



中等专业学校教学用书

# 精细化工工艺

## 有机篇

南京化工学校 仓志平 主编  
副主编

化学工业出版社

中等专业学校教学用书

# 精细化工工艺

## 有机篇

南京化工学校 仓理 主编  
丁志平 副主编

化学工业出版社  
· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

精细化工工艺:有机篇/仓理主编. —北京:化学工业出版社,1998.5

中等专业学校教学用书

ISBN 7-5025-2022-8

I. 精… II. 仓… III. ①精细化工-生产工艺-专业学校-教材②有机化工:精细化工-生产工艺-专业学校-教材  
IV. TQ062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 04196 号

---

中等专业学校教学用书

**精细化工工艺**

有机篇

南京化工学校 仓理 主编  
丁志平 副主编

责任编辑:何曙宽 徐世峰

责任校对:李 丽 顾淑云

封面设计:田彦文

\*

化学工业出版社出版发行

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

\*

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 15¼ 字数 371 千字

1998 年 5 月第 1 版 1998 年 5 月北京第 1 次印刷

印 数:1—8000

ISBN 7-5025-2022-8/G · 584

定 价:17.50 元

---

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责调换

## 前 言

精细化工是倍受工业发达国家重视的化工领域,它是在传统化工的基础上发展起来的。精细化学品以功能性和最终使用性直接服务于人类,是人类物质文明进入新阶段的重要保证。它的主要特点是产量小、附加价值率和利润率大、技术密集度高。

随着新技术革命的兴起,以信息科学、生命科学、材料科学为首的三大前沿科学蓬勃发展,同时也加快了精细化工的发展,目前发达国家的精细化工总产值已占化工总产值的 50%~60%。我国的精细化工发展起步较晚,只是在 80 年代初期,随着改革开放的深入而得以发展。但为之服务的教育,却又滞后一步。虽然近年来很多学校设立了精细化工专业,但还没有一本适用于中专教学的精细化工专业教材。我们本着解决教学之急需,参照部颁教学大纲的要求,结合本地区的具体情况,在我校使用多年的自编讲义的基础上,编写了这套教材,以弥补空白,并期望抛砖引玉,促进化工教育的发展。

本套教材分上下两册,分别由丁志平、仓理主编。上册第一、二章由丁志平编写,第三、四章由许如海编写,第五、六章由王世娟编写;下册第一、四、五章由仓理编写,第二、三、七章由卞进发编写,第六、八章由张云良编写。全书由陈炳和主审;薛叙明、陈群参审。

精细化工涉及面广量大,各省市的发展不平衡,而且侧重点也不一样。在编写时,力求包括各方面的内容,以便让读者结合本地精细化工的特点有针对性地选用。虽然在编写时我们阅读了大量的文献资料,也结合了多年教学的经验,但由于时间和精力限制,加之知识浅薄,书中存在的不足和错误之处,敬请广大读者批评指正。

编 者

1997 年 10 月

## 内 容 简 介

本书较为系统地介绍了精细化工的主要内容,分上下册出版,此书为下册,即有机篇。全书共分8章,主要包括表面活性剂,食品添加剂,功能高分子,涂料,合成材料助剂,农用化学品,染料以及其他精细化学品(粘接剂,饲料添加剂,纺织印染助剂,水处理剂等)等内容。

本书系化工中专精细化工专业教材,可作为化工工艺、有机化工、高分子化工、化工管理以及相关专业的教学参考书,也可供化工管理人员、技术人员及营销人员参考。

# 目 录

|                             |    |
|-----------------------------|----|
| 1. 表面活性剂                    | 1  |
| 1.1. 表面活性剂的特点和分类            | 1  |
| 1.2. 表面活性剂的性质和应用            | 2  |
| 1.2.1. 基本性质                 | 2  |
| 1.2.2. 应用                   | 4  |
| 1.3. 阴离子表面活性剂               | 6  |
| 1.3.1. 烷基苯磺酸盐(TPS)          | 6  |
| 1.3.2. 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)     | 7  |
| 1.3.3. 仲烷基磺酸盐(SAS)          | 8  |
| 1.3.4. $\alpha$ -烯基磺酸盐(AOS) | 8  |
| 1.3.5. 脂肪醇硫酸盐(FAS)          | 8  |
| 1.3.6. 酯、酰胺的磺酸盐             | 9  |
| 1.3.7. 磷酸酯                  | 9  |
| 1.3.8. 其他阴离子表面活性剂           | 10 |
| 1.4. 非离子表面活性剂               | 10 |
| 1.4.1. 乙氧基化反应               | 10 |
| 1.4.2. 脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)        | 10 |
| 1.4.3. 烷基酚聚氧乙烯醚             | 11 |
| 1.4.4. 羧酸酯                  | 11 |
| 1.4.5. 脂肪醇酰胺                | 12 |
| 1.4.6. 其他非离子表面活性剂           | 12 |
| 1.5. 阳离子表面活性剂               | 12 |
| 1.5.1. 脂肪胺                  | 13 |
| 1.5.2. 胺氧化物                 | 13 |
| 1.5.3. 季铵盐                  | 13 |
| 1.6. 两性表面活性剂                | 15 |
| 1.7. 表面活性剂发展趋势              | 16 |
| 1.8. 直链烷基苯磺酸盐的工业生产          | 16 |
| 1.8.1. 直链烷基苯的生产             | 16 |
| 1.8.2. 直链烷基苯磺酸盐的生产          | 22 |
| 思考题                         | 24 |
| 2. 食品添加剂                    | 25 |
| 2.1. 概述                     | 25 |
| 2.1.1. 食品添加剂的定义及一般要求        | 25 |
| 2.1.2. 食品添加剂的特点及分类          | 25 |

