

四川理工学院课程实施大纲

课程名称：表面活性剂合成与应用

英文名称：**Surfactant Synthesis and Application**

授课班级：化学工程与工艺、应用化学等四年级本科生

任课教师：雷 英

工作部门：化学工程学院

联系方式：lynnely1209@sina.com

联系电话：15708136913，校内短号 62200

四川理工学院 制

2018年9月

《表面活性剂合成与应用》课程实施大纲

基本信息

课程代码:

课程名称: 表面活性剂合成与应用 (Surfactant Synthesis and Application)

学 分: 2

总 学 时: 30

学 期: 第 7 学期

上课时间: (注: 教务处安排)

上课地点: (注: 教务处安排)

答疑时间和方式: 课前、课间或课后;

课堂、电话或 QQ 答疑

答疑地点: 授课教室或第二实验楼 5089

授课对象: 化学工程与工艺、应用化学等四年级学生

任课教师: 雷 英

工作部门: 化学工程学院

QQ 号 码: 646384641

联系电话: 15708136913, 校内短号 62200

目 录

1. 教学理念.....	4
1.1 关注学生的发展.....	4
1.2 关注教学的有效性.....	4
1.3 关注教学的策略.....	4
1.4 关注教学价值观.....	4
2. 课程介绍.....	5
2.1 课程的性质.....	5
2.2 课程在学科专业结构中的地位、作用.....	5
2.3 课程的前沿及发展趋势.....	5
2.4 学习本课程的必要性.....	6
3. 教师简介.....	6
3.1 教师的职称、学历.....	6
3.2 教育背景.....	6
3.3 研究方向（兴趣）.....	6
4. 先修课程.....	6
5. 课程目标.....	6
6. 课程内容.....	7
6.1 课程的内容概要.....	7
6.2 教学重点、难点及参考学时.....	8
7. 课程教学实施.....	10
7.1 教学内容第一讲.....	10
7.2 教学内容第二讲.....	13
7.3 教学内容第三讲.....	16
7.4 教学内容第四讲.....	19
7.5 教学内容第五讲.....	24
7.6 教学内容第六讲.....	29
7.7 教学内容第七讲.....	35
7.8 教学内容第八讲.....	40
7.9 教学内容第九讲.....	48
7.10 教学内容第十讲.....	56
7.11 教学内容第十一讲.....	63
7.12 教学内容第十二讲.....	68
7.13 教学内容第十三讲.....	73
7.14 教学内容第十四讲.....	79
8. 课程要求.....	83
9. 课程考核方式及评分规程.....	83
10. 学术诚信规定.....	84
11. 课堂规范.....	85
12. 课程资源.....	85
13. 其他必要说明.....	86
14. 合作备忘录.....	86

1. 教学理念

1.1 关注学生的发展

学生是学习的主体，开展教学是实现学生自我发展的主要手段。教师开展教学的目的是更好的为学生服务，提升学生自身的科学文化素质和专业文化素质，协助学生探索自我，发现自我，进而实现自我，提高学生的自学能力、实践能力和创新能力等全面素质。关注学生的“主体地位”，发展人的主观能动性，追求人的全面发展。在教学过程中，注意角色的分配互换，避免剥夺学生自主学习的权力，体现以学生为本的教学理念。

1.2 关注教学的有效性

在所有的教学活动中，“教”与“学”的有机统一和密不可分的，要使教教学活动顺利进行有效进行，就要求教师和学生双方具有足够的热情，相互合作，最终保证教学过程的顺利实施。授课过程中，教师必须要有激情，才能激发学生的听课兴趣，因为学习兴趣会直接影响一节课的教学效果，俗话说“兴趣是最好的老师”。教师要创设各种情境诱发学生的求知欲；教师是提出矛盾，引起学生的疑惑；教师以生动的实例，描述枯燥的概念，使比较抽象的内容变得通俗形象；教师利用思辨问题或实验结论作引导，这样既可激发学生的学习兴趣又可启发学生的思考。另一方面，同样要要求学生有足够的求知渴望，发挥自我的主观能动性，学习观念由“要我学”转变为“我要学”。最终保证教学过程的有效进行。

1.3 关注教学的策略

在课堂教学中，我将运用各种有效策略，激发学生求知欲，使学生爱学，使学生能学，提高课堂教学效益，为学生终身发展奠定良好的基础。毛泽东说过：“策略是党的生命”，同样在教学过程中，策略也发挥着关键作用。系统的分析教材，准确地把握知识之间的纵横联系，把握每个知识点在教材系统中所处的位置，在充分理解后，做出准确定位。创造宽松的教學环境，实现良好的教学互动，注重学生学习情感体验的及时反馈。

1.4 关注教学价值观

在强调学习基本知识的过程中，潜移默化地培养学生积极的人生态度，正确的价值观、人生观和科学的世界观，使学生在知识学习的过程中学会正确的价值选择，逐步具

有社会责任感，努力为人民服务，树立远大理想。教师应该在思想观念上实现重大转变，充分利用教材和各种有用信息对学生培养。以宽松的课堂教学氛围，以幽默的话语、尊重和赞赏，正确引导与启发学生，使学生在会心的笑容中轻松掌握知识与方法，并敢于表达自己的情感体验及对自己、同伴、或老师作出合理的评价，使每个学生在这方面都能得到更好的发展。

2. 课程介绍

2.1 课程的性质

《表面活性剂合成与应用》是精细化工领域中最重要的重要组成部分，是应用化学、化学工程与工艺专业的生的一门重要专业基础课。本课程主要介绍表面活性剂的分类和化学结构，表面活性剂的物化性能以及表面活性剂在各个应用领域的具体应用实例。重点介绍各类表面活性剂产品的基本知识；使学生熟悉表面活性剂的化学结构、制备、性质、用途；理解其作用原理；掌握各代表物的结构、制备、性质、用途；了解其发展趋势。通过本课程的教学使学生了解表面活性剂与人们的日常生活和工农业生产的密切关系，在进一步掌握学科知识的同时，拓宽学生知识面，增强学生分析问题和解决问题的能力，为将来从事相关工作打下基础。

2.2 课程在学科专业结构中的地位、作用

《表面活性剂合成与应用》课程作为材料化学与工艺和应用化学专业的选修课程，是介绍表面活性剂的性能、分类、合成及应用的一门学科，是当代精细化工行业的学科基础。了解和掌握表面活性剂的基本结构和性能之间的影响关系，有利于帮助学生实现对精细化学品的应用有更本质的认识，也能够帮助从事本领域的人员掌握产品设计开发和复配制作。为其他学科提供丰富的检测数据，进而为其提供直接的实验理论依据。通过本课程的学习，帮助学生加深对物理化学知识的认识以及对胶体化学初步了解。对本课程所学习的专业知识能够应用在领域从日用化学工业发展到石油、食品、农业、卫生、环境、新型材料等技术部门。为以后工作、科研及进一步深造做好必要的铺垫。

2.3 课程的前沿及发展趋势

随着科技的发展和社会的进步，表面活性剂作为化工新材料行业的主要分支，其规模发展在全球尤其是在亚太地区呈现稳步增长的趋势。我国表面活性剂行业的发展逐渐

与国际同行业的发展趋势接轨，主要表现在，大品种绿色表面活性剂逐步的大规模化生产；特种表面活性剂的发展将更为迅速；生物表面活性剂的应用领域将逐步扩大。总之，随着国民经济的增长和居民生活水平的提高，环境保护和社会资源节约、特异性能的表面活性剂需求和生物相容性好无毒的表面活性剂开发是表面活性剂领域的主要发展方向。

2.4 学习本课程的必要性

表面活性剂是从 20 世纪 50 年代开始随着石油化工业的飞速发展而兴起的一种新型化学品，是精细化工的重要产品，享有“工业味精”的美称。它几乎渗透到一切技术经济部门。当今，表面活性剂产量大，品种逾万种。随着世界经济的发展以及科学技术领域的开拓，表面活性剂的发展更加迅猛，其应用领域从日用化学工业发展到石油、食品、农业、卫生、环境、新型材料等技术部门。但在表面活性剂给人们生活、给工农业生产带来极大方便的同时，也给环境带来了污染，因此，研究表面活性剂发展及其趋势，对表面活性剂工业，乃至我国整体工业经济有着非常重要作用和意义。

3. 教师简介

3.1 教师的职称、学历

任课教师：雷 英；职称：讲师；学历：博士

3.2 教育背景

2010/09-2015/07，四川大学，应用化学，工学博士

2006/09-2010/07，太原理工大学，应用化学，工学学士

3.3 研究方向（兴趣）

材料化学；电化学；无机合成

4. 先修课程

《物理化学》、《有机化学》

5. 课程目标

1. 在了解表面活性剂发展历史和趋势的基础上，掌握常见表面活性剂的结构与特征、界面吸附理论和技术制备方法和工艺过程；
2. 通过对表面活性剂在界面上的吸附理论知识的学习，加深表面活性剂在溶液中的状态

和性质以及在工业和日用化工领域的应用方法；

3. 掌握表面活性剂的性能评价方法；

4. 通过本课程学习，培养学生将表面活性剂和精细化工品相结合的能力，能根据所处理问题的需要，寻找、阅读有关手册、参考书、文献资料并理解其内容，为培养具备工程能力的应用型人才培养打下良好的基础。

6. 课程内容

6.1 课程的内容概要

表 1 《表面活性剂合成与应用》的内容概要

章节	教学内容	教学要求
第 1 章 绪论	1.掌握表面活性剂的定义及分类。 2.了解表面活性剂的发展历史,国内外概况及其发展趋势。	了解表面活性剂的发展历程、发展趋势；掌握表面活性剂的定义，分类。
第 2 章 表面活性剂作用原理	1.掌握表面活性剂的表面张力与表面活性、表面活性剂胶束和表面活性剂结构与性能的关系。 2.了解表面活性剂的表面张力的测定方法、影响胶束形成的条件因素。	掌握表面活性剂的机构特点及表面张力和胶束的概念、作用、影响因素；掌握临界胶束浓度和亲水亲油平衡值的概念及测定方法。
第 3 章 表面活性剂功能与应用	1.掌握表面活性剂的增溶作用、乳化与破乳、润湿、起泡与消泡、洗涤与去污和分散与絮凝作用。 2.了解表面活性剂的各种功能作用的影响因素，以及表面活性剂的其他功能。	掌握表面活性剂的增溶、乳化、润湿、起泡、洗涤、絮凝等作用；了解各种作用方式、影响因素及应用领域。
第 4 章 阴离子表面活性剂	1.掌握阴离子表面活性剂的定义及分类、常见阴离子表面活性剂的合成方法。 2.了解阴离子表面活性剂的发展历史,合成原料中间体及合成工艺过程和应用。	掌握阴离子表面活性剂的结构、合成方法；了解其应用，以及磺酸盐、硫酸盐和磷酸盐的结构、合成及应用性能。
第 5 章 阳离子表面活性剂	1.掌握阳离子表面活性剂的定义及分类、常见阳离子表面活性剂的合成方法。 2.了解阳离子表面活性剂的发展历史,合成原料中间体及合成工艺过程和应用。	掌握阳离子表面活性剂的性质和合成方法；了解阳离子表面活性剂的结构与性能关系，以及实际应用性能。
第 6 章 两性离子表面活性剂	1.掌握两性离子表面活性剂的定义及分类、常见两性离子表面活性剂的合成方法。 2.了解两性离子表面活性剂的发展历史,合成原料中间体及合成工艺过程和应用。	掌握两性离子表面活性剂的性质和合成方法；了解两性离子表面活性剂的结构特点、溶解度、等电点、临界胶束浓度等概念。

第7章 非离子表面活性剂	1.掌握非离子表面活性剂的定义及分类、常见非离子表面活性剂的合成方法。 2.了解非离子表面活性剂的发展历史,合成原料中间体及合成工艺过程和应用。	掌握非离子离子表面活性剂的性质和合成方法;了解非离子表面活性剂的结构特点、表面张力性质、浊点、临界胶束浓度等概念。
第8章 特殊类型表面活性剂	1.掌握常见特殊类型表面活性剂如碳氟、含硅及高分子表面活性剂。 2.了解特殊类型表面活性剂的合成原料中间体及合成工艺过程和应用。	了解特殊类型表面活性剂的结构特点、合成方法和性质;了解碳氟、含硅、高分子、冠醚及反应型表面活性剂的结构性质、合成及应用。
第9章 表面活性剂复配	1.掌握表面活性剂复配后加和增效判据。 2.了解表面活性剂复配时,表面活性剂分子间相互作用和常见的复配体系。	了解表面活性剂复配后加和增效或减效的判据。

6.2 教学重点、难点及参考学时

表2 《表面活性剂合成与应用》教学重点、难点及参考学时

章节	参考学时	教学重点、难点
第1章 绪论	2 学时	重点、难点: 表面活性剂的定义, 分类方法 重点: 1. 表面活性剂的结构特点及其降低表面张力的原理 2. 表面张力及表面活性剂胶束 3. 连接胶束浓度及亲水亲油平衡值
第2章 表面活性剂作用原理	6 学时	重点: 1. 降低表面张力的原理 2. 表面活性与表面活性剂的区别 3. 胶束的形成及影响因素。
第3章 表面活性剂功能与应用	8 学时	重点: 1. 增溶作用、乳化与破乳 2. 润湿、起泡与消泡、洗涤与去污和分散与絮凝作用; 难点: 1. 增溶作用的方式及影响因素; 2. 起泡与消泡的作用机理及影响因素 3. 分散与絮凝的作用关系

<p>第4章 阴离子表面活性剂</p>	<p>4 学时</p>	<p>重点: 1. 阴离子表面活性剂的结构、合成方法、应用性能</p> <p>难点: 1. 磺酸盐类、硫酸盐类、磷酸盐类、羧酸盐类阴离子表面活性剂的合成方法</p>
<p>第5章 阳离子表面活性剂</p>	<p>3 学时</p>	<p>重点: 1. 阳离子表面活性剂的性质和合成方法</p> <p>难点: 1. 阳离子表面活性剂的合成方法 2. 阳离子表面活性剂的 Krafft 点。</p>
<p>第6章 两性离子表面活性剂</p>	<p>3 学时</p>	<p>重点: 1. 两性离子表面活性剂的性质和合成方法。</p> <p>难点: 1. 两性离子表面活性剂的合成方法 2. 两性离子表面活性剂的等电点。</p>
<p>第7章 非离子表面活性剂</p>	<p>2 学时</p>	<p>重点: 1. 非离子离子表面活性剂的性质和合成方法</p> <p>难点: 1. 非离子离子表面活性剂的合成方法; 2. 非离子离子表面活性剂的浊点</p>
<p>第8章 特殊类型表面活性剂</p>	<p>2 学时</p>	<p>重点: 1. 特殊类型表面活性剂的结构、合成方法和性质</p> <p>难点: 1. 特殊类型表面活性剂的合成方法;</p>
<p>第9章 表面活性剂复配</p>	<p>2 学时</p>	<p>重点: 1. 复配表面活性剂的加和增效判据及各种助剂的功能</p> <p>难点: 1. 复配作用机理和复配原则</p>

7. 课程教学实施

7.1 教学内容第一讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	1/2	

本讲教学目标

- (1) 了解本门课程性质及学习本门课程的重要性和必要性；
- (2) 掌握表面活性剂的定义、分类及特点；
- (3) 了解表面活性剂学科的发展过程及国内外发展现状；
- (4) 了解表面活性剂的发展趋势。

本讲教学内容

知识点：表面活性剂方法的概念、分类及特点。

重点：表面活性剂的定义及分类。

难点：表面活性剂与表面活性。

本讲教学过程及教学方法

用幻灯片给出知识要点：

- 学习《表面活性剂》的重要性
- 表面活性剂的定义及分类
- 表面活性剂的发展历程
- 表面活性剂的特点
- 表面活性剂的发展趋势

- (1) 通过介绍当前市场上普遍存在的表面化学活性剂添加得到的产品（举例法）

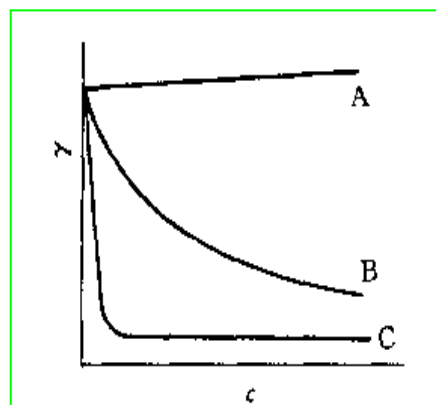
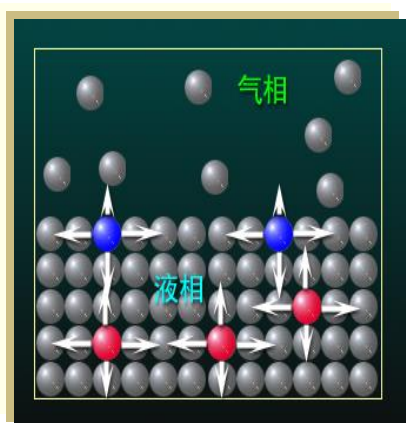


- (2) 引入表面张力和表面活性来解释表面活性剂的定义（启发+讲授法）



水在荷叶表面为何呈滴状？（用生活中现象引入表面张力的概念）

表面张力的来源于水内部强大的内聚力如左图所示。液体表面层由于分子引力不平衡而产生的沿表面，作用于任一边界线上的张力称为表面张力 γ ，单位是 N m^{-1} 。很少量时会显著降低溶液的表面张力，改变体系的表面状态，从而产生润湿、乳化、起泡、增溶等一系列作用，这些物质称为表面活性剂。（如右图曲线 c 所示）



(3) 介绍表面活性剂的结构与种类（图例举例法）

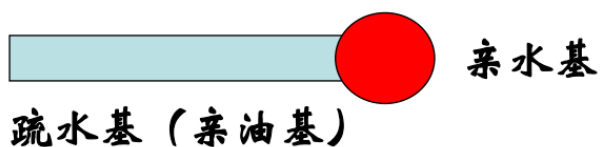


图1-1 表面活性剂的结构

表面活性剂的分类方法

- (1) 按表面活性剂在水溶液中能否解离及解离后所带电荷类型分为非离子型表面活性剂、阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂和两性离子型表面活性剂
- (2) 按表面活性剂在水和油中的溶解性可分为水溶性和油溶性表面活性剂；
- (3) 特殊类表面活性剂：碳氟，含硅，高分子，生物，冠醚。



(4) 介绍表面活性剂的发展历程（图例讲授法）

(5) 介绍表面活性剂的特点（举例法强调“少量”和“显著”）

特点：加入很少量时会显著降低溶液的表面张力，改变体系的表面状态，从而产生润湿、乳化、起泡、增溶等一系列作用。

(6) 讲解表面活性剂的发展趋势（图示法，“多功能”“绿色环保”“天然生物系”）

对学生的基本要求：

1. 做好笔记；
2. 课后复习，课前预习；
3. 按时完成作业

本讲师生互动

引导学生学习表面活性剂课程的兴趣，从“为什么洗衣粉能够洗干净衣服？”着手引入表面活性剂的概念，加深学生对表面活性剂的理解：表面活性剂是现代工业生产和精细化学品的主要产品。作为工科化学化工专业学生，应对表面活性剂方法及使用原理有一定程度的了解。

本讲作业安排及课后反思

课后作业：

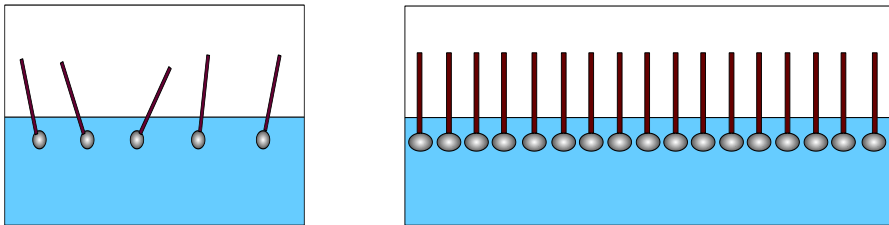
1. 表面活性剂的定义、结构及分类。
2. 具有表面活性的物质均可称为表面活性剂？

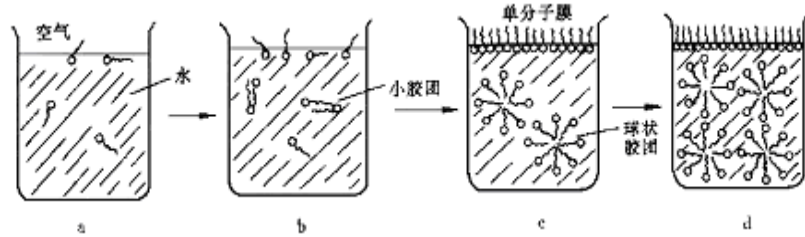
作业递交时间：下一次课前交。

课后反思：学习表面活性剂在哪些方面还有应用，如何拓展表面活性剂的应用？

课前准备情况及其他相关特殊要求
要求学生关注身边用到的表面活性剂产品的相关知识。
本讲教学单元的参考资料
本课程使用教材：第一章“绪论”部分，P1-7。王培义主编《表面活性剂——合成.性能.应用》第一章

