一九八三年 无锡轻工业学院学报
（第一期） JOURNAL OF THE WUXI INSTITUTE OF LIGHT INDUSTRY （总第二期）

聚乙二醇对脂肪醇聚氧乙烯醚非离子表面活性剂性能的影响

夏纪鼎 周合云 崔正刚

摘 要

用 Weibull 萃取法除去脂肪醇聚氧乙烯醚产物中聚乙二醇(PEG)，在制得的纯品脂肪醇聚氧乙烯醚中加入不同含量和不同分子量的 PEG，测定混合物的浊点、表面张力、临界胶束浓度、润湿、乳化、泡沫、分散及去污性能。当 PEG 含量在通常范围内，对 AE 溶液的浊点、表面张力、润湿、乳化、泡沫性能无显著影响；加入量在 10% 以下时，能轻微提高溶液的分散性及去污率。PEG 分子量大小在 600～2000 范围内对 AE 性能的影响无明显差别。

一、前 言

脂肪醇聚氧乙烯醚在生产过程中因工艺条件的影响，常伴随不同含量的副产物聚乙二醇和过剩原料脂肪醇，通常聚乙二醇含量可达 2—30%，游离脂肪醇 2—10%。脂肪醇对产物性能的影响将另文讨论。在工业制品中含聚乙二醇比较普遍，并随乙氧基数的增加而增加，它们含量的多少对产品性能产生何种影响？与产品质量的控制有何关系？均成为生产厂经常关心的问题。聚乙二醇(PEG)对壬基酚醚的浊点、泡沫、润湿性能的影响[1]以及 PEG 与烷基苯磺酸钠去污力间的关系[2]曾有报导。C.H.Харбков 曾研究 PEG 对脂肪醇醚溶解度、熔点、粘度的影响，分出 PEG 后，可提高其在石油醚、苯中的溶解度[3]。本试验以脂肪醇聚氧乙烯醚 AE9 及 AE15 为原料，研究不同分子量及不同含量 PEG 对 AE 表面张力、润湿、泡沫、乳化、分散、去污等性能的影响，找出规律，为产品质量的控制提供依据。

二、原料来源及测试方法

（一）原料来源

C_{12}～C_{15}E9(AE9)，日本狮子油脂公司

本文收到日期 1982 年 12 月 21 日

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

$C_{12}E_{13}$(AE15)，天津助剂厂

PEG200，PEG600，上海洗涤剂二厂

PEG800，1500，2000，20000，色谱纯

（二）测试方法

保持溶液中AE含量不变，加入不同量PEG测定溶液的各种性能。

浊点：AE9用1%溶液测定，AE15的浊点高于100℃，改用1%的10%Nacl溶液测定。

表面张力：用滴体积法测定。毛细管口直径0.270厘米，测出30℃下水的表面张力为71.18mN/m，与文献值差0.17%，符合要求。在CMC前后控制平衡时间分别为10分钟和5分钟，基本达到吸附平衡。

润湿性：按化工部标准HG2—380—66帆布沉降法。鱼钩420号，24毫克；φ35毫米21×3～21×4帆布片，重0.38～0.39克，温度20±1℃，浓度0.085%。取10次平物值。

乳化性：20毫升水，20毫升试剂级油酸，0.5克AE，置入100毫升具塞量筒中，混合，每15分钟上下摇10下共5次，温度32±2℃，恒温24小时，观察分出水的毫升数。

泡沫性：用Ross Miles法，硬水150ppm，浓度0.075%。

分散性：按ISO/DP 6307，用HCl滴定，终点用25型pH计控制，以分散一定量钙皂所需分散剂最小量V_{min}表示。

去污率：采用瓶式去污仪，硬水250ppm，浓度0.05%。

三、原料提纯及分析

（一）AE提纯[4]

应用Weibull萃取原理，取样品溶于乙酸乙酯中，用Nacl溶液萃取PEG，再用氯仿从氯化钠溶液中萃取出PEG，蒸发除去溶剂，称重，得PEG含量；蒸发除去乙酸乙酯得不含PEG的AE9为108.5克，AE15为97.5克，收率分别为90%及81%。

