

表面活性剂

应用原理

● 肖进新 赵振国 编著



化学工业出版社

表面活性剂应用原理

肖进新 赵振国 编著

化学工业出版社

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

表面活性剂应用原理/肖进新, 赵振国编著. —北京: 化学工业出版社, 2003.5

ISBN 7-5025-4405-4

I. 表… II. ①肖…②赵… III. 表面活性剂
IV. TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 030844 号

表面活性剂应用原理

肖进新 赵振国 编著

责任编辑: 徐 蔓

文字编辑: 林 媛

责任校对: 洪雅妹

封面设计: 蒋艳君

*

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)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

北京市彩桥印刷厂印刷

北京市彩桥印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 16½ 字数 447 千字

2003 年 5 月第 1 版 2003 年 5 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-4405-4/TQ·1706

定 价: 38.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

人们在认识世界时首先触及的是以各种形态存在的物质的表面或界面。在日常生活和各种生产活动中人们又必须通过各种原料、设备对表（界）面进行实际操作，不断调节和改变表（界）面的物理化学性质。表面活性剂是在用量很少时即可显著改变物质表（界）面的物理化学性质的两亲性物质，有广泛的应用功能。

表面活性剂已广泛应用于日常生活、工农业及高新技术领域。表面活性剂是当今最重要的工业助剂，其应用已渗透到几乎所有的工业领域，被誉为“工业味精”。在许多行业中，表面活性剂起到画龙点睛的作用，作为最重要的助剂常能极大地改进生产工艺和产品性能。

表面活性剂实际应用程度及应用效果取决于对表面活性剂基本原理的掌握和理解。要做到根据实际需要设计、合成和开发新型表面活性剂或扩大现有品种的应用，得到经济、高效的各种实用配方，避免盲目性，必须深入了解和探索表面活性剂分子结构特点、表面活性剂的各种基本作用、表面活性剂结构与性能的关系、不同表面活性剂分子或与其它添加剂间的相互作用以及表面活性剂的复配规律等。随着国际上表面活性剂科学日新月异的发展，新理论、新产品不断出现，人们需要不断更新对表面活性剂理论、实践的认识。基于这个思想，我们编写了“表面活性剂应用原理”一书，旨在为研究工作者提供一本既能系统了解表面活性剂的基本理论及应用原理，又能了解表面活性剂科学最新进展的专著。也希望为化学、精细化工及相关专业学生提供表面活性剂专业基础性教学参考书。

本书主要内容包括四部分。

第一部分介绍表面活性剂的基本性质和应用功能，首先介绍表

面活性剂两大基本功能，即通过在表（界）面上的吸附改变表（界）面性质和在溶液内部自聚形成多种分子有序组合体。在此基础上介绍由这两个基本功能衍生出的多种多样的应用功能，如增溶作用、乳化作用、分散与聚集作用、润湿作用等。

第二部分介绍各种表面活性剂的结构、性能及用途，特别针对表面活性剂科学的最新发展，介绍一些具有特殊结构和功能的新型表面活性剂。

第三部分介绍表面活性剂应用原则，包括表面活性剂分子结构与性能的关系、影响表面活性剂性能的物理化学因素、表面活性剂的复配原理、不同表面活性剂分子或与其它添加剂间的相互作用、表面活性剂与高聚物和蛋白质的相互作用等。

第四部分介绍表面活性剂的绿色化学，包括表面活性剂的生物降解、安全性和温和性等。

在编写过程中主要依据下列原则。

(1) 本书介绍表面活性剂的基本应用原理，重点介绍如何依据这些原理针对具体体系选择表面活性剂，以基本原理指导实际应用。本书基本不涉及各种应用的实际配方。

(2) 在介绍表面活性剂的作用和应用功能时都涉及它们的最新应用，特别是在高新技术领域中的应用。如胶团催化和吸附胶团催化，微乳状液，液膜分离，双水相萃取，反胶团萃取，利用分子模板法和微乳、反胶团法制备纳米粒子，利用表面活性剂有序组合体对生物膜的模拟等。

(3) 对普通表面活性剂，主要介绍其结构、性能和用途，基本不涉及其合成方法和制造工艺。对新型表面活性剂，除上述内容之外，还简单介绍了它们的合成路线。

(4) 对新型表面活性剂，按其结构特征、性能特点、原料来源及制备方法等的不同分为特种表面活性剂（元素表面活性剂）、新型和功能性表面活性剂、高分子表面活性剂、生物表面活性剂、绿色表面活性剂和温和性表面活性剂五类。这种分类不一定很恰当，有些新型表面活性剂可以同时属于上面不同的类型。而绿色和温和

