

表面活性剂

海市科学技术編譯館

表 面 活 性 剂

上海市科学技术編譯館編

*

上海市科学技术編譯館出版

(上海南昌路59号)

商务印书館上海厂印刷 新华书店上海发行所发行

*

开本 787×1092 1/32 印張 4 1/2 字数 140,000

1965 年 6 月第 1 版 1965 年 6 月第 1 次印刷

印数 1—3,000

编号 15·284 定价(科七) 0.65 元

前 言

本專輯收集了國外有關表面活性劑的製造、應用和分析方面的文章，其中除涉及常用的幾類陰離子型和非離子型表面活性劑之外，還收集了有關以高分子物質等作為表面活性劑的報道。

本專輯在選題和組稿過程中得到程暄生先生的協助，在編輯過程中承蒙徐維鏘先生和阮松柏工程師的支持，對此謹表感謝。

編 者 64.12.

目 录

从合成化学的角度剖视表面活性剂.....	1
离子型表面活性剂.....	9
非离子型表面活性剂	47
高分子活性剂	98
有机磷表面活性剂简介.....	115
表面活性剂的仪器分析.....	120
国外乳化剂发展概况.....	134

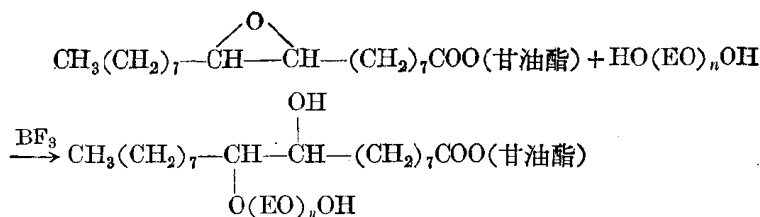
从合成化学的角度剖視表面活性剂

小田夏平

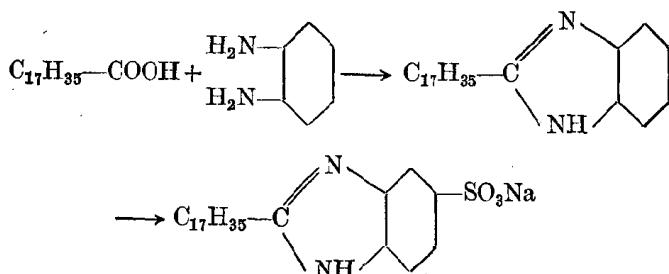
众所周知,表面活性剂是由疏水基团与亲水基团結合构成的。在其两部分之間存在着所謂亲水亲油平衡(HLB)。疏水基团一般是 $C_{12} \sim C_{16}$ 的烷烴鏈乃至烷基苯基。表面活性剂分为三类:亲水基为 $-\text{COONa}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$ 、 $-\text{OSO}_3\text{Na}$ 等属阴离子活性剂;銨盐系属阳离子活性剂;聚乙二醇乃至多元醇系属非离子活性剂,其組成多种多样。按疏水基团与亲水基团的化学結合方式,可分直接結合与間接結合两种。間接結合又可按其結合基团的不同而分为很多种类。因此,較简单的表面活性剂比染料和分子化合物的合成化学要容易得多。总而言之,表面活性剂的合成就在于用什么方法使疏水基团与亲水基团发生化学結合。

在合成化学上直接合成当然較简单,因此,大量使用的活性剂都是用直接合成法制造的。十二烷基苯磺酸盐、十二烷基硫酸盐、高級醇系非离子活性剂及壬基或辛基苯酚系非离子活性剂等已大量生产。这些都是通过直接硫酸化或环氧乙烷的直接加成聚合来合成的。在这些活性剂的合成方法中采用三氧化硫为硫酸化剂是較新的成就,但这在合成化学上并不新奇。对在合成化学上有意义的Reed的氯磺化反应、磺氧化反应、Strecker反应、利用丙基亚磺酸內酯来进行的, γ -丙基磺化及乙醚磺酸的縮合反应等各种方法都已作过研究,但由于这些方法的成本都較直接硫酸化法高,且用它并不能得到具有特殊性质的制品,因而无法用于实际生产。氧化乙烯的加成聚合反应已作为合成方法之一而肯定了下来;迄今还没有比这更好的方法。

