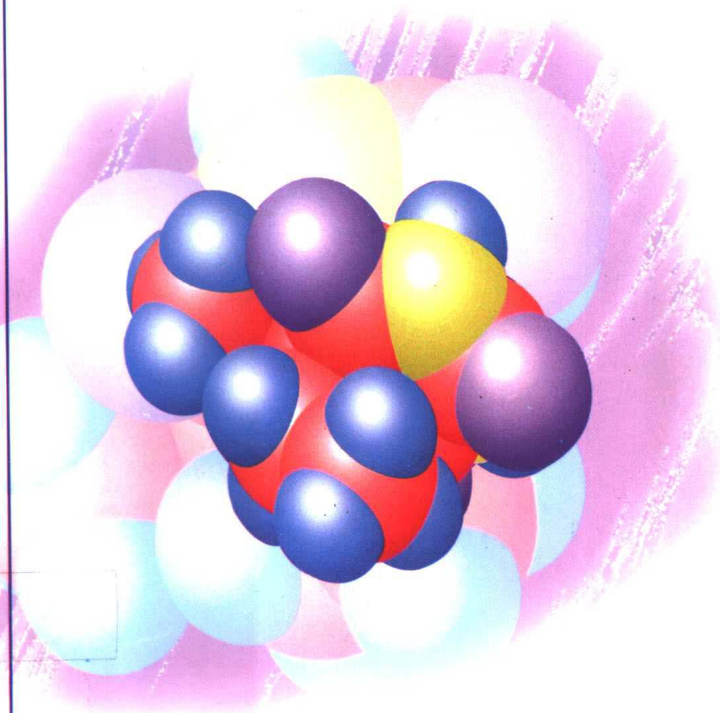


中等专业学校教材

表面活性剂概论

荆忠胜 主编

BIAOMIAN HUOXINGJI GAILUN



中国轻工业出版社

中等专业学校教材

表面活性剂概论

荆忠胜 主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂概论/荆忠胜主编.-北京:中国轻工业出版社,1999.5

中等专业学校教材

ISBN 7-5019-2315-9

I. 表… II. 荆… III. 表面活性剂-专业学校-教材
IV. TQ423

中国版本图书馆CIP数据核字(1999)第03415号

责任编辑:劳国强 李 颖 责任终审:滕炎福 封面设计:赵小云
版式设计:智苏亚 责任校对:方 敏 责任监印:徐肇华

*

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号.邮编:100740)

印 刷:三河市宏达印刷厂

经 销:各地新华书店

版 次:1999年5月第1版 1999年5月第1次印刷

开 本:850×1168 1/32 印张:8.5

字 数:224千字 印数:1-3000

书 号:ISBN 7-5019-2315-9 TQ·160 定价:16.00元

• 如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换 •

前 言

《表面活性剂概论》是从事日用化工和精细化工人员的专业基础教材。本书受中国轻工总会日用化工专业教材与专业建设指导委员会委托,由吉林省轻工业学校组织编写。

本书第一章、第二章为基本知识,第三章至第六章为基础理论,第七章至第十章为表面活性剂分论,第十一章为表面活性剂在工业领域的应用,第十二章为实验。参加编写的人员有:第一章至第四章、第七章至第十一章由荆忠胜编写,第五章和第六章由王丽梅编写,第十二章由苏金杰编写。全书由荆忠胜主编,并请无锡轻工大学化工系崔正刚先生主审。崔先生不仅详细地审阅了初稿,而且修改、补写了部分内容,并提出了宝贵的建议。

1997年7月,在四川省都江堰市审稿会上,常州轻工业学校的张金兴、福建集美轻工业学校的沈立心、天津第一轻工业学校的岳永霖等老师参加了本书的审稿工作,对改写稿提出了宝贵的意见。对以上老师所做的工作,我们表示衷心的感谢!

