

国外表面活性剂

第二辑

国外表面活性剂编译组编

上海科学技术情报研究所

国外表面活性剂

第二辑

国外表面活性剂编译组编

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

开本: 787×1092 1/16 印张: 4.5 字数: 117,000

印数: 1—6,200

1973年5月出版

代号: 1634-107 定价: 0.55元

(只限国内发行)

毛主席语录

中国人民有志气,有能力,一定要在不远的将来,赶上和超过世界先进水平。

对于外国文化,排外主义的方针是错误的,应当尽量吸收进步的外国文化,以为发展中国新文化的借镜;盲目搬用的方针也是错误的,应当以中国人民的实际需要为基础,批判地吸收外国文化。

洋为中用。

目 录

连续烷氧基化法.....	(1)
用原子辐射法生产洗涤剂.....	(6)
用工业生产的醇制备叔胺衍生物及它们作为表面活性剂的特性··	(11)
脂肪醇的色谱分析.....	(16)
质谱分析在长链脂肪族化合物方面的应用.....	(18)
测定洗涤剂中非离子活性物的快速法.....	(21)
低泡洗涤剂配方.....	(28)
三聚磷酸钠的水合作用对合成洗涤剂料浆流动性的影响.....	(34)
不含磷酸盐的民用洗衣洗涤剂的开发.....	(36)
表面活性剂在制革中的应用.....	(42)
合成纤维纺织油剂中乳化剂的选择.....	(46)
聚酰胺长丝的润滑法.....	(56)
石蜡氧化时空气耗用量的下降.....	(60)
合成脂肪酸生产过程中芒硝的回收.....	(61)
甘油水的电净化.....	(62)
洗涤理论的新发展.....	(65)
文摘.....	(71、5、20、33、35、48)

连续烷氧化法

摘 要

作者基于流动原理叙述了脂肪醇、烷基苯酚和脂肪酸的乙氧基化和丙氧基化的连续法。这是一种在中间工厂基础上发展起来的快速法,在碱性催化剂存在下,以10~18秒极短的停留时间,氧化烯烃完全转化,获得高空间-时间 (high space-time) 产率。产品的质量是优良的。

绪 言

目前在工业规模上使用的大多数非离子型活性剂主要是用脂肪醇、烷基苯酚、脂肪酸和脂肪胺制造的。虽然非离子型活性剂大量生产,但仅使用非连续法。专利中曾叙述了某些烷氧化法,其中以染料工业公司 (I. G. Farbenindustrie)、休斯化学厂 (Chemische Werke Huels)、莫特卡梯米公司 (Montecatini)、蒸馏器公司 (Distillers) 和联合碳化物公司 (Union Carbide) 等发表的专利较为有价值。这些方法是以流动原理(1)、喷射工艺(2)和塔式工艺(3)为基础。

回顾所叙述的这些方法表明,迄今为止尚不能使真正连续法的所有重要因素最优化。这些方法一般有下列缺点:低空间-时间产率,氧化烯烃不完全反应,需要非常昂贵的装置,此外最终产品的质量不令人满意。

实 验 程 序

作者采用的原则是基于流动工艺,即该工艺采用横截面比长度小的反应器。试验了

不同类型的反应器。本文叙述的仅是这一原则的特殊应用,即用蛇管作反应器。试验使用了两个不同大小的反应器。小反应器(反应器1,容量约0.4升),管长为15米,内径为6毫米;大反应器(反应器2,容量约0.8升),管长为12.5米,内径为9毫米。小反应器的测温点在管长的每2.5米处设置一点;而大反应器的测温点则在管长的每1.25米处设置一点。例如,对于大反应器,其第一测温点设置在紧靠反应器进口之前端。接下来的9个测温点设在反应器内部,最后一个测温点设在反应器外面。图1为该装置的简单流程。把含有催化剂的已预热的原料经过滤器和计量装置送入计量泵;在通过压力控制阀和止逆阀之后泵送到50~100个大气压的混合室内。从称量斗通过盐水冷却器的冷氧化烯烃也输送到混合室。如果压力升得太高,压力计会自动地切断管路装置。虽然按装了止逆阀,但为了加倍防止事故,还装置了流量计。混合室的温度约60~70°C。来自混合室的物料通过实际反应器并经过压力控制阀和冷却器后进入收集器。反应器有下述设计:围绕着蒸气加热管的管式高压反应器安装在充满水的加压热交换器内;反应的热量通过水的蒸发而除去;经阀门逸出的蒸气被冷凝,冷凝液在另外一个热交换器里加热后唧送回到原加压水夹套的热交换器内。在热交换系统中装有一水泵,在压力下循环用水。这样就能够使反应的温度控制恒定。当然,整个设备装有许多安全装置。此方法是作者在半工业规模基础上发展的。

最重要的反应可变参数是原料对氧化烯烃的克分子比、催化剂、温度、压力和产品在反应器里的停留时间。这些因素对反应过程

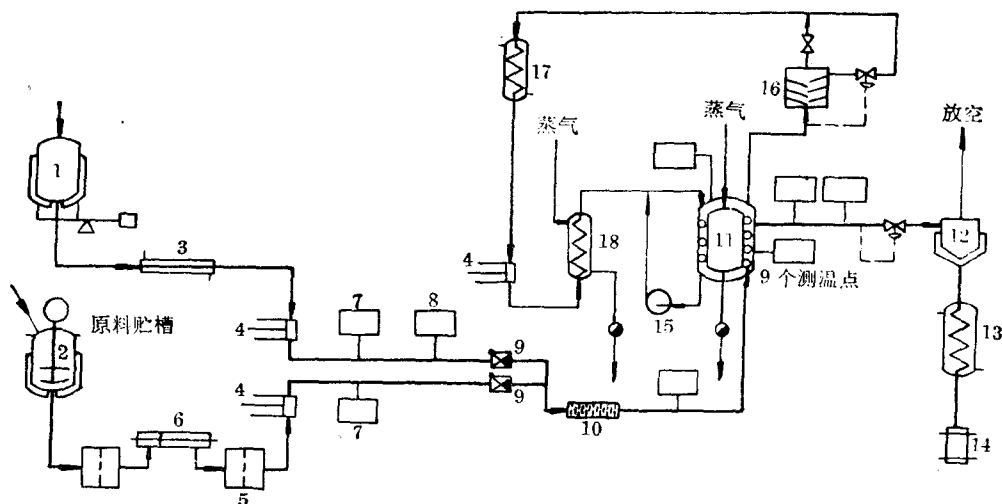


图1 连续烷氧基化法的流程

1—氧化烯烃贮槽；2—原料贮槽；3—盐水冷却器；4—计量泵；5—过滤器；6—称量装置；7—压力控制阀；8—流量计；9—单向阀；10—混合室；11—反应器；12—分离器；13—冷却器；14—接受器；15—循环泵；16—气液分离器；17—冷凝器；18—热交换器

