

◆ 赵世民 编

表面活性剂

—原理、合成、测定及应用



中国石化出版社

表面活性剂—— 原理、合成、测定及应用

赵世民 编

中国石化出版社

内 容 提 要

本书从表面张力的概念出发,较为系统地介绍了表面活性剂的基本概念、基本性质、种类、合成方法、主要作用,以及表面活性剂在洗涤剂、电镀、材料加工、资源加工、化学电源、环保、石油开采、农业、造纸、制革和机械加工等方面的应用。同时介绍了与表面活性剂有关的一些标准测定方法。

本书可供化学、化工、医药、轻工、石油、纺织印染、资源加工、食品、环保等部门工作的有关人员参考,也可作为大专院校师生的专业参考书或教科书。

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂:原理、合成、测定及应用/赵世民编.
—北京:中国石化出版社,2005
ISBN 7-80164-882-X

I.表… II.赵… III.表面活性剂 IV.TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 092295 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

850×1168 毫米 32 开本 12.625 印张 333 千字

2005 年 9 月第 1 版 2005 年 9 月第 1 次印刷

定价:30.00 元

前 言

表面活性剂是一类重要的有机化合物。其应用领域遍及化工、轻工、石油、食品加工、医药、农业、资源加工、纺织印染和机械加工等众多领域。表面活性剂的生产已形成一个庞大的工业部门。关于表面活性剂的知识 and 理论，在理科院校是作为胶体化学的一部分内容讲解，篇幅比较小，涉及的内容也比较有限；在工科院校只是提及相关的应用，并无系统阐述。近些年来，由于我国经济的快速发展，对表面活性剂品种和数量的需求迅速增大，从而促进了表面活性剂的研究开发工作，带动了表面活性剂工业的发展。国内许多大学都相继开办了精细化工专业和应用化学专业，表面活性剂大都是这些专业讲授的内容之一。由于表面活性剂种类繁多，数量庞大，性质各异，来源和制备方法往往各不相同。作者认为，为了使广大教师、学生和科研技术人员在教学和科研工作中较系统和全面地了解表面活性剂的基本概念、基本性质、种类、合成方法、主要作用、在各领域的应用以及分析测定方法，有必要编写一本专门讲述表面活性剂的书籍。这就是编写这本书的初衷。

本书共分 5 章，第 1 章介绍了表面张力的概念，然后由此引出表面活性剂的基本概念，并较为详细地介绍了各种类型表面活性剂的合成、作用和应用。第 2 章介绍了表面活性剂的基本性质，包括胶束的形成、亲水亲油平衡、浊点、Krafft 点、表面活性剂在液体和固体表面

的吸附等重要概念。第3章介绍了表面活性剂的润湿、乳化、增溶、起泡和洗涤等作用。第4章介绍了表面活性剂在洗涤剂、电镀、材料加工、资源加工、化学电源、环保、石油开采、农业、造纸、制革和机械加工等方面的应用。第5章给出了与表面活性剂有关的一些标准测定方法。

本书可供相关专业的技术人员和职工参考，也可作为大专院校师生的专业参考书或教科书。作者在编写过程中参考了大量国内外的书籍、论文、手册和标准，谨向原作者表示诚挚的感谢。由于作者水平所限，难免有纰漏和错误，希望广大读者能够批评指正。

编 者

目 录

第1章 表面张力与表面活性剂

1.1 表面张力	(1)
1.1.1 表面张力的概念	(1)
1.1.2 产生表面张力的微观机制	(4)
1.1.3 影响表现张力的因素	(5)
1.1.4 表面张力的测定	(8)
1.2 表面活性剂的概念及其分子结构特征	(14)
1.3 表面活性剂的类型	(18)
1.3.1 阴离子表面活性剂	(19)
1.3.2 阳离子表面活性剂	(40)
1.3.3 两性离子表面活性剂	(56)
1.3.4 非离子表面活性剂	(65)
1.3.5 特种表面活性剂	(87)
参考文献	(116)

第2章 表面活性剂的基本性质

2.1 胶束的形成	(120)
2.1.1 胶束的形成机理	(120)
2.1.2 胶束的结构和形状	(124)
2.1.3 影响临界胶束浓度的因素	(126)
2.1.4 临界胶束浓度的测定	(136)
2.2 表面活性剂的分子结构与表面活性剂亲水疏水性的关系	(140)
2.2.1 表面活性剂的 HLB 值	(141)

