

77.825
SPZ

防锈切削乳化液的

实践与理论

防锈资料第二辑

上海浦江轴承厂翻印

一九七四·五

目 录

一、表面活性	3
(一) 表面自由能	7
(二) 界面张力	7
二、表面活性剂	11
(一) 溶液的表面性质	11
(二) 吉布斯吸附公式与胶束	15
1、吉布斯吸附公式	15
2、表面活性溶液的依数性	16
(三) 表面活性剂的几项重要作用及原理	18
1、润湿作用 2、起泡作用 3、加溶作用 4、乳化作用	19
(四) 表面活性剂的化学结构与性质的关系	25
(五) 表面活性剂的 H L B 值	27
(六) 表面活性剂的分类	32
三、油溶性缓蚀剂的作用及选择	34
(一) 油溶性缓蚀剂的作用机理	35
(二) 油溶性缓蚀剂的分类及选择物	40

1、高分子羧酸及其皂类 2、脂类 3、含硫的化合物·····	
4、含氮的化合物 5、含磷的化合物·····	40
(三) 油溶性缓蚀剂在乳化液中的作用·····	48
1、水置换性能 2、缓蚀剂的量·····	48
(四) 几种水溶性无机缓蚀剂·····	50
四、O/W型乳化液的形成、稳定与破乳·····	51
(一) 乳化液的物理性质·····	51
(二) O/W型乳化液的形成与稳定·····	53
(三) HLB概念的应用和钟形曲线·····	55
(四) O/W型乳化液的破乳·····	64
(五) 乳化剂的用量·····	65
五、金属切削乳化液·····	66
(一) 切削乳化液的作用·····	67
1、润滑作用 2、冷却作用 3、清洗作用 4、防锈作用···	67
(二) 乳化液的分类、组成及配制·····	71
1、分类 2、组成 3、配制·····	71
(三) 乳化液的选用·····	76
1、按切削速度、进刀量不同进行选择·····	76a
2、按加工精度进行选择·····	76a
3、按加材料不同进行选择·····	76a

4、按加工种类进行选择	77
六、防锈乳化油及液压乳化油	
附一、国内有关厂的生产表面活性剂	79
附二、防锈切削乳化液的规格、标准(讨论稿)	86
附三、国内有关防锈切削乳化液的配方	88

在金属机械加工中，广泛作为冷却润滑液是水包油型的乳化液。好的乳化液应具有良好的润滑、冷却、防锈、洗涤四个方面的作用。

在文化大革命前，各单位都选用所谓的皂化溶剂油，俗称肥皂水。其中食用植物油如菜油、豆油在皂化溶剂油中含量高达20%以上。这样的水乳液在上述四个方面均达不到要求，特别是防锈性在夏天如不及时擦洗，机床的铸铁道轨只要1—2小时就会浮盖一层黄锈，为此，同样影响了加工产品的工序间防锈。由于油中含有大量植物油，所以容易生霉发臭，乳化液循环使用的机床在夏天一般只能连续使用1—2周就必须重新更换。据初步估计仅上海市一年用以配皂化溶剂油就需耗用大约200万斤食用菜子油、南京某生产厂也因为食用菜油限制，停止了皂化溶剂油的生产。为此选用合成表面活性剂、综合利用石油加工副产品以代替食用植物油是符合毛主席关于“备战、备荒、为人民。”、“广积粮”的指示的，是有相当现实意义的。

文化大革命以来，选用新的防锈切削乳化油的工作在全国各地都开展了。上海、南京、苏州、武汉等不少石油加工厂已开始以商品向市场供应。新的乳化油的配方不仅节省了大量食用植物油，而且显著改善了防锈性能，由于不选用植物油所以乳化液的连续使用期在同样条件下可延长3—4倍，既节省了成本又减少了更换劳力。若在乳化油中适当地引进一些极压添加剂还能显著地提高润滑效果，提高刀具寿命，保证产品光洁度。总之新型的防锈切削乳化油比原有的皂化溶剂油是“多、快、好、省”的。

几年来，我们在乳化液的工作中常感到缺乏系统的知识，为此实践常局限于感性阶段。毛主席教导我们“感觉只能解决现象，理论才解决本质问题。”围绕着实践工作我们收集了一些关于乳化液的资料，特别是胶体化学中有关界面化学方面知识，其目的是想使今后工作能

上升到一定的理性阶段。但由于笔者实践、理论水平所限，所以必
不少谬误之处，望同志们指正。

在本文整理和付印工作中，承浦江轴承厂有关同志的大力支持。
在此表示感谢！

康 南

七四·四·二十四

一、表面活性:

油被水乳化时界面面积大大增加,例如将 10厘米^3 油分散在水中成为半径为 0.1μ 的小颗粒,界面面积约有 300米^2 ,即比原来界面增加了一百万倍。在此种情况下,表面及界面的特性即上升到非常重要地位,为此对表面活性作一讨论是十分必要的。

(一) 表面自由能:

物体表面分子和内部分子所处的境遇不同,因而能量也不相同。例如(图1—1)所示,对处在液体内部的分子A来说四周分子对它的力是相等的,彼此互相抵消,所以分子A在液体内部移动无需做功。而处在表面的分子B却不同,液体内部分子对它们吸引力大,而外部(普通情况下是空气)气体分子对它吸力小。也即表面层分子受到向内拉力。所以液体表面都有自动缩小趋势。假如,把一个分子由内部迁移到表面就需要对抗吸力做功,也就是说:表面分子能量比内部分子为大。增加一个体系的表面需做功,也就增加了体系的总能量。一般体系表面面积不大,可以不考虑,但在高度分散体系中表面的性质就有决定意义。

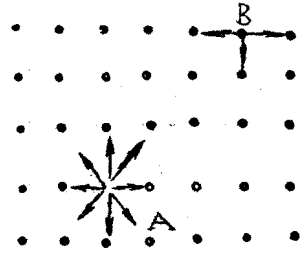


图 1—1

表1—1即为将 1厘米^3 立方体分割成不同程度立方体粒子时表面大小改变,和按计算得出的表面自由能的值。

从表中可见,分割越细则表面积越大,表面自由能越大,体系从热力学上讲也就愈不稳定。

表面自由能 γ 的物理意义,就是在指定条件下将表面积增加一个单位时,体系能量的增加。其单位一般选用尔格/厘米 2 。我们知道:

表 1—1 立方体形的粒子在分割时表面大小的改变：

立方体 边 长	分割后 立方体体积	总 表 面 积	总表面自由能
1 cm	1	6 cm ²	4.37×10 ² 尔格
1×10 ⁻¹ cm	10 ³	60 cm ²	4.37×10 ³ 尔格
1×10 ⁻² cm	10 ⁶	600cm ²	4.37×10 ⁴ 尔格
1×10 ⁻³ cm	10 ⁹	6000cm ²	4.37×10 ⁵ 尔格
1×10 ⁻⁴ cm	10 ¹²	6 m ²	4.37×10 ⁶ 尔格
1×10 ⁻⁵ cm	10 ¹⁵	60 m ²	4.37×10 ⁷ 尔格
1×10 ⁻⁶ cm	10 ¹⁸	600m ²	4.37×10 ⁸ 尔格
1×10 ⁻⁷ cm(mμ)	10 ²¹	6000m ²	4.37×10 ⁹ 尔格=100达

尔格×厘米=达因，所以又可写为 达因/厘米。以上是从能量的角度比较液体表面层分子与内部分子差异而得出的表面自由能概念。若从受力差异上讲，即可引出表面张力概念，其单位是达因/厘米。表面张力，表面自由能单位不同，量纲是一样的，虽然引入的角度不一样，但本质是一样的，都是由于液体表面层分子受力不均所引起的，所以数值也是相同的。为了讲述方便，下面有时选用“能”的概念，有时则选用“力”的概念。

表 1—2 中所列举的是一些常见的纯液体及油类的表面张力。表 1—2 引入的表面张力数值是指平面上情况，也即是在很大液面上因为表面张力与液滴曲率也有关。如图 1—2 所示，同一种液体在平面或在曲面上受力的情况下是不相同的。在平面情况下，处于界面的

分子左、右两旁吸力相互抵消，而在曲面情况下，却有合力。显而易见，曲率愈小，合力值愈大，也即曲率半径 R 愈小的水滴（或其他液体）表面张力或表面自由能愈大。

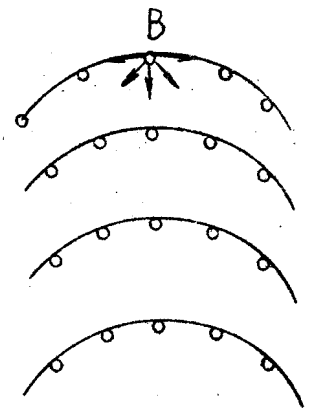


图 1—2

表 1—2

单位 达因/厘米

汞	485.0	正辛醇	27.53
水	72.80	氯仿	27.13
四溴乙烷	49.67	四氯化碳	26.66
硝基苯	43.38	甲基—丙烯基甲酮	24.15
硝基甲苯	36.82	二异戎酮	22.24
溴苯	36.26	正辛烷	21.77
一氯丙酮	35.27	正己烷	18.43
油酸	32.50	乙醚	17.10
二硫化碳	31.33	蓖麻油	39.0
苯	28.86	橄榄油	35.8
辛酸	28.82	棉子油	35.4
甲苯	28.40	液体石蜡	33.1

我们知道水滴蒸气压是指在两相平衡下，气相压力的值。若表面曲率愈大表面张力愈大，那么表面层分子受到内部引力愈大，为此与其平衡的蒸汽压一定也需愈大。

表 1—3

表 1—3 例举了在 20 °C 时，水的蒸汽压力 P 是 17.5 mm，当液滴半径 R 变小时，对应的 P_R/P 值，其中 P_R 是对应于某一液滴的平衡蒸汽压值。

R (cm)	P_R/P
10^{-4}	1.001
10^{-5}	1.011
10^{-6}	1.111
10^{-7}	2.950

从热力学上也可推算出下列关系式：

$$\frac{P_R - P}{P} = \frac{2rm}{R'T_0R}$$

其中 r 是表面张力， M 是分子量， ρ 是比重， R' 是常数、 T 是绝对温度， R 是液滴半径。

由此所说，表 1—1 中关于能量计算就应该修正了，因为在液滴大小不同情况下表面自由能不一样，液滴愈小表面自由能愈大。随着分散度的增大，表面能也增加。由此引起体系性质的改变，除了液体蒸气压增加以外，如固体溶度的增大，固体熔点的降低等都是。

一定量的物质，在同样条件下分散度愈高，表面积愈大，体系能量也就愈大。这在热力学上讲是不稳定的，为此总有自动凝集成大滴并尽可能地收缩表面成球形的趋势，以减少表面积求得处于较低的能量状态。

表面自由能与温度也有关系。大多数液体上的表面张力皆因温度升高而降低。如水 20 °C 时表面张力 P 为 72.75，60 °C 时为 56.18。

从分子理论讲也是较直观的，因为温度升高，表面分子的动能增加。这样有利于它们挣脱大块液体吸引，表面自由能则下降。液体有一个临界温度，在此温度时，分子间内聚力趋于零，表面张力将也趋于零。

有人提出了下列经验公式：

$$r (MU)^{\frac{2}{3}} = k (T_c - T - d)$$

其中M是分子量，U是比容， T_c 为临界温度，k约为2.2，d为另一常数，其值约为6。

从上式可见，当实际温度T比临界温度低6℃时，表面张力值就已等于零了。

物质的表面张力大小取决于物质分子本身性质，若分子极性大，分子量大一般讲表面层分子受到内部分子吸引力大，所以表面张力值也大。在分子量相近的物质中，如水的分子量只有18，但表面张力值却有72.8达因/厘米，这是因为水分子中氢——氧间有一个109°角度，而使水分子有永久偶极而引起的。此永久偶极加强了内部水分子对表面水分子的吸引力。

在表1—2中，比较正辛酸、正辛醇、正辛烷的表面张力值可见，它们是依次递减的。这和分子极性减弱的方向也是一致的。而同系物中，随着分子量的增加，表面张力也是增长的，如正己烷、正辛烷。

(二) 界面张力：

上面所讲的是液——气表面间的情况。表面张力实际上就是液气界面张力，此气可以是空气或者是该液体的饱和蒸汽。在乳化液中更重要的倒是油和水两种液体间的界面张力。

两种不相溶的液体接触即产生界面。我们下面来讨论一下处于界面层中分子受力情况。表面张力是指液——气界面，此时表面层分子受

到它的力可以说是单向的，指向液体内部的。因为气体分子对它的吸引力很小，可以略去。但在液——液界面却不然，处于界面层分子同时受到两种液体的作用力，由于两面力的不平衡性，矢量相加的值就是界面张力的来源。

下表1—4 我们列举了几种液体对水的界面张力值（20℃）单位达因/厘米。

表1—4 单位：达因/厘米 20℃

汞	375.0	硝基苯	25.66
正己烷	51.10		19.80
正辛烷	50.81		15.59
二硫化碳	48.36		10.70
四氯化碳	45.0		9.66
溴苯	39.82		8.52
四溴乙烷	38.82		8.22
甲苯	36.1		7.11
苯	35.0		6.28
氯仿	32.8		22.90

为了比较直观地了解界面张力。我们不妨对照一下对应的表面张力来分析。

其中一些物质如汞、油酸、乙醚、正辛酸、正辛醇等它们与水的界面张力小于其表面张力。

而另一些物质，如正己烷、正辛烷、苯、二甲苯、二硫化碳与水的界面张力却大于表面张力。

从上实例似乎可得出这样结论：极性物质与水的界面张力小于其表面张力，而非极性物质与水的界面张力却大于其表面张力。前者由于界面分子受到两边液体的引力，所以抵消了一部分，使界面张力变小，而后者表面层分子一边受到斥力一面受到引力，所以界面张力值加大了。

为了比较定量地说明表面张力与界面张力关系，在这里介绍附着和内聚两个概念。

如图 1—3 所示，若将液体 I 从 S 处扯断，即产生两个新的表面，其截面积若为 1 厘米²，它所需要的功即为 $2r_1$ ，这个功叫做该液体的内聚功，以 W_c 表示。若是将两个不同液柱在 S 处扯断如图，就产生两个新的表面，表面张力分别为 r_1 、 r_2 为此我们所需要的功为 W_A 。

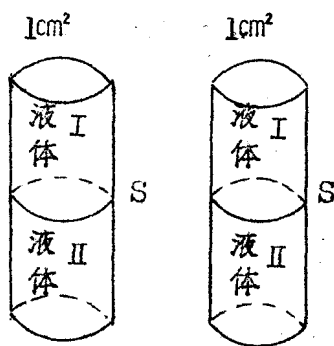


图 1—3

$$W_A = r_1 + r_2 - r_{12} \quad W_A \text{ 我们称为附着功。}$$

以上公式严格讲只适用于完全不相溶的液体才能应用，但是没有液体是完全不相溶的，由于互溶不可忽略，为此有人提出了下面规则，他们认为界面张力与表面张力间的关系是：

$$r_{12} = r_1 - r_2$$

式中 r_1 r_2 不是纯液体的表面张力值，而是为另一液体饱和的液体的表面张力。这规则符合很多体系，但也有例外情况。

少量不溶于水的物质能在水面上展开，产生一种特别的界面，它展开的程度取决于二液相间附着功， W_A 和此不溶物的内聚功 W_c 的相对值。

若 $W_A > W_C$ 即能展开

$W_A < W_C$ 不能展开

为此我们可以定义 $S = W_A - W_C$ 若 $S > 1$ 则能展开；

$S < 1$ 则不能展开。

其中 S 称为展开系数，下面表 1—5 所列的是几种物质在水上的展开系数值。

表 1—5

(20°C)

乙 醚	45.0	苯	8.94
甲基—丙烯基甲酮	42.37	二异戊烷	3.76
正辛醇	36.75	硝基苯	3.76
辛 酸	35.76	正己烷	3.27
一氯丙酮	30.42	四氯化碳	1.14
己酸乙酯	27.19	正辛烷	0.22
硝基甲烷	26.32	溴 苯	-3.28
油 酸	24.71	二硫化碳	-6.99
橄榄油	14.1	四溴乙烷	-15.74
氯 仿	12.87	汞	-787.0

若将彻底精制过的石油放在水面上，石油液体将成为一浮镜式滴液，而不能展开，此时 $S < 1$ 。而极性物质在水面上却比非极性物质易于展开，如在 20°C 时，正辛醇 $S = 35.7$ 而正辛烷 S 才只有 0.22。后者能展开，但倾向却很小。

二、表面活性剂：

(一) 溶液的表面性质：

在水中引入溶质后，溶液的表面性质会有什么改变呢？溶质浓度和溶液的表面张力又有什么关系？人们从许多溶液的表面张力研究结果得知，表面张力随溶质浓度而变化。规律大致有图 2—1 所示的三种情况。图中纵坐标为表面张力 r ，横坐标为溶质的浓度 C 。

图中曲线是等温情况下进行。所以又称为等温曲线。

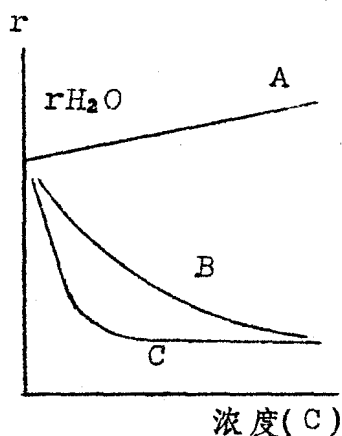


图 2—1

溶液浓度与表面张力之关系

第一种情形是水的表面张力随溶质浓度增加而升高，且近于直线上升（A线）。第二种情形

是表面张力随溶质浓度增加而降低（B线）第三种情形是表面张力在开始时急剧下降（浓度很稀时），至一定浓度后，表面张力的变化不大（C线）。从大量的实验材料知道，可以把溶质按上述情形分为三类。现举出一些实例如下：

(1) A类： NaCl 、 Na_2SO_4 、 KOH 、 NH_4Cl 、 KNO_3 等无机盐类，以及蔗糖、甘露醇等多羟基有机物等。

(2) B类：醇、醛、酸、酯等绝大部分有机化合物。

(3) C类：肥皂、8碳以上直链有机酸碱金属盐、高碳直链烷基硫酸盐或磺酸盐，以及苯磺酸盐等。

这样的分类是按照溶液的表面张力随溶质浓度变化的特性作出的。如果根据物质溶于水后，对于表面张力的影响大小来把化合物分类。

则可分为两类：

(1) 表面活性物质——显著降低水的表面张力的物质；

(2) 非表面活性物质——使水的表面张力升高或略为降低的物质。

这里指的是对水而言。从广义上讲，如果某甲物能降低乙物的表面张力，则对乙物而言，甲物是表面活性物质。但这样定义没有多少实用意义，所以以后谈到表面活性物质时，指的是对水而言，否则要指明对什么液体。

这里我们所讨论的是能显著降低水的表面张力的物质，如果不能显著地降低表面张力，那末这种物质也就没有实际应用价值，不能表现出去污、乳化、起泡、润湿等作用。例如： CH_3OH 、 HCOOH 、 CH_3NH_2 等也能降低水的表面张力，但它们却很少有上述作用。图2—2表示低分子量同系物脂肪酸之浓度对于水的表面张力之影响。从

图可见，在同系物的稀溶液中，欲使表面张力降低的一样多，所需要的溶液浓度因分子中每增加一个 $-\text{CH}_2$ 而减少 $\frac{1}{5}$ 。从分子理论上讲，这也是容易直观了解的。因为表面活性分子是定向吸附在水——气界面上，同系物中极性基用向水，由于它们极性都是 $-\text{COOH}$ ，所以极性

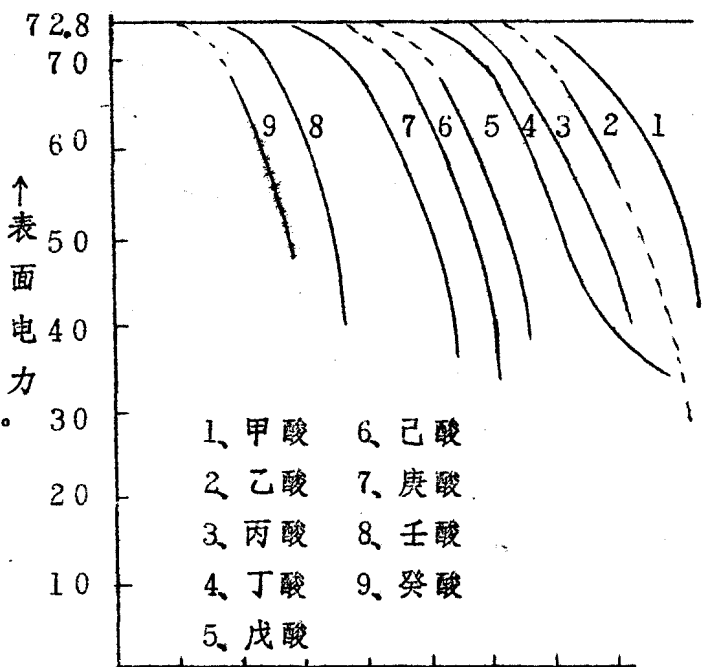


图2—2 浓度的对数 →

相同，而另一端 $-\text{CH}_2$ 长短不一，随着 $-\text{CH}_2$ 增长疏水性增强，由而使其受到内部极性水分子的吸引力减少，即表面张力降低。

至于表面活性剂分子在水面上是单分子膜形式而存在的。这是为大量实践所证实的。用一种叫做亲水天平仪可将硬脂酸分子沿着水气界面压缩。图 2—3 表示膜的面积与压缩力的关系，最初当面积很大时只须稍加压力即可将面积压缩

(图中 ab 部份)。此后忽然须将压力增加很多才能将膜的面积压缩一点点(图中 bc 部份)。最后一段是平的，表示再将面积压缩时并不需要增加多大的压力。

上述实验可由这样解释，在 ab 部分表面膜中硬脂酸被挤得逐步靠近，到 b 点时就已经被挤得很近，因此再加很大压力才能将其压缩一点点。最后膜被挤得翘曲以至瓦解，因此也就无法对之再加压力。在刚刚成膜被挤裂之前，可以看出膜上皱皮纹。

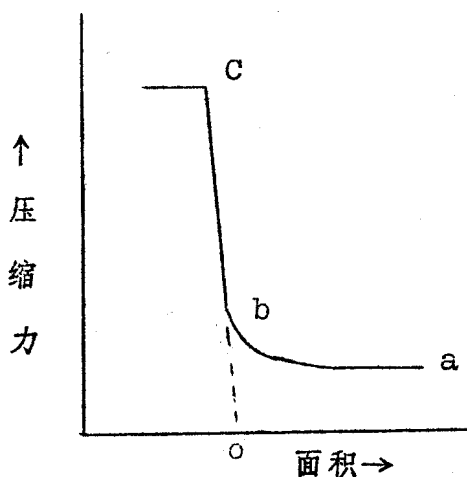


图 2—3

单分子膜(如饱和脂肪酸之膜)之典型压缩力—面积曲线将极陡部分外延至 0 即得一个分子之横切面积(虚线是 cb 线的延长，不与横坐标垂直)。

将 cb 部份延至 0 点，可得出单分子膜吸附得最密时之面积。对于纯物质我们可以求得膜中的分子数目。设膜中物质之重量为 W，其分子量为 M，则其分子数 n 是 $n = (W/M) \cdot N$ 。

W 是阿佛加德罗常数为 6.023×10^{23} 。由此即可知道每个分子所占的面积，也即可以算出每个分子的横切面积。

表 2—1 例举了许多长链化合物的结果，这些化合物的结构都是：