性表面活性剂本身就不是一种新的表面活性剂类别，将其单独列出来主要是反映表面活性剂的一种新的发展趋势。

(5) 因为本书主要讲表面活性剂的应用原理，因此对表面活性剂的基础物理化学理论如热力学计算、公式的推导等未做详细讨论。

本书第四、六、七、八、九章由赵振国编写，其余各章由肖进新编写。

本书的编写完成得益于许多参考资料。主要参考文献已列于各章之末，限于篇幅恕不能尽数列出。编者对各参考文献的作者表示深深的谢意。

编写者感谢化学工业出版社徐蔓女士的热心帮助，没有她的支持本书是难以奉献给读者的。

在本书的编写过程中，阮科、暴艳霞、许艳萍等同志做了大量辅助工作，在此表示感谢。

限于作者水平，书中难免有错误或不当之处，诚恳地欢迎同行和读者指正。

编者

北京大学化学学院

2002. 12. 31

内 容 提 要

表面活性剂作为多种工业品的主要添加剂和原料，应用于日常生活、工农业及高新技术领域。本书主要内容包括表面活性剂的基本性质和应用功能；各种表面活性剂的结构、性能及用途，特别针对表面活性剂科学的最新发展，介绍一些具有特殊结构和功能的新型表面活性剂；表面活性剂应用原则，包括表面活性剂分子结构与性能的关系、表面活性剂的复配原理等；最后介绍表面活性剂的绿色化学，包括表面活性剂的生物降解、安全性和温和性等。

本书可供从事表面活性剂应用的专业技术人员使用，也可作为相关专业大专院校师生的专业基础性教材。

目 录

第一章 表面活性剂概论	1
一、表面张力与表面自由能	1
二、表面活性和表面活性剂	3
三、表面活性剂的分子结构特点	4
四、表面活性剂的分类	5
五、表面活性原理——表面吸附和溶液内部自聚	7
六、表面活性的表征	9
七、表面活性剂的基本功能	10
八、表面活性剂的用途	11
九、表面活性剂的发展	13
参考文献	14
第二章 普通表面活性剂的结构、性能与用途	15
一、阴离子表面活性剂	15
二、阳离子表面活性剂	31
三、两性表面活性剂	39
四、非离子表面活性剂	45
五、混合型表面活性剂	51
参考文献	52
第三章 表面活性剂在溶液表（界）面上的吸附	54
一、表面活性剂在气液界面上的吸附	54
二、表面活性剂在油-水界面上的吸附	64
三、表面活性剂在水-水界面上的吸附——表面活性剂双水相和三水 相体系的界面性质	72
参考文献	74
第四章 表面活性剂在固液界面的吸附作用	75
一、固体自稀溶液中吸附的特点	75
二、表面活性剂在固液界面的吸附等温线	86

三、影响表面活性剂在固液界面吸附的一些因素	93
四、表面活性剂在固液界面的吸附机制	97
五、表面活性剂吸附层结构与性质	103
六、吸附胶团催化	109
参考文献	114
第五章 表面活性剂在溶液中的自聚——胶团化作用和分子有序组合体	116
有序组合体	116
一、自聚和分子有序组合体概述	116
二、胶团化作用和胶团	119
三、反胶团	127
四、囊泡	129
五、液晶	133
六、影响分子有序组合体大小和形状的因素	137
七、分子有序组合体的功能	141
八、表面活性剂双水相及其萃取功能	149
九、反胶团萃取	153
参考文献	154
第六章 增溶作用，胶团催化及微乳状液	155
一、增溶作用及研究方法	155
二、影响增溶作用的一些因素	161
三、增溶作用的一些应用	173
四、胶团催化	175
五、微乳状液	187
参考文献	197
第七章 乳化作用及液膜分离	199
一、乳状液体系中的液液界面及表面活性剂在乳浊液液液界面的吸附	199
二、乳状液的类型	201
三、乳状液的稳定性	205
四、乳化剂及其选择	213
五、破乳剂	225
六、多重乳状液	228

