

表面活性剂应用技术丛书

表面活性剂

在金属加工中的应用

邱文革 陈树森 编



化学工业出版社
化学与应用化学出版中心

表面活性剂应用技术丛书

表面活性剂在金属加工中的应用

邱文革 陈树森 编

化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

·北京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

表面活性剂在金属加工中的应用/邱文革, 陈树森编.
北京: 化学工业出版社, 2003.2
(表面活性剂应用技术丛书)
ISBN 7-5025-4309-0

I. 表… II. ①邱…②陈… III. 表面活性剂-应用-
金属加工 IV. TG

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 004278 号

表面活性剂应用技术丛书
表面活性剂在金属加工中的应用

邱文革 陈树森 编
责任编辑: 路金辉
文字编辑: 于 岚
责任校对: 洪雅姝
封面设计: 郑小红

*

化学工业出版社 出版发行
化学与应用化学出版中心
(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
北京市燕山印刷厂印刷
北京市燕山印刷厂装订

开本 850 毫米×1168 毫米 1/32 印张 12¼ 字数 306 千字
2003 年 3 月第 1 版 2003 年 3 月北京第 1 次印刷
ISBN 7-5025-4309-0/TQ·1683
定 价: 28.00 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

出版者的话

表面活性剂是精细化工领域的重要产品。由于它具有一系列独特的应用性能，在造纸、皮革、化妆品、金属加工、农林和园艺等行业应用非常广泛，对改进生产工艺，提高产品质量，节约能源，降低成本，提高生产率，增加产品附加值等方面发挥了巨大作用。

目前科技图书市场上，有关表面活性剂应用的图书已有一些，但大都是综合性的，分章节介绍表面活性剂在各个行业的应用，论述的并不是很深入，且实际的应用配方讲到的也不多，根据这个市场情况，我们组织了这套《表面活性剂应用技术丛书》，按不同行业、结合具体典型应用配方来论述表面活性剂在各行业的应用，不讲或少讲生产工艺，重点在如何用、效果如何，内容突出实用性。

主要内容包括以下六个方面：

- (1) 表面活性剂在该领域应用的沿革、意义和重要性；
- (2) 表面活性剂在该领域应用的类型、主要品种和特点；
- (3) 表面活性剂在该领域应用的原理和机理；
- (4) 在该领域有效地选择和使用表面活性剂的原则；
- (5) 在该领域有效地选择和使用表面活性剂的实例及分析；
- (6) 表面活性剂在该领域应用的趋势和进展。

北京工业大学余远斌教授作为本套丛书的主要组织者之一，在本套丛书编写原则的确定、组织国内相关领域的专家落实编写工作等方面做了大量的工作，在此对余远斌教授表示衷心的感谢。

本套丛书第一批推出6本，分别是《表面活性剂在皮革工业中的应用》、《表面活性剂在造纸工业中的应用》、《表面活性剂在金属加工中的应用》、《表面活性剂在化妆品中的应用》、《表面活性剂在农林和园艺中的应用》、《表面活性剂与纳米技术》。随后将陆续出版其他分册。

化学工业出版社

2003年3月

前 言

表面活性剂属多功能型精细化工产品，在工业、农业、医药、国防及日常生活中都有广泛应用，被誉为“工业味精”。表面活性剂最早主要用于清洗剂行业，即使到目前为止，其在清洗剂中的用量仍占表面活性剂总量的 50% 以上。随着科技进步，表面活性剂在工业领域的应用不断扩大。表面活性剂的应用在众多参考书中都有述及，但涉及表面活性剂在金属加工中应用的论著还很少。作者在总结自己教学和科研工作的基础上，参考国内外近年来的相关文献资料，编写了这本《表面活性剂在金属加工中的应用》。以期对从事相关领域学习和研究的工作人员能有所帮助。全书共分 6 章，第 1 章介绍了近年来开发研究的一些新型表面活性剂，它们多数在工业领域中具有良好的潜在应用前景。第 2 章至第 6 章分别介绍了表面活性剂在金属清洗中的应用、在金属切削和各种成型加工中的应用、在电镀和化学镀中的应用、在金属防锈中的应用及在液压液、刹车液中的应用。