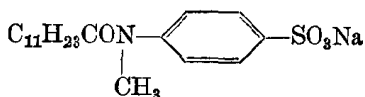
最近在非离子表面活性剂的合成上,发现了一种新方法^[1],即将大豆油之类的不飽和油脂环氧化,进而在 BF_3 催化剂存在下使其与聚乙二醇反应。



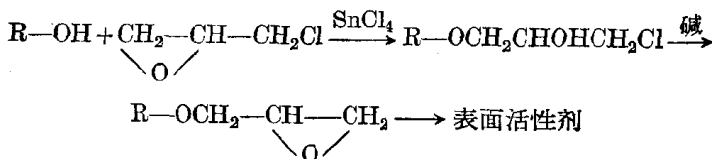
間接合成法,如前所述,工序繁多,制品的成本高,不适于大量生产,因此,这种間接合成法只限于在制造具有特殊性能的活性剂时(如 Igepon T 及 Ultravon 阴离子表面活性剂)才采用。Ultravon 是以邻次苯基二胺为結合基,按下列过程制造的:



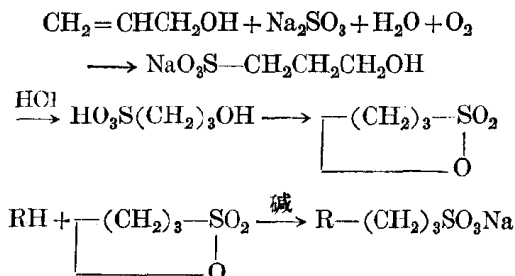
这种表面活性剂在以分散染料进行滌綸的高温染色时作为分散剂使用具有良好的性能。与 Igepon T 类似的具有下列结构的表面活性剂,也是以一甲基苯胺为結合基的間接法制成的。它在水中的溶解度較大。



此外还有用环氧氯丙烷与高級醇或烷基苯酚作用,使成为环氧丙烷烷基醚后再施以各种反应而制成的阴离子、阳离子及非离子表面活性剂。这些表面活性剂是以环氧氯丙烷为結合基的。



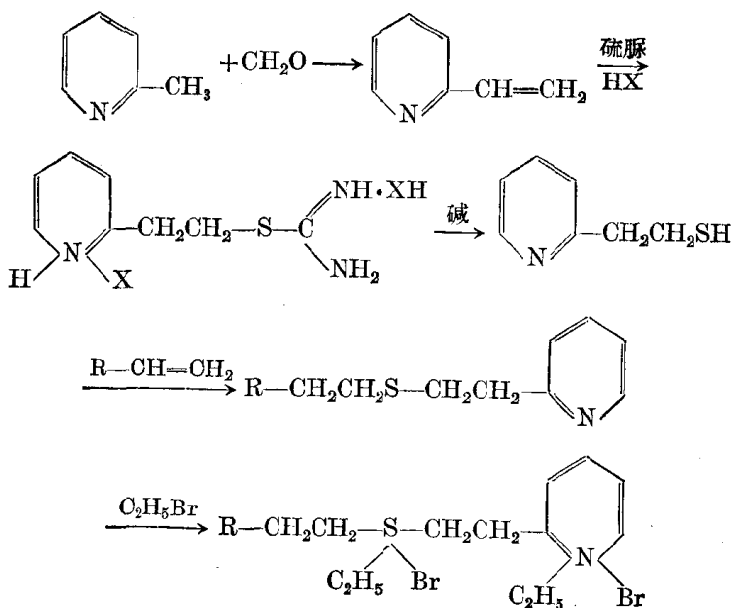
此外, 还有通过丙基亚磺酸丙酯用 γ -丙基磺化的方法合成的阴离子表面活性剂。这种活性剂是以烷基醇为结合基的。

