

“十一五”国家重点图书



高等学校化工类专业规划教材

精细化工产品 及工艺

尹卫平 吕本莲 / 编著

JINGXI HUAGONG CHANPIN JI GONGYI



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十一五”国家重点图书



高等学校化工类专业规划教材

精细化工产品工艺

主编 尹卫平 吕本莲



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

精细化工产品工艺/尹卫平,吕本莲主编. —上海:
华东理工大学出版社, 2009. 8

高等学校化工类专业规划教材

ISBN 978-7-5628-2583-8

I. 精… II. ①尹…②吕… III. 精细化工—化工产品—
生产工艺—高等学校—教材 IV. TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 118105 号

“十一五”国家重点图书

高等学校化工类专业规划教材

精细化工产品工艺

主 编 / 尹卫平 吕本莲

策划编辑 / 周 颖

责任编辑 / 周 颖

责任校对 / 张 波

封面设计 / 陆丽君

出版发行 / 华东理工大学出版社

地址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电话: (021)64250306(营销部)

传真: (021)64252707

网址: www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787mm×1092mm 1/16

印 张 / 25.75

字 数 / 653 千字

版 次 / 2009 年 8 月第 1 版

印 次 / 2009 年 8 月第 1 次

印 数 / 1-3 000 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2583-8

定 价 / 39.80 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

前 言

精细化工作为化学工业的一个重要领域,正以前所未有的速度发展着,并成为当今世界化学工业激烈竞争的焦点,引起了世界各国的高度重视和大力发展。现在,人们往往把精细化率的高低看作某个国家、某个地区化学工业发展水平的重要标志之一。

我国精细化工经过 50 多年的发展,特别是近 20 多年的快速发展,已取得了巨大的进步,形成了科研、生产和应用基本配套的工业体系。专门从事精细化工原料及中间体生产的企业有数千家,对精细化工专门人才的需求旺盛。因此,越来越多的高等院校开设了精细化工专业课程。

本书是为了适应教学改革、更好地培养我国 21 世纪精细化工方面专门人才的需要,根据精细化工产品技术更新速度快,产品更新换代快的特点,结合多年的教学、科研、生产实践经验,组织有关人员编写的。编写过程中参考了国内高校已有精细化工专业教材,融合当今最新科研成果,收集了大量国内外近年来精细化工领域的文献资料,经过反复推敲,尽量既兼顾本学科的方向,又兼顾内容的新颖性及覆盖面。全书内容尽可能地体现精细化工产品的新颖性和实用性。

全书内容共分 14 章,包括绪论、表面活性剂、涂料、胶黏剂、食品添加剂、饲料添加剂、化妆品、染料、香料香精、医药中间体、农药、水处理化学品、合成材料助剂、功能高分子等,着重介绍了各类精细化工产品的主要类型、生产方法、生产工艺及应用等。

本书由吕本莲、刘普、段文录、汪小伟编写,全书由吕本莲统稿,尹卫平主审。本书在编写和出版过程中得到了马军营等老师的大力帮助和支持,在此一并表示感谢。

由于精细化工产品门类繁多、涉及面广,理论研究和应用技术发展迅速,文献资料极多。限于作者水平,书中错误与不足之处在所难免,敬请读者批评指正(cbsch@ecust.edu.cn)。

编 者

2009 年 5 月

内 容 提 要

本书共 14 章,包括了表面活性剂、涂料、胶黏剂、食品添加剂、饲料添加剂、化妆品、染料、香料香精、医药中间体、农药、水处理化学品、合成材料助剂及功能高分子等类精细化工产品的化学组成、作用原理、生产工艺、性能和应用等方面,突出介绍了产品的功能和应用,对于生产工艺,每类产品作 1~2 个举例,对于合成原理或制法一般只作简介或省略。

本书内容突出“宽”和“新”:宽的基础理论和知识面,介绍了行业现状特点、应用对象;注重介绍一些新品种、新技术、新配方、新工艺的开发思路、设计方法,各类产品的发展趋势、动向、现状、存在问题等。结合作者近年来的研究成果,还在相应章节中介绍了一些具有突出性能的天然精细化学品。

