

李东光 主编

功能性表面活性剂 配方与工艺



化学工业出版社

功能性表面活性剂

配方与工艺



化学工业出版社

· 北京 ·

表面活性剂被称为“工业味精”，是一类在很低浓度时能显著降低水的表面张力的化学品。应用于多个领域，起到洗涤、乳化、分散、破乳等多种作用。本书着重介绍各种功能性表面活性剂，收集 300 余种 1000 余配方，给出其配伍、制备、质量标准、性能、应用等。可供精细化工、日化、石油、纺织、医药、采矿、食品、环境保护等领域人员参考使用。

图书在版编目 (CIP) 数据

功能性表面活性剂配方与工艺/李东光主编.
北京: 化学工业出版社, 2013.5
ISBN 978-7-122-16667-8

I. ①功… II. ①李… III. ①表面活性剂-配方
②表面活性剂-生产工艺 IV. ①TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 045471 号

责任编辑: 徐 蔓
责任校对: 战河红

文字编辑: 王 琳
装帧设计: 刘丽华

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 装: 北京云浩印刷有限责任公司
850mm×1168mm 1/32 印张 13 字数 435 千字
2013 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 49.00 元

版权所有 违者必究

前 言

表面活性剂被称为“工业味精”。目前，它的应用空前广泛，已从日化工业发展到石油、纺织、医药、采矿、食品、环境保护等各个领域，全球年产量已达1000万吨，品种则达万种以上。表面活性剂种类繁多，各种表面活性剂都有其独特的结构和性质，如何合理地选择和使用一直是这一领域人们致力于解决的重要问题。

表面活性剂是一类在很低浓度时能显著降低水的表面张力的化合物。表面活性剂分子都是由非极性的、亲油的碳氢链部分和极性的亲水基团两部分构成。这两部分形成不对称结构，因此表面活性剂是两亲分子，具有又亲油又亲水的两亲性质。并不是所有具有两亲结构的分子都是表面活性剂，例如丙酸、丁酸都具有两亲结构，就不是表面活性剂，而只是具有表面活性而已。只有疏水基足够大的两亲分子，一般来说碳链长度大于8个碳原子时，才显示表面活性剂的特性。

表面活性剂之间既可以互配，也可以和其他助剂一起配制成用途各异的液体或固体洗涤剂。从工业上说，有各种品牌的重垢清洗剂，用于清洗印刷、机械加工、石油化工、纺织印染、交通运输等设备；从生活上说，有果蔬清洗剂、餐具清洗剂、洗发剂、沐浴液、家具增光剂、液体洗衣剂等。除此之外很多新面市的洗衣粉都含有一种或几种性能优异的表面活性剂，以达到理想的增白洗涤效果。可以说表面活性剂为人们提供了极大的方便，它已深深地融入了社会，走进了人们的日常生活。

在表面活性剂科学中广泛采用的分类方法是按照其在水中亲水基是否电离分为离子型表面活性剂和非离子表面活性剂两大类。离子型表面活性剂又可按照离子的电性分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂和两性离子型表面活性剂3种。此外还有近年发展较快的既有离子型亲水基又有非离子型亲水基的混合型表面活性剂。

为了满足市场的需求，我们在化学工业出版社组织下编写了这本《功

能性表面活性剂配方与工艺》，书中收集了 300 余种功能性表面活性剂制备实例，详细介绍了产品的特性、用途与用法、配方和制法，旨在为表面活性剂工业的发展尽点微薄之力。

本书的配方以质量份数及物质的量 (mol) 表示。在配方中有注明以体积份数表示的情况下需注意质量份数与体积份数的对应关系，例如质量份数以克为单位时对应的体积份数是毫升，质量份数以千克为单位时对应的体积份数是升，以此类推。

本书由李东光主编，参加编写的还有翟怀凤、李桂芝、吴宪民、吴慧芳、蒋永波、邢胜利、李嘉等。由于编者水平有限，书中可能会存在一些不足，欢迎读者在使用过程中发现问题及时指正。

