

Synthesis and Application of
Functional Surfactants

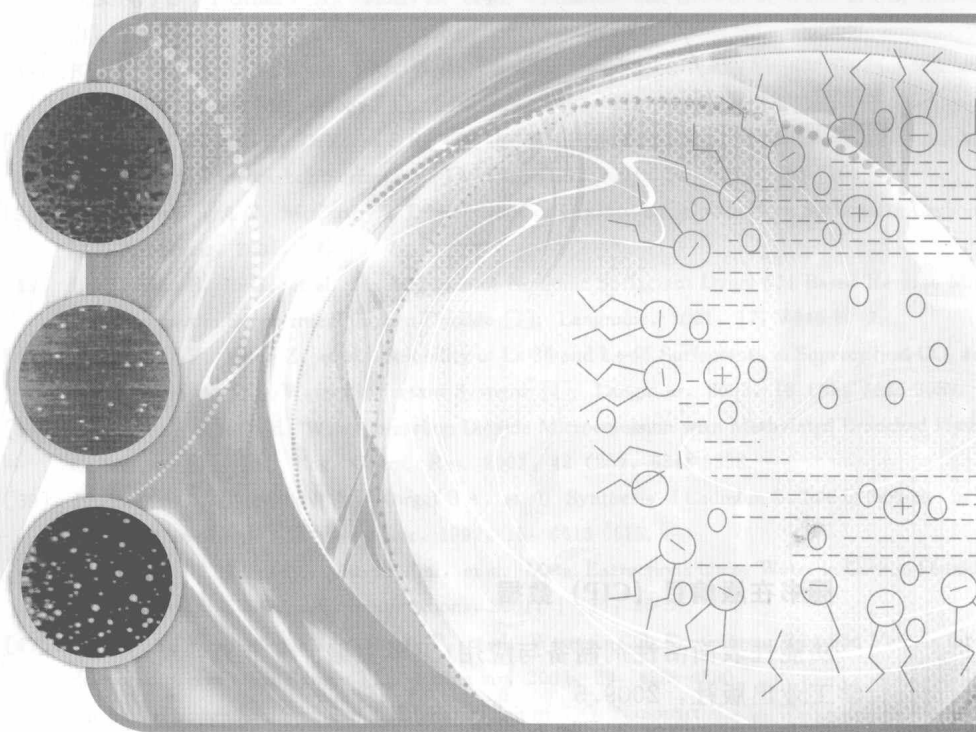
功能性表面活性剂 制备与应用

王 军 主编
杨许召 李刚森 副主编



化学工业出版社

Synthesis and Application of Functional Surfactants



功能性表面活性剂 制备与应用

王 军 主编

杨许召 李刚森 副主编



化学工业出版社

· 北 京 ·

图书在版编目 (CIP) 数据

功能性表面活性剂制备与应用/王军主编. —北京: 化学工业出版社, 2009.5

ISBN 978-7-122-04907-0

I. 功… II. 王… III. 表面活性剂-制备 IV. TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 024404 号

责任编辑: 成荣霞

文字编辑: 糜家铃

责任校对: 周梦华

装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市延风印装厂

720mm×1000mm 1/16 印张 15 字数 288 千字 2009 年 5 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

表面活性剂是一类易于附集于界面、并对界面性质及相关工艺过程产生显著影响的物质。从发展历史看，表面活性剂源于洗涤剂，但随着技术发展而脱离了洗涤剂，形成了一个独立的工业。随着表面活性剂的发展和整体工业水平的提高，表面活性剂已从日常生活中的家用洗涤与个人保护用品，进入了国民经济各个领域，如能源工业、新型材料的制备、环境工程、冶金、电子、机械、农业等领域，它是一种负载“功能”型的化工材料，有效地改进相关行业工艺，提高效率，改善产品质量、节约能源和改善环境，起着被誉为“工业味精”的助剂作用。但随着应用领域的不断扩大和深入，表面活性剂在很多情况下，仅是在某一些阶段发挥其功用，甚至它们的存在会带来一些消极影响；同时仅由亲油基和亲水基两部分构成的传统表面活性剂并不能满足某些方面应用的需要或在使用过程中存在一些不足。为了改善传统表面活性剂的不足，进一步扩大其使用范围，国内外都积极开发了许多新型的功能性表面活性剂品种。