本书可作为化学工程与工艺专业本科生教材,也可供从事精细化工产品研究和生产的科研技术人员参考。

Contents

录

第1章 绪 论

1.1 精细化工的含义与范畴	1
1.2 精细化工的特点	1
1.3 我国精细化工的现状与发展趋势	2
参考文献	3

第2章 表面活性剂

2.1 概述	4
2.2 阴离子表面活性剂	10
2.3 阳离子表面活性剂	24
2.4 两性离子表面活性剂	28
2.5 非离子表面活性剂	33
2.6 Gemini 型表面活性剂	44
参考文献	51

第3章 涂 料

3.1 涂料的组成与作用	56
3.2 涂料的分类及命名	58
3.3 涂料工业的特点及发展趋势	61
3.4 涂料的基本作用原理	63
3.5 涂料的施工与固化	64
3.6 天然树脂涂料	65
3.7 合成树脂涂料	71
3.8 环保型涂料	77
参考文献	87

第4章 胶 黏 剂

4.1 概述	90
4.2 胶黏剂的组成及分类	90
4.3 无机胶黏剂	93

4.4 合成胶黏剂	94
4.5 天然胶黏剂	125
4.6 胶黏剂的发展趋势	128
参考文献	128

第5章 食品添加剂

5.1 概述	130
5.2 防腐剂	132
5.3 调味剂	141
5.4 抗氧化剂	162
5.5 增稠剂	165
5.6 食用色素	168
5.7 其他食品添加剂	170
5.8 食品添加剂发展趋势	171
参考文献	174

第6章 饲料添加剂

6.1 概述	175
6.2 营养性添加剂	176
6.3 药物性添加剂	185
6.4 饲料保存剂	191
6.5 其他饲料添加剂	192
6.6 饲料添加剂发展趋势	193
参考文献	195

第7章 化妆品

7.1 概述	196
7.2 膏霜类化妆品	202
7.3 香水类化妆品	205
7.4 香粉类化妆品	205
7.5 毛发用化妆品	208
7.6 美容类化妆品	219
7.7 功能性化妆品	223
7.8 化妆品发展趋势	230
参考文献	232

第8章 染料

8.1 概述	233
8.2 染料的重氮化及偶联反应	240
8.3 酸性染料	244

8.4 活性染料	247
8.5 分散染料	251
8.6 还原染料	254
8.7 天然染料	257
参考文献	267

第9章 香料香精

9.1 概述	269
9.2 天然香料	273
9.3 单离香料	278
9.4 合成香料	280
9.5 香精	290
参考文献	299

第10章 医药中间体

10.1 概述	300
10.2 抗生素类药物用中间体	300
10.3 解热镇痛药物中间体	304
10.4 化学治疗医药中间体	305
10.5 抗结核药物中间体	308
10.6 磺胺类药物用中间体	309
10.7 心血管系统药物用中间体	310
10.8 抗肿瘤药物用中间体	314
10.9 抗代谢药物用中间体	316
参考文献	317

第11章 农药

11.1 概述	318
11.2 杀虫剂	318
11.3 除草剂	322
11.4 杀菌剂	326
11.5 熏蒸剂	329
11.6 植物激素和生长调节剂	329
11.7 生物源天然产物农药	330
11.8 农药的发展前景	334
参考文献	336

第12章 水处理化学品

12.1 概述	338
12.2 阻垢剂	339

12.3 缓蚀剂	351
12.4 杀菌灭藻剂	355
12.5 絮凝剂	357
12.6 我国水处理化学品发展趋势	362
参考文献	363

第13章 合成材料助剂

13.1 概述	364
13.2 增塑剂	366
13.3 抗氧剂	372
13.4 阻燃剂	377
13.5 抗静电剂	383
参考文献	384

第14章 功能高分子

14.1 概述	385
14.2 高分子试剂与高分子催化剂	386
14.3 离子交换树脂	392
14.4 高吸水性树脂	397
参考文献	400

第1章 绪 论

1.1 精细化工的含义与范畴

化学工业的发展过程是人类利用自然资源逐步深入的过程,即由初级加工逐步向深度加工发展;由一般加工逐步向精细加工发展;由主要生产大批量通用的基础材料逐步向既生产基础材料又生产小批量多品种的专用产品发展的过程。从这种意义来讲,可以认为精细化工是化学工业发展到一定程度以后的必然产物。

