

表面活性剂的物理化学原理

工科研究生用书

郑 忠 胡纪华 编著

表面活性剂的物理化学原理

华南理工大学出版社

• 工科研究生用书 •

表面活性剂的物理化学原理

郑 忠 胡纪华 编著

华南理工大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂的物理化学原理/郑忠 胡纪华编著. —广州:华南理工大学出版社, 1995. 3

ISBN 7-5623-0825-X

I. 表…

I. ①郑… ②胡…

Ⅱ. 物理化学—表面活性剂

N. O64

华南理工大学出版社出版发行

(广州五山·邮编 510641)

责任编辑:孙 莉

广州智星文化发展公司电脑部排版

华南理工大学印刷厂印装

• 广东省新华书店经销

1995年3月第1版 1997年4月第2次印刷

开本:787×1092 1/16 印张:14 字数:320千

印数:1001—3000

定价:16.80元

出版说明

研究生教材建设是研究生教育的基础工程,是提高研究生教学质量的重要环节。自1978年恢复招收研究生以来,我校先后编写了多种供研究生使用的教材和教学参考书,有的已正式出版,但更多的是采用讲义形式逐年印发。为满足研究生教育事业发展的需要,我校决定出版“工科研究生用书”系列教材。

“工科研究生用书”以公共课和部分学术专著为主,专业学位课程将根据学科设置和国内相同学科的需求情况有计划地分批出版。我们希望,本系列教材能从研究生的教学需要出发,根据各门课程在教学过程中的地位和作用,既包含本门课程的基本内容,又反映我校工科研究生的特点,并在该学科领域内求新、求深、求精,使学生掌握必需的基础理论和专门知识。学位课教材还应包含学科前沿和交叉学科的丰富内容,反映国内外最新研究成果,学术思想活跃,适应目前科学技术发展的形势。学术专著要充分反映作者的研究成果和学术水平,阐述自己的学术见解,对实现研究生培养目标、提高教育质量起重大作用。

“工科研究生用书”的内容结构和阐述方法,力求条理清楚,论证严谨,具有科学性、系统性和先进性。

由于我校研究生教材建设起步较晚,限于我们的水平和经验,本系列教材难免有错误和不足之处,恳请读者指正,我们将非常感谢。

华南理工大学研究生处

1995年3月

序

素有“工业味精”之美称的表面活性剂已在农药、化妆品、食品、医药、制革、造纸、橡胶、涂料、金属加工、石油开采、矿产、城建、农业以及环保等各个领域中都得到了广泛应用。它已经同人们的日常生活和工农业生产密切相关,而且将发挥越来越大的作用。表面活性剂是精细化工中重要产品。由于它少量的加入能使物质的性质发生很大变化,性能得到了改善,同时也带来了很大经济效益,因而受到人们越来越大的重视。它的生产和应用在最近 20 年来得到了蓬勃的发展。市场上出现的商品越来越多,应用面越来越广,理论研究越来越深。关于表面活性剂的论文,就其发表的数量和速度也是惊人的。这一切都预示着表面活性剂科学作为一门独特的学科分支而逐渐被世人所承认。

作为一个化学、化工工作者,对这一领域最感兴趣的是两个方面:一是如何制造,生产具有一定性能的、高效而廉价的表面活性剂产品;二是如何更合理地更有效地应用目前市场上出售的成千个不同品种的表面活性剂,以达到我们的要求。而对大多数人来说,后者更为重要。无论是制造或者使用,都必须了解表面活性剂的物理化学性质及其应用特性,尤其必须了解表面活性剂的结构与性能的关系。作为制造者来说,必须根据用户或市场对性能的要求,合成及生产出具有与这些性能相应的结构的产品,而作为使用者来说则必须根据产品的结构了解其性能,然后作出选择,选择出符合我们要求的产品。或者根据协同效应的原理,选用不同的表面活性剂进行复配,以寻求具有优异和高效性能的复合表面活性剂。本书正是根据这一指导思想来选取内容的。

全书共分六章,除第一章对表面活性剂作简单介绍外,第二、三、四章介绍表面活性剂的物理化学性质;第五章介绍混合表面活性剂的增效作用,这对使用者来说显得更为重要,因为它为使用者,当然也包括制造者提供开发新产品的途径;第六章介绍结构与性能的关系,由于这一关系的复杂性,至今还未能建立一个综合的、定量的理论,这里主要介绍它们之间存在的一些规律。其实,关于结构与性能关系已分别在第二、三、四章中有所论述。所有这些内容,对于化学和化工工作者来说都是必要的,因为它能为您在实际生产或应用表面活性剂解决某一具体问题提供依据。由于全书都从物理化学的角度来探讨表面活性剂,因此定名为:“表面活性剂的物理化学原理”。

记得胶体化学的前辈、已故的傅鹰教授说过:编书如造园,一池一阁在拙政园恰到好处,移至狮子林可能只堪刺目;一节一例在甲书可引人入胜,移至乙书可能味同嚼蜡。这比喻再也恰当不过了。编写时参阅了书中所附的文献资料,在此编者对他们表示谢意,不当之处请见谅。由于编者知识水平所限,缺点和错误在所难免,望读者批评指正。

