

· 高等学校轻工专业教材 ·

# 表面活性剂和洗涤剂 化学与工艺学

夏纪鼎 倪永全 主编

夏纪鼎 倪永全 梁梦兰 王万兴 合编

顾季寅 主审



中国轻工业出版社

1749067

高等学校轻工专业教材

# 表面活性剂和洗涤剂化学与工艺学

夏纪鼎 倪永全 主编  
夏纪鼎 倪永全 合编  
梁梦兰 王万兴  
顾季寅 主审

中国轻工业出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂和洗涤剂化学与工艺学/夏纪鼎,倪永全主编.  
—北京:中国轻工业出版社,1997.4  
高等学校轻工专业教材  
ISBN 7-5019-1972-0

I.表… II.①夏… ②倪… III.表面活性剂—化学:工艺学—高等学校—教材②合成洗涤剂—化学:工艺学—高等学校—教材 IV.TQ649

中国版本图书馆CIP数据核字(97)第01156号

中国轻工业出版社出版发行

(100740北京市东长安街6号)

责任编辑:劳国强 章爱娣

三河市利森达印务有限公司印刷 新华书店经销

1997年5月第1版 1997年5月第1次印刷

开本:787×1092 毫米1/16 印张:39.25

字数:942千字 印数:1—5000册

定价:55.00元

# 序

表面活性剂和洗涤剂的科学和工业生产技术,晚近发展迅速。洗涤剂是人们生活中朝夕相见的必需消耗品,它的生产工艺不断更新,并向生产自动化、计算机化及产品高性能、高安全、不污染环境方面发展。洗涤剂所需的主要活性成分表面活性剂,也不断地由民用向各个工业部门的应用渗透,新品种、新工艺、新设备层出不穷,应用范围几乎遍及各行各业。为此,有必要为高等学校精细化工专业重要内涵之一的“表面活性剂和洗涤剂的科学与技术”撰写适合本科学生阅读的专业书籍。

本书以表面活性剂和洗涤剂的生产工艺为主。由于该领域的发展与表面化学的基础研究息息相关,故书中亦叙述了一些表面活性剂的基础表面化学知识。将基础理论与实践知识紧密结合,会起到触类旁通、举一反三的作用。本书在充实应用理论及技术的同时,力求拓宽知识面,反映现代生产科技水平,以增强学生的社会适应能力。

本书共分十章,前两章介绍表面活性剂、洗涤剂的结构、类别、发展沿革及动向,以及表面活性剂和洗涤剂的基础表面化学知识。第二章末介绍了表面活性剂的相行为。第三章着重于原料,如脂肪酸、脂肪醇、脂肪胺及烷烃、烯烃、烷基芳烃、环氧乙烷、环氧丙烷的生产工艺。第四、五、六章则分别述评阴离子、阳离子、两性离子和非离子表面活性剂的合成理论及生产方法。由于特种表面活性剂,如含氟表面活性剂、含硅表面活性剂、高分子表面活性剂及生物表面活性剂的应用日趋重要,本书专列一章。第八章主要叙述各类洗涤剂的成型原理及技术。第九章介绍表面活性剂在各个工业部门的应用。对于近年来人们所关切的表面活性剂的化学生态学及环境安全,则于最后一章作为专题列出,并介绍了国外近来在化工产品环境评价方面的研究动态——生命周期分析。

本书的撰写酝酿已久。根据轻工业部(90)轻教司字183号文件及高等院校轻工类精细化工专业教材委员会第一次会议决定,由无锡轻工大学、北京轻工业学院、齐齐哈尔轻工业学院组成编写小组。本书是在无锡轻工大学原《合成洗涤剂工艺学》讲义的基础上扩展增补而成。第一、二章由夏纪鼎教授撰写;第三、八章及第五章阳离子部分由倪永全副教授编写;第五章两性离子表面活性剂及第七章由夏纪鼎、倪永全合写;第四、十章由梁梦兰副教授编写;第六章由王万兴副教授编写;第九章工业应用,门类较多,由夏纪鼎、倪永全、王万兴分头合写。本书主编为夏纪鼎,全书的统稿、修改、定稿则由副主编倪永全完成,并由中国日用化学工业研究所高工(教授级)顾季寅主审。本书的量和单位采用GB3100~3102—93的规定,物质的量如标注为%,均为质量分数。

在本书编写过程中得到了有关院校领导和教师的鼓励、支持和帮助,在此,我们表示衷心的感谢!

