

知识介绍

天然高分子表面活性剂

郑 晖¹, 魏玉萍¹, 程 静², 程 发^{1*}

(1. 天津大学理学院化学系, 天津 300072; 2. 胜利油田河口采油厂集输大队, 山东 257200)

摘要:综述了淀粉、纤维素和壳聚糖类表面活性剂的合成方法、性质及功能。

关键词:淀粉; 纤维素; 壳聚糖; 高分子表面活性剂; 表面活性

引言

表面活性剂工业在日化工业中占有相当重要的比重, 尤其是洗涤工业, 与人民生活密切相关。传统的表面活性剂采用的是石油化工原料。近年来, 由于天然油脂资源的紧缺和石油价格的不断上涨及其资源的枯竭, 迫使人们去寻求表面活性剂的新的原料来源。同时由于合成表面活性剂污染环境、对人体有害, 因此开发利用以天然可再生资源为原料, 低毒或者无毒及生物降解性好的表面活性剂已经引起国内外的高度重视。

天然有机高分子化合物淀粉、纤维素和壳聚糖, 在自然界中的含量十分丰富, 而且价格低廉, 来源广泛, 可作为新型表面活性剂的原料。本文主要概述了近年来有关淀粉、纤维素和壳聚糖及其衍生物作为表面活性剂的研究进展。

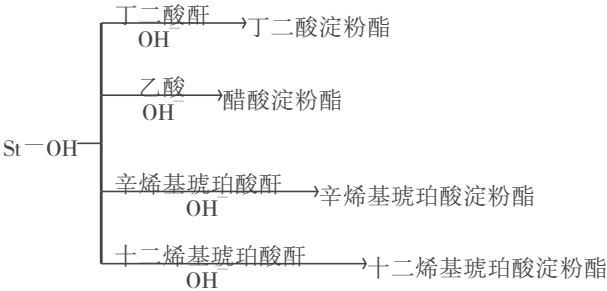
1 淀粉基表面活性剂

淀粉基表面活性剂, 根据使用原料的方式, 可分为直接利用法和转化利用法。前者是将淀粉直接改性, 后者是将淀粉先降解为单糖或低聚糖, 再将其与高级脂肪醇或高级脂肪酸反应。

1.1 直接利用法

直接利用法即以淀粉为原料, 直接对其进行化学改性来制取淀粉酯类表面活性剂、羧甲基淀粉和两性改性淀粉。

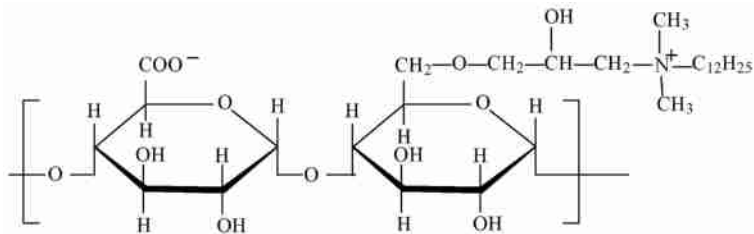
1.1.1 淀粉酯类表面活性剂 淀粉酯是变性淀粉中的一类。常见的有醋酸淀粉酯、磷酸淀粉酯和烯基淀粉酯等。常见的淀粉酯的制备方法如下所示:



胡飞对不同取代度的辛烯基琥珀酸淀粉酯进行研究发现^[1],取代度越高的淀粉样品溶液其表面张力越低,其中取代度为 0.0157 的淀粉酯其临界胶束浓度对应的表面张力为 20mN/m(见图 1)。因此取代度高的辛烯基琥珀酸淀粉酯可作为高品质的表面活性剂使用。陈煦等研究发现^[2],用十二烯基琥珀酸酐对淀粉进行改性后,得到的十二烯基琥珀酸淀粉酯(SSDS)的最高粘度为 320 mPa·s,而未经改性的原淀粉的最高粘度仅为 230 mPa·s,因而 SSDS 糊更能耐受高温下的剪切力;同时,SSDS 因为具有较好的耐剪切力,因而可用作增稠剂。陈均志等^[3]通过对丁二酸淀粉酯的研究发现,在较低的剪切速率下,丁二酸淀粉酯的粘度为 90 mPa·s,而未经改性的玉米淀粉的粘度仅为 2.5 mPa·s,因而改性后的淀粉有极强的增稠能力。

1.1.2 羧甲基淀粉 羧甲基淀粉(CMS)作为一种阳离子表面活性剂,具有易糊化、透明度高、耐酸碱等优良性质,可作为增稠剂、稳定剂、乳化剂、填充剂等助剂,被广泛用于洗涤用品、制药、食品、印染、涂料等行业。