编 者

2013 年 4 月

目 录

1 阴离子表面活性剂

Igepon A 系列阴离子表面活性剂	1	居贝特阴离子表面活性剂 (1)	52
氨基酸型氟碳表面活性剂	2	居贝特阴离子表面活性剂 (2)	55
表面活性剂组合物 (1)	4	聚合型阴离子表面活性剂	57
表面活性剂组合物 (2)	8	可降解螯合型表面活性剂	59
表面活性剂组合物 (3)	13	可聚合阴离子表面活性剂	61
表面活性剂组合物 (4)	16	利用大豆油脚生产表面活性剂	63
不对称 Gemini 表面活性剂	25	利用地沟油或泔水油生产洗化用 表面活性剂	64
菜油磷脂制取表面活性剂 (1)	26	硫酸酯盐氟表面活性剂	65
菜油磷脂制取表面活性剂 (2)	27	马来松香聚氧乙烯醚双酯酸钠 表面活性剂	67
大豆磷脂 SO_3 膜式磺化制取表面 活性剂	28	木质素醇醚羧酸盐表面活性剂	68
端基为全氟烷基的氟表面 活性剂	29	萘取代 α -烯烴磺酸盐表面活性剂	70
多功能水泥表面活性剂	30	柠檬酸酯盐阴离子表面活性剂	71
二元驱油用阴离子表面活性剂	32	驱油用表面活性剂 (1)	72
氟碳表面活性剂	33	驱油用表面活性剂 (2)	73
氟碳双子表面活性剂	34	驱油用表面活性剂 (3)	74
高含量磷酸单酯型表面活性剂	36	驱油用表面活性剂 (4)	75
功能性高分子表面活性剂	38	全氟烷基聚氧乙烯基磷酸酯含氟 表面活性剂	76
含金刚烷的表面活性剂	41	三次采油用表面活性剂 (1)	78
含三噁环的 Gemini 表面活性剂	43	三次采油用表面活性剂 (2)	79
琥珀酸含氟醇酯磺酸盐表面活性剂	46	三聚阴离子表面活性剂	80
琥珀酸脂肪酰胺磺酸盐表面活性剂	47	石油磺酸盐阴离子表面活性剂	82
琥珀酸酯系列表面活性剂	48	石油羧酸盐表面活性剂	84
磺酸盐表面活性剂	49	适用于复合驱油的木质素表面	
磺酸盐双子表面活性剂	50		

活性剂	84	烷基亚氨基二琥珀酸盐螯合性表面 活性剂	109
双酚 A 聚醚磷酸酯表面活性剂	86	亚苯基双(<i>N</i> -烷基)酰胺基羧酸钠 表面活性剂	111
双醚双苯磺酸盐双子表面活性剂	87	阴离子含氟肌氨酸盐表面活性剂	113
双亲水基新型表面活性剂	89	阴离子型 Gemini 表面活性剂	114
双生阴离子表面活性剂	90	阴离子型低聚表面活性剂	114
双酰胺双磺酸盐双子表面活性剂	91	阴离子型含硫 Gemini 表面活性剂	116
双子表面活性剂 (1)	92	阴离子有机硅表面活性剂	116
双子表面活性剂 (2)	94	用木质素磺酸盐制备表面活性剂	118
双子阴离子表面活性剂	97	油田用表面活性剂	118
松香基表面活性剂	98	有机硅阴离子表面活性剂	120
松香基磺酸盐型双子表面活性剂	100	圆球形阴离子表面活性剂	123
羧酸盐表面活性剂	102	支链醚型阴离子表面活性剂	125
羧酸盐型双子表面活性剂 (1)	103	脂肪酸双酯双磺酸盐表面活性剂	127
羧酸盐型双子表面活性剂 (2)	105		
烷基苯胺盐表面活性剂	107		
烷基苯磺酸盐表面活性剂	109		

2 阳离子表面活性剂

不对称型阳离子表面活性剂	128	双季铵盐基双苯基表面活性剂	150
长链阳离子双子表面活性剂	130	双季铵盐阳离子表面活性剂	151
带有双键的双子表面活性剂	131	双尾季铵盐阳离子表面活性剂	153
低聚阳离子表面活性剂	132	双尾双子季铵盐阳离子表面 活性剂	154
对称型阳离子表面活性剂	134	双子表面活性剂 (1)	155
含硼阳离子表面活性剂	135	双子表面活性剂 (2)	156
季铵盐氟表面活性剂	137	双子表面活性剂 (3)	158
聚氧乙烯链三阳离子季铵盐表面 活性剂	138	双子表面活性剂 (4)	159
邻苯二甲酸酯基阳离子双子表面 活性剂	140	双子表面活性剂 (5)	160
季铵盐阳离子表面活性剂	142	双子表面活性剂 (6)	162
马来松香基三季铵盐阳离子表面 活性剂	143	双子表面活性剂 (7)	163
全氟丙烯基季铵盐阳离子表面 活性剂	144	松香基 Gemini 表面活性剂	164
炔醇类季铵盐表面活性剂	145	松香基二季铵盐阳离子表面 活性剂	165
三聚体表面活性剂	146	松香基季铵盐双子表面活性剂	167
砂浆用阳离子表面活性剂	148	碳酸酯基阳离子双子表面活性剂	169
双季铵盐基单苯基表面活性剂	149	糖苷类阳离子表面活性剂	170
		糖基季铵盐双子表面活性剂	171
		糖基季铵盐阳离子表面活性剂	173

