

表面活性剂

——合成·性能·应用

王培义 徐宝财 王 军 主编

第二版



化学工业出版社

表面活性剂

——合成·性能·应用

王培义 徐宝财 王 军 主编

第二版

常州大学图书馆
藏书章



化学工业出版社

·北京·

本书分6章,介绍了表面活性剂的主要亲油基原料的性能特点、合成方法和应用领域;各种表面活性剂的分子结构特点、合成原理、基本性能和基本应用;表面活性剂的溶解性、界面性质、胶束性质、电化学性质以及添加剂对表面活性剂溶液性质的影响;表面活性剂的润湿、乳化、增溶、分散、发泡、洗涤去污等基本作用原理和应用;表面活性剂的化学生态学、环境安全以及表面活性剂生命循环周期等。

本书内容丰富,论述详细,兼具理论性和实用性,可供从事表面活性剂研究、开发、生产和管理的科研人员和工程技术人员阅读,也可作为高等院校专业教材和教学参考书。

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂——合成·性能·应用/王培义,徐宝财,王军
主编. —2版. —北京:化学工业出版社,2012.5
ISBN 978-7-122-13759-3

I. 表… II. ①王…②徐…③王… III. 表面活性剂
IV. TQ423

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第039323号

责任编辑:袁海燕 陈 丽
责任校对:吴 静

装帧设计:张 辉

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 装:化学工业出版社印刷厂
787mm×1092mm 1/16 印张19 字数468千字 2012年6月北京第2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:68.00元

版权所有 违者必究

再版前言

本书自 2007 年出版以来，发行总数已逾 6400 册，作为专业书，这个数字说明该书深受读者欢迎，并被一些高校选作教材。

近几年来，表面活性剂工业得到了飞速发展，目前全世界表面活性剂有 6000 多种，年产量已超过 1.4×10^7 吨，中国表面活性剂产量也已达到 1.27×10^4 吨，其应用领域进一步扩大。为适应表面活性剂工业这一高速发展的需要，许多高校开设了表面活性剂课程，科学研究方面也方兴未艾，形势喜人。

为更好地满足表面活性剂工业发展和读者的需要，编者对《表面活性剂——合成·性能·应用》一书进行了修订。在修订过程中，原著结构和内容未做变动，主要是修改那些有变化、有发展和原著不贴切的内容。

在这次修订工作中，化学工业出版社的不少同志为图书出版及相关事宜做了许多工作，一些读者也给予了帮助，在此表示感谢。

《表面活性剂——合成·性能·应用》一书出版后，承蒙读者关心和爱护，不少读者来信或来电指出不足或咨询问题，在此表示衷心感谢，并希望对第二版继续给予关心、提出宝贵意见，以便不断修订完善。

郑州轻工业学院 王培义
2012 年 2 月

第一版前言

表面活性剂已广泛应用于日常生活、工农业生产及高新技术领域，是重要的工业助剂之一，被誉为“工业味精”。在许多行业中，表面活性剂起着画龙点睛的作用，只要很少量即可显著地改善物质表面（界面）的物理化学性质，改进生产工艺、降低消耗和提高产品质量。

要设计、合成和开发新型表面活性剂，或应用表面活性剂开发新型、经济、安全、高效的各种新产品，或改进传统生产工艺和提高产品质量，就必须了解和探索表面活性剂分子结构特点、各类表面活性剂的合成原理和方法、表面活性剂的基本性能和作用、表面活性剂结构与性能的关系、表面活性剂之间或表面活性剂与其他添加剂之间的复配规律以及表面活性剂的应用领域和应用原理等。为满足这一需要，并为从事表面活性剂开发、生产和应用的有关技术人员，特别是有志于从事这一工作的青年学者提供借鉴和参考，本书作者结合高等院校专业人才培养实际以及多年来的教学和科研工作实践，编著了《表面活性剂——合成·性能·应用》一书。

全书共分6章。第1章介绍了表面活性和表面活性剂的概念，表面活性剂的结构特点和分类，表面活性剂的发展等；第2章，表面活性剂的原料，介绍了合成表面活性剂所需主要亲油基原料的性能特点、合成方法和应用领域；第3章，表面活性剂的合成，介绍了各种表面活性剂的分子结构特点、合成原理、基本性能和基本应用；第4章，表面活性剂的溶液性质，介绍了表面活性剂的溶解性、界面性质、胶束性质、电化学性质以及添加剂对表面活性剂溶液性质的影响；第5章，表面活性剂的基本作用与应用，介绍了表面活性剂的润湿、乳化、增溶、分散、发泡、洗涤去污等基本作用原理和应用；第6章，表面活性剂的化学生态学，介绍了表面活性剂的化学生态学、环境安全性以及表面活性剂生命循环周期等。

