

化学品实用技术丛书

表面 活性剂

合成技术

BIAOMIANHUOXINGJI
HECHENGJISHU

吕彤◎编

Chemicals



中国纺织出版社

化学品实用技术丛书■

表面活性剂

iao mian huo xing ji

合成技术

he cheng ji shu

吕彤/编



中国纺织出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了表面活性剂的合成技术,主要包括:表面活性剂主要品种及其原料的生产技术;阴离子型、阳离子型、非离子型和两性表面活性剂及特殊表面活性剂的合成路线和技术;绿色表面活性剂和国内外限制、禁用的表面活性剂品种;表面活性剂混合物的分离、定性和定量分析的方法及各种类型表面活性剂的红外光谱特征。本书注重基础理论和实际应用相结合,对表面活性剂有关的物理化学基础理论和应用性能也作了论述。

本书可供化学、化工、材料及相关学科的研发、应用和生产技术人员使用,也可供高等院校相关专业师生参考或作为教材使用。

图书在版编目(CIP)数据

表面活性剂合成技术/吕彤编. —北京:中国纺织出版社, 2009. 5

(化学品实用技术丛书)

ISBN 978-7-5064-5538-1

I. 表… II. 吕… III. 表面活性剂—合成 IV. TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 028233 号

策划编辑:贾 超 秦丹红 责任编辑:郭 强 特约编辑:李秀梅
责任校对:陈 红 责任设计:李 然 责任印制:何 艳

中国纺织出版社出版发行

地址:北京东直门南大街 6 号 邮政编码:100027

邮购电话:010-64168110 传真:010-64168231

<http://www.c-textilep.com>

E-mail:faxing @ c-textilep.com

三河市华丰印刷厂印刷 三河永成装订厂装订

各地新华书店经销

2009 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

开本:880×1230 1/32 印张:16.875

字数:384 千字 定价:39.80 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

前言

随着世界经济的发展和科学技术领域的开拓,国内外加快了对表面活性剂的研制及生产,其产量和品种增长迅速。应用领域已从家用洗涤用品、工业与公共设施清洗用品拓展到国民经济的一些重要部门,如石油、纺织、食品、农业、环境以及新材料、能源、农药、医药与生命科学等高新技术领域。国内高等院校的相关专业均开设了此课程。国内外关于表面活性剂类的专业书籍有几十种,其中涉及应用化学和物理化学方面的内容较多,而全面介绍表面活性剂合成技术的较少。为此,本书系统地介绍了表面活性剂的合成技术,主要内容包括:表面活性剂主要品种及其原料的生产技术,如高级烯烃、烷基苯、脂肪醇、脂肪胺及脂肪酸的生产以及磺化工艺和乙氧基化技术;新型表面活性剂的研究与开发,主要品种有烷基多苷、醇醚羧酸盐、脂肪酸甲酯磺酸盐及 Gemini(双子型)表面活性剂等。本书注重基础理论和实际应用相结合,介绍了一些新型表面活性剂的研发成果,祈盼对从事表面活性剂合成工作的读者能有所借鉴,同时为教学和科研提供参考。

本书共分十一章。第一章简要介绍了表面活性剂的基础知识;第二~第九章分别介绍了表面活性剂原料的生产技术,以及阴离子型、阳离子型、非离子型及两性表面活性剂和特殊表面活性剂的合成路线和技术,并以独立章节简要介绍了生物表面活性剂及 Gemini 表面活性剂的合成路线和基本方法;第十章介绍了目前属于绿色化学要求的表面活性剂和国内外限制、禁用的表面活性剂品种;第十一章系统地介绍了对表面活性剂混合物的分离、定性和定量分析的方法,并对各类表面活性剂的红外光谱的特征进行了较为完整的介绍,力求满足读者在实际工作中的需要。

