



“本科教学工程”全国轻化专业规划教材
高等教育“十二五”部委级规划教材

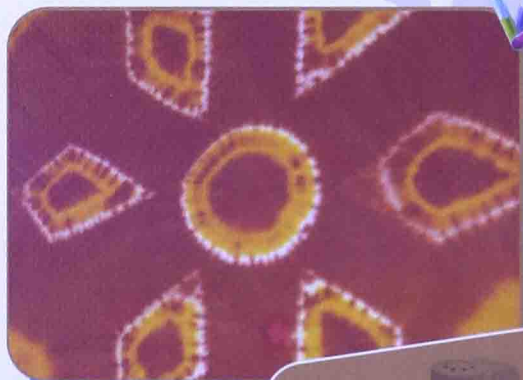
轻化工程 综合实验教程

QINGHUA
GONGCHENG
ZONGHE SHIYAN JIAOCHENG

王国伟 主编

王海英 汪海波 副主编

- > 典型精细化学品的合成与复配
- > 各类纤维材料的鉴别
- > 纺织品的前处理工艺
- > 纺织品染色和印花
- > 纺织品功能整理和安全性检测
- > 皮革鞣制及皮革染整实验



化学工业出版社



“本科教学工程”全国轻化专业规划教材
高等教育“十二五”部委级规划教材

轻化工程 综合实验教程

QINGHUA
GONGCHENG
ZONGHE SHIYAN JIAOCHENG

王国伟 主编

王海英 汪海波 副主编



化学工业出版社

·北京·

本教程包括四部分,第一部分是轻化工程专业所需要的典型精细化学品的合成与复配,尤其突出专用精细化学品,如表面活性剂、合成香料、染料、功能整理助剂的合成原理及合成方案等;第二部分是各类纤维材料的鉴别、纺织品的前处理工艺;第三部分是纺织品染色、印花、功能整理及纺织品安全性检测;第四部分是皮革鞣制及皮革染整实验。本教程重点突出添加剂与助剂分子设计合成与应用、质量控制、新产品开发。

本教程适合高等院校轻化工程或相关专业作为实验教材,也可作为应用化学、纺织、化学纤维等相关技术人员和科研人员的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

轻化工程综合实验教程/王国伟主编. —北京:化学工业出版社, 2014. 11

“本科教学工程”全国轻化专业规划教材

高等教育“十二五”部委级规划教材

ISBN 978-7-122-21971-8

I. ①轻… II. ①王… III. ①轻工业-化工工程-高等学校-教材 IV. ①TQ02

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 231700 号

责任编辑:崔俊芳

装帧设计:史利平

责任校对:宋 玮

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 装:化学工业出版社印刷厂

787mm×1092mm 1/16 印张 11½ 字数 292 千字 2015 年 1 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 36.00 元

版权所有 违者必究

“本科教学工程”全国纺织服装专业规划教材编审委员会

主任委员 姚 穆

副主任委员 (按姓名汉语拼音排列)

【纺织专业】李 津 潘志娟 邱夷平 沈兰萍 汪建华 王鸿博 于永玲
张尚勇 祝成炎

【服装专业】李运河 刘炳勇 刘静伟 谢 红 熊兆飞 邹奉元 赵 平

【轻化专业】兰建武 宋欣荣 阎克路 杨 庆 郑今欢 朱 平

委 员 (按姓名汉语拼音排列)

蔡光明	白 燕	本德萍	毕松梅	陈桂林	陈建伟	陈明艳	陈 思	陈 添
陈 廷	陈晓鹏	陈学军	陈衍夏	陈益人	陈 莹	程德山	储长流	崔 莉
崔荣荣	戴宏钦	邓中民	丁志荣	杜 莹	段亚峰	范福军	范学军	冯 岑
冯 洁	高 琳	龚小舟	巩继贤	关晋平	管永华	郭建生	郭 敏	郭 嫣
何建新	侯东昱	胡洛燕	胡 毅	黄 晨	黄立新	黄小华	贾永堂	江南方
姜凤琴	姜会钰	瞿银球	兰建武	李超德	李德俊	李春晓	李 虹	李建强
李 明	李 强	李瑞洲	李士焕	李素英	李 伟	李晓久	李晓鲁	李晓蓉
李艳梅	李营建	李 政	梁 军	梁列峰	梁亚林	林俊雄	林晓新	林子务
凌文漪	刘常威	刘今强	刘让同	刘 陶	刘小红	刘晓刚	刘 越	吕立斌
罗 莹	罗以喜	罗云平	孟长明	孟春丽	倪武帆	牛建设	潘福奎	潘勇军
钱晓明	乔 南	权 衡	任家智	尚新柱	邵建中	沈 雷	沈 勇	沈一峰
石锦志	宋嘉朴	睦建华	孙恩乐	孙妍妍	孙玉钗	汤爱青	陶 辉	田孟超
庾 武	万忠瑜	汪建华	汪 澜	王 蕾	王春霞	王 浩	王家俊	王 健
王利平	王琪明	王士林	王祥荣	王 鑫	王 旭	王燕萍	韦 炜	魏春霞
魏玉娟	邬红芳	吴 洪	吴济宏	吴建川	吴明华	吴赞敏	武继松	奚柏君
肖 丰	谢光银	谢 琴	谢志敏	邢明杰	邢建伟	熊 伟	徐 静	徐开元
徐山青	许瑞琪	徐 东	许云辉	薛瑰一	薛 元	闫承花	闫红芹	杨 莉
杨庆斌	杨瑞华	杨雪梅	杨佑国	叶汶祥	翼艳波	尹志红	尤 奇	余志成
袁惠芬	袁金龙	翟亚丽	张广知	张龙琳	张 明	张启译	张如全	张瑞萍
张小良	张一心	张 翼	张永芳	张 瑜	张增强	赵 慧	钟安华	周 静
周衡书	周 蓉	周文常	周文杰	周义德	朱宏达	朱洪峰	朱焕良	朱进忠
朱正峰	宗亚宁	邹专勇						