1.1.3 两性改性淀粉 Jonhed 等^[4]先用次氯酸钠在 36℃,pH=9.5 的条件下氧化淀粉,然后用试剂 3-氯-2 羟基丙基十二烷基氯化铵进行疏水改性,得到的两性淀粉化学式如下所示:

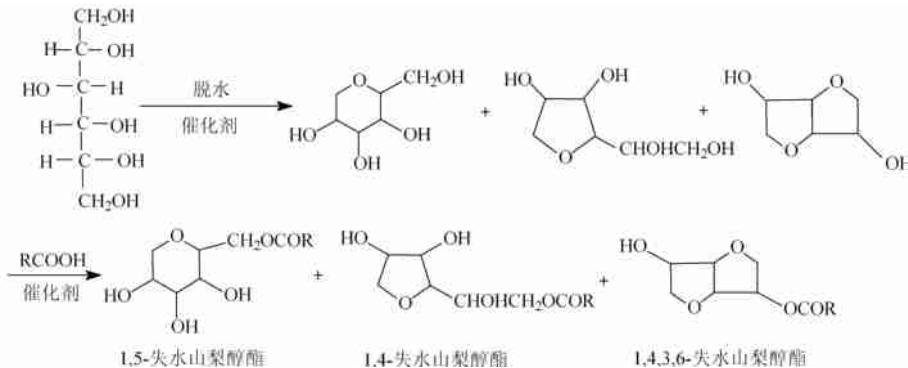


他们在冷却和再加热程中对复数粘度(η^*)与温度的关系进行了研究,结果表明,在 45℃时淀粉 C 的复数粘度开始迅速下降,但温度对淀粉 A 和淀粉 B 的复数粘度影响较小。

1.2 转化利用法

转化利用法是将淀粉水解为葡萄糖,之后对葡萄糖进行化学改性来制备山梨醇类、烷基糖苷类和葡糖胺类表面活性剂。

1.2.1 山梨醇类表面活性剂 早在上世纪 40 年代,司盘(Span)便已由美国阿特拉斯公司研制成功。司盘即山梨醇酐脂肪酸酯,是以山梨醇和脂肪酸为原料,用醚化剂将山梨醇脱水醚化生成失水山梨醇,之后与脂肪酸在酯化催化剂下酯化获得产物^[5]。其制备途径如下:



(其中 Span²⁰ R=C₁₁H₂₃; Span⁴⁰ R=C₁₅H₃₁; Span⁶⁰ R=C₁₇H₃₅; Span⁸⁰ R=C₁₇H₃₃)

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

上述反应得到的失水山梨醇是以 1,4 位失水山梨醇酯为主要成分的复杂混合物。Smidrkal 等在第一步制备失水山梨醇时用磷酸作催化剂^[5],在第二步中将制得的失水山梨醇与脂肪酸在 NaOH 的催化下进

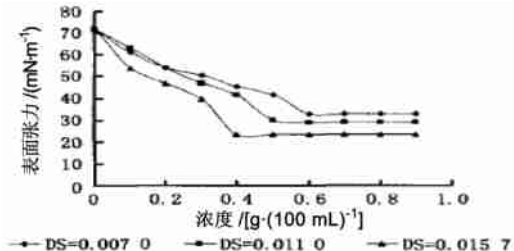
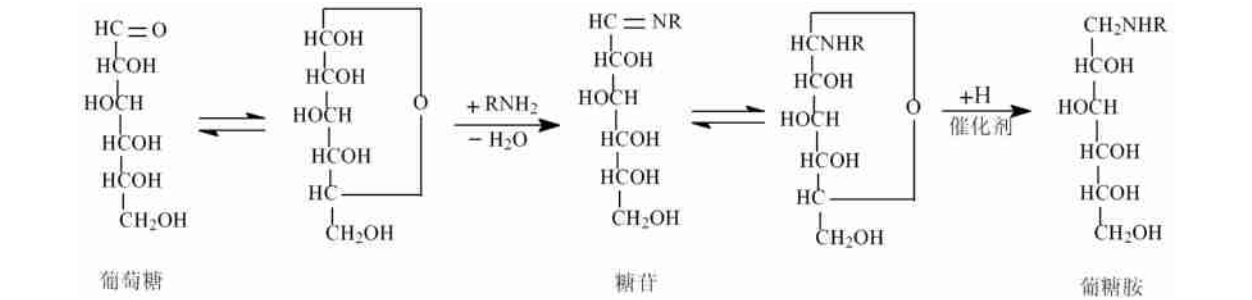