的影响已详细研究，据发现，为获得高空间-时间产率，质量好的产品，必须符合下列要点：(a) 每一反应历程，活性氢化合物对氧化烯烃的克分子比等于1:1~1:6；(b) 催化剂的浓度是0.01~1.5%，特别是0.05~1%钠，作为 NaOCH_3 的形式最好；(c) 起始反应物的水含量小于0.1%；(d) 最高反应温度是230~360°C，反应器的第一部分为170~240°C，反应器的第二部分为240~360°C；(e) 反应压力是50~100大气压；(f) 停留时间是8~150秒，特别是10~80秒最好；(g) 在反应器内物料通过最高温度之后的停留时间不超过总的停留时间的5~30%；(h) 产品离开反应器之后迅速冷却到100°C以下。

在这些条件下，在实际容积为0.8升和停留时间约10~20秒的大反应器中达到每小时最大物料通过量约100~120公斤是可能的。这意味着在小反应器中每月可生产氧化烯烃的加成物约60~70吨。

讨 论

脂肪醇和烷基苯酚的烷氧基化

由于脂肪醇的烷氧基化在非离子型活性剂和醚硫酸盐的领域里有很大的工艺重要性，因此在此领域中，对该工艺作了特别完善的研究。据这些研究看来，最重要的是要在反应器出料之前的短时间里达到反应最高温度。表1说明了反应控制的特征数据。最高温度一般是250~290°C。最大物料通过量几乎是每小时最终产品约100公斤。在伯醇与2个克分子环氧乙烷反应中，聚乙二醇的含量约1~2%。（有关仲醇烷氧基化的问题参阅《Tenside, 1970, 7:1》等。）为了使产品的色泽有一标准，采用Lovibond比色法。可以看出，使用伯醇和烷基苯酚，实际上可得到无色的产品。某些反应的温度曲线见图2所示。

脂肪醇和烷基苯酚的丙氧基化实验数据见表2所示。对于丙氧基化，催化剂浓度需要稍微高些。这里最高温度能达300°C。各个实验的温度曲线见图3所示。从这里也可以看到，把最高温度调节到某一点是极为重要的，而这不单单是指绝对最高温度（曲线I和I₀）。在曲线I₀中由于最高温度过早地达到，因此产生了有色的产品。

表1 脂肪醇和烷基苯酚的乙氧基化反应^a

脂肪醇/烷基苯酚	催化剂浓度(% 钠)	环氧乙烷克分子数	最高温度(°C)	停留时间(秒)	产 量(公斤/小时)	聚乙二醇(%)	色 泽 (Lovibond 4 in cell)		
							黄 色	红 色	蓝 色
月 桂 醇	0.10	2.0	288	15	83 ^b	1.6	0.7	0.1	0
C ₁₂₋₁₄ 脂肪醇	0.10	2.0	287	25	96 ^c	1.7	1.0	0.1	0
月 桂 醇	0.20	4.0	249	130	10 ^b	1.6	0.6	0.1	0
HD 辛 烯 醇 碘 价 50~55	0.15	4.0	249	125	11 ^b	3.2	9.0	1.0	0
仲 C ₁₄ 脂肪醇 异构体混合物	0.04	2.0	281	42	57 ^c	10.0	9.0	0.5	0
月桂醇 + 2 克 分子环氧丙烷	0.19	2.0	266	31	77 ^c	—	8.0	0.6	0
壬烷基苯酚	0.05	3.0	243	150	9 ^b	—	0.9	0.2	0

a. 反应条件: 热交换器温度 183~235°C, 反应器压力 60~100 大气压。

b. 反应器 I。

c. 反应器 II。

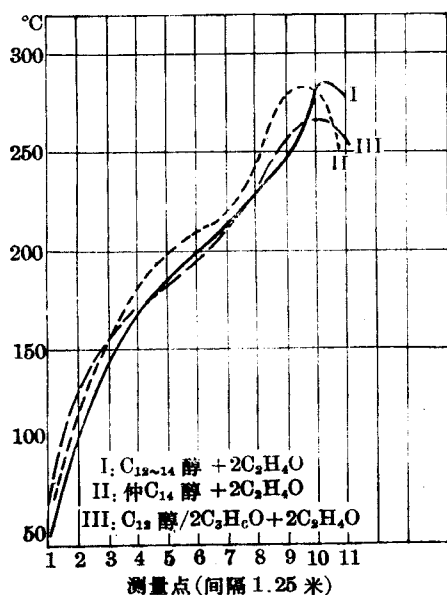


图2 脂肪醇乙氧基化的温度曲线(反应器 II)

对低碳烷氧基化同系物产品的分布进行的研究,发现实际上是和非连续法制得的加成产品相同。非离子型活性物和醚硫酸盐与用一般方法制得的产品具有相同的性质。

脂肪酸烷氧基化

在碱性催化剂存在下,羧酸和 1 克分子环氧乙烷反应,第一步产生单酯。单酯同更

表2 脂肪醇和烷基苯酚的丙氧基化反应^a

脂 肪 醇/ 烷 基 苯 酚	最高 温度 (°C)	停留 时间 (秒)	产 量 (公斤/小时)	聚二 元醇 (%)	色 泽 (Lovibond 4 in cell)		
					黄 色	红 色	蓝 色
月桂醇	295	27	87	1.7	1.2	0.3	0
月桂醇	209	27	87	—		褐色	
油 醇	282	25	93	2.9	9.5	0.4	0
C ₁₂₋₁₄ 脂 肪 醇 + 2 克分子环 氧乙烷	269	25	101	1.7	2.0	0.1	0
壬 烷 基 苯 酚	301	37	71	0.8	5.6	0.3	0

a. 反应条件: 反应器 II, 热交换器温度 211~236°C, 反应压力 60~90 大气压, 催化剂浓度 0.3~0.4% 钠, 加入的氧化烯烃为 2 个克分子环氧丙烷。

多的环氧乙烷反应,生成聚乙二醇酯。但是,如果乙氧基化是以常用方法进行的,则反应产品含有大量的副产物双酯和聚乙二醇,例如含 50% 的双酯和 14% 的聚乙二醇。应用特殊催化剂可获得高质量的聚乙二醇脂肪酸单酯。

采用快速反应法,将能制得高单酯含量的产品,特别可期望的是,反应发生在几秒钟内,副反应就能抑制住。

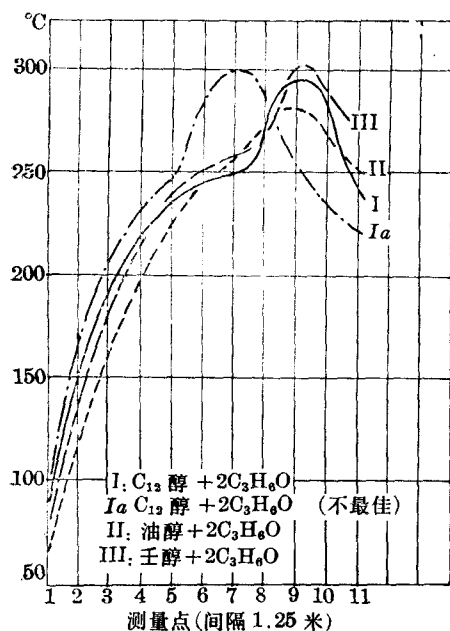


图3 脂肪醇和烷基苯酚丙氧基化的温度曲线(反应器 II)

