



普通高等教育“十二五”规划教材

# 日用化学品

张 彰 杨黎明 编著

中國石化出版社

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

普通高等教育“十二五”规划教材

# 日用化学品

张 彰 杨黎明 编著

中国石化出版社

## 内 容 提 要

本书围绕与人们日常生活密切相关的化工产品,系统介绍了主要的日用化学品,如各类化妆品、清洗剂与洗涤剂、香料与香精、日用品等配方设计原理、制备方法、功能特点、应用范围,并简单描述生产设备、质量标准和检测方法。帮助读者了解日用化学品的基本概念、特点,掌握配方型产品的设计原理,为开发新型的产品提供一定的理论与实践的基础。

本书取材新颖,内容系统、完整。从产品的应用性角度出发,注重配方组分的功能性介绍,突出了实用性和理论性,可作为高等院校化学、化工类专业本、专科学生的教材,也可作为从事此领域研究与开发技术人员的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

日用化学品 / 张彰,杨黎明编著. —北京:中国石化出版社,2014.9

普通高等教育“十二五”规划教材

ISBN 978-7-5114-2894-3

I. ①日… II. ①张… ②杨… III. ①日用化学品 - 高等学校 - 教材 IV. ①TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 159270 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:北京市东城区安定门外大街 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

北京富泰印刷有限责任公司印刷

全国各地新华书店经销

\*

710 × 1000 毫米 16 开本 15.5 印张 320 千字

2015 年 1 月第 1 版 2015 年 1 月第 1 次印刷

定价:36.00 元

# 目 录

绪论 .....	( 1 )
----------	-------

## 上篇 原料及基础知识

<b>第 1 章 表面活性剂</b> .....	( 5 )
1.1 表面张力与表面活性剂 .....	( 5 )
1.2 各类表面活性剂 .....	( 7 )
1.3 表面活性剂的基本属性 .....	( 39 )
<b>第 2 章 香料与香精</b> .....	( 58 )
2.1 概述 .....	( 58 )
2.2 天然香料 .....	( 62 )
2.3 合成香料 .....	( 69 )
2.4 调香技术 .....	( 91 )
<b>第 3 章 化妆品基础</b> .....	( 101 )
3.1 皮肤与毛发 .....	( 101 )
3.2 化妆品原料 .....	( 104 )
3.3 化妆品的乳化与增溶 .....	( 118 )

## 下篇 日用化学品

<b>第 4 章 个人护理及美容产品</b> .....	( 129 )
4.1 护肤用品 .....	( 129 )
4.2 护发用品(hair - care products) .....	( 141 )
4.3 口腔与洗浴用品(oral & body products) .....	( 152 )
4.4 香水及美容产品(perfume & beauty products) .....	( 163 )
<b>第 5 章 家庭清洁用品</b> .....	( 180 )
5.1 洗涤基础知识 .....	( 180 )
5.2 肥皂 .....	( 185 )
5.3 织物洗涤剂(detergents for textile) .....	( 196 )
5.4 硬表面清洗剂(hard surface cleaners) .....	( 212 )
5.5 家庭卫生用品(household health products) .....	( 225 )
<b>参考文献</b> .....	( 244 )

# 绪 论

日用化学品的英文名为 Chemicals for Daily Use, 即意味着日常生活中所需化学品, 而生产、制造此类产品的行业, 就称为日用化学工业。日用化学工业既是一个历史悠久的行业, 同时又是一个新兴发展中的行业。它的范围随着时代的变迁和科学技术的发展也在不断地变化, 不断地融入新的内容。家用洗涤用品、化妆品、香料香精及日用卫生用品等仍是日用化工的主体, 也是它们的主导产品。以后, 随着汽车走进家庭, 与之相关的汽车用清洗剂、上光剂等也已归入日化产品行列。

肥皂是最早的日用化学品。据文献资料记载, 早在公元前 2500 年, 苏美尔人就已能“生产”肥皂, 并用来洗涤衣物。但直至 19 世纪随着 Leblanc(路布兰)制碱法的出现后, 肥皂才真正普及并成为主要的日用洗涤产品。进入 20 世纪, 尤其是二次大战后, 随着石油的开采和充分利用, 洗涤产品由肥皂转入合成洗涤剂时代。1953 年美国合成洗涤剂的产量率先超过了肥皂, 到 1967 年世界合成洗涤剂的总产量也超过了肥皂。至此, 合成洗涤剂才真正成为洗涤用品的主体。

