧烷类亲水整理剂	244
第八节 抗静电整理剂	245
一、抗静电整理剂的分类和作用机理	246
二、非耐久性抗静电整理剂	246
三、耐久性抗静电整理剂	247
第九节 抗菌防臭整理剂	252
一、抗菌防臭整理剂的作用机理	253
二、有机金属类抗菌防臭整理剂	253
三、芳香族卤化物类抗菌防臭整理剂	253
四、季铵盐类抗菌防臭整理剂	254
五、双胍类抗菌防臭整理剂	255
六、天然抗菌防臭整理剂	255
第十节 抗紫外线整理剂	256
一、抗紫外线整理剂的作用机理	256
二、二苯甲酮类抗紫外线整理剂	257
三、水杨酸酯类抗紫外线整理剂	258

四、苯并三唑类抗紫外线整理剂	259
五、金属离子螯合物类抗紫外线整理剂	260
六、金属氧化物类抗紫外线整理剂	260
第十一节 生物酶类后整理剂	261
一、纤维素酶类后整理剂	261
二、蛋白酶类后整理剂	265
第十一章 其他化学加工助剂	267
第一节 非织造布用粘合剂	267
一、乳液型非织造布用粘合剂	267
二、固体型非织造布用粘合剂	269
第二节 静电植绒粘合剂	270
一、静电植绒粘合剂的作用机理	270
二、聚丙烯酸类粘合剂	270
三、聚氨酯类粘合剂	271
四、其他种类粘合剂	271
第三节 地毯背胶	272
一、聚丙烯酸类粘合剂	272
二、丁苯乳胶类粘合剂	272
三、EVA 类粘合剂	272
第十二章 纺织助剂的生态环境化学	273
第一节 表面活性剂的生态环境化学	273
一、表面活性剂的毒性	273
二、表面活性剂的生物降解	274
第二节 高分子化合物的生态环境化学	276
一、丙烯酸类聚合物的生物降解性	276
二、聚硅氧烷的生物降解性	276
三、聚氨酯的生态环境化学	277
四、其他聚合物的生物降解性	278
第三节 无机纳米材料的生态环境化学	278
主要参考文献	279

第一章 绪 论

第一节 纺织助剂的定义

现代纺织工业主要包括两个重要部分,一是纺织品的形成过程,包括纺纱和织造工程;二是纺织品的修饰和美化过程,即纺织品的前处理、染色、印花和后整理工程。纺织助剂泛指在纺织工业特别是染整加工中为改进生产工艺和纺织品性能而加入的辅助化学品,它们分散在纤维材料的内部和表面,但是对纤维结构无显著影响。

在纺织品的加工中,纺织助剂具有十分重要的作用,有时甚至是不可缺少的作用,主要表现在以下几个方面:

1. 缩短加工过程,减少加工工序,提高生产效率;
2. 节能节水,省人省力,降低生产成本;
3. 改善纺织品的性能和质量,赋予纺织品特殊功能和风格,增加最终制品的附加值;
4. 减少环境污染,保护自然生态环境。

从广义而言,在纺织品染整,甚至纺织品制造中所使用的除染料外的化学品均属于纺织助剂。然而,通常我们不将纺织工业中常用的酸、碱、盐和简单的有机物称为纺织助剂,因为它们属于广泛使用的化工原料,在许多工业领域中都有广泛的用途。因此,更严格地讲,纺织助剂系指在纺织品加工,特别是化学整理过程中使用的具有特殊性能的精细化学品。在本书中除讲述纺织品的前处理剂、染色助剂、印花助剂和后整理剂之外,还包括在非织造布、静电植绒等加工中使用的化学品,以及在纺丝(纱)和经纱上浆工程中所采用的油剂和浆料等特殊化学品。

