

精细化学品配方设计与制备工艺丛书

洗涤剂配方设计、 制备工艺与配方实例

王慎敏 主 编
刘 莹 姜文勇 副主编



化学工业出版社

化学与应用化学出版中心

精细化学品配方设计与制备工艺丛书

洗涤剂配方设计、 制备工艺与配方实例

王慎敏 主 编
刘 莹 姜文勇 副主编

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

洗涤剂配方设计、制备工艺与配方实例/王慎敏主编.
北京:化学工业出版社,2003.3
(精细化学品配方设计与制备工艺丛书)
ISBN 7-5025-3253-6

I.洗… II.王… III.①洗涤剂-配方-设计
②洗涤剂-生产工艺 IV.TQ649

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2003) 第 013769 号

精细化学品配方设计与制备工艺丛书
洗涤剂配方设计、制备工艺与配方实例

王慎敏 主编

刘莹 姜文勇 副主编

责任编辑:路金辉

文字编辑:刘志茹 于志岩 刘家新

责任校对:蒋宇

封面设计:潘峰

*

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

北京市管庄永胜印刷厂印刷

三河市前程装订厂装订

开本 787 毫米×1092 毫米 1/16 印张 24 字数 598 千字

2003 年 4 月第 1 版 2003 年 4 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3253-6/TQ·1365

定 价: 55.00 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

编 审 委 员 会

主 任：强亮生

副主任：王慎敏 徐崇泉

委 员（以姓氏汉语拼音为序）：

郭亚军	郭艳丽	郝素娥	黄玉东
李家和	强亮生	乔英杰	唐冬雁
王慎敏	徐崇泉	许 越	杨春晖
赵九蓬	周德瑞		

丛书序言

随着科学技术的发展和人民生活水平的提高,精细化学品已深入到科学研究、工农业生产 and 衣、食、住、行的各个领域,引起了全社会的普遍关注。为了满足全社会对精细化学品的需求,近年来,我国在加速精细化学品研发、生产和推广的同时,出版了大量有关精细化学品的书籍,但大都集中在制备原理、配方和手册方面,很少有将配方设计和制备工艺融为一体的书籍,为此,在化学工业出版社的提议下,我们组织哈尔滨工业大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学、齐齐哈尔大学、东北林业大学、北京航空航天大学、甘肃农业大学的部分教授和博士,编写了这套《精细化学品配方设计与制备工艺丛书》。考虑到编写的必要性和作者的实际情况,暂编了《新型功能材料设计与制备工艺》、《催化剂设计与制备工艺》、《新型化学建材设计与制备工艺》、《化妆品配方设计与制备工艺》、《洗涤剂配方设计、制备工艺与配方实例》、《胶黏剂合成、配方设计与配方实例》、《涂料配方设计与制备工艺》、《食品添加剂制备与应用技术》、《饲料添加剂预混料配方设计与加工工艺》9册。

本系列丛书的编写思想是注重基础、考虑发展、面向未来、反映最新科研成果、突出时代特色。以配方设计和制备工艺为主线,适当介绍基本原理、制备方法和发展趋势,并将科学性、实用性、先进性和新颖性融为一体。内容以必须和够用为度,表述注意深入浅出、简明扼要、突出重点,便于多个层次的读者阅读、领会和掌握。为使丛书的编写能够统一思想、统一要求、统一风格,并减少不必要的重复,特成立丛书编审委员会。编审委员会由丛书各分册主编和主审组成。

考虑到丛书各册的篇幅和内容的均衡性,对内容较多的精细化学品门类,只介绍了最主要的品种和制备工艺。在编写过程中参考了许多图书、文献和其他相关资料,均作为参考文献列于各册之后,在此谨向参考文献的作者表示衷心的感谢。另外,虽然本丛书的编写大纲均由编审委员会讨论决定,但其具体内容都是由各分册主编把关,读者若有疑问,请直接与各分册主编或相应内容的作者联系。

尽管丛书编审委员会对编写大纲几经讨论,力求做到内容安排合理、配方数据可靠、图表体例规范、文字表述通畅,但限于编者水平,不足之处一定难免,恳请读者原谅。

《精细化学品配方设计与制备工艺丛书》

编 审 委 员 会

2003年3月

前 言

科学技术的迅速发展，社会的不断进步，国民经济的高速度发展使我国人民的生活水平大大提高。居住和生活环境的改善，使人们对洗涤、清洁用品的需求越来越高，不但要求数量，而且对品种和品质的要求也越来越高。虽然我国近年来洗涤用品的人均占有量仅及世界平均水平的三分之一，但由于我国人口众多，洗涤剂的消耗量已接近 400 万吨（2000 年为 386 万吨）。

人们要求洗涤制品应多品种多样化。织物洗涤剂能够去除各种顽固性污渍、漂洗方便、洗后织物增白、反复洗涤柔软也不泛黄；还要求手洗用的洗涤剂不刺激皮肤、不脱脂；要求洗涤剂能适应洗涤对象和污渍对象；要求洗涤剂应功能化、专有化等。如丝毛洗涤剂必须对丝毛纤维无损伤，使洗后的织物柔软、不褶皱；发用洗涤剂要求具有调理、滋润头发、去头屑、止痒和防脱发等功能；浴用洗涤剂具有防脱脂、兼具减肥、润肤等功能；餐具洗涤剂应兼具杀菌等功能；金属清洗剂应对金属无腐蚀等。

