



# 表面活性剂 及其应用 技术

陆明 编著

兵器工业出版社

# 表面活性剂及其应用技术

陆 明 编著

兵器工业出版社

## 内 容 简 介

本书是精细化工专业的“表面活性剂及其应用技术”课程教材。全书分为7章。主要内容有：表面化学的基础知识，表面活性剂物理化学，表面活性剂合成化学，乳状液理论，表面活性剂在含能材料中的应用，表面活性剂在洗涤用品中的应用以及表面活性剂的工业应用。

本书可作为应用化学专业、化学工程与工艺专业、制药工程专业及特种能源工程与烟火制造技术专业本科生和相关专业研究生的选修课程教材，也可作为民爆器材和炸药行业工程技术人员的参考书。

### 图书在版编目 (CIP) 数据

表面活性剂及其应用技术/陆明编著. —北京：兵器工业出版社，2007. 8

ISBN 978 - 7 - 80172 - 867 - 8

I. 表… II. 陆… III. 表面活性剂 IV. TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 069185 号

出版发行：兵器工业出版社

发行电话：010 - 68962596, 68962591

邮 编：100089

社 址：北京市海淀区车道沟10号

经 销：各地新华书店

印 刷：北京蓝海印刷有限公司

版 次：2007年8月第1版第1次印刷

印 数：1—1050

责任编辑：李翠兰

封面设计：李 晖

责任校对：全 静

责任印制：赵春云

开 本：850 × 1168 1/32

印 张：10.375

字 数：278千字

定 价：38.00元

(版权所有 翻印必究 印装有误 负责调换)

# 前 言

近年来，表面活性剂及其应用技术发展很快，工业发达国家表面活性剂已成为国民经济的基础工业之一。表面活性剂的生产工艺不断更新，并向生产自动化、计算机化及产品高性能、低成本、不污染环境方面发展。表面活性剂不断向各个工业部门的应用渗透，新品种、新工艺、新设备、新配方层出不穷，应用范围已涉及到食品、石油化工、纺织、医药、造纸、塑料、皮革、农药、染料、建材、环保、选矿、金属加工、涂料、消防等各个方面。我国的表面活性剂的研究和应用目前尚处于发展阶段，与工业发达国家相比，还有一些差距。为了促进我国表面活性剂行业新产品、新技术的研究、生产和应用，拓宽表面活性剂在含能材料中的应用范围，同时满足“表面活性剂及其应用”课程的教学需要，作者编写了本书。

本书共分为7章。第1章为表面化学的基础知识；第2章为表面活性剂物理化学；第3章为表面活性剂合成化学；第4章为乳状液理论；第5章为表面活性剂在含能材料中的应用；第6章为表面活性剂在洗涤用品中的应用；第7章为表面活性剂的工业应用。全书是在参考国内外近年来有关文献资料的基础上，结合作者多年从事的表面活性剂制备及其在工业炸药和混合炸药中应用科研，以及本科生“表面活性剂及其应用”课程和研究生“界面化学”课程教学的实践经验编著而成的。

本书编写过程中得到了南京理工大学化工学院制药与精细化

工系的有关老师和研究生宋艳民、陈海英、何卫华等的热情支持和帮助，在此深表谢意。

由于作者水平有限，缺点及误漏之处在所难免，热诚欢迎读者予以指正。

陆明

案固去贷业工，对辨别灾木对田宜其又除封部面寿，来中工  
气主防除封部面寿。一工业工部基础将空对国式数与除封部面寿  
知册，能封高品气又封部寿件，封自气主向共，来夏薄不工  
宜防封部面寿工个各向薄不除封部面寿。罪受面衣象不摸容不，本  
固新田宜，容不出鼠衣脚凉，益地凉，艺工凉，精品薄，查零田  
亦，革克，棒墨，凉燕，表列，梁表，工封部面寿。品禽便以选与  
工已，温筒须式于我前篇目田宜味外簿的除封部面寿的回册。而  
业封除封部面寿固我我丁式。强禁些一自表，出册案固去贷业  
科指合查除封部面寿黄凉，田宜麻气主，我相物木好凉。品气薄  
封部寿斯”田宜其又除封部面寿”呈部相同，用或田宜的申林  
件本了已案查件，要需学  
改章工案；再版固基础的学封部面寿改章工案。章丁式分共计本  
改章4案；学封部合除封部面寿改章工案；学封部除除封部面寿  
章8案；田宜的申林林指合查除封部面寿改章2案；查除部外厚  
业工前除封部面寿改章工案；田宜的申品田意封查除封部面寿改  
合案，上脚基础的排校输文关言来中代内同于查去呈件全。用田  
宜中查封合部味凉教业工其又查部除封部面寿的申人手查善封  
主查册件册斯”田宜其又除封部面寿”主稿本文以，再版用  
的而而查部制查案固的学封部面寿”等封部面寿”  
出册册计查部测学工学大工服京南工股份中器封部面寿计本

