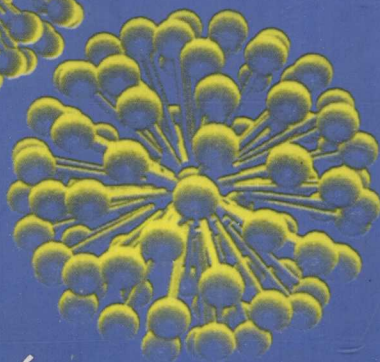
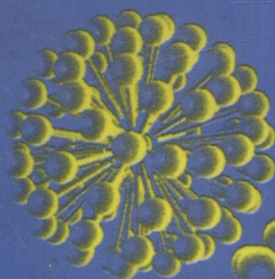
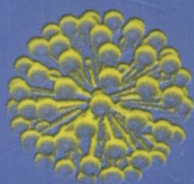


张 骅 胡耿源 编著

表面活性剂化学



浙江大學出版社

表面活性剂化学

张 骅 胡耿源 编著

浙江大学出版社

内容提要

本书共分八章,详细地介绍了阴、阳、非、两性及生物表面活性剂的原料、合成、性质及应用,并集中介绍了表面活性剂的表面性质及表面活性剂的分离分析技术。

本书可作为高等院校“表面活性剂化学”课程的教材及专业科技人员参考书。

表面活性剂化学

张 骅 胡耿源 编著

责任编辑 陈子饶

* * *

浙江大学出版社出版

(杭州浙大路 38 号 邮政编码 310027)

(网址: <http://www.zjupress.com>)

(E-mail: zupress@mail.hz.zj.cn)

浙江大学出版社电脑排版中心排版

德清第二印刷厂印刷

浙江省新华书店经销

* * *

787mm×1092mm 16 开 12.75 印张 326 千字

1996 年 12 月第 1 版 2001 年 7 月第 2 次印刷

印数: 1001—2000

ISBN 7-308-01865-2/O · 197 定价: 13.00 元

前 言

表面活性剂是一种工业味精,也是精细化工的重要产品。表面活性剂工业是近年来国内十分重视的工业部门,表面活性剂产品的研制及生产得到了迅速发展。当今表面活性剂的世界年产量已超过百万吨,品种也达万种以上,它广泛地应用于化工、石油、轻工、纺织、油漆、印染、造纸、橡胶、塑料、采矿、电子、机械等工业部门。

有关表面活性剂国外已有系列著作,近年来国内也出版了不少这方面的专著,内容涉及表面活性剂的合成、性能、应用、物理化学基础以及表面活性剂的分离、分析及表征。笔者积累了几年“表面活性剂化学”课程的教学经验,根据教材以及有关表面活性剂方面的科研、工作经验,改编出版了“表面活性剂化学”一书。本书旨在为开设有关表面活性剂方面课程的高等院校提供教材,同时也可以作为专业科技人员的参考书。

本书共分八章。第一章简要地介绍了表面活性剂的定义、结构特点、分类以及目前表面活性剂科学及工业的发展。第二章至第六章为本书的重点,除了阐述各类表面活性剂的合成、性质、应用以外,还特别强调各类表面活性剂原料及中间体的合成,因为这部分内容同表面活性剂的合成同样重要。其中,第二章主要讨论了阴离子表面活性剂合成中的硫酸化、磺酸化、亚磷酸化及磷酸化反应,并给出了原料脂肪醇、脂肪酸的工业合成途径;第三章以聚氧乙烯化反应为核心讨论了非离子表面活性剂的合成,并给出了原料烷基芳基、环氧乙烷等的工业合成途径;第四章主要阐述了各类阳离子表面活性剂的合成、应用,同时也简要地讨论了其原料——胺的工业合成途径;第五章及第六章所涉及讨论的两性及生物表面活性剂,在国内尚处于发展阶段,品种多而产量少,因此相对偏重于合成路线及方法的讨论。第七章主要介绍了表面活性剂的一些表面性质,如润湿、发泡、乳化、增溶等,并结合物理化学方面的一些知识给予说明。第八章则介绍了应用于表面活性剂分离及检测的一些现代仪器,如气相色谱、液相色谱、红外光谱及核磁共振,并简要地介绍了表面活性剂的分离分析技术。

在编写过程中难免有错误和不当之处,希望读者给予帮助指正。

目 录

1 绪论	1
1.1 表面活性剂的定义及其基本性质	1
1.2 表面活性剂的分类	3
1.3 表面活性剂的国内外概况及其发展趋势	4
2 阴离子表面活性剂	7
2.1 肥皂和钙皂分散剂	7
2.2 阴离子表面活性剂的原料及中间体化学	10
2.3 硫酸酯盐类表面活性剂	15
2.4 磺酸盐类表面活性剂	24
2.5 含磷阴离子表面活性剂	50
3 非离子表面活性剂	62
3.1 环氧乙烷	62
3.2 各类聚氧乙稀类表面活性剂的制造、性质及应用	70
3.3 烷基酰胺	99
3.4 多元醇酯表面活性剂	107
4 阳离子表面活性剂	112
4.1 阳离子表面活性剂的分类及应用	112
4.2 阳离子表面活性剂的原料	114
4.3 各类阳离子表面活性剂的合成	115
4.4 阳离子表面活性剂的杀菌性	131
5 两性表面活性剂	135
5.1 两性表面活性剂简介	135
5.2 两性表面活性剂的酸碱性和等电点	136
5.3 两性表面活性剂的合成	138
5.4 两性表面活性剂的应用	152
6 生物表面活性剂	158
6.1 生物表面活性剂及生物乳化剂的分类、来源	158

