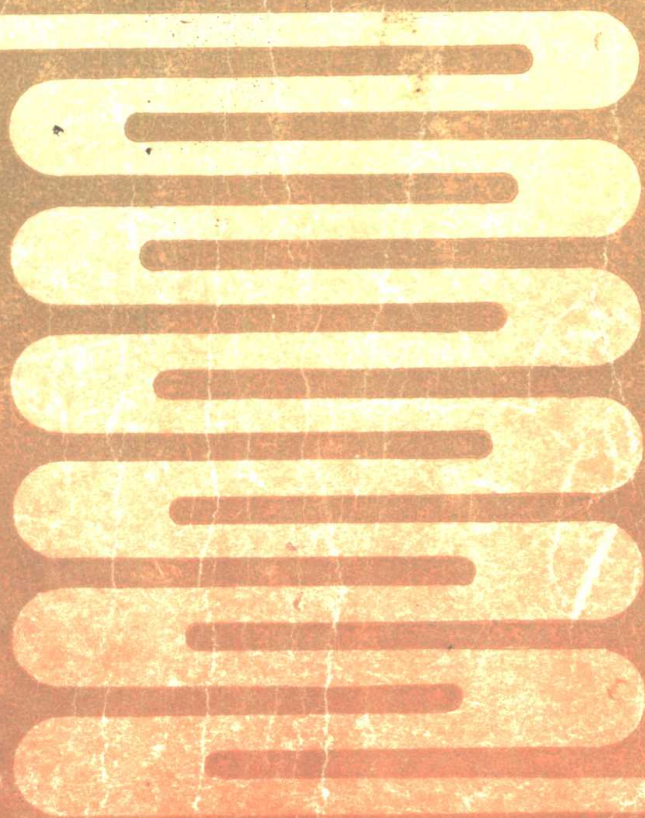


精细化工丛书

# 表面活性剂的 合成与应用

刘德荣 编



四川科学技术出版社

# 表面活性剂的合成与应用

刘德荣 编著

四川科学技术出版社

1987年·成都

责任编辑：洪荣泽

封面设计：吕小晶

技术设计：李蓉君

## 表面活性剂的合成与应用

刘德荣 编著

---

四川科学技术出版社出版

(成都盐道街三号)

四川省新华书店发行

德阳报社印刷厂印刷

统一书号：15298.286

---

1987年5月第一版 开本787×1092毫米 1/32

1987年5月第一次印刷 字数220千

印数1—3,590册 印张14.25

定价：3.15元

## 内 容 提 要

本书比较详细地介绍了阴离子型、阳离子型两性离子型、非离子型、高分子型、氟素型、有机金属型和反应型等表面活性剂的合成，基本性质及其在纺织、医药工业、化妆品、食品、农药、肥料、涂料、土壤改良、选矿、机械、金属加工、造纸、皮革、橡胶、塑料、照相、颜料、石油采掘、陶瓷、洗涤剂等行业中的实际应用。收集的资料广泛，取材新颖，内容基本反映了表面活性剂的现代国际水平，可供从事轻工、冶金、化工、食品、土木建筑、机械、石油开采等行业的科技工作者、工程技术人员及院校师生阅读和考参。

## 序 言

半个世纪以来，随着科学技术的日新月异，表面活性剂的研究和生产得到了飞速发展。目前，表面活性剂的应用已遍及国民经济各个领域，广泛用于纤维、医药品、化妆品、食品、农药、肥料、涂料、矿业、机械、金属加工、造纸、皮革、橡胶、塑料、照相、颜料、石油开采等行业，成为工、农业生产，尖端科学技术和人民生活不可缺少的重要组成部分，被称之为“工业味精”。

表面活性剂之所以获得这样大的发展，原因有二。其一，是合成表面活性剂的原料来源丰富，除油脂、纤维素、淀粉、糖类等天然原料外，煤、石油和天然气也是合成表面活性剂的廉价原料。其二，是它在应用上具有优异的独特性能。例如在科学研究和生产技术上的许多难题，由于表面活性剂的使用，得到圆满的解决。