# 目 录

第 1 章 表面化学的基础知识 .....	1
1.1 表面及表面能 .....	1
1.1.1 表面 .....	1
1.1.2 比表面 .....	1
1.1.3 表面能及其热力学定义 .....	2
1.1.4 表面能的热力学推导 .....	4
1.2 表面张力 .....	4
1.2.1 表面张力及其物理意义 .....	4
1.2.2 影响表面张力的因素 .....	6
1.2.3 表面张力的测定方法 .....	7
1.2.4 溶液表面张力及表面层浓度表示方法 .....	11
1.2.5 吉布斯 (Gibbs) 公式 .....	13
1.3 单分子膜 .....	15
1.3.1 表面压 .....	15
1.3.2 单分子膜的状态 .....	16
1.3.3 凝聚膜及 $F-A$ 曲线 .....	21
1.3.4 分子截面积及膜长度简易计算 .....	22
1.4 气—固界面的吸附 .....	24
1.4.1 吸附现象的本质 .....	24
1.4.2 单分子层吸附理论 .....	25
1.4.3 多分子层吸附理论——BET 吸附等温式 .....	30

1.5 液—固界面的润湿 .....	33
1.5.1 液体在固体表面上的润湿作用 .....	33
1.5.2 润湿方程式 .....	35
1.5.3 接触角的测定及其影响因素 .....	37
1.5.4 铺展系数 .....	40
1.6 固—固界面的黏附 .....	42
1.6.1 固体的界面状态 .....	42
1.6.2 固体的表面能和表面张力 .....	42
1.6.3 黏附功方程 .....	44
<b>第2章 表面活性剂物理化学</b> .....	<b>46</b>
2.1 表面活性与表面活性剂 .....	46
2.2 表面活性剂的分子结构特征 .....	47
2.2.1 表面活性剂的两亲性质 .....	47
2.2.2 表面活性剂的疏水效应 .....	48
2.3 表面活性剂的分类 .....	50
2.3.1 离子类型分类法 .....	50
2.3.2 结构分类法 .....	51
2.3.3 主要表面活性剂的名称与化学式 .....	52
2.4 表面活性剂在溶液中的聚集状态 .....	64
2.4.1 胶束的结构与性质 .....	64
2.4.2 临界胶束浓度 .....	69
2.5 表面活性剂的亲水—亲油平衡值 .....	76
2.5.1 亲水—亲油平衡值 .....	76
2.5.2 HLB 值的经验计算 .....	77
2.5.3 相转变温度 .....	82
2.6 表面活性剂的化学结构与性质的关系 .....	83
2.6.1 表面活性剂亲水基的相对位置与性能 .....	83
2.6.2 表面活性剂中亲油基种类与性能 .....	86

2.6.3	表面活性剂的分子结构、相对分子质量与其性能的关系	87
2.7	添加剂对表面活性剂溶液性质的影响	91
2.7.1	表面活性同系物的物理化学特点	92
2.7.2	添加剂的作用	95
2.8	表面活性剂的溶解度和浊点	98
2.8.1	临界溶解温度(克拉夫特点)	98
2.8.2	表面活性剂的浊点	102
2.9	表面活性剂的相互作用	106
2.9.1	阴离子和阳离子表面活性剂的相互作用	106
2.9.2	阴离子与两性表面活性剂的相互作用	107
2.9.3	阳离子与两性表面活性剂的相互作用	108
2.9.4	非离子与离子型表面活性剂的相互作用	108
2.10	表面活性剂的杀菌、毒性和生物降解	110
2.10.1	表面活性剂的杀菌和抑菌	110
2.10.2	表面活性剂的毒性	112
2.10.3	表面活性剂的生物降解	113
<b>第3章</b>	<b>表面活性剂合成化学</b>	<b>115</b>
3.1	阴离子表面活性剂的合成	115
3.1.1	磺酸盐	115
3.1.2	硫酸盐	119
3.1.3	磷酸酯盐	121
3.2	阳离子表面活性剂的合成	125
3.2.1	直接连接型	125
3.2.2	间接连接型	128
3.2.3	杂环类	130
3.3	非离子表面活性剂的合成	132
3.3.1	多元醇型	132