序

Preface

教育是推动经济发展和社会进步的重要力量，高等教育更是提高国民素质和国家综合竞争力的重要支撑。近年来，我国高等教育在数量和规模方面迅速扩张，实现了高等教育由“精英化”向“大众化”的转变，满足了人民群众接受高等教育的愿望。我国是纺织服装教育大国，纺织本科院校 47 所，服装本科院校 126 所，每年两万余人通过纺织服装高等教育。现在是纺织服装产业转型升级的关键期，纺织服装高等教育更是承担了培养专业人才、提升专业素质的重任。

化学工业出版社作为国家一级综合出版社，是国家规划教材的重要出版基地，为我国高等教育的发展做出了积极贡献，被新闻出版总署评价为“导向正确、管理规范、特色鲜明、效益良好的模范出版社”。依照《教育部关于实施卓越工程师教育培养计划的若干意见》（教高〔2011〕1 号文件）和《财政部 教育部关于“十二五”期间实施“高等学校本科教学质量与教学改革工程”的意见》（教高〔2011〕6 号文件）两个文件精神，2012 年 10 月，化学工业出版社邀请开设纺织服装类专业的 26 所骨干院校和纺织服装相关企业作为教材建设单位，共同研讨开发纺织服装“本科教学工程”规划教材，成立了“纺织服装‘本科教学工程’规划教材编审委员会”，拟在“十二五”期间组织相关院校一线教师和相关企业技术人员，在深入调研、整体规划的基础上，编写出版一套纺织服装类相关专业基础课、专业课教材，该批教材将涵盖本科院校的纺织工程、服装设计与工程、非织造材料与工程、轻化工程（染整方向）等专业开设的课程。该套教材的首批编写计划已顺利实施，首批 60 余本教材将于 2013~2014 年陆续出版。

该套教材的建设贯彻了卓越工程师的培养要求，以工程教育改革和创新为目标，以素质教育、创新教育为基础，以行业指导、校企合作为方法，以学生能力培养为本位的教育理念；教材编写中突出了理论知识精简、适用，加强实践内容的原则；强调增加一定比例的高新奇特内容；推进多媒体和数字化教材；兼顾相关交叉学科的融合和基础科学在专业中的应用。整套教材具有较好的系统性和规划性。此套教材汇集众多纺织服装本科院校教师的教学经验和教改成果，又得到了相关行业企业专家的指导和积极参与，相信它的出版不仅能较好地满足本科院校纺织服装类专业的教学需求，而且对促进本科教学建设与改革、提高教学质量也将起到积极的推动作用。希望每一位与纺织服装本科教育相关的教师 and 行业技术人员，都能关注、参与此套教材的建设，并提出宝贵的意见和建议。



2013. 3

前言

“轻化工程”是1998年教育部本科专业目录修订后,国内首次出现的高等学校工学类本科专业名称。轻化工程学科对纤维材料,特别是对天然动物、植物资源中所具有的纤维材料的化学成分、组织结构、性能和应用等要素进行深入研究。由制浆造纸工程、皮革工程、纺织化学与染整工程、添加剂化学与工程四个专业方向组成。

本教程编写的主要特点如下。

(1) 重点突出各类专用精细化学品对轻化工程各方向加工对象性能的影响,秉承“工艺是根本,助剂是决定产品性能的核心竞争力”的理念,全面总结了轻化工程专业所需要的各类精细化学品的合成与复配。强化学生精细化学品的合成原理、实验操作,为将来从事添加剂与助剂分子设计合成与应用、质量控制、新产品开发夯实基础。

(2) 从强化学生自主学习角度,教师能更好地指导和考核实验效果的角度考虑,全面梳理、整合轻化工程各方向的多本实验教材,确定了四方面的编写重点,即各类精细化学品的合成与复配;各类纤维材料的鉴别、纺织品的前处理工艺;纺织品染色、印花、功能整理及纺织品安全性检测;皮革鞣制及皮革染整实验。本教程突出培养学生添加剂与助剂分子设计合成与应用、质量控制、新产品开发的能力。

(3) 本教程编写中,在注重内容丰富的同时,糅合了与之密切相关的几个专业方向的实验技能,从而形成一个覆盖面广、关联性高的实验指导体系。本教程的实验涵盖了高分子化学、添加剂化学、日用化学、纺织助剂化学、纺织品染整工艺等实验,形成合成、应用、工艺相结合的体系,同时将纺织品性能测试结合到相关实验中。实验注重对学生基本操作技能训练的同时,强调理论知识的应用能力和分析问题、解决问题能力的培养。

(4) 改进了一些基础或共性的实验项目;重新设计、修改了部分实验方案,力求可操作性更强,如棉织物抗皱整理和棉织物的防水、拒水整理等;增加了笔者的最新研究成果,如离子液体的合成、超支化聚合物的制备及应用等;达到既强化基础,又能提升学生创新能力的要求。