6.2	生物表面活性剂的结构和性质	159
6.3	生物表面活性剂的生产	164
6.4	生物表面活性剂的化学、物理性质	169
6.5	生物表面活性剂的应用	171
7	表面活性剂的性质和作用	173
7.1	表面活性剂的加溶作用	173
7.2	表面活性剂的润湿作用	175
7.3	表面活性剂的乳化作用	177
7.4	表面活性剂的泡沫性能	182
8	表面活性剂的分离分析	186
8.1	化学分析	186
8.2	表面活性剂的分离技术	188
8.3	表面活性剂的结构分析	192
参考文献		196

1 绪 论

表面活性剂是上世纪 40 年代初开发研制,50 年代迅速发展起来的一种新型化学品。表面活性剂是许多工业部门必要的化学助剂,广泛应用于纺织、制药、化妆品、食品、造纸、土建、采矿以及民用洗涤等各个领域,其用量虽小,但收效甚大,被喻为工业味精。

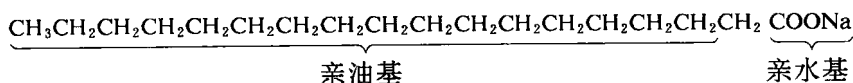
80年代,表面活性剂除了上述“经典”应用外,又不断开发出新的应用领域,如液膜分离技术,能有效地分离其它分离方法不易分离的混合物,如对烃类混合物的分离,水溶液中金属离子的分离等。此外,与生命科学有关的膜模拟化学,近代分析化学中的胶团增溶分光光度法,假相液相色谱的应用,相转移催化剂在界面合成技术上应用等等。

目前,表面活性剂正从一般工业助剂产品开始向独立的精细化学品发展,并列为 80 年代世界新技术产品之一。

1.1 表面活性剂的定义及其基本性质

表面活性剂一般富集于表面,并能大大降低溶剂(一般指水)的表面张力,改变体系的表面状态,从而产生润湿、乳化、破乳、起泡、消泡、分散、凝聚、加溶等一系列独特的物理化学作用,这类特殊的化学品称为表面活性剂。

表面活性剂分子,如图 1.1 所示,是由易溶于水的亲水基和易溶于油的亲油基组成。例如,肥皂的主要活性组分是硬脂酸钠,它的分子结构为



表面活性剂的亲油基一般是由长链烷基构成,包括下

列结构：

- (1)直链烷基($C_8 \sim C_{20}$);
- (2)支链烷基($C_8 \sim C_{20}$);
- (3)烷基苯基(烷基碳原子数在 $8 \sim 16$);
- (4)烷基萘基(烷基碳原子数在 3 以上,烷基数目一般个,即二烷基萘);
- (5)松香衍生物;
- (6)高分子量聚氧丙烯基;
- (7)长链全氟(或氟代)烷基;
- (8)全氟聚氧丙烯基(低分子量);
- (9)硅氧烷基;

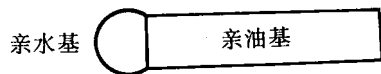


图 1.1 表面活性剂分子模型

亲水基部分的基团种类繁多,差别较大,多为无机盐类,如羧酸盐、硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐、季铵盐等等。