本书的主要参考书是赵国玺教授编著、北京大学出版社出版的《表面活性剂物理化学》和夏纪鼎、倪永全教授主编、中国轻工业出版社出版的《表面活性剂和洗涤剂化学与工艺学》,以及杜巧云、葛虹主编、中国石化出版社出版的《表面活性剂基础及应用》,书中的图和表也主要取自上述三本书,书中不再一一注明。

本书中凡成分、含量、浓度等以%表示的,一般均指质量分数。

由于编者水平有限,书中的错误在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

目 录

第一章 绪论	(1)
第一节 表面和界面	(1)
第二节 表面活性剂	(2)
第二章 表面活性剂基础	(7)
第一节 表面活性剂的结构与分类	(7)
第二节 阴离子表面活性剂	(9)
第三节 阳离子表面活性剂	(13)
第四节 两性表面活性剂	(14)
第五节 非离子表面活性剂	(16)
第六节 特种表面活性剂	(19)
第三章 表面活性剂在溶液中的状态	(21)
第一节 表面活性剂胶团与临界胶团浓度	(21)
第二节 胶团的形状与大小	(28)
第三节 表面活性剂的化学结构与临界胶团浓度	(31)
第四章 表面活性剂的性质	(35)
第一节 表面活性剂的溶解度	(35)
第二节 吉布斯吸附定律	(38)
第三节 表面张力的最低值现象	(43)
第五章 表面活性剂的应用性能	(46)
第一节 润湿作用	(46)
第二节 乳化作用	(52)
第三节 分散作用	(66)
第四节 起泡与消泡	(69)
第五节 增溶作用	(74)

第六节 洗涤作用	(78)
第六章 表面活性剂结构与性能的关系	(84)
第一节 降低表(界)面张力的效率和效能	(84)
第二节 表面活性剂亲水-亲油平衡值(HLB值)	(87)
第三节 表面活性剂亲水基位置与性质的关系	(92)
第四节 表面活性剂亲油基结构中分支的影响	(95)
第五节 表面活性剂分子大小对性质的影响	(96)
第六节 表面活性剂亲油基种类对性质的影响	(100)
第七节 表面活性剂的生物降解	(102)
第七章 阴离子表面活性剂	(106)
第一节 烷基羧酸盐	(106)
第二节 磺酸盐	(108)
第三节 硫酸酯盐	(125)
第四节 磷酸酯盐	(128)
第八章 阳离子和两性表面活性剂	(130)
第一节 阳离子表面活性剂	(130)
第二节 两性表面活性剂	(137)
第九章 非离子表面活性剂	(143)
第一节 概述	(143)
第二节 聚氧乙烯型非离子表面活性剂	(146)
第三节 多元醇型非离子表面活性剂	(164)
第四节 烷基醇酰胺	(167)
第五节 烷基苷(APG)	(168)
第十章 特种表面活性剂	(171)
第一节 含氟表面活性剂	(171)
第二节 含硅表面活性剂	(178)
第三节 含其它元素的表面活性剂	(182)
第四节 冠醚型表面活性剂	(183)
第五节 高分子表面活性剂	(184)

第六节	生物表面活性剂	(186)
第十一章	表面活性剂在工业领域中的应用	(191)
第一节	在洗涤剂生产中的应用	(191)
第二节	在化妆品生产中的应用	(218)
第三节	在皮革加工中的应用	(224)
第四节	在纺织工业中的应用	(227)
第五节	在印染工业中的应用	(232)
第六节	在食品工业中的应用	(233)
第七节	在涂料工业中的应用	(237)
第八节	在胶片工业中的应用	(241)
第十二章	实验	(243)
实验一	滴体积法测定表(界)面张力	(243)
实验二	临界胶团浓度的测定	(249)
实验三	电导法测定水溶性表面活性剂的cmc	(251)
实验四	起泡力的测定	(252)
实验五	乳状液的制备及其类型鉴别	(254)
实验六	乳状液稳定性和破乳	(257)
实验七	接触角的测定(液滴法)	(260)
参考文献		(264)

第一章 绪 论

第一节 表面和界面

一、表 面

我们经常见到(或谈到)表面这个概念,严格地讲,表面应该是:(1)物体与真空形成的面。例如将一块黄金放在真空容器中,容器达到绝对真空时,即形成这样的表面。显然,因达不到绝对真空,这种表面只是理论上的。(2)物体与它的蒸气接触形成的面。例如将蒸馏水放入真空容器中,水蒸气与水之间形成的表面。由于没有绝对纯的物质和绝对的真空,这种表面实际上也是理论上的。