通用阳离子表面活性剂 (1)	175	阳离子型氨基葡萄糖表面活性剂	185
通用阳离子表面活性剂 (2)	178	阳离子型低聚表面活性剂	186
通用阳离子表面活性剂 (3)	179	阳离子型含氟 Gemini 表面活性剂	187
烷基酚聚氧乙烯醚酯二聚阳离子 表面活性剂	180	阳离子型双子 Gemini 表面活性剂	189
洗涤剂用阳离子表面活性剂	182	阳离子型烷基多糖苷表面活性剂	192
阳离子氟表面活性剂	183	3-氧杂全氟壬基氟碳表面活性剂	194
阳离子型 Gemini 表面活性剂	184	针刺耐火纤维毡用表面活性剂	194
		织物柔顺用阳离子表面活性剂	196

3 非离子表面活性剂

醇胺改性地沟油制备非离子表面 活性剂	198	耐水解的双尾三硅氧烷表面 活性剂 (1)	235
淀粉基环保型表面活性剂	199	耐水解的双尾三硅氧烷表面 活性剂 (2)	237
非环状乙缩醛表面活性剂	200	壬基酚聚氧乙烯醚二聚表面 活性剂	238
非离子型活性硅表面活性剂	201	壬基酚聚氧乙烯醚三聚表面 活性剂	240
非离子型水性 POSS 基聚合物表面 活性剂	203	乳化液膜用表面活性剂	241
封端型非离子表面活性剂	203	三硅氧烷表面活性剂 (1)	243
氟硅表面活性剂	205	三硅氧烷表面活性剂 (2)	245
氟碳表面活性剂	206	三嵌段可聚合非离子聚氨酯表面 活性剂	246
甘油醇类生物表面活性剂	207	生物表面活性剂	247
高分子表面活性剂 (1)	209	十五烷基酚聚氧乙烯醚强生物降解 表面活性剂	249
高分子表面活性剂 (2)	209	双长链烷基氧化胺表面活性剂	250
高分子阻燃表面活性剂	211	双子氨基酸基表面活性剂	251
硅炔表面活性剂	211	双子脂肪酸聚甘油酯表面活性剂	253
癸酰基葡萄糖胺表面活性剂	214	松香基螯合双子表面活性剂	255
含氟表面活性剂	216	糖苷类耐碱性非离子表面活性剂	256
聚醚改性硅碳烷表面活性剂	218	烷基酚聚氧乙烯醚三聚表面 活性剂 (1)	258
聚醚型表面活性剂 (1)	220	烷基酚聚氧乙烯醚三聚表面 活性剂 (2)	260
聚醚型表面活性剂 (2)	223	烷基糖苷表面活性剂	262
聚醚型表面活性剂 (3)	224	N-烷基天冬氨酸酰胺表面活性剂	264
聚羧酸系列梳型表面活性剂	225	1-烯键表面活性剂	265
可聚合表面活性剂	230		
酶法烷基多糖苷表面活性剂	232		
木糖醇油酸单酯表面活性剂	233		
纳米多肽表面活性剂	234		
耐水解的双尾六硅氧烷表面 活性剂	234		

洗涤剂用非离子表面活性剂	268	油茶皂素基非离子表面活性剂	275
纤维素类高分子表面活性剂	269	有机硅表面活性剂	276
椰子油单乙醇酰胺丙氧基醚表面 活性剂	271	增黏剂树脂乳液用表面 活性剂 (1)	277
椰子油二乙醇酰胺聚乙二醇双酯 表面活性剂	272	增黏剂树脂乳液用表面 活性剂 (2)	278
液化木材制备表面活性剂	273	自乳化松香基表面活性剂	279
用于三次采油的非离子表面 活性剂	274	阻燃性淀粉型皮革表面活性剂	281