从历史的角度回顾, 化妆品的使用则更早。据资料显示我国自商、周帝王起, 宫闱中嫔妃就采用花英铅质, 调弄粉脂, 修饰容颜; 而古埃及则是较早使用化妆品的国家。目前, 随着科学技术与人们物质生活水平的不断提高, 化妆品已由过去的奢侈品逐步成为人们日用生活用品, 而化妆品也已成为日用化学工业的重要组成部分。

随着社会的发展和人们生活水平的不断提高, 日用化学工业在国民经济中的比重亦逐步提高。据资料显示, 2009 年我国日化产品的销售额约为 2000 亿元(美容及个人护理品约 72%, 家庭清洁用品 28%), 占全球日化市场的 6%, 排名第四。(前三位分别是美国、日本和巴西), 另一方面, 虽然我国的日用化学品近些年的增长率雄居世界首位, 洗涤用品的产量已位居世界第一。但世界化妆品市场调查表明: 中国日用化学产品的人均消费量与世界水平仍有很大差距, 到 2009 年, 我国日化产品的人均年消费金额 149 元/人(约 23 美元/人), 仍比世界平均水平(70 美元/人)低很多, 即使与亚洲人均 33 美元的水平相比也有 44% 的差距。由此可见, 日用化学产品在我国的市场潜力不可低估, 广阔的市场发展潜力吸引了诸多国际厂商迫不及待地抢占中国市场。目前, 世界顶级的跨国集团公司, 如美国的宝洁(P&G)、德国的汉高(Henkel)、英国的联合利华(Unilevel)、日本的资生堂等相继来华投资办厂。一时间, 外资品牌的介入极大地丰富和繁荣

了我国日化产品的市场，同时也带来了世界领先的科技和设备，促进了我国日化行业的发展，更激发了业内同仁的昂扬斗志。

日用化学品隶属精细化工产品的范畴，故它同样具有精细化学品的三大特性，即功能性、技术密集性和商品经济性。另一方面，绝大多数的日用化学品是配方型产品，它又有其自身的特点：①配方技术是产品的关键，它直接决定了产品的功能性；②原料的优劣是产品质量的保证。往往由于原料质量的差异，既是同样的配方技术，也会导致截然不同的产品质量和使用效果；③品种多、更新快，这是配方型产品的一个主要特征。因为不同的配方技术，决定了不同的功能特性，即造成产品的种类特别多；同时由于市场竞争的激烈，人们消费水平的不断提高，产品的更新、换代是必然的趋势。如由于洗涤观念的更新和完善，洗涤剂已由单一的肥皂或洗衣粉细分、衍生至各种专用的、功能性明显的洗涤产品，如液体洗衣剂、丝毛洗涤剂、餐饮洗涤剂、酸性洗涤剂等。

日用化学品的分类历来无统一标准，行业的传统范畴包括：化妆品、洗涤用品、口腔用品(含牙膏等)、香味与除臭剂、驱虫灭害剂和其他日化产品(如鞋油等)六大类，其中化妆品与洗涤用品是日化产品的核心。根据当今世界日化行业的经济数据统计，日用化学品可基本划分：①美容及个人护理产品(包括护肤品、洗发与护发产品、口腔护理产品、洗浴产品、彩妆与香水及男士化妆品等)；②家庭清洁用品(包括洗衣剂、餐洗剂、盥洗产品、空气清新剂、杀虫剂等)。

本着学以致用之目的，同时考虑到表面活性剂、香精与香料与日化产品中的密切关系，以及它的核心作用，本书将以表面活性剂、香精与香料为预备知识，通过其功能作用的应用，依据上述分类对家庭清洁用品、美容及个人护理产品的制备、配方、性能等作一系统的阐述，并力求对日化产品的配方原理及原料功能性作详细描述。同时对当今日化产品的发展趋势作简要的介绍。

1.1 表面张力与表面活性剂

# 上篇 原料及基础知识

通常地，液体表面上分子与体相内分子所处的环境不同。液体分子在体相内受到周围分子的吸引力，由于液相分子间吸引力大于气相分子间吸引力，故液面分子受到一个指向液相内部的合力，使其具有收缩相





# 第 1 章 表面活性剂

表面活性剂的英文是“surface active agent”，缩合后成“surfactant”。顾名思义，它与表面性质有着密切的联系。我们知道，当相邻两个物相的性质不相同（不相溶）时，物系就存在着界面(interface)，如气-液、气-固、液-液、液-固等界面，而当其中一相为气体时，界面就简称为表面(surface)，如水的表面、金属表面等。严格地说，表面活性剂的真正学名应是“界面活性剂”。

