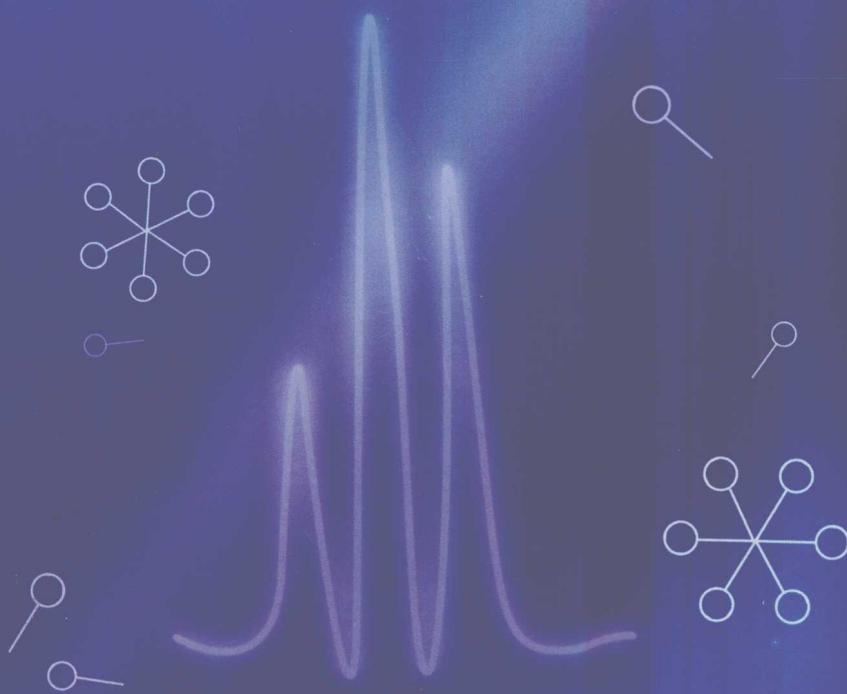


高等学校教材

# 表面活性剂 在分析化学和环境上的应用

孙 宏 主 编



哈尔滨地图出版社

高 等 学 校 教 材

# 表面活性剂在分析化学和环境上的应用

BIAOMIAN HUOXINGJI ZAI FENXI HUAXUE HE HUANJING SHANG DE YINGYONG

主 编 孙 宏  
副主编 张 泽 弥春霞

哈尔滨地图出版社  
•哈尔滨•

## 图书在版编目 (C I P) 数据

表面活性剂在分析化学和环境上的应用 / 孙宏主编。  
哈尔滨：哈尔滨地图出版社， 2006. 1

ISBN 7 - 80717 - 313 - 0

I . 表 . . . II . 孙 . . . III . ① 表面活性剂 - 应用 - 分析化学 ② 表面活性剂 - 应用 - 环境污染 - 污染防治  
IV . ① 065 ② X5

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2006) 第 040363 号

哈尔滨地图出版社出版发行

(地址：哈尔滨市南岗区测绘路 2 号 邮编：150086)

哈尔滨市民强印刷厂

开本： 850 mm×1 168 mm 1/32 印张：8.625 字数：260 千字

2006 年 1 月第 1 版 2006 年 1 月第 1 次印刷

印数：1~1 000 定价：27.00 元

## 前　　言

表面活性剂广泛应用于日化、食品、医药、水处理、纺织、油田、采矿、金属和能源等工业领域，它从不同渠道进入环境中。因此，研究表面活性剂与环境和生物体中的无机离子、有机物、生物大分子的相互作用，利用这些反应建立一种简便、快速的分析方法以及进一步了解表面活性剂环境安全性和转化规律，具有重要的意义。本书适于普通高校学生学习使用，对分析检验、环境和生物工程技术人员了解、应用表面活性剂也有很大帮助。

教材内容共分十章，依次为：第一章表面活性剂的概论；第二章表面活性剂应用理论基础；第三章至六章表面活性剂在光谱分析、电化学分析、色谱分析和样品分离和富集中的应用；第七章表面活性剂的安全性与环境影响；第八章表面活性剂在水处理中的应用；第九章表面活性剂在环境污染修复中的应用；第十章表面活性剂污水处理技术。