精细化工产品又称为精细化学品(Fine chemicals),是一类具有特定应用功能和专门用途的化工产品。通常用来与通用化工产品或大宗化学品(Heavy chemicals)相区分。而精细化学品的定义,迄今为止,尚无明确而又得到公认的科学定义。目前,不同国家有不同的定义方法。欧美等西方国家将精细化工产品进一步分为精细化学品(Fine chemicals)与专用化学品(Specialty chemicals),前者通常是按其分子的化学组成(即作为化合物)来销售的小量产品,强调的是产品的规格和纯度;后者则是根据它们的功能来销售的小量产品,强调的是产品功能。我国目前所称的精细化学品的含义,与日本基本相同。概括起来讲,就是“精细化学品是深度加工的、具有功能性或最终使用性的、品种多、产量小、附加价值高的一大类化工产品”。既包括具有固定熔点、沸点等物理常数的纯化学品,也有显示出某种特殊功能的复配物或聚合物。

精细化工目前还处于发展阶段,各个国家由于科技生产水平不一,经济体制和结构存在差别,对精细化工的范围和分类不尽相同。

1987年,我国化学工业部颁布了一个暂行规定,将精细化学品分为农药、染料、涂料(包括油漆和油墨)、颜料、试剂和高纯物、信息用化学品(包括感光材料和磁性记录材料)、食品和饲料添加剂、黏合剂、催化剂和各种助剂、化学药品和日用化学品、功能高分子材料等11个大类。其中又将助剂分为印染助剂、塑料助剂、橡胶助剂、水处理化学品、纤维抽丝用油剂、有机抽提剂、高分子聚合物添加剂、表面活性剂、皮革化学品、农药用助剂、油田化学品、混凝土外加剂、机械和冶金用助剂、油品添加剂、炭黑、吸附剂、电子用化学品、造纸用化学品及其他助剂等19个门类。

20世纪80年代,我国又把那些还未形成产业的精细化工门类称为新领域精细化工,它们包括饲料添加剂、食品添加剂、表面活性剂、水处理化学品、造纸化学品、皮革化学品、油田化学品、胶黏剂、生物化工、电子化学品、纤维素衍生物、聚丙烯酰胺、丙烯酸及其酯、气雾剂等。并把精细化工行业的产值与化工行业总产值的比率称为精细化工率,以此表征我国精细化工发展的程度。这与世界精细化工率的含义相同。目前,世界发达国家精细化工率已达50%以上,日本的精细化工率最高,现已超过60%。

1.2 精细化工的特点

精细化工生产过程与一般化工(通用化工)生产过程不同,它是由化学合成(或从天然物质中分离、提取)、精制加工和商品化三个部分组成,大多以灵活性较大的多功能装置和间歇方式

进行小批量生产。化学合成多数采用液相反应,流程长,精制复杂,需要精密的工程技术。从制剂到商品化需要一个复杂的加工过程,主要是迎合市场要求而进行复配,外加的复配物愈多,产品的性能也愈复杂。因此,精细化工技术密集程度高、保密性和商品性强,市场竞争激烈,必须要根据市场变化的需要及时更新产品,做到多品种生产,使产品质量稳定,还要符合各种法规,做好应用和技术服务,才能培育和争取市场、扩大销路,体现出投资省、利润率和附加值高的特点。

1.3 我国精细化工的现状与发展趋势

1.3.1 我国精细化工的现状

从“六五”开始,直至“十一五”国民经济计划中,我国都把精细化工,特别是新领域精细化工作为发展的战略重点之一,在政策和投资上予以倾斜,已安排 100 多个建设和改造项目,总投资已超过 50 亿元。目前,精细化工的地位已在我国得到确立,精细化工企业有一万余家,年总产值超过 1 200 亿元,约占化学工业总产值的 40%。精细化工率 2002 年已达 39.44%。传统行业如染料和颜料产量已为世界第一,并成为世界上染料和颜料的第一出口大国;农用化学品的产量已居世界第二位,出口量也逐年增加;涂料生产企业近 9 000 家,成为世界第三大生产国。此外,新领域精细化工产品包括油田化学品、电子化学品、生物化学品等也发展迅速。

虽然我国的精细化学品生产已具有相当的规模,发展态势比较好,但存在的问题也比较多,主要为如下方面。

(1) 尽管我国某些精细化学品的生产成本较低,但技术水平仅相当于发达国家 20 世纪 80 年代末 90 年代初的水平,原材料消耗以及公用工程用量一般高于国外同类产品水平。

