

实用化工工艺

中 册

崔英德 主编

化学工业出版社

·北 京·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

实用化工工艺. 中册/崔英德主编. —北京: 化学工业出版社, 2002.6

ISBN 7-5025-3856-9

I. 实… II. 崔… III. 化学工业-生产工艺
IV. TQ

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2002) 第 036667 号

实用化工工艺

中 册

崔英德 主编

责任编辑: 赵颖力 黄丽娟

责任校对: 陈 静

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

北京市燕山印刷厂印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 26½ 字数 656 千字

2002 年 8 月第 1 版 2002 年 8 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-3856-9/TQ·1547

定 价: 40.00 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

本书是根据 1999 年我国高等学校专业调整后, 化学工程与工艺专业的要求, 并结合我国工农业生产的实际进行编写的教学参考书。本书可作为高等学校化学工程与工艺专业教学参考书, 也可供化工技术人员参考。

化工工艺是研究各种原料(如动物、植物、矿物、水、空气等)加工成为更有价值的消费品或生产资料的过程。其中包括原料路线的选择, 工艺流程的设计, 生产过程的基本原理, 最适宜的操作条件, 生产过程所需的各种机械设备的规格、结构与材质, 产品的质量控制在内容。化工工艺不仅要从理论上探讨每个工艺过程进行的可能性和条件, 而且还要找出用最低的能耗和物耗生产出最好的产品的工艺方案。

本书较全面而系统地阐明了化工工艺的基本概念和理论基础, 介绍了每个典型工艺过程的特点和基本情况, 并提出了各个工艺的最新技术进展。本书的特点是把化工工艺的理论研究与产品开发、工艺设计结合起来进行编写, 既有理论又有实践; 既介绍化工工艺的专业知识, 又介绍了与本专业有关的一些内容, 如计算机辅助设计、化工过程经济分析与评价、化工过程控制理论、安全生产与三废治理等。本书的内容广泛, 实用性强, 不仅可用作大学化学工程与工艺专业的教学参考书, 而且对于大学高年级学生进行毕业论文与设计、研究生进行论文研究、从事产品技术开发与研究以及化工部门管理人员来说, 也无疑是一本有实用价值的参考书。

本书内容较多, 涉及面广, 有关院校可根据专业方向的特点进行选修。通过本书的学习, 希望能使读者在化工工艺过程的理论与实践方面建立起较为系统而扎实的基础, 能较好地应用物理、化学、化工基础知识来分析和解决实际问题, 初步掌握化工工艺过程开发的基本思路 and 技巧, 并且对化工工艺的设计与控制、化工工艺过程经济评价以及计算机辅助设计也有一定了解, 为从事本门技术工作打下良好的基础。

本书由崔英德教授主编, 罗儒显、胡生泳、刘晓国、廖列文、瞿晓岳等担任副主编, 蒋家俊教授主审。第一、二十二、三十一章由崔英德、郭建维编写; 第二、三章由蒋家俊编写; 第十一、十五、十八章由罗儒显编写; 第七、十三章由胡生泳编写; 第九章由杨鑫莉编写; 第十七、十九章由刘晓国编写; 第五、二十一、二十八章由廖列文编写; 第八、二十四章由尹国强编写; 第十二、二十章由梁红编写; 第十六章由尚小琴编写; 第十四、二十三章由宋启煌编写; 第十、二十五章由易国斌编写; 第二十六章由郭建维编写; 第二十七章由李功样编写; 第二十九、三十章由邓志城编写; 第四、六章由瞿晓岳编写。

由于编者水平有限, 本书难免存在缺点和不妥之处, 敬请读者批评指正。

编 者
2001 年 10 月

目 录

上 册

第一章 绪论
第二章 化工工艺过程基本原理
第三章 化工工艺基本计算
第四章 合成氨工业
第五章 硫酸工业
第六章 制碱工业

第七章 石油化学工业
第八章 化肥工业
第九章 高聚物合成工艺
第十章 无机盐工业
第十一章 农副产品化工

中 册

第十二章 表面活性剂	1
第一节 概论	1
一、表面与表面张力	1
二、表面活性与表面活性剂	2
三、表面活性剂的分子结构特点	3
四、表面活性剂的分类	3
五、表面活性剂溶液的物化性质	4
第二节 阴离子型表面活性剂	11
一、羧酸盐型阴离子表面活性剂	11
二、硫酸酯盐型阴离子表面活性剂	13
三、磺酸盐型阴离子表面活性剂	19
四、磷酸酯盐型阴离子表面活性剂	29
第三节 阳离子型表面活性剂	30
一、胺盐型阳离子表面活性剂	30
二、季铵盐型阳离子表面活性剂	32
三、其他阳离子表面活性剂	34
第四节 两性表面活性剂	35
一、氨基酸型两性表面活性剂	35
二、甜菜碱型两性表面活性剂	36
三、咪唑啉型两性表面活性剂	37
第五节 非离子型表面活性剂	39
一、聚乙二醇型非离子表面活性剂	40
二、多元醇型非离子表面活性剂	47
参考文献	60
第十三章 合成材料助剂	61
第一节 概述	61
一、助剂在塑料和橡胶加工中的地位	61
二、助剂的类别和作用	62

三、助剂应用中应注意的问题	65
第二节 增塑剂	66
一、概述	66
二、增塑剂的增塑原理	67
三、增塑剂的生产	69
第三节 抗氧剂	74
一、概述	74
二、聚合物氧化降解和抗氧剂的作用机理	75
三、抗氧剂的选择原则	77
四、抗氧剂的生产	79
第四节 热稳定剂	79
一、概述	79
二、影响聚氯乙烯热降解的主要因素	80
三、热稳定剂的作用机理	80
四、热稳定剂的生产	82
第五节 硫化促进剂	82
一、概述	82
二、促进剂选择时应考虑的问题	83
三、促进剂的作用机理	83
四、硫化促进剂的生产	84
第六节 阻燃剂	84
一、概述	84
二、选用阻燃剂需注意的问题	85
三、聚合物的燃烧	85
四、阻燃剂的作用机理	86
五、阻燃剂的生产	88
第七节 发泡剂	88
一、概述	88