编 者 1995.3

目 录

第一章 绪 论	(1)
§ 1-1 表面活性性及表面活性剂	(1)
§ 1-2 表面活性剂分子的结构特征	(2)
1. 表面活性剂分子的“双亲结构”	(2)
2. 亲油基团与亲水基团强度的相互平衡	(2)
§ 1-3 表面活性剂的分类	(3)
§ 1-4 各类表面活性剂简介	(4)
1. 阴离子表面活性剂	(4)
2. 阳离子表面活性剂	(5)
3. 两性表面活性剂	(6)
4. 非离子表面活性剂	(7)
5. 高分子表面活性剂	(9)
6. 氟系表面活性剂	(10)
参考文献	(12)
第二章 表面活性剂的表面物化性能	(13)
§ 2-1 表面活性与 HLB 值和 PIT 值	(13)
1. HLB 值	(13)
2. 相转型温度 PIT	(23)
§ 2-2 表面张力及界面张力	(26)
1. 表面活性剂降低表面(界面)张力的能力	(26)
2. 影响表面张力的因素	(27)
3. 测定表面张力的方法	(31)
§ 2-3 表面活性剂在界面上的吸附	(33)
1. 在液体界面上的吸附	(33)
2. 在固-液界面上的吸附	(40)
§ 2-4 表面活性剂的润湿作用	(47)
1. 接触角与润湿作用	(47)
2. 接触角的测定及其影响因素	(48)
3. 固体表面的润湿性质	(49)
4. 表面活性剂的润湿作用	(52)
5. 纺织物的润湿	(52)
参考文献	(53)
第三章 表面活性剂溶液的物理化学	(57)
§ 3-1 胶团溶液的宏观性质	(57)
1. 胶团的形成及临界胶团浓度	(57)
2. 表面活性剂的溶解度——K.P 值和 C.P 值	(58)

3. 表面活性剂的结构与临界胶团浓度	(63)
4. 影响临界胶团浓度的因素	(70)
5. 临界胶团浓度的测定方法	(73)
§ 3-2 胶团形成的理论及其结构特征	(74)
1. 胶团形成热力学	(74)
2. 胶团形成动力学	(80)
3. 胶团的结构、形状和大小	(81)
§ 3-3 表面活性剂溶液的增溶作用	(86)
1. 增溶作用的几种模型	(87)
2. 增溶热力学	(89)
3. 影响增溶作用的因素	(89)
§ 3-4 表面活性剂的非水溶液及浓溶液	(94)
1. 表面活性剂的非水溶液	(94)
2. 高浓表面活性剂水溶液	(96)
参考文献	(98)
第四章 表面活性剂的应用物性	(101)
§ 4-1 表面活性剂的起泡与消泡作用	(101)
1. 泡沫的形成与破坏	(101)
2. 表面活性剂的起泡性和对泡沫稳定性的影响	(102)
3. 表面活性剂结构与起泡性能的关系	(106)
4. 添加物对起泡性能的影响	(107)
5. 消泡作用	(108)
§ 4-2 表面活性剂的乳化与破乳作用	(109)
1. 乳状液的形成及表面活性剂对其稳定性的影响	(110)
2. 乳状液的类型及表面活性剂作用	(113)
3. 复合乳状液	(114)
4. 微乳状液	(117)
5. 表面活性剂化学结构与乳化作用的关系	(122)
§ 4-3 表面活性剂的分散与聚沉作用	(129)
1. 表面活性剂在分散过程中的作用	(129)
2. 表面活性剂的吸附	(129)
3. 表面活性剂的稳定作用	(130)
4. 表面活性剂的聚沉作用	(134)
5. 表面活性剂的化学结构与其分散性质的关系	(135)
§ 4-4 表面活性剂的洗涤作用	(136)
1. 洗涤机理	(136)
2. 助洗剂	(140)
3. 表面活性剂的化学结构与洗涤之间关系	(142)
参考文献	(144)
第五章 混合表面活性剂的协同效应	(146)

§ 5-1 混合表面活性剂的理想溶液	(146)
1. 理想混合胶团	(146)
2. 理想混合表面吸附	(151)
3. 理想混合体系的表面张力	(152)
§ 5-2 混合表面活性剂的非理想溶液	(155)
1. 二种表面活性剂分子在胶团及表面吸附层中的相互作用参数	(155)
2. 负偏差混合胶团	(159)
3. 非理想多组分混合胶团	(161)
4. 正偏差混合胶团	(162)
5. 二元表面活性剂混合物的表面浓度	(164)
§ 5-3 二元表面活性剂混合体系的协同效应	(166)
1. 降低表面张力效率的增效作用	(166)
2. 形成胶团能力的增效作用	(168)
3. 降低表面张力能力的增效作用	(170)
4. 二元表面活性剂在二相液-液体系中的增效作用	(174)
5. 影响表面活性剂分子间相互作用参数的因素	(177)
§ 5-4 混合表面活性剂在其它方面的协同效应	(181)
1. 二元表面活性剂混合水溶液的表面吸附	(181)
2. 二元表面活性剂混合水溶液的 Krafft 点和浊点	(183)
3. 二元表面活性剂混合体系在一些应用性能上的增效作用	(185)
4. 混合表面活性剂的表面活性与链长的相关性	(188)
参考文献	(189)
第六章 表面活性剂的结构与性能的关系	(191)
§ 6-1 憎水基结构与性能关系	(191)
1. 憎水基种类对性能的影响	(191)
2. 饱和烃基的影响	(192)
3. 不饱和烃基的影响	(197)
§ 6-2 亲水基结构与性能的关系	(199)
1. 亲水基种类对性能的影响	(199)
2. 反离子的种类对性能的影响	(200)
3. 亲水基数量的影响	(201)
4. 亲水基位置的影响	(202)
5. 氧乙烯的聚合度 $\bar{n}$ 及其分布的影响	(205)
6. 亲水基附近的极性基及其位置的影响	(207)
§ 6-3 影响表面活性的结构因素	(208)
1. 影响 cmc 的因素	(209)
2. 影响吸附能力的因素	(209)
3. 影响降低表面张力效率的因素	(209)
4. 影响降低表面张力能力的因素	(212)
参考文献	(214)