本书在编写过程中参阅了 M. J. Rosen 编著的 *Surfactants and Inter-*

Phenomena, D. Attwood 和 A. T. Florence 编著的 *Surfactant Systems: Their Chemistry, Pharmacy and Biology*, M. J. Schick 主编的 *Surfactant Science Series*, 赵国玺编著的《表面活性剂物理化学》, 李宗石、刘平芹、徐明新编写的《表面活性剂合成与工艺》以及附于每章后的主要参考文献。

本书的编写得到张玉亭教授、吴赞敏教授和解如阜教授的热情帮助, 他们提供了许多相关内容, 为本书增色添光, 在这里表示衷心感谢。此外, 还要感谢硕士研究生韩薇、孙华叶和杜开封三位同学的热情帮助, 使得本书能够顺利出版。

限于编者的水平和时间仓促, 书中不足和疏漏在所难免, 真诚祈盼读者和专家不吝指正, 以期再版时予以修正。

吕彤

2009 年 1 月

目录

第一章 表面活性剂概论	1
第一节 表面活性剂的分子结构与分类 / 1	
一、表面活性剂的分子结构 / 1	
二、表面活性剂的分类 / 2	
第二节 表面活性剂在溶液中的状态和性质 / 9	
一、表面活性剂在界面上的吸附 / 9	
二、表面活性剂溶液的性质与胶团的形成及结构 / 20	
第三节 表面活性剂的结构与性能的关系 / 29	
一、表面活性剂的亲水—亲油平衡 / 30	
二、表面活性剂亲水基和亲油基对性能的影响 / 37	
参考文献 / 42	
第二章 表面活性剂疏水基原料的制备	43
第一节 长碳链正构烷烃 / 43	
一、分子筛吸脱法 / 43	
二、尿素络合法 / 47	
第二节 高碳烯烃 / 49	
一、直链 α -烯烃 / 50	
二、直链内烯烃 / 59	
第三节 脂肪醇 / 64	
一、羰基合成醇 / 64	
二、齐格勒合成醇 / 69	

- 三、正构烷烃氧化制取直链伯醇 / 71
- 四、脂肪酸、脂肪酸酯还原生产高碳醇 / 72
- 五、脂肪醇合成路线的比较 / 77
- 六、合成高碳醇的其他方法 / 78

第四节 长碳链烷基苯的合成 / 80

- 一、催化剂 / 80
- 二、烯烃烷基化的反应历程 / 81
- 三、烷基化反应的影响因素 / 83
- 四、长链烷基苯的生产 / 84

第五节 长碳链烷基酚的合成 / 91

- 一、以长链烯烃作为烷基化剂用三氟化硼催化合成烷基酚 / 92
- 二、以脂肪醇作为烷基化剂用 Al_2O_3 — AlCl_3 催化合成长链烷基酚 / 92
- 三、其他催化剂在烷基酚合成中的应用 / 93

第六节 脂肪酸 / 94

- 一、油脂中脂肪酸的组成 / 95
- 二、其他天然羧酸的组成 / 96
- 三、油脂水解 / 96
- 四、合成脂肪酸 / 100

参考文献 / 101

第三章 阴离子型表面活性剂 103

第一节 概 述 / 103

第二节 烷基苯磺酸钠 / 104

- 一、烷基苯磺酸钠的结构和性能的关系 / 104

二、芳烃磺化的机理 / 105	
三、芳烃磺化的影响因素 / 106	
四、硫酸磺化工艺 / 110	
五、三氧化硫磺化工艺 / 113	
六、烷基苯磺酸的中和 / 123	
七、其他烷基苯磺酸的合成 / 126	
第三节 α-烯烃磺酸盐 / 129	
一、 α -烯烃磺酸盐的性能 / 129	
二、 α -烯烃磺酸盐的合成原理 / 130	
三、 α -烯烃磺酸盐合成工艺条件的选择 / 132	
第四节 烷基磺酸盐 / 135	
一、烷基磺酸盐的性能 / 135	
二、烷基磺酸盐的制备 / 136	
三、制取烷基磺酸盐的其他方法 / 141	
第五节 琥珀酸酯磺酸盐 / 142	
一、结构性能关系 / 143	
二、合成工艺 / 144	
第六节 高级脂肪酰胺磺酸盐 / 150	
一、结构与性能 / 150	
二、合成工艺 / 150	
三、 N -油酰基- N -甲基牛磺酸钠的 合成实例 / 152	
第七节 高级脂肪酸酯 α-磺酸钠 / 153	
一、结构与性能的关系 / 154	
二、 α -磺基脂肪酸甲酯的合成 / 155	
三、影响反应的因素 / 160	