图 1 不同取代度辛烯基琥珀酸淀粉酯的表面张力^[1]

Figure 1 The critical micelle concentration of starch octenyl succinate anhydride^[1]



的增粘性、耐盐性和抗剪切稳定性。此外, Meadows 等^[22]研究了含 1% (mol) C₁₂~C₁₈ 烷基羟乙基纤维素 (HEC) 类表面活性剂在苯乙烯胶乳表面上的吸附性能, 发现其吸附能力远远高于未经疏水改性的 HEC。Tanaka 等^[23]还研究了含长链烷基羟乙基纤维素类表面活性剂与一些常见小分子乳化剂、表面活性剂之间的相互作用, 发现体系存在着较强的疏水缔合作用, 且其复合溶液具有特异的流变行为。该类表面活性剂可望用作性能优良的水性涂料增稠剂、胶乳分散稳定剂、洗发香波增粘剂, 还可用来制备分离用凝胶及药物缓释材料等。

1998 年, Srokova 等^[24], 以羧甲基纤维素 (CMC) 为原料, C₁₂~C₁₈ 烷基酰氯为醚化剂, DMF/H₂O (1:1) 为反应介质, NaOH 为催化剂, 合成了纤维素高分子表面活性剂, 并研究了其物理化学特性。结果表明, 得到的纤维素高分子表面活性剂尽管具有较好的乳化性能及抗沉积效率, 但由于长链烷烃的取代度极低, 表面张力较高 (>62 mN/m), 其洗涤能力较差。2004 年^[25], 他们又采用对甲苯磺酸 (TSA) 将 CMC 在 DMSO 中活化 30min 后与十八酰氯、十二酸乙烯酯等作用对 CMC 进行疏水改性 (见图 5), 但所得产物临界胶束浓度 (cmc) 所对应的表面张力基本都在 60 mN/m 以上。

Charpentier 等^[26~28]将 CMC 的羧酸官能团改性为酰胺基 (见图 6), 得到的此类高分子表面活性剂的表面张力可达 38mN/m。同时, 他们还研究了此类表面活性剂的表、界面性能, 结果发现, 表面活性剂的表面性能与引入纤维素主链的疏水链的特性及离子强度有关。CMC 与疏水改性后的 CMC 吸附动力学不同是由于 CMC 经疏水改性后聚合物的聚集及疏水链本身的特点引起的。

1997 年, Talaba 等^[29]以纤维素乙基磺酸钠 (SEC) 和纤维素硫酸盐 (CS) 为原料, 分别对其进行疏水改性, 合成路线如图 7 所示, 得到三种纤维素高分子表面活性剂, 并对其表面张力、临界聚集浓度以及起泡、乳化和抗沉积性能进行了研究。结果表明, 以纤维素乙基磺酸钠为原料, 经醚化, 溴代十二烷的取代度为 0.7 时, 临界胶束浓度为 0.9kg·m⁻³, 对应的表面张力为 38 mN/m 左右, 但对产物的结构只做了红外表征。

