

非离子表面活性剂的制造、 性能和分析

〔联邦德国〕N. 勋登尔特 编著

苏聚汉 张万福 译
翁星华 甘兰丸
苏聚汉

轻工业出版社

内 容 提 要

该书是德文版《非离子表面活性剂》一书的第二部分。第一部分即《非离子表面活性剂的应用》已于1983年出版。《非离子表面活性剂的制造、性能和分析》一书,全面论述了聚氧乙烯型非离子表面活性剂的分类、工业制备方法、物化性能、应用性能、生物学性能、腐蚀性和分析测定、分离、鉴别的方法。该书还专门论述了纯粹聚氧乙烯衍生物和改性环氧乙烷加成物的制造、性能和应用。各节后附有关于制造工艺、配方及应用的国外专利文献摘要3800余篇,摘要内容简明、实用。各章后附参考文献共3000余篇。

该书可供表面活性剂研究、生产、教学及使用单位的技术人员阅读参考。

Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte

Nikolaus Schönfeldt

Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft mbH Stuttgart

BRD, 1976

非离子表面活性剂的制造、性能和分析

〔联邦德国〕N. 勋弗尔特 编著

苏秉汉 张万福

翁星华 甘兰九 译

苏秉汉 校

轻工业出版社出版

(北京广安门南滨河路25号)

冶金测绘印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经营

850×1168毫米1/32印张: 29字数: 760千字

1990年6月 第一版第一次印刷

印数: 1—3,500定价: 23.60元

ISBN7—5019—0699—8/TQ·014

译者的话

我国的非离子表面活性剂工业目前尚处于发展的初期阶段，为了促进我国非离子表面活性剂的研究、生产和应用，满足工业上的需要，我们把联邦德国科学出版公司1976年出版的《表面活性环氧乙烷加成物》(原名: Grenzflächenaktive Äthylenoxid-Addukte, N. Schönfeldt 编著)一书译成中文，供各有关部门科技人员参阅。

由于全书篇幅较大，我们将本书分成两册出版。一册定名为《非离子表面活性剂的应用》，已于1983年出版，并于1986和1988年再版，主要介绍非离子表面活性剂在工农业生产中的应用。书后附有“国外非离子表面活性剂和改性环氧乙烷加成物商品一览表”，包括商品名称、制造厂商或公司、类型或化学名称、浊点、溶解性、活性物含量、性能、用途等，内容较为齐全、实用。

本册定名为《非离子表面活性剂的制造、性能和分析》，全面论述了聚氧乙烯型非离子表面活性剂的分类、制备方法、工业生产、物理化学性质、应用性能(包括润湿、乳化、分散、起泡、增溶、匀染、洗涤等一系列作用)、生物学性能、腐蚀性和分析，以及纯粹聚氧乙烯衍生物和改性环氧乙烷加成物的制造、性能和应用。各节后有国外专利文献及其摘要，很便于科技人员查阅和使用。

本书由苏聚汉、张万福(第二章第二节，第三章第二至第六节，第四章和第五章)、翁星华和甘兰九(第一章、第二章第一和第三节，第三章第一节)同志译出，全书由苏聚汉同志校审。译文中有不当之处，敬请读者批评指正。

译者

一九八八年十月

说 明

【1】 本书中的表面活性剂商品名称详见《非离子表面活性剂的应用》一书后的附表“国外非离子表面活性剂和改性环氧乙烷加成物一览表”。

【2】 本书中的国外专利缩写为：

DBP=联邦德国专利

DAS=联邦德国专利(展出说明书)

DOS=联邦德国专利(公开说明书)

