

第一章 表面活性剂化学及其一般相行为

翻译：洪昕林 侯潇云

1.1 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 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 $1\mu\text{m}-1\text{nm}$ ($10^{-6}-10^{-9}\text{m}$)。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、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。下文将详细介

绍表面活性剂这类多功能的重要化合物。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。

1. 2 表面活性剂的特性

表面活性物质是有机分子，当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、气/液界面，下文中也使用了“表面”一词）。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）。基于此，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）的富积是一个自发的过程，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：中长链的醇有表面活性（例如：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、囊泡等）。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（或溶致中介相）。这些体系是由表面活性剂分子的大的有序聚集结构组成。

表面活性剂体系相行为和胶体结构多种多样，因而被广泛应用于许多工业领域，尤其在涉及高比表面的粒子、胶体体系界面性质以及稳定性时。表

表面活性剂种类繁多，而且不同表面活性剂混合使用时能产生独特的协同作用，因此表面活性剂的基础和实际应用领域的研究始终是热点。在此我们不一一赘述表面活性剂的物理性质和有关应用。而是在下文中举若干例子来介绍它们的广泛应用。

1. 3 表面活性剂的分类及其应用

1.3.1 表面活性剂的分类

表面活性剂的头基和尾基均有许多类型。头基可以带电荷，也可以是中性的；可以是小基团，也可以是聚合链。尾基可以是单链的也可以是双链的，直链的或者是支链的烷基烃类，也可以是氟碳化合物、硅氧烯或是含有芳香基团。表面活性剂中常见的亲水和疏水基团分别列于表 1.1 和表 1.2。

因为亲水部分通常是通过离子间相互作用或氢键作用而获得溶解性，所以最简单的分类是基于表面活性剂头基的种类，因为疏液部分的不同性质有更复杂的细分。因此，基本分类如下：

阴离子和阳离子表面活性剂，它们溶解在水中成为两种带相反电荷的离子（表面活性剂离子和它的反离子）

非离子表面活性剂，它含有高极性（不带电荷）部分，例如聚氧乙烯基、多羟基基团

两性离子表面活性剂，它含有阳离子基团和阴离子基团。

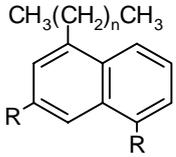
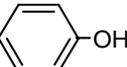
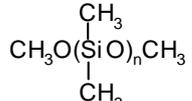
为了改善表面活性剂的性能而不断进行着探索，在此过程中，发现了新型结构的表面活性剂，这些表面活性剂具有奇特的协同作用，也可以说它们有更好的表面和聚集性质。这些新型表面活性剂在过去的二十年中倍受关注，阴阳离子混合型表面活性剂、BOLA 型、双子型、聚合物型以及可聚合型的表面活性剂都属于此类，典型的例子和它们相应的特性列于表 1.3 中。另外，表面活性剂的生物降解性亦越来越受重视。特别是个人护理用品和家用洗涤用品中，不仅要求有高的生物降解性，而且要求配方中的每种成分都无毒副

