



胜利油田特高含水期提高采收率技术

高温高盐油田化学驱提高采收率技术

# 驱油用表面活性剂的 界面化学与界面流变学

孙焕泉 曹绪龙 张路/编著

Interfacial Chemistry and Rheology of  
Surfactant in the Area of Chemical Flooding



科学出版社

胜利油田特高含水期提高采收率技术  
高温高盐油田化学驱提高采收率技术

# 驱油用表面活性剂的 界面化学与界面流变学

**Interfacial Chemistry and Rheology of  
Surfactant in the Area of Chemical Flooding**

孙焕泉 曹绪龙 张路 编著

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

表面活性剂在界面上的吸附特性使其在生产实践、日常生活和高新技术领域发挥着关键作用。鉴于有关表面活性剂的著述大多关注其在溶液中的聚集及在液体表面和固体界面上的吸附,本书基于国家重大科技专项的研究成果,以表面活性剂在提高石油采收率领域的应用为背景,重点介绍表面活性剂在流体-流体界面上的吸附机理和构效关系。本书系统阐述了表面活性剂的亲水、亲油平衡能力和分子尺寸对界面吸附和降低界面张力能力的影响规律,提出了驱油用表面活性剂产生超低界面张力的特征结构,进而阐明了不同因素影响界面张力的作用机制,最后对新兴的流体界面流变学进行了初步探索。

本书可供从事提高石油采收率生产实践的技术人员和从事表面活性剂研究的科研人员使用,也可作为相关专业大专院校师生的参考用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

驱油用表面活性剂的界面化学与界面流变学=Interfacial Chemistry and Rheology of Surfactant in the Area of Chemical Flooding /孙焕泉,曹绪龙,张路编著. —北京:科学出版社,2016

ISBN 978-7-03-047360-8

I. ①驱… II. ①孙… ②曹… ③张… III. ①表面活性剂-研究 IV. ①TQ423

中国版本图书馆CIP数据核字(2016)第029816号

责任编辑:耿建业 冯晓利/责任校对:彭涛

责任印制:张倩/封面设计:无极书装

科学出版社出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京通州皇家印刷厂印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

2016年9月第一版 开本:720×1000 1/16

2016年9月第一次印刷 印张:20 1/4

字数:408 000

定价:168.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

# 目 录

第一章 表面、界面与表面活性剂	1
第一节 液体表面	1
一、液体的表面张力	1
二、表面自由能	3
第二节 液体-液体界面	4
一、Antonoff 规则	4
二、Good-Girifalco 理论	4
三、Fowkes 理论	5
第三节 表面活性剂	5
一、阴离子表面活性剂	6
二、阳离子表面活性剂	8
三、非离子表面活性剂	8
四、两性离子表面活性剂	13
五、非离子-离子复合表面活性剂	14
六、其他特殊表面活性剂	15
第四节 表面活性剂溶液的表面张力	18
一、表面张力测量方法	19
二、动态表面张力	24
三、表面张力等温线、临界胶束浓度与表面吸附量的计算	27
四、表面活性剂降低表面张力的构效关系	43
第五节 表面活性剂溶液的界面张力	52
一、界面张力的测定方法	52
二、动态界面张力	53
三、界面吸附量的计算与界面张力等温线	55
四、表面活性剂降低界面张力的构效关系	56
五、超低界面张力	56
参考文献	58

