

# 界面化學

與

界面活性劑

Surface Chemistry

and

Surfactant

編譯者：廖明隆

文源書局有限公司印行

# 界面化學

與

界面活性劑

Surface Chemistry

and

Surfactant

江苏工业学院图书馆 明隆

藏书章

文源書局有限公司印行

中華民國七十八年八月再版  
行政院新聞局局版台業字第一〇九九號

# 界面化學與界面活性劑

定價：平裝一五〇元

編譯者：廖明隆

發行人：陳錦芳

發行者：台灣文源書局有限公司

台北市重慶南路一段七十八號  
郵政劃撥備金戶第一八〇五號

印刷者：遠大印刷廠

經銷處：全省各大書局

版權所有

翻印必究

# 目 錄

第一部	緒論	1
第一章	何謂界面活性劑	1
第二章	界面活性劑的基本性質和作用	13
(1)	濕潤作用和浸透作用	22
(2)	乳化作用、分散作用	25
(3)	起泡作用	25
(4)	洗淨作用	26
第二部	界面活性劑的化學構造	27
第一章	界面活性劑的分類	27
第二章	陰離子界面活性劑	34
I	肥皂	34
II	硫酸酯鹽	38
III	磺酸鹽	60
IV	磷酸酯鹽	69
V	二硫代磷酸酯鹽	71
第三章	陽離子界面活性劑	75
I	胺鹽型陽離子界面活性劑	83
II	第4級銨鹽型陽離子界面活性劑	89
第四章	兩性界面活性劑	98

I	氨基酸型兩性界面活性劑	100
II	Betaine (甜菜鹼) 型兩性界面活性劑	103
III	兩性界面活性劑的綜論	106
第五章	非離子界面活性劑	108
I	聚乙二醇型非離子界面活性劑	111
II	多價醇型非離子界面活性劑	133
III	非離子界面活性劑的綜論	151
第六章	界面活性劑的化學構造和物理性質之關係	153
(1)	界面活性劑的親水性和性質之關係 (HLB)	154
(2)	親水基的種類和性質之關係	162
(3)	界面活性劑的親油性 (疏水基) 和性質之關係	168
(4)	界面活性劑的疏水基種類和性質之關係	172
(5)	界面活性劑的分子形狀或分子量與性質之關係	175
第三部	界面活性劑的基本性質和其用途	182
第一章	濕潤劑、浸透劑	183
(1)	溶液的性質和浸透劑的種類	183
(2)	中性溶液的浸透劑 (一般浸透劑)	185
第二章	起泡劑和消泡劑	193
第三章	乳化劑、分散劑、可溶化劑	208
(1)	乳化分散劑的選擇方法	209
(2)	乳化方法	220
(3)	乳化劑、分散劑和可溶化劑的應用	224
第四章	洗淨劑	229
(1)	洗淨力的測定法	229

(2) 洗淨劑的種類.....	230
(3) 洗淨劑的應用.....	233

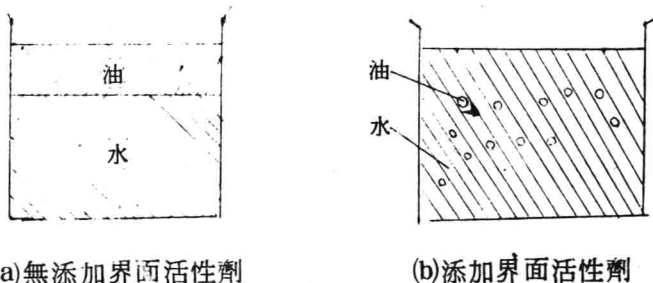
# 第一部 緒 論

## 第一章 何謂界面活性劑

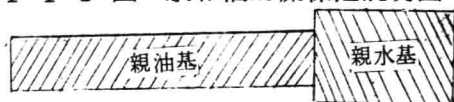
關於界面活性劑方面，如要定出一個嚴密且易於瞭解的定義，則有相當的困難性存在，以下係用一個淺近的例子說明界面活性劑的作用。