|                                 |           |
|---------------------------------|-----------|
| 2.2. 防腐剂 .....                  | 26        |
| 2.2.1. 苯甲酸及其盐 .....             | 26        |
| 2.2.2. 对羟基苯甲酸酯 .....            | 27        |
| 2.2.3. 山梨酸及其盐 .....             | 29        |
| 2.3. 抗氧化剂 .....                 | 30        |
| 2.3.1. 抗氧化剂的主要品种 .....          | 30        |
| 2.3.2. 抗氧化剂的作用机理 .....          | 32        |
| 2.3.3. 抗氧化剂的开发动向 .....          | 33        |
| 2.4. 调味剂 .....                  | 33        |
| 2.4.1. 鲜味剂 .....                | 33        |
| 2.4.2. 酸味剂 .....                | 40        |
| 2.4.3. 甜味剂 .....                | 49        |
| 2.5. 食用色素 .....                 | 51        |
| 2.5.1. 食用合成色素 .....             | 51        |
| 2.5.2. 食用天然色素 .....             | 52        |
| 2.6. 其他食品添加剂 .....              | 53        |
| 2.6.1. 增香剂 .....                | 53        |
| 2.6.2. 葡萄糖酸- $\delta$ -内酯 ..... | 54        |
| 2.6.3. 食品保鲜剂 .....              | 54        |
| 2.6.4. 增稠剂 .....                | 55        |
| 2.6.5. 营养强化剂 .....              | 57        |
| 2.6.6. 酶制剂 .....                | 57        |
| 2.6.7. 脂肪代用品 .....              | 57        |
| 思考题 .....                       | 58        |
| <b>3. 功能高分子 .....</b>           | <b>59</b> |
| 3.1. 概述 .....                   | 59        |
| 3.1.1. 功能高分子的概念及其研究的内容 .....    | 59        |
| 3.1.2. 高分子效应 .....              | 60        |
| 3.1.3. 功能高分子的合成方法 .....         | 63        |
| 3.2. 具有分离功能的高分子材料 .....         | 65        |
| 3.2.1. 离子交换树脂 .....             | 65        |
| 3.2.2. 高分子分离膜 .....             | 68        |
| 3.2.3. 螯合树脂及配位高分子 .....         | 70        |
| 3.3. 高分子试剂、固相合成和模板聚合 .....      | 73        |
| 3.3.1. 高分子试剂 .....              | 73        |
| 3.3.2. 固相合成 .....               | 76        |
| 3.3.3. 模板聚合 .....               | 77        |
| 3.4. 生物医用高分子和高分子药物 .....        | 77        |
| 3.4.1. 生物医用高分子 .....            | 77        |
| 3.4.2. 高分子药物 .....              | 78        |

|                                         |            |
|-----------------------------------------|------------|
| 3.5. 高分子催化剂 .....                       | 80         |
| 思考题 .....                               | 81         |
| <b>4. 涂料 .....</b>                      | <b>82</b>  |
| 4.1. 概论 .....                           | 82         |
| 4.1.1. 涂料的定义 .....                      | 82         |
| 4.1.2. 涂料的作用 .....                      | 82         |
| 4.1.3. 涂料的组成 .....                      | 82         |
| 4.1.4. 涂料的分类 .....                      | 83         |
| 4.1.5. 涂料的命名 .....                      | 84         |
| 4.2. 涂料的原理 .....                        | 85         |
| 4.2.1. 涂料的粘结力和内聚力 .....                 | 85         |
| 4.2.2. 涂膜的固化机理 .....                    | 85         |
| 4.3. 按剂型分类的涂料 .....                     | 86         |
| 4.3.1. 溶剂型涂料 .....                      | 86         |
| 4.3.2. 水性涂料 .....                       | 87         |
| 4.4. 按成膜物质分类的重要涂料 .....                 | 88         |
| 4.4.1. 醇酸树脂涂料 .....                     | 88         |
| 4.4.2. 丙烯酸树脂涂料 .....                    | 96         |
| 4.4.3. 环氧树脂涂料 .....                     | 98         |
| 4.4.4. 聚氨酯涂料 .....                      | 102        |
| 4.4.5. 乙烯类树脂涂料 .....                    | 103        |
| 4.5. 涂料工业的发展趋势 .....                    | 104        |
| 思考题 .....                               | 105        |
| <b>5. 合成材料助剂 .....</b>                  | <b>106</b> |
| 5.1. 增塑剂 .....                          | 106        |
| 5.1.1. 增塑剂的定义和性能要求 .....                | 106        |
| 5.1.2. 增塑机理 .....                       | 107        |
| 5.1.3. 增塑剂的结构与性能的关系 .....               | 107        |
| 5.1.4. 增塑剂的分类和原料来源 .....                | 107        |
| 5.1.5. 常用增塑剂的种类、合成和特性 .....             | 109        |
| 5.1.6. 增塑剂的生产 .....                     | 114        |
| 5.2. 抗氧剂 .....                          | 120        |
| 5.2.1. 高分子材料的氧化与抗氧化主要机理 .....           | 120        |
| 5.2.2. 抗氧剂的主要品种 .....                   | 123        |
| 5.2.3. 抗氧剂的生产实例——防老剂 4010NA 的生产工艺 ..... | 127        |
| 5.3. 热稳定剂 .....                         | 128        |
| 5.3.1. 热稳定剂的品种简介 .....                  | 129        |
| 5.3.2. 热稳定剂的作用机理 .....                  | 131        |
| 5.3.3. 热稳定剂的生产工艺实例——三盐基硫酸铅的生产工艺 .....   | 133        |
| 5.4. 光稳定剂 .....                         | 134        |