二、无机发泡剂	89	三、天然香料的深度加工	146
三、有机发泡剂	89	第三节 合成香料的生产	149
四、发泡剂的选择	90	一、烃类香料	149
五、发泡剂的生产	90	二、醇类香料	151
第八节 抗静电剂	91	三、醛类香料	154
一、概论	91	四、酮类香料	158
二、抗静电剂的作用机理	92	五、缩羰基类香料	160
三、抗静电剂的主要种类	94	六、羧酸酯及内酯类香料	162
四、抗静电剂的生产	95	七、酚及醚类香料	165
参考文献	95	八、合成麝香类香料	167
第十四章 食品添加剂	96	九、含氮、含硫及杂环香料	169
第一节 概述	96	第四节 调香	171
第二节 防腐剂	97	一、香气与香味的鉴定方法	171
一、苯甲酸及其盐类	97	二、香气的分类	172
二、山梨酸及其盐类	99	三、香精的组成与分类	172
三、丙酸及其盐类	101	四、香精的配制	173
四、对羟基苯甲酸酯	103	参考文献	175
五、其他防腐剂	105	第十六章 生物化工	176
六、影响防腐作用的因素	105	第一节 绪论	176
七、发展动向	107	一、生物化工的定义和特点	176
第三节 乳化剂	108	二、国内外生物化工研究现状及发展 前景	176
一、脂肪酸甘油酯	108	三、生物化工应用领域	177
二、脂肪酸蔗糖酯	109	第二节 发酵工艺	178
三、脂肪酸山梨醇酯	111	一、概述	178
四、大豆磷脂	112	二、发酵过程	178
五、发展动向	114	三、典型产品的发酵生产工艺	191
第四节 调味剂	115	第三节 生化产品	195
一、酸味剂	115	一、概述	195
二、甜味剂	122	二、生化产品	195
三、鲜味剂	126	参考文献	205
四、发展动向	131	第十七章 涂料	206
第五节 食用色素	132	第一节 概述	206
一、合成色素	132	一、涂料及其发展	206
二、天然色素	133	二、涂料的作用	206
三、发展动向	135	三、涂料的分类和命名	207
参考文献	136	四、涂料的组成	209
第十五章 香料	137	第二节 涂料的基本作用原理	209
第一节 概述	137	一、涂料的粘接力和内聚力	209
一、香料及分类	137	二、涂料的成膜机理	210
二、香料化合物的命名	138	第三节 溶剂型涂料树脂合成	211
三、香料工业的发展概况	138	一、醇酸树脂	212
第二节 天然香料的生产	139	二、环氧树脂	217
一、动物性天然香料	139	三、聚丙烯酸酯	223
二、植物性天然香料	140		

四、聚氨酯树脂	227	三、硼酸盐及金属类无机热熔胶粘剂	302
五、氨基树脂	232	参考文献	303
第四节 水性涂料树脂的合成	235	第十九章 农药	304
一、水溶性涂料树脂	235	第一节 有机磷农药	304
二、乳液树脂合成	240	一、磷酸酯类有机磷农药	304
第五节 粉末涂料	241	二、硫逐磷酸酯类有机磷农药	305
一、概况	241	三、二硫代磷酸酯类农药	305
二、分类	242	四、硫赶磷酸酯类农药	306
第六节 涂料配方设计和生产工艺	243	五、其他有机磷类农药	307
一、配方设计的一般步骤	243	第二节 氨基甲酸酯类农药	309
二、色漆的生产工艺	250	一、氨基甲酸酯类农药	309
三、涂料生产配方举例	251	二、一硫代氨基甲酸酯类农药	310
第七节 涂料产品性能的检测	255	三、二硫代氨基甲酸酯类农药	310
一、物理形态的检测项目	255	第三节 拟除虫菊酯类农药	312
二、涂料组成的检测项目	256	一、第一菊酸类拟除虫菊酯类农药	312
三、贮存性能的检测项目	257	二、二卤代菊酸酯类拟除虫菊酯农药	312
四、涂膜性能的检测	257	第四节 有机氯农药	312
五、涂料施工性能的检测	259	一、稻瘟酞	313
参考文献	260	二、灭菌丹	313
第十八章 胶粘剂	261	第五节 酰胺类农药	313
第一节 概述	261	第六节 其他有机类农药	315
一、胶粘剂的应用	261	一、杀蚕毒类农药	315
二、胶粘剂的组成	262	二、三嗪类农药	316
三、胶粘剂的分类	263	三、取代脲类农药	316
四、胶粘剂粘接的基本原理	264	参考文献	317
第二节 合成树脂胶粘剂	265	第二十章 化妆品	318
一、环氧树脂胶粘剂	265	第一节 概论	318
二、酚醛树脂胶粘剂	271	一、化妆品的概念	318
三、脲醛树脂胶粘剂	273	二、化妆品的分类	318
四、丙烯酸酯类胶粘剂	275	三、化妆品发展概况及趋势	320
五、聚氨酯胶粘剂	280	第二节 化妆品和皮肤	321
六、不饱和聚酯胶粘剂	286	一、皮肤的构造	321
七、聚酯酸乙烯酯及聚乙烯醇类胶粘剂	287	二、皮肤的生理作用	323
第三节 橡胶型胶粘剂	289	第三节 化妆品用原料	326
一、氯丁橡胶胶粘剂	289	一、基质原料	326
二、丁腈橡胶胶粘剂	292	二、辅助原料	334
三、有机硅橡胶胶粘剂	293	第四节 化妆品生产的基础理论	345
第四节 特种胶粘剂	294	一、乳化的原理与乳液液的稳定性	345
一、光固化胶粘剂	294	二、乳化体的制备	346
二、压敏胶粘剂	298	第五节 化妆品配方及制备	350
三、热熔胶粘剂	299	一、基础化妆品	350
第五节 无机胶粘剂	301	二、美容化妆品	359
一、磷酸-氧化铜无机胶粘剂	301	参考文献	366
二、硅酸盐型无机胶粘剂	302	第二十一章 化工产品检测	367