第一章 绪 论

§ 1-1 表面活性及表面活性剂

溶质加到溶剂中可以使其表面张力发生变化,有些溶质可以使表面张力增大,有些则可使其减少。参考文献[1]根据物质的浓度对溶剂表面张力影响的规律,将物质分为三大类,如图 1-1 所示。第 1 类物质是其加入会使溶剂的表面张力略有升高,属于此类物质有强电解质如无机盐、酸、碱以及某些含 OH 基甚多的化合物如糖类;第二类物质是其加入会使溶剂的表面张力逐渐下降,如低碳醇、羧酸等有机化合物;第三类物质是其加入少量会使溶剂表面张力急剧下降,但降低到一定程度后便下降得很慢,或者不再发生变化。有时由于液相中出现杂质,会使表面张力曲线出现最低值,如图 1-1 中虚线所示,例如在 25℃ 的水中加入 0.1% 的油酸钠,即可将水的表面张力从 $72\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 降低到 $25\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 左右。肥皂中的硬脂酸钠、洗衣粉中的烷基苯磺酸钠等都属于此类物质。

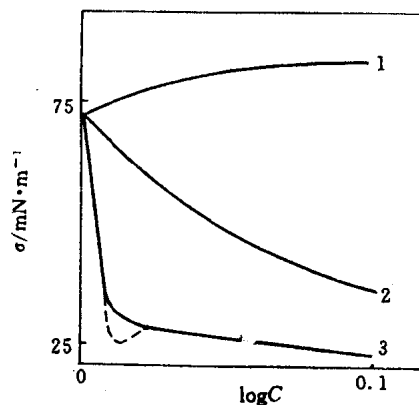


图 1-1 各类物质水溶液的浓度 C 与表面张力 σ 的关系

从这种观点出发,把能使溶剂表面张力降低的性质称为表面活性(对此溶剂而言)。而具有表面活性的物质称为表面活性物质,第 2、第 3 类物质即为表面活性物质,第 1 类物质不具有表面活性,称为非表面活性物质。在第 2、第 3 类物质中又有不同的特点。少量的第 3 类物质能明显地降低溶剂的表面张力,而且在某一浓度下表面张力曲线出现水平线。这类物质称为表面活性剂。

表面活性剂不但能明显地降低表面张力,而且也能明显地降低界面张力。例如加入 $0.001\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 油酸钠于水中,就能将石蜡油—水的界面张力从 $40.6\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 降低到 $7.2\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。此外,它具有润湿或反润湿、乳化或破乳、起泡或消泡以及加溶、分散等一系列作用。其根本原因是表面活性剂能改变体系的表面状态。因此,如果从这一综合的角度来定义表面活性剂,则可以认为:凡是能够使体系的表面状态发生明显变化的物质,都称之为表面活性剂。

§ 1-2 表面活性剂分子的结构特征

表面活性剂的种类繁多,结构复杂,但从分子结构的角度归纳起来,所有表面活性剂都具有下述二个共同特征。

1. 表面活性剂分子的“双亲结构”

任何一种表面活性剂,其分子都是由二种不同性质的基团所组成:一种是非极性的亲油

(疏水)基团;另一种是极性的亲水(疏油)基团。这二种基团处于分子的两端而形成不对称的分子结构。这样,它既具有亲油性又同时具有亲水性,形成一种所谓“双亲结构”的分子。

表面活性剂的主要亲油、亲水基团已列入表 1-1 中,它们之间的结合即可形成双亲结构的分子,但是并不一定都是表面活性剂。表 1-2 列出具有直链烃基的某些脂肪族化合物及表面活性剂。可见,只具亲油基而无亲水基的烃并非表面活性剂;脂肪酸及高碳醇虽然具有双亲结构,但由于亲水基太弱,也不是表面活性剂;只有亲油、亲水强度相当的肥皂、高碳醇的聚氧乙烯酯和烷基硫酸盐才是表面活性剂。

表 1-1 表面活性剂的主要亲油基及亲水基

亲油基团	亲水基团
烃基 R	羧酸基 $-\text{COONa}$
烷丙烯基 $\text{R}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$	羟基 $-\text{OH}$
烷苯基 $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_5$	磺酸基 $-\text{SO}_3\text{Na}$
脂肪酸基 $\text{R}-\text{COO}$	硫酸基 $-\text{OSO}_3\text{Na}$
脂肪酸酰胺基 $\text{R}-\text{CONH}-$	磷酸基 $-\text{P}(\text{O})(\text{ONa})_2$
脂肪族醇基 $\text{R}-\text{O}$	氨基 $-\text{N}(\text{R})_2$
脂肪族胺基 $\text{R}-\text{NH}-$	腈基 $-\text{CN}$
烷基马来酸脂 $\text{R}-\text{OOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{OOC}-\text{R}$	硫代基 $-\text{SH}$
烷基酮基 $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-$	卤基 $-\text{Cl}, -\text{Br}$ 等
聚氧丙烯基 $-\text{O}-(\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{O})_n-$	氧乙烯基 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$

表 1-2 具有直链烃基各化合物的表面活性

分类	名称	结 构
脂 化 肪 族 合 物	烃	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdots\cdots\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$
	脂肪酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdots\cdots\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ (弱)
	高碳醇	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdots\cdots\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$ (弱)
表 面 活 性 剂	肥皂	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdots\cdots\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COONa}$ (强)
	高碳醇聚氧乙烯酯	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdots\cdots\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ $-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n\text{H}$ (强)
	烷基硫酸盐	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdots\cdots\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$ (强)