表3 月桂酸聚乙(或丙)二醇酯的组成^a(%)

催化剂浓度(%钠)	氧化烯烃	停留时间(秒)	月桂酸	聚乙二醇	单酯	双酯
0.35	环氧乙烷	55	0	1	77(77)	22(22)
	环氧乙烷	37	2	0	83(85)	15(15)
	环氧乙烷	28	11	1	76(85)	12(14)
0.40	环氧乙烷	55	0	4	43(43)	53(53)
	环氧乙烷	37	1	1	79(80)	19(19)
	环氧乙烷	28	15	0	74(87)	11(13)
	环氧丙烷	67	3	2	86(89)	9(9)
	环氧丙烷	48	8	2	83(90)	7(8)
	环氧丙烷	39	16	0	76(91)	8(9)
0.60	环氧乙烷	55	0	10	19(19)	71(71)
	环氧乙烷	37	0	11	22(22)	67(67)
	环氧乙烷	28	0	10	21(21)	69(69)
0.65	环氧丙烷	67	1	0	85(86)	14(14)
	环氧丙烷	48	3	0	86(89)	11(11)
	环氧丙烷	39	14	0	77(90)	9(10)

a. 反应条件: 反应器 II, 热交换器温度 225~235°C, 最高反应温度 240~260°C, 反应器压力 50~100 大气压。

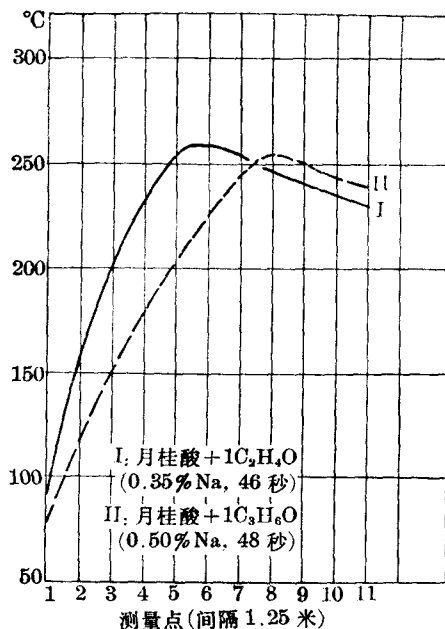


图4 脂肪酸烷氧基化的温度曲线(反应器 II)

表3 按照催化剂浓度和停留时间, 说明了月桂酸乙氧基化产品的组成。由表3可看出, 当催化剂浓度不变, 随着停留时间的减少, 游离酸的含量增加。如果把游离脂肪酸扣除(依算术计算, 数值见括号内), 那末在催化剂浓度为 0.35% 钠时, 单酯含量在 80~90% 之间。若催化剂浓度增至 0.4%, 单酯比例明显降低。仅停留时间减少, 单酯含量的确又回到 80~90% 之间。如果催化剂浓度增加到 0.6% 钠时, 所得的产品仅含有很低的单酯。在单酯产生少时, 聚乙二醇和双酯的含量相应增加, 相反地, 单酯含量高时, 聚乙二醇和双酯的含量降低。与环氧丙烷的一些反应也见表3所示。甚至当催化剂浓度为 0.65% 钠和停留时间为 67 秒时, 所得到的产品也含有 80~90% 的单酯。

用连续快速烷氧基化法得到的产品, 其单酯含量是非连续法的 2 倍。月桂酸乙氧基化和丙氧基化的温度曲线见图4所示。羧酸烷氧基化, 所得产品色泽很好, 即使恰恰在出料之前, 没有出现最高温度。所得到的产品, 含高量的单酯, 可制备成水溶性的具有良好

洗涤性能表面活性剂。

研究表明,长链脂肪醇、烷基苯酚和羧酸能连续烷氧基化,仅几秒钟的反应时间,便能使氧化烯烃完全转化。同间歇法比较,连续法有下述优点:具有极高的空间-时间产率,

产品质量均一,尤其适合大量生产低碳烷氧基化产品和优质品质的聚二元醇脂肪酸单酯。

译自《Journal of the American Oil

Chemist's Society》1971, (8) 394~397

(上接第70页)

0038 季铵化合物——美国专利 3, 636, 114

季铵化合物含有至少一个2-羟基烷基官能团,可先将环氧烷烃与胺化合,然后将得到的叔胺进行季碱反应。例如将1,2-环氧十八烷溶于乙醇内,加入含水的甲醇溶液,回流约1小时,然后再回流6.5小时得到93%双(2-羟基十八烷基)甲胺。将它放在50p. s. i. g. 加压釜内,与乙醇和氯甲烷在60°C反应24小时,得到97%双(2-羟基十八烷基)二甲甲基铵盐氯化物。共制备了九类相同结构的季铵化合物。 $\text{Me}_2[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ 和 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2]\text{Me}_2\text{N}^+\text{Cl}^-$ 曾用作纤维柔软剂,并测定了它的性能。

0039 洗涤聚酯纤维的洗净剂——西德专利 2, 015, 218

在 $\geq 60^\circ\text{C}$ 洗涤聚酯纤维织物的洗净剂配方中,所用的表面活性剂含有聚合度高的乙氧基化脂肪醇醚(20~30克分子环氧乙烷/克分子醇)25~50份,聚合度中等的乙氧基化脂肪醇醚(8~10克分子环氧乙烷/克分子醇)25~70份和聚合度较低的乙氧基化脂肪醇醚(3~7克分子环氧乙烷/克分子醇)5~25份。

0040 碱溶液中用的纺织渗透剂——美国专利 3, 617, 207

碱溶液的pH值 ≥ 10 ,含有0.01% $\text{C}_6\sim\text{C}_9$ 烷基苯磺酸盐,是有效的纺织渗透剂。例如0.03~0.12%辛烷基苯磺酸钠在6%NaOH溶液内其润湿时间为0~14.2秒,若不加辛烷基苯磺酸钠则其润湿时间将 >5 分钟。

0041 脂肪醇制备的洗涤剂——西德专利 2, 016, 656

用石蜡氧化(硼酸作催化剂)得到的 $\text{C}_{14\sim 15}$ 仲醇,先接上2~5克分子环氧丙烷/克分子醇,再和氯磺酸反应,得到合成洗涤剂。反应比氧乙基化 $\text{C}_{14\sim 15}$ 仲醇容易,而且完全。

