

· 高等学校专业教材 ·

轻化工助剂

· 沈一丁 主编 ·

· 朱 平 辛中印 李小瑞 副主编 ·



中国轻工业出版社

高等学校专业教材

轻 化 工 助 剂

沈一丁 主编

朱 平 辛中印 李小瑞 副主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

轻化工助剂/沈一丁主编. —北京: 中国轻工业出版社, 2004. 7

高等学校专业教材

ISBN 7-5019-4333-8

I. 轻… II. 沈… III. 助剂-高等学校-教材
IV. TQ047.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 030709 号

责任编辑: 林 媛

策划编辑: 林 媛 责任终审: 劳国强 封面设计: 刘 鹏

版式设计: 丁 夕 责任校对: 郎静瀛 责任监印: 吴京一

出版发行: 中国轻工业出版社(北京东长安街 6 号, 邮编: 100740)

印 刷: 北京工大印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 2004 年 7 月第 1 版 2004 年 7 月第 1 次印刷

开 本: 787×1092 1/16 印张: 22.25

字 数: 500 千字

书 号: ISBN 7-5019-4333-8/TS·2570

定 价: 45.00 元

读者服务部邮购热线电话: 010-65241695 85111729 传真: 85111730

发行电话: 010-88390721 88390722

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

Email: club@chlip.com.cn

如发现图书残缺请直接与我社读者服务部联系调换

30525J1X101ZBW

前 言

“轻化工助剂”是工科院校轻化工程专业本科的专业必修课。轻化工助剂虽然用量不大,但可以使生产过程优化,明显提高生产效率,同时能够赋予轻化工材料特定的功能,在生产中起着越来越重要的作用。因此,2002年7月教育部教学指导委员会轻工食品分委员会在四川大学举行了教材编写会议,根据轻化工程专业教学的需要,决定编写这本教材。

应当指出,随着国民经济的发展和人民生活水平的提高,对轻化工产品的要求会越来越高,轻化工产品对助剂的依赖性会越来越大。因此,作为从事轻化工材料加工和应用研究的人们,不仅要掌握工艺和设备方面的专门知识,还要了解、制备和正确使用各种轻化工助剂。只有这样,才能满足行业的要求。

“轻化工助剂”课程以课堂讲授为主,重点讲授与本专业密切相关的造纸化学品、皮革化学品及纺织染整助剂的制备及应用。通过本课程的学习,学生应了解轻化工助剂的合成和复配原理,掌握制备方法及机理,能够应用基本理论和基础知识,解决实际问题。同时要求学生要阅读大量参考文献资料,拓宽知识面。

本教材由陕西科技大学沈一丁教授任主编,四川大学辛中印教授、青岛大学朱平教授、陕西科技大学李小瑞教授任副主编。全书共分四章,第一章轻化工助剂概论,由沈一丁撰写;第二章造纸化学品,由沈一丁、李小瑞撰写;第三章皮革化学品,由辛中印编写概述、涂饰剂、着色材料及涂饰助剂并审校本章内容,彭必雨编写鞣前助剂,何有节编写无机鞣剂和植物鞣剂,周华龙编写合成鞣剂和加脂剂;第四章纺织染整助剂,由朱平撰写概述、整理助剂并审校本章内容,浙江工程学院郑今欢编写表面活性剂在纺织染整工业中的应用、纺织助剂、前处理助剂;青岛大学张建波编写染色助剂、印花助剂及整理助剂中的“拒水、拒油和防污整理剂”、“负离子及远红外整理剂”、“防蛀整理剂”等部分。全书由沈一丁教授统稿,根据教育部教学指导委员会轻工食品分委员会的要求,对参编各校提供的书稿进行了较大程度的调整和修改。

本书重点介绍与本专业密切相关的造纸化学品、皮革化学品、纺织染整助剂,对那些无污染或少污染的轻化工助剂,给予了特别介绍。考虑到工业表面活性剂、水溶性高分子和酶制剂既可以用作助剂,又常是轻化工助剂的重要成分,对轻化工材料的加工和性能有着十分重要的作用,因此,在轻化工助剂概论中对表面活性剂、水溶性高分子和酶制剂进行了专门叙述。书中的成分、含量、浓度等以%表示的,如无特殊注明,一般均指质量分数。

纵观全书,应该说,参编人员都很好地发挥了专业特长,在取材上注重理论和实践的结合,讲求条理和前后衔接,叙述深入浅出,力求体现教材特色,既注意发挥各自的专业优势,又尽量做到保持内容的系统性和结构的完整性。在强调基本知识和基础理论传授的同时,注重实用性和前瞻性,尽量反映本学科专业的最新科技成果及应用技术。所以,本书不仅可以作为教材,同时对从事轻化工产品生产和应用的人员也具有很好的参考价值。

教育部教学指导委员会轻工食品分委员会的委员们极其认真地审阅了全书的编写大纲,进行了认真的讨论,提出了许多指导性意见。中国轻工业出版社林媛同志对本书的出版给予了大力支持。徐理阮教授认真审阅了全书,并提出了大量宝贵的意见,特在此表示诚挚的感谢。

