



实用精细化工

吴绍祖 编
张玉兰

兰州大学出版社

实用精细化工

主编 吴绍祖 张玉兰
编者 许主国 刘增路 马正军

兰州大学出版社

内 容 提 要

本书是我国目前唯一的一本全面、系统地介绍精细化工产品实用技术的中型工具书。全书分七篇、二十六章,详细介绍了各类重要精细化工产品的生产技术、产品性能、配方及其应用。

限于篇幅,该书对不少专著中已有的医药品、涂料、油墨、试剂、催化剂和石油添加剂等未作介绍。

本书内容丰富、实用性强,可供各化工厂、研究单位、大专院校从事精细化工生产与科研的同志阅读和参考,也可作为化工、应用化学、精细化工等专业的大学生、研究生的教材或参考书。

实用精细化工

吴绍祖 张玉兰 主编

兰州大学出版社出版

(兰州大学校内)

兰州人民印刷厂印刷	甘肃省新华书店发行
开本:787×1092毫米 1/16	印张:38.25
1993年1月第1版	1993年1月第1次印刷
字数:926千字	印数:1—3000册
ISBN7-311-00442-X/O·67	定价:41.50元

前 言

近年来,加速精细化工的发展已成为世界性的趋势。尤其是一些工业发达国家正致力于调整化工产品结构,将化学工业的战略重点逐渐转向发展精细化工,使化工精细化率逐年增长。而我国目前的精细化工发展水平较低,与工业发达国家相比差距甚大。为满足二十一世纪科学技术的进步、国民经济的发展和人民生活水平的提高对精细化学品的各种需求,加速我国精细化工的发展确是当务之急。我们编写这本书的目的在于能在这不断高涨的精细化工发展浪潮中起一点推波助澜的作用。

众所周知,精细化工门类众多,品种繁杂,技术发展迅速,产品更新频繁,要想对其全貌进行深入、系统地介绍,确有不少困难。经多方面考虑,我们拟定了下面几点作为本书选题、取材和编写的原则。

1. 试图较全面、系统地介绍精细化工的各主要行业,精细化工产品的品种、生产技术、配方及其实际应用等。

2. 对读者所熟悉的,且有不少专业参考书或专著已介绍的行业化工产品如医药、涂料、油墨、催化剂、试剂和石油添加剂等概不选入。

3. 选题以精细化工门类和专用产品为主,对派生出来的产品和复配加工产品也有选择地予以介绍。

4. 取材以生产技术、应用分类为纲,以产品品种或配方为目,突出其实用性。

本书选材参考了不少国内外书刊资料,为节省篇幅,恕不一一列出,请原著者谅解。

由于时间仓促,编者水平有限,疏漏之处在所难免,恳请专家和广大读者批评、指正。

编者

1992年6月

目 录

绪 论	(1)
第一节 精细化工的定义、范畴	(1)
第二节 精细化工的生产特性	(1)
第三节 精细化工的经济特性	(3)
第四节 精细化工在国民经济中的作用	(5)
第一篇 日用化学品	(7)
第一章 表面活性剂	(7)
第一节 概论	(7)
第二节 阴离子表面活性剂	(13)
第三节 阳离子表面活性剂	(23)
第四节 两性表面活性剂	(32)
第五节 非离子型表面活性剂	(38)
第二章 洗涤用品	(50)
第一节 概论	(50)
第二节 肥皂	(52)
第三节 洗涤剂用的主要助剂	(61)
第四节 人体用洗涤剂	(62)
第五节 家庭用合成洗涤剂	(72)
第六节 工业用洗涤剂	(95)
第三章 化妆品	(108)
第一节 概述	(108)
第二节 皮肤用化妆品	(108)
第三节 美容化妆品	(126)
第四节 头发用化妆品	(134)
第五节 特殊化妆品	(143)
第四章 家庭用精细化学品	(149)
第一节 文化用品	(149)
第二节 纺织品清洗剂	(155)
第三节 金属、玻璃等制品清洁剂	(159)
第四节 织物上的各种污迹的去除法	(161)
第五节 修补物品及其它家用化学品	(171)
第二篇 塑料、橡胶助剂	(178)
第一章 增塑剂	(178)
第一节 概述	(178)

