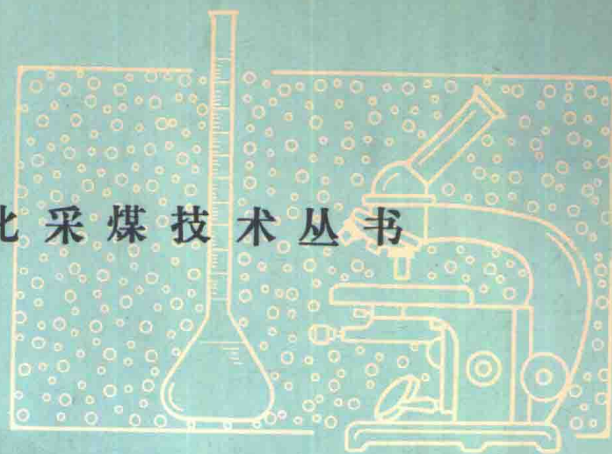


机械化采煤技术丛书



液压支架用乳化液

煤炭科学院北京开采所乳化油组编著

煤炭工业出版社

机械化采煤技术丛书

液压支架用乳化液

煤炭科学院北京开采所乳化油组编著

煤炭工业出版社

内 容 提 要

本书共分六章，分别介绍液压支架传动介质的基本要求和为什么选用乳化液；乳化油的组成及其作用；配制乳化液的用水问题；乳化油和乳化液的检验方法；M-10 乳化油的技术性能；乳化油和乳化液的管理、使用注意事项。

本书可作为综合机械化采煤的培训教材，也可供从事煤矿综合机械化采煤工作的工人、干部、技术人员以及乳化油生产和科研单位的有关人员参考。

机械化采煤技术丛书
液 压 支 架 用 乳 化 液
煤炭科学院北京开采所乳化油组编著

煤炭工业出版社 出版
(北京安定门内和平北路16号)
煤炭工业出版社印刷厂 印刷
新华书店北京发行所 发行



开本 $787 \times 1092 \frac{1}{16}$ 印张 $6 \frac{1}{4}$
字数 143 千字 印数 1-41,240
1979 年 4 月第 1 版 1979 年 4 月第 1 次印刷
书号 15035·2212 定价 0.70 元

出 版 说 明

机械化采煤，是加速我国煤炭工业发展，大幅度提高劳动生产率，实现煤炭工业现代化的一项战略措施。我国广大煤矿职工在学大庆、赶开滦的群众运动中，大搞技术革新和技术革命，采煤机械化水平有了很大提高。特别是近几年来，根据毛主席“自力更生”和“洋为中用”的方针，综合机械化采煤有了一定的发展，并在积极地逐步推广。综合机械化采煤不仅产量大，效率高，成本低，而且可以大大减轻笨重的体力劳动，改善作业环境，是煤炭工业技术的发展方向。

为了配合机械化采煤的迅速发展，满足煤炭战线广大职工管好用好现代化采煤设备的迫切要求，煤炭工业部生产司等部门组织有关院校和厂矿，编写了一套《机械化采煤技术丛书》。这套丛书包括：《采煤机械液压传动基础》、《MLQ-80型采煤机维修》、《双滚筒采煤机》、《液压支架》、《采区运输机械》、《采煤工作面电气设备》、《机械化采煤工艺》和《液压支架用乳化液》共八册。即将陆续出版。

本丛书力求作到深入浅出，通俗易懂，内容以综合机械化采煤为主，简要介绍了国内外机械化采煤设备的结构原理、特性及使用维修等经验。这套书可以作为技工培训教材和“七·二一”工人大学的参考书，也可供具有初中以上文化程度的煤矿职工自学用。

