

# 表面活性剂



轻工业出版社

81.294

266

C.2

# 表面活性剂

〔日〕 矶田孝一 著  
藤本武彦

天津市轻工业化学研究所译

2k223/16

轻工业出版社

## 内 容 提 要

本书是介绍表面活性剂的基本知识读物。全书介绍了表面活性剂的性质、作用原理、品种类型、合成路线,以及在印染、化学纤维、纺织、造纸、食品等工业中的应用。

本书可供合成洗涤剂、化学纤维、纺织、印染以及造纸、食品等部门从事表面活性剂工作的技术人员、工人和院校师生参考。

### 界面活性剂入门

〔日〕矶田孝一、藤本武彦  
三洋化成工业株式会社・1967年第五版

### 表 面 活 性 剂

〔日〕矶田孝一 著  
藤本武彦 著  
天津市轻工业化学研究所译

轻工业出版社出版

(北京阜成路8号)

新华书店北京发行所发行・各地新华书店经售  
轻工业出版社印刷厂印刷

开本787×1092 1/32 印张:  $6\frac{12}{32}$  字数: 140千字

1973年12月第一版第一次印刷

1984年5月第一版第三次印刷

印数: 15,851-2,2851 定价: 0.53元

统一书号: 15042・1308

# 目 录

|                        |        |
|------------------------|--------|
| 第一章 绪论.....            | ( 1 )  |
| 前 言.....               | ( 1 )  |
| 第一节 什么是表面活性剂.....      | ( 1 )  |
| 第二节 表面活性剂的基本性质和作用..... | ( 7 )  |
| 一、润湿作用和渗透作用 .....      | ( 14 ) |
| 二、乳化作用和分散作用 .....      | ( 16 ) |
| 三、发泡作用 .....           | ( 17 ) |
| 四、去污作用 .....           | ( 17 ) |
| 第二章 表面活性剂的化学结构.....    | ( 19 ) |
| 第一节 表面活性剂的分类.....      | ( 19 ) |
| 第二节 阴离子表面活性剂.....      | ( 23 ) |
| 一、肥皂 .....             | ( 24 ) |
| 二、硫酸酯盐 .....           | ( 25 ) |
| 三、磺酸盐.....             | ( 37 ) |
| 四、磷酸酯盐 .....           | ( 42 ) |
| 五、阴离子表面活性剂小结 .....     | ( 43 ) |
| 第三节 阳离子表面活性剂.....      | ( 45 ) |
| 一、胺盐型阳离子表面活性剂 .....    | ( 51 ) |
| 二、季铵盐型阳离子表面活性剂 .....   | ( 56 ) |
| 三、阳离子表面活性剂小结.....      | ( 59 ) |
| 第四节 两性表面活性剂.....       | ( 62 ) |

|                                  |        |
|----------------------------------|--------|
| 一、氨基酸型两性表面活性剂 .....              | ( 64 ) |
| 二、甜菜碱型两性表面活性剂 .....              | ( 67 ) |
| 三、两性表面活性剂小结 .....                | ( 69 ) |
| 第五节 非离子表面活性剂 .....               | ( 70 ) |
| 一、聚乙二醇型非离子表面活性剂 .....            | ( 73 ) |
| 二、多元醇型非离子表面活性剂 .....             | ( 86 ) |
| 三、非离子表面活性剂小结 .....               | (101)  |
| 第六节 表面活性剂的化学结构与性质的关系 .....       | (103)  |
| 一、表面活性剂的亲水性与其性质的关系 (H.L.B) ..... | (104)  |
| 二、表面活性剂的憎水基种类与其性质的关系 .....       | (108)  |
| 三、表面活性剂的分子结构和分子量与其性质的关系 .....    | (110)  |
| 四、化学结构与其性质的关系小结 .....            | (116)  |
| 第三章 表面活性剂的基本性质及其用途 .....         | (118)  |
| 第一节 润湿剂和渗透剂 .....                | (118)  |
| 一、渗透剂的种类和使用时的pH值 .....           | (119)  |
| 二、适用于各种用途的渗透剂 .....              | (120)  |
| 三、再湿剂 .....                      | (124)  |
| 第二节 泡沫剂和消泡剂 .....                | (125)  |
| 一、发泡剂和稳泡剂 .....                  | (125)  |
| 二、消泡剂 .....                      | (127)  |
| 第三节 乳化剂、分散剂、增溶剂 .....            | (128)  |
| 一、乳化剂和分散剂的选择方法 .....             | (129)  |
| 二、乳化方法 .....                     | (137)  |
| 三、乳化剂、分散剂及增溶剂的应用 .....           | (138)  |
| 第四节 洗涤剂 .....                    | (144)  |
| 一、表面活性剂的去污作用 .....               | (144)  |
| 二、去污力的测定法 .....                  | (146)  |