第二节	增塑剂的主要原料	(181)
第三节	苯二甲酸酯类增塑剂的合成和特性	(186)
第四节	脂肪族二元酸酯、多元醇酯及聚酯	(192)
第五节	环氧化合物及含氯增塑剂	(204)
第二章	抗氧化剂	(210)
第一节	胺类抗氧化剂(包括抗臭氧剂)	(210)
第二节	酚类抗氧化剂	(217)
第三节	硫类酯和亚磷酸酯	(224)
第三章	稳定剂	(230)
第一节	热稳定剂	(230)
第二节	光稳定剂	(238)
第四章	硫化促进剂及其助剂	(250)
第一节	硫化促进剂的种类、合成和特性	(250)
第二节	其它橡胶助剂	(264)
第三篇	粘合剂	(266)
第一章	概论	(266)
第二章	粘接工艺	(270)
第一节	粘接面的处理	(270)
第二节	胶粘剂的使用	(275)
第三章	环氧树脂粘合剂	(278)
第一节	概况	(278)
第二节	室温固化环氧树脂胶粘剂	(284)
第三节	加温固化环氧树脂胶粘剂	(287)
第四章	橡胶胶粘剂及其应用	(293)
第一节	氯丁橡胶胶粘剂	(293)
第二节	丁腈橡胶胶粘剂	(298)
第三节	丁苯橡胶胶粘剂	(300)
第四节	天然橡胶胶粘剂	(301)
第五章	聚氨酯胶粘剂及其应用	(303)
第一节	多异氰酸酯胶粘剂	(303)
第二节	双组分聚氨酯胶粘剂	(305)
第三节	单组分聚氨酯胶粘剂	(307)
第四节	发泡型聚氨酯胶粘剂	(309)
第六章	丙烯酸酯胶粘剂及其应用	(311)
第一节	丙烯酸酯胶粘剂	(311)
第二节	α -氰基丙烯酸酯胶粘剂	(316)

第四篇 有机颜料和染料	(321)
第一章 概述	(321)
第一节 有机颜料的分类、性能和结构	(322)
第二节 有机颜料的应用	(327)
第二章 偶氮颜料	(330)
第一节 不溶性偶氮颜料	(330)
第二节 偶氮染料色淀	(343)
第三节 缩合型偶氮颜料	(349)
第四节 偶氮颜料生产工艺过程和主要生产设备	(360)
第三章 酞菁颜料	(365)
第一节 酞菁的化学结构、合成方法及其性质	(365)
第二节 酞菁蓝	(368)
第三节 酞菁绿	(376)
第四节 酞菁色淀颜料	(377)
第四章 染料	(380)
第一节 概述	(380)
第二节 羊毛用染料	(381)
第三节 纤维素纤维用染料	(383)
第四节 合成纤维用染料	(390)
第五节 染料的生产	(391)
第五篇 高分子精细化工产品	(409)
第一章 离子交换树脂	(409)
第一节 概述	(409)
第二节 离子交换树脂的合成	(415)
第三节 离子交换树脂的工业应用	(423)
第四节 离子交换膜	(449)
第二章 新型化工材料	(457)
第一节 高吸水性树脂	(457)
第二节 吸附树脂进展	(464)
第三节 工程塑料、特种纤维和特种橡胶	(469)
第六篇 农副产精细化工产品	(481)
第一章 植物纤维废料的开发利用	(481)
第一节 糠醛	(481)
第二节 糠醇	(487)
第三节 乙酰丙酸	(491)
第四节 木糖	(495)
第五节 木糖醇	(498)
第六节 邻醌植物激素	(501)
第七节 微晶纤维及纤维塑料	(502)

第二章 由蓖麻油生产的精细化学品	(507)
第一节 蓖麻油酸甲酯	(507)
第二节 十一烯酸甲酯	(510)
第三节 十一烯酸	(514)
第四节 癸二酸	(518)
第五节 以蓖麻油为原料的新型高分子材料	(524)
第三章 从淀粉及其副产物生产的精细化学品	(527)
第一节 淀粉接枝共聚物	(527)
第二节 淀粉副产物的综合利用	(531)
第四章 其它农副产精细化学品	(537)
第一节 三十烷醇	(537)
第二节 猪毛生产氨基酸	(541)
第三节 甜叶菊甙	(549)
第四节 从棉花叶中土法提取柠檬酸	(552)
第七篇 其它精细有机化学品	(554)
第一章 农用化学品	(554)
第一节 农药工业	(555)
第二节 杀虫剂	(556)
第三节 除草剂	(565)
第四节 杀菌剂	(572)
第五节 熏蒸剂、杀线虫剂和杀鼠剂	(578)
第六节 植物激素和生长调节剂	(580)
第七节 信息素	(583)
第二章 食品添加剂	(586)
第一节 乳化剂	(587)
第二节 防腐剂	(591)
第三节 抗氧化剂	(595)
第四节 调味剂	(596)
第五节 食用色素	(600)
第六节 其它食品添加剂	(605)

