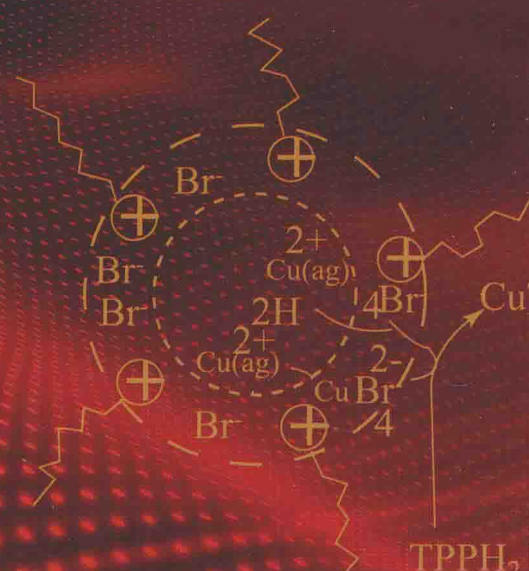
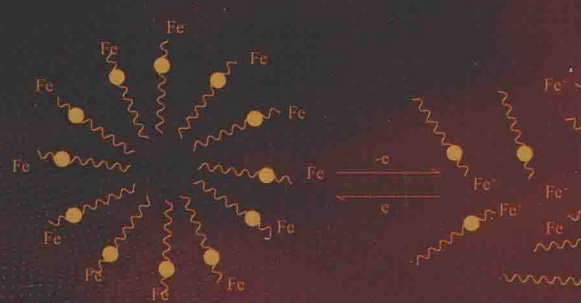


表面活性剂 应用原理

肖进新 赵振国 编著

BIAOMIAN HUOXINGJI

YINGYONG YUANLI



化学工业出版社

TPPH₂

表面活性剂 应用原理

肖进新 赵振国 编著

BIAOMIAN HUOXINGJI

YINGYONG YUANLI



化学工业出版社

· 北京 ·

本书主要内容包括表面活性剂的结构、基本性质和应用功能。介绍了表面活性剂应用原则,包括表面活性剂分子结构与性能的关系,表面活性剂的复配原理,表面活性剂与高聚物、蛋白质、环糊精、DNA、细菌和病毒的相互作用。针对表面活性剂科学的最新发展,介绍了表面活性剂在众多工业领域及高新技术领域的广泛应用,包括具有特殊结构和功能的新型表面活性剂、功能性表面活性剂和特种表面活性剂等。最后介绍了表面活性剂的绿色化学,包括表面活性剂的生物降解、安全性和温和性等。本次对表面活性剂最新理论进展和应用进行了必要的修订和补充。

本书可供从事表面活性剂应用的专业技术人员使用,也可作为相关专业大专院校师生的专业基础性教材。

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂应用原理/肖进新,赵振国编著. —2
版. —北京:化学工业出版社,2015.8
ISBN 978-7-122-24224-2

I. ①表… II. ①肖…②赵… III. ①表面活性剂
IV. ①TQ423

中国版本图书馆CIP数据核字(2015)第123874号

责任编辑:张艳 刘军
责任校对:吴静

装帧设计:王晓宇

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)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张31¼ 字数635千字 2015年10月北京第2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:98.00元

版权所有 违者必究



前言

《表面活性剂应用原理》第一版自 2003 年 5 月出版以来，已十多年。十几年来，表面活性剂科学有了新的发展，特别是一些新型表面活性剂的出现、表面活性剂在更多工业领域及高新技术领域的应用，以及表面活性剂在应用过程中带来的环境与生态方面的新问题，使得第一版中的部分内容亟待更新。另一方面，第一版中的部分内容也需要进行优化调整。为此，我们对第一版进行了修改和补充。

本次修订主要体现在以下几方面。

(1) 全书包含三大类内容。第一章~第十二章主要介绍表面活性剂的原理，第十三章~第十七章主要介绍特种和新型表面活性剂，第十八章和第十九章主要介绍表面活性剂的绿色化学。

(2) 增加第十章“在表面活性剂有序组合体微环境中的化学反应”。

(3) 对第一版的某些章节做了大幅调整。将第一版的第六章和第七章调整为第六章“增溶作用”和第七章“乳化作用、乳状液及微乳状液”。将第十五章“表面活性剂复配原理”分为两章：第十一章“表面活性剂复配原理（一）”以及第十七章“表面活性剂复配原理（二）”。

