

表面活性剂和洗涤剂

制备 性质 应用

梁梦兰 编著

科学技术文献出版社

17F39/28
12

表面活性剂和洗涤剂

——制备 性质 应用

梁梦兰 编著



科学技术文献出版社

(京)新登字130号

内 容 简 介

本书是关于表面活性剂合成制造、性质与应用的综合性专著。第一篇叙述了各种主要的阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和非离子表面活性剂的化学合成和工业制造及其用途；第二篇叙述了表面活性剂的基本物理化学性质——表面（界面）吸附和在溶液中形成胶团，以及由此产生的润湿、加溶、乳化、泡沫、洗涤等作用；第三篇叙述了各种洗涤制品的配方和制造技术及洗涤剂配方的发展趋势，说明了表面活性剂在洗涤剂制造业中的应用。

本书可作为高等院校有关专业的教材和教学参考书。亦适合有关从事生产及科研单位的科技人员和管理人员阅读。

表面活性剂和洗涤剂

——制备 性质 应用

梁梦兰 编著

科学技术文献出版社出版

(北京复兴路15号 邮政编码100038)

北京市燕山联营印刷厂印刷

新华书店科技发行所发行 各地新华书店经售

*

787×1092毫米 16开本 1.5印张 786千字

1990年8月第1版 1992年5月第2次印刷

印数：10001—15000册

科技新书目：273—124

ISBN 7-5023-1241-2/TQ·10

定 价：25.00元

前 言

表面活性剂工业是上世纪30年代发展起来的一门新型化学工业，并继续向高技术方向发展。随着石油化学工业的发展，表面活性剂的产量和品种不断增加，并已成为国民经济的基础工业之一，它在工业、农业、国防，特别是在人民生活中都有着广泛的应用。许许多多按一定的配方制造的产品或商品中都或多或少的含有表面活性剂，诸如：各种乳化剂、润湿剂、渗透剂、破乳剂、防锈剂、抗静电剂、柔软剂、平滑剂、洗涤剂、化妆品等等。在一些配方中，表面活性剂的加入量比较高，是配方的必要组分；在另一些配方中，表面活性剂的加入量很少，但往往能起到降低消耗、节约能源、提高质量等关键作用，具有“工业味精”的称号。

目前国外表面活性剂已有5000多个品种，商品牌号达万种以上，1980年世界表面活性剂产量已达800万吨。目前国内表面活性剂工业正处于发展阶段，品种、产量和应用均不能满足需求，尚需下大气力发展。

鉴于表面活性剂工业及有关科学技术的发展日臻成熟，近年来国外出版的有关表面活性剂的专著不断增多。美国Marcel Dekker Inc.出版的由Martin J. Schick和Frederick M. Foukes主编的表面活性剂科学丛书，自1967年出版了第一卷《非离子表面活性剂》(Nonionic Surfactants)以来，现已出版了30卷，其中19卷之后的各卷均为1987年以后出版的。由此丛书的规模可以看出“表面活性剂”这一课题的研究和著述是多么活跃，它所涉及的内容又是多么浩瀚。

本书最初是作为北京轻工业学院化工系精细化工专业的一门专业课教材而编写的，在出版时又做了一些修订。本书共分三篇：第一篇按表面活性剂亲水基团和亲油基团的结构，叙述了各种重要的阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和非离子表面活性剂的化学合成和制造工艺，并简述了其用途。鉴于我国基础化学工业比较薄弱，制造表面活性剂的原料比较缺乏，在本篇中结合各类表面活性剂的制造还述及了各类表面活性剂原料的制造工艺。由此可以了解表面活性剂原料对其结构及性能的影响，并可以看出精细化工与石油化工之间的联系；第二篇以表面活性剂合成及结构方面的知识为基础，介绍了表面活性剂的基本物理化学性质和作用，为科技人员在配方中选择和使用表面活性剂提供了理论依据。表面活性剂的应用是非常广泛的，而用量最大的方面是按一定的配方配制各种洗涤制品。这主要包括家用洗涤剂、个人盥洗卫生用品、日常生活中使用的各种专用清洗剂和各种工业清洗剂；第三篇介绍了不同形态和不同用途的洗涤制品的配方和成型技术。

