

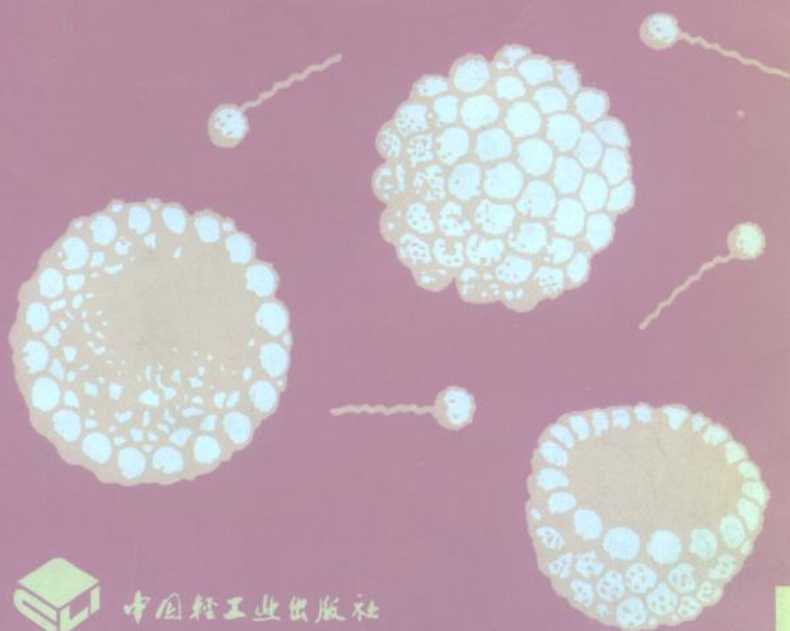
BIAOMIAN HUOXINGJI YINGYONG CONGSHU

表面活性剂应用丛书

崔正刚 殷福珊 编

微乳化技术 及应用

WEIRUHUA JISHU
JI YINGYONG



中国轻工业出版社

DF5912
表面活性剂应用丛书

微乳化技术及应用

崔正刚 殷福珊 编



中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

微乳化技术及应用/崔正刚, 殷福珊编. —北京: 中国轻工业出版社, 1999.2

(表面活性剂应用丛书)

ISBN 7-5019-2223-3

I. 微… II. ①崔… ②殷… III. 表面活性剂-应用-乳化剂 IV. TQ423.92

中国版本图书馆CIP数据核字(98)第12245号



责任编辑: 劳国强 责任终审: 滕炎福 封面设计: 张歌明
版式设计: 智苏娅 责任校对: 郎静瀛 责任监印: 徐肇华

*

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: 三河市宏达印刷厂

经 销: 各地新华书店

版 次: 1999年2月第1版 1999年2月第1次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 14.25

字 数: 370千字 印数: 1-3000

书 号: ISBN7-5019-2223-3/TQ·146 定价: 35.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

序 言

随着全球经济发展、人口增加、生活条件改善以及科学技术领域的开拓,作为精细化工中一个重要分支的表面活性剂工业今天正处在良好的发展时期。全世界表面活性剂(不包括肥皂)的年产量已在900万吨左右,而且仍以4%~5%的速度增长着,远高于人口增长率。品种方面,至少已在一万种以上。90年代以来,新表面活性剂的研究和开发仍然十分活跃,主要方向是对人体温和性、环境和生态适应性、高活性、多功能以及突破传统概念的新型表面活性剂等。

表面活性剂特定的分子结构——具有亲水和憎水基团——赋予这类分子许多特性。表面活性剂能够富集在液/液、液/气和液/固界面,降低界面能,显著改变界面的状态和性质。表面活性剂作为洗涤用品中的主要成分,从洗衣粉问世算起,已有半个多世纪的历史。表面活性剂又被美誉为“工业味精”,指它很少的添加量即能收到显著的效果。它的应用领域,已从纺织、食品、石油等传统工业领域,迅速扩展到农业、森林、交通、环境保护以及电子、新型材料等高新技术领域。随着表面科学研究的深入,对表面活性剂应用的研讨和信息发布,正方兴未艾。例如:有关表面活性剂和表面科学的国际性学术会议不断增加。两年一度的“溶液中的表面活性剂国际会议”已经举办了12届。1998年召开了第四届世界洗涤剂大会(五年一次)。另外,2000年还将举办第五届国际表面活性剂会议(四年一次)。上述重要的国际会议,都是从80年代开始举办的。