第二节 纺织助剂的分类

一、化学分类

按化学结构特征,纺织助剂主要分为表面活性剂和高分子化合物两大类。

(一) 表面活性剂

按离子型表面活性剂可分为阴离子型、阳离子型、非离子型和两性型。

1. 阴离子型表面活性剂

按亲水基的类型,阴离子型表面活性剂可分为脂肪酸盐类、脂肪醇硫酸酯盐类、烷基磺酸盐、烷基芳基磺酸盐和磷酸酯盐类等。

2. 阳离子型表面活性剂

按化学结构特点可分为伯铵盐、仲铵盐、叔铵盐和季铵盐等。

3. 非离子型表面活性剂

按化学结构特点可分为聚氧乙烯型、多元醇型和烷醇酰胺型等。

4. 两性型表面活性剂

按化学结构特点可分为氨基羧酸、甜菜碱和咪唑啉型。

(二) 高分子化合物

按聚合物的来源或合成方法可分为天然聚合物和合成聚合物两大类。

1. 天然聚合物及其衍生物

(1) 多糖类聚合物:以葡萄糖环为基本结构单元,通过苷键连接而成的聚合物,主要包括淀粉衍生物、纤维素衍生物、植物胶、海藻衍生物及甲壳素等。

(2) 多肽类聚合物:以氨基酸为基本结构单元,通过肽键连接而成的蛋白质聚合物,如动物胶、干酪素及血朊等。

(3) 多核酸类聚合物:主要指具有生物活性的生物酶,如淀粉分解酶、纤维素分解酶、蛋白质分解酶、果胶解聚酶和脂肪分解酶等。

(4) 其他天然聚合物:天然橡胶和木质素等。

2. 合成聚合物

(1) 聚合型:一般由连锁聚合而得到,主要包括不饱和聚合型和开环聚合型。其中不饱和聚合型聚合物是由含有不饱和键的单体聚合而得到的聚合物,如丙烯酸系聚合物和乙烯基聚合物等。开环聚合型聚合物是通过开环聚合反应而形成的聚合物,如聚硅氧烷系化合物等。

(2) 缩聚型:通过缩合反应(脱水、氨及卤化氢等)反复进行而得到的聚合物,主要包括加成缩合型聚合物,如脲醛、氰醛等氨基树脂,以及聚缩合型聚合物,如聚酯等。

(3) 加成聚合型:由含有不饱和基团单体和含有活性氢的单体加成聚合而得到的聚合物,如聚氨基甲酸酯等。

二、形态分类

纺织助剂一般为液体型和固体型产品,其中以液体型产品最多,特点是调配容易、计量准确和使用方便。液体型又可分为溶剂型、乳液型和水溶型。近年来,随着环境保护和防止火灾事故发生的需要,乳液型和水溶解型产品的比例逐渐增加,而且其性能也在不断地改进中。固体型产品的特点是易于运输和贮存,其形态大多数为颗粒状、薄片状、微球状或粉末状,其中固体型精练剂和退浆剂多为颗粒状或微球状,而固体型柔软剂和防水剂以片状产品居多,此外部分浆料和生物酶则属于粉末状产品。

三、应用分类

根据纺织品加工中的用途不同,纺织助剂又可分为纺纱织造用助剂、前处理剂、染色助剂、印花助剂和后整理剂以及其他化学加工用助剂。

1. 纺纱织造用剂:主要包括浆料、油剂和抗静电剂等。

2. 前处理剂:主要包括退浆剂、精练剂、脱胶剂、渗透剂和氧漂稳定剂等。

3. 染色助剂:主要包括匀染剂、固色剂、防泳移剂、消泡剂、皂洗剂、加深剂、染色牢度改进

剂和涂料染色粘合剂等。

4. 印花助剂:主要包括印花增稠剂、涂料印花粘合剂和特种印花粘合剂等。

5. 后整理剂:主要包括柔软剂、荧光增白剂、防皱防缩整理剂、拒水拒油整理剂、易去污整理剂、阻燃整理剂、亲水整理剂、抗静电整理剂、涂层整理剂、抗菌防臭整理剂和抗紫外线整理剂等。

6. 其他化学加工用助剂:主要包括非织造布粘合剂、静电植绒粘合剂、地毯背胶和层压粘合剂等。

第二章 表面活性剂化学

第一节 表面张力和表面吸附

一、表面张力

自然界中通常存在液/固、液/液、液/气、固/气和固/固五种界面,习惯上将液/气和固/气之间的界面称为表面。物质的界面或表面分子与本体中的分子受到不同的作用力,这是因为表面分子受到另一物质分子的作用力而导致其作用合力发生变化,并引起表面层性能的改变。如图 2-1 所示,烧杯中的水本体内部的水分子受到周围分子的作用力是对称的,其作用合力为零。而表面水分子受到气相的作用力远低于受到本体中水分子的作用力,结果产生了指向水体内部并垂直于表面的合力,即产生向水体内部的拉力,使水体表面有收缩趋势,形成水/气之间的界面张力,习惯上将之称为表面张力。