本书主编为王培义（郑州轻工业学院）、徐宝财（北京工商大学）、王军（郑州轻工业学院），参加本书编写工作的还有张春霞（郑州轻工业学院）、韩富（北京工商大学）、许培援（郑州轻工业学院）、闫铨钊（郑州轻工业学院），全书由王培义统编定稿。

本书在编写过程中曾参考了有关文献资料，均列在书末的参考文献中，在此编者对各参考文献的作者表示感谢！

本书内容涉及面广，限于水平，书中错误在所难免，敬请专家、读者批评指正。

作者
2007年5月

目 录

| | |
|-------------------------------------|----|
| 1 绪论 | 1 |
| 1.1 界面与表面 | 1 |
| 1.2 表面活性和表面活性剂 | 1 |
| 1.3 表面活性剂的结构特点 | 2 |
| 1.3.1 表面活性剂的结构 | 2 |
| 1.3.2 表面活性剂的亲水基 | 2 |
| 1.3.3 表面活性剂的亲油基 | 4 |
| 1.4 表面活性剂的分类 | 4 |
| 1.5 表面活性剂的未来发展 | 9 |
| 2 表面活性剂原料与中间体 | 12 |
| 2.1 天然动植物油脂 | 13 |
| 2.2 脂肪酸 | 16 |
| 2.3 脂肪酸甲酯 | 18 |
| 2.4 脂肪醇 | 19 |
| 2.5 α -烯烃及内烯烃 | 21 |
| 2.6 高碳脂肪胺 | 24 |
| 2.7 烷基苯 | 26 |
| 2.8 烷基酚 | 27 |
| 2.9 环氧乙烷 | 29 |
| 2.10 环氧丙烷 | 31 |
| 3 表面活性剂的合成 | 32 |
| 3.1 阴离子表面活性剂 | 32 |
| 3.1.1 羧酸盐型阴离子表面活性剂 | 32 |
| 3.1.2 磺酸盐型阴离子表面活性剂 | 37 |
| 3.1.3 硫酸酯盐型阴离子表面活性剂 | 55 |
| 3.1.4 磷酸酯盐型阴离子表面活性剂 | 59 |
| 3.2 阳离子表面活性剂 | 61 |
| 3.2.1 胺盐型阳离子表面活性剂 | 63 |
| 3.2.2 季铵盐型阳离子表面活性剂 | 63 |
| 3.2.3 杂环型阳离子表面活性剂 | 64 |
| 3.2.4 疏水基通过中间键与氮原子连接的阳离子表面活性剂 | 67 |
| 3.2.5 聚合型阳离子表面活性剂 | 69 |
| 3.2.6 镧盐型阳离子表面活性剂 | 69 |
| 3.3 两性离子表面活性剂 | 69 |

| | | |
|--------|------------------|-----|
| 3.3.1 | 甜菜碱型两性离子表面活性剂 | 71 |
| 3.3.2 | 咪唑啉型两性离子表面活性剂 | 75 |
| 3.3.3 | 氨基酸型两性离子表面活性剂 | 78 |
| 3.3.4 | 卵磷脂两性离子表面活性剂 | 79 |
| 3.3.5 | 氧化胺型两性离子表面活性剂 | 80 |
| 3.4 | 非离子表面活性剂 | 80 |
| 3.4.1 | 聚氧乙烯型非离子表面活性剂 | 81 |
| 3.4.2 | 多元醇型非离子表面活性剂 | 88 |
| 3.4.3 | 烷醇酰胺类非离子表面活性剂 | 92 |
| 3.4.4 | 烷基多苷 (APG) | 94 |
| 3.5 | 特种表面活性剂和功能性表面活性剂 | 96 |
| 3.5.1 | 含氟表面活性剂 | 97 |
| 3.5.2 | 含硅表面活性剂 | 99 |
| 3.5.3 | 生物表面活性剂 | 101 |
| 3.5.4 | 高分子表面活性剂 | 108 |
| 3.5.5 | 冠醚型表面活性剂 | 113 |
| 3.5.6 | 螯合型表面活性剂 | 114 |
| 3.5.7 | 反应型表面活性剂 | 116 |
| 3.5.8 | 双子表面活性剂 | 117 |
| 3.5.9 | Bola 型表面活性剂 | 121 |
| 3.5.10 | 环糊精及其衍生物 | 121 |
| 4 | 表面活性剂的溶液性质 | 124 |
| 4.1 | 表面活性剂的溶解度 | 124 |
| 4.1.1 | 离子型表面活性剂的临界溶解温度 | 124 |
| 4.1.2 | 非离子型表面活性剂的浊点 | 126 |
| 4.1.3 | 表面活性剂在非水溶剂中的溶解性 | 128 |
| 4.2 | 表面活性剂的界面性质 | 129 |
| 4.2.1 | Gibbs 吸附定理 | 129 |
| 4.2.2 | 表面活性剂在溶液界面上的吸附 | 132 |
| 4.2.3 | 降低表面张力的效率与效能 | 135 |
| 4.2.4 | 表面张力测定方法 | 138 |
| 4.2.5 | 单分子层的形成 | 143 |
| 4.3 | 表面活性剂在溶液中的状态 | 146 |
| 4.3.1 | 分子有序组合体 | 146 |
| 4.3.2 | 胶束的结构与性质 | 148 |
| 4.3.3 | 临界胶束浓度 | 151 |
| 4.3.4 | 胶束形成的热力学和热力学参数 | 155 |
| 4.3.5 | 反胶束 | 156 |
| 4.3.6 | 液晶 | 158 |
| 4.3.7 | 囊泡 | 159 |
| 4.4 | 表面活性剂溶液的电化学性质 | 160 |

