

化工製造實用參考

界面活性劑

應用實務

雄勝夫郎
文康茂一
原井野原
北玉早原

編

賴耿陽 譯著
復漢出版社印行

化工製造實用參考

界面活性劑

應用實務

北原文雄
玉井康勝
早野茂夫
原一郎

編

賴耿陽 譯著
復漢出版社印行

物性・応用・化学生態学

序

日本的界面活性劑工業在此 20 年間飛躍進展，在工業上多角化應用。在合成洗劑方面又轉換為順應環境的生物分解型。

遺憾的是至今仍未以理、工、農、醫、藥、家政系學生、研究者、化學工業、製藥工業的技術者或應用這些界面活性劑的人士為對象出版專書。偶爾報紙上有關界面活性劑的談論，也是基於缺乏正確知識的誤解，筆者體認現況，為使界面活性劑的科學觀念普及，介紹應用上的基本原理。

由第 I 篇的基礎可概知界面活性劑為親油性原子團和親水性原子團組成的兩親媒性物質，及這些原子團的構造與溶液物性的關係。

界面活性劑的應用分野極廣，周遭之物幾無一不關連到它。素來的成書常以應用上的具體對象論述，本書則着眼於界面活性劑在應用上的特殊作用（第 II 篇），如此可究明應用對象的本質。

合成洗劑在化學工業製品中最早順應環境，確立化學工業與生態學的協力關係。今後的界面活性劑已非顧及生態學不可，故在第 III 篇解說界面活性劑與環境的關係。

界面活性劑的命名法有各種立場，很難統一，日本油化學協會採用 IUPAC 命名法，本書原則上沿用之，但 Span、tween、Aerosol OT 等以正規表示法反而複雜，故用慣用名稱。

本書若有助於人們對界面活性劑的瞭解，當成應用上的手冊，並引起研討化學物質與生態學之關係的興趣，實筆者望外之喜。

日文版 1979 年 4 月 20 日發行

中文版 1979 年 10 月 2 日完稿

執筆者一覧（五十音順）

相 沢 益 男	東京工業大学資源化学研究所
荒 井 明 彦	花王石鹼㈱家庭品本部
石 原 勝	東邦大学医学部
上 野 実	東京理科大学理学部
大 場 健 吉	ライオン油脂㈱中央研究所
荻 野 圭 三	東京理科大学理工学部
奥 山 春 彦	大阪市立大学生活科学部
鹿 島 實	日本石油㈱商品技術部
刈 米 孝 夫	花王石鹼㈱研究開発本部
川 中 秀 夫	花王石鹼㈱研究開発本部
北 原 文 雄	東京理科大学工学部
木 村 誓	秋田大学鉱山学部
黒 岩 茂 隆	信州大学繊維学部
桑 村 常 彦	群馬大学工学部
高 阪 康 一	東京大学生産技術研究所
今 野 紀二郎	東京理科大学工学部
佐久間 孝 平	ライオン油脂㈱中央研究所
篠 塚 則 子	東京大学生産技術研究所
下飯坂 潤 三	東北大学工学部
代 田 忠	工業技術院繊維高分子材料研究所
鋤 柄 光 則	東京大学生産技術研究所
杉 山 豊 樹	ライオン油脂㈱中央研究所
鈴 木 周 一	東京工業大学資源化学研究所
妹 尾 学	東京大学生産技術研究所
滝 波 弘 一	味の素㈱中央研究所
竹 内 節	花王石鹼㈱栃木研究所

角 田 光 雄	榊日立製作所中央研究所
寺 田 喜巳男	旭電化工業榊食品油脂研究所
常 盤 文 克	花王石鹼榊研究開発本部
砺 波 宏 明	東京工業大学工学部
中 尾 真	東京医科歯科大学医学部
長 村 洋 三	東邦大学医学部
中 村 好 伸	東邦化学工業榊界面活性剤研究所
檜 崎 英 男	工業技術院東京工業試験所
根 本 嘉 郎	名古屋市工業研究所
野 瀬 良 治	日本石油榊中央技術研究所
服 部 健 一	花王石鹼榊化学品本部
林 忠 夫	大阪府立大学工学部
早 野 茂 夫	東京大学生産技術研究所
原 一 郎	東京医科歯科大学教養部
水 室 壽	花王石鹼榊東京研究所
船 津 実	花王石鹼榊和歌山研究所
星 野 誠	消防庁消防研究所
堀 江 正 治	オルガノ榊下水道技術部
松 浦 良 平	九州大学理学部
松 尾 新一郎	京都大学工学部
松 島 伊三雄	東邦大学医学部
松 本 光 雄	昭和薬科大学
光 井 武 夫	榊資生堂研究所
森 田 勇	第一工業製薬榊大潟工場
矢 部 章 彦	お茶の水女子大学家政学部
山 崎 章 二	東邦化学工業榊追浜工場
山 根 敬 美	ライオン油脂榊総合企画部
渡 辺 昌	奈良女子大学家政学部
渡 辺 浩 一	東洋インキ製造榊青戸工場
渡 辺 治 道	日本石油榊中央技術研究所