(5) 专用精细化学品的合成及应用贯穿于本教程中,在染色、

Preface

印花、后整理中，特别强调各类专用精细化学品的结构与性能的关系，罗列出各实验项目中所使用的各种专用精细化学品，并整理出该助剂的综合过程、可能的应用效果。

(6) 本教程每个实验项目中的思考题，是对实验内容的延伸与加深，是对学生运用实验原理分析同类问题能力的一次再考核，有利于培养学生灵活运用基础知识和专业理论的能力。

本教程内容包括四部分，一是轻化工程专业所涉及各类精细化学品的合成与复配（实验一～实验十三），尤其突出专用精细化学品，如表面活性剂、合成香料、染料、功能整理助剂的合成原理及合成方案等；二是各类纤维材料的鉴别、纺织品的前处理工艺（实验十四～实验二十）；三是纺织品染色、印花、功能整理及纺织品安全性检测（实验二十一～实验四十）；四是皮革鞣制及皮革染整实验（实验四十一、实验四十二）。

本教程由南京工业大学王国伟、王海英、汪海波、孙戒、张正宇、袁爱琳、郑春玲、迟波、庄玲华等老师共同编写。王国伟任主编，王海英、汪海波任副主编。全书由王国伟统稿、审核。编写分工如下。

王国伟：各类精细化学品的合成与复配（实验一、实验三～实验六、实验八～实验十三项目一）、皮革鞣制及皮革染整实验（实验四十一、实验四十二）；王海英：实验十三项目二、各类纤维材料的鉴别和纺织品的前处理工艺（实验十四～实验二十）；汪海波：各类精细化学品的合成与复配（实验二、实验七）；孙戒：纺织品染色（实验二十一～实验二十八）；袁爱琳：纺织品印花（实验二十九～实验三十五）；张正宇：纺织品功能整理（实验三十六～实验三十九）；郑春玲：纺织品安全性检测（实验四十）；迟波：实验四、实验八的设计；庄玲华：实验一、实验九的设计。

本书能够顺利完成编写与出版工作，离不开许多同志的关心、帮助和支持。感谢南京工业大学教务处管国锋处长、陈新民处长的支持；感谢硕士研究生郭佳荣、王岩、徐彬、李俊永以及轻化工程 2011 级的多位本科生，他们在资料收集、文档录入、图表绘制以及排版方面倾注了大量的精力。谨向上述人员以及其他关心、支持该书出版的所有同仁表示衷心的感谢。

由于笔者水平有限，编写过程中难免有不足之处，恳请读者提出宝贵意见。意见可直接联系主编邮箱：17541141@qq.com。

编者
2014 年 8 月

目录

Contents

○ 实验一 系列表面活性剂的合成	1
项目一 甜菜碱两性表面活性剂十二烷基二甲基甜菜碱的合成	2
项目二 阴离子表面活性剂的合成及表面张力的测定	3
项目三 Gemini 双子表面活性剂的合成	5
○ 实验二 系列香精香料的制备	9
项目一 香草醛的合成	9
项目二 香豆素-3-羧酸的合成	11
○ 实验三 抗氧化剂 TBHQ 的合成	13
○ 实验四 乳液聚合法制备聚乙酸乙烯酯乳白胶	15
○ 实验五 活性艳红 X-3B 的合成	18
○ 实验六 四元羧酸的合成	20
○ 实验七 5-甲基-2-氨基-1,3,4-噻二唑的制备	22
○ 实验八 聚丙烯酸钠的合成	23
○ 实验九 系列离子液体的合成	25
项目一 3-甲基-1-乙氧羰基甲基咪唑氯盐离子液体的合成	25
项目二 双阳离子咪唑基离子液体的合成及应用研究	26
○ 实验十 系列日用化学品的制备	29
○ 实验十一 扁桃酸的合成——相转移催化 (PTC) 法	33
○ 实验十二 系列皮革复鞣剂的制备	36
项目一 磺甲基化 (ω -磺化) 合成鞣剂	36
项目二 顺酐衍生物 (PTA)——丙烯酸类单体共聚物两性鞣剂的制备	38
○ 实验十三 超支化聚合物的制备及应用	40
项目一 脂肪族端氨基超支化聚合物的合成及应用研究	40
项目二 氨基封端超支化聚合物的制备及棉织物的抗皱整理	44
○ 实验十四 纤维鉴别	47
○ 实验十五 棉及涤/棉织物的退浆	55

○ 实验十六	棉织物的精练	58
○ 实验十七	棉织物的漂白	61
○ 实验十八	棉织物短流程前处理工艺实验	66
○ 实验十九	棉织物的丝光	69
○ 实验二十	涤纶和涤/棉混纺织物的热定形	73
○ 实验二十一	上染百分率的测定及上染曲线的绘制	75
○ 实验二十二	分散染料染色	79
○ 实验二十三	酸性染料染色	83
○ 实验二十四	直接染料染色	88
○ 实验二十五	还原染料染色	91
○ 实验二十六	活性染料染色	96
○ 实验二十七	阳离子染料染色性能实验	105
○ 实验二十八	多组分纤维制品的染色	110
○ 实验二十九	印花原糊的制备	115
○ 实验三十	棉织物活性染料直接印花	117
○ 实验三十一	蚕丝织物的印花	119
○ 实验三十二	转移印花	122
○ 实验三十三	扎染	124
○ 实验三十四	涂料印花	128
○ 实验三十五	纺织品手绘	130
○ 实验三十六	棉织物抗皱整理	133
○ 实验三十七	棉织物的防水、拒水整理	138
○ 实验三十八	棉织物阻燃整理	142
○ 实验三十九	涤纶织物抗静电整理	146
○ 实验四十	纺织品安全性检测	150
○ 实验四十一	皮革鞣制	162
○ 实验四十二	皮革染色和加脂	168
○ 参考文献		173