本书内容涉及的面较广,再加上新工艺不断出现及编者水平所限,书中错误在所难免,希读者批评指正。

本书除供作高等院校精细化工专业教材之用外,也可供有关科技人员参阅。

作者 1996年3月

# 目 录

<b>第一章 绪论</b> .....	(1)
1.1 表面活性剂发展简史.....	(1)
1.1.1 表面活性剂工业的兴起与演变.....	(1)
1.1.2 世界表面活性剂科学与工业的现状.....	(2)
1.2 表面活性剂的结构与分类.....	(3)
1.2.1 表面活性剂分子的双亲结构.....	(3)
1.疏水基 2.亲水基 3.连结剂	
1.2.2 表面活性剂的分类.....	(5)
<b>第二章 表面活性剂的基础化学</b> .....	(15)
2.1 表面活性剂的溶解度.....	(15)
2.1.1 临界溶解温度(克拉夫特点).....	(15)
2.1.2 表面活性剂的浊点.....	(17)
2.1.3 表面活性剂在非水溶剂中的溶解性.....	(20)
2.2 表面吸附和表面活性.....	(21)
2.2.1 表面活性剂溶液在界面上的吸附.....	(21)
1.气-液、液-液、固-液的界面吸附 2.表面吸附机理	
2.2.2 Gibbs等温吸附方程及其应用.....	(33)
2.2.3 降低表面张力的效率与效能.....	(37)
1.表面吸附效率与效能 2.影响吸附效率与效能的结构因素与环境因素 3.表面张力降低的效率 4.表面张力降低的效能	
2.2.4 单分子层.....	(39)
1.铺展 2.单分子膜的物理状态	
2.2.5 Langmuir Blodgett多分子层.....	(43)
2.2.6 表面张力测定方法.....	(44)
1.毛细管法 2.滴体积(或滴质量)法 3.吊片法 4.环法 5.最大气泡压力法 6.躺滴法 7.悬滴法 8.旋滴法	
2.3 表面活性剂的聚集状态.....	(49)
2.3.1 胶束的结构与性质.....	(49)
1.胶束的结构 2.胶束的形状与大小 3.胶束的性质	
2.3.2 胶束模型.....	(52)
2.3.3 临界胶束浓度.....	(52)

1.胶束聚集数	2.影响临界胶束浓度的因素	3.临界胶束浓度与界面吸	
附	4.测定临界胶束浓度的方法		
2.3.4	胶束形成热力学		(57)
	1.拟相分离模型	2.质量作用模型	3.小体系/多重平衡模型
2.3.5	胶束形成的动力学		(59)
2.3.6	表面活性剂浓溶液与液晶		(61)
2.4	表面活性剂溶液的电化学性质		(62)
2.4.1	界面电荷		(62)
2.4.2	双电层		(62)
2.4.3	动电位		(65)
2.5	混合表面活性剂溶液的界面性质		(66)
2.5.1	混合表面活性剂溶液的表面吸附与胶束形成		(66)
	1.混合表面活性剂溶液的表面吸附	2.混合表面活性剂的胶束形成	
2.5.2	表面活性剂混合溶液的协同效应		(69)
	1.表面活性剂混合溶液分子间的相互作用	2.混合胶束	3.最佳协同效应
2.6	润湿与渗透		(75)
2.6.1	润湿现象		(75)
2.6.2	接触角		(77)
2.6.3	动态润湿		(78)
2.6.4	固体的临界表面张力		(78)
2.6.5	影响润湿的因素		(79)
2.6.6	润湿剂		(79)
2.6.7	防水剂		(80)
2.7	分散体系		(81)
2.7.1	乳状液		(81)
	1.乳状液的形成	2.乳状液的稳定性	3.乳状液HLB、PIT理论及其应
	用	4.多重乳状液	5.乳液的不稳定性
	6.微乳状液	7.乳化剂	
2.7.2	泡沫		(97)
	1.泡沫膜弹性与马兰各尼效应	2.泡沫稳定性与泡沫剂结构间的关系	
	3.消泡机理与消泡剂		
2.7.3	固体分散		(105)
	1.DLVO理论及其应用	2.表面活性剂应用于分散及凝聚	
2.8	增溶作用		(108)
2.8.1	增溶机理		(109)
2.8.2	影响增溶作用的因素		(110)
2.9	洗涤去污作用		(111)
2.9.1	去污作用和机理		(111)
2.9.2	去污动力学		(119)

2.10	表面活性剂的派生性能	(120)
2.11	表面活性剂的相行为	(120)
2.11.1	表面活性剂二元体系的液晶相	(120)
2.11.2	表面活性剂三元体系的液晶相	(125)
2.11.3	影响三元体系相行为的因素	(126)
2.11.4	四元体系中的相行为	(128)
<b>第三章</b>	<b>原料的制取</b>	<b>(131)</b>
3.1	油脂衍生物	(131)
3.1.1	脂肪酸	(131)
	1.油脂中脂肪酸的组成 2.油脂水解 3.脂肪酸甲酯 4.脂肪醇 5.脂肪酰胺及脂肪胺	
3.2	石油化学制品	(159)
3.2.1	正构烷烃	(159)
	1.尿素络合法 2.分子筛分离法 3.蒸馏和结晶分离法 4.正构烷烃的精制	
3.2.2	直链单烯烃	(167)
	1.方法概述 2.长链正构烷烃脱氢 3.乙烯聚合 4.蜡裂解法 5.氯化-脱氯化氢 6.谢尔高碳烯烃法 7. $\alpha$ -烯烃性能及质量比较	
3.2.3	脂肪醇	(188)
	1.羰基合成法 2.齐格勒法 3.正构烷烃氧化制仲醇	
3.2.4	烷基苯	(199)
	1.烷基苯的异构体及物理化学性质 2.烷基苯生产方法的发展 3.氯代烷与苯的烷基化 4.烯烃与苯的烷基化 5.烷基苯的精制	
3.2.5	烷基酚、烷基萘	(214)
	1.烷基酚 2.烷基萘	
3.2.6	脂肪胺	(216)
3.2.7	烯烃的环氧化物	(217)
	1.环氧乙烷 2.环氧丙烷	
3.2.8	合成脂肪酸	(229)
	1.石蜡氧化法 2.醇、醛的碱氧化法 3.烯烃羧基化 4.烷基铝的氧化 5. $\alpha$ -烯烃羧基化制脂肪酸	
<b>第四章</b>	<b>阴离子表面活性剂</b>	<b>(232)</b>
4.1	概述	(232)
4.2	羧酸盐型表面活性剂	(232)
4.2.1	脂肪酸盐	(232)
	1.油脂和脂肪酸甲酯的皂化 2.脂肪酸中和制皂 3.复分解法制皂	
4.2.2	亲油基通过中间键与羧基连接的表面活性剂	(235)
4.3	磺酸盐型表面活性剂	(237)