七、液膜分离	232
参考文献	239
第八章 润湿作用及固体表面改性	240
一、润湿过程	241
二、接触角和 Young 方程	242
三、固体表面的润湿性质	261
四、表面活性剂对润湿过程的作用	266
五、润湿作用应用举例	274
参考文献	283
第九章 分散和聚集作用	285
一、分散体系的稳定性	285
二、分散作用与分散剂	291
三、聚集作用与絮凝剂	301
四、分散体系稳定性的一些实验研究方法	305
参考文献	313
第十章 特种表面活性剂（元素表面活性剂）	314
一、碳氟表面活性剂	314
二、硅表面活性剂	327
三、其它元素表面活性剂	341
参考文献	343
第十一章 新型表面活性剂和功能性表面活性剂	344
一、季铵表面活性剂	344
二、Bola 型表面活性剂	347
三、可解离型表面活性剂	350
四、反应型表面活性剂和可聚合表面活性剂	359
五、冠醚类表面活性剂	365
六、螯合性表面活性剂	367
七、有机金属表面活性剂	368
八、环糊精衍生物	369
参考文献	371
第十二章 高分子表面活性剂	372
一、高分子表面活性剂的分类及结构类型	372

二、高分子表面活性剂的合成	374
三、高分子表面活性剂的性质及用途	375
四、一些重要的高分子表面活性剂	377
参考文献	393
第十三章 生物表面活性剂	395
一、生物表面活性剂的分类	396
二、生物表面活性剂的制备方法	396
三、生物表面活性剂的重要性能	398
四、生物表面活性剂的用途	400
五、一些重要的生物表面活性剂的结构和性能	401
参考文献	409
第十四章 绿色表面活性剂和温和表面活性剂	410
一、烷基糖苷	410
二、烷基葡萄糖酰胺	416
三、醇醚羧酸盐	417
四、单烷基磷酸酯	418
五、其它温和表面活性剂	420
参考文献	421
第十五章 表面活性剂复配原理	422
一、表面活性剂同系物混合物	423
二、表面活性剂与无机电解质混合体系	425
三、表面活性剂与极性有机物混合体系	429
四、非离子表面活性剂与离子表面活性剂的复配	432
五、正、负离子表面活性剂的复配	433
六、碳氢表面活性剂和氟表面活性剂的复配	440
七、表面活性剂和高聚物复配及表面活性剂-高聚物相互作用	442
八、表面活性剂和蛋白质混合体系的性质及表面活性剂-蛋白质 的相互作用	457
九、氟表面活性剂与高分子和蛋白质的相互作用	469
十、混合表面活性剂在混合胶团和吸附层中的相互作用参数	470
参考文献	472
第十六章 表面活性剂结构与性能的关系	474

一、亲水基的结构与性能的关系	474
二、亲水基的相对位置与性能的关系	477
三、疏水基的结构与性能的关系	479
四、联结基的结构与性能的关系	482
五、分子大小与性能的关系	482
六、反离子对性能的影响	483
七、烷基苯磺酸盐结构与性能的关系——表面活性剂的分子结构 因素的总结	484
八、表面活性剂表面活性的影响因素	486
九、表面活性剂溶解性的影响因素	496
十、表面活性剂化学稳定性的影响因素	499
参考文献	501
第十七章 表面活性剂的绿色化学	502
一、表面活性剂的生物降解	503
二、表面活性剂的安全性及毒性	509
三、表面活性剂的温和性及对皮肤和黏膜的刺激性	511
参考文献	514

第一章 表面活性剂概论

要了解表面活性剂，首先应从表面张力谈起，因为表面张力是表面活性剂科学中最基本、也是最重要的物理量之一。因此，本书从表面张力开始引入表面活性剂的概念。

一、表面张力与表面自由能

先谈谈什么是表面。物质相与相之间的分界面称为界面，包括气液、气固、液液、固固和固液五种。其中包含气相的界面叫表面，包括液体表面和固体表面两种。下面我们以液体表面为例，讨论表面张力的意义。

众所周知，液体的表面有自动收缩的倾向，这表现在当重力可以忽略时液体总是趋向于形成球形。液体表面自动收缩的驱动力源于表面上的分子所处的状态与体相内部的分子所处的状态（或分子所受作用力）的差别，如图 1.1 所示。

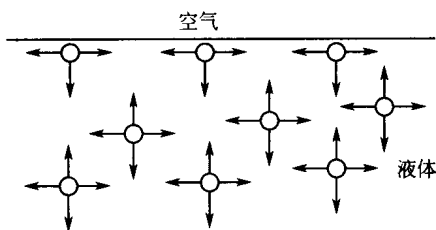
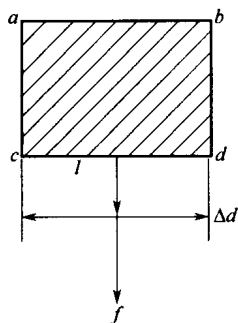