功能性表面活性剂是指除了具有常规表面活性剂性质外，还具有一些特定结构和性质的一大类表面活性剂。与常规表面活性剂相比，功能性表面活性剂具有功能特殊、表面活性高、适用范围广、与生态环境更相容等特点。

全书共分 10 章。第 1 章介绍了功能性表面活性剂的概念、结构和基本分类；第 2 章详细介绍了可分解型表面活性剂的种类、合成、性能及应用；第 3 章详细介绍了反应型表面活性剂的分类、合成、性能及应用；第 4 章详细介绍了功能性有机硅表面活性剂的结构、合成、性能和应用；第 5 章重点介绍了螯合型表面活性剂的合成、性能及应用；第 6 章叙述了冠醚型表面活性剂的结构、合成方法、性能和应用；第 7 章介绍了生物表面活性剂的分类特性、制备途径、纯化及应用；第 8 章介绍了聚合物型表面活性剂的分类、合成方法、性能和应用；第 9 章叙述了离子液体型表面活性剂的结构、合成、性能及应用；第 10 章介绍了其他类型的功能性表面活性剂，如抗菌型和 CO_2 用表面活性剂的合成、性能和应用。

本书第 1 章、第 3 章和第 7 章由王军编写，第 6 章、第 8 章和第 9 章由杨许召编写，第 4 章和第 10 章由李刚森和赵林秀共同编写，第 2 章由王军和张真真共同编写，第 5 章由王军和石莹莹共同编写，全书由王军教授统编定稿。

书中所涉及的部分内容分别得到了河南省重点科技攻关项目（082102270006）和郑州市科技攻关项目（074SCCG23109-6）的资助，在此表示衷心的感谢。在编

写过程中，参阅了国内外众多表面活性剂研究的专著和文献，在此谨向这些专著和文献的作者表示感谢。同时，化学工业出版社给予了大力支持和帮助，在此表示诚挚的谢意。

功能性表面活性剂发展迅速，应用十分广泛，涉及学科众多。作者尽可能地使本书系统、完整和新颖，但受资料来源和我们的水平所限，书中难免有缺陷和不足，恳请读者批评指正，不吝赐教。

编 者
2009 年 3 月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 表面活性剂的发展历史	1
1.2 表面活性剂的结构与分类	2
1.2.1 表面活性剂分子的双亲结构	2
1.2.2 表面活性剂的分类	3
1.3 功能性表面活性剂的主要种类	4
1.4 表面活性剂的基本性质和作用	7
第 2 章 可分解型表面活性剂	11
2.1 可分解型表面活性剂的分类	11
2.1.1 酸分解型表面活性剂	12
2.1.2 碱分解型表面活性剂	13
2.1.3 热敏型表面活性剂	15
2.1.4 光敏型表面活性剂	16
2.2 可分解型表面活性剂的制备	16
2.2.1 烷基多苷	16
2.2.2 环状缩醛表面活性剂	18
2.2.3 环状缩酮表面活性剂	19
2.2.4 链状缩醛表面活性剂	19
2.2.5 原酸酯表面活性剂	20
2.2.6 酯基季铵盐	20
2.3 可分解型表面活性剂的性能	21
2.3.1 表面张力和临界胶束浓度	21
2.3.2 生物降解性	23
2.3.3 水解性能	25
2.4 可分解型表面活性剂的应用	26
2.4.1 在乳液聚合中的应用	26
2.4.2 在电子材料清洗中的应用	27
2.4.3 在有机合成中的应用	27

