

表面活性剂 化学与工艺学

徐宝财 张桂菊 赵 莉 编著



化学工业出版社

表面活性剂 化学与工艺学

徐宝财 张桂菊 赵莉 编著



化学工业出版社

·北京·

本书主要内容包括：表面活性剂的概述、分类、国内外发展概况及趋势；表面活性剂原料与中间体的合成方法、性质等；阴离子、阳离子、两性及非离子表面活性剂的分子结构特点、合成方法与生产工艺；特种及功能性表面活性剂的特性、合成与应用；表面活性剂的溶解性、电化学性质、在表（界）面的吸附及在溶液中的聚集行为等；表面活性剂的主要作用；表面活性剂在重要工业领域的应用；表面活性剂的安全性等。

本书可供从事表面活性剂研究、开发、生产、管理的科研人员 and 专业技术人员使用，也可作为化学、化工、精细化工、应用化学等相关专业高等院校的专业教材和教学参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

表面活性剂化学与工艺学/徐宝财, 张桂菊, 赵莉编
著. —北京: 化学工业出版社, 2016. 12
ISBN 978-7-122-28276-7

I. ①表… II. ①徐… ②张… ③赵… III. ①表面活性剂-化工生产 IV. ①TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2016) 第 244738 号

责任编辑: 夏叶清
责任校对: 李 爽

文字编辑: 余纪军
装帧设计: 张 辉

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市宇新装订厂

710mm×1000mm 1/16 印张 22 $\frac{1}{2}$ 字数 435 千字 2017 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 68.00 元

版权所有 违者必究

前言

F O R E W O R D

表面活性剂是一类重要的精细化学品，广泛应用于日用化学工业、纺织、石油、建筑、涂料、农业和医药等领域，有着“工业味精”的美誉。在许多行业中，表面活性剂起着画龙点睛的作用，在用量很少的情况下即可显著降低表（界）面张力、改进生产工艺和产品性能。

表面活性剂实际应用的程度和效果取决于对表面活性剂基本原理的掌握与理解，以及在此基础上对表面活性剂的设计、合成和开发的研究。因此，必须充分了解和探索表面活性剂分子结构特点以及各类表面活性剂的合成原理与工艺、表面活性剂溶液的基本性质和主要作用以及表面活性剂的应用领域和原理等。基于这个思想，我们编写了《表面活性剂化学与工艺学》一书，旨在为从事表面活性剂开发、生产和应用的有关技术人员，特别是有志于从事这一行业的青年学者提供借鉴和参考。也希望为化学、精细化工和相关专业学生提供表面活性剂方向的基础教学参考教材。

本书共分 11 章。第 1 章介绍了表面活性剂的概念、基本结构特征、分类及国内外发展概况与趋势；第 2 章介绍了合成表面活性剂所需主要原料及中间体的性质与合成方法；第 3 章至第 6 章分别介绍了阴离子、阳离子、两性及非离子表面活性剂的分子结构特点、合成原理与工艺；第 7 章介绍了特种表面活性剂和功能性表面活性剂的结构、特性、合成与应用；第 8 章介绍了表面活性剂的溶液性质，包括表面活性剂在表（界）面的吸附、在溶液中的溶解性和聚集行为等；第 9 章详细介绍了表面活性剂的主要作用；第 10 章对表面活性剂在重要的工业领域的应用做了简单介绍；第 11 章对表面活性剂的安全性进行了讨论。

本书第 1~7 章由张桂菊编写，第 8~11 章由赵莉编写。全书由徐宝财统稿。本书的编写得益于许多参考资料。部分参考资料列于书后的参考文献中，限于篇幅限制不能一一列出，在此一并表示感谢。