4 两性离子型表面活性剂

氨基磺酸系两性表面活性剂 (1) ...	283	金刚烷基甜菜碱型两性表面 活性剂	319
氨基磺酸系两性表面活性剂 (2) ...	286	具有螯合能力的双子型表面 活性剂	320
氨基酸型表面活性剂	288	具有柔性连接基的双子型两性表面 活性剂	321
螯合性表面活性剂	289	两性离子型 Gemini 表面活性剂	323
丙烯酸酯类高分子表面 活性剂 (1)	290	两性梳型嵌段聚合物表面活性剂	325
丙烯酸酯类高分子表面 活性剂 (2)	292	笼状含硅季磷型阻燃表面活性剂	326
长链磺酸型甜菜碱表面活性剂	293	咪唑啉两性表面活性剂 (1)	327
淀粉基高分子表面活性剂	295	咪唑啉两性表面活性剂 (2)	329
淀粉烷基苷表面活性剂	300	木质素双亲两性表面活性剂	331
二羧基癸酰胺表面活性剂	301	耐高温表面活性剂	332
二羧基十六酰胺表面活性剂	302	O-羟丙基-N-烷基化壳聚糖表面 活性剂	333
二羧基十四酰胺表面活性剂	303	全氟两性表面活性剂	335
二羧基硬脂酰胺表面活性剂	304	三次采油用表面活性剂	336
二羧基油酰胺表面活性剂	305	十六酰胺表面活性剂	339
二羧基月桂酰胺表面活性剂	306	十四酰胺表面活性剂	340
二烷基谷氨酸糖酯表面活性剂	307	双长链均三嗪类两性表面活性剂	341
改性甜菜碱型两性表面活性剂	308	双长链烷基甜菜碱表面活性剂	342
甘氨酸型两性表面活性剂	309	双季铵盐双磺酸盐表面活性剂	343
高分子表面活性剂 (1)	310	双联两性表面活性剂	345
高分子表面活性剂 (2)	311	双子表面活性剂 (1)	347
高效两性双子表面活性剂	313	双子表面活性剂 (2)	348
α -癸基甜菜碱两性表面活性剂	315	双子表面活性剂 (3)	349
含糖苷基的表面活性剂	316	双子氟碳表面活性剂	351
磺基甜菜碱双子型两性表面 活性剂	317		

羧酸类甜菜碱型双子表面活性剂	353	油酰胺表面活性剂	358
α -烷基甜菜碱表面活性剂 (1)	354	月桂酰胺表面活性剂	359
α -烷基甜菜碱表面活性剂 (2)	356	脂肽制备表面活性剂	360
硬脂酰胺表面活性剂	357		

5 复合表面活性剂

半导体材料用表面活性剂	362	木质素磺酸盐表面活性剂	380
采油用纳米表面活性剂	363	纳米复合高效表面活性剂	381
磁化基表面活性剂	364	清洗用低泡表面活性剂	382
淀粉基环保生态型表面活性剂	365	驱油用复合离子头双尾表面 活性剂	383
分子复合型表面活性剂	366	熔模精密铸造专用表面活性剂	386
氟碳表面活性剂 (1)	368	三次采油用复合表面活性剂 (1) ...	387
氟碳表面活性剂 (2)	369	三次采油用复合表面活性剂 (2) ...	388
氟碳表面活性剂 (3)	370	适合低渗油田用表面活性剂	390
复配高效表面活性剂	371	碳氢化合物表面活性剂	391
含烷基苯磺酸盐表面活性剂	371	天然亲油性表面活性剂	392
环保型纳米表面活性剂	372	烷基苯磺酸盐复合表面活性剂	393
混合表面活性剂 (1)	373	用于钻井液的润湿反转表面 活性剂	394
混合表面活性剂 (2)	373	油田稠油井用表面活性剂	394
机织物退染用表面活性剂	374	油田原油降凝用表面活性剂	395
聚丙烯酰胺表面活性剂	375	植物性农药表面活性剂	396
壳聚糖-甜菜碱型表面活性剂 复配物	379		

参考文献

1 阴离子表面活性剂

Igepon A 系列阴离子表面活性剂

原料配比 (mol)

原 料	1 号	2 号	3 号	4 号	5 号	6 号
月桂酰氯	0.10	—	—	—	—	—
棕榈酰氯	—	0.10	—	—	—	—
棕榈酸	—	0.50	—	—	—	—
月桂酸	0.40	—	—	—	—	—
羟乙基磺酸钠	0.45	0.50	0.45	0.40	0.50	0.45
硬脂酰氯	—	—	0.10	—	—	—
硬脂酸	—	—	0.30	—	—	—
亚油酰氯	—	—	—	0.10	—	—
亚油酸	—	—	—	0.35	—	—
油酰氯	—	—	—	—	0.10	—
油酸	—	—	—	—	0.50	—
豆蔻酰氯	—	—	—	—	—	0.10
豆蔻酸	—	—	—	—	—	0.43

制备方法 将脂肪酰氯和脂肪酸按 1 : (2~10) 的摩尔比混合, 再和羟乙基磺酸钠以 (0.8~1.3) : 1 的摩尔比加到带有加热、搅拌和控温装置的常压反应器中进行酯化反应, 于 100~180℃ 下搅拌 2~8h, 得到产品。

原料配伍 Igepon A 系列阴离子表面活性剂化学通式为 $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, 可通过脂肪酸及其衍生物与羟乙基磺酸 (钠) 进行酯化反应合成。