本丛书在编写过程中，曾得到有关厂、矿、大专院校等单位的大力支持，在此谨致谢意。书中难免有缺点和错误，恳请读者批评指正。

《液压支架用乳化液》一书由煤炭科学研究院北京开采所乳化油组集体编写。徐道伦同志执笔整理。

初稿完成后，经煤炭工业部技术委员会汪寅人同志、石油科学研究院闫邱提均同志审阅，特此致谢。

目 录

第一章 概述	1
第一节 液压支架的传动介质	1
第二节 为什么要选用水包油型乳化液	2
第二章 液压支架用乳化油的组成及其作用	5
第一节 基础油	6
第二节 乳化剂	7
一、乳化剂的作用	7
二、乳化剂的种类	17
三、乳化剂的亲水亲油平衡值 HLB	23
四、HLB值与钟形曲线	26
五、乳化油常用的乳化剂	28
第三节 防锈剂	31
一、金属腐蚀	31
二、乳化油用防锈剂	32
三、油溶性防锈剂的作用机理	34
第四节 其它添加剂	37
一、偶合剂	37
二、防霉剂	37
三、抗泡剂	37
四、络合剂	38
第三章 配制乳化液的用水问题	40
第一节 天然水和矿井水	40
第二节 水质的概念	42
一、水的硬度	42
二、pH值	43
三、硫酸根和氯根	44
四、水中机械杂质及悬浮物	44
第三节 水质对乳化液的影响	45
一、pH值的影响	45
二、硬度的影响	45
三、阴离子的影响	46
第四节 我国一些矿井的水质概况和用于配制乳化液的水质要求	46
第五节 矿井水的软化处理	48
第四章 液压支架用乳化液的检验方法	50
第一节 乳化油的检验方法	50
一、外观	50

二、pH值	50
三、自乳化性	51
四、水分含量	51
五、比重	51
六、折光率	51
七、粘度和粘温性能	51
八、闪点	56
九、凝固点	58
十、冻融稳定性	58
第二节 乳化液的检验方法	58
一、稳定性	58
二、防锈性	59
三、对橡胶密封材料的适应性	62
四、消泡性	64
五、防霉性	64
六、缓冲性	64
第五章 液压支架用M-10乳化油	66
第一节 组成及工艺流程	66
第二节 M-10乳化油的性能和技术特征	67
第三节 M-10乳化液的性能和技术特征	69
第六章 使用、管理注意事项	75
附录	82
一、运动粘度与恩氏(条件)粘度换算表	82
二、各种粘度单位及其换算的近似公式	84
三、矿井水中总硬度、氯离子、硫酸根离子的测定	84
四、几种常用乳化油原料的测定方法	88

第一章 概 述

第一节 液压支架的传动介质

液压支架，国外亦称为自移支架，是综合机械化采煤工艺的主要装备之一。它的支撑、升降、移动、推溜和过载保护等，都是借助压力液体在一定结构的管路和控制元件组成的系统中流动，来实现能量的传递和转换。这种压力液体通称为传动介质。

液压传动介质是液压系统中的重要组成部分。即使一种设计先进，制造精度相当高的液压设备，如果不能正确地选择和应用传动介质，就不能充分地发挥设备的使用效率，甚至会引起故障，使设备损坏，缩短使用寿命和造成事故。特别是在液压技术迅速发展的情况下，正确地选择和应用液压传动介质，显得更为重要。

液压传动介质随着液压技术的不断发展，种类日益增多，它有一个相当长的发展过程。早在1650年巴斯噶总结出液体中压力传播的原理，即著名的巴斯噶原理：“密闭容器内的液体能把它在一处受到的压力，大小不变地，向内部各点和各个方向传递”。由于受到当时的生产水平和技术条件的限制，直至1795年约瑟·勃来姆富才利用这一原理，发明了水压机。

在最初的一个相当长时期内（一个世纪左右），主要是用水作为传动介质，水压机的名称一直延用至今天就是一个证明。水具有安全、经济、稳定、对人体无害等不少优点。但水缺乏润滑性、粘度低而且容易使金属锈蚀。所以到20世纪初期，随着石油工业的兴起和发展，逐渐改用石油基矿物油。开始，大都采用一般润滑油作为液压传动介质，以后由于液压技术和使用范围的迅速发展和扩大，固有的液压传动介质，在抗磨性、粘温性和抗氧化安定性等方面显得不能满足要求。因此，在润滑油中加入各种添加剂，形成各种专用的液压油。

石油基液压油的性能在许多方面，虽然可认为是比较理想的，但在接近火源的地方有引起火灾的危险。特别是在煤矿，矿物油的易燃性经常导致火灾的恶化，油的燃烧加速火势的蔓延，以及由此产生的浓烟和刺激性气体会妨碍营救工作的顺利进行。尤其是近年来液压系统的工作压力不断提高，使得着火的危险更为严重。50年代液压系统的工作压力很少超过70公斤/厘米²，而现在已普遍达到200~300公斤/厘米²。在这样高的压力下，从破裂油管喷出的液压油往往呈细雾状，只要遇上300~400℃热表面就会着火。

因而在50年代以后，各国相继研究成功各类难燃液压液。目前，最通用的难燃液压液可分为下列三类：

1. 难燃乳化液压液；
2. 水-乙二醇类液压液；
3. 磷酸酯类液压液。

1970年美国使用的各类难燃液压液的情况如下：

乳化液压液

47%

水-乙二醇类液压力	13%
磷酸酯类和其它合成液压力	40%
合计	100%

乳化液通常是指，两种互不相溶的液体（如水和油），当其中的一种液体成为小液滴，并均匀地分散在另一种液体中。由于其外观往往似乳状，故称为乳化液或乳状液。成为小液滴的一相称作分散相或内相；而另一相则称作连续相或外相。

