

仲醇制工业助剂的研究

蒋文贤 郑泽贤 王有伦 陈效贵等

摘 要

本文介绍了低克分子仲醇醚，高克分子仲醇醚，低克分子醇醚硫酸盐和磷酸盐的制备技术以及由他们复配的各种型号的净洗剂、渗透剂、抗静电剂的表面活性和使用情况。仲醇系表面活性剂的表面活性较好，产品某些性能优越。

由于仲醇及其衍生物的表面活性很好，因此用途广泛。如可用于纺织印染工业的精炼、漂白、助染、洗涤、纺织油剂等。据国外有关资料报导，作为羊毛的洗涤剂，它既可发挥优良的净洗能力，又不损坏羊毛的皮格和光泽，从而博得极高评价：可作为厨房、饭店、房屋、旅馆等洗涤剂；可用于金属工业的清洗；可用于造纸工业的蒸介、净洗、废纸脱墨等；由于仲醇产品具有优良的乳化力、分散力、低毒性，故可作为各种医药产品的乳化剂、分散剂；也可作为香料的溶解剂，化妆品的添加剂、乳化剂、溶剂；可用于乳胶的乳化剂和稳定剂；水性涂料的稳定剂和分散剂；硅油和硅酮树脂的乳化剂，农药的乳化剂，皮革工业的润滑剂和助染剂等。因此发展以仲醇为原料的工业助剂，具有一定的意义。

一、仲醇的乙氧基化

仲醇的乙氧基化催化剂，与伯醇的不一样，国内外普遍选用酸性催化剂如 BF_3 。选用酸性催化剂时，仲醇的乙氧基化反应很快。酸性催化仲醇的乙氧基化反应一般制成低克分子的仲醇乙氧基化合物。未反应醇用蒸馏法脱除。制备高克分子的仲醇乙氧基化合物时则一般选用碱性催化剂如 NaOH 。

低克分子的仲醇乙氧基化合物的性质见表一。其在去离子水和自来水中的表面张力见表二和表三。自来水的硬度为 75-120ppm。

表一 3-EO 仲醇醚的性能

测定值 测试项目	样品							
	Softanol-30	3-EO-1	3-EO- ³ / ₂	3-EO-4	3-EO-11	3-EO-13	3-EO-14	
去污力 (R)	20.0	25.0	24.0	22.0	27.0	28.0	24.0	
泡沫力 mm	0 分钟	15.5	11.5	12.5	12	11.5	10.5	13.5
	3 分钟	14	10	12	11	10	10	12
	5 分钟	14	10	9.5	11	10	10	12
钙皂分散力 LSDP %	1.64	11.10	1.34	1.80	1.54	2.73	5.02	
润湿力 (秒)	111	131	119	192	90	62	90	
乳化力	○	⊖ ₄₀	⊖ ₅₅	⊖ ₅₅	⊖ ₆₅	⊖ ₅₀ ²⁰	⊖ ₅₅	
水数 (ml)	18.9	—	16.7	15.1	23.2	18.4	18.95	
H. L. B. 值	8.50	10.00	8.23	7.17	9.96	8.92	9.14	

表二 3-EO 仲醇醚在去离子水内的表面张力

样品	σ 值 (达因/厘米)	浓度梯度 (M/L)							
		3.125 × 10 ⁻⁵	6.25 × 10 ⁻⁴	1.25 × 10 ⁻⁶	2.5 × 10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³
Softanol-30	33.70	31.08	29.83	29.56	29.59	29.74	29.74	29.74	29.74
3-EO-1	41.52	35.56	32.83	31.30	30.85	30.65	30.67	30.67	30.67
3-EO- ² / ₃	39.39	35.35	31.90	29.92	29.21	29.21	29.21	29.21	29.21
3-EO-4	40.83	36.60	32.60	30.70	29.80	29.54	29.45	29.36	29.27
3-EO-11	41.13	35.51	31.70	30.46	30.01	29.66	29.66	29.66	29.66
3-EO-13	39.26	35.05	29.89	28.73	28.82	28.82	28.82	28.82	28.82
3-EO-14	46.14	38.71	33.78	31.15	29.36	29.00	28.46	28.37	28.28