BelgP=比利时专利

BrP=英国专利

FrP=法国专利

JapP=日本专利

KanadP=加拿大专利

Niederl. P=荷兰专利

ÖsterrP=奥地利专利

SchweizP=瑞士专利

USP=美国专利

USSRP=苏联专利

【3】 本书涉及的单位换算

$1\text{kgf}/\text{cm}^2 = 0.0980665\text{MPa}$

$1\text{dyn} = 10^{-8}\text{N}$

$1\text{mmHg} = 133.322\text{Pa}$

$1\text{erg} = 10^{-7}\text{J}$

目 录

第一章 环氧乙烷	1
第一节 环氧乙烷的性质	1
一、理化性能	1
二、爆炸性能	2
三、生理性能	3
四、贮藏方法	4
五、安全措施	4
第二节 环氧乙烷的制造	5
第三节 环氧乙烷的生产装置	9
参考文献	13
第二章 聚氧乙烯型非离子表面活性剂的制造	16
第一节 环氧乙烷的加成反应	17
一、反应机理	18
(一) 环氧乙烷和醇的加成反应	20
(二) 环氧乙烷和酚的加成反应	24
(三) 环氧乙烷和硫醇的加成反应	29
(四) 环氧乙烷和羧酸的加成反应	30
(五) 环氧乙烷和酰胺的加成反应	32
(六) 环氧乙烷和胺的加成反应	33
(七) 环氧乙烷加成反应专用催化剂	37
(八) 结语	38
二、同系聚合物的分布	39
(一) 分布公式的理论推导	39
(二) 分布公式的实验室验证	41
第二节 聚氧乙烯型非离子表面活性剂的分类	50
一、酯类环氧乙烷加成物	50
(一) 脂肪酸聚氧乙烯酯	52
(二) 聚氧乙烯多元醇脂肪酸酯	54

专利文献	56
(三) 环羧酸聚氧乙烯酯	63
专利文献	64
二、烷基醚类环氧乙烷加成物	65
(一) 脂肪醇聚氧乙烯醚	68
专利文献	73
(二) 多元醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚(聚醚)	78
专利文献	79
三、环醚类环氧乙烷加成物	82
(一) 烷基苯酚聚氧乙烯醚和烷基萘酚聚氧乙烯醚	83
(二) 松香醇聚氧乙烯醚	84
专利文献	84
四、酰胺类和咪唑啉类环氧乙烷加成物	88
(一) 聚氧乙烯脂肪酰胺和聚氧乙烯烷醇酰胺	89
专利文献	90
(二) 聚氧乙烯磺酰胺	92
专利文献	92
(三) 聚氧乙烯酰胺基胺	92
专利文献	92
五、胺类环氧乙烷加成物	92
(一) 聚氧乙烯烷基胺	94
专利文献	95
(二) 聚氧乙烯多胺	97
专利文献	98
六、硫醇醚类环氧乙烷加成物	99
专利文献	100
七、其它类型环氧乙烷加成物	101
(一) 聚硅氧烷-聚醚-嵌段共聚物	101
(二) α -烯烃加成反应	104
(三) 甾族化合物的烷氧基化	105
专利文献	105
第三节 聚氧乙烯型非离子表面活性剂的工业生产	113
一、生产方法	113

专利文献	119
二、易流动的固体产品	127
专利文献	128
三、经济统计	128
参考文献	131
第三章 聚氧乙烯型非离子表面活性剂的性能	149
第一节 物理化学性能	149
一、结构	149
二、溶解性	151
(一) 水合作用	151
(二) 疏水性的估定	154
(三) 极性基团的影响	155
(四) 亲水-疏水比率	156
(五) 浊点	159
(六) 环氧乙烷加成物与其它物质的相互作用	165
(七) 环氧乙烷加成物在有机溶剂中的溶解性	168
(八) 聚乙二醇的性能	169
三、粘度	171
四、表面活性	179
(一) 测量方法和结果	185
(二) 离子型表面活性剂和其它物质对环氧乙烷加成物界面张力的影响	193
五、其它物质对环氧乙烷加成物的吸附	194
六、胶束的形成	205
(一) 临界胶束浓度	206
(二) 水的结构化	216
(三) 胶束形态和胶束结构	219
(四) 胶束大小	223
(五) 混合胶束	226
(六) 电解质和环氧乙烷基数目的影响	229
(七) 胶束在有机溶剂中的性能	236
七、影响界面电荷的因素	239
(一) 电动现象	239