参考文献	27
------	----

第3章 反应型表面活性剂	29
--------------	----

3.1 反应型表面活性剂的分类	29
3.1.1 可聚合乳化剂	30
3.1.2 表面活性引发剂	31
3.1.3 表面活性链转移剂	31
3.1.4 表面活性交联剂	32
3.1.5 表面活性修饰剂	32
3.2 反应型表面活性剂的制备	32
3.2.1 阴离子型可聚合乳化剂	32
3.2.2 阳离子型可聚合乳化剂	36
3.2.3 非离子型可聚合乳化剂	38
3.2.4 两性离子可聚合乳化剂	40
3.3 反应型表面活性剂的性能	40
3.3.1 表面活性	40
3.3.2 反应活性	43
3.4 反应型表面活性剂的应用	46
3.4.1 乳液聚合乳化剂	46
3.4.2 乳液聚合引发剂	50
3.4.3 乳液聚合链转移剂	51
3.4.4 表面修饰剂	51
3.4.5 乳液漆交联剂	53
3.4.6 其他应用	53
参考文献	54

第4章 功能性有机硅表面活性剂	56
-----------------	----

4.1 有机硅表面活性剂的分类	56
4.1.1 按离子类型分类	56
4.1.2 按结构分类	57
4.1.3 按有机硅基团分类	58
4.2 有机硅表面活性剂的制备	59
4.2.1 阴离子型有机硅表面活性剂	59
4.2.2 阳离子型有机硅表面活性剂	59
4.2.3 两性离子有机硅表面活性剂	60
4.2.4 非离子型有机硅表面活性剂	62
4.2.5 三硅氧烷表面活性剂	63
4.2.6 Gemini 型有机硅表面活性剂	64

4.3 有机硅表面活性剂的性能	65
4.3.1 界面性能	65
4.3.2 聚集性和相行为	68
4.3.3 超润湿性	69
4.3.4 稳定乳液的能力	69
4.4 有机硅表面活性剂的应用	70
4.4.1 在化妆品中的应用	70
4.4.2 在纺织工业中的应用	71
4.4.3 在聚合物方面的应用	73
4.4.4 在涂料工业中的应用	75
4.4.5 在油田中的应用	75
4.4.6 在农药增效剂中的应用	76
参考文献	77

第5章 螯合型表面活性剂

79

5.1 螯合型表面活性剂的分类	79
5.1.1 乙二胺衍生物	79
5.1.2 氨基三乙酸衍生物	80
5.1.3 柠檬酸衍生物	80
5.1.4 冠醚衍生物	80
5.1.5 其他螯合型表面活性剂	80
5.2 螯合型表面活性剂的制备	81
5.2.1 乙二胺三乙酸为母体的螯合型表面活性剂	81
5.2.2 柠檬酸酯类螯合型表面活性剂	86
5.2.3 其他螯合型表面活性剂	88
5.3 螯合型表面活性剂的性能	88
5.3.1 溶解度	89
5.3.2 表面活性和泡沫性能	89
5.3.3 螯合能力	91
5.3.4 乳化力和去污力	92
5.3.5 防腐性	93
5.3.6 毒性和生物降解性	94
5.3.7 配伍性	95
5.4 螯合型表面活性剂的应用	97
5.4.1 在洗涤剂中的应用	97
5.4.2 在个人保护用品中的应用	98
5.4.3 在金属的清洗和抛光中的应用	99

5.4.4 在工业中的应用	99
5.4.5 在农牧业中的应用	100
5.4.6 在垃圾焚烧飞灰改性中的应用	100
5.4.7 在改善磁流变液稳定性中的应用	101
参考文献	101

第6章 冠醚型表面活性剂 104

6.1 冠醚化合物的命名和分类	104
6.1.1 冠醚化合物的命名	104
6.1.2 冠醚化合物的分类	104
6.2 冠醚型表面活性剂的制备	107
6.2.1 冠醚的直接侧链化	107
6.2.2 通过末端活性基团逐步反应成环	109
6.3 冠醚型表面活性剂的性能	115
6.3.1 表面活性	115
6.3.2 配位性	118
6.4 冠醚型表面活性剂的应用	120
6.4.1 在有机合成中的应用	120
6.4.2 在离子选择性电极中的应用	122
6.4.3 在模拟膜结构中的应用	122
6.4.4 在膜分离中的应用	123
6.4.5 在生命领域中的应用	124
参考文献	124