第一节 概述	367	三、滴定前预先氧化或者还原处理	390
一、化工产品检测及其分类	367	四、常用的氧化还原滴定法	391
二、化工产品检测依据	367	第八节 沉淀滴定法	394
三、化工产品检测方法分类	368	一、摩尔法	395
第二节 化工产品检验的抽样	369	二、佛尔哈德法	395
一、抽样前的准备	370	三、法扬司法	395
二、均匀物料的抽样	370	第九节 重量分析法	396
三、不均匀物料的抽样	370	一、概述	396
第三节 检测数据的分析和处理	370	二、重量沉淀法对沉淀的要求	396
一、误差	370	三、影响沉淀溶解度的因素	397
二、误差的表示方法	371	四、沉淀条件的选择	398
三、有效数字保留及其运算规则	374	五、沉淀的过滤与洗涤	398
四、可疑数据的检验与取舍	375	六、沉淀的烘干或灼烧	398
第四节 容量分析法概述	376	七、重量分析结果的计算	399
一、容量分析法对反应的要求和滴定 方式	377	第十节 吸光光度法	399
二、基准物质和标准溶液	377	一、概述	399
三、容量分析的计量单位及分析计算	378	二、吸光光度法的基本原理	399
第五节 酸碱滴定法	381	三、朗伯-比耳定律及吸光度测量	400
一、酸碱反应	381	四、显色剂和显色条件	401
二、酸碱指示剂	382	五、紫外吸收分光光度法在有机物分析中 的应用	403
三、酸碱标准溶液的配制和标定	383	第十一节 气相色谱分析	403
第六节 络合滴定法	384	一、概述	403
一、络合滴定法基本原理	384	二、气相色谱法的有关知识	404
二、金属离子指示剂及滴定干扰消除	385	三、气相色谱仪的组成	407
第七节 氧化还原滴定法	388	四、气相色谱的定性分析	407
一、氧化还原反应的方向和程度	388	五、气相色谱的定量分析	408
二、氧化还原滴定及其指示剂	390	参考文献	410

下 册

第二十二章 化工工艺流程选择与设计	第二十七章 化工工艺过程计算机应用
第二十三章 化工工艺设备选择与设计	第二十八章 化工工艺过程经济分析与评价
第二十四章 化工工艺管道布置设计	第二十九章 化工过程三废与治理
第二十五章 化工工艺过程优化	第三十章 化工生产安全与防护
第二十六章 化工工艺过程控制	第三十一章 化工工艺设计初步

第十二章 表面活性剂

第一节 概 论

一、表面与表面张力

我们周围的各种物质，在一定条件下一般都可以形成气、液、固三种不同的聚集状态。例如水、水蒸气、冰就是一种物质的三种不同聚集状态，也叫三种不同的“相”。不同聚集状态，即不同相的物质相互接触，形成相与相的分界面，我们称之为“界面”。

按照气相、液相、固相两两组合形式的不同，界面可分为液/气、液/液、液/固、固/气、固/固五种类型。由于人们的眼睛通常看不见气相，所以经常把由气相组成的界面（即：液/气、固/气界面）称做表面。

严格地讲，界面不是一个简单的几何面，它具有一定的厚度，约几个分子厚。界面的性质与相邻的两个体相的性质也不同，是由两个相邻体相所含物质的性质决定的。表面上的分子所处的状态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，总的来说是对称的。而表面上的分子，由于两相性质的差异，所受的作用力的受力情况是不对称的。以纯水和其蒸气接触的情况为例，如图 12-1 所示。由于液相内水分子受到周围水分子的作用力是对称的，其合力为零，因此 A 分子在液体内部移动不需要做功。但对于靠近表面的分子 B 及表面上的分子 C 来说，其情况与 A 就不同了，它们所受液相分子对它的引力远大于稀疏气相分子对它的引力，因此所受的力是不对称的，其合力指向液体内部，结果产生了表面分子受到指向液体并垂直于表面的力。因此，表面分子比起液体内部分子来说相对地不稳定，它有向液体内部迁移的趋势，即有缩小表面积的趋势。通常看到的汞滴、露水珠呈球形，就是这个道理。

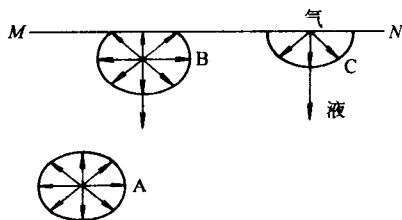


图 12-1 表面分子与内部分子的受力图

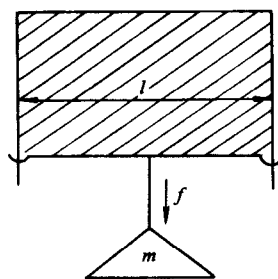


图 12-2 表面张力示意图

若把液体做成液膜，如图 12-2 所示。图为用一根金属丝做成的框，框的边为可滑动的金属细丝，设法在框上附着一层肥皂水膜，可以发现此液膜有自动收缩的趋势。为了保持膜表面平衡（即膜不收缩），就必须施适当的、与液面相切的力 f 于宽度为 l 的液膜上。达平衡时，必有一与 f 大小相等、方向相反的力（即表面张力）存在。其物理意义为：沿着与表面相切的方向，垂直作用于液体表面上任一单位长度的表面紧缩力，通常简称为表面张力。液体的表面张力是液体的基本物理性质之一。对于一定的液体，在一定温度压力下有一

定的表面张力值。表面张力的单位为 $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$ 。表 12-1 是几种常见纯液体在不同温度下的表面张力值。

表 12-1 几种常见纯液体在不同温度下的表面张力/ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$

温度/ $^{\circ}\text{C}$	H_2O	CCl_4	C_6H_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	CH_3COOH
0	0.07564	0.0292	0.0316	0.0464	0.0240	0.0295
25	0.07197	0.0261	0.0282	0.0432	0.0218	0.0271
50	0.06791	0.0231	0.0250	0.0402	0.0198	0.0246
75	0.06350	0.0202	0.0210	0.0373		0.0220

二、表面活性与表面活性剂

人们知道，有些物质的加入量很少时，就可使水的表面张力显著下降，油酸钠即是这种物质，其水溶液的表面张力 γ 随浓度 c 变化的关系见图 12-3。

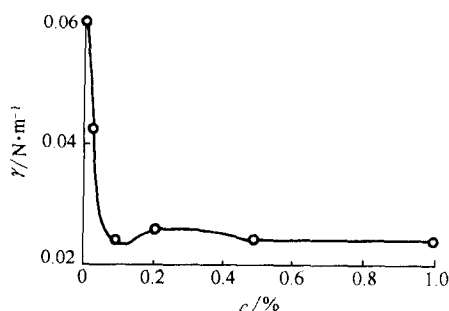


图 12-3 油酸钠水溶液的表面张力 (25 $^{\circ}\text{C}$)