绪 论

第一节 精细化工的定义、范畴

生产精细化学品的工业,通称精细化学工业,简称精细化工。什么是精细化学品?六十年代以来,国外不少技术专家曾分别就商品价格、经济效益、化学反应、装置类型等方面提出过一些意见,但均未得到国际上的公认。七十年代,国外有两种代表性的基本意见:日本把凡具有专门功能,研究开发、制造及应用技术密集度高,配方技术能左右产品性能,附加价值⁽¹⁾高,收益大,小批量、多品种的商品称为精细化学品;另一种意见是美国克林(Kline)分类法,即采用专用化学品这一术语代替精细化学品,专用化学品是指全面要求产品功能和性能的一类化学品,可按商品使用性质分为准商品、多用途功能化合物和最终用途化学品。

精细化工的产生和发展从来都是与人们的生活和生产活动紧密联系在一起。作为最早的精细化工行业,如医药、染料、油漆、肥皂、农药等早在十九世纪前就已出现。随着科学技术的进步,生产的发展,人们生活水平的提高,一些新兴精细化工行业早已或正在不断出现、发展和向更广更深的领域渗透。一些老行业也不断充实了新内容,如染料从棉用染料转向到合成纤维用染料,油漆转向涂料,肥皂转向合成洗涤剂。

精细化工虽早已出现,但直到六十年代才由日本首先把精细化工明确地列为化学工业的一个产业部门,独立出版期刊和年鉴,1983年又建立了精细化学品产业协会。精细化工包括哪些从属行业?1965年日本通产省提出了十七个行业的名单,以后几经增删,到1981年列入日本《精细化学品年鉴》的共有医药、兽药、农药、染料、涂料、有机颜料、油墨、催化剂、试剂、香料、粘合剂、表面活性剂、合成洗涤剂、化妆品、感光材料、橡胶助剂、增塑剂、稳定剂、塑料添加剂、石油添加剂、饲料添加剂、食品添加剂、高分子凝集剂、工业杀菌防霉剂、芳香消臭剂、纸浆及纸化学品、汽车化学品、脂肪酸及其衍生物、稀土金属化合物、电子材料、精密陶瓷、功能树脂、生命体化学品和化学—促进生命物质等三十四个行业。日本的这一分类是按日本精细化工生产的具体条件归类的,显然不是一项通用准则。各个国家精细化工的实际分类应视本国的经济体制、生产和生活水平而有所不同。本书所采用的精细化工的分类,就是根据我国中长期规化和现行生产体制的实际而编写的。

第二节 精细化工的生产特性

小批量、多品种和特定功能、专用性质构成了精细化学品的量与质的两个基本特性。

(1) 附加价值 = 产值 - (原材料费 + 动力费 + 税 + 折旧费)

精细化学品的生产全过程,不同于一般化学品,它是由化学合成、剂型(制剂)、商品化(标准化)三个生产部分组成的。在每一个生产过程中又派生出各种化学的、物理的、生理的、技术的、经济的要求和考虑,这就导致精细化工必然是高技术密集的产业。精细化工的综合生产特性主要的表现有以下几点。

1. 多品种 随着精细化学品的应用领域的不断扩大和商品的创新,除了通用型精细化学品外,专用品种和定制品种愈来愈多,这是商品应用功能效应和商品经济效益共同对精细化学品功能和性质反馈的自然结果。不断地开发新品种、新剂型和提高开发新品种的创新能力是当前国际上精细化工发展的总趋势。因此,多品种不仅是精细化工生产的一个特征,也是评价精细化工综合水平的一个重要标志。

例如表面活性剂,国外有 5,000 多个品种,日本三洋化成工业公司就生产 1,500 种,且以每年增加 100 个新品种的速度扩大其生产品种。国外生产的化妆品有 37 大类,法国仅发用化妆品一类就多达 2,000 种牌号。我国表面活性剂按单体种类计约有 130 多种,远不能满足日益增长的需求。

2. 综合生产流程和多功能生产装置 精细化工的多品种、小批量反映在生产上表现为经常更换和更新品种。生产精细化学品的化学反应多为液相并联反应,生产流程长,工序多,主要采用的是间断式的生产装置。为了适应以上生产特点,必须增强企业随市场需求调整生产能力和品种的灵活性。国外在五十年代末期就摒弃了四、五十年代那种单一产品、单一流程、单用装置的落后生产方式,广泛地采用了多品种综合生产流程和多用途多功能生产装置,取得了很大的经济效益,但同时对生产管理和工作人员的素质也提出了更高更严格的要求。