本教材第一章至第六章、第八章由孙宏编写，第十章由张泽编写，第七章、第九章由弥春霞编写。

由于编者水平有限，时间仓促，教材涉及内容较为广泛，错误和不妥之处恳请读者批评指正。

编　者  
2006年1月

# 目 录

<b>第一章 表面活性剂概论</b>	1
第一节 表面活性和表面活性剂的概念	1
第二节 表面活性剂的分类、性质及用途	3
第三节 表面活性剂的溶液	25
<b>第二章 表面活性剂的应用理论基础</b>	30
第一节 表面活性剂的结构	30
第二节 表面活性剂的作用原理	32
<b>第三章 表面活性剂在光谱分析中的应用</b>	41
第一节 紫外-可见吸收光谱法 (UV-VIS)	41
第二节 共振光散射光谱法 (RRS)	51
第三节 分子荧光光谱法 (MF)	55
第四节 磷光光谱法 (MP)	63
第五节 化学发光分析法 (CL)	66
第六节 原子吸收光谱法 (AAS)	74
<b>第四章 表面活性剂在电化学分析中的应用</b>	85
第一节 极谱分析法	85
第二节 伏安分析法	90
第三节 表面活性剂在化学修饰电极上的应用	95
<b>第五章 表面活性剂在色谱分析中的应用</b>	101
第一节 色谱分析概论	101
第二节 胶束色谱法	105
第三节 胶束电动力学色谱 (MEKC)	113
第四节 毛细管微乳液电动色谱 (MEEKC)	130
<b>第六章 表面活性剂在样品分离和富集上的应用</b>	138
第一节 浮选分离技术	138
第二节 析相分离技术	145
第三节 乳状液膜分离技术	153
第四节 膜分离技术	162
<b>第七章 表面活性剂的安全性与环境影响</b>	172
第一节 表面活性剂的安全性	172
第二节 表面活性剂的毒性	173
第三节 表面活性剂在环境中和生物体内的累积	181

第四节	表面活性剂的生物降解	182
第五节	表面活性剂的生物降解性构效关系	190
<b>第八章 表面活性剂在水处理中的应用</b>		<b>194</b>
第一节	水处理中的表面活性剂种类和作用	194
第二节	表面活性剂在给水和循环水处理中的应用	200
第三节	表面活性剂在有机废水处理中的应用	203
第四节	表面活性剂在重金属污水处理中的应用	214
<b>第九章 表面活性剂在环境污染修复中的应用</b>		<b>224</b>
第一节	有机污染物在土壤中吸附/脱附行为	224
第二节	表面活性剂增效修复作用	230
第三节	表面活性剂增效修复技术的应用	234
<b>第十章 表面活性剂污水处理技术</b>		<b>246</b>
第一节	国家水质标准中表面活性剂含量	246
第二节	生物降解法	247
第三节	物理化学方法	255

# 第一章 表面活性剂概论

## 第一节 表面活性和表面活性剂的概念

### 一、表面活性剂

一切液体，在一定条件下都有一定的表面张力，水也不例外。当我们把某一物质溶于水后，发现水的表面张力发生了变化，并且随着溶质浓度的增加而有着不同的变化情况。表面张力随溶质浓度而变化的规律，大致有三种类型：

第一种类型是水的表面张力随着溶质浓度的增加而增高，且近于直线上升。如 NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KOH, NH<sub>4</sub>Cl, KNO<sub>3</sub> 等无机盐类以及蔗糖、甘露醇等多羟基有机物溶于水时就为此种情况。

第二种类型是水的表面张力随着溶质浓度的增加而降低。如绝大部分醇、醛、酸、酯等有机物溶于水时就为此种情况。

第三种类型是开始溶质的浓度很稀时，溶液表面张力急剧下降，至一定浓度后，表面张力变化不大，在有些情形下，表面张力下降至一最低点后，反而缓慢上升。如肥皂、8 碳以上直链有机酸和有机碱的金属盐、高碳直链烷基硫酸盐或磺酸盐以及苯磺酸盐等的水溶液属于此类。在室温时，肥皂和洗涤剂的浓度在 0.2% 时，可使水的表面张力从约  $72 \times 10^{-5}$  N/cm 降至  $30 \times 10^{-5}$  N/cm 以下。

如果根据物质溶于水后，对水表面张力影响的大小进行分类，则化合物可分为两类：能显著降低水的表面张力的物质称为表面活性物质或表面活性剂，它们所具有的这种特性称为表面活性；能使水的表面张力升高或略微降低的物质，称为非表面活性物质。