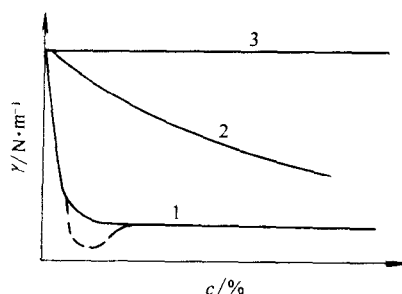


图 12-4 各类物质水溶液的表面张力

由图可知，在溶液浓度很低时 (0.1%) 就能使水的表面张力自 $0.072 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 降到 $0.025 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$ 左右。而一般的无机盐类，在浓度从 0 逐渐增加时，其水溶液的表面张力则略有升高趋势。各种物质水溶液的表面张力与浓度的关系可以归纳为 3 种类型，如图 12-4 所示。第一类曲线 (曲线 1) 表示在溶液浓度很低时，表面张力随溶液浓度增加而急剧下降，表面张力下降到一定程度后便下降缓慢或不再下降，当溶液中含有某些杂质时，表面张力可能出现最小值；第二类 (曲线 2) 是表面张力随浓度的增加而逐渐下降；而第三类 (曲线 3) 是表面张力随浓度的增加稍有上升。一般肥皂、油酸钠、洗涤剂等物质的水溶液属第一类；乙醇、丁醇等低碳醇，醋酸等物质的水溶液属第二类；而 HCl 、 NaOH 、 NH_4Cl 、 KNO_3 、 NaCl 等无机物及蔗糖等的水溶液则属第三类。

就上述降低表面张力这一特性而言，将能使溶剂的表面张力降低的性质称为表面活性。具有表面活性的物质则称为表面活性物质。因此，上述第一、二类物质都具有表面活性，故称为表面活性物质；而第三类物质则属于非表面活性物质。

对于具有表面活性的第一、二类物质来说，它们又具有明显的不同。其主要区别有三。其一是第一类物质在溶液结构上与第二类不同，第一类物质在水溶液中，其分子能发生缔合生成“胶束”，其二是第一类物质具有很高的表面活性，加入很少量就能显著降低其水溶液的表面张力，而第二类物质则否；其三是第一类物质具有一些生产实际所要求的特性，如润湿、乳化、增溶、起泡、去污等，这也是第二类物质所不具备的。因此将第一类物质称做表面活性剂，以与第二类物质相区别。

由上所述，可以给表面活性剂下这样一个定义：加入很少量即能显著降低溶剂（一般为

水)的表面张力,改变体系界面状态,从而产生润湿、乳化、起泡、增溶等一系列作用(或其反作用),以达到实际应用要求的一类物质。

三、表面活性剂的分子结构特点

在实际应用中,表面活性剂的品种十分繁多。但总括起来,可以把表面活性剂化学结构上的特点予以简单的归纳。表面活性剂分子可以看做是碳氢化合物分子上的一个或几个氢原子被极性基团取代而构成的物质。其中极性取代基可以是离子,也可以是非离子基团。因此,表面活性剂分子结构一般是由极性基和非极性基构成,具有不对称结构。它的极性基易溶于水即具有亲水性质,故叫亲水基;而长链烃基(非极性基)不溶于水,易溶于油,具有亲油性质,故叫亲油基,也叫疏水基。由此可知,表面活性剂分子具有“两亲结构”,故称之为“两亲分子”。图 12-5 为两种不同类型的“两亲分子”,(a)为离子型,(b)为非离子型。它们的亲油基相同,而亲水基则不同,一个为 $-\text{OSO}_3^-$,另一个为 $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_6\text{OH}$ 。



图 12-5 表面活性剂分子示意图

表面活性剂的亲油基一般是由长链烃基构成,结构上差别不大,一般包括下列结构:

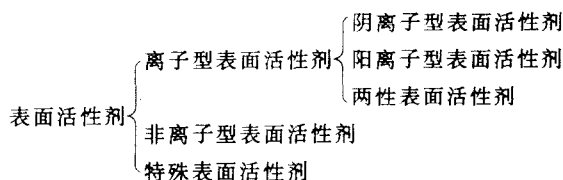
- (1) 直链烷基(碳原子数 8~20);
- (2) 支链烷基(碳原子数 8~20);
- (3) 烷基苯基(烷基碳原子数 8~16);
- (4) 烷基萘基(烷基碳原子数 3 以上,萘基数目一般是 1~2 个);
- (5) 松香衍生物;
- (6) 高分子量聚环氧丙烷基;
- (7) 长链全氟(或高氟代)烷基;
- (8) 聚硅氧烷基;
- (9) 全氟聚环氧丙烷基(低分子量)。

表面活性剂的亲水基部分的基团种类繁多,常见的有羧基($-\text{COO}^-$)、磺酸基($-\text{SO}_3^-$)、硫酸酯基($-\text{OSO}_3^-$)、醚基($-\text{O}-$)、羟基($-\text{OH}$)、磷酸酯基($-\text{OPO}_3^-$)、氨基 [$-\text{NH}_2$ 、 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$]等。

四、表面活性剂的分类

表面活性剂性质的差异,除与烃基的大小、形状有关外,主要与亲水基的不同有关。亲水基的变化比疏水基要大得多,因而表面活性剂的分类,一般就以亲水基的结构,即按离子的类型而划分。

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离子的种类,又可分为阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂、两性表面活性剂等。一些具有特殊功能或特殊组成的新型表面活性剂,未按离子性、非离子性划分,而是根据其特殊性列入特殊表面活性剂类。按此,表面活性剂可分类如下:



1. 阴离子表面活性剂

这类表面活性剂在水溶液中能解离出带负电荷的表面活性基团，如烷基苯磺酸钠 $R-SO_3Na$ ，它在溶液中解离出表面活性基团 $R-SO_3^-$ 。肥皂是属于阴离子型，是由动植物油脂加碱皂化而来，分子通式可写成 $RCOONa$ ，在水中能解离出羧基和钠离子。属于此类的表面活性剂作为洗涤剂、乳化剂以及增溶剂的比较多。

2. 阳离子表面活性剂

这类表面活性剂在水中能解离出带有正电荷的表面活性基团，如三甲基烷基溴化铵， $R(CH_3)_3NBr$ 。在溶液中解离出 $R(CH_3)_3N^+$ 。阳离子是表面活性基团，从结构上看，它是铵中的氢被适当的憎水基所置换而形成。属于此类的表面活性剂可用作杀菌剂，纺织品柔软、抗静电剂，也可作乳化剂和增溶剂。

3. 两性表面活性剂

在它的分子中同时含有可溶于水的正电荷基团和负电荷基团，如： $C_{12}H_{25}N^+-(CH_3)_2CH_2COO^-$ ，在酸性溶液中正电荷基团呈阳离子性质；在碱性溶液中，则负电荷基团呈阴离子性质；而在中性溶液中呈非离子性质。属于这类表面活性剂的有氨基酸型和甜菜碱型。蛋黄里的卵磷脂也属于这一类。它们可与上述任何一类表面活性剂相搭配，具有某些特殊功能，但产量较小。