|                                 |              |
|---------------------------------|--------------|
| 三、洗涤剂的种类及其特性 .....              | (147)        |
| 四、助剂及其效果 .....                  | (154)        |
| 五、洗涤剂对纤维的吸附 .....               | (155)        |
| 六、洗涤剂在纤维工业等方面的应用 .....          | (156)        |
| <b>第四章 表面活性剂的派生性质及其用途 .....</b> | <b>(163)</b> |
| <b>第一节 纤维柔软平滑剂（纺纱油剂、</b>        |              |
| <b>柔软平滑剂等） .....</b>            | <b>(163)</b> |
| 一、表面活性剂对纤维的平滑作用 .....           | (163)        |
| 二、纤维的摩擦系数 .....                 | (165)        |
| 三、纤维柔软平滑剂的用途 .....              | (167)        |
| 四、表面活性剂的化学结构和对纤维柔软              |              |
| 平滑性的关系 .....                    | (170)        |
| 五、用于柔软平滑剂的主要表面活性剂 .....         | (174)        |
| 六、柔软平滑剂小结 .....                 | (179)        |
| <b>第二节 抗静电剂 .....</b>           | <b>(180)</b> |
| 一、静电现象及消除静电的必要性 .....           | (180)        |
| 二、抗静电剂原理（表面活性剂的抗静电作用） .....     | (182)        |
| 三、纤维用抗静电剂 .....                 | (183)        |
| 四、合成树脂用抗静电剂 .....               | (187)        |
| <b>第三节 其它派生性质及其用途 .....</b>     | <b>(190)</b> |
| 一、匀染剂 .....                     | (190)        |
| 二、染料固色剂 .....                   | (193)        |
| 三、防水剂 .....                     | (194)        |
| 四、杀菌剂 .....                     | (197)        |

# 第一章 绪 论

## 前 言

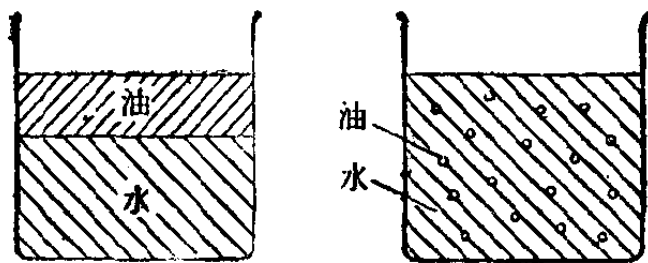
目前，表面活性剂已广泛地应用于纺织、制药、化妆品、食品、造船、土建、采矿以及民用洗涤等各个领域。但是，由于这种产品在研究和生产过程中还有许多问题没有得到解决，所以往往给从事商品研究和生产人员带来许多困难。对消费者来说，市场上所出售的各类产品由于未曾介绍其不同特性和组成，因而也给使用上造成了困难，以致发生用法不当的情况。

如果具备了一定的基础知识，那么可对那些组成不明的产品进行分类。从而可根据其种类判定其特性，进行合理使用。

编写这本书的目的是为了使有关专业人员了解表面活性剂的原理，掌握其使用方法，以增加这方面的基础知识。

### 第一节 什么是表面活性剂

给表面活性剂下一个既科学严密又简明易懂的定义是很难的。最好还是从日常生活实例讲起。例如把油和水一起注入烧杯中，稍静置就会出现现象图 1-1（甲）那样分成两层。上层是油，下层是水，在分界线处形成一层明显的接触膜。即使加以搅拌，一旦静置，还会分成两层。如果往烧杯中加