### 二、表面活性剂的特性

表面活性物质是有机分子在溶剂中的浓度较低时，它们易吸附于界面从而明显改变界面的物理性质。界面一般是指液/液、固/液和气/液界面，也称表面。这种吸附行为决定于溶剂的性质和表面活性剂的化学结构。表面活性剂分子在分子结构中同时含有极性和非

极性基团即两亲性质，当两亲分子位于界面处时疏液部分向外伸出溶剂表面，而亲液部分仍保留在溶液中。水是最常用的溶剂，也是工业中和科研领域中最常见的液体，因而表面活性剂两亲部分可以看作是亲水部分和疏水部分，即头基和尾基。

吸附与能量变化有关，因为吸附在界面上的表面活性剂分子比体相中的表面活性剂分子自由能要低，因而表面活性剂在界面液/液或气/液的富集是一个自发的过程，并且会导致界面表面张力的下降。然而许多物质都有这样的性质，长碳链的醇具有表面活性，如正己醇和十二醇，但是不能称它们为表面活性剂，真正的表面活性剂能够在界面（这里指空气/水或者油/水界面）定向地形成单分子层，更重要的是能够在溶液中形成自组装结构胶束，同时它们具有乳化、扩散、润湿、发泡或者去污等性质，而不同于普通的表面活性物质。

表面活性剂的吸附和聚集现象均是基于疏水效应，即表面活性剂尾基自发逃离水相的作用，这主要是因为水—水分子间的相互作用要强于水—尾基间的相互作用。表面活性剂的另一个特点是当表面活性剂的水溶液浓度超过 40% 时，就会形成液晶相。这些体系是由表面活性剂分子的有序聚集体组成的。

### 三、胶体体系中的表面活性剂

胶体（希腊语解释为 glue）这个术语是在 1861 年由 Thomas Graham 首先提出来的，用来描述 Francesco Selmi 在 19 世纪中期制得的  $\text{AgCl}$ 、硫和普鲁士蓝等“准溶液体系”。这些体系的典型特征是粒子不因重力而沉降且在体系中扩散速率低。Graham 由此推断出胶体粒子的粒径范围大约在  $1 \mu\text{m}$  至  $1 \text{ nm}$  ( $10^{-6} \sim 10^{-9} \text{ m}$ ) 之间。时至今日该结论仍适用于胶体体系，而胶体一般被描述为一种物质以细微状态均匀分散在另一种物质中的体系。这些物质相应地分别被称为分散相和分散质（也就是连续相），它们可以是固体、液体或者气体。胶体粒子的大比表面性质与胶体体系的其它特征使之得到了广泛的应用，并涉及到了许多不同体系及重要的界面现象。

在这些体系中，最常见、最古老的可能是疏液胶体，它由不能溶解或不能混合的成分组成。这可以追溯到 19 世纪 50 年代，Michal

Faraday 制备得到的胶态金溶胶（溶胶涉及到固体颗粒在水中的分散）。较常见的疏水胶体有牛奶（脂肪小液滴分散在水相中）、烟（固体颗粒分散在空气中）、雾（小液滴分散在空气中）、涂料（固体小颗粒分散在液体中）、果冻（大蛋白质分子分散在水中）、骨骼（磷酸钙分散在胶原质的固体基质中）。第二种胶体体系则是亲水胶体，这种胶体是自发形成的、热力学稳定的溶液体系。这些体系由聚合物（也就是比溶剂分子大许多倍）溶质分子组成，成为一个重要而独特的研究领域。

胶体体系的另一种主要类型是所谓的“聚集胶体”，它也归属为疏液性的胶体。即两亲（亲油性和亲水性）分子的聚集体，两亲分子在动力学和热动力学驱动下聚集，这种体系既是分子溶液体系，也是真正的胶体体系。构成此类胶体的分子通常称为表面活性剂，即表面活性物质的缩写。由于表面活性剂分子的双亲性，许多重要的界面现象与它们有关，例如润湿，同样它们也存在于很多工业产品和工艺过程中。

## 第二节 表面活性剂的分类、性质及用途

表面活性剂是一类能显著降低溶剂表面张力的物质，它同时具有亲水和亲油的性质，能起乳化、分散、增溶、洗涤、润湿、发泡、消泡、保湿、润滑、杀菌、柔软、拒水、抗静电、防腐蚀等一系列作用。