4.3.1	烷基苯磺酸盐	(237)
	1.烷基苯磺酸盐结构与性能的关系 2.烷基苯磺化反应机理、热力学和动力学以及副反应 3.烷基苯磺化的工艺流程、主要设备和工艺条件 4.烷基苯磺酸的中和	
4.3.2	$\alpha$ -烯烃磺酸盐(AOS)	(269)
	1. $\alpha$ -烯烃磺化机理 2. $\alpha$ -烯烃磺化产物的中和与水解 3.AOS的制造工艺 4.AOS的性能与用途	
4.3.3	烷基磺酸盐	(281)
	1.磺酰化法 2.磺氧化法制取SAS 3.由 $\alpha$ -烯烃制取伯烷基磺酸盐 4.烷基磺酸盐的其它合成方法	
4.3.4	$\alpha$ -磺基单羧酸及其衍生物	(288)
	1. $\alpha$ -磺基-低碳脂肪酸高碳醇酯的合成 2. $\alpha$ -磺基高碳脂肪酸的合成 3. $\alpha$ -磺基脂肪酸甲酯(单)钠盐(MES)	
4.3.5	脂肪酸的磺烷基酯(Igepon A系列)和脂肪酸的磺烷基酰胺(Igepon T系列)	(294)
	1.羟乙基磺酸钠和N-甲基牛磺酸钠的合成 2.脂肪酰氯的合成 3.脂肪酸磺乙基酯(Igepon A系列)的合成 4.脂肪酸磺烷基酰胺(Igepon T系列) 5.性质与用途	
4.3.6	琥珀酸酯磺酸盐	(298)
	1.磺基琥珀酸烷基酯盐的合成 2.磺基琥珀酸脂肪醇聚氧乙烯醚酯二钠 3.磺基琥珀酸脂肪酰胺乙酯二钠 4.其它磺基琥珀酸酯盐	
4.3.7	烷基萘磺酸盐	(302)
4.3.8	石油磺酸盐	(303)
4.3.9	木质素磺酸盐	(305)
4.3.10	烷基甘油醚磺酸盐(AGS)	(305)
4.4	硫酸酯盐	(306)
4.4.1	脂肪醇硫酸(酯)盐(FAS)	(306)
	1.物理化学性质及用途 2.硫酸化剂 3.三氧化硫硫酸化 4.氯磺酸硫酸化 5.烷基硫酸单酯的中和 6.脂肪醇硫酸盐的加工与贮存	
4.4.2	仲烷基硫酸盐	(311)
4.4.3	脂肪酸衍生物的硫酸酯盐	(312)
4.4.4	不饱和醇的硫酸酯盐	(314)
4.5	脂肪醇聚氧乙烯醚的改性产物	(315)
4.6	磷酸酯盐表面活性剂	(318)
4.6.1	概述	(318)
4.6.2	烷基磷酸酯盐的制取	(319)
	1.烷基磷酸酯的制取 2.酸性磷酸酯的中和 3.烷基磷酸酯盐的性质	
4.6.3	醇醚或酚醚的磷酸酯盐	(322)