| | | |
|----------|----------------------------|------------|
| 4.4.1 | 界面电荷 | 160 |
| 4.4.2 | 双电层 | 161 |
| 4.4.3 | 动电位 | 163 |
| 4.5 | 混合表面活性剂溶液的性质 | 164 |
| 4.5.1 | 混合表面活性剂溶液的表面吸附 | 164 |
| 4.5.2 | 混合表面活性剂的胶束形成 | 165 |
| 4.5.3 | 表面活性剂混合溶液的协同效应 | 166 |
| 4.6 | 添加剂对表面活性剂溶液性质的影响 | 171 |
| 4.6.1 | 无机电解质 | 172 |
| 4.6.2 | 极性有机物 | 174 |
| 4.6.3 | 水溶性高分子化合物 | 179 |
| 5 | 表面活性剂的基本作用与应用 | 183 |
| 5.1 | 润湿作用 | 184 |
| 5.1.1 | 润湿 | 184 |
| 5.1.2 | 接触角和润湿方程 | 184 |
| 5.1.3 | 表面活性剂的润湿作用 | 185 |
| 5.1.4 | 润湿作用的应用 | 186 |
| 5.2 | 乳化作用 | 193 |
| 5.2.1 | 乳状液的物理性质 | 194 |
| 5.2.2 | 影响乳状液类型的因素 | 195 |
| 5.2.3 | 影响乳状液稳定性的因素 | 196 |
| 5.2.4 | 乳状液的不稳定性 | 199 |
| 5.2.5 | 乳化剂的选择 | 200 |
| 5.2.6 | 多重乳状液 | 202 |
| 5.2.7 | 微乳状液 | 203 |
| 5.2.8 | 乳化作用的应用 | 204 |
| 5.3 | 增溶作用 | 217 |
| 5.3.1 | 增溶机理 | 217 |
| 5.3.2 | 影响增溶作用的因素 | 218 |
| 5.3.3 | 增溶作用的应用 | 219 |
| 5.4 | 分散和凝聚作用 | 220 |
| 5.4.1 | 分散作用和分散剂 | 221 |
| 5.4.2 | 分散作用的应用 | 224 |
| 5.4.3 | 凝聚作用和凝聚剂 | 228 |
| 5.4.4 | 凝聚作用的应用 | 229 |
| 5.5 | 发泡与消泡作用 | 230 |
| 5.5.1 | 发泡作用 | 230 |
| 5.5.2 | 消泡作用 | 233 |
| 5.5.3 | 发泡与消泡作用的应用 | 235 |
| 5.6 | 洗涤去污作用 | 235 |
| 5.6.1 | 污垢 | 236 |

