

现代化工技术

中国化工学会精细化工专业委员会

黑龙江省化工学会

编

黑龙江科学技术出版社

号 14309

现代化工技术

全国第六次工业表面活性剂学术交流会论文集

中国化工学会精细化工专业委员会
黑龙江省化工学会 编

江苏工业学院图书馆
藏书章

黑龙江科学技术出版社

责任编辑 张坚石
封面设计 刘连生

现代化工技术
XIANDAI HUAGONG JISHU
中国化工学会精细化工专业委员会
黑龙江省化工学会 编

出 版 黑龙江科学技术出版社
(150001 哈尔滨市南岗区建设街 41 号)
电话(0451)3642106 电传 3642143(发行部)

印 刷 齐齐哈尔市委铅印室
发 行 黑龙江科学技术出版社
开 本 787×1092 1/16
印 张 21.25
字 数 440000
版 次 1997 年 7 月第 1 版·1997 年 7 月第 1 次印刷
印 数 1-1000
书 号 ISBN 7-5388-3111-8/TQ·28
定 价 32.00 元

现代化工技术

编审委员会

主 编：王墨林 胡秀华
主 审：杨锦宗 王大全 许国希
编 委：（按姓氏笔划为序）
王大全 王万兴 王俊勇 王墨林
李安学 许国希 杨 杰 杨锦宗
沙 勇 张殿印 胡秀华 贾玉梅
虞 云

前 言

21世纪是和平、发展、变化着的世纪。物质世界,界面无所不在。现代表面活性剂科学与技术已广泛应用在工业、农业和人们生活的各个领域。工业产品质量的提高,性能的改进,品种的增加;农业的产业化,作物生长率的提高;新材料的合成、分离;生命科学的新进展,这一切都需求相应的表面活性剂。表面活性剂发展到今天,已成为功能物质,远远超过了“工业味精”的内涵。全国第六次工业表面活性剂学术交流会,是一次面向21世纪的学术盛会。国内有代表性的科学研究、高等学校、工厂、公司等单位以及部分外国驻华企业代表将出席会议。

会议论文集入编70篇,其中综述9篇,系列研究11篇,应用基础研究4篇,单项研究46篇。上述作品均为国内最新成果,从一定意义讲是国内近期表面活性剂科学技术发展的缩影。从我们查新看,这批成果水平大部分居于国际同类成果水平。这象征着我国表面活性剂科学技术的新进展。标志着我国表面活性剂科技界的实力和水平。相信我国表面活性剂科学技术在新世纪将有新的突破,以为经济建设、科技发展、社会进步做出新贡献。

由于水平和时间有限,错误和问题难免,请批评、指正。

在此对文集作者、黑龙江科技出版社各位深致敬意和慰问!

编 者

1997.7.1

目 录

面向 21 世纪的中国精细化工	王大全	(1)
表面活性剂的复配及其工业应用	杨锦宗 张淑芬	(7)
高分子表面活性剂的合成、应用与发展	王墨林 许延军 马文辉等	(17)
表面活性剂工业的市场特点和展望	殷福珊 刘俊娟	(27)
表面活性剂在染料制造和染色中的应用	张淑芬 杨锦宗	(35)
天然表面活性剂磷脂的研究与发展	王墨林 佟 白 吴晓辉等	(43)
聚乙二醇及其单醚的催化性能与结构关系的研究	祁国珍 王金娣	(54)
生物表面活性剂的概况与发展	朱小兵	(57)
表面活性剂在农药工业中的应用与发展	刘兆滨	(61)
胆酸盐和十六烷基三甲基溴化铵混合胶束形成	赵剑曦	(67)
液膜用系列高分子表面活性剂 LMS-3 和 LMA-1 的性能研究*	万印华 王向德 张秀娟	(72)
碱金属和碱土金属醋酸盐对窄分布乙氧基化反应催化的研究	朱建民 金子林	(76)
壬基酚聚氧乙烯醚浓乳液的流变学研究	葛继均 吴雯娜 葛 启	(81)
非离子表面活性剂在食品乳化剂中的应用	徐 伟 田志茗 吴 平	(86)
脂肪酸(或甲酯)加氢制脂肪醇催化剂进展及其评述	常致成	(91)
高分子阳离子表面活性剂应用研究进展	朱维群 杨锦宗	(97)
聚乙二醇型非离子表面活性剂催化合成对硝基苯甲醚的研究	王金娣 祁国珍	(102)
碳十二烷基糖苷的合成及性能研究	胡永强 华 琦 杨朕堡 杨锦宗	(106)
高碳脂肪酸甲酯制高级脂肪胺的研究	贺泽常	(113)
新一代表面活性剂——烷基多糖苷	于厚春	(118)
聚酯聚醚型聚氨酯石油破乳剂的研究	邢书荣 孙福聚 李本海 庞宝才	(121)
新型表面活性剂—APG 的合成和性能研究	李荣坡 李宗石	(125)
窄分布聚乙二醇 200 的合成研究	王永杰 刘金龙	(130)
聚乙二醇月桂酸酯的合成研究	王永杰 刘金龙	(134)
丁醇聚醚的合成	张纪梅 魏俊富	(137)
脂肪酸单乙醇酰胺磺基琥珀酸酯混合盐的合成与性能研究	王培义 李亚东 闫铨钊	(141)
柠檬酸高级脂肪醇酯的合成及其乳化性能研究	徐 群 韩涤非 刘郁芬 郎咸坤	(146)
杂多酸催化合成二丙烯酸乙二醇酯	马立群 杨玉林 范瑞清	(151)
聚己来酸酐的合成改进与表征	荆象新 陆路德 杨绪杰等	(153)
MLG 型乙氧基化催化剂的活性考察	田春云 翟立国	(155)
氨基磺酸法合成十二烷基硫酸铵	姚志钢 张越慧 雷小平等	(159)
一类新型低温氧漂促进剂 AOBS 促漂性能的研究	方 云 夏咏梅 李 薇	(163)

