

(第 二 版)

表面活性剂 合成与工艺

李宗石·刘平芹·徐明新·编

• 中国轻工业出版社 •

8V.294
268(2)
C.3

表面活性剂合成与工艺

(第二版)

李宗石 刘平芹 徐明新 编

214.235.62
中国轻工业出版社

(京)新登字034号

内 容 提 要

该书以阐述表面活性剂的合成为重点,分别以磺化、聚氧乙烯化及季铵化反应为核心,讨论了阴、非、阳及两性离子表面活性剂的重点品种和最新品种的合成工艺。还集中介绍了亲油组分的合成方法,并对有关的物理化学基础理论和应用方面的知识作了论述。该修订版的目的是补充新工艺、新品种。

该书可用作高等院校教材及专业技术人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂合成与工艺/李宗石编.-2版.-北京:中国轻工业出版社,1995.7
ISBN 7-5019-1754-X

I. 表… I. 李… II. 表面活性剂-合成工业-生产工艺
IV. TQ423

中国版本图书馆CIP数据核字(95)第06166号

表面活性剂合成与工艺(第二版)

李宗石 刘平芹 徐明新 编

责任编辑 章爱娣

*

中国轻工业出版社出版

(北京市东长安街6号)

北京交通印务公司印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

787×1092毫米1/16印张:20.75 字数:498 千字

1995年7月 第1版第1次印刷

印数:1—5000 定价:24.00元

再 版 前 言

表面活性剂工业是近年来国内十分重视的工业部门，它的应用范围已涉及各工业部门及人民生活的各个方面。自1986年着手编著本书以来，国内外有关表面活性剂的研制及生产又有了很大的发展，国内高等院校开设此课程的专业也日趋增多，因此对1990年版作必要的修订，以期更符合教学及科研参考的需要。

有关表面活性剂的专著，国外也有很大的发展，如由M. J. Schick主编的 *Surfactant Science Series*，自1967年第一卷“非离子表面活性剂”问世以来，现已达51卷，它们比较详细地介绍了各类表面活性剂的合成、性能、应用、物理化学基础及发展趋向。近年来国内也有专著出版，涉及应用、物理化学基础的译本和专著为多，全面地探讨合成及其工艺的较少。为此，本书立足以满足教学及科研参考，着重合成及其工艺，并注重基础理论和实际应用的结合。

本书共分七章，以阐述表面活性剂合成的第三至第七章为重点。有关物理化学基础及应用方面知识只为满足讨论合成问题的基本概念的需要，在第一章绪论中作简要的介绍。第二章集中讨论了亲油组分的合成路线及工艺，以提供在表面活性剂合成中，对亲油组分原料选择的可能。第三、四、五、六章分别以磺化反应、聚氧乙烯化反应及季铵化反应为核心讨论了阴、非、阳及两性离子表面活性剂的合成及工艺，第三章阴离子表面活性剂的重点品种较为成熟、产量较大，因此该章比较偏重合成工艺的讨论，第五、六章的阳离子及两性离子表面活性剂国内尚处发展阶段，且品种多而产量少，因此相对地偏重合成路线及方法的讨论。第四章非离子表面活性剂则介于中间。第七章是以介绍一些发展动向为主。本书可用作高等学校教材及专业科技人员的参考书。

由于编者水平所限，缺点及误漏之处，热诚欢迎读者予以批评指正。

本书编写过程中得到四平市油脂化学总厂的热情支持及鼓励，特此深致谢意。

编者 李宗石 刘平芹 徐明新

1994. 10.

目 录

第一章 绪论	1
第二章 表面活性剂的亲油部分	18
第一节 长链正构烷烃	18
一、尿素络合法	19
二、分子筛吸脱法	21
第二节 烷烃的氯化	24
第三节 高碳烯烃	29
一、乙烯低聚制取 α -烯烃	29
二、石蜡裂解制取 α -烯烃	34
三、长链正构烷烃脱氢制取内烯烃	36
四、四聚丙烯法	41
第四节 脂肪醇的合成	43
一、羰基合成 (OXO) 制备脂肪醇	43
二、齐格勒法制备脂肪醇	52
三、液蜡氧化制仲醇	53
四、脂肪酸、脂肪酸酯还原生产高碳醇	56
五、合成高碳醇的其它方法	61
第五节 长碳链烷基苯的合成	62
第六节 长碳链烷基酚的合成	68
第七节 脂肪酸	69
一、油脂水解	72
二、合成脂肪酸	73
第三章 阴离子表面活性剂及烃类的磺化反应	76
第一节 烃类磺化的机理	77
第二节 烷基苯磺酸钠的生产	81
一、烷基苯磺酸钠的结构和性能的关系	82
二、用发烟硫酸生产烷基苯磺酸钠	85
三、用三氧化硫生产烷基苯磺酸钠	88