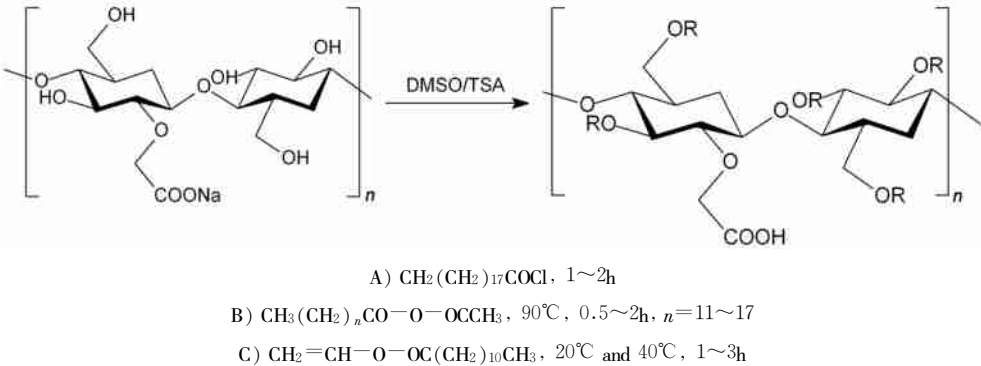


图 5 羧甲基纤维素类表面活性剂的合成路线

Figure 5 Synthesis pathway of carboxymethyl cellulose based polymeric surfactant

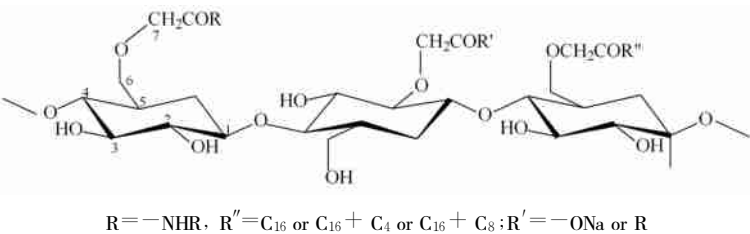


图 6 疏水改性的羧甲基纤维素

Figure 6 Hydrophobically modified CMCs

2000 年, 国内中南工业大学的蒋刚彪等^[30], 以 CMC (DS = 0.44) 为原料, 异丙醇、水混合物为溶剂, 与环氧丙基二甲基十四烷基氯化铵进行接枝反应, 合成了两性纤维素高分子表面活性剂, 并以元素分析和红外光谱证明了该表面活性剂的结构, 但其表面活性未提及。

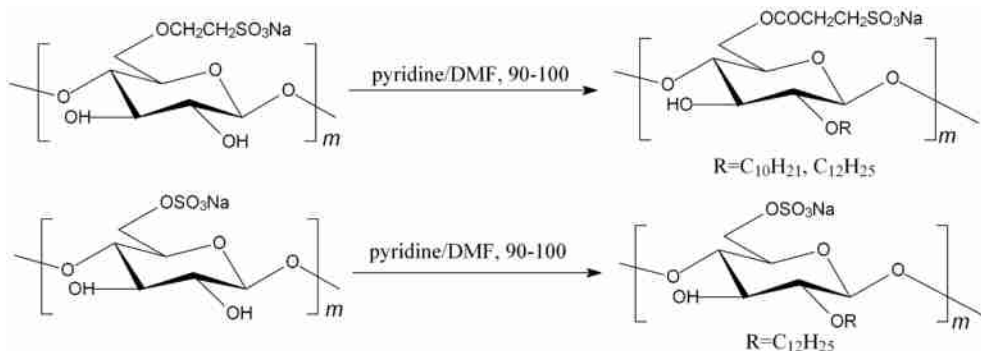


图 7 纤维素硫酸钠及纤维素乙基磺酸钠疏水改性路线
Figure 7 Synthesis pathway of SEC and CS based polymeric surfactant

2.1.2 含碳氟基团纤维素类表面活性剂 含碳氟基团纤维素类表面活性剂是具有独特性能的表面活性剂,它具有表面活性高、化学稳定性和热稳定性好等一系列优点^[32]。碳氟链与碳氢链相比具有更强的疏水性,这反映在它们具有较小的内聚能密度和表面能,同碳氢类似物相比,碳氟表面活性剂的临界胶束浓度和表面张力,通常要显著得低。1993 年, Hwang 等^[31,32]首次报道了含碳氟基团纤维素类高分子表面活性剂的研究,合成时先制得 1, 1-二氢全氟烷基缩水甘油醚(PEAGE)和 1, 1-二氢全氟烷基对甲苯磺酸酯(PFAPAts)两种疏水性改性剂,然后 PEAGE、PFAPAts 分别与水溶性 HEC 进行非均相化学反应,制得含碳氟基团羟乙基纤维素类表面活性剂,反应如下:

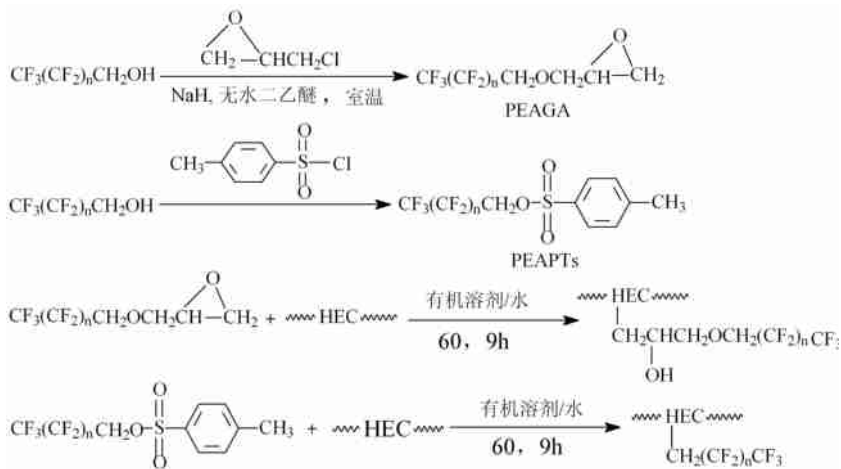


图 8 碳氟类纤维素表面活性剂的合成方法
Figure 8 Synthesis pathway of Fluorocarbon-modified cellulose surfactant