实验一

系列表面活性剂的合成

表面活性剂是随着石油化工飞速发展与合成塑料、合成橡胶、合成纤维一并兴起的一种新型化学产品。现在已被广泛应用于纺织、医药、化妆品、食品、采矿以及民用洗涤剂等领域，它是许多工业部门必要的化学助剂，其用量虽小，但收效甚大，能起到意想不到的效果。

表面活性剂是指具有固定的亲水亲油基团，在溶液的表面能定向排列，并能使表面张力明显下降的物质。表面活性剂分子一般由非极性的亲油基团（又称疏水基团）和极性的亲水基团（又称疏油基团）构成，具有既亲水又亲油的性质，所以又称双亲化合物。

表面活性剂的种类很多，分类方法也有很多种，可以按照溶解性、结构、应用功能、离子类型等进行分类。最常用和最方便的方法是按离子的类型分类。按离子类型分类法，是指表面活性剂溶于水时，凡能电离生成离子的称为离子型表面活性剂；凡不能电离生成离子的称为非离子型表面活性剂，离子型的还可按组成的离子种类再进行分类。按解离性质，表面活性剂可分为以下五种类型。

1. 阴离子表面活性剂

将在水中电离后起表面活性作用的部分带负电荷的表面活性剂称为阴离子表面活性剂。按亲水基的不同又可分为脂肪酸盐类、脂肪醇硫酸酯盐类、烷基磺酸盐类、烷基芳基磺酸盐类和磷酸酯盐类。如十二烷基苯磺酸钠、2-乙基己基琥珀酸酯磺酸盐等。

2. 阳离子表面活性剂

将在水中电离后起表面活性作用的部分带正电荷的表面活性剂称为阳离子表面活性剂。按其化学结构的不同又分为伯铵盐、仲铵盐、叔铵盐和季铵盐。如十六烷基三甲基氯化铵、氨基乙基咪唑啉、二烷基吗啉阳离子氯化物等。

3. 非离子表面活性剂

在溶液中不解离产生离子的表面活性剂称非离子表面活性剂。亲水基大都是氧乙烯基—O—CH₂CH₂—。按其化学结构的不同，又可分为脂肪醇聚氧乙烯醚、烷基酚聚氧乙烯醚、聚氧乙烯烷基胺和多元醇型。如脂肪醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯失水山梨醇酯、烷基糖苷等。

4. 两性表面活性剂

在溶液中同时具有阴、阳两种离子性质的表面活性剂称两性表面活性剂。从它的结构来

看,与憎水基团相连接的既有阳离子,也有阴离子。如十二烷基二甲基甜菜碱、磺酸型咪唑啉、氨基酸型两性离子表面活性剂。

5. 具有特殊结构与功能的表面活性剂

如元素表面活性剂、高分子表面活性剂、生物表面活性剂、新型功能性表面活性剂等,它们因其结构上的特点而具有特殊功能。

项目一 甜菜碱两性表面活性剂 十二烷基二甲基甜菜碱的合成

一、实验目的

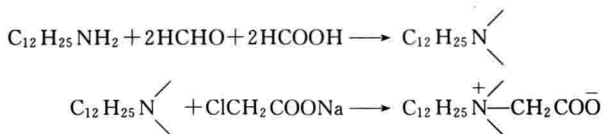
学习以脂肪族长碳链伯胺为原料合成叔胺的原理和方法;了解甜菜碱型两性表面活性剂的合成方法;熟练掌握减压蒸馏及重结晶基本实验操作。

二、实验原理

甜菜碱型两性表面活性剂的合成分为两个步骤。

以十二胺、甲醛和甲酸为原料,合成 N,N -二甲基十二烷胺是使用醛或酮作试剂的 N -烷基化反应,伯胺与醛、酸发生反应,先得到仲胺,仲胺进一步与醛、酸反应,最终生成叔胺。在这类烷基化中用得最多的是甲醛水溶液,常用的还原剂是甲酸或氢气,反应是在液相常压条件下进行的。常压法制叔胺的优点是反应条件温和,容易操作,缺点是甲酸对设备有腐蚀作用。在适当的催化剂(如骨架镍等)存在下,可以用氢气代替甲酸,但需要采用高压设备。

N,N -二甲基十二烷胺与氯乙酸钠在 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 反应得到十二烷基二甲基甜菜碱,反应方程式如下:



甜菜碱型两性表面活性剂无论在酸性、碱性或中性下都溶于水,即使在等电点也无沉淀,且在任何 pH 值时均可使用。它具有比氨基酸型两性表面活性剂更好的去污、渗透及抗静电等性能,特别是其杀菌作用比较柔和,较少刺激性,不像阳离子表面活性剂那样对人体有毒性。