四、MES 的优点与不足 / 161	
第八节 其他磺酸盐类表面活性剂 / 162	
一、石油磺酸盐 / 162	
二、木质素磺酸盐 / 168	
三、萘系磺酸甲醛缩合物 / 171	
四、烷基萘磺酸钠 / 173	
第九节 硫酸酯盐类表面活性剂 / 175	
一、硫酸酯盐表面活性剂的特性及用途 / 176	
二、硫酸化试剂 / 176	
三、脂肪醇硫酸酯盐及脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸酯盐 / 181	
四、硫酸化油、硫酸化脂肪酸、低碳醇酯及硫酸化脂肪酸 / 186	
五、仲烷基硫酸钠的生产 / 188	
第十节 羧酸盐类表面活性剂 / 190	
一、制皂工业对油脂选择要求 / 190	
二、皂类表面活性剂 / 193	
三、疏水基通过中间键与羧基连接的表面活性剂 / 197	
第十一节 磷酸酯（盐）类阴离子型表面活性剂 / 201	
一、磷酸酯盐类阴离子型表面活性剂的特性 / 202	
二、磷酸酯的合成 / 206	
参考文献 / 210	
第四章 阳离子型表面活性剂	212
第一节 概述 / 212	

第二节	阳离子型表面活性剂的原料 / 213
一、	脂肪伯胺的制备 / 214
二、	脂肪仲胺的制备 / 215
三、	脂肪叔胺的制备 / 216
第三节	脂肪铵盐和季铵盐 / 219
一、	脂肪铵盐的合成及性能 / 219
二、	季铵盐的结构与性质 / 220
三、	季铵盐的合成 / 222
第四节	直接连接型阳离子型表面活性剂 / 224
一、	季铵盐类 / 224
二、	其他直接连接型阳离子型表面活性剂 / 229
第五节	间接连接型阳离子型表面活性剂 / 231
一、	酰氨基铵盐的合成 / 231
二、	含醚基铵盐的合成 / 237
三、	含酯基铵盐的合成 / 241
第六节	杂环类阳离子型表面活性剂 / 243
一、	咪唑啉季铵盐的合成 / 243
二、	吡啶季铵盐的合成 / 247
	参考文献 / 259
第五章	非离子型表面活性剂 261
第一节	概述 / 261
第二节	非离子型表面活性剂的性质 / 263
一、	水溶性 / 263
二、	浊点 / 264
三、	表面张力及临界胶束浓度 / 266

- 四、起泡性 / 266
- 五、润湿性 / 267
- 六、洗涤性 / 267
- 七、生物作用 / 268
- 第三节 环氧乙烷加成聚合反应的机理 / 268
 - 一、碱催化环氧乙烷的开环反应 / 269
 - 二、酸催化环氧乙烷的开环反应 / 272
 - 三、环氧乙烷加成物的聚合度 / 273
 - 四、影响乙烯基化反应的因素 / 275
- 第四节 脂肪醇聚氧乙烯醚 / 277
 - 一、脂肪醇聚氧乙烯醚的物理形态 / 278
 - 二、脂肪醇聚氧乙烯醚的生产 / 278
 - 三、匀质醇醚的合成 / 280
- 第五节 烷基酚聚氧乙烯醚 / 281
 - 一、合成原理 / 281
 - 二、合成工艺 / 282
 - 三、其他取代酚醚表面活性剂 / 283
- 第六节 脂肪酸聚氧乙烯酯 / 284
 - 一、合成原理 / 284
 - 二、合成工艺 / 286
 - 三、其他制备脂肪酸聚氧乙烯酯的方法 / 286
- 第七节 脂肪酸多元醇酯 / 287
 - 一、脂肪酸甘油酯的合成 / 287
 - 二、失水山梨醇脂肪酸酯的合成 / 290
 - 三、糖酯及烷基多糖苷的合成 / 293
 - 四、多元醇酯聚氧乙烯醚的合成 / 302