| | | |
|----------|--------------------------------|------------|
| 5.6.2 | 污垢的黏附 | 237 |
| 5.6.3 | 洗涤过程 | 237 |
| 5.6.4 | 洗涤去污原理 | 238 |
| 5.6.5 | 抗污垢再沉积 | 240 |
| 5.6.6 | 表面活性剂的结构与洗涤作用的关系 | 240 |
| 5.6.7 | 洗涤去污作用的应用 | 241 |
| 5.7 | 表面活性剂的其他作用 | 247 |
| 5.7.1 | 柔软平滑作用 | 247 |
| 5.7.2 | 抗静电作用 | 250 |
| 5.7.3 | 杀菌作用 | 252 |
| 5.8 | 分子有序组合体的功能及作用 | 256 |
| 5.8.1 | 模拟生物膜 | 256 |
| 5.8.2 | 胶束催化 | 258 |
| 5.8.3 | 模板功能 | 260 |
| 5.8.4 | 药物载体及释放功能 | 262 |
| 5.8.5 | 分离及萃取功能 | 264 |
| 6 | 表面活性剂的化学生态学与环境安全性 | 265 |
| 6.1 | 表面活性剂的生物降解性 | 265 |
| 6.1.1 | 表面活性剂的生物降解过程 | 265 |
| 6.1.2 | 表面活性剂的生物降解机理 | 266 |
| 6.1.3 | 常用的几种重要表面活性剂的生物降解过程 | 268 |
| 6.1.4 | 影响表面活性剂生物降解的因素 | 271 |
| 6.1.5 | 生物降解的定量测试方法及表征 | 273 |
| 6.2 | 表面活性剂的安全性及毒性 | 277 |
| 6.2.1 | 表面活性剂一般毒性试验 | 278 |
| 6.2.2 | 表面活性剂的溶血作用 | 281 |
| 6.3 | 表面活性剂对皮肤和黏膜的影响 | 281 |
| 6.3.1 | 表面活性剂对皮肤和黏膜的刺激性 | 281 |
| 6.3.2 | 表面活性剂分子结构对温和性的影响 | 282 |
| 6.4 | 表面活性剂的人体吸收和代谢 | 283 |
| 6.4.1 | 表面活性剂在体内通道的吸收和代谢 | 283 |
| 6.4.2 | 表面活性剂在体外通道的吸收和代谢 | 286 |
| 6.5 | 表面活性剂生命循环周期 | 288 |
| | 参考文献 | 291 |

1 绪论

1.1 界面与表面

界面是指两相之间的极薄的边界层，或指物质相与相之间的分界面（interface）。如油和水常互不相溶，油水混在一起分为两层，其中间的分界面即油水界面。严格地讲，界面不是一个简单的几何面，界面有一定的厚度，约为几个分子厚。界面的性质与相邻的两个体相的性质不同，是由相邻的两个体相的性质决定的。

按气、液、固三种聚集状态或三相的组合方式，可将宏观界面分成如下五种类型：固-气界面；固-液界面；固-固界面；液-气界面；液-液界面。气体与气体可以完全混合，所以气体间不存在界面。习惯上又将固-气及液-气界面叫做固体及液体的表面，因此表面（surface）可以定义为有一相为气相的界面。气体与液体间的界面是各类界面中最简单的一类，它的化学组成最简单，而且具有物理和化学的均匀性。

液-液界面是两种不相混溶的液体相接触而形成的物理界面。液-液界面可以由不同途径形成，包括粘附、铺展和分散。粘附是指两种液体进行接触，各失去自己的气液界面形成液-液界面的过程。铺展是指一种液体在第二种液体上展开，使后者原有的气-液界面被两者间的液-液界面取代，同时还形成相应的第一种液体的气-液界面的过程。分散则是一种大块的液体变成为小滴的形式存在于另一种液体之中的过程，从体系的界面结构来看，这时只有液-液界面形成。

1.2 表面活性和表面活性剂

纯液体表面上的分子比内部分子具有更高的能量，所以就有尽可能减少表面积，使能量降低的趋势。洒在地面上的水银及荷叶上的水滴都呈球形，便是这个缘故。说明一般液体的表面都存在着收缩力，在它的作用下，水滴有使表面积变得最小即成球状的趋势。

若把液体做成液膜，如图 1-1 所示，可以发现该液膜有自动收缩的趋势，这种收缩表面的力叫表面张力。其物理意义为：沿着与表面相切的方向，垂直通过液体表面上任一单位长度收缩表面的力，通常叫表面张力，其单位用 mN/m 表示。

从功的角度，表面张力可理解为液体表面增加单位面积时，外界对体系所做的可逆表面功；如从能的角度，则为增加单位表面积时，液体表面自由能的增加值，单位为 J/m^2 。

液体的表面张力是其基本物理性质之一。任何液体，在一定条件下均有一定的表面张力，如在 20°C 下，水的表面张力为 72.75mN/m ，液体石蜡为 33.1mN/m ，乙醚为 17.1mN/m 。溶液与纯液体不同，它含有溶剂和溶质两种不同的分子。将各种物质分别溶解于水中，测定不同浓度下水溶液的表面张力，结果如图 1-2 所示。