三、实验试剂及仪器

1. 试剂

十二胺、甲醛、甲酸、氯乙酸钠、95%乙醇、丙酮、1%亚硝基铁氰化钠、氢氧化钠。

2. 仪器及玻璃器皿

熔点仪、250mL 四口烧瓶、球形冷凝管、烧杯、分液漏斗。

四、实验步骤

1. N,N -二甲基十二烷胺

在装有搅拌器、球形冷凝管和温度计的 250mL 四口烧瓶中加入 27.8g 十二胺,搅拌下

加 45mL 95%乙醇溶液溶解,然后在水冷却后滴加 39g 85%甲酸溶液,反应温度低于 30℃,约 15min 加完。升温至 60℃,再滴加 25g 36%甲醛溶液,30min 加完。升温回流 2h,至定性测定溶液中无伯胺为止。

测定方法:将 1mL 丙酮加至事先已调成碱性的 5mL 反应物中。再加 1%亚硝基铁氰化钠溶液 1 滴,若 2min 内溶液不呈紫色,证明已到终点。若明显呈紫色,则可延长反应时间或再加一些甲酸、甲醛继续反应。

将反应物冷却到室温,加入 30%氢氧化钠溶液中和至 pH 值为 11~13。反应物倒入分液漏斗中,上层油状液用 30%氯化钠溶液洗涤 3 次,每次用约 40mL。下层水液用约 40mL 苯分 3 次抽提,苯液合并至油状液中。然后进行常压蒸馏,蒸出乙醇与水,再减压蒸馏,得产物 18~19g,折光率为 1.4362。

2. 十二烷基二甲基甜菜碱

在装有搅拌器、温度计和球形冷凝管的 250mL 四口烧瓶中加入 10.7g *N,N*-二甲基十二胺、5.8g 氯乙酸钠和 30mL 50%乙醇溶液,水浴加热至 60~80℃,并在此温度下回流至反应液变成透明为止。反应液冷却后,在搅拌下滴加浓盐酸,直至出现乳状液不再消失为止,放置过夜。第二天十二烷基甜菜碱盐酸结晶析出,过滤。用 10mL 乙醇和水 (1:1) 的混合液洗涤 2 次,然后干燥滤饼。粗产品用乙醇:乙醚 (2:1) 溶液重结晶,得精制的十二烷基甜菜碱,测定熔点。

实验实施过程中应注意以下几点。

- (1) 实验要在无水状态下进行,因此实验前,玻璃仪器务必干燥。
- (2) 滴加浓盐酸不要太多,至乳状液不再消失即可。
- (3) 洗涤滤饼时,溶剂要按规定量添加,不能太多。

五、思考题

1. 除以脂肪族长碳链伯胺为原料外,还有何种方法可合成叔胺?
2. 以叔胺为原料能合成哪些表面活性剂?
3. 两性表面活性剂有哪几类?其在工业和日用化工方面有哪些用途?
4. 甜菜碱型与氨基酸型两性表面活性剂相比,其性质的最大差别是什么?

项目二 阴离子表面活性剂的合成及表面张力的测定

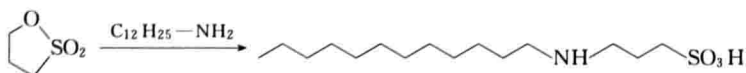
一、实验目的

熟悉回流与无水操作、结晶、抽滤、洗涤、重结晶等基本操作;熟悉阴离子表面活性剂的合成方法;掌握表面张力的测定方法。

二、实验原理

本实验以十二胺和丙基磺酸内酯反应制得 *N*-烷基-*N*-丙基磺酸,测定该阴离子表面活性剂的表面张力。

反应式为:



三、实验试剂及仪器

1. 试剂

无水乙醇、十二胺、丙基磺酸内酯、乙酸乙酯、甲醇、蒸馏水。

2. 仪器及玻璃器皿

全自动表面/界面张力仪 [型号 A101, 美国科诺工业有限公司 (图 1-1)] 250mL、四口烧瓶、球形冷凝管、烧杯、250mL 容量瓶 1 个、50mL 容量瓶 7 个、10mL 移液管。

四、实验步骤

1. 阴离子表面活性剂 (*N*-十二烷基-*N*-丙基磺酸) 的合成

在四口烧瓶中加入 50mL 乙醇及十二胺 9.3g (0.05mol), 搅拌溶解成均相, 将丙基磺酸内酯 6.1g (0.05mol) 溶于 20mL 乙醇中, 缓慢滴加至四口烧瓶中, 回流搅拌 4h, 冷却, 蒸出乙醇, 用乙酸乙酯洗涤, 甲醇重结晶, 得到 *N*-十二烷基-*N*-丙基磺酸, 为白色晶体, 收率 85%。

2. 测定阴离子表面活性剂的表面张力和临界胶束浓度 CMC

称取一定量的表面活性剂, 用双蒸水溶解, 于容量瓶中定容, 得到浓度为 5.00mmol/L 的溶液, 采用逐级稀释法配制成一系列不同浓度的表面活性剂水溶液。用全自动表面/界面张力仪测定不同浓度溶液的 surface 张力, 分别采用二次蒸馏水和无水乙醇标定仪器。表面张力测定前将溶液在 25℃ 的恒温水浴锅中放置, 平衡 1h, 然后在 25℃ 条件下测定溶液的 surface 张力。每个样品溶液的 surface 张力值是至少 3 次测量的平均值。