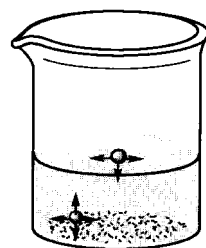


图 2-1 烧杯中处于不同位置的水分子受力情况分析

从严格的物理学定义而言,表面张力是将界面或表面扩展单位长度所需的拉力,也可以使用表面能的形式进行表述,即扩展单位面积的界面或表面所作的功。物质特别是液体的表面张力受到与之共存的另一相的性质和所处环境温度和压力等因素的影响,表 2-1 给出了一些液体在不同温度时的表面张力。

表 2-1 液体在不同温度下的表面张力

单位:mN/m

液 体	0℃	20℃	40℃	60℃	80℃	100℃
H ₂ O	75.6	72.8	69.6	66.2	62.6	58.9
CH ₃ CH ₂ OH	24.1	22.3	20.6	19.1	—	—
CH ₃ OH	24.5	22.6	20.9	—	—	15.7
CCl ₄	—	26.8	24.3	21.9	—	—
CH ₃ COCH ₃	26.2	23.7	21.2	18.6	16.2	—
C ₆ H ₅ CH ₃	30.7	28.4	26.1	23.8	21.5	19.4
C ₆ H ₆	31.6	28.9	26.3	23.7	21.3	—

二、表面吸附

当一种溶质溶解于特定的溶剂中时,溶剂的表面张力就会变化。吉布斯(Gibbs)在 1878

年提出的等温吸附公式(式 2-1)表示了溶剂的表面张力变化与溶质在溶液的表面层浓度(或表面吸附量)之间的关系:

$$e = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{dr}{dc} \quad (2-1)$$

式中: e 为溶质在溶液表面的增量(表面吸附量), mol/cm^2 ; c 为溶质在溶液本体的浓度, mol/L ; r 为溶液的表面张力, mN/m ; R 为气体常数; T 为绝对温度, K 。

(1) 如果 $e > 0$, 则 $dr/dc < 0$, 即 c 增加而 r 降低, 那么溶质在溶液表面层的浓度高于在溶液本体的浓度, 即溶质在溶液中发生了表面正吸附。对于表面活性剂而言, 加入水中时它通常能够在溶液表面富集, 即发生表面正吸附, 并导致溶液的表面张力下降。

(2) 如果 $e < 0$, 则 $dr/dc > 0$, 即 c 增加而 r 也增加, 那么溶质在溶液表面层的浓度低于在溶液本体的浓度, 即溶质在溶液中发生了表面负吸附。

因此可以认为, 溶质的表面吸附量为单位面积溶剂表面层所含溶质比同量溶剂在本体溶液中所含溶质的超出值, 即溶质在溶剂表面浓度与内部浓度之差。

第二节 表面活性剂的化学结构和溶液特性

一、表面活性剂的化学结构

虽然表面活性剂种类繁多, 功能各异, 但其分子结构具有一个共性特征, 即都是由亲水基团和亲油基团或疏水基团组成, 亲水基团能与水分子相结合使表面活性剂溶于水, 其水溶性主要取决于分子结构中亲水基团的数目、强度以及连接位置, 同时也取决于亲水基团和亲油基团在分子结构中的比例。表面活性剂分子中, 常见的亲水基团有羧酸基($-\text{COOH}$)、磺酸基($-\text{SO}_3\text{H}$)、硫酸酯基($-\text{OSO}_3\text{H}$)、羟基($-\text{OH}$)、醚基($-\text{O}-$)、氨基($-\text{NH}_2$)和聚氧乙烯基($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$)等。亲油基团能使表面活性剂溶解于油脂中, 常见的有直链或含有支链的脂肪族烷基(如十二烷基、十八烷基)、芳基(如苯基、萘基)以及烷基芳基(如丁基萘、十二烷基苯)等。

正是由于表面活性剂具有两亲性(亲水和亲油)结构特征, 所以它才能改变物质表面或界面的活性, 从而产生一些实用特性, 如能同时溶解于水和油中或通过表面活性剂的“架桥”作用使油水混合物出现乳化去污以及湿润作用。此外, 表面活性剂还可促进固体颗粒的分离与粉碎, 并均匀地分散于液体之中; 可使空气分散在液体中形成泡沫保持稳定而不破裂。因此表面活性剂被定义为能在不同物质的表面(界面)之间产生特殊的吸附, 从而显著降低界面或表面张力的化合物, 通常具有用量少、效果好的特点, 而且具有润湿、乳化、分散、增溶和去污等作用。

