

非离子表面活性剂

段世铎 王万兴 编

非离子表面活性剂

段世铎 王万兴 编

中国铁道出版社

1990年·北京

内 容 简 介

本书围绕着非离子表面活性剂的合成及表面化学这条主线，较详细地介绍了非离子表面活性剂原料的合成机理、聚氧乙烯系、多元醇酯系及元素有机系非离子表面活性剂的性质、制备及应用。此外还较详尽地阐明了界面和界面自由能的实质。并以此为核心，分别讨论了气、液、固相间界面的性质和界面现象、表面活性剂的作用原理和非离子表面活性剂单分子膜等内容。

全书共八章，主要内容包括：环氧乙烷；聚氧乙烯系非离子表面活性剂；多元醇酯类非离子表面活性剂；高分子及元素有机系非离子表面活性剂；表面与表面性质；表面活性剂及其作用；非离子表面活性剂单分子膜等。

本书既可作为大学本科生教材，也可供从事精细化工的专业技术人员学习参考。

非离子表面活性剂

段世铎 王万兴 编

*

中国铁道出版社出版、发行

(北京市东单三条14号)

封面设计 刘景山

各地新华书店经售

中国铁道出版社印刷厂印

开本：787×1092毫米 $\frac{1}{16}$ 印张：9 字数：205千

1990年6月 第1版 第1次印刷

印数：1—2600册

ISBN7-113-00677-9/TQ·3 定价：4.20元

登记证号：(京)063号

前 言

非离子表面活性剂，因其具有优异的表面活性及易于生物降解的性能，故近十年来它在国外发展甚快。国内非离子表面活性剂尚处起步阶段，有关专著也较少见。为满足本领域教学科研工作者的需求，加速本学科的发展，我们集多年科研及教学的经验编成此书，以起到抛砖引玉活跃科技交流的目的。

本书首先对非离子表面活性剂的发展史、前景及在国民经济中的重要作用做了扼要介绍，然后着重对环氧乙烷缩合机理进行了较详尽的阐述，并重点介绍了非离子表面活性剂合成化学，特别结合了近年来的科研工作，介绍了脂肪醇聚氧乙烯醚、脂肪酸聚氧乙烯酯、聚氧乙烯酰胺系非离子表面活性剂等较先进的内容。为了帮助初学者和从事实际应用与开发的工程技术人员了解表面活性剂的作用原理，本书编入了表面物理化学的有关内容，并以表面自由焓（表面张力）为核心，重点讨论了发生在界面上的吸附、润湿、乳化、洗涤等作用的原理和表面活性剂的功能，本书还介绍了非离子表面活性剂单分膜的最新研究概况。

全书共八章约15万字，由两部分组成。1至5章为非离子表面活性剂；6至8章为表面化学。其中第一章简要介绍了非离子表面活性剂的结构、分类、发展及应用前景；第二章较详尽地介绍了环氧乙烷的性质、制备和缩合机理；第三章分别介绍了聚氧乙烯烷基酚、聚氧乙烯脂肪醇、聚氧乙烯脂肪酸醇酯、聚氧乙烯胺、聚氧乙烯酰胺等非离子表面活性

剂的制备, 主要性质, 应用及发展前景; 第四章主要介绍乙二醇、甘油脂、聚甘油脂、丁糖醇酯和戊醛糖酯、己糖醇酯、脱水己糖醇酯、蔗糖酯、聚氧乙烯多元醇酯等多元醇酯类非离子表面活性剂的合成方法, 主要物性及应用; 第五章分别介绍了高分子系(如聚醚)及元素有机系(如有机氟有机硅)非离子表面活性剂及其中间体(如环氧丙烷)的合成机理, 活性剂的制备, 性质及应用等; 第六章以气-液界面为对象, 着重讨论了液体表面及表面现象, 表面张力及表面吸附作用; 第七章是在第六章的基础上将单分子膜单独作为一章, 介绍了单分子膜的概况, 并着重讨论了非离子表面活性剂的扩展膜与吸附膜的形成及主要影响因素; 第八章主要讨论表面活性剂及其改变表面性质的作用原理, 并分别就润湿、乳化、起泡、洗涤等实际过程进行了具体的阐述。全书在编写中注意理论与应用相结合, 论述力求深入浅出。