用蒸馏水准确配置浓度为 0.100mol/L 的表面活性剂溶液 250mL, 然后准确稀释获得浓度为 0.001mol/L、0.004mol/L、0.008mol/L、0.012mol/L、0.016mol/L、0.020mol/L、0.024mol/L、0.028mol/L 的表面活性剂溶液各 100mL, 用表面张力仪测定溶液的 surface 张力 γ 。绘制 γ -log c 图, 曲线拐点处对应临界胶束浓度和 surface 张力 (γ_{cmc})。

美国科诺工业有限公司的全自动表面/界面张力仪 (型号 A101) 的详细操作过程如下。

第一步: 打开仪器, 挂上白金牌, 接通表面张力仪电源, 连接 USB 线至电脑, 仪器自检完成后显示零值。打开 CAST1.0 软件, 选择“白金牌法表面/界面张力测试”, 新建一个报告或添加数据到一个报告, 按下一步, 进入测试主界面, 此时打开传感器开关, 实时液晶显示“000.000mN/m”。若超过这个数值, 按零即可。这样就完成了前期准备工作。

第二步: 在样品皿中加入测量液体, 擦干样品皿外壁, 将被测样品放于样品台上。放之前一定要目测一下白金牌挂的高度, 如果可能会浸入样品中, 应按“下降样品台”按键, 将样品台下降。

第三步: 清洗白金牌。用镊子夹取白金牌, 并用流水冲洗, 冲洗时应与水流保持一定的角度, 其原则为尽量让流水洗干净板的表面, 并且不能让水流使板变形; 用酒精灯烧白金牌, 一般应为与水平面呈 45°角进行, 直到白金牌变红为止, 时间为 20~30s。完成后, 将白金片挂在挂钩上。

第四步: 观察液晶屏显示值是否为零。如果不是零, 则按“归零”按键, 作归零处理。准备就绪后, 作清洗效果判断操作。

第五步: 按“测试”按键自动测试 surface 张力, surface 张力数据在液晶屏上显示。测试完成后, 按“停止测试”, 并根据需求确认本次测试的特征值, 确认特征值范围, 双击蓝色线, 从而完成本次测试 (表 1-1)。

第六步: 如果想重复测试, 要等表面张力仪样品台下降停止后, 重新按“测试键”测

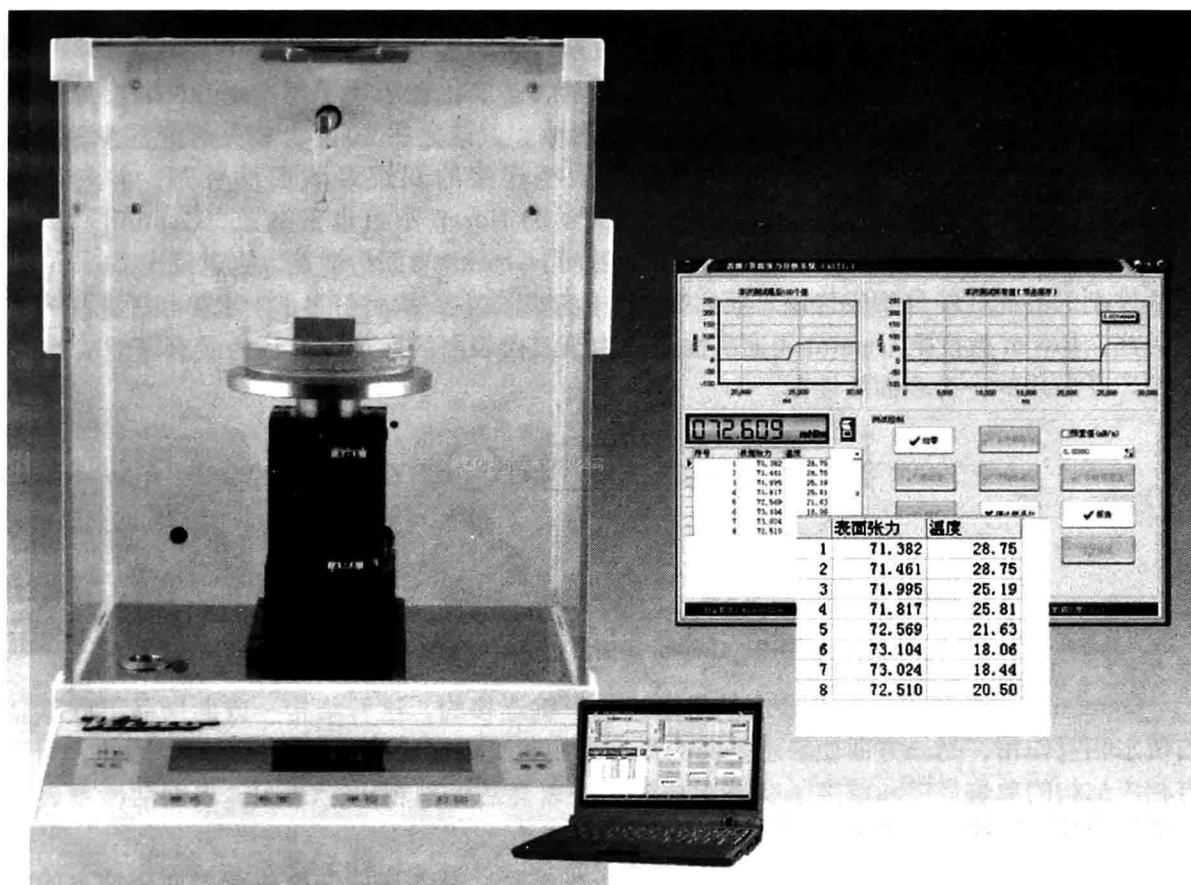


图 1-1 全自动表面/界面张力仪 (型号 A101)