|                        |       |
|------------------------|-------|
| 5.4.1. 高分子材料的光氧老化      | 134   |
| 5.4.2. 光稳定剂品种简介        | 134   |
| 5.5. 阻燃剂               | 140   |
| 5.5.1. 概述              | 140   |
| 5.5.2. 聚合物的燃烧和阻燃剂的作用机理 | 141   |
| 5.5.3. 添加型阻燃剂          | 143   |
| 5.5.4. 反应型阻燃剂          | 145   |
| 5.5.5. 阻燃新技术           | 145   |
| 5.5.6. 阻燃剂的应用          | 145   |
| 5.5.7. 阻燃剂生产工艺实例       | 148   |
| 思考题                    | 149   |
| <b>6. 农用化学品</b>        | 150   |
| 6.1. 概述                | 150   |
| 6.2. 杀虫剂               | 151   |
| 6.2.1. 有机磷类杀虫剂         | 151   |
| 6.2.2. 氨基甲酸酯类杀虫剂       | 153   |
| 6.2.3. 氯代烃类杀虫剂         | 154   |
| 6.2.4. 拟除虫菊酯类          | 155   |
| 6.2.5. 敌百虫的工业生产        | 155   |
| 6.3. 杀菌剂               | (162) |
| 6.3.1. 非内吸性杀菌剂         | 162   |
| 6.3.2. 内吸性杀菌剂          | 163   |
| 6.3.3. 生物来源杀菌剂         | 164   |
| 6.4. 除草剂               | 165   |
| 6.5. 植物激素和生长调节剂        | 168   |
| 6.6. 农药的发展前景           | 170   |
| 思考题                    | 170   |
| <b>7. 染料</b>           | 171   |
| 7.1. 概述                | 171   |
| 7.1.1. 染料的定义、用途及发展简况   | 171   |
| 7.1.2. 染料的分类和命名        | 173   |
| 7.1.3. 染料的发色理论         | 176   |
| 7.1.4. 重氮化和偶合          | 179   |
| 7.2. 酸性染料              | 181   |
| 7.2.1. 酸性染料的分类及合成      | 182   |
| 7.2.2. 酸性染料的染色         | 187   |
| 7.3. 活性染料              | 188   |
| 7.3.1. 活性染料的染色机理       | 188   |
| 7.3.2. 活性染料的结构及分类      | 189   |
| 7.3.3. 活性染料的合成         | 192   |

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| 7.3.4. 活性染料的染色.....     | 198        |
| 7.4. 分散染料.....          | 199        |
| 7.4.1. 分散染料的分类.....     | 199        |
| 7.4.2. 分散染料的合成.....     | 199        |
| 7.4.3. 分散染料的应用.....     | 204        |
| 7.5. 其他染料.....          | 205        |
| 7.5.1. 中性染料.....        | 205        |
| 7.5.2. 直接染料.....        | 206        |
| 7.5.3. 冰染染料.....        | 206        |
| 7.5.4. 阳离子染料.....       | 207        |
| 7.5.5. 硫化染料.....        | 207        |
| 思考题 .....               | 207)       |
| <b>8. 其他精细化工产品.....</b> | <b>208</b> |
| 8.1. 粘合剂.....           | 208        |
| 8.1.1. 概述.....          | 208        |
| 8.1.2. 合成树脂粘合剂.....     | 209        |
| 8.1.3. 橡胶粘合剂.....       | 213        |
| 8.1.4. 特殊粘合剂.....       | 215        |
| 8.2. 饲料添加剂.....         | 218        |
| 8.2.1. 概述.....          | 218        |
| 8.2.2. 主要的饲料添加剂.....    | 219        |
| 8.3. 纺织印染助剂.....        | 224        |
| 8.3.1. 概述.....          | 224        |
| 8.3.2. 纤维油剂.....        | 225        |
| 8.3.3. 印染助剂.....        | 226        |
| 8.3.4. 纺织印染的其他助剂.....   | 227        |
| 8.4. 水处理剂.....          | 228        |
| 8.4.1. 概述.....          | 228        |
| 8.4.2. 高分子絮凝剂.....      | 228        |
| 8.4.3. 缓蚀阻垢剂.....       | 229        |
| 8.4.4. 杀微生物剂.....       | 230        |
| 思考题.....                | 231        |
| <b>主要参考书目 .....</b>     | <b>232</b> |

# 1. 表面活性剂

## 1.1. 表面活性剂的特点和分类

表面活性剂是指某些不仅能溶于水或其他溶剂,同时又能在相界面上定向并能改变界面性质的有机化合物,它们一般具有以下特点:

(1) 双亲媒性结构 从化学结构上来看,表面活性剂分子中应同时具有亲油性的碳氢键和亲水性的官能团;

(2) 溶解度 表面活性剂至少溶于液相中的某一相;