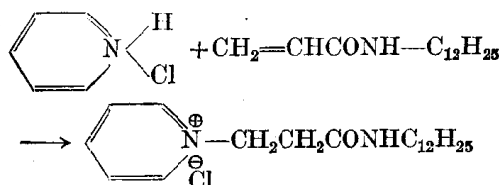


RH 是形成表面活性剂的疏水基团, 是醇、胺、苯酚系所具有的活性氢的成份。

这是通过适当的结合基使疏水基团与亲水基团间接结合以合成表面活性剂的方法。看来, 根据所用结合基种类的不同, 可获得多种多样的表面活性剂。这种方法在合成化学上也极有意义。

作者在研究室合成的下列新表面活性剂也是间接合成的。





如从合成化学的角度来剖視表面活性剂，則可归納为以下两个問題。

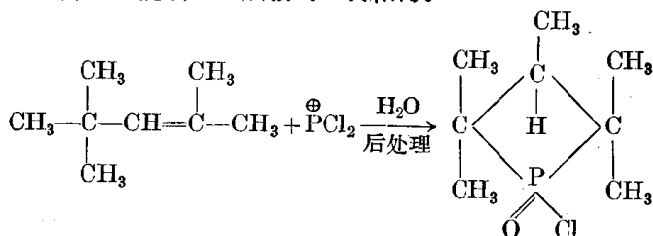
(1) 如上述，应用新的結合基或新的合成反应可以进行新型的表面活性剂的合成。即使是新型的，而結構也是新的，但如同已知的表面活性剂相比，并沒有什么特点，这种新型性就缺乏研究价值。必須先試行合成，而后再寻求其所具有的某些特点。

(2) 找出性能优异的实用表面活性剂原料的新合成法；或者对合成法加以改良。

利用 Ziegler 法合成高級醇的方法就是一例。即于三乙基鋁中适当地添加乙烯，以加成高分子量的三烷基鋁，而后用氧与之作用，便可制得高級醇。或者，用同法使亚硫酸与三乙基鋁作用，使成烷基亚磺酸，进而氧化成烷基磺化物。

当然，表面活性剂所存在的問題并不止以上两点，还有物理化学方面及应用上的許多問題。

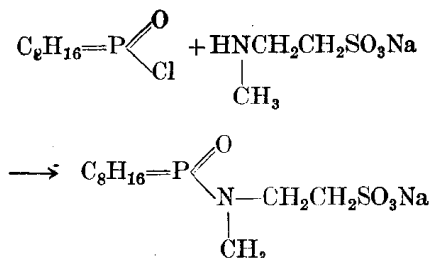
E. Jungermann^[2] 指出，用 $\text{PCl}_3-\text{AlCl}_3$ (即 P^+Cl_2) 与油酸或其他烯烴作用，易于制成双鍵的飽和含磷四环化合物。Jungermann 还就 2, 4, 4-三甲基戊烯-(2) 說明了生成物的正确結構。



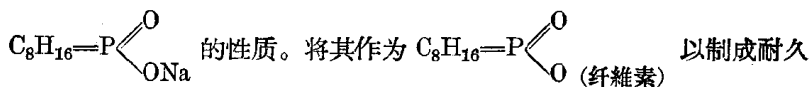
即，生成物 $\text{C}_8\text{H}_{16}=\text{P} \begin{smallmatrix} \text{O}^* \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ 具有活性氯。将亲水基团与这种氯結合是

* 原书 $\text{C}_8\text{H}_{16}-\text{P} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ 恐有誤——編者注

简单的。例如，用 N-甲基氨基乙磺酸钠与其结合，可制得如下的表面活性剂：



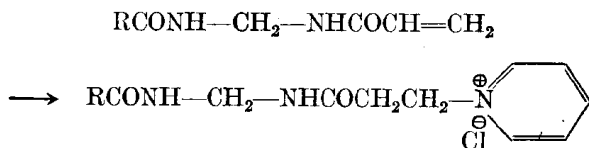
如使阳离子活性剂或非离子活性剂的亲水基团与其结合，则能合成各种新的表面活性剂。有必要研究一下将其直接皂化以作成



