

功能性

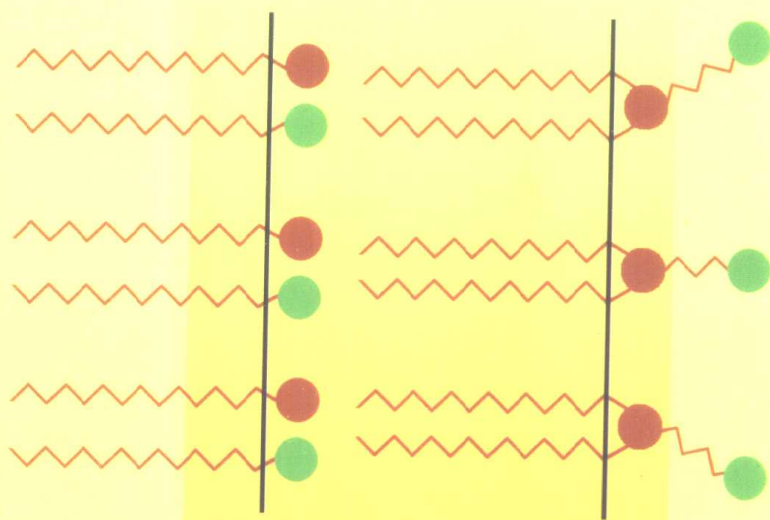
GONGNENGXING

表面活性剂

BIAOMIAN

HUOXINGJI

梁治齐 宗惠娟 李金华 编



中国轻工业出版社

功能性表面活性剂

梁治齐 宗惠娟 李金华 编

 中国轻工业出版社

图书在版编目(CIP)数据

功能性表面活性剂/梁治齐等编. —北京: 中国轻工业出版社, 2002. 4

ISBN 7-5019-3612-9

I. 功… II. 梁… III. 表面活性剂 IV. TQ265

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 001836 号

责任编辑: 李 颖 责任终审: 劳国强 封面设计: 张 颖
版式设计: 刘 静 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: 三河市宏达印刷有限公司

经 销: 各地新华书店

版 次: 2002 年 4 月第 1 版 2002 年 4 月第 1 次印刷

开 本: 850×1168 1/32 印张: 17.5

字 数: 476 千字 印数: 1—3000

书 号: ISBN 7-5019-3612-9/TQ·265

定 价: 45.00 元

·如发现图书残缺请直接与我社发行部联系调换·

前 言

表面活性剂是精细化工的重要产品,素有“工业味精”之称,在工业、农业、国防以及日常生活中都有着广泛的应用。随着石油化学工业的迅速发展,科学技术的进步和人类物质文化生活水平的不断提高,近年来表面活性剂的研制与应用又有了新的飞跃发展。突出表现在用量低,效率高,功能独特的功能性表面活性剂的出现,使应用向广度和深度方向发展。为介绍近年来表面活性剂在研究和应用方面的最新成果,参考国内外资料编写了本书。

全书共分四章,第一章为功能性表面活性剂的开发,介绍了近年来表面活性剂的发展状况,重点介绍了各种功能性表面活性剂的结构及性能特点;第二章为表面活性剂的功能,着重介绍研究表面活性剂润湿、乳化、分散、增溶、起泡消泡、洗涤等性能时使用的科研手段及研究成果;第三章为表面活性剂与其它物质的相互作用,通过对具体研究方法的介绍以期达到对表面活性剂的性能全面认识的目的;第四章为表面活性剂的应用领域及其新进展,介绍了表面活性剂在医药、食品、化妆品、洗涤剂、农药等十四个行业(或领域)的应用及其最新进展,以期帮助读者了解表面活性剂研究和应用的发展方向以及市场的动向。

在本书编写过程中力求做到理论联系实际,文字通俗易懂,深入浅出。由于该书着重于实用性,故有关理论大都只作简单介绍。书中凡成分、浓度、含量以%表示的,一般均指质量分数。

全书由梁治齐、宗慧娟共同编写,李金华先生做了部分工作。在编写过程中得到中国科技大学的白如科,北京理工大学熊楚才教授,北京联合大学商务学院院长孙明教授,周玉芬、赵红、刘书田、蔡炳珍、胡静仪、徐惠民,以及张薇娜、吴静贞老师的大力帮助,并得到中

国医药对外贸易总公司孔繁慧主任药师,北京自然博物馆梁尧勋研究员的指导,在此一并表示感谢。在编写过程中参考了多位作者的著作,在此向作者表示真诚的谢意。

由于本书涉及的学科多,专业广,而编者水平有限,疏漏及错误在所难免,恳请批评指正。

编 者

目 录

第一章 功能性表面活性剂的开发	1
第一节 概述	1
一、表面活性剂定义的演变	1
二、表面活性剂的分类	2
三、表面活性剂在水中的聚集状态	12
四、表面活性剂的溶解性能	16
第二节 功能性表面活性剂的开发	19
一、功能性合成表面活性剂	19
二、功能性天然表面活性剂	62
三、易生物降解的表面活性剂	81
四、含有有机过渡金属元素的表面活性剂	86
第三节 功能性表面活性剂的开发前景	91
一、具有高功能新功能的两亲化合物	91
二、反应性表面活性剂	97
三、具有识别能力的两亲化合物	101
第二章 表面活性剂的功能	104
第一节 润湿与分散功能	104
一、润湿功能	104
二、分散功能	107
第二节 乳化功能	113
一、乳状液及其配制方法	113
二、新的乳状液制备技术	118
三、配制乳状液时选择乳化剂的方法	131
四、其它类型的乳状液	135
五、微乳状液	141

第三节 增溶功能	146
一、增溶作用	146
二、非离子表面活性剂的增溶性能	148
三、其它表面活性剂的增溶性能	152
第四节 起泡和消泡功能	159
一、泡沫及其应用	159
二、起泡作用	161
三、消泡作用	168
第五节 洗涤功能	171
一、洗涤过程	172
二、洗涤去污的机理	173
三、表面活性剂在洗涤作用中的功能	176
第三章 表面活性剂与其它物质的作用	178
第一节 表面活性剂与毛发、皮肤、红细胞的作用	178
一、与毛发的作用	178
二、与皮肤的作用	201
三、与红细胞的作用	225
第二节 表面活性剂与食品成分的作用	234
一、与碳水化合物的作用	235
二、与蛋白质的作用	237
三、与脂类化合物的作用	242
第三节 表面活性剂与水溶性高分子的作用	242
一、水溶性高分子化合物	243
二、水溶性高分子对表面活性剂性质的影响	246
三、表面活性剂对水溶性高分子性能的影响	257
第四节 药物与表面活性剂	263
一、表面活性剂在药物作用机理研究中的作用	263
二、表面活性剂对药物制剂稳定性的影响	271
三、表面活性剂与药物的作用	274
第四章 表面活性剂的应用及其新进展	277
第一节 表面活性剂在医药中的应用	277
一、在注射剂中的应用	277

二、在口服药中的应用	285
三、在外用药中的应用	292
四、在药物新剂型中的应用	300
五、可直接用做药物的表面活性剂	307
第二节 表面活性剂在食品中的应用	309
一、食品乳化剂	309
二、在食品加工中的应用	318
第三节 表面活性剂在皮肤化妆品中的应用	325
一、皮肤化妆品对表面活性剂的要求	325
二、维持皮肤健康正常的条件	327
三、在皮肤清洁化妆品中的应用	329
四、在护肤化妆品中的应用	339
五、在美容化妆品中的应用	347
第四节 表面活性剂在民用洗涤剂中的应用	351
一、历史沿革	351
二、在家庭用洗涤剂中的应用	353
三、在个人用洗涤剂中的应用	365
第五节 表面活性剂在农药中的应用	370
一、农药剂型	370
二、农药中使用的表面活性剂	371
三、在农药基本剂型中的应用	382
四、在农药新剂型中的应用	387
第六节 表面活性剂在纺织品加工中的应用	405
一、在纺织前处理中的应用	405
二、在印染加工中的应用	411
三、在纺织品后整理中的应用	416
第七节 表面活性剂在塑料橡胶工业中的应用	425
一、在乳液聚合中的应用	425
二、在防浊剂中的应用	441
三、在塑料抗静电中的应用	443
四、相容剂	453
第八节 表面活性剂在工业润滑剂中的应用	457

一、摩擦	457
二、润滑	458
三、润滑油添加剂	460
四、在润滑剂中的其它应用	475
第九节 表面活性剂在金属切削加工中的应用	477
一、金属切削加工	477
二、金属切削液的组成	480
第十节 表面活性剂在金属防锈处理中的应用	485
一、金属腐蚀与防护	485
二、缓蚀剂的应用	489
第十一节 表面活性剂在建筑业中的应用	494
一、在高效引气减水剂中的应用	494
二、在建筑涂料中的应用	508
三、在乳化沥青中的应用	513
第十二节 表面活性剂在水基涂料中的应用	517
一、水基涂料	517
二、在水基涂料制备和使用中的作用	518
第十三节 表面活性剂在印刷油墨中的应用	527
一、印刷油墨	527
二、在印刷油墨中的应用	531
第十四节 表面活性剂在脱墨剂中的应用	542
一、废纸脱墨	542
二、脱墨工艺中的界面现象研究	545
三、新型脱墨剂	549
主要参考文献	551

第一章 功能性表面活性剂的开发

第一节 概 述

一、表面活性剂定义的演变

表面活性剂是分子中带有性质不同的亲水基和疏水基的两亲结构化合物,是与乳化、增溶、分散、润湿、起泡等界面现象有关的重要化学物质,是一种功能性精细化工产品。

人们研究表面活性剂最早是从降低表面张力这一特性入手的,把能使溶剂(或水)的表面张力降低的性质称为表面活性,而把加入量很少时就能使溶剂(一般为水)的表面张力或液-液界面张力大为降低的物质称作表面活性剂。这个定义是 Freundlich 在 1930 年提出来的,并被普遍接受一直沿用至今。根据这个定义可以很好地解释以肥皂为代表的表面活性剂有关的乳化、增溶、润湿等表面现象。但随着人们对具有两亲结构的物质研究的深入,发现 Freundlich 的定义存在着局限性,如聚皂、聚乙二醇、聚乙烯醇等具有两亲结构的高分子物质,它们几乎不具有降低水表面张力的作用,但却显示出优良的乳化作用;而一些存在于动植物体内对维持生物体呼吸、视觉、听觉、消化、神经传导等起重要作用的生理活性物质,虽然也不具有降低水的表面张力的特性,但具有亲水基和疏水基的两亲结构,实际上是一类新的功能性表面活性剂。因此,目前不仅仅局限于降低表面张力这一表面现象而扩展到所有表面性能上,将少量使用即可使表面或界面的一些性质(如乳化、增溶、分散、润湿、渗透)发生显著变化的物质都叫做表面活性剂。

二、表面活性剂的分类

根据表面活性剂的来源通常把表面活性剂分为合成表面活性剂、天然表面活性剂和生物表面活性剂三大类。

1. 合成表面活性剂

合成表面活性剂专指以石油、天然气为原料通过化学方法合成制备的表面活性剂。它的分子结构通常包括长链疏水基团和亲水性离子基团或极性基团两部分。疏水基部分主要来源于石油化学制品的烃类,可能有直链、支链、环状等不同结构。通常表面活性剂的疏水基都是碳氢链,在特种合成表面活性剂中如含氟表面活性剂中疏水基是氟碳链;在含硅表面活性剂中疏水基是聚硅氧烷链。亲水基有离子型(阴、阳、两性)和非离子型两大类,离子型在水溶液中能离解为带电荷的、具有表面活性的基团及平衡离子,非离子型仅具有极性而不能在水中离解。

在制备合成表面活性剂时,亲水基与疏水基之间可有两种连接方式,一种是直接连接,即疏水基物料直接与无机或有机化学试剂反应而成,如脂肪酸与氢氧化钠直接反应制成肥皂。但有些疏水基不能直接与无机或有机化学试剂起作用,因而需借助中间药剂作媒介而进行连接,如正构烷烃很难与浓硫酸反应,但在氯气与二氧化硫作用下变成烷基磺酰氯后就容易与氢氧化钠作用,生成烷基磺酸钠。因此在有些表面活性剂结构中在亲水基与疏水基之间还存在连接基(由于连接基本身有一定亲水性,有时也把连接基作为亲水基的一部分)。

(1) 阴离子表面活性剂

它是合成表面活性剂中的一大类,由于它具有原料易得、加工简单、成本较低、性能优良的特点,因此一直在合成表面活性剂生产中占首位。它通常由 $C_{10} \sim C_{20}$ 长链烃基疏水基和羧酸、磺酸、硫酸、磷酸等亲水基组成,在水溶液中离解成带负电的阴离子。阴离子表面活性剂通常具有较好的润湿、去污功能。具体结构见表 1-1。

(2) 阳离子表面活性剂

它是含有一个或两个长链烃疏水基,并与一个或两个亲水基相连,亲水基部分大多是含氮化合物,少数是含磷、砷、硫的化合物。在水溶液中离解为带有表面活性的阳离子和平衡阴离子。阳离子表面活性剂有很好的杀菌、抗静电、柔软、乳化性能,但洗涤去污性能较差。具体结构见表 1-1。

(3) 两性离子表面活性剂

它在水溶液中同一分子上可形成一阴离子及一阳离子,在分子内构成内盐。有些根据介质的 pH 值可呈阴离子性质(碱性)或阳离子性质(酸性)。有的存在等电点,在等电点时两性离子表面活性剂呈电中性,此时在水中溶解度最小,泡沫、润湿及去污力亦最低。由于两性离子表面活性剂生产成本较高,因此产品占有率较低,但由于它与其它表面活性剂混合使用时表现出良好的相容性及协同作用,具有很强的功能性,因此它的地位变得越来越重要。具体结构见表 1-1。

(4) 非离子表面活性剂

由于它在水中不能离解成离子,因此稳定性高,也不易受酸、碱、盐的影响,相容性较好,具有可与其它类型表面活性剂混合使用,在水、有机溶剂中均可溶解,在固体表面上可强烈吸附,耐硬水性强的优点。具体结构见表 1-1。

表 1-1 合成表面活性剂的分类

分 类	构 成 要 素			界 面 现 象		举 例
	亲水基	连接基	疏水基			
阴离子表面活性剂	羧酸盐 磺酸盐 硫酸盐 磷酸盐 膦酸盐	OH — —COO— —CONH— —HNOC— —(CONH)—_n —(NH)—_n —N=	1. 碳氢化合物系: 三甘油酯 脂肪酸 脂肪醇 树脂酸类 正构烷烃 环烷酸	气/液界面	起泡 抑制蒸发 (界面活性)	脂肪酸盐、松香酸盐 烷基聚氧乙烯硫酸盐 α -烯基磺酸盐 烷基萘磺酸盐、木质素磺酸盐 烷基磷酸盐

续表

分 类	构 成 要 素			界 面 现 象		举 例
	亲水基	连接基	疏水基			
阳离子表面活性剂	胺盐 季铵盐 吡啶鎓盐 铊盐 镆盐 聚乙炔聚酰胺	—O— -(O)_n	α -烯烃 烷基苯 烷基酚 聚氧烯基 乙二醇 2. 氟碳化合物系: 全氟脂肪酸与脂肪醇 部分氟代脂肪酸与脂肪醇 3. 有机硅系: 聚硅氧烷	液/液界面	乳化 增溶 破乳	伯胺盐 烷基三甲基铵盐 烷基吡啶鎓盐 烷基聚氧乙炔胺
两性表面活性剂	氨基酸 甜菜碱 氨基硫酸酯 磺化甜菜碱				分散 胶溶 润湿 渗透	N-烷基- β -氨基丙酸 N-烷基磺化甜菜碱 N-烷基磺化甜菜碱 卵磷脂
非离子表面活性剂	多元醇(甘油、葡萄糖、蔗糖、氨基醇) 聚乙二醇			固/液界面	排水 絮凝 消泡 悬浮	聚氧乙炔烷基醚 聚氧乙炔脂肪酸酯 失水山梨醇脂肪酸酯 蔗糖脂肪酸酯 聚甘油脂肪酸酯

2. 天然表面活性剂

20 世纪 70 年代的石油危机对以石油为基本原料的表面活性剂工业生产产生巨大的冲击,引起人们对能源消耗、工艺生产过程、生态学、石油制品安全性等一系列问题的思考,引发了以天然油脂为原料生产表面活性剂的重大变革。由于生物新技术的应用、油脂分离精制技术的发展、植物油脂品种的改良及增产,使得大量获得价格较低的高纯度天然油脂成为可能,再加上新的抗氧化剂的开发成功,解

决了天然油脂的腐败变质问题。在新的历史背景下,以油脂为原料的天然表面活性剂开发,引起了人们的高度重视。

目前在天然油脂原料中,最受重视的是棕榈油和棕榈仁油。棕榈油中的脂肪酸组成以 C_{12} 、 C_{14} 为主体,类似于椰子油。棕榈仁油的脂肪酸组成以 C_{16} 、 C_{18} 为主体,近似牛脂。因此用棕榈油和棕榈仁油即可包括植物油脂和动物油脂的各种脂肪酸组成,是一种理想的油脂原料。另外,近年来人们还开拓了新的植物油系油脂原料,如一种叫 Cuphea 的天然油脂可用做价格昂贵的椰子油的替代品。Cuphea 来源于生长在温暖而水源丰富的南美温带、亚热带森林中的一种一年生野生植物,其中有的品种含有高比例的椰子油中的各种脂肪酸成分,而且易于进行分馏处理。因为 Cuphea 是一年生植物,所以容易大量种植。

从天然油脂原料中可以提纯出脂肪酸三甘油酯,经过皂化反应分离出脂肪酸和甘油。再以脂肪酸和由脂肪酸合成得到的高级脂肪醇为原料,即可合成各种油脂化学品及表面活性剂。图 1-1 显示了

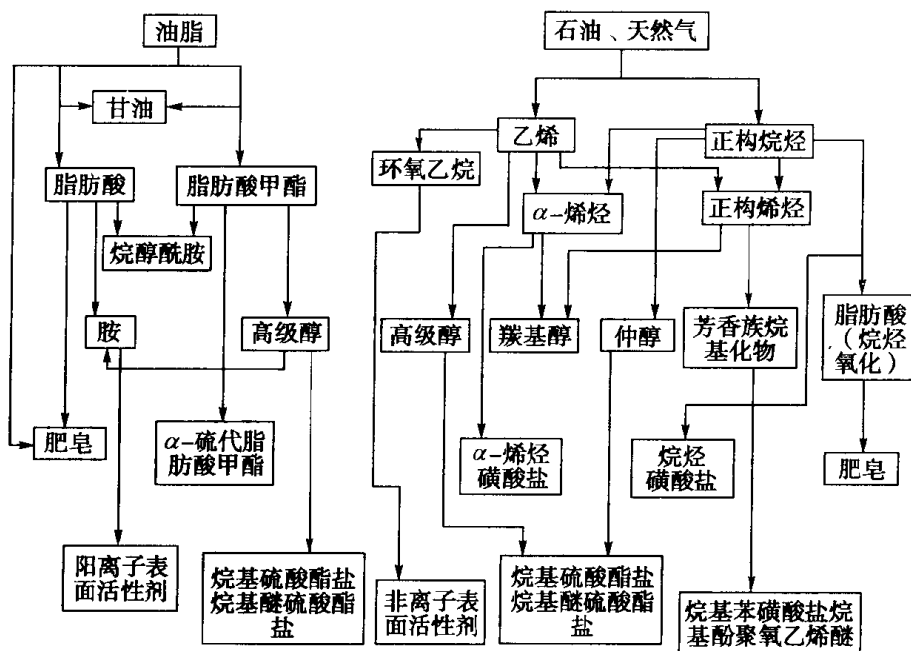


图 1-1 用油脂和石油、天然气为原料合成各种表面活性剂的流程图

以油脂为原料和以石油、天然气为原料制备表面活性剂的流程对比。
左边是以油脂为原料,右边以石油、天然气为原料。

用油脂为原料生产的脂肪酸、脂肪酸酯、甘油、高级脂肪醇、脂肪胺以及干性油等油脂衍生物,除了可生产表面活性剂之外,在许多领域也都有着广泛的用途,见表 1-2。

表 1-2 各种油脂衍生物的主要应用领域

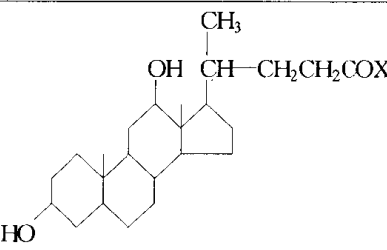
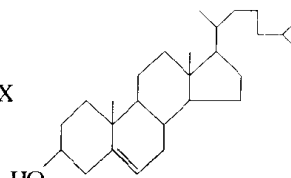
脂肪酸及其衍生物	塑料、金属皂、洗涤剂、肥皂、化妆品、醇酸树脂、染料、织物、皮革及造纸工业、橡胶、润滑剂
脂肪酸甲酯	化妆品、洗涤剂
甘油及其衍生物	化妆品、牙粉、医药品、食品、油漆、塑料、合成树脂、烟草、炸药、纤维处理剂
高级醇及其衍生物	洗涤剂、化妆品、织物、皮革及造纸工业、矿物油添加剂
脂肪胺及其衍生物	纤维助剂、矿业、道路建设、杀菌剂、纤维工业、矿物油添加剂
干性油	油漆、染料、清漆、油毡、肥皂
中性油衍生物	

用油脂等天然原料生产的表面活性剂具有安全无毒、易生物降解等显著优点,虽然某些产品与以石油为原料生产的产品相比,在乳化、增溶、洗涤、整理等方面性能稍差,但通过化学加工或开发新的天然衍生物体系可以使以油脂为原料的天然表面活性剂与以石油为原料的合成表面活性剂,在性能上没有明显的差别。

目前归类为天然表面活性剂的,除了以油脂等天然原料制备的表面活性剂之外,还包括其它从天然物质中得到的表面活性物质(详见表 1-3)。主要包括四类物质:第一类是作为天然物质存在的,如胆汁酸、甾醇、卵磷脂等表面活性物质,它们在维持生物器官的消化、呼吸、听觉等功能方面起着重要作用。第二类是由作为天然物质构成要素的天然物分解产物中得到的表面活性物质,如含水羊毛脂醇、高级脂肪醇等。第三类是由天然物构成要素的再结合体得到的

表面活性物质,如脂肪酸单甘油酯、失水山梨醇酯、脂肪酸酯、蔗糖酯、*N*-酰基谷氨酸等。第四类是由天然物构成要素经过化学处理得到的表面活性物质,如氨基酸单甘油酯和高级醇与环氧乙烷加成的产物。其中第一类由于是天然提取物,所以产量非常有限,第二类目前已被广泛用做洗涤剂和化妆品的原料,第三、四类产品由于安全无毒,易生物降解而日益受到人们的重视。天然表面活性剂的分类见表1-3。

表 1-3 天然表面活性剂的分类

分 类	化 学 结 构
第一类 天然物中存在的表面活性剂	$\begin{array}{c} R_1COO-CH_2 \\ R_2COO-CH \\ \\ H_2C-O-P(=O)(O^-)-O-X \end{array}$ X: 胆碱,乙醇胺,丝氨酸等 (卵磷脂)  X: OH,糖,氨基乙磺酸 (胆汁酸) $\begin{array}{c} R_1 \\ \\ C=C \\ \quad \\ H \quad H \\ \quad \\ CH-CH-CH_2-O-P(=O)(O^-)-O-X \\ \quad \\ OH \quad NHCOR_2 \end{array}$ X: 胆碱,乙醇胺,丝氨酸等 (神经鞘髓磷脂)  (甾醇)
第二类 为天然物构成要素,由天然物分解产物得到的表面活性剂	$RCOOH$ (高级脂肪酸) ROH (高级醇)

续表

分 类		化 学 结 构
第三类	由天然物构成要素的再结合而得到的表面活性剂	$ \begin{array}{c} R_1\text{COOCH}_2 \\ \\ \text{CHOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{OH} \quad \quad \text{O} \end{array} $ (高级脂肪酸单甘油酯) (失水山梨醇脂肪酯) $ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OOCR} \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array} \qquad \begin{array}{c} \text{HOCH}_2 \\ \\ \text{H}-\text{O}-\text{H} \\ \quad \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \quad \quad \\ \text{H} \quad \text{OH} \quad \text{H} \quad \text{OH} \end{array} $ (蔗糖脂肪酯)
第四类	将天然物构成要素经化学修饰得到的表面活性剂	$ \begin{array}{c} \text{R}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \\ \text{(高级醇聚氧乙烯加成物)} \\ \\ \text{H}-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{O}-\text{CH}-\text{CH}-\text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H} \\ \quad \\ \text{CH}_2 \quad \text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \quad \text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{C}-\text{R} \\ \quad \quad \quad \quad \\ \quad \quad \text{O}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H} \quad \text{O} \end{array} $ (失水山梨醇脂肪酯聚氧乙烯加成物)

3. 生物表面活性剂

生物表面活性剂是指由细菌、酵母和真菌等多种微生物产生的具有表面活性剂特征的化合物。用微生物生产表面活性物质是 20 世纪 70 年代后期国际生物工程领域中研究的新课题。微生物在代谢过程中常分泌出一些具有表面活性的代谢产物,在这些物质分子中存在着非极性的疏水基团和极性的亲水基团。其中非极性基团大多为脂肪烃链或其它烃链,极性部分则多种多样,如脂肪酸的羧基、单或双磷酸酯基团、多羟基基团或糖、多糖、缩氨酸。这些物质是微生物细胞的组成部分,并在一定条件下可分泌到细胞体外。