根据上述概念，乳化液可分为两大类：一类油分散于水中，即油为内相，水为外相，叫作水包油型，以O/W表示之；另一类为水分散于油中，即水为内相，油为外相，叫作油包水型，以W/O表示之，见图1-1。

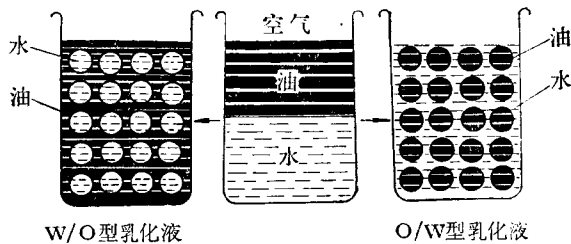


图 1-1 乳化液的类型示意图

一般地讲，能使油和水形成稳定的乳化液的物质称为乳化剂。而能与水“自动”形成水包油型乳化液的“油”，称为乳化油（英、美和日本称为可溶性油）。

我国用于工业上的乳化油，主要有以下几类：

1. 金属切削用乳化油；
2. 液压支架传动用乳化油；
3. 金属压力加工用乳化油；
4. 其它，如内燃机冷却用乳化油等。

各类乳化油的用途不同，故其配方、性能也不一样。

1974年以来，我国已能定型生产适应不同水质的液压支架用乳化油，满足迅速发展的综合机械化采煤的需要。

第二节 为什么要选用水包油型乳化液

根据液压传动的工作原理，考虑到煤矿井下工作环境和条件，国内外使用液压支架的实践经验和选用水包油型乳化液的特点，可从以下几方面进行阐述：

1. 安全性 液压支架是安设在采煤工作面的机械设备。由于煤在一定条件下具有自燃性，煤的粉尘有爆炸性，更重要的是煤层中往往含有可燃性气体（如瓦斯即沼气或甲烷等）遇到明火、电气引燃以及其它原因，都可能造成采煤工作面及其附近巷道的火灾，甚至会发生爆炸。因此，液压支架所用的传动介质，应为既不能引燃，也不会助燃的，以保证矿井生产的安全。

水包油型乳化液，可以含有95%以上的水，所以实际上可以认为是不燃的，它具有足够的安全性。

2. 经济性 一个综采工作面的液压支架数量，往往达100~150架之多，与泵站相联接的各种管路，总长可达5~6千米。所以仅仅在工作面安装，升起这些支架，一般就需要10吨左右液体。并且由于接头和密封点多，泵站采用较高的输出压力（150~250公斤/平方厘米），以使支架具有足够的初撑力；管路存在被漏矸砸破等遭受机械损伤的可能性以及传动介质由于清洗、更换等损失量也较大，所以必须采用不但来源广，而且价格便宜的液压液。

水包油型乳化液是目前所有液压液中价格最便宜的一种。国产液压支架用5%浓度乳化液，其价格仅为一般机械油的1/7。国外的情况也相类似，英国各类液压液的价格见表1-1。

表 1-1 英国各类液压液的价格比较表

液 压 液 种 类	每1000加仑 价格 (英镑)	与矿物 油的比值	液 压 液 种 类	每1000加仑 价格 (英镑)	与矿物 油的比值
矿 物 油	200	1	油 包 水 液 压 液	400	2
磷 酸 酯 类	2050	20.50	水 包 油 液 压 液	22.1	0.11
水-乙 二 醇 类	1000	5	(浓度为 7.5 %)		

3. 粘度和粘温性能 综采工作面的液压支架管路多而长，泵站一般设置于顺槽，为减少传动介质内摩擦力的能量损耗，不宜采用粘度大的传动介质。

乳化液的粘度主要取决于外相的粘度和内相容积分率（指内相所占的比例）。艾次切克曾提出下述的关系式：

$$\eta = \eta_0 \left[\frac{1}{1 - \phi^{\frac{1}{3}}} \right]$$

式中 η ——乳化液的粘度；
 η_0 ——外相液体的粘度；
 ϕ ——内相容积分率。

对于低浓度的水包油乳化液， $\phi^{\frac{1}{3}}$ 数值很小，所以粘度接近于外相水的粘度。水的粘度在20℃时为1厘泊。

此外，水包油型乳化液还有良好的粘温性能（粘度随温度变化的值越小，粘温性能越好）。这有利于泵和各种阀类工作性能的稳定。表1-2列出各类液压液粘温性能的比较。

表 1-2 各类液压液粘温性能比较

液 压 液 类 别	粘 度 (厘泊)			
	范 围	20℃	50℃	20/50℃粘度比
矿 物 油	最 小	75	20	3.75
	最 大	500	100	4.17
磷酸酯和氯化烃类	最 小	220	30	7.32
	最 大	700	67	10.40
磷酸酯、氯化烃和 矿物油调合物	最 小	92	23	4.0
	最 大	400	65	6.15
油包水型W/O (40/60)	最 小	175	45	3.89
	最 大	250	67	3.73
油包水型(含乙二醇) (35-5/60)W/O	最 小	90	32	2.8
	最 大	185	49	2.82
水-乙二醇类	最 小	50	20	2.5
	最 大	170	62	2.82
水包油型O/W (5/95)		1.20	0.65	1.85

