

ЭТОКСИЛИРОВАННЫЕ ЖИРНЫЕ СПИРТЫ

Д. А. Меркулов, к.х.н., заведующий лабораторией промышленной и бытовой химии ФГБОУ ВПО «Удмуртский государственный университет»

Ethoxylated fatty alcohols are the most common members of the nonionic surfactants. Raw materials for their production are relevant higher alcohols and ethylene oxide. Due to the variety of structures and properties of ethoxylated alcohols are widely used as components of detergents and cleaning products, textile auxiliaries, wetting agents, dispersants and solubilizing lipophilic substances.

Общая характеристика

Этоксилаты жирных спиртов – наиболее распространенные представители неионогенных поверхностно-активных веществ (ПАВ). Данные продукты можно представить общей формулой $R(OCH_2-CH_2)_mOH$, где R – гидрофобный углеводородный радикал с наиболее часто встречающейся длиной цепи в интервале C_8-C_{18} , (OCH_2-CH_2) – полярная полиэтиленоксидная цепь, а m – средняя степень оксиэтилирования.

Промышленные этиоксилированные спирты являются смесевыми продуктами. Они представляют собой сочетание основных веществ с различной длиной углеводородного радикала и сравнительно широким распределением по длине оксиэтиленовой цепи. В качестве технологических примесей этиоксилаты спиртов содержат некоторое количество непрореагированного спирта (особенно при малых значениях m) и свободные полиэтиленгликоли, количество которых растет с увеличением m . Индивидуальные полиэтиленгликолевые производные спиртов синтезируются только как реагенты для научных целей.

Физические свойства

В зависимости от исходного спирта и значения m этиоксилаты спиртов различаются физико-химическими свойствами и в обычных условиях могут представлять собой жидкость, пасту или твердое вещество.

Полиэфирная цепь этиоксилированных спиртов придает ПАВ устойчивость к электролитам и повышенную водорастворимость за счет появления водородных связей между водой и эфирным атомом кислорода. Кроме того, этот процесс может включать комплексообразование ионов кальция и магния с атомами кислорода полиэфирной цепи. Степень гидратации падает вместе с температурой,

приводя к помутнению раствора, свидетельствующему об отделении ПАВ от водной фазы. В высокоэтиоксилированных спиртах точка помутнения может отсутствовать. В таких случаях к ее появлению приводят добавление неорганических электролитов: хлорида натрия, сульфата натрия, хлорида калия и др., что объясняется эффектом высыпивания.

Существует взаимосвязь между точкой помутнения этиоксилированного спирта, значением гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) и выбором определенного ПАВ для заданного

применения. В системе ГЛБ неионогенные ПАВ классифицируются по шкале от 0 до 20. В идеальном случае ГЛБ ПАВ определяется как соотношение молекулярной массы гидрофильной части молекулы ПАВ (M_m) к общей молекулярной массе (M), умноженное на число 20.

$$GLB = 20 \cdot M_m / M.$$

Грубая классификация значений ГЛБ может быть основана на водорастворимости этиоксилированных спиртов. В табл. 3 приведены данные, связывающие ГЛБ, водорастворимость и области соответствующего использования ПАВ.

Получение

Технологический процесс получения этиоксилированных спиртов осуществляют путем основно-ката-

Таблица 1. Представители этиоксилированных спиртов

R	m	CAS №	M, г/моль	Агрегатное состояние (25°C)	ГЛБ
C_9-C_{11}	2,5	68439-46-3	281	жидкость	8,5
C_9-C_{11}	6	68439-46-3	425	жидкость	12,4
C_9-C_{11}	8	68439-46-3	524	жидкость	13,9
C_{11}	3	98439-46-3	305	жидкость	8,7
C_{11}	5	34398-01-1	392	жидкость	11,2
C_{11}	7	34398-01-1	479	жидкость	12,9
C_{11}	9	34398-01-1	569	жидкость	13,9
$C_{12}-C_{13}$	3	66455-14-9	322	жидкость	8,1
$C_{12}-C_{13}$	5	66455-14-9	413	жидкость	10,7
$C_{12}-C_{13}$	6,5	66455-14-9	484	жидкость	11,9
$C_{12}-C_{15}$	3	68131-39-5	330	жидкость	8
$C_{12}-C_{15}$	7	68131-39-5	524	сuspension	12,2
$C_{12}-C_{15}$	9	68131-39-5	597	паста	13,3
$C_{12}-C_{15}$	9	68131-39-5	597	жидкость	13,3
$C_{12}-C_{14}$	7	9002-92-0	494	жидкость	12,2
$C_{12}-C_{14}$	7	9002-92-0	494	жидкость	12,2
$C_{12}-C_{14}$	8	9002-92-0	547	жидкость	13,3
$C_{12}-C_{15}$	7,8	68131-39-5	560	жидкость	13,3
C_{13}	8	24938-91-8	562	жидкость	12,3
C_{10}	6	61827-42-7	431	жидкость	12
C_{10}	9	61827-42-7	563	жидкость	14
C_{13}	6	24938-91-8	474	жидкость	11