感谢国家自然科学基金面上项目（21676003、21176004）、北京市教育委员会

科技重点计划项目 (KZ201510011010) 及北京市教育委员会市属高校创新能力提升计划项目 (PXM2016_014213_000028) 的资助。

本书内容涉及面广, 限于作者水平, 书中难免有不妥之处, 敬请同行和读者批评指正。

编著者

北京工商大学食品学院应用化学系

2016年7月

目录

C O N T E N T S

第1章 绪论	001
1.1 界面与表面现象	001
1.2 表面活性与表面活性剂	001
1.3 表面活性剂的分子结构	003
1.3.1 表面活性剂的基本结构	003
1.3.2 表面活性剂的亲水基	003
1.3.3 表面活性剂的亲油基	004
1.4 表面活性剂的分类	005
1.5 表面活性剂的发展概况及发展趋势	006
1.5.1 全球表面活性剂发展概况	006
1.5.2 国内表面活性剂发展概况	007
1.5.3 未来发展方向	008
第2章 表面活性剂原料与中间体	009
2.1 天然动植物油脂	010
2.1.1 油脂的分类	010
2.1.2 油脂的组成	011
2.1.3 油脂的物理化学性质	013
2.2 以石油为基础的原料	014
2.2.1 长链正构烷烃	014
2.2.2 正构氯代烷	015
2.2.3 长链单烯烃	015
2.2.4 烷基苯	017
2.3 高级脂肪酸及其衍生物	018
2.3.1 高级脂肪酸	018

2.3.2	脂肪酸甲酯	021
2.4	高级脂肪醇	021
2.4.1	天然脂肪醇	022
2.4.2	合成脂肪醇	022
2.5	高级脂肪胺	024
2.5.1	高级脂肪伯胺	024
2.5.2	高级脂肪仲胺	025
2.5.3	长链烷基二甲基叔胺	025
2.5.4	长链烷基二羟乙基叔胺	026
2.5.5	双长链烷基甲基叔胺	026
2.6	环氧乙烷	027
2.7	环氧丙烷	028

第3章 阴离子表面活性剂的合成与工艺 029

3.1	羧酸盐型阴离子表面活性剂	029
3.1.1	高级脂肪酸盐	029
3.1.2	N-酰基氨基酸盐	031
3.1.3	其他酰胺基改性羧酸盐	035
3.1.4	烷基醚羧酸盐	035
3.1.5	硬脂酰基乳酸盐	037
3.2	磺酸盐型阴离子表面活性剂	037
3.2.1	烷基苯磺酸盐	038
3.2.2	烷基磺酸盐	044
3.2.3	α -烯基磺酸盐	046
3.2.4	芳基烷基磺酸盐	047
3.2.5	脂肪酸酯 α -磺酸盐	048
3.2.6	琥珀酸酯磺酸盐	049
3.2.7	脂肪酰氧乙基磺酸钠和脂肪酰胺烷基磺酸钠	052
3.2.8	脂肪醇(烷基酚)聚氧乙烯醚磺酸盐	053
3.2.9	其他磺酸盐型表面活性剂	054
3.3	硫酸酯盐型阴离子表面活性剂	059
3.3.1	硫酸酯盐表面活性剂的合成	059
3.3.2	脂肪醇硫酸酯盐	060
3.3.3	脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸酯盐	062
3.3.4	烷基酚聚氧乙烯醚硫酸酯盐	063

3.3.5	仲烷基硫酸酯盐	064
3.3.6	烷醇酰胺硫酸酯盐及烷醇酰胺聚醚硫酸酯盐	064
3.3.7	硫酸化油和硫酸化脂肪酸酯	064
3.3.8	烷基甘油醚硫酸酯盐	065
3.3.9	烷基乳酸酯硫酸酯盐	066
3.4	磷酸酯盐型阴离子表面活性剂	066
3.4.1	磷酸酯盐型表面活性剂的合成	067
3.4.2	烷基磷酸酯盐	069
3.4.3	脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸酯盐	070
3.4.4	烷基酚聚氧乙烯醚磷酸酯盐	070
3.4.5	烷醇酰胺磷酸酯盐与烷醇酰胺聚醚磷酸酯盐	070
3.4.6	烷基甘油醚磷酸酯盐	071
3.4.7	磷酸化油	071

第4章 阳离子表面活性剂的合成与工艺 072

4.1	胺盐型阳离子表面活性剂	073
4.2	季铵盐型阳离子表面活性剂	074
4.3	杂环型阳离子表面活性剂	076
4.3.1	咪唑啉型阳离子表面活性剂	076
4.3.2	烷基吡啶卤化物	078
4.3.3	吗啉型阳离子表面活性剂	078
4.3.4	三嗪型阳离子表面活性剂	079
4.3.5	咪唑型阳离子表面活性剂	080
4.4	间接连接型阳离子表面活性剂	081
4.4.1	萨帕明(Sapamine)型	081
4.4.2	酰胺基丙基季铵盐型	082
4.4.3	索罗明(Soromine)型	083
4.4.4	酯基季铵盐型	083
4.4.5	烷基甘油醚乙醇胺盐型	084
4.4.6	阿柯维尔(Ahcovel)型	085
4.4.7	威兰(Velan)、泽兰(Zelan)和Noran型	085
4.5	松香基季铵盐阳离子表面活性剂	085
4.6	高分子阳离子表面活性剂	086
4.7	镧盐型阳离子表面活性剂	087

