

翁星华、张万福 译

非离子表面活性剂的应用



轻工业出版社

81.2942
186

非离子表面活性剂的应用

翁星华、张万福 译

轻工业出版社

非离子表面活性剂的应用

翁星华、张万福 译

*

轻工业出版社出版

(北京阜成路3号)

轻工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经售

*

850×1168毫米 1/32 印张：13 28752 字数：350 千字

1983年10月 第一版第一次印刷

印数：1—6000 定价：1.45元

统一书号：15042·1772

译者的话

合成表面活性剂工业是本世纪三十年代发展起来的一门新兴化学工业。近年来，随着石油化学工业的迅速发展，工业发达国家表面活性剂的产量正以迅猛的速度逐年增长，现已成为国民经济的基础工业之一。

合成表面活性剂的品种繁多，按其离子性质，可分为阴离子型、阳离子型、非离子型和两性离子型等基本类型。从目前发展趋势来看，非离子型的发展速度已超过阴离子型而跃居首位，估计今后几年内仍将保持这个势头。非离子型表面活性剂的迅速发展，与其性能优良、用途广泛是分不开的。

非离子型表面活性剂具有洗涤、分散、乳化、泡沫、润湿、增溶、抗静电、保护胶体、匀染、防腐蚀、杀菌等多方面作用，除大量用于合成洗涤剂和化妆品工业作为洗涤活性物外，还可作为助剂，广泛应用于纺织、造纸、食品、塑料、皮革、玻璃、石油、化纤、医药、农药、油漆、染料、化肥、胶片、照相、金属加工、选矿、建材、环保、消防等工业部门，农业方面也有它的用途。表面活性剂在国民经济各部门的用量虽少，但能起到增加产量、降低消耗、节约能源、提高质量等关键作用，因此，它在国际上有“工业味精”之称号。

我国的非离子表面活性剂工业目前尚处于发展的初期阶段，为了促进我国非离子表面活性剂的研究、生产和应用，满足工业上的需要，我们把西德科学出版公司1976年出版的《表面活性环氧乙烷加成物》(原名: Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte)一书译成中文，供各有关部门科技人员参阅。

由于全书篇幅较大，我们将本书分成两册出版。一册定名为《非离子表面活性剂的制造、特性和分析》，本册定名为《非离子表

面活性剂的应用》，附有《国外非离子表面活性剂和变性环氧乙烷加成物商品一览表》，包括商品名称、制造厂商、类型、化学名称、浊点、溶解性、活性物含量、性能、用途等。表内收集的产品近两千种，较为齐全。

本书因涉及的专业知识比较广泛，有关章节分别经陈文瑛、周忠一、柴秉权、宋尔康等同志校阅，在此特表感谢。译文中有不当之处，敬请读者批评指正。

1981年6月

引 言

环氧乙烷与脂肪醇、烷基酚、脂肪酸等憎水性物质加成聚合而成的一系列聚氧乙烯型非离子表面活性剂，现已大量用于生产家用和工业用洗涤剂，由于非离子洗涤剂的洗涤效果和去污性能良好，泡沫量适宜，因此特别适于在洗衣机中使用。

聚氧乙烯型非离子表面活性剂具有良好的润湿、乳化、分散和匀染性能，在制浆造纸和化纤、纺织工业中也得到了广泛应用，解决了这些工业部门中的许多问题。

在农药浓缩乳液和喷雾粉剂的制造中，非离子表面活性剂主要是作为乳化剂或分散剂加以应用。

由于非离子表面活性剂具有优良的乳化和增溶性能，在制药和化妆品工业也有很大用途。各种变性的环氧乙烷加成物，如脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸酯盐，对皮肤和眼睛无刺激作用，因此适于制造香波。

某些非离子表面活性剂，美国法律允许作为食品添加剂。

在皮革和毛皮工业，非离子表面活性剂用作润湿剂和乳化剂，例如在皮革加脂工序中的应用等。

非离子表面活性剂在金属加工工业中也有新的用途，如用于金属清洗和金属加工。

此外，在颜料、油漆和塑料工业中，非离子表面活性剂同样有广泛的应用，例如在颜料研磨、水乳化漆的制备、乳液聚合、玻璃纸和聚氨酯泡沫塑料的制造中，均可作为助剂应用，也可用作柔软剂和增塑剂，以提高产品质量。