壬基酚色度的成因与控制	李安学 张树生 金光海	(172)
有机硼系咪唑啉的合成与其非水体系表面活性研究···	王伟 高丽新 谢亚杰等	(175)
壬基酚磷酸酯钾盐的合成	于松华 夏波拉 徐 群	(181)
N-羟乙基葡萄糖基月桂酰胺的合成与性能研究 ···	李和平 崔鸿跃 李梦琴等	(185)
MES-2羊毛洗涤剂的研制	李瑞霞 李安林 李淑君	(189)
新型羊毛洗涤剂的研制与应用	胡秀华 李桂芳	(192)
表面活性剂和四烷基溴化铵的复配—I	赵剑曦	(195)
1,2-二取代咪唑啉的合成	梁梦兰 吴颖韬	(200)
两性咪唑啉表面活性剂的合成	邢书荣 李东海 孙福聚 庞宝才	(205)
十二酰胺丙基二甲基二羟丙基氯化铵	郭祥峰 贾丽华 雷应红	(213)
金属纳米晶氧化物催化马来酰亚胺聚合反应	于山江 杨绪杰 陆路德等	(216)
塑料润滑剂——N, N'-乙撑双硬脂酰胺的合成	马冰洁 迟松江 王贤丰	(217)
脂肪醇常压催化一步法制备三长链烷基叔胺的研究	孙保兴 李 莉	(221)
N-苯基-2,6-二氯苯胺的合成	鲁桂林 苗蔚荣	(226)
烷醇酰胺——非离子表面活性剂的合成	毕兰芬	(231)
十二烷基酚的合成	张丽君 黄尔峰 陈永福	(236)
油酸乙二醇单酯在基础油与水界面上形成吸附膜的研究	王雪梅	(240)
乙烯裂解抑焦剂的应用	王鹏翔 徐春昱	(244)
新型KV-9原油破乳剂的研究与应用	刘 伟	(251)
新型阳离子柔软剂的合成	史 真 王彦民	(255)
石油磺酸盐活性物含量分析进展	乔卫红 李宗石	(257)
聚氧乙烯烷基酚醚羧酸盐脱墨增白作用的研究	杨福廷	(262)
浓度及粘度对纤维上油率影响的探讨	吴雯娜 葛继均 葛 启	(265)
阳离子型柔软剂——烷基咪唑啉的合成	毕兰芬 王 瑾	(268)
煤矿化学洗井及洗井工艺研究	郭庭翘 蒋婉莹	(270)
影响烷基酚产品质量的因素及其对策	崔文峰	(276)
改进现行助排剂性能指标的室内研究	刘 伟	(280)
△ 洗衣粉用新型代磷助剂体系的研究	黎 松 李佳凝	(283)
C ₉ -MA水溶性石油树脂阻垢性能评价	闫卫东 肖翠玲 刘立新	(289)
表面活性剂复配体系在三次采油中的应用	卢 艳 张逢玉 韩建彬	(293)
△ 大庆油田新型三元复合体系的界面张力研究	康万利 单希林	(296)
水-光磺氧化法生产仲烷基磺酸过程中影响磺氧化反应的主要因素	梁淑芳	(299)
波兰乙氧基化生产技术	吴 英 史维新	(301)
GC/MS分析脂肪醇醚各组分分布	汪晓军 王 俐 王新明	(303)
顶空气相色谱法测定非离子表面活性剂中的二噁烷	张智宏 束光辉	(306)
高矿化度下非离子表面活性剂露点测试 ···	傅绍斌 徐亚双 周兰芳 游革新	(309)
建设基地 发展科学 培养人才	周广慧 王 玲	(313)
对发展我国表面活性剂工业的几点建议	胡桂花	(316)

面向 21 世纪的中国精细化工

王大全

(化学工业部科学技术研究总院 北京 邮编 100011)

摘要 本文论述了 21 世纪中国精细化工发展的特点、部分化工产业发展重点预测、精细化工发展建议等问题,认为 21 世纪是我国精细化工的发展期。

关键词 21 世纪 中国精细化工 发展预测

由于精细化工,特别是那些还未形成行业的新领域精细化工能为国民经济部门以及人民生活生产高质量、多品种、专用或多功能的精细化学品,并提供配套的应用技术,起到增加功能、提高产量、节能降耗、减少污染的作用,除具有技术密集程度高、保密性强外,还具有附加值高、市场竞争激烈的特点,已被中国列为“六五”、“七五”、“八五”国民经济发展的战略重点之一。在政策和投资上予以倾斜,至今已安排 100 多个建设和改造项目,总投资已达 50 多亿元。经过十多年的努力,中国精细化工已得到迅速发展,其精细化率已达 35%,其中新领域精细化工已初具规模。目前,中国已建成新领域精细化工技术开发中心 10 个,生产新领域精细化工的企业约有 3 900 多个,年生产能力 880 多万吨,产品品种数 9 300 多个,年产值约 620 亿元(如表 1 所示)。