表三 3-EO 仲醇醚在自来水内的表面张力

样品	σ 值 (达因/厘米)	浓度梯度 (M/L)					
		2.5 × 10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³	4 × 10 ⁻³
Softanol-30	29.18	28.73	28.73	28.82	29.18	29.27	
3-EO-1	29.69	29.16	28.98	28.71	28.89	28.98	
3-EO- ² / ₃	28.87	28.60	28.33	28.06	28.24	28.33	
3-EO-4	29.82	29.20	28.75	28.57	28.57	28.84	
3-EO-11	28.66	28.39	28.57	28.66	28.66	28.66	
3-EO-13	29.51	28.69	28.15	28.15	28.15	28.15	
3-EO-14	31.20	28.60	28.15	28.06	27.97	27.79	

高克分子仲醇乙氧基化合物的性质见表四。其在去离子水和自来水中的表面张力见表五和表六。

表四 9-EO 仲醇醚的性能

测定值 测试项目	样品								
	Softanol-90	9-EO-1	9-EO-2	9-EO-3/5	9-EO-4	9-EO-6	9-EO-7	9-EO-8	
去污力 (R)	45.0	30.0	30.0	44.0	44.0	44.0	44.0	43.0	
泡沫力 mm	0 分钟	115.0	77.5	109.0	158.0	146.0	118.5	110.0	137.5
	3 分钟	101.0	51.0	90.0	144.5	115.0	44.0	89.0	123.0
	5 分钟	96.5	30.0	77.5	58.0	31.5	31.5	62.5	109.0
钙皂分散力 LSDP %	5.86	9.81	3.53	2.03	2.65	1.94	3.13	2.67	
润湿力 (秒)	30.6	70.6	106.8	23	15.8	17.6	21.6	19.4	
乳化力	○	⊖ ₆₀	○	⊖ ₁₅	○	○	⊖ ₁₅ ⁸⁵	⊖ ₆₅	
浊点 °C	61	43	67	68	53	49	41	59.5	
H. L. B. 值	13.37	12.71	13.96	14.08	13.39	13.91	13.28	13.82	

表五 9-EO 仲醇醚在去离子水内的表面张力

σ 值 (达因/厘米)	浓度梯度 (M/L)								
	3.125 × 10 ⁻⁵	6.25 × 10 ⁻⁵	1.25 × 10 ⁻⁴	2.5 × 10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³	4 × 10 ⁻³
Softanol-90	33.25	29.91	29.28	28.74	29.01	29.01	29.01	29.01	29.01
9-EO-1	38.43	33.77	30.97	30.61	30.34	29.71	29.45	29.18	29.18
9-EO-2	39.50	33.45	32.10	30.74	30.38	30.20	30.11	29.84	29.84
9-EO-3/5	39.15	35.48	31.40	31.22	30.95	30.68	30.68	30.68	30.68
9-EO-4	39.12	34.64	31.38	30.66	30.30	29.85	29.85	—	29.85
9-EO-6	40.38	36.05	31.96	29.52	28.63	28.45	28.27	—	28.27
9-EO-7	38.91	35.42	31.78	29.79	29.25	28.53	28.36	28.18	28.18
9-EO-8	40.85	35.87	31.42	29.50	29.07	28.98	28.98	28.98	28.98

表六 9-EO 仲醇醚在自来水内的表面张力

σ 值 (达因/厘米)	浓度梯度 (M/L)				
	5 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³	4 × 10 ⁻³
Softanol-90	29.80	30.07	30.07	30.07	30.07
9-EO-1	30.52	30.07	29.80	29.62	29.62
9-EO-2	31.15	30.50	30.43	30.43	30.43
9-EO-3/5	31.69	31.15	31.06	31.42	31.42
9-EO-4	30.16	30.52	30.88	30.88	30.88
9-EO-6	30.34	29.62	29.00	29.18	29.53
9-EO-7	30.53	29.82	29.82	29.82	29.73
9-EO-8	30.79	30.52	30.52	30.52	30.34