为适应消费者对洗涤剂数量、品种、质量的需求，也为了推动洗涤剂研究和开发工作的进行，使国产洗涤用品赶超世界先进水平，作者在总结多年的教学和科研工作的基础上，收集了近年来国内外大量科技文献资料，撰写了本书。

本书内容丰富，资料新颖、翔实，论述较详细，理论具有一定深度但浅显易懂，实用性和可操作性强。作者的目的是通过本书，使读者对洗涤和洗涤剂的有关理论有较详细的了解，通过对各种洗涤剂配方设计思路、原则和方法的学习，能够设计出适合市场需求和自己满意的新产品。本书可作为洗涤剂行业的中小型企业 and 民营企业的工程技术人员研制和开发新产品参考；也可作为大专院校相关专业师生的教学参考书。

全书共分为：表面活性剂基础理论及洗涤原理；肥皂；洗衣粉；液体洗衣剂与浆状洗衣剂；人体清洁洗涤用品；厨房用洗涤用品；住宅及公共设施清洁剂；金属清洗剂；交通运输工具清洁剂及光亮剂等九章。

本书由哈尔滨理工大学王慎敏主编，哈尔滨商业大学刘莹、哈尔滨理工大学姜文勇任副主编。书中第 1, 2, 7 章由王慎敏编写，第 5, 6 章由刘莹编写，第 3, 8 章由姜文勇编写，第 4 章由王慎敏、刘莹合编，第 9 章由王慎敏、姜文勇合编。参加本书部分章节编写的还有陈今茂、李颖等。参加本书校对的还有陈今茂、李颖等。全书由王慎敏统编修改定稿。

作者在编写过程中得到了化学工业出版社和化工界的大力支持和帮助，并得到哈尔滨理工大学和哈尔滨商业大学等院校领导的大力支持，在此表示衷心感谢。

由于编者的水平有限，加之时间仓促，疏漏和错误之处在所难免，恳请同行专家和广大读者批评指正。

编者

2003 年 2 月

内 容 提 要

本书是《精细化学品配方设计与生产工艺丛书》中的一本。全书共分为：表面活性剂基础理论及洗涤原理；肥皂；洗衣粉；液体洗衣剂与浆状洗衣剂；人体清洁洗涤用品；厨房用洗涤用品；住宅及公共设施清洁剂；金属清洗剂；交通运输工具清洁剂及光亮剂等9章。本书内容丰富，资料新颖翔实，具有一定深度但浅显易懂，实用性和可操作性强。

本书可作为洗涤剂行业的中小型企业 and 民营企业的工程技术人员研制和开发新产品参考用书，也可作为大专院校相关专业师生参考书。

目 录

第 1 章 表面活性剂理论及洗涤原理	1	2.1.1 肥皂的发展史	98
1.1 表面活性剂理论简介	1	2.1.2 肥皂的分类	98
1.1.1 表面张力	1	2.1.3 肥皂的生产原理和生产工艺	99
1.1.2 表面活性和表面活性剂	1	2.1.4 肥皂的发展前景	99
1.1.3 表面活性剂的分子结构特点	2	2.2 肥皂的主要原料	100
1.1.4 表面活性剂的类型	2	2.2.1 油脂	100
1.1.5 表面活性剂水溶液的特性	5	2.2.2 脂肪酸	103
1.2 亲水亲油平衡值 (HLB 值)	11	2.2.3 松香	104
1.2.1 HLB 值的规定	11	2.2.4 木浆浮油	104
1.2.2 HLB 值的确定	12	2.2.5 碱	104
1.3 乳化和增溶	16	2.2.6 食盐	104
1.3.1 乳化作用	16	2.2.7 硅酸钠	105
1.3.2 增溶作用	17	2.2.8 脱色剂	106
1.4 泡沫	20	2.2.9 着色剂	108
1.4.1 泡沫的形成	20	2.2.10 香料	109
1.4.2 泡沫的稳定性	20	2.2.11 其他原料	109
1.4.3 泡沫的破坏	21	2.3 肥皂的配方设计	110
1.4.4 泡沫与洗涤	21	2.3.1 配方设计的原则	110
1.5 洗涤过程	21	2.3.2 传统配方设计技术	111
1.5.1 污垢的种类	22	2.3.3 配方技术的优化	113
1.5.2 污垢的黏附作用	22	2.4 皂基的生产工艺	114
1.5.3 污垢的去除机理	23	2.4.1 冷法皂基生产工艺	114
1.5.4 干洗的去污机理	25	2.4.2 大锅煮沸法皂基生产工艺	115
1.5.5 影响洗涤作用的因素	26	2.4.3 连续皂化法皂基生产工艺	116
1.6 洗涤剂用表面活性剂	27	2.4.4 中和法皂基生产工艺	117
1.6.1 阴离子表面活性剂	27	2.5 洗衣皂的生产	117
1.6.2 阳离子表面活性剂	38	2.5.1 普通洗衣皂的配方设计和 生产工艺	117
1.6.3 两性离子表面活性剂	42	2.5.2 透明皂的配方设计和生产工艺	118
1.6.4 非离子表面活性剂	46	2.5.3 复合洗衣皂的配方设计和生产 工艺	120
1.7 洗涤剂用辅助原料	56	2.5.4 肥皂的配方实例	123
1.7.1 助剂与其他辅助成分简述	56	2.6 香皂的生产	125
1.7.2 主要无机助剂	61	2.6.1 香皂应具备的性质	125
1.7.3 主要有机助剂	72	2.6.2 香皂的配方组成	125
1.7.4 助剂作用比较	92	2.6.3 香皂的生产工艺	125
1.7.5 代磷助剂的比较	95	2.6.4 香皂的配方实例	126
参考文献	97	参考文献	133
第 2 章 肥皂	98		
2.1 肥皂概述	98		