2. 亲油基团与亲水基团强度的相互平衡

一个良好的表面活性剂,不但具有亲油及亲水基团,同时它们的亲油亲水强度必须匹配。亲油性太强会完全进入油相,亲水性太强则会完全进入水相。他们都不会像表面活性剂那样由于有一定亲油亲水性而聚集在油—水界面上定向排列,从而改变界面性质。亲油基的强弱除受基团种类、结构影响外,还受烃链长短影响;而亲水基的强弱则主要决定于其种类和数量。图 1-2 描述了在 30℃ 下加入不同碳原子数的脂肪酸钠盐引起石蜡—水界面张力变化的情况。当含碳原子较少时,如甲、乙、丙、丁、戊酸钠盐,降低表面张力不明显,去污力差,不是表面活性

剂；只有当碳原子达到 8~20 时，脂肪酸钠盐才呈现出明显表面活性；当碳原子数超过这一数目，由于它变成不溶于水的化合物，又失去表面活性作用。若亲油基为直链或支链烷烃，则以 8~20 个碳原子为合适；若亲油基为烷基苯基，则以 8~16 个碳原子为合适；若亲油基为烷基萘基则烷基数一般为二个，每个烷基碳原子数在 3 以上。至于亲水基，除决定于其本身性质外还决定于其数量，例如多元醇中含多个羟基 OH 或聚合较多的氧乙烯基—CH₂—CH₂—O—，则会得到较强亲水性的表面活性剂。

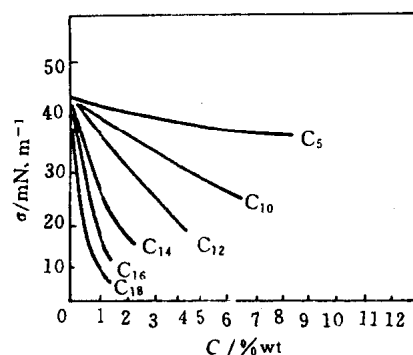


图 1-2 不同碳链长度的脂肪酸钠对石蜡—水界面张力的影响(30℃)

§ 1-3 表面活性剂的分类

表面活性剂的种类繁多，用途广泛，目前世界上表面活性剂的品种已达数千种，而且新型的表面活性剂还在不断地产生。因此，如何合理地将表面活性剂分类是一个比较重要的问题，目前普遍认为以其结构来分类是比较合适的，表面活性剂分子的结构是由二部分构成。其中，亲油基是一定链长的烃基，种类不多，差别较小，简单地可认为分属于脂肪烃和芳香烃两种；而亲水基则种类繁多，差别较大。表面活性剂性质的差异除与亲油基的大小、形状有关外，主要还与亲水基的性质有关，而且亲水基性质变化远较亲油基大。因此，表面活性剂的分类以亲水基团的结构性质为依据，以它在溶剂中能否电离出离子或电离出何种离子而把它分为阴离子型、阳离子型、两性型及非离子型四种类型的表面活性剂。前二种是指表面活性剂溶于水时亲水活性基分别为阴离子和阳离子；两性表面活性剂从广义来说是指同时具有阴离子、阳离子或同时具有非离子和阳离子或非离子和阴离子的有两种离子性质的表面活性剂，但习惯上是指由阴、阳离子所组成的表面活性剂；而非离子型表面活性剂是指在水中不发生电离的表面活性剂，其亲水基多为羟基 OH 及氧乙烯基(—CH₂CH₂O—)，由于这类亲水基的亲水性较弱，故要得到非离子表面活性剂常在 1 个亲油基中引入多个这样的亲水基。

按亲水基的种类把表面活性剂分类如表 1-3 所示。由于每种表面活性剂都有其特性及应用范围，因此这种分类方法为其性能和应用的推测提供方便。另外，对于一些新型的表面活性剂则未按此规律划分，而是根据其亲油基特殊性而提出。

此外，还有根据表面活性剂分子量的大小把它分为低分子量表面活性剂(分子量从 200~1000，一般表面活性剂都属此类型)；中等分子量表面活性剂(分子量从 1000~10000)；高分子表面活性剂(其分子量在 10000 以上的大分子)。但有时也把几千分子量以上的称为高分子表面活性剂，它不像低分子表面活性剂那样明显降低表面张力，但在乳化性、稳定性和可溶性方面都具有独特性能。

最后，还可根据表面活性剂的用途，分为渗透剂、润滑剂、乳化剂、增溶剂、分散剂、起泡剂、消泡剂、洗涤剂、杀菌剂等等。由于其用途是多种多样，而且往往出现一种表面活性剂具有多种用途，这种分类难以概括全貌。

表 1-3 表面活性剂按亲水基种类分类

表面活性剂	阴离子表面活性剂	$R-COONa$	羧酸盐
		$R-OSO_3Na$	硫酸酯盐
		$R-SO_3Na$	磺酸盐
		$R-O-PO_3Na_2$	磷酸酯盐
	阳离子表面活性剂	$R-NH_2 \cdot HCl$	伯胺盐
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N-HCl \end{array}$	仲胺盐
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N-HCl \\ \\ H \end{array}$	叔胺盐
		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+-CH_3 \cdot Cl^- \\ \\ CH_3 \end{array}$	季胺盐
		$R-NHCl_2-CH_2COOH$	氨基酸型
两性表面活性剂		$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ R-N^+-CH_2COO^- \\ \\ CH_3 \end{array}$	甜菜碱型
		$R-O-(CH_2CH_2O)_nH$	聚氧乙烯型
非离子表面活性剂		$R-COOCH_2C \begin{array}{l} \nearrow CH_2OH \\ \searrow CH_2OH \\ \searrow CH_2OH \end{array}$	多元醇型