2.2.2 表面活性剂 HLB 值的计算	(143)
2.3 表面活性剂在溶液表面的吸附	(147)
2.4 表面活性剂在固体表面的吸附	(152)
参考文献	(156)

第3章 表面活性剂的主要作用

3.1 增溶作用	(157)
3.1.1 增溶作用机理	(157)
3.1.2 影响增溶作用的因素	(160)
3.2 润湿作用	(163)
3.2.1 润湿过程	(163)
3.2.2 接触角与润湿过程	(169)
3.2.3 表面活性剂与固体表面的润湿	(175)
3.3 乳化作用	(180)
3.3.1 乳状液	(180)
3.3.2 乳化作用	(182)
3.3.3 乳状液的破坏	(192)
3.3.4 乳状液的制备方法	(196)
3.3.5 乳化设备	(197)
3.4 起泡与消泡作用	(200)
3.4.1 泡沫	(200)
3.4.2 起泡剂与起泡作用	(201)
3.4.3 泡沫的稳定性	(201)
3.4.4 消泡作用	(206)
3.5 洗涤作用	(207)
3.5.1 污垢的种类以及与物品之间的相互作用	(207)
3.5.2 洗涤去污机理	(209)
参考文献	(212)

第4章 表面活性剂的应用

4.1 在洗涤剂中的应用	(213)
4.1.1 碱性水基金属油污清洗剂	(213)
4.1.2 金属材料酸洗用清洗剂	(216)
4.1.3 液体羊毛洗涤剂	(219)
4.1.4 手洗餐具洗涤剂	(220)
4.2 在电镀工艺中的应用	(224)
4.2.1 在电镀预处理中的应用	(224)
4.2.2 在电镀工艺中的应用	(225)
4.2.3 在电镀污染控制中的应用	(228)
4.3 在材料加工中的应用	(230)
4.3.1 粉体加工	(230)
4.3.2 分子筛的制备	(246)
4.3.3 金属磁性液体的制备	(250)
4.4 在化学电源中的应用	(255)
4.5 在资源加工中的应用	(262)
4.5.1 塑料的浮选分离	(262)
4.5.2 液膜分离法提取元素金	(269)
4.6 在环境治理中的应用	(272)
4.6.1 表面活性剂改性土壤对地下水中苯系污染物的 吸附	(272)
4.6.2 表面活性剂在矿山粉尘治理中的应用	(274)
4.6.3 在液膜分离法处理含铬废水中的应用	(276)
4.6.4 在磁流体油水分离中的应用	(280)
4.6.5 表面活性剂改性膨润土对苯胺、苯酚污染物的 吸附	(284)
4.7 在石油工业中的应用	(286)
4.7.1 在三次采油中的应用	(286)
4.7.2 原油破乳剂	(290)

4.8 在农业上的应用	(292)
4.8.1 表面活性剂对植物叶面气孔和蜡质层的影响	(292)
4.8.2 叶面微肥的制备	(296)
4.8.3 农药制剂的制备	(297)
4.9 在造纸工业上的应用	(301)
4.9.1 分散松香施胶剂的制备	(301)
4.9.2 表面活性剂用作蒸煮料浆助剂	(307)
4.9.3 表面活性剂用作废纸脱墨剂	(308)
4.10 在制革工业上的应用	(311)
4.10.1 在皮革加脂剂中的应用	(311)
4.10.2 在皮革脱脂中的应用	(319)
4.11 在机械加工切削液中的应用	(323)
参考文献	(325)

第5章 与表面活性剂有关的一些测定方法

5.1 阳离子活性物含量的测定	(329)
5.2 阴离子活性物的测定——直接两相滴定法	(331)
5.3 非离子表面活性剂——聚乙二醇含量和非离子活性物 (加成物)含量的测定	(337)
5.4 两性表面活性剂——脂肪烷基二甲基甜菜碱的测定	(343)
5.5 水溶液 pH 值的测定——电位法	(346)
5.6 实验用水或水溶液电导率的测定	(347)
5.7 已知钙硬度水的制备	(350)
5.8 阳离子表面活性剂(氢氯化物和氢溴化物)临界胶束 浓度的测定——反离子活度测量法	(354)
5.9 阴离子表面活性剂在水中溶解度的测定	(357)
5.10 表面活性剂在硬水中稳定性的测定	(360)
5.11 钙皂分散力的测定——酸量滴定法	(362)
5.12 分散力测定方法	(365)