4.6.4	磷酸酯盐的应用	(322)
4.7	其它阴离子表面活性剂	(322)
	1.烷基化的二苯醚二磺酸盐 2.双烷基链二磺酸盐	
<b>第五章</b>	<b>阳离子及两性离子表面活性剂</b>	<b>(324)</b>
5.1	阳离子表面活性剂	(324)
5.1.1	概述	(324)
5.1.2	阳离子表面活性剂的物化性质	(325)
5.1.3	胺盐	(328)
	1.脂肪胺盐 2.乙醇胺盐 3.聚乙烯多胺盐	
5.1.4	季铵盐	(329)
5.1.5	杂环类阳离子表面活性剂	(335)
	1.咪唑啉型 2.吗啉型 3.胍衍生物 4.三嗪衍生物 5.其它	
5.1.6	镕盐	(342)
	1.磷化合物 2.钼化合物 3.碘镕化合物	
5.2	两性表面活性剂	(343)
5.2.1	概述	(343)
5.2.2	两性表面活性剂的理化性质	(344)
5.2.3	咪唑啉型两性表面活性剂	(345)
	1.命名与结构 2.咪唑啉环的生成 3.羧基化反应 4.磺化反应 5.其它 6.咪唑啉两性表面活性剂的性能及应用	
5.2.4	甜菜碱型两性表面活性剂	(349)
	1.概述 2.制备方法 3.性能 4.应用	
5.2.5	氨基酸型	(356)
	1.羧酸型氨基酸表面活性剂 2.磺酸型氨基酸表面活性剂 3.性能及应用	
5.2.6	含磷两性表面活性剂	(360)
5.2.7	蛋白质、淀粉为基础的两性表面活性剂	(363)
5.2.8	氧化胺	(364)
<b>第六章</b>	<b>非离子表面活性剂</b>	<b>(367)</b>
6.1	概述	(367)
6.1.1	沿革	(367)
6.1.2	非离子表面活性剂的分子结构与分类	(367)
6.1.3	非离子表面活性剂的前景	(369)
6.2	聚氧乙烯型非离子表面活性剂	(369)
6.2.1	非离子表面活性剂的性质	(369)
	1.水溶性 2.浊点 3.亲水亲油平衡值(HLB) 4.粘度 5.化学稳定性和 相容性 6.生物降解与毒性 7.表面活性	
6.2.2	乙氧基化反应理论基础	(376)
	1.环氧乙烷的结构及反应性 2.碱性催化条件下的环氧乙烷开环 3.酸	

性催化条件下的环氧乙烷开环	4.影响反应速度的因素	5.乙氧基化产物分布	
6.2.3	脂肪醇聚氧乙烯醚		(385)
	1.脂肪醇聚氧乙烯醚的合成	2.脂肪醇聚氧乙烯醚的性能	
6.2.4	烷基酚聚氧乙烯醚		(393)
	1.烷基酚聚氧乙烯醚的合成	2.产品的组成	3.其它烷基聚氧乙烯醚化合物
	4.烷基酚聚氧乙烯醚的性质		
6.2.5	脂肪酸聚氧乙烯酯		(395)
	1.脂肪酸聚氧乙烯酯的合成	2.脂肪酸聚氧乙烯酯的性质	
6.2.6	胺及酰胺的环氧乙烷加成物		(398)
	1.聚氧乙烯胺	2.聚氧乙烯酰胺	
6.2.7	其它聚氧乙烯型非离子表面活性剂		(405)
	1.聚氧乙烯蓖麻油	2.炔二醇系非离子表面活性剂	3.有机磷系非离子表面活性剂
	4.有机硫醇系非离子表面活性剂		
6.3	多元醇型非离子表面活性剂		(410)
6.3.1	乙二醇酯		(410)
6.3.2	甘油单脂肪酸酯(单甘酯)		(411)
6.3.3	聚甘油酯		(412)
6.3.4	四元醇酯和五元醇酯		(413)
6.3.5	山梨醇酯		(413)
6.3.6	脱水山梨醇酯		(413)
6.3.7	蔗糖酯		(415)
6.3.8	聚氧乙烯多元醇酯		(416)
6.3.9	多元醇型表面活性剂的物理性质与主要用途		(417)
6.4	烷基醇酰胺		(420)
6.5	烷基苷(APG)		(424)
<b>第七章</b>	<b>特种表面活性剂</b>		<b>(428)</b>
7.1	含氟表面活性剂		(428)
	1.双憎结构及表面化学性能	2.合成方法	3.用途
7.2	含硅表面活性剂		(440)
7.2.1	分子结构		(440)
7.2.2	合成方法		(442)
	1.阳离子表面活性剂的合成	2.非离子表面活性剂的合成	3.阴离子表面活性剂的合成
	4.两性离子表面活性剂的合成		
7.2.3	性能与用途		(447)
7.3	含其它元素的表面活性剂		(450)
7.4	冠醚型表面活性剂		(451)
7.5	高分子表面活性剂		(458)