§ 1-4 各类表面活性剂简介

1. 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂是目前产量最大、最常用的表面活性剂。肥皂是长链脂肪酸盐,是最古老的表面活性剂,作为洗涤剂它的抗硬水能力差。美国最常用和用量最大的表面活性剂是直链烷基苯磺酸钠,它是一种良好的洗涤剂和泡沫剂,常用十二烷基苯磺酸钠,其水溶性很好,水溶液极易起泡,渗透力和去污力也很强,因此是民用洗涤剂的主要成份。但它的脱脂能力较强,对皮肤有刺激性。长链的烷基苯磺酸钠具有较大油溶性,可作润滑油添加剂;而短链的烷基苯磺酸钠具有较强的水溶性,可作水的增溶剂,即增加在洗净剂配方中其它组分的溶解度。

另一种磺酸盐是石油磺酸盐,它是发烟硫酸精炼各种石油馏分时的副产品。由于石油馏分复杂,所以石油磺酸盐是一种复杂的混合物,其主要成份可能是聚烷基化的芳基磺酸盐。当其钠盐的分子量低于 400 时,可用于金属切削油、一次浮选中的泡沫剂以及在干洗肥皂中;分子量高于 400 的石油磺酸盐,则可作防锈剂和有机溶剂中的颜料分散剂。

还有一种磺酸盐是复杂而廉价的木质素磺酸盐,它是造纸的副产品,是木质素的磺酸化衍

生物,是一种很复杂的聚合物,其结构取决于所用木材的性质和加工条件。木质素磺酸盐能直接从亚硫酸法或间接从硫酸盐法造纸副产品木质素产生。它是悬浮液的良好分散剂,并能产生很细的泡沫,因此它可用作深色颜料的分散剂及水泥和钻井泥浆的添加剂。

另一种阴离子表面活性剂的硫酸酯盐是醇硫酸盐,它是硫酸化的直链高碳醇。醇的碳原子数以12~18为最适宜。较短链的月桂醇(C_{12} 醇)硫酸钠盐具有较强的亲水性,故在低温时水溶性和去污力均良好,而长链的十八醇硫酸钠盐却难溶于水,在热水中其水溶性和去污力仍然较差。但同样具有18个碳原子的油醇硫酸钠盐,由于分子中有弱亲水性的不饱和双键,其水溶性和去污性明显好转。由于这类表面活性剂具有良好水溶性和去污力,且其水溶液呈中性,所以主要用于手工餐具洗涤剂和香波中。其缺点是当水溶液呈酸性时易发生水解,产生原来的高碳醇。此外,高温时这类表面活性剂也易分解。属硫酸酯盐的阴离子表面活性剂还有一种是醇醚硫酸盐,即硫酸化的聚氧乙烯高碳醇,通常是 $C_{12}\sim C_{15}$ 醇在硫酸化前掺合3mol环氧乙烷进行聚氧乙烯化,它的抗硬水能力比醇硫酸盐还强,因为分子中的聚氧乙烯链改善了它的水溶性。

关于阴离子表面活性更详细的介绍可参考文献[2],它的部分中译本为文献[3]。

2. 阳离子表面活性剂

与阴离子表面活性剂相反,阳离子表面活性剂的亲水基是阳离子,而且这一亲水基绝大部分是铵盐。据此,可以将阳离子活性剂分为二种类型:胺盐型和季胺盐型。前者包括伯胺盐、仲胺盐和叔胺盐,其亲油基大多是 $C_{12}\sim C_{18}$ 烷基。它在水中溶解度小,在酸性溶液中溶解度大,在碱性溶液中则易与碱作用生成不溶于水的胺。而季胺盐型的阳离子表面活性剂则在水中溶解度较大,在酸碱性水溶液中大多稳定,即不受pH变化的影响。

由于阳离子表面活性剂在水中带正电荷,而通常在水介质中的固体表面是带负电荷,因此它很容易吸附在固体表面上形成一层表面膜,使固体表面改性。根据阳离子表面活性剂的种类以及吸附表面的性质,这一吸附层起到以下特殊的优良作用:

(1) 疏水作用:由于固体表面通常带负电而呈现出亲水性,当它吸附阳离子表面活性剂时,使亲水性表面变成疏水性的表面。因而,阳离子表面活性剂常用作矿物浮选剂,使矿粉表面变成疏水性,附着于气泡浮选出来。另外,它也可作沥青乳化剂,它的加入会使常温下的沥青分散于水中形成沥青乳状液,铺洒在路面时能强烈吸附在石料特别是硅酸盐石料表面上使成为亲油性,因而沥青牢固地粘附在石料上。同时,由于沥青乳液中阳离子表面活性剂的“损失”而发生“破乳”,使沥青更容易铺在路面上,从而达到节约能源、保护环境和降低成本的目的。要进一步了解,可参阅文献[4]。

(2) 柔软作用:纺织工业使用较大量的阳离子表面活性剂,首先是用作柔软剂。所谓柔软剂是指具有减少纤维表面摩擦性质的表面活性剂,其亲油基多为 $C_{12}\sim C_{18}$ 的烃链,一般使用 C_{16} 和 C_{18} 最多。由于纤维表面是亲水的,其摩擦系数很高,当吸附阳离子表面活性剂后,亲油基都向外整齐地排列,在纤维表面上形成一层油性吸附层,这样就使纤维间的摩擦变成亲油基之间相互滑动,就好像在两块摩擦片之间加入润滑油一样,使纤维表面摩擦系数大大降低,从而使纤维柔软平滑。