4. 非离子表面活性剂

如 $C_{15}H_{31}-(OC_2H_4)_7-OH$ ，在它的分子中并没有带电荷的基团，其水溶性取决于分子中憎水基上连接的聚氧乙烯醚基 $[-(OC_2H_4)_7-]$ 和端点的羟基 $(-OH)$ 。因为成直链排列的 7 个氧乙烯基形成聚醚结构。它们的氧原子和末端的羟基联合提供水溶性。又因 $-(OC_2H_4)-$ 是比较弱的亲水基，为了显示足够的表面活性，通常需要含有较多的这种基团。如在该分子中， $-(OC_2H_4)-$ 的聚合度为 7。属于非离子表面活性剂类型的有高级脂肪醇、甘油的脂肪酸单酯（脂肪酸甘油酯）和脂肪醇聚氧乙烯醚（俗称平平加）。其中脂肪醇聚氧乙烯醚由于技术、经济和应用性能等多方面因素，使它的产量已超过其他类型的表面活性剂而居首位，并有继续增长的趋势。非离子型表面活性剂，既显中性，又是非解离性的，具有分散、乳化、润湿、增溶、抗静电、防腐蚀、杀菌等多方面的作用，用途极为广泛。

表面活性剂还有许多特性和用途有待于进一步开发。关键在于其分子中，除亲水基团外，如果适当地增添一些其他基团，还会赋予表面活性剂分子更多的功能。

由于表面活性剂具有多种可贵的性质，目前已广泛应用于工农业、国防和人们生活的各个领域，成为精细化工中一个极为重要的部分。发展表面活性剂工业，将为社会提供丰富多彩的商品，提高功能产品的质量，为国民经济积累资金，增进社会效益。

五、表面活性剂溶液的物化性质

（一）表面活性剂在溶液中的性质

表面活性剂分子具有“两亲结构”，含有一个亲水基和一个疏水基，水是强极性液体，因此当表面活性剂溶于水中时，其亲水基有力图进入溶液中的倾向，而疏水基则有趋向离开

水而伸向空气中的倾向。结果使表面活性剂分子在两相界面（这里即水的表面）上发生相对聚集。表面活性剂在界面上发生相对聚集的这种现像即称为“吸附”。

1. 定向吸附降低表面张力

表面活性剂在表面定向吸附，使溶液的表面张力降低。表面活性分子（或离子）在界面上吸附越多，表面张力值降低就越大。表面活性剂在界面被吸附量用 Γ 表示，单位为 $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。图 12-6 为十二烷基硫酸钠在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaCl}$ 溶液中、 25°C 时的吸附曲线。从图中可以看出，当表面活性剂浓度很低时， Γ 值很小；当浓度逐渐增加， Γ 值急剧增大。当浓度达到一定程度后，吸附量不再增加，而趋于恒定。此极值称为饱和吸附量，用 Γ_∞ 表示。

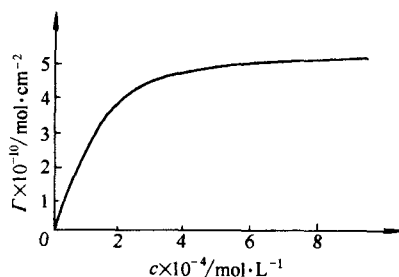


图 12-6 十二烷基硫酸钠溶液的表面吸附曲线

2. 形成胶束

当表面活性剂在溶液中的浓度达到某一数值后，溶液的表面吸附量不再增加。加入的过多的表面活性剂分子以何种状态存在于溶液中呢？见图 12-7。

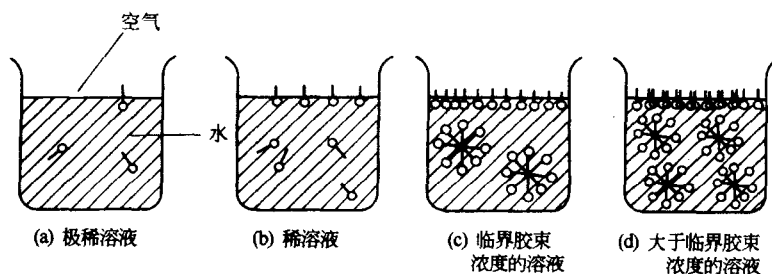


图 12-7 表面活性剂浓度变化与分子活动情况的关系

图(a)是极稀溶液，此时空气和水的界面上还没有聚集很多的表面活性剂，空气和水还是直接接触，水的表面张力下降不多，接近于纯水的状态。

图(b)的浓度比图(a)相对升高，因增加了表面活性剂量，它们很快地聚集到水表面上，即表面吸附量大为增加，空气和水的接触相对减少，从而使水的表面张力急剧下降。

图(c)中，表面活性剂浓度逐渐升高，水溶液表面聚集了足够的表面活性剂，并达到了毫无间隙地密集于液面上，形成了单分子吸附膜。此时，空气与水处于完全隔离状态，表面吸附已达饱和。

图(d)表示表面吸附达饱和后，再增加表面活性剂的浓度时溶液中表面活性剂的状态。在溶液内部增加表面活性剂，先是三三两两以疏水基互相靠拢，形成胶束的最初形式。如继续增加浓度，胶束就逐渐增加到几十个至几百个分子，甚至更多，它们的疏水基以某种方式互相靠拢，以尽可能减少疏水基与水的接触，达到稳定存在的目的，最终形成了正规的胶束。一般认为，在浓度不是很大时，胶束大都呈球形。图(d)中的胶束形成即属此。但在 10 倍于临界胶束浓度（CMC）或更浓的溶液内，Debye 根据光散射实验结果，提出了棒状结构；另外也有人提出胶束还有层状及长栅栏结构，见图 12-8。

3. 临界胶束浓度

形成胶束所需表面活性剂的最低浓度称为临界胶束浓度（简称 CMC）。以 CMC 为界限，

在一较小浓度范围内，其水溶液的许多物理化学性质，如表面张力、渗透压、密度、洗涤能力等都将发生突变，如图 12-9 所示。因此表面活性剂水溶液，其浓度只有在稍高于其 CMC 值时，才能充分显示其作用。