(甲) 未加表面活性剂

(乙) 加入表面活性剂

图 1-1 油水关系图

入少量表面活性剂，如肥皂或合成洗涤剂，再经搅拌混合，则油就象图 1-1 (乙) 那样，变成微小粒子分散于水中，呈乳状液(这种现象叫乳化)。这种乳状液静置后也很难分层。如果加大表面活性剂的用量，并把油减少到最低限度，则油溶解在水中，呈现透明的溶液，这种现象叫增溶。

上述现象是怎样发生的呢？简单地说，原来在油和水的接触面上，有相互排斥和各自尽量缩小其接触面积的两种作用。因此，只有当油浮于水面分为两层时，它们的接触面积才最小，才最稳定。如果加以搅拌，油便变成微小粒子分散于水中，这样就增大了油和水的接触面积，这就是为什么油分散于水中后不稳定的原因。因此，一旦停止搅拌，它们又把接触面积恢复到原来最小的情况，从而又分成上下两层。为什么加入表面活性剂后会产生所谓乳化和增溶现象呢？原来，表面活性剂分子，如图 1-2 和图 1-3 所示，是由具有易溶于油的亲油基和易溶于水的亲水基所组成。这两个基团不仅具有防止油水两相互排斥的功能，而且还具有把油水两相连结起来不使其分离的特殊功能。因此，当往烧杯中加入表面活性剂以后，由于表面活性剂吸附在油水两相界面上，以其两个基团把油和水连结起来，从而防止了它们的相斥作用。就是再经搅拌，增大油水接触面积，油还是以微小粒子稳定

地分散于水中。尤其在油少、表面活性剂多的情况下，油的粒子会变得更小，以致变为用肉眼看不见的透明溶液。这个作用是由于表面活性剂同时具有亲水基和亲油基两个基团的缘故。

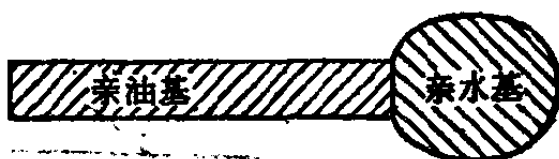


图 1-2 表面活性剂分子模型

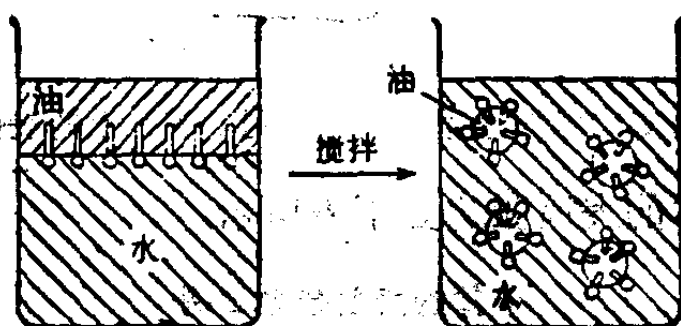


图 1-3 表面活性剂乳化作用示意图

严格地说，油水两相所以不相溶而分成两层，是由于两种液体间存在着的一种力，即表面张力所引起的。要理解这个“力”，首先要从简单的“表面张力”讲起。如图 1-4 那样，滴下一滴水，很快就会呈球形。其原因这是由于水的表面有一种“表面张力”，它使水能保持最小表面积。

再如图 1-5 所示，当把金属方框沾上水膜时，框上可以自由活动的金属棒立即被拉向水膜一边。这种现象足以说明液体表面有一种张力，即一般所说的表面张力。表面张力单位一般以达因/厘米表示。

