



Principles of
Surfactant Action

表面活性剂 作用原理

赵国玺 朱玮瑶 著



中国轻工业出版社

国家科学技术学术著作出版基金资助出版

表面活性剂作用原理

赵国玺 朱玳瑶 著



中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂作用原理/赵国玺,朱玮瑶著. —北京:
中国轻工业出版社, 2003. 1
ISBN 7-5019-3749-4

I. 表… II. ①赵…②朱… III. 表面活性剂
IV. TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 049918 号

责任编辑:李颖 劳国强 责任终审:劳国强 封面设计:张歌明
版式设计:丁夕 责任校对:燕杰 责任监印:吴京一

*

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>

联系电话:010-65241695

印 刷:北京工大印刷厂

经 销:各地新华书店

版 次:2003年1月第1版 2003年1月第1次印刷

开 本:850×1168 1/32 印张:24.25

字 数:660千字 印数:1—3000

书 号:ISBN 7-5019-3749-4/TQ·268

定 价:50.00元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

前 言

表面活性剂是一大类有机化合物。它们的性质极具特色,应用极为灵活、广泛,有很大的实用价值和理论意义。可以说,它们古老而年轻。最早的表面活性剂——肥皂,已有几千年的历史,早已为人们所熟知。就是合成表面活性剂,现在也成为家喻户晓的日用化学品和广泛应用的工业“助剂”。表面活性剂分子在溶液中和界面上可以自行结合形成分子有序组合体,从而在各种重要过程,如润湿、铺展、起泡、乳化、加溶、分散、洗涤中发挥重要作用。两亲分子有序组合体是一种超分子结构,具有至少一维的纳米尺度,属于当今引起极大兴趣的介观世界。表面活性剂聚集体在 20 世纪 20 年代被首次发现,但并未引起足够的重视,属于“被遗忘了的尺度的世界”(Wo. Ostwald 语)。随着现代科学技术的发展,介观尺度物质的神奇特性被认识,并激起极大的科学热情。近期,表面活性剂在生命科学、能源科学、信息材料以及许多现代高新技术发展中发挥了重要作用,成为物理、化学、生物三大基础学科和许多技术部门共同关心的领域。基于表面活性剂在人民生活、科学发展和技术创新中的重要作用,对表面活性剂作用原理的了解已是各个有关领域科技人员的共同需要。本书以作者近半个世纪的研究成果及经验体会为基础,力图结合近 20 年来表面活性剂科学的高速发展,阐述表面活性剂作用的物理化学原理。

本书的内容安排的原则是:在比较全面、系统地介绍表面活性剂的表面与胶体化学的基础上,阐述其广泛应用的原理。全书共分十五章。前三章介绍表面活性剂的基本概念与基本方法:表面活性与表面活性剂,表面活性剂溶液的基本特性,表面张力与表面自由能,疏水效应,表面活性剂的结构与类型,以及作为表面活

性剂特性研究的基础数据——液体表面张力——的测定方法等。第四、五、六章介绍表面活性剂的界面化学与胶体化学性质——在各种界面上的吸附和在溶液中形成有序组合体的特性。这是认识表面活性剂本质和作用的基础。鉴于理论和实践上的重要性,第七章特别加强论述了混合表面活性剂体系的基本性质。第八章介绍一般不溶物单分子膜,并叙述了表面活性剂不溶膜的一些性质,以及固体表面上的超薄膜——LB膜。第九章到第十四章介绍了表面活性剂的一些应用基础性质,介绍了润湿、起泡、乳化、加溶、微乳化、分散及洗涤等作用,进而讨论表面活性剂在其中的作用原理。最后一章试图总结表面活性剂结构(包括聚集体结构和其再聚集结构)与性能关系的一些规律,以便作为实际应用中选定配方和工艺条件的理论依据。

本书主要介绍基础知识,但力图兼顾新近的发展,并列出有关参考文献,以便读者查阅。尽管我们怀着赤子之心和为祖国的科技发展尽绵薄之力的愿望,在内容和章节的安排和写作上精心尽力,但孔窥管见,疏漏错误在所难免。如蒙指正,则为幸甚。

