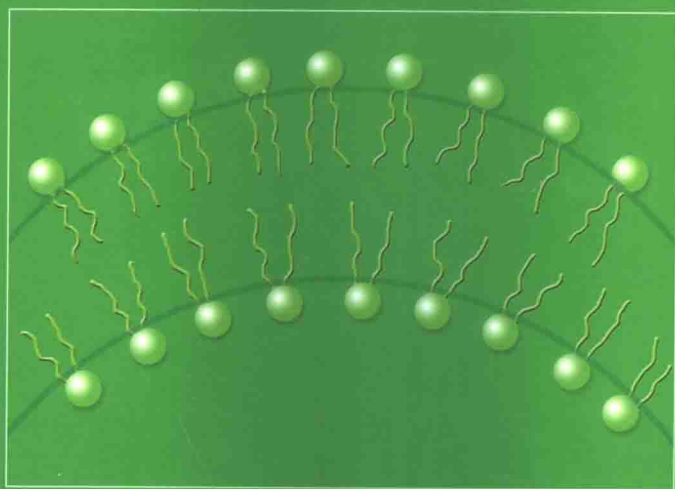


梁文平 殷福珊 主编

表面活性剂 在分散体系中的应用

BIAOMIAN HUOXINGJI
ZAI FENSAN TIXI ZHONG DE YINGYONG



中国轻工业出版社

表面活性剂在 分散体系中的应用

梁文平 殷福珊 主编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂在分散体系中的应用/梁文平,殷福珊主编. —北京:
中国轻工业出版社,2003.2
ISBN 7-5019-3871-7

I.表… II.①梁…②殷… III.表面活性剂-应用-
分散体系(化学) IV.TQ427

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 105126 号

责任编辑:劳国强 责任终审:滕炎福 封面设计:赵小云
版式设计:丁 夕 责任校对:燕 杰 责任监印:吴京

*

出版发行:中国轻工业出版社(北京东长安街6号,邮编:100740)

网 址: <http://www.chlip.com.cn>

发行电话:010-65121390

印 刷:北京公大印刷厂

经 销:各地新华书店

版 次:2003年2月第1版 2003年2月第1次印刷

开 本:850×1168 1/32 印张:8.625

字 数:235千字 印数:1—3000

书 号:ISBN 7-5019-3871-7/TQ·272

定 价:20.00元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

中国轻工业出版社读者服务部电话:010-65241695 传真:010-85111730

前 言

分散科学,是一个涉及面很广而又相对地认识不足的领域。生产和日常生活中遇到的分散问题很多。例如,喷雾杀虫剂、发胶属于气/液分散体系;粉尘是气/固分散体系;肥皂、有构液洗及许多化妆品均是液/液或固/液分散体系;塑料、橡胶、涂料和油墨等则是以憎水相为连续介质的固/液分散体系。一般来说,各种分散体系(气溶胶、乳状液和悬浮液)是热力学不稳定的,亦即它们会自发地出现聚结导致明显的相分离。另一方面,为了使粒子在介质中分散,需要外加能量。表面活性剂的界面富集性能,可以降低两相间的界面能,从而使粒子更容易地被分散到介质中去,使相界面增大,颗粒变细,从而增加分散体系的稳定性。由此可见,在制备分散体系,以及增加它的稳定性方面,表面活性剂起着关键性的作用。纳米技术已被公认为新世纪最重要的三大技术之一。纳米粉体的制备及应用是纳米技术的一个分支。许多纳米粉体,尤其是无机盐和金属氧化物的纳米粉体,由于巨大的表面能,十分容易聚结成团,从而影响它们的应用性能。通过表面活性剂的改性,降低表面能,是抑制纳米粉体聚结的重要手段。

本书共分六章。第一章介绍表面活性剂在制备及稳定分散体系中的作用的一般原理,并适当介绍了这一领域的最新进展;第二章介绍涂料生产和使用过程中表面活性剂的作用原理及选择方法;第三章较深入地介绍了水泥水化(分散)过程的机理以及表面活性剂的影响;第四章介绍表面活性剂一个新的应用领域——分子筛合成;第五章介绍表面活性剂在油墨及印刷工业中的应用;第六章介绍 CaCO_3 的表面改性及其在聚氯乙烯制品中的应用。

