

# 阳离子表面活性剂在现代工业生产中的应用新进展

张颖 毛培坤

(无锡轻工大学化学与材料工程学院,江苏无锡 214036)

**摘要:**本文综述了阳离子表面活性剂在纺织、金属、材料、涂料等工业领域中的应用新进展。

**关键词:**阳离子表面活性剂 工业 应用 进展

**Abstract:** The new development of application of cationic surfactant in modern industry production fields such as textile, metal, material and paint so on, is reviewed in this article.

**Keywords:** cationic surfactant, industry, application, development

与阴离子和非离子表面活性剂相比,阳离子表面活性剂极性基带正电荷,易于在带负电的表面上吸附成膜,使固体表面呈现出疏水性质。而且阳离子表面活性剂还具有比阴离子和非离子表面活性剂更强的杀菌、抗静电、柔软等功能。阳离子表面活性剂的这些特殊性质使它们在工业生产中得到了广泛的应用,本文就阳离子表面活性剂近年在纺织、金属、材料、涂料等工业领域取得的应用新进展作如下介绍。

## 1 纺织工业

阳离子表面活性剂应用最广的是作为织物柔软剂,此外还可作化纤油剂中的抗静电剂等。

长期以来在织物柔软剂配方中主要应用二硬化牛油基二甲基氯化铵(DHTDMAC)作为活性物,但由于DHTDMAC降解速度慢、毒性大、对环境造成破坏,在欧美许多国家已被禁用。目前开发出的新一代织物柔软剂大多是含有酯键或酰胺键的酯基胺类或酯基季铵盐,这些引入酯基、酰胺基或羟基等水溶性基团的化合物在废水处理中极易被微生物分解而迅速降解为 $C_{16}$ 、 $C_{18}$ 脂肪酸和较小的阳离子代谢物,对环境损害小。如联合利华

公司的二羟丙基氯化铵的二牛油基酯基季铵盐,宝洁公司的二牛油基咪唑啉酰胺,汉高公司的三乙醇胺硫酸甲酯的二牛油基酯基季铵盐。

有些阳离子表面活性剂产品由于分子中疏水基团较大,水溶性差,经它们处理过的织物或纤维虽然柔软,但有蜡质感觉,透气性差。为了解决这个问题,在阳离子表面活性剂分子中嵌入EO(氧乙烯)与PO(氧丙烯)的混合链段以调节阳离子表面活性剂的亲水性并取得较好效果<sup>[1]</sup>。

近年聚胺类阳离子表面活性剂也应用到织物柔软剂中来,尤其是低摩尔质量的线性聚胺和可循环聚胺使织物处理后更柔软顺滑,并可减少对织物的损伤<sup>[2]</sup>。

目前织物柔软剂产品的发展趋势是高生物降解性、超浓缩及多功能化。遵循这一原则,科技工作者正在努力开发出更好的产品。

## 2 金属工业

阳离子表面活性剂可用作金属缓蚀剂。以表面活性剂为主要成分的缓蚀剂具有高效、低毒、易于生产及价格低廉等优点,清洗后的废液经过处理,可作金属油污清洗剂、除锈剂等。刘天晴等经过研究,比较了三种典型

表面活性剂即阳离子表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵(CTAB)、阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)、非离子表面活性剂 Triton X-100 对 Ni 在盐酸溶液中的缓蚀作用,发现 CTAB 对减缓盐酸溶液对金属 Ni 的腐蚀速率的效果明显优于 SDS 和 Triton X-100<sup>[3]</sup>。脂肪族二胺类阳离子表面活性剂对钢在盐酸或硫酸溶液中的腐蚀抑制功效为 48%~89%<sup>[4]</sup>。以脱氢枞胺为基础合成的季铵盐阳离子表面活性剂对在浓盐酸介质中的铁金属有较强的缓蚀作用<sup>[5]</sup>。