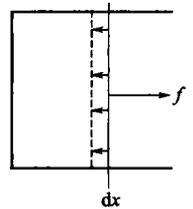


图 1-1 表面张力示意图

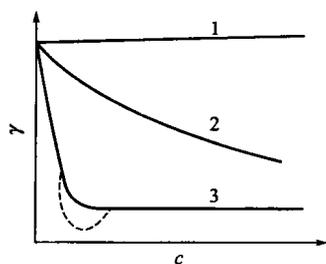


图 1-2 不同物质水溶液的表面张力

曲线 1 是表面张力随溶质浓度增大而稍有提高，且近于直线，如氯化钠、硫酸钠、氢氧化钾、硝酸钾、氯化铵等无机盐类及蔗糖、甘露醇等多羟基有机物溶于水时为此情况；曲线 2 是表面张力随溶质浓度增大而逐渐下降，绝大部分醇、醛、脂肪酸等有机化合物溶于水时为这种情况；曲线 3 是表面张力在低浓度时随溶质浓度增大而急剧下降，至一定程度后便缓慢下来或不再下降，有时溶质中含有某些杂质时，可能出现表面张力最低值（曲线 3 虚线所示）现象，如肥皂、高级脂肪醇硫酸盐或磺酸盐、烷基苯磺酸盐等的水溶液均属这种类型。我们把这种能够降低溶剂表

面张力的性质称为表面活性。

上述第 1 类物质无表面活性，称为非表面活性物质；后两类物质能够降低水的表面张力，具有表面活性，称为表面活性物质。但第 2 类和第 3 类物质的表面活性又很不相同，通常将第 3 类物质称为表面活性剂（surface active agents, surfactants），即在水中加入很少量时就能显著降低水的表面张力，改变体系界面状态，从而产生润湿、乳化、发泡、增溶等作用。第 2 类物质不具备这些性质。

1.3 表面活性剂的结构特点

1.3.1 表面活性剂的结构

表面活性剂分子一般是由非极性的亲油基团（疏水基团）和极性的亲水基团（疏油基团）组成，具有既亲水又亲油的双亲性质，所以也称为双亲化合物。如最常用的十二烷基硫酸钠 $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ，其中 $C_{12}H_{25}$ —为亲油基（疏水基）， $-SO_4Na$ 为亲水基（疏油基）。

双亲是表面活性剂的基本化学结构，即作为表面活性剂，化合物分子中至少有一个亲水基团，一个亲油基团。亲水基及亲油基在分子中的相对排列顺序可以是多样的，如亲水基位于亲油基的末端，也可移向中间任一位置，还可两者交替排列等。图 1-3 为几种典型的表面活性剂分子结构示意图。

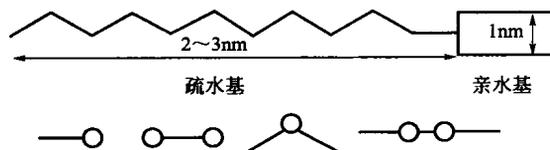


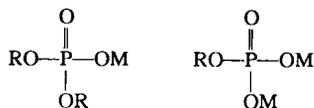
图 1-3 表面活性剂分子结构

1.3.2 表面活性剂的亲水基

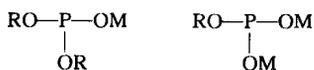
表面活性剂的亲水基（hydrophilic group）：对极性表面具有明显的亲和性，亲水即易溶于水。亲水基团种类很多，有离子型（阴、阳、两性）及非离子型两大类。前者在水溶液中能离解为带电荷的、具有表面活性的基团及平衡离子；后者仅具有极性而不能在水中离解。表面活性剂的亲水基一般包括如下几类。

① 羧酸盐: $-\text{COOM}$ ② 磺酸盐: $-\text{SO}_3\text{M}$ ③ 硫酸(酯)盐: $-\text{SO}_4\text{M}$ 聚醚硫酸(酯)盐: $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{M}$

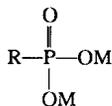
④ 磷酸(酯)盐:



亚磷酸(酯)盐:



膦酸盐:

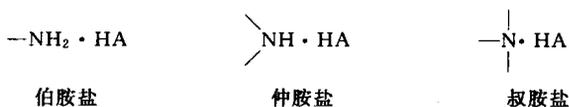


聚醚型膦酸盐:



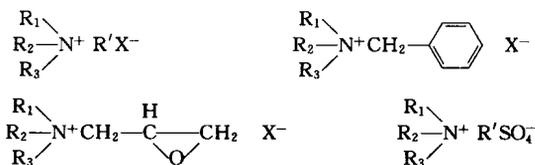
上述亲水基中, M 为平衡离子, 又称反离子: 包括 Na^+ 、 K^+ 、 H^+ 、 NH_4^+ 、胺、醇胺等。