目前，表面活性剂的研究已涉及到生物化学、人体器官内的表面现象及活性剂表面处理。

比较系统的介绍表面活性原理，表面活性剂的合成方法、结构、性质及其应用是编写本书的宗旨。书中汇集了笔者于1982~1984年在日本所作的表面活性剂的研究成果及国际上新型表面活性剂的大量资料。本书取材广泛，内容新颖，基本上反映了表面活性剂的现代国际水平，为我国从事表面活性剂研究、生产和应用的科技工作者提供了新的信息

和资料。

本书在编写过程中，得到了日本京都大学小林四郎先生、三重大学贺来群雄先生、四川轻化工学院薛志序及国内许多同志的指点支持和帮助，在此谨向他们表示衷心感谢。

由于作者水平有限，书中缺点和错误在所难免，敬望读者批评指正。

**编 者**

1985. 12.

# 目 录

## 第一章 表面现象和表面活性剂

- 1·1 表面现象和表面张力..... 1
- 1·2 表面活性和表面活性剂..... 5
- 1·3 表面活性剂的亲水基及亲油基..... 6
- 1·4 表面活性剂的分类..... 8
- 1·5 表面活性剂的 HLB 值..... 11
- 1·6 胶束及增溶..... 15
- 1·7 影响表面活性剂特性的因素..... 20

## 第二章 表面活性剂的化学结构及其合成法

- 2·1 阴离子型表面活性剂..... 22
- 2·2 阳离子型表面活性剂..... 57
- 2·3 两性离子表面活性剂..... 104
- 2·4 非离子型表面活性剂..... 117
- 2·5 油溶性表面活性剂..... 135
- 2·6 高分子表面活性剂..... 138
- 2·7 氟素型表面活性剂..... 175
- 2·8 有机金属表面活性剂..... 181

2·9	反应型表面活性剂	192
-----	----------	-----

### 第三章 表面活性剂的稀薄溶液

3·1	表面活性剂的溶解性	221
3·2	表面活性剂稀薄溶液的表面活性	228
3·3	表面活性剂稀薄溶液的 CMC	231
3·4	胶束量	235

### 第四章 表面活性剂的性质

4·1	起泡和消泡作用	239
4·2	乳化作用	251
4·3	湿润和渗透作用	264
4·4	分散和凝聚作用	273
4·5	洗净作用	285
4·6	防腐蚀作用	297
4·7	润滑作用	313
4·8	带电防止作用	328

### 第五章 表面活性剂的应用

5·1	纺织工业	344
5·2	农业	376
5·3	造纸工业	382
5·4	洗涤剂工业	387
5·5	金属及机械工业	394
5·6	采矿业	396
5·7	皮革工业	398



5·8	日用化妆品工业·····	402
5·9	橡胶、塑料工业·····	416
5·10	颜料、涂料、墨水工业·····	422
5·11	土木建筑业·····	424
5·12	陶瓷工业·····	428
5·13	食品工业·····	429
5·14	石油、燃料工业·····	432
5·15	照相·····	435
5·16	发酵工业·····	438
5·17	公共卫生用表面活性剂·····	441

# 第一章 表面现象和表面活性剂

## 1.1 表面现象和表面张力

如果物质是凝聚体，它就必然要与其它的气体、液体或固体接触。凝聚体与气体的接触面称为表面，而凝聚体间的接触面称为界面，也可通称为界面或表面。按其接触方式，有气—液、液—液、液—固、气—固、固—固五种界面。

由于凝聚体界面上的分子与其内部分子所处的状况不同，因而表现出很多特殊的现象，这些现象称为表面现象。例如，落在荷叶上的雨滴与结在青草上的露珠都成球形；液体会沿着毛细管自动上升；由小管下滴的液体往往会附在管嘴上而不下落等都是我们熟知的表面现象。这些现象可用分子间的相互引力来解释。

图 1—1 中的横线 AB 表示液体与空气的界面， $m$ 、 $m'$ 、 $m''$  表示液体的分子。每个分子周围的小圆表示分子引力的范围。在液相中间的分子  $m$  从各个方向所受到的引力相互平衡，合力为零。分子  $m'$  离开表面的距离小于分子引力的半径，它从上面所受到的引力作用要比从下面所受到