阳离子表面活性剂还可作为助剂应用于金属加工过程中,烷基二甲基苄基氯化铵加至苦醇溶液中可提高金属浸蚀速度,加至醚-苦醇溶液中可帮助检查钢的含碳脆性<sup>[6]</sup>。在十六烷基三甲基氯化铵水体系中用紫外光照射以制造各向异性棒粒金属<sup>[7]</sup>。RN $[(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}]_2$  型胺盐阳离子表面活性剂可用作电镀添加剂,使用这种添加剂可在铅板焊接处均匀地镀上锡-银合金而在电镀过程中不产生沉淀<sup>[8]</sup>。近年来还兴起了研究阳离子表面活性剂应用于复合电镀以改善镀层的耐磨性能。

阳离子表面活性剂的润湿、增溶等作用使它还可用于金属清洗。在用含有碱性金属过硫酸盐和硫酸的微腐蚀试剂洗涤印刷金属板上的铜层时,阳离子表面活性剂可以增大液体对铜层的润湿性<sup>[9]</sup>。含醇胺类阳离子表面活性剂的清洗剂可用于清洗半导体和液晶仪器<sup>[10]</sup>。近年来强调洗涤产品的环保与多功能,含阳离子表面活性剂的低泡沫清洗剂用于金属表面的清洗可节约洗涤时水的用量<sup>[11]</sup>,有杀菌作用的阳离子表面活性剂在洗涤配方中使用,使清洗过的金属表面更加符合卫生要求<sup>[12]</sup>。

### 3 造纸工业

阳离子表面活性剂带有正电荷,与纸浆

中带负电荷的纤维素有很强的结合能力,可直接固着在阴离子纸浆纤维上,使纤维之间结合紧密,可改善纸张的各种强度性质,并可提高填料与细小纤维的留着率。高分子型阳离子表面活性剂一直被用作纸张增强剂。微粒直径在 100 纳米以下,pH 值小于 11 的阳离子表面活性剂聚合物在纸张生产过程中可提高碳酸钙微粒的停留时间<sup>[13]</sup>。

有机硅季铵盐可作纸张柔软剂<sup>[14]</sup>,阳离子表面活性剂可在纸张纤维表面形成疏水基向外的反向吸附,增大彼此间的润滑性,使纸张获得平滑柔软的手感,提高了纸张的质量和档次。

### 4 涂料工业

阳离子表面活性剂在涂料中的作用主要是使色料微粒均匀、稳定地分散在涂料中,增加漆料对颜料的润湿性能,提高研磨效果,改善流动性能,还能改善漆膜外观,增加耐刮磨和艳丽等效果。季铵盐阳离子表面活性剂可作亲油表面处理剂。经改性的聚苯乙烯阳离子氯丁胶乳沥青涂料可提高涂料的防水性质<sup>[15]</sup>。

### 5 石油工业

阳离子表面活性剂可用于原油降粘、油井固沙、输油管道保护及杀菌等。例如双烷基二甲基氯化铵可对油田二次采油回注水作杀菌防腐预处理。二烯丙基二甲基氯化铵与丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚得到的丙烯酰胺类聚合物是适用于高温和高盐情况下的钻井液降滤失剂<sup>[16]</sup>。华中理工大学研制的季铵盐类缓蚀剂用于保护输油管道在胜利、大庆油田获得成功应用。三次采出的原油含水增多,不易破乳,在开发反相破乳剂中阳离子表面活性剂 O/W 型破乳剂将起主要

作用<sup>[3-4]</sup>。

## 6 化学工业

### 6.1 有机合成

阳离子表面活性剂在有机合成中主要被用于形成微乳液以作为有机合成反应的介质,此外还可用于相转移催化和胶束催化。

微乳液是利用乳化剂、水和油制得的均一透明的液相体系,微乳介质用于有机合成比较经典的例子是在 CTAB 微乳介质中三氯甲苯水解成苯甲酸只需 1.5 小时,而无表面活性剂时需要 60 小时。阳离子乳化剂 CTAB 和脂肪族助乳化剂制备的 W/O 型反相微乳体系可用于聚合丙烯酸酯<sup>[17]</sup>。