(4) 在第一版的一些章节中增加了新内容。如第十七章“表面活性剂复配原理（二）”增加了：表面活性剂与环糊精、DNA、细菌和病毒的相互作用。在第十三章“特种表面活性剂”的章节中，增加了近年来一些新型表面活性剂的内容，如新概念氟表面活性剂，氟硅表面活性剂等。在氟表面活性剂部分，增加了拒水拒油剂，含氟织物整理剂，含氟涂料等内容。在第十四章“新型表面活性剂和功能性表面活性剂”部分，增加了主客体型表面活性剂、肺表面活性剂等；在第十八章“表面活性剂的绿色化学”部分，增加了表面活性剂与持久性有机污染物，氟表面活性

剂与斯德哥尔摩公约等内容。

(5) 修订了第一版中的一些错误，删去或更改原版中不合适的内容。

(6) 减少有关表面活性剂合成和物理化学性质的测试方法等方面的内容，增加了表面活性剂实际应用内容。

本次修订中，第四、六至十章由北京大学化学与分子工程学院赵振国教授编写，其余各章由北京氟乐邦表面活性剂技术研究所肖进新博士编写。

在本书的编写过程中，邢航博士对全稿做了详细校对，肖子冰等做了大量辅助工作，在此表示感谢。

尽管编著者尽力要求内容准确，但限于水平，书中难免有错误或不当之处，诚恳地欢迎同行和读者指正！编著者 E-mail: xiaojinxin@pku.edu.cn; admin@fluobon.com。

编著者

2015年8月



第一版前言

人们在认识世界时首先触及的是以各种形态存在的物质的表面或界面。在日常生活和各种生产活动中人们又必须通过各种原料、设备对表（界）面进行实际操作，不断调节和改变表（界）面的物理化学性质。表面活性剂是在用量很少时即可显著改变物质表（界）面的物理化学性质的两亲性物质，有广泛的应用功能。

表面活性剂已广泛应用于日常生活、工农业及高新技术领域。表面活性剂是当今最重要的工业助剂，其应用已渗透到几乎所有的工业领域，被誉为“工业味精”。在许多行业中，表面活性剂起到画龙点睛的作用，作为最重要的助剂常能极大地改进生产工艺和产品性能。

表面活性剂实际应用程度及应用效果取决于对表面活性剂基本原理的掌握和理解。要做到根据实际需要设计、合成和开发新型表面活性剂或扩大现有品种的应用，得到经济、高效的各种实用配方，避免盲目性，必须深入了解和探索表面活性剂分子结构特点、表面活性剂的各种基本作用、表面活性剂结构与性能的关系、不同表面活性剂分子或与其他添加剂间的相互作用以及表面活性剂的复配规律等。随着国际上表面活性剂科学日新月异的发展，新理论、新产品不断出现，人们需要不断更新对表面活性剂理论、实践的认识。基于这个思想，我们编写了《表面活性剂应用原理》一书，旨在为研究工作者提供一本既能系统了解表面活性剂的基本理论及应用原理，又能了解表面活性剂科学最新进展的专著。也希望为化学、精细化工及相关专业学生提供表面活性剂专业基础性教学参考书。

本书主要内容包括四部分。

第一部分介绍表面活性剂的基本性质和应用功能，首先介绍表面活性剂两大基本功能，即通过在表（界）面上的吸附改变表（界）面性质和在溶液内部自聚形成多种分子有序组合体。在此基础上介绍由这两个基本功能衍生出的多种多样的应用功能，如增溶作用、乳化作用、分散与聚集作用、润湿作用等。

第二部分介绍各种表面活性剂的结构、性能及用途，特别针对表面活性剂科学的最新发展，介绍一些具有特殊结构和功能的新型表面活性剂。

第三部分介绍表面活性剂应用原则，包括表面活性剂分子结构与性能的关系、影响表面活性剂性能的物理化学因素、表面活性剂的复配原理、不同表面活性剂分子或与其他添加剂间的相互作用、表面活性剂与高聚物和蛋白质的相互作用等。