本书第 1、第 2、第 3、第 4 章由邱文革编写，第 5、第 6 章由陈树森编写，全书由邱文革统稿。在编写过程中得到北京工业大学孟声教授、余远斌教授、白金泉副教授等的大力支持，在此一并表示感谢。全书初稿的绝大部分打印工作由白广梅女士完成，在此表示衷心的感谢。在本书编写过程中参考了多位作者的著作和文章，在此也向他们表示真诚的谢意。

由于本书涉及面较广，而作者水平有限，疏漏及错误之处在所难免，恳请读者批评指正。

编 者

2002 年 12 月

内 容 提 要

本书为《表面活性剂应用技术丛书》分册之一，详尽介绍了表面活性剂在金属清洗、切削、电镀、化学镀、防锈及液压液、刹车液等方面的应用，并介绍了近年来开发研究的一些新型表面活性剂。内容具体、实用。可供从事表面活性剂研究、生产和应用单位的工程技术人员及从事相关领域学习和研究的工作人员阅读参考。

目 录

第 1 章 新型表面活性剂	1
1.1 烷基多苷 (APG)	4
1.1.1 烷基多苷的合成	4
1.1.2 烷基多苷的物化性能	7
1.1.3 APG 的应用	9
1.1.4 烷基多苷衍生物	10
1.1.5 其他糖基表面活性剂	10
1.2 磷酸酯表面活性剂	13
1.2.1 磷酸酯表面活性剂的合成	14
1.2.2 磷酸酯表面活性剂的种类	16
1.3 松香基表面活性剂	20
1.3.1 松香基阴离子表面活性剂	21
1.3.2 松香基非离子表面活性剂	24
1.3.3 松香基阳离子表面活性剂	26
1.3.4 松香基两性离子表面活性剂	27
1.4 柠檬酸基表面活性剂	27
1.4.1 柠檬酸盐类	27
1.4.2 柠檬酸酯类	28
1.5 蓖麻油基表面活性剂	30
1.5.1 土耳其红油	30
1.5.2 烷醇酰胺	31
1.5.3 十一烯酸单乙醇酰胺磺化琥珀酸二钠	31
1.5.4 蓖麻油烷醇酰胺硼酸酯	31
1.5.5 蓖麻油酸甲酯硫酸铵	32
1.5.6 蓖麻油环氧烷加成物	33

1.6 氟表面活性剂	33
1.6.1 氟表面活性剂的分类及结构	34
1.6.2 氟表面活性剂的应用	35
1.7 树形高分子表面活性剂	37
1.7.1 树形高分子表面活性剂的合成方法	38
1.7.2 树形高分子表面活性剂的性质	39
1.7.3 树形高分子表面活性剂的应用	40
参考文献	41
第2章 表面活性剂在金属清洗中的应用	44
2.1 去污机理	45
2.1.1 污垢的种类	45
2.1.2 污垢与底物的结合	46
2.1.3 去污过程	48
2.2 清洗剂用表面活性剂	49
2.2.1 阴离子型表面活性剂	50
2.2.2 非离子表面活性剂	54
2.2.3 阳离子型表面活性剂	61
2.2.4 两性表面活性剂	63
2.3 清洗剂用助剂	65
2.3.1 助洗剂	65
2.3.2 缓蚀剂	74
2.4 表面活性剂和助剂的配伍	79
2.4.1 表面活性剂之间的复配	80
2.4.2 表面活性剂和洗涤助剂的复配	84
2.5 金属清洗剂	87
2.5.1 水基金属清洗剂	87
2.5.2 酸性清洗剂	97
2.5.3 碱性金属清洗剂	102
2.5.4 溶剂基金属清洗剂	107
2.6 磷化处理用表面活性剂	108