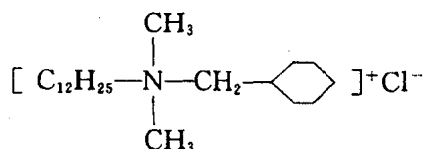
(3) 抗静电作用:羊毛、合成纤维等物体摩擦后都会带电,因为它本身是绝缘体,所产生的电荷不能传导出去而贮存起来。在干燥天气里穿合成纤维的衬衣,有时会发生劈啪声,在暗处还可以看到火花。有时由于静电作用,使纤维丝之间相互排斥而膨胀,使合成纤维织物不能收拢在一起。然而,抗静电剂加入后,被吸附于合成纤维表面上,使其表面改性而且表面摩擦效果减弱,物体难于产生摩擦静电;另一原因是吸附在表面上的阳离子表面活性剂容易吸湿,且本

身就是导电离子,因而使合成纤维的表面变成导体,摩擦产生的电荷立即散逸到远处,不再聚集生电。以上二点可进一步参阅文献[5]。

(4) 防腐蚀作用:阳离子表面活性剂可防止管道内的腐蚀。脂肪胺可以随水蒸气挥发,因此它可以随水蒸气进入管道和换热器中,以离子端吸附在金属表面上而形成单分子吸附保护层。这样,可防止痕量的氧和二氧化碳造成的腐蚀。此外,还能使已有的锈分解和脱落,使换热器达到良好的热传递。

(5) 沉淀蛋白质作用:蛋白质有多个游离羧基,甚至还有部分的磺酸基,阳离子表面活性剂通过阳离子交换作用与它们相结合,使溶解的蛋白质沉淀出来。在制造某些抗菌素时,常利用这种作用来分离蛋白质。

(6) 杀菌作用:著名的阳离子杀菌剂是十二烷基二甲基苄基氯化铵



它首先使蛋白质沉淀,然后杀死微生物。然而,只有短烷基链的才有足够杀菌作用,因为这些阳离子表面活性剂能穿过微生物的外壳,在细胞内发挥作用。在窄的烷基链范围内,其杀菌作用可达最大值,如烷基二甲基苄基氯化铵约在 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{14}$ 时,二烷基二甲基氯化铵则在 $\text{C}_8\sim\text{C}_{10}$ 时,达杀菌最大值。

此外,阳离子表面活性剂还可用作蔗糖汁的澄清剂或防止化肥结块的分散剂,在膏霜类化妆品中可使皮肤有舒适感,并能改进其它表面活性剂与皮肤的相容性。关于阳离子表面活性剂更详尽介绍可参阅文献[6,7]。

3. 两性表面活性剂

这类表面活性剂开发较迟,产量也不大,主要原因是成本高,价格较昂贵。然而,它的应用范围却逐渐拓宽,因为它具有其它表面活性剂无法代替的优点,这足以弥补其价格上所造成的损失。

两性表面活性剂分子同时具有阳离子和阴离子两部分,当溶液的 pH 值在其等电点(pI)左右发生改变时,分子呈现出不同离子特性;当 $\text{pH}<\text{pI}$ 时呈现出阳离子表面活性剂的性质;当 $\text{pH}>\text{pI}$ 时则呈现出阴离子表面活性剂的性质。由于它具有两种离子基团,因而具有多功能团的特性。与单一型的表面活性剂比较,它具有下列一些优点:①毒性低;②对皮肤刺激性小;③良好的生物降解性;④良好的杀菌及抗微生物能力;⑤优良的抗静电性;⑥良好的柔软平滑性;⑦耐硬水性好;⑧对金属有缓腐蚀、防腐等性能。

按照表 1-3 的分类,两性表面活性剂分为氨基酸型及甜菜碱型。R 为 $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$ 的烷基。甜菜碱型包含胺基甜菜碱型和酰胺基甜菜碱型二种。它们具有良好的水溶性,不论在酸性、中性或碱性介质中都能很好地溶于水,即使在等电点时也不出现沉淀,因此在任何 pH 值下均可使用。另外,它形成的泡沫比较稳定,并具有良好的润湿性、渗透性,对皮肤的刺激性较小,适用于作洗涤剂和洗发香波。至于氨基酸型,则包含有仲胺类和叔胺类,它们在酸性介质中呈现阳离子型表面活性剂的性质,而在碱性介质中呈现阴离子型的性质。随着其分子结构中功能团的种类、位置和数目的不同,它们所呈现出的性质也有所不同。这类化合物的等电点范围约为 2~4.7 左右,这时它们的阳离子型性质和阴离子型性质处于平衡状态,亲水性减少,并有可能出现沉淀。下面介绍它们的几种主要用途:

(1) 洗涤剂。目前应用最广的家庭洗涤剂为阴离子型和非离子型两类。虽然它们具有良好的去污能力,但它们要求水质中的钙、镁离子浓度小于 0.1ppm,而且还要求在一定温度下使用。而两性表面活性剂对水的硬度不敏感,即使在电解质或海水中也具有优异的去污性能和起泡能力,在冷水中也表现出较好的洗涤效果。