图 1.1 分子在液体内部和表面所受吸引力场的不同

在体相内部，每个分子所受其周围分子的作用力是对称的，而液气界面上液体分子所受液相分子的引力比气相分子对它的引力强，它所受的力是不对称的。结果产生了表面分子受到指向液体内部

部并垂直于界面的引力。因此表面上的分子有向液相内部迁移的趋势，使得液体表面有自动收缩现象。这种引起液体表面自动收缩的力就叫表面张力。



将液体做成液膜，从液膜自动收缩实验可更好地理解表面张力。做一个如图 1.2 所示的一边可以活动的方框 $abcd$ ，其中 cd 为活动边，长度为 l 。使液体在此框上形成液膜，若活动边与框架之间的摩擦很小，由于液体表面有自动收缩现象， cd 边将自动向 ab 边移动。欲制止液膜的自动收缩，必须施一适当大小的外力于活动边上。当活动边与框间的摩擦力可以忽略不计时，为保持液

图 1.2 液体的表面张力 膜所施之外力 F 与活动边的长度 l 成正比，可以表示为

$$F = \gamma \cdot 2l \quad (1.1)$$

式中， γ 为比例系数；式中有系数 2 是因为液膜有两个表面。

上式中比例系数 γ 即为表面张力 (surface tension)，其物理意义是垂直通过液体表面上任一单位长度、与液面相切地收缩表面的力，单位通常用 mN/m 或 dyn/cm 表示 (二者数值相同)。

表面张力也可以从能量的角度来研究。在图 1.2 所示的体系中，若增加一无限小的力于 cd ，以使其向下移动 dx 距离，对体系所做的可逆功

$$dW = Fdx = \gamma \cdot 2l dx = \gamma dA \quad (1.2)$$

式中， $dA = 2l dx$ ，是体系表面积的改变量。

此可逆功也就是体系自由能的增量 $(dG)_{T,p}$ ，因此

$$(dG)_{T,p} = \gamma dA \quad (1.3)$$

由此可得

$$\gamma = dW/dA = (dG/dA)_{T,p} \quad (1.4)$$

这就是说， γ 为使液体增加单位表面所需做的可逆功，或恒温恒压下增加单位表面积时体系自由能的增值，或单位表面上的分子

比体相内部同量分子所具有的自由能过剩值，称表面过剩自由能，简称表面自由能 (surface free energy)。常用单位为 mJ/m^2 。

总之，表面张力和表面自由能分别是用力学方法和热力学方法研究液体表面现象时采用的物理量，具有不同的物理意义，却又具有相同的量纲。当采用适宜的单位时二者同值。

若界面不是气液而是液液的，由于在界面上的分子受两边的吸引也不一样，上面所说的情况依然成立，即也有界面张力和界面自由能。有关液液界面张力的讨论见本书第二章。

由前面讨论可知，表面张力实际上是分子间吸引力的一种量度，分子间吸引力大者表面张力高。因此可以通过讨论物质分子间吸引力大小及影响分子间吸引力的因素来比较不同物质表面张力大小及其影响因素。

二、表面活性和表面活性剂

纯液体只有一种分子，故固定温度和压力时，其表面张力是一定的。对于溶液就不同了，其表面张力会随浓度而改变。这种变化大致有三种情况，如图 1.3 所示。

第一种情形是表面张力随溶质浓度的增大而升高，且往往大致近于直线 (图中 A 线)。这种溶质有 NaCl 、 Na_2SO_4 等无机盐。第二种情形是表面张力随溶质浓度的增加而降低。通常开始时降低得快些，后来降低得慢些 (B 线)。属于此类的溶质有醇类、酸类等大部分极性有机物。第三种情形是一开始表面张力急剧下降，但到一定浓度后却几乎不再变化 (C 线)。属于这类的溶质有八碳以上的有机酸盐、有机胺盐、磺酸盐、苯磺酸盐等。