如上所述,分散科学涉及广阔的领域,因此,本书的出版,只能

说涉及了有限的一部分。

本书各章节的作者分别是：第一章,梁文平,国家自然科学基金委;第二章,张金莲,无锡霸润涂料化工有限公司;第三章, Dr. Ooi Tam Lye, Malaysian Palm Oil Board, 殷福珊, 江南大学; 第四章, 黄茜丹和李全芝, 复旦大学; 第五章, 周震和杨丽珍, 北京印刷学院; 第六章, 刘俊康、陈烨璞和殷福珊, 江南大学。

目 录

第一章 分散体系和表面活性剂	(1)
1.1 表面活性剂在固/液分散体系中的作用	(3)
1.1.1 缩聚法制备固/液分散体	(3)
1.1.2 分散法制备固/液分散体	(4)
1.2 表面活性剂在液/液分散体系中的作用	(6)
1.2.1 乳状液的形成	(6)
1.2.2 多乳状液的形成	(7)
1.3 表面活性剂对悬浮体和乳状液的稳定作用	(12)
1.3.1 颗粒/液珠之间的相互作用与分散体的稳定	(12)
1.3.2 表面活性剂在阻止絮凝和聚结中的作用	(13)
1.3.3 表面活性剂的阻液聚并作用	(14)
1.3.4 防止乳状液聚结(并)的方法	(15)
1.4 表面活性剂聚集体及其在分散体系中的应用	(19)
1.4.1 微乳自组合体的形成和稳定	(19)
1.4.2 表面活性剂胶团(微乳)作为光化学反应器	(19)
1.4.3 利用表面活性剂形成的反胶束制备纳米线	(21)
1.4.4 表面活性剂作为模板制备介孔分子筛	(22)
1.4.5 脂质体(囊泡)分子自组装体的形成与应用	(24)
参考文献	(27)
第二章 表面活性剂在涂料工业中的应用	(32)
2.1 涂料概论	(32)
2.1.1 涂料简史	(32)
2.1.2 涂料工业结构	(34)
2.1.3 涂料产品类别	(37)
2.1.4 涂料的组成	(40)

2.1.5	涂料的制造及设备	(41)
2.1.6	涂料用表面活性剂	(46)
2.2	颜料润湿分散剂	(49)
2.2.1	颜料润湿分散剂的作用	(49)
2.2.2	润湿分散剂的作用原理	(50)
2.2.3	润湿分散剂的选择和评价	(52)
2.2.4	品种和应用简介	(56)
2.3	涂料用有机硅表面活性剂	(61)
2.3.1	有机硅表面活性剂的结构性能	(61)
2.3.2	有机硅助剂在涂料工业的应用	(63)
2.3.3	有机硅助剂使用不当的缺陷	(72)
2.4	消泡剂	(74)
2.4.1	涂料中气泡的产生和危害	(74)
2.4.2	消泡机理及消泡剂的作用方式	(75)
2.4.3	消泡剂的类型	(78)
2.4.4	消泡剂的应用	(81)
2.5	流平剂	(84)
2.5.1	流平理论和流平剂的作用	(84)
2.5.2	流平剂的品种和应用	(86)
2.5.3	涂料流平性评价	(87)
2.6	抗静电剂	(88)
2.6.1	抗静电涂料	(88)
2.6.2	抗静电剂及其作用机理	(89)
	参考文献	(90)
第三章 水泥的水化以及表面活性剂的作用		(92)
3.1	水泥的组成以及水化过程	(93)
3.1.1	水泥的组成	(93)
3.1.2	水泥的水化	(94)
3.1.3	凝结和硬化	(106)
3.2	表面活性剂对水泥水化作用的影响	(114)