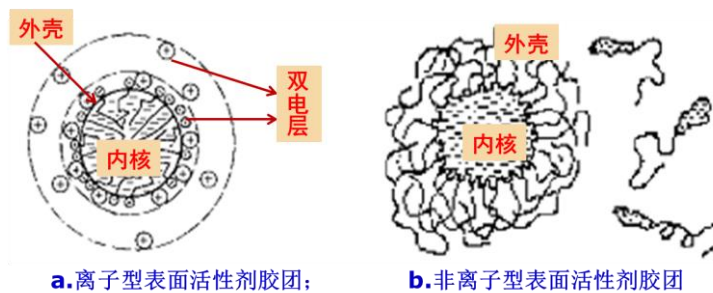
7.2 教学内容第二讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	2/2	
本讲教学目标						
(1) 掌握表面活性剂胶束的形成过程、定义和结构 (2) 掌握临界胶束浓度的定义，了解其测定方法和影响因素； (2) 了解胶束的作用。						
本讲教学内容						
知识点： 1.胶束的形成； 2.胶束的定义与结构； 3.临界胶束浓度的定义、测定方法和影响因素。 4.胶束的作用 重点和难点： 胶束的形成；临界胶束浓度的影响因素。						
本讲教学过程及教学方法						
教学方法： 多媒体教学结合书面板书，课堂提问及讨论。 教学过程： 回顾上次课的内容，接下来开始讲授表面活性剂胶束。 1.胶束的形成过程；（讲授法） 随着浓度的增加，表面由不整齐排列到紧密有序排列，本体内部聚集而成。						
						



2.胶束的定义与结构；（讲授法）

表面活性剂是一端为亲水基团，另一端疏水的两亲分子。溶解在水中达一定浓度时，其非极性部分会自相作用，形成**憎水基向里、亲水基向外**的多分子聚集体称为胶束。



水介质中，胶束的基本结构分为两部分：**内核和外层**。

- a. **内核**由彼此结合的**疏水基**构成，形成**非极性微区**。
- b. 胶束的**外层**为**水化**的表面活性剂**极性基团**构成，位于内核与本体水溶液之间。

3. 临界胶束浓度的定义、测定方法和影响因素；（讲授法与提问法）

表面活性剂在水中随着浓度增大，表面活性剂分子定向排列成紧密单分子层，多余的分子在体相内部以憎水基互相靠拢，聚集形成胶束。表面活性剂溶液中，开始形成胶束的最低浓度称为临界胶束浓度(CMC)。

a. 测定方法

(I) **表面张力法**：以表面张力 σ 对浓度的对数 $\lg c$ 作图，曲线的转折点即为 **CMC** 值。适合于离子表面活性剂和非离子型表面活性剂。

(II) **电导法**：以表面活性剂溶液的摩尔电导率对浓度或浓度的平方根作图，曲线的折点即 **CMC** 值。适合于离子表面活性剂。

(III) **染料法**：染料在表面活性剂溶液中和胶束中的光谱（颜色或荧光）的变化。

(IV) **光散射法**：胶束形成与散射光强度成正比。

b. 影响因素（判据：**是否有利于胶束聚集，有利，CMC 变小**）

内因（分子结构）

- 表面活性剂类型（离子型 > 非离子型）

- 碳氢链的长度（链越长，CMC 越小）
- 碳氢链的分支（有支链，CMC 变大）
- 极性基团的位置（靠近中间，CMC 变大）
- 碳氢链中其他取代基（极性取代基增多，引起亲水，CMC 变大）
- 亲水基团的种类（越亲水，CMC 越大）

外因 温度，外加无机盐和有机添加剂

c.胶束的形状与大小

胶束可呈现棒状、层状、块状或球状等多种形状；

用缔合成一个胶团粒子的表面活性剂分子或离子的平均数目，即聚集数 n 来衡量

4.胶束的作用；（举例法）

- 乳化作用

定义：表面活性剂能使不相混溶的液体形成具有一定稳定性的乳状液的作用。牛奶

- 泡沫作用

定义：气体分散于液体中。

- 分散作用

定义：使固体粒子粉碎、均匀地分散于液体中。农药

- 增溶作用

定义：不溶于水的有机物溶解度显著增加。

- 催化作用

胶束形成产生微观的特殊化学反应环境。

本讲师生互动

课堂提问及讨论：影响 CMC 大小的条件因素，加深对胶束临界胶束浓度的理解。

讨论：结合胶束作用思考常见的啤酒中泡沫的形成原因？

本讲作业安排及课后反思

1.作业：整理 ppt 完成相关作业。

2.课后反思：临界胶束浓度形成前后表面张力的变化趋势？

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：要求学生预习表面活性剂结构与性能的关系的相关内容。

本讲教学单元的参考资料

王世荣主编.《表面活性剂化学》(第二版):化学工业出版社,2011,第二章.
王培义主编《表面活性剂——合成.性能.应用》化学工业出版社,2007,第四章

7.3 教学内容第三讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂的合成与应用	2/30	专业选修	3/2	
<p>本讲教学目标</p> <p>(1) 掌握表面活性剂结构与性能的关系；</p> <p>(2) 掌握 HLB 值的定义及作用。</p>						
<p>本讲教学内容</p> <p>知识点：</p> <p>(1) 表面活性剂结构与性能，包括亲水、亲油基团，分子形态和分子量；</p> <p>(2) HLB 值；</p> <p>(3) 克拉夫点与浊点。</p> <p>重点和难点：</p> <p>(1) HLB 值的定义；</p> <p>(2) 克拉夫点与浊点。</p>						
<p>本讲教学过程及教学方法</p> <p>教学方法： 多媒体教学结合书面板书，课堂提问及讨论。</p>						
<p>教学过程：</p> <p>1. 表面活性剂结构与性能</p> <p>结构决定性能；性能反映结构，并决定其用途。</p> <div style="text-align: center;"> <pre> graph TD A[化学结构] --> B[亲水基种类] A --> C[亲油基种类] A --> D[亲水性 HLB] A --> E[分子形态] A --> F[分子量] B --> G[性能] C --> G D --> G E --> G F --> G G --> H[用途] </pre> </div> <p>a. 表面活性剂的亲水性是由亲水、亲油基团相互作用、共同决定的性质，由于亲水和亲油基团的不同，很难用相同的单位来衡量。Griffin（格里芬）提出了用 HLB(hydrophile-lipophile balance, 亲水亲油平衡)值来表示表面活性剂的亲水性。</p>						

表面活性剂的亲水性 = 亲水基的亲水性 - 憎水基的憎水性

b.HLB 值的公式

$$\text{HLB值} = \frac{\text{亲水基质量}}{\text{亲水基质量} + \text{憎水基质量}} \times 100/5$$

- ★ 石蜡无亲水基，所以 HLB=0
- ★ 聚乙二醇，全部是亲水基，HLB=20
- ★ 其余聚氧乙烯非离子型表面活性剂的 HLB 值介于 0~20 之间。

HLB 值越高，亲水性越强

C.HLB 值与应用性能关系

HLB值	0	2	4	6	8	10	12	14	16	18	20
	石蜡	W/O乳化剂		润湿剂		洗涤剂		增溶剂		聚乙二醇	
							O/W乳化剂				

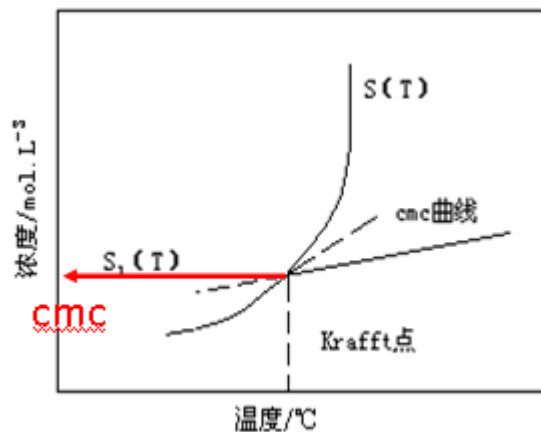
2. 亲水、亲油基团，分子形态和分子量对亲水性影响

(1) 亲油基团； (2) 亲水基团； (3) 分子形态； (4) 分子量；



3. 克拉夫点 (KP 点)

1% 的离子型和部分非离子型表面活性剂的溶解度随温度的增加到某一温度时，溶解度急剧升高，溶液由浑浊变澄清该温度称为 Krafft 点。

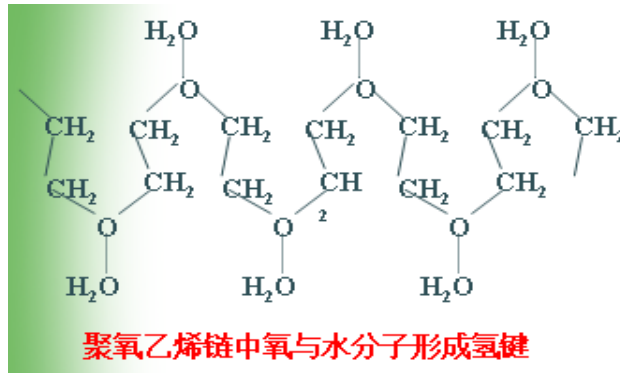


◆ KP 点越低，低温溶解性越好；

- ◆ 表面活性剂若在低于 KP 点使用，则不形成胶束，不存在胶束派生的一系列性能。
- ◆ 使用温度高于 KP 点

4. 浊点

非离子型表面活性剂主要是聚氧乙烯型。升温会破坏其同水的结氢键合，使溶解度下降，甚至析出，溶液由澄清变混浊。发生混浊的最低温度称为浊点。浑浊的原因，从非离子表面活性剂的结构可以看出，由于高温下氢键的破坏。



- ◆ 溶解度越高，越稳定，浊点越高，使用温度范围越广；
- ◆ 使用温度低于浊点温度。

5. 表面活性剂的安全性和降解性

➤ 安全性一般要求：

1. 无毒；
2. 无害；
3. 无致癌

毒性大小顺序： 非离子和两性 < 阴离子 < 阳离子

➤ 温和性：对皮肤、眼睛等黏膜的刺激性和过敏性。

➤ 降解性定义：将碳氢有机物在微生物作用下转化为可供细胞代谢使用的二氧化碳和水的现象。

结构与降解性的关系：

1. 疏水碳氢链，直链比支链的易于降解。
2. 非离子表面活性剂，环氧乙烷聚合度越高，越不易降解（聚合度 $n > 10$ 很难降解）。
3. 芳香基比脂肪基难降解。

本讲师生互动

课堂提问及讨论：（1）1mol 月桂醇（分子量 186）与 10mol 环氧乙烷（EO）（分子量 44）通过加成反应可以制得聚氧乙烯非离子表面活性剂月桂醇聚氧乙烯醚，判断它有哪些表面活性作用。

本讲作业安排及课后反思
作业：教材 p44 思考题 5；习题 4、7、9。提交时间：下一次课课前。 课后反思：1.为什么一般都是把洗衣液加入温水生活中混匀后浸泡衣服？2.温度越高是不是越有利于洗涤作用？
课前准备情况及其他相关特殊要求
课前准备：简单回顾第二章的内容。
本讲教学单元的参考资料
王世荣主编.《表面活性剂化学》(第二版):化学工业出版社,2011,第二章. 王培义主编《表面活性剂——合成.性能.应用》化学工业出版社,2007,第四章

7.4 教学内容第四讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	4/2	
本讲教学目标						
(1) 掌握增溶、乳化等定义						
(2) 理解增溶及乳化的作用原理、作用方式和影响因素						
(3) 了解增溶及乳化的应用						
本讲教学内容						
知识点:						
(1) 增溶及乳化的定义						
(2) 增溶及乳化作用的原理、方式及影响因素						
重点和难点:						
(1) 增溶及乳化的定义为重点						
(2) 增溶及乳化的作用方式及影响因素为难点						
本讲教学过程及教学方法						

教学方法：多媒体教学结合书面板书，课堂提问及讨论。

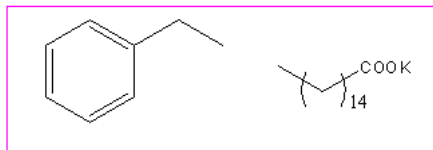
教学过程：

对上一讲内容做简单的回顾，接下来进行下面内容的讲授：

(1) 增溶的定义

定义：由于表面活性剂胶束的存在，使得在溶剂中难溶乃至不溶的物质溶解度显著增加的作用。

举例：常温下，乙苯不溶于水，但在 100mL0.3mol/L 的十六酸钾溶液中可溶解 3g



***增溶与溶解的区别**

溶质在溶液中的内部环境不同，增溶的物质不是均匀分散在水中，而是分散在胶束中，胶束分散在水中。溶解是溶质以自由的离子或分子存在于水中。

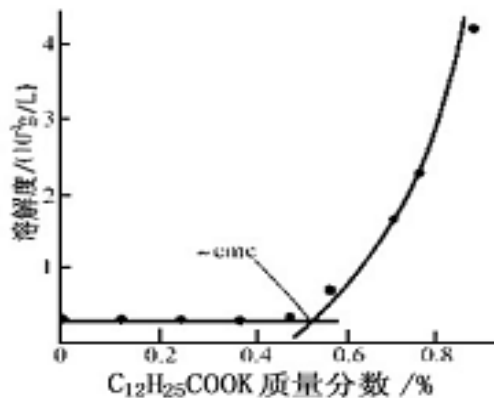
(2) 增溶的特点与条件

a.增溶的特点（启发+讲述法）

- ★ 增溶作用可以使被增溶物的化学势大大降低，是自发过程，使整个系统更加稳定。
- ★ 增溶后，溶质以分子团簇分散在胶束中。
- ★ 增溶后不存在两相界面，溶液透明、稳定

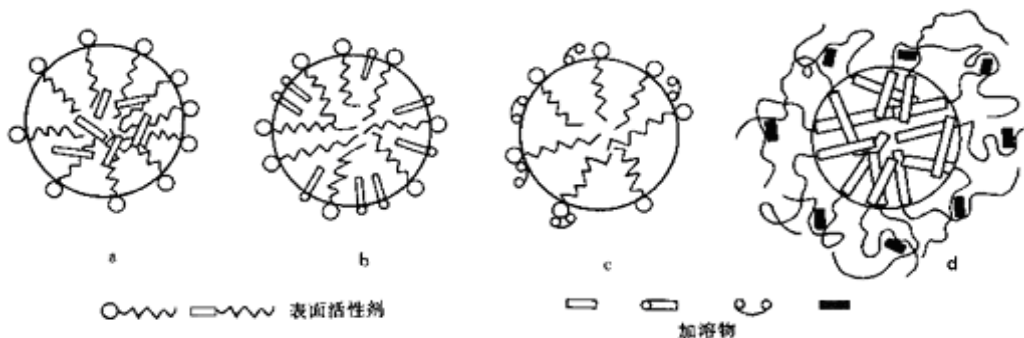
b.增溶的条件

表面活性剂的增溶作用，只有在**临界胶束浓度以上**，**胶束大量生成**，使其溶解度增加。



表面活性剂浓度明显大于 cmc

(3) 增溶作用方式（讲述及举例法）



(a) 非极性分子在胶束内核的增溶——XRD 衍射可以佐证

(b) 极性分子增溶于表活剂分子间——可被拉入内核

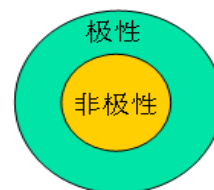
(c) 吸附于胶束表面——光谱表明处于极性环境中。

(d) 聚氧乙烯链间的增溶——聚氧乙烯对易极化芳香物

*其增量的规律： $d > b > a > c$ 主要原因是：空间效应

(4) 增溶的本质

由于胶束的特殊结构，从它的内核到水相提供了从非极性到极性环境的全过渡。因此，各类极性或非极性的难溶有机物都可以找到适合的溶解环境，而存在于胶束中。胶束粒子一般小于 100 nm，溶液是透明的。



胶束的结构

(5) 增溶作用的主要影响因素（举例讲解法）

- 1. 表面活性剂的化学结构 类型，链长，分支，不饱和结构
- 2. 被增溶物的化学结构 链长，分支，极性基团
- 3. 温度的影响 升温增溶加强
- 4. 添加无机电解质的影响 加入无极电解质，利于非极性增溶
- 5. 添加有机物的影响 有机添加剂，同种排斥，异种相吸

(6) 增溶作用的应用

a. 溶液聚合； b. 石油开采； c. 胶片生产； d. 洗涤

(1-1) 乳化的定义

定义：一种或几种液体以液珠形式分散在另一不相混溶的液体之中形成的分散系统称为乳状液。形成乳状液的过程叫做乳化。

(1-2) 乳状液的类型和鉴别

a. 乳状液分为以下几类：

- (1) 水包油型：以 O/W 表示，内相为油，外相为水，如牛奶等。
- (2) 油包水型：以 W/O 表示，内相为水，外相为油，如原油等。

(3) 多重乳状液：以 W/O/W 或 O/W/O 表示。

b. 鉴别方法

*稀释法 *滤纸润湿法 *电导法 *染色法

(1-3) 乳状液类型的影响因素

- 相体积
- 乳化剂的分子结构和性质
- 乳化器的材质
- 两相的聚结速度

(1-4) 乳状液的影响因素

- 表面张力
- 界面膜的性质
- 界面电荷
- 乳液分散介质的黏度
- 固体粉末的加入

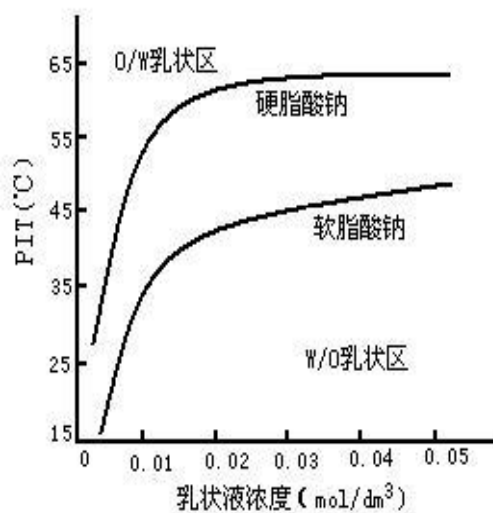
(1-5) 乳化剂及其选择依据

- HLB 值法 控制比例

$$\text{HLB (混合)} = f_A \times \text{HLB}_A + (1 - f_A) \times \text{HLB}_B$$

f_A 为表面活性剂A在混合物中的质量分数

- PIT (相转变温度) 法 控制温度



(1-6) 破乳

定义：乳状液被完全破坏,发生油水分层的现象。

常用的破乳方法有：

- 物理法破乳
- 化学法破乳
- 机械法

(1-7) 乳化及破乳的应用

- 在农药中的应用
- 在金属加工中的应用
- 在化妆品中的应用
- 乳化沥青
- 在原油开采中的应用

本讲师生互动

课堂提问及讨论：（1）乙苯**不溶**于水，但在 100mL0.3mol/L 的十六酸钾溶液中溶解 3g，乙苯溶解的本质是？

（2）电荷密度越大，乳状液的稳定性越高，为什么原油运输车要在车下加一个铁链导走多余电荷？

本讲作业安排及课后反思

思考题

- 1.增溶作用的主要影响因素
- 2.乳状液的类型、鉴别方法
- 3.乳状液的稳定因素以及其破乳的方法

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：简单回顾上一教学单元内容。

本讲教学单元的参考资料

王世荣主编.《表面活性剂化学》(第二版):化学工业出版社,2011,第三章.

