

表面活性剂 基础及应用

杜巧云 葛虹 主编

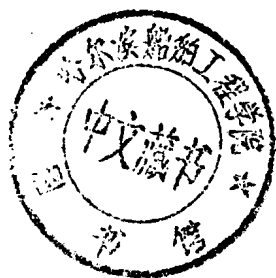


中国石化出版社

410141

表面活性剂基础及应用

杜巧云 葛虹 主编



中国石化出版社

内 容 提 要

本书以表面活性剂在生活、生产中的应用为主线，简述了表面活性剂有关基本理论、应用性能及参量测定方法，较详细地介绍了基本原料的制备和常用表面活性剂的性能、制备及应用，并列举了一定的应用实例，指出了新品种发展趋势。本书内容丰富，资料翔实，融科学性、知识性、系统性、实用性于一体，简明，针对性强。

本书可供从事表面活性剂、日用化工、精细化工的科研、开发、生产的初、中级技术人员阅读参考，亦可作为大专院校相应专业的教学用书或参考书。

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂基础及应用 / 杜巧云, 葛虹主编. —北京:
中国石化出版社, 1996 ISBN 7-80043-655-1
I. 表… II. ①杜…②葛… III. 表面活性剂—概论
IV. TQ423

中国版本图书馆CIP数据核字(96)第16499号

中国石化出版社出版发行
北京市东城区安外大街58号
邮编: 100011 电话: (010)64241850

北京北方印刷厂印刷
新华书店北京发行所经销

787×1092毫米 32开本 15.75印张 350千字 印4001—6000

1996年8月北京第1版 1997年8月北京第2次印刷

定价: 20.00元

前 言

表面活性剂应用极广。可以毫不夸张地说,它已涉及到各工业部门及人们生活的方方面面。

近些年来,虽然我国表面活性剂的研究开发、生产及应用已有了长足的进步,但和一些发达国家相比,仍有很大差距。在我国,无论是表面活性剂的品种、数量、质量,还是复配、应用技术都远难以满足人们日益提高的生活需求和工业发展的需要。因此,必须大力加强表面活性剂的研究、生产、应用及新产品的开发。

本书以理论为基础,以表面活性剂在生产、生活中的应用为主线,深入浅出,通俗易懂,特别适合于初、中级水平读者阅读。编此拙著,意在普及表面活性剂知识,促进和推动我国表面活性剂工业的发展。

本书共分7章。第一、二两章简述了表面活性剂基本理论及应用性能,它为后面的应用打下了一定的基础;第三、四、五章较详细地介绍了表面活性剂基本原料及主要品种的制备及表面活性剂在一些工业领域中的应用,并列举了一定量的应用实例;第六章介绍了一些重要参量的测定方法;最后一章简述了表面活性剂新品种的开发及发展前景。

本书共9人参加编写。其中,第一章由杜巧云编写,第二章由张心宽、王灵芝编写。第三章由马青兰、吉保明、王灵芝编写,第四章由葛虹、许培援、马青兰、吉保明编写,第五章由杜巧云、王文宣、张心宽、孙建军编写,第六章由孙建军、许培援编写,第七章由葛虹编写。本书由杜巧云、葛虹任主编,马青

兰、王灵芝、孙建军任副主编。全书由杜巧云负责统稿。

本书在编写过程中,得到了王宗仁副教授的支持;书稿完成后,由朱文会教授最后审定,在此一并表示衷心的感谢!

本书涉及多个学科,其专业知识较为广泛,限于作者的水平,书中错误及不当之处在所难免,恳请广大读者批评指正。

杜巧云

1996年2月于洛阳

目 录

第一章 表面活性剂概论	(1)
第一节 表面与表面张力	(1)
第二节 表面活性与表面活性剂	(3)
第三节 表面活性剂的分子结构特点	(5)
第四节 表面活性剂的分类	(6)
第五节 表面活性剂在溶液中的性质	(12)
第六节 亲水—亲油平衡	(17)
一、亲水—亲油平衡值	(17)
二、某些表面活性剂 HLB 值的计算	(20)
第七节 非离子型表面活性剂的浊点	(23)
第八节 表面活性剂的一般性质	(25)
一、溶解性	(26)
二、化学稳定性	(27)
三、毒性和杀菌力	(28)
四、生物降解性	(30)
第二章 表面活性剂应用性能	(32)
第一节 润湿作用	(32)
一、润湿作用	(32)
二、表面活性剂的润湿作用	(34)
三、影响润湿作用的因素	(36)
第二节 乳化作用	(38)
一、乳状液	(38)
二、表面活性剂的乳化作用	(41)
三、常见乳化剂及选择	(43)
四、破乳	(45)