(2) 企业规模小,产品单一。我国有上万家工厂可生产精细化学品,与国外企业相比,生产规模偏小,产品单一,企业对市场的适应能力差。

(3) 原料型产品多,精加工产品少。

(4) 中低档产品多,高档高附加值产品少。

(5) 低水平重复建设严重。

此外,我国的精细化工企业开发能力弱。产品的研发是精细化学品企业不断提高市场竞争力的重要手段。长期以来,我国的精细化工企业产品研发能力弱,面临不断进入的国外精细化学品和变化的市场,企业的市场生存能力受到挑战。

1.3.2 我国精细化工的发展趋势

我国精细化工产品市场具有良好的发展前景。特别是电子、造纸化学品、食品(饲料)添加剂和塑料助剂等专用化学品的市场发展潜力较大,是今后相当长时期内中国化工行业的投资热点之一。至 2010 年,我国主要精细化学品的需求将有很大增长(表 1-1)。

表 1-1 2010 年我国主要精细化学品需求预测

产品或行业名称	需求量(万吨)
涂 料	400
食品添加剂	280~300
饲料添加剂	260~280
造纸化学品	100~120
电子化学品	260~280 亿元
胶黏剂	480~500
塑料助剂	180~200
水处理剂	45~50
表面活性剂	150~170

我国精细化工的发展趋势可概括为以下几方面。

(1) 精细化工技术和产品将不断创新 随着知识产权保护意识的加强,法规的完善,商品经济的发展,市场竞争的激烈,技术创新已提上了日程。精细化工属高新技术行业,其技术的创新和产品的创制在今后必将被作为“创新工程”得到新的发展。

如催化剂是精细化工 11 大类中的一个重要门类,是化工生产中的核心技术。多年来,我国科研和生产企业对催化剂都很重视,已建立了一套研制的程序和创新办法。预计今后我国在催化剂创新上会更上一层楼。我国的稀土资源最为丰富,以稀土元素的铈、镨和钕等制造催化剂用于化肥工业、有机合成工业、合成橡胶工业、涂料工业,在今后将更有作为。

(2) 精细化工技术研发的国际合作将进一步加强 随着社会主义市场经济的发展、对外开放的扩大,我国在精细化工技术研究和开发,以及产品生产方面与国外的合作和合资的程度将会更高。

(3) 精细化工产品向高档化、精细化、复合化和功能化方向发展 随着世界和中国高新技术的发展,不少高新技术将和精细化工融合,精细化工为高新技术服务,高新技术又进一步改造精细化工,使精细化工产品的应用领域进一步拓宽,产品进一步实现高档化、精细化、复合化、功能化。

(4) 精细化工将向清洁化和节能化的方向发展 在精细化工的生产中要实现生态“绿色”化,采用精细化学品为相关行业服务时,也要追求相关行业的生产实现生态“绿色”化,也就是要模拟动植物、微生物生态系统的功能,建立起相当于“生态者、消费者和还原者”的化工生态链,以低消耗(物耗和水、电、汽、冷等能耗及工耗)、无污染(至少低污染)、资源再生、废物综合利用、分离降解等方式,实现生产无毒精细化学品的精细化工的“生态”循环和“环境友好”,得到清洁和安全生产的“绿色”结果。

参 考 文 献

- [1] 王大全. 我国精细化工的现状和发展趋势[J]. 科技导报, 2004, 10: 41-46.
- [2] 韩秋燕. 我国精细化学品行业现状及发展前景[J]. 化工技术经济, 2005, 3: 1-4.
- [3] 钱伯章. 中国精细化工面临新的发展机遇[J]. 精细化工, 2005, 22(4): 241-246.
- [4] 韦新生. 21 世纪精细化工的发展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2005, 3(2): 10-14.
- [5] 许秋塘. 我国精细化工的现状与发展展望[J]. 上海化工, 2005, 30(8): 1-4.