## 1.1 表面张力与表面活性剂

通常地，液体表面上的分子与体相内部分子所处的状态是不同的。内部分子所受到周围分子的作用力，以统计平均来说是对称的，合力为零；而界面上的分子，由于两相性质的差异，所受的作用力是不对称的，合力并不等于零，受到一个垂直界面的作用力。液-气界面上的分子，由于液相分子吸引力大于气相分子的吸引力，故表面分子受到一个指向液相内部的合(引)力，使其具有向液相内部迁移的趋势，所以液相表面具有自动缩小的倾向。换一句话说，要将液体中的分子移至界面，增加液体的表面积，就需克服此合(引)力而做功，即表面分子要比内部分子具有更高的能量。根据能量作用原理有：

$$\Delta E = W = \gamma \cdot \Delta A, \Rightarrow \gamma = \frac{\Delta E}{\Delta A} \quad (1-1)$$

式中  $\Delta E$ ——体系自由能的增量；

$\Delta A$ ——体系表面积所增加的量；

$W$ ——增加体系表面积所需的功值；

$\gamma$ ——体系的表面张力，N/m，或 mN/m。

式(1-1)反映了物质表面张力的物理意义：即改变单位表面积所引起体系能量的增量。也就是说，增加单位表面积所引起的体系自由能变化越大，外界所需作的功就越大，即表面张力( $\gamma$ )也越大。表 1-1 列出了一些物质的表面张力。

表 1-1 几种物质的表面张力

物质	接触气相	温度/℃	表面张力/(mN/m)	物质	接触气相	温度/℃	表面张力/(mN/m)
水	空气	20	72.8	液体石蜡	空气	54	30.6
乙醇	空气	0	24.3	苯	空气	10	30.2
丙酮	空气	20	31.2	橄榄油	空气	18	33.1

在日常生活中，我们常常会遇到一些有趣的表面现象。如小孩用肥皂(极少量)水，就能吹出大大的、相对稳定的泡泡；沾满油污的手，即使用热水也无法洗净，但滴加少许洗手液，稍经搓揉，即能干净地去除油污；当水中漂浮少许油时，只要添加数滴“洗洁净”，略微搅拌，片刻后水-油界面便会消失，甚至变成透明的水溶液。其实，所有这些都与水的表面张力发生变化有关，与那些“神奇”的添加物有关。

事实表明，水(溶液)表面张力的变化与添加物质的性质、浓度有关，通常可分为三种情况(见图 1-1)。曲线①是添加无机盐如 NaCl、KNO<sub>3</sub> 等后，水溶液的表面张力随盐浓度的增加也略微增加；曲线②是添加醇、醚、酯、酸等极性有机物的水溶液表面张力曲线，此时表面张力随添加物浓度增加而渐渐下降；曲线③呈现出水溶液的表面张力先随添加物浓度的增加而急剧下降，但至一定浓度后其表面张力值几乎不变，呈平坦形状，上述的肥皂水等溶液就体现了这种特性。这种在低浓度时，就能迅速降低液体表面张力的性质，即称为表面活性，而具有此性质的物质，即称为“表面活性剂”。因此，(界)面活性剂的定义：以低浓度存在于体系时，即能显著地改变体系界(表)张力的一类物质。

表面活性剂之所以能显著地改变两相间的界(表)面张力，并具有发泡、乳化、洗涤等特性，这与其特殊的分子结构有着直接的关系。所有被定义为表面活性剂的物质，在分子结构上都有一个共同的特点，即分子中均含有两类性质完全不同的基团：①与溶剂(水)有着强亲合力的“亲溶剂基团”；②与溶剂亲合性很小，被溶剂所排斥的“疏溶剂基团”。换句话说，表面活性剂是一个具有两亲性结构(amphipathic structure)的分子。另一方面，由于所用的溶剂多为水，故相应地称为亲水基团(hydrophilic group)和疏水基团(hydrophobic group)。图 1-2 为表面活性剂两亲结构分子的示意图。

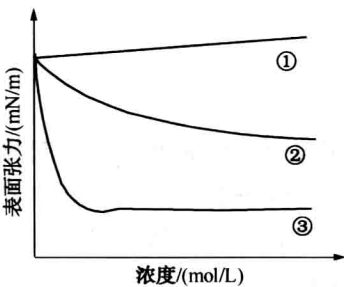


图 1-1 水表面张力的变化曲线图



图 1-2 表面活性剂特征结构的示意图

表面活性剂分子中的亲溶(水)、疏溶(水)基团的特性是相对的，随溶剂的性质、使用条件的不同可变化。在诸如水这样的极性溶剂中，其疏溶(水)基团可以是具有相当长度的 C—H、C—F 及 C—Si 链；但当溶剂的极性较小时(如聚