第二章 驱油用表面活性剂	59
第一节 传统驱油用表面活性剂	60
一、石油磺酸盐	60
二、重烷基苯磺酸盐	63
第二节 耐温抗盐驱油表面活性剂	66
一、非离子-离子复合表面活性剂	66
二、甜菜碱类两性离子表面活性剂	71
第三节 驱油表面活性剂结构-活性关系的经验认识	79
一、表面活性剂浓度的影响	79
二、盐度的影响	80
三、油相性质的影响	82
四、表面活性剂分子量的影响	83
五、表面活性剂水溶液的 $n_{\min}$ 值和油相的 EACN 值	84
六、优选曲线	85
第四节 界面张力降低的本质机理	87
一、超低界面张力的分子机理	87
二、超低界面张力活性表面活性剂的分子结构特征	88
参考文献	89
第三章 表面活性剂的亲水亲油平衡	91
第一节 表面活性剂的亲水性	91
一、离子型表面活性剂的 Krafft 点	91
二、非离子表面活性剂的浊点	97
第二节 HLB 值	100
第三节 相转变温度	103
第四节 $R$ 值理论	105
第五节 SAD 理论	109
第六节 $n_{\min}$ 值/EACN 值理论	110
参考文献	112
第四章 表面活性剂的尺寸效应	113
第一节 临界排列参数	113
第二节 链长匹配原则	116
第三节 界面张力物理化学模型中的尺寸效应	119

一、经验的吸附等温方程和界面状态方程	119
二、基于二度空间气体法的界面张力模型	121
三、界面张力模型相关参数	123
第四节 空间匹配原则	125
一、双取代支链烷基苯磺酸盐	125
二、多取代直链烷基苯磺酸盐	138
三、单取代支链烷基苯磺酸盐	145
四、烷基苯磺酸盐降低界面张力的空间匹配原则	149
第五节 表面活性剂分子模拟	149
一、计算化学简介	149
二、分子动力学模拟方法	159
三、Gromacs 软件模拟驱油表面活性剂体系	171
四、驱油表面活性剂体系超低界面张力模拟	177
参考文献	180
第五章 相互作用对界面张力的影响	184
第一节 表面活性剂的复配体系	184
一、 $\beta$ 值理论	184
二、表面活性剂间相互作用对降低界面张力的影响	197
第二节 与油相中活性物质的相互作用	201
一、有机活性物质对表面活性剂溶液界面张力的影响	201
二、原油活性组分对表面活性剂溶液界面张力的影响	204
第三节 油藏环境的影响	212
一、烷基聚氧乙烯羧酸盐体系	212
二、烷基苯磺酸盐体系	223
第四节 与聚合物的相互作用	229
一、影响亲水亲油平衡机理	230
二、界面成膜机理	231
三、形成界面聚集体机理	233
四、影响传质机理	235
第五节 碱-表面活性剂与原油的相互作用	236
一、碱与原油中酸性组分的作用	236
二、碱与工业表面活性剂间的相互作用	239
三、碱-表面活性剂与酸性模拟油间的相互作用	241
四、碱-表面活性剂与原油间的动态界面张力	242

参考文献	244
<b>第六章 表面活性剂界面流变学</b>	<b>247</b>
<b>第一节 界面扩张流变学</b>	<b>247</b>
一、界面扩张流变学的基本概念	247
二、界面扩张流变性质的测定	249
三、界面扩张流变研究中的负相角	261
四、界面扩张流变的研究现状	266
<b>第二节 驱油表面活性剂的界面扩张流变学</b>	<b>267</b>
一、羟基取代烷基苯磺酸盐的界面扩张流变	267
二、含聚氧乙烯醚两性 Gemini 表面活性剂的界面扩张流变	276
三、含聚氧乙烯醚阴离子 Gemini 表面活性剂的界面扩张流变	283
四、含聚亚甲基阴离子 Gemini 表面活性剂的界面扩张流变	292
<b>第三节 界面剪切流变学</b>	<b>293</b>
一、界面剪切流变的基本原理和测量方法	293
二、不同结构驱油聚合物的界面剪切流变性质	296
三、表面活性剂对驱油聚合物界面剪切流变性质的影响	304
四、二乙烯三胺-长链脂肪酸体系的界面剪切流变性质	310
参考文献	316

# 第一章 表面、界面与表面活性剂

物质以气、液、固三种状态存在，其中固态和液态又称为凝聚态。相互交界的不同相态之间存在着物理分界面，这种相间界面简称为界面，包括固-气、液-气、固-液、液-液和固-固五类界面。习惯上称凝聚态与气态之间的界面为表面，如固-气界面为固体表面，液-气界面为液体表面<sup>[1-6]</sup>。