二、界 面

界面是物体的表面与其它物体的表面接触时形成的面。例如河面上的空气与河水之间的界面;盛水的水杯中水与杯之间的界面。通俗地讲,界面是指不同相态物质之间的分界面。因为一般地把物质分为气态、液态和固态,所以常见的界面有:固体之间形成的固/固界面,固体与液体之间形成的固/液界面,固体与气体之间形成的固/气界面,液体与液体之间形成的液/液界面,液体与气体之间形成的液/气界面。习惯上把包含气相的界面称为表面,例如通常所说的水的表面即是指水/空气界面。

可见,严格地讲,表面和界面是两个概念,但是通俗地说来,表面和界面都指相界面,而且表面是界面的特殊情形,界面包含表面。界面是普遍存在的,对界面性质的研究,不论是科学研究,

还是生产实践,都是十分重要的。

第二节 表面活性剂

给表面活性剂下一个既科学严密又简明易懂的定义是很难的,最好还是从日常生活实例讲起。例如,把油和水一起注入烧杯中,稍静置就会像图1-1(a)那样分成两层。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,还会分成两层。如果往烧杯中加入少量表面活性剂,如肥皂或合成洗涤剂,再经搅拌混合,则油就像图1-1(b)那样,变成微小粒子分散于水中,呈乳状液(这种现象叫乳化)。这种乳状液静置后也很难分层。如果加大表面活性剂的用量,并把油减少到最低限度,则油溶解在水中,呈现透明的溶液,这种现象叫增溶。

上述现象是怎样发生的呢? 简单地说,原来在油和水的接触面上,有相互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,它们的接触面积才最小,才最稳定。如果加以搅拌,油便变成微小粒子分散于水中,这样就增大了油和水的接触面积,这就是为什么油分散于水中后不稳定的原因。因此,一旦停止搅拌,它们又把接触面积恢复到原来最小的情况,从而又分成上下两层。为什么加入表面活性剂后会产生所谓乳化和增溶现象呢? 原来,表面活性剂分子是由易溶于油的亲油基和易溶于水的亲水基组成,如图1-2和图1-3所示。这两个

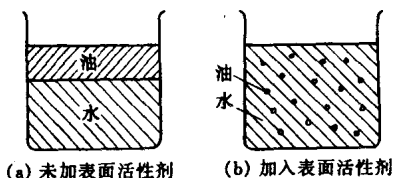


图 1-1 油水关系图

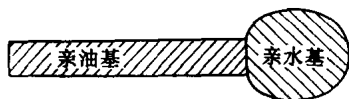


图 1-2 表面活性剂分子模型

基团不仅具有防止油水两相互排斥的功能,而且还具有把油水两相连结起来不使其分离的特殊功能。因此,当往烧杯中加入表面活性剂以后,由于表面活性剂吸附在油水两相界面上,以其两个基团把油和水连结起来,从而防止了它们的相斥作用。就是再经搅拌,增大油水接触面积,油还是以微小粒子稳定地分散于水中,尤其在油少、表面活性剂多的情况下,油的粒子会变得更小,以致用肉眼看不见,溶液变为透明。这个作用是由于表面活性剂同时具有亲水基和亲油基两个基团的缘故。

严格地说,油水两相所以不相溶而分成两层,是由于两种液体间存在着的一种力,即表面张力所引起的。要理解这个力,首先要从简单的表面张力讲起。如图1-4那样,滴下一滴水,很快就会呈球形。其原因是由于水的表面有一种“表面张力”,它使水能保持最小表面积。

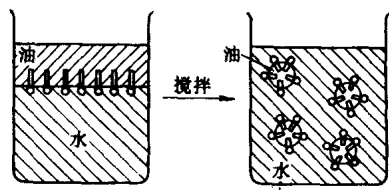


图 1-3 表面活性剂乳化作用示意

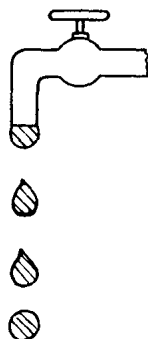


图 1-4 水滴变成球形过程

再如图1-5所示,当把金属方框沾上水膜时,框上可以自由活动的金属棒立即被拉向水膜一边。这种现象足以说明液体表面有一种张力,即一般所说的表面张力。表面张力单位一般以 $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 表示。