丙二醇), 则只有 C—F、C—Si 链才能作为疏溶基团。对应地, 离子基团或强极性的基团, 在水为溶剂时, 可作为表面活性剂的亲水基团; 但在非极性的溶剂(如正庚烷)中, 就变成了疏溶剂基团。另外, 温度、电介质、有机添加剂等的改变也会引起物质表面活性的变化。总之, 要使物质具有良好的表面活性, 就必须调整结构中的亲溶剂与疏溶剂基团, 使其保持亲溶(水)与疏溶(水)的平衡性。

表面活性剂按其在水溶液中的电离状况进行分类, 凡能在水中电离并形成离子的即称为“离子型表面活性剂”; 相反不能电离产生离子的称为“非离子型表面活性剂”。另一方面, 离子型表面活性剂, 根据形成离子的性质可进一步分为阴离子型、阳离子型和两性离子型。

## 1.2 各类表面活性剂

### 1.2.1 阴离子型表面活性剂(anionic surfactant)

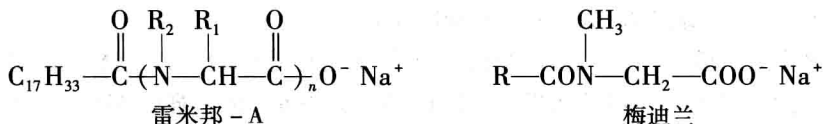
阴离子表面活性剂是人们最早开发使用的产品, 它也是产量最大的一类, 目前约占总量的 55%。在我国它所占比例更是高达 85% 左右。若按其离子基团特性, 可分为羧酸、磺酸、硫酸(酯)和磷酸(酯)盐型阴离子表面活性剂。

#### 1. 羧酸盐型

肥皂是此类表面活性剂的典型代表, 其化学结构通式为:  $R-COO^- M^+$

其中 R 为长链烷基; M 为  $Na^+$ 、 $K^+$ 、 $NH_4^+$  及小分子有机胺盐离子。一般作为表面活性剂使用的 R 基链长在  $C_{12} \sim C_{18}$ , 太短表面活性较差; 而超过 18 后, 其水溶性太小, 只能应用于非水体系, 如润滑油、干洗剂等产品中。有关肥皂的详细讨论参见第二章。

除肥皂外, 有些表面活性剂产品也属羧酸盐, 如梅迪兰(Medialan)和雷米邦(Lamepon), 这是利用废氨基酸作原料制得的一种表面活性剂。



#### 2. 磺酸盐型

磺酸盐型是阴离子型表面活性剂中品种最多的一类。合成洗涤剂中的主要活性成分烷基苯磺酸钠、纺织业所用的湿润剂、渗透剂等均属磺酸盐结构的表面活性剂。

##### (1) 烷基芳基磺酸盐

烷基苯磺酸钠是此类结构表面活性剂的代表产品, 由于它综合性能好、化学稳定性高、价格便宜、广泛应用于各类洗涤剂配方之中。

烷基苯磺酸钠(alkyl benzene sulfonate, 简称 ABS)已有 60 多年的历史, 但它至今仍是表面活性剂中最为重要的品种。早期产品一般由四聚丙烯体制得, 因支链烷基的生物降解性较差。自 60 年代起, 世界各国都相继改用以正构烃为原料, 制备直链型烷基苯磺酸钠(linear alkyl benzene sulfonate), 简称 LAS。

目前, 世界上生产 LAS 的合成路线主要有二条: ①以氯化石蜡烃为原料, 经 F-C 烷基化、磺化中和制得; ②以蜡裂解产生的  $\alpha$ -烯烃起始原料, 经酸催化的烷基化、磺化、最后中和制得。反应式见图 1-3。

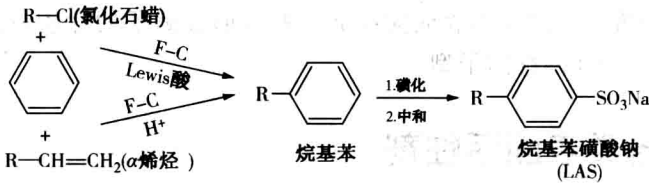


图 1-3 烷基苯磺酸盐表面活性剂的合成路线

除了烷基苯磺酸盐, 类似结构的产品还有烷基 ( $C_3 \sim C_4$ ) 萘磺酸盐, 最为出名的产品如丁基萘磺酸钠, 俗名“拉开粉”(图 1-4)。它具有良好的湿润、渗透和乳化分散性能, 在纺织、印染业中有着广泛的应用。另一种低碳链烷基萘磺酸盐是由亚甲基连接二个或更多萘环的磺化产物, 如渗透剂-NNR(图 1-4)。它与木质素磺酸盐(见后)相似, 是一种良好的固体分散剂, 但其产品的色泽要比木质素磺酸盐好得多。