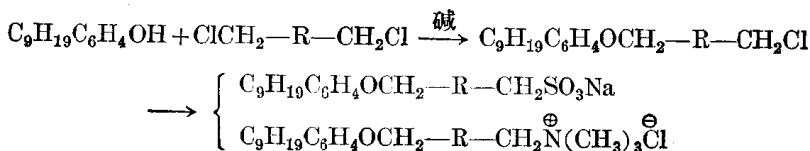
性憎水剂也是可能的。用疏水基的烯烃原料还可制得更多类型的表面活性剂。

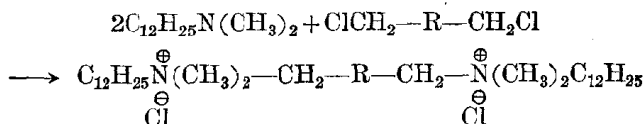
此外，S. Fujiki^[3]及 C. C. Price^[4]的研究开辟了由 N-乙烯季铵盐(吡啶盐)的聚合而合成具有阳离子活性的高分子活性剂的途径。

用 N. O. Brace^[5] 的研究还可合成如下的表面活性剂：

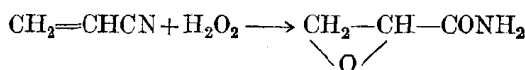


此外，用双氯甲基化的方法可以制造许多化合物。(例如二甲苯，均三甲苯，均四甲苯，二苯醚，二苯甲烷等)。由甲醛和盐酸与这些化合物作用而生成的双氯甲基化物可用 $\text{ClCH}_2-\text{R}-\text{CH}_2\text{Cl}$ 表示。由此可以看出如下表面活性剂的合成。

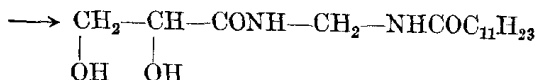
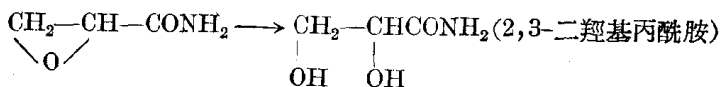
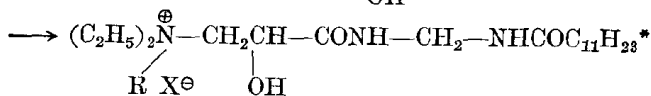
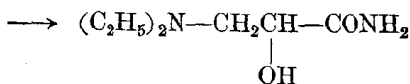
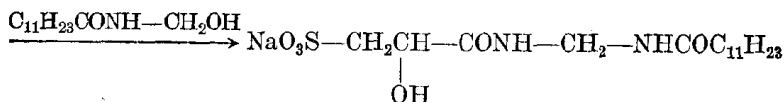
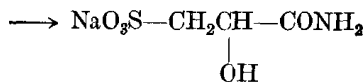
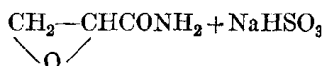




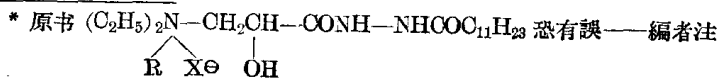
G B. Payne^[6] 发现：以过氧化氢与丙烯腈作用(pH=7.5)，能制得收率为65~70%的2,3-环氧丙酰胺。通过2,3-环氧丙酰胺可合成若干表面活性剂。