0042 怎样选择乳化——“Food Eng.” 1971,

43 (7) 68~71 (英文)

乳化剂作用效应的关键在于水和油溶解度的比例。本文研究了这个问题,并得出结论:它与乳状液的稳定性相关。

0043 应用冷焰发射分光光谱测定洗涤剂中的磷酸盐——“Analyst” 1971, 96, 452~456 (英文)

洗涤剂内总磷酸盐的含量可通过测量HPO分子于冷氢-氮扩散焰在528mm波长段发射的分光光谱来测定。事先用阳离子交换树脂处理以排除金属的干扰。分析结果表明样品含20%磷酸盐(用 P_2O_5 表示)。此法所得结果的相对误差在2~4%。

0044 在洗涤剂配方中应用有机酸作为添加剂——“J. Am. Oil Chemists' Soc.,” 1971, 48 (11), 682~683 (英文)

本文评价了柠檬酸、乙醇酸、二甘醇酸和三种蔗糖酸(直接从D-葡萄糖得到)的钠盐添加到直链烷基苯磺酸盐洗涤剂配方中的作用。只有柠檬酸钠和二甘醇酸钠在硬水中具有相当于60%三聚磷酸钠的作用。洗净作用与这些盐类在pH=10时的钙离子螯合力有关。

0045 正-酰基谷氨酸盐表面活性剂: (I) 长链正-酰基谷氨酸的制备——“J. of the Am. Oil Chemists' Soc.” 1972, 49 (3), 157~161

在水和水溶性有机溶剂(例如丙酮、甲基乙基甲酮、二噁烷、四氢呋喃、特-丁基醇或环己酮)的混合溶剂中,用谷氨酸和脂肪酸氯化物反应,制备长链正-酰基谷氨酸,可达高产率。在此反应中,混合溶剂的成分可影响正-酰基谷氨酸的产率,当反应是在含30~60%(V/V)有机溶剂的混合溶剂中进行时,可达最高产率。用同样的方法,制备正-酰基天冬氨酸,也可达得高产率。正如和获得正-月桂酰-DL-谷氨酸的其它方法一样,据检验由 α -氨基戊二腈和脂肪酸氯化物反应制得的正-酰基- α -氨基戊二腈可碱解。长链正-酰基谷氨酸的盐类称为表面活性剂,这种表面活性剂对人类皮肤作用温和。

(下接第20页)

用原子辐射法生产洗涤剂

可生物降解的洗涤剂,用原子辐射法生产。这一方法是用二氧化硫、氧和商品烷烃生产直链烷基磺酸盐洗涤剂。放射性钴可用作反应引发剂。

在以前曾说明 γ -射线引发的磺氧化反应 ($\text{RH} + \text{SO}_2 + 1/2\text{O}_2 \longrightarrow \text{RSO}_3\text{H}$) 是一种自由基链锁反应,具有延迟“接枝效应”的特性。接枝效应是基于这样的一个事实:如果纯正构烷烃受到临界最低量的 γ -射线的辐射,辐射源可去除,而磺氧化反应在无 γ -射线辐射的条件下,以自持的方式继续进行。提出以过氧磺酸的形成作为接枝效应中间体的机理,不仅说明 γ -射线辐射所产生的结果,并也说明苏联和西德研究者所得结论中的差异。该机理未说明 γ -射线不能引发含百分之几烯烃、芳烃或具有叔碳-氢键烃类的正构烷烃产生磺氧化反应的事实。本文叙述了一些研究结果,由这些结果可理解磺氧化反应的动力学,特别是应用这一反应于预料有抑制物质存在下,由商品烷烃制取可生物降解磺酸盐洗涤剂时的动力学。

实 验

磺氧化反应在装备有多孔玻璃气体进口管和插热电偶套管的玻璃反应器中进行。每个反应器都浸在水浴中以保持恒温。由于烃类较易挥发,反应器的出口管装有回流冷凝器。二氧化硫和氧的流量分别是7.2升/小时和3.0升/小时。每次实验中,在反应器内起初加入200毫升液体烃。

除有两个例外之外,这些研究中所用的烃类,其规格至少是99%克分子纯度的研究级品种,这种烃类进一步用硅胶渗滤纯化。两个例外是:主要参照美国材料试验协会燃

料质量的正构十六烷和经过酸处理的煤油。所用的各气体均系化学纯。

所有的辐射都是在艾索研究中心辐射实验室进行的。用 Fricke 剂量计计量。以十六烷为原料的磺酸得率,按美国材料试验协会方法 D-855 作重量分析加以测定。磺酸盐的形成可通过红外分析测出。由于研究用的烃类产生水溶性磺酸,总的酸度可用碱通过电位滴定测定。形成的硫酸另以 Ba^{++} 沉淀测定。用美国材料试验协会方法 D-939-54 测出皂化值,以确定有否酯类形成。依照这三种测定的结果,计算磺酸形成的量。为了计算转化百分比或 G 值,可由逸出气体在回流冷凝器的温度下是被蒸汽饱和的假定下,对料液的蒸发损耗作一修正。

结 果 和 讨 论

1. 链接枝效应中间体 (RSO_2OOH) 的半衰期

据前报告,纯正构烷烃在 γ -射线临界最短期的辐射下发生磺氧化之后,在无 γ -射线辐射下反应将继续进行。在这些实验所用的条件下,现在已确定正构己烷的最短辐射期,系 $>1/2$ 小时和 <1 小时(总剂量在 $0.037 \sim 0.075$ 兆拉得 (megarad))。具有以此种自持方式继续进行反应的能力是由于中间体过氧磺酸 (RSO_2OOH) 的形成,过氧磺酸通过分解形成 RSO_3 和 OH 基,产生延迟接枝效应的作用。也存在另一种可能性,磺氧化反应在绝对纯的正构烷烃中可以自发地正常进

行,只需要起初辐射,以破坏可抑制自发反应的微量杂质。这后一种可能性,由图1中的数据证明是无效的,此数据表明,一旦在无辐射的情况下反应能继续进行,液体的容量就由添加新鲜未辐射过的正构烷烃而大量增加,却无中毒化反应发生。

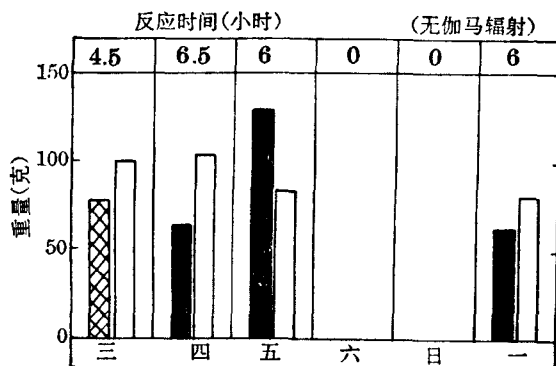


图1 自持反应在长期中断后的再生

132克正构己烷最初以每小时0.075兆拉得强度照射1.5小时。条状图表说明: □系无照射情况下形成的磺酸量(克), ■系十六烷, ▨系正构己烷,都作为添加物来保持反应容积。在转化期之间,停止流入气体($\text{SO}_2 + \text{O}_2$),反应中止。