表 1 中国新领域精细化工各门类现状表

门类	企业数(个)	生产能力(万吨/年)	产品品种数(个)	产值(亿元/年)
1 饲料添加剂	1 000	25	177	40
2 食品添加剂	400	100	1 200	70
3 表面活性剂	629	65	1 146	93
4 水处理化学品	100	12	100	5
5 造纸化学品	80	10	400	2
6 皮革化学品	150	7	200	3
7 油田化学品	130	103	1 000	19
8 胶粘剂	650	256	2 800	60
9 生物化工	300	270	532	200
10 电子化学品	100	1	1 000	3
11 纤维素衍生物	60	6	50	4
12 丙烯酸及其酯	3	19.8	23	15
13 聚丙烯酰胺	60	6.5	60	6
14 气雾剂	300	0.3(5亿罐)	700	100
15 合计	3 962	882.1	9 388	620

1 进入 21 世纪,我国的精细化工将从导入期进入发展期

为了适应我国经济发展和市场的需求,改变现有企业的产业结构,提高经济和社会效益,逐步与国际接轨,我国化学工业又把发展精细化工列为第九个五年计划的三大战略重点之一作为七大重点工程之一来抓。通过优先发展精细化工,促进化学工业上一个新的台阶,到 2000 年,使精细化工率从目前的 30%~35%发展到 40%~45%。其中,新领域精细化工又被作为重中之重来安排,在项目上贯彻“统筹规划,放开展”的方针,发挥中央和地方的两个积极性来促进它;在横向发展上抓一批各具特色的精细化工发展基地,第一批 18 个大基地和 15 个中小城市精细化工基地中,新领域精细化工占很大的比例。总之,“九五”期间,我国要积极促进精细化工产品向新领域、规模化和产业化方向发展,通过设立专项并通过专项的实施,在电子化学品、食品添加剂、饲料添加剂、皮革化学品、油田化学品、造纸化学品、胶粘剂、水处理化学品、生物化工等方面形成一批新领域精细化工产业。至此,21 世纪的我国精细化工将从导入期进入发展期,将与化学工业及其相关行业的发展同步,其精细化工率将从 40%~45%发展到 55%~60%,甚至达到 60%以上。

2 21 世纪我国新领域精细化工部分产业发展重点的预测

电子化学品在我国属高新精细化工产品,为满足电子工业的需要,在“九五”和 2010 年期间,其年增长率应保持在 15%,预计 2010 年电子化学品的市场销售总额将比 2000 年的 75 亿元翻一番;总体技术水平应达到国际 90 年代末和 21 世纪初的先进水平;在集成电路和分立器件用化学品、彩电用化工材料、印刷线路板用化工材料和液晶显示器件用化工材料等方面都将有较大的发展。

随着人民生活水平的提高,对食品添加剂的需求将会越来越多,预计会超过 250 万吨。食品法规对食品添加剂的要求也越来越严格。那些档次高、营养和功能兼备的食品防腐剂、乳化增稠剂、抗氧化剂、酸味剂和调味剂、食用天然色素、食用香料、低热值高甜度的甜味剂、营养强化剂等将在食品工业得到广泛应用。

为了提高饲料报酬,节约粮食,21 世纪我国配合饲料的比例将会得到迅速发展,预计对饲料添加剂的需求将超过 100 万吨。其中,蛋氨酸、赖氨酸、丙酸及丙酸盐、烟酸及烟酰胺、维生素 E、饲料磷酸盐等都将进一步得到发展。

为了进一步发挥我国猪皮、牛皮和羊皮资源丰富的优势,2010 年德阳、开封及其他皮革化学品生产基地将配合制革工业研制和生产更多的高、中档鞣剂、加脂剂、涂饰剂、助剂、专用染料等皮革化学品,预计市场需求可超过 25 万吨。

为满足中国低渗透、非均质、稠油和石蜡基油为主油藏的特点以及早期注水开发的需要,21 世纪需钻井泥浆、采油用化学品、集输用化学品及水处理用化学品 140 万吨以上,三次采油用聚丙烯酰胺、黄原胶等高分子驱油剂和表面活性剂驱油剂将得到重点发展。山东省滨州市油田化学品生产基地将和全国油田化学品研究开发和生产单位以产学研结合的形式为其服务。

21 世纪,随着我国科学文化和生活水平的进一步提高,对信息用纸、胶印用纸、医药用纸和各类高档生活用纸的需求将更近切。但中国造纸用木浆短缺,主要靠草浆造纸和废纸回用纸的质量不高,三废污染极其严重;更需配套的造纸专用精细化学品予以补强、助留、助滤、脱墨、施胶、涂布、消泡等。预计需各类造纸专用化学品 16 万吨以上。

随着汽车、建筑、电子、石化等支柱产业及其他行业的迅速发展, 21 世纪对胶粘剂的需求预计可达 800 万吨以上, 其中合成胶粘剂将为天然胶粘剂的 1.2 倍以上。为满足节能和环保的要求, 水基胶和热熔胶将得到尽快的发展。

21 世纪, 中国对水处理工作将更加重视, 对水处理化学品的需求预计超过 40 万吨, 将重点发展絮凝剂、非磷类新型阻垢分散剂。各种缓蚀剂、杀菌剂、复配药剂及配套的水处理技术并将和节能、环保工作紧密结合。