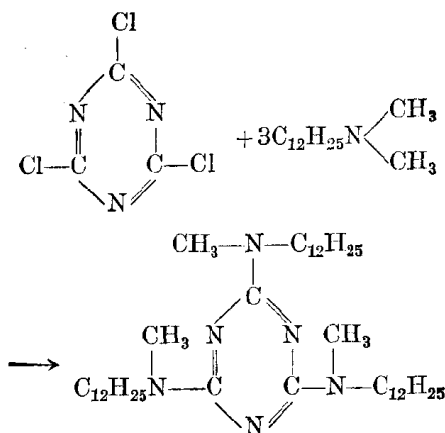


例如



E. Kober^[7] 在用氰尿酸氯与叔胺进行反应的研究中，得出如下的化合物，收率良好。





这种生成物及其反应本身有可能对新的表面活性剂的合成发生作用。

如所周知，氰尿酸氯具有活性氯。这三个氯能为各种有机基分阶段取代。如其有机基之一为染料母体，另一为棉布(纤维素)，则成反应性染料；如其有机基之一是亲水基，另一或两个是疏水基，则成表面活性剂。与氰尿酸氯极类似的是氯化磷酰。以氰尿酸氯与氯化磷酰相比，两者在遇醇或苯酚时成酯这点上是类似的，而且与胺的反应也类似。例如，乙撑亚胺与三分子氰尿酸氯的结合生成物与与氯化磷酰的结合生成物是同一类。在 Vilsmeier 反应中，一般使用氯化磷酰，而氰尿酸氯亦可用于这一反应^[8]。在异腈的合成反应中，氯化磷酰^[9]与氰尿酸氯^[10]同样都能使用。从这两种化合物的类似来看，如以疏水基取代氯化磷酰的三个反应性氯中的一个或两个，而以亲水基取代其余的两个或一个，则将合成以氯化磷酰为结合基的各种表面活性剂。如果保存一个或两个活性氯，则能制成反应性的表面活性剂(憎水剂、反应性染料)。Jungermann 的磷化烯炔也属于这一种。

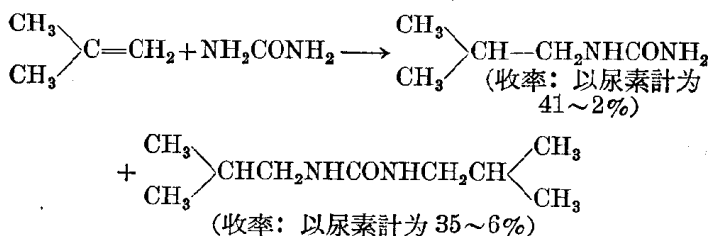
看来，在表面活性剂的合成上尚有許多沒有应用的新反应。但是，如前所述，从这些研究中总能合成出新的表面活性剂，问题就在于合成得的表面活性剂是否具有某种特性(如渗透力强，分散乳化力比过去优异，对纤维有特别的柔软效果等)。要了解它是否具有这些特性，除对合成品进

行实测外,别无他法。

是否有其他方法合成洗涤剂的重要原料——烷基苯,现在还不能作肯定的回答。

P. J. Bain^[11]认为,由 $C_6H_5SO_2Cl$ 加热能形成苯基游离基,从而使联苯、萘等苯化,收率良好。

A. M. Kuliev^[12]认为,以硫酸为催化剂,用异丁烯或其二聚物或三聚物与尿素反应,可制得 N-或 N, N'-二烷基尿素,收率极高。如将其皂化,能得相当的烷基胺。



这种反应应用三甲基乙烯、不对称的甲乙基乙烯等也能产生,但用第二烯烴则不能产生。

以上论述多半是些想法,是作者从合成化学角度来期望表面活性剂。

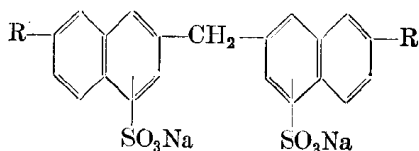
参 考 文 献

- [1] Angew. Chem. **74** 230 (1962)
- [2] E. Jungermann, J. Org. Chem. **26** 4182 (1961); **27** 606 (1962); **27** 1833 (1962)
- [3] S. Fujiki, 日化 **81** 1612 (1960)
- [4] C. O. Price, J. Am. Chem. Soc. **84** 578 (1962)
- [5] N. O. Brace, J. Org. Chem. **26** 5176 (1961)
- [6] G. B. Payne, J. Org. Chem. **26** 651 (1961)
- [7] E. Kober, J. Org. Chem. **27** 2509 (1962)
- [8] 著者研究(未发表)
- [9] I. Ugi, Chem. Ber. **93** 246 (1960)
- [10] R. Wittmann, Angew. Chem. **73** 219 (1961)
- [11] P. J. Bain, Proc. Chem. Soc. **1962** 186
- [12] A. M. Kuliev, C. A. **53** 18860 (1959)

