

实用精细化学品丛书

国家教学团队建设成果

总主编 强亮生

纺织染整助剂

—性能·制备·应用

王慎敏 王志远 主编

FANGZHI RANZHENG ZHUJI
XINGNENG ZHIBEI YINGYONG

◎ 本书首先简要介绍了纺织染整助剂的概念、作用和分类，表面活性剂的分类、性质和用途。在此基础上详细介绍了纺织品前处理助剂、印染助剂、纺织品后整理助剂，共编入三百多个纺织染整助剂产品。每个产品较详细地介绍了产品的性能、制备工艺和应用技术。

◎ 本书可作为广大精细化学品研发、生产人员的参考书，亦可作为高等院校应用化学专业学生的选修课教材。



化学工业出版社

实用精细化学品丛书

国家教学团队建设成果 总主编 强亮生

纺织染整助剂

——性能·制备·应用

王慎敏 王志远 主编



化学工业出版社

·北京·

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、工农业生产和衣食住行的各个领域,引起了全社会的普遍关注。为了满足社会对精细化学品的需求,近年来,广大高等院校、科研院所和生产企业研发生产了适合各种需求的精细化学品,同时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,但大都集中在一般性的概论、定义、分类、原理和配方手册方面,将典型配方、配方设计、制备工艺融为一体的精细化学品书籍相对较少,为此,在化学工业出版社路金辉编辑的提议下,本人组织哈尔滨工业大学、北京航空航天大学、哈尔滨工程大学、哈尔滨理工大学、齐齐哈尔大学、甘肃农业大学等高校的部分教授和博士,于2003年编写出版了《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》一套9册的《精细化学品配方设计与制备工艺丛书》。其中多册重印,得到了广大读者的肯定。同时亦收到一些反馈意见。路金辉编辑结合反馈意见,建议我们本着科学、准确、实用和读者急需的原则重新编写本系列丛书。此与本人负责的大学化学与应用化学系列课程国家优秀教学团队之专业课程建设以及高校之“教学、科研、为社会服务”三大使命相吻合。经团队认真讨论,并与化学工业出版社路编辑沟通决定,以典型配方、制备方法、具体应用、最新进展为基本框架,围绕食品添加剂、陶瓷添加剂、电镀添加剂、水处理助剂、工业清洗剂、家用洗涤剂、印染助剂、建材助剂、涂料、化妆品、胶黏剂、功能新材料12个领域重新编写了这套《实用精细化学品丛书》。

本丛书的编写本着为教学、科研、开发、生产和为社会企业服务的原则,注重突出保证基本、考虑发展、面向未来、反映最新科研成果、突出时代特色之特点。以配方、制备工艺和具体应用为主线,适当介绍基本概念、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。内容以必需和够用为度,表述注重深入浅出、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。编审委员会由丛书总主编、各分册主编、主审和主要参编者组成。

本套丛书可作为广大精细化学品研发、生产人员的重要参考书和工具书,亦可作为本科和专科院校应用化学专业和化学工程与工艺专业(精细化工方向)学

生的选修课教材和教学参考书。

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，只介绍了最主要的配方品种和制备工艺。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和章节内容分布均由编委会讨论决定，但其具体内容还主要靠各分册主编把关，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。

另外，为体现先进性，书中除部分传统配方和工艺外，大多为 2005 年后的配方与工艺。同时为严格执行我国著作权法，总主编一再强调禁止抄袭，标明来源，并对各分册内容的科学性、合理性、准确性以及体例和文字进行了审核，但由于丛书内容较多，无法一一核实来源，故本着文责自负的原则，特别指出，若出现版权问题，均由各分册主编负责。

尽管丛书编委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、文字表述通顺，但限于编者水平，不足之处一定难免，恳请读者原谅。

强亮生

2010 年 9 月

前 言

随着社会的发展,科学技术的不断进步和人民生活水平的日益提高,精细化学品已逐渐深入到科学研究、工农业生产和衣食住行等各个领域,并引起了全社会的广泛关注。

各种工业助剂均属于精细化学品范畴。助剂品种多、产量少、作用大,具有特定的功能,产品的附加值高,广泛应用于工业生产的各个领域,对提高生产效率、改善和提高产品性能和产品质量具有极其重要的作用。

随着纺织工业的不断发展,纺织染整助剂在纺织品加工中具有重要的作用。纺织品的化学加工是现代纺织工业的重要组成部分,不仅能提高纺织品的质量,而且对纺织品还有修饰和美化作用。纺织助剂在纺织品的化学加工中是不可缺少的辅助化学品,它广泛应用于纺织染整工业中的预处理、染色、印花和后处理等多个工序。在提高生产效率、节水、降低生产成本,改善纺织品的特殊功能和风格以及增加最终产品的附加值等方面具有关键性的作用。

本书编者是在总结多年的教学、科研及技术开发实践工作的基础上,并收集了近年来国内外大量文献资料,参阅了国内许多知名专家和学者的专著撰写了本书。期望能对该领域的教学、科研及新产品的开发有一定的推动作用。

全书分为纺织染整助剂概述、纺织品前处理助剂、印染助剂、纺织品后整理助剂四章。共编入了329个纺织染整助剂产品,较详细地介绍了产品的性能、制备工艺和应用技术。

书中的配方和制备工艺基本上都是示范性的,仅作为产品开发的参考,不能用作生产配方和生产工艺直接使用。

参加本书编写工作的有哈尔滨理工大学王慎敏、黑龙江环境监测中心站王东伟、哈尔滨市环境工程学会王志远。

编写人员的具体分工如下:第1章由王慎敏编写;第2章由王慎敏、王东伟编写;第3章由王东伟编写;第4章由王志远、王慎敏编写。全书由王慎敏统稿。

本书在编写过程中参考了大量国内外相关领域的专著、专利及文献资料,书末列出了主要参考文献,在此仅向提供文献的作者表示衷心的感谢。也向策划、组织、指导编写工作的哈尔滨工业大学强亮生教授表示衷心的感谢。

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,恳请专家和广大读者批评指正。

编者

2012年2月

目 录

第 1 章 纺织染整助剂概述 1

- 1.1 纺织染整助剂的概念、作用与分类 1
 - 1.1.1 纺织染整助剂的概念 1
 - 1.1.2 纺织染整助剂的作用 1
 - 1.1.3 纺织染整助剂的分类 1
- 1.2 纺织染整助剂的主要原料——表面活性剂 3
 - 1.2.1 表面活性剂的分子结构和溶液性质 3
 - 1.2.2 表面活性剂的主要作用 7
 - 1.2.3 表面活性剂的基本性质 12
 - 1.2.4 表面活性剂的主要用途 13
 - 1.2.5 表面活性剂的分类和主要品种 13
 - 1.2.6 纺织染整助剂常用表面活性剂 19
- 1.3 纺织染整助剂常用有机、无机化学品 21
 - 1.3.1 酸、碱、盐 22
 - 1.3.2 氧化剂、还原剂 24
 - 1.3.3 常用有机溶剂 25
- 1.4 我国纺织染整助剂的现状与发展趋势 26
 - 1.4.1 我国纺织染整助剂的发展历程 26
 - 1.4.2 我国纺织染整助剂的现状 26
 - 1.4.3 我国纺织染整助剂的发展趋势 28

第 2 章 纺织前处理剂 30

- 2.1 纺织浆料 30
 - 2.1.1 浆料概述 30
 - 2.1.2 浆料的主要品种 31
- 2.2 纺织纤维油剂 41
 - 2.2.1 纺织纤维油剂概述 41
 - 2.2.2 纺织油剂的主要品种 43
- 2.3 精炼助剂、润湿剂、渗透剂 56
 - 2.3.1 精炼助剂、润湿剂、渗透剂概述 56

2.3.2 精炼助剂、渗透剂主要品种	59
2.4 漂白助剂	68
2.4.1 漂白助剂概述	68
2.4.2 漂白助剂主要品种	69
2.5 净洗剂	73
2.5.1 净洗剂概述	73
2.5.2 净洗剂主要品种	73

第3章 印染助剂 91

3.1 乳化剂	91
3.1.1 乳化剂概述	91
3.1.2 乳化剂的主要品种	93
3.2 分散剂	101
3.2.1 分散剂概述	101
3.2.2 分散剂的主要品种	102
3.3 匀染剂	109
3.3.1 匀染剂概述	109
3.3.2 匀染剂的主要品种	110
3.4 固色剂	122
3.4.1 固色剂概述	122
3.4.2 固色剂的主要品种	124
3.5 涂料染色和印花黏合剂	134
3.5.1 涂料染色和印花黏合剂概述	134
3.5.2 涂料染色和印花黏合剂的主要品种	135
3.6 荧光增白剂	143
3.6.1 荧光增白剂概述	143
3.6.2 荧光增白剂的主要品种	144

第4章 纺织品后整理助剂 162

4.1 柔软剂	162
4.1.1 柔软剂概述	162
4.1.2 柔软剂的主要品种	164
4.2 防水剂	176
4.2.1 防水剂概述	176
4.2.2 防水剂的主要品种	177
4.3 阻燃剂	182
4.3.1 阻燃剂概述	182
4.3.2 阻燃剂品种	183

4.4 抗静电剂	190
4.4.1 抗静电剂概述	190
4.4.2 抗静电剂的主要品种	192
4.5 树脂整理剂	202
4.5.1 树脂整理剂概述	202
4.5.2 树脂整理剂的主要品种	203
4.6 其他纺织品后整理剂	213
4.6.1 其他纺织品后整理剂概述	213
4.6.2 其他纺织品后整理剂的主要品种	214

第1章 纺织染整助剂概述

本章主要介绍纺织染整助剂的一般定义，纺织助剂的作用、分类和命名情况；着重介绍作为纺织染整助剂大量使用的表面活性剂的结构特征，表面活性剂的分类和作用。

1.1 纺织染整助剂的概念、作用与分类

1.1.1 纺织染整助剂的概念

纺织工业从纺丝、纺纱、织布、印染至成品后处理的各道加工工序中，都要用到各种辅助的化学品，以提高纺织品质量、改善加工效果、提高效率与产品的档次、简化工艺过程、降低生产成本并赋予纺织品各种优异的应用性能，这种辅助化学品通称为纺织染整助剂。

1.1.2 纺织染整助剂的作用

纺织染整助剂在纺织品加工工艺中具有十分重要的作用，虽然用量不大，但在纺织品加工工艺中却有着不可忽视的作用，有时甚至有着不可缺少的作用。归纳起来，纺织染整助剂在纺织品加工过程中主要起到以下几种作用。

- ① 缩短加工周期或减少加工工序，节省加工时间，提高加工效率。
- ② 减少能量消耗，节约能源，降低成本。
- ③ 减少三废污染，提高环境质量。
- ④ 改善印染效果和织物的外观及内在质量。
- ⑤ 赋予纺织品某种特殊功能和效果，提高产品的使用性能和附加价值。

1.1.3 纺织染整助剂的分类

纺织染整助剂种类很多，组成复杂，性能用途各异。为了更好地了解和使用，有必要对其进行分类。从不同角度出發，有不同的分类方法。一般有四种分类方法。

(1) 按助剂在纤维上是否长期存留分类

助剂在纤维上的存留有两种情况，根据这两种情况，可将纺织染整助剂分为除去性

助剂和存留性助剂两类。

① 除去性助剂 纤维或织物以助剂处理后能提高加工效率或使加工过程更顺利地进行，而在后面的工序中还要将它除去，以免影响后工序的进行，这种助剂称为除去性助剂，如纺织浆料、化纤油剂等。

② 存留性助剂 是经过处理，助剂机械地沉淀在纤维上或与之发生化学反应而结合，在以后工序中不再除去，产生较持久效果，许多后整理剂如阻燃剂、柔软剂等都是存留性助剂。

(2) 按组成助剂的原料分类

根据原料组成情况，可将纺织助剂分为表面活性剂助剂和非表面活性剂助剂两大类。

① 表面活性剂助剂 纺织染整助剂中的很大一部分是由表面活性剂组成的，大约占全部纺织助剂的一半以上。其中一部分本身就是纯的表面活性剂，更多的是含有表面活性剂及其复配物，如乳化剂、润湿剂、净洗剂等。

② 非表面活性剂助剂 此类染整助剂中不含表面活性剂，由高分子化合物或其他有机物、无机物组成，如树脂整理剂、阻燃剂、荧光增白剂等。

每大类可再根据组成分为若干小类，比如表面活性剂助剂又可分为阴离子表面活性剂助剂、阳离子表面活性剂助剂、两性离子表面活性剂助剂和非离子表面活性剂助剂等许多小类。

(3) 按形态分类

纺织染整助剂按形态可分为液态产品和固态产品两类。液态产品又可分为水溶型、乳液型和溶剂型。液态产品调配容易，计量准确，使用方便，因此，纺织染整助剂以液态产品居多。近年来，随着环境要求的提高和安全防火要求的严格，液态产品中水溶型和乳液型比例增加，溶剂型产品减少、固态产品多为颗粒状或片状，其特点是易于运输和贮存。

(4) 按助剂的应用分类

① 分类的原则 即按照纺织品的加工工序，视助剂在哪道工序使用而将其分类。这种分类方法又依对加工工序划分的界限不同有几种不同的分类原则。a. 一种划分较粗的将纺织染整助剂划分为纺织助剂和染整助剂两大类；b. 另一种划分较细的分为纺织助剂、前处理助剂、染色助剂、印花助剂、后整理助剂五大类；c. 介于前两种之间的分为前处理助剂（包括纺织助剂）、印染助剂和后整理助剂三大类。每一大类又再细分为若干小类，比如印染助剂再细分为匀染剂、分散剂、固色剂、荧光增白剂、涂料印花助剂等。

② 分类 较为广泛使用的是将纺织染整添加助剂分为纺织前处理添加剂（包括纺织添加剂和前处理添加剂）、印染添加剂（包括染色添加剂和印花添加剂）和后整理添加剂三大类，各类又再细分为：a. 纺织前处理添加剂，如浆料、油剂、精炼助剂、润湿剂、渗透剂、漂白剂、净洗剂等；b. 印染添加剂，如乳化剂、分散剂、匀染剂、固色剂、消泡剂、涂料印花黏合剂、增稠剂、荧光增白剂等；c. 织物后整理添加剂，如树脂防皱整理剂、柔软剂、抗静电剂、防（拒）水剂、阻燃剂等。

本书的编写就是按上述分类方法进行的。

1.2 纺织染整助剂的主要原料——表面活性剂

通常把在浓度很低时就能显著降低表面张力或两相间界面张力的物质称为表面活性剂。

纺织染整助剂的很大部分是由表面活性剂组成，表面活性剂具有诸多优异性能，如润湿、渗透、分散、乳化、起泡、增溶、抗静电、柔软、拒油、拒水、防霉、杀菌等。下面对表面活性剂的性能、结构、作用、分类及用途等进行论述。

1.2.1 表面活性剂的分子结构和溶液性质

(1) 表面活性剂的分子结构

表面活性剂能显著降低溶剂的表面张力，改变体系界面状态等一系列特性是由它的结构决定的。不论何种类型的表面活性剂，在其分子中总是由非极性的、亲油（疏水）的碳氢链部分和极性的、亲水（疏油）的基团两部分构成，此两部分往往分处两端，形成不对称的结构。

① 亲油基 亲油基即亲油性基团。这种结构在石油和油脂成分中占大部分，与油接触时不但不相排斥，反而互相吸引，所以亲油基和油一样，具有憎水性能，也叫憎水基。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：a. 直链烷基（碳原子数为8~20）；b. 支链烷基（碳原子数为8~20）；c. 烷基苯基（烷基碳原子数为8~16）；d. 烷基萘基（烷基碳原子数3以上，烷基数目一般是2个）；e. 松香衍生物；f. 高分子量聚环氧丙烷基；g. 长链全氟（或高氟代）烷基；h. 聚硅氧烷基；i. 全氟聚环氧丙烷基（低分子量）。

② 亲水基 亲水基是容易溶于水或容易被水所润湿的基团。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（ $-\text{HSO}_3$ ）、硫酸酯基（ $-\text{OSO}_3-$ ）、醚基（ $-\text{O}-$ ）、氨基（ $-\text{NH}_2$ ）、羟基（ $-\text{OH}$ ）、磷酸酯基（ $-\text{OPO}_3-$ ）等。

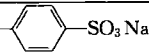
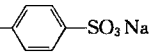
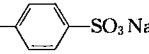
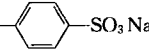
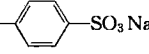
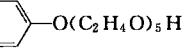
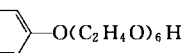
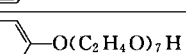
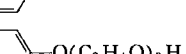
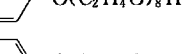
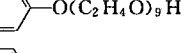
(2) 临界胶束浓度（cmc）

① 胶束的形成 表面活性剂溶于水中时，其特有的两亲结构中的亲水基被水分子吸引而留在水中，疏水基被水分子排斥而指向空气，这使得表面活性剂分子有排列在液体表面的趋势，在水和空气界面上形成定向吸附，吸附作用的结果使原来空气-水的界面逐步被空气-疏水基的界面所代替，从而使溶液的表面张力大大降低。如果使表面活性剂的浓度增加到一定程度，则在空气-水的界面上聚集了更多的表面活性剂分子，并毫无间隙地密布于界面上，形成一紧密的单分子膜，即界面吸附达到饱和状态。此时空气-水的界面完全被空气-疏水基的界面所代替，使溶液的表面张力降至最低值，接近于油的表面张力。

继续增加表面活性剂的浓度，溶液的表面张力不再继续下降，而在溶液内部的表面活性剂分子则相互聚集在一起，形成疏水基向内，亲水基向外的胶束。

② 临界胶束浓度 表面活性剂形成胶束所需要的最低浓度称为临界胶束浓度（简

表 1-1 常见表面活性剂水溶液的临界胶束浓度

表面活性剂	cmc/(mol/L)	表面活性剂	cmc/(mol/L)
$C_7H_{15}COONa$	3.4×10^{-1}	C_6H_{13} -  - SO_3Na	3.7×10^{-2}
$C_9H_{19}COONa$	9.5×10^{-2}	C_8H_{17} -  - SO_3Na	1.5×10^{-2}
$C_{11}H_{23}COONa$	2.6×10^{-2}	$C_{10}H_{21}$ -  - SO_3Na	3.1×10^{-2}
$C_{17}H_{35}COONa$	9.8×10^{-4}	$C_{12}H_{25}$ -  - SO_3Na	1.2×10^{-2}
$C_8H_{17}OSO_3Na$	1.4×10^{-1}	十二烷基苯磺酸钠(支链)	4.5×10^{-4}
$C_{10}H_{21}OSO_3Na$	3.3×10^{-3}	$C_{14}H_{29}$ -  - SO_3Na	6.6×10^{-4}
$C_{12}H_{25}OSO_3Na$	8.7×10^{-3}	净洗剂 LS	1.5×10^{-2}
$C_{14}H_{29}OSO_3Na$	2.4×10^{-3}	胰加漂 T	$(5.5 \sim 8.2) \times 10^{-4}$
$C_{16}H_{33}OSO_3Na$	5.8×10^{-4}		
$C_8H_{17}SO_3Na$	1.6×10^{-1}	$C_{12}H_{25}NH_2 \cdot HCl$	1.4×10^{-5}
$C_{10}H_{21}SO_3Na$	4.1×10^{-2}	$C_{16}H_{33}NH_2 \cdot HCl$	8.5×10^{-4}
$C_{12}H_{25}SO_3Na$	9.7×10^{-2}	$C_{18}H_{37}NH_2 \cdot HCl$	5.5×10^{-4}
$C_{14}H_{29}SO_3Na$	2.5×10^{-3}		
$C_{16}H_{33}SO_3Na$	7.0×10^{-4}	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	1.0×10^{-2}
$C_8H_{17}N(CH_3)_3Br$	2.6×10^{-1}	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_7H$	8.0×10^{-5}
$C_{10}H_{21}N(CH_3)_3Br$	6.8×10^{-2}	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_9H$	1.0×10^{-4}
$C_{12}H_{25}N(CH_3)_3Br$	1.6×10^{-2}	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{12}H$	1.4×10^{-4}
$C_{14}H_{29}N(CH_3)_3Br$	2.1×10^{-3}	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{14}H$	5.5×10^{-4}
$C_{16}H_{33}N(CH_3)_3Br$	9.2×10^{-4}	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{23}H$	6.0×10^{-4}
$C_{12}H_{25}-N^+(C_6H_5)Cl^-$	1.5×10^{-2}	$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_{32}H$	8.0×10^{-4}
$C_{14}H_{29}-N^+(C_6H_5)Cl^-$	2.6×10^{-3}	$C_8H_{17}-$  - $O(C_2H_4O)_5H$	1.5×10^{-4}
$C_{16}H_{33}-N^+(C_6H_5)Cl^-$	9.0×10^{-4}	$C_8H_{17}-$  - $O(C_2H_4O)_6H$	0.99×10^{-4}
$C_{18}H_{37}-N^+(C_6H_5)Cl^-$	2.4×10^{-4}	$C_8H_{17}-$  - $O(C_2H_4O)_7H$	2.5×10^{-4}
$C_8H_{17}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	9.7×10^{-2}	$C_8H_{17}-$  - $O(C_2H_4O)_8H$	2.8×10^{-4}
$C_{10}H_{21}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	1.3×10^{-2}	$C_8H_{17}-$  - $O(C_2H_4O)_9H$	3.0×10^{-4}
$C_{12}H_{25}CH(COO^-)N^+(CH_3)_3$	1.3×10^{-3}	$C_8H_{17}-$  - $O(C_2H_4O)_{10}H$	3.3×10^{-4}
$C_6H_{13}O(C_2H_4O)_6H$	7.4×10^{-2}	$C_{12}H_{24}N(CH_3)_3$	
$C_8H_{17}O(C_2H_4O)_6H$	9.9×10^{-3}	\downarrow O	2.1×10^{-3}
$C_{10}H_{21}O(C_2H_4O)_6H$	9.0×10^{-4}		
$C_{12}H_{25}O(C_2H_4O)_6H$	8.7×10^{-2}	$(CH_3)_3SiO[Si(CH_3)_2O]Si(CH_3)_2$	
$C_{14}H_{29}O(C_2H_4O)_6H$	1.0×10^{-1}	$-CH_2(C_2H_4O)_3CH_3$	5.6×10^{-3}

称 cmc)。当表面活性剂浓度大于临界胶束浓度时,胶束数量随之增加,但水溶液的表面张力不会降低。不同的表面活性剂具有不同的临界胶束浓度,cmc 除与表面活性剂本身的结构有关,还受温度、电解质的加入等外界因素的影响。

表面活性剂的 cmc 是一个重要的指标,溶液的某些重要性质如电导率、折射率、渗透压、蒸气压、密度、黏度、表面张力及洗涤作用等,在 cmc 前后都有显著的变化。因此,使用表面活性剂时,其浓度应稍大于 cmc,才能充分发挥其作用。表面活性剂的 cmc 一般不高,多在 0.02%~0.4% 之间。常见表面活性剂水溶液的临界胶束浓度见表 1-1。

(3) 表面活性剂的亲水亲油平衡值 (HLB 值)

① HLB 值概念及物理意义 反映表面活性剂的亲水亲油平衡关系的数值称为表面活性剂的亲水亲油平衡值,也称为表面活性剂 HLB 值。表面活性剂 HLB 值规定:完全由疏水基组成的石蜡的 HLB 值为 0,完全由亲水基氧乙烯链组成的聚乙二醇的 HLB 值为 20,因此,非离子表面活性剂 HLB 值在 1~20 之间。离子型表面活性剂 HLB 值在 1~40 之间。表面活性剂 HLB 值越大,表示该表面活性剂亲水性越强,水溶性越好。常见表面活性剂的 HLB 值见表 1-2。

表 1-2 常见表面活性剂的 HLB 值

名 称	离子类型	HLB 值
油酸	阴	1
Span-85(失水山梨醇油酸酯)	非	1.8
Span-65(失水山梨醇三硬脂酸酯)	非	2.1
Span-80(失水山梨醇单油酸酯)	非	4.3
Span-60(失水山梨醇单硬脂酸酯)	非	4.7
Span-40(失水山梨醇单棕榈酸酯)	非	6.7
Span-20(失水山梨醇单月桂酸酯)	非	8.6
Tween-61(聚环氧乙烷失水山梨醇单硬脂酸酯)	非	9.6
Tween-81(聚环氧乙烷失水山梨醇单油酸酯)	非	10.0
Tween-65(聚环氧乙烷失水山梨醇三硬脂酸酯)	非	10.5
Tween-85(聚环氧乙烷失水山梨醇三油酸酯)	非	11.0
烷基芳基磺酸盐	阴	11.7
三乙醇胺油酸酯	阴	12.0
聚环氧乙烷烷基酚(Igelol CA-630)	非	12.8
聚环氧乙烷月桂醚(PEG 400)	非	13.1
乳化剂 EL(聚环氧乙烷蓖麻油)	非	13.3
Tween-21(聚环氧乙烷失水山梨醇单月桂酸酯)	非	13.3
Tween-60(聚环氧乙烷失水山梨醇单硬脂酸酯)	非	14.9
Tween-80(聚环氧乙烷失水山梨醇单油酸酯)	非	15

续表

名 称	离子类型	HLB 值
Tween-40(聚环氧乙烷失水山梨醇单棕榈酸酯)	非	15.6
Tween-20(聚环氧乙烷失水山梨醇单月桂酸酯)	非	16.7
聚环氧乙烷月桂醚	非	16.9
油酸钠	阴	18
油酸钾	阴	20
N-十六烷基-N-乙基吗啉基乙基硫酸盐	阳	25~30
十二烷基硫酸钠	阴	约 40

② HLB 值计算

a. 非离子表面活性剂 HLB 值计算 聚乙二醇型和多元醇型非离子表面活性剂的 HLB 值可以用下式计算。

$$\begin{aligned} \text{非离子表面活性剂的 HLB} &= (\text{亲水基部分的分子量} / \text{表面活性剂的分子量}) \times 100 / 5 \\ &= [\text{亲水基质量} / (\text{憎水基质量} + \text{亲水基质量})] \times 100 / 5 \\ &= \text{亲水基质量分数} / 5 \end{aligned}$$

上述 HLB 值计算式，在实际应用时，可以根据非离子表面活性剂的类型，做如下改变。

聚乙二醇型非离子表面活性剂的 $\text{HLB} = E/5$ ，式中 E 为聚乙二醇部分的质量分数。

多元醇型非离子表面活性剂的 HLB 值计算式可写成：

$$\text{HLB} = 20 \times (1 - S/A)$$

式中， S 为多元醇酯的皂化价 (SV)； A 为原料脂肪酸的酸价 (AV)。这样，非离子表面活性剂的亲水性即 HLB 值就可以用 0~20 之间的数值来表示。至于阴离子和阳离子表面活性剂就不能用以上的 HLB 值的计算方法了。这是因为阴离子表面活性剂和阳离子表面活性剂的亲水基，其单位质量的亲水性比非离子表面活性剂一般要大得多，而且由于亲水基的种类不同，单位质量的亲水性的大小也各不相同。

b. 离子型表面活性剂 HLB 值的计算 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复杂。这是因为亲水基种类繁多、亲水性大小不同等所致。其 HLB 值必须通过实验测得。表面活性剂分子结构中常见基团的 HLB 值见表 1-3。

表 1-3 表面活性剂分子结构中常见基团的 HLB 值

亲水基	基团数	亲油基	基团数	亲水基	基团数	亲油基	基团数
$-\text{SO}_4\text{Na}$	38.7			酯(失水山梨醇环)酯(自由)	6.8 2.4	$-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})-$	0.5
$-\text{COOK}$	21.1	$ \text{CH}-$	0.475	$-\text{COOH}$ $-\text{OH}$	2.1 1.9		
$-\text{COONa}$	19.1	$-\text{CH}_2-$	0.475	$-\text{O}-$	1.3	$-(\text{CF}_2)-$	0.870
$-\text{SO}_3\text{Na}$	11	$-\text{CH}_3$	0.475	$-\text{OH}$ (失水山梨醇环)	0.5	$-\text{CF}_3$	0.870
$ \text{N}(\text{叔胺})$	9.4	$ \text{CH}-$	0.475	$-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})-$	-0.33		

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,称为基团 HLB 值。其中亲水基基团的 HLB 值为正值,亲油基基团的 HLB 值为负值。然后,将各亲水基团、各亲油基团的 HLB 值代入下式:

$$HLB=7+\sum(\text{亲水基团 HLB})-\sum(\text{亲油基团 HLB})$$

即可计算出表面活性剂 HLB 值。

c. 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。

$$HLB=\frac{w_A \times HLB_A + w_B \times HLB_B + A}{w_A + w_B + A}$$

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。

③ 表面活性剂 HLB 值与性质的关系 表面活性剂在溶液中的一系列的应用性质,如润湿作用(渗透作用)、乳化作用、增溶作用、消泡作用、洗涤作用等。

根据表面活性剂的 HLB 值,可以推断出适合于何种用途,表 1-4 列出了各种用途所需要的 HLB 范围。测定表面活性剂 HLB 值的方法很多,根据表面活性剂在水中的溶解情况可以快速估计 HLB 值(见表 1-5)。

表 1-4 表面活性剂 HLB 范围及其应用

HLB 范围	用途
1~3	消泡剂
3~8	W/O 乳化剂
7~11	润湿剂
8~16	O/W 乳化剂
12~15	洗涤剂
16 以上	增溶剂

表 1-5 根据水中溶解情况估计 HLB 值

加入水后的性质	HLB 值
不分散	1~4
分散不好	3~6
不稳定乳状分散系统	6~8
稳定乳状分散系统	8~10
半透明至透明分散系统	10~13
透明溶液	>13

1.2.2 表面活性剂的主要作用

(1) 表面活性剂的增溶作用

表面活性剂能使微溶或不溶于水的有机化合物因表面活性剂胶团的形成而使其溶解度显著增加,这种现象即增溶作用。增溶作用主要是发生在胶团中的现象,只有表面活性剂临界胶团浓度达到 cmc 值以上,增溶作用才明显表现出来。在增溶过程中,被增溶物从不溶解状态到进入胶团中,化学势下降,该过程的自由能降低,因此,增溶是自发过程。形成的体系是热力学稳定体系,除非胶团破坏(如冲稀溶液使表面活性剂浓度低于 cmc 值),被增溶胶团中的物质不会自发析出。增溶作用区别于乳化作用和有机物溶于混合溶剂的情况。乳化作用是在乳化剂作用下使一种液体以液珠状分散于与其不相混溶的液体介质中。乳化作用形成的液-液分散体系为乳状液,乳状液是热力学不稳定体系,有自动聚集分层的趋势,其分散相与分散介质间有明显的界面。胶团与溶剂间却没有明显的相界面,也不会自发分离。

① 增溶量 增溶量为每摩尔表面活性剂可增溶被增溶物的量。增溶量与表面活性

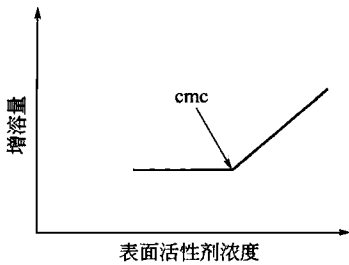


图 1-1 增容量与表面活性剂的浓度关系

剂浓度的关系通常为一折线，如图 1-1 所示。折点处表面活性剂的浓度约为该表面活性剂的 cmc 值。

② 被增溶物在胶团中的位置 被增溶物分子或离子在胶团中的位置与胶团的结构特点和被增溶物的性质有关。表面活性剂胶团大体可分为两部分：由表面活性剂非极性基团构成的类似于液态烃的非晶态内核；离子型表面活性剂亲水基、反离子及水化水（或非离子型表面活性剂聚氧乙烯亲水基及与亲水基中醚氧原子结合的水）构成的胶团表面层。增溶物有非极性有机物、长链极性有机物、短链极性

有机物和易极化的带芳环的化合物等。

增溶作用主要发生在胶团的四个区域：胶团内核；离子型表面活性剂的胶团内核/栅栏层；非离子型表面活性剂胶团的栅栏层和胶团表面。

③ 影响增溶作用的因素 增溶量的大小通常与增溶区域容积大小有关，增溶量的顺序为非离子型表面活性剂胶团的栅栏层外壳 > 胶团内核/栅栏层 > 胶团内核 > 胶团表面。

增溶量的大小还和增溶剂和被增溶物的分子结构及性质以及溶液中胶束的数目有关。增溶剂分子的碳氢链越长，分子的疏水性就越强，在水中形成胶束的浓度也越低，即临界胶束浓度就越低，对非极性分子的增溶能力就越大。增溶剂的疏水基中含有不饱和和双键或支链时，其增溶能力下降。

表面活性剂的增溶作用还与其临界胶束浓度及胶束的疏松度有关。非离子型表面活性剂由于其临界胶束浓度低，比离子型表面活性剂有更强的增溶能力；阳离子型表面活性剂由于形成的胶束比较疏松，其增溶能力比相同碳链长度的阴离子型表面活性剂要强。

表面活性剂中加入电解质、有机添加物或改变温度都会改变表面活性剂的增溶能力，并根据表面活性剂和被增溶物的不同而影响各异。

(2) 表面活性剂的润湿作用

固体表面因有多余的能量会吸附气体。当液体与固体表面接触时，气体被排斥，原来的固-气界面消失，这种现象称为润湿。或固体表面的一种流体被另一种流体代替的过程称为润湿。能增强这一取代功能的物质称为润湿剂。其功能是降低液体的表面张力。

① 润湿的类型 润湿分为三种类型：把液体附着在固体表面上的润湿称为黏附润湿；把液体沿固体表面铺展开的润湿称为铺展润湿；把固体整个浸入液体中的润湿称为浸润润湿。

② 接触角 将一液体置于固体表面，在气、液、固三相交界处的气-液界面和固-液界面之间的夹角称为接触角 (θ)。润湿的程度常以固-液界面间的接触角大小来表示，如图 1-2 所示。

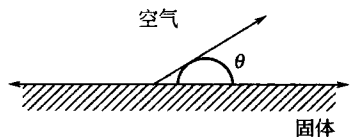


图 1-2 接触角

接触角越大，润湿程度越低，一般以 90° 为分界

线，接触角小于 90° 为润湿，大于 90° 为不润湿。当接触角为 0° 时为完全润湿，而接触角为 180° 时为完全不润湿。接触角与界面张力的关系为：

$$\alpha_1 = \alpha_2 + \alpha_3 \cos\theta$$
$$\cos\theta = (\alpha_1 - \alpha_2) / \alpha_3$$

式中 α_1 ——固-气界面张力；
 α_2 ——固-液界面张力；
 α_3 ——气-液界面张力。

③ 润湿功能的主要表现方式 表面活性剂的润湿功能主要有两种表现方式。

a. 提高液体的润湿能力 当水与低表面张力的固体表面接触时，由于水的表面张力高，不能在固体表面铺开，此时若有表面活性剂存在，表面活性剂分子在气-液界面定向吸附，以极性基团朝向液体，非极性基团朝向气体，使水的表面张力降低，当表面活性剂在水中的浓度低于一定值时，水的表面张力低于固体的表面张力，水就可以在固体表面铺张开来。

b. 改变固体表面的润湿性质 当具有两亲结构的表面活性剂吸附在高能固体表面时，它以极性基团朝向固体表面，非极性基团朝向气体形成定向排列吸附层。这时带有表面活性剂吸附层的固体表面被表面活性剂的疏水基团所覆盖而具有低能表面特性。这时固体表面就很难被液体所润湿，此时表面活性剂起的是反润湿作用，工业中常利用表面活性剂的这个性质制作防水剂。

(3) 表面活性剂的乳化作用

① 乳化、乳液和乳化剂 两种互不相容的液体，若加入适当的表面活性剂，在强烈搅拌下一种液体被分散在另一种液体中，该过程就叫乳化。分散的液珠一般大于 $0.1\mu\text{m}$ 。乳状液是由分散相（内相）、分散介质形成的多相分散体系。乳状液中以液珠形式被分散的一相叫分散相（或称不连续相），另一相连成一片的即为分散介质（或称外相、连续相）。由于一相在另一相中分散，两相的界面增大，引起体系的热力学性能不稳定，需加入第三种物质乳化剂（即表面活性剂）提高乳状液的稳定性，这种能使不相混溶的油、水两相发生乳化作用形成稳定乳状液的物质称为乳化剂。一般具有两亲结构的物质都可以作乳化剂。

② 乳状液的分类 乳状液可分为两大类：一种是外相为水、内相为油的乳状液，称为水包油型乳状液，用 O/W 来表示；另一种是外相是油、内相为水的乳状液，称为油包水型乳状液，用 W/O 来表示。

③ 乳化装置 乳化过程是用物理和化学相结合的方法来完成的。物理方法是利用各种搅拌器、胶体磨、均质器等机械装置，在机械能量的强制作用下，使两种液体互相分散形成均匀混合体，但单纯使用该方法不一定能得到稳定的乳状液。化学法是利用乳化剂的作用使两种物质混合分散并形成乳状液。但在乳化过程中也要借助于机械搅拌的作用才能完成。制备时常根据不同类型乳化剂采用以下不同方法制备。

④ 乳状液的制备方法

a. 乳化剂在水中的制法 将乳化剂直接溶于水中，在激烈搅拌下，把油加入到水中，可直接制备 O/W 型乳状液。若要得到 W/O 型乳状液，则继续加油直到发生转向型。这种方法适用于以亲水性强的表面活性剂作乳化剂。其乳状液的特点是颗粒大小