21 世纪, 中国生物化工技术将作为高新精细化工、作为生物技术产业化的关键得到迅速发展, 预计其产值将超过 400 亿元。浙江湖州生物化工生产基地和产学研结合的全生物化工科研生产企业将重点发展生物高技术医药产品、用生物加工技术, 通过大规模过程集成, 使农业、林业及其他可再生资源得以充分利用, 为食品及食品添加剂、饲料、农药、保健品、液体及气体燃料、空间生命支持系统生产各种生物产品; 用洁净的生物加工工艺取代传统的有污染的生产工艺, 以消除污染, 保护环境。

21 世纪, 中国表面活性剂的需求量预计会超过 160 万吨。荆沙市和抚顺市等表面活性剂生产基地将与表面活性剂原料生产企业紧密结合, 加强活性物和复配物的研究开发和生产, 使阴离子、阳离子、两性离子、非离子和特种表面活性剂按市场需求的比例协调发展。

3 21 世纪我国精细化工发展的特点预测

1) 随着知识产权保护意识的加强, 法规的完善, 技术创新已提上了日程。精细化工属高新技术行业, 其技术的创新和产品的创制在 21 世纪预计将被作为“创新工程”得到新的发展。

催化剂是精细化工十一大类中的一个重要门类, 是化工生产中的核心技术, 多年来, 在中国, 科研和生产单位对它都很重视, 已建立了一套研制的程序和创新办法。预计 21 世纪我国在催化剂创新上会更上一层楼, 如多年来围绕中国和世界的苯酚羟基化制邻苯二酚生产技术, 预计由我国创新的新型催化剂使其突破。这种产品受制于人的局面将被打破。

2) 随着社会主义市场经济的发展, 对外开放的扩大, 21 世纪我国在精细化工技术研究和开发及产品生产方面与国外的合作和合资的程度将会更高, 如在表面活性剂和胶粘剂等方面与德国 Henkel 公司、美国 P&G 公司、意大利 Press 公司、瑞士 Buss 公司、法国罗纳普朗克公司等合作和合资都会加强。

3) 随着世界和我国高新技术的发展, 21 世纪, 不少高新技术将和精细化工融合, 精细化工为高新技术服务, 高新技术又进一步改造精细化工, 使精细化工产品应用领域进一步拓宽, 产品进一步实现高档化、精细化、复合化、功能化。

如超细超微的粉体工程已将无机和高分子材料推向了新的发展阶段。将无机和高分子制成了粉体材料, 从而成为高性能的精细化学品。在制备过程中有的方法必须要添加抗凝剂或分散剂、抗静电剂等表面活性剂, 通过它们的作用制得各种超细和超微细的粉体材料, 这些粉体材料具有如高比表面积、优异的导热和光学性能、高的耐磨性、极好的遮盖性、高吸附性、多功能性等各种特异性能。根据这些粉体材料的特性, 又可将用于精细化工产品的制备, 如制备高活性的催化剂、多功能的化妆品、药品、涂料、粘合剂、表面活性

剂、磁性记录材料、塑料橡胶合成和加工的改性剂及填料等等。

4) 21世纪精细化工将为节能和环保作出较大的贡献,自身将向清洁化和节能化的方向发展。

化学工业是我国所有工业中的能耗大户,约占全国能耗的10%,工业系统的20%。因此,发挥精细化工的特点,可为化学工业和相关行业节能作出贡献,将是21世纪精细化工发展的一个特点。

如经过配方的设计和优选,将无机材料和有机材料进行复合,制成性能优异的新型保温膏状材料,它可集保温($-25^{\circ}\text{C} \sim +800^{\circ}\text{C}$)隔热、防火、防水、防腐、节能于一体,性能优于现有的多种保温材料,造价还可降低一倍,对各类设备、管道、阀门、闸门、加热窑炉以及旋转体、塔、罐等设备设施进行保温和隔热,每年将为国家节约大量的能源。如将这种新型保温材料和导热胶泥进行组合,对于那些如二氯乙烷、尿素一样敏感化工材料的输送进行保温,至少可节约二倍的能耗。

化工三废能否有效地治理,直接关系到全国环境能否有效地改善。化肥行业排水占全国化工排水总量的60%,从现在起到21世纪,只要把水处理化学品和水处理技术推广好,就可使众多化肥厂实现两水闭路循环,减少废水排放90%以上。

精细化学品虽然能为三废治理出力,但在制造过程中,也会产生三废。如许多农药、染料和医药中间体在化学合成过程中,催化剂的选择性较低,生产流程较长,因此,污染较严重如制扑热息痛等药物、染料、橡胶等的中间体对氨基苯酚,国内目前主要以对硝基氯苯为原料,经液碱加压水解生成对硝基苯酚钠盐,再用无机酸酸化得对硝基苯酚,然后用铁粉还原制得。其原料成本高、生产流程长、三废污染严重、产量含铁量高。每生产一吨产品要排出三吨多废铁泥和几十吨废水,生产厂的利润也极其微薄。随着我国有机电化学技术的发展,以硝基苯为原料电解法一步生产对氨基苯酚的新技术将取代铁粉还原法,其原料成本低、生产过程短、三废污染少、不需贵金属催化剂和加压设备,可在常温常压下操作,每吨可盈利1万元,预计21世纪我国需要约2~3万吨对氨基苯酚将由这种先进的电解法制得。