实验发现,该类表面活性剂溶液比相同条件下的含碳氢链羟乙基纤维素类表面活性剂及未经改性的 HEC 溶液要粘稠得多,例如用摩尔分数 3.0%(相对于脱水葡萄糖单位 AGU)的 PEAGE($n=6$)和相同量的 $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$ 分别对 HEC 进行疏水化改性,发现前者产物 A 摩尔分数 2.0% 的溶液粘度为 33400 mPa·s(25°C),相同浓度下后者溶液粘度仅为 5520 mPa·s,且 A 的表观特性粘度大于未经改性的 HEC;不仅如此,该类表面活性剂在盐水溶液中还易形成部分以微胶束为交联点的物理凝胶而使其溶液粘度有所提高,如对于用摩尔分数 2.0% 的 PEAGE($n=6$)改性后的 HEC,1.5% 溶液粘度为 5520 mPa·s,加入 2%NaCl 后溶液粘度则升至 7280 mPa·s。此外,该类表面活性剂溶液表现出典型的假塑性流变行为,当剪切速率增加时,其粘度逐渐下降,而当剪切消除后,其粘度又很快完全恢复(呈可逆变化)。这些结果表明,氟碳基引入纤维素大分子后,产生了明显的分子间疏水缔和作用效应。实验还发现,含碳氟基团羟乙基纤维素类表面活性剂的溶液粘度,随分子中碳氟基团含量的增加而呈现出先增大、后减小的变化,且

存在一个最大值。该规律与含长链烷基羟乙基纤维素类表面活性剂溶液粘度随长链烷基含量的变化相一致。但与最大粘度值所对应的碳氟基团含量,一般比长链烷基含量要小。目前,关于含碳氟基团纤维素类表面活性剂的研究尚处于开始阶段,有待进一步深入研究。

2.2 接枝与共聚

两亲链段纤维素高分子表面活性剂是继含长链烷基、含碳氟基团纤维素类高分子表面活性剂之后,以国内四川大学高分子所的曹亚等^[33~50]为代表,他们从分子设计的角度出发,采用超声波共聚的新方法,先通过超声波辐照作用,将羧甲基纤维素(CMC)、羟乙基纤维素(HEC)等降解形成大分子游离基,引发具有双亲结构的表面活性剂大单体(壬基酚聚氧乙烯醚丙烯酸酯、十二烷基醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯、硬脂酸聚氧乙烯醚丙烯酸酯)及第三单体(苯乙烯或甲基丙烯酸甲酯)参与反应,进而制备出兼具一定表面活性和良好增稠能力的改性纤维素共聚物。其中,用 HEC 引发 NPEO_nA (*n*=4)及 MMA 得到的共聚物,其最低表面张力为 29.8mN/m,最低界面张力为 1.66 mN;用 CMC 引发 R₁₂EO_nA 或 NPEO_nA 反应得到的二元共聚物以及引发 R₁₂EO_nA 和苯乙烯反应得到的三元共聚物,其相对分子量为 10⁴~10⁵,具有较大的增粘能力,同时也具有较高的表面活性,共聚物含量 0.5%时,表面张力为 30 mN/m,油水界面张力为 1~2 mN/m,其表面活性已能与低分子相媲美,可以算是纤维素类高分子表面活性剂研究最成功的典范。

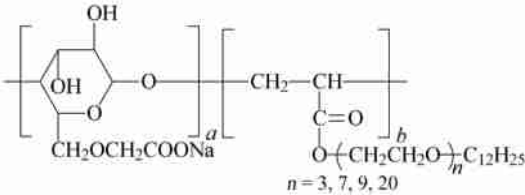


图 9 纤维素类表面活性剂的结构

Figure 9 structure of cellulose-based surfactant

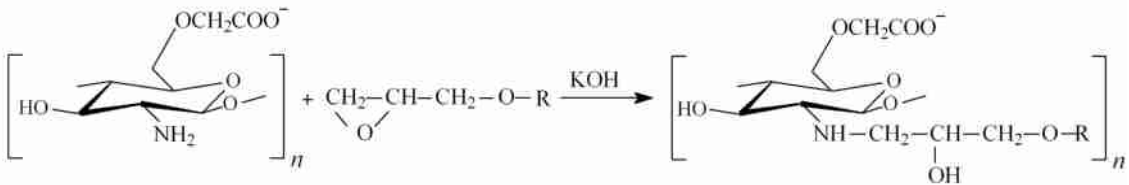
同时,利用低温 E-SEM 研究了 CMC 系表面活性剂水溶液的胶束形态,发现 CMC 类表面活性剂分子在水溶液中同样形成胶束聚集体。尽管这些表面活性剂的分子结构相同,骨架主链均有 CMC 链段,但由于表面活性单体链段的不同即亲水-疏水性不同,使胶束粒子呈现球形、椭球形、棍状等形状。此外,此类表面活性剂的水溶液在硅胶/水界面上的吸附量较大。

