



表面活性剂 基础及应用

主 编 刘 红
副主编 刘 炜

中国石化出版社

[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

表面活性剂基础及应用

主 编 刘红

副主编 刘炜

中国石化出版社

内 容 提 要

本书主要介绍表面活性剂的基础、合成路线、应用性能和发展趋势。书中配以特定功能的实用性配方,不仅为大学生毕业后从事表面活性剂相关领域的工作提供必要的知识,同时也为从事表面活性剂相关领域的工作人员提供借鉴和参考。

本书可作为应用化学专业、精细化工专业以及化学工程与工艺专业课程教材。

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂基础及应用/刘红主编. —北京:
中国石化出版社, 2015. 1
ISBN 978-7-5114-2969-8

I. ①表… II. ①刘… III. ①表面活性剂… IV.
①TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 191858 号

未经本社书面授权,本书任何部分不得被复制、抄袭,或者以任何形式或任何方式传播。版权所有,侵权必究。



中国石化出版社出版发行

地址:北京市东郊区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

北京科信印刷有限公司印刷

全国各地新华书店经销

*

787×1092 毫米 16 开本 24 印张 567 千字

2015 年 1 月第 1 版 2015 年 1 月第 1 次印刷

定价:58.00 元

前 言

表面活性剂俗称工业味精，是富集于相与相交界之间的区域，并对界面性质及相关工艺产生影响的一类物质。表面活性剂在化学工业中用途广泛，对品种和性能要求越来越高，因而，迫切需要开发环保的表面活性化合物新品种。本书编写的宗旨是为大学生提供一本具有实用价值的教科书，书中突出表面活性剂产品的特点、本质和原理、应用性能和发展趋势，注重实用性和新颖性相结合，通过介绍具有功效的实用性配方、合成路线、生产工艺过程，为学生毕业后从事表面活性剂相关领域的工作提供必要的知识，同时也为从事表面活性剂相关领域的工作人员提供学习与相互借鉴的参考。

本书共分 13 章。第 1 章绪论，介绍表面活性剂的基本结构特性、分类；第 2 章常规表面活性剂的合成，主要讲述阴离子、阳离子、非离子和两性离子表面活性剂的合成；第 3 章表面活性剂的基本性质，讲解溶解性、界面性、电化学性质以及表面活性剂的亲水亲油平衡；第 4 章表面活性剂在溶液中的自聚，介绍分子有序组合体的概念、功能及应用，重点讲授囊泡和液晶；第 5 章表面活性剂的应用，详细介绍表面活性剂的增溶、分散、乳化、起泡、洗涤原理与应用；第 6 章至第 10 章介绍了特种表面活性剂如 Gemini 表面活性剂、高分子表面活性剂、反应型表面活性剂、生物表面活性剂等定义、合成、分类、应用等内容；第 11 章表面活性剂的新应用，主要介绍表面活性剂在纳米材料、生物工程、医药技术、环境保护、新能源和高效节能、农业以及其他领域方面的应用；第 12 章表面活性剂的基本分析技术，包括定性分析、定量分析和结构分析；第 13 章现代分离手段在表面活性剂中的应用，介绍用于表面活性剂结构鉴定的一些主要化学物质结构解析的技术。

本书由海南师范大学、湖北师范学院、长治学院等院校合作编写。刘红编写第 1 章，杨慧编写第 6 章，邹旭编写第 4 章和第 11 章，邹旭和杨慧编写第 5 章，李龙龙编写第 3 章，方正东编写第 2、7、8、10 章，爱尔兰国立都柏林大学何鸿举博士编写第 9 章，海南师范大学刘炜、杨慧、邹旭参与编写第 12 章和第 13 章以及部分校对修改工作，全书由海南师范大学刘红教授审定。

全书在编写过程中，得到了海南自然科学基金项目(513146)、海口市应用技术与开发项目(2014 - 90)、中国博士后项目基金 2012M520397、海南师范大学著作出版基金以及海南省高等学校优秀中青年骨干教师培育项目的大力资助和支持，在此一并表示衷心的感谢！