由Marcel Dekker公司出版的《表面活性剂科学》丛书,自1968年起,迄今已出版了70余卷。直到1986年该公司才出版到第

18卷, 而到1996年已经出版到第68卷, 其中仅1996年一年就编辑出版了12卷。各卷涉及的领域不断扩大, 尤其是表面活性剂在各领域中应用的深度和广度正在不断扩展。由于资料不断丰富, 以表面科学、表面活性剂为主要内容的出版物也不断涌现。例如“分散科学和技术”杂志(*J. Dispersion Science and Technology*)于1980年问世; “*Langmuir*”作为美国化学会最年轻的一本刊物从“物理化学”中独立出来(1985年)。为了及时反映这个领域动态, 1996年新出版一种双月刊评论性杂志“胶体和界面科学的现在评论”(Current Opinion in Colloid and Interface Science), 对某一领域进行相关专题评论, 并引入近期的重要文献, 深受广大读者的欢迎。1998年, 又一本新刊物“表面活性剂和洗涤剂”在美国问世。

改革开放以来, 我国的表面活性剂工业已取得了可喜的进步。据统计, 我国在1982年表面活性剂的产量为19.9万吨, 1994年已达到56.9万吨; 在世界总产量中的比例也由4.0%上升到7.1%。品种方面, 据报道1996年已经超过1200种。另一方面, 目前我国表面活性剂的人均消耗量只有0.5kg/年, 而日本是10.0kg/年, 美国则高达15.2kg/年。差距是很大的, 也意味着潜在市场巨大。另外, 日本和美国的表面活性剂消费中, 工业应用占了60%以上; 我国, 则三分之二用在居室中。

依用途而分, 表面活性剂市场可以分为居室中应用和居室外应用两大类。前者是表面活性剂的传统市场, 主要用于制造各种洗涤用品; 后者是正在不断开拓的十分活跃的市场。这两个市场有显著不同的特点。前者的特点是消费量大, 但品种极为有限。其中, 仅直链烷基苯磺酸钠(LAS)一个品种的年消耗量已接近300万吨。脂肪醇系列(主要是醇硫酸盐、醇醚和醇醚硫酸盐三个品种)的消费量也已接近150万吨。这两类产品的需求已经占去总需求的一半。目前, 这一市场已渐趋饱和。相反, 表面活性剂居室外应用正逐渐向各个经济领域渗透, 成为今后发展的主要趋势。这一表

面活性剂市场的特点是: (1) 品种多, 产量少, 应用面广; 所有工业用表面活性剂产量的总和, 只接近LAS和醇系表面活性剂的产量。(2) 专用性强, 以复配物为主, 技术含量高, 即研究者必须将表面科学知识和各应用领域知识巧妙地结合起来。因此, 应该将表面活性剂应用技术看作是一门高新技术, 有待于不懈地探索和发掘。正如美国佛罗里达大学表面科学和工程中心主任D.O.Shah博士所说:“表面科学是最重要的科学交汇点之一, 是一个特殊的科学分支。我们目前仍处在表面科学大海的边缘, 面临探索的领域非常广阔。”我国表面科学的研究水平以及表面活性剂工业的状况和国际上尚有较大的差距。许多国外已经成熟的表面活性剂应用领域在我国尚处空白或者刚刚起步。因此, 提高表面活性剂工业应用的水平, 在我国尤其重要。

鉴于上述认识, 经过一段时间的酝酿, 中国轻工业出版社于1998年年初邀请一部分长期在该领域工作的专家、学者就有关表面活性剂方面的出版工作进行了座谈。首先, 大家对表面科学和表面活性剂工业的发展状况取得一致认识, 认为是一个充满生机的科学技术领域, 它对人类社会的各个方面, 包括生态、环境以及生命现象等都将产生深远的影响; 其次, 认为有必要组织编写一套实用性强的应用丛书, 以推动我国的表面活性剂工业向更高水平和更广泛领域发展。这套丛书有如下特点:

- 反映世界最新(尤其是90年代以后)的科学技术成就;
- 着重介绍表面活性剂在各经济领域中的应用及发展趋势;
- 反映国内研究/开发水平。

这套丛书命名为“表面活性剂应用”丛书。与会者经过充分讨论, 决定成立一个编委会, 以保证丛书编辑工作的连续性。首批编委会成员有: 殷福珊教授(无锡轻工大学), 王墨林教授(齐齐哈尔轻工业学院), 李干佐教授(山东大学), 林永达高级工程师(长江科学院), 孙岩高级工程师(天津市胶体和界面科学研究所), 陈坚教授(无锡轻工大学), 劳国强副编审(中国轻工业出版社)。编委会期

望在最近几年内出版7到10本专著,其中已经列入计划的有:

《微乳化技术及应用》

《表面活性剂在水泥砼工程中的应用》

《表面活性剂缔合体系形成、性质和应用》

《表面活性剂在纺织染整工业中的应用》

《表面活性剂在食品和生物工业中的应用》

《新表面活性剂及其应用》

《表面活性剂在能源和采矿工业中的应用》

本丛书是作者多年潜心研究和开发的心得,并包括他们自己的部分最新成果。本丛书涉及到众多不同领域,作者的专业背景不尽相同,写作风格也因人而异,因此每位作者在各自专门领域中有更大的自由度。本丛书适于胶体化学、日用化工、油田化学、纺织染整、建材等专业以及相邻学科的大学高年级学生、研究生、教师以及相关的科学工作者和工厂技术人员学习参考。

编辑和出版好这套丛书,是一项系统工程,绝不是个别人的知识能力和水平所能胜任的。编委会除依靠自身力量外,尚须不断地追踪国际信息,掌握国内外研究动态,并物色各行各业中的专家共同参与丛书编写工作。因此,目前编委会的工作仅仅是一个开端。

在本丛书即将陆续付印之际,编委会向出版社领导以及为出版而付出辛勤劳动的中国轻工业出版社的同志们,表示衷心感谢。

限于我们的水平,书中不妥之处在所难免,如蒙不吝指正,将十分感谢。

前 言

自1943年Hoar和Schulman发现热力学稳定的油-水-表面活性剂-助表面活性剂均相体系并于1959年正式定名为微乳液(microemulsion)以来,微乳的理论和应用研究都获得了长足的发展,使微乳成为界面化学的一个重要并且是十分活跃的分支。在发生石油危机的70年代,微乳体系因在三次采油技术中显示出巨大的潜力而迎来了其发展高潮。80年代特别是90年代以来,微乳的应用研究又向三次采油以外的其它多个领域急剧扩展,目前微乳化技术已渗透到日用化工、精细化工、石油化工、材料科学、生物技术以及环境科学等领域,成为当今国际上热门的、具有巨大应用潜力的研究领域。而到1995年作者筹划编写本书时,国内有关这方面的出版物仍是空白。作者希望通过本书的出版,能使更多的同仁接触和了解该领域的最新成果,从而推动我国的微乳化技术及其应用研究更快地发展。

本书分为两大部分。第一部分为第一至第三章,论述了微乳液的基本理论。鉴于微乳液与普通乳状液和胶团溶液的密切联系,本书在第一章首先概述了有关普通乳状液和胶团溶液的基本知识,为读者特别是初涉该领域的读者提供阅读本书的背景知识,随后介绍了有关微乳液的基本概念、微乳液的形成机理、结构和热力学。第二章论述微乳体系的相行为,介绍了三元和拟三元相图、微乳液的类型、微结构以及微乳体系相变所伴随的物理化学性质变化。第三章叙述如何使给定的体系形成所需类型的微乳液,即微乳体系的配方设计,着重介绍了离子型和非离子型表面

活性剂体系,对混合表面活性剂体系也作了简要介绍。理论部分以 R 比理论为主线,叙述力求通俗易懂,并使用大量的图表来帮助阐明理论,尽可能避免复杂的公式推导。第二部分为第四至第六章,根据近年来发表的大量文献资料,概述了微乳应用方面的研究成果。鉴于微乳的应用面十分广泛,为了使论述具有条理性,将这部分内容分为三个专题,即在第四章介绍了微乳液物理化学性质的应用,如超低界面张力、增溶等以及微乳液膜和各种微乳产品;在第五章叙述了微乳作为反应介质方面的研究成果;最后在第六章论述了利用微乳化技术合成各种有机和无机材料方面的研究进展。本书中物质的成分、含量、浓度等以%表示的,一般均指质量分数。