阳离子表面活性剂可用作相转移催化剂,如 CATB 作相转移催化剂用于香料甲酸苄酯的合成优于用浓硫酸作催化剂。长链型阳离子表面活性剂(Katamin AB)可作液/液和固/液体系中的反应用相转移催化剂,用于六氯化苯和维生素 A 的制备<sup>[18]</sup>。双季铵盐阳离子表面活性剂在一些 Williamsan 反应中有比传统的单季铵盐更大的相转移催化能力。

胶束催化是利用胶束的形成,增溶反应物质,促使反应速度加快。阳离子表面活性剂胶束可增加亲核阴离子与未带电基质之间的反应速度。如 CTAB 可用于酯的水解<sup>[19]</sup>。

### 6.2 萃取

#### 6.2.1 反向胶束萃取

反向胶团内部是水相,外部是油相,加溶亲水性物质在胶团中。双十二烷基二甲基氯化铵、三辛基甲基氯化铵可与阴离子表面活性剂一起用于蛋白质的萃取。三辛基甲基氯化铵与十二烷基三甲基氯化铵可将包裹在反向胶团中的蛋白质分子提取出来并保持蛋白质的活性<sup>[20]</sup>。

#### 6.2.2 双水相萃取

表面活性剂双水相体系一般被用于蛋白质等生物活性物质的萃取分离,十二烷基三乙基氯化铵和 SDS 形成的双水相可用于萃取氨基酸和牛血清白蛋白。肖进新等将高分子双水相与表面活性剂双水相体系结合在一起,用十二烷基三乙基氯化铵/SDS 与水溶性高分子聚氧乙烯-聚氧丙烯嵌段共聚物(EO<sub>20</sub>PO<sub>80</sub>)共组双水相萃取蛋白质,取得较好效果,并克服了表面活性剂双水相体系中表面活性剂浓度低的一相不易固定亲和配基的不足<sup>[21]</sup>。

## 7 水净化工业

阳离子表面活性剂用于治理生活污水和工业污水近年来有所发展,例如带长链的阳离子表面活性剂双十二烷基二甲基氯化铵可作助凝剂,用于处理含磺酸基团的水溶性染料的生产废水,这已经是比较成熟的工艺。除此之外,还有如新型季铵盐阳离子表面活性剂可用作水处理杀菌剂<sup>[22]</sup>;阳离子表面活性剂还可用于制备单阳离子有机膨润土,这大大改善了膨润土去除水中有机物的性能<sup>[23]</sup>;季铵盐类阳离子表面活性剂用在反相液相色谱仪中以去除水中的金属螯合物<sup>[24]</sup>等。

## 8 材料工业

阳离子表面活性剂在材料生产中的应用发展得很快,例如 CTAB 在合成分子筛中可调节合成物料体系的表面张力,促进分子筛的晶化过程。阳离子表面活性剂用在半导体晶片生产过程中可减少半导体晶片上水印的生成<sup>[25]</sup>。现在利用两亲分子有序组合体构成超分子模板,制备从介观到宏观不同尺度、形态的无机材料成为材料科学的新研究方向,用 CTAB 与十六烷基十聚氧乙烯醚(C<sub>16</sub>

EO<sub>10</sub>)等不同链长和不同EO基团的非离子表面活性剂组成混合模板制备的介孔SiO<sub>2</sub>可用于催化、吸附、分离介质及化学传感器等<sup>[26]</sup>。

铺设道路时使用阳离子表面活性剂乳化沥青可防止雨天沥青剥落。目前我国阳离子沥青乳化剂品种单一,大多为季铵盐阳离子表面活性剂,价格较贵。曹亚峰等利用造纸废液中的木质素制成了木质素季铵盐类沥青乳化剂,既回收利用了木质素,又降低了阳离子沥青乳化剂的成本<sup>[27]</sup>。双季铵盐阳离子表面活性剂用于形成乳化沥青也有报道<sup>[28]</sup>。