(2) 洗发香波。由于多数两性表面活性剂的结构与蛋白质相似,所以它对于皮肤、毛发特别是眼睛(眼角膜)的刺激性极小,毒性也较低,发泡性能强,使头发保持柔软,有一定杀菌能力等,因此广泛用于香波、化妆品及果蔬、餐具洗涤剂中。

(3) 乳化剂。过去,化妆品中乳化剂多用非离子型表面活性剂,但它没有防腐、杀菌效能。现在新开发的一些两性表面活性剂既可作乳化剂,又可作防腐剂和杀菌剂。新开发的两性表面活性剂能使化妆品中的颜料、香料等助剂处于稳定的分散状态,对皮肤具有良好的清洗和杀菌效果,对皮肤上轻微伤痕能起保护作用。含磷酸基一类乳化剂,对皮肤还有一定营养滋润作用。

(4) 杀菌剂。Tego 型两性表面活性剂的杀菌能力较强,对大肠杆菌和葡萄状球菌的杀菌能力都较 1227 型阳离子表面活性剂强,而它的毒性低,只为阳离子型的 1/60,约为苯酚的 1/20。它对蛋白质、电解质都比较稳定,对皮肤刺激性小,因此可作为外科手术、食品、病房、餐具等杀菌消毒剂。

此外,两性表面活性剂还能有效地降低纤维间的摩擦系数,具有优良的柔软效果和抗静电效应。它还可以配制乳化去垢剂、低泡喷淋清洗剂、除锈剂、链条润滑剂、高泡重垢清洗剂、铝制品擦亮剂等。

最后,还要介绍一下两性表面活性剂的二个特性:

(1) 生物降解性:生物降解是利用微生物将有机碳化物转化为细胞物质,最后它通常被分解成为二氧化碳和水。目前,环境污染正引起各国的关注,因而表面活性剂的生物降解性也引起重视。实验证明:直链烷基苯磺酸盐、烷基苯磺酸盐及聚氧乙烯烷基硫酸酯的生物降解度十天后分别为 10%,55%和 88%,但两性表面活性剂一般可达 95%~100%。关于表面活性剂的生物降解可参阅专著[8]。

(2) 相容性和协同效果:这是指不同类型表面活性剂共同混合使用时能否得到优越的性能。有些不同类型离子表面活性剂混合使用会使其性能下降,但两性表面活性剂却可以同阳离子、阴离子以及非离子表面活性剂混合使用,具有优良的配伍性和协同效果。关于这一问题将在第五章讨论。

若要对两性表面活性剂有更多了解,可参阅文献[9,10,11,12]。

4. 非离子表面活性剂

非离子表面活性剂在数量上是仅次于阴离子表面活性剂而大量被使用的产品,随着石油化工的发展,原料成本不断降低,消费量逐步增长,产量也逐步增大。

非离子表面活性剂在水中不电离,亲水基主要是羟基—OH 和醚基—O—,故亲水性极弱。因此,只靠一个羟基或醚键结合是不能将很大的亲油基溶于水,要使它具有水溶性,就必须有多几个这样的含氧亲水基。另外,由于它在溶液中以分子状态存在,所以稳定性高,不易受强电解质存在的影响,也不易受酸、碱的影响,在固体表面也难以发生强烈吸附。此外,它有较好的相容性,与其它类型的表面活性剂能很好地混合使用。

非离子表面活性剂产品多呈液状或浆状。按其亲水基可分为:聚氧乙烯型(即聚乙二醇型)— $(C_2H_4O)_n$ —和多元醇型。聚氧乙烯型的亲水基主要是聚氧乙烯基,而它的引入是通过环氧乙烷的加成。因此,环氧乙烷加成越多,其亲水性越强,就越易溶于水。它在水中溶解是通

过醚键中的氧原子与水中的氢以微弱的氢键力结合。当温度升高时,结合的水则逐渐脱离,因而亲水性逐渐减弱,变为不溶于水。多元醇型的非离子表面活性剂是在多元醇(如丙三醇、季戊四醇、蔗糖、山梨醇等)的分子上附有高级脂肪酸类的亲油基而构成,因而有多个亲水的羟基。虽然有多个羟基,但由于其亲水性很弱,故这类表面活性剂多不溶于水,大部分在水中呈乳浊状或分散状态,因此很少作为洗涤剂和渗透剂来使用。这里介绍三种最常用的产品:

(1) 蔗糖酯:它是六十年代发展起来的,是以蔗糖分子中游离羟基为亲水基,以天然油脂中的脂肪酸为亲油基而构成的,是一种安全、无毒、无刺激、无污染的,百分之百生物降解的非离子表面活性剂。它一般为白色粉状、块状、蜡状固体,也有无色或微黄色粘稠状,无臭味与异味,易溶于乙醇、丙酮和其它有机溶剂中,无明显的熔点,熔化时易分解发黑。蔗糖酯具有较好的相容性,可与其它表面活性剂混合使用并增强其效果。它在弱酸、弱碱及盐溶液中有一定稳定性。蔗糖酯最大特点是其 HLB 值范围宽,可从 1 到 15。在制备过程中通过简单改变原料种类及调节蔗糖单酯、双酯及三酯的比例就可以得到不同 HLB 值,得到不同性能的产品。蔗糖单酯、双酯及三酯分别由 1mol 蔗糖与 1mol、2mol 及 3mol 的脂肪酸构成,而成品蔗糖酯多为三者混合物。单酯含量越高,其亲水性越强;而双酯或三酯含量越高,其亲油性越强。因此,该产品适应性强,应用范围广。另外,它还具有低泡、洗涤后的织物手感好、残留洗涤剂量少等优点,并能洗掉农药和细菌等污染物,能抑制细菌的滋长,特别对皮肤有保护作用。它被食入人体内,经消化后产生脂肪酸和蔗糖,还有营养。所以,它可用于轻化工、食品、医药等工业。