因轻化工程专业包括制浆造纸、皮革和纺织染整三个专业方向,且涉及学科多,覆盖面大,限于编者水平,本书不足甚至错误之处在所难免,敬请批评指正。

沈一丁

2004年3月于陕西科技大学

目 录

第一章 轻化工助剂概论	(1)
1.1 概述	(1)
1.1.1 轻化工助剂的主要作用和基本特征	(1)
1.1.2 轻化工助剂的主要种类	(2)
1.1.3 轻化工助剂的发展趋势	(3)
1.2 表面活性剂	(4)
1.2.1 表面活性剂的结构特点及分类	(4)
1.2.2 表面活性剂的主要品种	(5)
1.2.3 表面活性剂的基本性质	(24)
1.2.4 表面活性剂的复配	(41)
1.2.5 设计乳液配方的基本原则及方法	(45)
1.3 水溶性高分子	(51)
1.3.1 常用的天然水溶性高分子	(51)
1.3.2 常用的半合成水溶性高分子	(53)
1.3.3 常用的合成水溶性高分子	(59)
1.4 生物酶	(68)
1.4.1 酶的基本知识	(68)
1.4.2 生物酶分类及主要品种	(69)
参考文献	(73)
第二章 造纸化学品	(74)
2.1 概述	(74)
2.1.1 纸的生产工序	(74)
2.1.2 造纸化学品及其发展趋势	(75)
2.2 蒸煮和漂白用化学品	(76)
2.2.1 蒸煮助剂	(76)
2.2.2 浆料洗涤和漂白	(79)
2.3 脱墨剂和制浆消泡剂	(82)
2.3.1 脱墨剂	(82)
2.3.2 制浆消泡剂	(90)
2.4 其他制浆化学品	(92)
2.4.1 酶制剂	(92)
2.4.2 腐浆控制剂	(92)
2.4.3 制浆废液处理剂	(93)
2.5 施胶剂	(95)
2.5.1 酸性施胶剂	(96)
2.5.2 松香系中性施胶剂	(99)

2.5.3	反应性中性施胶剂	(102)
2.5.4	其他中性施胶剂	(105)
2.6	助留剂和助滤剂	(106)
2.6.1	湿部化学的基本理论	(107)
2.6.2	助留剂及其作用机理	(112)
2.6.3	助滤剂及其作用机理	(116)
2.7	增干强剂和增湿强剂	(118)
2.7.1	增干强剂	(118)
2.7.2	增湿强剂	(119)
2.8	其他湿加工助剂	(121)
2.8.1	纸浆分散剂	(121)
2.8.2	树脂障碍控制剂	(122)
2.8.3	纸张柔软剂	(125)
2.8.4	增白剂和显白剂	(128)
2.8.5	烘缸剥离剂	(131)
2.8.6	毛毯清洗剂及抄纸过程消泡剂	(132)
2.9	加工纸用化学品	(133)
2.9.1	表面施胶剂	(133)
2.9.2	涂布黏合剂	(136)
2.9.3	涂布消泡剂	(141)
2.9.4	颜料分散剂和润滑剂	(143)
2.9.5	阻燃剂及黏度调节剂	(145)
2.9.6	离型剂	(148)
2.9.7	其他助剂	(150)
	参考文献	(154)
第三章	皮革化学品	(155)
3.1	概述	(155)
3.1.1	皮革化学品分类及主要作用	(155)
3.1.2	皮革化学品现状及发展趋势	(156)
3.2	制革前处理助剂	(156)
3.2.1	通用型助剂	(156)
3.2.2	浸水助剂	(156)
3.2.3	皮革脱脂剂	(158)
3.2.4	浸灰助剂	(161)
3.2.5	脱灰剂	(163)
3.2.6	制革用酶制剂	(165)
3.2.7	浸酸助剂	(167)
3.2.8	防腐剂 and 防霉剂	(168)
3.3	鞣剂	(170)
3.3.1	无机鞣剂	(171)
3.3.2	植物鞣剂	(189)

3.3.3 合成鞣剂	(195)
3.4 皮革加脂剂	(208)
3.4.1 加脂材料	(209)
3.4.2 加脂剂主要种类	(213)
3.5 皮革涂饰剂	(220)
3.5.1 涂饰剂概述	(220)
3.5.2 蛋白质类	(221)
3.5.3 纤维素衍生物涂饰剂	(223)
3.5.4 丙烯酸树脂涂饰剂	(228)
3.5.5 聚氨酯涂饰剂	(235)
3.6 涂饰着色剂及助剂	(244)
3.6.1 涂饰着色剂	(244)
3.6.2 涂饰助剂	(247)
参考文献	(258)
第四章 纺织染整助剂	(259)
4.1 概述	(259)
4.1.1 分类和主要作用	(259)
4.1.2 纺织染整助剂的发展	(259)
4.2 表面活性剂在纺织染整工业中的应用	(260)
4.2.1 在纺织前处理中的应用	(260)
4.2.2 在染整加工中的应用	(261)
4.2.3 在纺织品后整理中的应用	(264)
4.3 纺织助剂	(268)
4.3.1 纺丝油剂	(268)
4.3.2 纺织助剂	(270)
4.4 前处理助剂	(273)
4.4.1 润湿剂和渗透剂	(273)
4.4.2 退浆剂	(277)
4.4.3 煮练剂	(278)
4.4.4 漂白剂	(280)
4.4.5 洗涤剂	(281)
4.5 染色助剂	(285)
4.5.1 分散剂、消泡剂	(285)
4.5.2 匀染剂	(288)
4.5.3 携染剂(载体)	(293)
4.5.4 固色剂	(293)
4.5.5 荧光增白剂	(297)
4.6 印花助剂	(297)
4.6.1 印花糊料、增稠剂	(297)
4.6.2 黏合剂	(300)
4.7 整理助剂	(302)

4.7.1 柔软整理剂	(302)
4.7.2 防缩防皱整理剂	(309)
4.7.3 抗菌防臭整理剂	(319)
4.7.4 拒水、拒油和防污整理剂	(322)
4.7.5 染整用生物酶制剂	(329)
4.7.6 涂层整理剂	(330)
4.7.7 其他功能整理剂	(335)
参考文献	(347)

第一章 轻化工助剂概论

轻化工助剂是在轻工业产品生产和加工中添加的精细化学品。根据用途分为通用型和专用型两类。通用化学品主要有表面活性剂、一些水溶性高分子、酶制剂、一些基础性原料和中间体等。专用化学品则指具有专门的功能或作用的精细化学品。