由于撰稿匆忙，书中难免纰漏，恳请指正。

目 录

第1章 绪 论	(1)
1.1 表面活性剂的基本结构	(1)
1.2 界面和表面层的特性	(2)
1.3 表面活性剂的分类	(3)
1.4 特种表面活性剂	(3)
第2章 常规表面活性剂的合成	(5)
2.1 阴离子表面活性剂	(5)
2.1.1 羧酸盐型阴离子表面活性剂	(5)
2.1.2 磺酸盐型阴离子表面活性剂	(8)
2.1.3 硫酸酯盐型阴离子表面活性剂	(15)
2.1.4 磷酸酯盐型阴离子表面活性剂	(17)
2.2 阳离子表面活性剂	(20)
2.2.1 胺盐型阳离子表面活性剂	(20)
2.2.2 季铵盐型阳离子表面活性剂	(24)
2.2.3 含杂原子的季铵盐型阳离子表面活性剂	(27)
2.2.4 含杂环的季铵盐型阳离子表面活性剂	(28)
2.2.5 双季铵盐型阳离子表面活性剂	(29)
2.2.6 镕盐型阳离子表面活性剂	(29)
2.3 两性离子表面活性剂	(30)
2.3.1 甜菜碱型两性离子表面活性剂	(30)
2.3.2 咪唑啉型两性离子表面活性剂	(34)
2.3.3 氨基酸型两性离子表面活性剂	(36)
2.3.4 卵磷脂	(37)
2.3.5 氧化胺型两性离子表面活性剂	(37)
2.3.6 牛磺酸衍生物	(38)
2.4 非离子表面活性剂	(38)
2.4.1 多元醇型非离子表面活性剂	(38)
2.4.2 聚氧乙烯型非离子表面活性剂	(46)
2.4.3 糖基表面活性剂	(51)
2.4.4 其他类型非离子表面活性剂	(55)
思考题	(56)
第3章 表面活性剂的基本性质	(57)
3.1 表面活性剂的溶解度	(57)
3.1.1 离子型表面活性剂的临界溶解温度	(57)

3.1.2	非离子型表面活性剂的浊点	(58)
3.1.3	表面活性剂在非水溶剂中的溶解度	(59)
3.2	表面活性剂的界面性质	(59)
3.2.1	表面活性剂在溶液表(界)面的吸附	(59)
3.2.2	表面活性剂在固-液界面的吸附作用	(67)
3.2.3	降低表面张力的效率和效能	(72)
3.2.4	表面张力的测定方法	(76)
3.3	表面活性剂溶液的电化学性质	(82)
3.3.1	界面电荷	(82)
3.3.2	双电层	(82)
3.3.3	动电位	(84)
3.4	表面活性剂结构与性能的关系	(85)
3.4.1	表面活性剂的亲水亲油平衡(HLB)	(86)
3.4.2	亲水基的结构与性能的关系	(90)
3.4.3	疏水基的结构与性能的关系	(92)
3.4.4	连接基的结构与性能的关系	(92)
3.4.5	相对分子质量的大小与性能的关系	(93)
第4章	表面活性剂在溶液中的自聚	(94)
4.1	分子有序组合体	(94)
4.1.1	分子有序组合体的概念及类型	(94)
4.1.2	分子有序组合体的基本结构特征	(95)
4.1.3	分子有序组合体的形成机制	(95)
4.1.4	影响分子有序组合体大小和形状的因素	(96)
4.2	分子有序组合体的功能及作用	(97)
4.3	胶团(胶束)	(99)
4.4	囊泡与液晶	(101)
4.4.1	囊泡	(101)
4.4.2	液晶	(103)
第5章	表面活性剂的应用	(106)
5.1	增溶作用	(106)
5.1.1	增溶作用的原理和特点	(106)
5.1.2	增溶作用的方式	(107)
5.1.3	增溶作用的主要影响因素	(108)
5.1.4	增溶作用的应用	(111)
5.2	乳化与破乳作用	(111)
5.2.1	乳状液的定义	(111)
5.2.2	乳状液的类型及其鉴别	(111)
5.2.3	乳化剂	(113)
5.2.4	乳状液的稳定性	(115)
5.2.5	乳状液的破坏	(117)