I 篇 界面活性劑的構造與物性

目 錄

第 I 篇 界面活性劑的構造與物性

第一章 構造與性質	1
1-1 合成總論	1
1-1-1 疏水基材料	2
1-1-2 親水基與導入	5
1-2 疏水基構造與性質	8
1-2-1 飽和碳化氫基(單鏈、多鏈、分枝及脂環構造)	9
1-2-2 不飽和碳化氫基(脂肪族、芳香族)	14
1-2-3 其他疏水基(碳化氫、有機矽)	15
1-3 親水基構造與性質	17
1-3-1 親水基的種類	17
1-3-2 Polyoxy ethylene 鏈長(m)與其分佈	20
1-3-3 親水性與疏水性的平衡(HLB)及分子量的影響	22
1-3-4 主親水基的數目與位置	25
1-4 連結部的功能	27
1-4-1 主親水基附近的極性與其位置	29
1-4-2 機能部的累積構造及其他	33
1-5 高分子界面活性劑	34
1-5-1 性質及應用	35
1-6 天然高分子的界面活性	38
1-6-1 多糖的界面活性	38
1-6-2 蛋白質的界面活性	40
第二章 物 性	42

2-1	氣·液體界面	42
2-1-1	表面張力	42
2-1-2	表面吸着·Gibbs 的吸着式	43
2-1-3	吸着膜的力學性質	46
2-1-4	吸着膜的狀態	47
2-1-5	吸着熱	48
2-1-6	吸着速度	49
2-2	固·液體界面	49
2-2-1	吸着	50
2-2-2	濡濕	52
2-3	界面電	53
2-3-1	電二重層	53
2-3-2	動電位	55
2-3-3	表面(界面)電 位	56
2-3-4	二重層電容量	57
2-3-5	油水界面的電性毛管現 象	58
2-3-6	二重層的相互作用 (DLVO理論)	58
2-4	膠體質點與可溶化	60
2-4-1	膠體質點的形成 與其性質	65
2-4-2	可溶化現象	71
2-5	非水溶液	75
2-5-1	溶解性	75
2-5-2	micelle形成	76
2-5-3	可溶化及第二可溶化	78
2-6	濃溶液·液晶	81

第 II 篇 界面活性劑的應用

第三章	起泡·消泡	85
3-1	概論	85
3-1-1	泡的生成	85
3-1-2	氣泡種類	86
3-1-3	泡沫分離	86
3-1-4	消泡	86
3-1-5	氣泡的測定	87
3-2	消火劑	87
3-2-1	蛋白氣泡消火劑	88
3-2-2	合成活性劑氣泡消火	

劑.....	89	3-2-4	水溶性液體火災用氣 泡消火劑	89
3-2-3 氟系活性劑氣泡消 火劑	89	3-2-5	化學氣泡劑	90
3-3 微生物工業的消泡	90	3-3-4	微生物工業工程管理 用消泡	94
3-3-1 微生物培養液的氣 泡與消泡的特性	90	3-3-5	清酒無泡酵母	95
3-3-2 發酵工業用消泡劑	91			
3-3-3 各種發酵的使用例	93			

第四章 乳化・可溶化..... 97

4-1 原 理	97	4-1-2	可溶化	100
4-1-1 乳 化	97	4-2-2	可溶化	105
4-2 化粧品	100	4-3-3	後添加於 latex 時的 活性劑之機械性、化 學安定性	115
4-2-1 乳 化	101	4-4	農 葯	117
4-3 乳化聚合	106	4-4-1	製劑與活性劑	117
4-3-1 乳化聚合用乳化劑 或分散劑	108	4-4-2	乳化・可溶化	120
4-3-2 乳化聚合用乳化劑 對 latex 安定性的		4-5	食品工業	125
4-4 農 葯	117	4-5-1	acyl glycerine ester	128
4-4-1 製劑與活性劑	117	4-5-2	脂肪酸 Propylene glycol ester	128
4-4-2 乳化・可溶化	120	4-5-3	脂肪酸 sorbitan	
4-5 食品工業	125	4-6	瀝青乳液	132
4-5-1 acyl glycerine ester	128	4-6-1	瀝青乳液的構成成 分	133
4-5-2 脂肪酸 Propylene glycol ester	128	4-6-2	瀝青乳液的調製	136
4-5-3 脂肪酸 sorbitan		4-6-3	瀝青乳液與動電位	137