1.1 概 述

轻化工助剂属于精细化学品范畴,故首先对精细化学品做一简单介绍。

精细化学品有很多种类,一般是根据用途对精细化学品分类,而不同国家有不同的分类方法。我国主要将其分为十一类,即农药、染料、涂料(包括油漆和油墨)及颜料、试剂和高纯物、信息用化学品(包括感光材料、磁性材料等)、食品和饲料添加剂、黏合剂、催化剂和各种助剂、化学药品、日用化学品、功能高分子材料等。

在催化剂和各种助剂中,又细分为催化剂、印染助剂、塑料助剂、橡胶助剂、水处理剂、纤维用油剂、有机抽提剂、聚合物添加剂、表面活性剂、炭黑、吸附剂、皮革化学品、电子工业专用化学品、纸张化学品、农药用助剂、油田用化学品、混凝土用添加剂、机械及冶金用助剂、油品添加剂、其他助剂等二十大类,每一大类中又有若干品种。

可以看出,在轻工业产品加工过程中添加的化学品,即轻化工助剂,包括表面活性剂、皮革化学品、造纸化学品、纺织化学品、日用化学品、食品和饲料添加剂、建筑材料用化学品、合成材料助剂、水处理剂等,都是精细化学品,而且大多数是专用化学品。

考虑到我国高校轻化工程本科专业目前主要包括制浆造纸、制革和染整三个方向,所以本教材所介绍的主要是造纸化学品、皮革化学品及纺织染整助剂。

1.1.1 轻化工助剂的主要作用和基本特征

轻化工助剂虽然用量不大,但可以明显改善产品质量,提高生产效率,在轻化工产品的生产和加工中起着十分重要的作用。它们的作用主要体现在两个方面:一是作为过程性添加剂,如改善加工条件,加快设备运行速率,简化工艺等;二是作为功能性添加剂,如加入后使产品具有一些特定的功能。

轻化工助剂具有以下几个特征:高技术密集度,高附加值,小批量、多品种,专一性和多功能性。

(1) 高技术密集度 轻化工助剂具有高的技术密集度。影响产品应用的因素较多,轻化工产品的生产往往不是一个简单的有机合成问题,这里面有化学合成和改性(如高分子的化学反应、共聚),又有物理改性(如小分子的复配、聚合物共混),还涉及加工工艺,要适应应用工艺和设备的要求,必须反复调整配方和工艺参数,以达到最佳性能。因此,产品的开发往往需要很大的投资,涉及到很多部门和人员的配合,一种好的产品通常是从几十个甚至上百个配方中筛选出来的。这就决定了轻化工助剂具有很高的技术密集度,有很强的保密性,在一段时间内甚至存在着技术垄断。同时也会引起激烈的竞争。因为市场是变化的,所以产品必须及时进

行结构调整。

由于轻化工产品的多样性及复杂性,很难用一种原料或中间体来满足需要,大多数轻化工助剂是复配产品,即通过物理的方法使多种组分尽可能均匀地混合,体现出多种性能和协同效应。因此,配方技术是轻化工助剂生产的一门核心和重要的技术。

(2) 高技术密集度 轻化工助剂的开发成本高,附加值也高。它们具有特殊的性能,有不可替代性,会使产品性能明显改变,身价倍增,从而产生巨大的社会效益和经济效益。这不仅对应用厂家具有重要的意义,对生产轻化工助剂的厂家也具有明显的经济效益。为此,在轻化工助剂的研究和开发方面,竞争十分激烈,产品更新换代很快,其科学和技术含量越来越高。

目前人们正将各种新技术和新手段应用于轻化工助剂的制备,例如应用计算机辅助设计软件进行配方研究,在分子设计技术理论指导下进行具有特定结构和性能的产品的合成,将纳米技术应用于轻化工产品的生产和加工过程等,都取得了很大的成功。

(3) 小批量、多品种 轻化工产品的用量不是很大,如造纸化学品、皮革化学品和染整助剂的用量一般为1%左右,具有小批量、多品种的特点,这就决定了其生产以间歇式为主,批量生产,少量多次。一般精细有机合成需要多步反应,如染料、香料等除了需要精密的和多组合的反应设备外,还要经过复杂的后处理过程。大多数轻化工助剂的生产设备为搪玻璃或不锈钢反应釜,设备常是通用的。在轻化工助剂生产中,最合理的设计方案是按反应单元来选择设备,若干个单元反应器组合就可以生产不同的产品。

(4) 专一性和多功能性 轻化工助剂首先要满足专一性要求,如加脂剂可使革身柔软、手感油润;施胶剂可使纸张获得抗拒流体(主要指水)的性质;染色助剂就是使染料在纤维上发生染着作用等。这些专门的功能主要取决于人们的需要,并且随着生产水平和生活水平的提高而改变。应该说,轻化工助剂的专一性较之多功能性更重要,在满足专一性的前提下,可以尽可能地赋予其多功能性。