5.13	乳化力的测定——比色法	(369)
5.14	发泡力的测定——改进 Ross - Miles 法	(372)
5.15	浊点的测定	(376)
5.16	纺织助剂洗涤力的测定	(380)
5.17	润湿力的测定——浸没法	(382)
5.18	表面活性剂和合成洗涤剂中活性组分分离的标准 测定方法	(388)
	参考文献	(392)

第1章 表面张力与表面活性剂

1.1 表面张力

1.1.1 表面张力的概念

为了给表面活性剂一个确切的定义，我们先从表面张力说起。对于表面的概念，任何一个具有生活常识的人都不会感觉陌生。像桌面、玻璃面和镜面等都是固体表面，水面则是液体表面。确切地说，上述列举的诸个表面均应视作两相物质的(分)界面。比如，玻璃面实际上是空气与玻璃的分界面，属气/固界面；水面是空气与水的分界面，属气/液界面；而在盛有水和油的容器中，形成了水与油的分界面，属液/液界面。

关于界面概念较为明晰的说明如图1-1所示。

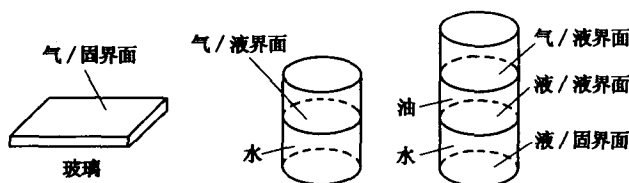


图1-1 界面的概念

由于我们经常见到的都是气/液界面和气/固界面，且气相多是指我们周围的空气，所以习惯上把这两种类型的界面简称表面。如果不作特别说明，一般指的都是这两种情况。

将少许水滴在荷叶上，我们发现在荷叶上形成了一个球形的小滴，而没有形成其他任何形状的液滴。根据几何学原理，相同体积的几何体，只有球体的表面积最小。水滴在荷叶表面形成球体，说明形成了一种表面积最小的几何体。而且这一过程是自发进行的，由此得出结论，液体有使自身表面积收缩到最小的倾

向。当我们扩大液体表面时，就会感觉到这种收缩力的存在，它存在于液体表面上的任何部分，这个收缩力的方向与液面相切，且垂直于作用线，如图 1-2 所示。

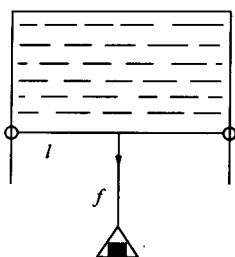


图 1-2 表面张力示意图

我们可以把液体做成一个膜，此液膜有两个液面(分别位于液膜的两侧)，液膜的宽度为 l 。为了阻止液膜收缩，我们可以在相反方向施加一个力 f 。当达到平衡时，液膜的形状和面积不再改变，此时液膜的收缩力和外界施加的力 f 大小相等，只是方向相反。由于这个力是在液膜表面上产生的，故我们称之为表面张力。 f 的大小与 l 成正比，液膜有两个面， f 与 l 之间的数量关系存在一个比例系数，我们用

σ 表示这一比例系数。那么 f 与 l 之间就存在以下关系式

$$f \propto 2l \quad (1-1)$$

$$f = \sigma \cdot 2l \text{ 或 } f = 2\sigma l \quad (1-2)$$

式中比例系数 σ 我们称之为表面张力系数。通常就将 σ 直接称作表面张力。表面张力 σ 是液体的基本性质之一。在一定的温度和压力下，每种液体都有自己特有的 σ 值。将公式(1-2)做如下变化

$$\sigma = \frac{f}{2l} \quad (1-3)$$

由此可引出表面张力系数(习惯上称表面张力)的定义。表面张力系数是指垂直于液体表面上任一单位长度作用线上的表面收缩力。此表面收缩力与液体表面相切。表面张力存在于液体表面的任何部分。外力的作用是使表面扩大，而对应的表面张力则是使表面缩小，且力的方向刚好相反。表面张力系数的单位取决于力的单位和长度的单位。如果力的单位为牛顿(N)，长度的单位为米(m)，则表面张力系数的单位就为牛顿/米(N/m)。

对于表面张力，也可以从能量的角度去理解。根据化学热力学原理，在恒温恒压条件下，体系自由能的减少等于体系所做最大非体积功。这个功就是体系在恒温恒压过程中的做功能力。