一般说，物体相界面（如液-液、液-固、液-气）之间的张力统称为界面张力。而特把液-气相界面之间的张力叫做表面张力。

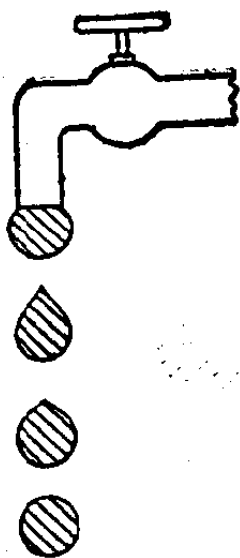


图 1-4 水滴变成球形过程

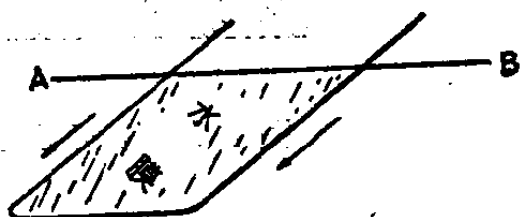


图 1-5 水的表面张力

各种液体的表面张力如下表所示：

表 1-1 液体的表面张力举例

| 液 体   | 与液体接触的气体 | 温 度 (°C) | 表 面 张 力<br>(达因/厘米) |
|-------|----------|----------|--------------------|
| 水 银   | 空 气      | 20       | 475                |
| 水     | 空 气      | 20       | 72.75              |
| 水     | 空 气      | 25       | 71.96              |
| 乙 醇   | 空 气      | 0        | 24.3               |
| 乙 醇   | 氮 气      | 20       | 22.55              |
| 辛 烷   | 辛 烷 气    | 20       | 21.7               |
| 苯     | 空 气      | 20       | 28.9               |
| 橄 榄 油 | 空 气      | 18       | 33.1               |

由上表可以看出，水银的表面张力最大，当它落到地上，即呈球状。除水银外，水的表面张力也很大，而辛烷和苯等表面张力则较小。水和有机化合物间的界面张力举例如表1-2。

表 1-2            水与有机液体间界面张力的举例

| 有 机 液 体 | 温 度 (°C) | 界面张力 (达因/厘米) |
|---------|----------|--------------|
| 辛 烷     | 20       | 50.81        |
| 苯       | 20       | 34.96        |
| 橄 榄 油   | 20       | 18.2         |

当水中加入表面活性剂后，通常表面张力要降低。

由亲水基和亲油基组成的化合物很多，它们或多或少地具有降低界面张力的能力，从广义来说，它们都称表面活性剂。但实际上，通常是指作用很强的、即所谓典型的表面活性剂而言。从表 1-3 可以看出，酒精和苯酚都能使水的表面张力下降。这两种化合物都是由亲油基和亲水基所组成，从广义说，都可以说是表面活性剂，但习惯上只把降低表面张力作用较强的十八醇硫酸酯钠盐那样的化合物叫做表面活性剂。

表 1-3    表面活性剂及类似化合物降低水表面张力举例

| 水中添加化合物  | 温 度 (°C) | 添加浓度<br>(克分子/升) | 表 面 张 力<br>(达因/厘米) |
|----------|----------|-----------------|--------------------|
| 未 添 加    | 20       | —               | 72.75              |
| 乙 醇      | 18       | 0.0156          | 68.10              |
| 苯 酚      | 20       | 0.0156          | 58.20              |
| 十八醇硫酸酯钠盐 | 40       | 0.0156          | 34.80              |
| 十二醇硫酸酯钠盐 | 60       | 0.0156          | 30.40              |

上述情况，也同样适用于界面张力，例如可以用脂肪酸钠（肥皂）降低水和石蜡间的界面张力如图 1-6 所示。

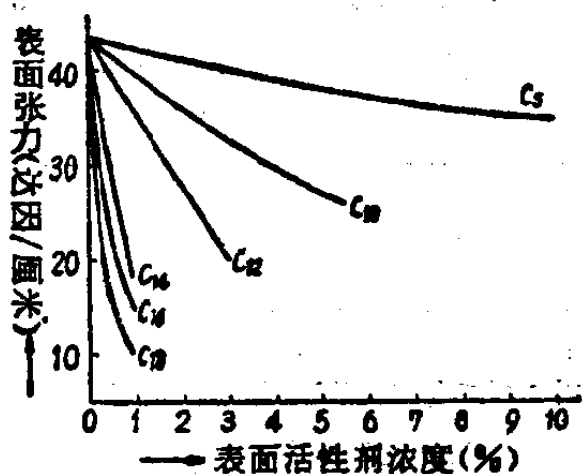


图 1-6 加入各种肥皂后引起的水和石蜡之间界面张力降低的情况 (30°C)