第三节 α -烯烃磺酸盐	98
第四节 高级脂肪酸酯 α -磺酸钠	104
第五节 烷基磺酸盐的生产	110
一、烷基磺酸盐的性能	110
二、磺氧化法制烷基磺酸盐	112
三、磺氯化法制烷基磺酸钠	115
四、制取烷基磺酸盐的其它方法	117
第六节 琥珀酸酯磺酸盐	118
第七节 高级脂肪酰胺磺酸盐	124
第八节 其它含磺酸类表面活性剂	129
第九节 脂肪醇及脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐的生产	133
第十节 含羧酸盐类的表面活性剂	143
第十一节 磷酸酯类阴离子表面活性剂	148
第四章 非离子表面活性剂及环氧乙烷的加成聚合反应	155
第一节 非离子表面活性剂的性质	155
第二节 环氧乙烷加成聚合反应的机理	168
一、碱催化环氧乙烷的开环反应机理	169
二、酸催化环氧乙烷的开环反应研究	172
第三节 环氧乙烷加成物的聚合度分布	173
第四节 影响氧乙烯基化反应的因素	180
第五节 脂肪醇聚氧乙烯醚	185
第六节 烷基酚聚氧乙烯醚	189
第七节 脂肪酸聚氧乙烯酯	192
第八节 脂肪酸多元醇酯	195
一、脂肪酸甘油酯	196
二、失水山梨醇脂肪酸酯	201
三、糖酯及烷基糖苷	204
四、多元醇酯聚氧乙烯醚	213
第九节 聚氧乙烯烷基胺	218
第十节 烷醇酰胺及聚氧乙烯脂肪酰胺	220
第十一节 嵌段聚醚	224
一、嵌段型聚醚	224
二、杂嵌型聚醚	231
三、全杂型嵌段聚醚	232
第五章 阳离子表面活性剂	234
第一节 脂肪胺	234
一、高级脂肪胺的性质	234
二、脂肪伯胺的制取	237

三、脂肪仲胺的制取·····	240
四、叔胺的制取·····	242
第二节 季铵盐及季铵化反应·····	246
第三节 直接连接型阳离子表面活性剂·····	250
第四节 间接连接型阳离子表面活性剂·····	255
第五节 杂环类阳离子表面活性剂·····	265
第六节 其它阳离子表面活性剂·····	273
第六章 两性表面活性剂·····	276
第一节 两性表面活性剂的性质·····	276
第二节 甜菜碱型两性表面活性剂·····	281
第三节 氨基酸型两性表面活性剂·····	288
第四节 咪唑啉型两性表面活性剂·····	292
第七章 其它类型表面活性剂·····	296
第一节 氟碳表面活性剂·····	296
第二节 含硅表面活性剂·····	308
第三节 高分子表面活性剂·····	315
第四节 冠醚型表面活性剂·····	321
主要参考文献·····	323

第一章 绪 论

表面活性剂是这样一种物质,它在加入量很少时即能大大地降低溶剂的表面张力(或界面张力),改变体系界面状态,从而产生润湿、乳化、起泡以及增溶等一系列作用,以达到实际应用的要求。

通过大量地实践,可以把各种物质的水溶液的表面张力与浓度的关系归结为三类,见图 1-1。

第一类是表面张力在稀浓度时随浓度急剧下降(曲线 1);第二类是表面张力随浓度逐渐下降(曲线 2);第三类则表面张力随浓度稍有上升(曲线 3)。

上述第一、二类物质具有表面活性,第三类则无,因此可把第一、二类物质称为表面活性物质,第三类则称为非表面活性物质。实际上,第一、二两类物质也有着不同的特点,两者的溶液结构有根本的区别。第一类物质在水溶液中,分子能发生缔合而形成“胶团”,而第二类物质则无。正因为第一类物质的这种特性,使它具有润湿、乳化、起泡以及洗涤作用等,而被称之为表面活性剂。

表面活性剂的这些特性是由它的结构所决定的。不论何种类型的表面活性剂,在其分子中总是由非极性的、亲油(疏水)的碳氢链部分和极性的、亲水(疏油)的基团两部分,此两部分往往分处两端,形成不对称的结构。图 1-2 即为典型的离子型及非离子型表面活性剂两亲分子的示意图。两种表面活性剂的亲油基皆为十二烷基,而亲水基则分别为 $-\text{SO}_4^-$ 及 $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$,这样的分子结构使得此种分子具有一部分可溶于水而另一部分易自水中逃离的双重性质。

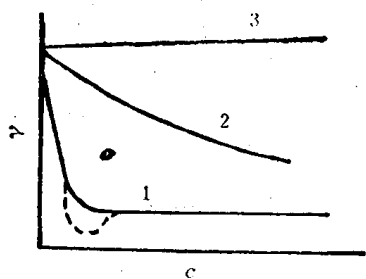


图 1-1 各种物质水溶液的表面张力与浓度的关系

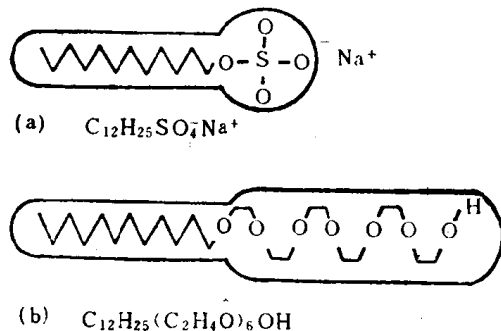


图 1-2 “两亲分子”示意图

疏水作用使水溶液中表面活性剂分子的碳氢链有脱离水包围的趋势,也就是碳氢链有自身互相靠近及聚集的趋势。这种趋势导致表面活性剂分子在水溶液表面上的吸附及溶液中胶团的形成。

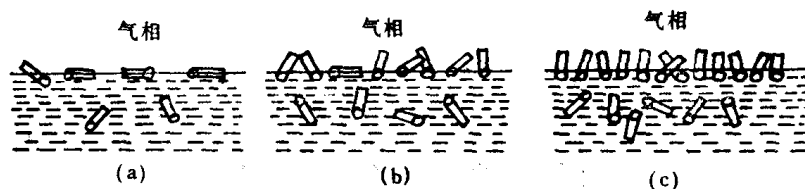


图 1-3 吸附分子在表面上的一些状态(示意)