第2章 表面活性剂

2.1 概 述

表面活性剂是一种具有两亲结构的有机化合物,一部分是与油有亲和性的亲油基(也称疏水基或憎水基),另一部分是与水有亲和性的亲水基(也称憎油基),其亲水基和疏水基分处两端,形成不对称结构。在溶剂(一般为水)中加少量表面活性剂就能使表面张力或液-液界面张力大为降低,改变体系界面状态,从而产生润湿或反润湿、乳化或破乳、起泡或消泡以及增溶等一系列作用,达到实际应用的要求。由于表面活性剂独特多样的功能使其发展非常迅速,目前表面活性剂的应用已经渗透到几乎所有技术经济部门,广泛应用于工业、农业、建筑业、医药及日常生活中。表面活性剂的用量虽小,但对改进技术、提高质量、增产节约等却收效显著,有工业“味精”的美称。表面活性剂是精细化工产品中产量较大的主要门类之一,1999年我国工业用表面活性剂的总产量为39.0万吨,2005年总产量为135.0万吨,平均年增长率为22.99%。

表面活性剂的应用要追溯到古代,我国古人、古代埃及人用皂草提取皂液来洗衣物,实际上这种皂液是一种天然生物表面活性剂,这种物质虽具有清洗功能,但对人体有一定的毒性,而近代的合成表面活性剂就没有这种缺点。

从中世纪发现肥皂的洗涤功能以来,直到19世纪,肥皂一直是唯一人工生产的表面活性剂。20世纪初,肥皂对水质硬度和酸度的敏感性引起了人们的重视。1917年德国化学家冈世尔(Günther)成功合成了烷基萘磺酸盐,这种物质具有很高的发泡性和润湿性。虽然这种物质还没有达到肥皂的洗涤功能,但却为后来表面活性剂的开发奠定了基础。20世纪30年代,德国化学家对表面活性剂进行了广泛的研究,合成了数百种新的表面活性剂,这就是近代表面活性剂化学的创始时期,并形成了合成表面活性剂和肥皂相互竞争的局面。二战后,随着石油工业的发展,提供了高质量廉价的原料,使表面活性剂发展进入了一个快速发展的时代,出现了石油化学资源和天然再生资源(例如动植物油脂)。20世纪80年代,由于石油资源生产战略上的考虑以及油料作物生产技术的改进,油脂作为可再生资源,经过深加工制成的油基表面活性剂与石油为原料制成的表面活性剂相比,具有优异的表面活性和很高的生物降解性,显示出优越的生态功能,因此逐渐形成用天然可再生资源作为表面活性剂工业基本原料来源的趋势。

从目前情况来看,世界表面活性剂工业的发展呈平稳缓慢的增长趋势。西欧和美国市场主导着全球表面活性剂的主流,它们的市场已经趋于饱和,竞争激烈,利润却不高。亚太地区人口最多,表面活性剂的消费量也最大,是增长最快的地区。

我国的表面活性剂工业与发达国家相比,尽管起步较晚,但发展迅速,品种的增加速度也很快,2005年我国共有表面活性剂生产企业3321家,生产的表面活性剂总量超过300万吨。

随着21世纪经济全球化和全球市场的逐步形成,表面活性剂工业会出现全球市场的竞争。我国的表面活性剂工业应抓住进入全球竞争的机遇,迅速发展,努力提高产品的科技含量,力争在竞争中占据一席之地。

2.1.1 表面活性剂与表面张力

物质相与相的接触面称为界面,当组成界面的两相中其中一相为气体时,接触面称为表面。由于表面分子所处的状态与内部分子不同,因而表现出许多特殊的现象,称为表面现象,例如,荷叶上的水珠、水中的油滴等等。表面现象都与表面张力有关。

表面张力是指作用于液体表面单位长度上使表面收缩的力(单位: mN/m)。由于表面张力的作用,使液体表面积永远趋于最小。表面张力是液体内在性质,其大小主要取决于液体自身和与其接触的另一相物质的性质。对于含有两种或两种以上物质的溶液来说,溶液的表面张力会随着溶质的浓度变化而变化。实验表明,物质水溶液的表面张力随浓度的变化可以分为三种类型。