7.5.1	物理化学性质	(460)
7.5.2	聚醚系列	(461)
7.5.3	天然高分子表面活性剂	(465)
7.5.4	聚乙烯醇类	(466)
7.5.5	高分子阳离子表面活性剂	(468)
7.6	生物表面活性剂	(469)
7.6.1	糖脂系生物表面活性剂	(469)
7.6.2	酰基缩氨酸系生物表面活性剂	(473)
7.6.3	磷脂系及脂肪酸系生物表面活性剂	(473)
7.6.4	高分子系生物表面活性剂	(474)
<b>第八章</b>	<b>表面活性剂在家庭洗涤用品中的应用</b>	<b>(475)</b>
8.1	洗涤剂	(475)
8.1.1	洗涤剂中的表面活性剂	(475)
8.1.2	助剂	(477)
	1.整合剂、离子交换剂 2.钙皂分散剂 3.柔软剂 4.增溶剂 5.漂白剂 6.抗静电剂 7.抗再沉积剂 8.荧光增白剂 9.预处理及后处理剂 10.其它助剂	
8.1.3	家用洗涤剂的配方	(507)
	1.配方原理,协同作用的应用 2.重垢型洗涤剂 3.餐具洗涤剂及硬表面清洗剂 4.高密度浓缩洗衣粉 5.洗发香波 6.其它清洗剂及特殊用途清洗剂	
8.2	家用洗涤剂的制造	(520)
8.2.1	颗粒状产品	(520)
	1.喷雾干燥法 2.喷雾混合法 3.汽胀成型	
8.2.2	液体洗涤剂	(542)
8.2.3	浆状及其它形式洗涤剂	(543)
<b>第九章</b>	<b>表面活性剂的工业应用</b>	<b>(546)</b>
9.1	工业表面活性剂概况	(546)
9.2	纺织工业	(546)
9.2.1	棉毛纺织物的洗净剂、润滑剂	(546)
9.2.2	合成纤维用油剂	(547)
9.3	印染工业	(549)
9.4	食品工业	(550)
9.5	金属加工工业	(552)
9.6	浮选工业	(555)
9.7	建筑行业	(558)
9.8	乳化聚合、胶束催化与相转移催化	(561)
9.9	农药、除草、肥料	(564)
9.9.1	农药、除草	(564)

9.9.2	肥料	(565)
9.10	涂料工业	(566)
9.11	能源工业	(568)
9.12	石油化学品及三次采油	(569)
9.13	胶片工业	(573)
9.14	液膜分离	(573)
9.15	化学工程	(574)
9.16	生物技术及其它	(577)
<b>第十章</b>	<b>表面活性剂的化学生态学及环境安全性</b>	<b>(578)</b>
10.1	表面活性剂与环境	(578)
10.2	表面活性剂的生物降解概念	(579)
10.3	表面活性剂生物降解机理	(580)
	1. $\omega$ -氧化 2. $\beta$ -氧化 3.芳环氧化	
10.4	一些重要表面活性剂的生物降解特性	(585)
10.5	生物降解的测定方法及生物降解度	(590)
	1.被测物质在微生物中的曝露 2.被测物的定量分析 3.生物降解特性的表征	
10.6	表面活性剂的吸收与代谢	(598)
10.7	表面活性剂的毒理性质及日用化学品对人体的安全性	(601)
10.7.1	表面活性剂毒性的急性试验	(601)
10.7.2	表面活性剂的亚急性毒性和慢性毒性	(604)
10.8	皮肤和粘膜对表面活性剂的耐受性	(605)
10.9	表面活性剂对水中生物的影响	(608)
10.10	化工产品的环境评价——生命周期分析	(609)
	<b>主要参考文献</b>	<b>(612)</b>

# 第一章 绪 论

## 1.1 表面活性剂发展简史

### 1.1.1 表面活性剂工业的兴起与演变

表面活性剂是一种功能性精细化工产品,近年来,已发展成为精细化学工业的一个重要门类。追溯表面活性剂的发展历史还需从肥皂开始,肥皂从何时起源,现还不明确。一种说法是公元前2500年起在美索不达米亚等地区开始用肥皂洗涤羊毛、衣服,那时,是用油脂与草木灰液混合加热而成。公元前2200年,有记载肥皂用于医药。公元前600年,埃及曾用动植物油与一种产于尼罗河谷的名叫Trona石碱制造肥皂,此后,德国人还用山羊油与山羊毛灰反应制成浆状或固体物,用于洗头发及美容。公元7世纪,阿拉伯发明用生石灰作为苛性碱的原料,这样,制造出来的硬皂,不论在外观或性能上都比较接近于现在的产品。肥皂生产技术逐渐扩大到意大利、西班牙、法国等地中海地区。起初,肥皂制造中心出现于地中海区的阿列凯脱(Alicante)、马拉加(Malaga)、圣维利亚(Sevilla),后来,传到威尼斯(Venice)、热那亚(Geno),并用“百合花”(Lilies)、“松果”(Pine cones)等商标。16世纪,法国马赛成为当时的肥皂制造中心,至今还有“马赛皂”的名字。18世纪末叶,出现了三个关键性业绩,促使肥皂生产进入科学化技术时代,那就是路布兰制碱法、油脂精炼脱色和进口廉价油脂运输系统的开发成功。中国在20世纪初,上海正式生产肥皂。但是,用草木灰碱或利用皂荚中皂苷来洗涤衣服,则已有2000年历史。