第八节 聚氧乙烯烷基胺 / 304

- 一、聚氧乙烯烷基胺的结构与特征 / 304
- 二、合成反应 / 305

第九节 烷醇酰胺及聚氧乙烯脂肪酰胺 / 306

- 一、烷醇酰胺 / 306
- 二、聚氧乙烯脂肪酰胺 / 310

第十节 聚醚 / 311

- 一、聚醚的分类 / 312
- 二、起始剂 / 312
- 三、催化剂 / 313
- 四、整嵌型聚醚 / 314
- 五、杂嵌型聚醚 / 318
- 六、全杂型嵌段聚醚 / 321

参考文献 / 324

第六章 两性表面活性剂 326

第一节 概述 / 326

- 一、两性表面活性剂的定义 / 326
- 二、两性表面活性剂的分类 / 326

第二节 两性表面活性剂的一般性质 / 329

- 一、两性表面活性剂的酸碱性和等电点 / 329
- 二、两性表面活性剂的有关性质 / 330

第三节 甜菜碱型两性表面活性剂 / 331

- 一、*N*-烷基取代的羧酸型甜菜碱系两性表面活性剂的合成 / 332
- 二、*N*-酰胺基取代的羧酸型甜菜碱系两性

表面活性剂的合成 / 333

三、*N*-长碳链烷氧基取代的羧酸型甜菜碱系
两性表面活性剂的合成 / 334

四、磺酸甜菜碱的合成 / 335

五、硫酸酯型甜菜碱系的合成 / 338

六、磷酸酯甜菜碱的合成 / 340

第四节 氨基酸型两性表面活性剂 / 342

一、羧酸型 α -亚氨基乙酸系的合成 / 342

二、羧酸型 β -氨基丙酸系的合成 / 344

三、氨基磺酸系的合成 / 346

四、氨基硫酸酯系的合成 / 346

第五节 咪唑啉型两性表面活性剂 / 347

一、咪唑啉羧酸系的合成 / 347

二、咪唑啉磺酸系的合成 / 349

三、咪唑啉硫酸酯、磷酸酯系的合成 / 349

四、咪唑啉型两性表面活性剂的结构 / 350

参考文献 / 351

第七章 特种表面活性剂 353

第一节 概述 / 353

第二节 含氟表面活性剂 / 353

一、含氟表面活性剂的结构与性能 / 353

二、含氟表面活性剂的合成 / 356

第三节 含硅表面活性剂 / 365

一、含硅表面活性剂结构与性能的关系 / 366

二、含硅表面活性剂疏水链的合成 / 367

三、含硅表面活性剂的合成 / 372	
第四节 含硼表面活性剂 / 378	
一、含硼表面活性剂的结构与性能 / 378	
二、含硼表面活性剂的合成 / 380	
第五节 冠醚型表面活性剂 / 384	
一、冠醚型表面活性剂的结构与性能 / 384	
二、冠醚型表面活性剂的合成 / 387	
参考文献 / 392	
第八章 Gemini 表面活性剂	394
第一节 概述 / 394	
一、Gemini 表面活性剂的定义 / 394	
二、Gemini 表面活性剂的分类 / 395	
三、Gemini 表面活性剂在水溶液中的状态 / 397	
四、Gemini 表面活性剂的物理、化学性质 / 398	
第二节 Gemini 型表面活性剂的合成 / 402	
一、阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成 / 402	
二、阳离子型 Gemini 表面活性剂的合成 / 406	
三、非离子型 Gemini 表面活性剂的合成 / 408	
四、两性 Gemini 表面活性剂的合成 / 409	
五、不对称 Gemini 表面活性剂的合成 / 411	
参考文献 / 413	
第九章 生物表面活性剂	416
第一节 概述 / 416	
一、生物表面活性剂的定义 / 416	