目 录

第一章 绪论	(1)
1.1 表面活性剂	(1)
1.2 表面活性剂科学	(5)
1.3 表面张力与表面自由能	(7)
1.4 弯曲液面两侧压力差	(12)
1.5 表面活性与表面活性剂结构特征	(15)
1.6 表面活性剂溶液特性	(18)
1.7 疏水效应	(23)
参考文献	(25)
第二章 表面活性剂的类型	(27)
2.1 阴(负)离子表面活性剂	(27)
2.2 阳(正)离子表面活性剂	(35)
2.3 非离子表面活性剂	(38)
2.4 两性表面活性剂	(48)
2.5 一些特殊表面活性剂	(51)
参考文献	(60)
第三章 表面活性剂溶液的表(界)面张力	(64)
3.1 液体表面张力的测定	(64)
3.2 表面张力曲线	(81)
3.3 表面活性剂降低水表面张力的能力与效率	(86)
3.4 动表面张力	(86)
3.5 液液界面与界面张力	(95)
3.6 表面活性剂溶液的界面张力	(97)
3.7 超低界面张力	(99)

参考文献	(102)
第四章 表面活性剂在溶液表面和液液界面上的吸附	(105)
4.1 吸附现象	(105)
4.2 Gibbs 吸附公式	(106)
4.3 表面活性剂在溶液表面上的吸附等温线	(112)
4.4 非离子型表面活性剂在溶液表面的吸附	(115)
4.5 离子型表面活性剂在溶液表面的吸附	(119)
4.6 吸附层结构与状态	(125)
4.7 表面活性剂溶液表面吸附热力学函数	(132)
4.8 表面活性剂降低表面张力原理	(135)
4.9 溶液表面吸附速度	(138)
4.10 表面活性剂在液液界面上的吸附	(141)
4.11 吸附层的动力性质	(147)
参考文献	(149)
第五章 表面活性剂在固液界面上的吸附	(152)
5.1 吸附量及其测定	(152)
5.2 吸附等温线	(157)
5.3 影响表面活性剂在固体上吸附的因素	(166)
5.4 吸附机理	(176)
5.5 吸附等温线公式	(183)
5.6 通用吸附等温线公式	(186)
5.7 通用吸附等温线公式对实际体系的应用	(189)
5.8 表面胶团与表面反胶团	(193)
5.9 吸附层的组成和状态	(196)
5.10 混合表面活性剂溶液中的吸附	(200)
5.11 表面活性剂吸附对固体性质的影响	(208)
参考文献	(220)
第六章 表面活性剂有序溶液	(225)
6.1 分子有序组合体与有序溶液	(225)

6.2	胶团	(226)
6.3	临界胶团浓度及其测定	(242)
6.4	表面活性剂的化学结构对临界胶团浓度的影响	(250)
6.5	无机盐和温度对临界胶团浓度的影响	(263)
6.6	胶团热力学简介	(272)
6.7	胶团形成的动力学	(285)
6.8	双分子层	(287)
6.9	囊泡	(291)
6.10	液晶	(297)
6.11	表面活性剂水体系相行为	(301)
6.12	表面活性剂非水溶液与反胶团	(305)
	参考文献	(321)
第七章	混合表面活性剂体系	(330)
7.1	理想混合体系和非理想混合体系	(331)
7.2	离子表面活性剂与非离子表面活性剂混合体系	(344)
7.3	正、负离子表面活性剂混合体系	(356)
7.4	长链极性有机物与离子表面活性剂混合体系	(383)
7.5	碳氟、碳氢链表面活性剂混合体系	(397)
7.6	强水溶性极性有机物添加剂	(410)
7.7	表面活性剂与水溶性大分子的相互作用	(416)
7.8	增效作用理论	(437)
	参考文献	(439)
第八章	不溶物单分子膜	(446)
8.1	不溶物单分子膜	(446)
8.2	不溶物表面膜的形成	(447)
8.3	不溶物表面膜的特性与研究方法	(450)
8.4	$\pi - A$ 曲线与不溶膜的类型	(462)
8.5	影响膜的性质和状态的因素	(467)
8.6	表面活性剂的不溶膜	(470)