表面活性剂和洗涤剂在使用过后需要排放，随着使用量的增加，表面活性剂的生物降解及其对环境和人体的影响问题日益受到人们的重视。Martin J. Schick等主编的表面活性剂科学丛书的第三卷为《表面活性剂的生物降解作用》(Surfactant Biodegradation)。此卷经修订、再版为该丛书的第18卷，在该丛书已出版的30卷中，这是唯一的经修订和扩充后再版的一卷，这足以说明科学家和工业界对表面活性剂生物降解问题及环境问题的关注。本书没有涵括这方面的内容，读者如有需要，请参考上述专著。

本书编写过程中得到了多方面的关心与帮助，对于北京轻工业学院化工系主任徐理阮教

授及有关的院教务处和系领导，对于中国洗涤用品工业协会和北京日化学会的有关领导所给予的支持与帮助，表示衷心感谢。对于我院精细化工教研室现在的同事们及石油化工科学研究院的许多老同事，在多年的科研与教学工作中所给予的真诚合作与帮助，致以诚挚的谢意。

因本人水平及经验所限，书中难免有不当甚至错误之处，敬请各位读者批评指正。

作者 梁梦兰 1989年9月

目 录

第一章 绪论	(1)
§ 1.1 界面和表面	(1)
§ 1.2 表面张力	(1)
§ 1.3 表面活性、表面活性剂和洗涤剂	(5)
§ 1.4 表面活性剂的分子结构特点与分类	(6)
§ 1.5 表面活性剂发展概况及应用	(8)
附录 表面张力的测定	(10)
参考文献	(20)

第 I 篇 表面活性剂的合成和制造工艺

阴离子表面活性剂 (21)

第二章 羧酸盐类表面活性剂 (21)

§ 2.1 脂肪酸	(21)
§ 2.2 制皂及皂类表面活性剂	(30)
§ 2.3 疏水基通过中间键与羧基连接的表面活性剂	(37)

参考文献 (41)

第三章 磺酸盐类表面活性剂 (42)

§ 3.1 概述	(42)
§ 3.2 以石油为基础的原料	(44)
§ 3.3 烷基苯磺酸盐 (ABS, LAS)	(59)
§ 3.4 烷基磺酸盐	(95)
§ 3.5 烯基磺酸盐	(102)
§ 3.6 其它磺酸盐类表面活性剂	(111)

参考文献 (122)

第四章 硫酸酯盐类表面活性剂 (126)

§ 4.1 概述	(126)
§ 4.2 脂肪醇的合成与制造	(127)
§ 4.3 硫酸酯(盐)表面活性剂的合成与制造	(136)
§ 4.4 仲烷基硫酸盐	(144)
§ 4.5 硫酸酯(盐)的性质与应用	(146)
§ 4.6 硫酸化油、硫酸化脂肪酸及酯	(149)

参考文献 (151)

第五章 磷酸酯(盐)类表面活性剂 (153)

§ 5.1 概述	(153)
§ 5.2 磷酸酯(盐)表面活性剂的合成	(153)

参考文献	(158)
第六章 阳离子表面活性剂	(159)
§ 6.1 概 述	(159)
§ 6.2 脂肪胺的合成与制造	(160)
§ 6.3 开链季铵盐类阳离子表面活性剂	(166)
§ 6.4 杂环类阳离子表面活性剂	(168)
§ 6.5 亲油基通过中间键连接的阳离子表面活性剂	(172)
§ 6.6 聚合型阳离子表面活性剂	(176)
§ 6.7 镕盐阳离子表面活性剂	(177)
参考文献	(182)
第七章 两性离子表面活性剂	(184)
§ 7.1 概 述	(184)
§ 7.2 两性咪唑啉衍生物	(186)
§ 7.3 表面活性甜菜碱	(196)
§ 7.4 氨基酸类表面活性剂	(207)
§ 7.5 卵磷脂	(213)
参考文献	(218)
第八章 非离子表面活性剂	(220)
§ 8.1 概 述	(220)
§ 8.2 环氧乙烷	(221)
§ 8.3 聚氧乙烯型非离子表面活性剂	(225)
§ 8.4 多元醇类非离子表面活性剂	(246)
§ 8.5 含氮的非离子表面活性剂	(258)
§ 8.6 聚醚-聚氧乙烯聚氧丙烯嵌段聚合物	(265)
参考文献	(270)
第九章 特种表面活性剂	(272)
§ 9.1 氟碳表面活性剂	(272)
§ 9.2 硅表面活性剂	(275)
§ 9.3 高分子表面活性剂	(276)
参考文献	(277)