3. 高技术密集度 这是由几个基本因素形成的。首先,在实际应用中,精细化学品是以商品的综合功能出现的,这就需要在化学合成中筛选不同的化学结构,在剂型(制剂)生产中充分发挥精细化学品自身功能与其他配合物质的协同作用。从制剂到商品化又有一复配过程。这就形成精细化学品高技术密集度的一个重要因素。

其次,技术开发的成功率低,时间长,费用高。据报道美国和西德的医药和农药新品种的开发成功率为一万分之一,日本为一万至三万分之一。随着对药效、生物体安全性的要求愈来愈严,新品种开发的时间愈来愈长,费用愈来愈大。如美国 60 年代初开发出一种有价值的精细化学品为 5 年左右,耗资 300 ~ 500 万美元,现在为 9 ~ 12 年,耗资为 6000 ~ 8000 万美元。尽管如此,为满足特殊性能的需求和市场竞争的需要,新品种的开发、研制工作仍是当今世界各国,尤其是工业发达国家发展精细化工的主要课题。1983 年世界开发的有价值的精细化学品新品种数为 116 个,其中有机化学品 41 个,专用高分子化学品 20 个,香料、化妆品、表面活性剂和食品加工用助剂 21 种,农药 7 种,医药 27 种。

由于精细化学品技术开发成功率低、时间长、费用大,不言而喻,其结果必然导致技术垄断性强,销售利润率高。

就技术密集度而言,化学工业是高技术密集指数工业,精细化工又是化学工业中的高技术密集指数工业。日本曾作过这方面的分析,以机械制造工业的技术密集度指数为 100,则化学工业为 248,精细化工中的医药、油脂和涂料分别为 340 和 279。

4. 商品性强 精细化学品商品繁多,商品性很强,用户对商品的选择性很高,市场竞

争十分激烈,因而应用技术和技术服务是组织精细化工生产的两个重要环节。为此,精细化工的生产单位应在技术开发的同时,积极开发应用技术和开展技术服务工作,不断开拓市场,提高市场信誉;还要十分注意及时把市场信息反馈到生产计划中去,从而增强企业的经济效益。国外所有精细化学品的生产企业极其重视技术开发和应用技术、技术服务这些环节间的协调,反映在技术人员配备比例上,技术开发、生产经营管理(不包括工人)和产品销售(包括技术服务)大体为 2:1:3,值得我们借鉴。