二、仲醇醚硫酸盐的制备、液体洗涤剂的复配和使用

发生在羟基上的反应，仲醇比伯醇难以进行。我们的试验结果表明，仲醇直接硫酸化时的转化率为50~70%。

仲醇制成低克分子乙氧基化合物后，从而改性具有伯醇一样的化学活泼性^[1]。低克分子的仲醇乙氧基化合物硫酸化时的转化率可达90%。

仲醇醚硫酸盐的性质见表七。其在去离子水和自来水中的表面张力见表八和表九。

表七 AES 的性能

测定值 测试项目		样品					
		液体 K ₁₂ (上牙样品)	AES-日本	AES-1	AES-2	AES-3	AES-4
去污力 (R)		38	34	25	26	27	24
泡沫力 mm	0 分钟	202.5	202.5	199	197.5	196.5	196.5
	3 分钟	187.5	186.5	185	170	177.5	173
	5 分钟	180	182.5	140	94.5	100	112.5
钙皂分散力 LSDP%		4.79	1.61	7.75	6.33	49.7	5.17
润湿力 (秒)		81	54.4	8	21.5	8.6	8
乳 化 力		○	⊖ ₄₃ 下层微白	○	○	○	⊖ ₅₀

表八 AES 在去离子水内的表面张力

σ 值 (达因/厘米) 样品	浓度梯度 (M/L)						
	1.25 × 10 ⁻⁴	2.5 × 10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³	4 × 10 ⁻³
液体 K ₁₂ (上牙厂伯醇制)	52.82	49.78	47.43	36.76	31.94	30.50	30.86
AES-日本	36.58	30.41	33.30	35.57	36.12	36.49	36.49
AES-1	33.59	30.16	28.73	28.55	28.55	28.55	28.55
AES-2	40.85	36.42	33.84	31.13	30.41	30.41	30.41
AES-3	34.30	30.59	28.89	28.09	28.53	28.53	28.53
AES-4	33.08	30.19	29.27	28.82	28.55	28.91	28.91

表九 AES 在自来水内的表面张力

σ 值 (达因/厘米) 样品	浓度梯度 (M/L)			
	1 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³	4 × 10 ⁻³
液体 K ₁₂ (上牙厂伯醇制品)	31.24	28.63	28.01	28.37
AES-日本	31.24	31.60	31.96	32.51
AES-1	28.64	28.10	28.28	28.19
AES-2	29.98	29.53	29.45	29.45
AES-3	28.46	28.28	28.28	28.28
AES-4	28.28	28.28	28.28	28.28

根据不同的洗涤对象和不同的洗涤要求，我们配制了十种洗涤剂，活性物为15~50%。将配制的洗涤剂和上海生产的801、802、209、105、雷米邦A等比较，其性能见表十。无锡印染厂、无锡协新毛纺厂、无锡丝绸印染厂的使用意见表明，配制的洗涤剂的洗涤性能良好。特别用于毛纺的净洗，成品的手感和色泽比上海洗涤剂厂生产洗涤剂——105有明显的提高。

无锡印染厂对 S-3 净洗涤剂的使用意见如下：

1. 洗涤效果：为 802 的 1.2 倍左右。
2. 渗透效果：为 802 的 8 分之 5 左右。
3. 钙皂扩散：稍差于 802，约为 5 分之 4 左右，为平平加的 2 分之一左右。
4. 能耐稀酸、稀碱，802 不耐酸。
5. 能与 AS、分散，士林悬浮体，阿尼林，培司等同浴使用。802 不能与培司，阿尼林同浴。