E-mail: krasota-prof@yandex.ru

СЫРЬЕ И УПАКОВКА

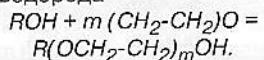
№03/164

+7 (499) 340-36-22

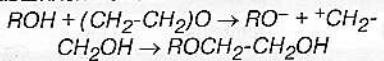
Таблица 2. Физические свойства некоторых этоксилированных спиртов

R	m	T пл., °C	Точка замерзания, °C	Поверхностное натяжение, дин/см			Смачивание, сек	Пенообразующая способность, см	
				0,10%	0,01%	0,001%		начальная	через 5 мин.
C ₉ -C ₁₁	2,5	-10	<0	25,7	26,3	45,0	7	2	1,5
C ₉ -C ₁₁	6	6	53	27,2	34,5	52,2	7	13,5	10,5
C ₉ -C ₁₁	8	14	81	29,6	40,9	53,9	10	13	11
C ₁₁	3	-7	8,5	26,0	26,3	41,3	19	3,2	3,1
C ₁₁	5	7	34	27,1	27,0	44,0	5	10	7
C ₁₁	7	12	58	28,0	28,7	44,8	7	12	9,5
C ₁₁	9	20	83	30,6	32,2	47,3	12	12,5	10,5
C ₁₂ -C ₁₃	3	4	1	26,0	26,3	28,4	66	1,7	1,7
C ₁₂ -C ₁₃	5	11	<25	27,6	27,8	33,8	19	4,7	4,6
C ₁₂ -C ₁₃	6,5	16,7	43	27,8	27,7	32,3	9	11	10
C ₁₂ -C ₁₅	3	8	<25	26,1	26,4	29,3	123	нерастворим	
C ₁₂ -C ₁₅	7	20	49	28,6	28,5	34,1	16	10,5	9,5
C ₁₂ -C ₁₅	9	25	74	30,3	30,4	36,6	17	10,5	9,5
C ₁₂ -C ₁₅	9	10	74	30,3	30,4	36,6	17	10,5	9,5
C ₁₂ -C ₁₄	7	19	51	28,6	28,3	33,8	10	10,5	9,5
C ₁₂ -C ₁₄	7	5	51	28,7	28,1	34,9	14	11	9
C ₁₂ -C ₁₄	8	24	73	30,3	29,8	38,6	20	10,5	9
C ₁₂ -C ₁₅	7,8	10	62	29,2	29,7	33,9	19	9,6	9,5
C ₁₃	8	7	47	27,5	27,7	37,3	4	9,5	5
C ₁₀	6	15	43	26,6	42,4	56,3	5	12,5	1,5
C ₁₀	9	1	80	28,7	44,9	49,7	19	11,5	4,5
C ₁₃	6	7	<25	27,0	27,0	35,3	12	4	4

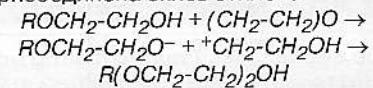
лизируемого (KOH, NaOH, CH₃OH) присоединения окиси этилена к жирным спиртам, содержащим активные атомы водорода



Реакция полимеризации окиси этилена протекает через ряд последовательных стадий. Первоначально окисное кольцо окиси этилена разрывается и молекула этиленоксида соединяется с активным атомом водорода спиртовой группы, после чего происходит взаимодействие образовавшихся ионов.



К активной гидроксильной группе нового соединения также может быть присоединена окись этилена



и т.д. Такое параллельно-последовательное присоединение приводит к образованию смеси полимергомологов. Состав образовавшихся продуктов определяется выбором катализатора, степенью полимеризации и условиями проведения реакции. Считается, что состав смесей полимергомологов поликсиилированных спиртов характеризу-

ется распределением молекулярных масс, примерно соответствующим Пуассоновскому. Такой расчет проводится при предположении о равенстве скоростей всех стадий процесса оксиэтилирования.