5.2.6 乳状液的应用	(122)
5.3 润湿功能	(126)
5.3.1 接触角与杨氏方程	(126)
5.3.2 润湿类型	(127)
5.3.3 表面活性剂的润湿作用	(129)
5.3.4 润湿剂	(129)
5.3.5 表面活性剂在润湿方面的应用	(130)
5.4 起泡和消泡作用	(131)
5.4.1 泡沫的形成及其稳定性	(132)
5.4.2 表面活性剂的起泡性和稳泡性	(134)
5.4.3 表面活性剂的消泡作用	(135)
5.4.4 起泡与消泡的应用	(136)
5.5 洗涤和去污作用	(137)
5.5.1 液体油污的去除	(138)
5.5.2 固体污垢的去除	(139)
5.5.3 表面活性剂在洗涤剂中的应用	(142)
5.6 分散与絮凝作用	(144)
5.6.1 表面活性剂对固体微粒的分散作用	(144)
5.6.2 表面活性剂的絮凝作用	(145)
5.7 表面活性剂的其他功能	(146)
第6章 Gemini 表面活性剂	(151)
6.1 概述	(151)
6.2 Gemini 表面活性剂的合成	(151)
6.3 Gemini 表面活性剂的性质	(155)
6.4 Gemini 表面活性剂的应用	(156)
第7章 高分子表面活性剂	(160)
7.1 概述	(160)
7.2 高分子表面活性剂的合成方法	(161)
7.2.1 表面活性单体聚合	(161)
7.2.2 亲水或疏水单体共聚	(162)
7.2.3 高分子化学改性	(163)
7.3 高分子表面活性剂的合成	(163)
7.3.1 合成高分子表面活性剂	(163)
7.3.2 半合成高分子表面活性剂	(171)
7.3.3 天然高分子表面活性剂	(176)
7.4 高分子表面活性剂的性能	(179)
7.5 高分子表面活性剂的应用	(180)
思考题	(182)
第8章 反应型表面活性剂	(183)
8.1 反应型表面活性剂的定义与分类	(183)

8.2 反应型表面活性剂的合成	(183)
8.2.1 反应型阴离子表面活性剂	(183)
8.2.2 反应型阳离子表面活性剂	(187)
8.2.3 反应型非离子表面活性剂	(189)
8.2.4 反应型两性离子表面活性剂	(193)
8.3 反应型表面活性剂的性能与应用	(193)
8.3.1 反应型表面活性剂的性能	(193)
8.3.2 反应型表面活性剂的应用	(194)
思考题	(197)
第9章 生物表面活性剂	(198)
9.1 糖脂	(199)
9.2 氨基酸类脂	(203)
9.3 磷脂	(203)
9.4 脂肪酸中性脂	(205)
9.5 高分子生物聚合物	(205)
9.6 不完全阐明的生物表面活性剂	(206)
思考题	(206)
第10章 其他特殊表面活性剂	(207)
10.1 氟碳表面活性剂	(207)
10.1.1 含氟表面活性剂的合成	(208)
10.1.2 含氟表面活性剂的应用	(213)
10.1.3 氟表面活性剂间的协同效应	(215)
10.2 有机硅表面活性剂	(215)
10.2.1 阴离子有机硅表面活性剂的合成	(215)
10.2.2 阳离子有机硅表面活性剂的合成	(217)
10.2.3 两性离子有机硅表面活性剂的合成	(219)
10.2.4 非离子含硅表面活性剂的合成	(220)
10.2.5 有机硅表面活性剂的应用	(222)
10.3 螯合型表面活性剂	(223)
10.3.1 螯合型表面活性剂的合成	(224)
10.3.2 螯合型表面活性剂的性能	(229)
10.3.3 螯合型表面活性剂的应用	(230)
10.4 冠醚型表面活性剂	(231)
10.4.1 冠醚化合物的分类	(232)
10.4.2 冠醚型表面活性剂的制备	(232)
10.4.3 冠醚型表面活性剂的性能	(238)
10.4.4 冠醚型表面活性剂的应用	(240)
10.5 Bola 型表面活性剂	(242)
10.5.1 Bola 型表面活性剂的结构和类型	(242)
10.5.2 Bola 型表面活性剂的合成	(243)