4 对我国精细化工发展的建议

1) 建议探索精细化工发展的内在规律。

按分子设计(合成技术—产品分子等内在结构—产品性能和加工行为之间的内在关系)的思路去组织精细化工技术开发,是符合精细化工产品和技术开发自己的内在规律的,它能够通过分子内在结构将精细化工合成技术与反应工程、分离精制工程和应用技术带动起来,有利于寻找到放大的关键因素,保证放大获得成功,也有利于做到技术和产品的创新。

2) 建议按化工新技术开发程序组织精细化工成套技术的开发。

化工新技术开发程序是一套比较科学的程序,它是以市场为导向,以创新为宗旨,以工业化为目的,加强应用基础研究、工程研究(尤其是反应工程研究)、技术经济评价、应用研究和市场推广、对概念设计进行试验验证、出基础设计、完成第一套工业示范装置的试验和修改,出“黑皮书”,拿出成套技术,进而达到“交钥匙工程”,完成精细化工科技开发认识的全过程。按这程序进行精细化工技术开发,能做到多快好省。这样开发出的精细化

工成套技术是通过优化和工业化示范装置考核并修改过的，再建装置和生产是有可靠保证的。这种精细化工技术和产品才是真正的精细化工科技成果，在全国推广时就会避免生产企业与技术拥有单位扯皮或打官司的现象发生。

3) 建议加强精细化工的应用研究和市场开拓。

加强精细化工的应用研究和市场开拓是精细化学品工业化和商品化的关键。因为它是符合分子设计的客观规律，也是符合化工新技术开发程序的。因此，必须由合成单位或合成与应用单位联合，从合成到加工应用一条龙地进行开发，以便工业化后，产品能在市场直接销售，实现商品化。

从事精细化工的合成单位从合成、加工应用到市场推广一竿子插到底，有利于合成单位根据用户的实际情况，开发相应的应用技术，指导用户使用，使精细化工产品能最大限度地发挥其功能和作用；由于有了多种应用技术，更有利于市场的推广和开拓；在和不同用户的长期合作中，能收集到他们的需求以便进一步开发各种牌号和品种，使产品系列化，不断调整产业和产品结构。从而使精细化工合成单位更具有竞争能力，应变能力，取得更多的经济和社会效益。

4) 要开发出有水平和独到的精细化工成套技术，必须要有综合技术水平高的项目开发负责人。因此，建议从人才方面去选拔和培养，还要加大对应用研究和市场推广营销人员的培养力度，使应用开发人才至少是合成开发人才的三倍。

5) 建议各级政府、科研和设计单位、大专院校、生产企业都应紧密协作，集中资金，保证重点精细化工成套技术开发全过程的实施，尤其是应用研究、市场开拓和工业化示范装置的运行。

6) 建议以产品树的形式开发精细化工，在引进精细化工生产技术的基础上，按产、学、研相结合的形式，对其进行消化、吸收和改造，以便使精细化工的起点更高。

如我国北京、吉林、上海三套丙烯氧化制丙烯醛、丙烯醛氧化制丙烯酸、丙烯酸酯化制丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸辛酯和羟烷基丙烯酸酯的技术分别从日本两家公司引进，目前丙烯酸年生产能力已达 10.2 万吨，丙烯酸酯年生产能力 9.6 万吨，品种有 20 多个，年产值约 15 亿元。扬子公司已与德国巴斯夫公司合资还将建设 16 万吨的丙烯酸生产装置。十多年来，我国虽然对引进丙烯酸生产装置进行了多项改造，但丙烯氧化制丙烯醛，丙烯醛氧化制丙烯酸的催化剂还得分别从日本这两家公司引进，三个厂换一次催化剂得花人民币 1.8 亿元。只要我们把全国的力量组织好，以 2~3 年的时间，就可创制出我国自己的催化剂使三个丙烯酸生产厂尽快国产化。预计可为国家节约 1.6 亿元人民币。再按产品树的形式组织产学研的技术攻关，使丙烯酸和丙烯酸酯在超吸水性树脂、丙烯酸酯橡胶、洗涤剂的助洗剂、水处理剂、分散剂、增稠剂、胶粘剂、涂料、塑料抗冲改性剂、纺织印染、纸张处理、油墨、皮革、辐射固化等领域的应用得到发展，这些延伸发展的精细化工系列产品将为国民经济各行各业发挥巨大的作用，同时又扩大了丙烯酸和丙烯酸酯的销售市场，使丙烯酸和丙烯酸酯向更大的生产规模跃进。预计 2000 年需丙烯酸及其酯 26 万吨，2010 年需丙烯酸及其酯近 40 万吨。

7) 建议首先选择一批开发成功的精细化工成套技术，为解决国民经济中的热点、弱点和难点问题服务，进行推广；进而组织一批为其彻底解决问题的精细化工产品的成套

技术开发充分体现精细化工以科技为先导，在国民经济中的作用，同时又发展了精细化工。如根据我国以草浆为主造纸的特点，当前造纸行业在三废污染严重的问题，抓住造纸化学品大有用武之地的机遇，可组织全国从事造纸化学品科研、设计和生产的单位与造纸行业紧密结合，在造纸行业推广以变性淀粉为主的系列产品的成套应用技术，可减少造纸白水对环境的污染 30 % ~ 50 %，提高纸张的质量和造纸厂的经济效益（每吨变性淀粉可为造纸厂净增效益 1 万元），同时可扩大变性淀粉的生产规模，全国可建 4~5 个 10 万吨/年的生产装置，这样的成套技术有中国自己的特色，很有竞争能力，还可向国外出口。此外，还可组织对造纸黑液中分离出的草浆木质素的综合利用进行技术开发，获得系列产品，又为国民经济有关行业服务，变废为宝，帮助造纸行业解决了污染问题的当务之急。同时，又走出了一条符合中国国情的造纸化学品发展的途径。

