

表面活性剂合成及应用

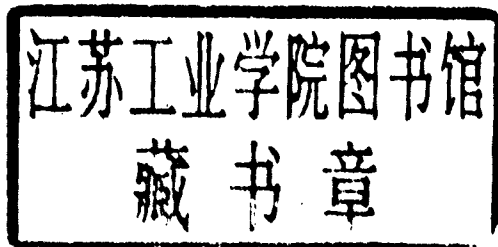
主 编 徐德林
副主编 王培义 焦淑贤
张春霞



河南科学技术出版社

表面活性剂合成及应用

主 编 徐德林
副 主 编 王培义 焦淑贤
张春霞



河南科学技术出版社

(豫)新登字02号

表面活性剂合成及应用

主 编 徐德林
副主编 王培义 焦淑贤
张春霞
责任编辑 孟庆云

河南科学技术出版社出版发行 郑州市农业路73号
河南财经学院印刷厂印刷
787×1092毫米 16开本 31.75印张 812千字
1995年8月第1版 1995年8月第1次印刷
印数:1—2,000册

ISBN 7-5349-1777-8/T·367

定价:35.2元

内 容 提 要

本书是全面系统地介绍表面活性剂合成、性能及应用的综合性专著。内容主要包括：表面活性剂的化学结构特点、分类、基本性质及其润湿、乳化、分散、发泡、消泡、增溶和洗涤作用的基本原理；各种主要的阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂和特种表面活性剂的合成路线与生产工艺；表面活性剂在肥皂、合成洗涤剂、化妆品、纺织、印染、食品、塑料、橡胶、涂料、制革、造纸、制药、石油、金属加工、采矿、选矿、煤炭、建筑及化学等国民经济各个领域中的应用。本书内容丰富，兼备理论性和实用性，介绍了国内外有关的先进技术和设备，搜集了大量专利配方，具有较高的参考价值。

本书可作为大专院校的专业教材和教学参考书，亦可供有关从事科研及生产的技术人员和管理人员阅读。

《表面活性剂合成及应用》

编著人员

主 编	徐德林	
副 主 编	王培义	焦淑贤
	张春霞	
编 著 人 员	徐德林	王培义
	焦淑贤	张春霞
	赵六德	熊国升
	闫铨钊	周富荣

前 言

表面活性剂是非常有发展前途的精细化工产品。自从作为洗涤剂应用以来,目前几乎渗透到国民经济各个部门以及人们日常生活之中。然而迄今为止,尚未有一部全面系统地介绍表面活性剂的合成原理、生产工艺及其在各个工业领域中应用的专著。为了提高从事表面活性剂及有关专业的广大科技人员,特别是广大青年科技人员的专业知识和技术水平,从而推动新技术、新产品的开发,促进表面活性剂工业更快地发展,我们搜集了近20年来国内外大量科技文献资料和作者从事专题研究的成果以及工厂生产的实践经验,编著成《表面活性剂合成及应用》一书。

全书分三部分,共二十五章。第一部分(第一章)叙述了表面活性剂的化学结构特点、分类、基本性质和作用,从理论上阐述了表面活性剂的化学结构与其性质、作用的关系,并介绍了表面活性剂复配所产生的协同效应,对使用性能的影响。第二部分(第一编第二章~第十章)叙述了各种主要的阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性表面活性剂、非离子表面活性剂和特种表面活性剂的合成路线与生产工艺,以及合成表面活性剂所使用主要原料的生产方法,同时简述了各种表面活性剂的性能和用途。第三部分(第二编第十一章~第二十五章)叙述了表面活性剂在国民经济各部门中的应用,包括使用表面活性剂的品种、数量、配制方法和产品特点等,提供了大量专利配方。