二、表面活性剂的溶液特性

(一) 浓度与溶液特性的关系

当表面活性剂溶解于水中时, 其水溶液的物理化学性质随着浓度的升高而发生显著变化。

图 2-2 给出了十二烷基硫酸钠水溶液的浓度与物理化学性质之间的关系。

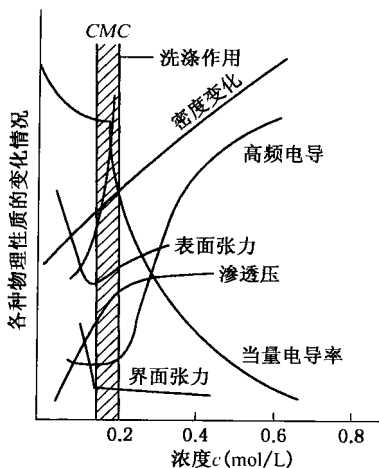


图 2-2 十二烷基硫酸钠水溶液的浓度与物理化学性质之间的关系

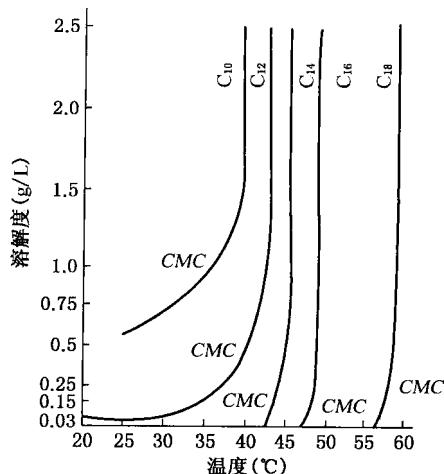


图 2-3 烷基苯磺酸盐在水中的溶解度与温度关系

从图 2-2 中可以看出,当浓度处于 0.2 mol/L 左右时溶液的物理化学性质均发生了转折性变化,而且转折点的浓度变化范围较小。

表面活性剂在水中的溶解度与温度关系密切,对于离子型表面活性剂而言,其溶解度随着溶液温度的升高而逐渐增大,但是当温度超过一个特定值时其溶解度突然急剧增加,此温度值称为临界溶解温度(Krafft 点),烷基苯磺酸盐在水中的溶解度与温度的关系如图 2-3 所示。在图 2-3 中可以发现,在相同条件下随着碳链的增长,烷基苯磺酸盐的 Krafft 点不断提高。

当表面活性剂溶解于水中时,很低浓度的表面活性剂就能使水溶液的表面张力发生显著下降,并且随着其浓度的升高水溶液的表面张力迅速降低。但当表面活性剂的浓度达到一定值时,水溶液的表面张力不再发生明显下降,并保持恒定而形成转折点。图 2-4 给出了油酸钠水溶液表面张力的变化,说明表面活性剂在水溶液中发生了正吸附作用。在表面活性剂的稀溶液中,绝大多数在溶液表面发生定向吸附和聚集,即表面活性剂的亲水基与水结合而亲油基朝向空气,使水与空气的接触面减小而导致表面张力下降(图 2-5a)。随着表面活性剂浓度增加,它们在溶液表面的吸附和聚集增加并导致水与空气的接触面不断减小,表面张力进一步下降。与此同时,溶液本体中的表面活性剂通过其亲油基而开始聚集,并有表面活性剂聚集体雏形(小型胶束)出现(图 2-5b)。当表面活性剂浓度继续增加,水溶液表面已经吸附和聚集足够的表面活性剂分子,并形成完整的表面活性剂分子膜,水与空气的接触面接近于零,即表面活性剂在水溶液表面吸附已达到饱和状态,表面张力下降到最低点,并且表面活性剂在水溶液中开始形成了由众多表面活性剂分子构成的完整胶束(图 2-5c)。此时的浓度称为临界胶束浓度(CMC),即表面活性剂开始形成胶束所需要的最低浓度,此时表面张力最低。当浓度超过 CMC 时,浓度的增加仅能够使溶

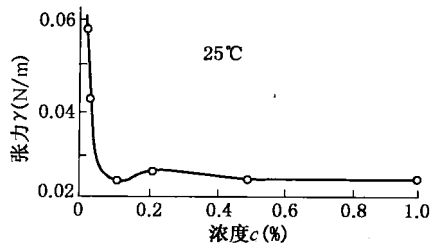


图 2-4 表面活性剂浓度与水溶液的表面张力的关系