第5章	两性表面活性剂的合成与工艺	089
5.1	甜菜碱型两性表面活性剂	091
5.1.1	羧基甜菜碱	091
5.1.2	磺基甜菜碱	094
5.1.3	硫酸基甜菜碱、亚硫酸基甜菜碱	095
5.1.4	磷酸基甜菜碱	096
5.1.5	其他甜菜碱型两性表面活性剂	097
5.2	咪唑啉型两性表面活性剂	097
5.2.1	羧基咪唑啉型	098
5.2.2	磺基咪唑啉型	099
5.2.3	硫酸基咪唑啉型	100
5.2.4	磷酸基咪唑啉型	100
5.3	氨基酸型两性表面活性剂	100
5.3.1	羧酸型氨基酸两性表面活性剂	100
5.3.2	磺酸型氨基酸两性表面活性剂	101
5.3.3	硫酸型氨基酸两性表面活性剂	102
5.3.4	磷酸型氨基酸两性表面活性剂	102
5.4	三嗪型两性表面活性剂	102
5.5	氧化胺型	103
5.6	卵磷脂	104
第6章	非离子表面活性剂的合成与工艺	106
6.1	聚氧乙烯型非离子表面活性剂	107
6.1.1	脂肪醇聚氧乙烯醚	108
6.1.2	烷基酚聚氧乙烯醚	109
6.1.3	脂肪酸聚氧乙烯酯	110
6.1.4	脂肪胺聚氧乙烯化合物	111
6.1.5	烷醇酰胺聚氧乙烯化合物	111
6.1.6	脂肪酸酯聚氧乙烯化合物	111
6.1.7	天然油脂聚氧乙烯化合物	113
6.1.8	乙氧基化工艺	114
6.2	多元醇型非离子表面活性剂	119
6.2.1	脂肪酸甘油酯	120
6.2.2	脂肪酸季戊四醇酯	121

6.2.3	失水山梨醇脂肪酸酯及其聚氧乙烯化合物	122
6.2.4	糖酯	123
6.3	烷醇酰胺型非离子表面活性剂	126
6.4	聚醚型非离子表面活性剂	127
6.5	烷基糖苷	129
6.5.1	烷基糖苷的合成	130
6.5.2	烷基糖苷的性能与应用	131
6.5.3	烷基糖苷衍生物	132
6.6	烷基葡糖酰胺	134
6.6.1	烷基葡糖酰胺的合成	134
6.6.2	烷基葡糖酰胺的性能	135
6.6.3	烷基葡糖酰胺的应用	135

第7章 特种表面活性剂和功能性表面活性剂 137

7.1	含氟表面活性剂	137
7.1.1	含氟表面活性剂的特性	137
7.1.2	含氟表面活性剂的合成	138
7.1.3	含氟表面活性剂的应用	139
7.2	有机硅表面活性剂	140
7.2.1	有机硅表面活性剂的特性	141
7.2.2	有机硅表面活性剂的合成	141
7.2.3	有机硅表面活性剂的应用	142
7.3	含硼表面活性剂	142
7.4	双子表面活性剂	143
7.4.1	双子表面活性剂的合成	144
7.4.2	双子表面活性剂的特性	146
7.4.3	双子表面活性剂的应用	147
7.5	Bola型表面活性剂	147
7.6	生物表面活性剂	148
7.7	高分子表面活性剂	150
7.7.1	天然高分子表面活性剂	150
7.7.2	聚乙烯醇类高分子表面活性剂	150
7.8	冠醚型表面活性剂	151
7.9	螯合型表面活性剂	153
7.10	反应型表面活性剂	155

7.11	可分解型表面活性剂	157
7.12	开关型表面活性剂	157
7.13	手性表面活性剂	159
7.14	环糊精及其衍生物	159
7.15	壳聚糖类表面活性剂	161