在本书的编写过程中,作者参考了大量的国内外文献。其中第三章主要参照了M. Bourrel和R. S. Schechter所著Microemulsion and Related Systems一书的有关章节。本书各章均列出了大量的参考文献,其中应用部分多为90年代以来的文献,以便读者进一步查阅。

作者衷心感谢中国轻工业出版社对出版本书的大力支持。对为编写本书提供支持的无锡轻工大学化工系的领导和师生在此一并致谢。限于作者的水平,书中难免有错误之处,如蒙读者不吝指正,将深表感谢。

编者

1998年3月

目 录

第一章 乳状液、胶团溶液和微乳液	(1)
1.1 乳状液	(4)
1.1.1 概述	(4)
1.1.2 乳状液的形成	(7)
1.1.3 乳状液的稳定性	(10)
1.1.3.1 乳状液的不稳定过程	(10)
1.1.3.2 表面活性剂的作用	(16)
1.1.4 亲水-亲油平衡(HLB)理论	(19)
1.1.4.1 HLB值	(19)
1.1.4.2 HLB温度	(22)
1.1.4.3 HLB组成	(27)
1.2 胶团溶液	(29)
1.2.1 含水胶团溶液	(30)
1.2.1.1 双亲分子的聚集和临界胶团浓度(cmc)	(30)
1.2.1.2 影响cmc的因素	(32)
1.2.1.3 胶团的大小、结构和形状	(39)
1.2.1.4 胶团形成热力学	(44)
1.2.1.5 混合胶团	(56)
1.2.2 非极性溶剂中的胶团	(65)
1.2.2.1 反胶团	(66)
1.2.2.2 胶团化的影响因素	(68)
1.2.2.3 水的增溶	(71)
1.3 微乳液	(73)
1.3.1 概述	(73)

1.3.2	微乳体系的结构测定	(75)
1.3.3	微乳液的形成、结构和稳定性	(83)
1.3.3.1	微乳液的形成机理	(83)
1.3.3.2	双重膜理论	(86)
1.3.3.3	几何排列理论	(90)
1.3.3.4	R 比理论	(93)
1.3.4	微乳液形成热力学	(100)
	参考文献	(107)
第二章	微乳体系的相行为	(117)
2.1	多相共轭与相图	(117)
2.1.1	三组分体系的相图	(118)
2.1.2	微乳体系的类型(Winsor I~III 型)	(123)
2.1.3	三相区的出现及微乳类型的转变	(125)
2.1.4	四组分体系的相图	(128)
2.1.5	多组分体系的拟三元相图	(132)
2.1.6	其它类型的相图	(136)
2.2	微乳体系的微结构	(139)
2.2.1	I型和II型体系的微结构	(139)
2.2.2	III型体系的结构	(144)
2.2.3	微乳体系的动态结构	(148)
2.3	相转变所伴随的物理化学性质变化	(149)
2.3.1	相体积和增溶	(150)
2.3.2	界面张力	(152)
2.3.3	电导率	(158)
2.3.4	粘度	(162)
2.3.5	普通乳状液的稳定性	(163)
2.4	最佳状态	(167)
	参考文献	(169)
第三章	微乳体系的配方设计	(176)

3.1	离子型表面活性剂体系	(179)
3.1.1	单变量变化与相转变	(179)
3.1.1.1	亲水作用改变	(179)
3.1.1.2	亲油作用改变	(186)
3.1.1.3	亲水、亲油作用同时改变	(191)
3.1.1.4	水/油比与熵效应	(199)
3.1.1.5	液晶相向各向同性相的转变	(201)
3.1.2	补偿变化与相行为	(207)
3.1.2.1	亲油作用补偿变化	(208)
3.1.2.2	亲水作用补偿变化	(213)
3.1.2.3	亲水/亲油作用补偿变化	(214)
3.1.2.4	加醇与亲水/亲油作用补偿	(219)
3.1.2.5	配方变量间的相关性	(221)
3.1.3	增溶作用	(223)
3.1.3.1	补偿变化与增溶	(224)
3.1.3.2	提高增溶能力	(230)
3.2	非离子表面活性剂体系	(241)
3.2.1	单变量变化与相行为	(242)
3.2.2	补偿变化	(247)
3.2.2.1	亲水作用补偿	(247)
3.2.2.2	亲水/亲油作用补偿	(250)
3.2.2.3	加入醇补偿亲水或亲油作用变化	(254)
3.2.2.4	表面活性剂浓度/EON补偿	(258)
3.2.2.5	变量间的相关公式	(259)
3.2.3	增溶作用	(262)
3.2.3.1	补偿变化与增溶	(262)
3.2.3.2	影响增溶的因素	(266)
3.3	混合表面活性剂体系	(273)
3.3.1	理想混合:非离子/非离子体系	(274)