为了便于说明问题，我们建立图 1-3 所示模型。在一个固定的金属框上装上一个可滑动的金属丝，在所围成的方框中形成一个液体膜。当外力 f 的大小等于液体表面的收缩力时，可滑动的金属丝处于某一平衡位置，这时若放松可滑动的金

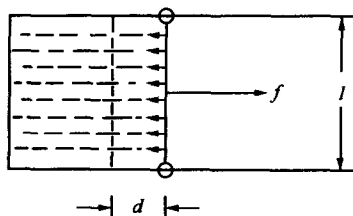


图 1-3 表面膜收缩做功示意图

属丝，该金属丝就会在表面张力的作用下，自动向左移动而使液膜面积缩小。由于实验是在常温常压下进行，也就是是在恒温恒压条件下，金属丝在表面张力的作用下发生移动，实际上就是液膜收缩而对外做功。在这一过程中液体表面的自由能减小。反过来，若增大液体的表面，则需要施加外力，对体系做功，此过程中液体表面的自由能增加。如果金属丝在外力作用下向右移动的距离为 d ，液膜面积增大，液体表面自由能增大。在该过程中外力 f (等于液面张力) 所做功 W 为

$$W = f \cdot d \quad (1-4)$$

由于作用力等于表面张力系数乘以液面宽度，所以有下式

$$W = f \cdot d = \sigma \cdot 2l \cdot d = \sigma \cdot S \text{ 或 } W = \sigma \cdot S \quad (1-5)$$

S 为增大的液体面积(两个液面)。由于 W 是外力抵抗表面张力对体系做的功，此过程中体系(即液体表面)的自由能增大。将 1-5 式改写

$$\sigma = \frac{W}{S} \quad (1-6)$$

公式 1-6 给出了表面张力系数 σ 一个新的定义，即表面张力系数(简称表面张力) σ 为增加单位液体表面积液体自由能的增

值，也称为单位液体表面过剩自由能。实际上是单位表面上的液体分子比处于液体内部的同量分子的自由能过剩值。由式 1-6 看， σ 的单位取决于能量的单位和面积的单位。表面张力(系数)与表面过剩自由能同量纲，同数值。

1.1.2 产生表面张力的微观机制

上述讨论都是一些宏观的现象和结论，为了弄清楚表面张力产生的原因，必须深入到分子这样一个微观的层次，对液体及其表面的微观结构有所了解。物质表面层的分子与体相内部的分子相比，其所处周围的环境是不相同的。图 1-4 是液体内部和表面分子的受力示意图。

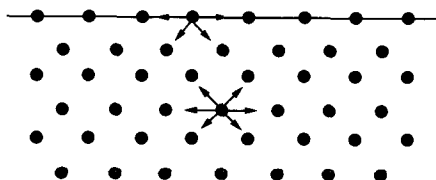


图 1-4 液体内部和表面分子受力示意图

在液体内部，任何一个分子都被周围同种分子对称地包围着，周围分子对该分子的吸引力是对称分布的(球形对称)。各个方向的吸引力彼此相互抵消，合力为零。实际上分子处于不受力状态，所以液体内部的分子可以无规则自由运动，而不需要外界对其做功。

液体表面层的分子一方面同液体内部的分子接触，同时与液体的饱和蒸气接触，由于液体的密度比气体的密度大，单位体积液体中的分子数要远远大于单位体积气体中的分子数。液体内部的分子对其表面分子的吸引力要远大于气体中的分子对表面分子的吸引力。所以，液体表面分子受到周围分子的吸引力是不对称的，其吸引力的合力不为零，而是指向液体内部的一个拉力，故表面层的分子有向液体内部移动的倾向，所以液体表面积有自动

缩小的倾向。液体表面如同是一张绷紧了富有弹性的橡皮膜。

从能量角度看，由于液体表面层的分子受到一个指向液体内部的拉力，那么，若将液体分子从液相内部移到液体表面，就必须克服此拉力，需要对它做功。由于是外界对体系做功，依据化学热力学原理，体系的能量增加了。这里表现为液体表面的分子较液体内部的分子有较高的能量，要增大液体的表面积，就必须将一定数量的液体内部的分子变为液体表面的分子，体系的能量必然升高。由于体系能量的增大是增大表面积引起的，又由于这一过程是在恒温恒压条件下进行的，所以称这部分能量为表面过剩的自由能。表面过剩自由能的定义为：在恒温恒压条件下扩大单位表面积所需外界做的功，简称表面自由能或表面能。