表面活性剂的复配及其工业应用

杨锦宗 张淑芬

(大连理工大学精细化工国家重点实验室 大连 邮编 116023)

摘要 本文介绍了各种类型表面活性剂的复配及在 18 种行业中工业级的应用情况。

关键词 表面活性剂 复配 应用

自从本世纪 30 年代第一个合成表面活性剂开发以来,世界表面活性剂总产量 1984 年就达到 1400 万吨,其中合成表面活性剂约 580 万吨,肥皂约 870 万吨。近年,表面活性剂的应用空前广泛,几乎没有一个部门不用表面活性剂,并且表面活性剂应用重点已经从洗涤剂、化妆品等家庭日用制品转移到工业部门应用,工业部门使用表面活性剂的数量和品种已占首位。本文将简要介绍表面活性剂的复配及其工业应用。

1 表面活性剂的复配

1.1 同系同类型表面活性剂的复配

一般阴离子型脂肪酸皂和环氧乙烷加成制得的非离子型表面活性剂都属于同系同类型表面活性剂,它们都有一定的分子量分布,它们的物理性质介于同系物中各单一化合物之间。把这些表面活性剂水溶液中的表面吸附的胶团形成都看作两相平衡,应用热力学和扩散双电层理论,可从单一组份的 CMC 计算混合组份的 CMC,理论计算与实验结果能很好吻合,见图 1。

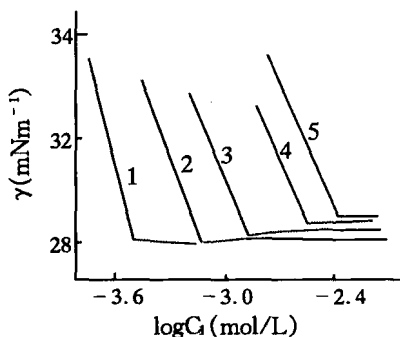
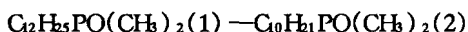


图 1 混合溶液的表面张力与组成的关系



体系, 25°C

摩尔分数 X_1 : 1—1; 2—0.5; 3—0.2;

4—0.05; 5—0。

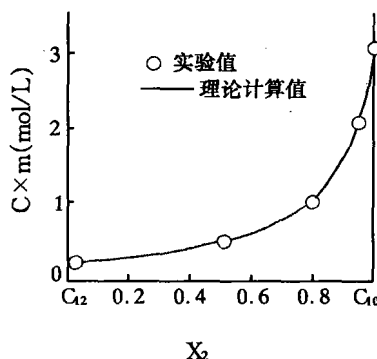
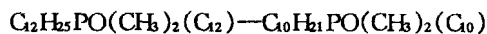


图 2 混合溶液的浓度与组成的关系



体系 $\gamma = 32mNm^{-1}$

图 2 示出 $\gamma = 32mNm^{-1}$ 时两种非离子表面活性剂以不同比例溶液的浓度值; 图 3 示出两种阴离子表面活性剂混合体系与 CMC—X 的关系。两图中的实验值和理论计算值都很接近。

从上述结果可以看出,在表面活性剂中,只要加入少量表面活性剂较高的表面活性剂,即可得到表面活性剂较高的混合体系。这在实际应用中非常重要,作为实际应用中应用助溶剂而不明显降低表面活性的理论依据。

1.2 不同类型表面活性剂复配

非离子型——离子型(正或负)和阳离子型——阴离子型混合体系为非理想体系,各组份之间强烈相互作用。考虑表面活性剂的活度系数,应用非理想溶液理论,可得出二元表面活性剂混合体系分子相互作用的参数 β , β 与两组份的活度系数 f 存在一定关系:

当 β 值为负时, $f < 1$,两组份互相“吸引”;

当 β 值为正时, $f > 1$,两组份“互疏”。

1.2.1 非离子型—离子型表面活性剂混合体系

从图4可以看出,CMC-X曲线出现最低值,与理想混合胶团体系(虚线)相比有较大偏差,可能由于聚氧乙烯链中的氧原子与水溶液中 H^+ 结合,使非离子表面活性剂带一定正电性,故非离子表面活性剂与负离子表面活性剂相互作用较强。非离子—阴离子混合体系表面活性剂高于单一组份,这在实际中常常用在配制洗涤剂,因为混合物比单一组份有更强的洗涤能力、润湿能力,另外,可增强非离子表面活性剂的浊点。如TX-100[t-C₈H₁₇(C₆H₄)O(C₂H₄O)₉H]中加入2%烷基苯磺酸钠可使其浊点从65℃提高到87℃;椰子酰二乙醇胺与烷基硫酸钠或烷基苯磺酸钠等混合,有更高粘度和高泡沫稳定性;肥皂中加少量非离子表面活性剂可起“钙皂分散”的效果。上述原因在于CMC降低,表面活性提高,钙皂可参加混合胶团而不易沉淀等。