第8章 表面活性剂的溶液性质 164

8.1	表面活性剂的表(界)面性质	164
8.1.1	溶液的表面及表面张力	164
8.1.2	Gibbs 吸附	166
8.1.3	表面活性剂在溶液界面上的吸附	170
8.1.4	表面活性剂降低表面张力的效率与效能	174
8.1.5	表面张力的测定方法	177
8.1.6	不溶物单分子层的形成	184
8.2	表面活性剂的溶解性	188
8.2.1	离子型表面活性剂的 Krafft 点	188
8.2.2	非离子型表面活性剂的浊点	190
8.2.3	表面活性剂在非水溶剂中的溶解性	193
8.3	表面活性剂分子有序组合体	194
8.3.1	分子有序组合体简介	194
8.3.2	胶束	197
8.3.3	临界胶束浓度	201
8.3.4	胶束热力学简介	205
8.3.5	囊泡	206
8.3.6	液晶	208
8.3.7	反胶束	210
8.4	表面活性剂溶液的电学性质	211
8.4.1	界面电荷	211
8.4.2	双电层	212
8.4.3	动电位	214
8.5	混合表面活性剂溶液的性质	216
8.5.1	混合表面活性剂溶液的表面吸附	216
8.5.2	混合表面活性剂溶液胶束的形成	217
8.5.3	混合表面活性剂溶液的协同效应	219
8.6	添加剂对表面活性剂溶液性质的影响	224

8.6.1	无机电解质	224
8.6.2	极性有机物	227
8.6.3	水溶性高分子化合物	232

第9章 表面活性剂的主要作用 237

9.1	润湿作用	237
9.1.1	润湿过程	237
9.1.2	接触角和润湿方程	238
9.1.3	影响接触角大小的一些因素	239
9.1.4	表面活性剂的润湿作用	241
9.1.5	润湿作用的应用	242
9.2	乳化作用	243
9.2.1	乳状液的形成	243
9.2.2	乳状液的类型及影响因素	244
9.2.3	乳状液的稳定性	246
9.2.4	乳化剂的选择	249
9.2.5	破乳	251
9.2.6	多重乳状液	252
9.2.7	微乳状液	253
9.2.8	乳化作用的应用	255
9.3	增溶作用	255
9.3.1	增溶机理	255
9.3.2	影响增溶作用的因素	257
9.3.3	增溶作用的应用	258
9.4	泡沫作用	259
9.4.1	泡沫的产生	260
9.4.2	泡沫的破裂机制	260
9.4.3	影响泡沫稳定性的因素	261
9.4.4	表面活性剂的泡沫作用	262
9.4.5	泡沫作用的应用	263
9.5	分散与聚集作用	264
9.5.1	分散体系的稳定性	265
9.5.2	表面活性剂的分散作用	266
9.5.3	表面活性剂的聚集作用	267
9.5.4	分散作用的应用	268

9.6 洗涤作用·····	270
9.6.1 洗涤过程·····	270
9.6.2 洗涤去污原理·····	270
9.6.3 影响洗涤作用的一些因素·····	272
9.6.4 干洗·····	273
9.7 表面活性剂的其他作用·····	273
9.7.1 柔软平滑作用·····	273
9.7.2 抗静电作用·····	275
9.7.3 杀菌作用·····	275

第10章 表面活性剂的应用 277

10.1 表面活性剂在洗涤剂中的应用·····	277
10.1.1 表面活性剂在家用洗涤剂中的应用·····	277
10.1.2 表面活性剂在工业及公共设施清洗剂中的应用·····	282
10.2 表面活性剂在化妆品中的应用·····	285
10.2.1 化妆品中常用的表面活性剂·····	285
10.2.2 表面活性剂在化妆品中的应用·····	286
10.2.3 化妆品用表面活性剂的发展趋势·····	288
10.3 表面活性剂在食品工业中的应用·····	290
10.3.1 表面活性剂在食品工业中的作用·····	290
10.3.2 表面活性剂在食品和食品工业中的应用·····	292
10.4 表面活性剂在农药和医药领域的应用·····	295
10.4.1 表面活性剂在医药中的应用·····	295
10.4.2 表面活性剂在农药中的应用·····	299
10.5 表面活性剂在化学反应及材料制备中的应用·····	304
10.5.1 表面活性剂在化学反应中的应用·····	304
10.5.2 表面活性剂在材料制备中的应用·····	307
10.6 表面活性剂在石油工业中的应用·····	309
10.6.1 表面活性剂在钻井中的应用·····	309
10.6.2 表面活性剂在采油中的应用·····	311
10.6.3 表面活性剂在油气集输中的应用·····	313
10.7 表面活性剂在环境保护领域的应用·····	314
10.7.1 在水处理工程中的应用·····	314
10.7.2 在湿法脱硫除尘中的应用·····	316
10.7.3 在污染土壤修复技术中的应用·····	317