本书的最后一章还简要介绍了聚氧乙烯型非离子表面活性剂在其它各行业中的广泛应用及所起的作用。非离子表面活性剂的应用可参阅文献[1]~[12]。

目 录

第一章 洗涤剂 and 洗净剂	1
第一节 民用和工业用洗涤剂	2
一、非离子型洗涤剂.....	2
二、加皂基的非离子型洗涤剂.....	5
三、低泡洗涤剂.....	9
四、液体洗涤剂.....	12
五、酶制剂和加酶洗涤剂.....	16
六、助洗剂.....	21
七、钙皂分散剂.....	30
八、柔软型洗涤剂和冲洗剂.....	31
九、片状洗涤剂.....	32
第二节 餐具洗净剂	33
一、人工洗涤餐具用的洗净剂.....	33
二、机器洗涤餐具用的洗净剂.....	35
第三节 洗涤增效剂	40
第四节 硬表面清洗剂	41
一、饮料瓶洗净剂.....	41
二、清洗硬表面用香波.....	41
三、冷洗剂.....	42
四、自动清洗汽车用洗净剂.....	43
五、船舶槽仓用洗净剂.....	43
六、交通工具用洗净剂.....	45
七、锅炉除垢剂.....	45
八、除沥青和矿物油用洗净剂.....	45
九、通用清洗剂.....	46
十、油污清洗剂.....	46

十一、银器和铝器擦亮剂·····	47
十二、窗玻璃净化剂·····	48
第五节 杀菌清洗剂·····	48
第六节 上光剂·····	49
第二章 制浆造纸工业中的应用 ·····	52
第一节 树脂的脱除·····	52
第二节 树脂的分散·····	57
第三节 其它应用·····	58
第三章 化学纤维工业中的应用 ·····	63
第一节 粘胶纤维生产中的应用·····	63
一、浆粕助剂·····	65
二、纺丝前各工序助剂·····	66
三、凝固浴助剂·····	78
四、后处理助剂·····	80
五、纤维增柔油剂·····	80
六、分析测定方法·····	83
第二节 合成纤维生产中的应用·····	84
第四章 纺织工业中的应用 ·····	87
第一节 毛·····	87
一、原毛洗涤·····	87
二、加油·····	89
三、上浆、定型、退浆·····	90
四、复洗·····	91
五、缩绒·····	92
六、碳化·····	92
七、染色·····	95
八、整理·····	98
第二节 丝·····	98
第三节 棉·····	99

一、上浆和退浆	99
二、煮炼	99
三、漂白	100
四、染色和脱色	101
五、织物印花	101
六、后整理	103
第四节 麻	105
第五节 人造丝	105
第六节 合成纤维的加工	105
一、上浆助剂	106
二、上油剂	106
三、络筒油剂	107
四、织造用抗静电剂	107
五、退浆助剂	108
六、染色助剂	109
七、后整理用抗静电剂	110
八、柔软剂	112
九、防尘整理剂	113
十、永久性定型整理用润湿剂	113
第五章 农药工业中的应用	114
一、概述	114
二、杀虫剂	114
三、除草剂	115
四、去霉剂	115
五、乳液浓缩物	116
六、喷雾粉剂	118
第六章 制药和化妆品工业中的应用	119
第一节 制药工业中的应用	119
一、环氧乙烷加成物用作药物载体	119

二、非离子型乳化剂·····	120
三、非离子型增溶剂·····	121
四、环氧乙烷加成物的疗效·····	122
五、非离子型润湿剂·····	122
第二节 化妆品工业中的应用·····	123
一、表面活性剂的应用·····	123
二、含水物系和无水物系·····	124
三、化妆品的单体和配方·····	127
第三节 碘络合物和其它消毒剂·····	132
第七章 食品和饲料工业中的应用·····	136
第一节 食品工业中的应用·····	136
一、食品乳化剂·····	136
二、脂肪酸聚氧乙烯酯食品添加剂列为禁用·····	139
三、分析测定方法·····	143
第二节 饲料工业中的应用·····	143
第八章 皮革和毛皮工业中的应用·····	145
第一节 皮革工业中的应用·····	148
第二节 毛皮工业中的应用·····	148
第九章 金属加工工业中的应用·····	150
第一节 金属清洗·····	150
第二节 金属加工·····	152
第十章 颜料、油漆和塑料工业中的应用·····	155
第一节 色漆·····	155
第二节 乳液聚合原理·····	160
第三节 各种单体的乳液聚合·····	165
第四节 塑料·····	172
第五节 增塑剂·····	177
第十一章 石油工业中的应用·····	178
第一节 采油·····	178