第一类是随着浓度的增大,表面张力上升,如图2-1中曲线1所示。无机酸、碱、盐溶液多属于此类情况。

第二类是随着浓度的增大,表面张力下降,如图2-1中曲线2所示。有机酸、醇、醛溶液多属于此类情况。

第三类是随着浓度的增大,开始表面张力急剧下降,但到了一定程度就保持不变,如图2-1中曲线3所示。肥皂、长链烷基苯磺酸钠、高级醇硫酸酯盐等多属于此类情况。

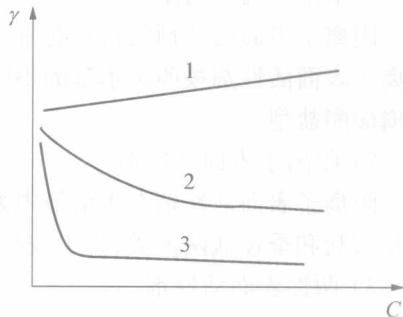


图2-1 水溶液中表面张力与溶质浓度的几种典型关系

一般来说,能使体系的表面张力下降的溶质均可以称为表面活性剂,第二类和第三类物质都能够降低表面张力,都可以称为表面活性剂。但二者的溶液结构有着根本的区别:第三类物质在水溶液中能够形成胶团,而第二类则无。习惯上只将降低表面张力作用较大的一类化合物称为表面活性剂,即能够大幅度降低体系表面张力的物质称为表面活性剂,如图2-1中曲线3所示。

2.1.2 表面活性剂的结构特点和分类

1. 表面活性剂的结构特点

无论何种类型的表面活性剂,其分子结构总是由两部分组成:一部分是非极性的、疏水亲油的碳链部分,一部分是极性的、疏油亲水的基团部分。其不对称结构如图2-2所示。这样的分子结构使得这些物质是一种既具有亲油性又具有亲水性的两亲分子,具有把水、油两相连接起来的功能。



图2-2 表面活性剂两亲结构示意图

2. 表面活性剂的分类

表面活性剂按照溶解性可以分为水溶性和油溶性两大类。油溶性表面活性剂种类和应用较少,水溶性表面活性剂的分类常用的方法是以亲水基团结构为依据,即按照亲水基团的离子类型分为离子型和非离子型。当表面活性剂溶于水时,凡是能够电离生成离子的叫离子型表面活性剂,不能电离生成离子的叫非离子型表面活性剂。

离子型表面活性剂根据与疏水基团相连离子的性质,又可以分为阴离子型、阳离子型和两

性型表面活性剂。表面活性剂的分类如图 2-3 所示。近年来,一些具有特殊功能和特殊用途的特种表面活性剂在其研究、开发、应用等方面进展很大,这些表面活性剂一般是根据其分子结构、分子中所含元素、功能及制备方法等特殊性质来分类的。

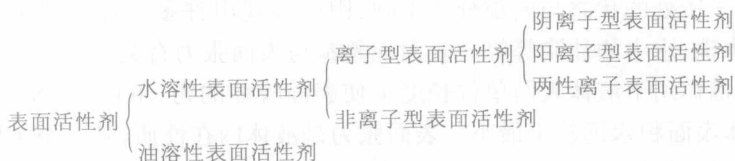


图 2-3 表面活性剂的分类

1) 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂的特点是在水溶液中会离解开来,其活性部分为阴离子或称负离子。阴离子表面活性剂按照亲水基的不同可以分为四大类,包括羧酸盐型、硫酸酯盐型、磷酸盐型和磷酸酯盐型。

2) 阳离子表面活性剂

阳离子表面活性剂在水溶液中离解后,其活性部分为阳离子或称正离子。目前应用较多的是胺盐和季铵盐两大类,其中胺盐又包括伯胺盐、仲胺盐和叔胺盐。

3) 两性表面活性剂

两性表面活性剂是指亲水基是由带正电荷和带负电荷的两部分有机地结合起来而构成的,在水溶液中呈两性状态。主要包括两类:氨基酸型和甜菜碱型。

4) 非离子表面活性剂

非离子表面活性剂是在水中不会离解生成离子,但是由于具有特殊的结构,它同样具有亲水基和亲油基。按照亲水基的结构又可以分为聚乙二醇型和多元醇型。

聚乙二醇型也称为聚氧乙烯型或聚环氧乙烷型。它是由环氧乙烷的聚合链来作亲水基的。多元醇型则是靠多元醇的多个羟基与水的亲和力来实现亲水的。

不同类型的表面活性剂具有不同的性质和应用场合,有的可以混用,有的不能混用。所以,遇到一种表面活性剂,应当首先弄清它属于哪一种类型,应用时也应首先弄清该选用哪一种类型的表面活性剂。