10.5.3	Bola 型表面活性剂的性能	(245)
10.5.4	Bola 型表面活性剂的应用	(247)
10.6	环糊精	(248)
10.6.1	环糊精的结构	(248)
10.6.2	环糊精的制备	(250)
10.6.3	环糊精的化学修饰和环糊精衍生物	(251)
10.6.4	环糊精聚合物	(254)
10.6.5	环糊精聚合物的制备方法	(254)
10.6.6	β -环糊精及其衍生物的应用	(256)
	思考题	(257)
第 11 章	表面活性剂的新应用	(258)
11.1	在新材料领域的应用	(258)
11.1.1	控制纳米材料的分散性	(258)
11.1.2	纳米材料的表面改性作用	(258)
11.1.3	结构导向剂作用	(258)
11.1.4	控制纳米颗粒的尺寸及形貌	(258)
11.1.5	表面活性剂在制备电极材料中应用	(260)
11.1.6	新型医用材料的应用	(260)
11.2	在生物工程和医药技术领域的应用	(262)
11.3	在环境保护新领域中的应用	(264)
11.4	在新能源与高效节能技术领域中的应用	(266)
11.5	在其他领域中的应用	(268)
11.5.1	农药的赋型剂	(268)
11.5.2	液膜分离、胶束增溶超滤与土壤修复	(268)
11.5.3	制备高效催化剂与生物矿化模拟	(268)
11.5.4	微乳燃油	(269)
第 12 章	表面活性剂的基本分析技术	(270)
12.1	表面活性剂的定性分析	(270)
12.1.1	表面活性剂离子类型的鉴别	(270)
12.1.2	表面活性剂的元素定性分析	(275)
12.1.3	表面活性剂官能团的化学分析	(277)
12.1.4	表面活性剂分类分析	(281)
12.2	表面活性剂定量分析	(287)
12.2.1	阴离子表面活性剂定量分析	(288)
12.2.2	阳离子表面活性剂定量分析	(292)
12.2.3	非离子表面活性剂的定量分析	(293)
12.2.4	两性离子表面活性剂的定量分析	(294)
12.3	表面活性剂的分离与纯化	(296)
12.3.1	萃取法	(296)
12.3.2	离子交换法	(297)

12.3.3 色谱法	(299)
思考题	(301)
第13章 现代分析手段在表面活性剂中的应用	(302)
13.1 表面活性剂红外光谱分析	(302)
13.1.1 阴离子表面活性剂红外光谱分析	(303)
13.1.2 阳离子表面活性剂红外光谱分析	(309)
13.1.3 非离子表面活性剂红外光谱分析	(312)
13.1.4 两性离子表面活性剂红外光谱分析	(316)
13.2 紫外(UV)-可见吸收光谱	(318)
13.2.1 阴离子表面活性剂紫外-可见光谱法定量分析	(318)
13.2.2 非离子表面活性剂光度法定量分析	(319)
13.2.3 两性离子表面活性剂酸性橙Ⅱ光度法定量分析	(320)
13.3 气相色谱法	(321)
13.3.1 阴离子表面活性剂气相色谱分析	(321)
13.3.2 阳离子表面活性剂气相色谱分析	(325)
13.3.3 非离子表面活性剂气相色谱分析	(325)
13.3.4 两性离子表面活性剂气相色谱分析	(328)
13.4 高压液相色谱	(329)
13.4.1 高效液相色谱的基本构成	(329)
13.4.2 分离方式和表面活性剂	(329)
13.4.3 阴离子表面活性剂高压液相色谱分析	(330)
13.4.4 阳离子表面活性剂高压液相色谱分析	(332)
13.4.5 非离子表面活性剂高压液相色谱分析	(332)
13.4.6 两性离子表面活性剂高压液相色谱分析	(335)
13.5 核磁共振波谱法	(336)
13.5.1 阴离子表面活性剂核磁共振分析	(336)
13.5.2 阳离子表面活性剂核磁共振分析	(341)
13.5.3 非离子表面活性剂核磁共振分析	(343)
13.5.4 两性离子表面活性剂核磁共振分析	(345)
13.6 质谱法	(346)
13.6.1 阴离子表面活性剂质谱分析	(346)
13.6.2 阳离子表面活性剂质谱分析	(348)
13.6.3 非离子表面活性剂质谱分析	(350)
13.6.4 两性离子表面活性剂质谱分析	(351)
13.6.5 表面活性剂气相色谱-质谱分析	(352)
13.6.6 表面活性剂高效液相色谱-质谱分析	(352)
13.7 电化学法	(361)
13.7.1 电位滴定法	(361)
13.7.2 离子选择电极法	(362)
13.7.3 极谱法	(362)