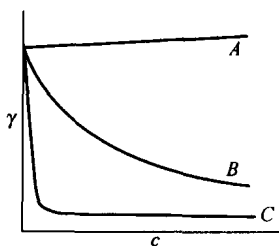


图 1.3 水溶液的表面张力与溶质浓度的几种典型关系

若是一种物质 (甲) 能降低另一物质 (乙) 的表面张力，就说甲对乙有表面活性。而以很低的浓度就能显著降低溶剂的表面张力

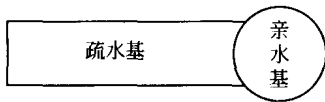
的物质叫表面活性剂。上述 A 类物质无表面活性，B 类物质具有表面活性，但不是表面活性剂。只有 C 类物质才可成为表面活性剂。

上面表面活性剂的定义是从降低表面张力的角度来考虑的，这个定义是 Freundlich 在 1930 年提出来的。随着表面活性剂科学的不断发展，人们发现 Freundlich 的定义存在着局限性。因为有相当一类物质，虽然其降低表面张力的能力较差，但它们很容易进入界面（如油水界面），在用量很小时即可显著改变界面的物理化学性质，这类物质也被称为表面活性剂，如一些水溶性高分子。

因此，表面活性剂是这样一种物质，它能吸附在表（界）面上，在加入量很少时即可显著改变表（界）面的物理化学性质，从而产生一系列的应用功能。

三、表面活性剂的分子结构特点

表面活性剂分子结构有一个共同特点，它的分子由两部分组成，一部分是亲溶剂的，另一部分是憎（疏）溶剂的。由于水是最主要的溶剂，通常表面活性剂都是在水溶液中使用，因此常把表面活性剂的这两部分分别称为亲水基（极性部分）和憎（疏）水基（非极性部分），如图 1.4 所示。疏水基也叫亲油基。



以一种常见的表面活性剂十二烷基硫酸钠 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}]$ 为例，它是由非极性的 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}$ 与极性的 $-\text{SO}_4\text{Na}$ 组成，前者为疏水基，后者为亲水基。水溶液中，

图 1.4 表面活性剂分子示意图

$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$ 电离为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-$ 与 Na^+ ，起主要作用的是 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^-$ ，称为表面活性离子，而 Na^+ 则称为反离子。

表面活性剂的这种特殊结构称为两亲性结构（亲水基亲水，疏水基亲油）。因此表面活性剂是一类两亲化合物。

表面活性剂的亲油基一般是由长链烃基构成，结构上差别较

小，以碳氢基团为主，要有足够大小，一般八个碳原子以上。亲水基（极性基，头基）部分的基团种类繁多，差别较大，一般为带电的离子基团和不带电的极性基团。

四、表面活性剂的分类

（一）按亲水基分类

表面活性剂性质的差异除与烃基大小、形状有关外，主要与亲水基的不同有关，因而表面活性剂的分类一般是以其亲水基的结构为依据。即按表面活性剂溶于水时的离子类型来分类。

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剂离子种类，又可分为阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂和两性离子型表面活性剂。此外还有近来发展较快的、既有离子型亲水基又有非离子型亲水基的混合型表面活性剂。因此表面活性剂共有 5 大类。每大类按其亲水基结构的差别又分为若干小类。

下面举例说明这 5 种主要类型的表面活性剂。

① 阴离子型 极性基带负电，主要有羧酸盐 ($\text{RCOO}^- \text{M}^+$)、磺酸盐 ($\text{RSO}_3^- \text{M}^+$)、硫酸酯盐 ($\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$)、磷酸盐 ($\text{ROPO}_3^- \text{M}^+$) 等。其中 R 为烷基，M 主要为碱金属和铵（胺）离子。

② 阳离子型 极性基带正电，主要有季铵盐 ($\text{RNR}'_3^+ \text{A}^-$)、烷基吡啶盐 ($\text{RC}_5\text{H}_5\text{N}^+ \text{A}^-$)、胺盐 ($\text{R}_n\text{NH}_m^+ \text{A}^-$ ， $m=1\sim 3$ ， $n=1\sim 3$ ，几个 R 基团也可以不同) 等。其中 A 主要为卤素和酸根离子。

③ 两性型 分子中带有两个亲水基团，一个带正电，一个带负电。其中的正电性基团主要是氨基和季铵基，负电性基团则主要是羧基和磺酸基。如甜菜碱 $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ 。

④ 非离子型 极性基不带电，主要有聚氧乙烯类化合物 [$\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$]、多元醇类化合物（如蔗糖、山梨糖醇、甘油、乙二醇等的衍生物）、亚砷类化合物 (RSOR')、氧化胺 (RNO) 等。

⑤ 混合型 此类表面活性剂分子中带有两种亲水基团，一个