首先被考慮的則是油和水的例子。通常在燒杯內注入油和水即靜置這兩種液體，結果會發現產生如第 1·1·1 圖(a)中上層為油，下層為水的兩層液體結構，兩層界面也會生成油和水的接觸薄膜。

即使在以上的燒杯內實施攪拌的操作，經過靜置之後最後還是分離成上下兩層液體的形態，這是以往所謂「水和油難以混合」的理由之一。



第 1·1·1 圖 水和油的關係之說明圖



第 1·1·2 圖 界面活性劑分子的模型圖

如在以上的燒杯中加入少量的界面活性劑，如肥皂和非肥皂（Soapless Soap）等物質，再實施充分攪拌之後，可以產生如第 1·1·1(b) 中所示油在全部水中分散成微細粒子存在的牛乳狀混合液（即所謂乳化現象），靜置之後燒杯中的混合液也不會分離成上下二層。

至於增加界面活性劑的用量，使用較少量的油作實驗時，可以看到令人驚異的結果，油分幾近於以透明的狀態溶解於水中，這種現象即所謂可溶化現象。

根據圖第 1·1·2 圖內的模型圖可以看出，界面活性劑分子係經由易溶於油內的親油基和易溶於水中的親水基等 2 個相反性質部分所構成的物質，而這兩種性質部分係用於防止油和水之間的排斥分離作用的發生。

如考慮以上的這種作用，回顧前面所述的現象，可以看出水和油之間由於彼此的排斥作用而組成相互接觸的界面，爲了縮小相互接觸的面積而產生這種作用。因此當油分浮於水的上方或爲兩層液體的狀態時，則表示彼此的接觸面積最小，處於最安定的狀態。

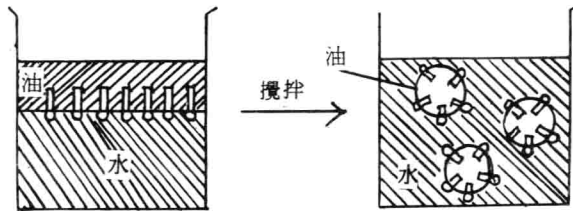
如在以上的混合液中實施攪拌操作，油分將形成細小的粒子分散於水中，此時顯著地增大油和水的接觸面積。但這種分散狀態係屬於非常不安定的狀態，在中止攪拌之後，燒杯中的混合液立刻會回復成接觸面積最小的狀態，結果又形成油和水分離的兩層結構。

在以上的系統中加入界面活性劑時，由於界面活性劑聚集在水和油互相排斥的接觸（界面）內，運用其親水性基和親油性基繫結水和油兩種物質，由此而中止水和油之間的排斥作用，再經由攪拌操作分散油分成細小的粒子以增大水和油的接觸面積，由於其回復原態的作用力不能發生，因而油分可以形成細小的粒子安定地存在於混合液內。

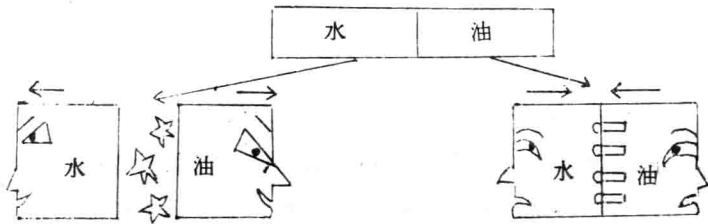
特別是油的含量甚少，界面活性劑較多時，油分可以分散成極微小的粒子存在混合液內，油粒小到肉眼也無法看到時，即形成透明的