20世纪初,鉴于肥皂的碱性及不耐硬水,开始寻找肥皂代用品。1917年,德国BASF开发萘的烷基化与磺化产品。该产品具有较强润湿性及发泡能力,但由于烷基链短、去污能力差,不能用于洗涤。此后,德国人Böhme开发了蓖麻油脂肪酸丁酯磺酸盐表面活性剂,这是一种优良的润湿剂,但仍不能具有很好的去污功能。1928年,H.Bertsch等用脂肪醇代替脂肪酸进行硫酸化,制得了第一种合成的洗涤活性物,当时,脂肪醇的制取是采用金属钠还原制氢法,因为成本高,不能用于大规模生产。德国Rodleben的Hydrierwerke AG公司,从天然鲸鱼油制得质量较好的油醇和十八醇,以后,又推广到十六醇和十二醇。但是,促使脂肪醇成本下降的关键,还在于Hydrierwerke AG公司W·Schrauth开发的脂肪酸酯高压氢化还原制脂肪醇技术,用此法制成的洗涤产品开始出现于市场。此后,德国Henkel公司于1932年(Fewa牌)、美国PG公司于1933年(Dreft牌)相继生产此类产品。脂肪醇硫酸盐以其去污性能强、泡沫丰富而用于洗衣、洗发及餐具洗涤等方面,其原料来自自然界,所以,至今仍广泛使用,并不断地增加。后来,用天然油脂为原料制成的表面活性剂种类不断扩充,1929年,出现了Igepon类的脂肪酸缩合物,1930年,发展了脂肪醇、脂肪酸、脂肪胺的聚氧乙烯醚产品。第二次世界大战后,利用四聚丙烯为原料的十二烷基苯生产技术开发成功后,可用于制造去污良好的支链烷基苯磺酸钠(ABS),市场需求量激增。1950

年以后,洗涤剂所用的活性物大都采用了表面活性剂,从而,取代了部分肥皂。1959年,西方国家所用ABS几乎占有所有合成表面活性剂需量的65%左右。肥皂在洗涤剂中实际上作为调剂剂使用。1953年,在织物洗涤方面美国合成洗涤剂的需求量超过了洗衣皂,同样,在日本是1963年,中国是在1985年,合成洗涤剂与肥皂产量持平,至1995年,合成洗涤剂与肥皂产量之比升为73:27。国际上,60年代起四聚丙烯苯磺酸钠由于生物降解性差、泡沫涌塞下水道或积浮江河,造成公害而被软性的易生物降解的直链烷基苯磺酸钠(LAS)所取代。有些国家和地区已大部分或全部不使用支链烷基苯磺酸钠作为民用洗涤剂。70年代非离子表面活性剂脂肪醇聚氧乙烯醚的成本下降后,不论产量和品种都有较大的发展,在工业上的用途也日趋广泛。目前,脂肪醇系产品包括脂肪醇硫酸钠、脂肪醇聚氧乙烯醚及其硫酸盐的需求量几乎达到总表面活性剂需量的30%~40%,还将有所上升。同时,作为织物柔软剂、抗菌剂、抗静电剂的阳离子表面活性剂以及两性表面活性剂虽然在总表面活性剂产量中所占比例尚小,但仍有较大发展。中国的烷基苯磺酸盐工厂于1958年在上海建立;1960年,在大连、上海等地建立阳离子活性剂工厂;1978年,开始生产甜菜碱型两性表面活性剂BS-12。

从趋势来看,目前,国际上表面活性剂的发展倾向于生态安全、无环境污染、生物降解完全、功能性强、化学稳定性及热稳定性良好,而成本低的产品。因此,除了石油原料外,来自动植物原料的“绿色”原料受到重视,而高分子表面活性剂、仿生表面活性剂、反应性表面活性剂、元素表面活性剂及生物表面活性剂的开发又成了新的领域。

### 1.1.2 世界表面活性剂科学与工业的现状

整个表面活性剂工业的现状是比较平稳而缓慢地增长。根据地区不同及工业水平的差异,发展有快有慢。西欧、北美地区表面活性剂的发展已接近饱和,年增长率约在1.5%~3%,日本约为5%~7%,拉美、东南亚地区因需求较殷,上升幅度较大,约为6%~12%。

全世界表面活性剂产量,1990年约为700万t(以100%活性物计算),预计2000年,将达1000万t,其中,美国占367万t,欧洲占223万t,日本占85万t。整个表面活性剂用途的分配趋势是由家用向工业用逐渐转移。工业用表面活性剂占总表面活性剂需求量的50%~55%,家用占29%~32%,个人护肤用占14%~16%。在工业用方面,用于工业助剂约占75%,用于工业清洗剂约占20%左右,可见,表面活性剂的用途已大大地超过洗涤范围。中国表面活性剂的产量及其种类,其发展也较快,年增长率约为5%~7%。

就品种而言,阴、非离子表面活性剂在数量上发展,也是较快的。但近年来,两性表面活性剂在发展速度上是颇令人瞩目的,这是由它具有多功能的性质所决定。

洗涤剂用表面活性剂是表面活性剂用途中的大户。1992年,全世界洗涤块皂、浆状洗涤剂、重垢洗涤剂(粉状及液状)的需求量约为1500万t,其中,合成洗涤剂约在55%~60%。中国合成洗涤剂的产量,1995年约为230万t,年增长较快。

从产品结构来分析,阴离子型表面活性剂占首位,其次为非离子型。例如,美国1988年阴离子型占总产量的62%,非离子型占27%,阳离子型为10%,两性离子型仅为1%;但从销售金额来看,非离子型占总销售金额的54%,阴离子型则占27%。中国表面活性剂产品的结构亦以阴离子型为主,其次为非离子型,产品结构随着社会经济的发展、新产