⑤ 胺盐:



其中, HA 为无机酸 HX , H_2SO_4 , H_3PO_4 ; 或有机酸 HCOOH , HAc 等。

⑥ 季铵盐:

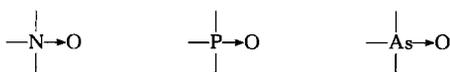


其中, R_1 , R_2 , R_3 至少有一个长链 $\text{C}_8 \sim \text{C}_{18}$, R' 为短链 $-\text{CH}_3$, $-\text{Et}$, $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- , HSO_4^- , $\text{CH}_3\text{OSO}_3^-$ 等。

⑦ 氨基酸: $-\text{N}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ⑧ 甜菜碱: $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ ⑨ 羟基: $-\text{OH}$

⑩ 醚键: 由极性键或活泼氢化合物, 如含 $-\text{OH}$, $-\text{SH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NH}-$, $-\text{CONH}_2$, $-\text{CONH}-$ 等的化合物与环氧乙烷、环氧丙烷加成而得。

⑪ 极性键:



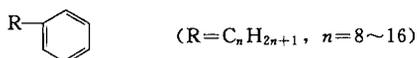
1.3.3 表面活性剂的亲油基

表面活性剂的亲油基（或叫疏水基 hydrophobic group）：对水没有亲和力，不溶于水，而易溶于油，具有亲油性。表面活性剂的亲油基团主要是烃类，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烃和芳香族烃。表面活性剂的亲油基一般包括如下结构。

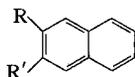
① 直链烃类： $C_n H_{2n+1}$ ($n=8\sim 20$)

② 支链烃类： $C_n H_{2n+1}$ ($n=8\sim 20$)

③ 烷基苯基：



④ 烷基萘基：（一般 $R, R'=C_n H_{2n+1}$, $n=3\sim 6$ ）

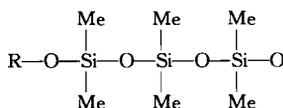


⑤ 含氟、全氟代烷基 1~5 类亲油基上 C—H 为 C—F 全部或部分取代：

⑥ 松香基：

⑦ 木质素（造纸废液聚合物）：

⑧ 硅氧烷：



⑨ 高分子量聚氧丙烷链：



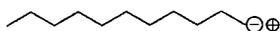
1.4 表面活性剂的分类

表面活性剂的种类很多，其分类方法亦各不相同，如可依据离子类型、溶解性、应用功能、结构等来分类。比较起来根据表面活性剂分子在水溶液中离解与否将其分成离子型与非离子型两大类的分类方法，为大家所公认而常用。

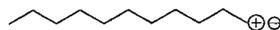
即表面活性剂溶于水时，凡能离解成离子的叫离子型表面活性剂，凡不能离解成离子的叫非离子型表面活性剂。在离子型表面活性剂中按其在水中生成的表面活性剂离子种类，又可分为阴离子型表面活性剂、阳离子型表面活性剂和两性离子型表面活性剂三大类。每大类按其亲水基结构不同又分为若干小类。

因此，按亲水基表面活性剂可分为如下四类。

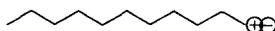
① 阴离子型表面活性剂



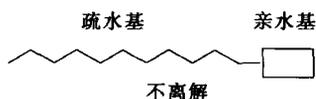
② 阳离子型表面活性剂



③ 两性离子型表面活性剂



④ 非离子型表面活性剂



此外, 还有一些特殊类型的表面活性剂, 如元素表面活性剂、高分子表面活性剂、生物表面活性剂等, 由于其结构上的特殊性而具有特殊功能, 每一类特殊表面活性剂同样可以分为上述四类。