我们知道，任何体系都是倾向于能量最低状态，只有这样，体系才稳定。增加液体的表面积，体系的能量必然增加，体系就变得不稳定，为了使体系变得比较稳定，体系总是要尽可能地减小表面积，以降低体系的能量。对于一定体积的液滴来讲，如果不受外力作用，它的形状总是自发地变为球形，因为同体积的液体，球形表面积最小，这样体系的能量最低，是体系较稳定的状态。

1.1.3 影响表面张力的因素

表面张力确切地说应该叫界面张力。我们平常所讲的表面，实际上是液体与含有该物质饱和蒸气的空气之间的界面，这是一种气/液界面。不仅气/液界面存在张力，液/液界面、气/固界面、液/固界面之间都存在有界面张力。一般讨论较多的还是气/液界面，习惯上都称之为表面，该表面上的张力习惯上称作表面张力。影响表面张力的因素主要包括物质的种类与温度。

(1) 物质的种类对表面张力的影响

① 不同的液态物质其表面张力不同。

由于表面张力起因于分子之间的作用力，不同的物质其分子间的作用力各不相同，从客观上就表现为表面张力的不同。分子间的作用力越大，则表面张力就越大。一般来说极性物质的分子间作用力较大，有较大的表面张力，非极性物质的分子间作用力较小，其表面张力一般较小。表 1-1 给出了一些液态物质的表面张力。

表 1-1 一些液态物质的表面张力

物 质	$t/^{\circ}\text{C}$	$\sigma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	物 质	$t/^{\circ}\text{C}$	$\sigma/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
水	20	72.75	正辛烷	20	21.8
苯	20	28.88	Hg	20	485
乙 醚	25	26.43	Ag	1100	878.5
氯 气	-30	25.56	Cu	1083	1300
乙 酸	20	27.6	Pt	1773.5	1800
丙 酮	20	23.7	Al_2O_3	2080	700
四氯化碳	20	26.8	FeO	1427	582
乙 醇	20	22.3	Na_2SiO_3	1000	250
正辛醇	20	27.5	LiCl	614	137.8
正己烷	20	18.4	NaCl	803	113.8

水与一般有机液体的表面张力较小，液态金属及熔盐的表面张力较大。

② 不同液体接触时，液/液界面张力的大小与两种液体的性质有关。

由于界面上的分子受界面两侧不同液体分子的吸引，液态物质不同，其分子间作用力不同，对界面上分子的吸引力就不同，界面上的分子受力情况就不同，导致界面张力各不相同。表1-2 给出了 20℃时，水与不同液体接触时的界面张力数据。

(2) 温度对表面张力的影响

温度升高，大多数液体的表面张力都是下降的。图 1-5 是四氯化碳的表面张力与温度的关系曲线。

表 1-2 20℃时水和不同液体接触时的界面张力

W ^①	O ^②	$\sigma_{w,g}^{③}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\sigma_{o,g}^{④}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$\sigma_{w,o}^{⑤}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$
水	苯	72.75	28.89	35.0
水	四氯化碳	72.75	26.8	45.0
水	正辛烷	72.75	21.8	50.8
水	正己烷	72.75	18.4	51.1
水	汞	72.75	470.0	375.0
水	辛醇	72.75	27.5	8.5
水	乙醚	72.75	17.0	10.7

① 指水。

② 指其他液态物。

③ 指纯水在空气中的表面张力。

④ 指其他液态物质在空气中的表面张力。

⑤ 指水与另一种互不相容的液态物质之间形成的界面上的界面张力。

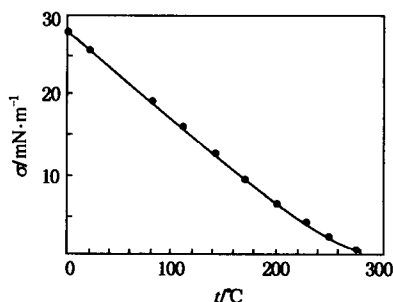


图 1-5 四氯化碳的表面张力与温度的关系曲线

随着温度的上升，四氯化碳的表面张力逐渐变小，温度与表面张力基本呈线性关系。当温度升高到接近临界温度时，气液界面逐渐消失，表面张力逐趋于零。

温度升高，物质的体积一般要增大，分子间距离就增大了，分子间的相互作用变弱。由于表面张力是分子间作用力引起的，故分子间作用力的减弱就导致了表面张力的变小。表 1-3 给出了一些液体在不同温度时的表面张力。