2.1.3 表面活性剂的基本性质和应用

1. 表面活性剂的基本性质

1) 表面活性剂在表面的吸附

表面活性剂的两亲结构特征,使得这种物质的分子具有一部分可溶于水,而另一部分易从水中逃逸的双重属性。这种特性使表面活性剂的碳链部分有脱离水包围趋势,在水溶液中有自身相互靠近及聚集的趋势。结果造成了表面活性剂分子在水中很容易形成胶束和被吸附于气-水(或油-水)的界面上形成独特的定向排列的单分子膜。图 2-4 是不同浓度的表面活性剂在水溶液表面存在的不同状态。

图 2-4(a)表示表面活性剂浓度很稀时的状态;图 2-4(b)表示中等浓度时的状态;图 2-4(c)表示近于饱和时的状态,即表面活性剂分子几乎覆盖了水的表面,且疏水基朝外,相当于在水面上形成了一层由碳氢链构成的表面层,此时的溶液具有最低的表面张力,由于表面的“空位”已经被占满,溶液中多出来的表面活性剂分子亲油基会相互靠近,形成胶束;图 2-4(d)

是随着浓度进一步增大时的状态,随着浓度的进一步增大,溶液中发生变化的是胶束的大小和胶束的个数,溶液表面排列的分子数不会变化,表面张力不会再下降。

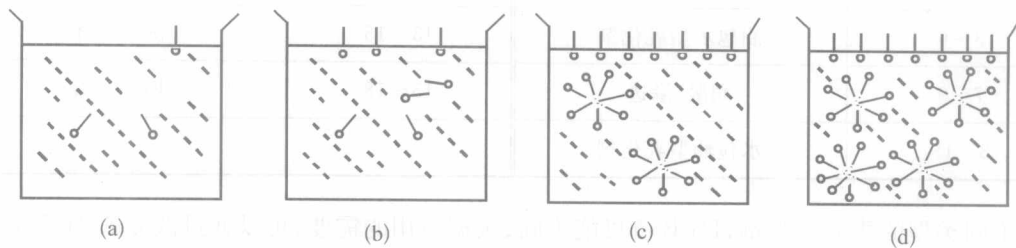


图 2-4 表面活性剂在水中浓度变化与状态关系

2) 临界胶束浓度

表面活性剂在水溶液中的浓度超过一定数值时会形成胶束或胶团。胶束的形成导致溶液的性质发生突变,溶液性质突变时的浓度也就是形成胶束时的浓度,称为临界胶束浓度或临界胶团浓度(Critical Micella Concentration, 简称为 CMC)。当表面活性剂的浓度大于 CMC 浓度时,随着浓度继续增加,胶束的浓度或胶束的数目随着增加,表面张力不会再下降。

CMC 的大小与表面活性剂分子的结构和应用条件有关。多数阴离子表面活性剂在低电解质浓度、室温下,其 CMC 范围为 $10^{-3} \sim 10^{-2}$ mol/L,非离子型表面活性剂在相同条件下则更低,为 $10^{-5} \sim 10^{-4}$ mol/L。对于一定类型的表面活性剂来说,其亲水基一定,则不论是阴离子还是阳离子,其 CMC 随疏水基链长的增大而下降;若疏水端一定,在非离子型表面活性剂中,CMC 随聚氧乙烯聚合度的下降而下降。

胶束一般呈球形,当浓度增大时,可以形成巨大的层状胶束、棒状胶束等。胶束的大小常用聚集度来表示,聚集度也就是构成胶束所需要的单分子数。对于单链阴离子或阳离子表面活性剂来说,其聚集度为 20~100;非离子表面活性剂的聚集度相对较大,特别是接近浊点时,甚至可以达到 1 000。

由于胶束的形成,会使表面活性剂水溶液的性质发生显著的变化,其表面张力、电导率、渗透压等均有突变。所以表面活性剂水溶液的临界胶束浓度可以采用表面张力法、电导率法、渗透压法等方法测定。表面活性剂的 CMC 一般都比较小,在使用时,表面活性剂的浓度应比 CMC 大,否则其性能不能充分发挥。