就界面的物理属性而言，它是存在于两相之间的二维几何面，因此，界面现象具有二维特征；但实际上，界面两侧各相中无限靠近物理界面部分的性质与该相的体相性质有所不同，因此，界面是一个厚度很薄的过渡区域，通常有一个到几个分子的厚度，三维空间的各种物理化学作用，如相变和化学反应，也可以出现在界面上。

世间万物均以一定相态存在，相界面无处不在。日月星辰、大地海洋构成了宏观界面；生物体内的细胞膜则是肉眼不可见的微观界面。实际应用体系中更是存在大量界面：乳状液中存在油-水界面，泡沫中存在液-气界面，矿物浮选涉及固-液和固-气界面等。近年来，随着材料科学的发展，界面催化、界面化学反应得到蓬勃发展，界面科学的重要性与日俱增。

## 第一节 液体表面

纯液体与其蒸气间的界面，通常称为液体表面。在各类界面中，液体表面的化学组成最简单，而且具有物理和化学上的均匀性，是最简单的界面。

液体表面有许多独特的性质，如小心地将硬币放在水面上，硬币不会沉入水中；水滴总有自发收缩其表面的趋势，荷叶上的露珠接近球状等。这说明液体表面有与体相不同的性质。

### 一、液体的表面张力

液体分子在表面上的受力状况与其在体相中的受力状态截然不同，如图 1-1 所示。在体相中，每个分子均受到周围分子的吸引力，这些吸引力相互抵消，合力为零，因此，体相中的液体分子做无规则的热运动。而表面上的分子则受到不平衡的力作用，由于气相中的分子对表面上的液体分子的作用力可以忽略，因此，



表面上的液体分子受到垂直于表面、指向液体内部的力，导致表面上的液体分子数目减少，分子间距变大，分子间体现为吸引力。这种沿着液体表面、指向表面内部的力，称为表面张力。