（二）PEG平均分子量的测定

测定PEG平均分子量有羟价法、气相色谱法、粘度法、凝胶色谱法[8]，也可用红外光谱分析法[5]，测定3360cm^{-1}和2945cm^{-1}波长处两峰相对面积的变化，进行计算。本试验中因无标准PEG提供，我们直接采用QX—08型气相渗透仪VPO法测定，用八乙酰蔗糖(M=678.6)为标样，溶剂为丙酮，温度35℃。

（三）环氧乙烷含量测定：HI裂解法。

（四）羟价测定：酸催化乙酰化法。

原料组份分析结果见表一、表二。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表一　　原料AE组份分析

原料名称	浊点(℃)	羟价(KOHmg)	乙氧基含量(%)	乙氧基平均加成数(n)	游离PEG 含量(%)	游离PEG 平均分子量[c]	游离醇含量(%)
AE 9	69.9[a]	95.5	66.3	8.9	1.37	620	3.3
AE 15	60.0[b]	76.3	77.8	14.9	10.57	1206	2.1

a，1%浓度；b，1%浓度10%Nacl溶液中；c，从乙氧基含量和羟价计算。

表二　　原料PEG分子量测定结果

PEG代号	200	400	600	800	1500	2000
实测（VPO法）分子量	221	416	687	786	1122	1663

AE9，AE15两种脂肪醇聚氧乙烯醚中的PEG含量随乙氧基数的增加而增加，经测出分别为1.37%和10.57%；平均分子量约为乙氧基链分子量的2倍。由于脂肪醇接上乙氧基后继续乙氧基化的反应速度较原有醇快，所以仍有一定量的脂肪醇存在于产物中，脂肪醇含量随乙氧基数的增加而减少。

四，聚乙二醇含量对AE浊点的影响

PEG-1500为一大极性基团，能在常温下溶于水及极性溶剂中，Koji Onoda研究PEG对未蒸馏壬基酚醚浊点的影响是随着乙氧基数与PEG分子量的变化及其相对含量而呈复杂的关系，但在PEG加入量较小，且分子量接近原产品中副产物PEG分子量时，PEG对浊点的影响甚微。本试验结果表明在AE9中加入0~100%的PEG1500，对浊点几乎不产生影响（表三、图1），这与Koji Onada所得结果基本相同[1]。