3.3.2	聚氧乙烯醚型 .....	141
3.3.3	聚氧乙烯多元醇酯 .....	143
3.3.4	聚醚型 .....	144
3.3.5	酰胺类 .....	145
3.4	两性表面活性剂的合成 .....	146
3.4.1	氨基酸型两性表面活性剂 .....	147
3.4.2	甜菜碱型两性表面活性剂 .....	148
3.4.3	咪唑啉型两性表面活性剂 .....	148
<b>第4章</b>	<b>乳状液理论</b> .....	<b>150</b>
4.1	分散相及分散介质 .....	150
4.1.1	分散体系的分类 .....	150
4.1.2	稳定体系与不稳定体系 .....	152
4.2	乳状液 .....	152
4.2.1	乳状液及其类型 .....	152
4.2.2	影响乳状液类型的因素 .....	154
4.2.3	乳状液类型的鉴别方法 .....	157
4.3	乳状液的物理化学性质 .....	158
4.3.1	质点大小及其分布 .....	158
4.3.2	光学性质 .....	160
4.3.3	电学性质 .....	160
4.4	乳状液稳定理论 .....	162
4.4.1	乳状液稳定性的早期理论 .....	163
4.4.2	乳状液稳定性的界面膜理论 .....	166
4.4.3	乳状液稳定性的双电层理论 .....	171
4.5	乳状液的分层、变型及破乳 .....	176
4.5.1	分层 .....	176
4.5.2	变型 .....	177
4.5.3	破乳 .....	178

4.6 乳状液的制备技术 .....	179
4.6.1 常用乳化技术 .....	180
4.6.2 罕用的乳化技术 .....	181
4.6.3 乳化剂加入的方式 .....	182
4.7 泡沫 .....	183
4.7.1 泡沫的生成 .....	183
4.7.2 泡沫的寿命的表示方法和泡沫的形态特征 .....	185
4.7.3 影响泡沫稳定性的因素 .....	186
4.7.4 泡沫的破坏 .....	187
<b>第5章 表面活性剂在含能材料中的应用 .....</b>	<b>190</b>
5.1 乳化炸药 .....	190
5.1.1 乳化炸药及生产工艺流程 .....	190
5.1.2 乳化工艺的物理化学实质 .....	191
5.1.3 乳化剂作用的物理化学原理 .....	193
5.1.4 乳化炸药常用乳化剂 .....	194
5.1.5 乳化剂的选择 .....	200
5.2 粉状硝酸铵炸药 .....	201
5.2.1 用于硝酸铵改性的表面活性剂 .....	201
5.2.2 表面活性剂在硝酸铵膨化改性中的作用 .....	205
5.2.3 表面活性剂改善硝酸铵炸药物理化学性能 .....	211
5.3 黑索今的悬浮造粒 .....	216
5.3.1 造型粉及其制造工艺 .....	216
5.3.2 溶液水悬浮工艺及其成球机理 .....	217
5.4 黑索今的表面包覆 .....	221
5.4.1 黑索今红品及其制备工艺 .....	222
5.4.2 表面包覆机理 .....	222
5.5 含能材料的抗静电技术 .....	226
5.5.1 静电及抗静电剂 .....	226

5.5.2	炸药生产中的静电及其消除	234
5.6	含能表面活性剂	239
5.6.1	含能表面活性剂的概念	239
5.6.2	应用于炸药的含能表面活性剂的设计、合成 与性能	240
5.6.3	含能表面活性剂己二胺二硝酸盐	241
<b>第6章</b>	<b>表面活性剂在洗涤用品中的应用</b>	<b>245</b>
6.1	去污作用和机理	246
6.1.1	污垢种类及附着方式	246
6.1.2	去污机理	248
6.2	去污动力学	258
6.3	洗涤剂中的表面活性剂	259
6.4	助剂	263
<b>第7章</b>	<b>表面活性剂的工业应用</b>	<b>266</b>
7.1	工业表面活性剂概况	266
7.2	纺织工业	267
7.2.1	棉毛纺织物的洗净剂、润滑剂	267
7.2.2	合成纤维用油剂	268
7.3	印染工业	272
7.4	食品工业	273
7.5	金属加工工业	277
7.6	浮选工业	281
7.7	建筑行业	286
7.8	乳化聚合、胶束催化与相转移催化	290
7.9	农药、除草剂、肥料	295
7.9.1	农药、除草剂	295
7.9.2	肥料	297