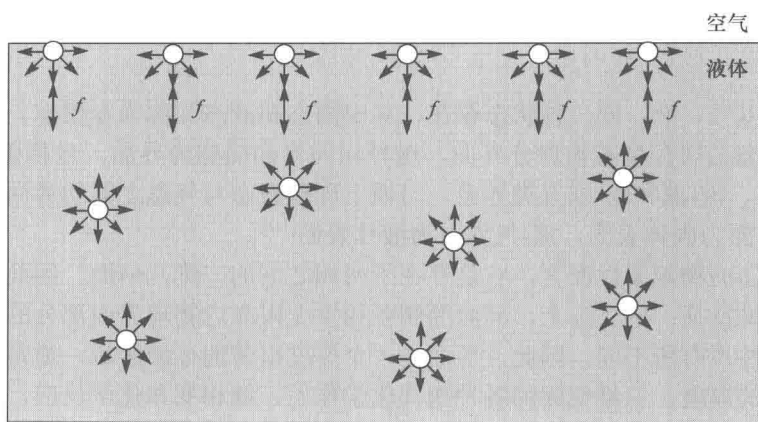


图 1-1 表面上和液体内部分子受力示意图

可以设计一个简单的实验来验证并测定液体的表面张力。

如图 1-2 所示， $abcd$  为一金属框， $cd$  边可动，边长为  $L$ 。在金属框内形成一

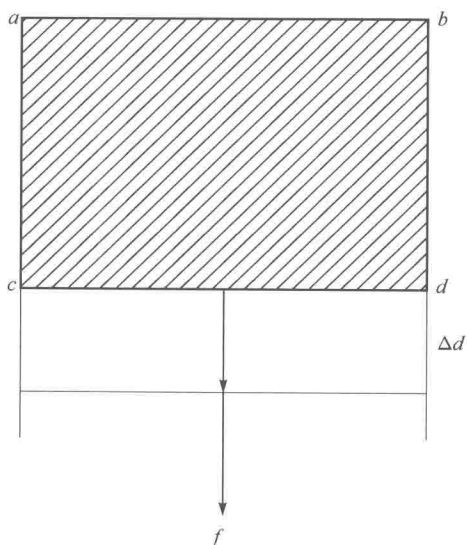


图 1-2 液体的表面张力

个液膜，则  $cd$  边会自发向  $ab$  边移动，证明液体表面有自发收缩的趋势。要维持  $cd$  边不动，则需对  $cd$  边施加一个垂直于  $cd$  边、指向液膜外部的力  $f$ 。可见  $cd$  边受到一个与力  $f$  大小相等、方向相反的力。实验表明，当活动边与金属框间的摩擦力可以忽略不计时，力  $f$  可表示为

$$f = \gamma \times 2L \quad (1-1)$$

式中， $\gamma$  代表液体的表面张力系数，是垂直通过液体表面上任一单位长度、与液面相切的收缩表面的力，常简称为表面张力 (surface tension)。表面张力是液体的基本物理化学性质之一，一定成分的液体在一定的温度、压力下有一定的表面张力数值，通常以  $\text{mN/m}$  为单位。

## 二、表面自由能

液体表面自发收缩的趋势也可以从能量的角度考虑。图 1-2 中外力  $f$  大于液膜总表面张力  $2\gamma L$  时，液膜扩大，外力对液膜做功。当  $cd$  边位移为  $\Delta d$  时，体系的自由能增量  $\Delta G$  为

$$\Delta G = 2\gamma L \Delta d \quad (1-2)$$

由于体系表面积的增量  $\Delta A = 2L\Delta d$ ，于是：

$$\gamma = \Delta G / \Delta A \quad (1-3)$$

也就是说， $\gamma$  是恒温恒压条件下增加单位表面积时体系自由能的增量，称为比表面自由能，简称表面自由能 (surface free energy)，常用单位为  $\text{mJ/m}^2$ 。

表面张力和表面自由能是分别用力学方法和热力学方法处理表面现象时采用的物理量，具有不同的物理意义，却又有相同的量纲，在适宜的单位时具有相同的数值。常见液体的表面张力列在表 1-1 中。

表 1-1 常见液体的表面张力

液体	温度/°C	表面张力/(mN/m)	液体	温度/°C	表面张力/(mN/m)
水	20	72.80	乙醇	20	22.39
水	30	71.20	丙酮	20	23.70
苯	20	28.88	三氯化碳	25	26.67
苯	30	27.56	四氯化碳	22	26.80
甲苯	20	28.52	全氟戊烷	20	9.89
正己烷	20	18.43	全氟庚烷	20	13.19
正庚烷	20	20.30	全氟环己烷	20	15.70
正辛烷	20	21.80	乙酸	20	27.60

## 第二节 液体-液体界面

液体-液体界面是由两种不互溶或部分互溶的液体相互接触而形成的界面，简称液液界面。和液体表面一样，液液界面上的分子也受到不平衡的力作用，因此液液界面存在界面张力和界面自由能。

与表面张力和表面自由能类似，界面张力可定义为垂直于液液界面上任一单位长度且与界面相切的收缩力，界面自由能可定义为恒温、恒压条件下增加单位界面面积时体系自由能的增量。其常用单位与表面自由能相同。

由于另一液相取代了气相，而液相的密度远大于气相，因此，液液界面上的分子受到的合力远小于液体表面，表现为界面张力总是低于至少其中一个液相的表面张力。常见液液界面的界面张力见表 1-2。

表 1-2 常见液液界面的界面张力 (20℃)

液体	界面张力/(mN/m)	液体	界面张力/(mN/m)
苯-水	35.0	正己烷-水	51.1
四氯化碳-水	45.1	正辛烷-水	50.8
正丁醇-水	1.8	庚酸-水	7.0
正辛醇-水	8.5	硝基苯-水	25.2