本书既可作为精细化工专业教材, 也可供有关专业技术人员学习参考。

本书由段世铎、王万兴编写, 其中一至五章由王万兴执笔、六至八章由段世铎执笔。全书由段世铎整理审定。由于时间和水平所限, 书中错误和不妥之处在所难免, 诚望同行专家和读者批评指正。

作 者

1989年1月

目 录

第一章 概 述	1
第一节 沿 革	1
第二节 非离子表面活性剂的分子结构与分类	2
第三节 非离子表面活性剂前景	4
第二章 环氧乙烷	6
第一节 环氧乙烷的性质	6
第二节 环氧乙烷的制备	11
第三节 环氧乙烷的缩合机理	18
第三章 聚氧乙烯系非离子表面活性剂	34
第一节 聚氧乙烯烷基酚	34
第二节 聚氧乙烯脂肪醇	45
第三节 聚氧乙烯脂肪酸酯	77
第四节 聚氧乙烯胺	86
第五节 聚氧乙烯酰胺	99
第四章 多元醇酯类非离子表面活性剂	110
第一节 乙二醇酯	110
第二节 甘油酯	111
第三节 聚甘油酯	114
第四节 丁糖醇酯和戊醛糖酯	114
第五节 己糖醇酯	115
第六节 脱水己糖醇酯	116
第七节 蔗糖酯	120
第八节 聚氧乙烯多元醇酯	123

41532

第九节	多元醇表面活性剂的物理性质	125
第十节	多元醇表面活性剂的主要用途	130
第五章	高分子及元素有机系非离子表面活性剂	133
第一节	中间体	133
第二节	环氧丙烷的开环机理	138
第三节	环氧丙烷均聚物	140
第四节	聚氧化乙烯嵌段共聚物	144
第五节	聚氧乙烯无规共聚物	148
第六节	元素有机系聚醚	156
第七节	聚醚型高分子表面活性剂性质	159
第八节	聚醚系表面活性剂用途	161
第九节	元素有机系表面活性剂	162
第六章	表面与表面性质	167
第一节	表面与表面现象	167
第二节	液体的表面张力及测定方法	172
第三节	溶液的表面张力和表面吸附	181
第七章	非离子表面活性剂单分子膜	193
第一节	单分子膜的概况	193
第二节	展开膜	198
第三节	吸附膜	205
第八章	表面活性剂及其作用	222
第一节	表面活性剂及其作用机理	223
第二节	润湿作用	236
第三节	泡沫和表面活性剂的作用	247
第四节	乳浊液及乳化作用	263
第五节	洗涤作用	277

第一章 概 述

非离子表面活性剂，在水中不会解离成离子状态，而是呈聚氧乙烯醚链，即 $-(OCH_2CH_2)_n-$ 。链中的氧原子和羟基都有与水分子生成氢键的能力，使化合物具有水溶性。水溶性大小与聚氧乙烯醚基的多少有很大关系。一般说来，能使化合物有良好水溶性， n 数约为5~10。若在分子中有一个羟基，例如，用甘油和蔗糖制取的非离子表面活性剂，就有这种效能。

第一节 沿 革

非离子表面活性剂起始于20世纪30年代。第一个非离子表面活性剂由德国学者C.肖勒(C. Schüller)发现，并首次于1930年11月27日发表德国专利，实为聚乙二醇和油酸的缩合产物。1937年美国合成NiNol洗剂。1939年美国Shcretle和Wotter合成了RPE非离子烷醇聚醚类活性剂。随后，在1940年人们又开发了Igepal类(烷基酚聚氧乙烯醚)表面活性剂。1954年美国Wyandotte公司开发了Pluronic聚醚类表面活性剂。1959年Witro Chemical公司开发了TE-RGITOL XD和XH直链脂肪醇聚氧乙烯醚产品。同时，在50年代到60年代之间，人们相继开发了多元醇类非离子表面活性剂。

随着石油化学工业的发展，环氧乙烷供应大量增加，聚氧乙烯型非离子表面活性剂的生产得到了迅速发展。50年代进入民用市场。60年代，人们对非离子表面活性剂的制造方

法，反应机理以及产品的基本性能进行了深入研究，为非离子表面活性剂的大量发展奠定了基础。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。1980年世界上非离子表面活性剂产量达到320万吨，与阴离子表面活性剂产量相等，各占表面活性剂总产量的40%。预计今后非离子表面活性剂还将进一步发展。