表面活性剂分子由极性亲水基和非极性亲油基两部分构成。极性亲水基使分子引入水，非极性亲油基使分子离开水引入油，这两种基团分别位于分子的两端，造成分子的不对称，因此表面活性剂分子是一种既亲水又亲油的分子。表面活性剂对水油都有亲和性，能吸附在水油界面上，降低两相间的表面张力。分子中的亲油基团一般是烃基，而亲水基团则种类较多。各类表面活性剂性质上的差别除了和亲油的烃基大小、链的形状有关之外，更主要的则取决于亲水基团。

表面活性剂的分类是以亲水基团结构为依据的，通常可分为离子型、非离子型和特殊类型三大类。离子型表面活性剂包括阴离子

型表面活性剂、阳离子型表面活性剂和两性表面活性剂；非离子型表面活性剂包括聚乙二醇型非离子型表面活性剂、多元醇型非离子型表面活性剂、聚醚型非离子型表面活性剂和糖苷非离子型表面活性剂；特殊类型表面活性剂包括氟表面活性剂、硅表面活性剂、氨基酸系列表面活性剂、高分子表面活性剂、有机金属表面活性剂、冠醚类大环化合物表面活性剂和生物表面活性剂。表 1-1 是常见的表面活性剂亲水性基团。

表 1-1 常见的表面活性剂亲水性基团

种类	一般结构
磺酸盐	R-SO <sub>3</sub> <sup>-</sup> M <sup>+</sup>
硫酸盐	R-OSO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> M <sup>+</sup>
羧酸盐	R-COO <sup>-</sup> M <sup>+</sup>
磷酸盐	R-OPO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> M <sup>+</sup>
胺盐	R <sub>x</sub> H <sub>y</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup> (x = 1-3, y = 4-x)
季铵盐	R <sub>4</sub> N <sup>+</sup> X <sup>-</sup>
甜菜碱	RN <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> COO <sup>-</sup>
碘化甜菜碱	RN <sup>+</sup> (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
聚氧乙烯	R-OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (OCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> OH
多肽	R-NH-CHR-CO-NH-CHR-CO-…-CO <sub>2</sub> H
聚缩水甘油	R-(OCH <sub>2</sub> CH[CH <sub>2</sub> OH]CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -…-OCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> OH)CH <sub>2</sub> OH

表面活性剂按其是否在水中离解以及离解的亲油基团所带的电荷可分为以下几种类型。

## 一、阴离子型表面活性剂

阴离子型表面活性剂分为高级脂肪酸盐、磺酸盐、硫酸酯盐、脂肪酰—肽缩合物等。其特点是洗净去污能力强，在化妆品中的应用主要是起清洁洗涤作用。

### (一) 高级脂肪酸盐

肥皂即属高级脂肪酸盐，其化学式为 RCOOM，其中 R 为烷基，

碳数一般在 8~22 之间，M 为 Na，K，一般为 Na。肥皂是以天然动、植物油脂与碱的水溶液加热起皂化反应制得的。脂肪酸的碳链越长，饱和度越大，凝固点越高，用其制成的肥皂越硬。用硬脂酸、月桂酸和油酸制成的 3 种肥皂，以硬脂酸皂最硬，月桂酸皂次之，油酸皂最软。肥皂的生物降解性对环境、生态的安全性是其它合成洗涤剂所不能达到的，这已成为人们的共识。

硬脂酸钠是具有脂肪气味的白色粉末，易溶于热水和热乙醇中，常用作化妆品的乳化剂，硬脂酸的钾盐和铵盐亦用于此。

月桂酸钾是淡黄色浆状物，易溶于水，起泡作用强，主要用于液体皂和香波的生产中，也常用作乳化剂。

油酸皂是淡黄色浆状物，溶于水，易氧化变质，常用作乳化剂。

## (二) 磺酸盐

磺酸盐的化学通式为  $R-SO_3Na$ ，碳链中的碳数在 8~20 之间。这类表面活性剂主要用于生产洗涤剂，易溶于水，有良好的发泡作用。磺酸盐在酸性溶液中不发生水解，可以放心使用。

### 1. 烷基苯磺酸盐

主要有十二烷基苯磺酸钠。这种表面活性剂在硬水中不与钙、镁离子形成沉淀，且耐酸与碱。十二烷基苯磺酸钠为白色粉末，易溶于水，有良好的洗涤能力和发泡性能，被大量用于洗衣粉和家用洗净剂中，也可适量配于香波和泡沫浴中等。