表面活性剂的一个基本性质就是能吸附在溶液的界面,降低溶液的表面张力。这种现象是

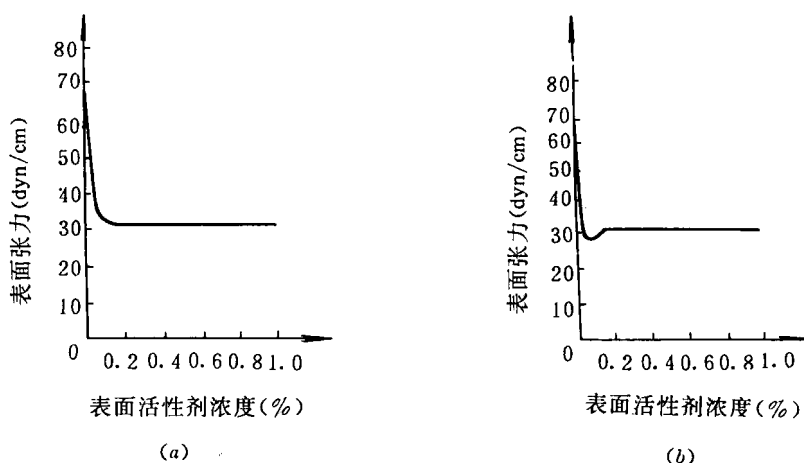


图 1.2 表面活性剂溶液浓度和表面张力的关系

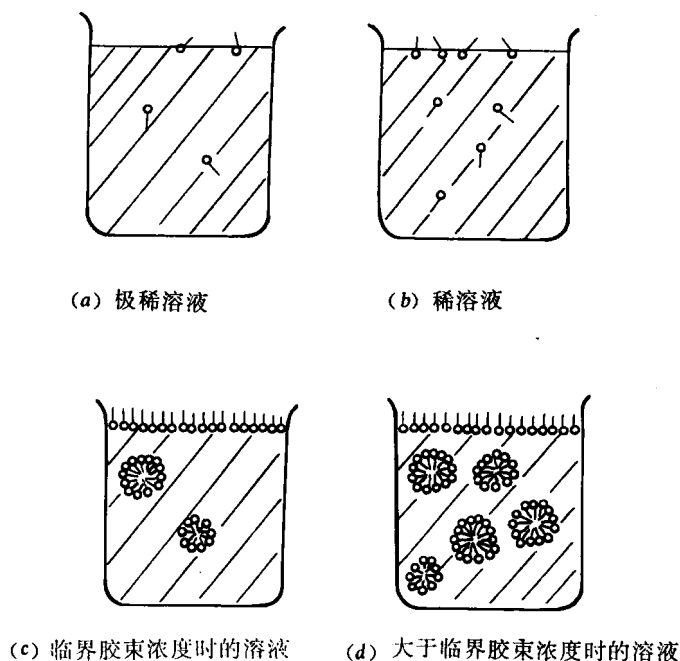


图 1.3 表面活性剂的浓度变化和表面活性剂分子的活动情况图

怎么发生的呢？让我们先做一个实验。不断地增大表面活性剂水溶液的浓度，并时时测定其表面张力。我们会发现，不论哪种表面活性剂都像图 1.2(a)那样，开始时表面张力随表面活性剂浓度的增加而急剧下降，以后则大体保持不变。也有像图 1.2(b)那样，出现一度下降过多的现象，这是由于杂质存在所造成的。

图 1.3 表示按(a)、(b)、(c)、(d)顺序，逐渐增加表面活性剂的浓度时，水溶液中表面活性剂分子的活动情况。

图 1.3(a)是极稀溶液，它相当于纯水的表面张力 72 dyn/cm，即刚开始要下降时的示意图。在浓度极稀时，空气和水的界面上没有聚很多的表面活性剂，空气和水几乎是直接接触的，

水的表面张力下降不多,接近于纯水状态。

(b)图比(a)图的浓度稍有上升,相当于图 1.2 表面张力急剧下降部分。此时只要再稍微增加少许表面活性剂,它就会很快地聚集到水面,使空气和水的接触面减少,从而使表面张力急剧下降。

图 1.3(c)表示表面活性剂浓度逐渐升高,水溶液表面聚集了足够量的表面活性剂,并毫无间隙地密布于液面上形成所谓单分子膜。此时空气与水完全处于隔绝状态,相当于图 1.2 中表面张力停止下降,刚转入水平线的状态。如再提高浓度,则水溶液中表面活性剂分子就各自以几十、几百地聚集在一起,排列成憎水基向里而亲水基向外的胶束。表面活性剂形成胶束的最低浓度叫临界胶束浓度(cmc)。

图 1.3(d)表示浓度已大于临界胶束浓度时的表面活性剂分子状态。此时,如再增加表面活性剂,胶束虽然随之增加,但水溶液表面已形成单分子膜,空气和水的接触面积不会再缩小,因此也就不能再降低表面张力了。此状态相当于图 1.2 曲线上水平部分。

一些常用的表面活性剂的临界胶束浓度的实测值如表 1.1 所示。

表 1.1 表面活性剂的临界胶束浓度测定

表面活性剂	测定方法	测定温度 (°C)	临界胶束浓度 (mol/L)
棕榈酸钠盐 $C_{15}H_{31}COONa$	电导度	52	0.0032
月桂醇硫酸酯钠盐 $C_{12}H_{25}OSO_3Na$	电导度	25	0.0081
	渗透压	21	0.0070
	折光率	35	0.010
	表面张力	20	0.0069
	粘度	20	0.009
十二烷基苯磺酸钠 $C_{12}H_{25}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3Na$	电导度	60	0.0012

由表 1.1 可见,表面活性剂的临界胶束浓度都很低,一般在 0.001~0.02 克分子/升,即 0.02%~0.04% 左右。图 1.4 是临界胶束浓度和表面活性剂各种性质的关系,此图可以说明,在使用表面活性剂时,浓度要比临界胶束浓度大,否则其性能不能充分发挥。