国内1958年开始生产非离子表面活性剂，主要品种为脂肪醇聚氧乙烯醇，用作纺织助剂。1958至1968年间非离子表面活性剂品种为90多种。1968至1978年间，我国石油工业发展很快，需大量石油破乳剂，相继兴建了20几个裂解法生产环氧乙烷和环氧丙烷的工厂，主要生产聚醚类石油破乳剂。目前，国内非离子表面活性剂生产能力为2.5万吨/年，品种约为60多种，尚处于发展初期阶段。

第二节 非离子表面活性剂的分子 结构与分类

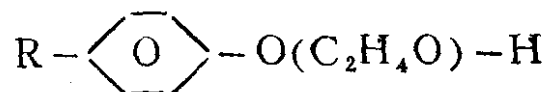
非离子表面活性剂，是具有两亲结构的分子，一是亲水基团，二是疏水基团。疏水基原料是具有活泼氢原子的疏水化合物，如高碳脂肪醇、脂肪酸、高碳脂肪胺、脂肪酰胺等物质。目前使用量最大的是高碳脂肪醇。亲水基原料有环氧乙烷、聚乙二醇、多元醇、氨基醇等物质。

非离子表面活性剂品种很多，大体可分为三类。

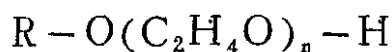
1. 聚氧乙烯非离子表面活性剂

按照疏水基原料不同，大体有如下七个系列：

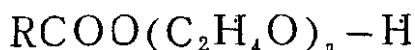
(1) 聚氧乙烯醚烷基酚



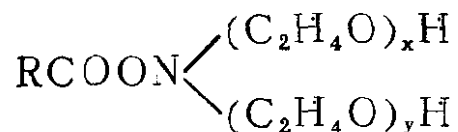
(2) 聚氧乙烯脂肪醇



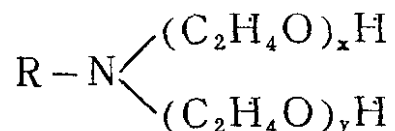
(3) 聚氧乙烯脂肪酸



(4) 聚氧乙烯酰胺



(5) 聚氧乙烯脂肪胺



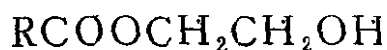
(6) 吐温系非离子表面活性剂

(7) 其它聚氧乙烯系非离子表面活性剂

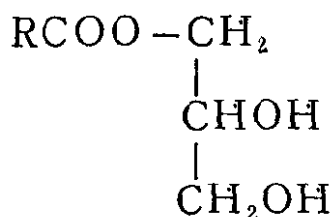
2. 多元醇系非离子表面活性剂

多元醇型非离子表面活性剂，是采用乙二醇、甘油、季戊四醇、山梨醇、蔗糖等多元醇分子为亲水基，接上脂肪酸一类的疏水基，这样构成活性物，具有多个羟基。根据亲水基不同，大体分如下六类：