### 2. 烷基磺酸盐

烷基磺酸盐的去污力与直链烷基苯磺酸盐相似，但对硬水的稳定性和生物降解性能更好一些。琥珀酸酯磺酸钠 ( $ROOC-CH_2-$ ) 是良好



的表面活性剂，R 基中碳数在 4~8 之间，二辛基琥珀酸酯磺酸钠为白色蜡状塑性物，易溶于水和乙醇，在硬水中稳定，洗涤和发泡性能好，无毒性，对皮肤刺激性小，有良好的润湿性能，多用于生产香波、泡沫浴和牙膏等。烯基烷磺酸盐和羟基烷磺酸盐的混合物，其性质与烷基黄酸盐相似，易为生物降解，对皮肤刺激性小，可用于生产香波、泡沫浴。烷基乙氧基黄酸盐对于皮肤刺激性很小，性温和，可用于合成香皂和香波生产中。

### 3. 石油磺酸盐

石油磺酸盐是各种磺酸盐的混合物，主要成分为复杂的烷基苯磺酸盐和烷基萘磺酸盐，其次则为脂肪烃的磺酸盐和环烃的磺酸盐及其氧化物等。石油磺酸盐大都为油溶性的，常用于切削油，在农药中作为乳化剂，在矿物浮选中用作泡沫剂，在燃料油中用作分散剂，高分子量的用作金属防锈油中的防蚀剂。大量的石油磺酸钠用于石油采收，特别是3次采油中可以提高采油率。

### （三）硫酸酯盐

硫酸酯盐的化学通式为  $\text{ROSO}_3\text{M}$  [M 为 Na, K, N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>]，烃基中的碳数在8~18之间。该类表面活性剂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碱性，主要用于洗涤剂中。

十二烷基硫酸钠（亦称月桂醇硫酸酯钠，C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na）即为此类表面活性剂的主要代表，外观为白色粉末，有特殊气味，易溶于水，用作发泡剂和乳化剂。

聚氧乙烯直链醇硫酸酯盐，如聚氧乙烯十二醇硫酸酯钠[C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>OSO<sub>3</sub>Na]，其水溶性优于十二烷基硫酸钠，有较好的钙皂分散能力和抗盐能力，在低温下透明，适宜制造透明液体香波。

月桂酸单甘油酯硫酸钠(C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>CO<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHOHCH<sub>2</sub>OSO<sub>3</sub>Na)，是以月桂酸和甘油在碱性催化下加热，生成单甘油酯，然后以硫酸处理，再经碱中和而制得的。它易溶于水，对硬水稳定，具有良好的发泡、乳化和洗涤能力，多用于洗涤剂、泡沫剂、乳化剂的生产中。

含有羟基和不饱和双键的脂肪酸或其酯类经硫酸化后，同样能制得硫酸酯盐。这种硫酸酯盐与高级醇硫酸盐有很大的不同，这是因为其亲水的硫酸基靠近分子中间，因此其洗涤能力较差，多用于纤维工业中。如红油就是用蓖麻油经硫酸化的产物，多用作染色助剂、纤维整理剂、乳化剂及特殊用洗涤剂等。此外，硫酸化牛脂、硫酸化花生油及硫酸化抹香鲸油等均属于此类硫酸酯盐。它们因结合的硫酸量较少，仅能勉强溶于水，因此不能用作洗涤剂，通常多用作纺纱油剂、织布油剂、纤维整理等复合原料。

以烯烃为原料进行硫酸化来制备硫酸盐表面活性剂，极易溶于水，可制得浓溶液，有良好的发泡性，用于生产液体洗涤剂中。

#### (四) 脂肪酰一肽缩合物

脂肪酰一肽缩合物的化学通式为  $R_1CONHR_2COOH$  ( $R_1$  的碳数在 8~18 之间,  $R_2$  为氨基的脂族基), 是由脂肪酸酰氯与蛋白质水解产物缩聚而成, 在弱酸下稳定, 其盐对硬水稳定, 具有良好的洗涤能力。其代表物有月桂酰肌氨酸钠, 它呈白色粉末状, 溶于水, 能产生大量泡沫, 有阻止发酵的能力, 可用于生产牙膏。