3) 表面活性剂的亲水-亲油平衡值

表面活性剂分子是同时具有亲水基和亲油基的两亲分子,不同类型的表面活性剂的亲水基和亲油基是不同的,其亲水亲油性便不同。表面活性剂的亲水性可以用亲水亲油平衡值(Hydrophile and Lipophile Balance values, 简称为 HLB 值)来衡量,HLB 值是表示表面活性剂亲水性大小的相对数值,HLB 值越大,则亲水性越强;HLB 值越小,则亲水性越弱,亲油性越强。

表面活性剂的 HLB 值直接影响到它的性质和应用。在应用时,根据不同的应用领域、应用对象选择具有不同 HLB 值的表面活性剂。例如,在乳化和去污方面,按照油或污的极性、温度的不同选择合适 HLB 值的表面活性剂。表 2-1 列出了具有不同 HLB 值表面活性剂的适用场合。

表 2-1 表面活性剂的 HLB 值与应用关系

HLB 值	适用场合	HLB 值	适用场合
3~6	油包水型乳化剂	13~15	洗 涤
7~9	润湿、渗透	15~18	增 溶
8~15	水包油型乳化剂		

不同类型的表面活性剂,HLB 值可能不同,根据应用的需要,可以通过改变表面活性剂的分子结构得到不同 HLB 值的产品。对于离子型表面活性剂,可以通过亲油基碳数的增减或亲水基的种类的变化来调节 HLB 值;对于非离子型表面活性剂,则可以采取一定亲油基上连接的环氧乙烷链长或羟基数目的增减来细微地调节 HLB 值。表面活性剂的 HLB 值可以计算得到,也可以测定得出。常见的表面活性剂的 HLB 值可以从有关手册或著作中查得。

4) 表面活性剂溶解性与温度的关系

离子型表面活性剂低温时在水中的溶解度一般较小。如果增加表面活性剂在水溶液中的浓度,达到饱和状态,表面活性剂便会从水中析出。但是,如果加热水溶液,溶解度将会增大,当达到一定的温度时,表面活性剂在水中的溶解度会突然增大。这个使表面活性剂在水中的溶解度突然增大的温度点叫克拉夫特点(Kraft point),也称为临界溶解温度。这个温度相当于水和固体表面活性剂的熔点,故临界溶解温度为各种离子型表面活性剂的特征常数,并随烃链的增长而增加。

而非离子型表面活性剂(特别是聚乙二醇型)与离子型表面活性剂正好相反,在低温时易与水混溶,将其溶液加热,达到某一温度时,表面活性剂会析出、分层,透明的溶液会突然变浑浊,这一析出、分层并发生浑浊的温度点叫该表面活性剂的浊点(Cloud point)。这一过程是可逆的,温度达到浊点时乳浊液形成,降温时透明溶液又重现。浊点是非离子型表面活性剂的特征常数。

聚乙二醇型表面活性剂之所以存在浊点,是因为聚乙二醇型非离子表面活性剂的亲水是依靠其亲水基中的醚键与水形成氢键而实现的。氢键结合较松散,不稳定,受温度的影响较大,升高温度,分子的运动加剧,达到一定程度,氢键便断裂,溶解的表面活性剂会析出,溶液变浑浊;降低温度至浊点以下,氢键又恢复,溶液便又变透明。

对于应用而言,克拉夫特点是一个下限温度,而浊点是一个上限温度。

2. 表面活性剂的应用

表面活性剂分子由于存在独特的两亲结构而具有降低表面张力、产生正吸附现象等诸多功能,例如具有乳化、破乳、起泡、消泡、洗涤、分散、凝聚、抗静电和润湿等功能。这些使得表面活性剂在应用中有很多表现形式,可以发挥特别的作用。

1) 润湿作用

固体表面与液体接触时,其表面能趋于减小。固体(或液体)表面上的气体被液体取代的过程称为润湿。

一滴液体滴在一个水平放置的光滑固体表面上,往往呈现如图 2-5 所示的两种形态。以接触角 θ 表示润湿性,通常将 $\theta = 90^\circ$ 作为润湿与否的标准。 $\theta > 90^\circ$ 为不润湿, $\theta < 90^\circ$ 为润湿。 θ 越小润湿越好,接触角接近于零叫做铺展。如水滴与玻璃的接触角小于 90° ,而与石蜡的接触角约为 110° 。接触角的大小可以作为衡量润湿的直观尺度。