第三节 精细化工的经济特性

精细化工的高经济效益已为实践所证明。概括起来,可从下列三个方面的实例加以阐明。

1. 投资效率⁽¹⁾ 高 就总体说,化学工业属于资本型工业,资本密集度高,但精细化工技术密集度

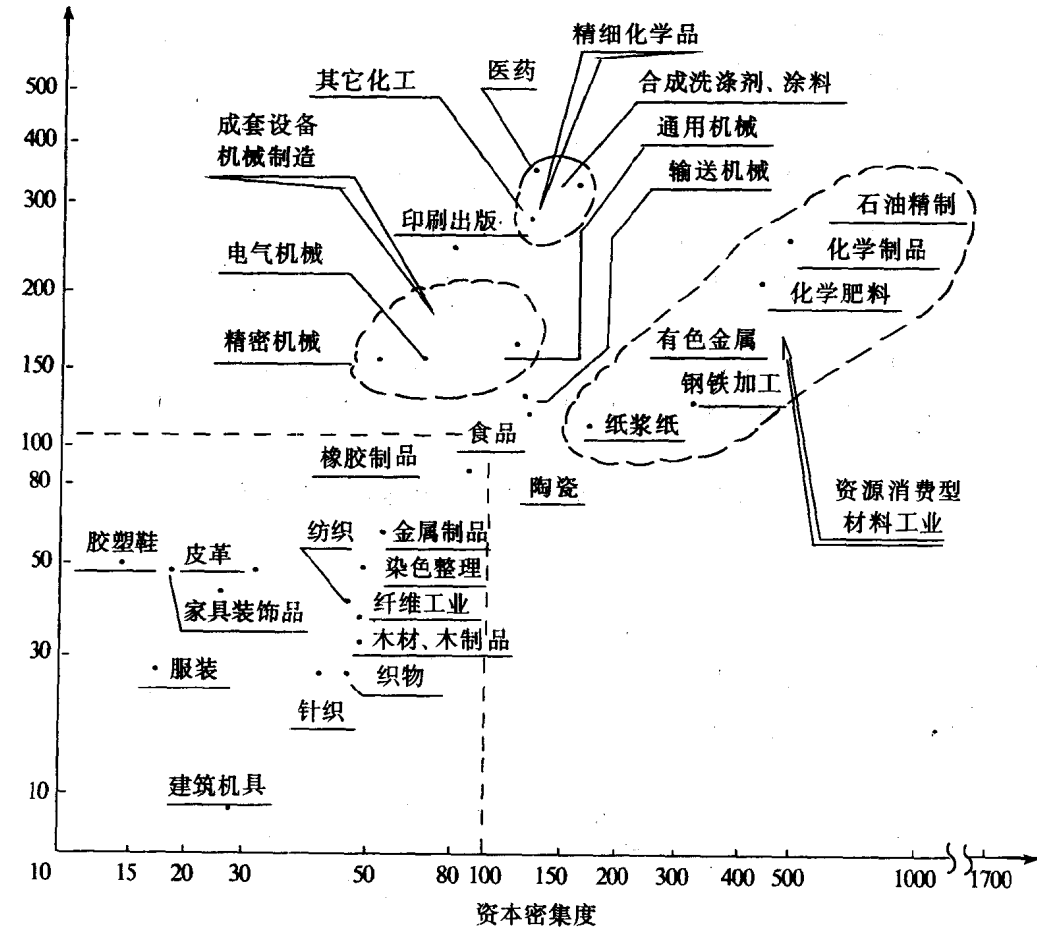


图 1 资本密度与技术密集度关联图

(1) 投资效率 % = 附加价值 / 固定资产 × 100

投资少,投资效率高,资本密集度仅为化学工业平均指数的0.3~0.5,为化肥工业的0.2~0.3。以日本为例,日本化学工业的平均投资效率为87.6%,化肥工业为62%;而化学纤维则为94.3%,感光材料为170.9%,医药为241.4%。日本经济计划厅1975年发表的经济白皮书,曾对国民经济中有关工业经济的“资本密集度”和技术的“技术密集度”相联关系作了综合图解(图1),从中也可看出精细化工、化学工业和其他工业间资本密集度的相对关系。

2. 利润率高 据1978年美国商业部工业经济局关于石油化工原料与有机化学品投入产出的经济资料介绍,投入石油化工原料50亿美元,产出初级化学品100亿美元,再产出有机中间体240亿美元和最终成品40亿美元。如进一步加工成塑料、树脂、合成橡胶、化学纤维、橡胶和塑料制品、清洗剂和化妆品,可产出中间产品400亿美元和最终成品270亿美元。再进一步深度加工成用户直接使用的农药、汽车材料、纸浆及纸的联产品、家庭耐用品、建筑材料、纺织品、鞋、印刷品及出版物,总产值可达5300亿美元。一般地说,一美元石油化工原料加工到合成材料,可增值8美元(塑料为5美元,合成纤维为10美元),如加工到精细化学品,则可增值到106美元。

如能把深度加工与副产物的综合利用结合起来,则经济效益会更好。我国石化总公司所属各企业具有丰富的精细化学品所需原料,但当前已形成生产能力的大宗化工品均是经过一次或二次加工而成的,大部分未进行产品的深度加工,而且副产物的综合利用差距更大。一般来说,化工品每深度加工一次,经济效益可成倍或成几倍增长。如从丙烯出发合成丙烯酸,进而再合成高档涂料2—乙基己基丙烯酸酯,其经济效益可提高3~4倍。今后应在这些方面狠下功夫,搞好主、副产品的合理分配,以促进我国精细化工的全面发展。

3. 附加价值率高 日本统计资料将化学工业的行业分为三大类,即精细化工、无机化工、化肥和石油化工。三类行业的原材料费率和附加价值率如表1所示。

表1 日本化工原材料费率与附加价值率分类表(%)

化 工 类 别	年 份	1965		1970		1975	
		原材料 费率①	附加价 值率②	原材料 费 率	附加价 值 率	原材料 费 率	附加价 值 率
精细化工		51	46	47	51	33	50
无机化工		56	37	55	39	65	35
化肥、石油化工		55	35	51	42	71	20
化工平均		54	39	50	45	60	36