#### (五) 磷酸酯盐

磷酸酯盐有单酯盐和双酯盐 2 种, 磷酸酯盐是由醇与聚磷酸反应再用碱中和而生成的。该磷酸酯盐表面活性剂对酸碱有良好的稳定性, 易为生物降解, 洗涤能力好, 特别对硬表面洗净性能更好, 可用于金属洗净和电镀。由于它易溶于有机溶剂, 可与溶剂配合, 可用作干洗洗涤剂, 还可用作乳化剂、抗静电剂和抗腐蚀剂。

### 二、阳离子型表面活性剂

阳离子型表面活性剂大部分为胺基化合物, 有胺盐型和季铵盐型两类。阳离子型表面活性剂主要用作杀菌剂、织物软化剂和专用乳化剂, 也用作高效抗静电剂。

#### (一) 胺盐型阳离子型表面活性剂

伯胺盐、仲胺盐和叔胺盐总称为胺盐, 这是因为它们的性质非常相近, 难以区分, 且它们往往混合在一起, 这种类型表面活性剂的憎水基的碳数在 12~18 之间。

##### 1. 高级胺盐阳离子型表面活性剂

由脂肪酸或脂肪酸酯与氨共热生成脂肪腈, 经加氢还原制得脂肪族高级胺, 脂肪族高级胺与盐酸起中和反应, 生成脂肪伯胺盐酸盐。仲胺、叔胺与盐酸中和形成相应的仲胺盐酸盐 ( $R_2NH \cdot HCl$ ) 和叔胺盐酸盐 ( $R_3N \cdot HCl$ )。高级胺与环氧乙烷反应生成高级胺的环氧乙烷加成物, 这类物质易溶于水, 由于其非离子上带有阳离子, 从而表现出特殊性质, 常用作染色助剂。

##### 2. 低级胺盐阳离子型表面活性剂

采用硬脂酸、油酸等廉价的脂肪酸与低级胺反应可得到良好的低级胺盐阳离子表面活性剂。这类制品价格较高级胺盐阳离子型表面活性剂便宜, 而且性能良好, 适宜作纤维柔软整理剂的助剂。属于这类表面活性剂的有索罗明 (Soromine) A, 萨帕明 (Sapamine)

A, 阿柯维尔 (Ahcovel) A 等, 以及由脂肪酸与氨基乙基单乙醇胺或聚乙烯多胺反应生成的咪唑啉型表面活性剂, 如 2-十七烯基羟乙基咪唑啉。

## (二) 季铵盐型阳离子型表面活性剂

一般常用的阳离子表面活性剂为季铵盐型的, 系由叔胺和烷化剂反应而制得, 从形式上看是铵离子的 4 个氢原子被有机基团所取代, 成为  $R_1R_2N^+R_3R_4$  的形式, 季铵盐的碱性较强, 4 个烷基中只有一两个是长碳氢链的, 其余的碳数为一两个。

### 1. 由高级脂肪胺制成的季铵盐型阳离子型表面活性剂

在高级脂肪胺中加入氢氧化钠, 在加压下与氯甲烷反应, 最终生成季铵盐, 烷基三甲基季铵盐属于此类, 十二烷基三甲基氯化铵是此类季铵盐阳离子型表面活性剂的主要代表, 它易溶于水, 呈透明状, 具有良好的表面活性, 可用作粘胶固凝液中的添加剂。烷基二甲基苄基氯化铵亦属于此类, 它是以烷基二甲基叔胺与氯化苄反应制成的, 其中具有代表性的是十二烷基二甲基苄基氯化钠, 它易溶于水, 呈透明溶液, 万分之几的质量分数即具有杀菌消毒的能力, 对皮肤无刺激, 无毒性, 对金属不腐蚀, 即使在废水中也稳定, 其杀菌能力随 pH 值升高而增大, 并具有良好的发泡能力。

### 2. 由低级胺制成的季铵盐型阳离子型表面活性剂

由脂肪酸与不对称二乙基乙二胺或羟乙基乙二胺发生缩合反应生成叔胺, 然后将制得的叔胺再用各种烷剂进行季铵化, 即可分别制得萨帕明型季铵盐和季咪唑啉化合物, 此类季铵盐阳离子型表面活性剂可用作织物的柔软剂和直接染料的固色剂。吡啶与烷基卤反应, 生成与季铵盐相似的烷基吡啶盐, 如氯化十六烷基吡啶、溴化十六烷基吡啶及氯化十七酰甲胺基吡啶和氯化十二烷基吡啶等均为这种类型的阳离子表面活性剂, 它们主要用作纤维的防水剂, 也用作染色助剂和杀菌剂。此外, 还有烷基磷酸酯取代胺、十四酰丙胺基二甲基苄基氯化铵等。前者可用作乳化剂和抗静电剂, 后者可用作杀菌剂。