(3) 界面吸附 在达到平衡时,表面活性剂溶质在界面上的浓度要大于溶液整体中的浓度;

(4) 界面定向 表面活性剂分子在界面上会定向排列成分子层;

(5) 生成胶束 当表面活性剂溶质在溶剂中的浓度达到一定的值时,它的分子会产生聚集而生成胶束。这个浓度的极限值称为临界胶束浓度(简称 CMC);

(6) 多功能性 表面活性剂的溶液通常具有多种复合功能,如清洗、发泡、润湿、乳化、增溶、分散等。

表面活性剂这一专用名词的历史并不长,但它的应用却可追溯到古代,我国人民在古代已用皂角、古埃及人用皂草提取皂液来洗衣物。这实际上是一种生物天然表面活性剂。这种物质虽然具有洗涤功能,但一旦进入人体生化循环系统,就会对人体产生一定的毒性,而近代的合成表面活性剂就没有这种缺点。

远在中世纪就发现了肥皂的洗涤功能,此后,直到 19 世纪,肥皂一直是唯一的人工合成的表面活性剂,从结构上看,肥皂是长碳链脂肪酸的碱金属盐,它当然符合我们前面提出的定义,肥皂也是一类表面活性剂。但在分类时通常单作一类(即肥皂)列出,以示与合成表面活性剂的区别。

本世纪初,肥皂对水质硬度和酸度的敏感性引起人们的重视。这种缺点首先在纺织工业中产生强烈的反应。1917 年,德国化学家刚什尔成功地合成了烷基萘磺酸盐,它具有很高的发泡性和润湿性。虽然这种物质还没有达到肥皂的洗涤功能,但为以后表面活性剂的开发奠定了基础。第一个在纺织印染工业上使用的合成表面活性剂是磺化油(俗称土耳其红油),它使大量采用对水质硬度和酸度不敏感的助剂成为可能。本世纪 30 年代,德国化学家广泛进行表面活性剂的研究,从而发现了数百种当时认为是新的表面活性剂,这就是近代表面活性剂化学的创始时期,形成了合成表面活性剂与肥皂之间的竞争局面。第二次世界大战后,石油化工的兴起提供了高质量的在当时相对说来较为便宜的原料。原料的变更,促使表面活性剂工业进入一个迅速发展的时期,出现了石油化工资源和天然资源(如动、植物油)的原料对峙局面,近 20 年来,对于石油资源出于战略上的考虑,以及油料作物生产技术的改进,正在导致进一步研究用天然原料作为表面活性剂工业基本原料的可能性。在油脂化学工业中已明显地可以看出有这种倾向。但目前还不可能改变现有原料来源的比例。

从理论上来说,可作为表面活性剂的化合物多得不可胜数,在文献中记载的包括已工业生产的表面活性剂品种已有数千种,它们最常用的分类方法是按分子结构中离子的带电特征分为阴离子型、非离子型、阳离子型和两性表面活性剂四大类。然后在每一类中再按官能团的特

性加以细分。

(1) 阴离子表面活性剂 亲水基团带有负电荷,如  $C_{12}H_{25}OSO_3^-Na^+$ ,其水溶性基团硫酸盐为负电性。

在这类表面活性剂中最重要的是直链烷基苯磺酸盐,今后一段时间内,它还将是洗涤剂和清洗剂中最重要的表面活性剂。它的产量仅次于肥皂,在合成表面活性剂中则占首位。由于生产技术的进步,除烷基苯磺酸盐外,脂肪醇醚和脂肪醇硫酸盐的产量也在逐步上升。在以石油化工为原料的表面活性剂中, $\alpha$ -烯烃磺酸盐和烷烃磺酸盐在市场上所占比例有增长的趋势。此外, $\alpha$ -磺化脂肪酸甲酯也有类似的倾向。

(2) 非离子表面活性剂 在分子中并没有带电荷的基团,而其水溶性则来自于分子中所具有的聚氧乙烯醚基和端点羟基。如  $C_{15}H_{31}(OC_2H_4)_7OH$ ,其中成直链排列的 7 个氧乙烯基形成聚醚结构,它们的氧原子和最后端点的羟基联合提供了水溶性。

今天,最重要的非离子表面活性剂是高级脂肪醇(碳数在 12 以上)及壬基酚与环氧乙烷的缩合物,其中脂肪醇聚氧乙烯醚由于技术经济和应用性能等多方面的原因,在产量上已超过壬基酚聚氧乙烯醚,并有继续增长的趋势。它们的原料脂肪醇( $C_{12}\sim C_{18}$ 醇)由石油化工产品和天然油脂两个来源提供。

(3) 阳离子表面活性剂 其亲水基团带有正电荷,如  $(C_{18}H_{37})_2N^+(CH_3)_2Cl^-$ ,季铵盐氮原子上的正电荷为分子提供了水溶性。

阳离子表面活性剂中最重要的就是上述结构的双十八烷基双甲基氯化铵,主要用作纺织物洗后柔软剂和抗静电剂。

(4) 两性表面活性剂 在分子中同时具有可溶于水的正电性的和负电性的基团。如  $C_{12}H_{25}N^+(CH_3)_2CHCOO^-$ ,分子的两性结构使它具有某些特殊的功能,如可与上述任何一类表面活性剂配合。但其产量较小,只有一些特殊的用途。