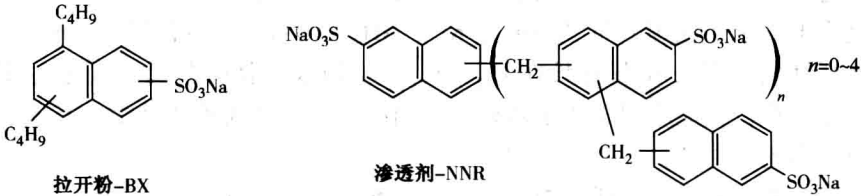
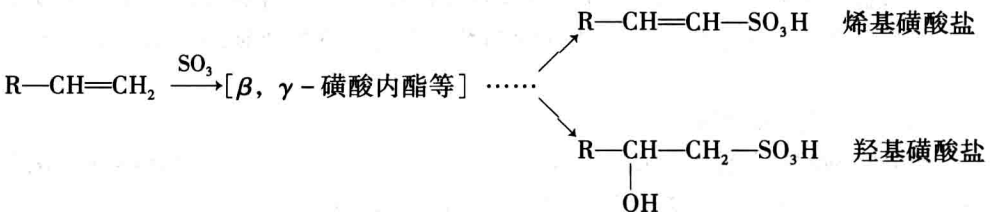


图 1-4 拉开粉和渗透剂-NNO 的化学结构式

(2)  $\alpha$ -烯烃磺酸盐( $\alpha$ -olefine sulfonate)

这是由  $\alpha$ -烯烃与  $SO_3$  在适当的条件下反应所得到的一种阴离子表面活性混合物, 其商品名为  $\alpha$ -烯烃磺酸盐(alpha olefine sulfonate, 缩写 AOS)。AOS 的化学组成十分复杂, 各种磺酸盐的相对数量和异构体的分布随生产工艺不同而有所变化, 其主要活性成分为烯基磺酸盐(I)和羟基磺酸盐(II), 如下图所示。

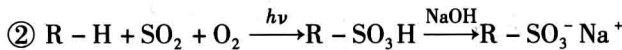
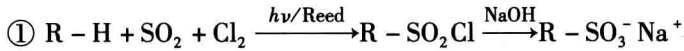


商品 AOS 按活性物含量，通常为 39% ~ 40% 的水溶液或 70% 的浆状物，据说目前已有活性物含量 > 90% 的粉状商品。研究表明：碳链长度为  $C_{14} \sim C_{16}$  的 AOS 具有优良的抗硬水能力，发泡性也好，且低毒、低刺激性；与 LAS 相比，AOS 在  $C_{12} \sim C_{18}$  范围内的产物均有良好的水溶性，且生物降解性好。它适用于香波、块皂、牙膏、浴剂等个人卫生用品以及重垢衣物洗涤剂、餐具洗涤剂、羊毛洗涤剂和各种硬表面清洗剂的配方；工业上，AOS 主要用作乳液聚合的乳化剂、石油开采添加剂、混凝土密度改进剂、农用湿润、乳化剂等。

### (3) 仲烷基磺酸盐 (secondary alkane sulfonate)

仲烷基磺酸盐，缩写 SAS。其化学通式： $R - SO_3^- Me^+$ ，其中 R 为  $C_{12} \sim C_{20}$  的烃基，而尤以  $C_{16}$  的性能最佳； $Me^+$  为水溶性的一价阳离子。烷基磺酸盐的合成虽早在 1936 年就已研究成功，但时至今日它在表面活性剂中的所占的比例及应用仍远远不及 LAS。

目前，工业上生产 SAS 的方法主要有二种：氯磺化法和氧磺化法（见下方程式）。



按自由基稳定性原则，Reed 反应①所生成的磺酰氯（中间体）绝大多数为仲烷基磺酰氯（故最终产物为仲烷基磺酸盐，即  $-SO_3H$  位于长碳链的中间）。另外，产物中还有许多如卤代烃、长链烃、砜等自由基反应副产物，所以反应的选择性很低，这也是造成 SAS 发展速度缓慢的原因之一。

氧磺化反应②也是一个自由基反应。Hoechst 公司采用高压汞灯的紫外光引发反应，并用水做过氧磺酸分解剂，开发出目前唯一能大规模生产的水 - 光磺氧化工业生产方法。

SAS 有良好的水溶性、湿润力和除油力，去污力与 LAS 相近，但发泡力稍低；毒性和对皮肤的刺激性均低于 LAS，生物降解性也好于 LAS。它很适合配制重垢型液体洗涤剂。