При осуществлении технологического процесса к жирному спирту добавляется в катализитических количествах (0,1–0,2%) твердый гидроксид натрия или его 50%-ный водный раствор и смесь дегидратируется в вакуме при температуре примерно 100°C

Таблица 3. Основные соотношения ГЛБ и функциональных свойств неионогенных ПАВ

Диапазон ГЛБ	Растворимость в воде НПАВ	Применение
0–3	Не растворимы	Пеноактиваторы
3–6	Не растворимы, существуют в виде дисперсии	Эмульгаторы воды в масле
6–9	Дисперсии образуют «молочные» растворы	Смачивающие агенты, эмульгаторы воды в масле
8–10	Растворимы, образуют растворы от молочных до полупрозрачных	Смачивающие агенты
10–13	Растворимы, образуют растворы от полупрозрачных до прозрачных	Эмульгаторы масла в воде, детергенты и моющие средства
13–15	Растворимы, образуют прозрачные растворы	Эмульгаторы масла в воде, детергенты и моющие средства
> 15	Растворимы, образуют прозрачные растворы	Вещества, способствующие растворению

до достижения содержания в ней воды 500 мг/кг. Температура возрастает до 140–160°C и добавляется окись этилена, при этом давление поддерживается ниже 550 кПа. Реакцию этоксилирования спиртов проводят при 6–8 кратном избытке окиси этилена по отношению к количеству спирта. Это вызывает появление широкопика распределения по гомологам и протекание побочных реакций образования полиэтиленгликолов.

Для получения этоксилированных спиртов с узким распределением по гомологам были разработаны новые катализаторы на основе соединений кальция и стронция в комплексе с аллоксилированными спиртами и неорганическими кислотами, обожженный гидроталькит, гидроксид магния и др.

Технологический процесс оксиэтилирования спиртов осуществляется в реакторе с перемешиванием или в реакторе с распылением (рис. 1 и 2).

Основным производителем этоксилатов жирных спиртов в России является ООО «Завод Синтанолов» (г. Дзержинск). Зарубежные компании производят оксиэтилированные спирты в виде 99%-ных продуктов или смесей с органическими растворителями под следующими торговыми марками: Bio-Soft (Stepan); Dehydol, Lutensol, Plurafac (BASF); Marlipal, Novel, Alfonic (Sasol); Emulgen (Kao); Empilan (Hantsman); Rhodasurf (Solvay); Sinperonic (Croda); Libranone (Libra) и другими.

Методы оценки свойств

Для оценки качества оксиэтилированных спиртов используются следующие нормативные документы:

ГОСТ 30024–93 Вещества поверхностно-активные и средства моющие синтетические. Методы деления пробы;

ГОСТ Р 50346–92 Неионогенные поверхностно-активные вещества, полученные на основе окиси этилена и смеси неионогенных поверхностно-

активных веществ. Определение температуры помутнения;

ГОСТ 22 567.5-93 Средства моющие синтетические и вещества поверхности-активные. Методы определения концентрации водородных ионов;

ГОСТ Р 50595-93 Вещества поверхности-активные. Метод определения биоразлагаемости в водной среде;

ГОСТ 22 567.14-93 Средства моющие синтетические. Вещества поверхности-активные и мыла. Методы определения массовой доли воды;

ГОСТ 29264-91 Вещества поверхности-активные. Определение стабильности в жесткой воде;

ГОСТ 25163-82 Поверхностно-активные вещества (ПАВ). Метод определения свободных полиэтиленгликолов и активного вещества в неионогенных ПАВ;

ГОСТ 29232-91 Анионные и неионогенные поверхности-активные вещества. Определение критической концентрации мицеллообразования. Метод определения поверхностного натяжения с помощью пластины, скобы или кольца;

ГОСТ Р 50097-92 Вещества поверхности-активные. Определение межфазного натяжения. Метод объема капли;

ГОСТ Р 50003-92 Вещества поверхности-активные. Определение поверхностного натяжения путем вытягивания жидких пленок;

ГОСТ Р ИСО 4327-94 Вещества поверхности-активные неионогенные. Полиоксиалкильные производные. Определение гидроксильного числа. Метод этирификации фталевым ангидридом;

ГОСТ Р ИСО 6388-93 Вещества поверхности-активные. Определение характеристик текучести с помощью ротационного вискозиметра.

Применение

Этоксилированные высшие спирты нашли применение в качестве компонентов моющих и чистящих средств, текстильно-вспомогательных веществ, смачивателей, диспергаторов и солюбилизаторов липофильных веществ. Области применения этиоксилатов спиртов связаны с их гидрофильно-липофильным балансом и со средним массовым содержанием этиленоксидных звеньев (табл. 3).