3.2.1 减水剂(塑化剂)	(114)
3.2.2 表面活性剂的特性吸附	(116)
3.2.3 表面活性剂对水泥水化的影响	(120)
3.2.4 吸附模型和机理	(134)
3.2.5 表面活性剂的命运	(145)
3.3 表面活性剂对水泥材料力学性能的影响	(146)
3.3.1 水泥的力学性能及其影响因素	(146)
3.3.2 表面活性剂对水泥材料力学性能的影响	(157)
参考文献	(161)
第四章 表面活性剂在分子筛合成中的应用	(165)
4.1 表面活性剂在合成微孔分子筛中的应用	(165)
4.1.1 微孔分子筛简介	(165)
4.1.2 表面活性剂在微孔分子筛合成过程中的作用	(168)
4.2 表面活性剂在合成中孔分子筛中的应用	(181)
4.2.1 中孔分子筛简介	(181)
4.2.2 表面活性剂合成中孔分子筛的机理	(183)
4.2.3 表面活性剂合成中孔分子筛的路线	(188)
4.2.4 表面活性剂合成不同结构、组成、形貌和孔径大小 的中孔分子筛	(196)
4.3 表面活性剂在合成中孔-微孔复合分子筛中的 应用	(200)
4.3.1 原位合成法	(201)
4.3.2 两步合成法	(202)
参考文献	(203)
第五章 表面活性剂在印刷工业中的应用	(209)
5.1 表面活性剂在胶版印刷过程中的应用	(210)
5.1.1 胶版印刷过程	(210)
5.1.2 胶版印刷过程的润版液	(213)
5.2 PS版铝版基的表面和再生处理	(222)
5.2.1 除油	(223)

5.2.2	显影	(224)
5.2.3	除脏	(225)
5.2.4	烤版	(226)
5.2.5	PS 版回收再生	(227)
5.3	消泡剂	(230)
5.3.1	泡沫形成和破坏的简要机理	(230)
5.3.2	消泡剂的功用	(231)
5.3.3	水基墨配方	(232)
5.4	一体化速印机油墨	(233)
5.4.1	印刷过程	(233)
5.4.2	一体化速印机油墨	(234)
5.4.3	W/O 型一体化速印机油墨配方和工艺	(234)
5.5	颜料型织物印花油墨	(235)
5.5.1	色浆	(236)
5.5.2	乳化浆	(237)
5.6	印刷设备用清洗剂	(239)
	参考文献	(241)
第六章 CaCO_3 的表面改性及其在聚氯乙烯制品中的应用		
		(242)
6.1	综述	(242)
6.1.1	CaCO_3 填料改性的意义	(242)
6.1.2	CaCO_3 改性的类型和方法	(243)
6.1.3	塑料填料用 CaCO_3 改性的概况	(245)
6.1.4	目前 CaCO_3 表面改性技术的主要问题和动向	(245)
6.2	CaCO_3 的表面改性研究	(247)
6.2.1	干法改性与湿法改性的比较	(247)
6.2.2	不同改性剂对 CaCO_3 表面性能的影响	(248)
6.2.3	改性剂用量对 CaCO_3 表面性能的影响	(252)
6.3	改性 CaCO_3 在硬质 PVC 中的应用	(255)

6.3.1 CaCO_3 改性对 PVC 加工性能的影响	(256)
6.3.2 CaCO_3 改性对硬 PVC 的力学性能的影响	(257)
6.3.3 CaCO_3 改性对 PVC 塑料其它性能的影响	(261)
6.3.4 改性剂用量对材料力学性能的影响	(262)
参考文献.....	(264)

第一章 分散体系和表面活性剂

表面活性物可以分成合成表面活性物、天然活性物和固体超细粉末三种。但人们往往对后两种的重要性认识不足。合成表面活性物是指工业中常用的表面活性剂,包括阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、非离子表面活性剂、两性离子表面活性剂。高分子表面活性剂近年来受到相当重视^[1],它可以是非离子表面活性剂,如 EO/PO 嵌段共聚物、接枝共聚物(梳状共聚物)、离子表面活性剂或者聚电解质。此外,近年来合成的所谓 Gemini 表面活性剂^[2]是一种以刚性基团连接离子头基的双烷烃链的新型表面活性剂,引起了人们的关注^[3]。Gemini 表面活性剂又称为双子(星座)表面活性剂^[4],或者二聚表面活性剂^[5]。

天然活性物如磷脂、蛋黄、甾类化合物、羊毛脂、水溶性胶类、藻朊酸盐、鹿角菜胶以及纤维衍生物等。天然活性物是药品、化妆品和食品等软固体中的最佳添加剂,是绿色化学和绿色制剂的必然选择。值得引起科学界和工业界的重视。