3 壳聚糖类表面活性剂

壳聚糖(CTS)是甲壳素脱乙酰化的产物^[51],其分子中存在羟基和氨基,通过对羟基和氨基进行化学改性,不仅可以改善它们的溶解性能^[52],而且不同取代基团的引入,赋予了壳聚糖更多的功能特性^[53]。壳聚糖具有可生物降解性、无毒、耐腐蚀^[54,55]等特点,同时具有生物和免疫活性,是一种非常重要的生物材料^[56]。因此,近年来受到世界范围内的广泛关注。

3.1 阴离子型

隋卫平等将羧甲基壳聚糖与不同碳链长度的烷基缩水甘油醚在碱性条件下进行反应,合成了一系列新型的两亲性化合物^[57]。反应如下:



同时他们还研究比较了引入不同疏水基团的羧甲基壳聚糖类高分子表面活性剂的表面活性(见表 3)。研究发现^[57], 对于同一衍生物, 在所研究范围内, 取代度越高, 降低表面张力的能力及效率越高; 而对于同一取代度的不同衍生物, 降低表面张力相同(如 $\gamma_{cmc} = 38.5\text{mN/m}$)时, 疏水链越长, 降低表面张力的能力越强。

随后他们又对不同取代度、不同浓度的(2-羟基-3-十二烷氧基)丙基羧甲基壳聚糖(HDP-CMCHS)进行表面活性的研究。试验结果表明^[58], 羧甲基壳聚糖本身几乎没有表面活性, 但在羧甲基壳聚糖分子中引入疏水基团后, 使其同时具有亲水亲油的两亲性质, 无须加入表面活性剂, 即可降低溶液表面张力(见图 10)。同时还发现, 取代度越大, 降低表面张力的能力越强, 表面活性越高。

3.2 非离子型

Heras 等^[59]用溶在冰醋酸中的壳聚糖与磷酸反应, 得到粘度为 $22.5\text{mPa}\cdot\text{s}$ 的壳聚糖衍生物 *N*-亚甲基磷酸壳聚糖(NMPC), 结构式如图 11 所示。实验结果表明^[60], 壳聚糖衍生物 NMPC 在酸、碱和有机溶剂中的溶解能力与壳聚糖相比都有很大的提高, 但并未对该壳聚糖衍生物的表面活性进行研究。随后, Ramos 等^[61]在 *N*-亚甲基磷酸壳聚糖上接枝烷基链, 合成出一种新型表面活性剂, 该衍生物有望应用于制药和化妆品领域。

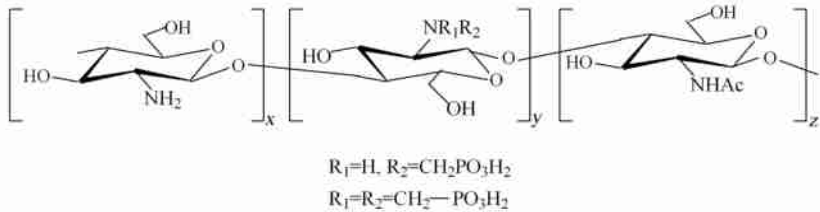
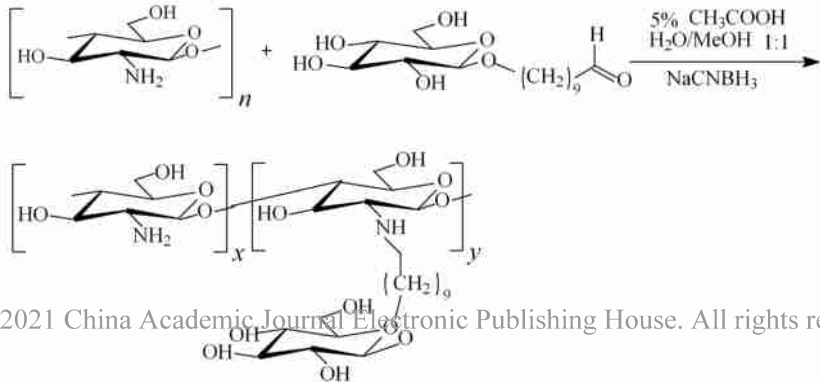