4. 防锈性与润滑性 井下工作面的液压支架是由多种大量的金属零件构成,是在高负荷长周期下工作,因此要求液压介质要有一定的防锈性和润滑性。乳化液虽为水和油的两相体系,但其中一相是均匀地分散于另一相中。所以从某种意义上讲,乳化液可以根据需要取长补短,同时具有水和油的某些特性。众所周知,水几乎没有什么润滑性,并且容易使金属锈蚀。但如选用合适配方的乳化油与适宜水质配制成的乳化液,可以具有相当好的防锈性和润滑性,唐山范各庄矿1353工作面单体液压支柱使用浓度低于2%的国产水包油乳化液,1976年7月28日遭震灾后,工作面遭水淹。直到1977年8月恢复生产时,拆检液压支柱,凡浸有乳化液的部位均无锈蚀。

5. 稳定性 乳化液从本质上看是属于不稳定体系,因而早期用于工业上的乳化液,其稳定性不甚理想。但是,随着高效乳化剂的不断研制成功。目前水包油型乳化液的稳定性已能达到相当好的程度。液压支架用5%浓度的乳化液,在70℃经168小时,或常温放置28天,其析油与乳脂状物的量可保持在0.1~0.2%以下。

6. 对密封材料的适应性 为保证液压支架的良好工作性能,除要求设计合理和加工精度符合要求外,还取决于液压介质对密封材料的适应性,即不使密封材料产生过分的收缩和膨胀造成密封失效或动作失灵。水包油型乳化液对常用的丁腈橡胶密封材料,可以有良好的适应性。

7. 对人体皮肤无有害影响 液压支架在使用过程中,由于更换管路、阀类、清洗油箱和检修时,不可避免的要与液压介质接触。因此要求液压介质对人体皮肤无有害影响。配方合理的水包油型乳化液对人体皮肤无刺激性。

此外,液压支架用乳化液的使用浓度,一般控制在5%以下,与其它液压油(液)比较,有利于环境保护,减少污染。

综上所述,综采工作面液压支架,采用水包油型乳化液作为传动介质是合理的,世界各国也是这样用的。

第二章 液压支架用乳化油的组成及其作用

油和水是两种互不相溶的液体，而且其密度的差别也较大，水重油轻。采用机械的方法很难形成稳定的乳化液。形成稳定的水包油型乳化液要满足下列三个基本条件：

1. 油须成为肉眼不能分辨的细小液滴，均匀地分散在水中；
2. 降低外相的表面张力和界面张力；
3. 要能形成牢固的液滴界面膜，防止液滴之间的迅速凝聚。

利用机械方法强力搅拌，仅有可能满足第一个条件，但不能满足第二和第三个条件。因为当液体被分散成为细微的液滴时，表面积就大大增加，例如，将10立方厘米的油与一定量的水，盛于横截面为10平方厘米的量筒内。此时，油在水面之上，油水两相的接触面积为10平方厘米。假设这10立方厘米的油全部以半径为0.1微米的细滴分散在水中，则油水两相的接触面积便增大到300平方米，即为原来的30万倍。同时，转移液体内部的分子到液滴表面上来，需要作一定量的功，这一部分的功就转移到表面层的分子，形成表面自由能。当液滴碰撞时，就会自动聚结，以使界面面积变小，自由能降低。所以当机械作用消失后，油滴便会逐渐聚结，加上浮力作用而使油水分离。表2-1是立方体形的水粒子在分割时表面积大小的改变。

表 2-1 立方体形的水粒子在分割时表面积大小的变化

立方体边长(厘米)	分割后的立方体数	总 表 面 积	总 表 面 自 由 能 (尔格)
1	1	6厘米 ²	4.37×10^2
1×10^{-1}	10^3	60厘米 ²	4.37×10^3
1×10^{-2}	10^6	600厘米 ²	4.37×10^4
1×10^{-3}	10^9	6000厘米 ²	4.37×10^5
1×10^{-4}	10^{12}	6米 ²	4.37×10^6
1×10^{-5}	10^{15}	60米 ²	4.37×10^7
1×10^{-6}	10^{18}	600米 ²	4.37×10^8
1×10^{-7}	10^{21}	6000米 ²	4.37×10^9