8.7	混合不溶膜	(474)
8.8	LB 技术与 LB 膜	(478)
8.9	不溶膜的一些应用	(481)
	参考文献	(487)
第九章	润湿作用	(490)
9.1	润湿过程	(491)
9.2	接触角与润湿方程	(493)
9.3	接触角的测定	(495)
9.4	接触角滞后	(503)
9.5	固体表面不均匀性和表面粗糙度对 润湿性质的影响	(505)
9.6	固体的润湿性质	(508)
9.7	表面活性剂对润湿性的影响	(513)
9.8	固体表面能估算	(515)
9.9	固体粒子在界面上的位置与浮选	(520)
9.10	动润湿	(522)
9.11	胶片涂布过程的润湿与铺展	(524)
9.12	纺织物的润湿	(529)
	参考文献	(532)
第十章	泡沫	(535)
10.1	泡沫的形成与结构	(535)
10.2	泡沫的稳定性	(537)
10.3	泡沫性能的测量	(548)
10.4	泡沫的应用	(551)
10.5	消泡	(555)
	参考文献	(561)
第十一章	乳状液	(562)
11.1	乳状液的形成与一般性质	(562)
11.2	乳状液的类型与影响因素	(567)

11.3	乳状液的稳定性	(572)
11.4	细小乳状液	(583)
11.5	破乳	(584)
	参考文献	(587)
第十二章	加溶与微乳	(589)
12.1	加溶作用	(589)
12.2	加溶的方式	(590)
12.3	表面活性剂的加溶能力	(593)
12.4	影响加溶能力的因素	(594)
12.5	反胶团的加溶作用	(602)
12.6	加溶作用对表面活性剂体系性质的影响	(604)
12.7	胶团催化	(606)
12.8	其它两亲分子有序组合体中的加溶	(612)
12.9	微乳状液	(618)
12.10	微乳状液的结构与类型	(621)
12.11	微乳状液的形成	(626)
12.12	微乳体系的界面张力与稳定性	(632)
12.13	微乳状液的应用	(634)
	参考文献	(637)
第十三章	分散作用	(644)
13.1	分散体系的稳定性	(645)
13.2	表面活性剂的分散作用	(651)
13.3	分散体的聚沉和絮凝	(652)
13.4	表面活性剂的化学结构与分散作用关系	(657)
	参考文献	(662)
第十四章	洗涤作用	(663)
14.1	洗涤作用的基本过程	(663)
14.2	污垢的去除	(665)
14.3	影响洗涤作用的一些因素	(672)

14.4	助洗剂	(681)
14.5	干洗	(686)
14.6	表面活性剂的自组与洗涤	(686)
	参考文献	(691)
第十五章	表面活性剂结构与性能关系	(694)
15.1	表面活性剂各种类型的一般特性	(694)
15.2	表(界)面张力的降低	(698)
15.3	表面活性剂水溶液的最低表面张力	(713)
15.4	表面活性剂的亲水性	(726)
15.5	表面活性剂亲水基的位置与性能	(737)
15.6	表面活性剂疏水基结构中分支的影响	(743)
15.7	分子大小的影响	(744)
15.8	疏水基种类与性质	(747)
15.9	表面活性剂的生物降解	(750)
15.10	表面活性剂的其它一些性质	(754)
	参考文献	(759)