第Ⅱ篇 表面活性剂的物理化学性质和作用 (279)

第十章 表面活性剂在界面上的吸附	(279)
§ 10.1 吸附	(279)
§ 10.2 Gibbs吸附——表面活性剂在溶液表面的吸附	(279)
§ 10.3 表面活性剂在溶液表面上的吸附状态	(282)
§ 10.4 表面张力最低值现象	(286)
§ 10.5 表面张力的时间效应	(288)
§ 10.6 表面活性剂在固/液界面上的吸附	(290)

参考文献.....	(299)
第十一章 表面活性剂在溶液中的状态.....	(300)
§ 11.1 表面活性剂溶液的一些性质.....	(300)
§ 11.2 胶团化作用.....	(302)
§ 11.3 胶团的结构、形状和大小.....	(304)
§ 11.4 临界胶团浓度及其与表面活性剂化学结构的关系.....	(311)
§ 11.5 表面活性剂的加溶作用.....	(321)
§ 11.6 表面活性剂的非水溶液.....	(326)
§ 11.7 胶团催化和相转移催化.....	(330)
参考文献.....	(335)
第十二章 同系物及添加剂对表面活性剂溶液性质的影响.....	(337)
§ 12.1 同系物.....	(337)
§ 12.2 无机电解质.....	(340)
§ 12.3 极性有机物.....	(343)
§ 12.4 非离子表面活性剂与离子表面活性剂的混合物.....	(348)
§ 12.5 阳离子表面活性剂与阴离子表面活性剂混合物.....	(350)
§ 12.6 水溶性高分子化合物.....	(354)
参考文献.....	(356)
第十三章 润湿.....	(358)
§ 13.1 概述.....	(358)
§ 13.2 润湿过程.....	(358)
§ 13.3 接触角与润湿方程.....	(360)
§ 13.4 固体表面的润湿性质.....	(362)
§ 13.5 表面活性剂的润湿作用.....	(364)
参考文献.....	(366)
第十四章 乳状液.....	(367)
§ 14.1 概述.....	(367)
§ 14.2 乳状液的配制方法与乳化设备.....	(368)
§ 14.3 乳状液的一般性质.....	(371)
§ 14.4 乳状液的类型鉴别和影响因素.....	(372)
§ 14.5 乳状液的稳定性.....	(388)
§ 14.6 破乳.....	(391)
§ 14.7 微乳状液.....	(392)
参考文献.....	(394)
第十五章 泡沫.....	(396)
§ 15.1 泡沫的形成.....	(396)
§ 15.2 泡沫的稳定性.....	(396)
§ 15.3 泡沫性能的测定.....	(399)
§ 15.4 泡沫的应用和消泡.....	(401)
参考文献.....	(403)

第十六章 洗涤作用	(404)
§ 16.1 洗涤的基本过程.....	(404)
§ 16.2 污垢.....	(404)
§ 16.3 液体污垢的去除.....	(406)
§ 16.4 固体污垢的去除.....	(408)
§ 16.5 洗涤作用的影响因素.....	(410)
§ 16.6 洗涤力的测定.....	(414)
§ 16.7 干洗.....	(416)
参考文献.....	(416)

第Ⅲ篇 合成洗涤剂的配方与制造.....(419)