(二) 电毛细现象.....	241
(三) 其它效应.....	244
八、抗静电性能.....	244
九、环氧乙烷加成物的其它性能.....	252
十、化学稳定性.....	254
第二节 功能特性.....	255
一、润湿作用.....	255
(一) 润湿力的测定方法.....	256
(二) 测定结果.....	257
二、泡沫性能.....	262
(一) 泡沫的形成.....	262
(二) 泡沫膜.....	262
(三) 泡沫类型.....	263
(四) 泡沫稳定性.....	263
(五) 泡沫排液.....	263
(六) 抑泡和消泡.....	264
(七) 泡沫性能的测定方法.....	265
(八) 测定结果.....	265
三、乳化作用.....	273
(一) 乳状液及其稳定性.....	273
(二) 聚结.....	278
(三) 乳化力的测定方法.....	281
(四) 乳化剂的选择.....	283
(五) 乳状液的制备和性能.....	302
四、分散作用和保护胶体作用.....	305
(一) 悬浮液.....	305
(二) 雾.....	318
五、加溶作用.....	319
(一) 烃加溶的影响因素.....	320
(二) 加溶力的测定方法和结果.....	324
六、匀染作用.....	340
(一) 纤维素纤维.....	341
(二) 蛋白质纤维.....	342

(三) 化学纤维	347
七、洗涤作用	352
(一) 对洗涤剂用表面活性物的要求和影响洗涤去污性能 的其它因素	352
(二) 去污机理	354
(三) 去污力的测定	357
第三节 生物学性能	419
一、在皮肤病学上的作用	419
二、在医学上的作用	425
(一) 酯类环氧乙烷加成物	428
(二) 烷基酚环氧乙烷加成物	432
(三) 其它环氧乙烷加成物	439
三、毒性	441
四、在微生物学和植物生理学上的作用	448
(一) 非离子表面活性剂对微生物和病毒的影响	448
(二) 非离子表面活性剂对抗菌药的影响	456
(三) 非离子表面活性剂对胰酶的影响	463
(四) 非离子表面活性剂在植物生理学上的作用	463
五、表面活性剂的生物降解和含表面活性剂废水的净 化	465
(一) 表面活性剂的生物降解	469
(二) 含表面活性剂废水的净化	500
第四节 腐蚀性	507
第五节 环氧乙烷加成摩尔数对聚氧乙烯型非离子表面 活性剂性能的影响	510
一、凝固点	510
二、浊点	510
三、粘度	510
四、表面张力	511
五、临界胶束浓度	513
六、润湿性能	522
七、泡沫性状	523

八、加溶性能	528
九、洗涤性能	529
十、化学结构和乙氧基化程度对非离子表面活性剂性能的影响	531
第六节 纯粹的聚氧乙烯衍生物	553
一、制备方法	554
二、性能	559
(一) 溶解度和浊点	559
(二) 粘度	565
(三) 表面张力和表面膜	565
(四) 对炭黑的吸附作用	570
(五) 胶束性状	570
(六) 破乳性能	590
(七) 对分散体稳定性的影响	590
(八) 加溶性能	593
(九) 各种性能比较	595
参考文献	598
第四章 改性环氧乙烷加成物	672
第一节 酯化的环氧乙烷加成物	672
一、聚氧乙烯醚硫酸酯	672
(一) 直链烷基聚氧乙烯醚硫酸酯盐	674
(二) 支链烷基聚氧乙烯醚硫酸酯盐	702
(三) 烷基酚聚氧乙烯醚硫酸酯盐	703
专利文献	709
二、聚氧乙烯醚磷酸酯	733
(一) 制造和性能	733
(二) 应用	735
专利文献	741
三、其它类型的聚氧乙烯醚酯	760
专利文献	763
四、烷醇酰胺硫酸酯盐	768
第二节 醚化的环氧乙烷加成物	769