13.8 流动注射分析技术	(362)
13.8.1 原理	(362)
13.8.2 分析步骤	(363)
13.8.3 结果计算	(364)
13.9 表面活性剂结构分析实例	(364)
思考题	(366)
参考文献	(367)
附录	(372)

第1章 绪 论

表面活性剂(surfactant)是富集于相与相交界面之间的区域,并对界面性质及相关工艺产生影响的一类物质。由于表面活性剂结构的特殊性,即具有固定的亲水基团和亲油基团,表面活性剂在水/气或者水/油界面定向排列,能使两种液体或者液固相之间表面张力显著下降,具有润湿或抗黏、乳化或破乳、起泡或消泡以及增溶、分散、洗涤、防腐、抗静电等特性,使之成为在日用品、食品、制药、造纸、塑料、皮革等方面的用途广泛的一类精细化工产品。

1.1 表面活性剂的基本结构

表面活性剂通常也称为界面活性剂。在医学索引和美国国家医学图书馆,记载为肺表面活性剂(pulmonary surfactant)。从综合的角度看,它是具有表面活性的物质(surface active agen)。

胶束(micelle)是表面活性剂的亲油基团(hydrophobic tail 疏水尾端)在胶束内的反作用,其结构见图1-1。表面活性剂的亲水基团(hydrophilic head 亲水头)与水有良好的亲和作用,能形成一种亲水的外层,从而保护胶束疏水的内核。形成的胶束化合物具有典型的两亲分子的特点,不仅在极性溶剂(protic solvents)如水中溶解,而且在非极性溶剂中可作为反胶束(reverse micelle)。

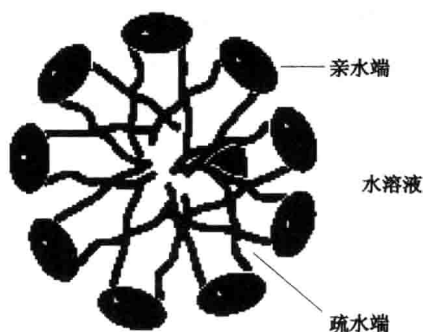
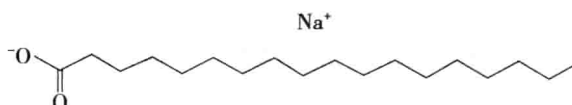


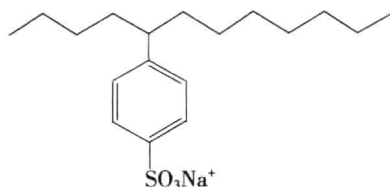
图1-1 胶束的结构

表面活性剂通常是有机化合物,也称为双亲分子,由亲油基团和疏水基团组成,因此表面活性剂包含可溶水和不可溶(油溶)的组分。当表面活性剂分散在水溶液体系或者油水溶液中,在空气/水或者油/水界面中产生吸附,不溶水的疏水基团伸向空气或油相,而亲水基团则留在水相,表面活性剂在水/气或者水/油界面的定向排列使之具有修饰界面的活性作用。