表 1-4 列出了商品系列蔗糖酯的成分及 HLB 值。而表 1-5 列出一些蔗糖酯的物理性能。

表 1-4 商品蔗糖酯的 HLB 值⁽¹³⁾

商品名称	HLB	酯分布(%)		成 份
		单酯	双酯以上	
F-10	1	0	100	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
F-20	2	10	90	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
S-370	2~3	20	80	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
S-570	5	30	70	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
F-50	6	30	70	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
S-770	7	40	60	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
F-70	8	40	60	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
S-970	9	50	50	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
F-90	9.5	45	55	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
S-1170	11	55	45	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
F-110	11	50	50	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
F-140	13	60	40	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
S-1570	14~15	70	30	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
F-160	约 15	约 70	约 30	硬化牛油脂肪酸蔗糖酯
P-1570	14~15	70	30	软酯酸(约 70%)硬脂酸(约 30%)酯
P-1670	16	75	25	软酯酸(约 70%)硬脂酸(约 30%)酯
LWA-1540	15	70	30	椰子油酸蔗糖酯
OWA-1570	15	70	30	油酸蔗糖酯(约 70%)

表 1-5 一些蔗糖酯的物理性能⁽¹⁴⁾

单酯的种类	$[\alpha]_D^{20}$ (乙醇中)	软化点 °C	表面张力/ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$				界面张力/ $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$			
			1%	0.2%	0.1%	0.05%	1%	0.2%	0.1%	0.05%
月桂酸酯	+42.5°	90~91	33.4	33.5	33.7	35.6	7.6	7.1	7.9	8.4
豆蔻酸酯	+42.2°	67~69	33.1	33.1	34.8	34.8	7.3	6.3	7.0	7.4
软脂酸酯	+39.8°	60~62	33.7	33.7	33.7	35.0	6.3	5.9	6.2	6.2
硬脂酸酯	+39.4°	52~53	33.5	33.1	34.0	33.7	6.2	6.6	7.7	7.2
油酸酯	+37.6°	50~54	31.8	30.8	31.5	32.7	5.4	5.0	5.0	6.2

注：(1) $[\alpha]_D^{20}$ 指 20°C 下折射率；(2) 表面张力指室温下水溶液；(3) 界面张力指室温下水—药用润滑油界面。

通常蔗糖酯有如下的用途：

①乳化剂：由于蔗糖单酯的 HLB 值在 10~16，双酯是 7~10，三酯为 3~7，它们的适当配合可得任意的 HLB 值。作 O/W 型乳化剂宜使用 HLB 6~16 的产品，而作 W/O 型乳化剂则宜使用 HLB 3~6 的产品。作为乳化剂，特别是 O/W 型乳化剂，它具有较大稳定性。低 HLB 值蔗糖酯具有良好的冷藏稳定性及高温稳定性；而高 HLB 值的蔗糖酯则具有冻结—解冻稳定性及耐酸、耐碱性，而且还具有防止蛋白质沉淀的作用。

②控制结晶：低 HLB 值的蔗糖酯可阻碍油脂的晶体成长，从而阻止其酸值上升；而在水中，高 HLB 值的蔗糖酯可阻碍糖类及亲油性表面活性剂的晶化。目前它已在制糖工业中得到应用，在煮糖时加入蔗糖酯可降低固—液界面摩擦力，消除液体中泡沫，降低粘度，促进传质过程进行，易得到均匀、整齐、细致的晶粒。

③润滑、分散作用：低 HLB 值蔗糖酯可用作糖果压片(粒)的润滑剂；而高 HLB 值的可提高粉末状食品的溶解性和分散性。单酯含量越高，脂肪酸链越短，其亲水性越好，HLB 值越高。

④抗老化剂：由于蔗糖酯亲水性强，且能与淀粉结合，防止其再结晶，故可作为优质抗老化剂，可应用于面包、蛋糕、面条、牛奶冰淇淋中。

此外，它还可以作为洗涤剂、增溶剂、发泡剂以及杀菌剂等，更详细资料可参阅文献[15, 16, 17, 18, 19]。

(2) Span 和 Tween: Span 是失水山梨醇脂肪酸酯类非离子表面活性剂的商品名，呈白色或黄色的液状或蜡状。其亲水基为失水山梨醇，而亲油基为脂肪酸，即十八酸、十八烯酸、十六酸、十四酸和十二酸等。它在水中不生成离子，因而也不会分解成失水山梨醇及脂肪酸。Span 和环氧乙烷加成制得聚氧乙烯山梨醇脂肪酸酯，其商品名称为 Tween，也呈白至黄色液状或蜡状。Span 和 Tween 系列产品的化学成分、HLB 值及熔点已列入表 1-6 中。由于它们可以混合使用，因此可以配制出不同 HLB 值的混合表面活性剂系列供不同要求使用。

关于非离子表面活性剂的更详细介绍，可参阅参考文献[20]。以下讨论一些特殊类型的表面活性剂。

5. 高分子表面活性剂⁽²¹⁾

通常的表面活性剂几乎全是分子量为几百的低分子量物质，而分子量在数千以上有表面活性机能的物质一般称为高分子表面活性剂。高分子表面活性剂的结构特点是亲油基和亲水基作为链段以嵌段和接枝的形式结合成双亲性聚合物。它可分成天然的、半合成的和合成的三种，它们可以分别属于阴离子型、阳离子型和非离子型，如表 1-7 所示。