7.5 教学内容第五讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	5/2	
本讲教学目标 (1) 掌握润湿等定义 (2) 理解润湿作用原理、作用方式和影响因素 (3) 了解润湿功能作用的应用						
本讲教学内容						
知识点: (1) 润湿的定义 (2) 润湿作用的原理、方式及影响因素 重点和难点: (1) 润湿的定义为重点 (2) 润湿的影响因素为难点						
本讲教学过程及教学方法						

教学方法：多媒体教学结合书面板书，课堂提问及讨论。

教学过程：

对上一讲内容做简单的回顾，接下来进行下面内容的讲授：

(1) 润湿的定义

定义：固体表面上的液体，取代了原有气——固界面，产生了新的液——固界面的过程。

■ 举例：例如：用洗衣粉的水溶液润湿手指，手指上的空气就被水取代了。

*润湿的三个过程

润湿过程可以分为三类，即：沾湿、浸湿和铺展，其润湿难易程度和条件不同。

1) 沾湿过程

气—液界面和气—固界面上的气体被液体取代的过程。如喷洒农药药物附着于枝叶上。

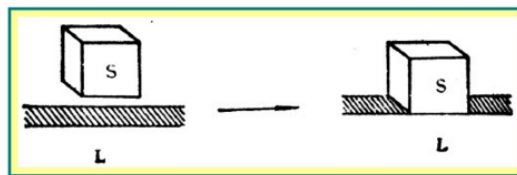


图 1.沾湿的界面变化示意图

该过程引起体系自由能的变化是：

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_{SG} - \gamma_{LG}$$

沾湿的实质是液体在固体表面的粘附，因此常用粘附功 W_s 表示：

$$W_s = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} = -\Delta G$$

若 $W_s \geq 0$ ，则 $\Delta G \leq 0$ ，沾湿过程自发进行；

γ_{SL} 越小， W_s 越大，液体越易沾湿固体。

2) 浸湿过程

固体浸入液体的过程。洗衣时将衣物泡在水中。

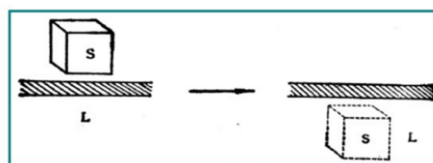


图 2.浸湿的界面变化示意图

将固体 S，按下图的方式浸入液体 L 中，如果固体表面气体均被液体置换，则称此过程为浸湿。在浸湿过程中，体系消失了固-气界面，产生了固-液界面。若设固体小方块的接触面为单位面积，在恒温恒压下，该过程引起体系自由能的变化是：

$$\Delta G = \gamma_{SL} - \gamma_{SG}$$

如果用浸润功 W_i 表示体系自由能的变化，则：

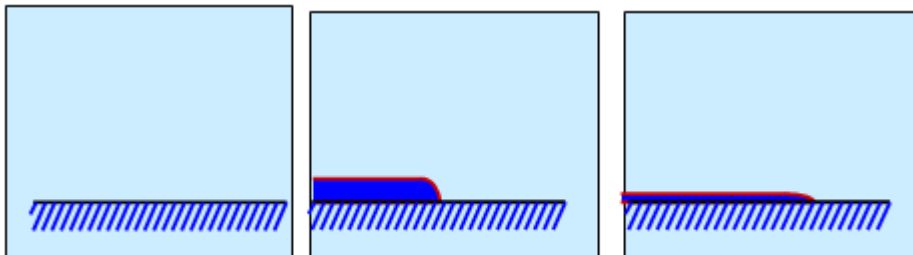
$$W_i = -\Delta G = \gamma_{SG} - \gamma_{SL}$$

与浸润过程不同的是，不是所有液体和固体均可自发发生浸润，只有固体的表面自由能比固-液界面自由能大时，浸湿过程才能自发进行。

3) 铺展过程

气——固界面上的气体被液体取代的同时，液体表面能够扩展的现象。如喷洒农药在枝叶上铺展，覆盖最大表面积。

◆ 同一体系，铺展发生，沾湿和浸湿必然发生



液体在固体表面上的铺展

图 3.液体在固体表面的铺展示意图

对于铺展润湿，常用铺展系数 $S_{L/S}$ 来表示体系自由能变化：

$$S_{L/S} = -\Delta G = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG}$$

铺展系数 $S_{L/S}$ 简称 S，判断铺展情况：若 $S \geq 0$ ，则 $\Delta G \leq 0$ ，液体可在固体表面自动展开。

三种润湿情况的小结：

无论哪一种润湿都是界面现象，其实质都是界面性质和界面能量的变化。

三者发生条件的比较:

沾湿: $W_s = \gamma_{SG} + \gamma_{LG} - \gamma_{SL} \geq 0$

浸湿: $W_i = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \geq 0$

铺展: $S_{L/S} = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \geq 0$

* 接触角

定义: 在气、液、固三相交界点, 气-液界面通过液体而与液-固界面张力之间的夹角称为接触角, 通常用 θ 表示。

以接触角表示的三种润湿状态:

沾湿: $W_s = -\Delta G = \gamma_{LG}(1 + \cos \theta) \geq 0,$
 $\theta \leq 180^\circ, W_s \geq 0$

浸湿: $W_i = -\Delta G = \gamma_{LG} \cos \theta \geq 0$
 $\theta \leq 90^\circ, W_i \geq 0$

铺展: $S = -\Delta G = \gamma_{LG}(\cos \theta - 1)$
 $\theta = 0^\circ$ 或不存在平衡接触角, $S \geq 0$

(2) 润湿的作用

1) 改变固体表面性质

表面活性剂的双亲结构, 能够在固体表面发生定向排列吸附, 极性基朝向固体, 非极性朝向空气, 使其疏水, 改变润湿性能。如雨伞、帆雨布等

2) 提高液体的润湿能力

水不能够在固体表面润湿时, 加入表面活性剂, 降低水的表面张力, 改变体系润湿性质, 使水能够润湿固体表面。

(3) 润湿剂

➤ 定义: 能使液体润湿或加速固体表面润湿的表面活性剂

➤ 润湿剂的要求:

- ✓ 结构要求: 分子结构 碳氢链有分支结构, 亲水基位于长碳链中部。
- ✓ 性质: 具备高的表面活性, 具有好的扩散和渗透性。

(4) 润湿方面的应用

- 矿物的泡沫浮选
- 金属的防锈与缓蚀

■ 织物的防水防油处理

■ 在农药中的应用

矿物的泡沫浮选

基本原理：借助气泡浮力浮游矿石，实现矿石和其他非矿物间分离。

浮选过程

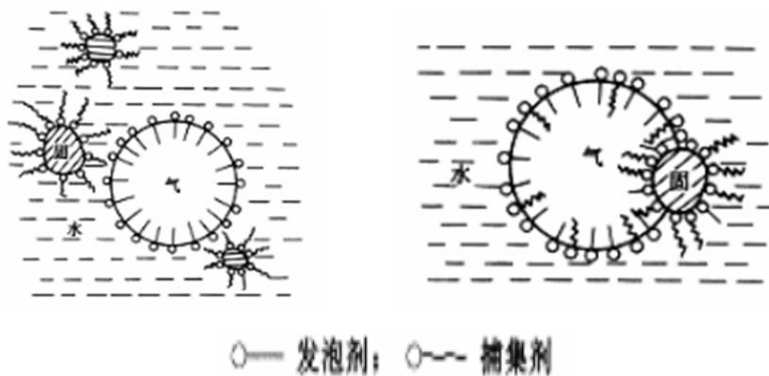


图 4. 矿物浮选示意图

金属的防锈与缓蚀

基本原理：在金属表面包覆一层保护层或涂料，以达到隔离和防止化学、电化学腐蚀的作用。

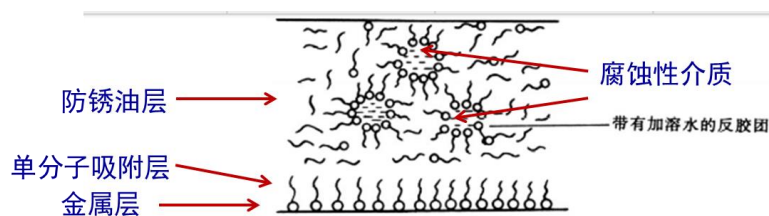


图 5.油溶性缓蚀剂的缓蚀原理

- ✓ 单分子吸附层，阻止水与金属接触,对金属屏蔽作用；
- ✓ 反胶团，将腐蚀介质增溶于其中

水膜置换作用：

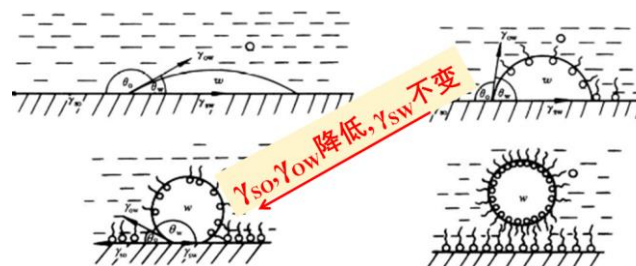


图 5.油溶性缓蚀剂的水膜置换原理

本讲师生互动
<p>课堂提问及讨论：（1）结合润湿作用讨论雨伞如何达到防雨水的作用的？</p> <p>（2）讨论油膜如何防止金属被腐蚀的？</p> <p>（3）结合润湿作用讨论生活中还有哪些是需要润湿作用哪些情况是极力避免润湿的例子？</p>
本讲作业安排及课后反思
<p>思考题</p> <p>1.润湿剂的作用与要求</p> <p>2.影响润湿作用的因素有哪些？</p>
课前准备情况及其他相关特殊要求
<p>课前准备：简单回顾上一教学单元内容。</p>
本讲教学单元的参考资料
<p>王世荣主编.《表面活性剂化学》(第二版):化学工业出版社,2011,第三章.</p> <p>王培义主编《表面活性剂——合成.性能.应用》化学工业出版社,2007,第五章</p>

7.6 教学内容第六讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	6/2	
本讲教学目标 (1) 掌握起泡沫、稳泡的等定义 (2) 理解泡沫功能的作用原理、作用方式和影响因素，理解消泡的基本原理 (3) 了解泡沫功能作用的应用						
本讲教学内容						
知识点： (1) 泡沫作用的定义 (2) 泡沫作用的原理、方式及影响因素 重点和难点： (1) 泡沫的定义为重点 (2) 泡沫的影响因素为难点						
本讲教学过程及教学方法						

教学方法：多媒体教学结合书面板书，课堂提问及讨论。

教学过程：

对上一讲内容做简单的回顾，接下来进行下面内容的讲授：

1.泡沫作用

(1-1)定义：泡沫是气体分散在液体中的分散体系。泡沫是气体分散在液体中的分散体系。气体是分散相（不连续相），液体是分散介质。气体与液体的密度相差很大，故液体中的气泡总是升至液面，形成以少量液体构成的液膜分隔开的气泡聚集物。

课题讨论：结合所学知识思考为什么泡泡在阳光下看起来是五彩斑斓的？

有利：矿物浮选，泡沫灭火器

起泡

不利：污水处理，反应不均

消泡

泡沫内部存在巨大的气—液界面，界面能很高，是热力学不稳定体系。那么怎么让泡沫稳定存在时间更长呢？需要了解影响泡沫稳定的因素。

(1-2) 影响泡沫稳定性的因素

- 表面张力 低表面张力有利于泡沫的形成
- 界面膜的性质 决定泡沫稳定性的关键因素在于液膜的强度

表 1-5 一些表面活性剂溶液（0.1%）的表面张力、表面黏度与泡沫寿命的关系

表面活性剂	表面张力/(mN/m)	表面黏度/(N·s/m ²)	泡沫寿命/s
烷基苯磺酸钠	32.5	3×10^{-4}	440
E 607L	25.6	4×10^{-4}	1650
月桂酸钾	35.0	39×10^{-4}	2200
十二烷基硫酸钠	38.5	2×10^{-4}	69
十二烷基硫酸钠 (C ₁₂ H ₂₈ OH 0.008%)	22.0	32×10^{-4}	1590

- 表面电荷 同种电荷相互排斥，利于稳定泡沫

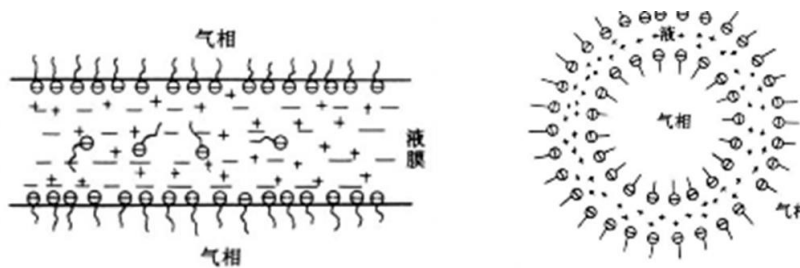


图 1.液膜上的双电层结构

■ 表面张力的修复作用

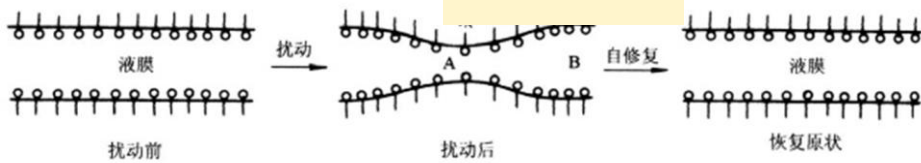


图 2.表面张力的自修复作用

*举例提问：啤酒在起泡过程中，滴入油滴可以抑制泡沫，为什么没有修复。

■ 泡内气体的扩散 小泡中的压力高

2. 起泡和稳泡作用

表面活性剂的泡沫性能包括起泡性能和稳泡性能两个方面。

- 起泡性能用“起泡力”来表示，即泡沫形成的难易程度和生成泡沫量的多少；
- “泡沫稳定性”指生成泡沫的持久性或泡沫寿命的长短。

(2-1) 起泡性能

■ 表面活性剂的表面活性越高，越有利于起泡。若外界体系做的功为一定值时，液体的表面张力 γ 越低，气液界面积 ΔA 就越大，泡沫的体积就越大，表明溶液容易起泡。

■ 起泡剂要求

- ✓ 高的表面活性。降低水的表面张力能力越强，越有利于产生气泡
- ✓ 容易在气液界面形成定向吸附膜

■ 起泡剂的种类

①羧酸盐、②磺酸盐、③硫酸脂盐、④琥珀酸单酯磺酸钠

2. 稳泡作用

*稳泡剂的作用：提高液膜的强度和弹性，增加泡沫的稳定性，延长寿命。

*常用稳泡剂

- 1、天然化合物：明胶和皂素（介绍这两种天然化合物的主要特征和应用）
- 2、高分子化合物
- 3、合成表面活性剂

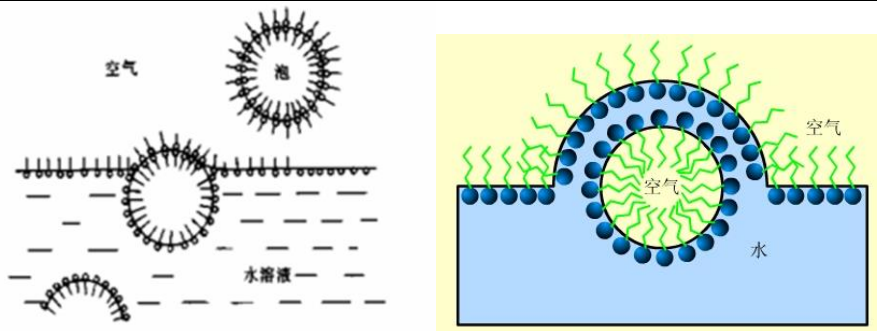


图 3(a)表面活性剂产生泡沫过程, (b) 水面泡沫双层液膜

3.消泡作用

(1) 抑泡法 (采用表面活性剂抑制泡沫产生)

- ✓ 不能在溶液表面形成紧密的吸附层
- ✓ 分子间力小
- ✓ 形成的表面膜弹性适中

抑泡剂种类:

短聚氧乙烯链的非离子表面活性剂

聚氧乙烯聚氧丙烯前段共聚物

(2) 消泡法

消泡剂消除已产生的泡沫

* (3) 消泡机理

- ✓ 使液膜局部表面张力急剧降低

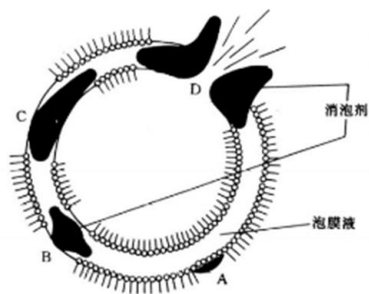


图. 消泡剂降低局部液膜表面张力

消泡剂微滴浸入起泡的液膜, 顶替原来液膜表面活性剂分子, 使该处的表面张力降低得比其他各处都更低;

由于泡沫周围液膜表面张力高, 将产生收缩力, 使表面张力低的地方液膜被牵引、拉伸, 变薄 (如D处), 最后破裂。

- ✓ 破坏界面膜弹性使液膜失去自修复作用

表面张力不仅会影响泡沫的形成, 而且在泡沫液膜受到冲击变薄时, 有使液膜厚度和强度恢复的作用。

- ✓ 降低液膜表面黏度

✓ 疏水性固体颗粒的消泡作用

疏水性的固体颗粒通过对泡沫液膜上表面活性剂分子的吸附和转移起到了消泡的作用。**占位取代原理**

(4) 消泡剂种类

✓ 天然油脂和矿物油 动植物油和蜡

✓ 固体颗粒 常温下为固体，比表面积高，疏水性表面的固体颗粒如二氧化硅，膨润土、硅藻土

✓ 合成表面活性剂 非离子型包括多元醇、脂肪酸脂、聚醚类、含硅表面活性剂等

(5) 泡沫的应用

■ 泡沫灭火

产生大量泡沫，借助其中水分冷却（木材等）；产生泡沫层活凝胶层隔绝氧气（油类液体灭火）

■ 原油开采

气-液分散体系，密度小，质量轻，有粘滞性广泛用于石油开采。

■ 发酵工业

■ 轻工业

本讲师生互动

课堂提问及讨论：（1）啤酒在起泡过程中，滴入油滴可以抑制泡沫，怎么没有修复？

（2）在天津化工厂爆炸过程中，能不能使用泡沫灭火器，为什么？

（3）儿童吹出的泡泡最后会怎么样？结合消泡机理解释？

本讲作业安排及课后反思

思考题

1.泡沫的作用、稳泡作用、消泡作用的基本原理和相互联系

2.影响泡沫稳定性的因素

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：简单回顾上一教学单元内容。

本讲教学单元的参考资料

王世荣主编.《表面活性剂化学》(第二版):化学工业出版社,2011,第三章.

王培义主编《表面活性剂——合成.性能.应用》化学工业出版社,2007,第五章

7.7 教学内容第七讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	7/2	
<p>本讲教学目标</p> <p>(1) 掌握洗涤、分散和絮凝等定义</p> <p>(2) 理解各功能的作用原理、作用方式和影响因素</p> <p>(3) 了解各功能作用的应用</p>						
<p>本讲教学内容</p> <p>知识点:</p> <p>(1) 洗涤、分散和絮凝作用的定义</p> <p>(2) 洗涤、分散和絮凝作用的原理、方式及影响因素</p> <p>重点和难点:</p> <p>(1) 洗涤、分散和絮凝的定义为重点</p> <p>(2) 洗涤、分散和絮凝的影响因素为难点</p>						
<p>本讲教学过程及教学方法</p> <p>教学方法: 多媒体教学结合书面板书, 课堂提问及讨论。</p> <p>教学过程:</p> <p>对上一讲内容做简单的回顾, 接下来进行下面内容的讲授:</p> <p>(1) 洗涤的定义</p> <p>定义: 从浸在某种介质(一般为水)中的待洗物体表面去除污垢的过程。</p> <p>■ 举例: 例如: 用洗衣粉的水溶液清洗衣服。</p> <p>*洗涤的过程可以表示为:</p>						
 <p style="text-align: center;">图 1.表面活性剂去除头皮污垢的过程</p> <p style="text-align: center;">物体表面 污垢+洗涤剂+介质 \rightleftharpoons 物体表面 洗涤剂 介质+污垢 洗涤剂 介质</p>						

*洗涤必须满足两个条件:

(1) 降低水的表面张力, 改善水对洗涤物的润湿性能, 除去污垢。润湿是洗涤的先决条件

(2) 对油污有一定的分散、乳化和悬浮作用, 使油污脱离后稳定存在于洗涤介质中, 不再沉积。

(2) 液体污垢的去除

去除机理: 洗涤液优先润湿固体表面, 液体油污的去除是通过“卷缩”机理实现的。

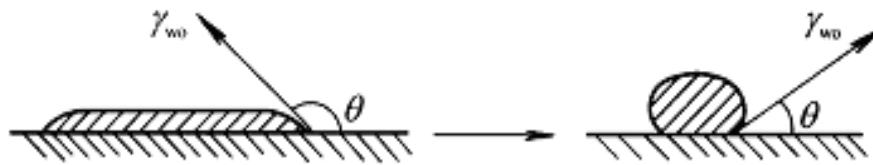


图 2.卷缩机理去除污垢的过程

油污的去除程度与油污在固体表面的接触角有关

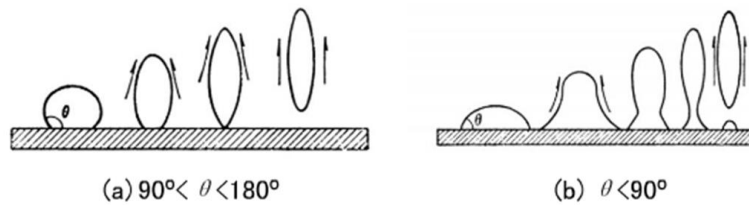


图 3.不同接触角的油污去除示意图

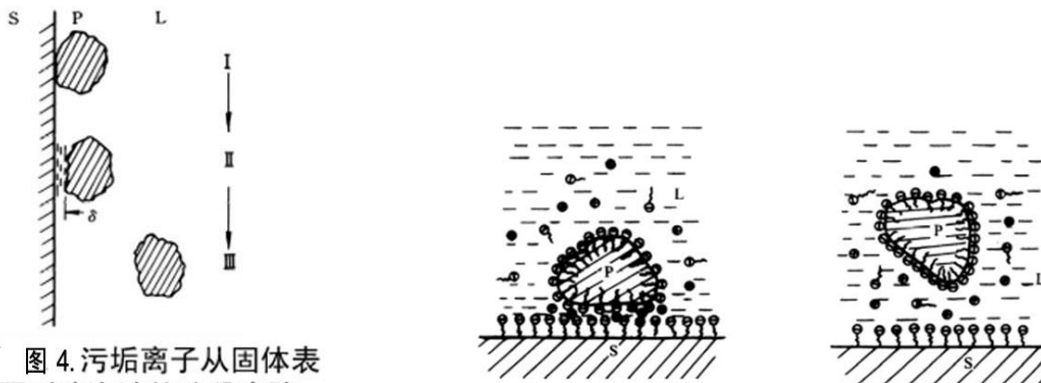


图 4.污垢离子从固体表面到洗涤液的分段去除

(a) 活性剂水溶液在固-固界面铺展 (b) 固体污垢脱离固体表面

污垢从固体表面去除的过程: 表面活性剂在洗涤液在固体表面、固体污垢与固-固界面的铺展过程。形成了固体与洗涤液, 污垢与洗涤液两个新的界面, 使污垢去除。

*固体污垢的去除 污垢质点越大, 就越容易除去

(3) 影响表面活性剂洗涤作用的因素

- 1、表面或表面张力 较低的表面张力
- 2、表面活性剂在界面上的吸附状态 提高润湿性能，利于洗涤
- 3、表面活性剂的分子结构 碳氢链较长的，洗涤效果较好
- 4、乳化与起泡作用 防止再沉积发生
- 5、表面活性剂的增溶作用 局部洗涤
- 6、黏附强度