第二节	原油破乳	183
一、	原油破乳剂的作用机理	184
二、	非离子表面活性剂的破乳性能	184
第三节	石油产品添加剂	192
第十二章	其它应用	195
第一节	天然胶乳稳定剂	195
第二节	自发光乳液助剂	195
第三节	沥青乳液助剂	196
第四节	显影乳液助剂	197
第五节	硅油乳液助剂	198
第六节	乳化剂	198
第七节	选矿用助剂	200
一、	浮选法选矿	200
二、	其它方法选矿	202
第八节	混凝土和砂浆用助剂	203
一、	混凝土助剂	203
二、	轻质混凝土助剂	207
第九节	无机物的分散剂和絮凝剂	209
第十节	除尘剂	210
第十一节	抑泡剂	212
第十二节	灭火剂	213
第十三节	抗氧化剂	214
第十四节	肥料添加剂	215
第十五节	防腐蚀剂	218
第十六节	玻璃表面保护剂	219
第十七节	防潮剂和防冻剂	219
第十八节	稻田阻蒸发剂和花朵保鲜剂	220
第十九节	江河码头用消油剂	221
第二十节	其它	223

第一章 洗涤剂 and 洗净剂

近几年来，经过合成洗涤剂制造厂商的努力，聚氧乙烯型非离子表面活性剂已用于生产合成洗涤剂。当初，非离子洗涤剂与肥皂相比，洗涤效果和价格都成问题，而且它同洗涤方法也有关系。现在，通过表面活性剂和助剂的选择和调配，这些问题绝大部分已圆满解决。

当今洗涤剂制造厂商面临的问题，主要是洗涤方法、洗涤剂的去污效率、洗后的残迹以及环境污染等。洗涤剂工业是表面活性剂的最大用户，因此表面活性剂生产技术必须考虑这些问题，加以改进。

一九七〇年世界非离子表面活性剂的产量为 900,000 吨，约占世界表面活性剂总产量的 29%，预计在今后的 一段时间内，这个比例还会继续上升到 35~40%。

表面活性剂的生物降解性是环境保护部门提出的要求，应列为首先考虑的问题。现在已经有许多国家，通过法律或企业协议的形式，禁用某些生物降解性差的表面活性剂。

除此之外，洗涤剂的助剂，主要是价格较高的螯合剂三聚磷酸钠，也引起了环保部门的注意，目前正在积极寻找三聚磷酸钠的代用品，另一方面，关于洗涤废水化学处理和净化的研究工作，正全力以赴地进行中，后面将予论述。

为了解决洗涤过程中的特殊问题，又发展了变性环氧乙烷加成物，如阴离子型聚氧乙烯醚硫酸酯盐、聚氧乙烯醚磷酸酯盐、醚化环氧乙烷加成物、羧甲基化环氧乙烷加成物及阳离子型聚氧乙烯季铵化合物等。有关这些变性环氧乙烷加成物的制造、性能和应用将有另篇专叙。

第一节 民用和工业用洗涤剂

由于对洗涤剂的生物降解性提出了严格要求，非离子洗涤剂的产量逐年增长，逐渐取代了用直链或支链活性物作为单体的洗涤剂。因此，制造非离子洗涤剂的原料 $C_{11} \sim C_{15}$ 脂肪醇也有相应的增长，估计到一九七五年，欧洲合成脂肪醇的产量可达 120,000 吨。

现代洗涤剂约含活性物 10~15%，可用一部分非离子活性物，也可全部用非离子活性物配制。加皂基的洗涤剂配方中，活性物含量可达 40%，其中非离子活性物约占 7~15%。除了活性物外，洗涤剂配方中还按不同用途配有螯合剂、羧甲基纤维素钠 (CMC)、酶制剂、光学增白剂等助剂。表 1 是一种通用型合成洗涤剂的配方实例。

表 1 通用型合成洗涤剂配方

组	份	%
表面活性剂	烷基苯磺酸钠、肥皂、脂肪醇聚乙二醇醚	10~15
螯合剂	三聚磷酸钠	35~45
漂白剂	过硼酸钠	20~30
荧光增白剂	茛苈生物和吡唑啉衍生物	0.1~0.3
抗污垢再沉积剂	羧甲基纤维素钠	0.5~1.0
增效剂(Avivagemittel)	肥皂	5
泡沫调节剂	山萘酸盐	3~5
稳定剂	乙二胺四醋酸盐、硅酸镁	0.2~2.0
填料	芒硝	5~10
香精油		0.2