第一章 绪 论

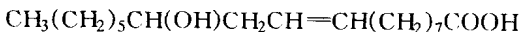
1.1 表面活性剂

表面活性剂是一大类有机化合物,它们的性质极具特色,应用极为灵活、广泛,有很大的实用价值和理论意义。表面活性剂一词来自英文 surfactant。它实际上是短语 surface active agent 的缩合词。在欧洲,特别是有关的工业界和应用技术人员则常用 tenside 来称呼此类物质。那么,究竟什么是表面活性剂呢?就这两个英文词的词义来看,它暗示表面活性剂具有两种特性:a.活跃于表(界)面;b.改变表(界)面张力。实际上,它在加入很少量时即能大大降低溶剂的表(界)面张力(一般以水为标准溶剂),改变体系的界面组成与结构,成为人们改变界面性质以适应各种要求的重要手段。不仅如此,表面活性剂在溶液中到达一定浓度以上,会形成分子有序组合体^[1],从而产生一系列重要功能。因此,我们可以说:表面活性剂是这样一种物质,它活跃于表面和界面上,具有极高的降低表、界面张力的能力和效率;在一定浓度以上的溶液中能形成分子有序组合体,从而具有一系列应用功能。表面活性剂的这些特性不仅在生产和生活中有重要应用,而且与生命活动本身密切相关,成为研究生命现象的奥秘和发展仿生技术极有价值的体系,因而受到广泛的重视。英国著名界面化学家 Clint 曾以幽默的语言说明表面活性剂的重要性。他说,冰淇淋是我们最喜爱的食物;有了洗涤剂我们的生活才能如此美好。若没有表面活性剂,这两样东西都不会有。这真是太可悲了。但是,如果真的没有了表面活性剂,也不会有人为没有冰淇淋和洗涤剂而哭泣。因

为,没有表面活性剂,人也没有了^[2]。

人类认识表面活性剂是从洗涤剂开始的。在历史上的一段时间内,洗涤剂,甚至皂,就作为表面活性剂的同义词而使用。洗涤剂的起源已久远得无法考证。最早使用的是皂,即羧酸的碱金属盐类。据记载,幼发拉底河流域的苏美尔人早在公元前 2500 年、腓尼基人在公元前 600 年就知道用羊油和草木灰制造肥皂的方法——将两者共沸^[3]。山羊油中的甘油三羧酸酯,简称三甘酯,经碱水解形成羧酸盐、单甘酯(甘油单羧酸酯)、二甘酯(甘油二羧酸酯)和甘油。此方法传给了罗马人。在罗马时代的庞贝遗址中就发现了制皂的遗迹,还有制成的仍可以使用的皂。到 13 世纪就出现了商品肥皂^[4,5]。我们中华民族有着独立的、辉煌的古代文明,同样也发展了自己的早期洗涤剂。最晚在周代(公元前 800 年左右)已经知道利用草木灰洗衣服,并且有文字记载。《礼记》中就写有“冠带垢和灰请漱,衣裳垢和灰请澣”,记录了前人用草木灰洗涤衣帽的实践。到魏晋时期有了两种独特的洗涤剂:皂角和猪胰。前者来自植物,是落叶乔木皂角树的果实。其中含有丰富的、带有疏水配基的多糖类化合物,叫做皂苷。后者是由猪的胰脏制得的。它含有多种消化酶,可以分解脂肪、蛋白质、淀粉等污物^[6]。这两种洗涤剂在中华大地长期使用上千年,直到清朝末年、乃至民国时期,西方制皂术传入我国,国人改用肥皂(当时称为“洋胰子”)以前都一直在使用。大约在 1890 年上海才有了第一家生产肥皂的工厂。究其原因,当然主要由于中国现代工业和科学技术发展缓慢所致。不过,这两种洗涤用品确有其先进之处。20 世纪 80 年代和 90 年代,国际表面活性剂和洗涤剂行业有两个新潮:一为使用新型表面活性剂烷基多苷,它具有良好的应用性能、生物相容性、环境相容性和原料可再生性。而中国人用了上千年的皂角就属于这一类。另一个新潮是使用多种酶制剂——脂肪酶、蛋白酶、淀粉酶、纤维素酶等,以分解各种污物,达到前所未有的洗涤效果。而我们的祖先在 1000 年以前就应用了这个原理,创造出猪胰洗涤剂。

从世界范围来说,直到 1850 年,肥皂一直是用手工方法大量生产并使用的惟一表面活性剂。正是在 19 世纪中叶,一方面肥皂开始实现工业化大生产,另一方面也出现了化学合成的表面活性剂。实际上,这是由于纺织工业的发展,在原料处理和染色过程中要求良好的洗涤剂和润湿剂的结果。应用中发现肥皂存在致命的弱点:不耐硬水、不耐酸。在天然水中会产生皂垢、形成沉淀,影响使用效果。这时它不仅失去洗涤和润湿功能,而且会粘在衣物上反而成了污物。为解决这个问题,发展出第一个磺化油——土耳其红油。这是蓖麻油与硫酸反应的产物^[7,8]。蓖麻油为蓖麻油酸的三甘酯。蓖麻油酸的分子式为