1982 年世界上所有表面活性剂的产量为 1300 万吨。其中肥皂占 62%,合成表面活性剂占 38%。表面活性剂的应用十分广泛。表 1-1 列举了 1982 年国外表面活性剂的消耗情况。表上的统计数字表明,目前表面活性剂最大消耗部门还是民用各种洗涤剂。

表 1-1 美国、西欧、日本表面活性剂的消耗情况

| 应 用 部 门    | 消耗量/(万 t/a) | 应 用 部 门   | 消耗量/(万 t/a) |
|------------|-------------|-----------|-------------|
| 洗涤剂及清洗剂    | 190         | 金属加工业     | 13          |
| 纺织及纤维工业    | 75          | 植物防护及虫害控制 | 10          |
| 采矿、选矿及油田开采 | 30          | 造纸工业      | 10          |
| 化妆品及医药工业   | 30          | 皮革及毛皮工业   | 5           |
| 油漆、喷漆及塑料工业 | 20          | 建筑工业及工程施工 | 5           |
| 食品及饮料工业    | 20          | 其他        | 40          |

## 1.2. 表面活性剂的性质和应用

### 1.2.1. 基本性质

物质的性质是由分子结构所决定的。表面活性剂分子具有不对称的两亲媒性结构,即所有表面活性剂的分子结构中都含有长的非极性链,一般是长碳链碳氢化合物;它能溶于油而不溶于水,也就是所谓的疏水端或憎水端,另一端则是水溶性的,也就是亲水端。所以表面活性剂分子具有亲水和亲油的双重性质。首先,它有吸附在体系中不同界面上的倾向,且吸附在界面上的表面活性剂分子采取有规律的定向排列;第二,它们在溶液中倾向于聚集在一起,形成束状

结构,叫做胶束。因此,界面吸附、定向排列、生成胶束是表面活性剂的基本性质。当然,两亲媒性也是它的一个重要基本性质。图 1-1 就是典型的表面活性剂(肥皂)的分子结构。

表面活性剂对溶液性质有显著效应的浓度一般在  $10^{-2} \sim 10^{-4} \text{ mol/L}$  范围内。和上述基本性质有直接关系的效应,如润湿、渗透、乳化、分散、增溶、发泡、消泡、洗涤等作用已广泛用于各行各业。另外,在实际应用中,还有很多与表面活性剂基本性质间接有关的效应如平滑减磨、匀染、固色、消除静电、杀菌等。

当表面活性剂分子溶于水时,正、负离子部分都被水溶剂化。而水中的部分氢键被表面活性剂分子憎水端所破坏。界面吸附可使表面活性剂分子留在溶液中,但并不破坏许多氢键。界面吸附是指表面活性剂分子的亲水端插在水中,是真正的溶解,而憎水端整齐地排列在表面上,形成界面定向,极少对氢键产生干扰,同时也显著地降低水的表面张力。如图 1-2。

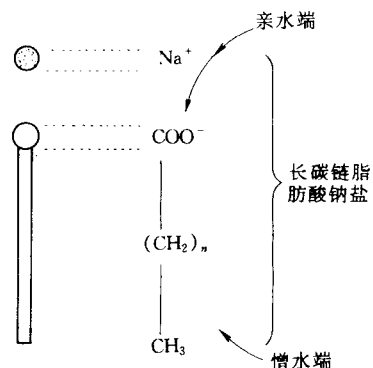


图 1-1 表面活性剂的分子结构

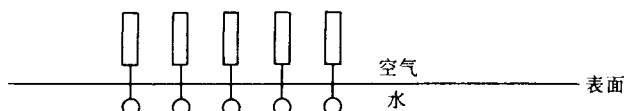


图 1-2 表面活性剂的表面定向

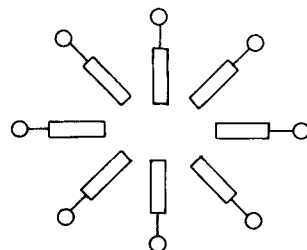


图 1-3 胶束的基本结构

形成胶束是表面活性剂的又一特性。胶束的形成并不要求溶质达到饱和,而是在一定的浓度以下,表面活性剂分子就会以胶束的状态进入溶液。胶束的基本结构如图 1-3。它是一种亲水端朝外、憎水端朝里的离子团。

表面活性剂溶质在溶液中形成胶束的浓度极限值称为临界胶束浓度 (CMC)。当表面活性剂溶质浓度低于 CMC 时,浓度与溶液特性保持线性关系,达到 CMC 时即突变为曲线,在 CMC 前后,变化的规律有很大的不同。如图 1-4 所示。

胶束在应用中表现出的重要特性之一是它的增溶作用,一般认为胶束内部有相同的状态。因此,浓度在 CMC 以上的表面活性剂溶液中加入难溶于水的有机物质时,就得到溶解的透明水溶液,这就是增溶现象;它是由于有机物质进入