1.1.2 轻化工助剂的主要种类

1.1.2.1 造纸化学品

根据造纸化学品的用途,可将其分为制浆化学品、抄纸化学品、加工纸用化学品。前二种又称为湿部化学品。

制浆化学品主要有蒸煮助剂、脱墨剂和漂白剂等。

抄纸化学品主要有增干强剂、增湿强剂、施胶剂、填料、染料、增白剂、柔软剂、助留剂、助滤剂、消泡剂、防腐剂、树脂控制剂、网和毛毯清洗剂等。

加工纸用化学品主要有涂布剂和涂布助剂、表面施胶剂和增强剂、黏合剂、分散剂、润滑剂、防水剂、交联剂等。

1.1.2.2 皮革化学品

皮革化学品一般按照用途分类,主要有鞣前助剂、鞣剂、加脂剂、涂饰剂和涂饰助剂。还可根据制革工序和作用的不同,将皮革化学品分为准备工序助剂、湿加工助剂及整饰材料。

鞣前助剂亦称为准备工序助剂,主要有浸水助剂、浸灰助剂、浸酸助剂、脱脂剂等。

鞣剂主要包括矿物鞣剂、植物鞣剂、合成鞣剂、树脂鞣剂。

加脂剂一般分为天然油脂及其改性物加脂剂、矿物油脂及其改性物加脂剂、合成油脂及复合型加脂剂、功能型加脂剂等。

涂饰剂可分为天然高分子涂饰剂、合成树脂涂饰剂。涂饰助剂则分为光亮剂、手感剂、防

水剂、补残剂和其他涂饰助剂等。

1.1.2.3 纺织染整助剂

纺织染整助剂主要按应用工序分类,可分为纺丝油剂、纺织助剂和染整助剂。

纺丝油剂是纤维后加工助剂,可分为粘胶纤维纺丝油剂和合成纤维纺丝油剂。

纺织助剂包括麻纤维的脱胶、精制,蚕丝纤维的缫丝,纺纱、织造工序中的上油、上浆等工序用助剂,主要有浆料黏着剂和浆料助剂(如柔软剂、乳化剂、渗透剂和润湿剂)。

染整助剂包括染整前处理助剂、染色助剂、印花助剂和整理助剂等。前处理助剂主要是润湿剂、渗透剂、退浆剂、精练剂、漂白助剂和洗涤剂。染色助剂主要有分散剂、消泡剂、匀染剂、携染剂、固色剂、荧光增白剂等。印花助剂主要有印花糊料、增稠剂、黏合剂和交联剂。整理助剂主要有柔软整理剂、防缩防皱整理剂、阻燃整理剂、抗菌防臭整理剂,以及拒水、拒油和防污整理剂等。

1.1.2.4 其他轻化工助剂

其他轻化工助剂主要有日用化学品、化妆品、食品添加剂、饲料添加剂、合成材料助剂、陶瓷化学品、水处理剂等,由于涉及面较广,内容较多,本书不做专门介绍。

1.1.3 轻化工助剂的发展趋势

近年来,轻化工助剂的发展非常快,产品更新换代的周期缩短,研究领域和应用领域不断扩大。但我们应当看到,与发达国家相比,我国轻化工助剂的总体研究水平还不高,主要问题如部分品种有待于提高质量,产品质量不稳定现象十分普遍,生产和应用规模不大;与应用工艺配合不够紧密;专一性和功能性不能满足需要,特别是一些表面处理剂还要依赖进口;一些原料和中间体仍不能保证需要;酶制剂的品种较少等。

轻化工助剂的发展趋势如下:

(1) 利用其他学科的新理论和新技术 如将计算机技术、表面活性剂及胶体化学、高分子化学及物理、精细有机化学等学科的理论 and 知识应用于轻化工助剂的研究和生产中,通过微乳液制备技术、无皂乳液聚合、纳米技术等制备新型的轻化工助剂。

(2) 大力开发表面加工用助剂 这些助剂可显著地改变制品的表面性能,提高产品的质量档次。如表面处理用的蜡乳液、有机硅乳液、有机氟乳液或溶液等,发展前景很好。

(3) 开发新型表面活性剂 我国目前已有 1200 多种表面活性剂,其中阳离子表面活性剂占 20%,阴离子表面活性剂占 30%,非离子表面活性剂占 44%,两性离子表面活性剂占 6%。表面活性剂中要重点研究和开发阳离子及两性离子表面活性剂。因为天然纤维本身具有负电性,阳离子和两性离子表面活性剂可与其发生静电结合,本身具有良好的吸附性,能够在加工中有更多的留着。另外,这些阳离子和两性离子表面活性剂本身具有的柔软性、抗静电性、匀染性和助染性等,通常要优于阴离子和非离子表面活性剂。

有机硅和有机氟表面活性剂具有高的表面活性、化学稳定性和耐高温性等特点,这些特点使其在皮革、造纸和纺织印染中得到越来越多的应用,如可以用作润滑剂、柔软剂、表面处理剂、手感剂、防水剂、防油剂和防污剂等。高分子表面活性剂近年来因其特殊的结构与性能受到广泛的重视,它们具有的长链结构和两亲结构以及由此派生的乳化、分散和稳定作用等,都是其他小分子助剂不能比拟的。

(4) 重视水溶性高分子的应用 水溶性高分子在轻化工中的应用日益广泛,特别是很多水溶性高分子都属于高分子表面活性剂,它们在具有高分子表面活性剂的基本特性的同时,还

因带有功能性基团,在使用中具有某种专门的性能,从而使它们可以用作一些专用助剂。

(5) 注重配方原理和技术的研究 轻化工助剂的研究一直缺乏理论的指导,主要依赖于经验。随着科学的发展,人们对配方技术进行深入的研究,使其形成了专门的理论体系。将使轻化工助剂的制备朝着科学复配的方向发展,具有很强的理论性和系统性。配方中各组分的复配将更加合理。通过复配往往可以产生协同效应。计算机辅助设计在配方研究方面已成为一种十分有效的手段,正引起人们的高度重视。

(6) 加强基础产品和中间体的开发和利用 所谓基础产品,是指专用化学品配方中的主要成分或其主要原料。其中最主要的是表面活性剂、水性高分子以及有机中间体三大类。有机中间体是生产轻化工助剂的重要原料,也是制约轻化工发展的一个重要因素。有机中间体的生产过程复杂,收率较低,品种有限,因此必须开发新的产品,以制备出更多的满足生产和应用要求的轻化工助剂。

(7) 推进酶制剂的研究和应用 酶制剂具有高效、专一的催化特点,将其代替传统的化学材料,由此而改进工艺,可达到减少对原材料、能源和水的消耗,提高生产效率,降低生产成本的目的。而且酶是自然产物,可以被完全生物降解,对环境没有任何危害。酶制剂在轻化工生产中的应用将更加广泛,开发和利用酶制剂对推动行业进步具有十分重大的意义。

(8) 开发对环境友好的绿色化学品 皮革、造纸和纺织工业的污染问题目前仍未得到根本解决。行业要发展,必须首先解决环保问题。轻化工助剂的生产和应用,同样要以对环境友好为前提。否则效果再好,亦不能应用。