式中, R 为 $C_8 \sim C_{18}$ 的饱和或不饱和、直链或支链烃基。

产品应用 本品是一种 Igepon A 系列阴离子表面活性剂。由于表面性能和生物降解性好, 而且具有与其他表面活性剂配伍性、耐硬水性、亲和力和、稳定性都较好的优点, 广泛用于各类日化产品中。

产品特性 本品可利用反应生成的少量 HCl 作催化剂加速反应的进行, 降低产品刺激性及无机盐含量。产品气味和色泽较淡, 应用广泛。本品符合绿色化学基本原则。

氨基酸型氟碳表面活性剂

原料配比(质量份)

原 料	1 号	2 号
$R_f\text{COF}(R_f=C_9F_{18}O_3)$	49.8	—
$R_f\text{COF}(R_f=C_{12}F_{24}O_4)$	—	66.4
甲醇	6.4	6.4
饱和硫酸铝溶液	60(体积)	100(体积)
乙二胺	5.5	5.8
三氟三氯乙烷	50(体积)	50(体积)
水	25(体积)	25(体积)
无水硫酸镁	适量	适量
异丙醇	50(体积)	50(体积)
50% NaOH 水溶液	2.7	3.0
丙烯酸甲酯	适量	适量
20% NaOH 水溶液	5.5	6.1
乙酸	适量	适量
乙醚	适量	适量

制备方法

(1) 1 号配方

① 首先将 $R_f\text{COF}(R_f=C_9F_{18}O_3, 49.8\text{g}, 0.1\text{mol})$ 提纯, 取 $110 \sim 118^\circ\text{C}$ 馏分, 倒入 2000mL 塑料容器中。向恒压滴定管中装入甲醇 (6.4g, 0.2mol), 将甲醇一滴滴慢慢滴入塑料容器中搅拌反应, 待滴完后持续搅拌反应 1.5h 至没有白烟冒出为止。待反应结束, 加入 60mL 饱和硫酸铝溶液, 搅拌 1h。分液, 取下层液减压蒸馏, 收集 $155 \sim 170^\circ\text{C}$ 馏分。得 41.5g 纯全氟甲酯, 产率 81.4%。

② 在室温下向反应瓶中加入上述反应得到的全氟甲酯。向恒压滴定装置中加入乙二胺 (5.5g, 0.09mol), 加热到 $60 \sim 70^\circ\text{C}$, 向反应瓶中缓

慢滴定,保温反应 2h。冷却,加入 50mL 113 溶剂(三氟三氯乙烷)、25mL 水洗涤,搅拌 30min。分液(若水层发黄则再洗一次),取下层液加入 2 勺无水硫酸镁,搅拌。过滤,减压蒸馏,收集中间馏分。得 35.8g 乙氨基全氟酰胺 35.8g 产率 81.6%。

③ 将所得到的乙氨基全氟酰胺加到三口烧瓶中,向里面加入 50mL 异丙醇以及 50% NaOH 水溶液(2.7g, 0.07mol),加热并保持在 45~60℃,缓慢滴加丙烯酸甲酯,待滴定完保温 2~3h。之后加入 20% NaOH (5.5g, 0.14mol),回流 3h。用乙酸调节 pH 值至 7~8,加炭黑脱色回流 0.5h。过滤,减压蒸馏至白色稠状,加 113 溶剂(三氟三氯乙烷)洗涤后蒸馏出溶剂,至白色稠状。过滤,用乙醚洗涤 10min 去除乙酸钠。过滤,烘干,用冰水和乙醇=1:9(体积比)洗涤,烘干,得目标产物。

(2) 2 号配方

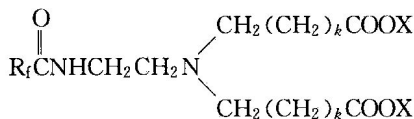
① 首先将 $R_1\text{COF}$ ($R_1=\text{C}_{12}\text{F}_{24}\text{O}_4$, 66.4g, 0.1mol) 提纯,取 155~160℃ 馏分,倒入 2000mL 塑料容器中。向恒压滴定管中装入甲醇(6.4g, 0.2mol),将甲醇一滴一滴慢慢滴入塑料容器中搅拌反应,待滴完后持续搅拌反应 1.5h 至没有白烟冒出为止。待反应结束,加入 100mL 饱和硫酸铝溶液,搅拌 1h。分液,取下层液减压蒸馏,收集 185~190℃ 馏分。得 58.5g 纯全氟甲酯,产率 86.5%。