第十七章 洗涤助剂的作用及洗涤剂的分类与发展趋势	(419)
§ 17.1 洗涤助剂的作用.....	(419)
§ 17.2 洗涤剂分类.....	(419)
§ 17.3 洗涤剂配方的发展趋势.....	(420)
第十八章 无机洗涤助剂	(422)
§ 18.1 磷酸盐类.....	(422)
§ 18.2 硅酸钠.....	(425)
§ 18.3 碳酸钠.....	(426)
§ 18.4 硫酸钠.....	(426)
§ 18.5 过氧酸盐.....	(426)
第十九章 三聚磷酸钠代用品	(429)
§ 19.1 有机螯合物助剂.....	(429)
§ 19.2 高分子电解质类助剂.....	(431)
§ 19.3 人造沸石.....	(432)
第二十章 其他有机洗涤助剂	(433)
§ 20.1 抗污垢再沉积剂.....	(433)
§ 20.2 荧光增白剂.....	(435)
§ 20.3 酶制剂.....	(437)
§ 20.4 助溶剂(增溶剂).....	(439)
§ 20.5 溶剂.....	(439)
§ 20.6 泡沫控制剂.....	(440)
§ 20.7 抑菌剂.....	(441)
§ 20.8 抗静电剂和织物柔软剂.....	(442)
洗涤助剂(十八、十九、二十章)参考文献.....	(443)
第二十一章 洗衣粉配方与成型	(445)
§ 21.1 一些国家的洗衣粉标准.....	(445)
§ 21.2 洗衣粉配方.....	(448)
§ 21.3 粉状洗涤剂的制造成型.....	(451)

第二十二章	液体洗涤剂配方	(464)
§ 22.1	轻垢型家用液体洗涤剂.....	(465)
§ 22.2	重垢型液体洗涤剂.....	(468)
§ 22.3	液体香皂.....	(473)
第二十三章	其它形态的洗涤剂配方	(476)
§ 23.1	浆状(或膏状)(Pastes)洗涤剂.....	(476)
§ 23.2	气溶胶(Aerosol)洗涤剂.....	(477)
第二十四章	一些专用洗涤剂配方	(479)
§ 24.1	机器洗涤餐具用的洗涤剂.....	(479)
§ 24.2	溶剂洗涤剂.....	(480)
§ 24.3	杀菌清洗剂.....	(482)
§ 24.4	地毯、软垫清洗剂.....	(483)
§ 24.5	家庭杂用清洁剂.....	(483)
第二十五章	工业清洗剂配方	(486)
§ 25.1	金属清洗剂和锅炉除垢剂.....	(486)
§ 25.2	油污清洗剂.....	(487)
§ 25.3	机、件冷洗剂.....	(488)
§ 25.4	汽车洗净剂和火车车厢、飞机外壳清洗剂.....	(489)
	参考文献	(490)

第一章 绪 论

§ 1.1 界面和表面

所谓界面是指物质相与相的分界面。

我们周围的各种物质，在一定条件下可以形成气、液、固三种聚集状态。界面类型取决于相互接触的两相物质的聚集状态。一般有：液-气、液-液、液-固、固-气、固-固等五种类型的界面。由于人的眼睛通常看不见气相，所以经常把有气相组成的界面（即液-气、固-气界面）叫作表面。由两相组成的系统有一个界面（或表面）；两相以上的系统可以有多个界面（或表面）。

界面不是一个简单的几何面，而是从一个相到另一个相的过渡层，具有一定的厚度，约几个分子厚。界面的性质与相邻的两个体相的性质不同，是由两个相邻体相所含物质的性质决定的。表面自由能或表面张力是描述表面状态的主要物理量。

§ 1.2 表 面 张 力

界面上的分子所处的状态与各相内部的分子所处的状态不同。体相内部分子受到周围分子的作用力，从统计平均来说是对称的。界面层上的分子，由于两相性质的差异，所受到的作用力是不对称的。如图1.1所示，液相分子B受到其周围分子的作用力是对称的，B分子在液相内移动不需要作功。液-气两相界面即液体表面的分子A所受的液相分子对它的引力要比气相分子对它的引力强，它所受的力是不对称的，结果产生了表面分子受到指向液体