### 一、Antonoff 规则

对于液液界面张力规律性的经验探索开始于界面张力与两液体表面张力的关系。Antonoff 最早提出估算液液界面张力的最简公式，称为 Antonoff 规则：

$$\gamma_{AB} = |\gamma_A - \gamma_B| \quad (1-4)$$

式中， $\gamma_A$  和  $\gamma_B$  分别为相互饱和后的两液体 A 和 B 的表面张力； $\gamma_{AB}$  为相互饱和后液体 A 和 B 间的界面张力。

Antonoff 虽然简单，但并非对所有体系都适用。从表面张力的起源来考虑，由于气相分子对液体分子的作用力很微弱，因此表面张力主要反映液体分子间的作用力；从这个意义上说，Antonoff 规则意味着不管界面上是 A 分子还是 B 分子，它受到的 A 液体的吸引力等于 A 分子间的作用力，受到的 B 液体的吸引力等于 B 分子间的作用力。显然，这种假设是不合理的。

### 二、Good-Girifalco 理论

Good 和 Girifalco 考虑到分子间作用力随分子性质的变化发生改变的事实，从黏附功着手研究液液界面张力与两液体表面张力的关系，推导出 Good-Girifalco

公式:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\sqrt{\gamma_A\gamma_B} \quad (1-5)$$

应用上式计算两液体间界面张力,发现对于有机化合物与水的界面并不适用, Good 和 Girifalco 提出了校正的公式:

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\varphi\sqrt{\gamma_A\gamma_B} \quad (1-6)$$

式中,  $\varphi$  为与分子大小和分子间相互作用有关的校正系数,与分子体积、分子偶极矩、极化率、分子引力、第一电离能等参数相关,难以精确地计算得到。根据经验,  $\varphi$  值为 0.5~1.5,对于水与脂肪酸、醇、醚、酮体系,其值接近 1;水与饱和烃体系的值约为 0.55,水与芳烃的值约为 0.7。不过,上述修正对于界面张力的理论研究状况并无本质改进,应用中仍存在大量不符合实际的情况。

### 三、Fowkes 理论

Fowkes 从完全不同的途径研究液体表面张力与界面张力之间的关系。他认为,分子间存在多种相互作用力,包括色散力、氢键、 $\pi$  键、偶极-偶极、金属键、离子键等,但并不是每种分子间都存在这些相互作用。其中的色散力是普遍存在的,而且色散力的作用是远程的,可以越过界面起作用。假设只有色散力可以在两种分子间起作用,则 Good-Girifalco 的校正公式可以改写为

$$\gamma_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - 2\varphi\sqrt{\gamma_A^d\gamma_B^d} \quad (1-7)$$

式中,  $\gamma_A^d$  和  $\gamma_B^d$  分别为色散力对 A、B 两液体表面张力的贡献。

应用 Fowkes 计算界面张力,首先要得到两液体的  $\gamma^d$ 。由于非极性液体的表面张力就是它的  $\gamma^d$ ,因此,测定某一极性液体与非极性液体的表面张力和界面张力,就可以计算出极性液体的  $\gamma^d$ ,进而计算不同液体间的界面张力。

## 第三节 表面活性剂

众多的生产实践过程都涉及界面,因此,调控界面的性质一直是科学研究的热点。表面活性剂(surfactant)是一大类独具特色的有机化合物:就结构而言,表面活性剂分子中包含两种性质截然不同的基团——具有强烈的亲水性的极性基团和强烈的亲油性的非极性基团;就性质而言,表面活性剂分子具有自发地在界面上富集以及在体相中自聚集的特征;就性能而言,少量的表面活性剂就具有极高的降低表面张力、界面张力的能力和效率,并且自发地在界面上形成调控界面性质的吸附膜。