(4) 洗涤方面的应用

用于合成洗涤剂的表面活性剂主要有三大类：（讲授与举例法）

- 阴离子表面活性剂 使用最广泛的一类
- 非离子表面活性剂 耐硬水性
- 两性表面活性剂 低毒性、低刺激性

*从洗涤剂的形态上分，主要有：粉状（固体）和液体状

液体洗涤剂优点：

- 以水作介质，具有良好的流动性、均匀性和透明度；
- 节约资源和能源；
- 配方易于调整；
- 使用方便；
- 生产工艺较简单，设备投资少，适宜中小型企业生产。

(1-1) 分散的定义（举例法）

定义：把一种或几种物质分散在另一种物质中就构成分散体系。将固体以小颗粒的形式分布于分散介质中，形成具有相对稳定体系的过程。



(1-2) 分散的过程

*固体微粒在液体介质中的分散过程分为三个阶段

- 固体粒子的润湿；
- 粒子团的分散和碎裂；
- 分散体系的稳定。

(1-3) 絮凝作用的定义

定义：分散相粒子以任意方式或受任何因素的作用而结合在一起，形成有结构或无定形结构的集团的过程。

*絮凝形成的聚集体较为疏松，易于再分散。

(1-4) 絮凝过程分为二个阶段

- 被分散粒子的去稳定作用；加入有机高分子絮凝剂。
- 去稳定粒子的相互聚集；

*絮凝剂

- 1) 在分散介质中必须可溶；
- 2) 高分子的链节上具有能与固体粒子产生桥连的吸附基团；
- 3) 高分子应是线性的，并适合于分子伸展；
- 4) 分子链有一定的长度，产生桥连作用。

常用的有机高分子絮凝剂有：丙烯酰胺类共聚物；丙烯酸类共聚物；聚氧乙烯醚

(1-5) 其他作用

- **柔软平滑作用** 通过表面活性剂的吸附，降低纤维物质的动、静摩擦系数。
- **抗静电作用：**表面活性剂在材料表面增加纤维的离子导电性和吸湿导电性，产生了放电现象，降低表面电阻，防止静电积累。
- **杀菌：**表面活性剂的阳离子电荷吸附于微生物的细胞壁，破坏细胞壁内的某种酶，

本讲师生互动

课堂提问及讨论：（1）洗涤过程与润湿过程的区别？

（2）液体洗衣液与固体洗涤剂相比，有哪些优点？

本讲作业安排及课后反思

思考题

- 1.那些因素会影响洗涤作用？
- 2.分散与絮凝是不是完全可逆？

3.完成本章的践训练题目：选一种常见的洗涤剂，指明其名称、配方、各物质的结构特征和在应用中相应的作用。

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：简单回顾上一教学单元内容。

本讲教学单元的参考资料

王世荣主编.《表面活性剂化学》(第二版):化学工业出版社,2011,第三章.王培义主编《表面活性剂——合成.性能.应用》化学工业出版社,2007,第五章

7.8 教学内容第八讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	8/2	
本讲教学目标 <p>(1) 掌握阴离子表面活性剂的定义及基本性质</p> <p>(2) 掌握各类阴离子表面活性剂的性质及生产方法</p> <p>(3) 了解各类阴离子表面活性剂的应用</p>						
本讲教学内容 <p>知识点:</p> <p>(1) 阴离子表面活性剂的特性及分类</p> <p>(2) 磺酸基团的引入方法; 烷基苯磺酸钠结构与性能、生产过程</p> <p>重点和难点:</p> <p>(1) 烷基芳烃的生产、烷基芳烃的磺化及后处理为重点</p> <p>(2) 烷基苯磺酸盐的合成机理为难点</p>						
本讲教学过程及教学方法 <p>教学方法: 多媒体教学结合书面板书, 课堂提问及讨论。</p> <p>教学过程:</p> <p>对上一讲内容做简单的回顾, 接下来进行下面内容的讲授:</p> <p>从生活中用到的具有表面活性剂的天然物质如草木灰引入阴离子表面活性剂, 接着介绍目前应用较多的阴离子表面活性剂。</p> <div style="text-align: center;"> </div>						
<p>1. 阴离子表面活性剂的特性</p> <p>■ 1) 结构特征: 一般由长链烷基 (C₁₀-C₂₀) 及亲水基羧酸基、磺酸基、硫酸基、磷</p>						

酸基组成

- 2) 溶解后离解出**负电荷**基团，具有表面活性。
- 3) 性能优异，应用广泛，占表面活性剂总量的 40%。
- 4) 阴离子表面活性剂主要用于洗涤剂、润湿剂、发泡剂和乳化剂。

*亲水结构的不同分类:

- 羧酸盐 RCOO^- : 羧酸钠为主，在水中能够电离出羧酸负离子。
- 磺酸盐 RSO_3^- : 最重要的品种，烷基磺酸盐，烷基苯磺酸盐
- 硫酸酯盐 ROSO_3^- : ROSO_3Na
- 磷酸酯盐 ROPO_3^- : 有单酯和双酯两种类型;

2. 烷基苯磺酸钠结构与性能的关系

1) 烷基苯磺酸钠性能与用途:

- 黄色油状体，经纯化可以形成六角形或斜方形薄片状结晶，具有微毒性;
- 对水硬度较敏感;
- 不易氧化;
- 起泡力强，去污力高，

2) 烷基苯磺酸钠结构与性能的关系

■ 溶解度

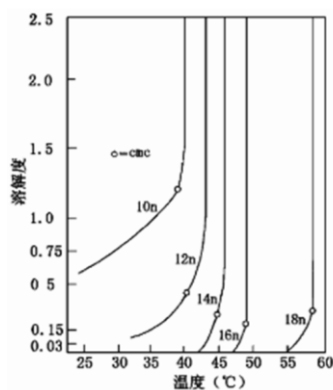


图4-1. 直链烷基苯磺酸钠的溶解度

对于直链烷基苯磺酸钠，**烷基链越短，疏水性相对越弱，在室温下越容易溶解在水中，溶解度越大。**

反之，烷基链越长，疏水性越强，越难溶解。

■ 表面张力

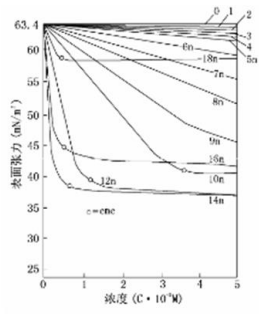


图4-2直链烷基苯磺酸钠的表面张力

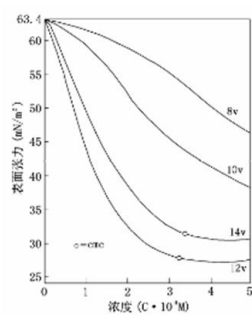


图4-3支链烷基苯磺酸钠的表面张力

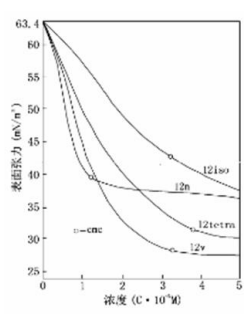


图4-4 十二烷基苯磺酸钠的表面张力

直链烷基苯磺酸钠：随着烷基碳原子数的增加，疏水性增强，表面张力下降。
带有支链的烷基苯磺酸钠表面张力普遍较低。

■ 起泡性

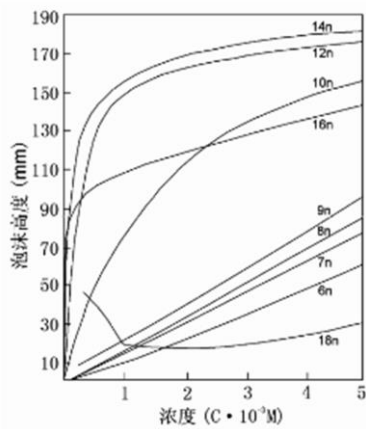


图4-5 支链烷基苯磺酸钠起泡性与浓度关系

■ 润湿性

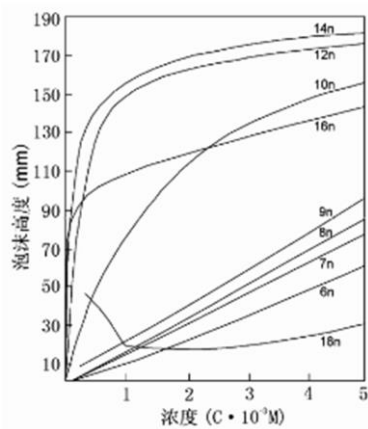


图4-5 支链烷基苯磺酸钠润湿力与浓度关系

随着直链烷基苯磺酸钠烷基碳原子数的增加，**表面张力降低**，表面活性剂的**起泡力增加**，**起泡所需能量越小**。

■ 洗净力

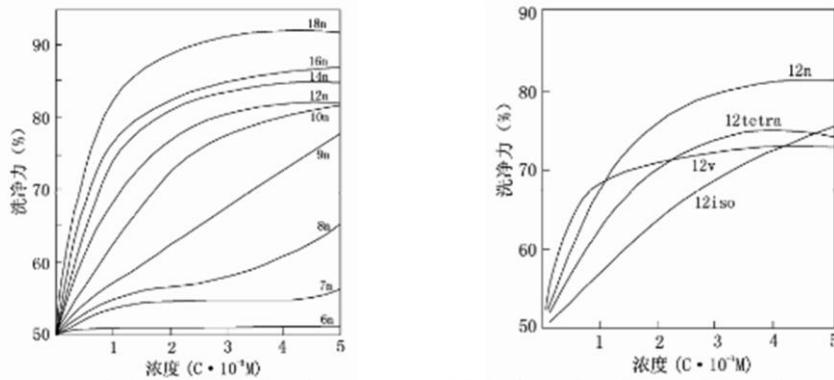


图4-7 支链烷基苯磺酸钠（左）和十二烷基苯磺酸钠异构体的洗净能力（右）

随着直链烷基中碳原子数增多，表面张力降低，表面活性剂的洗净力逐渐提高。不同异构体相比，正十二烷基的苯磺酸钠洗净力最高。

2) 烷基苯磺酸钠类表面活性剂主要有两类产品：

- 1) 烷基上带有分支，用 **ABS** 表示，这类表面活性剂不易生物降解，环境污染较为严重，目前很多品种已被禁止使用和生产。
- 2) 直链烷基苯磺酸盐，用 **LAS** 表示。我国目前基本上生产和使用的都是直链烷基苯磺酸盐。

3. 烷基苯磺酸钠的生产

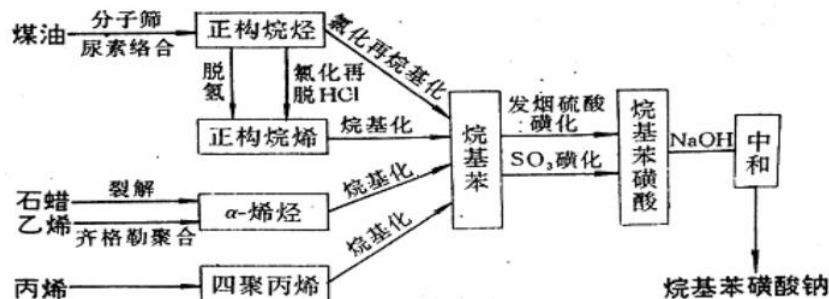


图 4-8 烷基芳磺酸钠的生产路线有多种

由上图可见，生产过程可分为三部分：烷基苯的制备、烷基苯的磺化、和烷基苯磺酸的中和。

(1) 烷基芳烃的生产

- 傅氏烷基化反应
- 反应历程：亲电取代反应
- 烷基化试剂：烯烃和卤代烷等

以烯烃作为烷基化试剂合成的是带有支链的烷基苯，用于生产带有分支结构的烷基苯磺酸钠，即 **ABS**。

以氯代烷等卤代烷烃作为烷基化试剂合成的是直链烷基苯，用于生产生物降解性较好的直链烷基苯磺酸钠，即 LAS。

*酸性催化剂主要有两种

■ 质子酸：

常用的有：硫酸、磷酸和氢氟酸等，

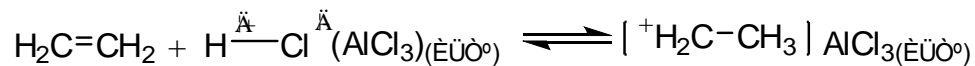
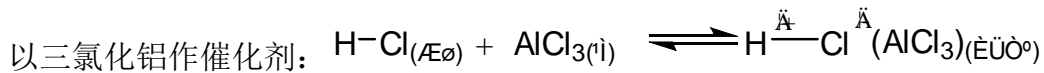
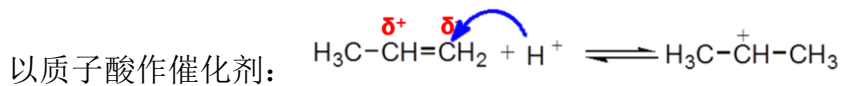
■ 路易斯酸：

常用的有：三氯化铝、三氟化硼、氯化锌和四氯化钡等。

在两类催化剂中使用最多的是硫酸、氢氟酸和三氯化铝。催化剂的作用是产生烷基正离子。

(i) 以烯烃为烷基化试剂合成长链烷基苯

a. 反应历程：烯烃在酸性催化剂的作用下发生极化，并转变为亲电质点，该过程可由下式表示：

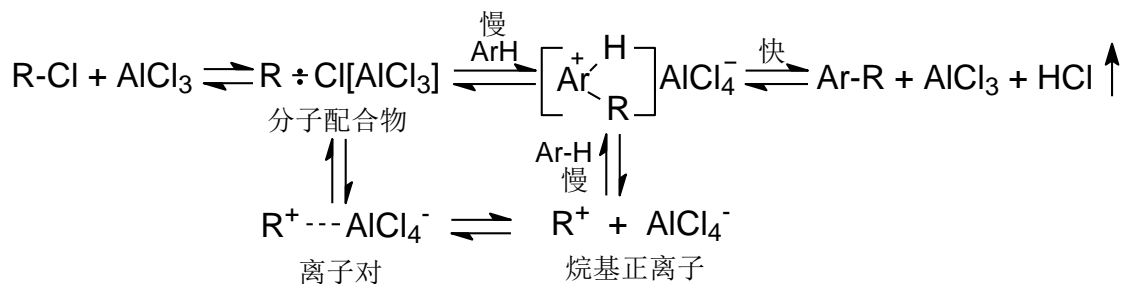


b. 反应条件及影响因素：

- ① 原材料的配比： 烷基取代后，苯环更容易进一步的烷基化；
- ② 反应温度： 温度升高可使反应速率加快，物料黏度降低，有利于反应的进行。
- ③ 催化剂用量： 催化剂的用量无需很大
- ④ 反应压力的影响： 苯环上引入长链烷基的反应是液相反应，受压力的影响较小

(ii) 以氯代烷为烷基化试剂、三氯化铝为催化剂合成长链烷基苯

a. 反应历程：氯化烷烃在三氯化铝的作用下发生极化，形成离子配合物 $\text{R}^+ \cdots \text{AlCl}_4^-$ ，该亲电质点进攻苯环形成 σ -配合物，然后脱去质子后得到烷基苯产物。



b. 反应条件及影响因素

①原材料的配比： 此生产过程仍以苯大大过量以减少多烷基化副产物的生成。

②反应温度： 在此反应中，随着温度的升高，转化率逐渐提高，但当温度超过 75℃ 时，转化率提高不明显。

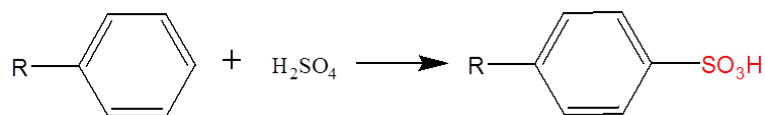
③催化剂用量： 多数情况下三氯化铝与氯代烷烃的物质的量比为 (0.05-0.1) : 1。

④反应压力的影响： 使用三氯化铝作催化剂时不存在催化剂的汽化问题，但从操作方便上考虑多采用微负压下反应，是生成的 HCl 容易除去。

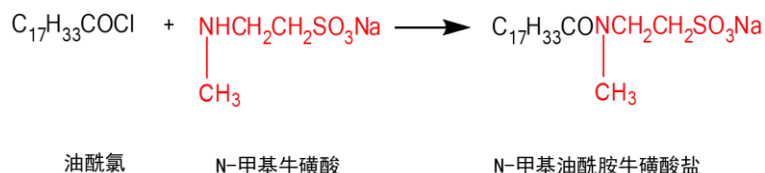
(2) 烷基芳烃的磺化

*磺酸基引入方法：

◇ 直接法：通过磺化反应直接引入磺酸基

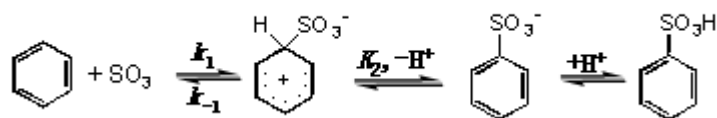


◇ 间接法：使用带有磺酸基的原料，通过磺化反应以外的其他反应引入磺酸基。



a. 烷基苯磺化机理

①磺化试剂： 工业生产上常用的磺化剂有硫酸 (H_2SO_4)、发烟硫酸 ($\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$)、三氧化硫 (SO_3)、和氯磺酸 (ClSO_3H) 等，此外还有氨基磺酸 ($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$) 和亚硫酸盐等其他的磺化剂。



②烷基芳烃磺化的主要影响因素

*磺化试剂的用量

三氧化硫作磺化剂时，反应几乎是定量进行；以硫酸作磺化剂时，磺化反应可逆，且有水生成，降低质点的磺化活性

项目	磺化剂	H ₂ SO ₄	SO ₃ ·H ₂ SO ₄	SO ₃
沸点, °C		290~317		46
磺化速度		慢	较快	瞬间完成
磺化转化率		达到平衡, 不完全	较完全	定量转化
磺化热效应		需加热	一般	放热量大, 需冷却
磺化物粘度		低	一般	十分粘稠
副反应		少	少	多, 有时很高
产生废酸量		大	较少	无
反应器容积		大	一般	很小

*温度的影响 双重影响

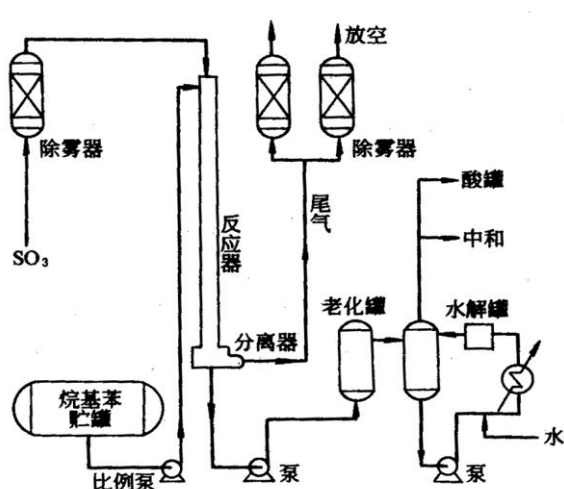
- 温度低影响反应速率, 可避免副反应;
- 提高温度能降低反应物的黏度, 提高反应速度, 但太高会引起副反应的发生及多磺化。