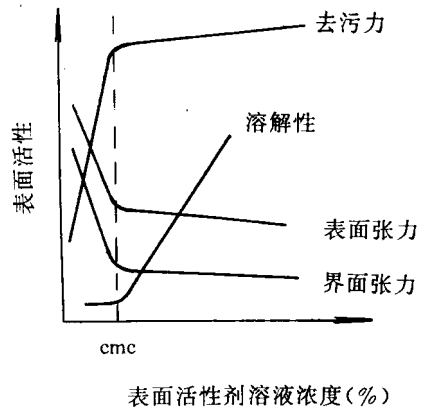


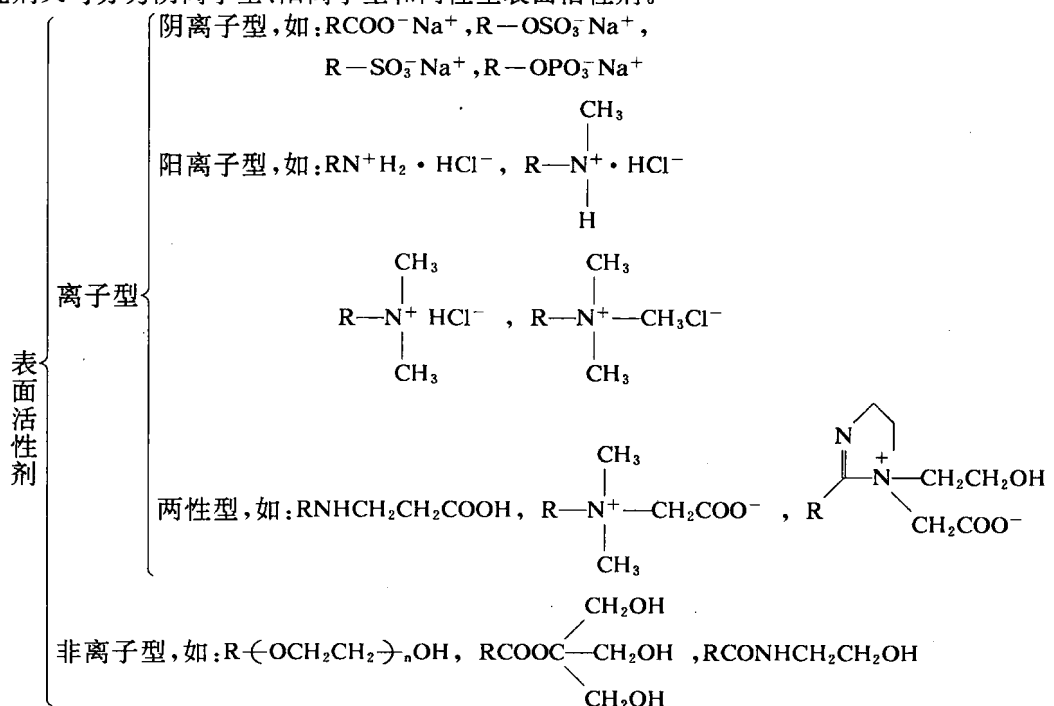
图 1.4 临界胶束浓度和表面活性剂各种性质的关系

1.2 表面活性剂的分类

表面活性剂的分类,最常用和最方便的方法是按离子的类型分类。

离子类型分类法是指表面活性剂溶于水时,凡能电离生成离子的叫离子型表面活性剂,凡

不能电离生成离子的叫非离子型表面活性剂。根据与憎水基相连的离子的性质,离子型的表面活性剂又可分为阴离子型、阳离子型和两性型表面活性剂。



按离子类型分类的方法有许多优点,因为表面活性剂的离子类型不同,其特性就不相同,由此可推测其应用范围。例如,阴离子型表面活性剂不能与阳离子型表面活性剂混合使用,否则会产生沉淀。作为洗涤剂使用的通常是阴离子型和非离子型的表面活性剂,阳离子表面活性剂因具有反洗涤作用,通常不能作为洗涤剂。

1.3 表面活性剂的国内外概况及其发展趋势

表面活性剂工业是本世纪 40 年代发展起来的一门新型化学工业,随着石油化学工业的发展,发达国家表面活性剂的产量逐年迅速增长。目前,国外已有表面活性剂 5000 余个品种,商品牌号达万种以上。某些大公司,如日本三洋化成公司年生产 1500 品种表面活性剂,并以每年增加 100 个品种的速度在扩大生产。表 1.2 列举了世界表面活性剂产量及构成。

表 1.2 世界表面活性剂产量及构成

活性剂品名	1960		1970		1980	
	产量 (万吨)	占百分比 (%)	产量 (万吨)	占百分比 (%)	产量 (万吨)	占百分比 (%)
阴离子型	140	78	190	62	320	40
非离子型	30	17	90	29	320	40
阳离子和两性离子	10	5	30	9	160	20
总 计	180	100	310	100	800	100

美国表面活性剂的销售额 1981 年为 24.45 亿美元,1977~1987 年销售额平均增长为每年 6.2%,生产的表面活性剂 44%供日用品,56%供工业用。

西欧用于日用品的表面活性剂占 60%,工业用品占 40%。

目前,我国的表面活性剂工业正处于发展阶段。国内表面活性剂的生产始于 50 年代末,开始主要生产烷基苯磺酸盐和~~一些~~脂肪醇硫酸酯盐。60 年代中期之后,随着我国石油工业的发展,表面活性剂工业也初具规模,但主要还是民用洗涤剂,工业用表面活性剂产量少品种单一,缺口多。因此,我国急需大力发展表面活性剂工业。

有关表面活性剂科学的专著,有以下一些:1940 年美国出现第一本较系统的全面论述表面活性剂的专著(“表面活性剂”Surface Active Agents),1961 年 K. Durham 等著的“表面活性去污力”(Surface Activity & Detergency);1961 年 J. L. Moillitt 等著的“表面活性”(Surface Activity);1963 年 K. Shinoda 等著的“胶体表面活性剂”(Colloidal Surfactants);1964 年第一卷表面活性剂杂志问世,取名“表面活性剂——去垢剂”,(Tenside-Detergent),至今已发表三十余卷;1967 年美国开始编著表面活性剂系列丛书,至今已发表 14 卷,涉及阴、阳、非、两性表面活性剂的合成和应用,以及表面活性剂的溶液性质、生物降解性质,其中“乳化及乳化技术”、“破乳化”、“表面活性剂在织物加工中的应用”等专著具有很好的实用价值;1970 年美国出版“表面活性剂系统分析”(Systematic Analysis of Surfactants);1976 年 N. Schonfe Ldt 著有“界面活性剂—环氧乙烷加成物”(Grenzflächen Aktive-Ethylenoxyd-Adductive)。