## 9 个人护理用品工业

阳离子表面活性剂在这方面的应用研究开发得早且较充分,新成果层出不穷,但由于阳离子表面活性剂对人体有一定的刺激性,一般不是直接运用于个人护理用品,而是与阴离子表面活性剂复配使用。例如Crode公司的阳离子调理剂二鲸蜡基二甲基氯化铵,水溶性好,具有很好的调理性,可用于调理剂、膏体洗剂和二合一产品的生产。单乙醇胺可用于制造氧化性染发剂<sup>[29]</sup>,CTAB用于洗发香波中可得到较好的护发及抗静电效果<sup>[30]</sup>等。

## 10 结束语

阳离子表面活性剂应用领域的不断扩展主要来自于阳离子表面活性剂品种的不断增多,新品开发是推动这一行业发展的主要动力。长期以来应用最广的阳离子表面活性剂是季铵盐和一些胺类,近年来人们在此基础上开发了多烷基季铵盐、双(多)季铵盐等阳离子表面活性剂,双(多)季铵盐由于分子中含有两个以上的镱氮原子,在金属、塑料和矿物等表面上的吸附作用要比单季铵盐强,且

亲水基团在两个以上,在水中溶解度也更大。亲水基EO、PO也被引入阳离子表面活性剂分子中以调节阳离子表面活性剂的亲水性。氮杂环芳香季铵盐在生物工程、纳米材料、医学、膜技术等方面有广泛的应用,国外进行得较多的是咪唑啉鎓盐的研究,国内也相继制备出了雌甾咪唑啉鎓盐<sup>[31]</sup>和聚氮杂环化合物<sup>[32]</sup>。对含硅、氟的特种阳离子表面活性剂的研究开发也较迅速,这些特种表面活性剂由于热稳定性、化学稳定性、表面活性高于传统的碳氢链表面活性剂,且毒性、刺激性较小,在化妆品、个人护理用品方面有很大的应用潜力。高分子阳离子表面活性剂可用于护发,它可改善洗发香波对头发的梳理性。国外九十年代热衷于开发的阳离子蛋白就是一种很好的高分子阳离子表面活性剂,除了良好的护发作用,它还具有一般阳离子表面活性剂不具备的优点,如对人体刺激性小,无过敏。

随着人们环保、健康意识的提高,化妆品天然化、水处理剂低磷化及金属加工处理剂水基化等已是必然的趋势,这将进一步促进全行业表面活性剂及其原料、中间体无公害化,例如已有用乙氧基胺类化合物和糖衍生物制成的可用于硬表面的清洗且有高生物降解性的阳离子表面活性剂<sup>[33]</sup>。并且随着丁基磷的工业化,季磷盐继季铵盐之后会成为较大的阳离子表面活性剂品种,将取代各种高含磷杀菌剂<sup>[34]</sup>。

对于阳离子表面活性剂,今后应加强理论上的研究和学科间的渗透,开发用天然原料生产表面活性高、无毒、易生物降解的表面活性剂,并努力提高产品的技术附加值,充分开发如反应型阳离子表面活性剂等新产品。