*传质的影响

烷基苯磺化反应的物料粘度大, 随着反应的进行粘度急剧提高, 因此, 强化传质, 提高反应速度。

举例: 生产十二烷基苯磺酸的工艺流程

■ 主要反应条件



- (1) 三氧化硫体积分数为 5.2~5.6%;
- (2) 三氧化硫与被磺化物摩尔比为 (1.0~1.03) : 1;
- (3) 磺化温度 35~53°C;
- (4) 三氧化硫停留时间小于 0.2s;
- (5) 磺化收率 95%;
- (6) 老化、水解收率 98%。
- (7) 烷基苯磺酸的后处理

a. 分酸

- 目的: 提高产品质量; 减少中和时碱的用量

- 原理：利用硫酸比烷基苯磺酸更易溶于水的性质，通过向磺化产物中加入少量水来降低

硫酸和烷基苯磺酸的互溶性并借助它们之间的密度差来进行分离。

b.中和

将烷基苯磺酸转化为烷基苯磺酸钠的过程，可采用间歇法、半连续法或连续法的工艺流程。

举例子：

我国的常见重垢洗衣粉配方如下：

组分	质量分数%
直链烷基苯磺酸钠	20
脂肪醇聚氧乙烯(9)醚	4
三聚磷酸钠	30
碳酸钠	4
硅酸钠	6
羧甲基纤维素钠	1
硫酸钠	23
荧光增白剂	0.1
对甲苯磺酸钠	2
水	10

本讲师生互动

课堂提问及讨论：（1）质子酸作催化剂进行催化反应为什么符合“马氏加成规则”？

本讲作业安排及课后反思

思考题

1. 简述阴离子表面活性剂的特性
2. 烷基苯磺酸钠结构与性能的关系、生产流程

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：简单回顾上一教学单元内容。

本讲教学单元的参考资料

王世荣主编.《表面活性剂化学》(第二版):化学工业出版社,2011,第四章.
王培义主编《表面活性剂——合成.性能.应用》化学工业出版社,2007,第三章

7.9 教学内容第九讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期						
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	9/2							
本讲教学目标 (1) 掌握 α -烯烃磺酸盐、烷基磺酸盐、琥珀酸酯磺酸盐、高级脂肪酰胺磺酸盐的结构与性能 (2) 理解各类阴离子表面活性剂的合成方法 (3) 了解各类阴离子表面活性剂的应用												
本讲教学内容 知识点: (1) α -烯烃磺酸盐、烷基磺酸盐、琥珀酸酯磺酸盐、高级脂肪酰胺磺酸盐的结构与性能。 (2) 各类阴离子表面活性剂的合成方法 重点和难点: (1) α -烯烃磺酸盐、烷基磺酸盐的性能和合成方法 (2) 烷基苯磺酸盐的合成机理为难点												
本讲教学过程及教学方法 教学方法: 多媒体教学结合书面板书, 课堂提问及讨论。 教学过程: 对上一讲内容做简单的回顾, 接下来进行下面内容的讲授: (1) α -烯烃磺酸盐 *定义: 由 α -烯烃与强磺化剂直接反应得到的阴离子表面活性剂。 *组成: α -烯烃磺酸盐产品组成 (%): <table style="margin-left: 20px;"> <tr> <td>烯基磺酸盐</td> <td>64-72</td> </tr> <tr> <td>羟基磺酸盐</td> <td>21-26</td> </tr> <tr> <td>二磺酸盐</td> <td>7-11</td> </tr> </table> a. 结构与性能的关系 1 溶解性。 疏水性碳链越长, 溶解度越低。(如图 4-14)							烯基磺酸盐	64-72	羟基磺酸盐	21-26	二磺酸盐	7-11
烯基磺酸盐	64-72											
羟基磺酸盐	21-26											
二磺酸盐	7-11											

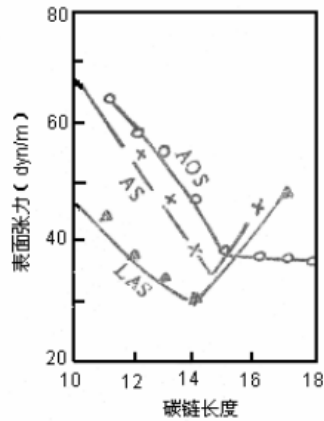
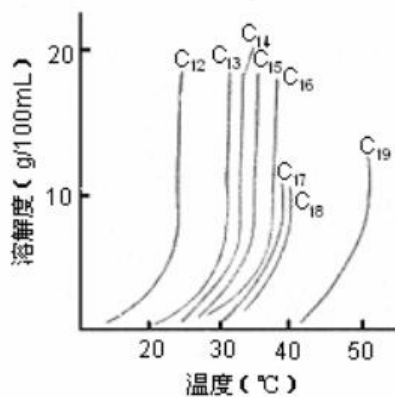


图 4-14.AOS 温度和溶解度的关系 图 4-15.阴离子碳链长度和表面张力的关系

2 表面张力。碳链越长，表面张力越低。(如图 4-15)

3 去污力。16 碳有最强的去污力。水硬度强，去污力低。(图 4-16, 4-17)

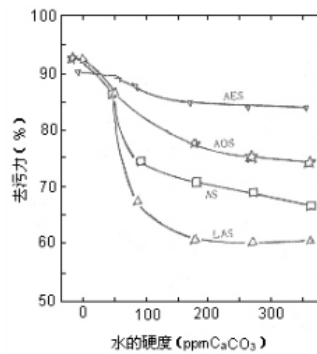
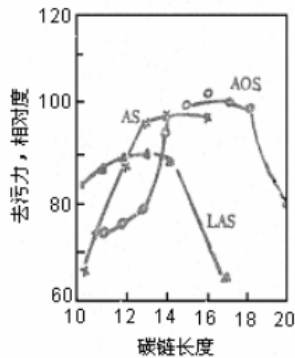


图4-16 碳链长度和去污力的关系 图4-17 水的硬度对去污力的影响

4 起泡力。14-16 碳有较好起泡力。随硬度变化不大。(图 4-18, 4-19)

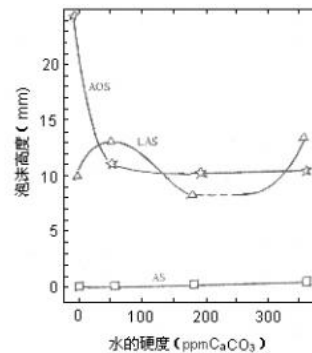
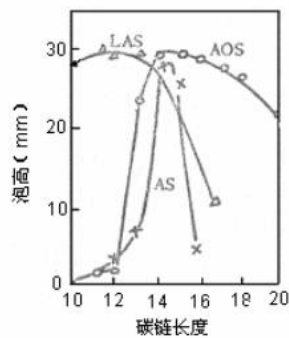


图4-18 阴离子表面活性剂碳链长度与泡沫高度的关系

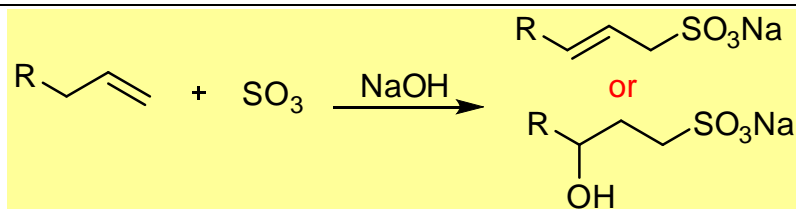
图4-19 水的硬度对发泡力的影响

5 生物降解性：生物降解性较高，比直链的烷基苯磺酸钠更快。

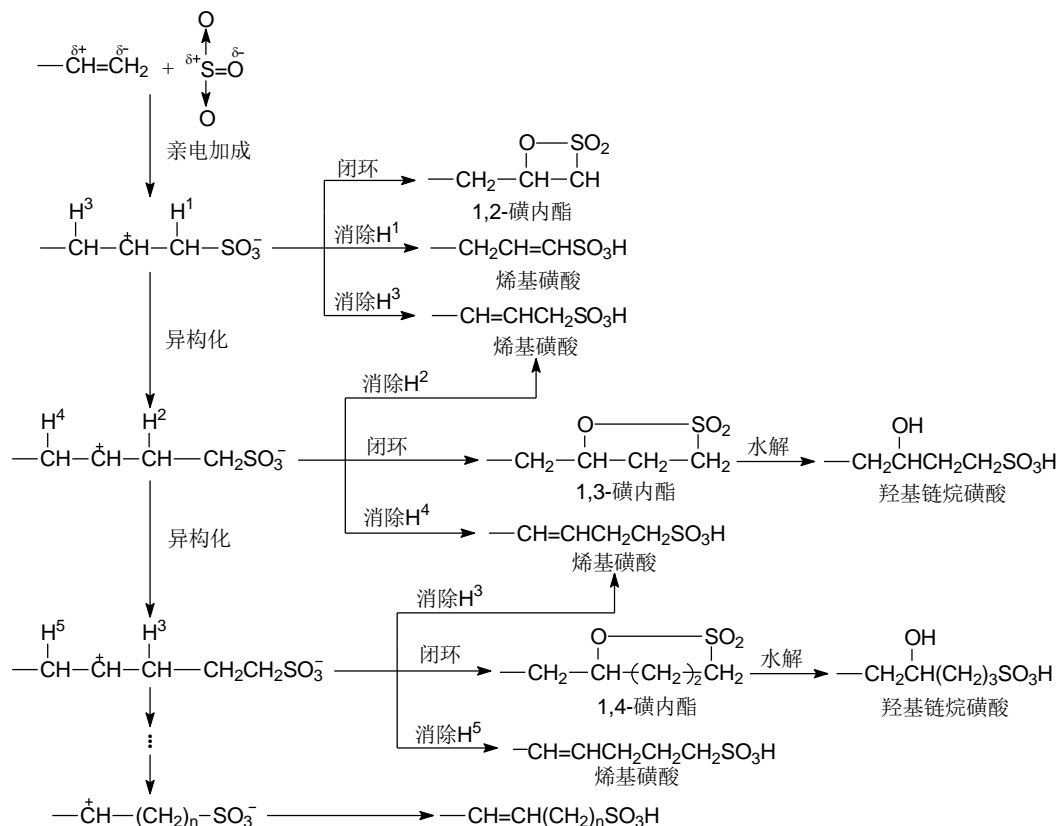
6 毒性：比直链烷基苯磺酸盐低，刺激性较小

b. 反应历程

◆ α -烯烃用三氧化硫磺化可以制备烯基磺酸盐，同时有羟基磺酸盐生成。



烯烃的亲电加成反应，符合马氏规则，主要产物为末端磺化物。



c. α -烯烃磺酸盐的生产条件

第一步： α -烯烃与三氧化硫反应磺化生成烯烃磺酸、1,3-磺内酯和1,4-磺内酯以二磺内酯等的混合物，含量分别为40%、40%以及20%。

第二步：磺化混合物碱性水解得到烯基磺酸盐、羟基磺酸盐为主的最终产品。

d. 反应条件的选择

- 1 SO_3 与 α -烯烃的摩尔比的选择
- 2 磺化温度和时间的选择
- 3 反应设备的选择
- 4 磺内酯水解条件的选择

e. 反应设备的选择

α -烯烃与三氧化硫的磺化是放热反应，在生产过程中采取以下措施控制磺化反应在 $40^\circ C$ 左右平衡进行：

- 将三氧化硫用惰性气体稀释至 3-5% 的较低含量，减缓反应速率。
- 在膜式反应器中引入二次保护风，对三氧化硫与 α -烯烃液膜进行隔离。降低液膜内三氧化硫的浓度。

f. 应用

AOS 已开始用于低磷或无磷洗涤剂中。AOS 与酶有良好的协同作用，是制造加酶粉状洗涤剂的良好原料，以其配制的洗衣粉具有优良的性能，易保存，不吸潮，流动性好。

(2) 烷基磺酸盐

- 不同碳数的饱和烷基磺酸盐的混合物。RSO₃Me，Me 代表碱土金属或碱金属

a. 烷基磺酸盐的性质和特点

- 1、临界胶束浓度。碳原子数增加，CMC 值下降。（图 4-19）
- 2、溶解度。疏水烷基链增长而下降。（图 4-20）

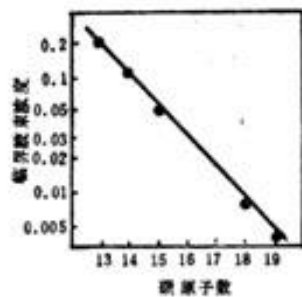


图4-19 直链烷基磺酸钠临界胶束浓度与碳原子数的关系

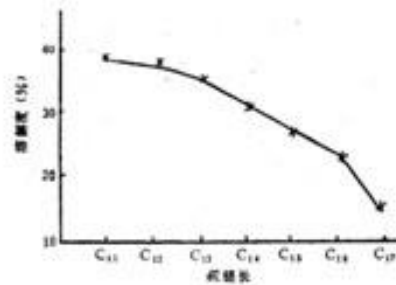


图4-20 SAS的溶解度与链长的关系

- 3、脱脂力。碳原子数增加，脱脂力增强。（图 4-21）
- 4、润湿力。疏水烷基链增长而下降。（图 4-22）

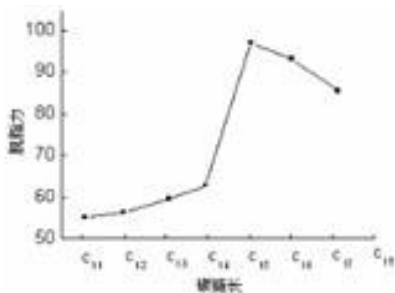


图4-21 SAS脱脂作用与链长的关系

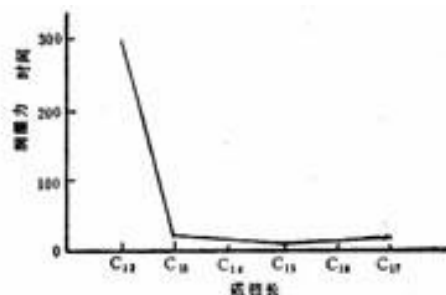


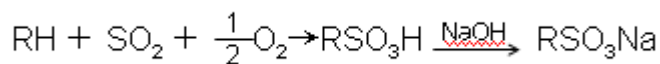
图4-22 SAS的润湿力与链长的关系

5、生物降解性

具有优良的生物降解性能。20℃、两天后，生物降解率可达 99.7%，并不产生有毒代谢物，并对皮肤刺激性小

b. 氧磺化法生产烷基磺酸盐

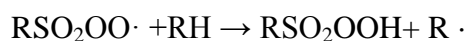
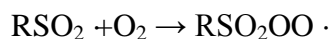
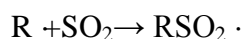
■ 链烷烃的磺氧化



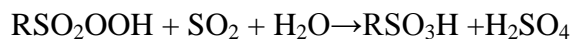
■ 自由基反应，反应过程包括链引发、链增长和链终止三个步骤。

■ 链引发：烷烃在紫外线或 γ 射线的照射下吸收能量生成烷基自由基 R·，引发反应的进行。

■ 链增长：



■ 链终止：



其他氧磺化法：

γ 射线法 即采用 γ 射线引发氧磺化反应

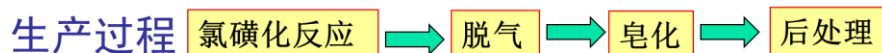
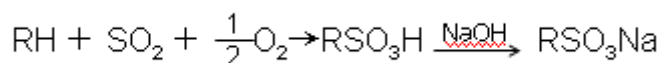
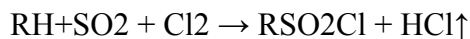
臭氧法：以臭氧来引发磺化反应

促进剂法：促进剂有醋酐、含氯化合物和含氧氮化物。

c. 氯磺化法制备烷基磺酸盐

■ 通常被称为 Reed 反应：由烷烃与二氧化硫和氯气反应生成烷基磺酰氯，进一步与氢氧化钠反应，水解生成烷基磺酸盐。

■ 直链烷烃的氯磺化反应：自由基链反应



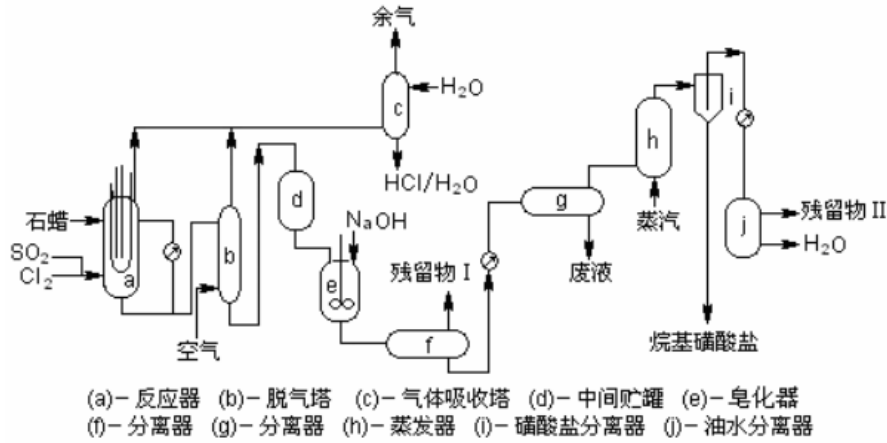


图4-29氯磺化法制取烷基磷酸盐工艺流程图

*反应的影响因素

■ 原料的质量要求

杂质，抑制自由基链反应的进行，必须进行预处理和精制

■ 温度的影响

放热反应，热量要及时移除，控制在 30℃ 左右

■ 二氧化硫与氯气混合比的影响

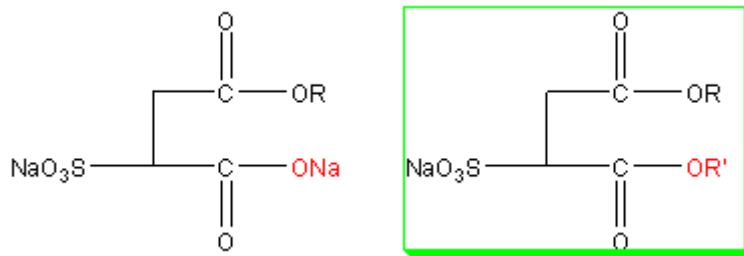
实际生产 1.1: 1 $RH + Cl_2 \rightarrow RCl$

■ 反应深度的影响

反应深度增加，反应多磺酰氯

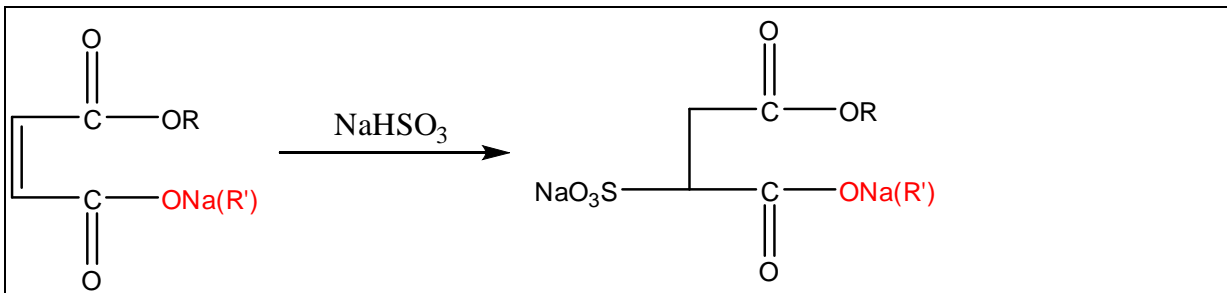
(3) 琥珀酸酯磷酸盐

丁二酸也称琥珀酸。按琥珀酸上两个羧基的酯化情况分为单酯和双酯。实际应用中双酯磷酸盐比单酯磷酸盐重要。



*磺酸基的引入:

亚硫酸氢钠与马来酸（顺丁烯二酸）酯双键的加成反应。



a. 琥珀酸酯磺酸盐结构与性能的关系

1、表面张力、CMC 与烷基 R 结构和长度的关系

2、润湿力

3、耐酸碱性

(4) 高级脂肪酰胺磺酸盐

■ 结构与性能

1、结构通式为: $\text{RCONH}-(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na}$ 。

2、性能

- 在酸性、碱性、硬水和氧化剂溶液较为稳定；
- 较高的表面活性，较好的去污、乳化和扩散能力，较好的稳泡性；
- 容易生物降解，并化纤织物具有柔软作用。

(5) 其他类型阴离子表面活性剂

a. 硫酸酯盐型阴离子表面活性剂

■ 结构化学通式为 ROSO_3M ，其中 M 可以是 Na、K 或三乙醇胺等，烃基 R 中的碳原子数一般为 8-18。

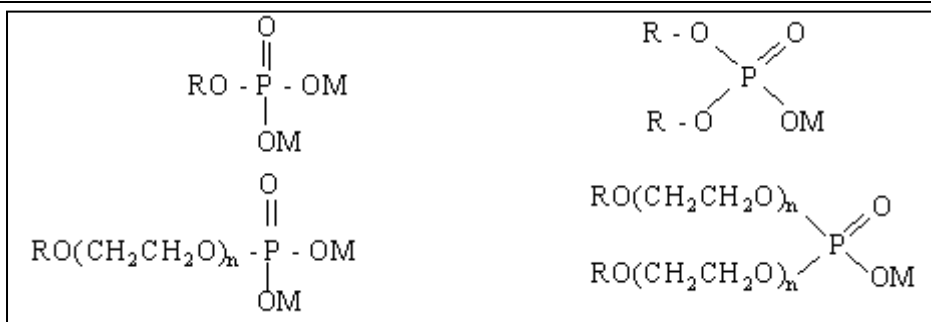
■ 性能：

具有良好的发泡能力和洗涤性能，在硬水中稳定，其水溶液呈中性或微酸性，主要用于洗涤剂中。 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ 强的起泡和去污能力。

b. 磷酸酯盐型阴离子表面活性剂

■ 结构类型：有单酯盐和双酯盐两种。

■ 常用的磷酸酯盐：烷基磷酸酯盐和烷基聚氧乙烯醚磷酸双酯盐。



性能与用途

- 对酸、碱均有好的稳定性，容易降解。
- 易溶于有机溶剂，可与溶剂配合用作干洗剂；
- 还可用作乳化剂、增容剂、抗静电剂和抗蚀剂和合成树脂、涂料等的分散剂等。

c. 羧酸盐型阴离子表面活性剂

羧酸盐型阴离子表面活性剂俗称皂类，是使用最多的表面活性剂之一

脂肪酸盐

肥皂 即属高级脂肪酸盐。

结构类型：化学式为 RCOOM 。

R 为烃基，可以是饱和的，也不饱和的，其碳数在 8~12 之间。

M 为金属原子，一般为钠，钾或铵。

本讲师生互动

课堂提问及讨论：(1) 各种阴离子磺酸盐在结构上有何异同？

本讲作业安排及课后反思

思考题

1. α -烯烃磺酸盐、烷基磺酸盐、琥珀酸酯磺酸盐、高级脂肪酰胺磺酸盐以及其它阴离子活性剂的分子结构特征。
2. α -烯烃磺酸盐、烷基磺酸盐的结构与性能的关系。