在溶液表面上富集的表面活性剂分子，可能作定向排列。随浓度的不同，它们在溶液表面上可能存在不同的状态，可用图 1-3 来表示。(a) 为浓度很稀时的状态，(b) 为中等浓度时的状态，(c) 为吸附近于饱和的状态。此时，水的表面几乎已被表面活性剂分子所覆盖，且疏水基朝外，相当于形成了一层由碳氢链构成的表面层，大大地改变了表面的性质。这时，溶液具有最低的表面张力。当浓度继续增加时，表面张力则变化不大或不再下降。若用表面张力与浓度的对数作图，可得到如图 1-4 的几条曲线。曲线中出现了转折点。该点的浓度，称为临界胶团浓度 (cmc)。此时，溶液内表面活性剂的单分子或离子开始缔合成胶团。溶液浓度的增加，并不能显著地增加溶液中单个分子或离子的浓度，而只是形成更多的胶团。由于胶团的形成，表面活性剂溶液的性质发生了显著地变化，以十二烷基硫酸钠水溶液为例，由图 1-5 可见，以 cmc 为转折，其当量电导、渗透压等均有突变。

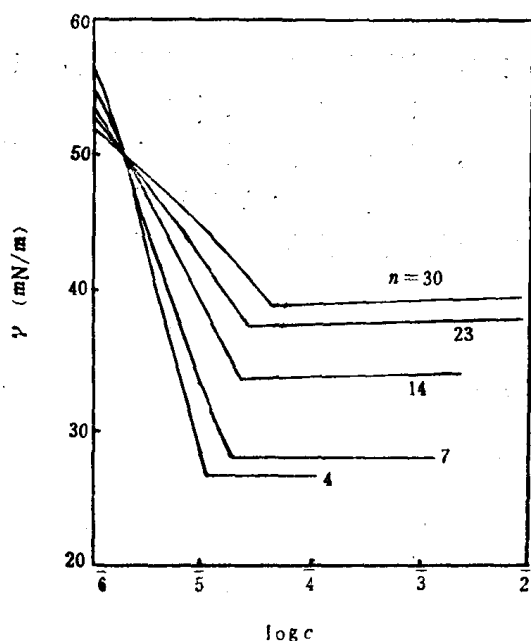


图 1-4 $C_{12}H_{25}O(C_6H_4O)_nH$ 的 γ -lgc 关系

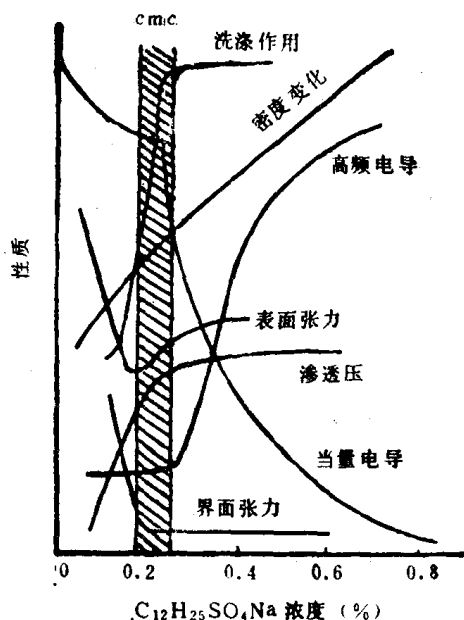


图 1-5 十二烷基硫酸钠水溶液的一些物理化学性质

测定临界胶团浓度的最基本的方法是测定表面活性剂溶液不同浓度下的表面张力，并作 γ -lgc 图来确定。

(一) 表面张力的测定方法

表面张力的测定方法很多，现对几种最常用的方法作简单的介绍。

1. 滴体积法 (滴重法)

该方法比较精确及简便, 见图 1-6。若液滴由毛细管滴头滴下时, 其液滴的大小和液体表面张力有关, 可用如下简单公式来关联。

$$W = 2\pi r \gamma f \quad (1-1)$$

$$\gamma = \frac{W}{2\pi r f} \quad (1-2)$$

式中 W ——液滴重量, g;

r ——滴头的半径, cm;

f ——校正系数。

f 和校正因子 F 有如下关系:

$$F = \frac{1}{2\pi f} \quad (1-3)$$

则 γ 表面张力的计算式可转化成:

$$\gamma = \frac{V \rho g F}{r} \quad (\text{mN/m}) \quad (1-4)$$

V 为液滴体积, ρ 为液体密度, g 为重力加速度常数。测得液滴体积 V , 即可求出表面张力。这里的校正因子和 V/r^3 成函数关系, 已编成 V/r^3-F 表 (见表 1-1)。

对于一般表面活性较高的表面活性剂水溶液, 其密度与水差不多, 故用式 (1-4) 计算表面张力时, 可用水的密度来代替。对于浓度较大的溶液或纯液体则须测出其密度。

该法也可用于界面张力的测定, 可将滴头插入密度较小的上层液体, 让水溶液自管中滴下, 记录滴体积, 按下式计算界面张力:

$$\gamma_{1,2} = \frac{V(\rho_2 - \rho_1)g}{r} F \quad (1-5)$$

式中 $\gamma_{1,2}$ 为界面张力, $(\rho_2 - \rho_1)$ 为两种不相溶液体的密度差, 其它符号的物理意义如前。

2. 环法

把一圆环平置于液面, 测量将环拉离液面所需最大之力, 即可由下式求出表面张力:

$$\gamma = \frac{p}{4\pi R} F \quad (1-6)$$

这里的 R 为环半径, p 为由环法测定之拉力, F 为校正因子, 与 R/r 值及 R^3/V 有关。 r 为环丝的半径, V 为圆环带起来的液体的体积, 可由 $p = V\rho g$ 求出。表面张力计示意图如图 1-7 所示。