本书由郑州轻工业学院徐德林编著第一、二、十一章,王培义编著第四、五、六、十三章,张春霞编著第七、八、十七、十八章,赵六德编著第十四、十九、二十章,闫铨钊编著第十五、二十二、二十五章,河南省科学院能源研究所焦淑贤编著第九、十章,洛阳合成洗涤剂厂熊国升编著第三章,华中理工大学汉口分校周富荣编著第十六、二十一、二十三、二十四章,徐德林、熊国升编著第十二章。全书由徐德林统编定稿。

本书在编写过程中得到郑州轻工业学院、河南省科学院能源研究所和洛阳合成洗涤剂厂等单位的大力支持与帮助,在此深致谢意。

本书涉及的学科多,内容广,由于编者水平及经验所限,难免有不当甚至错误之处,敬请读者批评指正。

编者

1995.3

目 录

第一章 概论.....	1
第一节 表面活性剂工业的发展概况.....	1
第二节 表面活性剂的分子结构特点与分类.....	2
第三节 表面活性剂的基本性质.....	3
第四节 表面活性剂的作用.....	13
第五节 表面活性剂的协同效应.....	29

第一编 表面活性剂的合成

第二章 阴离子表面活性剂(I)——羧酸盐类.....	33
第一节 脂肪酸.....	33
第二节 脂肪酸钠盐.....	42
第三节 其它羧酸盐类.....	50
第三章 阴离子表面活性剂(I)——烷基苯磺酸盐.....	53
第一节 烷基苯磺酸钠的结构与性能.....	53
第二节 烷基苯的生产.....	55
第三节 烷基苯的磺化.....	73
第四节 烷基苯磺酸的中和.....	95
第四章 阴离子表面活性剂(II)——其它磺酸盐类.....	103
第一节 烷基磺酸盐.....	103
第二节 烯基磺酸盐.....	108
第三节 高级脂肪酸酯 α -磺酸盐.....	112
第四节 琥珀酸酯磺酸盐类.....	117
第五节 脂肪酰氧乙基磺酸盐类和脂肪酰胺烷基磺酸盐类.....	126
第六节 含芳烃磺酸盐类.....	128
第五章 阴离子表面活性剂(IV)——硫酸酯盐类.....	132
第一节 脂肪醇的合成.....	132
第二节 硫酸化脂肪醇及其乙氧基化物.....	143
第三节 硫酸化烯烃.....	147
第四节 硫酸化油、硫酸化脂肪酸及酯.....	147
第五节 硫酸酯盐的性能.....	148

第六章 阴离子表面活性剂(V)——磷酸酯盐类	151
第一节 磷酸酯盐类的合成.....	151
第二节 磷酸酯盐类的性能.....	154
第七章 阳离子表面活性剂	156
第一节 脂肪胺的合成.....	156
第二节 胺盐类阳离子表面活性剂.....	162
第三节 季铵盐类阳离子表面活性剂.....	164
第四节 杂环类阳离子表面活性剂.....	172
第五节 镄盐阳离子表面活性剂.....	177
第六节 氧化胺阳离子表面活性剂.....	179
第八章 两性表面活性剂	181
第一节 两性表面活性剂的分类与特性.....	182
第二节 甜菜碱型两性表面活性剂.....	184
第三节 咪唑啉型两性表面活性剂.....	195
第四节 氨基酸型两性表面活性剂.....	201
第五节 天然两性表面活性剂.....	205
第六节 其它两性表面活性剂.....	207
第九章 非离子表面活性剂	211
第一节 聚氧乙烯型非离子表面活性剂.....	212
第二节 多元醇型非离子表面活性剂.....	228
第三节 烷醇酰胺及其环氧乙烷加成物.....	246
第四节 嵌段聚醚.....	251
第十章 特种表面活性剂	256
第一节 含氟表面活性剂.....	256
第二节 含硅表面活性剂.....	264
第三节 高分子表面活性剂.....	266
第四节 生物表面活性剂.....	269
第五节 其它特种表面活性剂.....	273