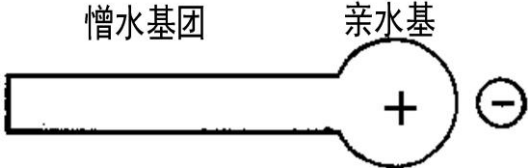
课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：简单回顾上一教学单元内容。

本讲教学单元的参考资料

王世荣主编.《表面活性剂化学》(第二版): 化学工业出版社, 2011, 第四章.
王培义主编.《表面活性剂——合成.性能.应用》化学工业出版社, 2007, 第三章

7.10 教学内容第十讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	10/2	
本讲教学目标						
1、掌握阳离子表面活性剂的基本性质						
2、掌握阳离子表面活性剂的合成方法						
3、了解阳离子表面活性剂的应用						
本讲教学内容						
知识点：						
(1) 阳离子表面活性剂的基本性质						
(2) 阳离子表面活性剂的合成方法						
重点：						
阳离子表面活性剂的基本性质						
难点：						
阳离子表面活性剂的合成方法						
本讲教学过程及教学方法						
教学方法： 多媒体教学结合书面板书，课堂提问及讨论。						
教学过程：						
(1) 阳离子表面活性剂的定义						
阳离子表面活性剂正好与阴离子表面活性剂结构相反。如图其亲水基一端是阳离子，疏水基与阴离子类似为不同碳原子数的碳氢链。						
*1928年，阳离子表面活性剂开始应用，当时用作杀菌剂。这类表面活性剂的产量增长较快，品种发展迅速，应用范围日益广泛：杀菌剂、腈纶匀染剂、纤维柔软剂、抗静电剂、浮选剂。						
目前阳离子表面活性剂的产量还比较小，但其增长速度要比阴离子和非离子大得多。						
<div style="text-align: center;">  <p style="text-align: center;">阳离子表面活性剂示意图</p> </div>						

(2) 阳离子表面活性剂的分类（举例法）

按化学结构分为：

- 1、胺盐型 $\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$
- 2、季铵盐型 $\text{R-N}(\text{CH}_3)_3 \text{Cl}$
- 3、杂环型
- 4、鎓盐型

*伯铵盐是盐酸的盐，在酸性条件下具有表面活性，在碱性条件下，胺游离出来而失去表面活性，使用受到限制。

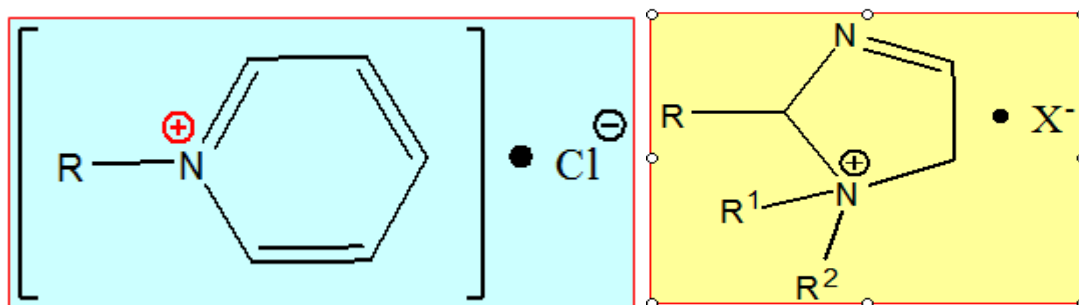
*季铵盐在碱性和酸性介质中都能溶解，且离解为带正电荷的表面活性离子。

*季铵盐洗涤能力差但杀菌能力强，在阳离子表面活性剂中的地位最为重要，产量也最大。

表面活性剂类型	结构通式	实例
伯胺盐	$\text{RNH}_2 \cdot \text{HCl}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$ 十八烷基胺（硬脂胺）盐酸盐
仲胺盐	$\text{R}^1\text{NHR}^2 \cdot \text{HCl}$	$(\text{C}_{18}\text{H}_{37})_2\text{NH} \cdot \text{HCl}$ 双十八烷基胺盐酸盐
叔胺盐	$\text{R}^1\text{NR}^2(\text{R}^3) \cdot \text{HCl}$	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HCl}$ N,N-二甲基十八胺盐酸盐

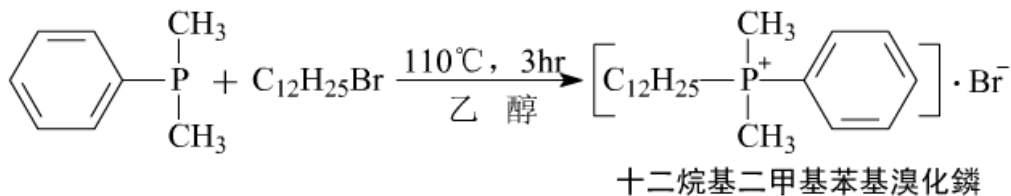
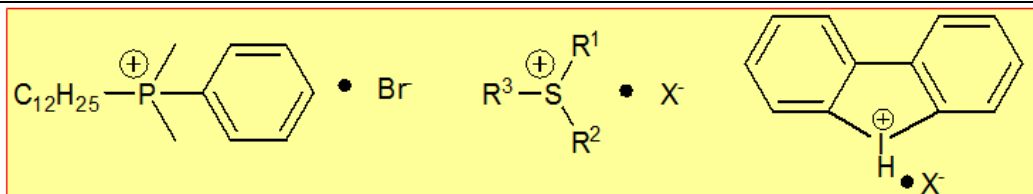
a. 杂环类

杂环类阳离子表面活性剂分子中，除碳、氢原子外，还具有其它原子且呈环状结构的化合物。这类表面活性剂有：吗啉环、吡啶环、咪唑环、哌嗪环、喹啉环。



b. 鎓盐型

鎓盐类阳离子表面活性剂是指季铵盐阳离子表面活性剂中的 N 原子被替代为其它可携带正电荷的元素如：P、As、S、I 等时的表面活性剂。



(3) 阳离子表面活性剂的性质

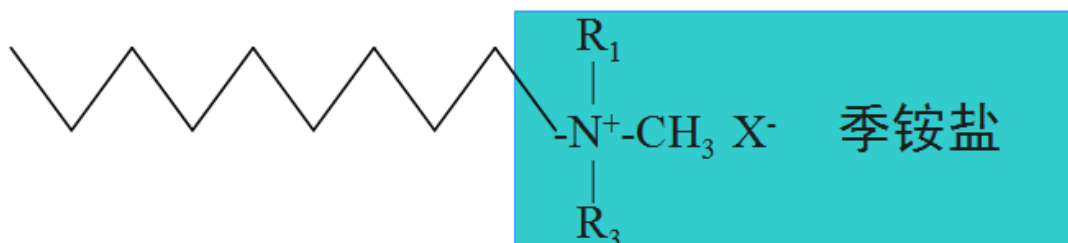
1. 溶解性

表 5-2 烷基二甲基苄基氯化铵的溶解性

烷基R的碳原子数	11	12	13	14	15	16	17	18	19
水中溶解度	70	50~75	52	26.7	16.1	0.85	0.48	0.10	0.096
95%乙醇中溶解度	84	75	81	74.5	74	62	72	52.6	54

随着碳链长度的增加，其水溶性呈下降趋势。

烷基链上有亲水基团或不饱和基团，水溶性增加



2. Krafft 温度点

离子型表面活性剂在低温时溶度较低，随着温度升高到某一温度后其溶解度迅速增加，这个温度即 Krafft 点。

- (1) Krafft 点越高，该表面活性剂越难溶，溶解度越低。
- (2) 阳离子表面活性剂疏水性碳链增长，溶解度越低，Krafft 点越高。
- (3) 配对的阴离子对 Krafft 点也有较大的影响，如表 5-3 所示。

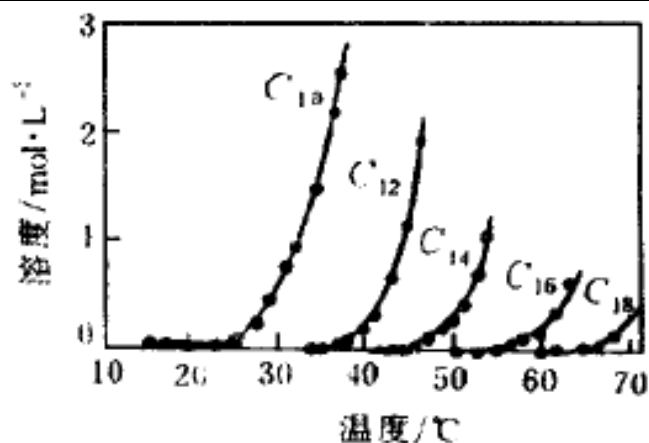
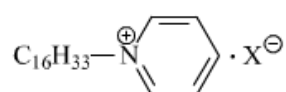


表5-3 配对阴离子对十六烷基吡啶Krafft点的影响

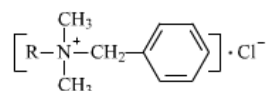


X	Cl	Br	I
Krafft点 (°C)	17	28	45

3. 表面活性

随烷基链碳氢链增长，其表面张力逐渐下降。

表5-4 烷基二甲基苄基氯化铵的表面张力 (mN/m)



R的碳数	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
0.1%溶液	67.5	64.3	60.6	53.9	47.6	43.6	43.6	43.5	43.5	43.2	43.0	43.0
0.01%溶液	72.3	72.2	71.9	70.9	68.7	67.1	62.4	53.9	43.7	43.2	43.4	43.6

4. 临界胶束浓度

随烷基链碳氢链增长，其CMC逐渐下降。

表5-6 几种季铵盐型表面活性剂的临界胶束浓度 (25°C)

表面活性剂结构	cmc (mol/L)
$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3] \cdot \text{Cl}^{-}$	1.5×10^{-2}
$\left[\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}^{\oplus} \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right] \cdot \text{Cl}^{-}$	7.8×10^{-3}
$[\text{C}_{14}\text{H}_{29}-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3] \cdot \text{Cl}^{-}$	3.5×10^{-3}
$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}-\text{N}^{\oplus}(\text{CH}_3)_3] \cdot \text{Cl}^{-}$	9.2×10^{-4}

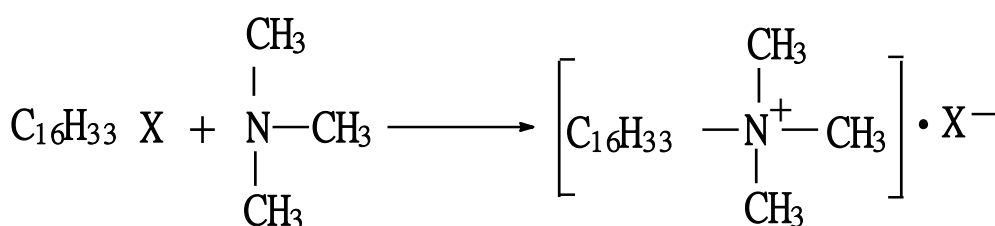
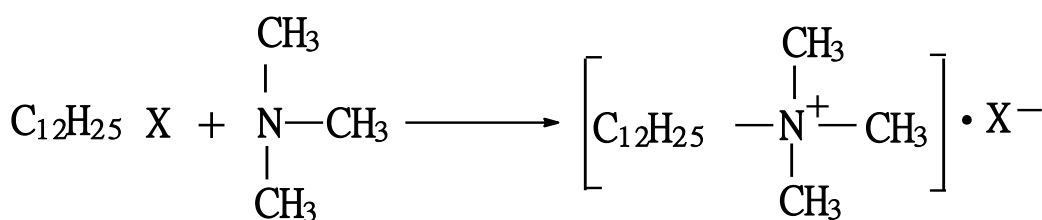
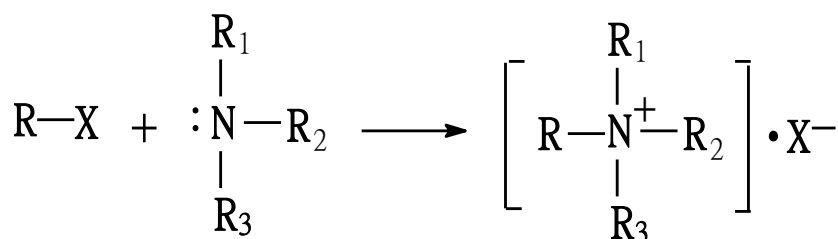
(4) 阳离子表面活性剂的合成

1 烷基季铵盐

合成阳离子表面活性剂的主要反应是 N-烷基化反应，其中叔胺与烷基化试剂作用，生成季铵盐的反应叫做季胺化反应。

合成方法（举例法）

- 由高级卤代烷与低级叔胺反应制得
- $C_{16}H_{33}X + N(CH_3)_3$
- 由高级烷基胺和低级卤代烷反应制得
- $C_{16}H_{33}N(CH_3)_2 + CH_3Cl$
- 通过甲醛-甲酸法制得。



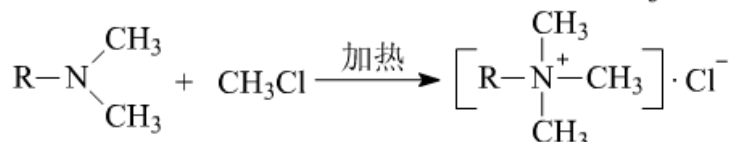
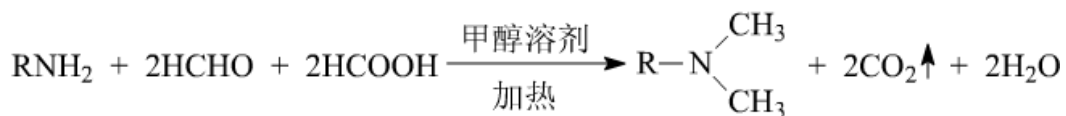
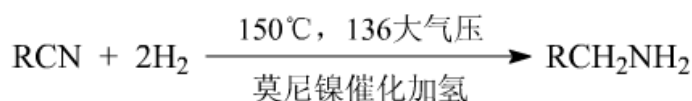
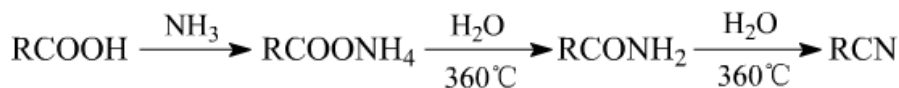
*甲醛-甲酸法

制备二甲基烷基胺的最古老的方法(20世纪60年代苏联开发)，这种方法工艺简单，成本低廉，因此在工业上得到广泛的应用，占有重要的地位，但产品质量略差。

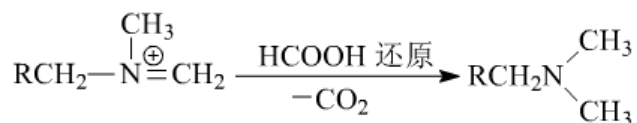
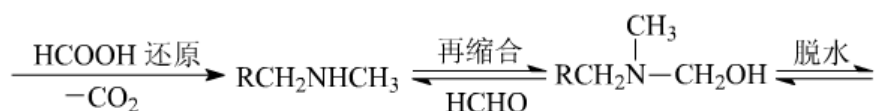
①以椰子油或大豆油等油脂的脂肪酸为原料，经过脱水、催化加氢还原可制得脂肪族伯胺。

②伯胺与甲酸和甲醛溶液反应得到二甲基烷基胺；

③叔胺与氯甲烷反应制得烷基季铵盐阳离子表面活性剂。



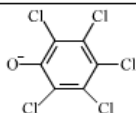
反应历程:



- 副产物：中间产物薛夫碱在一定条件下有可能发生异构化，并水解生成醛和甲胺



表 5-7 甲醛-甲酸法合成的部分烷基季胺盐

结构通式	X	商品名称	主要应用
[C ₁₂ H ₂₅ -N ⁺ (CH ₃) ₃] ⁺ ·X ⁻	Cl	乳胶防粘剂DT	浮选剂、杀菌剂
	Br	1231阳离子表面活性剂	抗静电剂、杀菌剂
[C ₁₆ H ₃₃ -N ⁺ (CH ₃) ₃] ⁺ ·X ⁻	Cl	纤维柔软剂CTAC	纤维柔软剂
	Br	1631阳离子表面活性剂	纤维柔软剂、直接染料固色剂
			Hyamine 3258

2 含杂原子的季铵盐

1 含氧原子，醚键，酯键，酰胺键

2 含氮原子，氮原子

3 含硫原子，硫醚键



3 含苯环的季铵盐

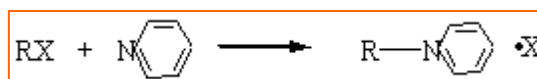
1.长链烷基伯胺盐： $\text{RNH}_2 + \text{HCl} \rightarrow \text{RNH}_2^+ \text{Cl}^-$

2.长链烷基仲胺盐：环氧乙烷

3.长链烷基叔胺盐： $\text{N}(\text{EtOH})_3$

4 其它阳离子表面活性剂

吡啶型胺盐



该类产品在常温下为黑色油状或膏状物，且稍有臭味，不能用于洗涤品。

(5) 阳离子表面活性剂的应用（举例法）

- 消毒杀菌剂（洁尔灭中十二烷基二甲基苄基氯化铵手术器械、创伤消毒）
- 腈纶匀染剂
- 抗静电剂
- 矿物浮选剂
- 相转移催化剂
- 织物柔软剂

本讲师生互动

课堂提问及讨论：（1）阳离子表面活性剂与其他表面活性剂的异同点？

（2）阳离子表面活性剂可以用来杀毒，其他类型表面活性剂不可以用来杀毒？

本讲作业安排及课后反思

课后反思：烷基季铵盐的合成方法及其影响因素

提醒学生积极制备期末考核的小论文。

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：简单回顾阳离子表面活性剂的相关知识。

本讲教学单元的参考资料

王世荣主编.《表面活性剂化学》（第二版）：化学工业出版社，2011，第五章.