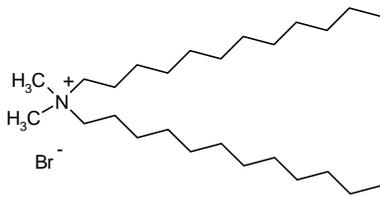
作用。

表 1.1 表面活性剂市场上常见的亲水性基团

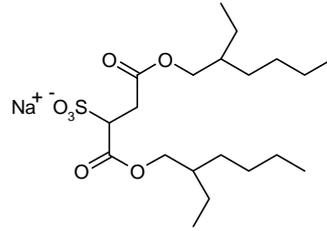
| 种类 | 一般结构 |
|--------|---|
| 磺酸盐 | $R-SO_3^-M^+$ |
| 硫酸盐 | $R-OSO_3^-M^+$ |
| 羧酸盐 | $R-COO^-M^+$ |
| 磷酸盐 | $R-OPO_3^-M^+$ |
| 铵 | $R_xH_yN^+X^-(x=1-3,y=4-x)$ |
| 季铵盐 | $R_4N^+X^-$ |
| 甜菜碱 | $RN^+(CH_3)_2CH_2COO^-$ |
| 磺化甜菜碱 | $RN^+(CH_3)_2CH_2CH_2SO_3^-$ |
| 聚氧乙烯 | $R-OCH_2CH_2(OCH_2CH_2)_nOH$ |
| 多羟基化合物 | 蔗糖、山梨聚糖、甘油、乙烯、丙二醇 |
| 多肽 | $R-NH-CHR-CO-NH-CHR'-CO-\dots-CO_2H$ |
| 聚缩水甘油 | $R-(OCH_2CH[CH_2OH]CH_2)_n-\dots-OCH_2CH(CH_2OH)CH_2OH$ |

表 1.2 表面活性剂市场上常见的疏水基团

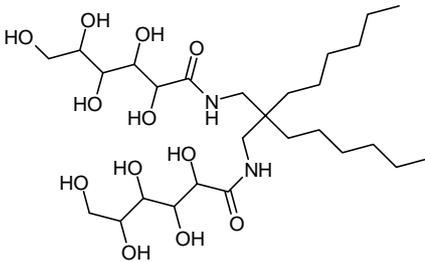
| 基团 | 一般结构 | |
|---------|--|---------------------------------------|
| 天然脂肪酸 | $CH_3(CH_2)_nCH_3$ | $n=12-18$ |
| 石油石蜡 | $CH_3(CH_2)_nCH_3$ | $n = 8-20$ |
| 石蜡 | $CH_3(CH_2)_nCH = CH_2$ | $n = 7-17$ |
| 烷基苯 | $CH_3(CH_2)_nCH_2$  | $n = 6-10$.直链或支链 |
| 烷基芳香化合物 |  | $n = 1-2$ 为水溶性 $n = 8$ or 9 为油溶性 |
| 烷基苯酚 | $CH_3(CH_2)_nCH_2$  | $n = 6-10$, 直链或支链 |
| 聚氧丙烯 | $CH_3CH(X)CH_2O(CH(CH_3)CH_2)_n$ | n 为聚合度 X 为聚合引发剂 |
| 碳氟化合物 | $CF_3(CF_2)_nCOOH$ | $n = 4-8$, 直链或支链, 或者终端为氢 |
| 硅树脂 |  | |



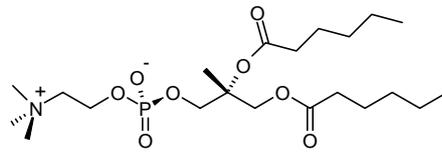
阳离子型：正双十二烷基二甲基溴化胺



阴离子型：二(2-乙基己基)磺化琥珀酸钠(气溶胶-OT或AOT)



非离子型：二己基葡萄糖胺[二-(C6-Glu)]

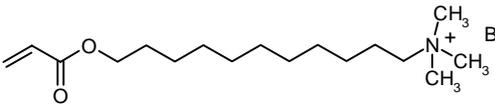


二-己基卵磷脂[二(C6)PC]

图 1.1 典型双链表面活性剂的结构

表 1.3 新型表面活性剂的种类和结构特征

| 种类 | 结构特征 | 示例 |
|-------------|-----------------------------------|---|
| 阴阳离子混合表面活性剂 | 阴阳离子表面活性剂体积克分子浓度相等的混合物(无无机反离子) | 正十二烷基三甲基铵的正十二烷基硫酸盐 $C_{12}H_{15}(CH_3)_3N^+O_4SC_{12}H_{15}$ |
| BOLA型表面活性剂 | 一个聚亚甲基直链上连有两个带正电荷的头基 | 十六烷-1,16-二(三甲基溴化铵) $Br^-(CH_3)_3N^+-(CH_2)_{16}-N^+(CH_3)_3Br^-$ |
| 双子表面活性剂 | 两个完全相同的表面活性剂连在同一个基团上或者是它们连在同一个头基上 | 丙烷-1,3-二(十二烷基二甲基溴化铵) $C_3H_6-1,3-bis[(CH_3)_2N^+C_{12}H_{25}Br^-]$ |
| 聚合物型表面活性剂 | 具有表面活性的聚合物 | 异丁烯和琥珀酸酐的共聚物 $H_3C \left[\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ -C-CH_2- \\ \\ CH_3 \end{array} \right]_n - CH_2-CH \begin{array}{l} \text{---} \\ \\ CH_2 \\ \\ COOH \end{array} - C(=O)-NH-CH_2-CH_2-OH$ |