2009年,世界表面活性剂年产量达15000kt,其中一半是肥皂,其他的包括直链十二烷基磺酸盐(1700kt/a)、脂肪醇聚氧乙醚(700kt/a)、脂肪醇烷基酚聚氧乙醚、木质磺酸盐(600kt/a)。硬脂酸钠是香皂中最普通的组分,4-(5-十二烷基)苯磺酸钠是直链十二烷基磺酸盐中最普通的表面活性剂。



硬脂酸钠的分子式(香皂的主要成分)



4-(5-十二烷基)苯磺酸钠的分子式(直链十二烷基磺酸盐中的一种)

1. 表面活性剂在水溶液中的结构

在大量的水溶液中，表面活性剂聚集成胶束，疏水基团(亲油)尾部聚集成内核，而亲水基团(头)与周围液体相接触形成外壳，胶束形成的可能是球形、圆柱形或者双层结构，胶束的形状与表面活性剂的化学结构有关，与疏水基团尾部与亲水头的平衡大小有关，这种平衡的大小就是亲水亲油平衡值(hydrophilic - lipophilic balance, HLB)。表面活性剂通过在液气表面吸附而降低表面张力，有关表面张力与表面吸附量的关系遵循吉布斯等温式。

2. 表面活性剂的吸附动力学

表面活性剂的吸附动力学在实际应用中起到重要的作用，如成泡、乳化或者包衣工艺，泡和滴状物迅速地产生并维持稳定，与吸附动力学和表面的扩散系数有关。界面一旦形成，吸附受表面活性剂界面扩散的影响，有时受能垒影响。只有能量比此能垒高的表面活性剂分子才能得到空位，从而吸附到溶液表面。吸附能垒包括克服离子表面活性剂头基之间的静电斥力、克服不断增加的表面压力和转变为适合的构象所需的能量。因此，表面活性剂的吸附动力学称为有限的运动。表面活性剂层的流变学包括表面活性剂层的黏度和弹力，在成泡和乳化稳定性方面起到重要作用。图 1-2 是动态吸附模型示意图。

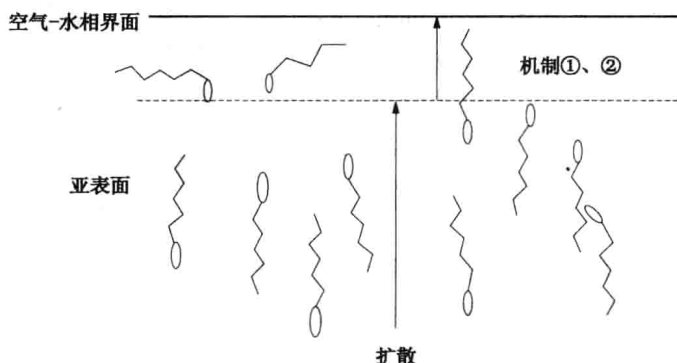


图 1-2 动态吸附模型示意图

①分子从本体溶液到亚表面的迁移；②分子在表面和亚表面间的吸附平衡

1.2 界面和表面层的特性

界面和平衡表面张力采用经典的液滴下降法和旋转法测定。动态表面张力(DST)是指表面活性剂分子由溶液中向溶液表面吸附，达到吸附平衡前的某一时刻的表面张力，动态表面张力是随时间变化的表面张力，可采用气泡最大压力法测定。

研究表面活性剂层采用椭圆测量和 X 射线反射，其流变学可采用震荡液滴法和剪切表面流变仪测量，比如双锥形、双环或者磁力旋转仪。

1.3 表面活性剂的分类

表面活性剂的疏水基一般由 8~18 碳氢组成，可以是直链、支链、芳基链，根据疏水基化学结构进行分类，含有氟碳链称为氟表面活性剂，硅氧烷链称为硅氧烷表面活性剂。根据其疏水基团尾部是有 1 个或 2 个链，表面活性剂分子可分为单链和双链。