表面活性剂分子，是由亲油性基和亲水性基两个部分组成的化合物。属于此类的化合物很多，现就构成表面活性剂的上述两种基团的性质进一步说明。

亲油基，顾名思义即亲油性原子团，它是与油有亲合性的。例如，肥皂是脂肪酸钠盐，是常见的表面活性剂。它的分子结构如图 1-7 所示。月桂酸钠具有和石蜡  $\text{CH}_3-\text{CH}_2\cdots\cdots\text{CH}_2\text{CH}_3$  构造完全相同的亲油基——即石蜡基  $\text{CH}_3\text{CH}_2\cdots\cdots\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 。这种结构在石油和油脂成分中占大部分。所以与油接触时不但不相排斥，反而互相吸引。

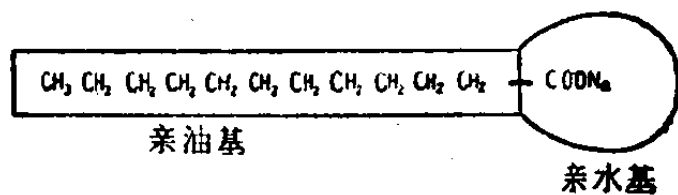
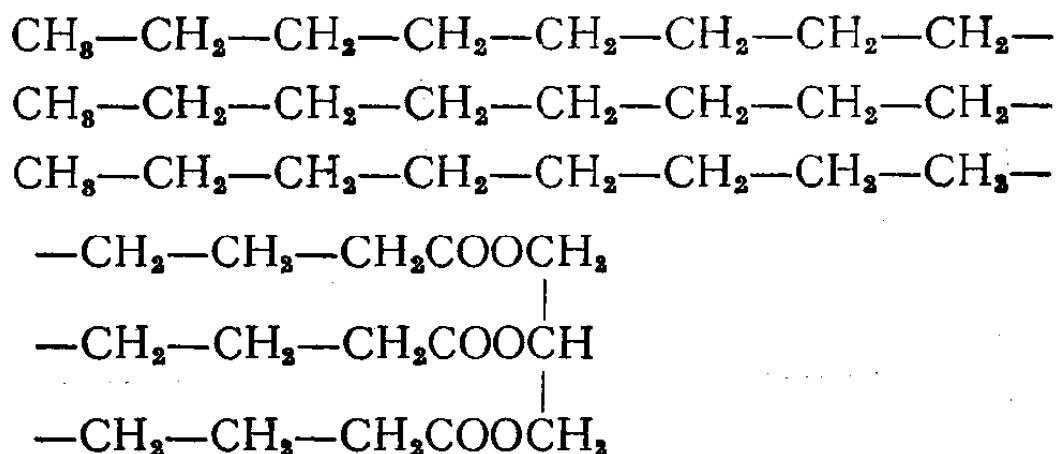


图 1-7 月桂酸钠分子模型图

石油成分之一的石蜡：



油脂成分之一的月桂酸三甘油脂：



所以亲油基和油一样，具有憎水性能，也叫憎水基。

亲水基是容易溶于水或容易被水所润湿的原子团。表面活性剂中的亲水基多为无机盐类。例如，肥皂中亲水基——羧酸的钠盐（……COONa）。当然，亲水基不局限于无机物，也有有机物。如非离子型表面活性剂的亲水基就是如此。

## 第二节 表面活性剂的基本性质和作用

上面已经提到，表面活性剂是由憎水基和亲水基所组成的化合物。它能吸附在油水相互排斥的界面上，从而降低它们之间的界面张力。这种现象是怎样发生的呢？先让我们观察一下表面活性剂水溶液的表面张力，以帮助我们深入理解其基本性质。

先不断地增大表面活性剂水溶液的浓度，并时时测定其表面张力。这样，我们就会发现，不论那种表面活性剂都象图 1-8（甲）那样，开始时表面张力随表面活性剂浓度的增加而急剧下降，以后则大体保持不变。当然，也有象图 1-8（乙）那样，出现一度下降过多的现象，这可能是由于存在