第7章 生物表面活性剂 127

7.1 生物表面活性剂的分类和品种	127
7.1.1 生物表面活性剂的分类	127
7.1.2 生物表面活性剂的主要品种	128
7.2 生物表面活性剂的制备	134
7.2.1 微生物发酵法	134
7.2.2 酶法合成	137
7.2.3 从动植物材料中提取	140
7.3 生物表面活性剂的纯化	140
7.4 生物表面活性剂的性能	142
7.4.1 优于化学合成表面活性剂的特性	142
7.4.2 表面活性	142
7.4.3 热稳定性及化学稳定性	143
7.4.4 生理学功能	143

7.5 生物表面活性剂的应用·····	144
7.5.1 在食品工业中的应用·····	144
7.5.2 在修复重金属污染中的应用·····	145
7.5.3 在石油工业中的应用·····	146
7.5.4 在石油污染生物修复技术中的应用·····	148
7.5.5 在矿物浮选中的应用·····	149
7.5.6 在造纸工业中的应用·····	149
7.5.7 在生物医疗中的应用·····	150
参考文献·····	151

第8章 聚合物型表面活性剂

153

8.1 聚合物型表面活性剂的分类·····	153
8.2 聚合物型表面活性剂的制备·····	154
8.2.1 单体聚合反应·····	154
8.2.2 合成聚合物的化学改性·····	159
8.2.3 天然高分子产物的化学改性·····	161
8.3 聚合物型表面活性剂的性能·····	165
8.3.1 特性与功能·····	165
8.3.2 溶液的性能·····	166
8.4 聚合物型表面活性剂的应用·····	171
8.4.1 在能源工业中的应用·····	172
8.4.2 在建材工业中的应用·····	173
8.4.3 在农药行业中的应用·····	175
8.4.4 在废水处理中的应用·····	177
8.4.5 在造纸工业中的应用·····	178
8.4.6 在乳液聚合中的应用·····	179
参考文献·····	180

第9章 离子液体型表面活性剂

184

9.1 离子液体型表面活性剂的分类·····	184
9.2 离子液体型表面活性剂的制备·····	185
9.2.1 单核阳离子型表面活性剂·····	185
9.2.2 双核阳离子型表面活性剂·····	188
9.3 离子液体型表面活性剂的性能·····	190
9.3.1 物化性能·····	190
9.3.2 表界面性能·····	191
9.3.3 表面张力·····	195
9.4 离子液体型表面活性剂的应用·····	198

参考文献 200

第 10 章 其他功能性表面活性剂 203

10.1 抗菌型表面活性剂 203

 10.1.1 抗菌型表面活性剂的制备 203

 10.1.2 抗菌型表面活性剂的性能 208

 10.1.3 抗菌型表面活性剂的应用 213

10.2 超临界二氧化碳微乳体系用表面活性剂 218

 10.2.1 二氧化碳用表面活性剂的特征 218

 10.2.2 二氧化碳用表面活性剂的结构及性能 219

 10.2.3 表面活性剂对形成超临界二氧化碳微乳液的影响 223

 10.2.4 超临界二氧化碳微乳液的应用 224

参考文献 227

第 1 章

绪 论

1.1 表面活性剂的发展历史

从历史的角度看,表面活性剂在某种意义上讲,是肥皂/清洗剂/洗涤剂的同义词,因为五千年来表面活性剂的历史一直被这种产品分类和主题所统治。在合成洗涤剂尚未问世的一段漫长的岁月里,肥皂一直和人类的生活相依相伴。肥皂是历史极其悠久、至今仍被广泛使用的油脂化学制品,它的起源可以追溯到公元前 2800 多年。制皂工业发展的黄金时期始于碱的开发。19 世纪初,法国化学家尼古拉·路布兰和比利时化学家苏尔维发明了以食盐、石灰和氨为原料制造纯碱的方法。由于所有的油脂都可以作肥皂,扩大了制皂原料的品种,加上烧碱工业、制皂设备和工艺技术的改进,使肥皂生产成本降低、质量提高,肥皂工业迅猛发展。