(1) 元素表面活性剂

含氟表面活性剂: 全氟羧酸钠、全氟磺酸钠。

含硅表面活性剂: 聚二甲基硅氧烷聚醚。

含硼表面活性剂: 硼酸双甘酯单脂肪酸酯及其乙氧基化物。

其他元素表面活性剂。

(2) 高分子表面活性剂

合成高分子表面活性剂: 马来酸共聚物、乙烯基吡啶共聚物、聚乙烯醇、聚丙烯酸盐、聚丙烯酰胺、聚乙烯吡咯烷酮、顺丁烯二酸共聚物等。

部分合成的高分子表面活性剂: 羧甲基纤维素、羧甲基淀粉、乙基纤维素、羟乙基纤维素、甲基纤维素等。

天然高分子表面活性剂: 阿拉伯树胶、皂苷、壳聚粉、藻朊酸钠等。

(3) 生物表面活性剂

糖脂系: 鼠李糖脂、海藻糖脂、槐糖脂。

酰基缩氨酸系: 表面活性蛋白(脂肽)、硫放线菌素、脂缩氨酸。

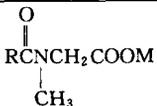
磷脂系: 磷脂。

高分子系: 脂多糖、黄原胶。

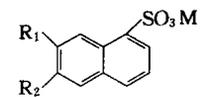
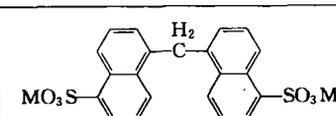
(4) 新型功能性表面活性剂 双子型、Bola型、可解离型、反应型、冠醚型、螯合型、有机金属型和环糊精型等。

表 1-1~表 1-4 为一些典型的表面活性剂品种。

表 1-1 典型的阴离子型表面活性剂

| 类型 | 典型表面活性剂 | 典型结构 | 备注 |
|------|-------------|---|---|
| 羧酸盐型 | 脂肪酸钠 | RCOOM | R: C ₈ ~C ₁₈ M: Na ⁺ 、K ⁺ 、NH ₄ ⁺ ; Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ ; NH ₂ CH ₂ CH ₂ 、NH(CH ₂ CH ₂ OH) ₂ 、 N(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ |
| | 脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐 | R(OCH ₂ CH ₂) _n OCH ₂ COOM | |
| | 烷基酚聚氧乙烯醚羧酸盐 | R-  O(CH ₂ CH ₂ O) _n CH ₂ COOM | |
| | 酰基肌氨酸盐 |  | |

续表

| 类型 | 典型表面活性剂 | 典型结构 | 备注 |
|-----------|---|--|--|
| 羧酸盐型 | 酰基谷氨酸盐 | $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{COOH} \\ \parallel \quad \\ \text{RCNHCHCH}_2\text{CH}_2\text{COOM} \end{array}$ | |
| | 酰基多肽 | $\text{RCONHR}'(\text{CONHR}'')_x\text{COOM}$ | |
| 磺酸盐型 | 烷基苯磺酸盐 | $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{M}$ | $\text{R}: \text{C}_{12} \sim \text{C}_{13}$ |
| | 烷基磺酸盐 | RSO_3M | $\text{R}: \text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ |
| | 仲烷基磺酸盐 | $\begin{array}{c} \text{R}_1 \\ \diagdown \\ \text{CHSO}_3\text{Na} \\ \diagup \\ \text{R}_2 \end{array}$ | $\text{R}: \text{C}_{12} \sim \text{C}_{18}$ |
| | 烯基磺酸盐 | $\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{RCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na} \\ \text{RHC}=\text{CH}(\text{CH}_2)_n\text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ | 混合物 |
| | 脂肪酸甲酯磺酸盐 (MES) | $\begin{array}{c} \text{RCHCOOCH}_3 \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ | $\text{R}: \text{C}_{12} \sim \text{C}_{16}$ |
| | 烷基萘磺酸盐, 如拉开粉 (二丁基萘磺酸盐) |  | $\text{R}: \text{C}_4 \sim \text{C}_6$ |
| | 酰基甲基牛磺酸盐 | $\begin{array}{c} \text{RCONCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$ | $\text{R}: \text{C}_9 \sim \text{C}_{17}$ |
| | 脂肪酰氧乙基磺酸盐 | $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ | $\text{R}: \text{C}_9 \sim \text{C}_{17}$ |
| | 琥珀酸酯磺酸盐 | $\begin{array}{c} \text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_2\text{CHCOONa} \\ \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$ | |
| | 烷基甘油醚磺酸盐 | $\text{ROCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{SO}_3\text{M}$ | |
| 萘磺酸-甲醛缩合物 |  | | |
| 硫酸(酯)盐型 | 脂肪醇硫酸盐 | ROSO_3M | $\text{M}: \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| | 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐 | $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{M}$ | |
| | 烷基酚聚氧乙烯醚硫酸盐 | $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{SO}_3\text{M}$ | |
| | 仲烷基硫酸盐 | $\begin{array}{c} \text{RCH}_2\text{CHCH}_2\text{R}' \\ \\ \text{OSO}_3\text{Na} \end{array}$ | |
| | 烷醇酰胺硫酸盐 | $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{M}$ | |
| | 烷醇酰胺醚硫酸盐 | $\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{SO}_3\text{M}$ | |
| | 烷基甘油醚硫酸盐 | $\begin{array}{c} \text{ROCH}_2\text{CHCH}_2\text{OSO}_3\text{M} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | |

续表

| 类型 | 典型表面活性剂 | 典型结构 | 备注 |
|---------|-------------|--|--|
| 磷酸(酯)盐型 | 单烷基磷酸酯 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1\text{O}-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OM} \quad \text{OM} \end{array}$ | $\text{M}_2\text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+, \text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ |
| | 二烷基磷酸双酯 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{R}_1\text{O}-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{R}_2\text{O} \quad \text{OM} \end{array}$ | |
| | 脂肪醇聚氧乙烯醚磷酸盐 | $\text{RO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{PO}(\text{OM})_2$ | |
| | 烷基酚聚氧乙烯醚磷酸盐 | $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{PO}(\text{OM})_2$ | |
| | 脂肪酸烷醇酰胺磷酸酯盐 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{O}-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OM} \end{array}$ | |
| | 烷醇酰胺醚磷酸盐 | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{P} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{OM} \end{array}$ | |

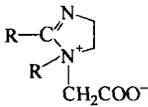
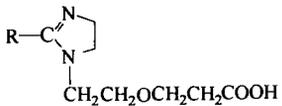
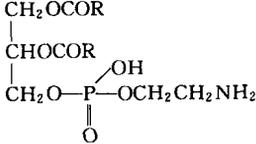
表 1-2 典型的阳离子型表面活性剂

| 类型 | 典型表面活性剂 | 典型结构 | 备注 |
|-----|------------|---|--|
| 胺盐 | 伯胺 | RNH_2HX | $\text{HX} = \text{HCl}, \text{HBr}, \text{CH}_3\text{COOH}, \text{HCOOH}, \text{H}_2\text{SO}_4, \text{H}_3\text{PO}_4$ |
| | 仲胺 | $\text{R}_1\text{R}_2\text{NHHX}$ | |
| | 叔胺 | $\text{R}_1\text{R}_2\text{R}_3\text{NHX}$ | |
| 季铵盐 | 烷基三甲基季铵盐 | $\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{Me} \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]^+ \text{X}^-$ | |
| | 烷基二甲基苄基季铵盐 | $\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{R}-\text{N}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]^+ \text{X}^-$ | |
| | 二烷基二甲基季铵盐 | $\left[\begin{array}{c} \text{Me} \\ \\ \text{R}_1-\text{N}-\text{R}_2 \\ \\ \text{Me} \end{array} \right]^+ \text{X}^-$ | |
| 杂环类 | 烷基吡啶 | $\left[\text{R}-\text{N} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \right]^+ \text{X}^-$ | |
| | 咪唑啉盐 | $\left[\begin{array}{c} \text{N} \\ \\ \text{R}-\text{C} \\ \\ \text{N} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{array} \right]^+ \text{X}^-$ | |
| | 吗啉盐 | $\left[\text{R} \begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \end{array} \right]^+ \text{EtSO}_4^-$ | |

续表

| 类型 | 典型表面活性剂 | 典型结构 | 备注 |
|-------|------------|--|----|
| 间接连接型 | Soromine 类 | $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \end{cases} \cdot \text{HCOOH}$ | |
| | Sapamine 类 | $\text{RCNHCH}_2\text{CH}_2\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_3 \\ \text{CH}_2\text{CH}_3 \end{cases} \cdot \text{HCOOH}$ | |

表 1-3 典型的两性表面活性剂

| 类型 | 典型表面活性剂 | 典型结构 | 备注 |
|------|----------|---|--|
| 氨基酸类 | 氨基乙酸类 | $\text{RN}^+ \text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ | |
| | 氨基丙酸类 | $\text{RN}^+ \text{H}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ | |
| | 氨基丙酸类 | $\text{RNH}^+ \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH} \end{cases}$ | |
| 甜菜碱类 | 羧基甜菜碱 | $\text{R}-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} -\text{CH}_2\text{COO}^-$ | $\text{R}: \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ |
| | 磺基甜菜碱 | $\text{R}-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ | |
| | 硫酸酯基甜菜碱 | $\text{R}-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_4^-$ | |
| | 磷酸酯基甜菜碱 | $\text{R}-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} -\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{PO}_4\text{H}^-$ | |
| 咪唑啉型 | 乙酸型咪唑啉 |  | |
| | 丙酸型咪唑啉 |  | |
| 磷酸酯型 | 卵磷脂 |  | |
| 氧化胺类 | 十二烷基氧化胺 | $\text{R}-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \rightarrow \text{O}$ | $\text{R}: \text{C}_{12}\text{H}_{25}$ |
| | 酰胺基丙基氧化胺 | $\text{RCNHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases} \rightarrow \text{O}$ | |