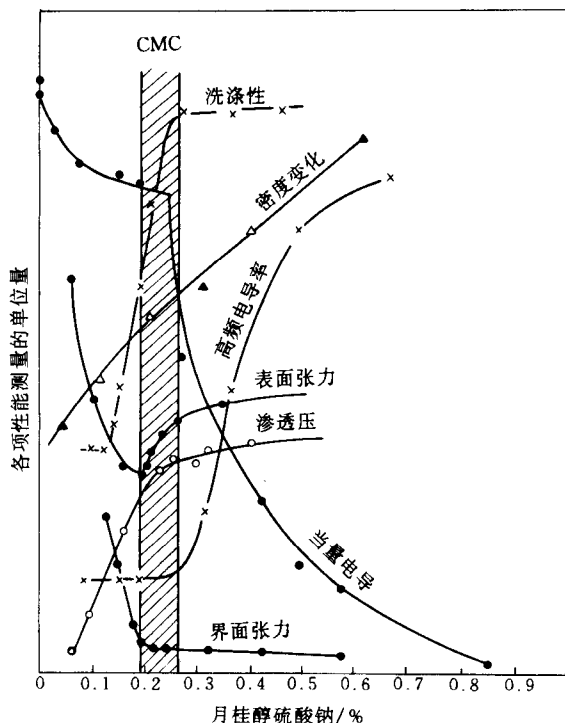


图 1-4 月桂醇硫酸钠水溶液的物性曲线

胶束内部引起的,在一定浓度表面活性剂溶液中溶解的被增溶物质的饱和浓度称为增溶量。

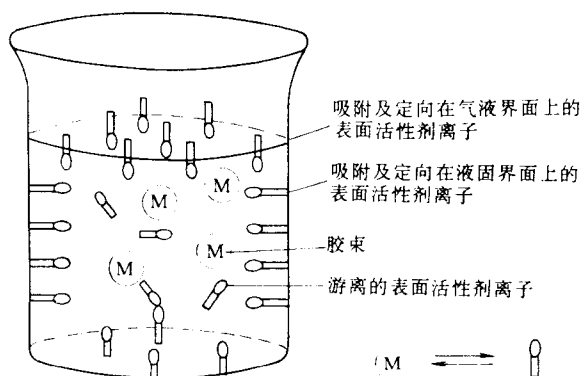


图 1-5 表面活性剂溶液的多相体系

图 1-5 是一个阴离子表面活性剂溶液在达到临界胶束浓度时的多相平衡体系。从图中可以看到,在气液界面上由于表面吸附时界面上的分子比溶液中的多,产生界面定向。液固界面上的分子(亦即在器壁上的分子)也比溶液中的多。在溶液中还出现了亲水端朝外的胶束,胶束中的分子由于其浓度高于溶液中的分子而处于一种动平衡状态。

### 1.2.2. 应用

#### 1. 洗涤

洗涤功能是表面活性剂最主要的功能,工业生产的各种表面活性剂最大的消耗部门是家用洗衣粉、液状洗涤剂和工业清洗剂。在应用过程中,洗涤功能的具体体现就在于从各种不同的固体表面上洗去污垢。按照近代表面活性化学的观点,污垢的定义就应该是处于错误位置的物质,去掉污垢意味着要作功。几千年来人类在日常生活中总是要洗衣服,过去主要是靠体力劳动,现代化洗衣机和节能的要求主要依靠由各种高效表面活性剂与其他化学品复配起来的合成洗涤剂来完成洗衣。

图 1-6 描述一个典型的由织物表面洗去油污的洗涤过程。

#### 2. 润湿

固体表面与液体接触时,原来的气固界面消失,形成新的液固界面,这种现象称为润湿。水能形成氢键,因此具有高表面张力。当水滴落到新的织物表面时,由于织物通常经过后处理,就有一定的憎水性。水的高表面张力使它形成水珠留在织物上。若在水中加入少量表面活性剂,就能显著降低水的表面张力。水珠则迅速扩散,达到完全润湿。

润湿作用的原理可看作是一种表面活性剂的界面定向作用。表面活性剂的疏水端插入织物的表面上,形成界面定向,亲水端留在水的边界层中,使水珠伸展成平面。

若把含油的织物浸入表面活性剂溶液中,就立即会发生表面活性剂分子被织物吸附的现象,这些分子挤入油膜内部并把油膜分为小滴,可被漂洗下来。这时织物表面已不再被油所润湿,而是被表面活性剂分子的溶液润湿。这种作用称为再润湿。

#### 3. 乳化

乳化是液-液界面现象,两种互相不溶的液体如油加入水中,在容器中会自然地形成两层:油在上层,水在下层。若加入合适的表面活性剂,在强烈搅拌下,油层被分散,表面活性剂的憎水端吸附到油珠的界面层,形成均匀的细液滴乳化液,这一过程叫乳化。如图 1-7。

#### 4. 浮选

浮选的情况比较复杂。它至少涉及到气、液、固三相。首先采用能大量起泡的表面活性剂(即起泡剂),当向水中通入空气或由于水的搅动引起空气进入水中时,表面活性剂的憎水端在气-液界面上向气泡的空气一方定向,亲水端仍在溶液内,形成了气泡。另一种起捕集作用的表面活性剂,吸附在固体矿粉的表面,这种吸附随矿物的不同而具有一定的选择性。而向外的