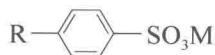
表面活性剂是一种两亲分子 (amphiphilic molecule), 其疏水部分一般由一定长度的烃基构成, 一般包括下列结构: ①直链烷基 ( $C_8 \sim C_{20}$ ); ②支链烷基 ( $C_8 \sim C_{20}$ ); ③烷基苯基 (烷基碳原子数为  $8 \sim 15$ ); ④烷基萘基; ⑤松香酸衍生物; ⑥聚氧丙烯基; ⑦全氟聚氧丙烯基; ⑧全氟 (或高氟) 代烷基; ⑨聚硅氧烷基。亲水部分的结构则变化较多, 但一般可分为离子型和非离子型两大类。离子型表面活性剂中, 又可分为阴 (负) 离子型表面活性剂和阳 (正) 离子型表面活性剂两大类。另外, 还有一些具有非单一亲水基团的特殊表面活性剂, 如分子结构中同时具有阴离子和阳离子亲水基团的两性离子型表面活性剂, 具有非离子和离子型亲水基团的复合型表面活性剂等。

## 一、阴离子表面活性剂

### (一) 磺酸盐

#### 1. 烷基苯磺酸盐

烷基苯磺酸盐结构式为

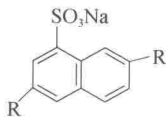


结构式中 R 基团一般为  $C_8 \sim C_{15}$  的长链烷基, M 基团一般为  $\text{Na}^+$  或  $\text{Ca}^{2+}$ 。代表性产品为十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)。

制造烷基苯磺酸盐的原料来源主要是石油。由于烷基苯磺酸盐具有一定的抗硬水能力, 能耐酸碱, 因此广泛应用于各种洗涤剂中。

#### 2. 烷基萘磺酸盐

烷基萘磺酸盐结构式为



结构式中 R 基团一般为  $C_8 \sim C_{15}$  丁基或异丙基。

烷基萘磺酸盐的工业产品主要是二丁基萘磺酸盐和二异丙基萘磺酸盐, 常用于工业中的润湿剂。

#### 3. 烷基磺酸盐

烷基磺酸盐结构式为

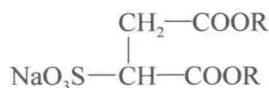


结构式中 R 基团一般为长链烷基, M 基团一般为  $\text{Na}^+$ 。

工业上以直链烷烃为原料，通过“磺氧化”方法得到仲烷基磺酸盐，水溶性较好，易降解，是洗涤剂中常用的阴离子表面活性剂。

$\alpha$ -烯烃与强磺化剂反应，可制得 $\alpha$ -烯烃磺酸盐（AOS），为烯烷基磺酸盐和羟基烷基磺酸盐的混合物，其性质与烷基苯磺酸盐类似，但毒性小，易生物降解。

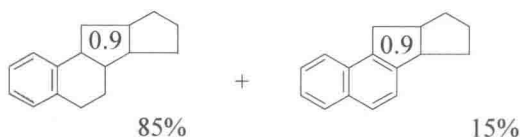
琥珀酸与脂肪醇反应，能够制得具有优良表面活性的琥珀酸酯磺酸钠：



结构式中 R 为  $\text{C}_4\sim\text{C}_8$ 。R 为  $\text{C}_8$  时的化合物简称 AOT，在水和有机溶剂中均有一定的溶解度，是优良的润湿剂

#### 4. 石油磺酸盐

石油磺酸盐是原油或馏分油磺化处理，然后碱中和得到的混合物，其主要组分十分复杂，为稠环（芳环和烷环）的烷基苯（萘磺酸盐），其典型的烷基芳基稠环结构为



石油磺酸盐价格低廉，能够将油水界面张力降至极低的数值（ $<0.01\text{mN/m}$ ），是提高石油采收率过程中的重要化学剂。

#### （二）羧酸盐

羧酸盐是应用广泛、历史悠久的表面活性剂，其结构式可表示为



结构式中 R 基团一般为长链烷基，M 基团主要为  $\text{Na}^+$  或  $\text{K}^+$ 。

性能优越的羧酸盐的烷基链长一般为 10~18 个碳原子；链长过短，性能较差；链长过长，水溶性较差，不利于应用。羧酸盐在酸性条件下会生成不溶于水的羧酸而失去表面活性剂的功效，高价金属盐（钙、镁、铝、铁等）则造成羧酸盐沉淀。因此，羧酸盐不宜在酸性溶液、硬水、海水中使用。