肥皂的生产在很大程度上决定于油脂的资源,而油脂又是人们重要副食品之一。在战争时期或在农业歉收的情况下,油脂来源受到影响,肥皂产量就要降低。为了摆脱农业原料的束缚,早在第一次世界大战之前,人们就试图用非农业原料生产洗涤剂,这就是合成洗涤剂的开端。1925 年,德国开始合成洗涤剂的工业性生产。1935 年,美国的 National Aniline 公司研制出烷基苯磺酸,真正引起了世人对合成表面活性剂的注意。随后各种表面活性剂先后从实验室规模发展成大规模商业生产,生产能力不断扩大。诺贝尔奖获得者皮埃尔-吉勒·德热纳 (Pierre-Gilles de Gennes) 认为 20 世纪 50 年代早期至 70 年代中期是表面活性剂发展的黄金时代。这时期也是人们狂热地研制新型表面活性剂品种并很快转变成商业生产的年代。随着表面活性剂新品种的不断开发,表面活性剂的品种和产量快速增大,同时表面活性剂的应用范围也从洗涤剂延伸到工农业各个领域,逐渐使表面活性剂从洗涤剂中独立出来,形成了一种新的功能性精细化工产品。

因此,从发展历史看,表面活性剂是源于洗涤剂,但随着技术发展而脱离了洗涤剂,形成了一个独立的工业。随着表面活性剂的发展和整体工业水平的提高,表面活性剂已从日常生活中的家用洗涤与个人保护用品,进入了国民经济各个领域和国家支柱产业,如能源工业、新型材料的制备、环境工程、冶金、电子、机械、农业等各个领域,它是一种负载“功能”型化工材料,有效地改进相关行业工艺,提高效率,改善产品质量、节约能源和改善环境,起着被誉为“工业味精”的助剂作用。近年来,已发展成为精细化学工业的一个重要门类。

目前,全世界表面活性剂的品种已经接近 20000 种,产量超过了 1200 万吨。

从世界范围看,大约 50%的表面活性剂应用于工农业各个领域,只有不到 50%的表面活性剂应用于家庭洗涤和个人保护用品,特别在发达国家,如美国和西欧,超过 60%的表面活性剂应用于工农业。我国表面活性剂的品种也超过了 3000 种,产量超过了 150 万吨,40%左右应用于工农业,在工业领域的应用正在不断扩大和深入。

随着科学技术的进步,表面活性剂的应用领域不断扩大,特别是开发高性能材料、复合材料、高性能树脂、生命科学、宇宙海洋科学、环境科学、新能源及资源的方面,发现在很多情况下,表面活性剂仅是在某一些阶段发挥其功用,在以后的阶段里也许不再需要它们,甚至它们的存在会带来一些消极影响;同时仅由亲油基和亲水基两部分构成的传统表面活性剂并不能满足某些方面应用的需要或在使用过程中存在一些不足。为了克服这种问题,改善传统表面活性剂的不足,进一步扩大其使用范围,国内外都积极开发了许多新型的功能性表面活性剂品种,使表面活性剂工业出现了崭新的面貌。

功能性表面活性剂是一类带有某种活性官能团的表面活性剂,它除了普通表面活性剂所具有的一般性质外,还具有一些特定结构和性质。例如,功能性表面活性剂的一些活性官能团还能与纺织品、橡胶、塑料等多种材料发生化学反应,形成化学键,使其与这些材料表面牢固结合,从而改变材料的表面性能,并赋予其崭新的功能。功能性表面活性剂是指除了具有常规表面活性剂外的一大类表面活性剂。与常规表面活性剂比较,功能性表面活性剂具有功能特殊、表面活性高、适用范围广与生态环境更相容等特点。