2.6.1 磷化液的组成	109
2.6.2 表面活性剂在磷化处理工艺中的应用	110
2.7 金属清洗用表面活性剂的发展趋势	119
参考文献	121
第3章 表面活性剂在金属加工中的应用	123
3.1 金属切削液	123
3.1.1 切削液的作用	125
3.1.2 油基切削液	127
3.1.3 水基切削液	131
3.2 金属非切削加工用润滑剂	144
3.2.1 研磨、抛光用润滑油	144
3.2.2 锻造和挤压用润滑剂	151
3.2.3 轧制用润滑剂	157
3.2.4 拉拔用润滑剂	167
3.2.5 冲压用润滑剂	176
3.3 淬火、焊接和铸造加工用表面活性剂	185
3.3.1 淬火液	185
3.3.2 助焊剂	189
3.3.3 铸造用涂料和分型(脱模)剂	190
3.4 绿色机械加工	191
参考文献	194
第4章 表面活性剂在电镀和化学镀中的应用	197
4.1 概述	197
4.2 表面活性剂在电镀工艺中的应用	199
4.2.1 被镀零件的镀前预处理	199
4.2.2 单金属电镀	205
4.2.3 电镀合金镀层	223
4.2.4 复合电镀	232
4.3 表面活性剂在化学镀中的应用	248
4.3.1 单金属化学镀	249

4.3.2	化学镀合金	256
4.3.3	化学复合镀层	259
参考文献		267
第5章	表面活性剂在金属防锈中的应用	269
5.1	缓蚀剂的作用机理	270
5.1.1	缓蚀剂的电化学机理	270
5.1.2	缓蚀剂的物理化学机理	271
5.2	有机缓蚀剂	275
5.2.1	胺及其衍生物	276
5.2.2	两性化合物	283
5.2.3	硫脲及其衍生物	284
5.2.4	含磷有机缓蚀剂	286
5.3	油溶性缓蚀剂	292
5.3.1	大分子羧酸及其金属皂类	294
5.3.2	酯类	298
5.3.3	磺酸盐及其他含硫有机化合物	299
5.3.4	磷酸酯、亚磷酸酯及其他含磷有机化合物	301
5.4	防锈油脂	303
5.4.1	除去型防锈油	303
5.4.2	乳液型防锈油	307
5.4.3	溶剂稀释型防锈油	311
5.4.4	一般防锈油	315
5.4.5	防锈脂	316
5.5	气相缓蚀剂	319
5.6	金属防锈、缓蚀的新进展	321
5.6.1	高分子缓蚀剂	322
5.6.2	天然产物缓蚀剂	330
5.6.3	阳离子型缓蚀剂	333
5.6.4	缓蚀剂的协同效应	336
参考文献		339

第 6 章 表面活性剂在液压液和刹车液中的应用	341
6.1 概述	341
6.2 液压液用基础油	344
6.2.1 矿物油	344
6.2.2 聚醚	345
6.2.3 磷酸酯	350
6.2.4 硅油和硅酸酯	352
6.2.5 液压油用添加剂	353
6.3 液压液	355
6.3.1 矿物油型液压油	355
6.3.2 难燃液压液	356
6.4 刹车液	368
6.4.1 醇型汽车刹车液	370
6.4.2 矿物油型汽车刹车液	370
6.4.3 合成型汽车刹车液	370
6.5 液压液和刹车液的发展趋势	373
6.5.1 可生物降解的基础液	374
6.5.2 纯水液压系统	375
参考文献	376