第三节 分散作用	(46)
一、悬浮液与分散作用	(46)
二、分散剂的选用	(47)
第四节 起泡与消泡	(49)
一、泡沫的形成	(49)
二、影响泡沫稳定性的因素	(50)
三、消泡	(53)
第五节 增溶作用	(54)
一、增溶作用	(55)
二、影响增溶作用的因素	(57)
第六节 洗涤作用	(59)
一、洗涤作用的基本过程及机理	(60)
二、影响洗涤作用的因素	(63)
第三章 表面活性剂基本原料的制备	(66)
第一节 长链正构烷烃	(66)
一、概述	(66)
二、长链正构烷烃的制备	(67)
三、长链正构烷烃的氯化	(74)
第二节 高碳烯烃	(78)
一、概述	(78)
二、高碳烯烃的制备	(79)
第三节 脂肪醇	(86)
一、概述	(86)
二、脂肪醇的制备	(87)
三、脂肪醇制备方法的比较	(96)
四、山梨醇制备简介	(98)
第四节 脂肪酸及其衍生物	(98)
一、概述	(98)
二、天然脂肪酸的制备	(99)
三、石蜡氧化制脂肪酸	(101)

四、几种主要脂肪酰氯的制备	(103)
第五节 脂肪胺	(104)
一、概述	(104)
二、伯胺的制备	(105)
三、仲胺的制备	(107)
四、叔胺的制备	(108)
第六节 烷基酚	(112)
一、概述	(112)
二、壬基酚的制备	(112)
三、壬基酚制备方法的比较	(114)
第七节 烷基苯	(115)
一、概述	(115)
二、烷基苯的制备	(116)
三、烷基苯合成路线之间的关系	(120)
第八节 环氧乙烷及环氧丙烷	(121)
一、环氧乙烷	(121)
二、环氧丙烷	(126)
第九节 聚硅氧烷	(128)
一、概述	(128)
二、聚硅氧烷制备方法简述	(129)
三、几种常见聚硅氧烷的制备	(131)
第十节 碳氟化合物	(134)
一、概述	(134)
二、碳氟化合物的制备	(134)
第四章 常用表面活性剂概况及制备技术	(140)
第一节 阴离子型表面活性剂	(140)
一、硬脂酸钠	(140)
二、月桂酸钾	(143)
三、十二烷基苯磺酸钠	(144)
四、脂肪酸甲酯 α -磺酸钠	(149)

五、琥珀酸酯磺酸盐	(156)
六、1,2-二正丁基萘-6-磺酸钠	(160)
七、亚甲基双萘磺酸钠	(161)
八、十二烷基硫酸钠	(162)
九、硫酸化蓖麻油	(168)
十、月桂醇聚环氧乙烷醚硫酸钠	(170)
十一、十二烷基聚环氧乙烷醚磷酸酯钠盐	(174)
第二节 阳离子型表面活性剂	(178)
一、十二烷基二甲基苄基溴化铵	(179)
二、二乙基苄基- β -十八碳烯酰胺乙基氯化铵	(180)
三、十六烷基三甲基溴化铵	(181)
四、索罗明类	(183)
第三节 两性表面活性剂	(184)
一、月桂基羧甲基钠型咪唑啉醋酸盐	(185)
二、十二烷基甜菜碱	(189)
三、卵磷脂	(190)
四、氧化胺	(194)
五、羧酸型 β -氨基丙酸系	(198)
六、 <i>N</i> -烷基甘氨酸系	(200)
第四节 非离子型表面活性剂	(202)
一、脂肪醇聚环氧乙烷醚	(203)
二、壬基酚聚环氧乙烷醚	(209)
三、失水山梨醇脂肪酸酯	(214)
四、蔗糖脂肪酸酯	(217)
五、烷醇酰胺	(225)
六、烷基苷	(231)
七、丙二醇聚环氧乙烷聚环氧丙烷醚	(238)
第五节 特殊表面活性剂	(241)
一、含氟表面活性剂	(242)
二、含硅表面活性剂	(250)