1.2 表面活性剂

表面活性剂在工业中的应用十分广泛,甚至在用量不大的情况下,也能显著地改变材料或制品的性质,故被称为“工业味精”。

在轻化工产品生产的每道工序中,表面活性剂都是不可或缺的。很多轻化工助剂是以表面活性剂为主要组分,与其他有效成分进行复配而成;另外一些是以表面活性剂为辅助材料,利用表面活性剂的乳化、分散、渗透、增溶等性质,加强化学品与纤维的作用;很多轻化工助剂是以乳液形式使用的,在乳液及微乳液制备中,表面活性剂是作为乳化剂和分散剂发挥作用的。因此,有必要对表面活性剂的基本知识做一简介。

1.2.1 表面活性剂的结构特点及分类

1.2.1.1 结构特点

表面活性剂是一类即使在很低浓度时也能显著降低表(界)面张力的物质。随着对表面活性剂研究的深入,目前一般认为只要在较低浓度下能显著改变表(界)面性质或与此相关、由此派生的性质的物质,都可以划归表面活性剂范畴。

表面活性剂(surfactants)分子结构均由两部分构成,分子的一端为非极性疏水基或亲油基,另一端为极性亲水基或疏油基。两类结构与性能截然相反的分子碎片或基团以化学键相连接,赋予其既亲水、又亲油,但又不是整体亲水或亲油的特性。表面活性剂的这种特殊结构通常称为“双亲结构”(amphiphilic structure),表面活性剂分子因而也常被称做“两亲分子”。

通过改变亲水基或亲油基种类、相对含量、取代基结构及其在分子结构中的位置,可以达到调整表面活性剂亲水亲油平衡值(HLB)的目的。

(1) 疏水基 表面活性剂疏水基主要是烃类,分饱和烃类和不饱和烃类。饱和烃有直链烃、支链烷烃和环烷烃,其碳原子数大都在 8~12 范围内;不饱和烃分脂肪烃和芳香烃,其中含有双键和三键,而脂肪烃中的不饱和键具有弱亲水性,能够降低分子间力,增加链的柔顺性,有助于降低分子的结晶性。其他不饱和烃有脂肪醇、烷基酚、聚氧丙烯基等。

(2) 亲水基 亲水基种类很多,有离子型及非离子型两大类。离子型指在水中可以电离,产生具有表面活性的基团及平衡离子,如磺酸盐基、硫酸盐基、磷酸盐基、胺盐基、季铵盐基。非离子型则指在水中具有极性,但不产生离子的基团,如聚氧乙烯基、多元醇基、烷醇酰胺基、多肽基、聚氧乙烯酰胺基、蔗糖基、聚氧乙烯胺基等。

1.2.1.2 分类

表面活性剂的分类方法很多,有按其性质、用途、结构或合成等进行分类的多种方法。但一般是采用 ISO(International Standard Organization, 国际标准化组织)分类法。ISO 根据的是绝大部分表面活性剂是水溶性的这一基本事实,按其在水中的离子性来分类,可分为阴离子型、阳离子型、两性离子型和非离子型。另外,还有一些特殊结构的表面活性剂,如阴/阳离子型、杂交型和其他类型,ISO 没有给出较详细的分类,但一般是参照 ISO 的原则进行划分。

阴/阳离子表面活性剂是由阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂相互作用形成的新品种,在水中离解成阴、阳离子两部分,且两部分都具有表面活性。这种表面活性剂具有极强的界面吸附能力,近年来正引起人们的重视。

杂交型(hybride)表面活性剂的分子中同时具有阴/非离子,阳/非离子或两性/非离子的结构特征,是一种很有发展前途的多功能产品。其实两性离子型或阴/阳离子表面活性剂就是杂交型表面活性剂的一个特例,即阴/阳离子杂交型表面活性剂。为了方便起见,我们将杂交型表面活性剂的主要品种根据其离子性分别归类于阴离子、阳离子、两性离子和非离子表面活性剂。

其他类型的表面活性剂有冠醚型、高分子型、特种元素型和有机金属型、反应型和生物表面活性剂等。

1.2.2 表面活性剂的主要品种

1.2.2.1 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂在水中电离或部分电离成阴离子和阳离子两部分。由疏水基和带负电荷的亲水基组成的阴离子是分子中具有表面活性的部分,阳离子只是不具表面活性的金属或铵类反离子,维持分子电中性,因此这类表面活性剂称做阴离子表面活性剂。阴离子表面活性剂的品种最多,乳化、分散、浸润、增溶效果十分突出,故应用最广泛。

代表性的阴离子表面活性剂介绍如下:

(1) 高级脂肪酸盐 肥皂即属高级脂肪酸盐,其化学式为 RCOOM , 这里 R 为烃基,可以是饱和的,也可以是不饱和的,其碳原子数在 8~22 之间;M 为金属原子,一般为钠,也可以是钾或铵。

肥皂为典型的阴离子表面活性剂,它是以油脂与碱的水溶液加热起皂化反应制得的。此外,也可先将油脂水解,分离出脂肪酸,然后再用碱中和制取。

肥皂具有起泡、润湿、乳化、洗涤作用,并能显著降低水的表面张力,在印染工业中大量用于精练和净洗。一般而言,直链疏水基越长,洗涤性越好。硬脂酸皂由于疏水链较长,具有较好的起泡性和洗涤作用,但只有在较高的温度(最好 70~80℃)下才能有最佳的净洗力和充分

降低表面张力的能力。油酸钠由于分子中有双键,所以分子的极性大,亲水性好,易溶于水,去污力也较好,可以在较广的温度范围内使用。月桂酸钾是淡黄色浆状物,易溶于水、起泡力大,主要用于液体皂和香波生产,也常用作乳化剂。

肥皂的优点是制造容易。缺点是不耐硬水,与二价或三价金属离子形成不溶于水的金属皂,产生沉淀(在硬水中使用时可添加钙皂分散剂来防止不溶性钙皂的沉淀);不耐酸,pH 低于 7 时会产生不溶于水的游离脂肪酸。