图 1-5 水的表面张力

一般地,物体相界面(如液/液、液/固、液/气)之间的张力统称为界面张力,其中液/气相界面之间的张力叫做表面张力。

各种液体的表面张力如表1-1所示。

表 1-1 液体的表面张力

液 体	与液体接触的气体	温度/ $^{\circ}\text{C}$	表面张力/ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
水 银	空 气	20	475
水	空 气	20	72.75
水	空 气	25	71.96
乙 醇	空 气	0	24.3
乙 醇	氮 气	20	22.55
辛 烷	辛烷气	20	21.7
苯	空 气	20	28.9
橄榄油	空 气	18	33.1

由上表可以看出,水银的表面张力最大,当它落到地上,即呈球状。除水银外,水的表面张力也很大,而辛烷和苯等表面张力则较小。水和有机化合物间的界面张力如表1-2。

表 1-2 水与有机液体间界面张力

有 机 液 体	温度/ $^{\circ}\text{C}$	界面张力/ $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
辛 烷	20	50.81
苯	20	34.96
橄 榄 油	20	18.2

测量脂肪酸钠、乙醇、食盐水溶液和水的表面张力,发现:盐溶液的表面张力略大于水的表面张力,而乙醇和脂肪酸钠水溶液的表面张力小于水的表面张力。这一结果说明,乙醇和脂肪酸钠的加入可以降低水的表面张力,而食盐的加入不仅不能降低水的表面张力,反而使其略有升高。图1-6给出了上述三种物质水溶

液表面张力与浓度关系的实验结果。它们分别代表了物质水溶液的表面张力与浓度关系的三种类型。图中纵轴表示表面张力，横轴表示溶液的浓度。曲线1(第一类)的特点是：在溶液浓度稀时，随溶液浓度增加，表面张力迅速下降；达到一定浓度后，表面张力几乎不再随溶液浓度增加而降低。日常使用的洗衣粉、肥皂的水溶液属于这一类。曲线

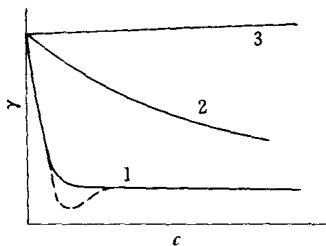


图 1-6 几种物质水溶液的表面张力
1- 脂肪酸钠水溶液 2- 乙醇水溶液
3- 食盐水溶液

2(第二类)的特点是：表面张力随溶液浓度增加而减小，但减小的速度缓慢。大部分醇、醛、酯和脂肪酸具有这种性质。曲线3(第三类)的特点是：当浓度增大时，表面张力略有增加。无机电解质如食盐、盐酸、烧碱、硫酸钾等的水溶液属于第三类。

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。

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“胶团”(见第三章第一节)；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，而第二类物质则不能；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。

生产实践中,使用的溶剂多为水,所以若不加说明,所谓降低表面张力,就是指降低水的表面张力。因此表面活性剂的表面活性通常是针对水而言的。

第二章 表面活性剂基础

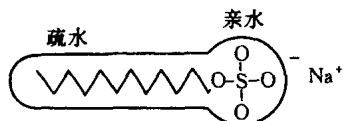
第一节 表面活性剂的结构与分类

一、表面活性剂的结构

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、憎水基。这样,在同一个分子上既有亲油的部分,又有亲水的部分,因而使表面活性剂分子具有既能与水结合、又能与油结合的双重性质。这种结构的分子称为双亲分子,这样的物质称为双亲化合物。这种双亲结构使得表面活性剂分子具有一部分可溶于水,而另一部分又排斥水的特性。表面活性剂分子结构如图2-1所示。所有的表面活性剂都是双亲化合物,都由疏水基和亲水基构成。

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:

- 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);
- ④ 烷基萘基(烷基碳原子数3以上,烷基数目一般是2个);



(a) $C_{12}H_{25}SO_4^- Na^+$



(b) $C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_6OH$

图 2-1 表面活性剂分子结构示意图

- ⑤ 松香衍生物;
- ⑥ 高相对分子质量聚环氧丙烷基;
- ⑦ 长链全氟(或高氟代)烷基;
- ⑧ 聚硅氧烷基;
- ⑨ 全氟聚环氧丙烷基(低相对分子质量)。

表面活性剂的亲水基团种类繁多,常见的有羧基 $—COO^-$ 、磺酸

基 $—SO_3^-$ 、硫酸酯基 $—OSO_3^-$ 、醚基 $—O—$ 、氨基 $—N \begin{smallmatrix} R' \\ R'' \end{smallmatrix}$ 、 $—NH—R'$ 、