### (4) 木质素磺酸盐 (lignin sulfonate)

木质素磺酸盐是造纸工业亚硫酸制浆过程中废水的主要成分，它的结构相当复杂，一般认为它是愈疮木基丙基、紫丁香基丙基和对羟基苯基丙基多聚物的磺酸盐（图 1-5），其相对分子质量由 200 ~ 10000 不等，最普通的木质素磺酸盐的平均相对分子质量约为 4000。最多的可含有 8 个磺酸基和 16 个甲氧基。

木质素磺酸盐在以非石油原料制造的表面活性剂中是相当重要的一类。它价格低廉，且具低泡性，是一种性能良好的 O/W 型乳化剂和固体分散剂。可用于制造以水为分散介质的染料、农药和水泥的悬浮液；在石油钻井中，它能

有效地控制钻井泥浆的流动性，防止泥浆絮凝；也可作为管道输送的流体助剂。木质素磺酸盐的主要缺点是色泽深，不溶于有机溶剂，降低表面张力的效力较差。



图 1-5 木质素磺酸盐的基本结构单元

### (5) 石油磺酸盐(petroleum sulfonate)

石油磺酸盐，简称 PS。是用发烟硫酸、三氧化硫处理高沸点石油馏分 (>260℃)，再用氢氧化钠中和而得的混合物，主要组分是高分子量的芳香族磺酸盐。分析表明：母环烃(参见图 1-6)的平均分子式为  $C_{27}H_{43}$  或  $C_{35}H_{48}$ 。工业上多采用烷基化反应后的下脚料。

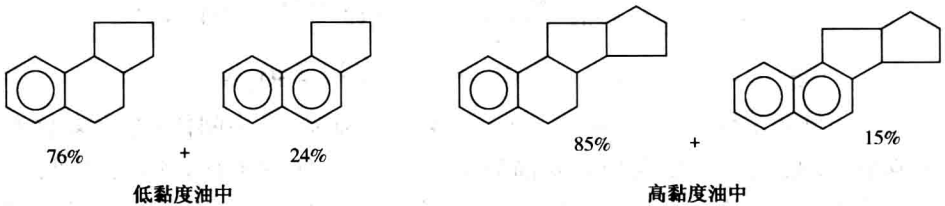


图 1-6 石油磺酸盐的母环烃结构

石油磺酸盐的溶解性与其平均分子量及阳离子的性质有关。平均分子量低于 400 的磺酸盐，水溶性大于油溶性；分子量在 400 ~ 500 时，为 O/W 型乳化剂；而超过 500 时，可作为 O/W 型乳液的破乳剂。一般分子量在 445 ~ 500 的石油磺酸盐能调节成既具亲水又具有憎水的两亲性特征产品。

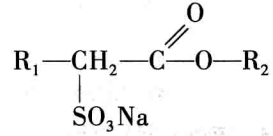
石油磺酸盐是一种廉价的阴离子表面活性剂，它在润滑油脂、燃料油中用作添加剂，也可用于石油开采、矿石选、纺织油剂、防锈涂料等方面。目前主要商品是石油磺酸钙，它分散性良好，特别是对无机碱性化合物有较强的分散能力，故主要用作发动机润滑油的清洗剂和防锈剂，用量占总产量 60%。近些年来，石油磺酸盐在石油钻井泥浆中的应用与日俱增，并在三次采油等新的石油开采技术上作了许多的应用。

### (6) 其他磺酸盐

上述介绍的几类磺酸盐表面活性剂，均是通过磺化反应，将极性的磺酸基团直接连接在疏水(链)基上，形成磺酸盐。除此之外，还有些表面活性剂产品是通过其他方法构成磺酸盐结构的，下面对此略作介绍。

1) 磺基单羧酸酯盐 这类表面活性剂的结构通式如图所示：根据  $R_1$ 、 $R_2$  链的长度，分为①低碳酸(高碳醇)酯型；②高碳酸(低碳醇)酯型二种。前者例如  $\alpha$ -磺基丙酸月桂醇酯( $R_1 = CH_3$ ； $R_2 = C_{12}H_{25}$ )，它在牙膏、香波、化妆品中有着特殊的作用。相对而

言，由高碳酸(低碳醇)衍生制得的表面活性剂则更加让人感兴趣。其中最出名的是由长链脂肪酸甲酯经磺化、中和所得的产品(MES)，其全称是  $\alpha$ -磺基脂肪酸甲酯钠盐(methyl ester sulfonate)。