它与硫酸反应时既可使第十二个碳原子上的羟基反应生成硫酸基,也可发生双键加成反应在以双键相连的两个碳上分别形成羟基和磺酸基。此产品之所以叫做土耳其红油,是因为它首先被用作染羊毛地毯的土耳其红染料(茜草)的染色助剂。但是,由于三甘酯水解及硫酸化时有多种产物,其中仍有不耐酸及硬水的脂肪酸盐存在,故当时的土耳其红油的性能仍然欠佳。后来又发展了深度磺酸化技术,改进产品质量。

大约到 19 世纪末 20 世纪初,石油工业有所发展以后,在精制石油时用硫酸处理石油得到蜡和萘的磺化混合物,呈蓝黑色,统称为石油磺酸。其中溶于酸中的呈绿黑色,用碱中和得到石油磺酸皂,具有良好的水溶性,被称为绿油。这是第一个从矿物原料制得的洗涤剂^[9]。

以上所说的洗涤剂都是来自油脂。皂和土耳其红油是以动植物油脂为原料,而绿油是以矿物油为原料。第一次世界大战期间,德国油脂缺乏,需寻找非油脂产品的洗涤剂。由于德国煤炭产量颇丰,于是转向开发煤焦油衍生物,从而发展了短链烷基萘磺酸盐类表面活性剂。主要是丙基萘磺酸盐、丁基萘磺酸盐……癸基萘磺酸盐,统称为 Nekaal。因其皆为固体粉末,而且水溶液润湿性能

较好,故中文译作拉开粉。通常是1~3个烷基取代的萘磺酸盐混合物^[10]。

绿油及拉开粉这两种从矿物原料生产的表面活性剂的洗涤性能并不很好,故很少用作洗涤剂。不过,它们确实改善了耐酸和耐硬水的能力,并且由此开始了表面活性剂工业的蓬勃发展。

1920—1930年期间脂肪醇硫酸化制成烷基硫酸盐(又称为脂肪醇硫酸盐)变得普遍起来。20世纪30年代,长链烷基芳基(苯基)磺酸盐出现于美国。两者皆有良好的洗涤性能。第二次世界大战结束后,烷基苯磺酸盐几乎独占洗涤剂领域,而烷基硫酸盐则主要用于香波和化妆品等个人卫生用品。

第一次世界大战德国战败后,开发出乙二醇衍生物和聚乙二醇 $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 衍生物产品。聚乙二醇与多种有机化合物,包括醇、醛、酸、胺、酰胺等结合,可形成多种具有优良性能的非离子型表面活性剂。特别在二次世界大战以后,从石油得到了廉价的乙烯,并发展了乙烯氧化生成环氧乙烷和聚氧乙烯化技术,非离子表面活性剂的生产和应用迅速发展,成为表面活性剂市场的重要角色,大大促进了液体洗涤剂的发展^[11]。

近半个世纪中,随着生产和生活水平提高,对洗涤剂的要求也越来越高。例如,要求洗涤剂洗涤效率高,对皮肤和粘膜的刺激性小,同时对织物和头发具有柔软功能,对环境不造成污染,易于生物降解等等。由此发展出多种类型的数百种表面活性剂商品。不仅如此,表面活性剂科学与技术的发展加深了对表面活性剂性质和功能的认识,表面活性剂的应用范围不断扩大。虽然现在洗涤剂仍然是表面活性剂的应用大户,但是洗涤剂早已不能作为表面活性剂的同义词。从应用的角度来看,表面活性剂已作为乳化剂、润湿剂、起泡剂、加溶剂、分散剂、减水剂、织物柔软剂、催化剂、防水剂、防污剂、润滑剂、防酸雾剂、防尘剂、防腐剂、铺展剂、增稠剂、透膜剂、浮选剂、流平剂、防结块剂、抗静电剂、表面改性剂等数十种功能试剂而应用于许许多多传统工业和高新技术领域。它们虽