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,所以也称双亲分子。但不一定具有两亲结构的分子都是表面活性剂。比如乙酸钠(CH_3COONa)、丙酸钠($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$)和丁酸钠($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COONa}$)等分子中的碳氢链都比较短,这些酸都能完全溶于水,几乎无疏水性,虽然分子中含有亲油基,但不能称为表面活性剂。另一方面,如果分子中的碳氢链太长,当碳原子数增大到一定程度时,物质就变得不能溶于水,这种情况下也无表面活性可言,其中的碳原子数效应在 8~20 之间,这时两亲分子才具有表面活性,才能称之为表面活性剂。

(1) 疏水基 表面活性剂的疏水基主要为烃类,来自油脂化学制品或石油化学制品,烃类有饱和烃和不饱和烃,饱和烃包括直链烷烃、支链烷烃和环烷烃,其碳原子数大都在 8~20 范围内;不饱和烃包括脂肪族和芳香族,双键和三键有弱亲水基作用,有助于降低分子的结晶性。其他疏水基还有脂肪醇、烷基酚、含

氟或含硅以及其他元素的原子团,含萜类的松香化合物,高分子聚氧丙烯化合物等。

(2) 亲水基 亲水基种类很多,有离子型(阴、阳、两性)及非离子型两大类,主要的亲水基有下列几种:

磺酸盐	$\text{RSO}_3^- \text{M}^+$
硫酸酯盐	$\text{RSO}_4^- \text{M}^+$
羧酸盐	$\text{RCOO}^- \text{M}^+$
磷酸酯盐	$\text{RPO}_4^- \text{M}^+$
胺盐	$\text{R}_x \text{H}_y \text{N}^+ \text{X}^- \quad (x=1\sim 3, y=3\sim 1)$
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)	$\text{ROCH}_2 \text{CH}_2 (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_n \text{OH}$
蔗糖	$\text{ROC}_6 \text{H}_7 \text{O} (\text{OH})_3 \text{OC}_6 \text{H}_7 (\text{OH})_4$

1.2.2 表面活性剂的分类

目前表面活性剂的种类大约 20000 余种,根据读者关注的重点不一样,可以对表面活性剂进行不同的分类。

(1) 按表面活性剂的用途分类 可分为乳化剂、润湿剂、发泡剂、分散剂、凝聚剂、去污剂、破乳剂、抗静电剂等。此分类突出了表面活性剂的用途,适合工业界实际应用中选取表面活性剂,但没有显示表面活性剂的化学结构,同一结构的表面活性剂在不同体系时的作用也不一样。

(2) 按表面活性剂分子在水中是否离解分类 可分为阴离子、阳离子、非离子和两性四大类(见图 1-1)。此方法的优点是反映出化学结构与性能的一些关系,但与实际使用性能关系不明确。

(3) 按表面活性剂的组成结构分类 可分为常规表面活性剂和特种表面活性剂。表面活性剂中无论种类和产量,最大的是由 C、H 组成的亲油基和由含 O、N、S 等元素组成的亲水基直接连接所形成的常规表面活性剂,许多著作对它们进行了详细介绍。与此相对应的是结构特殊、含有其他元素、产量小、性能独特的表面活性剂,人们把它们称之为特种表面活性剂。

(4) 按表面活性剂的性能特点分类 可分为常规表面活性剂和功能性表面活性剂。人们经常接触的常规表面活性剂一般都具有基本的表面性能,如降低表面张力,聚集形成胶束,润湿、乳化、分散等。但一些新型表面活性剂,带有某种活性官能团的表面活性剂,它除了普通表面活性剂所具有的一般性质外,还具有一些特定结构和性质。它们在某些方面表现出一些特有的功能性,如可反应性、杀菌性、螯合和金属离子等,人们把它们称之为功能性表面活性剂。