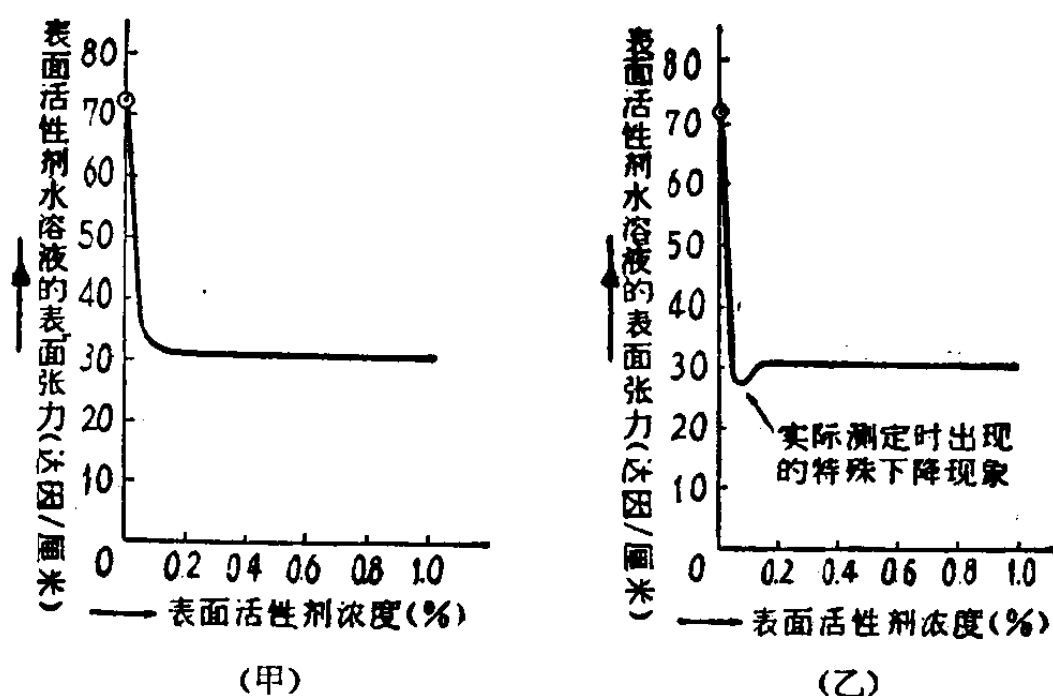


图 1-8 表面活性剂水溶液浓度和表面张力的关系

杂质所造成的。

为什么表面张力开始时急剧下降，后来又保持恒定而不再下降呢？解释这个问题，对掌握表面活性剂的基本性质是极其重要的。

为了说明这一点，可看图 1-9 的示意图。

图 1-9 是表示按(甲)(乙)(丙)(丁)顺序，逐渐增加表面活性剂的浓度时，水溶液中表面活性剂（肥皂等）分子的活动情况。

图 1-9 (甲) 是极稀溶液，它相当于纯水的表面张力 72 达因/厘米，即刚开始要下降时的示意图。在浓度极低时，空气和水的界面上还没有聚集很多的表面活性剂，空气和水几乎还是直接接触着，水的表面张力下降不多，接近于纯水状态。