① 原材料费率, % = $\frac{\text{原材料费}}{\text{产值}} \times 100$ ② 附加价值率, % = $\frac{\text{附加价值}}{\text{产值}} \times 100$

为了说明不同化工行业与附加价值的关系,以1978年日本化学工业各行业产值与附加价值的统计数据为准,并推算出氮肥为基数的有关行业的附加价值指数(有关行业附加价值/氮肥附加价值)于下:氮肥100,石油化学品335.8,染料、有机颜料、环式中间体

1219.2, 塑料 1213.2, 合成纤维 606, 涂料 732.4, 医药制剂 4078, 农药 310.6, 感光材料 589.4, 表面活性剂 141.3, 合成橡胶 423.8, 脂肪族中间体 632, 无机盐 485, 无机颜料 218.7, 香料 79, 油墨 95.7。

第四节 精细化工在国民经济中的作用

精细化学品除了医药等少数几类直接产品外,绝大多数是作为辅助原料或材料出现在生产和生活两大部类资料之中。有的参与其生产过程,有的参与其应用过程。精细化学品的总产量不大,但以其特定功能和专用性质给予主产品优质高产的作用,成为国民经济物质生产不可缺少的一个组成部分,其作用如下。

1. 增进和赋予各种结构材料以特性 除了众所周知的通常环境下的结构材料,如桥梁、船舶、汽车、飞机、发电机、水坝、建筑材料、工作母机等外,对特殊环境下使用的结构材料,如海洋构筑物、原子反应堆、高温气体、宇宙火箭、高压透平、特殊化工装置等,均不可缺少精细化学品的辅助作用。功能性材料的特种性能涉及很多方面,如机械加工方面的硬度、耐磨性、尺寸稳定性等;电、磁制品方面的绝缘性、超导电性、半导性、光导性、光电变换性、离子导电性、电子放射性、强磁和弱磁性等;光学器具方面的集光性、荧光性、透光性、偏光性、导光性等;化学上的催化性、选择性、表面活性、耐蚀性、物质沉降性等;与放射线有关的放射线遮蔽性、中子反射性、中子吸收性、中止减速性等;生物化学上的生体同化性、渗透性、转化性等,这许许多多的方面都需要借助于一定的精细化学品来完成和提高。

2. 增进和保障农、林、牧、渔业的丰产丰收 举凡选种、浸种、育秧、病虫害防治、土壤化学、改进水质等也都需要借靠精细化学品的作用来完成。

3. 丰富人民生活 为人们生活提供丰富多彩的衣、食、住、行、用等享受性的产品;保障和增进人类的健康,提供优生优育的条件;保护环境清洁卫生等,也都需要添加精细化学品来发挥其特定功效。

4. 促进技术进步 物质生产是科学技术进步的结果,但一些新的物质诞生后,又反作用于科学技术,促进其进一步发展。

2000年以前国外的科技开发工作是以生命科学、材料科学、能源科学、宇航科学以及环境科学为重点而进行的,在这些领域中,精细化学品是不可缺少的重要材料,如通讯工业中所用的光导纤维,航空工业中所用的耐高温、耐紫外线油漆,高强度透明胶粘剂,电子工业中所用的高分辨率光致抗蚀剂,超高纯气体以及低电压驱动的液晶材料等。显然,随着科学技术的发展,如不开发出具有新性能的精细化学品,许多新兴科学的发展就会受阻碍,从某种意义上说,没有不断更新精细化学品的开发,就不存在不断更新的科学技术。

5. 高经济效益 精细化学品的高经济效益,特别是社会效益对国民经济有着重大的影响,已经影响到一些国家的技术经济政策。一般把精细化工视为“生财”和“聚财”之道,不断提高化学工业内部结构的精细化率。表2列出日本、美国和西德化学工业精细化率的增长情况,借以说明精细化工与化学工业产业结构的关系。

1985年法国精细化学品销售额达63%,预测2000年,日、美、西德精细化学品销售额

表2 日本、美国、西德、化工精细化率①的增长情况

年 份 国 家	1971	1972	1973	1974	1975	1976	1977	1985
日 本②	44.1	44.4	45.3	47.9	51.5	49.9	50.8	58
美 国③	...	37.2	37.8	38.8	36.9	36.8	~ 40	55
西 德④	35.5 ④	...	...	40.5	44.0	...	...	53