$—N \begin{smallmatrix} H \\ H \end{smallmatrix}$ 、 $—N^+(CH_3)_3$ 、羟基 $—OH$ 、磷酸酯基 $—OPO_3$ 等等。

二、表面活性剂的分类

表面活性剂性质的差异,除与烃基的大小、形状有关外,主要与亲水基的不同有关。亲水基的变化比疏水基要大得多,因而表面活性剂的分类,一般也就以亲水基的结构,即按离子的类型而划分。

表面活性剂溶于水时,凡能离解成离子的叫做离子型表面活性剂;凡不能离解成离子的叫做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的种类,又可分为阴离

子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性表面活性剂等。一些具有特殊功能或特殊组成的新型表面活性剂，未按离子性、非离子性划分，而是根据其特殊性列入特殊表面活性剂类。据此，表面活性剂可如下归类。见表2-1。

表 2-1	表面活性剂的分类
表面活性剂	{ 离子型表面活性剂 { 阴离子型表面活性剂 阳离子型表面活性剂 两性表面活性剂 { 非离子型表面活性剂 特殊表面活性剂

第二节 阴离子表面活性剂

在上节我们介绍过：当表面活性剂溶于水时，凡是能离解成离子的，称为离子型表面活性剂。在离子型表面活性剂中，首先介绍阴离子表面活性剂。以常见的脂肪醇硫酸钠在水中的离解为例，来介绍水溶液中阴离子表面活性剂的离解，见图2-2。

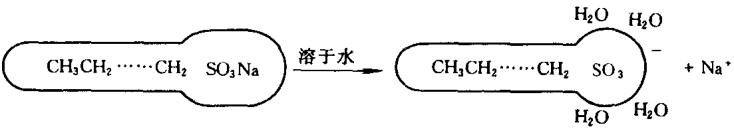


图 2-2 水溶液中阴离子表面活性剂脂肪醇硫酸钠的离解

从图2-2可以看出，脂肪醇硫酸钠分子在水中离解成一个带正电的 Na^+ 和一个带负电的、包括烃基和亲水基的双亲离子基团。起表面活性作用的正是这个带负电的双亲离子基团，即表面活性离子。而 Na^+ 不是表面活性离子，常称为反离子。因此，阴离子表面活性剂是指表面活性离子为阴离子的离子型表面活性剂，它在水中的离解可以表示为图2-3所示的结构。

由此可以认为：凡在水中能离解成较小的阳离子和一个较大的带负电荷基团的阴离子的表面活性剂为阴离子表面活性剂。其

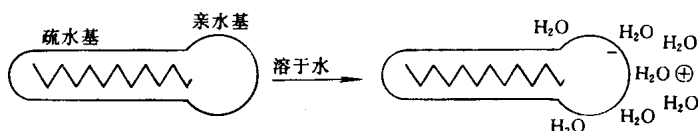


图 2-3 水溶液中阴离子表面活性剂的结构

中,起表面活性作用的是阴离子基团。

在表面活性剂工业中,阴离子表面活性剂是发展得最早、产量最大、品种最多、工业化最成熟的一类。常见的阴离子表面活性剂包括烷基羧酸盐、硫酸酯盐、磺酸盐、磷酸盐等,下面分别加以介绍。

1. 羧酸盐(肥皂)

通式: $(RCH_2COO)_nM$

其中, $R=C_{12}\sim C_{18}$; M 为 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子, n 为 M 的价数

常见的产品有: 脂肪酸钠 RCH_2COONa , 是常见肥皂的主要活性物; 脂肪酸钾 RCH_2COOK 常用于配制液体皂; 工业上常用的这类阴离子表面活性剂还有脂肪酸钙 $(RCH_2COO)_2Ca$ 、脂肪酸铝 $(RCH_2COO)_3Al$ 等。

2. 硫酸酯盐

这类表面活性剂又分为:

(1) 脂肪醇硫酸盐(烷基硫酸盐)

通式: $ROSO_3M$

其中, $R=C_{12}\sim C_{18}$, M 为 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 等

常见的产品为十二烷基硫酸钠 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, 简称为 K_{12} 、发泡剂、FAS。

(2) 硫酸化油

通式: $RCHCOOR$

|
 OSO_3Na