试, 测得数据后可以分析重复性效果。

注意, 作重复性操作时, 一定不用理会表面张力仪显示出的残留值。一般情况下, 这个值超过 5mN/m 时, 才会重新清洗白金板。

第七步: 测试完成后, 可以查看测试报告中的数据, 也可以按“详细报告”, “修改表面张力值”进行表面张力特征值的二次修改, 还可以将测试值导出为 EXCEL 文档。

表 1-1 阴离子表面活性剂的表面性能 (25°C)

表面活性剂	CMC/(mol/L)	$\gamma_{\text{cmc}}/(\text{mN/m})$
1		
2		
3		

五、思考题

1. 阴离子型表面活性剂有哪些类型?
2. 各类阴离子型表面活性剂的性能有何差异?
3. 如何通过表面活性剂表面张力的测定来确定表面活性剂的临界胶束浓度?

项目三 Gemini 双子表面活性剂的合成

传统的表面活性剂由一个亲水基和一个疏水基组成, Gemini 表面活性剂中则有两个疏

水基（或三个）和两个亲水基，在亲水基或靠近亲水基处用连接基通过化学键将其连接而成（图 1-2）。Gemini 即双子（或双联）表面活性剂，其研究始于 20 世纪 70 年代。1971 年，Buton 等人首次合成了烷基- α, ω -双二烷基双甲基烷基溴化铵阳离子型 Gemini 表面活性剂，并研究这些表面活性剂胶束对化学反应速率的影响。但这之后 20 年，相关研究甚少。1991 年，美国 Menger 小组合成了以刚性连接基团相连接的双烷烃表面活性剂，并起名为“Gemini 表面活性剂”。之后，美国纽约州立大学的 Rosen 小组也采纳了“Gemini”命名，系统合成和研究了氧乙烯或氧丙烯柔性基团连接的 Gemini 表面活性剂，报道指出 Gemini 表面活性剂的界面性能是相应传统表面活性剂的数量级倍数，从而引起了学术界和工业界的广泛关注。Rosen 教授把 Gemini 表面活性剂列为第二代表面活性剂，并认为最有可能成为 21 世纪广泛应用的一类表面活性剂。

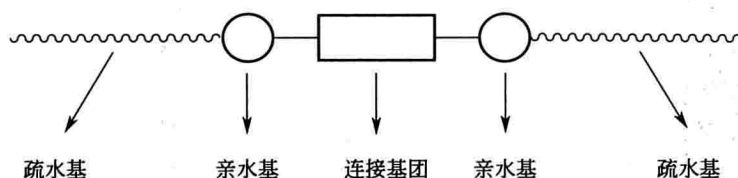


图 1-2 Gemini 表面活性剂结构示意图

Gemini 表面活性剂中两个亲水基是通过化学键连接的，这种结构一方面增强了碳氢链的疏水相互作用，另一方面使亲水基间的排斥作用因受化学键限制而大大削弱。因此，与具有相应结构的单烷烃链和单离子头基组成的传统表面活性剂相比，Gemini 表面活性剂表现出更加优异的性能，主要表现在以下几方面。

(1) 在气/液界面上极容易吸附，而且有多种形态，其表面活性比传统表面活性剂的活性大得多。

(2) 更易聚集形成胶束，其临界胶束浓度比普通表面活性剂低一到两个数量级，应用时浓度可以大大降低。

(3) 具有优良的增溶性，Gemini 表面活性剂对烷烃的增溶量是传统表面活性剂的数倍；对有机物质的增溶能力随烷基疏水长链的增大而增大；碳链长度相同时，表面活性剂的增溶能力由大到小的顺序为非离子、阳离子、阴离子。

(4) 因分子中同时有两个亲水基团，所以其 Kraft 点（表面活性剂溶解度显著增加时的温度）低，因此 Gemini 表面活性剂有良好的低温溶解性能。

(5) 与普通表面活性剂相比有更大的复配协同效应，因此在实际应用中采用与廉价表面活性剂复配可大大降低成本，提高其应用价值。

(6) 具有优良的钙皂分散性和润湿性。

(7) 在溶液中具有特殊的聚集结构形态，在很低的浓度下，即可使溶液产生表观黏弹行为，因而具有特殊的用途。

至今，关于 Gemini 表面活性剂的合成与研究已囊括了所有电荷类型——阴离子（如磺酸基、羧酸基等）、阳离子、非离子、两性离子。还有烷基葡萄糖苷型、糖类、具有不饱和连接基、具有不同头基的 Gemini 表面活性剂。连接基团的弯曲性、长度、亲水性（或疏水性）也对 Gemini 表面活性剂的性质具有很大的影响。根据连接基团的亲水性以及弯曲性可以将 Gemini 表面活性剂的连接基团分为亲水刚性连接基、亲水柔性连接基、疏水刚性连接基、疏水柔性连接基四类。刚性指碳链较短的碳氢链、亚二甲苯基、对二苯乙烯基等，柔性指较长的碳氢链、聚氧乙烯链、杂原子等。各种亲水基、疏水基和连接基团的不同组合决定了 Gemini 表面活性剂的多样性和多功能性。