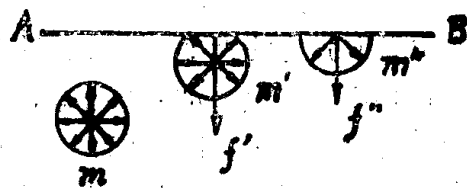


图 1—1 表面能发生示意图

的小。因为在气相中的分子浓度要比液相中的小得多，结果是分子 $m'$ 的合力不等于零，而是指向下方的 $f'$ 。作用在分子 $m''$ 上的引力只有下半圆的液体分子的作用力，它的合成力应为指向下方的 $f''$ 。显然 $f''$ 的值比 $f'$ 大。由此可见，液体表面的分子总是处在向液体内部拉入的引力作用之下。这就是液体在一定体积下具有最小表面的原因，也就是液滴之所以呈现球形的缘故。

液体表面的缩小既为自发过程，从热力学观点必将减少其总自由能。如依相反的过程，欲使液体产生新表面 $\Delta S$ ，就需要一定量的功 $A$ 。功的大小应当和表面积成比例：

$$-A = \gamma \Delta S$$

如表面 $\Delta S = 1 \text{ cm}^2$ ，则 $-A = \gamma$ ，故比例系数 $\gamma$ 可看作是单位表面的表面能，也就是在等温下形成 $1 \text{ cm}^2$ 新表面所需的可逆功。

$\gamma$ 的单位为 $\text{erg/cm}^2$ 。因为 $\text{erg} = \text{dyn} \cdot \text{cm}$ ，故 $\gamma$ 的单位可写作 $\text{dyn/cm}$ 。所以可将 $\gamma$ 看作是作用于界面每单位长度边缘上的力。从这一观点出发，又常将 $\gamma$ 称为表面张力或界面张力。

表面张力是物质表面的一种作用力，物质的表面性质基本上都与此有关。因此，研究物质的各种表面现象差不多都要从它的表面张力入手。

物质表面张力的大小，主要取决于物质自身和与其接触的另一物质，就气—液界面而言，当液体为醇、醛、酮等有机物质时，表面张力比较低。与此相反，当液体为无机酸、水银、水等无机液体时，表面张力比较大。一些液体的表面张力见表1—1。

表1-1

一些液体的表面张力

液 体	与液体接触的气体	(温度℃)	表面张力(dyn/cm)
水银	空 气	20	475.00
水	空 气	20	72.75
水	空 气	25	71.96
乙醇	空 气	0	24.30
乙醇	氯 气	20	22.50
辛烷	辛烷蒸气	20	21.70
苯	空 气	20	28.90
橄榄油	空 气	18	33.10

当液体中溶入不同种类物质时，液体的表面张力即发生明显的变化。例如水中溶入醇、酸、醛、酮等有机物质时，表面张力减小；溶入某些无机盐类时，表面张力会稍有增加。

液体的表面张力随温度而变化，温度升高，表面张力降低。温度下降，表面张力增大。表面张力和温度的依存关系式如下：

$$\gamma \left( \frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = K (T_c - T - 6)$$

式中：M为液体的分子量， $\rho$ 为密度， $T_c$ 为临界温度，T为液体所处的温度，K称为Eötvös常数。其单位为 $\text{erg}/^\circ\text{C}$ ，烃类液体的K值大约是 $2.1 \text{ erg}/^\circ\text{C}$ ，醇约为 $0.95 \sim 1.5$ ，酸约为 $0.90 \sim 1.70$ ，水约为 $0.87 \sim 1.21$ 。

液体表面的张力也随接触的另一物质而明显地变化。

表 1—2 是水和水银的表面张力随接触的物质不同而变化的情形。

表 1—2 水和水银的表面张力因第二相而改变的情形

第一相	第二相	$\gamma(\text{dyn/cm})$
水 银	水银蒸气	471.6
水 银	酒 精	364.3
水 银	苯	362.0
水	水 蒸 气	73.8
水	苯	32.6
水	戊 醇	4.42