为了满足第二、第三个条件，需要利用乳化剂。另外液压支架用乳化液不但要求稳定，而且要求具有防锈、润滑、消泡、防霉等性能。因此，液压支架用乳化油的组成可分下列四类：

1. 基础油；
2. 乳化剂；
3. 防锈剂；
4. 其它添加剂。

第一节 基 础 油

基础油是乳化油的基本组成，作为各种添加剂的载体，形成水包油型乳化液的分散相。

在乳化油的组成中，基础油一般占50%以上，所以是否正确地选择基础油直接影响到乳化油的许多性能，如粘度、闪点、凝固点、橡胶溶胀以及乳化分散性等。如何选用基础油可从以下几个方面考虑：

1. 粘度 基础油在乳化油中所占的比例很大，所以基础油的粘度直接影响乳化油的粘度。乳化油的粘度过大会影响配液器的效能和所配制乳化液的浓度准确性以及其它性能。加上考虑到乳化油中其它添加剂，如防锈剂、乳化剂等，一般均为粘稠物体，所以为使乳化油能有合适的粘度，（英国煤业局规范463/1970规定：液压支架使用的乳化油，其运动粘度在21.1℃时，不超过350厘沱；国产液压支架乳化油要求50℃时的运动粘度不超过60厘沱）应选用粘度较低的，50℃运动粘度在10厘沱以下的基础油。

2. 闪点 水包油型乳化液虽然是不燃的，但在配成乳化液前的乳化油中含有半数以上矿物油，所以是易燃的，为保证运输、贮存，特别是井下配液的安全，乳化油必须有足够高的闪点，国产液压支架用乳化油的闪点均要求在100℃以上。因此煤油、柴油等闪点低的石油产品，不宜作为基础油。

3. 苯胺点 苯胺点是衡量石油产品中芳烃含量的一种指标。芳烃含量高则苯胺点低。从图2-1可以看出，苯胺点低的油使橡胶体积变化率增大。

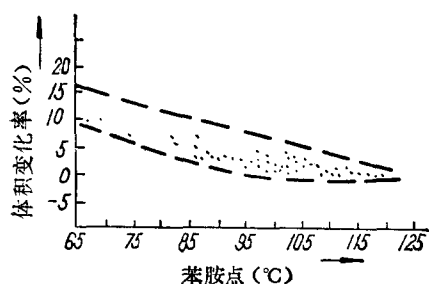


图 2-1 矿物油的苯胺点与橡胶体积变化率关系

因此，一般来说应选择苯胺点较高，芳烃含量少的油种作为基础油。

4. 凝固点 乳化油的凝固点主要取决于基础油。在配方相同的情况下，采用低凝固点的基础油，所制得的乳化油的凝固点也低。如以5号高速机械油为基础油的M-10乳化油的凝固点约为-10℃，若改用低凝点的45号变压器油作为基础油，则其凝固点可降低到-25℃以下。一般地讲环烷基油的凝固点虽然比石蜡基油的凝固点要低。但环烷基油的粘温性差，所以在考虑凝固点的同时还需要

表 2-2 5号和7号高速机械油质量指标

项 目	5 号 高 速 机 械 油		7 号 高 速 机 械 油	
	HJ-5		HJ-7	
运动粘度(50℃), 厘沱	4.0~5.1		6.0~8.0	
酸值, 毫克KOH/克	0.04		0.04	
灰分, %	0.005		0.005	
水溶性酸或碱	无		无	
机械杂质, %	无		无	
水分, %	无		无	
闪点(闭口), ℃	110		125	
凝点, ℃	-10		-10	

考虑在低温情况下的流动性，即最低使用温度时的最高容许粘度。

综上所述，选择基础油需要考虑各方面的综合因素。常用的基础油为经过精制的不含机械杂质和水溶性酸碱、粘度较低、苯胺点较高的轻质润滑油，如5号或7号高速机械油，其质量指标和技术条件见表2-2。

第二节 乳 化 剂

乳化剂是使油和水乳化而成稳定乳化液的关键性添加剂。它是一种能强烈地吸附在液体表面或聚集于溶液表面，并改变液体的性能（如降低液体的表面张力），促使两种互不相溶的液体形成乳化液的表面活性物质。从上述定义可以看出，乳化剂是具有乳化作用的表面活性剂，表面活性剂除具有乳化作用外，还包括清洗、分散、起泡、渗透、润湿等作用，而这些作用又是与物质的表面活性有关。因此，本书在叙述时除主要采用乳化剂这一名词外，必要时也采用表面活性剂术语。