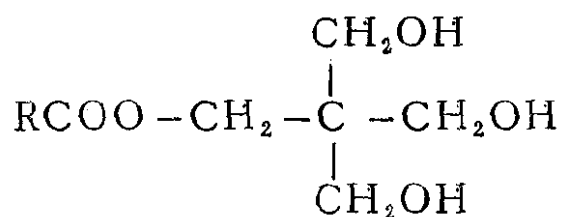
(1) 脂肪酸乙二醇酯



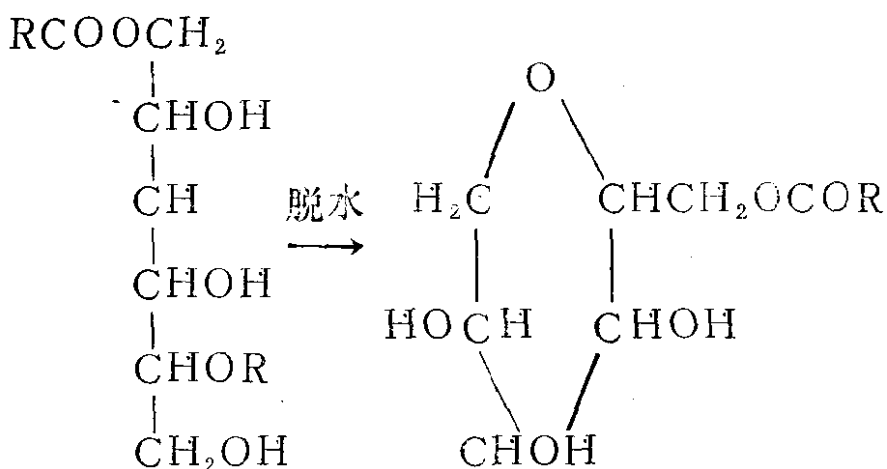
(2) 脂肪酸单甘油酯



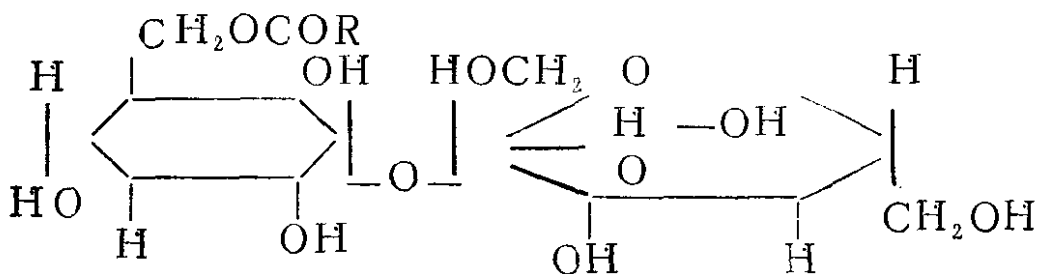
(3) 季戊四醇（和丁四醇）的脂肪酯



(4) 失水山梨醇 (或称山梨醇酐) 脂肪酸酯



(5) 蔗糖脂肪酸酯



(6) 其它多元醇的脂肪酸酯

3. 环氧乙烷和环氧丙烷嵌段共聚物——聚醚

这类表面活性剂的产品品种很多,其中以Pluronic系列产品应用较为普遍。它是以丙二醇为起始剂,环氧乙烷和环氧丙烷进行嵌段:共聚的产物其产品结构式为 $\text{HO}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_a-(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_b(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_c\text{H}$ 。

第三节 非离子表面活性剂前景

近5年来,为适应世界经济形势变化的需要,国外发达国家通过调整化工行业的产业结构,正在朝着精细化工发展方向转化。1985年西德精细化工在整个化学工业中的比重已达53%,日本和美国亦都超过50%。目前且仍在继续发展,从而使精细化工行业的地位在整个化学工业中日益重要。

根据国内专家论断：今后十几年里，工业表面活性剂的发展是化学工业精细化工领域中的一大支柱。而非离子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 and 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。在国民经济中，具有增加产量、降低消耗、节约能源、提高产量等关键作用。因此，开发非离子表面活性新产品是当务之急。

第二章 环氧乙烷

第一节 环氧乙烷的性质

一、物理性质

环氧乙烷的分子式为 C_2H_4O ，分子量为44.05，是带有乙醚气味的无色透明液体，能与水按任何比例混合。它易燃、易爆，在空气中的爆炸范围为3%~100%。

环氧乙烷的某些物理化学常数如下：

沸点 (101.325kPa)	10.7℃
凝固点	-111.3℃
熔点	-112.51℃
闪点 (开杯)	< -18℃
自燃温度 (101.325kPa)	591℃
着火温度 (101.325kPa空气中)	429℃
20℃下的蒸汽压	1095mmHg
临介温度	195.8℃
临介压力 (101.325kPa)	71
密度 (20℃)	0.8697
比重 (d_4^{20})	0.8711
粘度 (0℃)	0.032Pa·s
折光率 (7℃)	1.3597
生成热 (25℃, 101.325kPa)	71.06kJmol ⁻¹
蒸汽	17kcal/mol
燃烧热(25℃101.325kPa)	1306.46kJ·mol ⁻¹
溶解热(101.325kPa)	6.27kJ·mol ⁻¹

聚合热 (液态).....	83.60kJ·mol ⁻¹
分解热 (气态).....	83.60kJ·mol ⁻¹
比热 (液态)	0.466cal/g·°C
(气态,34°C,101.325kPa).....	0.262cal/g·°C
蒸气压 107°C.....	87.99kPa
30°C.....	207.98kPa
50°C.....	395.57kPa
109°C.....	1695.86kPa