3. 最大气泡压力法

将一毛细管端与液面接触 (如图 1-8), 然后向管内加压。此时, 管内压力渐趋增加, 直至一最大值时, 管端突然吹出气泡后压力降低。自此实验测出最大压力, 即可按公式 (1-7) 计算液体的表面张力:

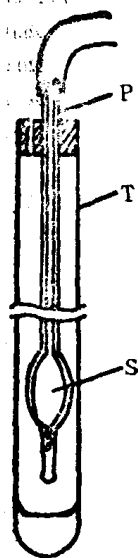


图 1-6 滴体积测定管

表 1-1

滴体积法测定表面张力之校正因子 F 数值表

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
37.04	0.2198	13.79	2348	6.530	2485	3.808	2583
36.32	2200	13.50	2352	6.458	2487	3.559	2585
35.25	2203	13.31	2354	6.351	2490	3.525	2586
34.56	2206	13.03	2358	6.281	2492	3.478	2588
33.57	2210	12.84	2361	6.177	2495	3.447	2589
32.93	2212	12.58	2364	6.110	2497	3.400	2591
31.99	2216	12.40	2367	6.010	2500	3.370	2592
31.39	2218	12.15	2371	5.945	2502	3.325	2594
30.53	2222	11.98	2373	5.850	2505	3.295	2595
29.95	2225	11.74	2377	5.787	2507	3.252	2597
29.13	2229	11.58	2379	5.694	2510	3.223	2598
28.60	2231	11.35	2383	5.634	2512	3.180	2600
27.83	2236	11.20	2385	5.544	2515	3.152	2601
27.33	2238	10.97	2389	5.486	2517	3.111	2603
26.60	2242	10.83	2391	5.400	2519	3.084	2604
26.13	2244	10.62	0.2395	5.343	2521	3.044	2606
25.44	2248	10.48	2398	5.260	2524	3.018	0.2607
25.00	2250	10.27	2401	5.206	2526	2.979	2609
24.35	2254	10.14	2403	5.125	2529	2.953	2611
23.93	2257	9.95	2407	5.073	2530	2.915	2612
23.32	2261	9.82	2410	4.995	2533	2.891	2613
22.93	2263	9.63	2413	4.944	2535	2.854	2615
22.35	2267	9.51	2415	4.869	2538	2.830	2616
21.98	2270	9.33	2419	4.820	2539	2.791	2618
21.43	2274	9.21	2422	4.747	2541	2.771	2619
21.08	2276	9.04	2425	4.700	2542	2.736	2621
20.56	2280	8.93	2427	4.630	2545	2.713	2622
20.23	2283	8.77	2431	4.584	2546	2.686	2623
19.74	2287	8.66	2433	4.516	2549	2.657	2624
19.43	2290	8.50	2436	4.471	2550	2.624	2626
18.96	2294	8.40	2439	4.406	0.2553	2.603	2627
18.66	0.2296	8.25	2442	4.363	2554	2.571	2628
18.22	2300	8.15	2444	4.299	2556	2.550	2629
17.94	2303	8.00	2447	4.257	2557	2.518	2621
17.52	2307	7.905	2449	4.196	2560	2.498	2632
17.25	2309	7.765	2453	4.156	2561	2.463	2633
16.86	2313	7.673	2455	4.096	2564	2.443	2634
16.60	2316	7.539	2458	4.057	2566	2.418	2635
16.23	2320	7.451	2460	4.000	2568	2.399	2636
15.98	2323	7.330	2464	3.961	2569	2.370	2627
15.63	2326	7.236	2466	3.906	2571	2.352	2638
15.39	2329	7.112	2469	3.869	2573	2.324	2639
15.05	2333	7.031	2471	3.805	2575	2.305	2640
14.83	2336	6.911	2474	3.779	2576	2.278	2641
14.51	2339	6.832	2476	3.727	2578	2.260	2642
14.30	2342	6.717	2480	3.692	2579	2.234	2643
13.99	2346	6.641	0.2482	3.641	2581	2.216	2644