第3章 洗衣粉	134	4.1.3 轻垢型液体洗衣剂	182
3.1 洗衣粉概述	134	4.1.4 液体洗衣剂生产工艺简述	183
3.1.1 合成洗涤剂发展历史	134	4.1.5 液体洗衣剂的配方实例	184
3.1.2 合成洗涤剂现状和发展趋势	134	4.2 浆状洗衣剂的配方设计原则和生产	
3.1.3 关于无磷洗衣粉	136	工艺	197
3.2 合成洗衣粉的主要原料	136	4.2.1 浆状洗衣剂的类型和成膏助剂	197
3.2.1 表面活性剂	137	4.2.2 浆状洗衣剂的配方设计原则	198
3.2.2 助洗剂	139	4.2.3 浆状洗衣剂的生产工艺	199
3.3 合成洗衣粉配方设计的原则	143	4.2.4 浆状洗衣剂的配方实例	200
3.4 普通洗衣粉	144	4.3 特种洗衣剂	202
3.4.1 普通洗衣粉配方设计	144	4.3.1 杀菌洗衣剂	203
3.4.2 普通洗衣粉的生产工艺	146	4.3.2 柔软洗衣剂	205
3.4.3 常见的普通洗衣粉的配方	150	4.3.3 预去渍剂	214
3.5 彩漂洗衣粉	151	4.3.4 干洗剂	222
3.5.1 彩漂洗衣粉主要功能和配方		参考文献	225
设计	151	第5章 人体清洁洗涤用品	226
3.5.2 彩漂洗衣粉的生产工艺	152	5.1 洗发香波	226
3.5.3 典型彩漂洗衣粉的配方	152	5.1.1 洗发香波配方的主要组成	
3.6 复配洗衣粉	155	原料	226
3.6.1 复配洗衣粉配方设计	155	5.1.2 洗发香波配方设计原则	235
3.6.2 复配洗衣粉配方实例	158	5.1.3 洗发香波配方实例	235
3.7 无磷洗衣粉	161	5.2 皮肤清洁剂	244
3.7.1 无磷洗衣粉的代磷助剂	163	5.2.1 皮肤清洁剂去污作用机理	244
3.7.2 无磷洗衣粉配方实例	163	5.2.2 皮肤清洁剂配方设计原则	245
3.8 浓缩洗衣粉	166	5.2.3 浴用洗涤剂配方实例	246
3.8.1 浓缩洗衣粉的配方设计	167	5.2.4 面部清洁剂配方实例	249
3.8.2 浓缩洗衣粉的配方实例	167	5.2.5 洗手液配方实例	256
3.9 加酶洗衣粉	169	5.2.6 剃须液配方实例	258
3.9.1 酶的种类	170	参考文献	260
3.9.2 加酶洗衣粉的配方设计	170	第6章 厨房洗涤用品	261
3.9.3 加酶洗衣粉的配方实例	171	6.1 餐具洗涤剂	261
3.10 洗衣粉的成型技术	173	6.1.1 餐具洗涤剂配方设计原则	261
3.10.1 附聚成型法	174	6.1.2 餐具洗涤剂配方的结构特点	263
3.10.2 简单吸收法	175	6.1.3 餐具洗涤剂配方实例	263
3.10.3 吸收中和法	175	6.2 炉灶清洁剂	267
3.10.4 滚筒干燥法	176	6.2.1 炉灶清洁剂配方设计原则	268
3.10.5 干混法	176	6.2.2 炉灶清洁剂配方的结构特点	268
3.10.6 膨胀法	176	6.2.3 炉灶清洁剂配方实例	269
3.10.7 中和造粒法	177	6.3 烟罩清洁剂	270
参考文献	178	6.3.1 烟罩清洁剂配方设计原则	270
第4章 液体洗衣剂与浆状洗衣剂	179	6.3.2 烟罩清洁剂配方的结构特点	271
4.1 液体洗衣剂的配方设计和生产工艺	179	6.3.3 烟罩清洁剂配方实例	271
4.1.1 液体洗衣剂配方设计的原则	179	6.4 除锈除垢剂	272
4.1.2 重垢液体洗衣剂的配方设计	180	6.4.1 除锈除垢剂配方设计原则	273