4-6-4	瀝青乳液諸性質	139
4-7	油處理劑	140
4-7-1	油處理劑的作用	141
	機構	141
4-7-2	油處理劑應具備	141
4-7-3	油處理劑的組成	142
4-7-4	油處理劑的使用法	145
第五章 觸媒作用		146
5-1	micelle 觸媒	146
5-1-1	水溶液系 micelle 的觸媒作用	146
5-1-2	非水溶液系 micelle 的觸媒作用	151
5-2	相間移動觸媒	158
5-2-1	反應機構	158
5-2-2	觸媒的種類	159
5-2-3	固·液相間移動	159
5-2-4	三相觸媒	161
第六章 分散·凝集		162
6-1	原理	162
6-1-1	分數·凝集與微粒子系的安定性	162
6-1-2	微粒子的分散機構	162
6-1-3	分散中的活性劑作用	163
6-1-4	微粒子的凝集和活性劑的作用	166
6-1-5	結語	166
6-2	色材	167
6-2-1	濡濕	167
6-2-2	Flushing	170
6-2-3	分數	173
6-2-4	分散系的安定化	177
6-3	疏浚填土	182
6-3-1	疏浚填土工事的問題與 Panfl-ock 工法	182
6-3-2	有機高分子凝集劑與其作用·安全性	183
6-3-3	有機高分子凝集劑在	

疏浚填土的利用和效果	185
6-3-4 各種添加工法	186

第七章 洗 淨

7-1 洗淨理論	188
7-1-1 概 論	188
7-1-2 平衡論的研討 (洗淨系的平衡)	190
7-1-3 速度論的研討 (洗淨系的動力學)	198
7-1-4 洗淨性與機械作用	202
7-2 輕級洗劑	204
7-2-1 廚房用洗劑	204
7-2-2 住宅用洗劑	210
7-2-3 衣料用中性洗劑	215
7-2-4 洗髮劑	215
7-2-5 業務・工業用洗劑	221
7-2-6 結語	223
7-3 重級洗劑	224
7-3-1 合成洗劑的變遷	224
7-3-2 重級洗劑的主原料	226
7-3-3 重級洗劑配方例	235
7-3-4 製造過程 (礦化、乾燥)	241
7-4 添加劑	243
7-4-1 添加劑的作用	243
7-4-2 新添加劑的開發	249
7-5 乾 洗	251
7-5-1 乾洗實務	252
7-5-2 溶劑與乾洗用洗劑	253
7-5-3 固體粒子污物的除去與再污染	256
7-5-4 水溶性污物的除去	256

第八章 染色及纖維加工

8-1 活性劑與染料	260
8-1-1 等吸收點的意義	260
8-1-2 以連續變化法求結合比的方法	262
8-1-3 用 mol 比法求	265
8-1-4 用毛管分析法求結合比的方法	265
8-2 活性劑用爲染色助劑時的舉動	267
8-2-1 依存於界面活性的應用	268

8-2-2	依存於纖維親和性的應用	271	8-2-4	依存於纖維、染料親和性的應用	273
8-2-3	依存於染料親和性的應用	272	8-2-5	實際染色的活性劑的關連	276
8-3	纖維加工理論	277			
8-3-1	纖維表面加工與其分類	277	8-3-3	帶電防止加工	296
8-3-2	濡濕加工	278	8-3-4	摩擦加工	297
8-4	纖維加工實務	299	8-3-5	防菌加工	299
8-4-1	纖維加工中活性劑的用途	300	8-4-3	防水加工	307
8-4-2	柔軟加工	303	8-4-4	活性劑在樹脂加工中的用途	309
第九章 潤滑・防銹・鍍金					
9-1	潤滑	311			
9-1-1	清淨劑	312	9-1-5	油性劑	316
9-1-2	分散劑	313	9-1-6	抗乳化劑	317
9-1-3	防銹添加劑	314	9-1-7	增稠劑	317
9-1-4	腐蝕防止劑	315			
9-2	防銹	317			
9-2-1	腐蝕抑制劑的種類	319		學構造與作用機構	321
9-2-2	腐蝕抑制劑的化學構造與作用機構		9-2-3	防銹添加劑的作用機構	324
9-3	鍍金	325			
9-3-1	鍍銅浴	325	9-3-4	鍍錫浴	327
9-3-2	鍍鎳浴	326	9-3-5	鍍鉻浴	328
9-3-3	鋅及鎳鍍浴	326	9-3-6	分數鍍金	329
第十章 帶電防止劑					
10-1	纖維用帶電防止劑	331			