第 1 章 新型表面活性剂

表面活性剂是一种具有双亲结构的特殊分子，具有界面吸附、定向排列、生成胶束等特性，从而可显著改变界面的性质，使得表面活性剂具有洗涤、润湿、渗透、分散、乳化、增溶、起泡、稳泡、柔软、抗静电、抗腐蚀、杀菌等功能特性。正是这些重要特性的存在和综合发挥，使表面活性剂在工农业生产、人民生活和科学研究中具有重要作用。它广泛应用于石油、纺织、印染、食品、医药、化纤、塑料、农药、化肥、涂料、信息材料、化工、冶金、采矿、金属加工、化妆品、环保等领域。表面活性剂的特点就是只需加入极小量就可在相关生产中起到改进生产工艺、提高产品质量和产量、降低消耗、节约能源及提高生产率和经济效益的关键作用，因此，又称为“工业味精”。

表面活性剂对于多数人来说，它是肥皂、清洗剂、洗涤剂的同义词。如果我们考虑到五千年来表面活性剂的历史一直被这种产品分类和主题所统治，以及由于清洁标准的提高和洗涤习惯的发展带动了 20 世纪表面活性剂市场的发展并取得惊人成效的话，这种同义词就不足为奇了。20 世纪 30 年代到 40 年代，表面活性剂非洗涤剂的工业应用进入早期快速发展时期，随后逐渐发展为今天的规模，并且仍在不断增长。1995 年全球表面活性剂市场约为 $(8.5 \sim 10.3) \times 10^6 \text{t}$ 。表 1-1 给出了西欧、北美、日本及世界其他地区的表面活性剂消费市场及增长潜力。

1995 年，亚太地区、西欧及北美的表面活性剂消耗分布情况见表 1-2。从中可以看出，在西欧所有工业用表面活性剂占整个表面活性剂消费量的 43%，亚太地区为 42%，而在北美则达到

60%，这主要是由于北美在石油和油脂领域表面活性剂用量较大。

表 1-1 1995~2005 年全球表面活性剂市场/kt

地区及国家	1995 年	2005 年	年增长率/%
日本	565	655	1.5
西欧	2100	2165	0.3
北美	1800	1960	1.0
亚太地区	2690	4340	6.1
拉丁美洲	1575	1785	2.6
其他地区	1645	2765	6.8
总 量	10220	13870	3.6

表 1-2 1995 年各地区表面活性剂消费情况

项 目	亚太地区	西 欧	北 美
家用产品	58%	56%	40%
I&I 清洗剂	2%	9%	10%
其他工业应用	40%	35%	50%
工业应用总消费	42%	44%	60%
总消耗量	2.8Mt	1.9Mt	2.5Mt
工业应用消耗量	1.18Mt	0.84Mt	1.50Mt

注：I&I 清洗剂为 Industrial & Institutional Cleaning。

目前约有 60 多种主要的表面活性剂应用于工业生产和过程中，但少数几种表面活性剂仍然是主要产品（如烷基苯磺酸盐、脂肪醇乙氧基化物、硫酸酯、硫酸酯醚等）。它们是洗涤剂、家庭及个人护理品的主要成分，用量占到表面活性剂总量的 50% 以上。特种表面活性剂主要用于工业和农用化学品。按表面活性剂种类来划分，西欧 1996 年和未来 2005 年表面活性剂消费情况如表 1-3。烷基苯磺酸盐的用量有所减少，而乙氧基化物用量则增加。但在乙氧基化物中，烷基酚乙氧基化物的生产量将减少（因为烷基酚为环境荷尔蒙物质），而脂肪醇乙氧基化物的用量则增加。

20 世纪 90 年代以来，表面活性剂工业从原材料供应到产品配方和最终使用对象都在不断变化。虽然发现新的油田和可榨油农作

表 1-3 1996 年和 2005 年西欧各类表面活性剂的消费量/kt

种 类	1996 年	2005 年
烷基苯磺酸盐	290	225
醇醚硫酸酯盐	230	245
醇硫酸酯盐	95	100
烷基硫酸盐	75	85
其他阴离子表面活性剂	90	80
乙氧基化物	825	935
其他非离子表面活性剂	225	235
两性表面活性剂	50	60
阳离子表面活性剂	190	200
总 量	2070	2165