6.4.2 除锈除垢剂配方的结构特点	273	7.9.2 家具上光剂配方实例	329
6.4.3 除锈除垢剂配方实例	275	参考文献	335
参考文献	276	第8章 金属清洗剂	336
第7章 住宅和公共设施清洁剂	278	8.1 水基金属清洗剂的配方设计及 配方实例	336
7.1 住宅通用清洁剂	278	8.1.1 黑色金属除锈清洗剂的配方设计 及配方实例	337
7.1.1 住宅通用清洁剂配方设计 原则	278	8.1.2 有色金属除锈清洗剂的配方设计 及配方实例	339
7.1.2 住宅通用清洁剂配方设计	278	8.2 溶剂型金属清洁剂配方实例	341
7.1.3 住宅通用清洁剂配方实例	279	8.3 重垢型脱脂清洁剂配方实例	343
7.2 硬表面清洁剂	286	8.4 碱性除油清洗剂配方实例	346
7.2.1 硬表面清洁剂配方设计原则	286	参考文献	351
7.2.2 硬表面清洁剂配方设计	286	第9章 交通运输工具清洁剂	352
7.2.3 硬表面清洁剂配方实例	286	9.1 汽车用清洁剂	352
7.3 玻璃清洁剂	293	9.1.1 汽车车身(体)清洗上光剂配方 实例	352
7.3.1 玻璃清洁剂配方设计原则	293	9.1.2 汽车发动机系统清洗剂配方 实例	358
7.3.2 玻璃清洁剂配方设计	293	9.1.3 汽车冷却系统清洁剂配方实例	359
7.3.3 玻璃清洁剂配方实例	294	9.1.4 汽车挡风玻璃清洗剂配方实例	360
7.4 地毯清洁剂	300	9.1.5 汽车刹车系统清洗剂配方实例	362
7.4.1 地毯清洁剂配方设计原则	300	9.2 火车用洗涤剂	362
7.4.2 地毯清洁剂配方设计	300	9.2.1 火车车厢外壳清洗剂配方实例	363
7.4.3 地毯清洁剂配方实例	301	9.2.2 火车牵引机车清洗剂配方实例	364
7.5 厕所清洁剂	306	9.2.3 火车客车车厢内部用洗涤剂配方 实例	365
7.5.1 厕所清洁剂配方设计原则	307	9.3 船舶用洗涤剂	365
7.5.2 厕所清洁剂配方设计	307	9.3.1 船底专用清洗剂配方实例	366
7.5.3 厕所清洁剂配方实例	309	9.3.2 船舱专用清洗剂配方实例	367
7.6 浴室清洁剂	313	9.3.3 船体专用清洗光亮剂配方实例	368
7.6.1 浴室清洁剂配方设计原则	314	9.4 飞机外壳专用清洗剂	369
7.6.2 浴室清洁剂配方设计	314	参考文献	371
7.6.3 浴室清洁剂配方实例	314	附录 表面活性剂缩写词及国内表面 活性剂代号	372
7.7 除霉杀菌洗涤剂	318		
7.8 建筑物内外墙面清洗剂	322		
7.8.1 建筑物外墙清洗剂	322		
7.8.2 建筑物内墙清洗剂	324		
7.9 木质地板清洁光亮剂和家具上光剂	326		
7.9.1 木质地板和家具清洁剂 配方实例	327		

第 1 章 表面活性剂理论及洗涤原理

表面活性剂具有润湿、分散、乳化、增溶、起泡、洗涤、匀染、润滑、渗透、抗静电、防腐蚀、杀菌等多种作用和功能，广泛应用于国民经济的各个领域。日用化学工业更是需要大量的表面活性剂。表面活性剂是洗涤用品、化妆品和日用卫生用品的重要原料之一。

1.1 表面活性剂理论简介

1.1.1 表面张力

界面上的分子与体相内部分子所处的状态不同，体相内部分子受到周围分子的作用力，这种作用力以统计平均来说是对称的，合力为 0。而界面上的分子，由于两相性质的差异，所受到的作用力是不对称的，合力不为 0，即受到一个垂直指向内部的作用力。例如如图 1-1 所示的液-气界面上的分子，周围的分子对它的作用力是不对称的，液相分子对它的吸引力比气相分子对它的吸引力要强，故产生了表面分子受到向液相内部的引力。所以表面分子比液相内部的分子相对不稳定，它有向液相内部迁移的趋势，因而液相表面有自动缩小的倾向，把液体表面任意单位长度上的收缩力称为表面张力，单位为 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

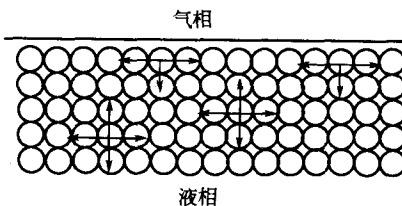


图 1-1 液相内部和液-气界面的分子所受作用力的示意图

从能量上看，要将液体分子移到表面，需要克服内部分子对它的作用力而做功，所以表面分子比内部分子具有更高的能量。换言之，要使体系的表面积增加，就必须对体系做功，增加单位面积，对体系做的可逆功称为表面（过剩）自由能，单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。

因为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m} \cdot \text{m}^{-2} = \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ ，故表面（过剩）自由能和表面张力有相同的数值和量纲。