品的发现以及用户的需求,时有变动。

从品种数量来看,也是颇耐人寻味的。1990年,全世界表面活性剂品种已达16000个,但主要品种仍是以直链烷基苯磺酸钠(LAS)、脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)、脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠(AES)、脂肪醇硫酸钠(FAS)为主;其次,为烯基磺酸钠(AOS)、仲烷基硫酸钠(SAS)。近年来,有某些新品种出现,如烷基多糖苷(APG)、脂肪酸甲酯磺酸钠(MES)等。值得注意的是以石油为原料的SHOP法羰基合成技术制造合成醇以及天然油脂催化氢化技术的改进,使脂肪醇质量与产量大为提高,成本逐渐下降。因此,脂肪醇系表面活性剂的发展速度高于烷基苯磺酸钠。

家用洗涤剂有重垢洗衣粉(HDP)、重垢液体洗涤剂(HDL)、轻垢液洗及餐洗(LDL)等。1992年,报导HDP、HDL占整个洗涤剂产量的70%,所用LAS、AEO、AES的耗量占洗涤剂中表面活性剂总用量的95%。近年来,有些国家制订了限磷、禁磷法规,表面活性剂在合成洗涤剂中用量有所增加,同时,为节约能源及仓贮和使用方便,浓缩洗衣粉、加酶洗涤剂和液体洗涤剂增长迅速,这标志着合成洗涤剂的改良正进入一个新的时代。

随着表面活性剂工业的发展,表面活性剂科学的基础研究也愈来愈深入。许多科学家在表面活性化学、界面现象理论及新的合成方法方面做了大量的研究工作。现在,已由传统的界面化学进入到分子界面化学。例如,表面活性剂溶液的相行为、利用激光及中子散射研究微乳、胶束及液晶的微结构、选择性增溶、表面解离、表面改性、胶束催化、单分子膜、LB膜及仿生表面活性剂、表面活性剂结构与性能的关系、生物表面活性剂、混合表面活性剂体系、表面活性剂拓扑学以及功能性表面活性剂的分子设计等等。无疑,这些研究将使表面活性剂科学的理论更为丰富,将为表面活性剂工业提供性能更好、成本更低的新产品创造条件,促使表面活性剂工业有更大的发展。

## 1.2 表面活性剂的结构与分类

### 1.2.1 表面活性剂分子的双亲结构

表面活性剂的分子结构包括长链疏水基团和亲水性离子基团或极性基团两个部分。由于它的分子中既有亲油基又有亲水基,所以,也称双亲化合物,见图1-1。它之所以称为表面活性剂是因为这种化合物的分子在溶液(通常是水溶液)中能定向地吸附于两相界面上,从而降低了水的表(界)面张力。通常,表面活性剂分子的两个部分的基团是不对称的,在分子分散状态时的溶解度是比较低的,而在某一临界浓度以上,则分子相互缔合形成胶束,但两者是溶存的。

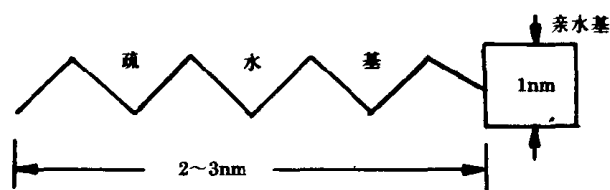


图 1-1 表面活性剂分子结构示意图

疏水基可以有許多不同結構,例如,直鏈、支鏈、環狀等;親水基也有各種不同原子團,可以位於疏水基鏈末端,也可移向中間任一位置,可大可小,也可以有幾個親水基。現分別按疏水基、親水基及連結方式三部分加以說明。

### 1. 疏水基

表面活性劑的疏水基主要為烴類,來自油脂化學製品或石油化學製品。烴類有飽和烴和不飽和烴,飽和烴包括直鏈烴、支鏈烴和環烴,其碳原子數大都在8~20範圍內;不飽和烴,包括脂肪族和芳香族,雙鍵和三鍵,有弱親水基作用,有助於降低分子的結晶性,對於膠束的形成與飽和烴的烴鏈中減少1~1.5個 $\text{CH}_2$ 的效果相同。許多單鏈型活性劑的效率與碳原子數成直線關係。其它疏水基還有脂肪醇、烷基酚、含氟或硅以及其它元素的原子團,含萜類的松香化合物,高分子聚氧丙烯化合物等。疏水基鏈結構與性能的關係舉例如表1-1。

表 1-1 疏水基鏈結構對活性劑應用性能的影響

性 能	單鏈鏈長增 加的影響	多 鏈 型		脂 環 型	
		離子型	非離子型	離子型	非離子型
泡沫	↑	↓	↓	↓	↓
潤濕	↓	↑	↑	無	無
乳化	↑	↓	↑	↓	↑
分散	無	↑	↑	無	↑
去污	↑	↓	↑	無	無

### 2. 親水基

親水基種類很多,有離子型(陰、陽、兩性)及非離子型兩大類。前者在水溶液中能離解為帶電荷的、具有表面活性的基團及平衡離子;後者僅具極性而不能在水中離解。兩者在水溶液中的溶解度-溫度關係,正好相反。它們的Krafft點、濁點、臨界膠束濃度與最低表面張力,見表1-2所示。