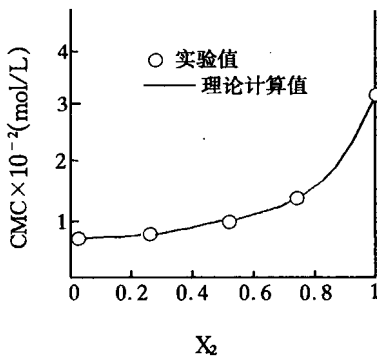


图3 C₁₂H₂₅SO₄Na(1)—C₁₀H₂₁SO₄Na(2)体系的CMC(30℃)

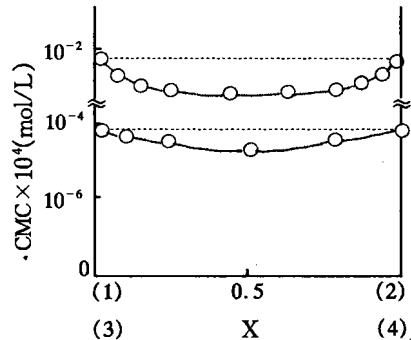


图4 C₈H₁₇O(C₂H₄O)₆H(1)—C₁₂H₂₅SO₄Na(2)和C₁₂H₂₅O(C₂H₄O)₈H(3)—C₁₆H₃₈N(CH₃)₃Cl(4)体系的CMC-X关系(25℃)

1.2.2 正—负离子表面活性剂混合体系

过去认为正、负表面活性剂在水溶液中不能混合使用,否则将失去表面活性。然而在一定条件下,正、负离子表面活性剂混合体系将具有很高的表面活性。图5为C₈H₁₇N(CH₃)₃Br(1)—C₈H₁₇SO₄Na(2)溶液的 $\gamma - \lg C$ 关系,其中(3)为(1)与(2)以1:1混合的表面活性极高,单独的(1)和(2)表面活性远低于它们的混合物;混合物的CMC仅为单一的(1)或(2)数的十分之一。图6为不同比例混合液的 $\gamma - x$ 关系。当浓度

皆为 0.1 mol/L 时, 混合液的 γ 低至 30 mNm^{-1} , 而单一的 γ 高至 70 mNm^{-1} 。单独正离子表面活性剂洗涤性不好, 然而与负离子复配后, 可制成优良的化纤洗涤剂, 同时具有洗涤、抗静电、柔软等作用。现在市场上的“防尘柔软洗粉”就是正—负离子表面活性剂复配的。叔胺氧化物在水中易与 H^+ 结合而成 $\text{RN}(\text{CH}_3)_2\text{OH}^+$, 与负离子表面活性剂作用较 $\text{RCON}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2$ 强, 故有较高表面活性。

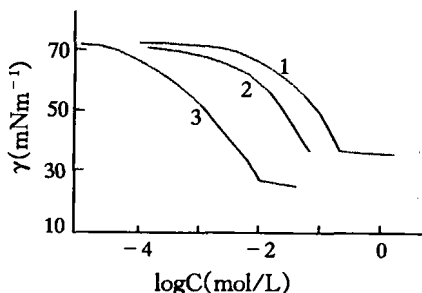


图 5 水溶液的表面张力(25°C)

- 1— $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
 2— $\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_4\text{Na}(0.1 \text{ mol/kg}[\text{Na}^+])$;
 3—1 : 1(1)—(2)(0.1 mol/kg NaBr)。

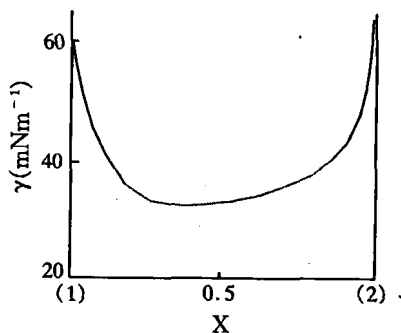


图 6 $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (1)— $\text{C}_8\text{H}_7\text{SO}_4\text{Na}$ (2)
 溶液表面张力与组成关系
 (25°C, 总浓度 0.1 mol/kg)

1.3 氟碳(FC) - 碳氢(HC)表面活性剂混合体系

FC 烃分子间吸引力比 HC 烃要小得多, 这从相同分子量的两者沸点就可以看出, 如 $n-\text{C}_{12}\text{F}_{26}$ 分子量 638, 沸点 175°C , 而 $n-\text{C}_{12}\text{H}_{26}$ 分子量 632, 无沸点, 是固体。所以 FC 烃的表面张力是迄今为止所有表面活性剂中最小的, 有亲空气之说。由于 FC 链与 HC 链在混合体系中“互疏”作用, 即使同类型两组份混合, 也不能形成理想混合胶团, 见图 7。图 7 中 $\text{CMC} - X$ 关系有明显正偏差, 说明两表面活性剂单独形成胶团, 可以从

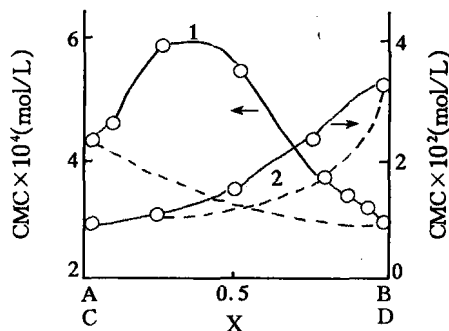


图 7 “6203”(A) - TritonX-100(B)体系(1)及
 $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$ (D) - $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$ (C)体系(2)的
 $\text{CMC} - X$ 关系
 (虚线为理论值, 30°C)