的溶液。



第 1·1·3 圖 界面活性劑的乳化作用說明圖



水和油具有不共戴天之仇

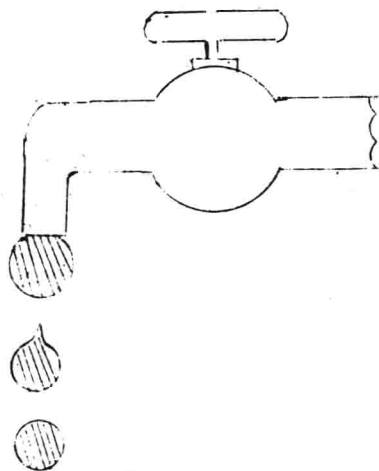
界面活性劑連繫水和油

第 1·1·4 圖 界面活性劑係水和油的連繫物

第 1·1·3 圖和第 1·1·4 圖係表示界面活性劑繫結油和水的界面（接觸面）的狀態之模型。由此可以考慮界面活性劑為立於交情不睦、互不相容的水和油之間擔任最佳的仲裁調停角色。因界面活性劑本身具有與水相容的親水基，同時具有和油相容的親油基。

至於界面活性劑繫結水和油的作用力方面，幾乎每一個人在日常生活中都可以親眼看到實際的例子。

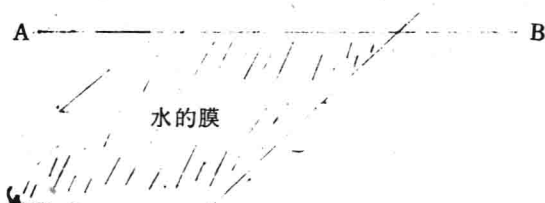
例如讓水流通過聚乙稀的薄膜上，液體水無法濡染整個薄膜，由於聚乙稀為一種 Paraffin（鏈烷烴），係屬於一種油類物質，當然對於水流具有排斥作用。如在薄膜表面塗抹界面活性劑時，由於界面活性劑溶解於水中，促使液體水簡單地濡染於聚乙稀的薄膜上。這種現象係界面活性劑繫結聚乙稀和水所產生的結果。



第 1·1·5 圖 水滴的球狀化

以上的敘述中所表示水和油的接觸面係經由兩者的排斥作用所構成；這一現象係理解界面活性劑的最重要因子。通常在油和水的混合液內由於 2 種液體之間存在有界面張力，因而促使混合液形成油和水分離的兩層結構。

第 1·1·5 圖上所表示的圖形可以令人想像的出係說明水滴持續滴落的狀態。短時間內落下的水滴可以暫時形成球狀，這一點根據日常的經驗是很容易瞭解的。由於水滴的表面內具有稱為表面張力的收縮力，促使水滴產生具有最小表面積的球狀形態。



第 1·1·6 圖 水的表面張力

此外還有一種試驗，如第 1·1·6 圖上所表示 U 字型金屬線內用 A B 棒輕輕地張成水的液膜，由於液膜表面張力的作用，牽引 A B

棒向內產生移動現象。

通常對於液體表面內所具有的收縮特性，可以考慮為液體表面具有表面張力所產生的結果。

這種作用力的單位為〔達因/cm〕，對於液體和氣體接觸時所引起的張力，至於液體與其他液體和固體接觸時，作用於物質間境界面的張力，則屬於界面張力。當然固體內也具有表面張力，祇是不能直接測定出來，嚴密的方面仍無法瞭解。

對應以上說明的2種字語，界面活性劑方面也同樣具有表面活性劑的說法，這兩種字語在實際的應用上幾乎沒有什麼區別。

關於液體的表面張力之例子，可以舉出如第1·1·7表上所示的結果。

第1·1·7表 液體表面張力的例子

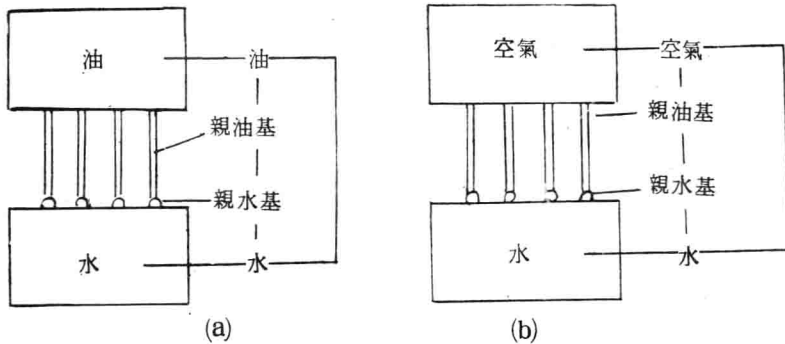
液體	與液體接觸的氣體	溫度(°C)	表面張力 (dyne/cm)
水 銀	空氣	20	475
水	空氣	20	72.75
水	空氣	25	71.96
乙 醇	空氣	0	24.3
乙 醇	氮 氣	20	22.55
Octane(辛 烷)	Octane(辛烷)蒸氣	20	21.7
苯	空氣	20	28.9
Olive Oil(橄欖油)	空氣	18	33.1