然并不是各工业产品的主体,但却能在各种产品的生产中起到画龙点睛的作用。

1.2 表面活性剂科学

人类的日常生活,各类生产活动,多种科学和技术的进步对表面活性剂的品种和性能提出越来越高的要求,促使表面活性剂科学不断发展,迄今方兴未艾。表面活性剂科学可分为两大部分:表面活性剂合成化学和表面活性剂物理化学。

前者研究各种表面活性剂的合成方法和生产技术。迄今已发展出阴离子型、阳离子型、非离子型、两性型、混合型、聚合型、氟表面活性剂、硅表面活性剂等多种类型的几百种表面活性剂。对同一产品还发展了使用不同原料的多种合成路线和方法。最近又出现了双头型(Bola-)和双子座型(Gemini)等新型表面活性剂。

表面活性剂物理化学研究表面活性剂性能、作用的规律和原理。它起始于表面活性剂溶液表面张力的研究。文艺复兴时代,人们已注意到液体存在表面张力。早在 19 世纪以前,就知道一些物质会降低水的表面张力,也观察到一些物质在水面成膜的现象。19 世纪中有了多种测定液体表面张力的方法,提供了定量地研究溶液表面张力的条件。在此基础上,20 世纪初(1908)Szyszkowski 导出了表面活性物质水溶液表面张力随浓度变化关系式,这就是沿用至今的 Szyszkowski 公式。19 世纪末,Gibbs 从热力学原理导出了著名的 Gibbs 吸附公式。这标志着人类对表面活性物质在溶液表面的吸附不仅有定性的认识,而且有了定量处理的方法。Gibbs 公式极好地体现出理论的预见性。它实际上超前于那个时期的科学实验。对 Gibbs 吸附公式的研究、验证和应用成为此后一段时间内表面活性剂物理化学研究的重要内容之一。这个时期大致从 20 世纪 20 年代到 70 年代,约持续了半个世纪之久。Gibbs 吸附公式至今仍被广泛应用。在此基础上,发展了表面活

性剂在各种界面上的吸附规律,吸附层结构,吸附分子定向排列,吸附层状态与状态方程,吸附热力学,不溶物单分子膜,双分子膜,液膜,膜上化学反应与物理过程等研究领域。近 30 年中,计算机和各种科学理论与实验技术的发展使此领域的研究向分子水平推进而不断深化。这些研究成果又推动表面活性剂在各方面的应用,使之不断推陈出新。

表面活性剂物理化学的另一个重要内容是关于它的溶液结构和性能。早在 1899 年,德国科学家 Krafft 就报导了此类物质的特殊溶度现象,即存在所谓的 Krafft 点。这实际上是表面活性剂溶液中形成聚集体结构所引起的一种现象。但是,发现表面活性剂溶液中存在聚集体并开创了这一重要的研究领域的,应该说是英国科学家 McBain。20 世纪 20—30 年代,McBain 和他的学生们通过对溶液依数性质的大量研究,发现在一定浓度以上,有机酸盐溶液的渗透压、电导等依数性质便显著小于相同浓度的无机盐溶液。还发现此水溶液可以溶解原本不溶于水或微溶于水的有机物。在大量实验工作的基础上,他们提出了胶团假说,创造了全新的科学名词:胶团(micelle)和加溶(solubilization)。虽然他们的科学创新不能为当时的学术权威所接受,而遭到强烈的批判,但实践和时间不仅证明它是正确的,而且证明它具有强大的生命力和重要的科学意义。迄今 80 年来,此领域不断发展,新发现、新成果层出不穷,已从一个简单的胶团概念发展出多种形态的超分子结构,包括球形胶团、碟形胶团、棒状胶团、层状胶团、层状液晶、六方液晶、立方液晶、双分子膜、单室囊泡、多室囊泡、胶团聚集相、囊泡聚集相以及微乳状液。此类体系显示多种多样的相行为、物理化学性质和应用功能。针对这些特殊结构和性质发展出了各种实验的和理论的研究方法,从不同角度建立了多种理论,形成了内容丰富而引人入胜的科学领域。这些成果为众多的科学和技术领域提供了具有理论意义的模型体系和具有实际意义的功能体系。特别是近 10 年来,人们越来越清楚地认识到,这类体系是物质存在的重要