一、非离子型洗涤剂

费克(Vaack)研究了烷基酚聚氧乙烯醚的洗涤和去污性能后

指出：壬基酚聚氧乙烯醚与硅酸钠配用，其去污性能超过了肥皂和烷基苯磺酸盐；与硫酸钠或六偏磷酸钠配用，其去污性能与肥皂不相上下；但不加电解质时，肥皂的去污性能反而超过壬基酚聚氧乙烯醚。

用阴离子型和非离子型活性物的复合配方进行洗涤和去污试验，其试验结果表明：除 80~90% 十二烷基苯磺酸钠与 20~10% 烷基酚聚氧乙烯醚 OP-7 或 OP-10 的复合配方外，两者按其它比例配方的洗涤和去污效果，都超过了单独使用这两种活性物的任何一种^[13]。

史密斯嘉尔(Smidtgal)和帕史特纳克(Pasternak)试验了烷基酚聚氧乙烯醚 Hostopal CV 与十二烷基苯磺酸钠(DBS)复配的去污效果，试验的方法如下^[14]：

先将棉布条污染 10 次，然后在含有 3 克/升活性物、3 克/升 Na_2CO_3 和 0.05 克/升炭黑的洗液中煮洗 10 次，测定相对的最终白度，从而判断其去污效果，所得结果如下：

Hostopal CV%	十二烷基苯磺酸钠%	相对最终白度%
100	—	72.2
—	100	60.7
25	75	71.4
50	50	73.9
75	25	74.9

由此看出，最后一种配方的去污效果为最佳。

用 Marlophen、Marlipal 1850、LA、TFA、Alkopal 和 Alfenol 等几种非离子活性物配制的洗涤剂进行棉织物洗涤试验后发现，烷基酚聚氧乙烯醚与十二烷基苯磺酸钠以 1:3 比例复配，再加 15% 羧甲基纤维素钠和 100~125% 的三聚磷酸钠（对活性物重量计），是一种良好的洗涤剂。 Na_2SO_4 的加量可不按比例^[15]。

此外还对环氧乙烷加成物与椰子油酸乙二醇酰胺 EthylanLD 复合配方的去污性能进行了试验^[16]。第一个配方用 70% 壬基酚

聚氧乙烯醚，30% 椰子油酸二乙醇酰胺；第二个配方用 50% 脂肪醇聚氧乙烯醚，50% 椰子油酸二乙醇酰胺，分别做了洗棉布和羊毛的去污试验。为了进行对比，又用第一配方中所用的壬基酚聚氧乙烯醚单独做了去污试验，作为第三配方。所用环氧乙烷加成物的浊点分别是：壬基酚聚氧乙烯醚为 50°C，脂肪醇聚氧乙烯醚为 95°C。关于椰子油酸二乙醇酰胺的制备，则请查阅英国专利 631,637。试验结果见表 2。由于没有更精确的测定方法，表中白度系用反光仪测定。

表 2 环氧乙烷加成物与椰子油酸二乙醇酰胺复配的去污试验结果^[16]

活性物克/升	白 度 %					
	第一配方		第二配方		第三配方	
	毛	棉	毛	棉	毛	棉
0.50	50	43	54	44	34	42
0.75	53	45	54	48	40	46
1.00	55	55	60	57	40	54

由表中白度看出，洗羊毛时，复合配方的去污性能比单独用壬基酚聚氧乙烯醚的配方为佳；洗棉布时，两者则无区别。

用辛基酚聚氧乙烯(7,10)醚与 C₁₀~C₁₆ 脂肪酸单乙醇酰胺的复合配方试验后表明，其去污性能有所提高，但其表面张力和泡沫性能则无变化，以 70~80% 辛基酚聚氧乙烯(10)醚与 30~20% 单乙醇酰胺的复合配方去污性能为最好^[17]。

为了减少洗涤剂对皮肤的放射性污染，伏罗别夫(Vorobev)推荐了一个典型配方^[18]：5~10% 活性物，如烷基酚聚氧乙烯醚；70% 固体填料，4:1 白土与浮石混合物；10~20% 螯合剂和无机盐；2% 羧甲基纤维素钠(NaCMC)。