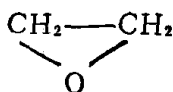
一、无环的醚化环氧乙烷加成物	769
专利文献	773
二、有环的醚化环氧乙烷加成物	780
专利文献	781
第三节 羧甲基化的环氧乙烷加成物	783
专利文献	784
第四节 其它类型的改性环氧乙烷加成物	788
专利文献	791
第五节 含环氧乙烷基的阳离子表面活性剂	802
一、制备	802
二、性能	804
三、应用	808
专利文献	809
第六节 含环氧乙烷基的两性表面活性剂	819
专利文献	821
参考文献	824
第五章 聚氧乙烯型非离子表面活性剂的分析	833
第一节 定性分析	833
第二节 定量分析	835
一、重量法	835
二、容量法	836
三、比色法	842
四、环氧乙烷基数目的测定	844
五、羟值的测定	846
六、疏水基的测定和鉴别	846
第三节 其它方法	848
一、浊点测定和浊点滴定法	848
二、物理常数测定	851
三、色谱法	852
(一) 柱色谱法	852
(二) 薄层色谱法	855

(三) 纸色谱法.....	860
(四) 气相色谱法.....	862
(五) 凝胶色谱法.....	865
四、光谱法.....	867
(一) 紫外光谱法.....	867
(二) 红外光谱法.....	867
(三) 核磁共振波谱法.....	869
五、极谱分析法.....	871
六、其它分析方法.....	874
第四节 微量化学分析方法.....	876
第五节 聚氧乙烯型非离子表面活性剂中游离聚乙二醇 含量的测定.....	883
一、盐析法.....	883
二、色谱法.....	885
三、液-液萃取法.....	888
第六节 从各种类型表面活性剂的混合物中分离、鉴别 和测定聚氧乙烯型非离子表面活性剂.....	889
一、离子交换法和色谱法.....	889
二、其它方法.....	894
第七节 阴离子型改性环氧乙烷加成物的分析.....	896
参考文献.....	898

第一章 环氧乙烷

第一节 环氧乙烷的性质

环氧乙烷又称1,2-环氧乙烷 (1,2-Epoxiäthan; 1,2-Oxi-do-Äthan-Oxiran) 或氧化乙烯 (Dimethylenoxid), 分子式为:

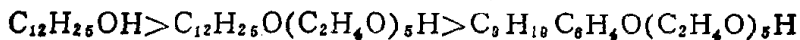


它是1,2-环氧衍生物中最低原子数的环醚。环氧乙烷在温度低于11℃时是一种无色的可燃液体, 气味微甜; 分子量为44.05。

一、理化性能

1 千克液体环氧乙烷于10℃下的体积约1.12L, 于20℃下约1.13L。

关于环氧乙烷于升温和加压条件下在各种液体中的溶解性阐述不多。永濑和坂口于100℃、125℃、150℃和0~17kg/cm²表压下测出环氧乙烷在各种液体中的溶解度, 顺序如下:^[4]



环氧乙烷具有三元环结构, 可以解释它有很强的反应能力, 这表现在自聚合或与其它物质反应时。

五氯化锑和三氯化锑与环氧乙烷于180~200℃下反应, 除生成有机锑化合物外, 还生成二氯甲烷、2-氯乙醇和二噁烷^[5]。

环氧乙烷可被催化聚合, 催化剂可用无水的氯化铁、氯化锡、氯化铝、纯净的氧化铁、氧化铝、金属钾、碱金属氢氧化物、酸及有机碱等^[6]。添加铜和银, 使氢氧化钠的作用得到催化^[7]。氯化锌可催化环氧乙烷聚合成为分子量低的聚合物, 而用氧化锌

表 1

环氧乙烷产品指标(1)~(9)