无锡协新毛纺织染厂对 S-3 净洗涤剂的使用意见如下：

小样试验情况：

泡沫力	0.86
总固体量	39.7%
渗透力	3 分 27 秒
pH 值(1%溶液)	3.5

大样试验情况(和上洗二厂的洗涤剂 R₅ 即 105 对比)：

用国产毛华达呢 22007 作试验。

汰后含油较 R₅ 好些，去污效果也较好，pH 值能接近中性，白度和 R₅ 差不多。

染色后无色花、条折痕，色光能达到原标准。

成品质量：手感，光泽比 R₅ 有所提高。

无锡丝绸印染厂对 S-3 净洗涤剂和渗透剂 S-1 使用意见如下：

试验项目	801 (上洗五厂)	S-3
1. 泡沫高度	原高度 100c.c, 经搅拌后到 180 c.c, 很长时间泡沫才会消失。	原高度 100 c.c, 经搅拌后到 125 c.c, 泡沫经 2-3 分钟后全消失。
2. 剥色情况	剥色后溶液较清, 溶液颜色较深。	剥色后溶液较混浊, 溶液颜色较浅。
3. 毛效	14.47cm	13.73 cm
4. 去污情况	基本接近	
	JFC (上海助剂厂)	S-1
毛效	15.05 cm	16.2 cm

表十 洗涤剂的性能

测定值		样品							
测目	试项	801	802	209	雷米邦-A	105	S-1	S-2	S-3-1
去污力 (R)		38.0	24.0	23.0	20.0	47.3	46.0	52.0	41.0
泡沫力 mm	0 分钟	131	100	129	19	96.5	75.5	109	91.5
	3 分钟	124	98.5	115	13	38.0	20.0	21	16.5
	5 分钟	110	97.0	111	9.5	21.5	15.5	13	14.5
钙皂分散力 LSDP %		20.96	60.75	13.35	8.13	41.5	100.60	32.5	70.92
润湿力 (秒)		27	9.4	39.0	232	29	47.4	43.2	35
乳 化 力		⊖ ²	○	⊖ ₄₅	⊖ ₄₄	○	³⁰ ⊖ ₇₀	²⁵ ⊖ ₁₅	⊖ ₅₅

测定值		样品								
测目	试项	S-4-1	S-5	S-6	S-7	S-8	S-9	S-10	S-3-2	S-4-2
去污力 (R)		46.0	48.0	49.0	56.0	37.0	37.0	37.0	53.0	55.0
泡沫力 mm	0 分钟	124	82.5	129	162.5	157.5	88.0	104	83.0	142.5
	3 分钟	25.5	22.0	29.0	149.0	35.0	31.0	10.0	34.0	600
	5 分钟	17.0	19.0	18.0	88.0	16.5	18.0	9.0	22.5	26.5
钙皂分散力 LSDP %		36.70	68.79	27.30	38.03	39.87	164.56	124.00	74.26	26.17
润湿力 (秒)		45	27	28	28	24.6	30	35.2	34.4	42.8
乳 化 力		⊖ ₅₀	○	⊖ ₅₀	⊖ ₅₀	○	○	○	○	○

三、渗透剂的制备和使用

渗透剂广泛应用于纺织印染等工业。我们用 C₁₀~C₁₁ 仲醇馏份制备的渗透剂性能见表十一。其在去离子水和自来水中的表面张力见十二和表十三。

无锡印染厂、无锡丝绸印染厂的使用意见表明，渗透剂的渗透效果优越。

无锡印染厂对渗透剂 S-1 的使用意见如下：

1. 渗透效率：为南通 JFC 的 2 倍稍强。
2. 钙皂扩散效率：为南通 JFC 的 1.5 倍左右，稍次于平平加（消泡较快）。
3. 能耐稀酸、稀碱，不耐浓碱。
4. 能用于分散、士林悬浮体、纳夫妥、阿尼林黑、培司等染料、柔软剂等同浴。用于阿尼林较 JFC 好。用于培司透明度不及平平加，但 JFC 则不能。