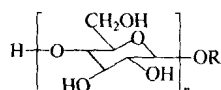
物有了进一步发展,但石油化学品和油脂化学品仍然是表面活性剂的主要原材料。随着人们对环境保护越来越关注,天然油脂类表面活性剂的用量有所增加,新型表面活性剂不断出现,总的发展趋势有两个方向:一类是带有“绿色”标记的产品,即由天然可再生资源加工而成,对人体刺激小,易生物降解的表面活性剂,最典型的产品有烷基多苷(APG)、葡糖酰胺(APA)、醇醚羧酸盐(AEC)、酰胺醚羧酸盐等;另一类是功能型表面活性剂,如ED3A,即用长链疏水基取代EDTA中的一个羧基,它对钙镁离子具有较强的络合能力,既可用于三次采油中作为驱油剂,也可以作为无磷洗涤剂中的活性物,又如十六烷基二苯基醚单磺酸酯(C_{16} MADS),该产品具有反常的特点,其表面活性随洗涤温度升高而降低,随钙镁离子浓度增高而提高。

表面活性剂按其亲水基团的结构可分为阴离子型、阳离子型、两性离子型和非离子型四大类。常规的表面活性剂如高级脂肪酸盐、磺酸盐、硫酸酯盐等阴离子表面活性剂;胺盐、季铵盐等阳离子表面活性剂;氨基酸型、甜菜碱型、咪唑啉型等两性表面活性剂及聚乙二醇型、多元醇型非离子表面活性剂在众多书中都有介绍,

在此不再赘述。本章主要介绍近年来研究开发的一些新型表面活性剂。

1.1 烷基多苷 (APG)

烷基多苷 (alkyl polyglucoside, 简称 APG) 是一种新型的非离子表面活性剂, 它是由葡萄糖的半缩醛羟基和脂肪醇羟基在酸的催化下失去一分子水而得到的产物。其结构式如下:



式中 R 为 $\text{C}_8 \sim 16$ 的烷基; n 为聚合度, 平均值为 1.1~3。

糖基表面活性剂并非一类新的化合物, 早在 1893 年, Fisher 就报道了甲基糖苷的制备技术, 但直到 40 多年后人们才认识到长链烷基多苷具有表面活性。可是 APG 的合成要比甲基糖苷困难得多, 并且经济上可行的工业性开发亦需要漫长的过程。对 APG 的大量研究工作始于 20 世纪 80 年代后期。1978 年法国的 Seppic 公司首次使 APG 工业化, 之后 Rohn & Haas 和 Horizon 公司也于 80 年代后期开始生产 APG, 但规模都不大。1993 年, Henkel 公司建成了 25000t/a 的生产装置, 使得 APG 的商业化开发加速。到 1994 年全世界烷基多苷的年产量已达 3.4 万吨。

我国对烷基多苷的研究始于 20 世纪 80 年代后期, 参加研究的单位有中国日用化学工业研究院、大连理工大学、吉林大学、天津界面与胶体科学研究所等。其中中国日用化学研究院于 1994 年在广宁中南精细化工厂建成了 1000t/a 的烷基多苷生产装置, 使烷基多苷首次在国内实现了工业化, 目前, 国内的生产能力仍然较低, 约 5000t/a 左右。

1.1.1 烷基多苷的合成

APG 的原料主要有两部分, 一部分是疏水基脂肪醇, 另一部

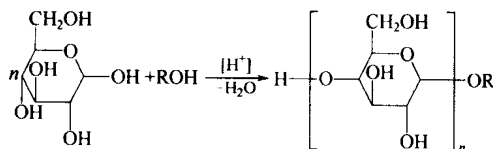
分是亲水基糖。生产 APG 所用的脂肪醇可以是合成脂肪醇，也可以是天然脂肪醇。脂肪醇的碳链提供了 APG 的疏水基，虽与碳的来源并无关系，但因 APG 被称为绿色表面活性剂，因此生产商和配方师更青睐于以动、植物油脂为原料的天然脂肪醇。油脂在碱性催化剂存在下与过量甲醇进行酯交换反应，生成脂肪酸甲酯，再经 Raney Ni 存在下的催化加氢反应，脂肪酸甲酯被还原成脂肪醇，所得天然脂肪醇的碳数是与所选用油脂的脂肪酸的碳数相一致的。椰子油、棕榈仁油主要提供 C_{12-14} 脂肪醇，而牛油、棕榈油或油菜籽油 (rape-seed oil) 主要提供 C_{16-18} 脂肪醇。