固体超细粉末可以用于稳定乳状液和悬浮体。常用的有二氧化硅、炭黑、金属的碱性盐以及各种各样的粘土。它们也被应用于药物、化妆品、日用品和洗涤剂中。

尽管表面活性剂有不同的结构和极性基团,在不同的介质中表现出不同的特性,但对大多数的表面活性剂而言,仍有其共同的特征。表面活性剂最重要的两个特征是在界面上吸附的趋向性和在各种条件下形成具有各种结构的分子聚集体^[6],如胶束、反胶束、微乳、LB 膜、双层类脂膜、囊泡、脂质体^[7,8]等(见图 1-1)。表面活性剂的吸附是在分散体系中稳定胶体的最常用的手段,这方

面的研究已趋于完善。

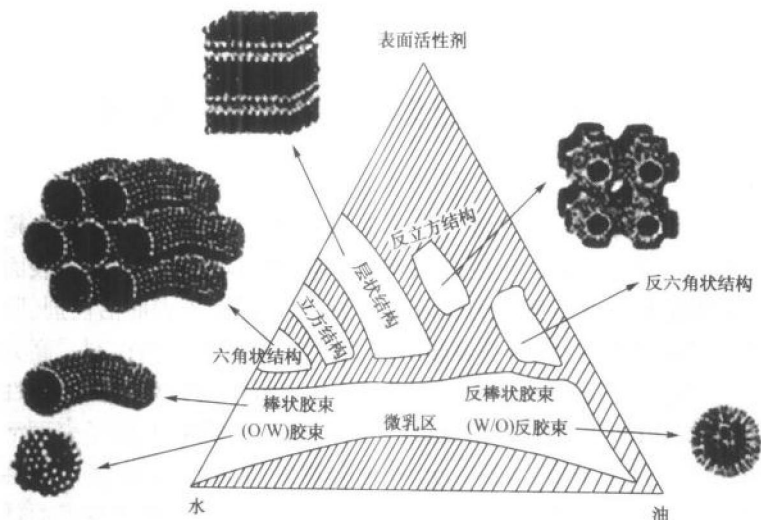


图 1-1 表面活性剂聚集体的各种形态

与表面活性剂的吸附研究不同,对表面活性剂聚集体的研究正方兴未艾^[9~11],已成为有序组合体超分子化学和分子以上层次化学研究的一部分。表面活性剂的聚集效应可以产生作为加溶的中心和某些化学反应的微区,是制备纳米颗粒的最佳方法之一^[12]。此外,表面活性剂聚集体对表面活性剂溶液的流变特性有很大的影响。在许多实际应用中正是表面活性剂聚集的结构性能才使其发挥得更有效。表面活性剂聚集体由于其尺度在纳米范畴,因而表现出既不同于分子特性又不同于体相特性的介观物质的特有性质^[13]。

正是由于表面活性剂具有的特殊性能,被广泛地应用于分散体系的制备,如悬浮体、乳状液、微乳状液以及这些体系的应用,典型的工业应用分散体系有涂料、油漆、油墨、纸张涂层、化妆品、洗涤用品、农药、药品、高分子胶体、陶瓷原料等。

本章将首先讨论表面活性剂在制备固液分散体(悬浮体)和液

液分散体(乳状液)中的作用,然后阐述表面活性剂在稳定分散体系中的作用和机理,最后介绍利用表面活性剂聚集体作为模板制备介孔材料、纳米线,作为光化学反应器以及作为药物控制释放和靶向给药体系等国际研究热点。

1.1 表面活性剂在固/液分散体系中的作用

1.1.1 缩聚法制备固/液分散体

表面活性剂在用缩聚法制备胶体分散体/颗粒中的作用可以从晶体生长过程来理解。晶体生长是一个自发的过程,当物质在溶液中溶解度达到过饱和状态时,一个新相晶核就会出现。在小晶核阶段,表面对体积之比很大,因此比表面能很重要。随着晶核的长大,表面对体积之比逐渐变小,最终形成新相的自由能变得大于表面自由能,由此导致晶体随比表面能的作用的减少而自发增长。如有表面活性剂存在,它可以吸附在晶核的表面,或者作为一个诱导结晶作用的中心。这样,表面活性剂就可以用来控制晶体的生长过程和稳定所形成的颗粒。

按照 Gibbs^[14]和 Volmer^[15]理论,一个球形晶核形成的自由能可用下式表达,

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma - \frac{4\pi r^3 \rho}{3M_r} RT \ln(S/S_0) \quad (1.1)$$