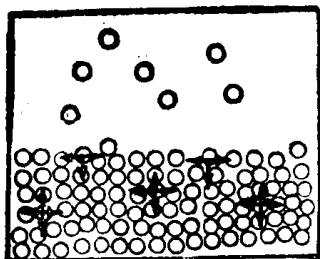


图1.1 液-气两相界面

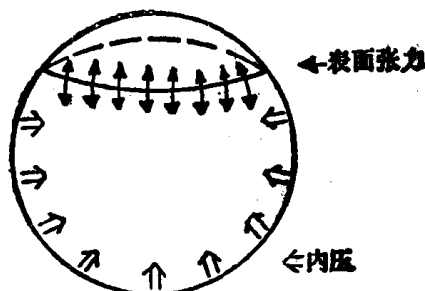


图1.2 内压与表面张力

内部并垂直于界面的引力。单位面积上的引力称为内压。由于内压的存在，表面分子比液相内的分子相对地不稳定，它有向液相内迁移的趋势，所以液体表面总有自动缩小的趋势。从能量上看，要将液相分子移到表面需要对它作功。这就说明要使体系的表面积增加，就必须对体系作功，也就是增加了体系的能量，体系就变得比较不稳定。为了使体系处于稳定状态，其表面积要取可能的最小值。所以水滴、汞滴，在不受外力的影响下，它的形状总是以球型为最稳定。

1107138

液体表面上的这种收缩倾向，犹如液体表面有一张绷紧的薄膜，这个膜的表面存在着使膜收缩的张力。图1.2中画出一个球形液滴，在液滴上划一圆周作分界面边缘，将表面分成上下两部分。由于表面有缩小的趋势，在边缘两边沿着表面的切线方向应有垂直于边缘的收缩力作用着，它们各自指向使表面收缩的方向。这种收缩张力的~~大小~~与边缘长度成正比。单位长度上的收缩张力称为表面张力，或界面张力。内压与表面张力产生的原因相同，但表现形式不一样。内压垂直作用于界面，表面张力是沿表面的切线方向，垂直作用于分界的边缘(见图1.2)。

图1.3所示的实验可清楚地看出表面张力的作用。图1.3为一个铂丝作成的框，框的一个边为可移动的铂丝。框上有一层液膜。如果不在可移动的铂丝上施加外力 f ，液膜将因表面张力的作用而缩小。在可移动的铂丝上施加外力 f ，才能使液膜稳定存在。以 γ 表示表面张力，可移动的铂丝长度为 L 。由于液膜有前后两个表面，因此边缘总长度为 $2L$ 。液膜达到平衡时所施外力 $f = 2\gamma L$ 。

$$\gamma = \frac{f}{2L} \quad (1.1)$$

γ 和 f 都是沿着液体表面的切线方向，垂直作用于界面边缘的，但方向相反。因此，表面张力可以定义为：垂直通过液体表面上任一单位长度，与液面相切的，收缩表面的力，叫作表面张力。

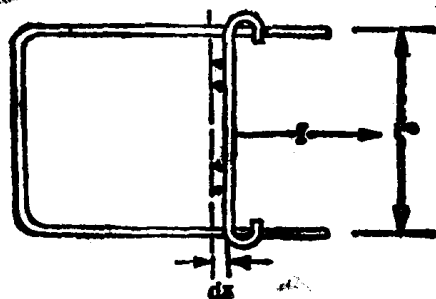


图1.3 表面张力和表面功

液体的表面张力是液体的基本性质之一。一定成分的液体，在一定的温度、压力下有一定的表面张力值。通常表面张力的单位用达因/厘米(dyne/cm)或牛顿/米(N/m)来表示。

液体收缩表面的趋势也可以从能量的角度来了解。如图1.3所示，外力 f 使铂丝移动距离为 dx ，液体表面积增加 dA 。

$$dA = 2L \cdot dx$$

$$dx = \frac{dA}{2L}$$

这时，外界对体系所做的表面功为 $-dw'$

$$-dw' = f \cdot dx$$

$$f = 2L\gamma$$

$$-dw' = \gamma dA$$

$$\gamma = - \frac{dw'}{dA} \quad (1.2)$$

此式表示增加单位表面积时，外界对体系所做的可逆表面功。在等温、等压可逆过程中，外

界对体系所做的最大可逆表面功，等于体系自由能的增值，即 $(dG)_{TP} = -dw'$ 。所以，表面张力也就是增加单位表面积时，液体表面自由能的增值，也叫作表面过剩自由能。由式(1.2)可以导出：