续表

V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F	V/r^3	F
2.190	2645	1.372	2649	9151	2585	6988	2504
2.173	2645	1.349	2648	9098	2584	0.6931	0.2501
2.148	0.2646	1.327	2647	9019	2582	6894	2499
2.132	2647	1.305	2646	8967	2580	6842	2496
2.107	2648	1.284	2645	8890	2578	6803	2495
2.091	2648	1.255	2644	8839	2577	6750	2491
2.067	2649	1.243	2643	8763	2575	6714	2489
2.052	2649	1.223	2642	8713	2573	6662	2486
2.028	2650	1.216	2641	8638	2571	6627	2484
2.013	2651	1.204	2640	8589	2569	6675	2481
1.990	2652	1.180	2639	8516	2567	6541	2479
1.975	2652	1.177	2638	8468	2565	6488	2476
1.953	2652	1.167	2637	8395	2563	6457	2474
1.939	2652	1.148	2635	8349	2562	6401	2470
1.917	2654	1.130	2632	8275	2559	6374	2468
1.903	2654	1.113	2629	0.8232	0.2557	6336	2465
1.882	2655	1.096	2625	8163	2555	6292	2463
1.868	2655	1.079	2622	8117	2553	6244	2460
1.847	2655	1.072	2621	8056	2551	6212	2457
1.834	2656	1.062	2619	8005	2549	6165	2454
1.813	2656	1.056	2618	7940	2547	6133	2453
1.800	2656	1.046	2616	7894	2545	6086	2449
1.781	2657	1.040	2614	7836	2543	6055	2446
1.768	2657	1.306	2613	7786	2541	6016	2443
1.758	2657	1.024	2611	7720	2538	5970	2440
1.749	2657	1.015	2609	7679	2536	5934	2437
:	:	1.089	2608	7611	2534	0.5904	0.2435
1.705	2657	1.000	2606	7575	2532	5864	2431
1.687	2658	0.994	2604	7513	2529	5831	2429
:	:	0.9852	0.2602	7472	2527	5787	2426
1.534	2658	9793	2601	7412	2525	5440	2428
1.519	2657	9706	2599	7372	2523	5120	2440
:	:	9648	2597	7311	2520	4552	2486
1.457	2657	9564	2595	7273	2518	4064	2555
1.443	2656	9507	2594	7214	2516	3644	2638
1.433	0.2656	9423	2592	7175	2514	3280	2722
1.418	2655	9368	2591	7116	2511	2963	2806
1.395	2654	9286	2589	7080	2509	2685	2888
1.380	2652	9232	2587	7020	2506	2441	2974

R^3/V	$R/r=30$	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	65	70	75	80
0.30	1.012	1.018	1.024	1.029	1.034	1.033	1.042	1.046	1.049	1.052	1.054									
0.31	0.06	0.13	0.18	0.24	0.28	0.33	0.39	0.41	0.44	0.46	0.49									
0.32	0.01	0.08	0.12	0.19	0.23	0.28	0.33	0.35	0.39	0.41	0.45									
0.33	0.9959	0.03	0.08	0.14	0.18	0.29	0.28	0.30	0.35	0.36	0.40									
0.34	0.9913	0.998	0.03	0.10	0.14	0.19	0.23	0.26	0.31	0.32	0.36									
0.35		0.993	0.999	0.06	0.08	0.15	0.19	0.22	0.26	0.27	0.31									
0.36		0.989	0.995	0.02	0.05	0.10	0.15	0.18	0.22	0.24	0.27									
0.37		0.981	0.985	0.991	0.01	0.06	0.11	0.14	0.18	0.20	0.24									
0.38		0.977	0.981	0.987	0.998	0.03	0.07	0.10	0.15	0.17	0.20									
0.39		0.977	0.983	0.991	0.994	0.9988	0.04	0.07	0.11	0.13	0.17									
0.40		0.972	0.980	0.986	0.991	0.9959	0.00	0.04	0.08	0.10	0.13	0.16	1.020	1.021	1.022					
0.41		0.936	0.966	0.983	0.987	0.9922	0.997	0.01	0.05	0.07	0.10	0.13	0.15	0.17	0.19	0.19				
0.42		0.908	0.963	0.980	0.984	0.9832	0.994	0.998	0.02	0.04	0.07	0.10	0.13	0.14	0.16	0.17				
0.43		0.937	0.964	0.977	0.981	0.9863	0.991	0.995	0.999	0.01	0.05	0.07	0.10	0.11	0.14	0.14				
0.44		0.946	0.961	0.974	0.979	0.9833	0.988	0.992	0.997	0.998	0.02	0.05	0.07	0.09	0.11	0.11				
0.45		0.959	0.965	0.971	0.976	0.9809	0.986	0.990	0.993	0.996	0.9993	0.02	0.04	0.06	0.09	0.09				
0.46		0.949	0.962	0.969	0.973	0.9779	0.983	0.987	0.991	0.994	0.9968	0.00	0.02	0.04	0.06	0.07				
0.47		0.947	0.960	0.966	0.971	0.9757	0.980	0.985	0.988	0.992	0.9945	0.998	0.00	0.02	0.04	0.05				
0.48		0.951	0.957	0.963	0.968	0.9732	0.978	0.983	0.986	0.989	0.9922	0.995	0.997	0.999	0.02	0.03				
0.49		0.949	0.955	0.961	0.966	0.9710	0.976	0.981	0.984	0.987	0.9899	0.993	0.995	0.997	0.00	0.01				
0.50		0.948	0.952	0.959	0.964	0.9687	0.973	0.978	0.981	0.985	0.9876	0.991	0.993	0.995	0.997	0.9984				
0.51		0.9378	0.944	0.950	0.956	0.965	0.971	0.976	0.979	0.983	0.9856	0.989	0.991	0.993	0.995	0.9965				
0.52		0.9354	0.942	0.948	0.959	0.9645	0.969	0.974	0.977	0.981	0.9836	0.987	0.989	0.991	0.994	0.9945				
0.53		0.9337	0.940	0.946	0.957	0.9625	0.967	0.972	0.975	0.979	0.9815	0.985	0.987	0.990	0.992	0.9929				
0.54		0.9315	0.944	0.950	0.955	0.9603	0.965	0.970	0.974	0.977	0.9797	0.983	0.986	0.988	0.990	0.9909				
0.55		0.9298	0.942	0.948	0.953	0.9585	0.964	0.968	0.972	0.975	0.9779	0.981	0.984	0.986	0.988	0.9892				
0.56		0.9281	0.940	0.946	0.951	0.9567	0.962	0.966	0.970	0.974	0.9763	0.980	0.982	0.984	0.986	0.9878				
0.57		0.9262	0.939	0.944	0.949	0.9550	0.960	0.964	0.968	0.972	0.9745	0.978	0.980	0.983	0.984	0.9861				
0.58		0.9247	0.938	0.942	0.947	0.9532	0.958	0.963	0.966	0.970	0.9730	0.976	0.979	0.981	0.982	0.9842				
0.59		0.9230	0.935	0.940	0.946	0.9515	0.956	0.961	0.965	0.968	0.9714	0.975	0.977	0.979	0.981	0.9827				
0.60		0.9215	0.933	0.939	0.944	0.9497	0.954	0.959	0.963	0.967	0.9701	0.973	0.976	0.978	0.979	0.9813				
0.62		0.9184	0.930	0.936	0.941	0.9467	0.951	0.956	0.960	0.964	0.9669	0.970	0.973	0.975	0.976	0.9784				
0.64		0.9160	0.921	0.927	0.938	0.9439	0.948	0.953	0.957	0.961	0.9643	0.968	0.970	0.972	0.973	0.9754				
0.66		0.9121	0.918	0.925	0.925	0.9408	0.946	0.950	0.954	0.959	0.9614	0.965	0.967	0.969	0.971	0.9728				
0.68		0.9093	0.921	0.927	0.932	0.9382	0.943	0.948	0.951	0.956	0.958	0.963	0.965	0.967	0.968	0.9703				