阳离子表面活性剂的水溶液通常显酸性, 而阴离子表面活性剂的水溶液一般呈中性或碱性, 两者是不相容的, 所以两者一般不能混合使用。

### (三) 两性表面活性剂

两性表面活性剂分子是由非极性部分和1个带正电基团及1个带负电基团组成的，即在憎水基的一端既有阳离子，也有阴离子。由两者结合在一起的表面活性剂( $R-A^+-B^-$ )，这里R为非极性基团，可以是烷基，也可以是芳香基或其它有机基团； $A^+$ 阳离子基团，常为含氮基团；B为阴离子基团，一般为羧酸基和磺酸基。

#### 1. 氨基酸型两性表面活性剂

氨基酸型两性表面活性剂的分子结构为 $RNH_2CH_2CH_2COO^-$ ，常用的有十二烷基氨基丙酸，在碱溶液中形成十二烷基氨基丙酸钠。十二烷基氨基丙酸钠易溶于水，呈透明溶液状，显碱性，它与阴离子表面活性剂的性质相似，具有良好的发泡性能和洗涤能力。十二烷基氨基丙酸的水溶液显弱酸性，表现为阳离子表面活性剂。氨基和羧基之间少1个次甲基的氨基羧酸型两性表面活性剂，其性质与十二烷基氨基丙酸钠相似，可作为特殊洗涤剂。

#### 2. 甜菜碱型两性表面活性剂

甜菜碱型两性表面活性剂最早是从甜菜碱中得到的，工业上采用烷基二甲基叔胺与卤代乙酸盐进行反应制得。如果烷基二甲基叔胺为十二烷基二甲基叔胺，则反应后得到十二烷基二甲基甜菜碱，它易溶于水，呈透明溶液状，具有良好的发泡性能和洗涤能力，对硬水稳定。由十八烷基二甲基叔胺制得的十八烷基二甲基甜菜碱也具有上述性能。由十二烷基二羟乙基叔胺制得的十二烷基二羟乙基甜菜碱也具有十二烷基二甲基甜菜碱的性质，在纺织工业中用作缩绒剂、染色助剂、柔软剂和抗静电剂等，也可用作洗涤剂。

#### 3. 咪唑啉型两性表面活性剂

咪唑啉型两性表面活性剂可通过脂肪酸和氨基乙基乙醇胺进行反应，生成咪唑啉中间体，然后再与氯乙酸钠在强碱溶液中进行反应而制成。该两性表面活性剂对皮肤没有刺激作用，对眼睛的刺激性非常小，不剧痛，故适宜用作香波和皮肤清洁剂。

#### 4. 氧化胺两性表面活性剂

常用的氧化胺有烷基二甲基氧化胺，烷基二乙醇基氧化胺和烷酰丙胺基二甲基氧化胺3种。氧化胺的化学性质与两性表面活性剂相似，既能与阴离子表面活性剂相容，也能与非离子表面活性剂和

阳离子表面活性剂相容，在中性和碱性溶液中显示非离子特性，在酸性介质中显示出弱阳离子特性。氧化胺具有发泡、稳泡、润滑、乳化、抗静电和润湿等性能，对皮肤没有刺激作用，对眼睛刺激性很小，与其它组分混合可增加抗刺激性的效果，与季铵盐配用，可作化妆品防腐剂。牛磺酸衍生物( $R_2N^+CH_2CH_2SO_3^-$ )也是两性表面活性剂，其水溶性不及甜菜碱型两性表面活性剂，对酸碱度不敏感，其制法是用甲替苄胺与卤代乙磺酸作用，生成N,N-二甲基苄基牛磺酸，然后将N,N-二甲基苄基牛磺酸与溴烷反应，使氨基季铵化制得。

#### (四) 非离子表面活性剂

非离子表面活性剂溶于水时不发生水解，其分子中的亲油基团与离子表面活性剂的大致相同，其亲水基团主要是由具有一定数量的含氧基团(如羟基和聚氧乙烯链)构成，近十年来，非离子表面活性剂发展极为迅速，应用越来越广泛，今后数年仍会保持这一势头。