测量液体表面张力的方法很多，最简单的方法是用 Du Nouy 张力测定仪来直接测定。此外，滴重法及最大气泡压力法也较常用。

测定固体表面张力的方法是测定劈开固体物质，产生一个新表面所需要的功。此外，也可由分子间力的计算来确定。一些固体物质的表面张力如表 1—3 所示。

表 1—3 一些固体物质的表面张力

物 质	结晶面	表面张力(dyn/cm)	测定方法
云母		2400~5400	劈开功
NaCl		150	劈开功
NaCl	100	189	分子间力的计算
NaCl	110	445	分子间力的计算
Na		170	分子间力的计算

## 1.2 表面活性和表面活性剂

研究证明，当在水中加入醛、酮、酸等有机物质时，它们在水中的分布是不均匀的，在液体表面层的浓度和液体内部层的浓度不同。这种改变浓度的现象称为吸附现象。使表面层的浓度大于液体内部浓度的作用称为正吸附作用。相反的作用称为负吸附作用。这种因表面正吸附而使液体表面张力降低的性质称为表面活性。凡能被正吸附并能因而降低溶液表面张力的物质称为表面活性剂。

特劳贝于1884年研究了同系有机物的表面活性。发现脂肪酸同系物的表面张力几乎相等。但对水的表面活性都随碳氢链的长度而增加得很快，即每增加一个 $\text{CH}_2$ 基团，表面活度增加3.2倍。这一关系称为特劳贝规则。在浓度不大时，表面张力的变化 $\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma$ ，并和溶液浓度成正比。对于浓度较大溶液的表面活性，可用希土可夫斯基经验式表示：

$$\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma = a/n(1 + bc)$$

式中： $\gamma_0$ 、 $\gamma$ 分别为纯溶剂和溶液的表面张力； $a$ 、 $b$ 为常数，各物质的 $a$ 大体相同，但常数 $b$ 则随物质而变化。

醛、酮、醇、酸等有机物质，为什么能使水的表面张力降低？为什么溶有这些有机化合物的溶液的表面活性、会随其碳链的长度而增加得很快呢？原来这些化合物由易溶于油类物质的亲油基（碳氢链部分），和易溶于水的亲水基（醛基、羰基、羧基、羟基等）所组成。亲水基对水有亲和性，

留在水中，而亲油基与水互相排斥，被逐出水面。结果是水的表面差不多完全为亲油性碳氢链所遮盖。这样一来，水—空气界面完全转换成了碳氢化合物—空气界面。从表1—1知，碳氢化合物—空气界面的表面张力是很低的。这就是为什么醛、酮、酸、醇等有机物能使水的表面张力降低的原因。还可以这样来解释，由于醛、酮、醇、酸等具有两性基团（亲油基和亲水基团），它们在水的表面上定向正吸附，自由能小的亲油基替换了自由能大的水分子。和纯水的场合相比，表面自由能显著减小，即表面张力显著下降。这种自由能减小的量随碳氢链的长度而很快地增加（服从特劳贝规则），因此表面活性随链长而增加。

和上述的醛、酮等相似，所有的表面活性剂都由亲水基和亲油基组成。如果亲水基的亲水性比亲油基的疏水性大，表面活性剂就溶于水。相反则易溶于油类。由这种亲水性和亲油性的平衡，可以合成从比较容易溶于水到很难溶于水的各种表面活性剂。表面活性剂从前一般都是以水为溶剂而被使用，但现在用矿物油，有机溶剂作溶剂的表面活性剂已越来越多，这类表面活性剂称为油溶性表面活性剂。前者则称为水溶性表面活性剂。