图 1-9 (乙) 比 (甲) 的浓度稍有上升，相当于图 1-8

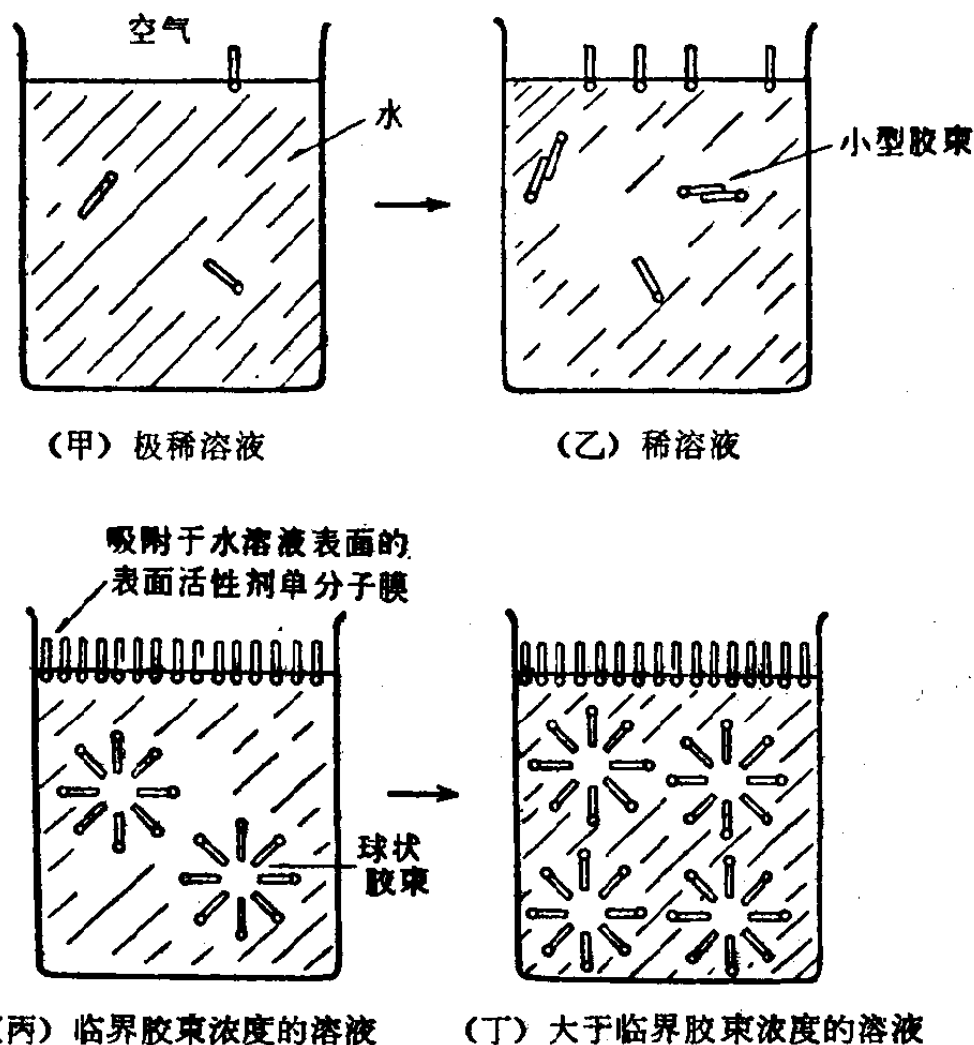


图 1-9 表面活性剂的浓度变化和表面活性剂的活动情况的关系

表面张力急剧下降部分。此时只要再稍微增加少许表面活性剂，它就会很快地聚集到水面，使空气和水的接触面减少，从而使表面张力按比例地急剧下降。与此同时，水中的表面活性剂分子也三三两两地聚集到一起，互相把憎水基靠在一起，开始形成所谓胶束。

图 1-9 (丙) 表示表面活性剂浓度逐渐升高，水溶液表面聚集了足够量的表面活性剂，并毫无间隙地密布于液面上形成所谓单分子膜。此时空气与水完全处于隔绝状态。此状态相当于图 1-8 中表面张力曲线停止下降，即水平状态。如再提高浓度，则水溶液中的表面活性剂分子就各自以几十、

几百地聚集在一起，排列成憎水基向里、亲水基向外的胶束。图 1-8（丙）所示的是球状胶束。表面活性剂形成胶束的最低浓度叫临界胶束浓度（c.m.c）。

图 1-9（丁）表示浓度已大于临界胶束浓度时的表面活性剂分子状态。此时，如再增加表面活性剂，胶束虽然随之增加，但水溶液表面已经形成了单分子膜，空气和水的接触面积不会再缩小，因此也就不能再降低表面张力了。此状态相当于图 1-8 曲线上的水平部分。

上述的解释可以使我们了解到：为什么提高表面活性剂浓度，开始时表面张力急剧下降，而当到达一定浓度后就保持恒定不再下降的道理。临界胶束浓度是一个重要界限。但是，到底胶束是怎样形成的呢？要弄清这个问题，可先以一个表面活性剂分子为例，观察它在水中溶解时的现象。

如图 1-10（甲），当表面活性剂以单个分子状态溶于水时，它完全被水所包围。因此，憎水基一端被水排斥，亲水基一端被水吸引。表面活性剂分子所以能溶于水，就是因为其亲水基与水的亲合力大于憎水基与水的相斥力之故\*。

表面活性剂在水中为了使其憎水基不被排斥，它的分子不停止地转动，通过两个途径以寻求成为稳定分子。第一个途径是，象图 1-10（乙）那样，把亲水基留在水中，憎水基伸向空气。另一个途径象图 1-10（丙）那样，让表面活性剂分子的憎水基互相靠在一起，尽可能地减少憎水基和水的接触面积。前者就是表面活性剂分子吸附于水面（一般是界面），形成定向排列的单分子膜，后者就形成了胶束。