我国表面活性剂科学的发展比较缓慢。1984 年北京大学赵国玺教授著作的“表面活性剂物理化学”一书,填补了我国表面活性剂在胶体及界面化学方面的空白。之后,国内又陆续出版:“表面活性剂及助剂分析”(钟雷、丁悠丹著);“表面活性剂大全”(浙大化学系王绳武等编译);“表面活性剂和洗涤剂”(梁梦兰著);“阳离子表面活性剂”(王一尘译);“两性型表面活性剂”(汪祖模等编);“生物表面活性剂”(方云等编);等等。此外,近年来有关表面活性剂的应用方面的书也出版了不少,这里不再一一列举。

表面活性剂科学已广泛向其它科学渗透,其论文已在各类化学、化工杂志上出现,如“Am. Oil. Chem. Soc. ”,“Tenside/Detergent”、“Polymer Sci. ”,日本刊物“油化学”等;国内有关表面活性剂的主要期刊有“表面活性剂工业”,“全国日用化学工业”,“精细化工”,“精细石油化工”等。总之,表面活性剂科学正处于急剧发展之中,表面活性剂的研制、生产和应用正方兴未艾。

当前,表面活性剂产品的发展有了新动向,主要有以下五个特点:

(1)工业用表面活性剂有长足发展,其在表面活性剂产品中所占的比重日益增大。

(2)非离子表面活性剂在近 10 年来产品的比重日益增加。在 70 年代以前表面活性剂是以阴离子型产品为主,1960 年至 1970 年世界非离子产品比重由 17%提高到 29%,进入 80 年代后已经超过 30%。

(3)液体洗涤剂的需求量急剧增长,烷基苯系列产品比重下降。例如美国醇系表面活性剂,如烷基醇聚氧乙烯醚(AEO)、烷基醇聚氧乙烯醚硫酸盐(AES)等系列产品都超过了烷基苯磺酸盐(LAS、ABS)用量的一倍以上,其原因除了生产过程中的毒性污染以外,产品对生物体的毒性也是重要的因素。如直链烷基苯磺酸盐 LAS($C_{12}H_{25} \sim C_{18}H_{37}$)对黑鼠的口服急性毒性——半致死量(LD_{50})为 1.3~2.5g/kg,而十二烷基醇聚氧乙烯醚 AEO4, AEO7,其 LD_{50} 分别为 8.6g/kg 和 4.1g/kg,如采用十八醇聚氧乙烯醚($EO=8$), LD_{50} 可高达 53.0g/kg,对人体无害。

(4)特种表面活性剂的不断出现。含 Si、F 等元素的表面活性剂的开发已成为表面活性剂产品新的重要分支。

由于氟碳烷比碳氢烷类表面张力低,疏水性强,因而氟碳链在水相受到更大的排斥力,易为表面吸附,显示高表面活性、低表面张力、低临界胶束浓度、抗氧化、耐溶剂等特点,可配制灭火剂、防雾剂、电子行业助焊剂、清洗剂等。

含硅聚醚是含硅表面活性剂的主要品种,是利用有机硅的疏水性和聚醚的亲水性形成 Si-O-C 键型和 Si-C 键型的二类品种。其中, Si-C 键结合的有机硅表面活性剂,由于其耐水解、耐酸碱、耐高温、耐腐蚀等优点已广泛应用于各类消泡剂和聚氨酯泡沫塑料稳泡剂,此外,在纺织轻工助剂上也广为应用。

(5)生物表面活性剂兴起。用微生物来生产表面活性剂是 70 年代后期国际生物工程领域中发展起来的一个新课题。微生物在代谢过程中常分泌一些生化产物,如糖脂、磷脂类及脂蛋白类等。它们的分子结构具有亲水和疏水两种组分。用微生物生产表面活性剂的优点是可以引进用化学方法难以合成的基团,且所有的生物表面活性剂均无毒性,完全可被生物降解,在环境处理上有较大的相容性。国外利用生物表面活性剂在消除石油污染、石油三次开采及防雾、防腐方面已取得进展。我国上海有机化学研究所生物合成的糖酯有海藻糖酯、鼠李糖酯、槐糖酯、葡萄糖酯、麦芽糖酯、纤维二糖酯等,具有良好的乳化性能已用于日用化妆品工业。此外,用碱性蛋白酶制成的加酶洗涤剂已经在国内外商品化。碱性蛋白酶能在 $\text{pH}=9\sim 12$ 范围内很好地除去蛋白质、碳水化合物等污垢,如血渍、汗渍、奶渍、果汁等。

2 阴离子表面活性剂

人们很早就开始合成和使用阴离子表面活性剂,如肥皂、土耳其红油。后来,又出现了高级醇硫酸酯盐、烷基苯磺酸盐、烷基磷酸盐等,它们是当前阴离子表面活性剂的主体。阴离子表面活性剂的品种虽然不多,但它的产量至今仍占表面活性剂产品的40%以上。