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{TP} \quad (1.3)$$

此时表面张力的单位可用尔格/厘米² (erg/cm²) 表示。

通常热力学所讨论的体系往往忽略表面部分，但在胶体化学中则不能如此，因体系的表(界)面很大，如乳状液体系、泡沫体系等。实际上，一个体系的任何广延数量 y 都应为

$$y = y^b + y^s \quad (1.4)$$

其中上角 b (bulk) 及 s (surface) 分别表示体相的(内部的)及表面的量。

对于一个开放体系，在一般情况下略去表面作用时，体系内能的微小，可逆变化可用下式表示：

$$dU = TdS - PdV + \sum \mu_i dn_i \quad (1.5)$$

其中 T 为温度； S 为熵； P 为压力； V 为体积； μ_i 为组分 i 的化学势， n_i 为组分 i 的摩尔数。实际上体系有表面存在时。表面作用和表面功不能忽略。故：

$$\begin{aligned} U &= U^b + U^s \\ dU &= dU^b + dU^s \\ &= TdS - pdV + \sum \mu_i dn_i + \gamma dA \end{aligned} \quad (1.6)$$

γ 为表面张力， A 为表面积，其他符号同前。体系处于平衡状态时，表面和内部的 T 、 P 及 μ_i 皆相等。自上式，表面张力可定义为：

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A} \right)_{SV, n_i} \quad (1.7)$$

其物理意义是在恒容、恒熵的封闭体系中，增加单位表面积。体系内能的增值。

根据Helmholtz功函(F)和Gibbs自由能(G)的定义，同理可得到

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{TV, n_i} \quad \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{TP, n_i} \quad (1.8)$$

仅考虑表面部分，则式(1.5)、(1.6)可写为：

$$\gamma = \left(\frac{\partial U^s}{\partial A} \right)_{S^s V^s, n_i^s} \quad (1.9)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial F^s}{\partial A} \right)_{TV^s, n_i^s} \quad (1.10)$$

$$\gamma = \left(\frac{\partial G^s}{\partial A} \right)_{TP, n_i^s} \quad (1.11)$$

式(1.7)至(1.11)皆可作为表面张力的热力学定义。其物理意义为：在指定条件下，液面增加单位表面积时，体系表面部分的内能 U 、功函 F 、自由能 G 的增值。由于我们经常是在恒温、恒压下研究体系的表面性质，所以我们常采用的是式(1.11)的定义：液面增加单位表面积时，体系自由能的增值，所以一般文献中称 γ 为表面自由能。仅考虑表面部分时式(1.6)变为

$$dU^s = TdS^s - PdV^s + \sum \mu_i dn_i^s + \gamma dA \quad (1.12)$$

在恒温、恒压下将式(1.12)积分得：

$$U^s = TS^s - PV^s + \sum \mu_i n_i^s + \gamma A \quad (1.13)$$

$$G^s = \sum \mu_i n_i^s + \gamma dA \quad (1.14)$$

单位面积自由能为 Γ ，仅考虑表面部分时：

$$\Gamma^s = G^s/A = \sum \mu_i n_i^s/A + \gamma \quad (1.15)$$

$$\gamma = \Gamma^s - \sum \mu_i n_i^s/A \quad (1.16)$$

由式(1.16)可以看出 γ 一般不是表面的自由能，而与之相差 $\sum \mu_i n_i^s/A$ 。 γ 为这些处于表面上的分子与它们处于内部(体相)时相比所具有的自由能过剩值。 γ 实际上应称为表面过剩自由能，而表面自由能应是 Γ^s 。

表面过剩自由能(或表面张力)是液体体系的性质，其数值大小随体系的成分而异，并随温度而改变。一般液体的表面张力都在100达因/厘米以下。液体金属及熔盐表面张力高达几百至几千达因/厘米。一般液体的表面张力随温度上升而下降，少数金属液体(如铜、镉等)具有表面张力随温度而上升的性质。表1.1给出了一些液体的表面张力及对水的界面张力。表1.2给出了一些液体在不同温度下的表面张力。

表1.1

液 体	20℃时表面张力 (达因/厘米)	20℃液体对水的界面张力 (达因/厘米)
汞	485.0	375
水	72.80	-
四溴乙烷	49.67	38.82
硝基苯	43.38	25.66
硝基甲烷	36.82	9.66
溴 苯	36.26	39.82
油 酸	32.50	15.59
二硫化碳	31.38	48.36
苯	28.86	35.0
辛 酸	28.82	8.22
甲 苯	28.4	36.1
正辛醇	27.53	8.52
氯 仿	27.13	32.80
四氯化碳	26.66	45.0
甲基丙基甲酮	24.15	6.28
正辛烷	21.77	50.81
正己烷	18.43	51.10
乙 醚	17.10	10.70
蓖麻油	39.0	22.9
橄榄油	35.8	
棉子油	35.4	
液体石蜡	33.1	