当然，许多重要的表面活性剂包括烷基聚氧乙烯醚，链末端是一个高度极性的阴离子基(硫酸根阴离子)。聚氧乙烯醚中的乙氧基(图 1-3)排列增加了表面活性剂的亲水特性。与聚环氧丙烷相反，环氧丙烷的插入增加了表面活性剂的亲脂性。

根据亲水性性质进行分类，表面活性剂分为离子表面活性剂和非离子表面活性剂，非离子表面活性剂不带电荷，如聚乙二醇的醚氧基，离子表面活性剂带有电荷。通常按照亲水基的极性分类，带有负电荷的叫阴离子表面活性剂，如羧酸化物(肥皂)、硫酸化物、磺酸化和磷酸化物；带有正电荷的叫阳离子表面活性剂，阳离子表面活性剂是一些含胺(类)的化合物。如果亲水基的电荷是两种相反的电荷时，则称这种表面活性剂为两性离子表面活性剂。因此传统表面活性剂分为阴离子、阳离子、非离子和两性离子表面活性剂四大类。

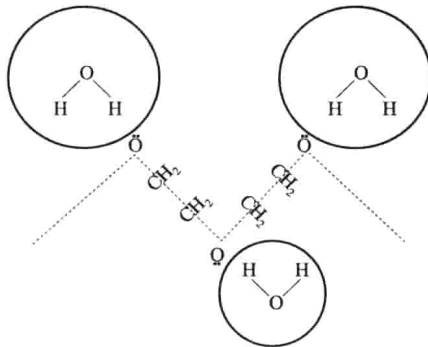


图 1-3 聚氧乙烯醚中的乙氧基

1.4 特种表面活性剂

特种表面活性剂是指含有氟、硅、磷、硼等元素的表面活性剂，或者是具有特殊结构的表面活性剂。与普通表面活性剂相比，特种表面活性剂具有功能特殊、适用范围广、与生态环境更相容等特点，性能研究更加多样化(如表面活性、生物活性、药学活性等)。随着科学技术的发展，特种表面活性剂的研究和开发十分迅速，应用领域不断扩大，包括含氟、硅、磷、硼等元素的表面活性剂和双子型(Gemini)、Bola 型、冠醚型等结构的表面活性剂以及生物、高分子等功能性表面活性剂。

普通表面活性剂的疏水基一般是碳氢链，称为碳氢表面活性剂。若将碳氢链中的氢原子全部替换成为氟原子，就成为全氟表面活性剂，或称碳氟表面活性剂(fluorocarbon surfactants)，含氟表面活性剂具有最佳的表面活性。

有机硅表面活性剂有一个全甲基化的硅氧烷为亲油基团(全甲基聚硅氧烷、硅氧烷三聚体、环状硅氧烷、T 型硅氧烷、含氟硅氧烷)或者一个或多个亲水基团，有机硅表面活性剂能胜任普通表面活性剂不能使用的场合，既能用于水性介质，也能用于非水介质。据统计，2009 年世界表面活性剂市场销售总额 2.43×10^7 美元，有机硅表面活性剂占比较大的份额。

高分子表面活性剂降低水表面张力的能力较低，并且没有明显的临界胶束浓度，但具有许多传统表面活性剂不具备的功能，如保水作用、增稠作用、成膜作用、黏附作用等，一般也划归到表面活性剂的范畴。高分子表面活性剂分为天然物及其改性物(有机多糖系、天然蛋白系、天然非糖聚醚系)、聚合表面活性剂(有机聚羧酸系、有机聚醚系、聚乙烯醇系、聚酰胺系、聚乙烯吡咯烷酮系、聚烯烃系)和生物表面活性剂(类脂系、磷脂系、糖脂系和酰基氨基酸系、脂肪酸)。