表十一 渗透剂的性能

测定值 测试项目	样品							
	JFC (上助厂)	JFC (南通)	渗透剂 S-1	渗透剂 S-2	渗透剂 S-3	渗透剂 S-4	渗透剂 S-5	
去污力 (R)	42	37.3	51	51	56	43	42.2	
泡沫力 mm	0 分钟	80	72.5	109	118.5	126.5	95.5	67.5
	3 分钟	68	49	99	30	89	77.5	65.5
	5 分钟	54	31	41.5	22	58.5	57.5	61.5
钙皂分散力 LSDP %	11.15	11.23	2.07	2.17	1.83	3.81	3.64	
润湿力 (s)	51	57	26.8	32.8	20	42	50	
乳 化 力	⊖ ⁴² ₅₈	—	○ 微白色	○	○	○	○	
浊 点	38°C		35°C	46°C	51°C	43°C	42°C	
H. L. B. 值	12.77		13.89	13.23	13.23	13.23	13.23	

表十二 渗透剂在去离子水中的表面张力

σ 值 (达因/厘米)	浓度梯度 (M/L)								
	3.125 × 10 ⁻⁵	6.25 × 10 ⁻⁶	1.25 × 10 ⁻⁴	2.5 × 10 ⁻⁴	5 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³	4 × 10 ⁻³
JFC(上海产品)	42.62	33.71	32.62	32.17	31.71	31.62	31.98	32.17	32.17
渗透剂 S-1	43.91	38.08	34.60	31.70	29.81	29.01	28.92	29.10	29.10
渗透剂 S-2	44.67	39.28	35.80	31.62	30.00	28.73	28.73	28.73	28.73
渗透剂 S-3	44.89	36.11	35.74	32.11	30.40	29.60	28.79	28.88	28.88

表十三 渗透剂在自来水内的表面张力

σ 值 (达因/厘米)	浓度梯度 (M/L)				
	5 × 10 ⁻⁴	1 × 10 ⁻³	2 × 10 ⁻³	3 × 10 ⁻³	4 × 10 ⁻³
JFC(上海产品)	32.05	31.60	31.42	31.15	31.69
渗透剂 S-1	30.07	29.89	29.26	29.00	29.45
渗透剂 S-2	30.17	29.72	29.19	29.19	29.10
渗透剂 S-3	30.26	29.54	28.92	28.47	28.65

四、仲醇醚磷酸盐的制备和使用

有机磷酸盐是一类很重要的表面活性剂。它已广泛作为抗静电剂、洗涤剂、分散剂、防锈剂等^[2,3,4,5]。

考虑到仲醇的磷酸化与硫酸化一样，比伯醇困难。因此，我们选用低克分子仲醇醚进行

磷酸化。仲醇醚磷酸盐的性质见表十四。仲醇醚磷酸盐在去离子水中的表面张力见表十五。经无锡纺织研究所测试，仲醇醚磷酸盐的抗静电性能优越。

测试结果如下：

序 号	数 据	测 试 项 目	
		T, 20.5°C RH, 62~68%	
		R, (Ω)	半衰期 (秒)
PK (上海牙膏厂)		<10 ⁶	0.4", 难充电, 需调零点
MPK(上海牙膏厂)		<10 ⁶	0.4", 难充电, 需调零点
MPK-1		<10 ⁶	<0.5"
MPK-2		<10 ⁶	<0.5"
MPK-3		<10 ⁶	<0.5"
MPK-4		<10 ⁶	<0.5", 需稍调零点
MPK-5		<10 ⁶	<0.5", 需稍调零点
MPK-日本样 坯 布		4.5 × 10 ⁹	710 分

上海第一制线厂对仲醇醚磷酸盐的使用意见如下：

PK 系一助剂，在我厂自制的乳化液(柔软棉线)采用。和石蜡等一起处理棉线后，棉线的柔软及润滑度均能提高，特别缝纫效果更可提高。我厂鉴定即以此为据。这次无锡 PK 应用结果如下：