各组分 CMC 计算混合溶液中两组份各自的 CMC。实验结果与计算数据相符合。FC 表面活性剂表面张力较低, HC 表面活性剂表面张力较高; FC 表面活性剂在油/水中界面张力较高, HC 表面活性剂在油/水中界面张力较低。FC-HC 表面活性剂混合加入油/水系统中, 既有较低表面张力, 又有较低界面张力, 在实际复配中很有意义。

不同类型表面活性剂之间强烈相互作用往往掩盖了 FC、HC 链间的“互疏”作用, 见图 8。图 8 曲线(3)表明非离子(1)和阴离子(2)1 : 1 混合物的表面活性有显著提高, CMC 低于单一组分, γ_{CMC} 也降低到 17 mNm^{-1} 。FC 烃的正离子—负离子混合体系中两组份相

互作用更强, 表面活性更高, CMC 与单一组份相比下降 2~3 个数量级, γ_{CMC} 可降到 15mNm^{-1} , 见图 9。另外, FC-HC 混合体系还有很高界面活性, 可以把油/水界面张力降至小于 1mNm^{-1} 。图 9 中两种溶液, 当 $X_{FC} = 0.5$ 时, $\gamma < 15\text{mNm}^{-1}$, 界面张力(水/正庚烷)仅 0.54mNm^{-1} ; 同样浓度($4.18 \times 10^{-3}\text{mol/L}$)的 FC 表面活性剂(2), 其 $\gamma = 47\text{mNm}^{-1}$, 界面张力为 31mNm^{-1} 。只有 O/W 界面张力小于 1 才能使水溶液在油面上铺展, 达到灭火的目的。

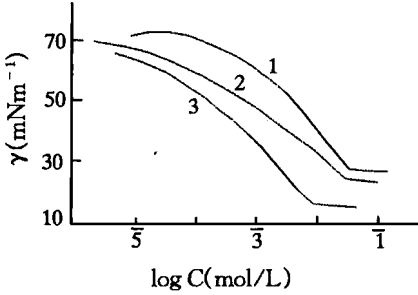


图 8 水溶液的表面张力(25°C)

1 — $\text{C}_8\text{H}_7\text{SOCH}_3$; 2 — $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$;
3 — 1 : 1(1) - (2)溶液

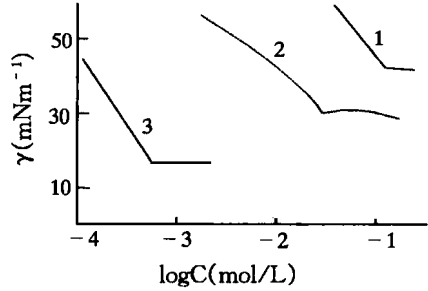


图 9 FC、HC 表面活性剂及其混合物溶液的表面张力(30°C)

1 — $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$; 2 — $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$;
3 — $\text{C}_8\text{H}_7\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br} : \text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa} = 1 : 1$

1.4 极性有机物对复配的影响

高级醇可以提高表面活性剂的表面活性, 这是普遍规律, 从图 10 和图 11 中可以看出, 醇的加入使 $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_3\text{Na}$ 的 CMC 从 $1.45 \times 10^{-2}\text{mol/kg}$ 降至 $3.1 \times 10^{-3}\text{mol/kg}$, γ_{CMC} 自 38mNm^{-1} 降至 22mNm^{-1} ; $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$ 的 CMC 自 $1.5 \times 10^{-2}\text{mol/kg}$ 降至 $3.3 \times 10^{-3}\text{mol/kg}$, γ_{CMC} 自 24mNm^{-1} 降至 17mNm^{-1} 。辛醇对正离子表面活性剂的作用更大, 仅

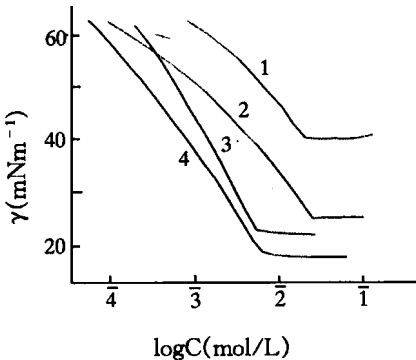


图 10 癸基硫酸钠、全氟辛酸钠及与辛醇的混合物水溶液表面张力

(30°C, 加 $\text{NaCl} \sim 0.1\text{mol/kg}$)

1 — $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_4\text{Na}$; 2 — $\text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa}$;
3 — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH} : \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{SO}_4\text{Na} = 1 : 1$;
4 — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH} : \text{C}_7\text{F}_{15}\text{COONa} = 1 : 1$ 。

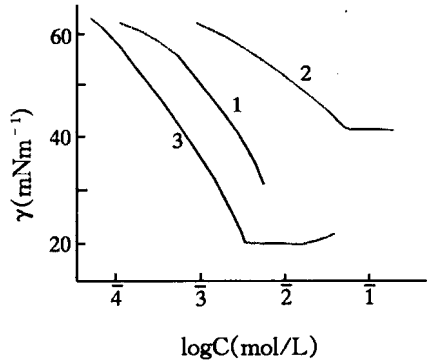


图 11 辛醇、溴化癸基三甲基铵及其混合物水溶液的表面张力

(25°C, 含 $\sim 0.1\text{mol/kg MaBr}$)

1 — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$; 2 — $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$
3 — $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH} : \text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br} = 1.41 : 10$