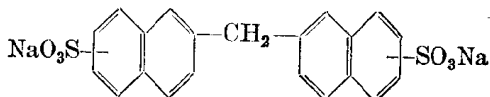
[許大欣譯自《日本有機合成化学協会誌》, Vol. 21, 1:37~40 (1963)]

(11) 烷基芳基醚硫酸酯盐 $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{SO}_3\text{Na}$

(12) 烷基芳基磺酸的甲醛缩合物



(13) 萘磺酸的甲醛缩合物



(14) 烷基苯基咪唑磺酸盐 $R-\text{C} \begin{array}{l} \text{NH} \\ \text{N} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$

(15) 木质素磺酸盐

(16) 烷基磷酸酯盐 $\begin{array}{c} R \text{ O} \\ R' \text{ O} \\ R'' \text{ O} \end{array} \text{PO}$

阳离子表面活性剂

(1) 脂肪族胺盐 $R-\text{N}(\text{R}', \text{R}'')\text{Ac}$

(2) 烷基季铵盐 $\left[\begin{array}{c} R' \\ R-\text{N}^+-R''' \\ R'' \end{array} \right] X^-$

(3) 烷基吡啶卤代物 $R-\text{N}^+ \text{C}_5\text{H}_5^- X^-$

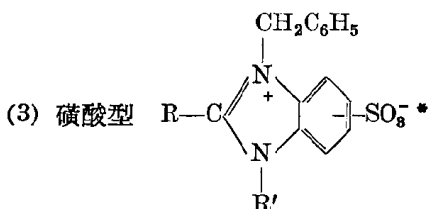
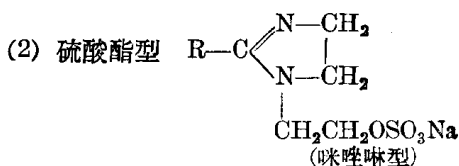
两性表面活性剂

(1) 羧酸型 $\begin{array}{c} R' \\ R-\text{N}^+-\text{CH}_3\text{COO}^- \\ R'' \end{array} \quad \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2\text{COOH} \\ \text{CH}_2 \\ | \\ \text{O}=\text{C}-\text{O}^- \end{array}$
(内铵盐型)

表1 市售代表性表面活性剂的起泡力、表面张力及渗透力

化 学 名	起 泡 力, 毫 米				表 面 张 力				渗 透 力			
	25°C		45°C		25°C		45°C		25°C		45°C	
	立即	5 分 钟后	立即	5 分 钟后	比张力	达因 厘米	比张力	达因 厘米	$\bar{x}$	R	σ	$\bar{x}$
脂肪酸皂	217	175	233	188	0.378	27.21	0.344	24.55	318.7	27.8	12.0	149.1
蓖麻油硫酸酯钠盐	17	0	70	10	0.606	43.61	0.596	40.98	322.1	58.1	22.9	226.7
抹香醇硫酸酯钠盐	155	125	222	193	0.509	36.63	0.468	32.18	92.9	24.7	10.6	32.3
烷基苯磺酸钠盐	236	206	247	226	0.425	30.59	0.441	30.32	8.9	0.6	0.3	6.1
烷基苯磺酸钠盐	241	204	248	226	0.469	33.75	0.486	34.31	14.3	1.8	0.7	12.0
烷基苯磺酸钠盐	235	200	236	213	0.515	37.07	0.548	37.68	24.1	7.3	2.6	21.3
烷基苯磺酸钠盐	134	30	153	36	0.611	43.97	0.643	44.21	400.2	131.5	38.6	353.9
磺化琥珀酸酯钠盐	215	89	238	105	0.430	30.95	0.457	31.42	5.7	1.3	0.5	4.0
甲萘缩合萘磺酸钠盐	0	0	11	1	0.990	71.25	0.994	68.34	>1,500	—	—	>1,500
烷基吡啶盐	219	191	217	178	0.569	40.95	0.579	39.81	922.3	340.4	201.1	356.4
季铵盐	40	13	14	3	0.793	57.07	0.808	55.62	595.2	50.5	29.8	260.9
脂肪胺盐	89	73	253	223	0.504	36.27	0.402	27.64	>1,500	—	—	730.1
咪唑啉型两性活性剂	181	150	167	147	0.685	49.30	0.673	46.27	808.7	71.4	42.2	351.8
内铵盐型两性活性剂	222	180	209	89	0.437	31.45	0.442	30.38	60.4	10.1	4.0	38.6