图 11 *N*-亚甲基磷酸壳聚糖的化学结构

Figure 11 Chemical structure of *N*-methylene phosphonic chitosan

Holme 等在壳聚糖分子上接枝疏水链对壳聚糖进行改性, 来控制它的溶解性能^[62], 反应如下:



4 展 望

除了上述介绍的淀粉、纤维素、壳聚糖类天然高分子表面活性剂外,还有瓜尔胶及其改性物、海藻酸钠和蛋白质系表面活性剂,因其应用较少,本文不再对它们做详细论述。

作为新型的天然高分子表面活性剂,具有原料的天然性和可再生性、无毒、无污染、易生物降解性等特点,可广泛应用于食品工业、农业、洗涤剂、化妆品等领域,具有很高的市场开发价值。因此研究开发以天然高分子为原料的表面活性剂,将是一个十分重要的研究和发展方向。除了这些优异的性能外,它们也有一些缺点,如:天然高分子表面活性剂在成本和性能方面缺乏竞争力,因此其改性成本较高。此外,由于天然高分子表面活性剂分子量大,分子间易于缠绕,难以在表界面吸附,普遍存在着提高分子量与表面活性下降之间的矛盾。因此,增加基础研究,加强应用研究,进一步降低产品成本和开发新型功能衍生物,将成为今后天然高分子表面活性剂新的研究发展方向。

参考文献:

- [1] 胡飞·粮食与饲料工业,2005, 1: 25~27.
- [2] 陈煦,张燕萍,吴嘉根·无锡轻工大学学报,2001, 20(1): 58~61.
- [3] 陈均志,银鹏·食品工业科技,2002, 23(12): 15~18.
- [4] Jonhed A, Järnström L. Starch, 2003, 55(12): 569~575.
- [5] 蒋弟勇,穆根来,蔡瑶·沪天化科技,2004, 1, 66~74.
- [6] Smidrkal J, Cervenkova R, Vladimir F. Eur J Lipid Sci Technol, 2004, 106(12): 851~855.
- [7] Peltonen L, Hirvonen J, Yliruusi J. J Colloid Interface Sci, 2001, 240(1): 272~276.
- [8] Leena J P, Jouko Y. J Colloid Interface Sci, 2000, 227(1): 1~6.
- [9] 戴家禄·表面活性剂工业, 1991, 2: 32~34.
- [10] 胡飞,温其标·福建糖业, 1997, 11(1): 10~12.
- [11] 王存德·化工时刊, 1994, 10: 3~6.
- [12] 许祥静,厉刚,章平·贵州化工, 2002, 27(3): 14~16.
- [13] 邹君,凌秀琴·广西化纤通讯,2001, 29(2): 13~16; 28~31.
- [14] 于浩·淀粉与淀粉糖,1994, 2: 13~16.
- [15] 卢伟京·广西化工,1997, 26(1): 32~39.
- [16] 支建平,张洪飞,王华琴·日用化学工业, 1991, 5: 27~30.
- [17] Kelkenberg H. Tenside Surfactants Deterg 1988, 25: 8~13.
- [18] 王军,葛虹·日用化学工业,2002, 32(3): 54~57.
- [19] Warwel S, Rusch gen Klass M, Schier H, et al. Tenside, 2001, 38(1): 7~14.
- [20] Landol L M. J Polym Sci: Polymer Chemistry Edition, 1982, 20(2): 443~455.
- [21] Tanaka R, Meadows J, Phillips G O. Carbohydr Polym, 1990, 12 (4): 443~459.
- [22] Meadows J, Williams P A, Tanaka R. Macromolecular Reports, 1994, A31(suppl 6~7): 777~785.
- [23] Tanaka R, Meadows J, Williams P A, et al. Macromolecules, 1992, 25(4): 1304~1310.
- [24] Strokova I, Talaba P, Hodul P, et al. Tenside Surfactants Deterg, 1998, 35(5): 342~344.
- [25] Srokova I, Talaba P, Hodul P, et al. Macromol Mater Eng, 2004, 289 (1): 63~69.
- [26] Blasutto M, Delben F, Milost R, et al. Carbohydr polym, 1995, 27(1): 53~62.
- [27] Rosilio V, Albrecht G, Baszkin A, et al. Colloids Surf B, 2000, 19(2): 163~172.
- [28] Merle L, Charpentier D, Mocanu G, et al. Eur Polym J, 1999, 35(1): 1~7.
- [29] Talaba P, Srokova I, Ebringerova A, et al. J Carbohydr Chem, 1997, 16(4&5): 573~582.
- [30] 蒋刚彪,周枝凤·精细石油化工, 2000, 1: 19~21.
- [31] Hwang F S. Macromolecular Complexin Chemistry and Biology. New York:Springer-Verlag Heidelberg, 1994, 95~116.
- [32] Hwang F S. Macromolecules, 1993, 26 (12): 3156~3160.
- [33] 曹亚,李惠林,左渠,等·高分子学报, 2000, 3: 345~349.
- [34] 曹亚(李惠林)·高分子学报, 2001, 3: 377.
- [35] 曹亚,李惠林,严启团·物理化学学报, 2000, 16(6): 553~558.
- [36] 曹亚,李惠林·高等学校化学学报, 2001, 21(2): 312~316.