PEG分子量大小对AE9溶液浊点的影响见图2。在本实验PEG 600～2000范围内，PEG的加入对浊点无甚影响。PEG200使AE9的浊点从63.8℃

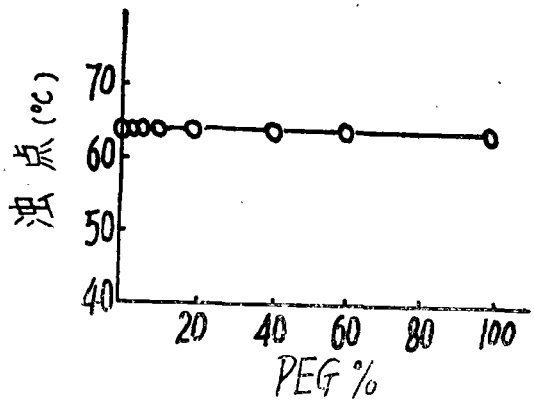


图1　加入不同含量PEG1500对AE 9溶液浊点的影响

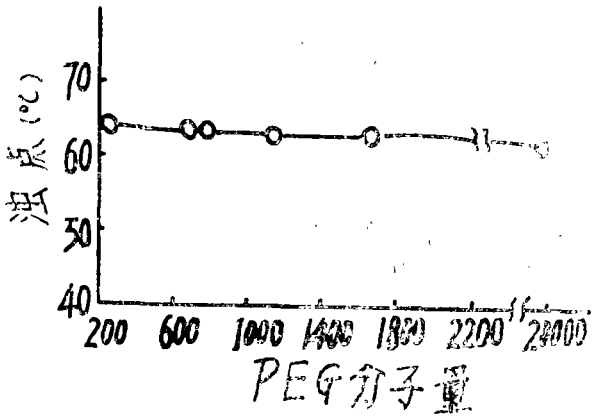


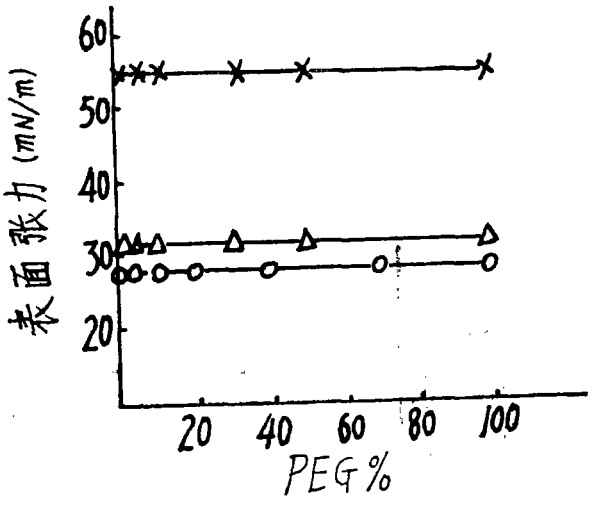
图2　PEG分子量与AE9浊点的关系（加入量PEG：AE＝1：1，AE浓度1%）

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

升为64.5℃，而PEG20000的加入使浊点降为61.5℃，降低2.3℃，这可能与PEG分子量过高有关。通常AE产物中PEG分子量接近乙氧基链分子量的2倍[1]，所以对AE7～AE20来说，副产物PEG600～PEG2000的存在对浊点不会产生明显影响。

五、聚乙二醇含量对AE溶液表面张力的影响

PEG分子结构全由 $-CH_2-CH_2O-$ 组成，因无憎水性长链而可全溶于水中，降低溶液表面张力的能力极低（表四）。图3表明不同含量PEG 1500对AE9和AE 15水溶液表面张力的影响。当加入PEG量为0～100%时，表面张力值有轻微的升高，但仍可认为基本上对表面张力无甚影响。从表三数据还可获知PEG加入后，溶液的临界胶束浓度(CMC)不变，这与PEG的强亲水性有关。强亲水性的PEG分子主要存在溶液相中，难以在界面吸附，形成更密集的定向排列层，因而对表面活性的影响也就很小。



○-AE9 0.1gm/dl ×-AE15 5×10^{-4}gm/dl
△-AE15 0.1gm/dl

图3 加入不同含量PEG-1500对AE溶液表面张力的影响(30℃)

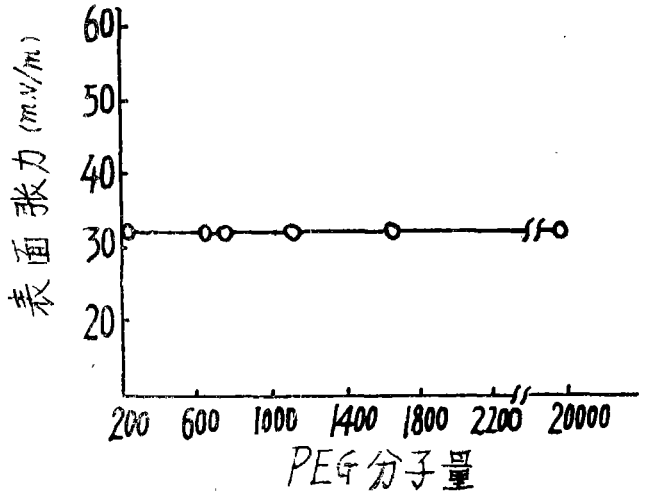


图4 PEG分子量对AE15溶液表面张力的影响
(30℃，加入量PEG：AE＝1：1)

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

不同分子量PEG水溶液的表面张力，以分子量较大者表面张力稍低，但加至AE15溶液中，对溶液表面张力的影响极微(图4)，表面张力均在32.1 mN/m左右。因此可认为PEG分子量大小对AE溶液表面张力无甚影响。

表三　聚乙二醇含量对AE溶液浊点、表面张力及临界胶束浓度(CMC)的影响

PEG-1500加入量(%)	浊点(℃)	表面张力(mN/m)(0.1gm/dl, 30℃)	CMC(×10³gm/dl)(20℃)
AE9+ 0	63.8	28.2	
1	63.5	28.3	
2	63.5	28.2	
5	63.5	28.5	
10	63.5	28.6	
20	63.5	28.4	
40	63.5	28.6	
60	63.5	28.6	
100	63.0	28.6	
AE15+ 0		31.8	3.16
1		32.2	
2		32.2	3.16(PEG3.1%)
5		32.2	3.16(PEG6.4%)
10		32.2	3.16(PEG11.1%)
30		32.2	3.16(PEG17.6%)
50		32.2	
100		32.2	