10-1-1	纖維的帶電現象	331	帶電的方法	332
10-1-2	纖維帶電量的測定	331	10-1-4	利用活性劑防止帶電
10-1-3	纖維改質而防止			333
10-2	塑膠用帶電防止劑			334
10-2-1	帶電防止用活性劑的原理	335		的附帶性質
			10-2-4	用爲帶電防止劑的活性劑構造
10-2-2	帶電防止劑的種類	336		337
			10-2-5	帶電防止效果的測定法
10-2-3	帶電防止劑必要			337
第十一章 肥料・水泥339				
11-1	肥料用固結防止劑			339
11-1-1	肥料的固結現象與固結防止	339		止效果
			11-1-3	高分子・活性劑的固結防止效果
11-1-2	活性劑的固結防			340
11-2	混凝土的減水劑、空氣連行劑			341
11-2-1	混凝土的歷史與減水劑、空氣連行劑	341		
			11-2-2	減水劑
				342
			11-2-3	空氣連行劑
				348
第十二章 浮選355				
12-1	礦物浮選			355
12-1-1	浮選劑	355		浮游性
				357
12-1-2	補收劑的吸着與		2-1-3	浮選機
				358
12-2	應用例			359
12-2-1	黑礦的浮選	359		
			12-2-4	岩鹽的浮選
				363
12-2-2	長石與石英的浮選分離	359		粗粒子浮選
				363
			12-2-6	微粒子浮選
				364
12-2-3	錫石的浮選	363		其他
			12-2-7	364