① 精细化率, % = 精细化工总产值 / 化工总产值 × 100。

② “アラインケミカル年鉴”(“精细化学品年鉴”), 1976 ~ 1981, シヘユムシヘ株式会社。

③ “1979 U. S. Industrial Outlook”(1979 年美国工业展望)。

④ “Chemie – Wirtschaft in Zahlen”(“西德化学经济统计”), 1976。

额在化学工业总销售中的比例均将超过 60%。

当前,我国精细化工发展水平较低,1980 年全国精细化工产值只占整个化学工业总产值的 30% 左右,与工业发达国家相比差距较大。因此,为满足市场对精细化学品的各种需求,加速我国精细化工的发展应是当务之急。

第一篇 日用化学品

第一章 表面活性剂

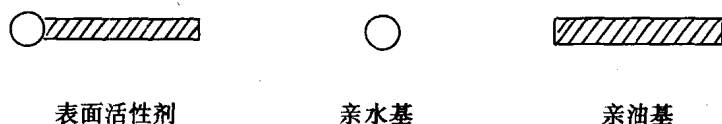
第一节 概 论

一、表面活性剂的意义

一种液体与其它物体接触时,液体内部分子的受力与液体表面分子的受力是不相等的。例如,液体与空气接触时,液体内部分子对液体表面层的吸引力大于空气对液体表面层的吸引力。因此,液体的表面就产生内向聚集呈球形的现象,液体保持这种现象的力称为表面张力。推而广之,两物体相之间(如液—液、液—固、液—气)所具有的张力总称为界面张力。凡能改变(通常为降低)液体表面张力或二相间界面张力的物质称为表面活性剂或界面活性剂。降低表面张力的性能称为表面活性。

二、表面活性剂的基本性质和物理作用

表面活性剂是一种有机化合物,其分子结构具有两种不同性质的基团:一种是不溶于水的长碳链烷基,称为亲油基或疏水基、憎水基;另一种是可以溶于水的基,称为亲水基。通常用符号表示如下。



正因为表面活性剂是由亲水基和亲油基组成的。所以它具有能吸附在水油界面上的特性。

在气—液(水相)两相间,随着表面活性剂浓度的增加,水的表面张力初则急剧下降。继则形成由活性分子聚集的胶束,最终在水的表面形成表面活性单分子层,此时水的表面张力降到最低点。表面活性分子形成胶束的表面活性剂最低浓度,称为临界胶束浓度。当表面活性剂的浓度大于临界胶束浓度时,它即不再能呈现进一步降低表面张力的作用。表面活性剂的浓度变化和表面活性剂在水溶液表面的活动关系,参见图 1—1

表面活性剂浓度达到临界胶束浓度时,原以低分子状态存在的表面活性分子,即能聚集一起形成胶束。当表面活性剂的浓度高于或低于临界浓度时,水溶液的表面张力和有

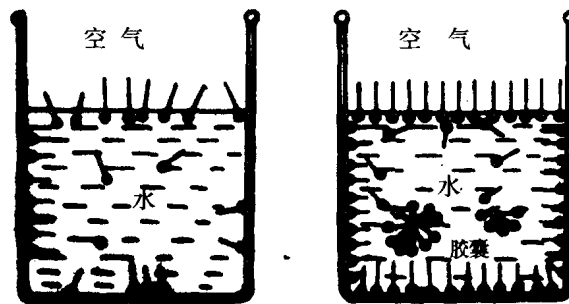


图 1-1 表面活性剂在水溶液界面上的活动状态
左图为临界胶束浓度以下的表面活性剂水溶液
右图为临界胶束浓度以上的表面活性剂水溶液

关物理性质都将有很大的差异。表面活性剂的临界胶束浓度都很低，一般为 0.02% ~ 0.4% (重量)左右。

表面活性剂具有界面吸附、定向排列和生成胶束等基本性质，因而产生下述几个物理作用。

1. 润湿作用和渗透作用 当需要用水润湿和渗透某一固体，如在水中添加少量表面活性剂时，润湿和渗透就容易得多。这种借助于表面活性剂润湿物体的作用称为润湿作用；使一物体达到加速润湿目的而使用的表面活性剂称为湿润剂。同样，可以据此理解渗透作用和渗透剂。实际使用的润湿剂和渗透剂往往是一致的。

2. 乳化作用、扩散作用和增溶作用 使非水溶性物质在水中呈均匀乳化或分散状态的现象称为乳化作用或扩散作用。能使一种液体(如油)均匀分散在水或另一液体中的物质称为乳化剂。能使一种固体呈微粒均匀分散在一液体或水中的物质称为扩散剂。