这些实验从一周的星期三到下周的星期一一此时期中进行。每夜切断 SO_2 和 O_2 的流入,停止反应,反应混合物在室温中过夜。次晨只要简单地恢复 SO_2 和 O_2 流入,反应即可重新开始,甚至于反应停止64小时以后仍可恢复。这行为说明接枝效应中间体具有一天或较长的半衰期。

2. 添加支链的烷烃、烯烃或芳烃, 不会停止自持反应

早期报道说,在正构烷烃含有10%克分子烯烃、芳烃或含有叔碳-氢键的支链烷烃时, γ -射线辐射不能引发磺氧化反应。最近的研究表明,这些抑制剂在低达0.5%浓度时,也是有效的(图2)。现在已确定,自持反应不因这些抑制剂而停止。把表1中所示的第一次实验获得的产量和下三次获得的产量加以比较,就可说明这点。用苯实验产生黑

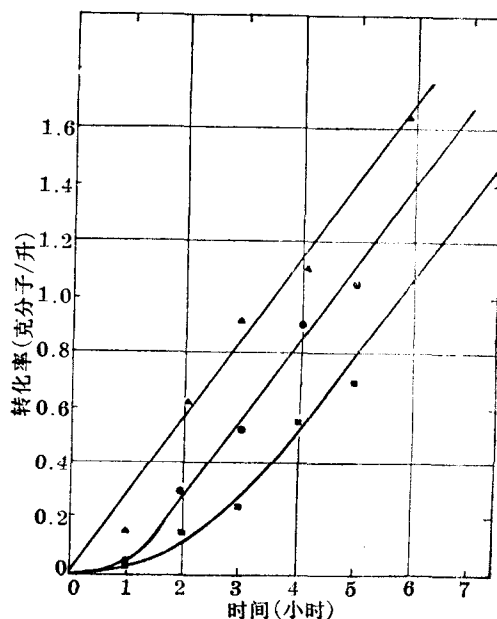


图2

磺酸产量(克分子/升)对200毫升正构己烷照射时间(小时)的曲线图

▲ 系不含抑制剂的正构己烷
● 系含0.05%2,4-二甲基戊烷的正构己烷
■ 系含1.0%2,4-二甲基戊烷的正构己烷
照射强度系0.07兆拉得/小时,温度系20°C

表1 在抑制剂存在情况下自持反应的进行

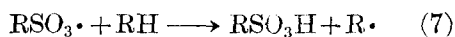
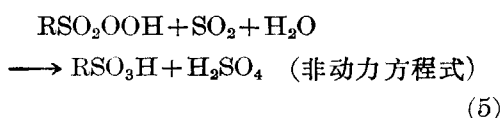
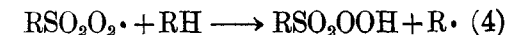
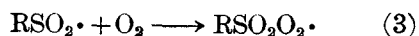
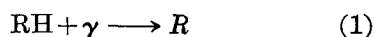
在每次实验中,200毫升正构己烷用0.075兆拉得/小时 γ -射线照射2小时以变成自持反应,然后另行添加反应物料。在无辐射下继续进行2小时。

添加的反应物料	无照射期间转化百分比	无照射期间形成的磺酸量(毫克分子)
无添加	10.0	129
在此期间慢慢添加50毫升含4%苯的正构己烷	2.6	37.0
在此期间慢慢添加50毫升含4%己烯-1的正构己烷	4.4	65.5
在此期间慢慢添加50毫升含4%2,3-二甲基丁烷的正构己烷	3.5	51.5
在此期间的开始就添加50毫升含4%2,3-二甲基丁烷的正构己烷	3.8	58.5
慢慢添加70毫升酸处理的煤油	3.5	75.0

色胶粘的磺酸盐, 这和用烷烃或烯烃制备的磺酸盐相比, 在外观上大不相同。表 1 中所示的第五次实验说明, 含抑制剂的料液不需要逐步添加, 而可以一次加入, 不会使自持反应停止。最末一次的实验说明, 宽沸点的石油馏分可通过自持反应进行磺氧化。

3. 动力学分析

提出下列机理说明用纯正构烷烃作液料时, 磺氧化反应变成自持反应的能力。



此机理提示, 接枝效应没有导致爆炸的后果, 是因为存在自制的特性, 例如在步骤(8)中, 水的产生可导致反应(5)的加速, 而破坏接枝效应剂。此后发现自持反应的确随时间缓慢地加速进行(表 2)。

表 2 自持反应随时间加速
(200 毫升正构己烷, 初始室温)

磺酸盐产量各期间剂量 (兆拉得/小时)	前二小时 0.075		第三小时无照射		第四小时无照射	
	转化百分比	毫克分子	转化百分比	毫克分子	转化百分比	毫克分子
A 程	8.9	126	—	—	—	—
B 程	8.9(1)	126(1)	4.5	53.8	—	—
C 程	8.9(1)	126(1)	4.5(2)	53.8(2)	7.1	88.9

(1) 自 A 程的结果推测的。

(2) 自 B 程的结果推测的。

芳烃、烯烃或含叔碳-氢键的支链烷烃之所以能抑制磺氧化, 是由于它们能形成自由基, 而这些自由基过于稳定, 妨碍了链的增长。这种稳定的自由基, 对支链烷烃来说, 据推测是叔基, 对于烯烃则是烯丙基。芳烃或许经由加成和离化反应形成稳定的自由基。要获得有关叔烃和芳烃这些理论的直接证据是不可能的, 但是表 3 中的数据表明, 作为磺氧化反应的抑制剂来说, 能产生丙烯基的丙烯比乙烯显得有效得多。

表 3 烯烃对正构己烷磺氧化的抑制作用
(照射强度系 0.077 兆拉得/小时; 烯烃流加率系 1.5 升/小时, 温度 22°C)

烯 烃	% 转化率/兆拉得
乙 烯	7.1
丙 烯	0.72

导出一个说明抑制剂对辐射引发反应的影响和它们对自持反应具有小得多的影响这一事实的动力学是可能的, 此种动力学分析有力地说明, 抑制剂不仅能终止自由基链, 而且能和导入烷烃的激发能直接相互作用以降低自由基磺氧化引发物的形成率。对此分析来说, 有必要放弃反应式(1)和增加下列引发和终止步骤。



在这些方程式中, S 系抑制剂, RH^* 系有激发能原先导入的液相正构烷烃。 RH^* 可能是离子, 也可能是激发的分子。但是, RH^* 的生命期必须有足够长的寿命, 以使电离和激发传递到抑制剂, 因为这将会表明, 即使是在抑制剂浓度低的情况下, 反应式(11)仍