2.1 肥皂和钙皂分散剂

肥皂是水溶性的脂肪酸盐类,从分子结构看 RCOO^-Na^+ 属于阴离子表面活性剂的范畴。但肥皂是天然油脂的简单衍生物,制皂工艺和物理化学性质与合成阴离子表面活性剂有较大的区别。虽然肥皂作为洗涤剂已有较长的历史,它具有无毒、安全有效的特点,但肥皂在冷水中溶解度差,以及钙皂和镁皂在水中不溶解,这是它的两个主要缺点。

第二次世界大战后各种合成表面活性剂作为洗涤剂的活性组份发展较快。50年代初期 Borghetty 等发现加入钙皂分散剂(LSDA)能阻止钙皂的沉淀。当时在洗涤剂配方中大多采用磷酸盐如三聚磷酸钠 $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, 焦磷酸钠 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 作为助洗剂,主要是和水中多价金属离子螯合,以避免这些金属离子与表面活性剂作用生成不溶性污垢,沉积于洗涤物的表面,同时磷酸盐本身也有一定的洗涤作用及对污垢质点的悬浮作用,但磷酸盐在排放中会造成水质的富养化,带来水质污染。因此在60年代美国农业部地区研究中心(ERRC)开发了以牛脂为原料的无磷合成洗涤剂。

肥皂结合 LSDA 在无磷酸盐的存在下能够用作工业洗涤剂。Mayhew 等发现 N-甲基牛磺酸脂肪酰胺、 $\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 和羟乙基磺酸脂肪酯 $\text{RCOQCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{H}$ 是非常有效的 LSDA。一种有效的 LSDA 在分子结构中都含有一个庞大的极性亲水端基。它比要求分散的表面活性剂中的亲水端基要大得多。LSDA 必须具有高效的钙皂分散能力,但这一点并不意味着 LSDA 本身具有高效的洗涤能力,分散力和去污力之间实际上存在着一定的依赖关系。

Stirtch 等用胶团现象说明 LSDA 的作用原理,如图 2.1 所示。图(a)是在软水中的肥皂胶团以水包油型(O/W)存在;图(b)是在钙离子存在下,肥皂胶团发生转相,变成油包水型(W/O),导致碱皂沉淀;图(c)是 LSDA 存在下肥皂胶团转相受阻,这是因为 LSDA 庞大的极性亲水端基和肥皂组成的混合胶团有合适的曲率,使胶团稳定化。

如何来评价 LSDA 的能力呢? Borghetty 等提出一个简便的方法,即在硬度为 320ppm 的水中能阻止 100 克油酸钠沉淀的最小钙皂分散剂值,常用 LSDP 来表示。显然 LSDP 值越小代表钙皂分散力越强,一般 LSDP 值为 ≤ 10 。直链烷基苯磺酸钠(LAS),其 LSDP 值为 40,因此它不宜用作钙皂分散剂。各类钙皂分散剂的 LSDP 值见表 2.1 所示。

Bistline 等发现 LSDA 具有增强肥皂去污的能力,再加入合适的助洗剂如硅酸钠、三聚磷酸钠或氮川三醋酸钠(NTA)、 $\text{N} \equiv (\text{CH}_2\text{COONa})_3$,则肥皂-LSDA-助洗剂三组分体系去污能力的系统研究,可获得三组分的最佳配方。

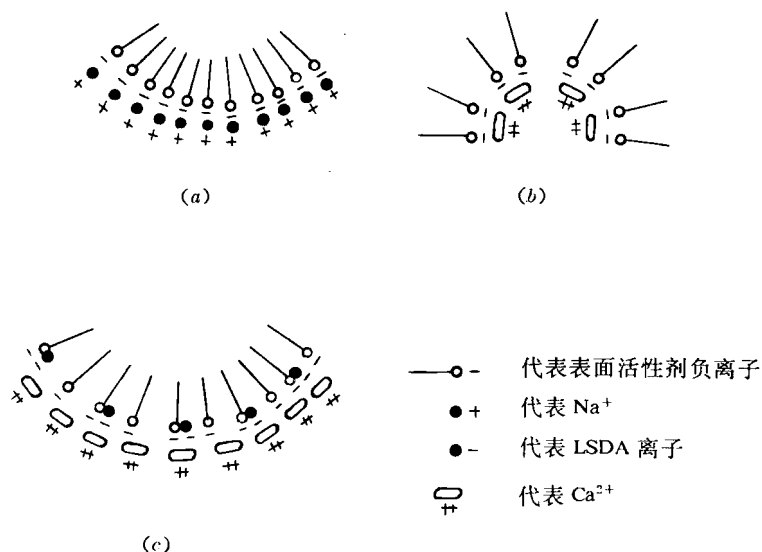


图 2.1 钙皂分散剂(LSDA)的作用原理

表 2.1 各种钙皂分散剂的 LSDP 值

LSDA 的分子式	LSDP
$\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	10
$\text{RCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COOCH}_3, \text{TMS}$	8
$\text{RCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	5
$\text{RCON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}, \text{LgT}$	6
$\text{RO}(\text{CH}_2\text{CH}^{\cdot})_3\text{SO}_3\text{Na}$	4
$\text{RCONHCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OSO}_3\text{Na}, \text{TAM}$	4
$\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$	6
$\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{COCH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	8
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_9\text{OH}$	5
$\text{RCONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{15}\text{H}$	3
$\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	3
$\text{RCONHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$	3
$\text{R}'\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}^*$	40