第11章	表面活性剂的安全性	319
11.1	表面活性剂的生物降解性	320
11.1.1	表面活性剂的生物降解过程	320
11.1.2	表面活性剂的生物降解机理	321
11.1.3	几种重要的表面活性剂的生物降解过程	322
11.1.4	影响表面活性剂降解的因素	324
11.1.5	生物降解的研究方法及表征	326
11.2	表面活性剂的安全性及毒性	328
11.2.1	表面活性剂的一般毒性试验	329
11.2.2	表面活性剂的溶血作用	333
	参考文献	334
	附录 典型的表面活性剂品种	340

第 1 章

绪论

1.1 界面与表面现象

自然界的物质主要有气、液、固三种聚集状态，也就有了气、液、固三相。界面（interface）是指任意不相混溶的两相的分界面。如油和水互不相溶，油水分间的分界面即油水界面。除了气相与气相之间以外，各相之间均存在着界面，主要有以下五种类型：固-气、固-液、固-固、液-气和液-液界面。而表面（surface）则是界面的一种，当界面的两相其中之一为气相时，界面常被称为表面。如固-气和液-气界面通常称为固体和液体的表面。

界面不是一个简单的几何面，一般约为几个分子厚度的过渡区。界面的性质是由相邻的两个体相的性质决定的，但是与体相的性质不同。这是由于位于界面的物质分子与体相的分子所处的环境不同，因此所受的分子间相互作用力不同。这就是界面现象（或表面现象）的本质。

自然界中，界面和表面无处不在，也存在很多界面和表面现象，如露珠在荷叶上呈球形、水在光滑的玻璃上完全铺展、水银在光滑的玻璃上呈球形、毛细现象、液体的过冷或过热现象以及溶液的过饱和现象等。

研究界面与表面现象，有助于人们了解自然、认识客观世界，不仅具有理论意义，还具有重要的实际应用价值，尤其是与国际民生相关的化工、食品、医药、纺织、皮革、生物、电子、矿冶、材料等工业领域，这些领域常涉及催化、洗涤、乳化、泡沫、润湿、吸附、表面膜、浮选等界面化学问题。

1.2 表面活性与表面活性剂

世界上的物质都是由分子组成的，任何一个分子都会受到来自周围分子的吸引力，即范德华引力。图 1-1 显示了液体表面分子和体相内部分子的受力情况。处于液体内部的分子，各方向都受到相邻分子对它的吸引力，相互抵消，所受合力

为零。而处于液体表面的分子，由于气相中分子浓度很低，对液体表面分子的吸引力很小甚至可以忽略不计，而使它们受到一个指向液体内部的净拉力。由于这个净拉力的存在，使液体表面分子尽可能地离开表面进入液体内部，从而使液体表面具有张力，宏观上表现为液体有自发收缩的趋势。这种使液体表面自动收缩的力即为表面张力（surface tension）。

表面张力是液体固有的基本物理性质之一，任何液体，在一定温度和压力下，表面张力是一个恒定的数值，如在 20°C 下，水的表面张力为 72.8mN/m ，液体石蜡为 33.1mN/m ，乙醚为 17.1mN/m 。

溶液与纯液体不同，通常含有溶剂和溶质两种不同的分子，溶质的性质和浓度不同，溶液的表面张力也有所差异。图 1-2 是几种不同类型的物质水溶液的表面张力随浓度的变化曲线。

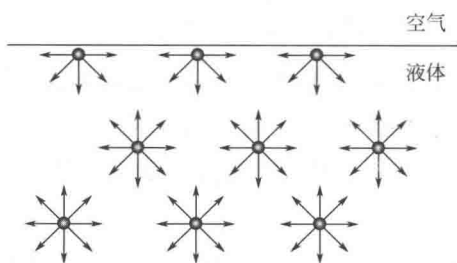


图 1-1 液体内部分子和表面分子的受力情况

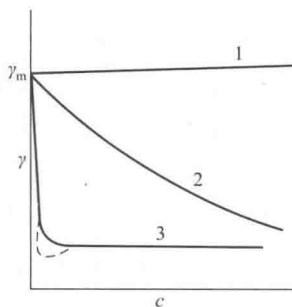


图 1-2 不同物质水溶液的表面张力随浓度的变化曲线

第一类是溶液的表面张力随溶质浓度的增大而稍有上升，且近于直线（曲线 3），属于这类的物质包括无机盐（如氯化钠、硫酸钠、硝酸钾、氯化铵等），不挥发性无机酸（如硫酸）、碱（如氢氧化钾、氢氧化钠等），以及多羟基有机物（如蔗糖、甘露醇等）。