是重要的。

电子选择性地传递使一反应成分电离, 在 γ -射线射解氙-己烷和氙-甲烷的混合物中已有证明。包括激发分子在内的能量传递过程曾用来说明在闪烁剂溶液 (scintillator solution) 实验中的高抑制率和在环己烷的射解中苯作为抑制剂的效果。此种类型的能量传递可被认为是由离位 (delocalization) 作用或通过次激发电子 (subexcitation electron) 而发生。

由于磺氧化反应率相对来说是不变的, 故能解释自由基和活化分子 RH^* 的稳定态浓度, 如此

$$(KH^*) = \frac{K_9(RH)I}{K_{10} + K_{11}(s)} \quad (13)$$

和

$$(R\cdot) = \frac{K_9 K_{10}(RH)I}{K_{12}(s)[K_{10} + K_{11}(s)]} + \frac{2K_6(RSO_2OOH)}{K_{12}(s)} \quad (14)$$

在 $(R\cdot)$ 式中, 第一项系经由辐射作用形成的自由基, 第二项系经由步骤(6)延迟接枝效应过程形成的自由基。I 系辐射强度。

当在含抑制剂的反应混合物中的磺氧化反应, 由 γ -射线辐射首次引发着时, 转化水平是很低的, 反应式(14)中的第二项比第一项小。因此, 可预计抑制剂的消失率和抑制剂的浓度无关:

$$\begin{aligned} -\frac{d(s)}{dt} &= K_{11}(RH^*)(s) + K_{12}(R\cdot)(s) \\ &= K_9(RH)I \end{aligned} \quad (15)$$

这行为事实上已由图 2 中的数据表示, 它说明在可比较的辐射条件下, 破坏正构己烷内的 1% 克分子叔烃抑制剂 (2, 4-二甲基戊烷) 所需要的时间, 恰巧是破坏 0.5% 克分子量的时间的两倍 (2.20 小时对 1.05 小时)。

磺酸的增长率可由方程式 (5) 和 (7) 获得。方程式 (5) 仅仅是化学计算方程式, 而不是动力学方程式。然而磺酸的增长率可表示为 $\frac{d}{dt}(H_2SO_4)$ 。设 (RSO_3) 系稳定状态, 则

得出

$$\begin{aligned} &\frac{d}{dt}(RSO_3H) \\ &= \frac{d}{dt}(H_2SO_4) + K_6(RSO_2OOH) \end{aligned} \quad (16)$$

RSO_2OOH 浓度按照方程式 (4)、(5) 和 (6) 变化。设 $(RSO_2O_2\cdot)$ 和 $(R\cdot)$ 系稳定状态, 可得出:

$$\begin{aligned} &\frac{d}{dt}(RSO_2OOH) \\ &= K_2(SO_2) \left[\frac{K_9 K_{10}(RH)I}{K_{12}(s)[K_{10} + K_{11}(s)]} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2K_6(RSO_2OOH)}{K_{12}(s)} \right] \\ &\frac{d}{dt}(H_2SO_4) - K_6(RSO_2OOH) \end{aligned} \quad (17)$$

如果该反应在任何特定时间停止, 存在的 RSO_2OOH 通过加水 and 通入 SO_2 能容易地还原到 RSO_3H 。因此, 计算可实现的磺酸产量增长率, 可把方程式(16)代入方程式(17)得:

$$\begin{aligned} &\left[\frac{K_9 K_{10}(RH)I}{K_{12}(s)[K_{10} + K_{11}(s)]} \right. \\ &\quad \left. + \frac{2K_6(RSO_2OOH)}{K_{12}(s)} \right] \end{aligned} \quad (18)$$

此括弧内的第一项系辐射引发反应的起初反应率, 可以看出, 此反应率按 (s) 的幂成反比, (s) 的幂在 1 和 2 之间。这取决于 K_{10} 和 $K_{11}(s)$ 的相对比值。在图 3 中, 标绘了在 γ -射线辐射下, $RSO_2OOH + RSO_3H$ 的起初形成率对数, 对正构己烷内抑制剂 (2, 3-二甲基丁烷) 浓度 (0.007~1.15 克分子/升) 对数的曲线图。可以看出, 抑制剂的浓度愈大, 此曲线的斜率愈比 1 大得多, 实际上, 接近于斜率为 1.5 的直线。图 3 还表明了以己烯-[1] 为抑制剂的相似曲线。就后者情况来说, 由于遇到较强的抑制作用, 反应率太低, 难以精确地取数, 但曲线的斜率仍显然大于 1 (事实上为 1.2)。标绘这些曲线的数据列于表 4。

就抑制剂 2, 3-二甲基丁烷来说, 1.5 斜

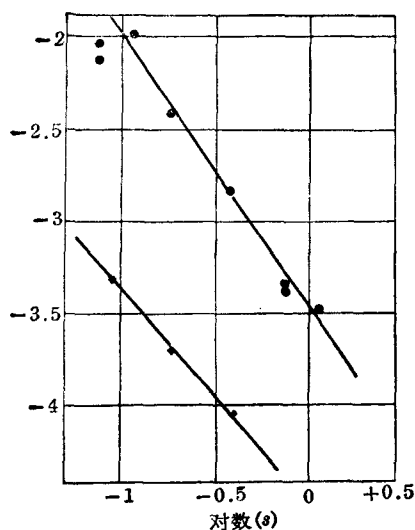


图 3

对数 $\left[\frac{1}{(RH)} \left(\frac{d}{dt} (RSO_2OOH) + \frac{d}{dt} (RSO_3H) \right) \right]$ 对数 (s) 抑制剂浓度(克分子/升)和时间(小时)的曲线图, ● 系 2,3-二甲基丁烷作为抑制剂, ■ 系 己烯-1 作为抑制剂

表 4 在抑制物存在情况下 γ -射线引发正构己烷的磺氧化反应

(照射强度系 0.079 兆拉德/小时; 温度 20°C)

抑制剂	抑制剂浓度 (克分子/升)	正构己烷浓度 (克分子/升)	转化率 (克分子/升/小时)
2,3-二甲基丁烷	0.077	7.57	5.85×10^{-2}
	0.077	7.57	7.04×10^{-2}
	0.115	7.53	8.16×10^{-2}
	0.191	7.46	3.18×10^{-2}
	0.382	7.27	1.13×10^{-2}
	0.765	6.89	3.06×10^{-3}
	0.765	6.89	3.31×10^{-3}
	1.15	6.50	2.23×10^{-3}
己烯-1	0.096	7.55	3.75×10^{-3}
	0.191	7.46	1.52×10^{-3}
	0.382	7.27	6.86×10^{-4}