除简单的脂肪酸皂外,也可用多羧酸制造具有某些特殊作用的肥皂,这种多羧酸皂在胶片生产中用作润湿剂。用三乙醇胺与油酸制成的油酸三乙醇胺皂常用作乳化剂。挥发性胺的脂肪酸盐主要用于上光剂,胺盐水解生成的游离氨挥发后,表面涂层中留下疏水物质,可提高表面的抗水性能。松香酸与纯碱溶液中和形成的松香皂易溶于水,有较好的抗硬水能力和润湿能力,主要用于洗涤肥皂的生产中。

(2) 磺酸盐 磺酸盐型表面活性剂的化学式为 RSO_3Na , R 中碳原子数在 8~20 之间。这类表面活性剂易溶于水,在酸性溶液中也不发生水解,有良好的发泡能力,用于生产洗涤剂,产品去污能力好。

① 烷基苯磺酸盐: 烷基苯磺酸盐是有代表性的阴离子表面活性剂。按烷基的结构可将其分为支链烷基苯磺酸盐和直链烷基苯磺酸盐。支链的为硬性型,直链的为软性型,一般将硬性型的称为硬性 ABS,或略称 ABS;软性型的称为软性 ABS,或略称 LAS。

烷基苯磺酸盐在硬水中不与钙、镁离子形成沉淀,既耐酸又耐碱,有良好的去污力、渗透力、润湿力和起泡力。工业上用的烷基苯磺酸盐表面活性剂主要是十二烷基苯磺酸盐,如钠盐、铵盐。

烷基苯磺酸盐的制法包括烷基化、磺化、中和等过程。烷基化是以氟化氢或氯化铝为催化剂,将苯与碳原子数为 12 个左右的烯烃或氯代烷烃进行反应制成烷基苯的过程;磺化是将烷基苯与浓硫酸、发烟硫酸或三氧化硫进行反应生成烷基苯磺酸的过程;中和一般是用 20% 的氢氧化钠对烷基苯磺酸进行中和反应的过程;根据需要还要用次氯酸钠对中和产物进行脱色。

十二烷基苯磺酸钠为白色粉末,易溶于水,有良好的洗涤去污能力和发泡性能。大量用于洗衣粉和家用洗净剂中,也可适量配入香波和泡沫浴等。在纺织工业中可用作煮练剂、洗涤剂和染色助剂,在金属电镀过程中用作金属脱脂剂,在造纸工业中用作树脂分散剂、毛毯洗涤剂和脱墨剂,在农药生产中用作乳化剂、颗粒剂和可湿性粉末剂用的分散剂,在皮革工业中用作渗透脱脂剂,在肥料工业中用作防结块剂,在水泥工业中用作加气剂等诸多方面,或单独使用,或作为配合成分使用。

ABS 和 LAS 在去污能力方面相差不大,但前者生物降解性明显低于后者。

② 烷基磺酸盐: 烷基磺酸盐与烷基苯磺酸盐相比,耐硬水稳定性和生物降解性均好些,洗涤去污能力大致相同。烷基磺酸主要采用磺氧化方法制取。

烷基磺酸盐的润湿性和净洗性与烷烃长度有关,一般以 $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ 为多,具有良好的润湿性、净洗性、乳化、分散性,故长链烷烃磺酸盐通常用作煮练助剂。

③ α -烯烃磺酸盐: α -烯烃磺酸盐(AOS),为链烯基磺酸盐和羟基烷基磺酸盐的混合物。AOS 的碳链中碳原子数为 15~18 时,该表面活性剂具有优异的去污力、起泡力和渗透力,其中以 C_{16} 的 AOS 在硬水中去污力最好,起泡力最高。

AOS 较烷基苯磺酸盐的生物降解性好,对皮肤的刺激性低、毒性小,用作洗涤剂可使织物有良好的手感,此外还能防止粉状洗涤剂结块。AOS 广泛用作粉状合成洗涤剂、厨房用洗涤

剂和香波等的原料,现在也用作工业用合成洗涤剂的原料。

④ 脂肪酸乙酯磺酸盐: 脂肪酸乙酯磺酸钠由环氧乙烷与亚硫酸氢钠反应生成羟乙基磺酸钠,经干燥后再与脂肪酸酯化其羟基即得。脂肪酸乙酯磺酸钠对皮肤刺激性很小,性温和,主要用于合成香皂及香波生产中。

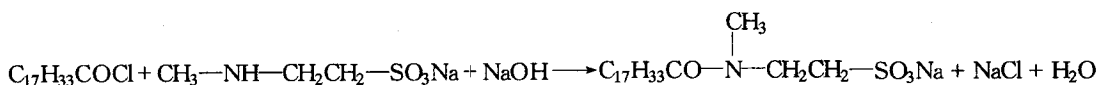
⑤ 琥珀酸酯磺酸盐: 将琥珀酸的两个羧基用各种醇加以酯化,可获得一系列磺化琥珀酸酯的产品。磺化琥珀酸双烷基酯型表面活性剂中最著名的是渗透剂 OT 和渗透剂 T。渗透剂 OT 即磺化琥珀酸双 2-乙基己醇酯钠盐,由 2-乙基己醇与失水苹果酸酐制成酯,然后再与亚硫酸氢钠水溶液反应,在苹果酸不饱和双键处导入磺酸基制成。

渗透剂 T 为磺化琥珀酸双 1-甲基庚醇酯钠盐,由 1-甲基庚醇与失水苹果酸酐制得。由于亲水基处于表面活性剂分子的中央位置,同时烷链不太长,又带有支链,此类表面活性剂的特点是净洗力很小,而润湿、渗透力特别强。主要用于织物的快速渗透,例如可用于棉织物煮练前或染色前的润湿,还可用于还原染料的分散、整理用油的乳化,干洗助剂等。其主要缺点是不耐碱,故不可用于棉织物的煮练中;同时,不耐还原剂,不耐重金属盐,也在一定程度上限制了其用途。