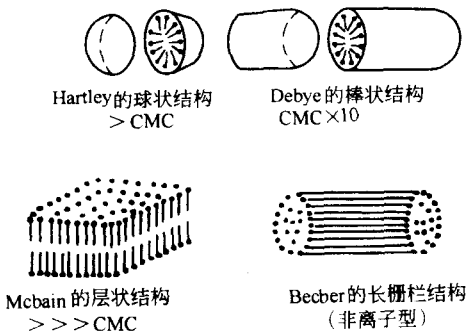


图 12-8 胶束的结构

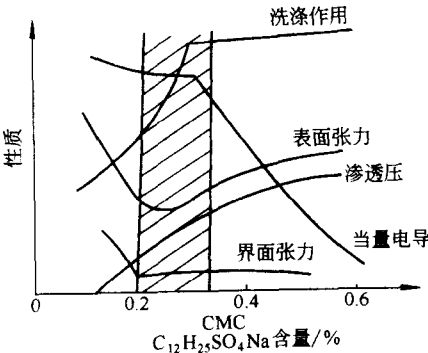


图 12-9 表面活性剂水溶液一些物理化学性质的变化

离子型表面活性剂的 CMC 一般在 $10^{-4} \sim 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下；非离子型表面活性剂由于不存在电荷，胶束形成的趋势较大，所以其 CMC 比离子型表面活性剂为低，一般为 $10^{-6} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，一般有代表性的表面活性剂的 CMC 值如表 12-2 所示。

表 12-2 一些表面活性剂的临界胶束浓度（水溶液）

表面活性剂	CMC/mol·L ⁻¹	表面活性剂	CMC/mol·L ⁻¹
C ₁₁ H ₁₅ COONa	2.6×10^{-1}	C ₈ H ₁₇ O(C ₂ H ₄ O) ₆ H	9.9×10^{-3}
C ₁₇ H ₃₅ COONa	9.8×10^{-4}	C ₁₄ H ₂₉ O(C ₂ H ₄ O) ₆ H	1.0×10^{-1}
C ₁₂ H ₂₅ OSO ₃ Na	8.7×10^{-3}	十二烷基苯磺酸钠	1.2×10^{-2}
C ₁₆ H ₃₃ OSO ₃ Na	5.8×10^{-4}	十二烷基苯磺酸钠(支链)	4.5×10^{-4}
C ₈ H ₁₇ SO ₃ Na	1.6×10^{-1}	胰加漂 T	$(5.5 \sim 8.2) \times 10^{-4}$
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	9.7×10^{-2}	C ₁₂ H ₂₅ NH ₂ ·HCl	1.4×10^{-5}
C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Br	1.6×10^{-2}	C ₁₈ H ₃₇ NH ₂ ·HCl	5.5×10^{-4}
C ₁₆ H ₃₃ N(CH ₃) ₃ Br	9.2×10^{-4}	C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₆ H	1.0×10^{-2}
十二烷基苯基氯化铵	1.5×10^{-2}	C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₇ H	8×10^{-5}
十八烷基苯基氯化铵	2.4×10^{-4}	C ₁₂ H ₂₅ O(C ₂ H ₄ O) ₃₂ H	8.0×10^{-4}
C ₁₂ H ₂₅ COO ⁻ N ⁺ (CH ₃) ₃	1.3×10^{-3}		

（二）亲水-亲油平衡值

1. 亲水-亲油平衡值的意义

随着生产和科学的发展，表面活性剂的品种不断增加，应用范围也日趋广泛。只有充分了解表面活性剂的物理化学性质，才能在实际应用中合理选用。表面活性剂的亲水-亲油平衡值就是其重要的物理化学参数之一。

“亲水-亲油平衡”就是指表面活性剂的亲水基和疏水基之间在大小和力量上的平衡关系。反映这种平衡程度的量被称为亲水-亲油平衡值（简称 HLB 值）。

HLB 值获得方法有实验法和计算法两种，后者较为方便。HLB 值没有绝对值，它是相对于某个标准所得的值。一般以石蜡的 HLB 值为 0、油酸的 HLB 值为 1、油酸钾的 HLB 值为 20、十二烷基硫酸钠的 HLB 值为 40 作为标准，由此则可得到阴、阳离子型表面活性剂

的 HLB 值在 1~40 之间，非离子型的 HLB 值在 1~20 之间，一些商品表面活性剂的 HLB 值见表 12-3。

表 12-3 一些商品表面活性剂的 HLB 值

名 称	离子类型	HLB 值	名 称	离子类型	HLB 值
油酸	阴	1	聚环氧乙烷基酚 Igelol CA-630	非	12.8
Span 85	非	1.8	聚环氧乙烷月桂醚(PEG 400)	非	13.1
Span 65	非	2.1	乳化剂 EL 聚环氧乙烷蓖麻油	非	13.3
Span 80	非	4.3	Tween 21	非	13.3
Span 60	非	4.7	Tween 60	非	14.9
Span 40	非	6.7	Tween 80	非	15.0
Span 20	非	8.6	Tween 40	非	15.6
Tween 61	非	9.6	Tween 20	非	16.7
Tween 81	非	10.0	聚环氧乙烷月桂醚	非	16.9
Tween 65	非	10.5	油酸钠	阴	18
Tween 85	非	11.0	油酸钾	阴	20
烷基芳基磺酸盐	阴	11.7	N-十六烷基-N-乙基吗啉基乙基硫酸盐	阳	25~30
三乙醇胺油酸酯	阴	12.0	十二烷基硫酸钠	阴	约 40

按照表面活性剂在实际中的不同用途，要求分子中的亲水部分和疏水部分要有适当的比例。如果亲水基的亲水性太强，在水中溶解度太大，就不利于界面吸附。如若疏水性太强而亲水性太小，就不能溶于水。例如，在庚烷-水体系中，若以己酸钠 $C_5H_{11}COONa$ 为表面活性剂，由于它亲水性太强，疏水性不够，故不易吸附于界面上，因而不能有效地降低这一体系的界面张力。因此，要求分子中亲水基的亲水性和疏水基的疏水性要有一定的比例，即整体亲水性应适当。用下式表示表面活性剂分子的亲水性：

$$\text{亲水性} = \frac{\text{亲水基的亲水性}}{\text{疏水基的疏水性}}$$

由此式可看出，对相同疏水基，若亲水基不同则其亲水性也不同。例如，十二烷基磺酸钠的亲水性比十二烷基硫酸钠强。另一方面，当表面活性剂的亲水基相同时，疏水基越长，则亲水性就越差。例如，十八烷基磺酸钠比十二烷基磺酸钠难溶于水。因此，疏水基的疏水性可用疏水基的分子量来表示。