第四部分介绍表面活性剂的绿色化学，包括表面活性剂的生物降解、安全性和

温和性等。

在编写过程中主要依据下列原则。

(1) 本书介绍表面活性剂的基本应用原理，重点介绍如何依据这些原理针对具体体系选择表面活性剂，以基本原理指导实际应用。本书基本不涉及各种应用的实际配方。

(2) 在介绍表面活性剂的作用和应用功能时都涉及它们的最新应用，特别是在高新技术领域中的应用。如胶团催化和吸附胶团催化，微乳状液，液膜分离，双水相萃取，反胶团萃取，利用分子模板法和微乳、反胶团法制备纳米粒子，利用表面活性剂有序组合体对生物膜的模拟等。

(3) 对普通表面活性剂，主要介绍其结构、性能和用途，基本不涉及其合成方法和制造工艺。对新型表面活性剂，除上述内容之外，还简单介绍了它们的合成路线。

(4) 对新型表面活性剂，按其结构特征、性能特点、原料来源及制备方法等的不同分为特种表面活性剂（元素表面活性剂）、新型和功能性表面活性剂、高分子表面活性剂、生物表面活性剂、绿色表面活性剂和温和性表面活性剂五类。这种分类不一定很恰当，有些新型表面活性剂可以同时属于上面不同的类型。而绿色表面活性剂和温和性表面活性剂本身就不是一种新的表面活性剂类别，将其单独列出来主要是反映表面活性剂的一种新的发展趋势。

(5) 因为本书主要讲表面活性剂的应用原理，因此对表面活性剂的基础物理化学理论如热力学计算、公式的推导等未做详细讨论。

本书第四、六、七、八、九章由赵振国编写，其余各章由肖进新编写。

本书的编写完成得益于许多参考资料。主要参考文献已列于各章之末，限于篇幅恕不能尽数列出。编者对各参考文献的作者表示深深的谢意。


编写者感谢化学工业出版社徐蔓女士的热心帮助，没有她的支持本书是难以奉献给读者的。

在本书的编写过程中，阮科、暴艳霞、许艳萍等同志做了大量辅助工作，在此表示感谢。

最后，感谢国家自然科学基金委（No. 29973002, 20273006）资助。

限于作者水平，书中难免有错误或不当之处，诚恳地欢迎同行和读者指正。

编者
北京大学化学学院
2002. 12. 31



目录

CONTENTS

第一章 表面活性剂概论	001
一、表面张力、表面活性与表面活性物质	001
(一) 液体的表面和表面张力	001
(二) 溶液的表面张力、表面活性和表面活性物质	003
(三) 液体表面张力和界面张力的测量方法	004
二、表面活性剂分子结构的基本特征	005
三、表面活性剂的分类方法和实例	005
(一) 按亲水基分类	005
(二) 按疏水基分类	006
(三) 其他分类方法	007
四、表面活性剂在溶液中的性质	007
(一) 亲水-疏水性及疏水效应	007
(二) 表面活性剂在溶液表面的吸附和在溶液体相中的胶束化	008
(三) cmc 附近表面活性剂溶液性质的突变	012
(四) 表面活性剂的溶度性质——克拉夫特点和浊点	012
(五) 表面活性剂的溶油性	013
五、表面活性剂的基本功能	014
六、表面活性剂的用途	015
七、表面活性剂的发展历史及趋势	017
(一) 表面活性剂工业的兴起与演变	017
(二) 表面活性剂发展展望	018
参考文献	019

第二章 普通表面活性剂的结构、性能与用途	020
一、阴离子表面活性剂	020
(一) 羧酸盐	021
(二) 硫酸酯盐	023
(三) 磺酸盐	025
(四) 磷酸酯盐	032
二、阳离子表面活性剂	032
(一) 胺盐	034
(二) 季铵盐	034
(三) 杂环类阳离子表面活性剂	036
(四) 镧盐	037
三、两性表面活性剂	038
(一) 甜菜碱型两性表面活性剂	039
(二) 氨基酸型两性表面活性剂	041
(三) 咪唑啉型两性表面活性剂	042
四、非离子表面活性剂	043
(一) 聚氧乙烯型非离子表面活性剂	043
(二) 多元醇的脂肪酸酯	045
(三) 烷基醇酰胺	046
(四) 氧化胺(叔胺氧化物)	047
(五) 亚砷表面活性剂	048
五、混合型表面活性剂	048
(一) 脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐	048
(二) 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐	049
(三) 醇醚或酚醚的磷酸酯盐	049
(四) 磺基琥珀酸脂肪醇聚氧乙烯醚酯二钠	049
(五) 烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐	049
参考文献	050