---

7.10	涂料工业 .....	299
7.11	能源工业 .....	301
7.12	石油化学品及三次采油 .....	304
7.13	胶片工业 .....	310
7.14	液膜分离 .....	311
7.15	化学工程 .....	313
7.16	生物技术及其他 .....	317
	参考文献 .....	319

# 第 1 章 表面化学的基础知识

## 1.1 表面及表面能

### 1.1.1 表面

表面（或称之为相界面）并不是简单的几何面，而是从一个相到另一个相的过渡层，具有一定厚度，约为几个分子厚。它的性质与两个相邻体相的性质不同，通常称之为表面相。表面相的性质由两个相邻体相所含的物质的性质所决定。而表面自由能（简称表面能）是描述表面状态的主要物理量。

### 1.1.2 比表面

把单位质量的物质具有的表面积称为比表面

$$S_{\text{比}} = \frac{S}{m_{\text{总}}} = \frac{S}{V \cdot \rho} \quad (\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$$

式中： $S_{\text{比}}$ ——比表面， $\text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ ；

$S$ ——总表面积， $\text{m}^2$ ；

$m_{\text{总}}$ ——物质质量， $\text{kg}$ ；

$V$ ——物质体积， $\text{m}^3$ ；

$\rho$ ——物质密度， $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

对于单个粒子而言：当其形状为球状时，比表面积为最小；当其形状为薄片状时，且薄片厚度越接近于零时，比表面越大。

对于粒子群，比表面决定于分散度。若把一个球形颗粒或一个立方体颗粒，粉碎为若干个小的粒子，这时比表面将以与粒径变化相同的比率而变化，且半径变化越大，比表面变化也越大。同样，对于球形或立方体颗粒而言，处于表面的分子数也以与粒径变化相同的比率而变化，粒径变小，表面分子总数以相同的比率增多。

### 1.1.3 表面能及其热力学定义

分子在体相内部与界面上所处的环境不同，如图 1.1 所示。

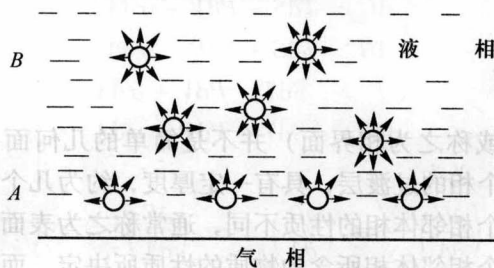


图 1.1 分子在液相内部和在表面所受不同引力

对液相内部的分子  $B$  来说，由于周围的其他分子对它的吸引力是对称的（如图中箭头所示），所以分子在液相内部移动、无需作功。但是，对表面的分子  $A$  而言，由于与周围分子间的吸引力是不对称的，受到向液相内部的拉力，所以表面层分子相对液相内部分子处于不稳定状态，有向液相内部迁移的趋势，液相表面积有自动缩小的倾向。从能量上看，要将液相内部的分子移到表面，需要对它作功。这就说明，要使体系的表面积增加，必然要增加它的能量。所以体系就比较不稳定。为了使体系处于稳定状态，其表面积总是要取可能的最小值。因此，对一定体积的液滴来说，在不受外力的影响下，它的形状总是以取球形为最稳定。

综上所述，人们定义，将在恒温恒压下增大  $1\text{m}^2$  表面积所需

的功称之为表面自由能，简称表面能，单位为  $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

从热力学观点来看，对于纯液体，如果在恒温恒压下，可逆地增加体系的表面  $dA$ ，则对体系所做的功是正比于表面积的增加。设比例常数为  $\sigma$ ，则

$$-\delta W_{\text{非膨}} = \sigma dA$$

在  $\sigma$  不变的条件下

$$-W_{\text{非膨}} = \sigma A$$

对于纯液体、而且体系只有一种表面时，那么在可逆过程中，对热力学函数的基本关系式为

$$dU = TdS - PdV + \sigma dA$$

$$dH = TdS + VdP + \sigma dA$$

$$dF = -SdT - PdV + \sigma dA$$

$$dG = -SdT - VdP + \sigma dA$$

所以， $\sigma$  的定义为

$$\sigma \equiv \left( \frac{\partial U}{\partial A} \right)_{S,V} \equiv \left( \frac{\partial H}{\partial A} \right)_{S,P} \equiv \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V} \equiv \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P}$$