② 在室温下向反应瓶中加入上述反应得到的全氟甲酯。向恒压滴定装置中加入乙二胺(5.8g, 0.095mol),加热到 60~70℃,向反应瓶中缓慢滴定,保温反应 2h。冷却,加入 50mL 113 溶剂(三氟三氯乙烷)、25mL 水洗涤,搅拌 30min。分液(若水层发黄则再洗一次),取下层液加入 2 勺无水硫酸镁,搅拌。过滤,减压蒸馏,收集中间馏分。得 51.9g 乙氨基全氟酰胺,产率 85.1%。

③ 将所得到的乙氨基全氟酰胺加到三口烧瓶中,向里面加入 50mL 异丙醇以及 50% NaOH 水溶液(3.0g, 0.07mol),加热并保持在 45~60℃,缓慢滴加丙烯酸甲酯,待滴定完保温 2~3h。之后加入 20% NaOH (6.1g, 0.15mol),回流 3h。用乙酸调节 pH 值至 7~8,加炭黑脱色回流 0.5h。过滤。减压蒸馏至白色稠状,加 113 溶剂(三氟三氯乙烷)洗涤后蒸馏出溶剂,至白色稠状。过滤,用乙醚洗涤 10min 去除乙酸钠。过滤,烘干,用冰水和乙醇=1:9(体积比)洗涤,烘干,得目标产物。

原料配伍 本品各组分物质的量配比范围为:全氟甲酯:乙二胺=1.0:(1.0~2.0),乙氨基全氟酰胺:丙烯酸甲酯=1.0:(1.0~3.0),乙氨基全氟酰胺:水:碱=1:(0.5~1.0):(0.1~0.2)。

本品具有如下结构:



式中, $\text{R}_1 = (\text{C}_3\text{F}_6\text{O})_n$, 例如 R_1 为 $(\text{CF}_3)_2\text{CFOCF}_2\text{CFOCF}_2\text{CFC}(=\text{O})\text{—}$ 或

$\text{C}_{12}\text{F}_{24}\text{O}_4$; $n=6\sim 12$; $k=0$ 或 1 ; $\text{X}=\text{Na}$ 、 K 、 Li 、 Ru 或 Se , 优选为 Na 。

所述碱是氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂等, 所述碱性条件是 pH 值 $9\sim 11$ 。

所述溶剂选自如下至少一种: 醇和水。

产品应用 本品主要应用于消防、纺织、皮革、造纸、选矿、农药、化工或油田领域。尤其适用于制备灭火剂。

产品特性 这一表面活性剂因含有氨基酸和氟碳基团, 可显著提高水成膜灭火剂的灭火性能, 水溶性好, 泡沫稳定细密, 可显著降低油水界面的表面张力, 是一种可生物降解环保型氟碳表面活性剂。

本氨基酸型氟碳表面活性剂成品水溶性好, 具有氟碳表面活性剂的“三高”“两憎”特性(高表面活性、高热稳定性、高化学稳定性; 既憎水又憎油), 而且具有对环境和生物体安全性高、低毒、润湿性好、起泡力强、易生物降解等特点。

表面活性剂组合物 (1)

原料配比(质量份)

原 料	1 号	2 号	3 号	4 号
十二酸(月桂酸)	—	—	100	—
十四酸(肉豆蔻酸)	—	228	—	—
十八酸(硬脂酸)	142	—	—	—
十六酸(棕榈酸)	—	—	—	128
氧化钙	1.5	2.5	1.0	1.5
浓硫酸	适量	0.8	20	20
环氧乙烷	135	180	68	112
亚硫酸氯	108	108	108	108
氢氧化钠	15	15	15	15
正己醇	60	40	35	50
水	80	65	50	62
亚硫酸钠	110	95	110	110
亚硫酸氢钠	7	—	7	7

制备方法

1. 总体步骤

① 脂肪酸和环氧乙烷在反应温度为 $85\sim 160^{\circ}\text{C}$ 、压力为 $0\sim 0.40\text{MPa}$ 表压条件下,在催化剂作用下反应得脂肪酸聚氧乙烯醚。所述脂肪酸碳原子数为 $10\sim 24$ 的整数,脂肪酸碳原子数与环氧乙烷的摩尔比为 $(3\sim 4):1$;所述催化剂为钙的碱性化合物,用量为脂肪酸质量的 $0.3\%\sim 3\%$ 。

② 步骤①合成的脂肪酸聚氧乙烯醚与亚硫酰氯在催化剂作用下,在反应温度为 $60\sim 80^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 $2\sim 10\text{h}$,得氯代脂肪酸聚氧乙烯醚。亚硫酰氯与脂肪酸聚氧乙烯醚的摩尔比为 $(1.5\sim 3):1$ 。所述催化剂为吡啶,与脂肪酸聚氧乙烯醚的摩尔比为 $(1.5\sim 4):1$ 。