1.1.2 表面活性和表面活性剂

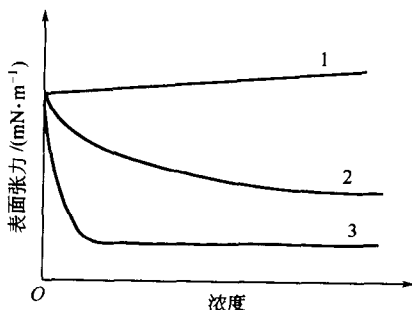


图 1-2 各类物质水溶液的表面张力与浓度的关系

日常生活中使用的洗衣粉、肥皂等物质，少量加入水中就能使水的表面化学性质发生明显改变，例如降低水的表面张力，增加润湿性能、洗涤性能、乳化性能以及起泡性能等等，而像食盐、糖之类的物质却无此功能。

大量事实表明，各种物质水溶液的表面张力与浓度的关系有三种情形，如图 1-2 所示的三种表面张力-浓度曲线。第一种情况是水溶液的表面张力随溶质浓度增加而增加，且大致呈线性关系（曲线 1）， NaCl 、 KNO_3 、 NaOH 等一般无机物的水溶液具有这种性质；第二种是表面张力随溶质浓度的增

加而降低，一般浓度小时降低幅度大，浓度大时下降缓慢（曲线2），醇、醚、酯、酸等极性有机物的水溶液具有这种曲线的特点；第三种则是表面张力在溶质浓度较稀时随浓度急剧下降，但到一定浓度时却几乎变化不大（曲线3），洗衣粉、肥皂等物质的水溶液具有这种性质。

除第一类物质能使水的表面张力增加外，第二三类物质都有一个共同的特点，即能降低水的表面张力。我们将能降低溶剂表面张力的性质称为表面活性，而具有表面活性的物质称为表面活性物质。因此，第一类物质为非表面活性物质，没有表面活性；而第二三类物质为表面活性物质，具有表面活性。

第二三类物质又有所区别：前者在水溶液中分子不发生缔合或缔合程度很小，而后者则能缔合且形成胶束等缔合体，除具有较高的表面活性以外，同时还具有润湿、乳化、起泡、洗涤等作用，因此又把这一类的表面活性物质称为表面活性剂。

1.1.3 表面活性剂的分子结构特点

表面活性剂是一种具有特殊结构和性质的有机化合物，它们能明显地改变两相间的界面张力或液体（一般为水）的表面张力，具有润湿、起泡、乳化、洗涤等性能。

就结构而言，表面活性剂都有一个共同的特点，即其分子中含有两种不同性质的基团，一端是长链非极性基团，能溶于油而不溶于水，亦即所谓的疏水基团或憎水基，这种憎水基一般都是长链的碳氢化合物，有时也为有机氟、有机硅、有机磷、有机锡链等。另一端则是

水溶性的基团，即亲水基团或亲水基。亲水基团必须有足够的亲水性，以保证整个表面活性剂能溶于水，并有必要的溶解度。由于表面活性剂含有亲水基和疏水基，因而它们至少能溶于液相中的某一相。表面活性剂的这种既亲水又亲油的性质称为两亲性（amphiphilic）。

图1-3所示的为两亲性表面活性剂十二烷基硫酸钠 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ 的结构示意图。

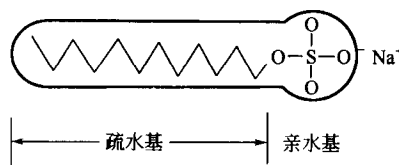


图1-3 两亲性表面活性剂
十二烷基硫酸钠结构示意图

表面活性剂的这种独特的分子结构，使其具有一部分可溶于水而另一部分易从水中逃离的双重性质。




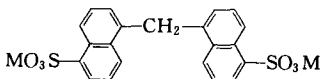
在水溶液中，尽管水分子与疏水基团存在着相互作用，但水分子之间的作用力要远大于它们之间的作用，而疏水基团则存在着相互吸引、相互缔合而离开水相的趋势。在水溶液中，疏水基团相互吸引、缔合的作用称为疏水作用（hydrophobic interaction）或疏水效应（hydrophobic effect）。

溶液中溶有表面活性剂时，由于表面活性剂吸附在界面（表面）上，使界面张力（表面张力）显著下降，同时渗透、乳化和分散等作用与纯溶剂比较也都发生明显变化。

1.1.4 表面活性剂的类型

表面活性剂是一种既有疏水基团又有亲水基团的两亲性分子。表面活性剂的疏水基团一般是由长链的碳氢构成，如直链烷基 $C_8 \sim C_{20}$ ，支链烷基 $C_8 \sim C_{20}$ ，烷基苯基（烷基碳原子数为 $8 \sim 16$ ）等。疏水基团的差别主要是在碳氢链的结构变化上，差别较小，而亲水基团的种类则较多，所以表面活性剂的性质除与疏水基团的大小、形状有关外，主要还与亲水基团有关。亲水基团的结构变化较疏水基团大，因而表面活性剂的分类一般以亲水基团的结构为依据。这种分类是以亲水基团是否是离子型为主，将其分为阴离子型、阳离子型、非离子型、两性离子型和其他特殊类型的表面活性剂。详见表1-1。