一、乳化剂的作用

油水两种液体互不相溶，放在一起分为两层，这是由于这两种液体间存在着一种力，即表面张力所引起。如图2-2所示，滴下一滴水，很快就会成球形，其原因是由于水的表面有“表面张力”，它的存在使下落的水滴保持最小的表面积。

常用的滴重法测定表面张力就应用这一原理。液体从滴重计半径为 R 的圆形出口慢慢流出，如图2-3所示，刚脱离出口时所形成的液滴大小决定于液体的表面张力。因为液滴的重量 P ，等于该液体力图形成液滴的表面张力 γ ，与滴重计下口周长的乘积。

$$P = 2\pi R\gamma \quad (1)$$

因此，就可以根据液滴的重量来测定表面张力。

由于测定单独液滴的重量比较困难，故采用计数相当于一定体积 V 所流出的液滴数 N 来测定。

$$P = \frac{Vdg}{N} \quad (2)$$

式中 d —— 液体的密度；

g —— 重力加速度。

将(2)代入(1)得：

$$\frac{Vdg}{N} = 2\pi R\gamma \quad (3)$$

对于密度为 d_1 及 d_2 的等体积的两液体分别从同一滴重计流出，则：

$$\frac{\gamma_1}{\gamma_2} = \frac{N_2}{N_1} \cdot \frac{d_1}{d_2} \quad (4)$$

故可由一种已知表面张力和密度的液体，求得另一种液体的表面张力。表面张力的单位用达因/厘米表示。

表面张力的物理意义可用下述方法得出：设将一根金属细丝弯成长方形，其一边可以移动，如图2-4所示。

设 AB 之长为 l ， BC 之长为 d ，则分布于 $ABCD$ 上的液体薄膜之面积是 $2ld$ （因为一个膜有两个面）。

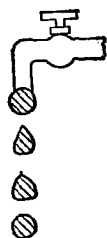


图 2-2 水滴变成球形过程



图 2-3 滴重计示意图

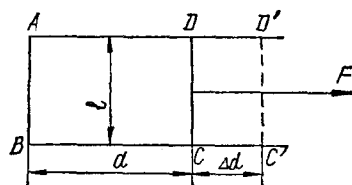


图 2-4 表面张力的物理意义

设一力 F 将 CD 移至 $C'D'$ ，它对液面所作的功是：

$$W = F \cdot \Delta d$$

液面上有一个与 F 抗衡的力，设以 γ 代表液面对 CD 的单位长度所施之力，则抵抗扩大液膜的力是 $2\gamma l$ ，将其引入上式即成：

$$W = 2\gamma l \cdot \Delta d = \gamma \cdot \Delta s$$

式中 Δs 代表 $2l\Delta d$ ，即所增的表面积，由此即得：

$$\gamma = \frac{W}{\Delta s}$$

此式所示， γ 是将表面扩大 1 平方厘米时所需之功。这也就是表面张力的物理意义。

一般地说，物体相界面（如液-液、液-固、液-气）之间的张力统称为界面张力，而“液-气”相界面之间的张力叫表面张力。几种液体的表面张力和界面张力，见表 2-3。

表 2-3 液体的表面张力与界面张力

液 体	温 度 (℃)	表 面 张 力 (达因/厘米)	对水的界面张力 (达因/厘米)	液 体	温 度 (℃)	表 面 张 力 (达因/厘米)	对水的界面张力 (达因/厘米)
水	20	72.8	—	油 酸	20	32.50	15.59
苯	15	28.8	34.4	油 酸	90	27.49	—
乙 醚	15	17.5	10.6	油 酸	95	27.52	—
苯 胺	15	42.2	43.8	硬 脂 酸	90	26.99	—
硝 基 苯	15	43.2	24.7	辛 烷	20	21.7	50.81
三氯乙烷	15	26.7	33.3	乙 醇	0	24.3	—
四氯化碳	15	26.7	43.8	乙 醇	20	22.55	—
橄 榄 油	18	33.1	18.2(20℃)	水 银	20	475	—

由上表可以看出，水银的表面张力最大，当水银洒落在地上，立即形成小珠。除水银外，纯水的表面张力也是很大的，常见露水在荷叶表面形成晶莹水珠。而辛烷、苯、等碳氢化合物及乙醚、乙醇等则表面张力较小。