第三章 表面活性剂在溶液表(界)面上的吸附	051
一、表面超量	051
二、Gibbs 吸附公式和表面活性剂吸附的应用	052
(一) Gibbs 吸附公式	052
(二) Gibbs 公式在表面活性剂溶液中的应用	053

三、表面活性剂在气-液界面上的吸附量和吸附层状态	055
(一) 表面吸附量的计算	055
(二) 表面活性剂在溶液表面上的吸附等温线及标准吸附自由能的计算	056
(三) 表面活性剂在溶液表面上的吸附层状态	056
(四) 影响表面吸附的物理化学因素	057
(五) 表面活性剂溶液表面吸附的功能	058
(六) 动表面张力与吸附速率	058
四、表面活性剂在油/水界面上的吸附	059
(一) 液/液界面张力	059
(二) Gibbs 吸附公式在液/液界面上的应用	061
(三) 液/液界面特点及吸附等温线	061
(四) 液/液界面上的吸附层结构	062
(五) 表面活性剂溶液的界面张力及超低界面张力	063
五、表面活性剂在水/水界面上的吸附	
——表面活性剂双水相和三水相体系的界面性质	065
参考文献	067

第四章 表面活性剂在固/液界面的吸附作用

一、固体的表面	068
(一) 固体表面的特点	068
(二) 固体的表面张力和表面能	069
(三) 低表面能固体和高表面能固体	069
(四) 固体表面的电性质	070
二、固体自稀溶液中的吸附	071
(一) 稀溶液吸附的等温线	071
(二) 吸附等温式	072
(三) 影响稀溶液吸附的一些因素	073
三、表面活性剂在固/液界面的吸附等温线	076
(一) 表面活性剂在固/液界面吸附的主要原因	077
(二) 在固/液界面上表面活性剂吸附量的测定	078
(三) 表面活性剂在固/液界面上的吸附等温线	079
四、影响表面活性剂在固/液界面吸附的一些因素	081
五、表面活性剂在固/液界面的吸附机制	085
(一) 吸附的一般机制	085
(二) 离子型表面活性剂在带电符号相反的固体表面的吸附	087
(三) 非离子型表面活性剂在固/液界面的吸附	088

六、表面活性剂吸附层结构与性质	090
(一) 表面活性剂在固/液界面上吸附层结构	090
(二) 表面活性剂吸附层的一些性质	091
参考文献	093

第五章 胶束化作用和分子有序组合体..... 094

一、自聚和分子有序组合体概述	095
(一) 分子有序组合体的类型	095
(二) 分子有序组合体基本结构特征	096
(三) 自聚机制	097
二、胶束化作用和胶束	098
(一) 临界胶束浓度	098
(二) 胶束的形态和结构	099
(三) 胶束的大小——聚集数	101
(四) 胶束的反离子结合度	101
(五) 胶束形成的理论处理—胶束热力学	101
(六) 胶束动力学	104
三、表面活性剂分子的多种有序组合体	105
(一) 蠕虫状胶束	105
(二) 反胶束	106
(三) 囊泡和脂质体	107
(四) 液晶	110
(五) 吸附胶束	114
(六) 有序高级结构——表面活性剂分子有序组合体的再聚集	114
四、影响分子有序组合体大小和形状的因素	115
(一) 表面活性剂的结构——分子有序组合体形状的临界排列参数	115
(二) 表面活性剂浓度	117
(三) 电解质	118
(四) 温度	118
(五) 其他因素	118
五、分子有序组合体的功能和应用	119
(一) 增溶功能	119
(二) 模拟生物膜	120
(三) 间隔化反应介质和微反应器	120
(四) 模板功能	121
(五) 药物载体	123

(六) 分离功能	124
(七) 释放功能	124
六、表面活性剂双水相及其萃取功能	124
(一) 非离子表面活性剂双水相	125
(二) 正、负离子表面活性剂双水相	125
(三) 表面活性剂和高聚物混合双水相	126
(四) 表面活性剂与高聚物混合三水相	127
七、反胶束萃取	127
参考文献	128