表 1-1 表面活性剂按亲水基分类

类型	名称	结构式	备注
阴离子表面活性剂	羧酸盐	RCOOM	用作洗涤剂、乳化剂，可以是钠、钾或铵盐，也可以是胺盐和吗啉盐
	硫酸酯盐	ROSO ₃ M	用作洗涤剂、乳化剂和发泡剂，可以是钠、钾、铵或三乙醇胺盐
	非离子基硫酸盐	RO(CH ₂ CH ₂) _n SO ₄ Na R-  -O(CH ₂ CH ₂) _n SO ₄ Na	用作洗涤剂、发泡剂
	磺酸盐	R-  -SO ₃ Na	烷基苯磺酸钠，用于洗衣粉生产
		R-  -SO ₃ Na	烷基萘磺酸钠，用作润湿剂
			萘磺酸-甲醛缩合物，用作分散剂（水泥、胶片工业）
		RSO ₃ Na	烷基磺酸钠，用作润湿剂
磷酸酯盐	$\begin{matrix} \text{OR} \\ \\ \text{RO}-\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{OM} \end{matrix}$ 或 $\begin{matrix} \text{OM} \\ \\ \text{RO}-\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{OM} \end{matrix}$	磷酸双酯盐，磷酸单酯盐，用作乳化剂、抗静电剂和抗蚀剂	
阳离子表面活性剂	伯胺盐	R-NH ₂ · HCl	用作乳化、分散、润湿剂
	仲胺盐	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{HCl} \\ \\ \text{H} \end{matrix}$	
	叔胺盐	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{HCl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	
	季铵盐	$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_3 \cdot \text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	烷基三甲基氯化铵盐，用作黏胶凝固液中的添加剂
		$\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \\ \text{R}-\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{Cl}^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$	烷基二甲基苄基氯化铵盐，用作杀菌消毒剂、发泡剂
		$\begin{matrix} \text{N}-\text{CH}_2 \\ // \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{N}^+-\text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \cdot \text{Cl}^-$	烷基咪唑啉化合物，用作织物柔软剂、直接染料的固色剂
		$\text{RN}^+ \text{Cl}^-$ 或 $\text{RN}^+ \text{Br}^-$	烷基吡啶盐，用作纤维防水剂、染色助剂、杀菌剂
烷基磷酸取代胺	$\begin{matrix} \text{OC}_{18}\text{H}_{37} \\ \\ \text{RNH}-\text{P}-\text{O} \\ \\ \text{ONH}_2\text{C}_{18}\text{H}_{37} \end{matrix}$	用作乳化剂、抗静电剂	

续表

类型	名称	结构式	备注
两性表面活性剂	氨基酸型两性表面活性剂	$RN^+H_2CH_2CH_2COO^-$	用作发泡剂、洗涤剂
	甜菜碱型两性表面活性剂	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ R-N^+-CH_2COO^- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	用作发泡剂、洗涤剂
	咪唑啉型两性表面活性剂	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{ONa} \\ \quad \quad \\ R-C \quad \quad N \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{CH}_2\text{COONa} \quad \text{或} \\ \text{CH}_2 \\ / \quad \backslash \\ \text{N} \quad \text{CH}_2 \quad \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{COONa} \\ \quad \quad \\ R-C \quad \quad N \\ \quad \quad \\ \text{OH} \quad \quad \text{CH}_2\text{COONa} \end{array}$	用作香波、皮肤清洁剂
	氧化胺	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ R-N \rightarrow O \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ R-N \rightarrow O \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$ $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ R-C-NH(CH_2)_3-N \rightarrow O \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	用于化妆品, 作发泡、稳泡、润滑、乳化、抗静电、润湿剂
	牛磺酸衍生物	$R_3N^+CH_2CH_2SO_3^-$	
非离子表面活性剂	脂肪醇聚氧乙烯醚	$RO-(CH_2CH_2O)_nH$	用作润湿剂
	烷基酚聚氧乙烯醚	$R-\text{C}_6\text{H}_4-O-(CH_2CH_2O)_nH$	用于特殊乳化分散剂, 也可用于强碱性洗涤剂
	脂肪酸聚氧乙烯酯	$RCOO-(CH_2CH_2O)_nH$	用作乳化剂、分散剂、纤维油剂、染色助剂, 还可用于家用洗衣粉中
	聚氧乙烯烷基胺	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2-(CH_2CH_2O)_n\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \\ / \quad \backslash \\ R-N \\ \backslash \quad / \\ \text{CH}_2-\text{CH}_2-(CH_2CH_2O)_n\text{OCH}_2-\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	用作染色助剂、人造丝增强剂和防污剂
	聚氧乙烯烷基醇酰胺	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ R-C-N-CH_2CH_2\text{OH} \\ \\ (CH_2CH_2O)_nCH_2\text{OH} \end{array}$	用作泡沫促进剂、泡沫稳定剂、增溶剂、增稠剂、乳化剂和防锈剂
	甘油(单)脂肪酸酯和季戊四醇(单)脂肪酸酯	$\begin{array}{c} \text{RCOOCH}_2 \\ \\ \text{CH}-\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{OH} \end{array} \quad \quad \quad \text{和} \quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{RCOO}-\text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	用作食品、化妆品乳化剂, 人造纤维与合成纤维的柔软剂