③ 步骤②合成的氯代脂肪酸聚氧乙烯醚与磺化剂在反应温度为 $120\sim 200^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 $1\sim 10\text{h}$,得脂肪酸聚氧乙烯醚磺酸盐。所述磺化剂选自亚硫酸盐、亚硫酸氢盐或其混合物,磺化剂与氯代脂肪酸聚氧乙烯醚的摩尔比为 $(1\sim 5):1$ 。

步骤①中反应温度优选范围为 $140\sim 160^{\circ}\text{C}$,压力优选范围为 $0.20\sim 0.40\text{MPa}$ 表压,催化剂用量优选范围为脂肪酸质量的 $0.8\%\sim 2\%$ 。步骤②中反应温度优选范围为 $60\sim 70^{\circ}\text{C}$,反应时间优选范围为 $2\sim 5\text{h}$ 。步骤③中反应温度优选范围为 $160\sim 170^{\circ}\text{C}$,反应时间优选范围为 $5\sim 8\text{h}$ 。脂肪酸碳原子数优选范围为 $12\sim 18$ 的整数。

2. 具体制备方法如下。

(1) 1号:十八酸聚氧乙烯(6)醚磺酸钠的合成

① 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入 142g (约 0.5mol) 十八酸和 1.5g 氧化钙催化剂,边通氮气边加热,至 135°C 时加入十八酸质量的 14% 的水 (20g),搅拌反应 1h 。然后先常压蒸水,后减压在 2.7kPa (20mmHg) 真空下于 140°C 抽真空 20min 蒸除水分。将该溶液降温至 80°C ,慢慢滴加中和催化剂理论酸量 20% 的浓硫酸。将体系温度加热至 $85\sim 90^{\circ}\text{C}$,开启真空系统,在高真空下脱水 1h 。用氮气吹扫 $3\sim 4$ 次,以除去体系中的空气。将体系反应温度调至 150°C ,缓缓通入 135g 环氧乙烷,控制压力 $\leq 0.40\text{MPa}$ 进行烷氧基化反应。反应结束后,用氮气吹扫体系,除去未反应的环氧乙烷。冷却后中和、脱色、过滤、脱水,得十八酸聚氧乙烯(6)醚。

② 将 270g (0.5mol) 步骤①合成的十八酸聚氧乙烯(6)醚及 72g 吡啶置于装有回流装置、搅拌装置、气体吸收装置的反应器中,在搅拌下缓缓加入 108g 氯化试剂亚硫酰氯,在 70°C 温度下反应 10h 。反应结束后减

压蒸去过量的亚硫酸氯，剩余物冷却，静置分层，下层为固体盐酸吡啶，上层有机层用 15% 氢氧化钠溶液中和至中性，分出无机盐，有机层再用水洗涤 5~6 次，再干燥，得氯代十八酸聚氧乙烯（6）醚，收率 83%。

③ 将 290g 步骤②合成的氯代十八酸聚氧乙烯（6）醚置于 500mL 高压反应釜中，加入 60g 正己醇溶剂、60g 水、110g 亚硫酸钠及 7g 亚硫酸氢钠组成的混合磺化剂，在 160℃ 温度下反应 8h。反应结束后减压蒸馏蒸去大部分水分，混合物中加入适量异丙醇，静置过夜。滤除沉淀出来的无机盐，再加入适量二氯甲烷，进一步滤除其中的无机盐。蒸发溶剂，干燥，得十八酸聚氧乙烯（6）醚磺酸钠，产品纯度为 85%。

（2）2 号：十四酸聚氧乙烯（3）醚磺酸钠的合成

① 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入 228g（1mol）十四酸和 2.5g 氧化钙催化剂，边通氮气边加热。至 135℃ 时加入 25g 水，搅拌反应 1h。然后先常压蒸水，后减压在 2.7kPa（20mmHg）真空下于 140℃ 抽真空 20min 蒸除水分。将该溶液降温至 80℃，慢慢滴加 0.8g 浓硫酸。将体系温度加热至 85~90℃，开启真空系统，在高真空下脱水 1h。用氮气吹扫 3~4 次，以除去体系中的空气。将体系反应温度调至 150℃，缓缓通入 180g 环氧乙烷，控制压力 $\leq 0.40\text{MPa}$ 进行烷氧基化反应。反应结束后，用氮气吹扫体系，除去未反应的环氧乙烷。冷却后中和、脱色、过滤、脱水，得十四酸聚氧乙烯（3）醚。

② 将 192g 步骤①合成的十四酸聚氧乙烯（3）醚及 71g 吡啶置于装有回流装置、搅拌装置、气体吸收装置的反应器中，在搅拌下缓缓加入 108g 氯化试剂亚硫酸氯，在 70℃ 温度下反应 10h。反应结束后减压蒸去过量的亚硫酸氯，剩余物冷却，静置分层，下层为固体盐酸吡啶，上层有机层用 15% 氢氧化钠溶液中和至中性，分出无机盐，有机层再用水洗涤 5~6 次，再干燥，得氯代十四酸聚氧乙烯（3）醚，收率 88%。