续表

R^*/V	$R/r=30$	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	65	70	75	80
0.70	0.9064	0.912	0.919	0.924	0.929	0.9352	0.940	0.945	0.949	0.953	0.9563	0.960	0.962	0.964	0.966	0.9678				
0.72	9037	910	916	921	927	9328	937	943	946	951	9542	957	960	962	964	9656				
0.74	9012	907	913	919	924	9303	935	940	944	949	9519	955	958	960	962	9636				
0.76	8987	905	911	916	922	9277	933	938	942	947	9495	953	956	958	960	9616				
0.78	8964	902	908	914	920	9258	930	936	939	944	9475	951	954	956	958	9598				
0.80	8937	900	906	912	918	9230	928	933	937	942	9454	949	952	954	956	9581				
0.82	8917	898	904	909	915	9211	926	931	935	940	9436	947	950	952	954	9563				
0.84	8894	895	902	907	913	9190	924	929	933	938	9419	946	949	951	953	9548				
0.86	8874	893	900	905	911	9171	922	927	932	936	9402	944	947	949	951	9534				
0.88	8853	891	898	903	909	9152	921	926	930	934	9384	942	945	947	950	9517				
0.90	8831	889	896	902	907	9131	919	924	928	933	9367	940	943	946	948	9504				
0.92	8809	887	894	900	905	9114	917	922	926	931	9350	939	942	945	947	9489				
0.94	8791	885	892	898	904	9097	915	920	925	929	9333	937	940	943	945	9476				
0.96	8770	883	890	896	902	9074	914	919	923	928	9320	936	939	942	944	9462				
0.98	8751	882	888	894	900	9064	912	917	922	926	9306	934	937	940	943	9452				
1.00	8731	880	886	892	898	9047	910	916	920	925	9290	933	936	939	941	9438				
1.05	8688	875	882	888	895	9007	906	912	916	921	9253	929	932	936	938	9408				
1.10	8611	871	878	885	891	8970	903	908	913	917	9217	925	929	933	935	9378				
1.15	8502	867	875	881	888	8937	900	905	910	914	9183	922	926	930	933	9352				
1.20	8561	861	871	878	885	8904	897	902	907	911	9154	920	923	927	930	9324				
1.25	8521	860	868	875	882	8874	893	899	904	908	9125	916	920	924	927	9300				
1.30	8481	856	861	871	879	8845	891	896	901	905	9097	914	917	921	925	9277				
1.35	8451	853	861	869	876	8819	888	893	898	903	9068	911	915	919	922	9253				
1.40	8420	850	858	866	873	8794	885	891	896	900	9043	909	913	916	920	9232				
1.45	8387	847	855	863	871	8764	883	888	893	899	9014	906	910	914	918	9207				
1.50	8356	845	853	861	868	8741	881	886	891	895	8995	904	908	912	916	9190				
1.55	8327	841	850	858	866	8722	878	883	888	893	8970	901	906	910	914	9171				
1.60	8297	839	848	856	863	8700	876	881	886	891	8947	899	904	908	912	9152	0.922	0.928	0.933	0.9382
1.65	8272	836	845	853	861	8673	874	879	884	889	8927	897	902	906	910	9133	0.921	0.927	0.931	0.9354
1.70	8245	834	843	851	859	8658	872	877	882	886	8906	895	900	904	909	9116	0.919	0.925	0.930	0.9341
1.75	8217	831	840	849	857	8638	870	875	880	884	8886	893	898	902	907	9097	0.918	0.924	0.929	0.9328
1.80	8184	829	838	847	855	8618	868	873	878	882	8867	891	896	900	905	9080	0.916	0.922	0.927	0.9317
1.85	8168	827	836	845	853	8596	866	871	876	881	8849	889	895	899	903	9066	0.915	0.921	0.926	0.9303
1.90	8143	824	834	843	851	8578	864	869	874	879	8831	888	893	897	902	9047	0.913	0.919	0.925	0.9291
1.95	8119	822	832	841	849	8559	862	867	872	877	8815	886	891	895	900	9034	0.912	0.918	0.923	0.9281