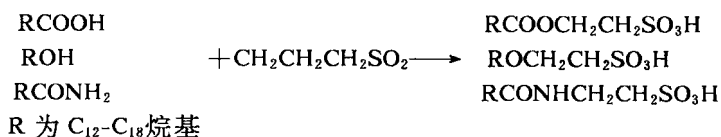
注: R 代表由牛脂衍生而得的烷基; R' 代表 $\text{C}_{11} \sim \text{C}_{13}$ 烷基。

* LAS(即直链烷基苯磺酸盐)。

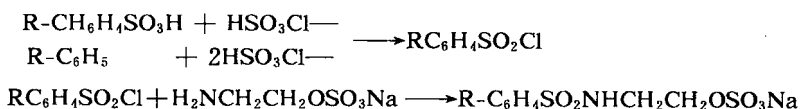
现把最有效的工业洗涤剂的配方举例如下:

牛脂皂	64%
LSDA	19%
$\text{Na}_2\text{SiO}_3 (\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 1/1.6)$	1%
羧甲基纤维素	1%
增白剂和其他	2%

除了采用牛脂作为 LSDA 的原料外,其他动植物油脂衍生而得的脂肪酸、脂肪醇、脂肪酰胺与丙烷磺内酯反应也可得到高效的 LSDA,其反应可简述如下:



必须强调指出 LSDA 的合成决不局限于脂肪的衍生物,烷基苯的磺酰胺衍生物也是一种有效的 LSDA,如烷基苯磺酸或烷基苯与氯磺酸反应生成相应的烷基苯磺酰氯,进一步和各种氨基烷基磺酸反应,如 N-甲基牛磺酸或 α -氨基烷基硫酸酯钠盐反应即可得高效的 LSDA,其反应式表示如下:



上述反应得到的 LSDA 被前苏联派泰(ИТ)研究所和美国环境保护局用作无磷洗涤剂的配方组份。烷基苯磺胺衍生物系列的 LSDA 其分散能力取决于苯环上取代烷基链的长度,而磺酰原子上取代基的性质对分散力的影响较小,其中十二烷基或十三烷基苯的衍生物是最有效的 LSDA,70 年代中期已有工业化产品。

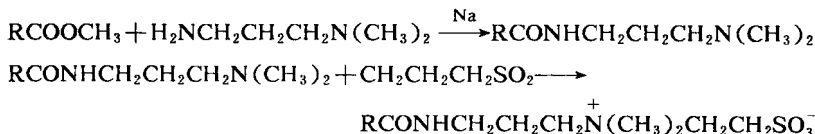
此外,与阴离子表面活性剂相比,非离子表面活性剂显示出完全不同的钙皂分散力。高级醇或烷基苯酚与环氧乙烷的加成是典型的非离子表面活性剂,它们的 LSDP 值较低,约为 5-8,似乎应有较大的钙皂分散力,但实验证明各种环氧乙烷加成物和各种脂肪酸的单乙醇胺或二乙醇胺的反应物,虽其 LSDP 值较低,但不能增加肥皂的分散力,甚至显出某些对抗作用。

另一方面两性表面活性剂却特别适宜用作 LSDA,伯、仲、叔脂肪胺和丙烷磺内酯的反应产物是有效的 LSDA,其反应式可表示如下:



R 为长链烷基;R'、R''为 H 或 CH_3 。

又如长链脂肪酸甲酯和 1-(N,N-二甲基)-3-氨基丙烷的反应产物,随后和丙烷磺内酯反应,可得到高效的 LSDA,其 LSDP 值为 2-4,反应过程可表示如下:



采用两性表面活性剂作 LSDA 还具有一个优点,它对洗涤剂配方中的硫酸钠有适应性,而阴离子的 LSDA 对硫酸钠有对抗作用。

采用肥皂—LSDA—助洗剂组成的洗涤剂比采用磷酸盐和碳酸盐的洗涤剂还有一个独特的优点,即洗涤后外来杂质在洗涤物上的滞留较少,适合于洗涤阻燃纤维制成的家具面料。

有关 LSDA 的生理毒性,表 2.1 中列出的 TMS、TAM、IgT 在好氧和微好氧菌的条件下均易

生物降解,并对鱼类安全无毒,对皮肤、眼睛无刺激和过敏。

综上所述,LSDA 是一种很有前途的洗涤剂活性组分,随着人民生活水平的提高以及环境保护和治理的强化,它是一种有广泛应用前景的特种化学品。

2.2 阴离子表面活性剂的原料及中间体化学

2.2.1 石油化工产品作为原料及中间体

来自石油化工产品的最基本原料为苯、甲苯、二甲苯、苯酚、萘、乙烯、丙烯、丁烯以及正构石蜡烃。中间体主要是烷基取代芳烃、高级脂肪烃、氯代高级脂肪烃、高级醇和高级一元脂肪酸类。

一、长链烷基苯

用作洗涤剂的烷基苯主要有两种类型。一类为带支链的烷基苯,也称硬性洗涤剂烷基苯。硬性指不易生物降解。这类烷基苯在 50 年代中期广泛使用,70 年代中期,美国、西欧大部分国家及日本已经停用或限用。这主要是因为它们在废水的污泥和江河中容易积聚,不易生物降解,从而发生水质污染。另一类为直链烷基苯,或称为软性洗涤剂烷基苯,它所生成的洗涤剂是可生物降解的,是目前工业上广泛应用的产品。