表面张力还随温度变化而变化，不同温度下水的表面张力见表 2-4。

表 2-4 水的表面张力

温 度 (℃)	表 面 张 力 (达因/厘米)	温 度 (℃)	表 面 张 力 (达因/厘米)	温 度 (℃)	表 面 张 力 (达因/厘米)	温 度 (℃)	表 面 张 力 (达因/厘米)
0	75.6	18	73.05	40	69.56	80	62.6
5	74.9	20	72.75	50	67.91	100	58.9
10	74.22	25	71.97	60	66.18		
15	73.49	30	71.8	70	64.4		

水的表面张力很大,但加入溶质后,溶液的表面性质会有什么样的改变呢?人们从许多溶液的表面张力研究结果得知,表面张力随溶质种类和浓度而变化,其规律大致有如图 2-5 所示的三种情况。

第一种情况是水溶液的表面张力随溶质浓度增加而升高(A线),其溶质如:NaCl、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、KOH、 MgSO_4 、 KNO_3 等,见表 2-5。

第二种情况是表面张力随着溶质浓度增加而逐渐下降(B线),其溶质如:醇、酸、酚等有机化合物,见表 2-6。

第三种情况是表面张力在溶质浓度很小时就急剧下降,但至一定浓度后,表面张力变化不大(C线),这些物质如:脂肪酸皂、烷基硫酸盐或磺酸盐以及烷基苯磺酸盐等表面活性剂,见表 2-7。

上述的分类是按照溶液的表面张力随溶质浓度变化的特性而作出的。如果根据物质溶于水后,对于表面张力的影响大小来分类,则可分为:

1. 表面活性物质——能显著降低水的表面张力的物质;
2. 非表面活性物质——使水的表面张力升高或略为降低的物质。

现在我们来回顾油和水的乳化问题。将油和水一起倒入烧杯中,稍静置就会分成两层。上层是油,下层是水,在分界线处形成一层明显的接触膜。即使加以搅拌,一旦静置,还会很快分成两层。这是因为在油和水的接触面上,存在着有互相排斥和各自尽量缩小其接触面积的两种作用。因此,只有当油浮于水面,分为两层时,它们的接触面最小,才最稳定。如果加以搅拌,其中一相成为液滴分散于另一相中,这样就增大了接触面积。另外从表面张力的物理意义可以看出,表面自由能为表面张力与所增加面积的乘积。因此,表面积增加就增大了表面自由能。这就是为什么油分散于水中后不稳定的原因。

若往上述烧杯中加入少量表面活性剂,如肥皂或合成洗涤剂,经搅拌则油就会变成微小粒子分散于水中,呈乳液,静置后也不容易分层。如果加大表面活性剂的用量,并把油减少到一定限度,则油就好像“溶解”在水中,呈现透明的溶液,这种现象叫增溶。

为什么会出现乳化或增溶现象呢?这是因为:

1. 肥皂是脂肪酸钠盐,日用合成洗涤剂通常以十二烷基苯磺酸钠为其主要成分,这两种物质都是具有较好乳化能力的表面活性剂,它们可以大大降低水的表面张力和界面张力。图 2-6 是油酸钠皂的浓度与表面张力和界面张力的关系。

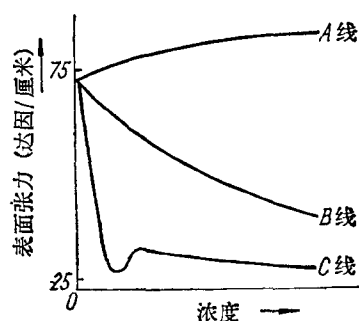


图 2-5 表面张力—溶质浓度关系主要类型示意图

表 2-5 几种化合物水溶液的表面张力 (一)

%—溶质重量%; γ —表面张力(达因/厘米)