表面张力的测定法有：

1. 滴重量法(滴体积法)

2. 环法

3. 吊片法
4. 毛细管法
5. 最大气泡压力法
6. 悬滴法（停滴法、滴外形法）
7. 测定低界面张力（ $10^{-1} \sim 10^{-6}$ 达因/厘米）可用旋滴界面张力仪。（spinning drop interfacial tensiometer）

表1.2 一些纯液体不同温度下的表面张力 单位: Nm^{-1}

	H_2O	CCl_4	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COOH
0°C	0.07564	0.0292	0.0316	0.0464	0.0240	0.0295
25°C	0.07197	0.0261	0.0282	0.0432	0.0218	0.0271
50°C	0.06791	0.0231	0.0250	0.0402	0.0198	0.0246
75°C	0.06350	0.0202	0.0210	0.0373		0.0220

§ 1.3 表面活性、表面活性剂和洗涤剂

水与绝大多数液体有机物质相比有较大的表面张力。在水中加入某种物质时，水溶液的表面张力会发生变化。根据大量实验结果，我们可以把各种物质水溶液的表面张力与浓度的关系归结为三种类型，如图1.4所示，以溶液浓度为横坐标，以表面张力为纵坐标，得到三种类型的曲线。一类是在溶液浓度很低时，表面张力随浓度的增加而急骤下降，表面张力下降到一定程度后，便下降缓慢或不再下降；当溶液中含有某些杂质时，表面张力可能出现最低点（如曲线a）。另一类是表面张力随浓度的增加逐渐下降（曲线b），第三类为表面张力随浓度的增加稍有上升（曲线c）。一般肥皂、洗涤剂、油酸钠等物质的水溶液有曲线a的性质；乙醇、丁醇、醋酸等物质的水溶液有曲线b的性质；而 KNO_3 、 NaCl 、 HCl 、 NaOH 等无机物水溶液有曲线c的性质。

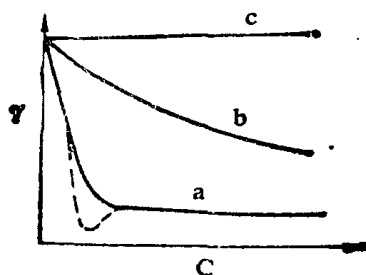


图1.4 各类物质水溶液的表面张力

就降低表面张力这一特性而言，我们把能使溶剂的表面张力降低的性质称为表面活性。对于水这一广泛使用的，极重要的溶剂，上述a、b两类物质称为表面活性物质，c类称为非表面活性物质。但a、b两类又有不同的特点，具有a型曲线的表面活性物质称为表面活性剂，以与具有b型曲线的表面活性物质相区别。这种区别有一定的实际意义和理论意义。就实际意义而言，a类物质即一般广泛应用的肥皂、洗涤剂、石油磺酸盐、乳化剂、破乳剂等，一

贯被称为表面活性剂，b类物质则否。就理论意义而言，二者的溶液结构有根本区别：a类物质在水溶液中，分子能发生缔合而生成“胶团”，b类物质则否。a类物质除具有较高的表面活性外，同时还具有润湿、起泡、乳化、洗涤、加溶等作用，而b类物质不具备这些作用。

综上所述我们可以给表面活性剂下这样一个定义：表面活性剂是这样一类物质，当它的加入量很小时，就能使溶剂（一般为水）的表面张力或液-液界面张力大大降低，改变体系的界面状态；当它达到一定浓度时，在溶液中缔合成胶团。因而产生润湿或反润湿、乳化或破乳、起泡或消泡、加溶、洗涤等作用，以达到实际应用的要求。