仲醇聚氧乙烯醚琥珀酸酯磺酸盐是阴离子表面活性剂的新品种,它具有表面张力低、去污力高、泡沫触感柔嫩、抗硬水性强的性能。此外,性温和,对眼睛、皮肤的刺激性极低,因此,适合作香波、婴儿用洗涤剂、泡沫浴和丝、毛洗涤等家用洗涤剂的原料,也可作为工业用特殊的乳化剂。

⑥ 石油磺酸盐: 石油磺酸盐是各种磺酸盐的混合物,主要成分为烷基苯磺酸盐和烷基萘磺酸盐,其次为脂肪烃的磺酸盐、环烃的磺酸盐及其氧化物等。石油磺酸盐大都为油溶性的,常用于切削油,在农药中作乳化剂,在矿物浮选中用作泡沫剂,在燃料油中用作分散剂,高相对分子质量的用作金属防锈油中的防蚀剂。大量的石油磺酸钠用于石油开采,特别是三次采油,以提高采收率。

⑦ *N,N*-油酰甲基牛磺酸钠: *N,N*-油酰甲基牛磺酸钠即 *N,N*-甲基(替)油酸酰胺乙烷磺酸钠,我国的商品名称为 209 洗涤剂,国外商品名为胰加漂 T(Igepon T)。209 洗涤剂既有一般阴离子合成洗涤剂的特性,又有天然油脂肥皂的特征。它是由 *N*-甲基牛磺酸钠与油酰氯反应制得的。



N,N-油酰甲基牛磺酸钠在纺织工业中可用作金属媒染染料、还原染料、不溶性偶氮染料的染色助剂,也广泛用于漂白工艺,是一种优良的润湿剂、渗透剂和洗涤剂。缺点是价格较贵,生产过程较为复杂,目前主要用于羊毛和丝绸的净洗。

⑧ 烷基萘磺酸盐: 烷基萘磺酸盐由萘进行磺化和烷基化制取,主要品种有异丙基和丁基萘磺酸盐,俗称拉开粉。拉开粉 A 即为二异丙基萘磺酸,拉开粉 BX 即为二丁基萘磺酸盐,具有良好的润湿力、乳化力和分散力。拉开粉 BX 是较常用的一种阴离子表面活性剂,在纺织、印染、皮革、造纸工业以及农药中用作润湿渗透剂,在涂料和油墨等工业中用作分散剂,在合成橡胶工业中用作乳化剂。

⑨ 脂肪酰胺磺酸钠: 脂肪酰胺磺酸钠的代表品种为净洗剂 LS,具有良好的洗涤力、乳化力、渗透力、起泡力,有很好的匀染、柔软性能,对钙皂分散力强,耐酸、耐碱、耐硬水、耐电解质和耐热等性能均好,但抗氧化剂性能较差。在印染工业中,净洗剂 LS 用作毛织物的净洗,织

物经其洗后手感柔软;也用作棉织物印花后的净洗剂、还原染料和酸性染料染色的匀染剂。

(3) 硫酸酯盐 硫酸酯盐表面活性剂的化学通式为 ROSO_3M [式中 M 为 Na 、 K 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$], 碳链中碳原子数为 8~18。硫酸酯盐表面活性剂具有良好的发泡力和去污力,耐硬水性能好,其水溶液呈中性或微碱性,主要用于洗涤剂中。

① 脂肪醇硫酸酯盐(AS): 与肥皂比较,脂肪醇硫酸酯盐溶解性强,即使在高浓度水溶液中也不会形成像肥皂那样的凝胶,而保持液体状态,水溶液呈中性,耐硬水,在碱性至弱酸性条件下不水解,性能稳定。

最有代表性的脂肪醇硫酸酯盐是十二烷基硫酸钠,或称月桂醇硫酸酯钠($\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$),为白色粉末,有特征气味,易溶于水,可用作家用洗涤剂、化妆品和药物的乳化剂、起泡剂。其铵盐和三乙醇胺盐可用于清洁剂、起泡剂以及香波中等。

工业上主要的脂肪醇硫酸酯盐还有鲸蜡醇(十六醇)硫酸酯钠盐 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4\text{Na}$ 、硬脂醇(十八醇)硫酸酯钠盐 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SO}_4\text{Na}$ 、油醇(十八烯醇)硫酸酯钠盐 $\text{C}_{18}\text{H}_{35}\text{SO}_4\text{Na}$ 。脂肪醇硫酸酯盐具有良好的洗涤性、起泡性和乳化性,水溶性和去污力都比肥皂好,且不损伤羊毛丝绸,适用于羊毛蚕丝的常温洗涤。由于耐碱性好,也常用作棉织物的煮练剂和丝光渗透剂。缺点是强酸性水溶液中易水解,生成原来的高级醇,此外高温时也易分解。脂肪醇价格高,使大量生产受到限制。

含有羟基和不饱和双键的脂肪酸或其酯类经硫酸化后同样可制得仲醇硫酸酯盐,这种硫酸酯盐与高级伯醇硫酸酯盐有很大的不同,这是因为其亲水的硫酸基靠近分子中间,故其润湿、渗透性很好,而洗涤力较差。

② 磺化蓖麻油: 是蓖麻油经硫酸化的产物,属脂肪醇硫酸酯盐。磺化蓖麻油最早是作土耳其红的染色助剂使用的,故又称土耳其红油。磺化蓖麻油溶解度大,比一般肥皂的耐硬水性和耐酸性好,润湿力和渗透力也好,乳化力高,但去污力比肥皂差。主要用作织物的润湿剂,织物整理中的乳化剂,也可用作锦纶和醋酸纤维分散染料染色时的匀染剂。由于它吸附在纤维上可以产生柔软的手感,又常用作棉织物柔软整理剂。在皮革工业中可用作光亮剂、柔软剂等。在农药、金属工业中可用作乳化剂等。缺点是在热的酸性溶液中或碱性溶液中易水解。