续表

R^3/V	$R/r=30$	32	34	36	38	40	42	44	46	48	50	52	54	56	58	60	65	70	75	80
2.00	0.8098	0.820	0.832	0.839	0.847	0.8539	0.860	0.865	0.870	0.875	0.8798	0.884	0.890	0.893	0.899	0.9016	0.910	0.917	0.922	0.9270
2.10	8056	816	826	835	843	8502	856	862	867	872	8768	881	886	890	895	8991	908	914	920	9247
2.20	8015	812	822	831	839	8464	853	858	864	869	8738	879	883	887	892	8962	905	911	917	9226
2.30	7976	808	818	828	835	8428	849	855	861	865	8710	876	880	884	890	8935	903	909	915	9206
2.40	7936	801	814	824	832	8393	846	852	857	863	8680	873	878	882	887	8910	900	907	913	9185
2.50	7898	800	811	820	828	8360	843	849	854	860	8651	870	875	879	884	8884	898	904	910	9166
2.60	7861	797	807	817	825	8325	840	846	851	857	8624	868	872	877	882	8859	895	902	908	9145
2.70	7824	793	803	813	822	8291	836	843	848	854	8598	865	870	874	880	8837	893	900	906	9126
2.80	7788	790	800	810	818	8260	834	840	846	852	8570	862	867	872	877	8813	891	898	904	9107
2.90	7752	786	796	806	815	8230	831	837	843	849	8545	860	865	870	875	8790	889	896	902	9089
3.00	7716	783	793	803	812	8200	828	834	841	846	8521	858	863	868	873	8770	887	894	900	9068
3.10	7677	779	790	800	809	8170	825	832	838	844	8494	855	860	866	871	8750	885	892	899	9049
3.20	7641	776	787	797	806	8140	822	829	835	842	8472	853	858	864	869	8730	883	890	897	9030
3.30	7610	772	783	793	803	8113	820	827	833	840	8440	851	856	862	866	8710	881	888	895	9012
3.40	7572	769	780	790	800	8083	817	824	831	837	8424	849	854	859	864	8688	879	886	893	8993
3.50	7542	766	777	788	798	8057	814	822	829	835	8404	847	852	858	862	8668	877	884	892	8974
3.50						8063					8407	847	852	858	863	8672				
3.75						8002					8357	842	848	853	858	8629				
4.00						7945					8311	837	843	849	854	8590				
4.25						7890					8267	833	839	845	850	8553				
4.50						7838					8225	829	835	841	847	8518				
4.75						7787					8185	825	832	838	843	8483				
5.00						7738					8147	822	828	834	840	8451				
5.25						7691					8109	818	825	831	837	8420				
5.50						7645					8073	815	821	828	834	8389				
5.75						7599					8038	811	818	825	830	8359				
6.00						7555					8003	808	815	821	827	8330				
6.25						7511					7969	805	812	818	825	8302				
6.50						7468					7936	801	808	815	822	8274				
6.75						7426					7903	798	806	813	819	8246				
7.00						7384					7871	795	803	810	816	8220				
7.25						7343					7839	792	800	807	813	8194				
7.50						7302					7807	789	797	804	811	8168				

* 表中 $R^3/V=0.30\sim 3.50$ 部分参见 W. D. Harkins and H. F. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.*, 52, 1751(1930);
 $R^3/V=3.50\sim 7.50$ 部分参见 H. W. Fox and C. H. Christman, *J. Phys. Chem.*, 56, 284(1952).

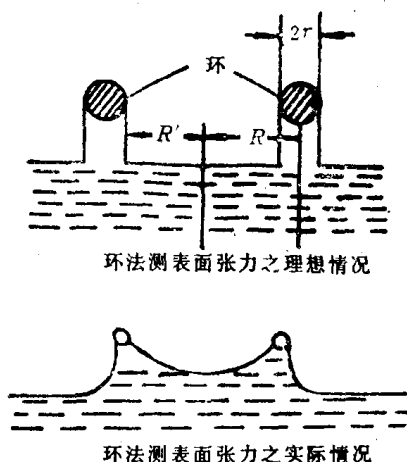


图 1-7 环测表面张力

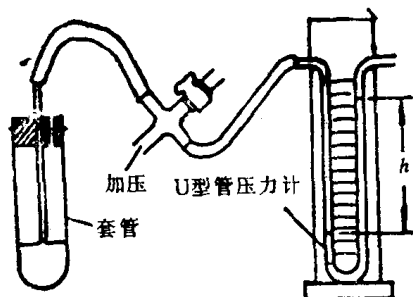


图 1-8 最大气泡压力法装置示意图

$$p_m = 2\gamma/R \quad (1-7)$$

式中 p_m 为最大压力, R 为毛细管半径, γ 为液体的表面张力。实际常用已知表面张力的液体先求出毛细管常数 K , 则可用公式 (1-8) 来求表面张力:

$$\gamma = Kh \quad (1-8)$$

在这里将 p_m 用 h 来表示。

表面活性剂可以显著地改变气-液体系统的表面性质, 也可用于改变固-液体系统的润湿性质。它和洗涤、印染、注水采油等工业的实际应用都有密切的关系。

液体滴于固体表面, 液体或展开而铺展于固体表面〔如图 1-9 (a)〕, 或形成一液滴停留于固体表面 (b)。在固、液、气三相交界处, 自固/液界面经液体内部到气/液界面的夹角称为接触角, 以 θ 表示。可见接触角越小则润湿性越好。习惯上可将 $\theta = 90^\circ$ 定为润湿与否的标准: $\theta > 90^\circ$ 为不润湿; $\theta < 90^\circ$ 则为润湿。 θ 角越小润湿性能越好, 平衡接触角 $\theta = 0^\circ$, 则为铺展。