| | | |
|-----------|---------------------------|--|
| 可聚合型表面活性剂 | 表面活性剂可发生均聚或者和体系中的其他成分发生共聚 | 11-（丙烯酰）十一烷基三甲基溴化铵  |
|-----------|---------------------------|--|

二（2-乙基己基）琥珀酸磺酸钠是典型的双链表面活性剂，它的美国Cyanamid商业名称为气溶胶-OT或AOT。图1.1列出了四个双链表面活性剂的典型实例的化学结构，其中就有AOT。

1.3.2 表面活性剂的应用与发展

表面活性剂有天然的，也有人工合成的。天然表面活性剂包括天然生成的双亲分子，例如脂质体，它们是以甘油为骨架的表面活性剂，是细胞膜的重要成分。所谓的肥皂即属于此类，它们是最先被认识的表面活性剂，可追溯到古埃及时代，当时通过把动物油和植物油同碱性的盐混合制得类似肥皂的物质，这类物质用于洗涤和治疗皮肤疾病。从十七世纪到二十世纪初期，肥皂仍然是唯一的天然洗涤剂，也逐渐出现了须用、发用以及沐浴和洗涤用的各类产品。由于第一次世界大战造成肥皂制造用油脂短缺，德国在1916年首先人工合成洗涤剂获得成功。目前用于洗涤和清洁功能的合成洗涤剂可由许多原材料得到。

现在的许多工艺流程和配方中使用的主要成分是合成表面活性剂。由于产品化学结构的不同，所得到的性能（如：乳化、去污和发泡）是不同的。烷基的链长和排列以及亲水基团的性质和位置决定了表面活性剂分子的性质。通常认为：当链长为C12到C20时，有最好的去污能力；如果链长比这个稍短，有最好的润湿和发泡作用。结构和性能的关系以及化学相容性是表面活性剂配方中的关键因素，因此，许多研究工作都注重于这个领域。

在各种表面活性剂中，由于阴离子表面活性剂制备工艺简单，成本低廉，因此，它们的用量其他类型的表面活性剂用量要大。阴离子表面活性剂含有带负电荷的极性头基，例如羧酸盐（ $-\text{CO}_2^-$ ），用于生产肥皂，还有硫酸盐（ $-\text{OSO}_3^-$ ）和磺酸盐（ $-\text{SO}_3^-$ ）。它们主要应用于洗涤剂、护肤、乳化剂和肥皂。

阳离子表面活性剂含有带正电荷的头基[例如：三甲基铵离子 ($-N(CH_3)_3^+$)]，它们主要应用于表面吸附。而吸附质一般带负电荷（例如：金属、塑料、矿物、纤维、头发、细胞膜），因此，它们由于阳离子表面活性剂的影响而变性。因而它们用于抗静电、抗腐蚀、浮选剂、织物柔软剂以及定发胶和杀菌剂。

非离子表面活性剂含有强亲水性的基团，这个亲和力产生于来自氢键的偶极之间的相互作用，例如：乙氧基化物 ($-(OCH_2CH_2)_mOH$)。非离子表面活性剂的优点是，可以同时改变亲水基和疏水基的长度来获得最好的应用效率。

由于两性离子表面活性剂生产成本低，所以它们的用量最少的品种。它们的特点是有非常好的护肤作用和皮肤协调性。由于它们对眼睛和皮肤刺激性小，所以常用于香波和化妆品中。