类型	名称	结构式	备注
非离子表面活性剂	山梨醇脂肪酸酯	$\text{RCOOC}_6\text{H}_8(\text{OH})_5$	用作纤维柔软剂
	失水山梨醇脂肪酸酯	$\text{RCOOC}_6\text{H}_8\text{O}(\text{OH})_3$	用作纤维油剂、乳化剂
	聚氧乙烯失水山梨醇脂肪酸酯	$\text{RCOOC}_6\text{H}_8\text{O}_4(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_x\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_y\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_z\text{H}$	用作食用乳化剂, 纤维柔软剂、平滑剂、润湿剂, 金属清洗剂, 化妆品乳化剂
	蔗糖脂肪酸酯(蔗糖酯)	$\text{RCOOC}_{12}\text{H}_{21}\text{O}_{10}$	用作食品、医药中的乳化剂, 低泡沫洗涤剂
	烷基醇酰胺	$\begin{array}{l} \text{RCON} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	用作泡沫稳定剂、增稠剂
其他特殊类型	氟表面活性剂	表面活性剂的碳氢链中氢原子全部被氟原子取代了的全氟表面活性剂	用作医药化妆品乳化剂、涂料调匀剂、油墨润湿剂、灭火剂、纤维表面处理剂、抗静电剂、消泡剂、渗透剂、树脂表面改性剂、电镀液添加剂
	硅表面活性剂	以硅氧烷链为亲油基, 聚氧乙烯链、羧基、酮基或其他极性基团为亲水基构成的表面活性剂	用作纤维和织物的防水剂、平滑整理剂, 还广泛用于化妆品生产中
	天然高分子表面活性剂	藻朊酸钠 果胶酸钠 各种淀粉 羊毛脂 蜂蜡	用于食品生产 用作乳化剂、柔软剂、保湿剂 用作乳化剂、柔软剂
	生物表面活性剂	糖脂系生物表面活性剂 酰基肽系生物表面活性剂 脂肪酸系生物表面活性剂 磷脂系生物表面活性剂 结合有多糖、蛋白质和脂类的高分子生物表面活性剂	广泛用于各领域

1.1.5 表面活性剂水溶液的特性

1.1.5.1 表面活性剂在界面上的吸附

表面活性剂分子中具有亲油基和亲水基, 为两亲分子。水是强极性液体, 当表面活性剂溶于水时, 根据极性相似相引、极性相异相斥原理, 其亲水基与水相引而溶于水, 其亲油基与水相斥而离开水, 结果表面活性剂分子(或离子)吸附在两相界面上, 使两相间的界面张力降低。表面活性剂分子(或离子)在界面上吸附越多, 界面张力降低越大。在一定温度和压力下, 界面上的吸附量 Γ 与溶液浓度 c 有关, 吉布斯(Gibbs)从热力学推导出这种关系

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right) \quad (1-1)$$

式中 Γ ——表面活性剂在界面上的吸附量, $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$;

c ——表面活性剂溶液的浓度, $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$\frac{d\sigma}{dc}$ ——溶液的表面张力随浓度的变化率, 称为表面活度 (surface activity)。

式(1-1)称为吉布斯吸附等温式, 它定量地表示出溶液表面吸附的规律。此式适用于非离子表面活性剂溶液, 对离子表面活性剂溶液的吸附有局限性, 因为这里未考虑静电作

用，即使忽略这种作用能，阴、阳两种表面活性剂离子对 $d\sigma$ 也都有影响，若考虑这种作用，式 (1-1) 修正为下式

$$\Gamma = -\frac{c}{nRT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right) \quad (1-2)$$

式中 n ——常数，取决于离子表面活性剂的类型和解离程度，对 1-1 型表面活性剂来说， $n=2$ 。

1.1.5.2 吸附膜的一些性质

(1) 吸附膜的表面压力 表面活性剂在气液界面吸附形成吸附膜，如在界面上放置一无摩擦可移动浮片，以浮片沿溶液面推动吸附质膜，膜对浮片产生一压力，此压力称为表面压力，以 π 表示，它等于纯溶剂的表面张力 σ_0 与溶液的表面张力 σ 的差值

$$\pi = \sigma_0 - \sigma \quad (1-3)$$

表面压力的单位为 $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ，它是二维运动分子的压力。

表面活性剂稀溶液的表面压力 π 与溶液的浓度成正比

$$\pi = Kc \quad dc = \frac{d\pi}{K} = -\frac{d\sigma}{K} \quad (1-4)$$

式中 K ——比例系数。

设表面上每一吸附分子所占据的面积为 A ，则有

$$A = \frac{1}{N_A \Gamma} \quad (1-5)$$

式中 N_A ——阿佛加德罗常数。

将式 (1-4)、式 (1-5) 代入式 (1-2)，加以整理，得

$$A\pi = \frac{R}{N_A} T = kT \quad (1-6)$$

式中 k ——玻耳兹曼常数， $k = \frac{R}{N_A}$ 。

式 (1-6) 为二维理想气体状态方程，它表示从稀溶液吸附的表面分子可在二维空间运动，有如自由运动的二维理想气体。当溶液的浓度增大时，表面吸附的分子数目增多，它们之间的距离缩小，分子的“尾”与“尾”借范德华力作用可呈交叉状，此时吸附分子不能自如地在二维空间运动。浓度再增大，表面活性剂分子的亲水基浸入水中，亲油基指向空间，使体系在能量上最为有利，此时吸附分子有如二维的液体甚至固体。