溶 质	温度 (°C)	% γ	不 同 浓 度 的 表 面 张 力							
KOH	18	%	0	2.73	5.31	10.81	17.57			
		γ	73.05	73.95	74.85	75.55	79.75			
NaOH	18	%	0	2.72	5.33	16.66	30.56	35.90		
		γ	73.05	74.35	75.85	83.05	96.05	101.05		
KCl	20	%	0	0.74	3.60	6.93	13.88	18.77	22.97	24.70
		γ	72.75	72.99	73.45	74.15	75.55	76.95	78.25	78.75
LiCl	25	%	0	5.46	7.37	10.17	13.95			
		γ	71.97	74.23	75.10	76.30	78.10			
NaCl	20	%	0	0.58	2.84	5.43	10.46	14.92	22.62	25.92
		γ	72.75	72.92	73.75	74.39	76.05	77.65	80.95	82.55
CaCl ₂	25	%	0	1.11	5.55	11.1	22.2	33.3	55.5	
		γ	71.97	72.42	73.47	75.17	78.57	82.97	90.37	
BaCl ₂	25	%	0	9.26	16.73	25.58				
		γ	71.97	73.50	74.93	76.38				
MgCl ₂	20	%	0	0.94	4.55	8.69	16.00	22.30	25.44	
		γ	72.75	73.07	74.00	75.75	79.15	82.95	85.75	
NaBr	20	%	0	4.89	9.33	13.37	23.00			
		γ	72.75	73.45	74.05	74.75	76.55			
Al ₂ (SO ₄) ₃	25	%	0	2.54	4.06	9.40	14.60	19.32	23.54	25.50
		γ	71.97	72.32	72.92	73.51	74.71	76.00	78.30	79.73
MgSO ₄	20	%	0	1.19	5.68	10.75	19.41	24.53		
		γ	72.75	73.01	73.78	74.85	77.35	79.25		
Na ₂ SO ₄	20	%	0	2.76	6.63	12.44				
		γ	72.75	73.25	74.15	75.45				
Na ₂ CO ₃	20	%	0	2.58	5.03	9.59	13.72			
		γ	72.75	73.45	74.05	75.45	36.75			
NaNO ₃	20	%	0	0.85	4.08	7.84	14.53	29.82	37.30	47.06
		γ	72.75	72.87	73.75	73.95	75.15	78.35	80.25	87.05
C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ 蔗 糖	25	%	0	10.00	20.00	30.00	40.00	55.00		
		γ	71.97	72.50	73.00	73.40	74.10	75.70		

水—己烷的界面张力为 51.1 达因/厘米。而加入油酸钠皂后水对己烷的界面张力可以降低到仅为 2 达因/厘米。

司本和吐温类非离子表面活性剂, 不同浓度水溶液的表面张力见表 2-8。

2. 表面活性剂都是由易溶于油的亲油基(或称作疏水基、憎水基)和易溶于水的亲水基所组成, 如图 2-7 所示。

表 2-6 几种化合物水溶液的表面张力(二)%—溶质重量%; γ —表面张力(达因/厘米)

溶 质	温度 (°C)	% γ	不 同 浓 度 的 表 面 张 力								
醋 酸	30	%	0	1.00	2.475	5.001	10.01	30.09	49.96	69.91	100.00
		γ	71.18	68.00	64.40	60.10	54.60	43.60	38.40	34.30	26.6
磷 酸	30	%	0	1.91	5.84	9.80	21.70	49.80	73.90	100.00	
		γ	71.18	60.00	49.00	44.00	36.00	32.00	30.00	26.00	
正丁酸	25	%	0	0.14	0.31	1.05	8.60	25.00	79.00	100.00	
		γ	71.97	69.00	65.00	33.00	33.00	28.00	27.00	26.00	
甲 酸	25	%	0	1.00	5.00	10.00	50.00	75.00	100.00		
		γ	71.97	70.07	66.20	62.78	49.50	43.40	36.51		
正丁醇	30	%	0	0.04	0.41	9.53	80.44	86.05	94.20	97.40	
		γ	71.18	69.33	60.38	26.97	23.69	23.47	23.29	22.25	
丙三醇	18	%	0	5.00	10.00	20.00	30.00	50.00	85.00	100.0	
		γ	73.05	72.90	72.90	72.40	72.0	70.0	66.0	63.0	
乳酸钾	29	%	0	40.00	50.00	60.00	70.00				
		γ		66.40	66.40	65.40	63.40				
丙 酮	25	%	0	5.00	10.00	20.00	50.00	75.00	95.00	100.00	
		γ	71.97	55.50	48.90	41.10	30.40	23.80	24.20	23.00	

表 2-7 几种表面活性剂溶液的表面张力和界面张力

溶 液 种 类	温 度 (°C)	浓 度 (%)	表 面 张 力 (达因/厘米)	界 面 张 力 (达因/厘米)	
				石 蜡	亚 麻 仁 油
油酸钠	25~26	0	71.97		
		0.1	25.0	2.7	5.3
		0.4	24.9	1.9	5.7
松香酸钠	25~23	0	71.97		
		0.1	39.2	19.9	6.9
		0.4	38.2	9.2	5.2
月桂酸硫 酸 钠	25~26	0	71.97		
		0.1	33.4	9.7	0.4
		0.4	33.0	9.0	0.2
十二烷基 苯磺酸钠	25~26	0	71.97		
		0.1	32.4	3.8	1.9
		0.4	31.6	4.3	0.5
石油磺酸钠	25~26	0	71.97		
		0.1	32.1	6.8	2.0
		0.4	31.4	5.5	1.0
吐温-20	25~26	0	71.97		
		0.1	35.1	7.4	1.8
		0.4	34.9	6.9	1.1
Op-10	25~26	0	71.97		
		0.1	29.7	3.2	3.8
		0.4	30.4	2.8	3.2