直链烷基苯的制取有下述两种方法:

1. 部分氯代正构石蜡烃的烷基化反应

从支链烃和环烷烃中分离出来的正构石蜡烃是最广泛应用的烷基化试剂,目前在美国、德国和日本均已大规模工业化生产。如美国的大陆油公司、蒙赛脱公司、联合碳化物公司、云脱科公司等均有万吨级工业生产装置。

氯代正构石蜡烃和正构石蜡烃混合物与苯的烷基化反应的示意图如图 2.2 所示。苯与氯代正构石蜡烃的反应,通常采用强的烷基化催化剂 AlCl_3 。 AlCl_3 会导致正构石蜡烃链的异构化,但在反应原料中加入一定比例的未氯代的正构石蜡烃,就可避免异构化副反应。苯和氯代正构石蜡烃的比例一般为 5:1~10:1,反应温度约 40°C ~ 50°C ,这样可以避免多烷基取代苯的出现。如果正构石蜡烃中含有较高含量的芳烃和环状烃,可在氯代前用 10%~30%的发烟硫酸处理,除去芳烃和环状烃。

2. 直链烯烃的烷基化反应

苯与 C_{10} ~ C_{20} 直链 α -烯烃和 C_{10} ~ C_{15} 内烯烃的烷基化反应,可得到烷基苯的混合物。

(1) 直链 α -烯烃的合成

直链 α -烯烃早在 50 年代就由著名化学家 Karl Ziegler 开发成功。美国大陆油公司、乙基公司先后在此基础上生产直链 α -烯烃,商品牌号“Alfene”。其反应历程大致如下:

第一步 三乙基铝的合成:



第二步 上述生成的三乙基铝和乙烯加成,形成高分子量的线形三烷基铝化合物,即

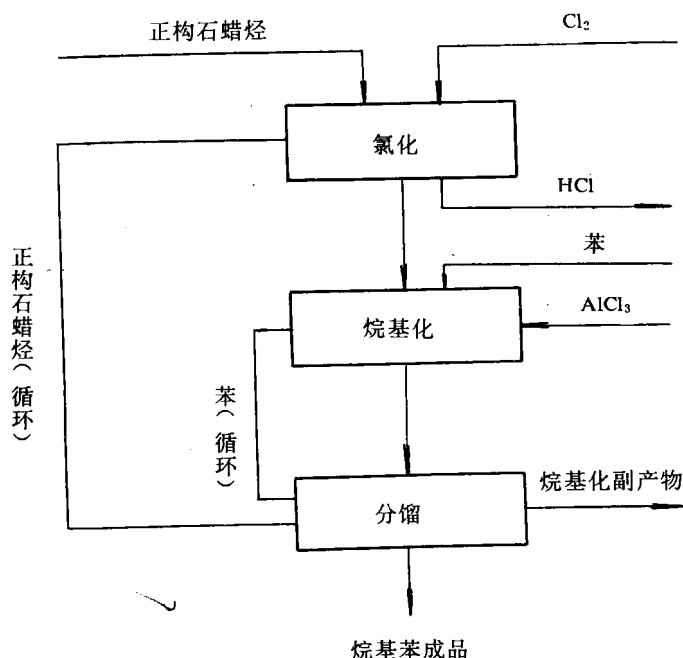
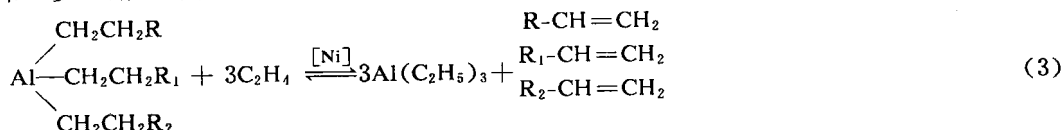


图 2.2 苯和氯代正构石蜡烃的烷基化



第三步 用乙烯在镍催化剂存在下“置换”高分子量线形三烷基铝上的烷基：



上述“置换反应”中要避免逆反应以及生成的直链 α -烯烃异构化。采用细分散的镍、雷诺镍和环烷酸镍，或加入炔醇，如 α -甲基-3-丁炔-2-醇，丁炔二醇等。镍催化剂的用量为高分子量线形三烷基铝的 0.001%~0.1%，炔醇的加入量不大于镍催化剂的 100 倍。反应温度在 90℃~125℃ 为宜。

第四步 α -烯烃产物中的三乙基铝回收分离。除了采用通常的分馏方法外，还可利用碱金属腈化物与三乙基铝可形成络合物的特性回收三乙基铝。

第五步 把直链 α -烯烃进行分馏，即得各类成品。

(2) 直链内烯烃的合成

直链内烯烃是含一个双链的长链烯烃的混合物，其双链位置主要位于 2-, 3-, 4-, 5-位，尚有少量的 1-或 α -位异构体。它的合成方法主要有三种：

- ① 正构石蜡烷烃氯代—脱氯化氢。
- ② 正构石蜡烷烃的催化脱氢。
- ③ 单烯烃的二聚作用。