三、含硼表面活性剂	(255)
四、木质素磺酸盐	(261)
五、冠醚类表面活性剂	(266)
六、高分子表面活性剂	(276)
第五章 表面活性剂在工业领域中的应用	(283)
第一节 在洗涤剂生产中的应用	(283)
一、洗涤用表面活性剂	(283)
二、洗涤用助剂	(292)
三、在家用洗涤剂中的应用	(294)
四、在工业用洗涤剂中的应用	(307)
第二节 在石油工业中的应用	(314)
一、在钻井中的应用	(314)
二、在采油中的应用	(318)
三、在原油破乳中的应用	(325)
四、在石油产品中的应用	(326)
第三节 在采矿、选矿中的应用	(330)
一、在采矿中的应用	(330)
二、在选矿中的应用	(332)
第四节 在纺织工业中的应用	(339)
一、在棉纺织加工中的应用	(339)
二、在麻纺织加工中的应用	(347)
三、在毛纺织加工中的应用	(349)
四、在丝绸加工中的应用	(355)
五、在合成纤维中的应用	(359)
第五节 在化妆品生产中的应用	(365)
一、化妆品对表面活性剂的要求	(365)
二、化妆品乳化技术	(365)
三、在化妆品中的应用	(366)
第六节 在金属加工中的应用	(382)
一、在金属清洗中的应用	(382)

二、在金属磷化处理中的应用	(388)
三、在金属电镀中的应用	(389)
四、在防蚀及其他方面的应用	(393)
第七节 在皮革加工中的应用	(397)
一、皮革浸水	(397)
二、皮革脱脂	(399)
三、皮革鞣剂	(401)
四、皮革染色	(403)
五、皮革加脂	(404)
六、皮革修饰与整理	(406)
第八节 在塑料、橡胶加工中的应用	(408)
一、在塑料制品中的应用	(409)
二、在橡胶制品中的应用	(414)
第九节 在建筑材料中的应用	(415)
一、混凝土外加剂	(415)
二、建筑涂料添加剂	(420)
三、沥青乳化剂	(424)
第十节 在造纸工业中的应用	(427)
一、蒸煮制浆	(427)
二、废纸脱墨	(428)
三、纸张施胶	(430)
四、特种纸张加工	(431)
五、造纸污水处理	(433)
第六章 表面活性剂有关参量的测定	(435)
第一节 表面张力的测定	(435)
一、滴体积(滴重)法	(435)
二、最大泡压法	(440)
三、毛细管上升法	(441)
第二节 临界胶束浓度的测定	(442)
一、表面张力法	(442)

二、电导率法	(443)
三、染料法	(443)
第三节 浊点的测定	(444)
第四节 相转变温度的测定	(445)
一、相转变温度	(445)
二、相转变温度的测定	(445)
第五节 表面活性剂离子类型的测定	(446)
一、定性判定方法	(446)
二、定量测定方法	(449)
第七章 表面活性剂工业的发展前景	(460)
第一节 表面活性剂工业的现状	(460)
第二节 生产与生活实际对表面活性剂的新要求	(463)
第三节 表面活性剂新品种的开发及展望	(465)
一、表面活性剂新品种的开发	(465)
二、表面活性剂新品种的展望	(477)
附录一 常见表面活性剂缩写词	(480)
附录二 常用商品表面活性剂	(481)
参考文献	(485)

第一章 表面活性剂概论^[1-3]

第一节 表面与表面张力

我们周围的各种物质,在一定条件下一般都可以形成气、液、固三种不同的聚集状态。例如水、水蒸气、冰就是一种物质的三种不同聚集状态,也叫三种不同的“相”。不同聚集状态,即不同相的物质相互接触,形成相与相的分界面,我们称之为“界面”。