某些特殊结构的羧酸盐，如松香酸皂，是由松香与碱中和产生，其疏水基团中含有稠环结构，因而具有较好的抗多价阳离子的能力，可以在硬水中使用。

### (三) 烷基硫酸盐 (硫酸酯盐)

烷基硫酸盐是润湿、乳化、分散及去污作用最好的表面活性剂之一，其结构式可表示为

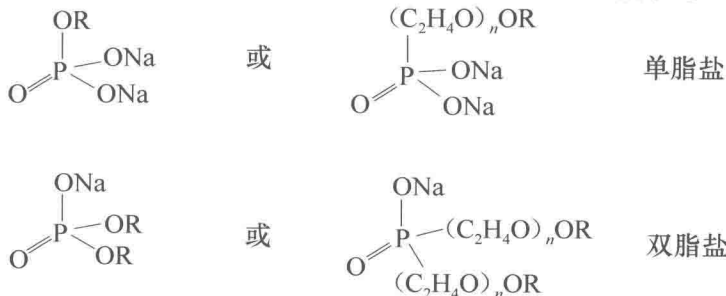


结构式中 R 基团一般为长链烷基，M 基团主要为  $\text{Na}^+$ 。代表性产品为十二烷基硫酸钠 (SDS)。

烷基硫酸盐有两方面的缺点：一是酸性条件下水解，失去表面活性；二是碳原子数大于 14 时水溶性较差。

### (四) 烷基磷酸盐 (磷酸酯盐)

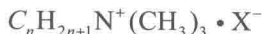
烷基磷酸盐可分为单烷基磷酸酯盐和双烷基磷酸酯盐，结构式如下



烷基磷酸盐常用于农药乳状液的乳化剂，“干洗”洗涤剂，纺织工业中的抗静电剂，以及发动机冷却液中的防腐蚀剂等。

## 二、阳离子表面活性剂

常用的阳离子表面活性剂多为季铵盐，其结构式为



结构式中 R 基团一般为  $\text{C}_8 \sim \text{C}_{16}$  的长链烷基，X 基团一般为  $\text{Cl}^-$  或  $\text{Br}^-$ 。

季铵盐是强酸强碱盐，其性质不受 pH 变化的影响。另外，由于大多数固体在水介质中表面呈负电性，季铵盐类阳离子表面活性剂容易通过静电作用吸附在固体表面上，使表面变得疏水，因此，阳离子表面活性剂可以用作矿物浮选剂、纺织纤维柔软剂及抗静电剂、颜料分散剂等。

## 三、非离子表面活性剂

### (一) 脂肪醇聚氧乙烯醚

脂肪醇聚氧乙烯醚(AE)，又称为聚乙氧基化脂肪醇，是非离子表面活性剂中

发展最快、用量最大的品种。这种类型的表面活性剂是用脂肪醇与环氧乙烷通过加成反应而制得的，用以下通式表示：



R 一般为饱和的或不饱和的  $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$  的烃基，可以是直链烃基，也可以是带支链的烃基。 $n$  是环氧乙烷的加成数，也就是表面活性剂分子中氧乙烯基的数目。 $n$  越大，分子亲水基上的氧越多，与水就能形成更多的氢键，水溶性就越好。 $n=1\sim5$  时，产物能溶于油而不溶于水，常作为制备硫酸酯类阴离子表面活性剂的原料。 $n=6\sim8$  时，能溶于水，常用作纺织品的洗涤剂和油脂乳化剂。 $n=10\sim20$  时，在工业上用作乳化剂和匀染剂。