表 1-2 親水基種類與性能的關係

親 水 基		Krafft點/ $^{\circ}\text{C}$	濁點/ $^{\circ}\text{C}$	$\text{cmc}^{\circ} \times 10^3 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\gamma_{\text{cmc}}^{\circ} / \text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$
類 型	結 構				
陰離子	$\text{R}^2-\text{SO}_3\text{Na}^+$	27	—	9.2	40.8
陰離子	$-\text{COO}^-\text{Na}^+$	19	—	20	37.1
陰離子	$-\text{OSO}_3\text{Na}^+$	15	—	7.8(40 $^{\circ}\text{C}$ )	38(40 $^{\circ}\text{C}$ )
陽離子	$-\text{N}^+(\text{CH}_2)_3\text{Br}^-$	3	—	15	39
兩 性	$-(\text{CH}_2)_2\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$	—	—	1.8	—
半極性	$-(\text{CH}_2)_2\text{N}^+-\text{O}^-$	—	—	2.1	—
	$-\text{CON}^--\text{N}^+(\text{CH}_2)_3$	<0	>100	1.2	34.2
非離子	$-\text{COO}-$ 蔗糖	<0	>100	0.34	33.4
非離子	$-\text{O}(\text{EO})_n\text{H}$	<0	50	0.08	32.0

① 未標注溫度的,均為25 $^{\circ}\text{C}$ 時的測定值。

② 表中均為 $\text{C}_{12}$ 烷基產品的數據。



离子型活性剂中离子半径小的无机离子( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ )和有机离子〔 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{N}^+\text{H}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ 〕可使 $K_p$ 降低,若换成多价金属的平衡离子,则表面张力 $\gamma$ 和cmc均将降低,而油溶性增加。

聚氧乙烯非离子中聚氧乙烯链长及其分布对cmc及浊点的影响较大,在以后章节中将会详细地说明。

主要的亲水基有下列几种:

磺酸盐	$\text{RSO}_3^- \text{M}^+$
硫酸盐	$\text{RSO}_4^- \text{M}^+$
羧酸盐	$\text{RCOO}^- \text{M}^+$
磷酸盐	$\text{RPO}_4^- \text{M}^+$
胺盐	$\text{R}_x \text{H}_y \text{N}^+ \text{X}^- (x=1\sim 3, y=3\sim 1)$
季铵盐	$\text{R}_4 \text{N}^+ \text{X}^-$
甜菜碱	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{COO}^-$
磺基甜菜碱	$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2 \text{CH}_2 \text{CH}_2 \text{SO}_3^-$
聚氧乙烯(POE)	$\text{R}-\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n \text{OH}$
蔗糖	$\text{ROC}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_3-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_7(\text{OH})_4$
聚肽	$\text{RNH}-\text{CHR}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CHR}'\text{CO}-\cdots\text{COOH}$
聚缩水甘油基	$\text{R}-\{\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\}_n-\text{OCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$

### 3. 连结剂

亲水基和疏水基有两种连接方式:一种是直接连结,亦即疏水基物料直接与无机或有机化学剂反应而成。例如,脂肪酸与氢氧化钠直接形成肥皂。但是,有些疏水基不能直接与无机或有机化学剂起作用,而需借助于中间药剂作媒介而进行连结。例如,正构烷烃很难与浓硫酸反应,但在氯气与 $\text{SO}_2$ 作用下变成烷基磺酰氯 $\text{RSO}_2\text{Cl}$ 后,就容易与氢氧化钠作用,生成烷基磺酸钠。这时,卤素就起了连结作用。有些连结剂本身就是亲水基的一部分,例如,AES中的EO,既连结 $-\text{SO}_4^-$ 与R,而本身又是亲水基。其它的还有 $-\text{O}-$ , $-\text{COO}-$ , $-\text{NH}-$ , $\text{>C=C<}$ , $-\text{CON<}$ , $-\text{OCO}-$ , $-\text{SO}_2-$ , $-\text{OCOCH}_3-$ , $-\text{CONH}-$ 。例如, $\text{R}-\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ 中,Y若为 $-\text{NH}-$ , $-\text{OCOCH}_2\text{O}-$ , $-\text{COO}-$ ,可使表面张力降低的能力比没有Y时减弱,而cmc增大,同时,渗透力、去污力均降低。

#### 1.2.2 表面活性剂的分类

表面活性剂的种类很多,分类方法亦不一律。有一种较普通的是根据用途来分类,例如,乳化剂、润湿剂、发泡剂、分散剂、凝聚剂、去污剂、破乳剂、抗静电剂等。这种分类法比较含糊,因为没有显示表面活性剂的化学结构,而仅是突出其某一种用途。还有一种分类方法是把表面活性剂分成水溶性及油溶性两大类。但油溶性的表面活性剂数量不多,难以形成大类。比较科学而系统的分类是根据表面活性剂的化学结构以及疏水基与亲水基的连结方式并与性能联系起来分类,某一类中还可分成许多小类。国际标准(ISO)法就是属于这一类。这种分类根据结构与性能来划分是比较合理的,但是,分类极为复杂繁琐,且与用