表 5 用洗涤计测试评价烷基磺酸盐的去污力*

活性剂 (活性剂浓度 %)	白 度			
	在 2 谷 (grain) 水中洗涤		在 15 谷 (grain) 水中洗涤	
	0.2	0.35	0.2	0.35
十八烷基磺酸盐	25.3	27.3	23.4	25.6
十六烷基磺酸盐	10.0	18.1	7.2	17.1
十四烷基磺酸盐	9.0	20.7	5.9	16.0
烷基苯磺酸盐	19.0	24.8	13.6	21.4

* 由美国试验公司,用标准试验法,对污垢去除作了试验,在试验中较好的产品产生较高的白度。活性剂都混入同一种的助剂“组合”的配方。

率线显然很好地合乎至少下降到 0.19 克分子抑制剂浓度的数据。在此浓度,仅约四十个分子中的一个抑制剂,这说明激发能必须传递几次才能清除。

在辐射引发反应和自持反应对抑制剂的感应性存在着差别也可由方程式(18)得到解释。按照图 3,辐射引发反应中的抑制剂浓度高于 0.19 克分子时,可得出下列起初反应率方程式:

$$\frac{d}{dt} (RSO_2OOH) + \frac{d}{dt} (RSO_3H) = \frac{K_2 K_9 K_{10}}{K_{11} K_{12}} \frac{(SO_2)(RH)I}{(s)1.5} \quad (19)$$

当反应在无辐射情况下,以自持方式进行时, $I=0$, 方程式(18)变成:

$$\frac{d}{dt} (RSO_2OOH) + \frac{d}{dt} (RSO_3H) = \frac{2K_2 K_6}{K_{12}} \frac{(SO_2)(RSO_2OOH)}{(s)} \quad (20)$$

可以看到,在这里抑制剂浓度指数只到达一次方,所以对反应具有较小的影响。

从方程式(20),可显而易见,自持反应率的增长、不变或降低取决于 RSO_2OOH 的浓度是否增长、不变和降低。 RSO_2OOH 浓度的变化率通过重新排列方程式(17)获得,当 $I=0$ 时得:

$$\frac{d}{dt} (RSO_2OOH) = K_6 \left[\frac{2K_2}{K_{12}} \frac{(SO_2)}{(s)} - 1 \right] \times (RSO_2OOH) - \frac{d}{dt} (H_2SO_4) \quad (21)$$

此方程式表明,倘若抑制剂的浓度不超过会使方程式(21)右侧成负值时,在抑制混合物中自持反应率能够不变,甚至于增长。

这种对磺氧化反应动力学的良好阐述,尤其对不纯物方面,已引起兴趣,可实际用于制造可生物降解的洗涤剂。表 5 中的数据表示了这种可能性,在表 5 中,对若干用磺氧化制备的烷基磺酸盐的去污力和工业生产的烷基苯磺酸盐的去污力作了比较。

译自 «Soap Cosmetics Chemical Specialties»

1971, 47(11), 37~42

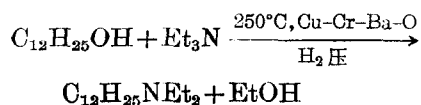
用工业生产的醇制备叔胺衍生物及 它们作为表面活性剂的特性

摘 要

制备高碳叔胺是用工业生产的醇, 例如 Tergitol 15-S-3 (3克分子环氧和 $C_{11}\sim_{15}$ 直链醇的加成物) 和十三烷醇和三乙基胺, 进行烷基转换反应。此反应温度为 $250\sim 300^{\circ}\text{C}$, 氢气初压为 20 公斤/厘米², 用 Cu-Cr-Mn-O 作催化剂。高级烷基叔胺的产率约 80%。用这类叔胺可制备叔胺盐酸盐, 季铵溴化物和氧化胺。对这些表面活性剂的比面张力、润湿力、起泡力和泡沫稳定性, 都作了测定。对于含醚键的叔胺衍生物的特性也作了研究。这些产品具有优良的润湿力, 低表面张力, 低起泡力和不稳定泡沫。

绪 言

高碳烷基叔胺衍生物已广泛应用在表面活性剂的领域中。1952 年, Schneider 等人报告了用十二烷醇和三乙基胺的烷基转换反应。这反应可由下反应式说明:



从前面的研究中, 显而易见, 铜粉是相当良好的催化剂, 用各种醇和三乙基胺反应, 可制取各种叔胺。饱和的和不饱和的脂肪酯, 在氢化条件下, 经一步法反应, 也生成对应的叔胺。在常压下, 也可用连续法, 诸如钨、钴和镍各种金属都能起催化作用, 无需氢气压; 尤其是用钨具有良好的产率和选择性。

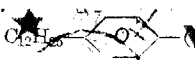
本文目的是用工业生产的醇, 例如 Tergitol 15-S-3 和十三烷醇, 和三乙基胺进行烷基转换反应, 以及用由此制备的叔胺为原料所生产的表面活性剂的实际应用情况。

试 验 方 法

材料

所用的工业生产的羟基化合物的分析数据, 列在表 1 中。

表 1 研究用的羟基化合物

羟基化合物的名称和结构	测得溴值
Tergitol 15-S-3*	179.0
十三烷醇	279.1
非离子表面活性剂	
$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH} \quad n=2.0$	180.8
$n=5.7$	119.0
$n=10.0$	84.6
$n=14.5$	65.3
$n=21.6$	47.9
 $-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH} \quad n=2.0$	160.1
$n=6.9$	99.0
$n=11.4$	73.4

* 3 克分子环氧乙烷和 $C_{11}\sim_{15}$ 直链醇的加成物

三乙基胺用氯化钙干燥, 在常压下蒸馏 (沸点 89.5°C)。用 Cu-Cr-Mn-O (NKKI Kagaku, N-203) 作催化剂。

分析方法

羟值测定: 在吡啶中用乙酸酐乙酰化后, 用 0.1N 的氢氧化钾水溶液, 滴定至酚酞终点。

总胺值测定: 在冰乙酸中, 用 0.1N 的

高氯酸乙酸溶液滴定, 以结晶紫作指示剂。叔胺值测定: 在样品中的伯胺和仲胺, 于沸水浴内, 与乙酸酐反应 30 分钟后, 按上述方法滴定。

计算未反应的醇的产率是用产品的羟值除原料醇的羟值。计算叔胺的产率是用下方程式。

$$\text{叔胺产率} = \frac{\text{产品产量(克)}}{\text{理论产量(克)}} \times \frac{\text{实得叔胺值}}{\text{计算的叔胺值}} \times 100$$

制备叔胺的一般方法

把羟基化合物(100 克), 三乙基胺(为羟基化合物克分子量的五倍量)和 10 克催化剂, 放到 1000 毫升磁性搅拌的不锈钢压热器中。然之, 通入氢气使压力至 20 公斤/厘米² (初压)。反应温度为 250~300°C, 时间为 2~5 小时。