最常见的油与水的乳化有两种基本形式：一种是少量油分散在大量的水中，水是连续相，油是分散相，称水包油型(O/W)；另一种是少量水分散在大量的油中，油是连续相，水是分散相，称油包水型(W/O)。在乳化过程中，乳化剂分子的亲油基一端溶入油相，亲水基一端溶入水相，乳化剂分子吸附在油与水的界面间，定向排列成一层分子层，从而降低了二相界面间的界面张力，使油与水能充分乳化。

同样，扩散剂分子的亲水基一端伸在水中，疏水基一端吸附在固体粒子表面，在固体表面层形成亲水性吸附层。扩散剂分子的润湿作用破坏了固体微粒间的内聚力，使扩散剂分子有可能进入固体微粒中，变成微小质点而分散于水中。

增溶作用与乳化作用、扩散作用不同。当溶液中表面活性剂的浓度达到临界胶束浓度时，胶束能把油及固体微粒吸聚在疏水基端，使微溶性或不溶性物质增大溶解度的现象称增溶作用。使微溶性或不溶性物质增大溶解度的物质称增溶剂。

3. 发泡作用和消泡作用 在气液相界面间形成由液体膜包围的泡孔结构，从而使界面间表面张力下降的现象称为发泡作用。发泡的方法可以有机械(如搅拌)发泡、物理发泡和化学发泡。

消泡作用和发泡作用是一对矛盾。能降低溶液和悬浮液表面张力，防止泡沫形成或

使原有泡沫减少或消失的表面活性剂称消泡剂。

4. 洗涤作用 表面活性剂降低了界面间的表面张力,从而产生了润湿、乳化、扩散和抗再粘附等多种作用,洗涤就是这些作用的综合结果。洗涤的目的是去污垢。通常的污垢多为有机油类、矿物质等。洗涤过程是将沾污物品在洗涤液中经过润湿和渗透,借助于搓捏刷洗使污垢脱离沾污物品,污垢质经过乳化和扩散作用,将污垢分散到洗涤溶液中,从而完成洗涤的目的。

三、表面活性剂的亲水亲油平衡值及其附加性质

表 1-1 一些表面活性剂的HLB 值及表示符号

表 示 符 号	HLB 值
阴离子表面活性剂	阴离子表面活性剂
硬脂酸钠皂 HH	油酸钠皂 18
月桂酸钾皂 HH	油酸钾皂 20
十二烷基硫酸钠 HH	硬脂酸钠 ~ 40
二甲苯基磺酸钠 HH	油酸乙醇胺皂 12
萘基磺酸钠 HH	烷基苯磺酸钠 11.7
烷基萘磺酸钠 HH	甘油单硬脂酸酯 5.5
油酸磺酸钠 H	阳离子表面活性剂
土耳其红油(太古油) H	N-十六烷基-N-乙基吗啉化合物 25-30
甘油单硬脂酸酯(含高级醇硫酸钠) H	非离子表面活性剂
甘油单硬脂酸酯(含肥皂) LH	三油酸山梨糖醇酯 1.8
硬脂酸铵皂 L	三硬脂酸山梨糖醇酯 2.1
硬脂酸镁皂 LL	倍半油酸山梨糖醇酯 3.7
硬脂酸铝皂 LL	单油酸山梨糖醇酯 4.3
阳离子表面活性剂	单硬脂酸山梨糖醇酯 4.7
季铵盐氯化物 HH	单棕榈酸山梨糖醇酯 7.7
烷基胺盐酸盐 HH	单月桂酸山梨糖醇酯 8.6
非离子表面活性剂	单硬脂酸甘油酯 3.8
脂肪醇聚氧乙烯醚 HH-H	单硬脂酸乙二醇酯 4.7
脂肪酸聚氧乙烯醚 HH-H	单月桂酸乙二醇酯 6.1
多元醇脂肪酸酯-聚氧乙烯醚 HH-LL	单油酸乙二醇酯 4.7
脂肪醇聚氧丙烯醚 H-L	单硬脂酸四乙二醇酯 7.7
脂肪酸聚氧丙烯醚 H-L	单油酸四乙二醇酯 7.7
多元醇脂肪酸酯-聚氧丙烯醚 H-L	单月桂酸四乙二醇酯 9.4
卵磷脂 H-L	单硬脂酸六乙二醇酯 9.1
羊毛脂 L-LL	单月桂酸山梨糖醇酯-聚氧乙烯缩合物(21分子) 16.7
胆甾醇脂肪酸酯 L-LL	单月桂酸山梨糖醇酯-聚氧乙烯缩合物(6分子) 17.3