腊德尔(Rader)和舒华尔茨(Schwartz)研究了由牛脂醇硫酸

盐(第一配方)、硬脂酸糖酯(第二配方)和聚氧乙烯硬脂酸甘油糖酯(第三配方)组成的典型民用洗涤剂的性能后指出,这三个配方在厌氧和需氧的条件下都能生物降解^[19]。又用被炭黑和吸尘器尘渣污染的标准污布进行去污试验,并将结果与直链和支烷基苯磺酸盐进行对比,试验结果发现:在含 150 ppm CaCO_3 的硬水中(约为 8.5° 德国硬度),洗液浓度为 0.2% 时,大部分配方均具有良好的去污性能。在含 300 ppm CaCO_3 的硬水中(约为 17° 德国硬度),洗液浓度为 0.2~0.4% 时,仅第二配方和支链烷基苯磺酸盐获得了最佳去污力。而第三配方在所有的试验条件下都具有较好的去污性能和载污性能,可是在开始时泡沫不多,迅即破灭,但添加泡沫稳定剂后,可使泡沫稳定。第二配方的去污力与市售的壬基酚聚氧乙烯(10)醚相同,第三配方的去污效率也可与市售的洗涤剂相媲美。用第三配方或用市售的洗涤剂分别洗涤 30 次的洗物白度相同,两者均超过了用直链烷基苯磺酸盐和第一配方按同样方法洗涤洗物后的白度。

二、加皂基的非离子型洗涤剂

上面提到的文献[14]中,还介绍了用同样洗涤方法测试 Hostapal CV 和肥皂的复合配方的去污力,结果如下:

Hostapal CV%	肥皂%	相对最终白度%
100	—	72.2
—	100	70.3
25	75	75.0
50	50	76.5
75	25	75.0

由此可见,Hostapal CV 和肥皂按 1:1 复配,其去污效果最好,洗物的白度最高。

添加皂基的配方,除能改善非离子表面活性剂的去污性能外,对泡沫性能也有所影响。以下列配方为例: 17 份 壬基酚聚

氧乙烯(7)醚、15份椰子油酸钾盐(脂肪酸含量为20%)、3份焦磷酸钾、65份水的复合配方,或与硬脂酸钾和焦磷酸钾的复合配方,泡沫量均很低^[20]。

除此之外,有人亦曾致力于利用表面活性剂改善肥皂性能的研究。当时,恰开尔特(Tschakert)在脂肪酸含量为80%以上的肥皂中,加入各种表面活性剂,贮藏十八个月,试验后发现,在肥皂中添加聚氧乙烯油酰胺、聚氧乙烯月桂酰胺,特别是添加聚乙二醇后,可使肥皂于长期贮藏期间减少色斑和酸败现象。在香皂加工过程中使用聚乙二醇作研磨助剂,可以使研磨更加容易和均匀,且在挤压成型后使皂块具有规整的轮廓和良好的外观。此外香皂中添加聚乙二醇,还能使香气长久保持,并能防止皂块在贮存过程中的干裂现象。添加聚乙二醇的香皂还具有泡沫丰富细腻,洗后使皮肤有舒适感等优点。肥皂中添加烷基酚聚氧乙烯醚和聚乙二醇,会使肥皂变脆,而添加月桂醇聚氧乙烯醚、油醇聚氧乙烯醚、聚氧乙烯油酰胺、聚氧乙烯月桂酰胺等非离子表面活性剂,则不会导致此种现象产生。

肥皂中添加环氧乙烷加成物后,还可使皂基与其它助剂的混合更趋均匀,也可改善肥皂的冷水泡沫性能^[22]。于肥皂出条或研磨前,加入Marlipal MG、SU或ML等脂肪醇聚氧乙烯醚,可防止由于含盐量高引起的肥皂脆裂、鳞斑或光泽不足等缺陷,因为这些环氧乙烷加成物对皂基的结构起了均化作用^[23]。

加表面活性剂的复合型块皂,一般不用非离子表面活性剂,因为非离子表面活性剂对肥皂的泡沫性能和手感性均有不良影响。加非离子表面活性剂的块皂,要求具有良好的物理性能是困难的。

制造复合型香皂,可用IgeponT(N-甲基-N-油酰基-牛磺酸盐)和IgeponA(异构噁噁酸钠-脂肪酸酯),但在制造中遇到了困难,为此又提出了一个配方,建议后者与烷基酚聚氧乙烯醚复配^[24]。