反应后, 把生成的混合物溶解在乙醚中, 由过滤去除催化剂。诸如乙醚、乙醇和三乙

基胺这类低沸点物, 在减压下, 经蒸发而去除。无需进一步纯化, 就可测定生成产品的羟值、胺值和叔胺值。

把这类产品和 10% 盐酸水溶液反应, 生成的水溶液用乙醚提取四次, 以去除未反应的醇, 加氢氧化钠成碱性, 以释出游离的叔胺。用常法把生成的游离叔胺转化为对应的盐酸盐、季铵溴化物和氧化胺。

表面活性剂的特性测定

对生成的表面活性剂的表面活性, 例如比面张力(用 Traube 法)、润湿力(帆布圆片法)和起泡力及泡沫稳定性(用 Ross-Miles 法), 都作了测定, 测定温度为 25°C 和 45°C, 用水溶液或 2% 盐酸。

结果和讨论

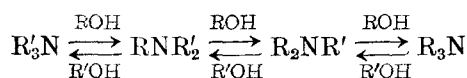
烷基转换反应

用工业生产的羟基化合物和三乙基胺进行烷基转换反应所得产品的分析数据见表 2

表 2 三乙基胺和工业生产的羟基化合物反应所得产品

羟 基 化 合 物	重 量 (克)	反 应 条 件		胺 值	叔胺值	羟 值	未 反 应 醇 (%)	产 量 (克)	混合叔 胺产率 (%)
		温 度 (°C)	时 间 (小时)						
Tergitol 15-S-3	100	250	5	128.9	127.1	32.0	16.9	115.2	82.3
Tergitol 15-S-3	100	270	3	129.1	129.0	24.7	13.7	114.9	83.3
十三烷醇	100	250	5	191.3	188.7	45.3	16.2	114.6	77.5
十三烷醇	100	300	3	194.0	191.8	42.2	14.5	117.3	80.6
十三烷醇	100	325	3	200.4	194.3	30.2	10.9	119.6	83.3
十三烷醇	100	350	3	199.8	183.3	31.0	11.1	113.2	74.3
非离子表面活性剂									
$\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$									
$n=2.0$	100	270	3	137.3	135.3	23.5	13.0	114.4	85.6
$n=5.7$	200	270	3	98.7	98.2	15.7	13.3	211.0	87.4
$n=10.0$	300	270	3	73.3	72.2	9.1	10.7	314.0	89.3
$n=14.5$	300	270	3	55.6	55.0	6.9	10.6	310.0	87.3
$n=21.6$	300	270	3	42.4	41.9	4.5	9.4	305.5	89.2
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OC}_2\text{H}_4)_n\text{OH}$									
$n=2.0$	100	270	3	117.8	116.9	20.1	12.6	110.8	81.4
$n=6.9$	200	270	3	76.8	76.0	11.4	11.6	209.9	80.8
$n=11.4$	300	270	3	60.9	60.0	7.6	10.4	311.0	85.0

说明。这类产品由每个氮原子含1~3个烷基的混合叔胺组成。烷基转换反应可由下列反应式具体说明。



由于计算叔胺的产率时，是假定只生成一高碳烷基的叔胺，因而叔胺产率和未反应醇百分比的总和达不到100%。可认为，生成的叔胺含不到20%的二高碳烷基叔胺和三高碳烷基叔胺。

由于含乙氧基链的羟基化合物，在高于270°C，进行烷基转换反应时会形成乙氧基链的降解产品，故该反应在270°C进行3小时。从前面的结果，获得了预期的良好的产率，但是，十三烷醇(氧代-醇)和三乙基胺的烷基转换反应，在同样的条件下，未产生良好的结果。然而，在325°C反应3小时，用十三烷醇制备叔胺，可获得较高的烷基转换产率。据认为，此作用是由侧链的位阻引起的。

并且，反应温度愈高，起初形成的叔胺就由氢解降解得愈多，而生成高级的烷基伯胺和仲胺。

以烷基转换反应制取的叔胺为原料，所得表面活性剂的特性

把得自 Tergitol 15-S-3(15-S-3N)的叔胺转化到胺盐酸盐、季铵溴化物和氧化胺。对这些表面活性剂的表面张力、润湿力和起泡力都作了测定，见表3及图1和图3说明。用15-S-3N制取的三种表面活性剂的表面张力优于工业制造的十二烷基三甲基铵氯化物的表面张力(表1)，而前者的起泡力和泡沫稳定性较差(图2)。此外，应指出，这些表面活性剂的润湿力作为阳离子表面活性剂是优良的(图1)。氧化胺的性能是引人注目的，尤其是在2% HCl中(表3和图3)。

得自用十三烷醇制取的叔胺的表面活性剂也具有优良的特性，如表3和图4说明的那样，尤其在润湿力方面。

表3 用15-S-3N和十三烷醇制取的表面活性剂的表面张力

表面活性剂	温度 °C	表面张力 达因/厘米
Tergitol 衍生物		
R-(OC ₂ H ₄) ₃ NEt ₂ ·HCl	25	35.65
	45	29.84
R-(OC ₂ H ₄) ₃ ⁺ NEt ₃ ·Br ⁻	25	32.47
	45	30.62
R-(OC ₂ H ₄) ₃ NEt ₂	25	30.27
↓ O	45	27.58
	45	18.46 ¹
十三烷醇衍生物		
R-NEt ₂ ·HCl	45	48.12
R- ⁺ NEt ₃ ·Br ⁻	45	37.23
R-NEt ₂	45	29.92
↓ O	45	21.15 ¹
参考		
C ₁₂ H ₂₅ ⁺ NMe ₃ ·Cl ⁻	25	51.99
	45	52.85
C ₁₂ H ₂₅ NMe ₂	25	29.78
↓ O	45	27.71
	45	19.43 ¹

浓度0.15%; α浓度0.15%, 用2% HCl水溶液

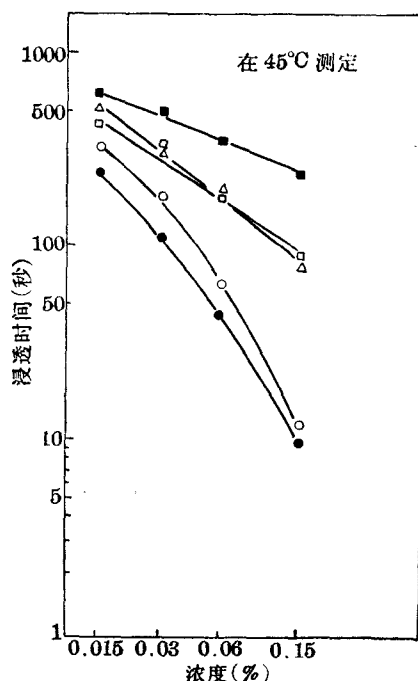


图1 用15-S-3N制取的表面活性剂的润湿力(帆布圆片法)

- : 氧化胺
- △: 胺盐酸盐
- : 季铵溴化物
- : 十二烷基二甲基胺氧化物(作为对照)
- : 十二烷基三甲基胺氯化物(作为对照)