非离子表面活性剂在溶液中由于不是以离子状态存在，所以它的稳定性高，不易受强电解质存在的影响，也不易受酸、碱的影响，与其它类型表面活性剂能混合使用，相容性好，在各种溶剂中均有良好的溶解性，在固体表面上不发生强烈吸附。

非离子表面活性剂大多为液态和浆状态，它在水中的溶解度随温度上升而降低，非离子表面活性剂具有良好的洗涤、分散、乳化、发泡、润湿、增溶、抗静电、印染、防腐蚀、杀菌和保护胶体等多种性能，广泛地用于纺织、造纸、食品、塑料、皮革、皮毛、玻璃、石油、化纤、医药、农药、涂料、染料、化肥、胶片、照相、金属加工、选矿、建材、环保、化妆品、消防和农业等方面。

非离子表面活性剂按亲水基分类，有聚乙二醇型和多元醇型。

##### 1. 聚乙二醇型非离子表面活性剂

聚乙二醇型非离子表面活性剂是用具有活泼氢原子的憎水性原料与环氧乙烷进行加成反应制得，所谓活泼氢原子是指-OH，-COOH，-NH<sub>2</sub>和-CONH<sub>2</sub>等基团中的氢原子。这些基团中的氢原子化学活性大，易与环氧乙烷发生反应，生成聚乙二醇型非离子表面活性剂。

###### (1) 长链脂肪醇聚氧乙烯醚

长链脂肪醇聚氧乙烯醚是用长链脂肪醇与环氧乙烷进行加成反

应制得的。该反应是环氧乙烷不断加成而进行的，首先加成 1 个环氧乙烷分子，继而加成上第 2 个，第 3 个……当加成上 10~15 个环氧乙烷分子后，则显现出最佳的去污洗涤能力。这类表面活性剂稳定性较高，生物降解性和水溶性均较好，并具有良好的润湿性能，制造此类非离子表面活性剂的长链脂肪醇有椰子油还原醇（主要成分为 C<sub>12</sub> 醇）、月桂醇、十六醇、油醇及鲸蜡醇等。

### （2）烷基酚聚氧乙烯醚

合成烷基酚聚氧乙烯醚所用的酚可以是苯酚、甲苯酚、萘酚等。虽然烷基酚在化学上与脂肪醇相差甚远，但两者的性质却相似。当选用壬基酚合成这种非离子表面活性剂时，与四分子环氧乙烷加成的产物不能溶于水；与六、七分子环氧乙烷加成的产物，在室温下即能完全溶于水；与八至十二分子环氧乙烷加成的产物具有良好的润湿、渗透和洗涤能力，乳化能力也较好，故应用广泛，可用作洗涤剂和渗透剂；与十五以上分子的环氧乙烷加成的产物没有渗透和洗涤能力，可用作特殊乳化分散剂。烷基酚聚氧乙烯醚的化学稳定性高，即使在高温下也不易被强酸、强碱破坏，因此还可以用于金属酸洗液中及强碱性洗涤剂中，烷基酚聚氧乙烯醚较脂肪醇聚氧乙烯醚难生物降解。

### （3）脂肪酸聚氧乙烯酯

在催化剂的存在下脂肪酸与环氧乙烷起加成反应，生成脂肪酸聚氧乙烯酯。也可用脂肪酸与聚乙二醇进行酯化反应生成脂肪酸聚氧乙烯酯，此反应中聚乙二醇有 2 个羟基，如无特殊催化控制，酯化所得的非离子酯总会有一定比例的双酯，此外通过酯交换亦形成双酯。这种表面活性剂与脂肪醇聚氧乙烯醚及烷基酚聚氧乙烯醚比较，渗透和洗涤能力都较差，主要用作乳化剂、分散剂、纤维油剂及染色助剂等。该产品易受酸、碱溶液水解而形成原脂肪酸和聚乙二醇，所以在强酸溶液中其洗涤能力消失，而在强碱溶液中其洗涤能力远不如由同样脂肪酸制成的肥皂，但用作家用洗衣粉的组分，其性能还是很好的。以橄榄油与聚乙二醇在碱催化下进行酯交换反应，可得到聚乙二醇油酸酯和油酸单甘油酯的混合物，这种混合物是具有特殊性能的油溶性乳化剂，具有广泛用途。

### （4）聚氧乙烯烷基胺