按照气相、液相、固相两两组合形式的不同,界面可分为:液/气、液/液、液/固、固/气、固/固五种类型。由于人们的眼睛通常看不见气相,所以经常把由气相组成的界面(即:液/气、固/气界面)称做表面。

严格地讲,界面不是一个简单的几何面,它具有有一定的厚度,约几个分子厚^[1]。界面的性质与相邻的两个体相的性质也不同,是由两个相邻体相所含物质的性质决定的。

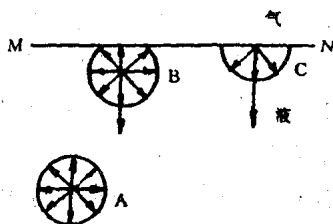


图 1-1 表面分子与内部分子能量不同

表面上的分子所处的状态与体相内部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,总的来说是对称的。而表面上的分子,由于两相性质的差异,所受的作用力是不对称的。以纯水和其蒸气接触的情况为例,如图 1-1 所示。由于液相内水分子受到周围水分子的作用力是对称的,其合力为零,因此 A 分子在液体内部移动不需要做功。但对于靠

近表面的分子 B 及表面上的分子 C 来说,其情况与 A 就不同了.它们所受液相分子对它的引力远大于稀疏气相分子对它的引力,因此所受的力是不对称的,其合力指向液体内部,结果产生了表面分子受到指向液体并垂直于表面的力.因此,表面分子比起液相内部分子来说相对地不稳定,它有向液体内部迁移的趋势,即有缩小表面积的趋向.通常我们看到的汞滴、露水珠呈球形,就是这个道理。

若把液体做成液膜,如图 1-2 所示.图为用一根金属丝做成的框,框的一边为可滑动的金属细丝,设法在框上附着一层肥皂水膜,可以发现此液膜有自动收缩的趋势.为

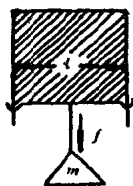


图 1-2 表面张力示意图

了保持膜表面平衡(即膜不收缩),就必须施一适当的、与液面相切的力 f 于宽度为 l 的液膜上.达平衡时,必有一与 f 大小相等、方向相反的力(即表面张力)存在. $f = \gamma \times l \times 2$ (由于膜有两个面,故乘 2),其中 γ 称做表面张力系数.其物理意义为:沿着与表面相切的方向,垂直作用于液体表面上任一单位长度的表面紧缩力,通常简称为表面张力,即

$$\gamma = \frac{f}{2l} \quad (1-1)$$

液体的表面张力是液体的基本物理性质之一.对于一定的液体,在一定温度压力下有一定的表面张力值.表面张力的单位为 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$.表 1-1 是几种常见纯液体不同温度下的表面张力值。

如从能量角度来理解, γ 则是可逆地增加单位面积液体时所引起系统吉布斯自由能的增量.也就是单位面积的

液体分子比处于液体内部的同量分子的吉布斯自由能的过剩(或超额)值,它的单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

表 1-1 几种常见纯液体不同温度下的表面张力 ($\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$)

物 质 温度/ $^{\circ}\text{C}$	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	0.07564	0.0292	0.0316	0.0464	0.0240	0.0295
25	0.07197	0.0261	0.0282	0.0432	0.0218	0.0271
50	0.06791	0.0231	0.0250	0.0402	0.0198	0.0246
75	0.06350	0.0202	0.0210	0.0373	—	0.0220

第二节 表面活性与表面活性剂

我们知道,一些物质的加入量很少时,就可使水的表面张力显著下降,油酸钠即是这种物质,其水溶液的表面张力 γ 随浓度 c 变化的关系见图 1-3。

由图可知,在溶液浓度很低时(0.1%)就能使水的表面张力自 $0.072\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 降到 $0.025\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 左右。而一般的无机盐类,在浓度从零逐渐增加时,其水溶液的表面张力则略有升高趋势。各种物质水溶液的表面张力与浓度的