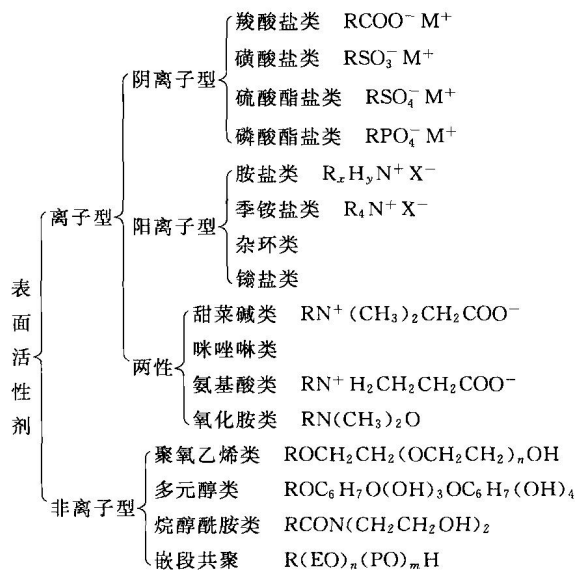


图 1-1 表面活性剂的分类

1.3 功能性表面活性剂的主要种类

功能性表面活性剂是指具有某种特定功能的新型表面活性剂，如可分解型、反应型、螯合型、冠醚型、聚合物型、生物型表面活性剂等。

(1) 可分解型表面活性剂 可分解型表面活性剂是指含有在一定条件下可以分解的弱键，如在酸、碱、热及光照等条件下，可分解为小分子，进而容易生物降解的表面活性剂。可分解型表面活性剂按分解的方式可分为：酸分解型、碱分解型、热敏型和光敏型等，按可分解官能团可分为缩醛型、缩酮型、原甲酸酯类、有机硅型、聚乙烯基醚-聚(N-酰基烯胺)嵌段共聚物和亚磺酸盐类。

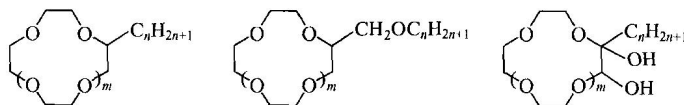
(2) 反应型表面活性剂 反应型表面活性剂是通过将双键引入到表面活性剂分子结构中，带有反应基团，它能与所吸附的基体发生化学反应，从而永久地键合到基体表面，对基体起表面活性作用，同时也成了基体的一部分，它可以解决许多传统表面活性剂的不足。根据反应基团类型及应用范围的不同，可将反应型表面活性剂分为可聚合乳化剂、表面活性引发剂、表面活性链转移剂、表面活性交联剂、表面活性修饰剂。

(3) 功能性有机硅表面活性剂 有机硅表面活性剂是表面活性剂中一类具有特殊功能的品种，主要指以聚二甲基硅氧烷为其疏水主链，在中间位或端位连接一个或多个有机极性基团而构成的一类表面活性剂。由于甲基硅氧烷分子间亲和力小，极易扩展，而自身的表面张力比相应的烃类的表面张力小，使其具有了很好的表面活性效果。它是近几年来出现的一种新型功能性表面活性剂，有非常好的表面

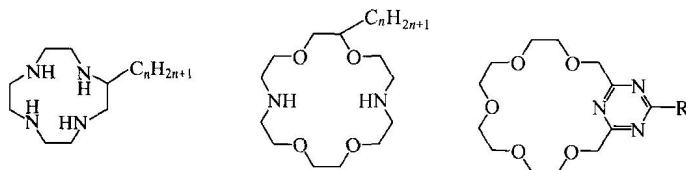
活性,可以显著地将水的表面张力值降低至约 21mN/m 。按照表面活性剂中亲水基的离子类型,有机硅表面活性剂和常规表面活性剂一样,可以分为四类,即有机硅阴离子表面活性剂、有机硅阳离子表面活性剂、有机硅两性表面活性剂和有机硅非离子表面活性剂。

(4) 螯合型表面活性剂 螯合型表面活性剂就是结合螯合结构与表面活性剂结构而设计合成出来的一种新型的功能性表面活性剂,其分子中含有一个长碳链烷基和几个相邻羧基结构的离子型亲水基。它除了具有一般表面活性剂的性质外,还能够对多价金属离子具有螯合作用。主要是以优良螯合剂——乙二胺四乙酸为母体进行合成制备。