由上述定义可知，表面活性剂是一类具有一定功能特性的化合物或化合物的混合物，是一类特制专用化学品。它通常不作为最终制品或商品直接与使用者或消费者见面，而是作为最终制品或某种商品中的一个重要组分加以应用。由表面活性剂可以配制多种最终制品或商品，如洗涤剂、润湿剂、渗透剂、乳化剂、破乳剂、消泡剂、分散剂、絮凝剂、浮选剂、匀染剂、抗静电剂、柔软剂等。其中洗涤剂的必要组分是表面活性剂，我国表面活性剂的发展，在很大程度上是与洗涤剂密切相关的。所谓洗涤剂，是按一定的配方调制的产品，其配方的目的是提高去污力。洗涤剂的必要组分除表面活性剂，除必要组分外，还有助剂、促进剂、辅料、填充剂等辅助组分，详见第三编。

§ 1.4 表面活性剂的分子结构特点与分类

表面活性剂的种类很多，作用不同，应用的方面和范围不同，但它们的分子结构有一个共同特点。即：表面活性剂分子都是双亲化合物（Amphiphilic products）。分子具有不对称结构，由两部分组成，一部分易溶于水，具有亲水性质叫作亲水基（hydrophilic group）；另一部分不溶于水而易溶于油，具有亲油性质，叫作亲油基，亦叫疏水基（hydrophobic group）。可用图1.5表示：

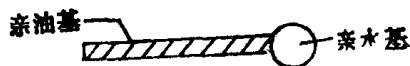


图1.5 表面活性剂的双亲分子结构

它的亲油基一般是由长链烃基构成，结构上的差别较小。一般包括下列结构：

- (1) 直链烷基 ($C_8 \sim C_{20}$)；
- (2) 支链烷基 ($C_8 \sim C_{20}$)；
- (3) 烷基苯基（烷基碳原子数为8~16）；
- (4) 烷基萘基（烷基碳原子数在3以上，烷基数目一般为2个，即二烷基萘）；
- (5) 松香衍生物；
- (6) 高分子量聚氧丙烯基；
- (7) 长链全氟（或氟代）烷基；
- (8) 全氟聚氧丙烯基（低分子量）；
- (9) 硅氧烷基等等。

亲水基部分的基团种类繁多，差别较大。表面活性剂性质的差异除与烃基大小、形状有关外，主要与亲水基的不同有关，因而表面活性剂的分类一般是以其亲水基团的结构为依据。即按表面活性剂溶于水时的离子类型来分类。

表面活性剂溶于水时，凡能离解成离子的叫作离子型表面活性剂，凡不能离解成离子的叫作非离子型表面活性剂。而离子型表面活性剂，按其在水中生成的表面活性离子种类，又可分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂，共四大类。每大类按其亲水基结构的差别又分为若干小类，见表1.3。

表1.3 表面活性剂的分类（以亲水基团结构为分类依据）

表面活性剂	离子型表面活性剂	阴离子表面活性剂	$R-COO^-Na^+$	羧酸盐	SAa
			$R-OSO_3^-Na^+$	硫酸酯盐	SAa
			$R-SO_3^-Na^+$	磺酸盐	SAa
			$R-OPO_3^-Na^+$	磷酸酯盐	SAa
		阳离子表面活性剂	$R-NH_2^+ \cdot HCl^-$	伯胺盐	SAa
			$R-\overset{\overset{CH_3}{ }}{N}^+ \cdot HCl^-$	仲胺盐	SAa
			$R-\overset{\overset{CH_3}{ }}{N}^+ \cdot HCl^-$	叔胺盐	SAa
			$R-\overset{\overset{CH_3}{ }}{N}^+ \cdot CH_3Cl^-$	季胺盐	SAa
		两性表面活性剂	$R-NHCH_2-CH_2COOH$	氨基酸型	SAa
			$R-\overset{\overset{CH_3}{ }}{N}^+ \cdot CH_2COO^-$	甜菜碱型	SAa
			$R-C \begin{matrix} \nearrow N^+ \cdot CH_2CH_2OH \\ \searrow N \cdot CH_2COO^- \end{matrix}$	两性咪唑啉型	
	非离子型表面活性剂		$R-O(-CH_2CH_2O)_nH$	聚氧乙烯型	
			$R-COOCH_2C \begin{matrix} \nearrow CH_2OH \\ \searrow CH_2OH \end{matrix}$	多元醇型	
			$R-O(C_3H_7O)_m-(C_2H_4O)_n-(C_3H_7O)_p-H$	环氧乙烷环氧丙烷共聚物	

按离子类型分

按亲水基种类分