## 参考文献

- 1 赵荣国. 含氧乙烯/氧丙烯链段的阳离子表面活性剂及其应用[J]. 印染助剂, 1996, 13(6): 1~4

- 2 Litting Valley Sue et al. Rinse-added fabric care compositions comprising low molecular weight linear and cyclic polyamines[P]. WO:00-15745,2000-03-23
- 3 刘天晴等. 表面活性剂对镍的缓蚀作用[J]. 材料保护,2000,33(5):9~10
- 4 Iliuta Ion et al. Cationic tenside based on aliphatic deamines[J]. Stud. Univ. Bobes-Bolyai. Chem. ,1992,37(1~2):83-88
- 5 王延等. N-脱氢枞基-N,N-二羟乙基季铵盐类阳离子表面活性剂合成及性质研究[J]. 林产业化学与工业,1997,17(1):6~9
- 6 Vander Voort GF. Wetting agents in metallography[J]. Mater. Charact. ,1995,35(2):135~137
- 7 Esumi Kurio et al. Preparation of rod-like gold particles in surfactant-water system by UV irradiation[J]. Shikizai. Kyokaishi. ,1995,68(9):551~554
- 8 Shijawa Kazuhiko. Additives containing cationic surfactants for tin silver alloy plating and electroplating bath containing the additives[P]. JP:11-36095,1999-02-09
- 9 Arabimick Nancy. Microetching and cleaning of printed wiring boards[P]. US:5855805,1999-01-05
- 10 Li Yuxiang et al. Aqueous detergent for cleaning semiconductor and liquid crystal devices[P]. CN:1188795,1998-07-29
- 11 Gross Stephen F. et al. Low foam detergents for cleaning metal surface[P]. WO:98-55567,1998-12-10
- 12 Yamazaki Yoshihiro et al. Storage-stable solid antibacterial detergents for hard surfaces[P]. JP:11-124597,1999-05-11
- 13 Ono Hiroshi et al. Microparticles of cationic polymers and papermaking method by the use of them[P]. JP:11-100793,1999-04-13
- 14 沈一丁等. 阳离子有机硅纸张柔软剂[J]. 中国造纸,2000,(3):39
- 15 陈乐培. PS 改性阳离子氯丁胶乳沥青防水涂料的制备和性能研究[J]. 精细化工,1997(2):31~33
- 16 王中华. AM/AMPS/DMDAAC 共聚物的合成[J]. 精细石油化工,2000(4):5~8
- 17 严峰等. 阳离子型微乳液聚合丙烯酸酯表征[J]. 高等化学学报,2000,2(4):655~657
- 18 Sirovske Felix S. et al. A cationic surfactant as a phase-transfer catalyst for reaction in liquid and solid/liquid systems. Its use in the manufacturing of trichlorobenzene from tindane waste and vitamin A production[J]. Org. Process Res. Dev. ,1997,1(3):253~256
- 19 隋华等. 在十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)溶液中水杨酸酯水解反应动力学研究[J]. 化学学报,2000,58(1):50~55
- 20 Somnuk Jarudilokkul et al. Backward extraction of reverse micellar encapsulated proteins using a counterionic surfactant[J]. Biotechnology And Bioengineering,1999,62(5):594~601
- 21 肖进新等. 蛋白质在表面活性剂与高分子共组双水相体系中的分配[J]. 化学学报,2000,58(7):922~924
- 22 Yadav Vasanti G. et al. Application of quarternary surface active agents[J]. Spec. Chem. ,1999,19(6):244~248
- 23 Zhu L et al. Sorption of organobentonites to some organic pollutions in water[J]. Environ. Sci. Technol. ,1997,31(5):1407~1410
- 24 Minra Junichiro. Utilization of surfactants in reversed-phase HPLC from metal chelates[J]. Bunseki Kagaku,1998,47(11):807~817(Japan)
- 25 Ramouchandran Ravikumar. Reducing the formation of watermarks on semiconductor wafers[P]. EP:887846,1998-12-30
- 26 卜林涛等. 阳离子与非离子混合表面活性剂模板合成介孔 SiO<sub>2</sub>[J]. 高等学校化学学报,2000,21(6):852~854
- 27 曹亚峰等. 阳离子沥青乳化剂新型木质素季铵盐的研制[J]. 表面活性剂工业,1998,(1):34~36
- 28 Liang Rongsen. Storage-stable emulsifying agent compositions containing bisquarternary ammonium salt for asphalt[P]. CN:115331,1996-06-24
- 29 De Lametrie Roland et al. Oxidative hair dye compositions containing oxidoreductase-type enzymes and anionic surfactants[P]. WO:99-17720,1999-04-15
- 30 Hamano Mika et al. Hair protective compositions[P]. JP:11-79943,1999-03-23
- 31 刘志昌等. 一种新型氮杂芳香季铵盐:雌甾咪唑鎓盐的设计合成[J]. 应用化学,1997,14(6):72~74
- 32 黄少斌等. 聚氮杂环季铵盐对钢在盐酸中的缓蚀[J]. 材料保护,1997,30(2):10~11
- 33 Skold Rolf et al. Cationic sugar surfactants from ethoxylated ammonium compounds and reducing saccharides[P]. WO:99-10462,1999-03-04
- 34 黄洪周等. 我国表面活性剂工业发展展望[J]. 精细石油化工,2000,(1):1~3