(5) 冠醚型表面活性剂 冠醚型表面活性剂是在环状聚氧乙烯 (cyclic polyoxyethylene, 即冠醚) 的环上引入亲油基得到的一类具有选择性配合阳离子、且具有表面活性及能形成胶束等复合性能的两亲化合物。如:



除此以外,冠醚环上的氧原子部分或全部被氮原子所取代,则形成了氮杂表面活性冠醚。亲油基团或连接在氮原子上,或连接在碳原子上。另一类氮杂冠醚的氮原子是由杂环化合物提供的。例如:



(6) 生物型表面活性剂 生物型表面活性剂 (biosurfactants, 简称 BS) 是指由细菌、酵母和真菌等多种微生物产生的、具有表面活性剂特征的化合物。微生物在代谢过程中常分泌出一些具有表面活性的代谢产物,它们与一般表面活性剂分子在结构上类似:具有两亲性,存在着非极性的亲油基团和极性的亲水基团,其中非极性基团大多数为脂肪烃链;极性部分则多种多样,如脂肪酸的羧基、单或双磷酸酯基团、多羟基基团或糖、多糖、缩氨酸,这些物质是微生物细胞的组成部分,并在一定条件下可分泌到细胞体外 (见图 1-2)。

(7) 聚合物型表面活性剂 聚合物型表面活性剂,有时也叫双亲性聚合物,是指分子量达到某种程度以上 (一般为 $10^3 \sim 10^6$) 又有一定表面活性的物质。聚合物型表面活性剂按结构可分为均聚物 (homopolymers)、无规共聚物 (random copolymers)、梳型共聚物 (comb copolymers)、嵌段共聚物 (block copolymers)、聚电解质 (polyelectrolytes)。

(8) 离子液体型表面活性剂 离子液体 (ionic liquids, ILs) 是指一类在室温或接近室温下呈液态的熔盐物质,它只含阴、阳离子而不含有任何分子组分,通常



图 1-2 生物型表面活性剂分类

由体积相对较大、不对称的有机正离子和体积相对较小的有机或无机负离子组合而成，通常也称为室温离子液体。可以在阴阳离子中引入一个或多个官能团，或离子液体本身具有特定的结构而赋予或使得离子液体具有某种特殊功能或特性，离子液体型表面活性剂作为一种功能性的离子液体，其疏水侧链与亲水头部具有双亲特性，离子液体型表面活性剂极性/亲水性/亲油性可以通过选择合适的阴、阳离子来进行调整，研究它们的合成与性能，一方面可以补充表面活性剂的新品种，另一方面可以扩大离子液体型表面活性剂应用的新途径。

(9) 抗菌性表面活性剂 具有抗菌性能的表面活性剂一般分为两类，其中之一为阳离子表面活性剂如季铵盐、季磷盐、吡啶盐等阳离子型表面活性剂；另一种为天然物及其改性表面活性剂，如氨基酸型两性表面活性剂和壳聚糖改性类表面活性剂。阳离子型抗菌表面活性剂一般分为季铵盐型、季磷盐型和杂环型阳离子表面活性剂。季铵盐类表面活性剂都含有一个离子化的季氮原子是其重要标志，季磷盐类表面活性剂与季铵盐有类似的结构，只是用含磷的阳离子代替含氮的阳离子，而且一般情况下季磷盐比季铵盐的抗菌性能高。杂环类阳离子表面活性剂指的是季氮原子为咪唑、吡啶等杂环化合物上的氮原子。

(10) 二氧化碳用表面活性剂 根据分子设计原理，通过在表面活性剂尾链上引入具有低溶解度参数、低极化度和 Lewis 碱等功能性基团，合成有利于尾链- CO_2 间相互作用的表面活性剂，其中二甲基硅氧烷、六氟氧丙烯、全氟烷基、炔丙醇基、聚氧丙烯基、氟取代丙烯酸酯等被认为是较好的具有 CO_2 亲和性的基团。主要有两类：①含氟类表面活性剂；②不含氟类表面活性剂。