一、实验目的

熟悉甲苯分水法制备羧酸酯；熟悉咪唑 Gemini 表面活性剂的季铵化合成；掌握混合溶剂重结晶的方法；测定 Gemini 表面活性剂的表面张力和临界胶束浓度 CMC。

二、实验原理

以二溴新戊二醇和月桂酸为原料，对甲苯磺酸催化，甲苯分水法制备得到二溴新戊二醇双月桂酸酯，然后与 1-甲基咪唑季铵化得到咪唑型 Gemini 表面活性剂 $[\text{C}_{12}\text{im}]_2$ 。合成路线如图 1-3 所示。

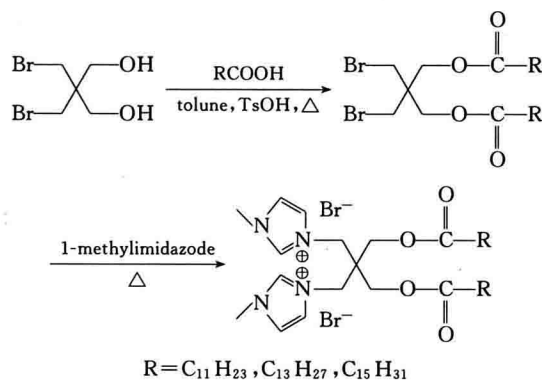


图 1-3 Gemini 咪唑盐型表面活性剂 $[\text{C}_{12}\text{im}]_2$ 的合成过程

三、实验试剂及仪器

1. 试剂

二溴新戊二醇、月桂酸（十二酸）、对甲苯磺酸、*N*-甲基咪唑、氢氧化钠、甲苯、异丙醇、乙酸乙酯、甲醇、乙腈、三氯甲烷和乙醚等分析纯试剂。

2. 仪器及玻璃器皿

全自动表面/界面张力仪、250mL 四口烧瓶、球形冷凝管、烧杯、250mL 容量瓶 1 个、50mL 容量瓶 7 个、10mL 移液管。

四、实验步骤

1. 中间体二溴新戊二醇双月桂酸酯的合成

在配有温度计、分水器、冷凝管和机械搅拌装置的 250mL 四口烧瓶中，加入 5.24g (20mmol) 二溴新戊二醇、8.82g (44mmol) 月桂酸、0.56g 对甲苯磺酸（摩尔分数为 5%）以及 30mL 带水剂甲苯。升温至回流温度，反应进行至无水生成结束。然后旋蒸除去甲苯，静置冷却至室温后加入 20mL 甲醇，析出白色固体，抽滤，用乙酸乙酯与甲醇混合溶剂重结晶两次得到白色粉末状固体产物二溴新戊二醇双月桂酸酯，即 2,2-双(十二酸酯甲基)-1,3-二溴丙烷，收率 87%。将产品真空干燥，测定熔程为 30~32℃，然后储存于干燥器中备用。

2. 咪唑 Gemini 表面活性剂 $[\text{C}_{12}\text{im}]_2$ 的合成

在 50mL 四口烧瓶中加入 6.26g (10mmol) 中间体二溴新戊二醇双月桂酸酯和 14mL *N*-甲基咪唑，150℃ 反应 5h，冷却至室温，抽滤得到淡黄色固体，用乙腈、三氯甲烷和乙醚混合溶剂重结晶两次得到白色固体，80℃ 真空干燥，得到目标产物 2,2-双(十二酸酯甲基)-1,3-双(3-甲基咪唑)-丙烷二溴化物（记为 $[\text{C}_{12}\text{im}]_2$ ），熔程为 171~173℃，收率 80%。

3. Gemini 表面活性剂的表面张力测定

称取一定量的表面活性剂，用双蒸水溶解，于容量瓶中定容，得到浓度为 5.00mmol/L 的溶液，采用逐级稀释法配制成一系列不同浓度的表面活性剂水溶液。用全自动表面/界面张力仪测定不同浓度溶液的表面张力，分别采用二次蒸馏水和无水乙醇标定仪器。表面张力测定前将溶液在 25℃ 的恒温水浴锅中放置平衡 1h，然后在 25℃ 条件下测定溶液的表面张力。每个样品溶液的表面张力值是至少 3 次测量的平均值（表 1-2）。

用蒸馏水准确配置浓度为 0.100mol/L 的表面活性剂溶液 250mL，然后准确稀释获得浓度为 0.001mol/L、0.004mol/L、0.008mol/L、0.012mol/L、0.016mol/L、0.020mol/L、0.024mol/L、0.028mol/L 的表面活性剂溶液各 100mL，用表面张力仪测定溶液的表面张力 γ 。绘制 γ -log c 图，曲线拐点处对应临界胶束浓度（CMC）和表面张力（ γ_{cmc} ）。

表 1-2 Gemini 咪唑型表面活性剂的表面性能（25℃）

表面活性剂	CMC/(mol/L)	$\gamma_{\text{cmc}}/(\text{mN/m})$
1		
2		
3		

五、思考题

1. Gemini 表面活性剂有哪些优异性能？
2. Gemini 表面活性剂的类型？
3. 分析本实验制备的 Gemini 表面活性剂所具有的特殊性能？