7.11 教学内容第十一讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	11/2	
<p>本讲教学目标</p> <ol style="list-style-type: none"> 1、掌握两性离子表面活性剂的基本性质 2、掌握两性离子表面活性剂的合成方法 3、了解两性离子表面活性剂的应用 						
<p>本讲教学内容</p> <p>知识点：</p> <ol style="list-style-type: none"> (1) 两性离子表面活性剂的基本性质 (2) 两性离子表面活性剂的合成方法 <p>重点和难点：</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. 两性离子表面活性剂的基本性质 2. 两性离子表面活性剂的合成方法 						
<p>本讲教学过程及教学方法</p> <p>教学方法： 多媒体教学结合书面板书，课堂提问及讨论。</p> <p>教学过程：</p> <p>(1) 两性表面活性剂概述</p> <p>定义：两性表面活性剂，广义上是指在分子结构中同时具有阴离子、阳离子和非离子中的两种或者两种以上离子性质的表面活性剂。狭义上从结构来讲，在亲水基一端既有阳离子也有阴离子。</p> <p>(1) 由阴离子和阳离子组成的狭义的两性表面活性剂。</p> <div style="display: flex; justify-content: space-around; align-items: flex-start;"> <div style="text-align: center;"> <p>例：</p> </div> <div style="text-align: center;"> <p>同时具有阳离子、阴离子和非离子亲水基团</p> $R-O(CH_2CH_2O)_nCH_2-\underset{\text{OH}}{\text{CH}}-CH_2-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{N}^+}}-CH_2-\text{COO}^-$ </div> </div> <p>(2) 两性表面活性剂的特性</p> <ol style="list-style-type: none"> 1 具有等电点 (pI) 						

2 配伍性好：可以和所有其他类型的表面活性剂复配

3 毒性低、对皮肤眼睛刺激性小

4 耐水硬性和耐高浓度电解质性能极好

5 对织物有优异的柔软平滑性和抗静电性

6 乳化和分散性好

7 润湿性和发泡性好

8 良好的生物降解性

(3) 两性表面活性剂的分类

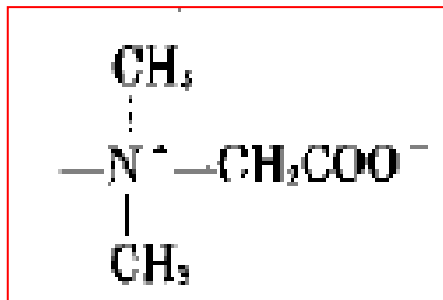
1 按阴离子部分的亲水基团分类

羧酸盐型 磺酸盐型 硫酸酯盐型 磷酸酯盐型

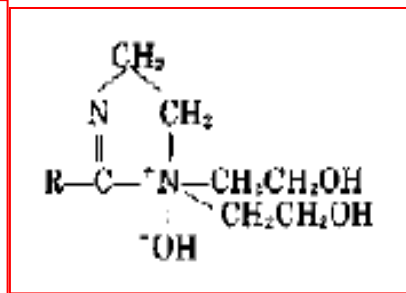
2 按整体化学结构分类

甜菜碱型、咪唑啉型、氨基酸型、氧化胺型

1 甜菜碱型



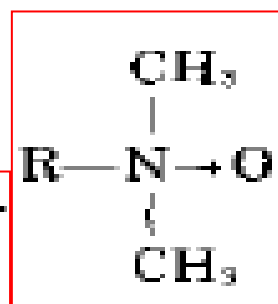
2 咪唑啉型



3 氨基酸型



4 氧化胺型



(4) 两性表面活性剂的性质

1 两性表面活性剂的等电点 可反应该活性剂正负电荷中心的相对解离度

2 临界胶束浓度与 pH 值的关系

3 pH 值对表面活性剂溶解度和发泡性的影响

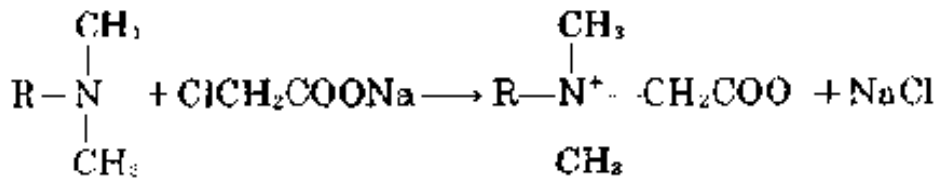
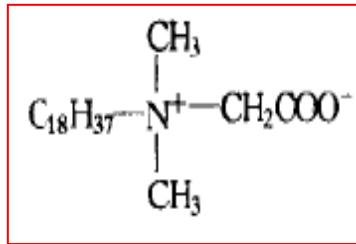
4 在基质上的吸附量、杀菌性与 pH 的关系

- 5 临界胶束浓度与碳链长度的关系
- 6 溶解度与 Krafft 温度点
- 7 表面活性剂结构对钙皂分散力的影响
- 8 去污力

(5) 两性表面活性剂的合成

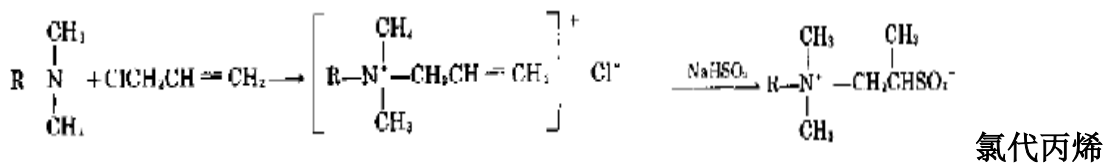
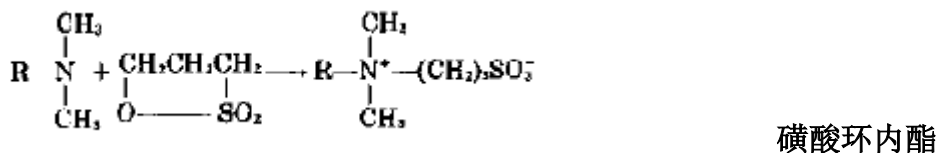
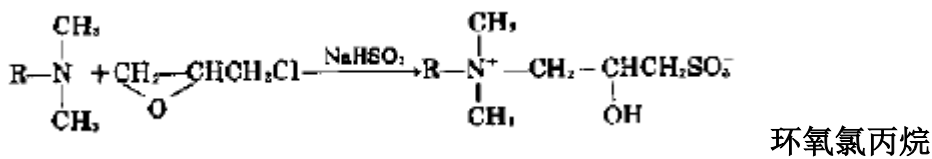
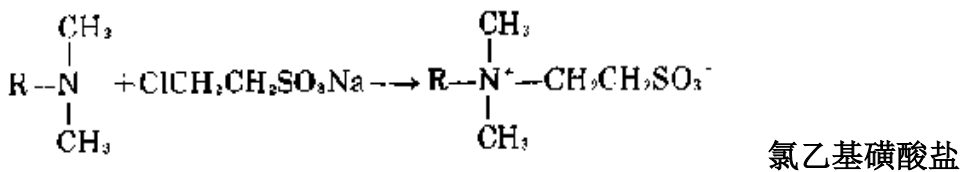
1 羧酸甜菜碱的合成

a. 氯乙酸钠法



- b. 卤代烷和氨基酸钠
- c. 卤代烷和氨基酸酯
- d. α-溴代脂肪酸与叔胺
- f. 烷基氯甲基醚与氨基酸

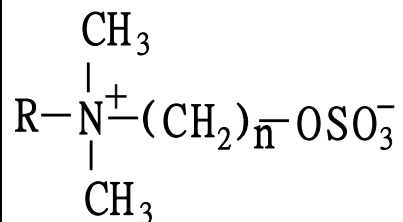
2 磺酸甜菜碱的合成



3 硫酸酯甜菜碱的合成

1 叔胺 + 氯醇 引入羟基 再硫酸酯化

2 卤代烷 + 羟基叔胺



4 咪唑啉型的合成



5 氨基酸型的合成

1 高级脂肪胺 + 丙烯酸甲酯

2 高级脂肪胺 + 丙烯腈

3 高级脂肪胺 + 氯乙酸钠

(6) 两性表面活性剂的应用(举例法)

- ◆ 洗涤剂及香波组分
- ◆ 杀菌剂
- ◆ 纤维柔软剂
- ◆ 缩绒剂
- ◆ 抗静电剂
- ◆ 金属防锈
- ◆ 电镀助剂

本讲师生互动

课堂提问及讨论：(1) 为什么两性离子表面活性剂的性质与 pH 值密切相关？

课堂讨论：1. 等电点与 pH 值的关系，

2. 归纳一下我们所学过的哪些性质受到碳链长度影响较大

本讲作业安排及课后反思

课后反思：两性表面活性剂的定义以及特性

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：简单回顾上一单元的教学内容。

本讲教学单元的参考资料

王世荣主编. 《表面活性剂化学》(第二版): 化学工业出版社, 2011, 第六章.

7.12 教学内容第十二讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	12/2	
本讲教学目标 (1) 掌握非离子表面活性剂的性质； (2) 掌握非离子表面活性剂的合成方法。						
本讲教学内容 知识点： (1) 非离子表面活性剂概述； (2) 非离子表面活性剂的特点及其影响因素； (3) 非离子表面活性剂的合成机理与合成方法。 重点： (1) 离子表面活性剂的性质； (2) 非离子表面活性剂的合成方法； 难点： (1) 非离子表面活性剂的合成机理与合成方法						
本讲教学过程及教学方法 教学方法： 多媒体教学结合书面板书，课堂提问及讨论及讨论。 教学过程： (1) 非离子表面活性剂概述 定义：非离子型表面活性剂在水溶液中不电离其亲水基主要是由具有一定数量的含氧基团（醚基或羟基）与水构成氢键实现溶解的一类表面活性剂正是这一特点决定了非离子型表面活性剂在某些方面比离子型表面活性剂优越。						
<div style="border: 1px solid red; padding: 10px; display: inline-block;"> <p>非离子表活剂</p> $\text{CH}_3\text{CH}_2 \cdots \text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ </div>						
(2) 非离子表面活性剂特点 (1) 稳定性高，不易受强电解质无机盐类存在的影响 (2) 对硬水敏感度低。不易受 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 离子影响，在硬水中使用性能好						

- (3) 不易受酸碱的影响
- (4) 与其它类型表面活性剂的相容性好
- (5) 在水和有机溶剂中皆有较好的溶解性能
- (6) 此类活性剂的产品大部分呈液态和浆态，使用方便
- (7) 随着温度的升高，很多种类的非离子表面活性剂变得不溶于水，存在“浊点”。

(3) 非离子表面活性剂的性质

- 在水中不电离，其表面活性是由中性分子体现出来的
- 具有较高的表面活性，水溶液的表面张力低，临界胶束浓度亦低于离子型表面活性剂
- 胶束聚集数大，增溶作用强
- 具有良好的乳化能力和润湿能力。

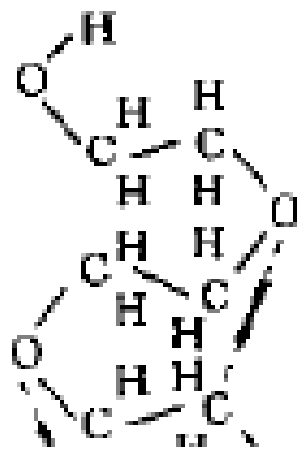
a. HLB 值

b. 浊点及亲水性

- 温度升高时，分子的热运动加剧，形成的氢键遭到破坏，亲水性降低，表面活性剂在水中的溶解度下降。
- 当温度升高到一定程度时，表面活性剂就会从溶液中析出，使原来透明的溶液变混浊，我们就称这时的温度为非离子表面活性剂的浊点（Cloud Point）

*与 krafft 点的区别？

- 离子型表面活性剂/使用温度高于 krafft 点/变澄清
- 非离子表面活性剂/使用温度低于浊点/变浑浊。



*判据：

氢键作用减弱 → 浊点低

1. 疏水基的种类；
2. 疏水基碳链的长度；
3. 亲水基的影响；
4. 添加剂的影响

c. 临界胶束浓度

- 非离子表面活性剂的临界胶束浓度一般比阴离子型表面活性剂低 1~2 个数量级

d. 表面张力

1. 疏水基官能团的影响 **极性基团使表面张力升高**
2. 亲水基的影响:随聚氧乙烯链长度的增加,即环氧乙烷加成数的增加,表面张力升高
3. 温度的影响:随温度的升高,破坏氢键,亲水性减弱,表面张力下降

e. 润湿性

1. 随碳数的增加,亲油基碳链长度的增长,即润湿性降低
2. 在疏水基相同时,环氧乙烷 EO 加成数愈多,亲水性愈强、**润湿力越差**。

f. 起泡性和洗涤性

- 聚醚型非离子表面活性剂的起泡性通常比离子型低
- 不电离,对硬水不敏感。
- 低温时,临界胶束浓度低于离子型表面活性剂,因此**低温洗涤性较好**

g. 生物降解性和毒性

(4) 合成聚氧乙烯表面活性剂的基本反应——氧乙基化反应

- 氧乙基化反应也叫环氧乙烷加成聚合反应



- RXH*代表脂肪醇等含有活泼氢原子的物质
- X 表示使氢原子致活的杂原子,如 O、N、S 等
- R 是疏水基团,如烷基、烷基芳烃、酯和醚等
- n 则代表平均聚合度

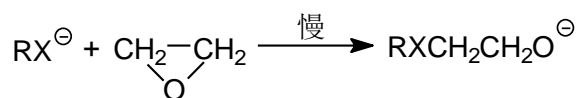
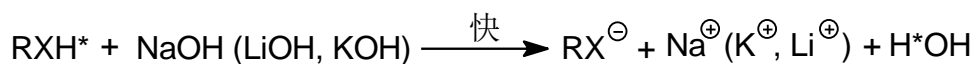
a. 反应机理

- 采用的催化剂不同,反应机理也不同
 - 多数采用碱性条件下 EO 开环加成,即碱催化的氧乙基化反应 双分子亲核取代反应 SN₂
 - 少数情况下采用酸性条件即酸催化的氧乙基化反应 单分子亲核取代反应 SN₁

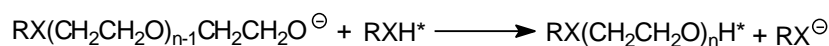
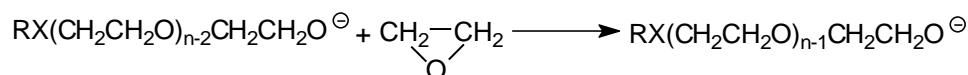
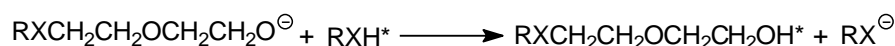
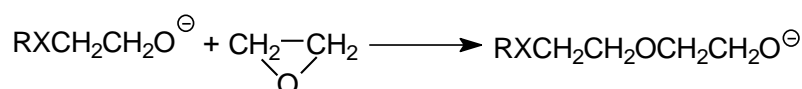
b. 采用 LiOH、NaOH、KOH 等碱作催化剂的氧乙基化反应

是工业上的常用方法，反应分为两步进行

(1) 环氧乙烷 (EO) 开环

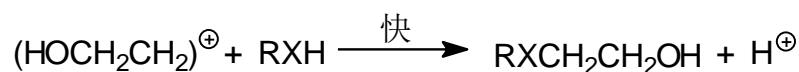
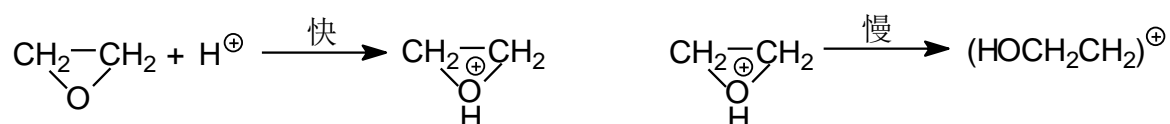


(2) 聚合



c. 采用 BF₃、SnCl₄、SnCl₅ 及质子酸作催化剂的氧乙基化反应

开环机理尚不十分清楚，多数认为是 SN₁ 型亲核取代反应



(5) 影响反应的主要因素

- ★ 环氧化物的影响: 环越小，活性越高
- ★ 含活泼氢原料的影响: 给出氢原子能力愈强，反应活性越高
- ★ 催化剂的影响
- ★ 温度的影响 温度升高，反应速度加快
- ★ 压力的影响 反应体系压力升高，环氧乙烷浓度加大，反应速度加快

本讲师生互动

课堂提问及讨论:

(1) 针对反应机理，酸碱催化剂不同，环氧乙烷的开环位置不同

本讲作业安排及课后反思

课后反思：1.非离子表面活性的结构特征、如何发挥其表面活性的？
2.这类表面活性剂主要应用在哪些方面？
3.氧乙基化反应的酸碱催化机理，影响反应的因素。

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：简单回顾上一单元的教学内容。

本讲教学单元的参考资料

王世荣主编.《表面活性剂化学》(第二版): 化学工业出版社, 2011, 第七章.

7.13 教学内容第十三讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	13/2	
本讲教学目标						
(1) 掌握碳氟表面活性剂、含硅表面活性剂的结构特点 (2) 了解特殊类型表面活性剂的合成原料中间体及合成工艺过程和应用						
本讲教学内容						
知识点: 碳氟、含硅、高分子、冠醚与反应类表面活性剂的结构性质、合成方法和应用性能。 重点和难点: 特殊类型表面活性剂的结构、合成方法和性质						
本讲教学过程及教学方法						
教学方法: 多媒体教学结合书面板书, 课堂提问及讨论。 教学过程:						
(1) 碳氟表面活性剂 <ul style="list-style-type: none"> ❖ 也叫做含氟表面活性剂 (fluorine containing surfactant)、氟化表面活性剂 (fluorinated surfactant) 或全氟表面活性剂 (perfluoro surfactant)。 ❖ 与碳氢表面活性剂的差别: <ul style="list-style-type: none"> 传统表面活性剂疏水基: 碳氢链 8~20 个碳; 碳氟表面活性剂疏水基: 碳氟链。 ❖ 由于氟原子代替氢原子, 即碳-氟键代替了碳氢键, 得到的非极性基不仅疏水, 而且疏油。 						
a. 碳氟表面活性剂的性质 <ul style="list-style-type: none"> ★ 化学稳定性和热稳定性 氟原子在碳-碳上的立体效应 ★ 溶解性 碳氟链既疏水又疏油基 ★ 表面活性 碳氟表面活性剂的表面活性强于常规的碳氢链表面活性剂 ★ 临界胶束浓度 碳氟表面活性剂临界胶束浓度较低, 比结构相似的碳氢链表面活性剂的低 10~100 倍 						
b. 碳氟表面活性剂分类						

– 阴离子型: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{CF}_2\text{OCF}(\text{CF}_3)\text{COO}^-\text{Na}^+$

– 阳离子型: $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_6\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)\cdot\text{I}^-$

离子型

– 两性型: $\text{C}_8\text{F}_{17}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_3\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$

非离子型 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{H}$

c. 碳氟表面活性剂的应用

- ★ 在高效灭火剂中的应用
- ★ 在电镀方面的应用
- ★ 在织物整理方面的应用
- ★ 作为高聚物添加剂的应用
- ★ 在感光材料中的应用

d. 碳氟表面活性剂的主要合成方法

- ❖ 碳氟表面活性剂的合成一般包括两步
 - 含氟非极性基的合成
 - 亲水基团的引入
- ❖ 碳氟表面活性剂的主要合成方法有三种
 - 电解氟化法: 电解碳氢羧酸或磺酸
 - 调聚法: 自由基聚合
 - 离子齐聚法: 阴离子聚合

(2) 含硅表面活性剂

- ❖ 与传统表面活性剂类似, 含硅表面活性剂按亲水基的结构可以分为: 阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型等四类。
- ❖ 如果按照疏水基的结构分类, 可分为硅烷基型和硅氧烷基型两类。

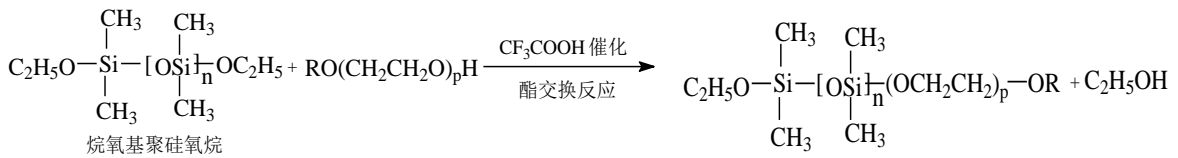
a. 合成方法

- ❖ 通常分为两步, 即含硅疏水基中间体的合成及亲水基团的引入。

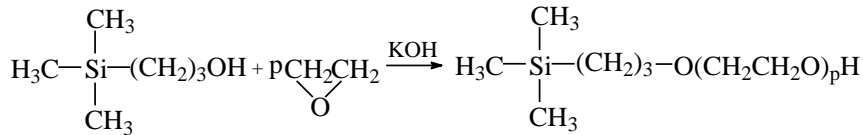
1 含硅非离子表面活性剂的合成

1. 以聚醚为原料的合成方法

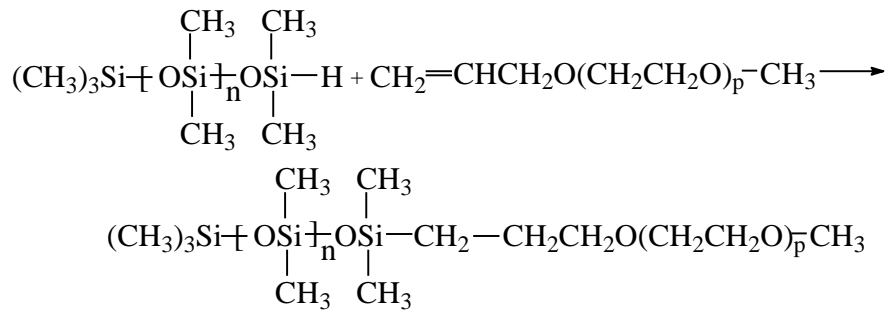
- ❖ 使用聚醚 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$ 为原料合成此类表面活性剂主要是基于酯交换反应或置换反应等。例如:



2. 通过环氧乙烷加成反应合成



3. 通过烯基聚醚的加成反应合成



(3) 含氟硅氧烷表面活性剂

含氟硅表面活性剂是普通硅氧烷表面活性剂中的部分氢原子被氟取代后得到的产品
这类物质特点：

- ❖ (1) 良好的耐热稳定性和化学稳定性
- ❖ (2) 较低的表面张力和较好的表面活性；
- ❖ (3) 合成方法比较简单，大多采用含氢硅烷与不饱和化合物加成制得；
- ❖ (4) 可用于织物的防水、防污和防油整理，制造三防产品
- ❖ (5) 具有良好的消泡作用