第十三章 離子交換..... 365

13-1 液狀離子交換體..... 365

13-1-1 利用陰離子交換..... 370
體抽出..... 365 13-1-3 抽出色層分析法..... 371

13-1-2 利用陽離子交換..... 371

13-2 離子選擇性電極..... 372

13-2-1 離子電極的測定..... 372
原理..... 372 感應機構（特別
是離子交換液膜

13-2-2 離子電極的離子..... 373
型電極）..... 373

第三篇 界面活性劑的生態學

第十四章 生物學分解・除去..... 375

14-1 生分解、生物學除去..... 375

14-1-1 生分解 (biodegradation)..... 375
14-1-2 生物學除去 (bioelimination)..... 376

14-2 生分解試驗法..... 376

14-2-1 決定微生物活性的因子..... 376
14-2-2 生分解試驗法..... 377

14-3 活性劑的生分解性..... 384

14-3-1 陰離子活性劑..... 384 14-3-3 陽離子及兩性活性劑..... 391
14-3-2 非離子性活性劑..... 388

14-4 下水處理過程的MBAS除去率和BOD除去..... 392

14-5 生分解過程中對生物體的影響..... 394

14-6 活性劑的生分解機構及分解中間生成物..... 397

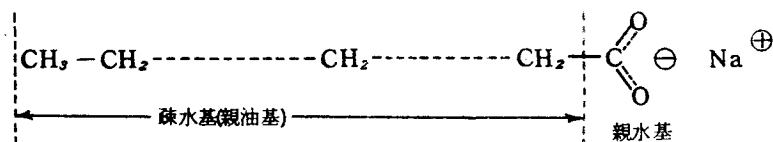
14-6-1 生分解過程..... 397

第十五章 排水處理..... 399

15-1	吸着及離子交換處理	399
15-1-1	利用活性炭的吸着處理	399
15-1-2	使用其他吸着劑之例	404
15-2	氧化分解	405
15-3	凝集分離	408
15-4	泡沫分離法	410
15-5	限外過濾與逆滲透處理	412
15-6	結 論	414
第十六章	界面活性劑與生體膜	415
16-1	生物膜的構造與天然的界面活性物質	415
16-2	生體內的界面活性物質	416
16-3	往生體膜的應用	417
16-3-1	脂質二重層	419
16-4	蛋白質高次構造的研究	426
16-5	利用SDS的生化學分析法	430
16-6	其 他	432
16-7	結 語	433
第十七章	界面活性劑與安全性	434
17-1	以實驗動物檢討安全性	434
17-1-1	活性劑的急性、亞急性、慢性毒性	434
	膜毒性	439
17-1-3	活性劑對生體的其他影響	444
17-1-2	活性劑的皮膚粘	
17-2	皮膚科臨床與活性劑	446
17-2-1	各種製品中的活性劑	446
17-2-2	活性劑對皮膚的作用	448
17-2-3	活性劑的經皮吸收	462
17-2-4	活性劑有問題的代表性皮膚疾患	463
附錄	界面活性劑的國際規制	476

第1章 構造與性質

界面活性劑（以下單稱活性劑）的化學構造在本質上的特色是由極性或親媒性顯然不同而至少2種以上的機能部份組成。以肥皂分子為例，它由無極性（親油性或疎水性）原子團（長鏈化氫）與極性高的親水性原子團（羧基，carboxyl），陰離子部構成，因而，又稱為二重親媒構造（或兩親媒構造）



此種構造上的特色使活性劑有下示兩種基本性質。

- (1) 雖為兩親媒性，但溶解度—特別是分子狀分散狀態的濃度低，在通常的使用濃度，其大部份形成膠體質點(micelle, 會合體)而溶存。
- (2) 在溶液與相鄰他相的界面，因機能部的作用，以選擇性的配向吸着，顯著改變界面的狀態或性質。

活性劑所致的可溶化，某種觸媒作用，各種界面的作用（表、界面張力降低、起泡、消泡、濡濕、乳化、分散懸濁、凝集等）、洗淨等多種實用性都與上述基本性質有直接或間接的關係。

以上為活性劑的定義，實際的性質取決於活性劑分子所含的各種構造成因子，諸因子可概括如下：

- (1) 各機能部的構造：構成原子團的化學種、形態（例如疎水基的直鏈、分枝、環狀構造）及大小（鏈長、分子量與其分佈）。
- (2) 機能部的組合構造：機能性的相對強度（疎水性與親水性的平衡）、機能部原子團的數目與其配列樣式。
- (3) 高分子構造：通常為分子量 2000 ~ 3000 以上的 block-

heteric 共聚物，一般高分子等。

活性劑的構造與性質的關係已有各種論說，但因構造因子，界面的作用內容甚多，尚未能建立總合而定量的體系，目前仍有必要朝向體系化，對各構造因子的效果累積更明確的情報。

有關活性劑參與的基本界面現象與溶液物性（2章）及應用性質（3篇），將在本章他處詳述，本章盡量依構造別論述活性劑的化學構造與它對活性劑一般特性的影響（構造效果），不過，高分子活性劑的性質頗異於一般活性劑，所以分為低分子系（1.1～1.4）與高分子系（1.5～1.6）討論。

1-1 合成總論

界面活性劑的合成以有機化學為基礎，主要與石油化學、油脂化學等有機工業化學有密切的關連，這方面另有專門書籍，本書不擬詳述，在此只求瞭解活性劑各機能部的構造與它們的組合。

活性劑作用的系統主要含有水及其他極性相，各機能部依其極性所致相互作用之有無（作用的大小另當別論），而分為疎水基、親水基。有些兩者直接結合的單純構造與經某原子團間接連結的構造；連結部究竟成疎水性或親水性作用，通常無法事先決定，實例詳1.4。其次敘述疎水基材料與對它直接、間接導入主親水基的概略。

1-1-1 疎水基材料

表1.1為現在利用的主要疎水基材料。

表1.1 疎水基材料

碳化氫系	1) 油脂及油脂化學製品 三甘油酯類、脂肪酸、脂肪醇、脂肪酸衍生物 ($R-Y, Y: COOR', -COCl, -CONH_2, -NH_2, -SH \dots$)，樹脂酸類
	2) 石油及石油化學製品 n -石蠟， α -烯族烴，聚烯族烴，烴基苯，烴基酚，合成醇，合成脂肪酸，polyoxyalkylene glycol，石油環烷甲酸
碳化氫系	完全氟化脂肪酸及脂肪醇，部份氟化脂肪酸及脂肪醇
有機矽系	polysiloxane

碳化氫系的碳數大都為8～20，其構造在石油化學製品更是多樣，