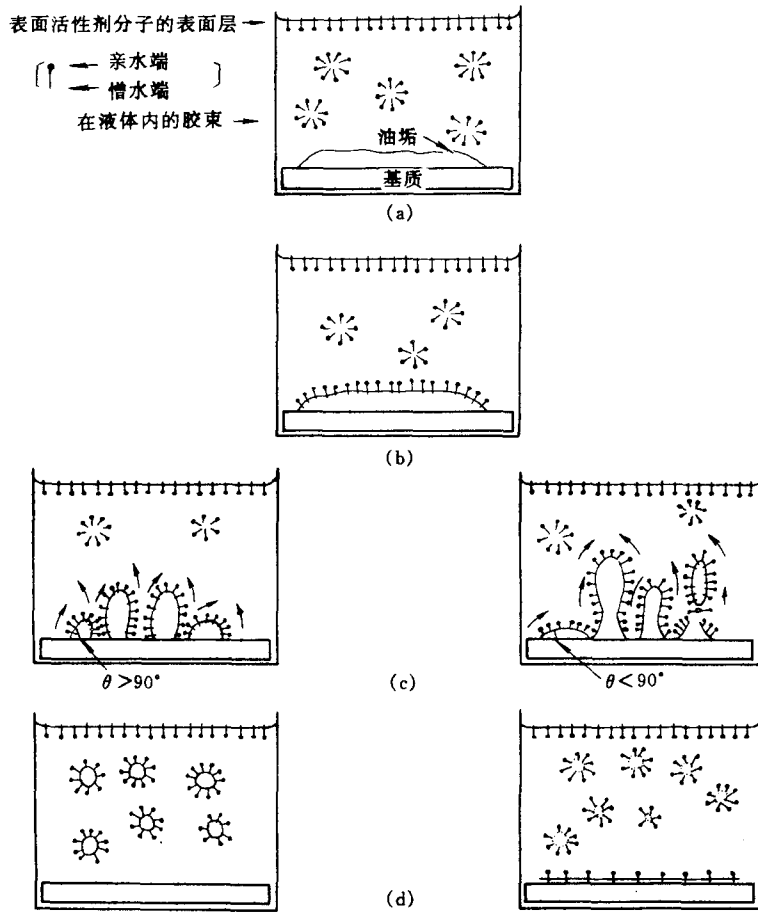


图 1-6 表面活性剂在洗涤过程中的“溶解效应”

(a)油污开始与表面活性剂溶液接触;(b)表面活性剂的憎水端溶入油垢中;(c)表面活性剂影响油垢及织物间的接触角,在洗涤过程中要求接触角  $\theta > 90^\circ$ ,这样在洗衣机强烈搅动下会形成水涡作用,使织物上的油污被洗下来;

(d)进一步的机械力会把油污变成悬浮体被洗掉

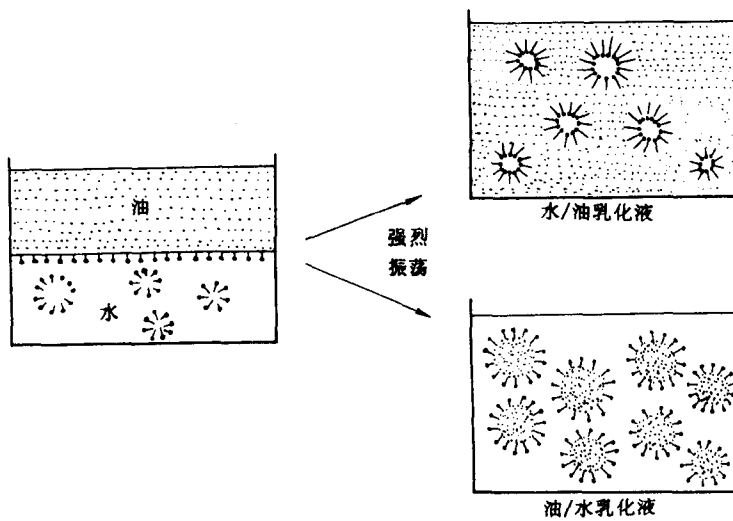


图 1-7 形成乳化液过程

憎水端部分地插入气泡内。这样在浮选过程中气泡就可把指定的矿粉带走,达到选矿的目的。如图 1-8。

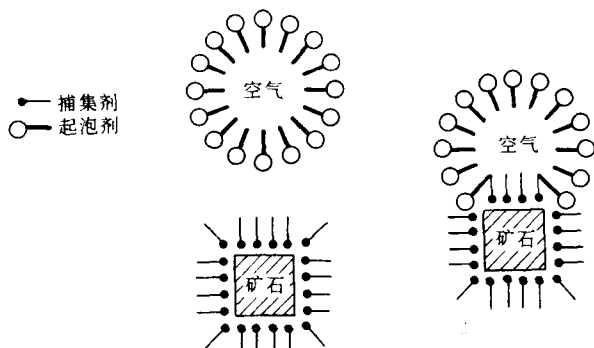


图 1-8 浮选过程示意图

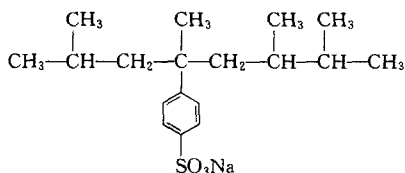
在实际应用中,表面活性剂的用量极少,一般用 100g 的捕集剂就可以处理 3t 水和 1t 矿粉的浆料。

### 1.3. 阴离子表面活性剂

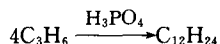
严格来说,肥皂也是一种阴离子表面活性剂,但习惯上已把它与合成表面活性剂分为两类,故本章不讨论它的合成问题。

#### 1.3.1. 烷基苯磺酸盐(TPS)

从生产量和消耗量来看,烷基苯磺酸盐仅次于肥皂,在合成表面活性剂中占第一位。早期生产烷基苯磺酸盐是用丙烯齐聚生成四聚丙烯,后者再与苯发生烷基化反应得到支链十二烷基苯,然后再进行磺化、中和而成。这种烷基苯磺酸盐(简称 TPS)的结构如下:



丙烯齐聚反应采用磷酸作催化剂。



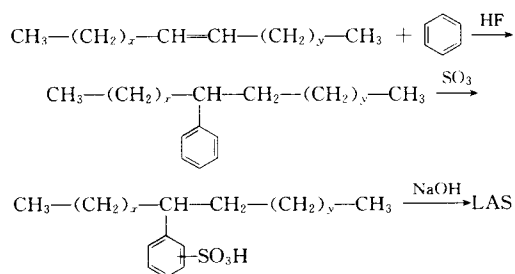
丙烯的四聚体不是一种化合物,而是一种双键位置任意分布的高度支链化的十二烯混合物。TPS 在 40 年代及 50 年代是一种当时认为新型的表面活性剂。它具有良好的发泡能力及洗涤功能,石油化工又可提供大量丙烯原料,因此发展很快。但是大量的 TPS 随污垢一起排到下水道,因为带支链的 TPS 生化降解性能很差,很快出现污染问题。所以 1964 年 TPS 就被直链的十二烷基苯磺酸盐(LAS)所代替。LAS 的主要优点在于烷基中没有支链,这种结构与天然油脂中的憎水端烷基相似,有很好的生化降解性能。

烷基苯磺酸盐为淡黄色粘稠液体,其钠盐或铵盐呈中性,能溶于水,对水硬度不敏感,对酸、碱的稳定性好。它的钙盐或镁盐在水中的溶解度要低一些,但可溶于烃类溶剂中。LAS 的盐对氧化剂十分稳定,可适用于目前在国际上流行的加氧化漂白剂的洗衣粉配方。LAS 的另一个特点是发泡能力强,它可与增洁剂进行复配。由于以上种种特点,加上成本低廉,质量稳定,使它至今仍在家用洗衣粉的消费中占主导地位。

LAS 不同于 TPS,其起始原料采用直链氯烷或直链烯烃,但其反应位置并不一定在原料烃中的端点。

所谓的直链只是指碳氢链是直链。事实上,用上述原料与苯发生烷基化后得到的却是仲烷基苯。但从烷基链本身来看仍为直链。

以正十二烯烃作原料为例,反应如下:

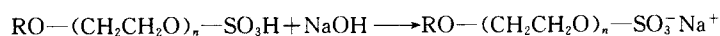
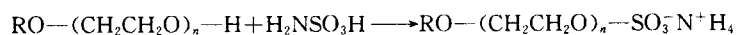
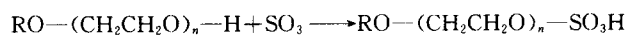
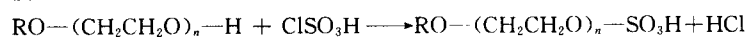


反应的第一步是烷基化反应,采用氟化氢或三氯化铝作催化剂,磺化时,以往多数采用发烟硫酸。其缺点是反应结束后总有部分废酸存在于磺化物料中,中和后生成的硫酸钠带入产品,影响产品的纯度。近年来逐步采用气体三氧化硫磺化的先进工艺。三氧化硫可由 60% 发烟硫酸蒸出,也可采用就地发生三氧化硫的工艺。后者从经济上考虑更为合理。磺化物料进入中和系统用 NaOH 溶液中和。最后进入喷雾干燥系统干燥。得到流动性很好的粉末。

在工业生产中,直链烷基苯磺酸盐也不是单一的产物,而是直链烯烃与苯在链中任意位置相联,生成不同仲烷基苯的混合物。

### 1.3.2. 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐 (AES)

脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐 (AES) 采用  $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{14}$  的椰油醇为原料,有时也用  $\text{C}_{12} \sim \text{C}_{16}$  醇,与 2~4mol 环氧乙烷缩合,再进行硫酸化,中和时与 FAS (脂肪醇硫酸盐) 相似,可用氢氧化钠、氨或乙醇胺。



硫酸化时可采用发烟硫酸、氯磺酸、氨基磺酸或气体三氧化硫为反应剂,均可达到较好的收率。其中,用氨基磺酸可一步制得 AES 的铵盐。与 LAS 一样,在工业生产中用得最广泛的是气体三氧化硫硫酸化法,可采用小型变换装置将硫磺燃烧后转化为三氧化硫就地使用。

在过去的二十几年中,AES 产量以惊人的速度迅速扩大。以美国的 AES 生产统计为例,从 1966 年到 1980 年,AES 的产量增长了近 70 倍。其原因在于 AES 有一系列突出的优点。例如,对水硬度最不敏感;生化降解性能优良;由于在脂肪醇中引入环氧乙烷分子而降低了成本等。

以往,AES 一直是单独地与 LAS 复配用于配制香波和轻垢洗涤剂,如餐具洗涤剂。这是由于它不刺激皮肤并可反复产生泡沫。当然产生泡沫并不一定是洗涤剂有效的唯一标志,但过去一般人的概念却经常把是否有泡沫作为衡量洗涤剂效能的指标。

现在 AES 也逐步进入重垢洗涤剂的领域。这是由于在洗衣粉或洗涤精之类的配方中已出现了降低磷酸盐含量的倾向。AES 可认为是家用洗涤剂配方中最重要的表面活性剂之一。它很可能会大量与非离子表面活性剂复配后使用。在未来的一段时间内,AES 将是市场需求增长得最快的一种阴离子表面活性剂。