当碳链 R 为  $\text{C}_7\sim\text{C}_9$ ， $n=5$  时，生成的脂肪醇聚氧乙烯醚在工业上称作渗透剂 JFC (penetrating agent JFC)。当碳链 R 为  $\text{C}_{12}\sim\text{C}_{18}$ ， $n=15\sim20$  时，生成的脂肪醇聚氧乙烯醚在工业上称作平平加 O (peregal O)。当碳链 R 为  $\text{C}_{12}$  时，生成的脂肪醇聚氧乙烯醚则简称 AEO。

## (二) 脂肪酸聚氧乙烯酯

脂肪酸聚氧乙烯酯是脂肪酸与环氧乙烷的加成物，其分子结构如下

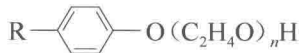


此外，还可以用脂肪酸与聚乙二醇酯化而得。

脂肪酸聚氧乙烯酯分子中有脂基 ( $-\text{COOR}$ )，可溶于水、乙醇及高级脂肪醇，具有良好的乳化、增溶、润湿、分散、柔软及抗静电等表面活性，且无毒、无刺激性。因而，在化妆品、医药、食品、农药、造纸及纺织加工等行业中有着极为广泛的应用。

## (三) 烷基苯酚聚氧乙烯醚

烷基苯酚聚氧乙烯醚的基本结构与醇醚相似，其分子结构如下



但 R 的碳原子数要少些，一般是辛基或壬基，很少有 12 个碳原子以上的。苯酚也可以用其他酚 (如甲苯酚和萘酚) 代替，但较少用。烷基苯酚聚氧乙烯醚的化学性质很稳定，不怕酸、碱，即使在高温时亦不易破坏；不易生物降解，且毒性较醇醚大，故常用于工业。

在此类表面活性剂中，由于加入环氧乙烷量的不同，可以制成油溶性、弱亲水性及强亲水性 (浊点不小于  $100^\circ\text{C}$ ) 的加成物。



#### (四) 聚氧乙烯烷基胺

聚氧乙烯烷基胺具有胺结构，其分子式如下



从其结构式可以看出，烷基和氧乙基的大小皆是可调的。在这类表面活性剂中，当氧乙基（EO）的数目比较少时，如同其他非离子表面活性剂一样，不溶于水而溶于油，但因是有机胺结构，故可溶于低 pH 的酸性水溶液中。也正是由于这个原因，聚氧乙烯烷基胺同时具有非离子表面活性剂和阳离子表面活性剂的一些特性，如耐酸不耐碱，有一定的杀菌性能等。当氧乙基（EO）的数目较大时，非离子性增加，在碱性溶液中不再析出，表面活性不受破坏；由于非离子性增加，阳离子性减少，故与阴离子表面活性的不相容性减弱，二者可以混合使用。

#### (五) 聚氧乙烯烷基酰胺醇胺

聚氧乙烯烷基酰胺醇胺的分子式如下



这类简单的化合物具有较强的起泡及稳泡作用，常用作促泡剂及稳泡剂。当 R 的碳原子数较大时，此种化合物就变得不易溶于水；只有增大环氧乙烷加入量，才有较好的水溶性。另外，此类化合物对皮肤也有润肤作用。用于香波、纺织印染柔软剂、抗静电剂、润滑剂、金属清洗剂及防锈剂。由烷醇酰胺和环氧乙烷合成，氧乙基链的引入，水溶性增大，熔点下降。当  $n$  超过 10 后，熔点又有回升，当加成环氧乙烷物质的量为 3~4mol 时，其发泡和润湿效果最佳。

#### (六) 多醇表面活性剂

多元醇型非离子表面活性剂是乙二醇、甘油季戊四醇、失水山梨醇和蔗糖等含有多个羟基的有机物与高级脂肪酸形成的酯。其分子中的亲水基是羟基，由于羟基亲水性弱所以多作乳化剂使用。这类产物来源于天然产品，具有易生物降解、低毒性的特点，其中应用较多的是失水山梨醇酯。失水山梨醇脂肪酸酯是油溶性的，不溶于水，加环氧乙烷与未酯化的羧基缩合，可得水溶性的产物。

#### (七) 聚醚表面活性剂

此类表面活性剂可分为以下几种类型。