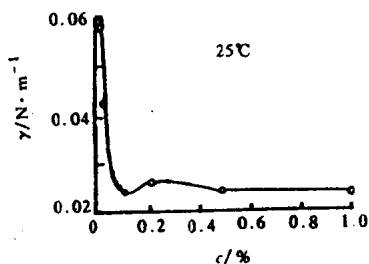


图 1-3 油酸钠水溶液的表面张力(25 $^{\circ}\text{C}$)

关系可以归纳为 3 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,可得到图中所示的 3 条曲线。第一类曲线(曲线 1)表示在溶液浓度很低时,表面张力随溶液浓度增加而急剧下降,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小值;第二类(曲线2)是表面张力随浓度的增加而逐渐下降;而第三类(曲线3)是表面张力随浓度的增加稍有上升。一般,肥皂、油酸钠、洗涤剂物质的水溶液属第一类;乙醇、丁醇等低碳醇、醋酸等物质的水溶液属第二类;而像 HCl、NaOH、 NH_4Cl 、 KNO_3 、NaCl 等无机物及蔗糖等的水溶液则属第三类。

就上述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。具有表面活性的物质则称为表面活性物质。因此,上述第一、二类物质都具有表面活性,故称为表面活性物质;而第三类物质则属于非表面活性物质。

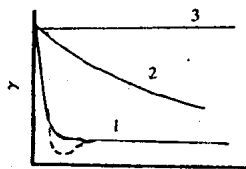


图 1-4 各类物质水溶液的表面张力

对于具有表面活性的第一、二类物质来说,它们又具有明显的不同。其主要区别有三。其一是第一类物质在溶液结构上与第二类不同,第一类物质在水溶液中,其分子能发生缔合生成“胶束”(见本章第五节);其二是第一类物质具有很高的表面活性,加入很少量就能显著降低其水溶液的表面张力,而第二类物质则否;其三是第一类物质具有一些生产实际所要求的特性,如润湿、乳化、增溶、起泡、去污等,这也是第二类物质所不具备的。因此,我们把第一类物质称做表面活性剂,以与第二类物质相区别。

由上所述,我们可以给表面活性剂下这样一个定义:加入很少量即能显著降低溶剂(一般为水)的表面张力,改变体系界面状态,从而产生润湿、乳化、起泡、增溶等一系列作用(或

其反作用),以达到实际应用要求的一类物质。

第三节 表面活性剂的分子结构特点

在实际应用中,表面活性剂的品种十分繁多。但总括起来,我们可以把表面活性剂化学结构上的特点予以简单的归纳。表面活性剂分子,可以看作是碳氢化合物分子上的一个或几个氢原子,被极性基团取代而构成的物质。其中极性取代基可以是离子,也可以是非离子基团。因此,表面活性剂分子结构一般是由极性基和非极性基构成,具有不对称结构。它的极性基易溶于水即具有亲水性质,故叫亲水基;而长链烃基(非极性基)不溶于水,易溶于“油”,具有亲油性质,故叫亲油基,也叫疏水基。由此可知,表面活性剂分子具有“两亲结构”,故称之为“两亲分子”。图1-5为两种不同类型的“两亲分子”,(a)为离子型,(b)为非离子型。它们的亲油基相同,而亲水基则不同,一个为 $-\text{OSO}_3^-$,另一个为 $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$ 。

表面活性剂的亲油基一般是由长链烃基构成,结构上差别不大,一般包括下列结构^[2]:

(1) 直链烷基(碳原子数为8~20);

(2) 支链烷基(碳原子数为8~20);

(3) 烷基苯基(烷基碳原子数为8~16);

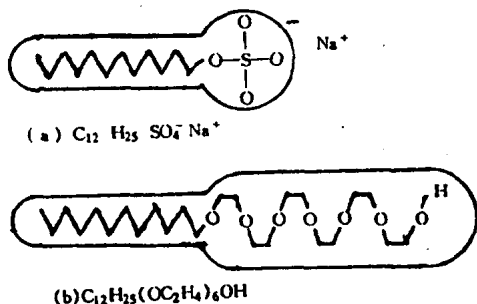


图1-5 两亲分子示意图