第二编 表面活性剂的应用

第十一章 在肥皂工业中的应用	276
第一节 洗衣皂.....	276

第二节	香皂	278
第三节	复合皂	280
第四节	透明皂	284
第十二章	在合成洗涤剂工业中的应用	286
第一节	合成洗涤剂的分类与发展趋势	286
第二节	洗涤助剂	286
第三节	粉状洗涤剂的生产	297
第四节	液体洗涤剂和浆状洗涤剂	308
第五节	洗涤剂配方实例	309
第十三章	在化妆品工业中的应用	314
第一节	乳化类化妆品	314
第二节	化妆水类化妆品	322
第三节	美容类化妆品	324
第四节	液洗类化妆品	326
第五节	口腔卫生用品	331
第六节	其它化妆品类	332
第十四章	在纺织印染工业中的应用	335
第一节	在棉麻纺织工业中的应用	335
第二节	在毛纺工业中的应用	340
第三节	在丝绸工业中的应用	347
第四节	在粘胶纤维工业中的应用	352
第五节	在合成纤维中的应用	356
第十五章	在食品工业中的应用	362
第一节	食品乳化剂	362
第二节	食品工业用洗涤剂	375
第十六章	在塑料、橡胶工业中的应用	379
第一节	在塑料工业中的应用	379
第二节	在橡胶工业中的应用	389
第十七章	在涂料工业中的应用	391
第一节	表面活性剂在涂料工业中的主要作用	391
第二节	涂料用表面活性剂品种、性能及使用方法	393
第十八章	在制革工业中的应用	404
第一节	表面活性剂在制革中的作用及种类	404

第二节	在制革工艺各工序中表面活性剂的选用	406
第十九章	在造纸工业中的应用	416
第一节	蒸煮纸浆助剂	416
第二节	废纸再生的脱墨剂	418
第三节	纸张施胶乳化剂	419
第四节	纸张涂布的分散剂	421
第五节	消泡剂	421
第六节	纸张柔软剂	422
第七节	用于造纸污水处理	423
第八节	在造纸中的其它应用	423
第二十章	在制药工业中的应用	425
第一节	用于难溶药物的增溶	425
第二节	用作乳化剂和分散剂	431
第三节	用于中草药有效成分的提取	432
第四节	用于软膏基质的组成	433
第五节	用于栓剂基质的组成	434
第六节	用作片剂的崩解剂和润滑剂	435
第七节	用作杀菌剂	436
第八节	表面活性剂的毒性	437
第二十一章	在石油工业中的应用	440
第一节	在钻井中的应用	440
第二节	在采油中的应用	442
第三节	在原油破乳中的应用	447
第四节	在石油产品中的应用	447
第二十二章	在金属加工工业中的应用	451
第一节	在金属清洗中的应用	451
第二节	在金属加工中的应用	455
第三节	在金属防腐蚀中的应用	459
第四节	在电镀中的应用	463
第二十三章	在采矿选矿和煤炭工业中的应用	469
第一节	在浮选中的应用	469
第二节	在除尘中的应用	475
第三节	在选煤和水煤浆中的应用	475
第二十四章	在建筑工业中的应用	477

第一节	在混凝土中的应用.....	477
第二节	在沥青乳液中的应用.....	481
第三节	在建筑业中的其它应用.....	483
第二十五章	在化学中的应用.....	485
第一节	在无机化学中的应用.....	485
第二节	在物理化学中的应用.....	486
第三节	在分析化学中的应用.....	487
参考文献		492

第一章 概 论

第一节 表面活性剂工业的发展概况

表面活性剂工业是一门新兴的精细化学工业,它和各个行业以及人们日常生活密切相关。随着石油化学工业和油脂化学工业的发展,表面活性剂的产量和品种逐年增长,表面活性剂工业已成为国民经济的基础工业之一。