根據上表中的結果，可以看出水銀具有最大的表面張力，經由重力作用滴落時，本身受表面張力的影響會產生球狀形態。當水銀滴落至平板上時，則會分散成一顆顆像玉一樣的液滴。

液體水僅次於水銀，同樣具有較大的表面張力。相反地，屬於碳

化氫的辛烷和苯則具有較小的表面張力。這一點係界面活性劑和表面活劑沒有太大的區別之一大理由。

目前爲了探討這一種理由，可以採用第 1·1·8 圖上所表示的水和油及水和空氣的境界面內有關界面活性劑的作用之模型。



第 1·1·8 圖表示界面活性劑可以減低界面張力的理由之模型圖（油和水或空氣和水未直接觸時產生的效果愈好）

上圖中的(a)項，經由界面活性劑的作用，油和水之間不會引起大的排斥作用，其界面張力幾乎降低至  $0 \text{ dyne/cm}$ ，兩者完全繫結一起。

(b)圖內係使用同種界面活性劑將空氣和水之間的排斥作用置換成空氣和油（親油基）的排斥作用，促使兩者的排斥現象變得甚小。(b)中的結果也就是置換空氣：水約  $70 \text{ dyne/cm}$  的界面張力，減低至變成空氣：油的  $20\sim 40 \text{ dyne/cm}$  的界面張力。界面活性劑和表面活性劑並不完全相同的物質，併用兩種字語尚可以分別清楚，但對於作爲表面活性劑的特殊物質就無法加以區別。

在特殊場合內，對於有機氟化物如氟化烷一類物質特別具有較大的空氣親和性之化學基，嚴密說起來可以稱爲親空氣性基。具有親空氣性基和親水基兩種化學基的活性劑幾乎可以稱爲表面活性劑。但在

實用的場合內，親空氣性基並不常用，取代這種字語，則以上面所述的親油基或疏水基應用的例子較為多見

第 1·1·9 表係舉出水和有機化合物間的界面張力之例子。

第 1·1·9 表水和有機液體間的界面張力之例子

有機液體	溫度(°C)	界面張力 (dyne/cm)
辛 烷	20	50.81
苯	20	34.96
Olive Oil(橄欖油)	20	18.2

實際上，在水中加入界面活性劑時，通常都會發生表面張力降低的現象。同時具有親水基和親油基的化合物方面有無數種。廣泛說來，凡是具有減低大大小小的界面張力(或表面張力)的作用者皆可稱為界面活性劑。