对于亲水基，由于种类繁多，不可能用分子量来表示其亲水性，因为每一种亲水基的亲水能力不同。然而，对于聚环氧乙烷类非离子表面活性剂而言，分子量越大则其亲水性就越强。故对非离子表面活性剂，一般可以用亲水基的分子量来表示其亲水性。

由于表面活性剂的分子结构所显示出来的亲水性可用 HLB 值表示，所以 HLB 值与表面活性剂用途之间的关系就显而易见了。表 12-4 表示 HLB 值范围与应用的对应关系。

表 12-4 表面活性剂的 HLB 值范围及其应用

HLB 值范围	应 用	HLB 值范围	应 用	HLB 值范围	应 用
1.5~3.0	消泡	7~9	润湿、渗透	13~15	洗涤
3.6~6.0	W/O 型乳化	8~18	O/W 型乳化	15~18	增溶

应当指出的是，上述 HLB 值与表面活性剂用途之间的关系只适用于非离子表面活性剂且也有偏差，因此不是惟一可靠的标准，还应参考表面活性剂的一些其他性质。表 12-5 表示乳化各种油相所需的 HLB 值。

表 12-5 乳化各种油相所需的 HLB 值

油 相	O/W 型乳状液 HLB 值	油 相	O/W 型乳状液 HLB 值	油 相	O/W 型乳状液 HLB 值
苯甲酚	14	十二醇	14	芳烃矿物油	12
月桂酸	16	四氯化碳	16	烷烃矿物油	10
亚油酸	16	苯	15	矿脂	7~8
蓖麻油酸	16	蓖麻油	14	松油	16
油酸	17	氯化石蜡	8	蜂蜡	9
硬脂酸	17	矿物油	14	石蜡	10
十六醇	15	羊毛脂 (无水)	12	棉籽油	7.5
癸醇	14	邻二氯苯	13	硅油	10.5
十三醇	14				

2. 某些表面活性剂 HLB 值的计算

HLB 值是实际应用中选择表面活性剂的一种参考依据, 因此如何求知 HLB 值就显得很重要。现简单介绍几种计算方法以供参考, 有的则可以直接查表得到。

(1) 非离子型表面活性剂

(a) 聚乙二醇类和多元醇类 其 HLB 值可按下式计算

$$\begin{aligned} \text{HLB 值} &= \frac{\text{亲水基的分子量}}{\text{表面活性剂的分子量}} \times \frac{100}{5} \\ &= \frac{\text{亲水基的分子量}}{\text{疏水基的分子量} + \text{亲水基的分子量}} \times \frac{100}{5} \end{aligned}$$

对石蜡, 由于没有亲水基, 所以 HLB 值 = 0; 对聚乙二醇, 由于没疏水基, 所以 HLB 值 = 20。因此, 非离子型表面活性剂的 HLB 值在 0~20 之间。

(b) 多元醇脂肪酸酯 其 HLB 值可按下式计算

$$\text{HLB 值} = 20 \left(1 - \frac{S}{A} \right)$$

式中 S 为酯的皂化值; A 为原料脂肪酸的酸值。皂化值代表整个分子大小, 酸值代表疏水基的大小, 都代表各自的倒数, 所以 S/A 是疏水基在表面活性剂分子中的质量分数、而 $(1 - S/A)$ 是亲水基在表面活性剂分子中的质量分数。例如, 甘油单硬脂酸酯的 $S = 161$, $A = 198$, 则 HLB 值 = $20 (1 - 161/198) = 3.8$ 。

(2) 离子型表面活性剂 对于离子型表面活性剂, 其 HLB 值的计算比非离子型表面活性剂的复杂。这是由于亲水基种类繁多、亲水性大小不同等所致。

1963 年 Davies 提出, 把表面活性剂的结构分解为一些基团, 每个基团对 HLB 值均有各自的贡献, 通过实验先测得各基团对 HLB 值的贡献, 称做“基团数”(一些基团的 HLB 基团数可从手册查到), 其中亲水基的为正值, 亲油基的为负值, 然后将各亲水、亲油基的 HLB 基团数代入下式中, 即可计算出表面活性剂的 HLB 值。

$$\text{HLB 值} = 7 + \sum (\text{亲水基的基团数}) + \sum (\text{亲油基的基团数})$$

只要对表面活性剂的化学结构熟悉, 就可以很方便地按上式算出 HLB 值, 但对聚环氧乙烷类非离子表面活性剂计算值略偏低。

(3) 混合表面活性剂 混合表面活性剂的 HLB 值一般可用加合的方法计算。

$$\text{HLB 值} = \frac{W_A \cdot \text{HLB}_A + W_B \cdot \text{HLB}_B + \cdots}{W_A + W_B + \cdots}$$

式中 W_i 、 HLB_i 分别为混合表面活性剂中 i 组分的质量分数和 HLB 值。

例：20% 石蜡与 80% 芳烃矿物油组成的混合物乳化所需的 HLB 值为 11.6。为乳化此混合油，需用 Span20 (HLB 值 = 8.6) 与 Tween20 (HLB 值 = 16.7) 的混合乳化剂，其比例为：63% Span20 和 37% Tween20。此混合体系的 HLB 值 = $8.6 \times 63\% + 16.7 \times 37\% = 11.59$ ，适于乳化上述混合油。还必须同样再实验一下其他具有同样 HLB 值的混合乳化剂，以确定最佳方案。

(三) 表面活性剂的溶解度与温度的关系

表面活性剂在水中的溶解性，其一般规律是：在一定温度下，溶解度随疏水基的碳链增长而降低。而对疏水基链长一定的表面活性剂，则因表面活性剂的类型不同而异。

1. 克拉夫特点

克拉夫特研究肥皂的溶解度发现，其溶解度随温度升高而增大。对离子型表面活性剂，当温度上升到某一数值后，溶解度急剧上升，有一个明显的突变点，如图 12-10 所示。这一突变点相应的温度称为克拉夫特温度（或叫做克拉夫特点）。高于此点时，则由于已经溶解的表面活性剂离子形成了胶束，出现胶束效应使溶解度急剧上升，而此点的表面活性剂溶解度，即该点的临界胶束浓度。一般离子型表面活性剂应在克拉夫特点以上使用。所以对离子型表面活性剂的溶解度随着温度的升高而增大。