[37] 曹亚,李惠林,张爱民.物理化学学报,1999,15(10):952~955.

[38] 杨金华,曹亚,李惠林.精细化工,1999,16:3~6.

[39] 曹亚,李惠林.物理化学学报,1999,15(10):895~899.

[40] 曹亚,李惠林,严启团.高分子材料科学与工程,1999,15(3):71~74.

[41] 曹亚,李惠林,徐僖.油田化学,1997,14(3):257~260.

[42] 曹亚,李惠林,徐僖.高等学校化学学报,1997,18(6):985~989.

[43] 曹亚,李惠林.高等学校化学学报,2000,21(1):160~164.

[44] 曹亚,李惠林.油田化学,1999,16(3):265~267.

[45] 曹亚,李惠林,徐僖.高分子材料科学与工程,1997,13(3):106~110.

[46] 曹亚,李惠林,徐僖.油田化学,1997,14(4):361~364.

[47] Cao Y, Li H. Polym J, 1999, 31(11): 920~923.

[48] Cao Y, Li H, Xu X. Chem J Chin Univ, 2001, 22(2): 315~316.

[49] Cao Y, Li H. Eur Polym J, 2002, 38(7): 1457~1463.

[50] Cao Y, Li H. Polym Int, 2003, 52(6): 869~875.

[51] Eugene K, Lee Y L. Biomaterials, 2003(24): 2339~2349.

[52] Kubota N, Tatsumoto Sano T, Toya K. Carbohydr Res, 2000, 324(4): 268~274.

[53] 马宁,汪琴,孙胜玲,等.化学进展,2004,16(4):643~653.

[54] Cravotto G, Tagliapietra S, Robaldo B, et al. Ultrason Sonochem, 2005, 12: 95~98.

[55] 郭敏杰,刘振,李梅.化工环保,2004,24(4):262~265.

[56] Kumar M. React Funct Polym, 2000, 46: 1~27.

[57] 隋卫平,蒋晓杰,翟利民,等.高等学校化学学报,2004,25(1):99~102.

[58] Sui W, Song G, Chen G, et al. Colloids Surf, A, 2005, 256(1): 29~33.

[59] Heras A, Rodríguez N M, Ramos V M, et al. Carbohydr Polym, 2001, 44(1): 1~8.

[60] Ramos V M, Rodríguez N M, Díaz M F, et al. Carbohydr Polym, 2003, 52(1): 39~46.

[61] Ramos V M, Rodríguez N M, Rodríguez M S, et al. Carbohydr Polym, 2003, 51(4): 425~429.

[62] Holme K, Hall L D. Macromolecules, 1991, 24(13): 3828~3833.

[63] 隋卫平,杨秀利,杨倩.应用化学,2002,19(9):890~893.

[64] 范金石,张启凤,徐桂云,等.高分子材料科学与工程,2004,20(1):117~120.

[65] 王素芬,隋卫平,贾耀.济南大学学报:自然科学版,2005,19(1):93~93.

[66] 隋卫平,杨秀利,杨倩.应用化学,2002,19(9):890~893.

[67] 唐有根,蒋刚彪,谢光东.湖南化工,2000,30(2):30~33.

Natural Polymer-based Surfactants

ZHENG Hui, WEI Yu-ping, CHENG Jing, CHENG Fa

(1. School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072, China;

2. Concentrated Transportation Department, Hekou Production Plant of Shengli Oil Field Corp, Shandong 257200, China)

Abstract: This paper reviewed the synthesis pathway, properties and function of natural polymer surfactant, such as starch, cellulose and chitosan.

Key words: Starch; Cellulose; Chitosan; Polymeric surfactant; Surface activity