注: 测定温度 25°C 和 45°C; 测定浓度 0.1% (纯度换算); 表面张力屈氏法; 渗透力 Canvas disk 法; 起泡力 Ross & Miles 法



这些种类的离子型表面活性剂,只不过是表示了基本的类型,从这些类型能衍生多种类型的表面活性剂。主要商品离子型表面活性剂的性质示于表1。

二、离子型表面活性剂的疏水基

作为离子型表面活性剂的疏水基主要有烷基苯、高级醇、脂肪酸、烷基胺及烷基酰胺等。烷基苯和高级醇主要被利用于阴离子表面活性剂,脂肪酸、烷基胺和烷基酰胺主要被利用于阳离子及两性表面活性剂。

由于石油化学工业的发展,烷基苯可容易而又便宜地生产,使合成洗涤剂显著增长,也就进一步代替了肥皂应用,从而也影响了高级醇系阴离子活性剂,特别是高级醇系洗涤剂。因为高级醇是由抹香鲸油皂化蒸馏而得,由于作为副产物生成的脂肪酸皂的用途缩小,从经济上权衡,高级醇的原价格变高,所以合成不副产肥皂的高级醇就成为迫切的要求。另一方面,对烷基苯系合成洗涤剂最近提出了毒性废水处理问题,特别是探讨对于废水处理容易的烷基苯的新合成方法。

1. 烷基苯

在烷基苯中象美国 Oranite 的 Alkane, 英国 Shell 的 Dobane 等是

* 原书为 SO_2^- , 恐有誤——譯者注

表2 工业用表面活性剂,吨

(家用洗涤剂除外)

工业分类		1960 年	1961 年
纤维工业	天然纤维纺织	5,421	6,230
	化学纤维纺织	6,880	7,308
	织布	4,942	5,194
	整理加工	10,926	10,275
	精练漂白洗净	23,156	25,271
	染色	9,753	12,263
	其它	1,595	2,152
小 计		62,673	68,693
一般工业	造纸纸浆	2,517	3,616
	农林业肥料	2,633	3,228
	橡胶塑料	795	1,626
	皮革	1,435	1,389
	医药化妆品	1,066	2,003
	洗涤剂业	3,091	4,029
	食品	862	1,448
	着色材料	1,034	865
	焦油、燃料、石油	537	616
	金属矿业	2,898	4,278
	土建窑业	258	407
	其它	5,299	7,001
小 计		22,425	30,506
合 计		85,098	99,199

丙烯四聚物与苯的缩合产物,或从灯油得到的石油苯类。

聚丙烯苯的合成,分为丙烯的聚合过程和聚丙烯与苯的缩合烷化过程。聚合过程是将丙烯洗净除去不纯物后,引入 California Research 式反应器中,以浓磷酸作为触媒使之聚合。烷化过程是将丙烯四聚物与固体磷酸触媒在 350~500 磅压力和 240°C 的条件下进行反应,结果 90%