(4) 高分子表面活性剂

1--高分子表面活性剂的种类

表8-5 高分子表面活性剂分类表

	天然型	半合成型	合成型
阴离子型	藻酸钠 果胶酸钠 咕吨胶	羟甲基纤维素 (CMC) 羧甲基淀粉 (CMS) 甲基丙烯酸接枝淀粉	甲基丙烯酸共聚物 马来酸共聚物
阳离子型	壳聚酸	阳离子淀粉	乙烯吡啶共聚物 聚乙烯吡咯烷酮 聚乙烯亚胺
非离子型	玉米淀粉 各种淀粉	甲基纤维素 (MC) 乙基纤维素 (EC) 羟基纤维素 (HEC)	聚氧乙烯-聚氧丙烯 聚乙烯醇 (PVA) 聚乙烯醚 聚丙烯酰胺 烷基酚-甲醛缩合物的环氧乙烷加成物

2--高分子表面活性剂的特性

1. 表面活性

- ❖ 高分子表面活性剂的表面活性通常较弱，表面张力要经过很长时间才能达到恒定，降低表面、界面张力的能力并不显著；
- ❖ 相对分子量的提高，表面活性急剧下降。

2. 乳化性

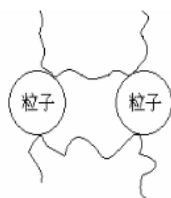
- ❖ 高分子表面活性剂的乳化能力较好，多形成稳定的乳液，用量较大时还具有很好的乳化稳定性，并可作为稳泡剂使用。

3. 胶束性质

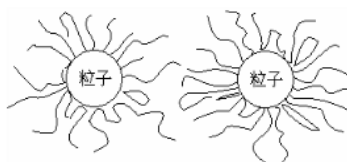
- ❖ 高分子表面活性剂一般不形成胶束。
- ❖ 在多数情况下，水溶性高分子表面活性剂形成的是胶体溶液。

4. 分散性和絮凝性

- ❖ 由于高分子表面活性剂在各种表面、界面上有很好的吸附作用，因而分散性、凝聚性均较好。
- ❖ 在低浓度时，架桥作用，发生凝聚；
- ❖ 当表面活性剂浓度较高时，隔离作用，有利分散。



凝聚作用



分散作用

5. 增稠性

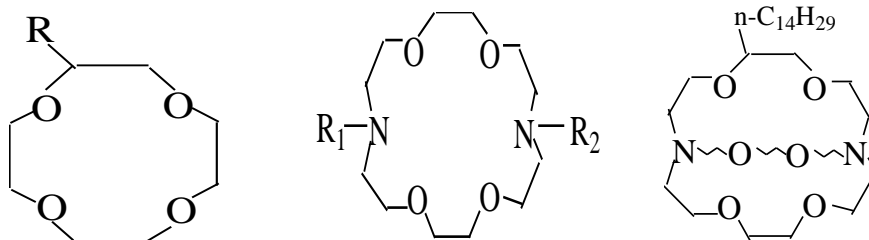
增稠性有两个含义：

- 一是利用其水溶液本身的高粘度，提高水性体系的粘度
- 二是水溶性聚合物可和水中其他物质如小分子填料、高分子助剂等发生作用，形成化学或物理结合体，导致粘度的增加

(5) 冠醚型表面活性剂

- ❖ 具有与金属离子络合，形成可溶于有机溶剂相的络合物的特性，广泛地用作“相转移催化剂”。

❖ 其基本结构为:

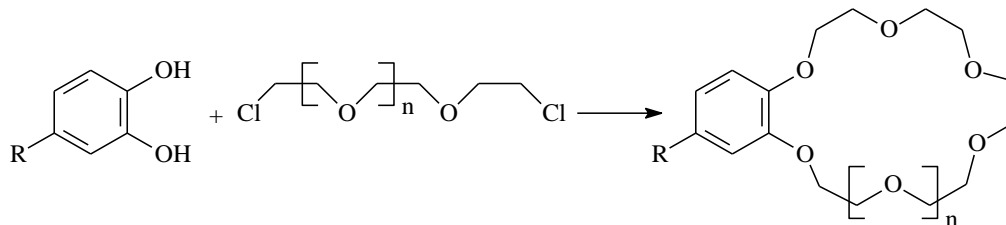


a. 冠醚型表面活性剂的性质及应用

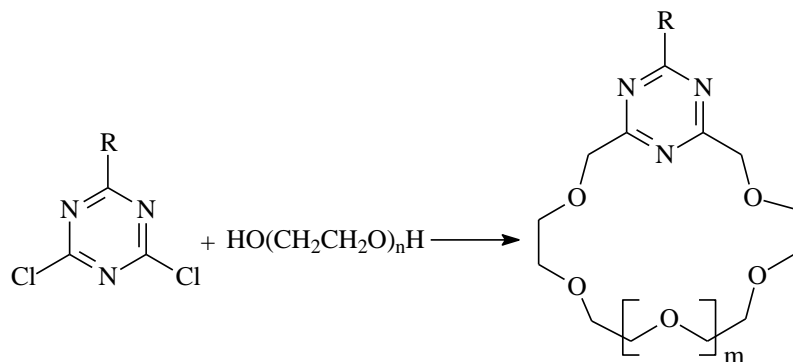
*由于分子本身具有特殊的表面活性，而且对不同的阳离子具有选择性的络合作用，广泛地应用作“相转移催化剂”。

*形成络合物之后，化合物从非离子表面活性剂转变成离子表面活性剂，而且易溶于有机溶剂中，将本来不溶于有机溶剂的金属离子带入有机相参与反应

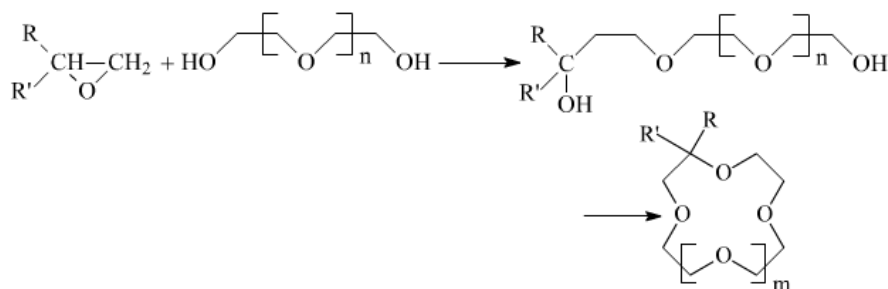
1. 由烷烃的活性端基反应成环



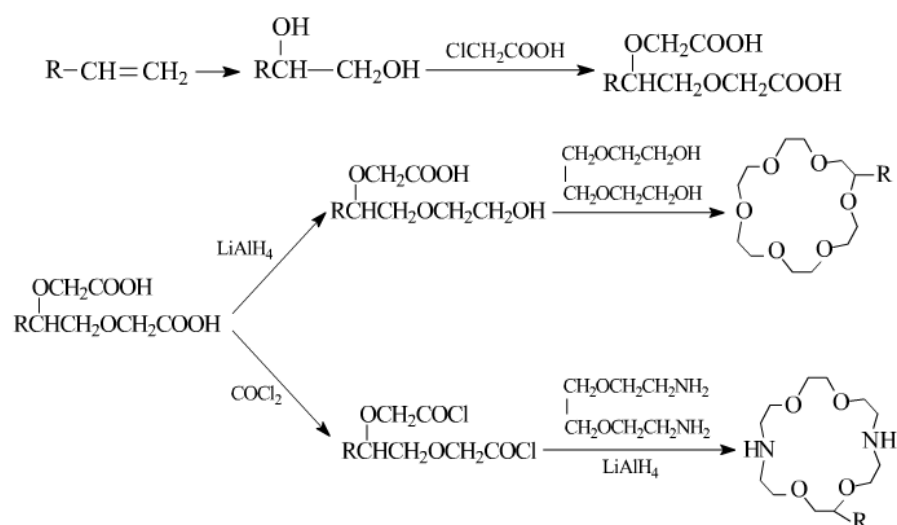
2. 由聚乙二醇合成



3. 由环氧化合物合成



3.由 α -烯烃合成



(6) 反应型表面活性剂

- ❖ 指能同纤维织物反应，使之具有柔软性、防水性、防缩性、防皱性、防虫性防霉性、防静电性的反应型表面活性剂

(7) 生物表面活性剂

- ❖ 指在一定条件下培养微生物时，在其代谢过程中分泌出的具有一定表面活性的代谢产物

本讲师生互动

课堂提问及讨论：

- (1) 冠醚类型表面活性剂作为相转移催化剂的机理是？

本讲作业安排及课后反思

课后反思：含氟表面活性剂的性质及合成方法

含硅表面活性剂的性质及合成方法

高分子表面活性剂的性质

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：回顾上一单元教学内容。

本讲教学单元的参考资料

王世荣主编.《表面活性剂化学》(第二版):化学工业出版社,2011,第八章.
王培义主编《表面活性剂——合成.性能.应用》化学工业出版社,2007,第三章

7.14 教学内容第十四讲

学院	教师姓名	课程名称	学分/学时	课程性质	课次/学时	日期
化工学院	雷英	表面活性剂	2/30	专业选修	14/2	
本讲教学目标						
1. 表面活性剂分子间的相互作用参数 2. 产生加和增效作用的判据 3. 表面活性剂的复配体系						
本讲教学内容						
知识点： 产生加和增效作用的判据；分子间的相互作用参数 重点： （1）理解协同效应，产生加和增效作用的判据						
本讲教学过程及教学方法						
教学方法： 多媒体教学结合书面板书，课堂提问及讨论。 教学过程： （1）表面活性剂分子间的相互作用参数 （课堂讲授） <ul style="list-style-type: none"> ■ 目的：产生加和增效（Synergism），也可以叫做协同效应。 ■ 即把不同类型的表面活性剂人为地混合后，得到的混合物的性能比原来单一组分的性能更加优良，也就是通常所说的“1+1>2”的效果。 ■ 表面活性剂的最基本性质 <ul style="list-style-type: none"> ■ 在表面或界面形成定向吸附 ■ 在溶液内部形成胶束 ■ 混合表面活性剂的性质 <ul style="list-style-type: none"> ■ 在表面或界面上形成混合单分子吸附层 ■ 在溶液内部形成混合胶束 ■ 无论是混合单分子吸附层还是混合胶束，两种表面活性剂分子间均存在相互作用，其相互作用的形式和大小可以用分子间相互作用参数 β 表示。 （i）分子间相互作用参数 β 的确定和含义 混合单分子吸附层的相互作用参数用 β^a 表示：						

$$\beta^\sigma = \frac{\ln(\alpha C_{12} / X_1 C_1^0)}{(1 - X_1)^2}$$

-- α -混合表面活性剂溶液中表面活性剂 1 所占的摩尔百分数，表面活性剂 2 所占的摩尔百分数（1- α ）；

-- X_1 是混合单分子吸附层中表面活性剂 1 所占的摩尔百分数，混合单分子吸附层中表面活性剂 2 所占的摩尔百分数（1- X_1 ）；

-- C_1 、 C_2 、 C_{12} 分别是两种表面活性剂及其混合物在溶液中的浓度
混合胶束 β^M ：

$$\frac{(X_2^M)^2 \ln(\alpha C_{12}^M / X_1^M C_1^M)}{(1 - X_1^M)^2 \ln[(1 - \alpha) C_{12}^M / (1 - X_1^M) C_2^M]} = 1$$

$$\beta^M = \frac{\ln(\alpha C_{12}^M / X_1^M C_1^M)}{(1 - X_1^M)^2}$$

- X_1^M 为混合胶束中表面活性剂 1 所占的摩尔百分数，则表面活性剂 2 在混合胶束中所占的摩尔百分数为（1- X_1^M ）
- C_1^M 、 C_2^M 和 C_{12}^M 分别是两种单一表面活性剂和特定组成比例下（有确定的 α 值）混合表面活性剂的临界胶束浓度

β 值和两种表面活性剂混合的自由能相关，

β 为负值表示两种分子相互吸引； β 为正值则表示两种分子相互排斥；

β 的绝对值越大，表示分子的相互作用力越强，而 β 值接近 0 时，表示这两种分子间几乎没有相互作用，近乎理想混合。 B 值一般在 +2（弱排斥）到 -40（强吸引）之间

(ii) 影响分子间相互作用参数的因素

■ 离子类型的影响

- 阴离子—阳离子 > 阴离子—两性型 > 离子型—聚氧乙烯非离子型
> 甜菜碱两性型—阳离子 > 甜菜碱两性型—聚氧乙烯非离子型
> 聚氧乙烯非离子型—聚氧乙烯非离子型

■ 疏水基团的影响

随表面活性剂疏水基碳链长度的增加， β^σ 和 β^M 变得更负，即绝对值增加，且为负值

■ 介质 pH 值的影响

溶液 pH 值低于两性表面活性剂的等电点时，活性剂分子以正离子形式存在，通过正

负电荷相互作用；

当介质的碱性或 pH 值增加，两性表面活性剂逐渐转变为电中性的分子，甚至与负离子，与阴离子表面活性剂相互作用降低。

■ 无机电解质的影响

无机电解质的加入，使得离子型表面活性剂与聚氧乙烯型非离子表面活性剂混合体系中分子间相互作用力降低

■ 温度的影响

在 40~60℃ 范围，温度升高，分子间相互作用力低

(2) 产生加和增效作用的判据

1 降低表面张力

- 加和增效作用：使溶液的表面张力降低到一定程度时，所需的两种表面活性剂的浓度之和低于单独使用复配体系中的任何一种表面活性剂所需的浓度
- 负的加和增效作用：使溶液的表面张力降低到一定程度时，所需的两种表面活性剂的浓度之和高于单独使用复配体系中的任何一种表面活性剂所需的浓度

2 形成混合胶束

- 正加和增效作用：当复配体系水溶液形成混合胶束的临界胶束浓度 C_{12M} ，低于其中任何一种单一表面活性剂的临界胶束浓度 (C_{1M} 和 C_{2M})；
- 负加和增效作用：混合物的临界胶束浓度比任何一种单一组分的高。

(3) 表面活性剂的复配体系

- 正加和增效作用：混合体系的各项表面活性增强。
- 负加和增效作用：混合体系的各项表面活性减弱。

本讲师生互动

课堂提问及讨论：

- (1) 表面活性剂复配要注意哪些问题？

本讲作业安排及课后反思

作业：本章结束，做小结。布置学生查阅资料，按时提交小论文。

课后反思：复配效果，为什么会有 $1+1>2$ 的效果？

课前准备情况及其他相关特殊要求

课前准备：本章结束。

本讲教学单元的参考资料

王世荣主编. 《表面活性剂化学》(第二版): 化学工业出版社, 2011, 第九章.

8.课程要求

8.1 学生自学要求

要求学生在课前做预习，并对学过的关联课程做复习。

8.2 课外阅读要求

要求学生复习学过的有机化学和物理化学知识，加深对表面活性剂的合成机理的了解。多阅读国内外表面活性剂行业的发展现状和化工产品应用方面的知识，了解当前表面活性剂行业存在的问题。

8.3 课堂讨论要求

教师提问，学生进行回答；学生提问，教师进行讲解。

8.4 课程实践要求

本课程主要讲述表面活性剂方法的原理，在实践方面还要结合表面活性剂实验这门课程进行。

9.课程考核方式及评分规程

9.1 出勤、作业、报告

一、出勤要求

课堂是学习的主要场所，课堂学习是学生获取知识、培养能力、提高素质的主要渠道。学生的高出勤率是创造良好学习氛围、形成良好学习风气、提高综合素质的必要条件。所以，本课程对学生的出勤做出如下具体要求：

a) 学生须按时上课。因故不能按时上课的，事先必须请假，不得事后补假。未请假或请假未准而擅自不出勤者，均以旷课论。旷课一次考勤成绩为零分；累计旷课两次者取消考试资格。

b) 学生不得迟到或无故早退，迟到或无故早退一次扣考勤成绩相应分值，迟到或无故早退累计达三次视为旷课一次，即考勤成绩为零分。

二、作业及报告要求

任课教师根据讲课内容及进度，适当布置习题作业，要求题目多样化，尽量避免布置简单套用公式的习题，学生通过完成习题来掌握本课程的知识，并达到课程教学目标的要求。在习题数量方面，建议2学时课堂教学对应1-2道习题的课后作业。

学生必须按时完成作业（报告），且须保质保量，不得抄袭，若发现雷同作业（报告），则当次作业（报告）计为零分。此外作业最好做在作业本上，要求字迹工整清晰。

出勤、作业、报告作为平时成绩的依据，出勤占 30%、作业占 50%、报告占 20%。

9.2 成绩的构成及评分规则说明

(1) 作为专业选修课：平时作业考查，期终卷面考试。

平时成绩占 30-40%，期末考试卷面成绩占 70-60%。以百分制计分，60 分为及格，满分为 100 分。上述两项成绩均以百分制记录。其中，平时成绩根据考勤、课堂互动及作业完成情况评定，任课教师可灵活掌握此三项的计分形式及其所占权重。

(2) 作为专业选修课：平时成绩占 100%。分五级制：优秀、良好、中等、及格、不及格。

9.3 考试形式及说明

本课程采取平时成绩与提交表面活性剂文献综述的小论文为主要成绩获得方式。

主要考察学生对本门课程的理论掌握和实际应用能力：

(1) 认识与记忆 ① 对表面活性剂课程中的基本概念、定义、名词的重现与复述；② 对表面活性剂课程的基础知识、基本理论的认识与记忆。

(2) 理解与判断 ① 准确理解表面活性剂课程的基本理论知识。② 能正确区分表面活性剂课程中易混淆的概念，能运用基本知识和基本理论对表面活性剂课程的一些理化检验问题做出准确的判断。

(3) 掌握与应用 ① 牢固掌握表面活性剂课程基本知识；② 牢固掌握表面活性剂课程基本理论和基本技能，并能熟练运用于表面活性剂产品的设计与开发。

本课程按照学校相关要求，成绩不合格者，须参加重修。

10. 学术诚信规定

考试作弊、协助他人作弊、杜撰数据信息、抄袭（包括抄袭他人作业、抄袭教辅资料答案）、学术剽窃，这些行为皆视为违反学术诚信，其中作弊是指任何利用或企图利用不诚实、欺诈或未经认可的手段以力图获得学分的行为；抄袭是指窃取他人的作品当作自己的，包括完全照抄他人作品和在一定程度上改变其形式或内容的行为。学术剽窃是指把他人的观点表达成自己的，而不注明引用来源的行为。

学术诚信问题零容忍，学生抄袭或其他欺诈行为一经证实，该课程成绩将被判不及格，

情节严重者将上报学校。请同学们高度重视学术诚信问题，对自己负责，严格要求自己，遵守四川理工学院相关的管理规范要求。

11 课堂规范

11.1 学生课堂纪律与礼仪：依据四川理工相关规定

11.2 任课教师课堂规范：依据四川理工相关规定

12 课程资源

12.1. 建议教材：王世荣主编、《表面活性剂化学》（第二版）。化学工业出版社，2011.

12.2. 参考书：

[1] 王培义主编《表面活性剂—合成.性能.应用》. 化学工业出版社，2007

[2] 吕彤等，《表面活性剂合成技术》. 中国纺织出版社，2009.

[3] 沈钟主编，《胶体与表面化学（第4版）》. 化学工业出版社，2012.

[4] 王军主编，《表面活性剂新应用》. 化学工业出版社，2009.

[5] 王军主编，《特种表面活性剂》. 中国纺织出版社，2007.

[6] 王军主编，《功能性表面活性剂制备与应用》. 化学工业出版社，2009.

12.3. 专业学术专著：

[1] 孙岩[等]编著《新表面活性剂》出版社：化学工业出版社.出版时间：2003

[2] Julian Eastoe, 《表面活性剂化学(中英文对照研究生教学用书)》，武汉大学出版社，2005.

12.4. 专业刊物

本课程主要相关的中文专业期刊包括：

《日用化学品科学》、《日用化学工业》、《精细化工》、《国际化工信息》、《精细与专用化学品》、《中国洗涤用品工业》等，

英文刊物包括：

journal of surfactant and detergent、colloide and surface、tenside surfactant detergent、Journal of Colloid and Interface Science、Environmental Science & Technology、Advances in Colloid and Interface Science、CHEMISTRY AND PHYSICS OF LIPIDS、The Journal of Physical Chemistry A 等

建议学有余力的学生选择其中的刊物阅读，借此拓宽自身知识面和学术视野。

12.5. 网络课程资源

北京大学表面活性剂物理化学课程：

<http://www.chem.pku.edu.cn/huangjb/bmwlhx/INDEX%202011.HTM>

中南大学精品课程：<http://netclass.csu.edu.cn/JPKC2006/China/03ziyuan/jiaoan/jg07.htm>

马喜平西南石油大学精品课程:

<http://course.jingpinke.com/details?uuid=c3c5bf4f-12b0-1000-bf42-3dcc40f31439&courseID=c3c5bf4f-12b0-1000-bf42-3dcc40f31439>.

12.6. 课外阅读资源:

中国知网, 美国化学会期刊, 英国皇家化学会期刊

13. 其他必要说明

14. 合作备忘录

14.1. 合作双方阅读课程实施大纲, 理解其内容;

14.2. 合作双方同意遵守课程实施大纲中的各项内容, 并签字。