式中, r 为晶核的半径; γ 为比表面能; M_r 为相对分子质量; ρ 为密度; (S/S_0) 为相对过饱和度; R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度。

由式(1.1)可以看出, ΔG 与两个主要因素有关,即界面张力 γ 和相对过饱和度 (S/S_0) 。二者均受到表面活性剂的影响。吸附表面活性剂可以引起 γ 的减少,而胶束的存在必然影响 (S/S_0) 。胶束的加溶作用影响物种的化学势,从而可能增加或减少

晶体增长的速度。此外,如果表面活性剂在形成的颗粒的表面有特殊的吸附(某一面或棱角),则可改变晶体的最终结构的形成。

表面活性剂在异相成核制备高分子乳胶分散体中起重要作用。在乳状液聚合中,有机单体在非溶剂(常为水溶剂)中用表面活性剂乳化,而把引发剂溶解在连续相之中。晶体成长过程可以在膨胀胶束(微乳)中进行^[12]。如前所述,此种方法在制备纳米颗粒中应用甚广。

在分散均相乳液聚合中,反应物单体、引发剂和溶剂(水和非水)在初始处于一个均相分散体中,随着聚合过程的进行,高分子从反应连续相中分离出来,反应以异相反应的方式来进行。分散剂(主要为离子表面活性剂和高分子表面活性剂)往往需加入到分散体中用以稳定所形成的颗粒。为了达到最佳稳定的效果,不同的分散体选用不同的表面活性剂来加以稳定。现认为最有效的稳定剂是梳状接枝共聚物高分子表面活性剂。这类表面活性剂由两个部分组成,一部分为不溶于介质的(憎水)对颗粒有很强的亲和力的主链,可以牢固锚在颗粒的表面;而另一部分则由溶于介质并被介质溶剂化的高分子支链组成^[16]。

1.1.2 分散法制备固/液分散体

分散(破碎)法常用于工业粗分散体中($>0.1\mu\text{m}$)。分散是指把固体颗粒完全均匀地分布在液体连续相之中。在此分散过程中,表面活性剂的作用在制备分散体的各个阶段之中均可发挥作用。

在液体润湿固体粉末过程中,固液界面取代固气界面,把所有吸附在表面的气体分子由液体所取代。这就要求添加分散剂如表面活性剂、高分子或聚电解质于介质之中来帮助润湿固体。润湿过程包括三个阶段:沾湿、浸润和分散。分散功可用下式来表示,

$$W_d = W_a + W_l + W_g = 6\gamma_{SL} - 6\gamma_{SL} = -6\gamma_{LG}\cos\theta \quad (1.2)$$

式中, γ 为界面张力; S、L 和 G 分别代表固体、液体和气体。显然, 表面活性剂的加入可以使界面张力降低, 使润湿角 θ 接近于零, 固体粉末就可自发地分散于表面活性剂溶液中。

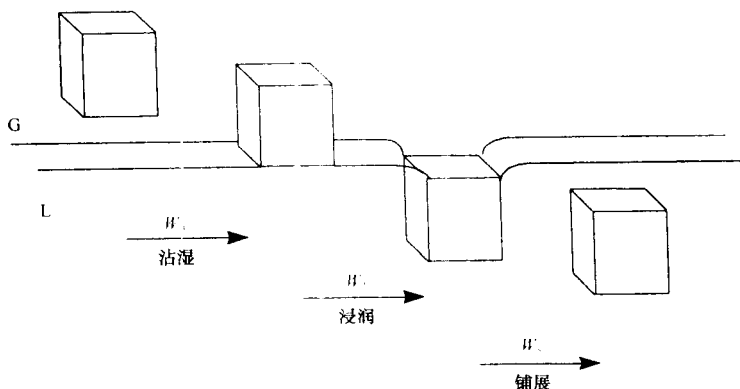


图 1-2 一个立方固体颗粒被分散在液体介质中的三个步骤

此外, 表面活性剂可以帮助液体润湿固体的内表面, 使液体渗透到颗粒内部聚集体之间的通道和空隙之中。这样, 粉末中基本单元颗粒的聚集体 (aggregates and agglomerates) 也可以通过表面活性剂来得到破坏。在一些情况下, 仅仅依靠表面活性剂溶液渗透到颗粒内部聚集体之间的通道和空隙之中就可以提供足够的压力而使其破裂。如这还不够, 则可辅之以高速混合搅拌。假如粉末颗粒聚集体有很强的化学键合力, 则需要用机械方法来使之破坏。利用机械力来破碎单一晶体成为更小的单元的过程称之为研磨。研磨过程包括破坏分子间的化学键从而产生新的表面。表面活性剂可以帮助研磨, 减少颗粒的表面能, 阻止已被破坏的表面恢复键合, 从而达到防止颗粒聚结之目的^[17]。按照 Rehinder 理论^[18], 表面活性剂是通过吸附在固体表面的结构缺陷部位而达到促进表面的变形或破坏的。