产 品 指 标	液 体	气 体
沸点, 760mmHg	10.73℃	
沸点, 50mmHg	-44.0℃	
相对密度, 10.7℃	0.892	
凝固点	-112.5℃	
折光指数, 7℃	1.3597	
闪点	-57℃ ⁽²⁾	
闪点	<18℃ ⁽²⁾	
临界温度		195.8℃
临界压力		73.3(表压)
燃烧热		308.7kcal/mol
自燃点, 1大气压力下		571℃
空气中的着火点, 1大气压力下		429℃
蒸汽压 20℃	1102mmHg	
蒸发热, 1大气压力	6.1kcal/mol	
聚合热	+22kcal/mol	
防火等级(德国电气工程师协会规范)	G2	
防爆等级(德国电气工程师协会规范)	2	
空气中爆炸极限体积%: 上限	100	
(1大气压力) 下限	3	
水溶解度, 10℃	完全	
0℃下的粘度	0.3cP	
腐蚀性	无	无

则不能起到催化作用⁽³⁾。用二价的(如 SrCO_3)或三价的金属碳酸盐作为催化剂, 均可获得固态聚合物⁽³⁾。

环氧乙烷的加成产物统称为环氧乙烷加成物, 简称为加成物, 有酯型、醚型、胺型等几类。例如: 1 摩尔壬基酚与 10 摩尔环氧乙烷进行加成反应, 生成的产物称为壬基酚聚氧乙烯(10)醚。

二、爆炸性能

液态环氧乙烷易燃, 并有自聚合趋势, 但对引爆剂却是稳定的。相反, 气态环氧乙烷甚至在缺氧与缺空气时也能爆炸分解, 爆炸波蔓延极为迅速。在密闭的容器内, 压力可升达原始压力的 15~50 倍⁽²⁾。关于环氧乙烷气体在有压力情况下的爆炸性能请参

阅文献^[10]。

最安全的防爆措施是用惰性气体（如 N_2 、 CO_2 或 CH_4 ）来稀释环氧乙烷气体。表2所列系起始压力在 2.1kg/cm^2 时的爆炸下限值。

表2 气态环氧乙烷在各种稀释气体中的爆炸下限值⁽¹¹⁾

稀 释 剂	环氧乙烷气体(%)
氢	75
氮	75
二氧化碳	82
甲烷	85
乙烷	93
丙烷	95
丁烷	97

由此看来，环氧乙烷与氮的混合气体在环氧乙烷含量低于75%时，是不爆炸的。在生产中，为了安全起见，这种混合气体应只含65%环氧乙烷气体。十分重要的是混合气体必须不含空气，因为空气的存在会使混合气体的爆炸极限值大大降低。如存在3%空气，由70%环氧乙烷气体和27%氮气组成的混合气体就会达到爆炸极限；如有15%空气存在，达到爆炸极限的环氧乙烷与氮气的混合比为50%:35%；如有50%空气存在，两种气体的混合比则为10%:40%^[11]。

三、生理性能

环氧乙烷在足够高的浓度时对呼吸器官和眼睛有强烈刺激作用^[12]，对干燥的皮肤则无影响^{[13]~[15]}。以约50%浓度的环氧乙烷水溶液最为危险。皮肤受损程度决定于环氧乙烷溶液的作用时间和浓度^[16]。1%的水溶液尚会引起二度烧伤^[13]。

在稀释的环氧乙烷气体中工作，由于嗅觉器官疲劳，会吸入大量环氧乙烷气体，引起恶心和呕吐，这种病状可能持续24~36小时，有时还伴随头疼、呼吸困难、腹泻、血象变化和昏迷，也