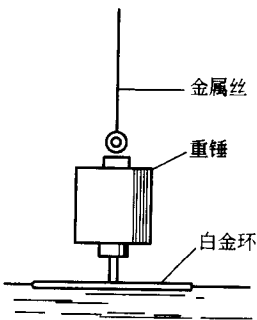


图 1-4 表面黏度测定装置

(2) 表面黏度 与表面压力一样，表面黏度是由不溶性分子膜表现出的一种性质。以细金属丝悬吊一白金环，令其平面接触水槽的水表面，旋转白金环，白金环受水的黏度阻碍，振幅逐渐衰减 (图 1-4)，据此可测定表面黏度，方法是：先在纯水表面进行实验，测出振幅衰减，然后测定形成表面膜后的衰减，从两者的差值求出表面膜的黏度。

表面黏度与表面膜的牢固度密切相关。

由于吸附膜有表面压力和黏度，它必定具有弹性。吸附膜的表面压力越大，黏度越高，其弹性模量就越大。表面吸附膜的弹性模量在稳泡过程中有重要意义。

1.1.5.3 胶束的形成

表面活性剂的稀溶液服从理想溶液所遵循的规律。表面活性剂在溶液表面的吸附量随溶液浓度增高而增多，当浓度达到或超过某值后，吸附量不再增加，这些过多的表面活性剂分子在溶液内是杂乱无章的，抑或以某种有规律的方式存在。实践和理论均表明，它们在溶液内形成缔合体，这种缔合体称为胶束（micelle）。

(1) 临界胶束浓度 表面活性剂在溶液中形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度（critical micelle concentration，缩写为 *cmc*）。低于此浓度，表面活性剂以单分子体方式存在于溶液中，高于此浓度它们以单体和胶束的动态平衡状态存在于溶液中。所以，在温度和压力一定的条件下，测定溶液的表面张力、当量电导、渗透压、洗涤力等一系列物理化学性质随浓度变化时发现，在某一狭窄浓度区间它们发生急剧变化（见图 1-5）。严格地说，此狭窄浓度区间的适当值才是临界胶束浓度（*cmc*）。出现这种狭窄浓度区间，是因为测定方法不同，临界胶束浓度也稍有不同。不同的表面活性剂各自有其临界胶束浓度特征值。构成胶束的表面活性剂分子，其亲油基之间的作用力为范德华力（Van der Waals force）。当表面活性剂水溶液的浓度达到 *cmc* 值后，再加入表面活性剂，其单体分子浓度不再增加，而只能增加胶束的数量。

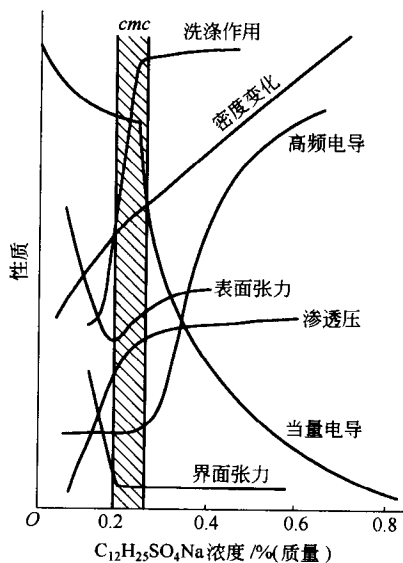


图 1-5 十二烷基硫酸钠水溶液的一些性质随浓度的变化

(2) 胶束的结构 以扩散法和光散射法对胶束研究证实，浓度在 *cmc* 以上不太高的范围内胶束大都呈球状，为非晶态结构，有一个与液体相似的内核，由碳氢链组成。当浓度高于 *cmc* 10 倍时，胶束呈棒状，这种棒状结构有一定的柔顺性。浓度再增大，棒状胶束聚集成六角结构。浓度更大时则形成层状结构。胶束的各种形状如图 1-6 所示。

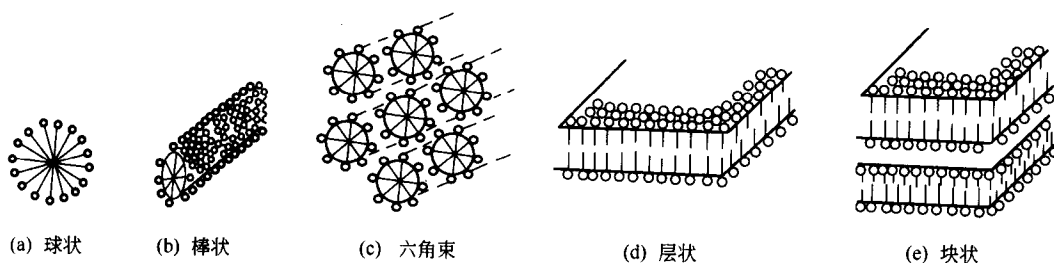


图 1-6 胶束的各种形状

构成胶束的分子单体数目称为聚集数。一般来说，离子型表面活性剂胶束的聚集数较小，约为 10~100 左右；而非离子型表面活性剂胶束的聚集数较大，如月桂醇聚氧乙烯醚 $[C_{12}H_{25}-O-(C_2H_4O)_6H]$ 胶束，在 25~50 °C 时聚集数为 400。

聚集数为数十的小胶束为球状体。链长增大，反离子浓度增高，能导致聚集数增大。在球状胶束的情况下，分子单体向胶束内紧密填充并不容易，于是胶束发生非对称增长，形成