1805 年 T. Young 提出润湿方程, 它将接触角和液气、固液、固气间的界面张力 γ_{LG} 、 γ_{SL} 、 γ_{SG} 关联起来:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SG} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LG}} \quad (1-9)$$

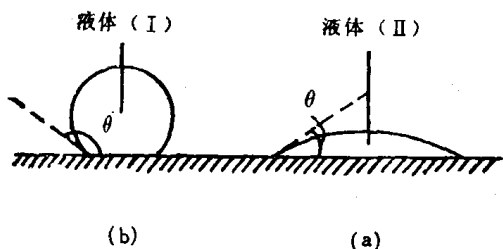


图 1-9 液滴在固体表面

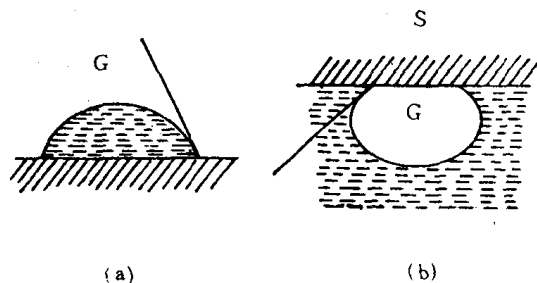


图 1-10 液滴与气泡在固体上的外形

可以看出, θ 将随着 γ_{LG} 的降低而减小, 也就是说随着 γ_{LG} 的降低, 溶液对固体表面的润湿能力增强。

水的表面张力较高 ($7.2 \times 10^{-4} \text{ mN/m}$), 故在一些低能表面 (如高分子固体表面)

上一般不能展开。若要达到展开的目的,就必须大大地降低水的表面张力(γ_{LG}),而表面活性剂的应用,可取得明显的润湿效果。

由于接触角可作为润湿情况的判据,因此了解接触角的测定方法是必要的。

测定接触角的方法有多种,可分为三类:角度、重量及长度的测量方法。角度测量法是应用最广的方法,其原理是观测液滴或气泡的外形(图 1-10),并在三相交界处作切线,再用量角器直接量出接触角。为便于观察及作切线,可投影于放大屏上或摄影放大,或用低倍显微镜直接观察,用量角器(置于显微镜目镜内或安装于镜筒上,使量角指针随目镜转动)量出接触角。此法虽较方便,但误差较大。

斜板法可以有适当的改正,其原理是不论固体板与液面成何种角度插入液体中,只有在板面与液面交角恰为接触角时,液面才平伸于三相交界处,不出现弯面,如图 1-11 (b) 所示,否则液面将出现图中 (a)、(c) 显示的弯曲现象。虽然斜板法可避免作切线的困难,提高了测量精度,但突出的缺点是需要大的固体样品和大量液体。

重量测量法,即利用吊片法测液体表面张力的方法来测出液体对固体(吊片)的接触角。作为测定表面张力的方法,我们要求吊片能为液体很好润湿,以保证 $\theta=0$, $\cos\theta=1$ 。而为了测定接触角,则把试样固体作成吊片,插入待测液中,这时,作用于固体吊片的液体表面张力为:

$$\gamma_L = \frac{f}{\cos\theta \cdot \rho} \quad (1-10)$$

式中 f 为吊片所受力, ρ 为吊片周长, γ_L 为液体表面张力。在已知 γ_L 及 ρ 的情况下,应用适当装置测出吊片所受力 f , 即可算出 θ 。

长度测量法则是测定液滴的底面直径及高度来计算 θ 值,见图 1-12。

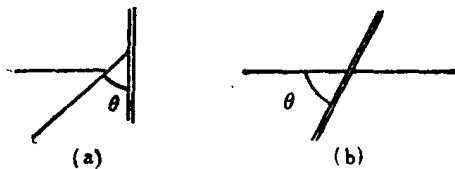


图 1-11 插板在液面的接触角

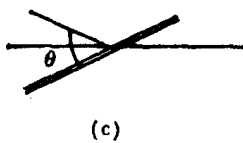


图 1-12 液滴外形图

(二) 表面活性剂的性质

表面活性剂在液-液界面上的吸附,也可改变液-液界面的性质。在液-液界面上,吸附的表面活性剂的极性头朝向水相,碳氢链朝向油相。当表面活性剂在溶液中的浓度达到一定程度后,由比较紧密排列及定向的吸附分子组成界面膜大大地降低了液-液界面的界面张力。界面膜也对分散相液珠有保护作用,使其在相互碰撞时不易聚结,而达到乳化的目的。表面活性剂在这里作为乳化剂。不同表面活性剂,达到最佳乳化效果所需之量不同,效果也不同,这就与其所形成的界面膜的强度有关。一般说来,欲得到比较稳定的乳状液,首先应考虑乳化剂在界面上的吸附性质。吸附强者,界面浓度大,界面张力降低较多,界面分子排列紧密,相互作用强,因而界面膜的强度也大,形成的乳状液也较稳定;吸附弱、分子间作用弱者,则反之。总之提高乳状液的稳定性主要应从增加膜的强度来考虑。破乳则首先要从减弱膜强度来考虑,其次再考虑其它的因素。

乳化液的类型分水包油(O/W)及油包水(W/O)两种。经验表明,易溶于水的乳化剂易形成水包油型乳状液;易溶于油者则易形成油包水型乳状液。这一经验规律有相当大的普遍性。乳化剂的亲水性即所谓 HLB(亲水-亲油平衡)值,它是人为的一种衡