在10°C时, 1kg液态环氧乙烷的体积约为1.12l。根据满载容积规定, 1kg液化环氧乙烷应占有1.3l的容积。

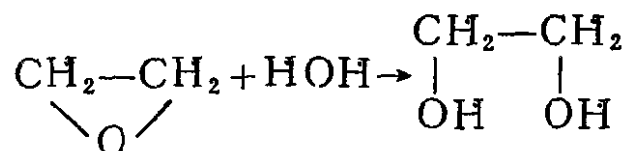
二、化学性质

环氧乙烷具有三节环结构、易破裂而极易发生各种化学反应。

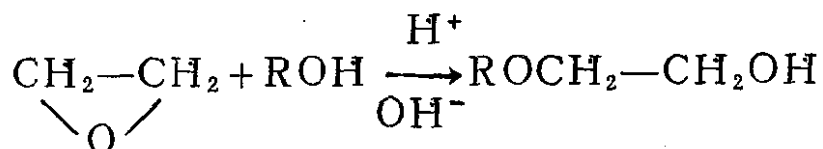
1. 亲核开环反应

这是环氧乙烷最重要的一类化学反应, 环氧乙烷可同具有活性氢的物质反应。例如:

(1) 与水反应。环氧乙烷与水反应生成乙二醇

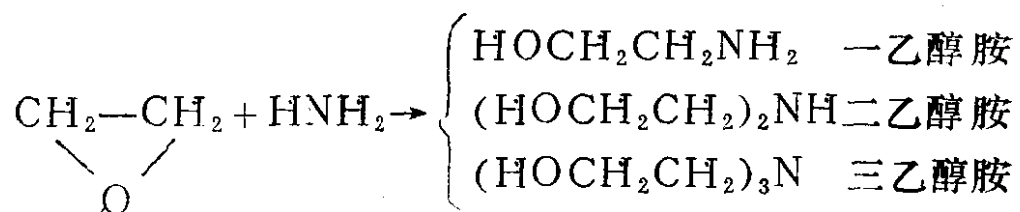


(2) 与醇反应。环氧乙烷在酸性或碱性介质中与醇进行反应生成醇的乙二醇醚

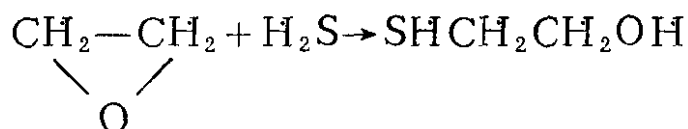
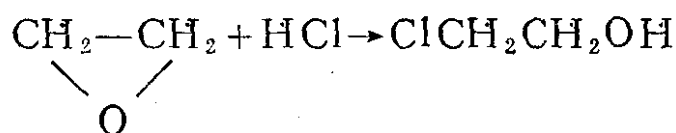


式中R为烷基, 如甲基、乙基……长链烷基。低碳醇的醚是很好的溶剂, 高碳醇聚氧乙烷为非离子表面活性剂。

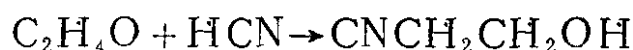
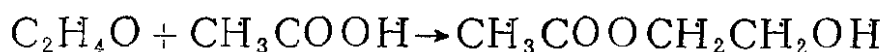
(3) 与氨反应。环氧乙烷与氨反应生成氨基醇



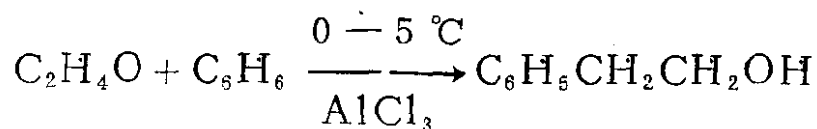
(4) 与无机酸反应



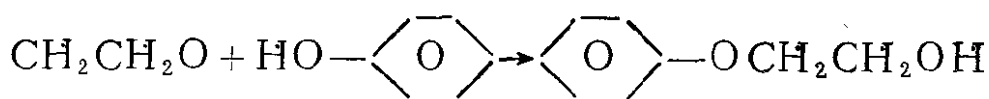
(5) 与有机酸反应



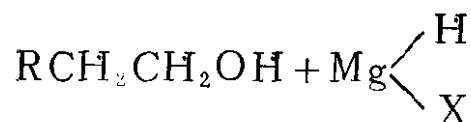
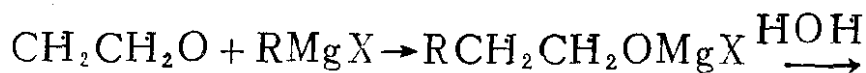
(6) 与苯反应