---

\* 憎水基和亲水基同水的亲合力和排斥力的平衡，是表面活性剂的重要性质，以 H.L.B. 值来表示。

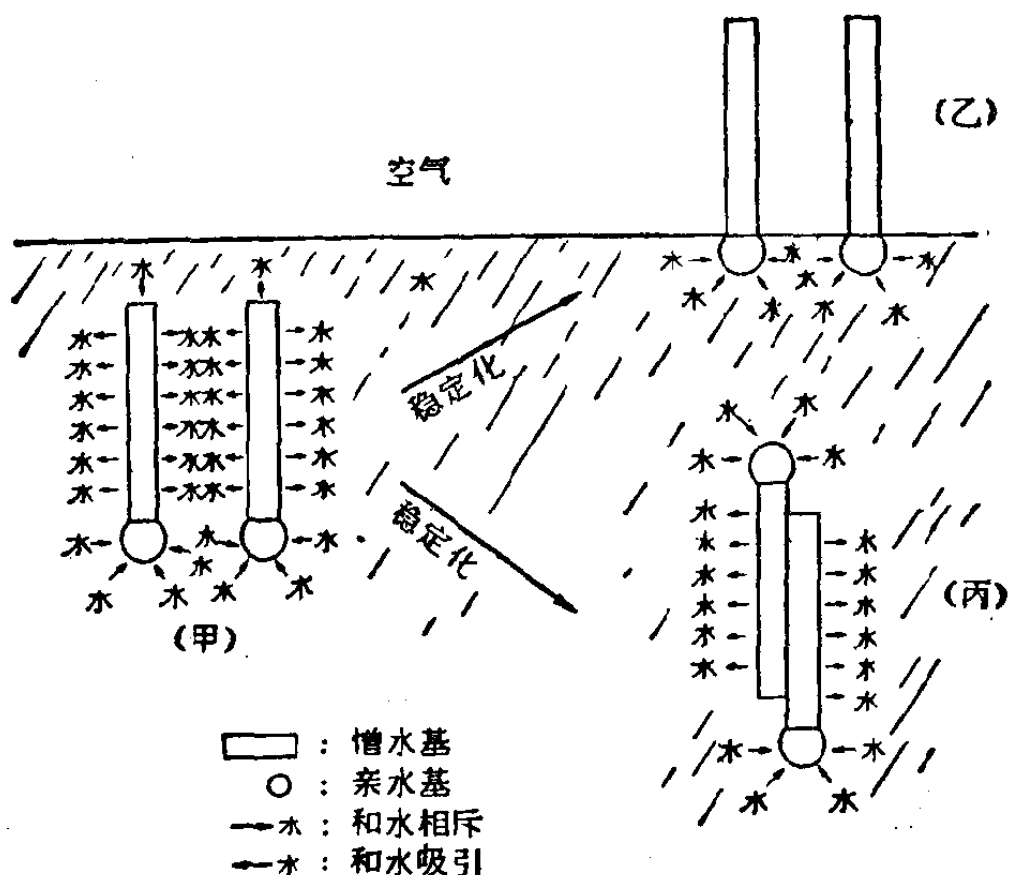


图 1-10 表面活性剂分子在水中为了缓和它的憎水基和水的相斥作用而采取的两个稳定行动

图 1-10 (丙) 仅仅是由两个分子组成，它只能算是胶束的最初形式。如果增加水中的表面活性剂浓度，胶束就渐渐增加到几十至几百个分子，最终形成了正规的胶束（如图 1-11 所示的球状胶束）。此时憎水基完全被包在球的内部，几乎和水脱离接触。这样的胶束，由于只剩下亲水基方向朝外，因此可以把它看成只是由亲水基组成的球状高分子。它与水没有任何相斥作用，所以使表面活性剂稳定地溶于水中。

这样，我们就可以认识到表面活性剂分子的憎水基和亲水基是构成界面吸附层（其结果是降低界面张力）、分子定向排列（按一定方向排列）以及形成胶束等现象的根源。

如前所述，胶束最初由两个至三个分子开始，直到完全