1.2 表面活性剂在液/液分散体系中的作用

1.2.1 乳状液的形成

体相液体形成液珠是由于施加机械能而使其界面发生形变所产生的。在乳状液的形成中,表面活性剂(乳化剂)主要起着降低界面张力 γ ,增加液珠表面积,在液膜上产生一个张力梯度和减少乳化过程中的聚并等作用。

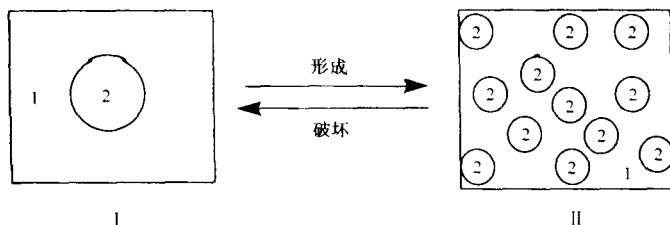


图 1-3 乳状液的形成和破坏示意图

乳化过程所需的能量大大超过热力学能 $\Delta A\gamma^{[19]}$ 。其中 ΔA 为界面增加的面积; γ 为界面张力。这是由于需要很大的能量来克服因小液珠具有较高的表面曲率而产生的 Laplace 压力, Δp ,即:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (1.3)$$

式中, R_1 和 R_2 分别为液珠两表面的两个曲率半径。当液珠为半径 r 的球体时, $\Delta p = 2\gamma/r$ 。由于形变导致较大的 Δp ,需要足够的能量来克服 Laplace 压力。这就是为什么在制备液珠较小的乳状液时需要较高的能量输入,如用超声分散、均化器、高速混合搅拌器等。

乳化剂在制备乳状液中主要作用之一就是降低界面张力 γ 。

界面张力 γ 越低,液珠的直径越小。一般来说,在稳(层)流状态下,液珠的直径 d 与界面张力 γ 成正比关系;而在非稳流状态下, d 正比于 $\gamma^{3/5}$ 。

值得注意的是乳化剂在乳状液液面上形成的单分子层膜具有自修补功能,即当膜受到扰动膜局部变薄产生了一个表面压梯度时,表面活性剂有自动移向薄处(低表面压区)修补膜的作用。这种稳定机制一般称为 Gibbs Marangoni 效应^[20,21]。

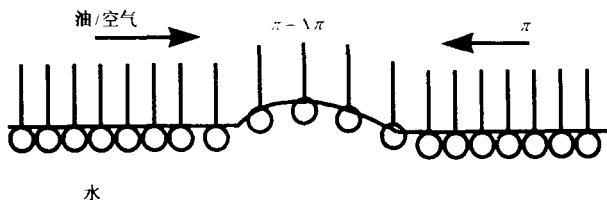


图 1-4 当有界面压梯度存在时的 Marangoni 效应和膜的自修复

界面膜的稳定性好坏与膜的弹性和粘度有关。根据 Gibbs 理论,膜弹性系数 E_f 可由下式来表示,

$$E_f = \frac{2\gamma d\ln\Gamma}{1 + \frac{hdc}{2d\Gamma}} \quad (1.4)$$

式中, Γ 为表面过剩(单位界面面积上摩尔表面活性剂吸附量); c 为表面活性剂在连续相中的浓度; h 为膜的厚度。从式(1.4)可以看出, Gibbs 弹性系数在膜的最薄处值最大。因此,表面活性剂将带着液体与其一起向膜上最薄部分移动。此种效应称之为 Marangoni 效应,其结果是阻止了膜变薄过程,减少了液珠间的聚并。

1.2.2 多乳状液的形成

(1) 多乳状液的定义和分类

多乳状液是这样一种体系,“在乳状液的分散相微滴中,有另