就产量而论,1990年世界表面活性剂的总产量已达740.8万吨(不包含肥皂)。阴离子表面活性剂是表面活性剂中最重要的一类,其消费量占整个表面活性剂的65%左右;非离子表面活性剂消费量仅次于阴离子型,占整个表面活性剂消费量的25—30%;阳离子表面活性剂远不如阴离子型产量大、应用普及,据统计,近年来阳离子表面活性剂产量仅占整个表面活性剂产量的7—10%;两性离子表面活性剂的应用还很不普及,发达国家仅达到2%,我国仅达到0.3%。到1990年底,我国表面活性剂年产量为31.8万吨,其中民用71.7%,工业用28.3%。

就品种而言,1990年世界表面活性剂已达16000种,比1987年增加200多种,并呈继续增长趋势。1993年我国表面活性剂有748种,其中阴离子表面活性剂为233种,非离子表面活性剂为369种,阳离子表面活性剂为105种,两性离子表面活性剂为41种。我国近年来表面活性剂的品种变化和品种结构对比见表1-1。

表1-1 我国表面活性剂历年品种结构

年 代	合 计	阴 离 子		非 离 子		阳 离 子		两 性 离 子	
		品 种	%	品 种	%	品 种	%	品 种	%
1981年	133	21	15.8	92	69.2	18	13.5	2	1.5
1988年	269	84	31.2	140	52.0	41	15.3	4	1.5
1990年	290	88	30.3	150	51.7	45	15.5	7	2.4
1991年	347	96	27.68	183	52.74	51	14.69	17	4.89
1992年	619	180	29.17	323	52.35	87	14.10	26	4.20
1993年	748	233	31.14	369	49.33	105	14.03	41	5.48
93/92 增长	21%	29%		14%		20%		57%	

除表列四种类型外,含氟、硅表面活性剂、高分子表面活性剂及生物表面活性剂等,由于具有特殊的结构和性能,也正在被认识了解、开发推广。

表面活性剂具有润湿、渗透、乳化、分散、发泡、消泡、增溶、洗涤、润滑、抗静电、匀染、杀菌、防水和防锈蚀等作用,除大量用于肥皂、合成洗涤剂和化妆品工业之外,正被广泛地用于纺织、印染、食品、塑料与橡胶、涂料、制革、造纸、制药、石油、金属加工、采矿、选矿、煤炭、建筑及化学等许多领域。它虽然用量少,但可起到增加产品品种、改进生产工艺、降低消耗及提高产品质量

等关键作用,素有“工业味精”之称。随着我国四化建设的需要和科学技术的进步,表面活性剂工业的发展必将会有新的飞跃,表面活性剂在工农业生产和人民生活中将得到更广泛的应用。

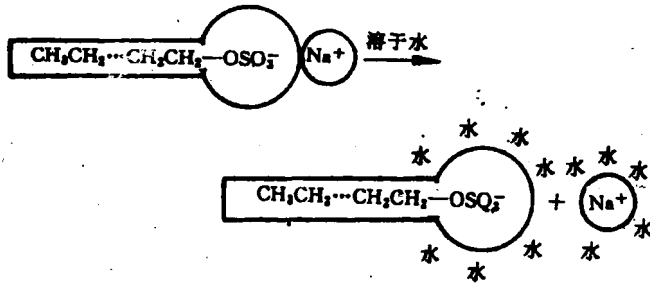
第二节 表面活性剂的分子结构特点与分类

表面活性剂分子一般总是由非极性的、亲油(疏水)的碳氢原子团和极性的、亲水(疏油)的基团共同构成的。因此,表面活性剂分子是一种具有不对称结构的两亲分子;具有又亲油、又亲水的两亲性质。