Безопасность

Из-за токсичности и опасной природы окиси этилена при производстве требуется выполнение строгих мер предосторожности. Данное вещество является чрезвычайно огнеопасным, его смеси с воздухом взрывоопасны. При нагревании из-за бурного

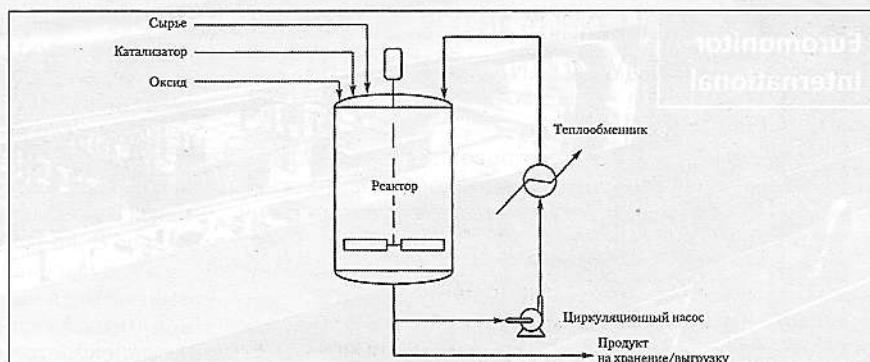


Рис. 1. Схема процесса оксиэтилирования спиртов в реакторе с перемешиванием

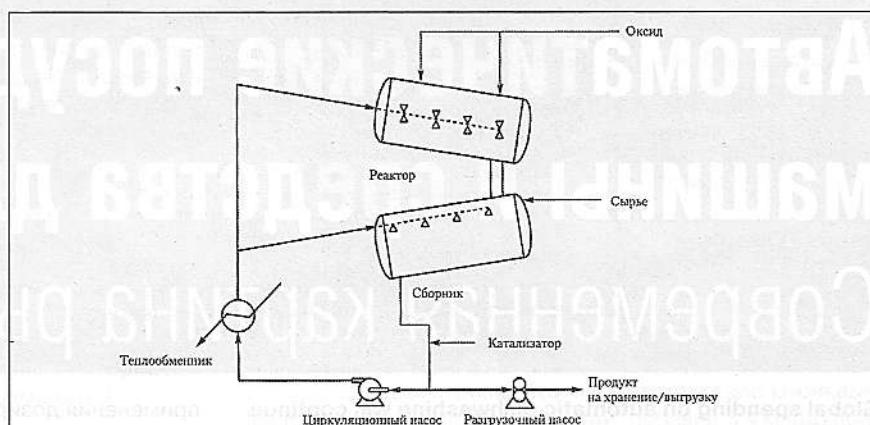


Рис. 2. Схема процесса оксиэтилирования спиртов в циркулирующем распыленном объеме

разложения существует риск пожара и взрыва. Температура самовоспламенения окиси этилена составляет 429 °C; минимальное огнеопасное содержание в воздухе: 2,7% об. Для тушения огня, вызванного возгоранием окиси этилена, используются традиционные средства пожаротушения, включая пену, углекислый газ и воду. Борьба с горящей окисью этилена затруднена, так как в определенных условиях он может продолжать гореть и в инертной атмосфере, а также в виде водного раствора – для гарантированного гашения огня необходимо разбавление водой в отношении не менее чем 22 : 1.

Окись этилена подавляет развитие микроорганизмов (дезинфицирующие свойства), а в достаточной концентрации их полностью уничтожает. Сильные алкилирующие свойства делают этиленоксид универсальным ядом для протоплазмы: вещество вызывает свертывание белка, дезактивацию ферментов и других биологически важных компонентов живого организма.

Окись этилена – алкилирующий агент; обладает раздражающим, сенсибилизирующим и наркотическим действием. Хроническое воздействие окиси этилена обладает мутагенным эффектом для человека и животных. Значения средних летальных доз окиси этилена в отношении некоторых животных: ЛД50 крысы (perorаль-

но) 72 мг/кг; ЛД50 крысы (подкожно) 187 мг/кг.

Основные российские гигиенические нормативы для окиси этилена: ПДК максимально разовая в воздухе рабочей зоны 3 мг/м³; ПДК среднесменная в воздухе рабочей зоны 1 мг/м³; класс опасности для рабочей зоны 2 (высокоопасное); особенность токсического действия на организм: К (канцероген); ПДК максимально разовая в атмосферном воздухе населенных мест 0,3 мг/м³; ПДК среднесуточная в атмосферном воздухе населенных мест 0,03 мг/м³; класс опасности для населенных пунктов: 3 (умеренно опасное); лимитирующий показатель воздействия: рефлекторно-резорбтивный.

Литература

- Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
- Плетнев М.Ю. (ред.) Поверхностно-активные вещества и композиции. М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. 768 с.
- Волков В.А. Поверхностно-активные вещества. Синтез и свойства. Часть 1. Синтез и свойства поверхностно-активных веществ. Электронная книга.
- [4. www.stepan.com](http://www.stepan.com)
- [5. ru.wikipedia.org/wiki/Окись_этилена](http://ru.wikipedia.org/wiki/Окись_этилена)