Gemini 表面活性剂是近十年迅速发展起来的一类新型表面活性剂，它是指分子中具有 2 个疏水基团和 2 个亲水基团的由一个间隔基团连接的表面活性剂，或者表面活性剂的分子由更多疏水基团或更多亲水基团及一个间隔基团组成的，是不同于传统两亲性结构的新型表面活性剂。目前制约 Gemini 表面活性剂大规模工业化生产的重要原因是其价格昂贵，而且性能和应用都有待于进一步研究和开发。

目前表面活性剂正朝着低毒、高性能、环保型、绿色方向发展，由此产生了新型绿色表面活性剂，它是 20 世纪 90 年代发展起来的产品，并成为近年来表面活性剂工业的发展方向。绿色表面活性剂是由天然可再生资源加工而成的具有极高的安全性、生物可降解性、表面性能及其综合性能可靠的新型表面活性剂。这种表面活性剂应用广泛，有逐渐取代传统表面活性剂的趋势。近年来发展的绿色表面活性剂品种主要有茶皂素、烷基多糖苷 (APG) 和葡萄糖酰胺 (AGA)、单烷基磷酸酯及烷基醚磷酸酯、脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐 (AEC) 及酰胺醚羧酸盐等。烷基多糖苷 (APG) 作为典型的温和型绿色表面活性剂，在国际上已是成熟品，世界 APG 的年生产能力在 100kt 以上。

第2章 常规表面活性剂的合成

2.1 阴离子表面活性剂

阴离子表面活性剂亲水基团带有负电荷，溶于水时具有表面活性的部分为阴离子。它的疏水基团主要是烷基和烷基苯基等，亲水基团主要是羧基、磺酸基、硫酸基、磷酸基等，在分子结构中还可能存在酰胺基、酯键、醚键。由于阴离子表面活性剂亲水基团的种类有局限，而疏水基团可以由多种结构构成，所以阴离子表面活性剂的合成重点在于亲油基的制备，而亲水基可以通过磺化、硫酸酯化和磷酸酯化等化学反应直接或间接地引入。

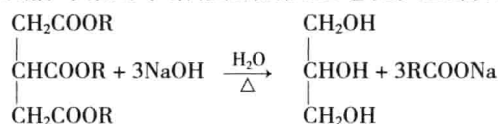
2.1.1 羧酸盐型阴离子表面活性剂

羧酸盐型表面活性剂的亲水基是羧基($-\text{COO}^-$)，主要分为两类：一类直接与亲油基连接，即脂肪酸盐，其通式为 RCOOM ，包括肥皂、松香皂、多羧酸皂等；另一类则通过中间基团与亲油基相连接，其中最常见的是与酰胺键相连接，包括 N -酰基氨基羧酸盐和脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐等。

2.1.1.1 脂肪酸盐阴离子表面活性剂

1. 油脂皂化(水解)

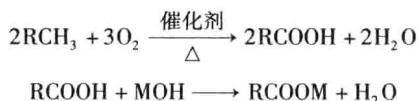
肥皂由天然动植物的油脂与碱的水溶液加热发生皂化反应制得，其反应方程式为：



皂化反应所用的碱可以是氢氧化钠、氢氧化钾。用氢氧化钠皂化油脂得到的肥皂称为钠皂，而用氢氧化钾进行皂化得到的肥皂叫做钾皂。洗涤用肥皂一般为钠皂，化妆用肥皂为钾皂。钠皂质地较钾皂硬，铵皂最软。肥皂的性质除与金属离子的种类有关外，还与脂肪酸部分的烃基组成有很大关系。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。例如，用硬脂酸、月桂酸和油酸制成的三种肥皂中，以硬脂酸皂最硬，月桂酸皂次之，油酸皂最软。

2. 脂肪酸与碱中和

制皂业要消耗大量的动植物油脂，为节约食用油，人们以石油为原料合成脂肪酸，部分代替天然油脂，然后将合成脂肪酸与碱直接反应制备羧酸盐。



其中，M 为 K、Na、 NH_4 、 $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3$ 等。