无锡 PK	30 米/不断~11 米/断一次
上海 PK	30 米/不断~17 米/断一次

结论：无锡 PK 基本上可以代用。

表十四 仲醇醚磷酸盐的性能

测 定 值 试 项 目	样 品							
	M-PK 日本	PK-上海	M-PK 上海	S-M-PK -1	S-M-PK -2	S-M-PK -3	S-M-PK -4	
去 污 力 (R)	23	11	18	25	27	19	19	
泡 沫 力 mm	0 分 钟	16.5	8.5	27.5	46.5	59	66.5	44.5
	3 分 钟	10.0	8.5	23.5	45.0	55	50	36
	5 分 钟	7.0	7.5	20.5	41.5	53	29	36
钙 皂 分 散 力 LSDP %	—	15.49	12.19	38.09	—	20.13	12.86	
润 湿 力 (秒)	>1800	>1800	406	72.2	57.8			
乳 化 力	⊖ ⁴⁵ ₅₅	○	○	○	⊖ ₃₈	⊖ ₄₀	⊖ ₄₀	

表十五 M-PK 在去离子水内的表面张力

样品	浓度梯度 (M/L)							
	2.4414×10^{-7}	4.8828×10^{-7}	9.7656×10^{-7}	1.9531×10^{-6}	3.9063×10^{-6}	7.8125×10^{-6}	1.5625×10^{-5}	3.125×10^{-5}
PK-上海	—	—	—	—	49.43	43.62	37.52	49.15
M-PK-上海	—	61.00	55.14	61.88	62.56	59.07	49.91	44.55
M-PK-日本	70.97	65.10	64.32	62.19	57.55	47.11	46.08	45.23
S-M-PK-1	—	65.79	54.87	57.27	53.73	47.58	41.00	35.45
S-M-PK-2	—	69.59	55.14	59.84	56.57	46.52	40.83	33.50
S-M-PK-3	—	69.46	64.54	59.93	54.14	48.64	49.34	40.83
S-M-PK-4	—	54.66	48.30	49.43	51.42	51.33	51.29	43.11

样品	浓度梯度 (M/L)							
	6.25×10^{-5}	1.25×10^{-4}	2.5×10^{-4}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	2×10^{-3}	3×10^{-3}	4×10^{-3}
PK-上海	50.47	48.96	44.27	40.55	38.07	32.62	31.69	30.52
M-PK-上海	38.16	33.96	32.33	30.70	30.43	28.73	28.37	27.92
M-PK-日本	43.00	42.25	39.48	39.66	37.55	37.18	37.18	36.09
S-M-PK-1	30.97	30.61	30.43	31.24	31.96	32.41	31.88	31.88
S-M-PK-2	30.34	29.54	29.89	30.16	30.97	30.97	30.70	30.52
S-M-PK-3	38.07	34.59	32.33	30.97	30.16	30.16	30.16	30.07
S-M-PK-4	35.08	31.27	29.74	29.45	29.62	29.89	29.89	29.80

主要参考文献

- [1] 日《油化学》，1975，24，No7，427—434
- [2] 苏《化学纤维》，1978，No5，31—33
- [3] 天津日化简讯，1979，No3，22—28
- [4] 苏《石油加工与石油化学》，1977，No3，40—43
- [5] 苏《石油加工与石油化学》，1977，No5，33—35

本文在拟写时曾受到苏宜先副教授的指导，在此表示感谢。

Researches on Production of Commercial Auxiliary Agents from Secondary Alcohols

Jiang Wenxian Zheng Zexian Wang Youlur Chen xiaogui deng

Abstract

This paper describes the preparation of secondary alcohol ether with higher and lower numbers of moles of ethyleneoxide, of sec alcohol ether (3EO) sulfate and phosphate, it also describes the applications and surface activities of some types of cleansing agents, penetrating agents and antistatic agents blending with Hese Components. The surface activities of sec—alcohol type surfactants are quite well, the products composed with these surfactants are superior in many performances.