由图 12-10 可以看出，同系物中碳原子数越多，溶解度越低，克拉夫特温度越高。

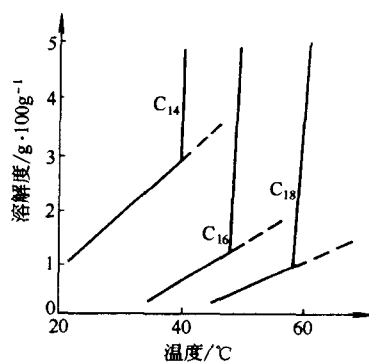


图 12-10 烷基磺酸钠溶解度与温度的关系

2. 浊点

对非离子型表面活性剂，特别是聚环氧乙烷类表面活性剂来说，情形就大不相同。它们一般在温度低时易溶于水，成为澄清的溶液。温度升高溶解度降低。当温度升高到一定程度后（对每一种表面活性剂不同）表面活性剂水溶液变浑浊，继而表面活性剂会析出、分层。浊点是非离子型表面活性剂的一个特性常数。非离子型表面活性剂分子中，具有亲水性的聚环氧乙烷基或羟基能溶于水，但在水中不电离，这是因为聚环氧乙烷基—(OCH₂CH₂)—及羟基—OH 中的氧原子都有可能与水分子形成氢键。图 12-11 是聚环氧乙烷类非离子型表面活性剂溶于水的过程机理。非离子型表面活性剂的聚环氧乙烷基在无水状态时为锯齿形，而溶于水后则主要呈曲折形，曲折形的分子链中亲水的氧原子都置于链的外侧，而疏水的 CH₂—则在内侧，其整体恰如一个大的多氧亲水基。醚键中的氧原子与水分子的氢原子以弱的化学结合力形成氢键，因而能溶于水。

然而氢键键能较小，所以醚键氧原子与水分子的结合力比较松弛。如果将聚环氧乙烷类非离子表面活性剂的水溶液加热，随着温度的上升，结合的水分子则由于热运动而逐渐脱离，因而亲水性也逐渐降低而变为不溶于水，以致开始的透明溶液变成浑浊的液体。而当冷却时又恢复为透明溶液。非离子型表面活性剂溶液由透明变浑浊和由浑浊变透明的平均温度称为浊点。

非离子表面活性剂水溶液的浊点明显受表面活性剂的分子结构和共存物质的影响。疏水基相同、氧乙烯基数不同的非离子表面活性剂，其浊点随着氧乙烯基数的增加而升高，但也不是无止境升高，一般在 100℃ 以上浊点上升就比较缓慢。对于有相同氧乙烯基数而疏水基

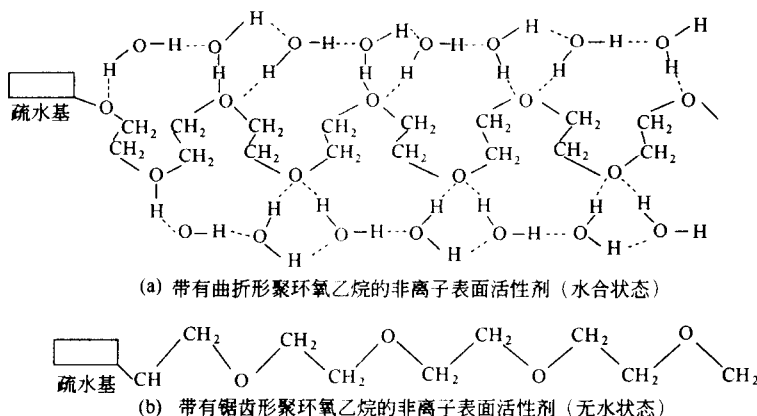


图 12-11 聚环氧乙烷类非离子型表面活性剂溶于水的过程机理

不同的非离子表面活性剂，疏水基碳原子数越多，则其浊点越低。

此外，浊点还受到外加电解质、离子型表面活性剂、有机物等共存物的影响。在室温下（20~25℃），非离子型表面活性剂的溶解度最大，离子型表面活性剂的溶解度较小。而在碳链相同的离子型表面活性剂、季铵盐类阳离子表面活性剂的溶解度较大。

对两性表面活性剂，也以正离子部分为季铵盐的溶解度最大。

（四）生物降解性

生物降解性是有机化合物因受微生物作用而转化为细胞物质，同时分解成可为能源利用的、没有公害的二氧化碳和水等物质的一种性质。生物降解性也称为生物分解性能。

表面活性剂在使用后，其残余量随工业废水而排出，释放到自然环境中，会造成环境污染。而对污染的消除主要靠自然界微生物对其分解（即通过生物降解）。因此，使用表面活性剂时应尽可能选择容易生物降解的表面活性剂。

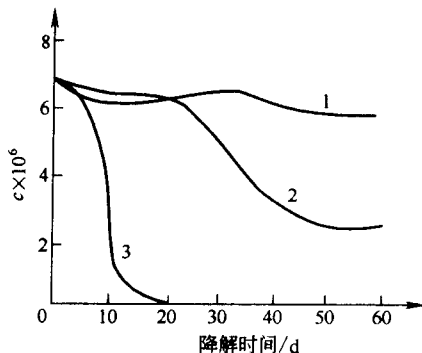


图 12-12 烷基苯磺酸钠的生物降解

在阴离子型表面活性剂中，对于烷基苯磺酸钠，含直链的易于生物降解，其烷基中端基为三甲基取代者最不易降解。有支链者次之。图 12-12 表示几种不同表面活性剂的生物降解性，其中曲线 1 为端基为三甲基取代基者；曲线 2 为有支链者；曲线 3 为直链烷基苯磺酸钠。由图可看出，表面活性剂的烷基上有分支，则其生物降解性就远比直链烷基者差。在直链烷基苯磺酸钠中，含 $C_6 \sim C_{12}$ 烷基者的降解速度快，而大于 C_{12} 的直链烷基苯磺酸钠对微生物活性的抑制比较显著。苯基在末端的伯碳烷基苯磺酸钠，对位异构体比邻位异构体的降解速度快。因此，商品烷基苯磺酸钠洗涤剂以对十二烷基苯磺酸钠为主。

对于其他阴离子表面活性剂，如烷基硫酸钠及烷基磺酸盐（钠），也是直链的比支链的较易生物降解。

非离子型表面活性剂的生物降解包括碳氢链及聚环氧乙烷链两部分。碳氢链部分的降解规律亦是支链的比直链的降解困难。烷基部分所带支链越多，则越不容易降解。酚基对降解影响很大，聚环氧乙烷链越长，降解性越差。含有芳基的表面活性剂，其生物降解比仅有脂肪基的表面活性剂更困难。目前，烷基苷被认为是生物降解性最好的一类非离子表面活