APG 的合成是以 Fisher 合成为基础，用酸作为催化剂，醇羟基与糖的苷羟基脱水形成醚键生成烷基糖苷。单糖的缩合与多糖和高聚糖的降解同样是在酸催化下进行的反应，因此不论是以单糖（如葡萄糖）还是多聚糖（如淀粉或糖浆）为原料，最终产物都是有一定聚合度的烷基多糖苷。

烷基多苷的合成方法有六种：①直接苷化法（一步法）；②转苷化法（两步法）；③酶催化法；④基团保护法；⑤原酯法；⑥糖的缩酮物醇解法。考虑到实用性和经济性，真正可用于工业化生产而且已经实施了的方法只有直接苷化法和转苷化法。

1.1.1.1 直接苷化法

直接法合成烷基多苷的原理是利用长链脂肪醇在酸性催化剂存在下直接与葡萄糖反应，生成烷基多苷和水，利用真空和氮气尽快地除去反应生成的水。反应式如下：



式中 R 为 C_{8-16} 烷基。

由于脂肪醇与糖的极性差异较大，葡萄糖在脂肪醇中的溶解度

较小，因此催化剂的选择和工艺控制甚为重要。在酸催化合成烷基多苷的条件下，最易产生的副产物是多糖、醚和有色杂质。副产物的类型和浓度取决于工艺参数，如温度、压力、反应时间、催化剂等。在糖苷化反应中，反应温度和压力是密切相关的，为了减少副产物的生成，压力和温度必须相互协调，并需仔细控制。缩醛化反应时，低的反应温度（ $<100^{\circ}\text{C}$ ）会减少烷基多苷中副产物，但低的反应温度会导致相对较长的反应时间（与醇的链长有关）和低的反应器效率。相对高的反应温度（ $>100^{\circ}\text{C}$ ，通常为 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ ）会引起碳水化合物变色。通常通过从反应体系中除去生成的水使缩醛化反应平衡向产物方向移动。如果在单位时间内产生相对大量的水，必须采取措施有效地除去生成的水，因为副反应常在水的存在下发生。及时除去水将大大减少副反应的发生，特别是多糖的生成。糖苷化反应的另一个重要参数是催化剂的选择。从原理上说，具有足够强度的任何酸都可以作为此反应的催化剂。反应速度取决于酸的强度和此酸在醇中的浓度。除了常用的催化剂如硫酸、对甲苯磺酸等以外，具有乳化性能的酸性催化剂如十二烷基苯磺酸及烷基萘磺酸等更有助于糖的苷化反应，减少聚糖的生成。由于长烷基链酸主要溶解在反应混合物中的低极性相，因此降低了副反应的发生。

反应完全后过滤反应混合物，回收催化剂，滤液经高真空除去过剩的脂肪醇，得粗糖苷。未反应的脂肪醇回收至反应器循环使用。粗糖苷加水溶解，制成一定浓度的溶液经漂白后调制成出售时的商品浓度。催化剂经简单再生后可重复使用。图 1-1 是 Henkel 公司的工艺流程简单示意图。

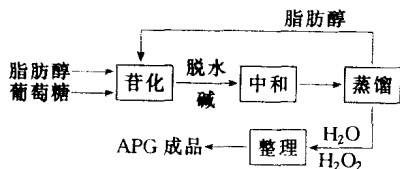


图 1-1 直接法合成 APG 工艺流程框图