3.3.2 非理想混合:阴离子/非离子体系	(277)
3.3.3 非理想混合:阴离子/阳离子体系	(282)
参考文献	(285)
第四章 微乳液物理性质的应用	(292)
4.1 油藏化学中提高原油采收率	(293)
4.1.1 驱油原理	(293)
4.1.2 界面张力	(296)
4.1.3 用注入微乳液的方法提高原油采收率	(299)
4.1.4 最佳盐度	(303)
4.2 微乳液膜	(306)
4.2.1 乳液液膜	(307)
4.2.2 微乳液膜	(308)
4.3 微乳农药	(311)
4.3.1 表面活性剂在农药配制中的作用	(312)
4.3.2 表面活性剂在农药传输过程中的作用	(313)
4.3.3 微乳农药的效用	(317)
4.3.4 新的趋势	(319)
4.4 食品工业中的微乳液	(320)
4.5 微乳用于保护生态和改善环境	(325)
4.5.1 土壤修复	(326)
4.5.2 微乳燃料	(328)
4.6 微乳洗涤液	(329)
4.7 微乳化妆液	(338)
4.8 其它领域中微乳的应用	(341)
4.8.1 涂料工业	(341)
4.8.2 织物染整	(342)
4.8.3 皮革助剂	(344)
参考文献	(345)
第五章 微乳液作为反应介质	(348)

5.1	引言	(348)
5.2	微乳用于有机合成	(349)
5.2.1	克服试剂的不相容问题	(349)
5.2.2	微乳催化	(353)
5.2.3	对区域选择性的影响	(355)
5.3	微乳聚合	(357)
5.3.1	W/O型微乳中的聚合	(358)
5.3.2	O/W型微乳中的聚合	(360)
5.3.3	Winsor I型微乳中的聚合	(365)
5.4	微乳用于生化反应	(366)
5.4.1	W/O微乳中酶的活性	(366)
5.4.2	溶剂的选择	(368)
5.4.3	表面活性剂的影响	(369)
5.4.4	含有蛋白质的逆胶团的结构	(371)
5.4.5	脂肪酶催化合成酯	(372)
5.4.6	脂肪酶催化酯的水解	(373)
5.4.7	脂肪酶催化甘油解	(374)
5.4.8	脂肪酶催化酯交换反应	(375)
5.5	无机反应及纳米反应器	(376)
5.5.1	微乳中的反应	(377)
5.5.2	纳米反应器	(379)
5.6	超临界流体微乳液	(379)
	参考文献	(385)
第六章	利用微乳技术合成新材料	(390)
6.1	合成有机材料	(390)
6.1.1	用不能聚合的表面活性剂进行微乳聚合	(391)
6.1.1.1	甲基丙烯酸甲酯(MMA)/丙烯酸甲酯(MAA)的微乳共聚	(391)
6.1.1.2	MMA/HEMA(甲基丙烯酸2-羟乙酯)	

的微乳共聚	(397)
6.1.2 用可聚合的表面活性剂进行微乳聚合	(400)
6.2 合成无机材料	(404)
6.2.1 纳米材料	(404)
6.2.1.1 纳米粒子的结构和特征	(404)
6.2.1.2 纳米粒子的制备	(406)
6.2.2 微乳法制备纳米材料	(407)
6.2.2.1 水核内超细颗粒的形成机理	(407)
6.2.2.2 实验制备方法	(408)
6.2.3 纳米材料的制备及应用	(413)
6.2.3.1 催化剂	(413)
6.2.3.2 合成卤化银	(414)
6.2.3.3 合成钡铁氧体	(415)
6.2.3.4 合成 $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	(416)
6.2.3.5 合成超导体	(417)
6.3 微乳凝胶	(420)
6.3.1 微乳有机凝胶(Microemulsion based organogels, MBG)	(420)
6.3.2 微乳无机凝胶	(427)
6.3.3 微乳有机-无机凝胶	(429)
6.4 其它方面的应用	(431)
6.4.1 纳米粒子聚合物中酶的固定化	(431)
6.4.2 聚合物包覆的无机纳米粒子的制备	(435)
参考文献	(439)