第六章 增溶作用

一、增溶作用及研究方法	129
(一) 增溶量	130
(二) 被增溶物在胶束中的位置	131
(三) 增溶作用的平衡常数	132
(四) 增溶作用标准热力学函数变化	133
二、影响增溶作用的一些因素	134
(一) 表面活性剂结构与性质的影响	134
(二) 增溶物结构与性质的影响	136
(三) 无机电解质的影响	137
(四) 非电解质的影响	138
(五) 温度的影响	139
(六) 混合表面活性剂体系的增溶作用	141
三、增溶作用的一些应用	143
四、吸附胶束的增溶作用	145
参考文献	146

第七章 乳化作用、乳状液及微乳状液

一、乳状液的形成	148
二、乳状液的类型	149
(一) 能量因素与 Bancroft 规则	150
(二) 几何因素与定向楔理论	150
(三) 液滴聚结动力学因素	152
(四) 物理因素	152

三、乳状液的稳定性	153
(一) 乳状液不稳定的方式	153
(二) 乳状液的稳定因素	155
四、乳化剂及其选择	158
(一) 乳化剂的分类及常用乳化剂	158
(二) 乳化剂的选择	161
五、破乳剂	166
(一) 选择破乳剂的一般原则	167
(二) 常用破乳剂	167
六、多重乳状液	169
(一) 多重乳状液的制备及类型	170
(二) 多重乳状液的稳定性	170
七、液膜分离	172
(一) 多重乳状液型液膜	172
(二) 支撑液膜	176
八、乳状液的应用	177
(一) 乳液聚合	177
(二) 乳化燃油	178
(三) 其他应用	179
九、微乳状液	183
(一) 微乳状液的形成与性质	183
(二) 微乳状液形成的机理	184
(三) 微乳状液的相性质	187
(四) 微乳状液的应用	188
参考文献	190

第八章 润湿作用	192
一、润湿过程	193
二、接触角和 Young 方程	194
(一) 接触角与 Young 方程	194
(二) 接触角的测量方法	195
(三) 决定和影响接触角大小的因素	198
(四) 接触角法测固体的表面能	204
(五) 接触角与表面活性剂在低能固体表面上的吸附量	207
三、固体表面的润湿性质	208
(一) 高能表面的自憎性	208

(二) 低能表面的润湿临界表面张力	209
(三) 浸湿热	211
四、表面活性剂对润湿过程的作用	212
(一) 表面活性剂在润湿过程中的两种作用	212
(二) 非极性固体表面的润湿	214
(三) 极性固体表面的润湿	215
(四) 纤维的润湿	215
(五) 润湿剂	217
五、润湿作用应用举例	219
(一) 固体的表面改性	219
(二) 矿物的泡沫浮选	223
参考文献	224

第九章 分散和聚集作用 226

一、分散系统的稳定性	227
(一) 胶体稳定性及 DLVO 理论	227
(二) 悬浮体的稳定性	229
二、分散作用与分散剂	231
(一) 分散过程	231
(二) 表面活性剂在分散过程中的作用	232
(三) 分散剂	234
三、聚集作用与絮凝剂	238
(一) 聚集作用机理	238
(二) 絮凝剂	239
四、分散系统稳定性的一些实验研究方法	241
(一) 稀分散系统	242
(二) 浓分散系统	245
参考文献	247

第十章 在表面活性剂有序组合体微环境中的化学反应 249

一、胶束催化	249
(一) 胶束催化反应的速率常数	250
(二) 胶束催化的基本原理	252
(三) 影响胶束催化的一些因素	261

二、吸附胶束催化	263
(一) 吸附胶束催化的简单研究方法	264
(二) 吸附胶束催化的反应速率常数	264
(三) 影响吸附胶束催化的一些因素	264
(四) 胶束催化与吸附胶束催化的联系	267
三、微乳液中的有机反应	268
(一) 微乳在一些有机反应中的作用	268
(二) 影响微乳作用的几个因素	271
参考文献	273

第十一章 表面活性剂复配原理 (一)