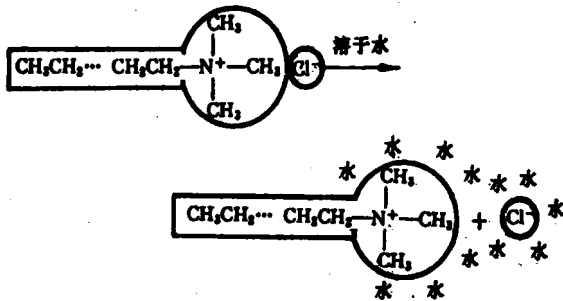
表面活性剂一般按离子的类型分类,即表面活性剂溶于水时,凡能离解成离子的叫作离子型表面活性剂,凡不能离解成离子的叫作非离子型表面活性剂。而离子型表面活性剂按其在水中生成的表面活性离子种类,又可分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性离子表面活性剂,共三大类。每大类按其亲水基结构不同又分为若干小类,见表1-2。此外,还有一些特殊类型的表面活性剂,如含氟表面活性剂、含硅表面活性剂、高分子表面活性剂和生物表面活性剂等。

例如:

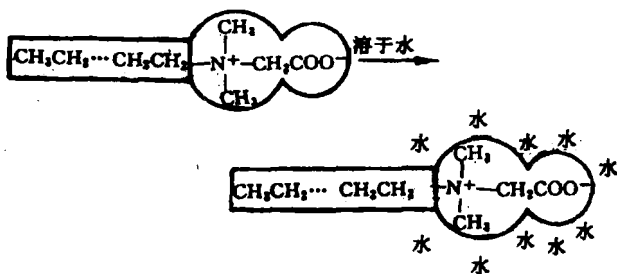
阴离子表面活性剂如脂肪醇硫酸酯钠



阳离子表面活性剂如烷基三甲基氯化铵



两性离子表面活性剂如甜菜碱型两性离子表面活性剂



非离子表面活性剂如脂肪醇聚氧乙烯醚

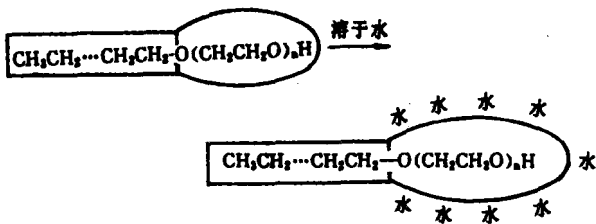
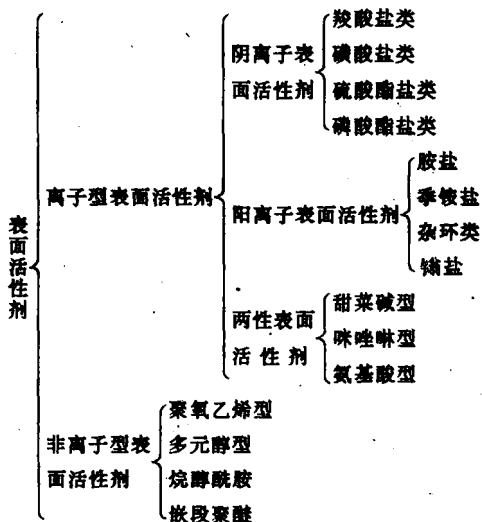


表 1-2 表面活性剂的分类



第三节 表面活性剂的基本性质

一、表面活性剂在溶液表面的吸附

(一)界面和表面

所谓界面是指物质相与相的分界面。界面类型取决于相互接触的两相物质的聚集状态，一般有气—液、气—固、液—液、液—固和固—固等五种类型的界面。通常将气—液、气—固界面叫作表面。

(二)表面张力

对于液体而言，液相内部分子受到周围分子的作用力是对称的。但液体表面分子所受的力是不对称的，液相分子对它的引力要比气相分子对它的引力大，结果产生了表面分子受到指向液体内部并垂直于表面的引力，也就是说液体表面受一个使其表面积尽量缩小的力。水滴、汞滴成为球形就是这个道理。若将液体做成液膜，如图 1-1。