MES 是由天然油脂衍生的一类阴离子表面活性剂，具有许多优良的使用性能。MES 的去污力，尤其是在硬水中要明显优于 LAS；同时还是一个优良的钙皂分散剂，与肥皂复合可弥补肥皂不耐硬水的缺点；最为突出的是 MES 的毒性极低，其  $LD_{50} < 5000\text{mg/kg}$ ，这意味着它对皮肤温和，不会引起皮肤的过敏；在自然环境中，MES 8 天后即可有 99.5% 的初级生物降解。MES 是当今国际一致公认的、环境友好的绿色产品。

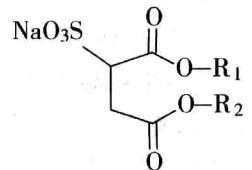
2)  $N$ -脂肪酰胺烷基磺酸盐 为了克服肥皂对硬水与酸的敏感性，德国人开发出了商品名为 Igenpon 的系列产品，结构式如下图所示。改变  $R_1 R_2 R_3$ ，可得到满足乳化、湿润、洗涤等不同性能要求的产品。



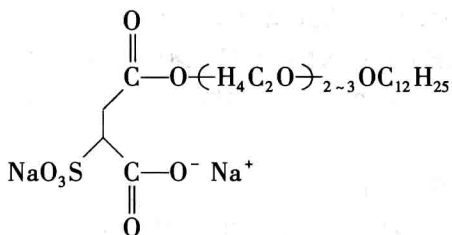
Igenpon - T 是这类表面活性剂中最重要的一个品种，最初作为纺织助剂使用。它对硬水不敏感，有良好的去污力、润湿力和纤维柔软作用，并可在酸性条件下使用。Igepon - T 型产品具有良好的发泡性能，在精细纺织品洗涤剂、手洗和机洗餐具洗涤剂及各种形式的香波、泡沫浴等配方中都可应用，特别适用于复合香皂和全合成香皂的配方。该产品的价格较高。

3)  $\alpha$ -磺基琥珀酸酯盐 Aerosol - OT(渗透剂 OT)是最早问世的一种琥珀酸双酯磺酸盐(2-琥珀酸双异辛醇酯磺酸钠，结构式中  $R_1 = R_2 = i - C_8H_{17}$ )，是优良的工业用润湿剂、渗透剂，至今仍被广泛应用。

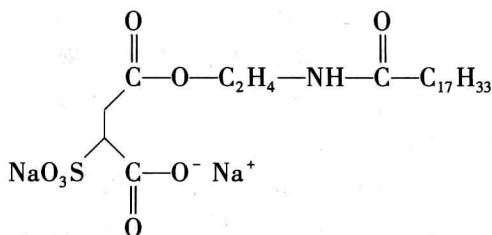
自 80 年代中期后，琥珀酸单酯磺酸盐( $R_1$  或  $R_2 = H$ , Na)的开发和应用得到了很大的发展。它的合成均由马来酸酐与醇酯化后，再经亚硫酸钠磺化制得。用于酯化反应的醇有多种，而由聚氧乙烯化脂肪醇与脂肪酸单乙醇酰胺衍生得到的单酯产品(结构式见附图)性能最佳，它泡沫性能优良，对皮肤、眼睛的刺激性非常低，在化妆品中的应用日益广泛，发展也十分迅速，目前，美国的产量达 15kt，且已发展到十个系列品种。



$\alpha$ -磺基琥珀酸酯



琥珀酸酯 - 202



油酰胺琥珀酸二钠盐

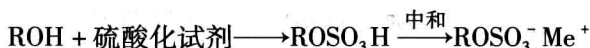
### 3. 硫酸(酯)盐型

硫酸(酯)盐型表面活性剂分子的亲水基与疏水基是通过 C—O—S 键连接的, 与前述的磺酸盐型(C—S 键)相比, 中间多个氧原子, 这就使得它在酸性介质中容易水解。

#### (1) 脂肪醇硫酸盐

这是继肥皂之后出现的最古老的一种阴离子表面活性剂, 如十二醇硫酸钠。自 1836 年发现后, 化学工程师们经过不断的技术改进, 于 1930 年首次实现工业化生产。由于该产品的水溶性、发泡性、去污性等均十分理想, 因而在当时深受市场的青睐。

脂肪醇硫酸(酯)盐(alkyl sulfate), 简称 AS。它的合成反应方程式可表示如下:



式中: R = C<sub>10-18</sub> 碳链基团; Me<sup>+</sup> 代表阳离子。研究发现 AS 溶解度与阳离子性质有关, 其中以有机铵盐的溶解度最大。如十六烷基硫酸钠的 Krafft 点为 45℃, 而相应三乙醇铵盐的水溶液在 0℃ 时仍呈透明状。