一、表面活性剂同系物混合物	277
(一) 同系物混合物的表面活性	277
(二) 同系物混合物的 cmc	277
(三) 同系物混合胶束组成的计算	278
(四) 同系物混合物表面张力的计算	278
二、表面活性剂与无机电解质混合体系	279
(一) 无机电解质对离子型表面活性剂的影响	279
(二) 无机电解质对非离子表面活性剂的影响	280
三、表面活性剂与极性有机物混合体系	281
(一) 长链脂肪醇的影响	282
(二) 短链醇的影响	282
(三) 水溶性及极性较强的极性有机物的影响	283
(四) 表面活性剂助溶剂	283
四、非离子表面活性剂与离子表面活性剂的复配	283
五、正、负离子表面活性剂的复配	284
(一) 正、负离子表面活性剂混合体系的表面活性-全面增效作用	284
(二) 提高混合物溶解性的方法	285
(三) 正、负离子表面活性剂混合体系的三个浓度区和两类均相溶液	287
(四) 正、负离子表面活性剂混合体系的分子有序组合体	289
(五) 正、负离子表面活性剂混合溶液的流变性质	291
(六) 正、负离子表面活性剂混合体系的相行为	292
(七) 正负离子表面活性剂	295
六、混合表面活性剂在混合胶束和吸附层中的相互作用参数	296
参考文献	298

第十二章 表面活性剂结构与性能的关系	299
一、亲水基的结构与性能的关系	299
二、亲水基的相对位置与性能的关系	301
三、疏水基的结构与性能的关系	302
(一) 疏水基的结构类型	302
(二) 疏水基的疏水性	303
(三) 疏水链长度的影响	303
(四) 疏水链的长度对称性的影响 (表面活性剂混合体系中)	303
(五) 疏水链分支的影响	304
(六) 烷基链数目的影响	304
(七) 疏水链中其他基团的影响	305
四、联结基的结构与性能的关系	305
五、分子大小与性能的关系	305
六、反离子对性能的影响	306
七、烷基苯磺酸盐结构与性能的关系	
——表面活性剂的分子结构因素的总结	307
(一) 烷基链长的影响	307
(二) 烷基链分支的影响	307
(三) 烷基链数目的影响	308
(四) 苯基与烷基结合位置的影响	308
(五) 磺酸基位置及数目的影响	308
八、表面活性剂表面活性的影响因素	309
(一) 降低表(界)面张力的能力 (γ_{cmc})	309
(二) 表面活性剂的 cmc 及表(界)面张力降低的效率	312
(三) 表面活性剂复配体系的表面活性	314
(四) 表面活性的其他影响因素	315
九、表面活性剂溶解性的影响因素	316
(一) 不同类型表面活性剂的溶解性比较	316
(二) 聚氧乙烯型非离子表面活性剂的溶解性	316
(三) 温度的影响——克拉夫特 (Krafft) 点和浊点	316
十、表面活性剂化学稳定性的影响因素	321
(一) 酸、碱的作用	321
(二) 无机盐的作用	321
(三) 其他因素	321
参考文献	321

第十三章 特种表面活性剂 (元素表面活性剂)	323
一、氟表面活性剂	323
(一) 氟表面活性剂的类型和结构特征	323
(二) 氟表面活性剂的性质	324
(三) 氟表面活性剂的合成	330
(四) 新型氟表面活性剂	333
(五) 新概念氟表面活性剂	334
(六) 拒水拒油剂	335
(七) 氟表面活性剂的应用	336
(八) 氟表面活性剂的困境——斯德哥尔摩公约及应对	342
二、硅表面活性剂	343
(一) 硅表面活性剂的分类和结构	343
(二) 硅表面活性剂的合成	345
(三) 硅氧烷表面活性剂的性质	346
(四) 硅表面活性剂的应用	353
三、氟硅表面活性剂	353
四、含其他元素的表面活性剂	355
(一) 含硼表面活性剂	355
(二) 含硫表面活性剂	356
(三) 其他元素表面活性剂	356
参考文献	357

第十四章 新型表面活性剂和功能性表面活性剂	358
一、季铵表面活性剂	358
(一) 季铵表面活性剂的结构类型	359
(二) 季铵表面活性剂的性质	359
(三) 影响季铵表面活性剂性能的主要因素	360
二、Bola 型表面活性剂	361
三、可解离型表面活性剂	363
(一) 碱解型表面活性剂	363
(二) 酸解型表面活性剂	367
(三) 光敏型表面活性剂	369
(四) 其他	370
四、反应型表面活性剂和可聚合表面活性剂	371
(一) 可聚合乳化剂	372
(二) 表面活性引发剂	372