会引起失眠等症状。关于环氧乙烷引起的职业性皮肤病，可参阅文献^[17]，关于环氧乙烷对人体健康的影响，请参阅文献^[18]。

环氧乙烷有麻醉作用，但由于有不良的副作用，故不适于用作麻醉剂^[6]，^[11]。

四、贮藏方法

从环氧乙烷的物理性能来看，属于液化气体，故贮存时应注意有关事故预防规程。详阅文献^[2]。

环氧乙烷一般贮存于耐6表压的圆筒状或球状钢制容器中。容器中的氮压以2~3表压为宜。通过器外冷却使贮存时的温度不超过+10℃^[2]。

在贮存容器中如果有能用常量分析方法测得的碱或氯化物，就有由于发生聚合作用而引起爆炸的危险。当有水存在时，尚应避免混入卤素和CO₃离子。40℃时，10毫升环氧乙烷的阈值为0.02克NaOH或1毫升水，低于此值，聚合反应则平稳地进行^[19]。

能形成乙炔化物的金属，如铜、银、镁及其合金，不能用作接触环氧乙烷的材质。此外，任何形式的碳素都不允许存在，否则会吸氧自燃^[11]。

环氧乙烷贮存过程中，由于自聚作用，可能形成一种非挥发性残渣，致使所得的环氧乙烷加成物外观混浊，残渣中含有水溶性聚乙二醇和氧化铁等。贮存温度较高，或容器表面积与产品体积之比较大，都有利于形成残渣。不锈钢或镀镉钢板比起玻璃、经酸洗处理的钢板、有锡、镍、锌、铬、铅等电积层的金属板作为环氧乙烷容器的材质时，产生的残渣要少些。用氮气稀释环氧乙烷气体时形成的聚合残渣较少，用空气或二氧化碳稀释时，则较多^[20]。

五、安全措施

- ①环氧乙烷的操作室，必须采取防爆措施，灭绝火种。
- ②刚开始着火时，必须立即用二氧化碳熄灭之。倘若火势较

大，很难用水浇灭，因为液态环氧乙烷燃烧时，要用22倍体积以上的水稀释，才能浇灭^[21]。

③在8小时工作时间内，密闭的操作室环氧乙烷气体浓度不得超过 $50\text{cm}^3/\text{m}^3$ ，以防过量环氧乙烷气体吸入人体。操作人员应备氧气装置和配备环氧乙烷专用过滤式防毒面具，预防发生中毒事故。中毒者应立即转移到新鲜空气的地方，让其保持安静，如出现呼吸困难症状，立即进行人工呼吸，并请医生抢救。有恶心和呕吐症状的中毒者，应平卧床上，饮用大量热水。

④接触环氧乙烷的皮肤，应立即用大量水和肥皂冲洗。沾上环氧乙烷的衣物，应立即脱去，使环氧乙烷逸散。

⑤操作时应戴防护眼镜。环氧乙烷伤及眼睛时，须用大量水冲洗15分钟，并请眼科医生治疗。

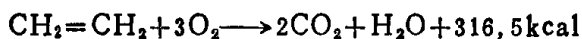
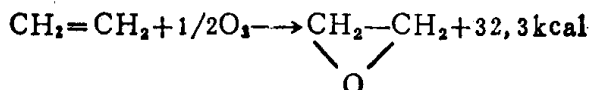
⑥关于环氧乙烷生产中的其它安全措施，参阅文献^{[22][23]}。

第二节 环氧乙烷的制造

工业生产的环氧乙烷只有以乙烯作为有机原料。过去除用炼油厂的低馏分外，还由乙醇、乙炔和焦炉煤气制取乙烯，现在均由石油化工厂提供。所用原料大多为馏分 $30\sim 180^\circ\text{C}$ 的石脑油，经裂解即得乙烯。原料于 $780\sim 850^\circ\text{C}$ 下用水蒸气进行低压裂解。

从乙烯制取环氧乙烷，过去用的是氯乙醇法，即在水中通入氯气，产生次氯酸，与乙烯进行反应，得到2-氯乙醇，再与石灰反应，生成环氧乙烷。这是1950年以前主要采取的方法，1950年后，乙烯直接氧化法用于生产日益增多，到1968年，已有90%左右的环氧乙烷系用此法制得^[22]。

以银作催化剂时，乙烯与氧按下式进行氧化反应。



后一个反应是一种非所期望的副反应，此时释放的热量要比