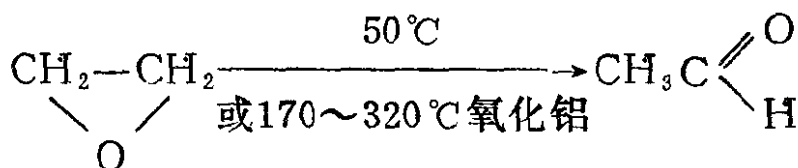
(7) 与苯酚反应



(8) 与格林尼亚试剂反应。反应产物水解得伯醇



2. 异构化反应, 生成乙醛

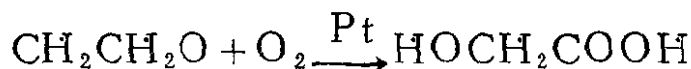


3. 氧化反应

环氧乙烷在高温下发生深度氧化反应

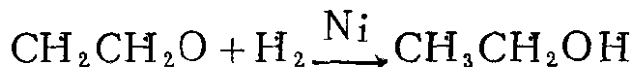


当有铂存在时，将氧气通过环氧乙烷水溶液，得到羟基乙酸。



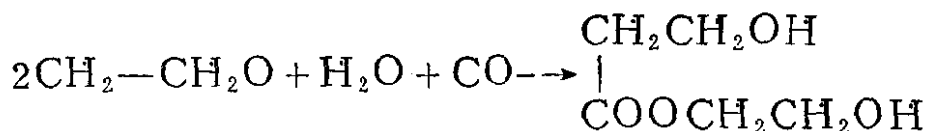
4. 还原反应

有镍存在时，环氧乙烷加氢生成乙醇



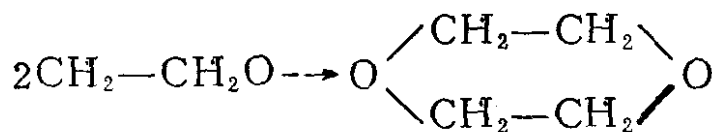
5. 羰基化反应

有钴催化剂时，在70℃和100个大气压下，环氧乙烷和一氧化碳水反应，生成羟基丙酸乙二醇酯



6. 聚合反应

在催化剂作用下，环氧乙烷能发生自聚



三、爆炸性

液态的环氧乙烷对爆炸剂是稳定的，但是在常压下将赤热的白金丝加入到100%的环氧乙烷蒸气中时，会立即引起爆炸分解。把环氧乙烷加热到571℃时、甚至在没有空气时，也会引起爆炸。这时环氧乙烷分解生成氧、甲烷、乙烷、乙

烯、一氧化碳和二氧化碳。

为了防止环氧乙烷爆炸，通常采用稀释剂来稀释它的蒸汽，以使环氧乙烷浓度控制在爆炸极限以下：

稀 释 剂	爆 炸 浓 度 下 限 (%)
氢 气	75
氮 气	75
二氧化碳	82
甲 烷	85
乙 烷	93
丙 烷	95
丁 烷	97

在环氧乙烷蒸汽和氮气混合物中，当环氧乙烷含量低于95%时，就不会发生爆炸。实际上，为了安全起见，环氧乙烷在氮气中含量还应低于10%，也就是不超过65%。混合物严禁含有空气，因为空气存在时，环氧乙烷爆炸浓度大大降低。所以在工业生产中对环氧乙烷容器，须先排走空气，再用氮气清扫，仔细排除其中空气，以确保安全生产。

四、生理性质

环氧乙烷的毒性并不高。对于鼠类 L_p 剂量为0.33g/kg。但是，人类长期处于低浓度环氧乙烷环境中，会麻痹嗅觉器官，以致引起恶心和呕吐，同时可能伴有头痛、呼吸困难、腹泻、血液组成改变以及失眠等现象。高浓度的环氧乙烷蒸汽会刺激鼻、喉咙和眼睛，并可能引起肺水肿。按美国工业卫生规定，8h正常工作日的环氧乙烷的浓度 $<50\text{ppm}$ 。对于干燥的皮肤来说，无水的环氧乙烷是不起作用的，含40%~80%环氧乙烷水溶液会引起湿疹或灼伤。环氧乙烷液体及其溶液如碰到眼睛，应立即用大量水冲洗，然后请医生诊治。