第二类是溶液的表面张力随溶质浓度的增大而逐渐降低（曲线 2），属于这类的物质主要是低分子量的极性有机物，如醇、醛、酮、羧酸、酯和醚等。

第三类是在浓度较低时，溶液的表面张力随溶质浓度的增大而急剧降低，当溶液的浓度达到一定值后，溶液的表面张力随溶质浓度的变化很小甚至不变，有时溶质中含有某些杂质时，可能出现表面张力最低值（曲线 1）。属于这类的物质一般为长碳链（8 个碳原子以上）的羧酸盐、磺酸盐、硫酸酯盐和季铵盐等，如肥皂、十二烷基硫酸盐、十二烷基苯磺酸盐等。

上述第一类物质无表面活性，称为非表面活性物质。第二、第三类物质能使溶液的表面张力降低，具有表面活性，属于表面活性物质。但是这两类物质的表面活性又有差别，通常将第三类物质称为表面活性剂（surface active agents，

surfactants), 即在水中加入很少量时就能显著降低水的表面张力, 改变体系的界面状态, 从而产生润湿、增溶、乳化、泡沫、洗涤等作用。第二类物质不具备这些性质。

1.3 表面活性剂的分子结构

1.3.1 表面活性剂的基本结构

表面活性剂分子通常由性质完全不同的两部分组成: 非极性的亲油基团(疏水基团, hydrophobic group)和极性的亲水基团(疏油基团, hydrophilic group)。例如: 十二烷基硫酸钠 $C_{12}H_{25}SO_3Na$, 其中 $C_{12}H_{25}$ 为亲油基(疏水基), $-SO_3Na$ 为亲水基(疏油基), 如图 1-3 (a) 所示。表面活性剂分子具有不对称结构, 是一种双亲分子, 具有既亲水、又亲油的双亲性质, 也称为双亲化合物。

表面活性剂分子中至少有一个亲水基团和一个亲油基团, 亲水基及亲油基在分子中的相对排列顺序可以是多样的, 如亲水基位于亲油基的末端, 也可移向中间任一位置, 还可两者交替排列等, 如图 1-3 (b) 所示。

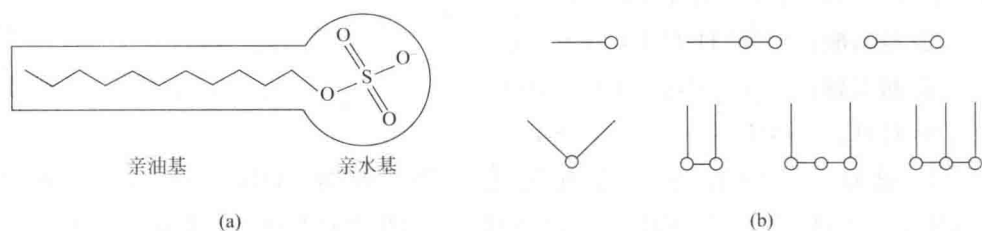


图 1-3 表面活性剂的分子结构示意图

1.3.2 表面活性剂的亲水基

表面活性剂的亲水基对极性表面有明显的亲和性, 亲水即易溶于水。亲水基种类很多, 可分为离子型和非离子型两大类。离子型亲水基在水溶液中能离解为带电荷的、具有表面活性的基团和平衡离子; 非离子型亲水基仅具有亲水性而不能在水中离解。表面活性剂的亲水基一般包括如下几类。

- ① 羧酸盐: $-COOM$
- ② 磺酸盐: $-SO_3M$
- ③ 硫酸(酯)盐: $-SO_3M$ 及聚醚硫酸(酯)盐 $RO(CH_2CH_2O)_nSO_3M$
- ④ 磷酸(酯)盐及聚醚磷酸(酯)盐: