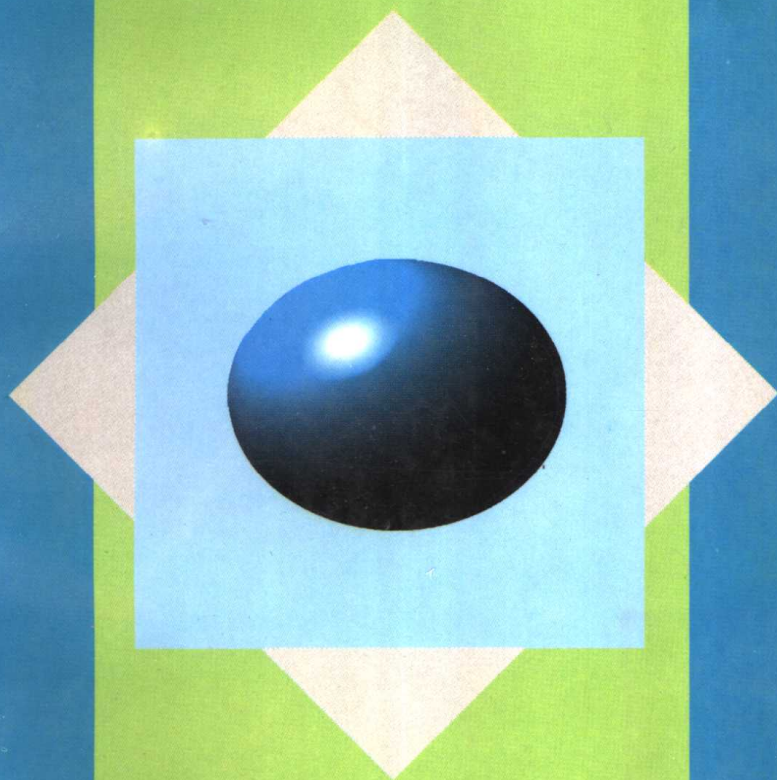


表面活性剂化学

赵维蓉 张胜义 章玉川
王一敏 张鸿烈



安徽大学出版社

该书得到安徽大学“211 工程”

学术专著出版基金资助

表面活性剂化学

赵维蓉 张胜义 章于川

王一敏 张鸿烈

安徽大学出版社出版发行

(合肥市肥西路3号 邮码 230039)

中国科学技术大学印刷厂印刷 新华书店经销

开本 850×1168 1/32 印张 17 字数 421 千
1997年7月第1版 1997年7月第1次印刷
印数 1000

责任编辑 李虹

封面设计 孟献辉

责任校对 朱丽琴

版式设计 李虹

ISBN 7-81052-064-4/O·6 定价 26.00 元

(如发现印装质量问题,请与出版社联系调换)

前 言

表面活性剂是一种具有双亲结构的特殊分子,由于具有界面吸附、定向排列、胶束生成等特性,从而可显著改变界面性质,使表面活性剂具有洗涤、润湿、渗透、分散、乳化、增溶、起泡、稳泡、柔软、抗静电、防腐蚀、杀菌等功能特性。这些重要作用的存在和综合发挥,使表面活性剂在工农业生产和科学研究中具有重要作用。

表面活性剂在国民经济中应用极广,发展极快,现代工农业生产如果没有表面活性剂则不可想象。如今,不论在石油、纺织、印染、食品、医药、化纤、塑料、农药、化肥、涂料、染料、信息材料、化工、冶金、采矿、选矿、金属加工、环保、化妆品等领域,还是在农业生产中,表面活性剂都有重要的应用。其特点是只要加入极少量表面活性剂,就可在相关生产中起到改进工艺、提高质量、提高产量、降低消耗、节约能源、提高生产率和经济效益的关键作用。因此,表面活性剂有“工业味精”的誉称。目前,表面活性剂工业虽然是一门新兴的精细化工工业,但由于其重要性和应用广泛,已成为国民经济的基础工业之一。不仅如此,表面活性剂科学与其他学科关系密切,特别在生物物理化学、化学动力学、分析化学领域中,表面活性剂逐渐成为重要的研究对象。

从以上简单介绍可看出表面活性剂的研究在实践和理论上的重要性,这也是我们在本书中对表面活性剂进行专门讨论的原因。

“表面活性剂化学”共分为:表面活性剂物理化学、合成、应用和检测四大篇。第一篇讨论表面活性剂组成、结构与性能的关系,利用表面物理化学的理论着重讨论亲水基团和亲油基团的双亲结构对界面性质的影响;并以表面自由能(表面张力)为核心,讨论发生在界面上的吸附、润湿、乳化、增溶、洗涤作用的原理和表面活性剂的功能。第二篇为合成篇,讨论了各类表面活性剂的合成机理及制备方法。第

三篇为应用篇,讨论了表面活性剂在工农业生产和日常生活中的应用,以及与其他学科的关系。第四篇为检测篇,讨论了表面活性剂的各种检测方法。本书涉及的范围广,内容十分丰富。它具有一定的理论深度,并把有关的基础理论和现代表面活性剂科学结合起来,是一本理论与实践兼顾,全面讨论有关表面活性剂科学的专著。作者希望本书的出版,能对我国表面活性剂的科学研究、工业生产、教学工作起到促进作用。

本书是由赵维蓉(主编)、张胜义(副主编)、章于川(副主编)、王一敏、张鸿烈共同讨论,分工执笔完成的。全书由赵维蓉统稿。

本书涉及多门学科和专业,由于作者水平有限,难免有不妥之处,恳请读者批评、指正。

作者

1996. 10.

目 次

第一篇 表面活性剂的物理化学

1	表面活性剂概述	(1)
1.1	物质表面的基本概念	(1)
1.1.1	表面张力和界面张力	(1)
1.1.2	表面吉布斯自由能	(4)
1.2	表面活性剂定义	(5)
1.3	表面活性剂的分子结构特点	(7)
2	表面活性剂的类型及结构	(11)
2.1	阴离子型表面活性剂	(12)
2.1.1	羧酸盐型	(12)
2.1.2	硫酸酯盐型	(13)
2.1.3	磺酸盐型	(13)
2.1.4	磷酸酯盐型	(14)
2.2	阳离子型表面活性剂	(15)
2.3	非离子型表面活性剂	(17)
2.3.1	聚氧乙烯型	(18)
2.3.2	多元醇型	(22)
2.4	两性型表面活性剂	(24)
2.5	高分子表面活性剂	(25)
2.6	特殊类型的表面活性剂	(27)
2.6.1	氟表面活性剂	(27)
2.6.2	硅表面活性剂	(29)
2.6.3	冠醚类大环化合物表面活性剂	(32)
2.6.4	生物表面活性剂	(33)
2.6.5	亚砷表面活性剂	(35)
3	表面活性剂在界面上的吸附	(36)
3.1	吉布斯(Gibbs)吸附公式	(36)

3.2	表面活性剂在溶液表面上的吸附	(40)
3.3	表面过剩量的实验测定—Gibbs 公式的证明	(44)
3.3.1	切层法测定 Γ	(44)
3.3.2	示踪法测表面过剩量	(45)
3.4	表面吸附层结构	(47)
3.5	不溶性单分子膜	(52)
3.5.1	单分子层表面膜的形成	(52)
3.5.2	表面压及其实验测定	(53)
3.5.3	单分子膜的各种状态	(55)
3.5.4	表面活性剂不溶性膜及表面状态方程	(61)
3.5.5	混合膜	(64)
3.6	表面活性剂在固—液界面上的吸附	(65)
3.6.1	固—液界面电现象	(66)
3.6.2	表面活性剂在固—液界面上的吸附	(80)
4	表面活性剂溶液的体相性质与胶束理论	(97)
4.1	表面活性剂性质与浓度的关系	(97)
4.2	胶束的形成与临界胶束浓度	(99)
4.2.1	胶束的形成	(99)
4.2.2	临界胶束浓度(cmc)	(100)
4.3	胶束的结构与形状	(103)
4.3.1	胶束的结构	(103)
4.3.2	胶束的形状	(105)
4.3.3	胶束聚集数	(106)
4.4	临界胶束浓度的理论计算与测定	(112)
4.4.1	临界胶束浓度(cmc)的理论计算	(112)
4.4.2	cmc 的测定方法	(115)
4.5	影响 cmc 的因素	(117)
5	表面活性剂的润湿作用	(120)
5.1	固体的润湿及其判断	(120)
5.1.1	液体对固体的润湿过程	(120)
5.1.2	接触角与润湿的关系	(123)
5.1.3	润湿热	(129)

5.2	固体表面的润湿性质	(130)
5.2.1	低能表面的润湿性质	(130)
5.2.2	高能表面的自憎现象	(132)
5.3	表面活性剂的润湿作用	(132)
5.3.1	表面活性剂在固体表面的吸附	(133)
5.3.2	降低液体表面张力	(135)
6	表面活性剂的乳化作用	(137)
6.1	乳状液	(137)
6.2	乳状液类型和鉴别	(139)
6.2.1	影响乳状液类型的因素	(139)
6.2.2	乳状液类型的鉴别	(142)
6.3	乳状液的稳定性	(143)
6.3.1	乳状液是热力学不稳定体系	(143)
6.3.2	油—水界面膜对稳定性的影响	(144)
6.3.3	界面电荷对稳定性的影响	(146)
6.3.4	粘度、内外相密度差、粒子大小对稳定性的影响	(149)
6.3.5	固体粉末的稳定作用	(150)
6.4	乳化剂的选择	(154)
6.4.1	选择乳化剂的 <i>HLB</i> 方法	(154)
6.4.2	选择乳化剂的 <i>PIT</i> 方法	(165)
6.5	乳状液的变型与破坏	(167)
6.5.1	乳状液的变型	(167)
6.5.2	乳状液的破坏——破乳	(169)
6.6	微乳状液	(172)
6.6.1	微乳状液的形成	(172)
6.6.2	微乳状液的性质	(173)
6.6.3	微乳状液的形成机理	(175)
6.6.4	微乳状液的应用	(176)
7	表面活性剂的起泡与消泡作用	(178)
7.1	泡沫的形成	(178)
7.2	泡沫的稳定性	(179)
7.2.1	表面张力	(180)

7.2.2	膜的强度—表面粘度	(180)
7.2.3	外相粘度	(181)
7.2.4	表面张力的修复作用	(181)
7.2.5	气体透过液膜扩散	(182)
7.2.6	表面电荷的影响	(184)
7.3	表面活性剂的消泡作用	(185)
7.3.1	消泡原理	(185)
7.3.2	消泡剂	(186)
8	表面活性剂的增溶作用	(188)
8.1	增溶作用的特点	(188)
8.2	胶束增溶机理	(189)
8.2.1	单态模型	(189)
8.2.2	两态模型	(191)
8.3	影响增溶作用的因素	(192)
8.3.1	表面活性剂的结构	(192)
8.3.2	被增溶物的结构	(195)
8.3.3	有机添加物的影响	(197)
8.3.4	电解质效应	(197)
8.3.5	温度的影响	(198)
8.3.6	混合表面活性剂的影响	(199)
8.4	增溶作用的应用	(199)
9	表面活性剂的洗涤作用	(201)
9.1	洗涤过程	(201)
9.2	表面活性剂的洗涤作用	(202)
9.2.1	润湿作用	(202)
9.2.2	吸附作用	(203)
9.2.3	增溶、乳化及起泡作用	(206)
10	表面活性剂的结构与性能的关系	(207)
10.1	表面活性剂水溶液的表面张力与结构的关系	(207)
10.1.1	不同类型表面活性剂的 cmc 和 γ_{cmc}	(208)
10.1.2	疏水基的影响	(209)
10.1.3	混合表面活性剂体系的 γ_{cmc}	(212)

10.1.4	添加剂的影响	(217)
10.2	表面活性剂的亲水性与结构的关系	(218)
10.3	疏水基种类与性能的关系	(221)
10.4	表面活性剂分子形态和分子量与性能的关系	(223)
10.4.1	亲水基相对位置的影响	(223)
10.4.2	亲油基结构中分支的影响	(225)
10.4.3	分子量的影响	(226)
10.5	表面活性剂的生物降解	(230)
10.6	表面活性剂结构与表面活性剂其他性能的影响	(231)
10.6.1	化学稳定性	(232)
10.6.2	生物活性	(233)
10.6.3	柔软、平滑和抗静电作用	(234)

第二篇 表面活性剂合成

11	阴离子表面活性剂合成	(238)
11.1	合成的原料及制备	(238)
11.1.1	长链正构烷烃的制备	(238)
11.1.2	氯化长链正构烷烃的制备	(240)
11.1.3	长链正构烯烃($C_8 \sim C_{18}$)的制备	(240)
11.1.4	高碳脂肪醇的合成	(243)
11.1.5	烷基苯的合成	(246)
11.1.6	长链烷基酚的合成	(247)
11.1.7	脂肪酸的制备与合成	(248)
11.2	羧酸盐阴离子表面活性剂的制备与合成	(251)
11.2.1	亲油基直接与羧基联结的脂肪酸盐—皂的制备	(251)
11.2.2	亲油基通过中间键与羧基连接的羧酸盐合成	(254)
11.3	磺酸盐类阴离子表面活性剂的合成	(256)
11.3.1	烷基苯磺酸盐的合成	(256)
11.3.2	烷基磺酸盐的合成	(265)
11.3.3	α -烯烃磺酸盐的合成	(267)
11.3.4	高级脂肪酸酯 α -磺酸盐的合成	(270)
11.3.5	琥珀酸酯磺酸盐的合成	(271)
11.3.6	高级脂肪酰胺磺酸盐的合成	(273)

11.3.7	萘系磺酸盐的合成	(275)
11.3.8	石油磺酸盐的制备	(276)
11.3.9	木质素磺酸盐的制备	(277)
11.4	硫酸酯盐类表面活性剂合成	(278)
11.4.1	脂肪醇硫酸酯盐(AS)和脂肪醇聚氧乙烯硫酸酯盐(AES)的合成	(278)
11.4.2	硫酸化油、硫酸化脂肪酸及酯的制备	(280)
11.5	磷酸酯盐类表面活性剂的合成	(282)
11.5.1	五氧化二磷为磷酸化试剂	(282)
11.5.2	三氯氧磷或三氯化磷为磷酸化试剂	(283)
12	非离子表面活性剂的合成	(285)
12.1	聚氧乙烯型非离子表面活性剂的合成	(285)
12.1.1	乙氧基化反应原理	(286)
12.1.2	乙氧基化反应工艺	(287)
12.2	多元醇类非离子表面活性剂的合成	(291)
12.2.1	脂肪酸甘油酯的合成	(291)
12.2.2	聚甘油酯(PGE)的合成	(293)
12.2.3	失水山梨醇脂肪酸酯(Span 司盘)的合成	(294)
12.2.4	失水山梨醇聚氧乙烯醚脂肪酸酯(Tween 吐温)的合成	(295)
12.3	糖酯和糖苷非离子表面活性剂的合成	(296)
12.3.1	蔗糖酯表面活性剂的合成	(296)
12.3.2	烷基多糖苷(APG)表面活性剂的合成	(298)
12.4	含氮非离子表面活性剂的合成	(300)
12.4.1	聚氧乙烯烷基胺的合成	(300)
12.4.2	烷醇酰胺的合成	(301)
13	阳离子表面活性剂的合成	(303)
13.1	脂肪胺的合成	(303)
13.1.1	脂肪族伯胺的合成	(303)
13.1.2	脂肪族仲胺的合成	(303)
13.1.3	脂肪族叔胺的合成	(305)
13.2	季铵盐类阳离子表面活性剂的合成	(306)
13.2.1	季铵化反应	(307)

13.2.2	典型产品的合成方法	(307)
13.3	铵盐型阳离子表面活性剂的合成	(309)
13.3.1	酰胺基铵盐型的合成	(310)
13.3.2	含醚键铵盐型的合成	(312)
13.3.3	含酯基铵盐型的合成	(313)
13.4	杂环类阳离子表面活性剂的合成	(314)
13.4.1	烷基咪唑啉型的合成	(314)
13.4.2	烷基氮杂环型的合成	(315)
13.4.3	烷基吗啉型的合成	(316)
13.5	其它阳离子表面活性剂的合成	(317)
13.5.1	叔胺氧化物型的合成	(317)
13.5.2	鏍盐阳离子型的合成	(318)
14	两性表面活性剂的合成	(320)
14.1	甜菜碱型两性表面活性剂的合成	(320)
14.1.1	羧基甜菜碱型的合成	(320)
14.1.2	磺酸基甜菜碱型的合成	(322)
14.1.3	硫酸酯(盐)甜菜碱型的合成	(324)
14.2	两性咪唑啉型表面活性剂的合成	(325)
14.2.1	羧基咪唑啉型的合成	(325)
14.2.2	磺酸基咪唑啉型的合成	(327)
14.2.3	硫酸基咪唑啉型的合成	(328)
14.2.4	磷酸咪唑啉衍生物的合成	(329)
14.3	氨基酸型两性表面活性剂的合成	(329)
14.3.1	氨基酸型的合成	(329)
14.3.2	氨基磺酸型和氨基硫酸酯型的合成	(331)
14.4	卵磷脂两性表面活性剂的合成	(332)
15	特种表面活性剂的合成	(334)
15.1	非金属元素有机化合物表面活性剂的合成	(334)
15.1.1	氟碳表面活性剂的合成	(334)
15.1.2	有机硅表面活性剂的合成	(336)
15.1.3	有机硼表面活性剂的合成	(340)
15.2	高分子表面活性剂的制备与合成	(341)

15.2.1	天然高分子表面活性剂的制备	(342)
15.2.2	改性天然高分子表面活性剂的制备	(344)
15.2.3	合成高分子表面活性剂的制备	(346)

第三篇 表面活性剂的应用

16	表面活性剂在食品工业中的应用	(358)
16.1	在烘烤食品和面食中的应用	(358)
16.1.1	面包用表面活性剂	(358)
16.1.2	蛋糕用表面活性剂	(359)
16.1.3	饼干用表面活性剂	(359)
16.1.4	其他面食中表面活性剂的应用	(359)
16.2	在冰淇淋中的应用	(360)
16.3	在人造奶油生产中的应用	(360)
16.4	在饮料和酒生产中的应用	(360)
16.5	在巧克力和糖果生产中的应用	(361)
16.6	在肉制品生产中的应用	(361)
16.7	在豆制品生产中的应用	(362)
16.8	其他	(362)
17	表面活性剂在化纤、纺织工业中的应用	(363)
17.1	在粘胶纤维中的应用	(363)
17.2	在合成纤维中的应用	(364)
17.2.1	合成纤维用油剂	(364)
17.2.2	合成纤维用浆料、退浆液、精练液	(365)
17.2.3	合成纤维用染色液	(365)
17.3	在棉纺织工业中的应用	(366)
17.3.1	棉纱线的煮练和染色处理	(366)
17.3.2	棉织品的织造和染色处理	(366)
17.4	在毛纺和丝绸工业中的应用	(368)
17.4.1	原料毛的洗涤、加油处理	(368)
17.4.2	毛纱及其织物的各种处理	(368)
17.4.3	在丝绸工业中的应用	(369)
18	表面活性剂在化妆品中的应用	(371)

18.1	表面活性剂在化妆品中的作用	(371)
18.2	在护肤化妆品中的应用	(376)
18.2.1	膏霜类化妆品	(377)
18.2.2	乳液	(378)
18.2.3	化妆水	(378)
18.3	在发用化妆品中的应用	(378)
18.3.1	发用化妆品	(379)
18.3.2	剃须用化妆品	(380)
18.4	在美容化妆品中的应用	(380)
18.4.1	香水类化妆品	(380)
18.4.2	胭脂类化妆品	(380)
18.4.3	唇部化妆品	(381)
18.4.4	眼部化妆品	(381)
18.4.5	粉底霜	(381)
18.5	在其他化妆品中的应用	(381)
18.6	在口腔卫生品中的应用	(382)
19	表面活性剂在洗涤剂工业中的应用	(383)
19.1	表面活性剂洗涤去污机理	(383)
19.1.1	液体污垢去除机理	(383)
19.1.2	固体污垢去除机理	(384)
19.2	表面活性剂结构与洗涤作用的关系	(385)
19.2.1	表面活性剂结构与表面张力	(386)
19.2.2	表面活性剂结构与吸附	(386)
19.2.3	表面活性剂的结构与 cmc	(387)
19.3	洗涤剂中常用的表面活性剂	(388)
19.3.1	阴离子表面活性剂	(388)
19.3.2	非离子表面活性剂	(389)
19.3.3	阳离子表面活性剂	(390)
19.3.4	两性表面活性剂	(390)
19.4	各种洗涤剂的配制及应用	(391)
19.4.1	洗涤剂的配制	(391)
19.4.2	家用洗涤剂	(393)

19.4.3	工业用洗涤剂·····	(396)
20	表面活性剂在皮革、橡胶、塑料、涂料工业中的应用·····	(398)
20.1	在皮革工业中的应用·····	(398)
20.1.1	干皮浸水·····	(398)
20.1.2	浸灰、脱灰·····	(399)
20.1.3	脱脂·····	(399)
20.1.4	鞣制·····	(400)
20.1.5	染色·····	(400)
20.1.6	加油·····	(401)
20.1.7	修饰、整理·····	(401)
20.2	在橡胶工业中的应用·····	(402)
20.2.1	分散剂、乳化剂、润湿剂·····	(402)
20.2.2	稳定剂、增稠剂·····	(403)
20.2.3	消泡剂·····	(404)
20.3	在塑料工业中的应用·····	(404)
20.3.1	乳化分散剂·····	(404)
20.3.2	增塑剂·····	(405)
20.3.3	润滑剂·····	(406)
20.3.4	抗静电剂·····	(407)
20.3.5	稳定剂·····	(408)
20.4	在涂料工业中的应用·····	(409)
20.4.1	分散剂·····	(409)
20.4.2	消泡剂·····	(410)
20.4.3	增稠剂·····	(411)
21	表面活性剂在制浆造纸中的应用·····	(412)
21.1	蒸煮制浆助剂·····	(412)
21.1.1	树脂脱除剂·····	(412)
21.1.2	树脂分散剂·····	(413)
21.2	废纸脱墨剂·····	(413)
21.3	纸张施胶用助剂·····	(414)
21.4	纸张涂布加工助剂·····	(414)
21.4.1	分散剂·····	(414)

21.4.2	消泡剂	(415)
21.4.3	润滑剂	(415)
21.4.4	防腐剂	(415)
21.4.5	抗静电剂	(415)
21.4.6	合成树脂胶乳用助剂	(416)
21.5	其他	(416)
21.5.1	餐巾纸等产品加工助剂	(416)
21.5.2	特种纸助剂	(416)
21.5.3	污水处理剂	(416)
22	表面活性剂在农药、医药工业中的应用	(418)
22.1	在农药工业中的应用	(418)
22.1.1	农药用表面活性剂助剂	(418)
22.1.2	表面活性剂类农药	(420)
22.2	在医药工业中的应用	(420)
22.2.1	乳化剂	(421)
22.2.2	润湿剂	(421)
22.2.3	增稠剂和稳定剂	(421)
22.2.4	防腐剂和抗氧化剂	(422)
22.2.5	药物载体	(422)
22.2.6	表面活性剂类治疗药剂和杀菌剂	(423)
23	表面活性剂在化肥和饲料中的应用	(424)
23.1	在化肥中的应用	(424)
23.1.1	化学肥料添加剂	(424)
23.1.2	叶面肥料添加剂	(425)
23.2	在饲料中的应用	(425)
23.2.1	饲料乳化剂	(425)
23.2.2	鱼饲料粘合剂	(425)
23.2.3	畜禽饲料添加剂	(425)
23.3	其他方面应用	(426)
23.3.1	农用塑料薄膜中应用	(426)
23.3.2	阻止水分蒸发剂	(426)
23.3.3	保鲜剂	(426)

23.3.4	土壤改良剂·····	(426)
24	表面活性剂在建筑工业中的应用·····	(427)
24.1	在水泥混凝土中的应用·····	(427)
24.1.1	加气剂·····	(427)
24.1.2	减水剂·····	(428)
24.1.3	促凝剂·····	(428)
24.1.4	缓凝剂·····	(428)
24.1.5	速凝剂·····	(429)
24.1.6	泡沫剂·····	(429)
24.1.7	防水剂·····	(429)
24.2	在加气混凝土中的应用·····	(429)
24.2.1	发气剂·····	(430)
24.2.2	稳泡剂·····	(430)
24.2.3	调节剂·····	(430)
24.3	在脱模剂和养护剂中的应用·····	(431)
24.3.1	脱模剂·····	(431)
24.3.2	养护剂·····	(431)
24.4	在木材加工中的应用·····	(431)
24.4.1	在改性木材中的应用·····	(431)
24.4.2	胶合板中的应用·····	(432)
24.4.3	纤维板中的应用·····	(432)
24.5	沥青乳液中的应用·····	(432)
25	表面活性剂在石油工业中的应用·····	(434)
25.1	在钻井中的应用·····	(434)
25.1.1	主要钻井液处理剂·····	(434)
25.1.2	固井液·····	(436)
25.2	在采油中的应用·····	(436)
25.2.1	原油降粘·····	(436)
25.2.2	清蜡和防蜡·····	(437)
25.2.3	提高采油率的方法·····	(437)
25.3	原油破乳脱水·····	(439)
25.4	石油产品添加剂·····	(439)