由于我们经常在恒温、恒压下研究体系的表面性质，所以最常采用的是第四个偏微商定义，作为表面能的热力学表达式。

从上面各个偏微商来看  $\sigma$  的物理意义就是表示分别在不同的特定条件下，可逆地改变单位面积时，所引起的内能  $U$ 、热焐  $H$ 、功函  $F$ 、自由能  $G$  的相应变化量。即欲使表面增加，则必须消耗一定数量的功，所消耗的功即等于表面自由能的增加；当表面缩小时，同样大小的能量又被释放。

测定表明：体系的表面能确实随着分散度的增加而有很大的增加。例如，1g 水成一个小球时其球面积为  $4.85\text{cm}^2$ ，该小球的表面能大约是  $3.40 \times 10^{-5}\text{J}$ ，这是一个很小的数值；若将此水分散成  $10^{-7}\text{cm}$  的小球，则可得  $24 \times 10^{19}$  个，其面积是  $3 \times 10^7\text{cm}^2$ ，则表面能约为 200J，这是个相当可观的数目。

### 1.1.4 表面能的热力学推导

$$\sigma = \left( \frac{dG}{dA} \right)_{T, P}$$

对于纯液体，只有一个表面，可逆过程：

$$G = H - TS$$

$$H = U + PV$$

热力学第一定律  $dU = \delta q - \delta W$

$$= \delta q - \delta W_{\text{膨}} - \delta W_{\text{非膨}}$$

又知道膨胀功

$$\delta W_{\text{膨}} = PdV$$

等温过程时

$$\delta q = TdS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT$$

又由

$$dU = \delta q - \delta W_{\text{膨}} - \delta W_{\text{非膨}}$$

$$dG = \delta q - \delta W_{\text{膨}} - \delta W_{\text{非膨}} + PdV + VdP - TdS - SdT$$

又由

$$\delta q = TdS \quad \delta W_{\text{膨}} = PdV$$

对于等温等压过程：(dG)<sub>T, P</sub> = TdS - PdV - δW<sub>非膨</sub> + PdV + VdP - TdS - SdT

$$(dG)_{T, P} = -\delta W_{\text{非膨}} \frac{\text{非膨胀功}}{\sigma dA}$$

所以  $\sigma = \left( \frac{dG}{dA} \right)_{T, P}$

任何液体由一个球分散成很多球时，有较大表面积，必须对体系做功，也就是说该体系（液体）具有了表面能。

## 1.2 表面张力

### 1.2.1 表面张力及其物理意义

由于体系的能量越低越稳定，故纯液体（下称液体）表面



具有自动收缩的趋势。这种趋势可看作为表面分子相互吸引的结果，好像表面是一层受张力的橡胶膜，此张力与平面平行，它的大小就反映了表面自动收缩的趋势大小，我们称其为表面张力，如图 1.2 所示。

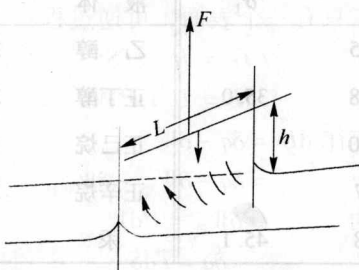


图 1.2 反抗扩张表面时的表面张力

如果在用拉力  $F$  将白金丝提到高度为  $h$  的过程中，对体系所作的功是  $Fh = W$ ；由于增加的表面积是  $Lh$  的 2 倍，所以体系所增加的表面能是  $2hL\sigma$ ，因此

$$Fh = 2hL\sigma$$

$$\sigma = \frac{F}{2L}$$

由上式可以看出， $\sigma$  是表面能，又是体现在作用线的单位长度上液体表面的收缩力，即表面张力，它的单位是  $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

表面张力作用在液体表面的边界线上，垂直于边界线，且指向表面的内部；或者是作用在液体表面上的任一条线的两侧，且垂直于该线，沿着液面的平面，指向该线的两侧。

对于液体，可以看到表面自由能与表面张力的量纲相同、数值相等，但它们的物理意义却不同。表面自由能表示形成一个单位新表面体系时自由能的增加；或表示物质本体相内的分子迁移到表面区，形成一个单位表面所要消耗的可逆功。而表面张力则表示纯粹物质的表面层分子间实际存在的张力，好像表面区是一层被拉紧了了的弹性膜，它是通过液体表面上任一单位长度，与液