但是根據實際使用的立場而言，界面活性劑則具狹窄的意義，特別是表示具有較強的作用力之物質。有關的例子可由第 1·1·10 表上明顯地看出來。

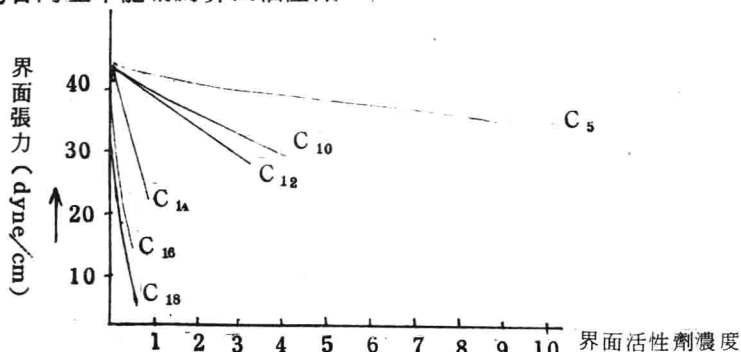
第 1·1·10 添加界面活性劑和類似化合物引起液體水表面張力降低的例子

添加於液體水內的 化合物	溫度 (°C)	添加濃度 (mole/l)	表面張力 (dyne/cm)
無 添 加	20		72.75
乙 醇	18	0.0156	68.1
苯 酚	20	0.0156	58.2
Octadecyl <sup>1</sup> (十八烷基)硫酸 酯 鈉 鹽	40	0.0156	34.8
Dodecyl <sup>1</sup> (十二烷基)硫酸 酯 鈣 鹽	60	0.0156	30.4

由上表中可以看出，乙醇和苯酚經由親油基和親水基的作用，具有減低表面張力的效果，廣泛地說來，也可以稱為界面活性劑。但是達到這種程度的物質在實際的場合內則還不夠稱為界面活性劑。

一般的習慣上，對於作用力相當強的化合物如Octadecyl(十八烷基)硫酸酯鈉鹽等物質方面才稱為界面活性劑。

至於界面張力方面，也有同樣的關係存在，例如第1·1·11圖上所表示各種脂肪酸鈉鹽(鈉肥皂)促使水和Paraffin(鏈烷烴)油之間的界面張力減低的狀態方面，對於不同肥皂的化學構造，其作用具有顯著的不同，而作用力較弱的C<sub>5</sub>酸之鈉鹽(戊酸鈉)等物質，在這種場合內並不能稱為界面活性劑。



第1·1·11 圖經由添加各種肥皂促使水·Paraffin(鏈烷烴)油間界面張力的降低(30°C)

總括而言，界面活性劑係具有易於聚集在2物質間的界面內之性質，顯著地改變2物質間界面的性質之物質。

關於界面活性劑的應用例子方面，在吾人日常生活中可以說非常多見。例如家庭用洗劑、Shampoo(洗髮粉)、刮鬍膏、化粧用面霜、Jabon Mayonnaise(乳化沙拉油)、Margarine(人造奶油)等無數種物質均屬於界面活性劑。

西洋料理中常用的Mayonnaise(蛋黃醬)係屬於典型天然界面活

性劑的應用例子。其原料配合的標準方面可由第 1·1·12 表上明顯地看出來，當然隨着各人的喜好，可以變化成各式各樣的組成。

第 1·1·12 表蛋黃醬的標準處方

棉子油（沙拉油）	70.25%
蛋黃	10.00
西洋醋	10.00
水	3.90
食鹽	1.45
砂糖	3.50
辛子粒	0.80
白胡椒	0.10
合計	100.00%

調配蛋黃醬時，原則上採用以上的材料，但在這些材料之中，蛋黃則屬於必需的材料。

蛋黃醬本來係應用沙拉油付與口味，用水加以乳化所構成的物質為促進這種乳化作用的進行，必需採用天然的蛋黃中所含的 Iecithin（卵磷脂）作為界面活性劑。

這種 Iecithin（卵磷脂）物質，目前工業上已能分離出單純的這種物質，並且出售於市面，不僅僅應用於蛋黃醬一類的家庭用途，工業上也應用於 Margarine（人造奶油）和 Chocolate（巧克力）等等的製造場合，此外多數的日用品內也添加有這種物質。

至於別種乳化應用例子方面，則有化粧用面霜。這種物質係使用界面活性劑對植物油和 Ianolin（羊毛脂）等加以乳化所製出的產品，至於界面活性劑方面目前主要採合成製品，最著名的商品要推美國 Atlas 化學公司出品的 Span 和 Tween 等非離子界面活性劑。

再者有關 Aerosol 型的刺鬍膏方面，係屬於界面活性劑的應用例

之一。將這種製品裝入罐內，使用時押住罐底，罐的噴嘴便會吹出許多氣泡，摻合於剃鬚膏內的氣泡，促使人們剃鬚子的過程內更為乾淨利落及輕快。如對吹出的氣體施加壓力，則會促使其液化並進入容器內，上面剃鬚膏所以會產生氣泡的原因，則是因其成分中含有界面活性劑之故。

以上這種例子和 Jabon 玉等係利用界面活性劑的起泡力或其對氣泡的安定化效果所構成的應用例。

但在不同用途的場合中，也有許多場合對氣泡的發生最感到困擾，例如精練、染色、金屬洗淨等等工業用途的場合，大體上有氣泡生成時，便會引起操作困難的現象，這些場合內偏向使用氣泡較少的界面活性劑。

至於其他變化用途方面，則有利用界面活性劑實施滅火的應用。這種場合係應用氣泡進行滅火的方法，對於液體水較難濡染的材料如布棉一類材料，添加有界面活性劑的液體水可以快速地浸透至其材料內部中以進行滅火處理。

以上這一類界面活性劑方面，係吾人日常生活中常用的物質。至於基本原理方面，可以考慮其為具有改變界面的性質之作用，在各種場合內產生不同的效應，以下將運用簡單的化學知識，對界面活性劑的分子作一具體的說明。

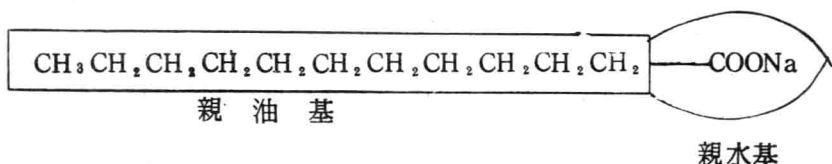
界面活性劑的分子係具有親油性的部分和親水性的部分等 2 個相反性質的原子團（基）之化合物，包含於這個範圍內的化合物方面實際近於無限多種，除了主要的物質以外，其他種物質並不十分被人瞭解，目前所討論的物質大都屬於合成範圍以內的狀態物質。

關於界面活性劑分子的親油基方面係屬於親油性的原子團，按照字義的說法，也就是具有易於親近（易於濡染、或易於溶解）於油（石油和油脂類）類物質的性質之原子所構成的集合。



吾人仔細思考一下，究竟那種物質具有以上的這種性質？與油脂最容易混合，並溶解油脂的物質當然是油脂本身，實際的場合內也多採用油脂本身作為親油基使用。

例如，肥皂為脂肪酸的鈉鹽，係屬於最常見的一種界面活性劑，具有第 1·1·13 圖上所表示的分子構造。



第 1·1·13 圖 月桂酸鈉（肥皂的一種）分子的模型圖

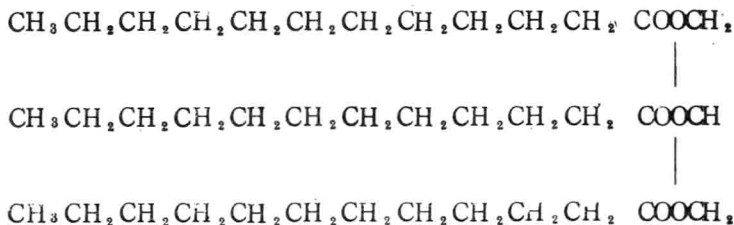
由上圖中可以看出，屬於一種肥皂的月桂酸鈉方面，作為親油基的油脂內具有和最一般化的 Paraffin（鏈烷烴） $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdot \dots\dots\dots \text{CH}_2\text{CH}_3$  完全同樣構造的 Alkyl 基（烷基）（Paraffin 殘基） $\text{CH}_2\text{CH}_2 \cdot \dots\dots\dots \text{CH}_2\text{CH}_2$ 。

這種構造係屬於佔有石油和油脂成分內絕大部分的構造，彼此接觸時，不會產生排斥現象，反而會彼此互相吸引而接近組合一起。

作為石油成分之一的 Paraffin（鏈烷烴）



油脂成分之一的 Glycerol trilaurate（三月桂精）



親油基係和油脂一樣具有排斥液體水的性質，由於這種化學基和水疏遠的關係，通常也可以稱為疏水基。