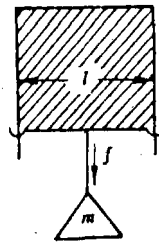


图 1-1 表面张力

为了保持液膜表面平衡(不收缩)，就必须施加一适当的、与液面自动收缩力大小相等、方向相反的力 f 于宽度为 l 的液膜上。 $f = 2 \cdot \gamma \cdot l$ (膜有两面，故乘以 2)，即

$$\gamma = \frac{f}{2l} \quad \gamma \text{ 为表面张力系数(简称表面张力)}$$

所以表面张力是指垂直通过液体表面上任一单位长度、与液体面相切的，收缩表面的力。一定成分的液体在一定温度、压力下有一定的 γ 值，通常以达因/厘米(dyn/cm)为单位。

液体自动收缩表面的性质也可由能量的角度来说明。图 1-1 中，若砝码质量减少 dm ，则 $f - df = (m - dm) \cdot g$ ，此时液膜向上收缩，移动距离 dx ，做功 $W = (m - dm) \cdot g \cdot dx$ 。因为 $f = 2 \cdot \gamma \cdot l$ ，所以 $W = 2 \cdot \gamma \cdot l \cdot dx = \gamma \cdot dA$ (dA 为液体膜收缩的面积)，即

$$\gamma = \frac{W}{dA}$$

γ 在此表示单位液体表面的过剩自由能，即一定成分的液体在一定温度、压力下，增加单位表面积液体所引起体系自由能的增值，也就是单位表面上的液体分子比处于液体内部同量分子的自由能过剩值，通常以尔格/厘米²(erg/cm²)为单位。可以看出，表面张力与表面过剩自由能的数值相同，但物理意义不同，单位不同。

一般液体的表面张力大都在 100dyn/cm 以下，液体金属及熔盐的表面张力则较高，多为几百至几千 dyn/cm，一般液体的表面张力随温度上升而降低，少数金属液体(如铜、镉)具有表面张力随温度而上升的性质。表 1-3 列出了一些液体的表面张力及对水的界面张力。表 1-4 给出了一些液体在不同温度下的表面张力。

表面张力的测定方法有滴体积(滴重)法、环法、吊片法、毛细管法、最大气泡压力法和滴外形法(停滴法及悬滴法)。

表1-3 液体表面张力及其对水的界面张力 (dyn/cm)

液 体	20℃时表面张力	20℃液体对水的界面张力
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
二氧化硫	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
甲基丙烯基甲酮	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	
椰子油	35.4	
液体石蜡	33.1	

dyn/cm

20℃

表1-4 一些纯液体不同温度下的表面张力(Nm⁻¹)

	H ₂ O	CCl ₄	C ₆ H ₆	C ₆ H ₅ NO ₂	C ₂ H ₅ OH	CH ₃ COOH
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

(三) 溶液表面的吸附现象

溶液和纯液体不同,它含有溶剂和溶质两种不同的分子。如果在表面层中溶质分子比溶剂分子所受到的指向溶液内部的引力还要大一些,则这种溶质分子的溶入会使溶液的表面张力增高,同时造成溶质在表面层中比在本体溶液中浓度小的现象。如果在表面层中溶质分子比溶剂分子所受到的指向溶液内部的引力要小一些,那么,这种溶质的溶入会使溶液的表面张力减小,同时造成溶质在表面层中比在本体溶液中浓度大的现象。我们将溶质在表面层中与在本体溶液中浓度不同的现象叫作“溶液的表面吸附”,溶质在表面层的浓度大于本体浓度,叫作“正吸附”;溶质在表面层的浓度小于本体浓度,叫作“负吸附”。

从大量试验结果看,可把各种物质水溶液的表面张力与浓度的关系归纳为三种类型(见图1-2)。一种是表面张力随溶质浓度增大而稍有提高,且近于直线上升(曲线1),例如氯化钠、硫酸钠、氢氧化钾、硝酸钾、氯化铵等无机化合物类以及蔗糖、甘露醇等多羟基有机物溶于水时,为此情况。另一种是表面张力随溶质浓度增大而逐渐下降(曲线2),绝大部分醇、醛、脂肪酸等有机化合物溶于水时为这种情况。第三种是表面张力在低浓度时随溶质浓度增大而急剧下降,

下降至一定程度后便缓慢下来或不再下降(曲线3),有时溶质中含有某些杂质时,可能出现表面张力最低值(图1-2中虚线所示),例如肥皂、高碳脂肪醇硫酸盐或磷酸盐,烷基苯磺酸盐等的水溶液均属于这种类型。

上述第一类物质不能使水的表面张力降低,无表面活性。后两类物质能够降低水的表面张力,具有表面活性。但我们将第三类物质称为表面活性剂,即在水中加入少量时就能显著降低其表面张力,改变体系界面状态,从而产生润湿、乳化、发泡和增溶等作用,以达到实际应用要求。第二类物质不具备这些性质。

表面活性剂水溶液的表面张力出现最低值有两种情况:一种是“杂质”本身能使水溶液的表面张力降低得比纯表面活性剂溶液的最低表面张力还要低,即“杂质”本身的表面活性较高。另一种是“杂质”本身所能降低的表面张力并不低于纯表面活性剂所能降低的数值,但“杂质”与表面活性剂相互作用的结果使得表面张力大为降低,形成了表面张力最低值。例如长链脂肪醇作为表面活性剂中杂质时就是这样, $C_{18}H_{37}OH$ 饱和水溶液的表面张力及 $C_{18}H_{37}SO_4Na$ 水溶液的最低表面张力皆在 30dyn/cm 以上,但 $C_{18}H_{37}SO_4Na - C_{18}H_{37}OH$ 体系(9:1)水溶液的表面张力-浓度对数曲线中出现了表面张力最低值 22dyn/cm 。市售表面活性剂一般不是纯化合物,不可避免地含有少量未反应的原料或可能生成的副产物,故常常出现表面张力最低值。纯净的、单一的表面活性剂水溶液不会出现表面张力最低值。因此,表面张力最低值出现与否,往往被看作是表面活性剂纯度的一种度量。

(四)吉布斯吸附公式

吉布斯(Gibbs)用热力学方法导出了反映溶液表面张力随浓度的变化率 $\frac{d\gamma}{dc}$ 与表面吸附量 Γ 之间的关系,通常称为吉布斯吸附公式

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}$$

其中 Γ 是溶液在表面层的吸附量,定义为“单位面积的表面层所含溶质的摩尔数比同量溶剂在本体溶液中所含溶质摩尔数的超出值。” c 是溶液的本体浓度, γ 是溶液的表面张力, T 为温度, R 是通用气体常数。

从吉布斯公式可以得到如下的结论:

(1) 当 $\frac{d\gamma}{dc} < 0$, 即增加浓度使表面张力下降时, $\Gamma > 0$, 即溶质在表面层发生正吸附; 当 $\frac{d\gamma}{dc} > 0$, 即增加浓度使表面张力升高时, $\Gamma < 0$, 即溶质在表面上发生负吸附。由此看出表面活性剂在表面层属于正吸附。

(2) 某种表面活性剂其 $\left(-\frac{d\gamma}{dc}\right)$ 之值越高, 则它在表面上的吸附量也越大。所以 $\left(-\frac{d\gamma}{dc}\right)$ 可以代表表面活性剂的表面活性之大小。

通过在不同浓度 c 之下测定表面张力 γ , 以 γ 对 c 作图, 求得曲线上各指定浓度处斜率, 即为该浓度下的 $\frac{d\gamma}{dc}$ 之值, 由此值运用吉布斯公式即可计算某溶质的吸附量。通过采用表面刮皮法及放射性同位素示踪法测定表面吸附量, 实验结果均与吉布斯公式计算结果吻合。由此说

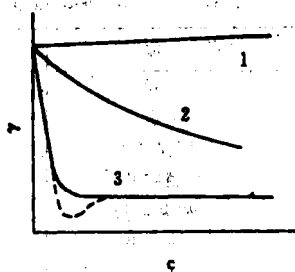


图1-2 各类物质水溶液的表面张力