原料脂肪醇, 早期由油、脂通过氢化还原而制得, 而目前绝大多数的脂肪醇均源自于石油加工。工业上生产脂肪醇的主要方法有: ① 羰基合成法; ② 齐格勒法; ③ 正构烷烃液相氧化法, 方法①、②制得的醇为伯碳醇; 硫酸化后的 AS 为直链型产品; 而氧化法制得的主要为脂肪仲醇。就洗涤力而言, 直链型 AS 明显优于支链型 AS(由仲醇衍生)。

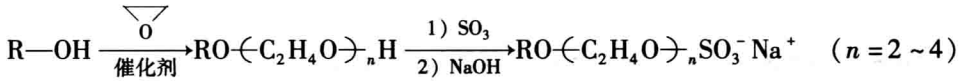
直链 AS 具有良好的发泡、起泡性, 是香波、合成香皂、浴用品、剃须膏等盥洗卫生用品中的重要组分, 也是各类洗涤制品配方中的重要组分。月桂基硫酸钠(俗称 K<sub>12</sub>)添加在牙膏中, 起着润湿、泡沫和洗涤的作用; 用牛脂和椰子油制成的钠皂, 再与 AS 配制的富脂香皂其泡沫丰富、细腻, 并能防止皂垢的生成; 而它的三乙醇铵盐则多用于香波。

#### (2) 脂肪醇醚硫酸盐

它实际上是脂肪醇硫酸盐的改良产品, 有时也称之为烷基聚氧乙烯醚硫酸盐(alkyl Polyoxyethylene ether sulfate), 简称 AES。在合成工艺和设备使用上基本与



AS 的相同，唯硫酸化前，脂肪醇需先作氧乙烯化处理，其生产合成反应的基本方程式为：



脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐在 30% ~ 53% 的质量分数区间内，易形成凝胶相，因此，一般工业生产将它制成活性物含量为 27% ~ 30% 和 70% 的二种产品形式。

AES 由于在疏水基和亲水基之间嵌入了聚氧乙烯链(—OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—)单元，故兼具非离子和阴离子表面活性剂的一些特性。AES 的水中溶解性能、抗硬水性能、起泡性、润湿力均优于 AS，且对皮肤和眼睛的刺激性较小，常用来取代配方中的 AS。如今 AES 广泛用于香波、浴用品、剃须膏等盥洗卫生用品中，同时它也是手洗型餐具清洗剂、轻垢洗涤剂、地毯清洗剂、硬表面清洁剂等配方中的重要组分。

### (3) 硫酸化油(脂)

含羟基(—OH)或不饱和键(C=C)的油脂或脂肪酸酯，用硫酸或氯磺酸处理后再经碱中和就可得到一种磺化产物，这是最古老的表面活性剂产品，其中最具有代表性的产品称为“土耳其红油(Turkey red oils)”。它是蓖麻油经硫酸化、中和得到的产物。因当年制取的此种产品是用作“土耳其红”的染色助剂，故得此名。

此类产品的原料除蓖麻油外，还可使用橄榄油、菜籽油、大豆油、鲸鱼油、鱼油等动、植物油脂，也可以是含不饱和键的脂肪酸酯，如油酸丁酯、蓖麻油酸丁酯等。

随着石油化工的发展，许多优质表面活性剂应运而生，硫酸化油脂的应用已大大地减少，但作为乳化剂它仍有一些突出的优点。如用油脂硫酸盐乳化石蜡可作纸张整理剂；与矿物油混配可用作金属切削油和农药喷雾剂；乳化的油脂可用于皮革加脂，提高皮革的坚韧度且对皮革的渗透性好，以防止油从皮革内层渗出。

## 4. 磷酸(酯)盐型

磷酸酯盐型表面活性剂，由于其表面活性不高，价格偏贵，故在阴离子表面活性剂中所占的份额很低。按其化学结构，磷酸酯盐型表面活性剂主要就是烷基(醚)磷酸单酯与双酯盐(见图 1-7)，式中 R = C<sub>8</sub> ~ C<sub>18</sub> 或是含(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)<sub>n</sub> 的烷基。通常单酯的水溶性较大，双酯则为油溶性；在烷基链中引入氧乙烯基(—OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>—)<sub>n</sub> 则能使分子的水溶性增加，同时也提高了乳化、增溶等性能。

磷酸酯盐的制备通常由广义的羟

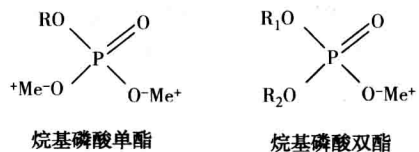


图 1-7 磷酸盐表面活性剂的结构示意图