### 1.3 表面活性剂的亲水基及亲油基

表面活性剂都由亲水基及亲油基组成。组成表面活性剂的亲水基有下列几类：

1. 有机酸盐 羧酸盐 ( $-\text{COOM}$ )、硫酸酯盐

( $-\text{OSO}_3\text{M}$ )、聚醚型硫酸酯盐、亚磷酸盐〔 $=\text{O}_2\text{POM}$ 、 $-\text{OP}(\text{OM})_2$ 〕、磷酸盐〔 $=\text{O}_2\text{PO}(\text{OM})$ 、 $-\text{OPO}(\text{OM})_2$ 〕、磷酸盐〔 $-\text{PO}_2(\text{OM})$ 、 $-\text{PO}(\text{OM})_2$ 〕、聚醚型磷酸盐〔 $-\left(\begin{array}{c} \text{EO} \\ \text{EO} \end{array}\right)_n-\text{PO}(\text{OM})$ 、 $-\left(\text{EO}\right)_n-\text{PO}(\text{OM})_2$ 〕等。M为氢、碱金属及碱土金属， $\text{NH}_4$ 、胺、乙醇胺等。

2. 胺盐  $-\text{NH}_2 \cdot \text{HA}$ 、 $=\text{NH} \cdot \text{HA}$ 、 $\equiv\text{N} \cdot \text{HA}$  (HA为无机酸及有机酸)。

3. 季铵盐  $\equiv\text{N}^{\oplus}\text{R}'\text{X}^{\ominus}$ 、 $\equiv\text{N}^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{X}^{\ominus}$ 、  
 $\equiv\text{N}^{\oplus}\text{CH}_2\text{CH}(\text{O})\text{CH}_2 \cdot \text{X}^{\ominus}$ 、 $\equiv\text{N}^{\oplus}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \cdot \text{OH}^{\ominus}$ 、

$\equiv\text{N}^{\oplus}\text{R}' \cdot \text{R}'\text{SO}_4^{\ominus}$ 、 $^{\oplus}\text{N}(\text{C}_6\text{H}_5)_3 \cdot \text{X}^{\ominus}$ 、(X表示卤素、酸根等)。

4. 不解离的OH。

5. 醚键( $-\text{O}-$ ) 具有活性氢的 $-\text{OH}$ 、 $-\text{SH}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $=\text{NH}$ 、 $-\text{CONH}_2$ 、 $-\text{CONH}-$ 等和低级环状烷氧化物的加成物(主要是和环氧乙烷的加成物)。

6. 半极性键  $\text{O}:-$ 、 $\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ 、 $\equiv\text{P}\rightarrow\text{O}$ 、 $\equiv\text{As}\rightarrow\text{O}$ 。  
 组成表面活性剂的亲油基有下列几类：

- 1) 脂肪族烃基；
- 2) 芳香族烃基；
- 3) 侧链中具有脂肪族烃类的芳香族烃基；



4) 烃基的氢原子部分或全部被氟置换后的生成物;  
5) 烃基中导入Si、Ti、Sn、Ge、Zr等金属而成的特殊亲油基;

6) 在1、2、3类中导入一个以上的酯基(-COO-)、醚键(-O-)、酰胺基(-CONH-)、硫醚基(-S-)、硫代酰胺基(-SONH-)、磺酰胺基、脲素基(-NHCONH-)、氨基甲酸酯基(-OCON=)、酰基(RCO-)、烷氧基(RO-)、杂环等。

脂肪族烃基还可细分为直链脂肪族烃基及支链脂肪族烃基。

直链脂肪族烃基中有:天然油脂类(脂肪酸、高级醇等);矿物油类(石蜡烃、链烯烃、齐格勒合成醇)。

支链脂肪族烃基中有:聚合链烯烃、合成脂肪酸、合成仲醇等。

亲油基的疏水性的强弱顺序为:脂肪族(石蜡烃>链烯烃)>有侧链的芳香族>芳香族。具有弱亲水性基的亲油基的疏水性最小。而氟素化基及有机硅系的疏水性最大。

## 1.4 表面活性剂的分类

表面活性剂虽然都由种类繁多的亲水基和亲油基组合而成,但由于性能和价格的原因,通常使用的也不过百余种。

表面活性剂的分类方法很多,常按其化学构造、用途、性能,主要原料等进行分类。从化学合成来看,表1-4的分类法是现在最广泛使用的方法。