③ 将 202g 步骤②合成的氯代十四酸聚氧乙烯（3）醚置于高压反应釜中，加入 40g 正己醇溶剂、40g 水和 95g 亚硫酸钠磺化剂，在 160℃ 温度下反应 6h。反应结束后减压蒸馏蒸去大部分水分，混合物中加入适量异丙醇，静置过夜。滤除沉淀出来的无机盐，再加入适量二氯甲烷，进一步滤除其中的无机盐。蒸发溶剂，干燥，得十四酸聚氧乙烯（3）醚磺酸钠，产品纯度为 86%。

（3）3 号：十二酸聚氧乙烯（2）醚磺酸钠的合成

① 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入 100g（0.5mol）十二酸和 1.0g 氧化钙催化剂，边通氮气边加热。至 135℃ 时加

入 10g 水, 搅拌反应 1h。然后先常压蒸水, 后减压在 2.7kPa (20mmHg) 真空下于 140℃ 抽真空 20min 蒸除水分。将该溶液降温至 80℃, 慢慢滴加中和催化剂理论酸量 20% 的浓硫酸。将体系温度加热至 85~90℃, 开启真空系统, 在高真空下脱水 1h。用氮气吹扫 3~4 次, 以除去体系中的空气。将体系反应温度调至 150℃, 缓缓通入 68g 环氧乙烷, 控制压力 $\leq 0.40\text{MPa}$ 进行烷氧基化反应。反应结束后, 用氮气吹扫体系, 除去未反应的环氧乙烷。冷却后中和、脱色、过滤、脱水, 得十二酸聚氧乙烯 (2) 醚。

② 将 166g 步骤①合成的十二酸聚氧乙烯 (2) 醚及 70g 吡啶置于装有回流装置、搅拌装置、气体吸收装置的反应器中, 在搅拌下缓缓加入 108g 氯化试剂亚硫酸氯, 在 70℃ 温度下反应 10h。反应结束后减压蒸去过量的亚硫酸氯, 剩余物冷却, 静置分层, 下层为固体盐酸吡啶, 上层有机层用 15% 氢氧化钠溶液中和至中性, 分出无机盐, 有机层再用水洗涤 5~6 次, 再干燥, 得氯代十二酸聚氧乙烯 (2) 醚, 收率 87%。

③ 将 175g 步骤②合成的氯代十二酸聚氧乙烯 (2) 醚置于高压反应釜中, 加入 35g 正己醇溶剂、40g 水、110g 亚硫酸钠及 7g 亚硫酸氢钠组成的混合磺化剂, 在 155℃ 温度下反应 6h。反应结束后减压蒸馏蒸去大部分水分, 混合物中加入适量异丙醇, 静置过夜。滤除沉淀出来的无机盐, 再加入适量二氯甲烷, 进一步滤除其中的无机盐。蒸发溶剂, 干燥, 得十二酸聚氧乙烯 (2) 醚磺酸钠, 产品纯度为 89%。

(4) 4 号: 十六酸聚氧乙烯 (4) 醚磺酸钠的合成

① 向装有冷凝装置、搅拌装置和气体分散器的反应器中加入 128g (0.5mol) 十六酸和 1.5g 氧化钙催化剂, 边通氮气边加热。至 135℃ 时加入 12g 水, 搅拌反应 1h。然后先常压蒸水, 后减压在 2.7kPa (20mmHg) 真空下于 140℃ 抽真空 20min 蒸除水分。将该溶液降温至 80℃, 慢慢滴加中和催化剂理论酸量 20% 的浓硫酸。将体系温度加热至 85~90℃, 开启真空系统, 在高真空下脱水 1h。用氮气吹扫 3~4 次, 以除去体系中的空气。将体系反应温度调至 150℃, 缓缓通入 112g 环氧乙烷, 控制压力 $\leq 0.40\text{MPa}$ 进行烷氧基化反应。反应结束后, 用氮气吹扫体系, 除去未反应的环氧乙烷。冷却后中和、脱色、过滤、脱水, 得十六酸聚氧乙烯 (4) 醚。

② 将 238g 步骤①合成的十六酸聚氧乙烯 (4) 醚及 70g 吡啶置于装有回流装置、搅拌装置、气体吸收装置的反应器中, 在搅拌下缓缓加入 108g 氯化试剂亚硫酸氯, 在 70℃ 温度下反应 10h。反应结束后减压蒸去