二、生物表面活性剂的分类与结构 / 417	
第二节 脂肽类表面活性剂 / 422	
一、表面活性素 / 422	
二、脂肽类表面活性剂的结构 / 423	
三、表面活性素的性质 / 425	
第三节 脂肽类表面活性剂的生物合成 / 426	
第四节 生物表面活性素的应用 / 430	
一、食品工业中的应用 / 430	
二、医疗中的应用 / 431	
三、石油工业中的应用 / 431	
四、环境工程中的应用 / 432	
五、其他方面的应用 / 432	
参考文献 / 433	
第十章 表面活性剂的环境保护	436
第一节 概述 / 436	
第二节 表面活性剂的结构与生物降解性 / 441	
一、阴离子型表面活性剂的生物降解性 / 441	
二、非离子型表面活性剂的生物降解性 / 442	
三、阳离子型表面活性剂的生物降解性 / 445	
四、两性表面活性剂的生物降解性 / 446	
第三节 环保型表面活性剂的开发与应用 / 446	
一、非离子型表面活性剂 / 446	
二、阴离子型表面活性剂 / 448	
三、阳离子型表面活性剂 / 449	
四、精练剂 / 454	
五、氧漂稳定剂 / 454	

参考文献 / 456

第十一章 表面活性剂的分离与分析 458

第一节 概述 / 458

第二节 表面活性剂混合物的分离 / 459

一、柱色谱分离技术 / 459

二、离子交换色谱分离 / 463

三、薄层色谱分离技术 / 466

第三节 表面活性剂的定性分析 / 472

一、表面活性剂元素的定性分析 / 472

二、表面活性剂类型的定性分析 / 478

第四节 表面活性剂的定量分析 / 481

一、表面活性剂元素的定量分析 / 481

二、表面活性剂组分活剂组分的定量分析 / 490

第五节 表面活性剂水溶液的性能测试 / 493

一、表面活性剂表面张力的测定 / 493

二、表面活性剂润湿性的测定 / 498

三、表面活性剂起泡性与稳泡性能的测定 / 502

四、表面活性剂增溶性的测定 / 502

五、表面活性剂乳化性能的测定 / 503

六、表面活性剂分散能力的测定 / 504

第六节 表面活性剂的红外光谱分析 / 505

一、阴离子型表面活性剂的红外光谱 / 505

二、阳离子型表面活性剂的红外光谱 / 510

三、非离子型表面活性剂的红外光谱 / 514

四、两性表面活性剂的红外光谱 / 518

参考文献 / 520

第一章

表面活性剂概论

第一节 表面活性剂的分子结构与分类

表面活性剂是这样一类物质,当溶液中含有很少量这类物质时,能极大地降低溶液的表面(及界面)张力,改变体系的界面状态,从而产生润湿、乳化、起泡、加溶等一系列作用。表面活性剂具有这样的性质是与其特殊的分子结构密切相关的。

一、表面活性剂的分子结构

表面活性剂分子是两亲分子(amphipathic molecules),即分子的一端是极性的亲水基团,而另一端是非极性的亲油(憎水)基团(也称为亲油疏水基团)。如十二烷基硫酸钠,其亲水基团是 $-\text{OSO}_3\text{Na}$,而憎水基团为十二烷基,如图 1-1 所示。通常,亲水基团称为亲水头(hydrophilic head),用“○”表示,而憎水基团称为憎水尾(hydrophobic tail),用“—”表示,因此表面活性剂分子可以表示为 $-\text{O}$ 。至于那些含聚氧乙烯类非离子表面活性剂如 $\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{H}$,由于亲水头为聚氧乙烯基这样的长链基团,故表示为 $-\text{O}$ 。

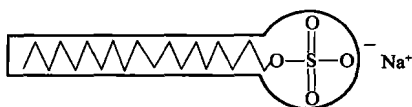


图 1-1 表面活性剂分子结构示意图