第一章 乳状液、胶团溶液和微乳液

本书的内容主要涉及一大类称为表面活性剂(surfactant)的有机化合物。从分子结构看,这类化合物由非极性的“链尾”和极性的“头基”两部分组成,如图1-1所示。非极性部分是直链或支链的碳氢链或碳氟链,它们与水的亲和力极弱,而与油有较强的亲和力,因此被称为憎水基或亲油基(hydrophobic or lipophilic group)。极性头基为正、负离子或极性的非离子,它们通过离子-偶极或偶极-偶极作用与水分子强烈相互作用并且是水化的,因此被称为亲水基(hydrophilic group)或头基(head group)。这类分子具有既亲水又亲油的双亲性质,因此又称为双亲分子。

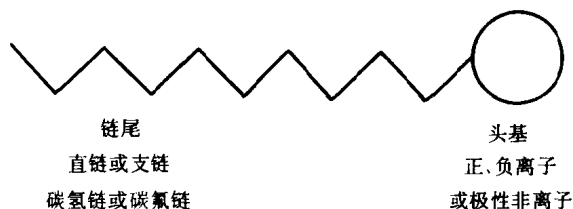


图 1-1 表面活性剂分子结构示意图

由于双亲性质,这类物质趋向于富集在水/空气界面或油/水界面从而降低水的表面张力和油/水界面张力,因而具有“表面活性”(surface activity);在溶液中,当浓度足够大时,这类双亲分子则趋向于形成聚集体,即“胶团”或“胶束”(micelle)。这两个过程即分别是所谓的吸附(adsorption)和胶团化(micellization)过程。这种能产生吸附和胶团化的物质统称为“表面活性剂”,同时还被称为“双亲物质(amphiphile)”、“胶体电解质”等。由于其广泛用于

乳化、润湿、洗涤等过程,因而也常常被称作乳化剂(emulsifier)、“润湿剂(wetting agent)”、“洗涤剂(detergent)”等。另一类具有类似结构的物质,如低分子量的醇、酸、胺等也具有双亲性质,也是双亲物质。但由于亲水基的亲水性太弱,它们不能与水完全混溶,因而不能作为主表面活性剂使用。通常它们(主要是低分子量醇)是与表面活性剂混合组成表面活性剂体系,因而被称为助表面活性剂(cosurfactant)。在微乳液中,常常需要加入这类助表面活性剂。

一般使用少量的表面活性剂就能显著地改变物质的界面性质。这种特殊性质使得表面活性剂在工业领域具有广泛的应用,因而有“工业味精”之美誉。

表面活性剂的广泛应用是基于其吸附和胶团化两大性质。乳化、润湿、洗涤去污、发泡、浮选、匀染等皆源于其吸附性质;增溶(solubilization)、胶束催化源于其胶团化性质;而微乳(micro-emulsion)则与吸附和胶团化两个性质皆相关。

本书所要讨论的是微乳液及其应用。微乳液与普通乳状液(macroemulsion)有着内在的联系,而与胶团溶液(micellar solution)的联系则更为密切。

众所周知,油和水不相溶是一种自然现象。1943年,Hoar和Schulman^[1]首次发现了油和水在大量阴离子表面活性剂和醇类助表面活性剂存在时能自发形成透明的均相体系,这种体系后来被称为微乳状液或微乳液^[2,3]。

半个世纪以来,微乳液的理论和应用研究都已取得相当的进展^[4]。特别是70年代以来,随着微乳液在提高原油采收率方面的巨大应用价值为人们所认识,微乳液成了最热门的研究领域之一。

在微乳液“诞生”之前,人们业已发现了另外两种油水分散体系,这就是普通乳状液和胶团溶液。普通乳状液,简称乳状液(emulsion),是一种液体在另一种与之不互溶的液体(通常为油和水)中的分散体系。由于分散相质点较大,乳状液易发生沉降、絮凝、聚结,最终分成油和水两相。因此,乳状液是热力学不稳定体