③ 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES): 在结构上与脂肪醇硫酸酯盐相似,起泡力好,但润湿力差。它是由脂肪醇和环氧乙烷起加成反应后经硫酸化,再用碱中和制得的。脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠由于在分子中接有聚乙二醇链,所以其溶解性和起泡力均优于脂肪醇硫酸酯盐。它性能较温和,更能抗电解质和水的硬度,具有良好的增溶性。由于黏度较高,适于在化妆品工业中制造洗发香波。在洗涤剂工业中,可用于生产厨房洗涤剂。

④ 其他: 如脂肪胺聚氧乙烯醚硫酸钠、3-酰基甘油-1,2-二硫酸酯盐等主要用于生产液体洗涤剂。

(4) 脂肪酸酰氯与蛋白质水解物缩合物 脂肪酸酰氯与氨基酸钠进行缩合反应可获得性能温和、洗涤力和起泡力均好的阴离子表面活性剂,如油酰胺基酸钠、月桂酰肌氨酸钠和油酰甘氨酸替甘氨酸钠等。

(5) 磷酸酯盐 磷酸酯为阴离子表面活性剂,分子中有磷酸酯键。磷酸是三元酸,所以有单酯、双酯和三酯三种类型。三酯是非离子表面活性剂,但由于制造方法上的原因,制得的三酯是含有单酯和双酯的混合物,所以,一般将其归属于阴离子表面活性剂。

磷酸酯型阴离子表面活性剂的性质随脂肪醇的种类、单酯、双酯和三酯所占的比率以及盐的种类不同而变化。与脂肪醇硫酸酯盐比较,磷酸酯盐耐热、耐酸性能好,对皮肤也较温和,刺

激小。磷酸酯盐的制法是将脂肪醇与磷酸化剂进行反应,然后用碱中和而制得。

磷酸酯盐表面活性剂一般较少单独使用,大多数是作为各种用途的配合成分使用。除用于纺织染整加工业外,在其他行业也有广泛应用。由于磷酸酯盐对硬表面有极好的洗净性能,故可用于金属洗净和电镀;又由于它易溶于有机溶剂,故可与溶剂配合用作干洗洗涤剂;还可用作乳化剂、增溶剂、抗静电剂、抗蚀剂和合成树脂、涂料等的颜料分散剂等。

1.2.2.2 阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂在水中也发生电离,只是分子中的表面活性部分由疏水基和带正电荷的亲水基组成,阴离子是一些不具有表面活性的卤素离子或硫酸根等反离子。阳离子表面活性剂多是胺盐和季铵盐,在水中解离成有机阳离子和无机阴离子,在轻化工材料加工中主要利用的是其柔软性、抗静电性、杀菌性和乳化性。一般来说,阳离子表面活性剂在酸性介质中显示正电性,且不能和阴离子型产品混合,两者相遇会产生凝结现象。

主要阳离子表面活性剂如下:

(1) 胺盐型阳离子表面活性剂 按氮原子上的有机取代基数,胺盐可分为伯胺盐、仲胺盐和叔胺盐三种,它们在性质上非常接近,且往往混合在一起,所以统称胺盐型阳离子表面活性剂。这类表面活性剂的疏水基碳原子数在 12~18 之间,其主要用途是作纤维助剂、矿物浮选剂、分散剂、乳化剂和防锈剂。

胺盐型阳离子表面活性剂按化学结构可分为烷基胺盐型、氨基醇脂肪酸衍生物型、多胺脂肪酸衍生物型和咪唑啉型四种。

① 烷基胺盐型:可用作纤维柔软剂、匀染剂、乳化剂、破乳剂、防锈剂、矿物浮选剂、和颜料分散剂等。

② 氨基醇脂肪酸衍生物型:由于原料便宜、制造简单和性能良好,所以是阳离子表面活性剂中用途较广的产品。沙罗明 A 主要用作纤维柔软剂,皮革增艳剂,也可在酸性染料染色中代替芒硝,不仅增加染色物的渗透性、匀染性,并且可以提高摩擦牢度。其不足之处是连接在疏水基上的酯键易发生水解。

③ 多胺脂肪酸衍生物型:商品名称为 Sapamine,主要用作纤维柔软剂。

④ 咪唑啉型: N -羟乙基乙二胺或多亚乙基多胺类与脂肪酸在 200~250℃ 下进行反应,即可制得咪唑啉衍生物的新胺,再以盐酸中和得咪唑啉型阳离子表面活性剂。这类表面活性剂可用作纤维柔软剂,而咪唑啉衍生物可用作合成季铵盐和两性表面活性剂的中间体,也可用作破乳剂。

(2) 季铵盐型阳离子表面活性剂 从结构上看,季铵型阳离子表面活性剂是铵盐的 4 个氢原子被有机基团取代而形成的,通常是用叔胺与烷基化剂进行反应制得。

季铵盐阳离子表面活性剂的碱性较强,在碱性溶液中不产生游离胺,性质稳定。季铵盐型阳离子表面活性剂有许多优良性能,可用作纤维的抗静电剂、柔软剂、缓染剂,固色剂等,还可用作杀菌消毒剂和毛用化妆品的护发剂等。

季铵盐型阳离子表面活性剂主要有烷基三甲基铵盐型、二烷基二甲基铵盐型、烷基二甲基苄基铵盐型、吡啶季铵盐、苄基氯铵型和咪唑啉型等。代表性的产品有十六烷基三甲基溴化铵(1631)、十二烷基苄基二甲基氯化铵(新洁尔灭,1227)、 N -羟乙基- N -胺乙基十七烷基咪唑啉等。

① 烷基三甲基铵盐型:代表性品种为十二烷基三甲基氯化铵,易溶于水,呈透明状,具有良好的表面活性,可用作洗发剂、杀菌洗涤剂、聚苯乙烯树脂等外部涂敷用抗静电剂、纤维用抗