表四　不同分子量PEG水溶液的表面张力(mN/m, 0.1%, 20℃)及其对AE水溶液表面张力的影响(mN/m, 0.1%, 30℃)

PEG名称	600	800	1500	2000
实测PEG分子量	687	786	1122	1663
PEG水溶液表面张力	66.7	63.5	64.6	63.3
AE15溶液加入100%PEG后的表面张力	32.1	32.1	32.1	32.2

六、聚乙二醇对AE溶液润湿、乳化、泡沫、分散、去污性能的影响

AE非离子表面活性剂的润湿、泡沫、乳化、分散、去污等性能在民用及工业应用上具有重要意义。试验以AE9，AE15为对象，研究PEG与上列性能的关系。试验结果见表五所示。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

表五　聚乙二醇对AE溶液润湿、泡沫、乳化、分散、去污性能的影响

PEG-1500 加入量(%)	润湿 (Sec)	泡沫 (mm) 开始/5分钟	乳化 (ml)	钙皂分散力 (Vmin)	去污率 (%)
AE9+ 0	102	102/95	17.9	3.60	27.4
1	98	102/93	18.0	3.30	—
2	105	100/95	18.0	3.10	—
3	100	—	18.3	2.90	34.5
5	99	102/93	17.6	3.20	—
6	—	—	—	—	32.5
7	107	—	18.0	3.45	—
10	95	102/93	18.0	3.35	29.9
15	99	—	17.8	3.25	—
20	96	102/93	18.7	3.15	25.4
30	—	—	—	—	22.9
50		105/98	—	—	—
100		103/98	—	—	—
AE15+ 0		105/90	17.0	3.20	31.0
1		108/90	17.6	—	—
2		103/93	17.9	2.50	—
3		—	17.4	2.10	34.0
5		103/90	17.1	2.10	—
6		—	—	—	36.0
7		—	17.6	1.20	—
10		105/90	17.3	2.15	29.8
15		—	17.0	2.15	—
20		105/93	17.3	2.40	30.8
30		—	—	—	25.0
50		110/95	—	—	—
100		110/93	—	—	—

从表五可知，加入PEG-1500后对AE9水溶液的润湿性无明显影响，不同分子量PEG对AE9润湿性的影响亦不明显。PEG的存在与否，AE溶液的泡沫性基本不变，AE15由于粘度比AE9大，起泡性略有升高，而稳定性仍保持不变。

PEG对AE乳化性能的影响在本试验范围内可以忽略，AE15比AE9略强。

本试验对AE分散性的测定系以对钙皂的分散能力为依据。AE对钙皂的分散能力似取决于AE分子中极性基的大小。AE15的分散性要比AE9强些，加入PEG后形成的混合胶束，极性基体积更大，显示了较好的分散力，在PEG量为AE的2～10%范围内，似有一最佳点(图5，)。更多的PEG的加入并不能使混合胶束结构显著改变，而是大量存在溶液

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

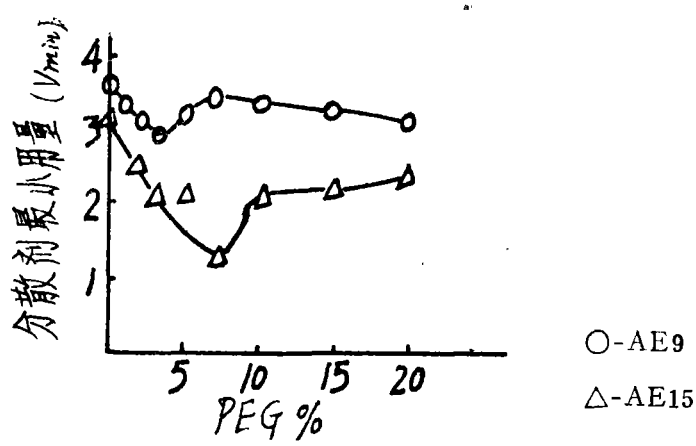


图 5　加入 PEG-1500 对 AE 分散性的影响

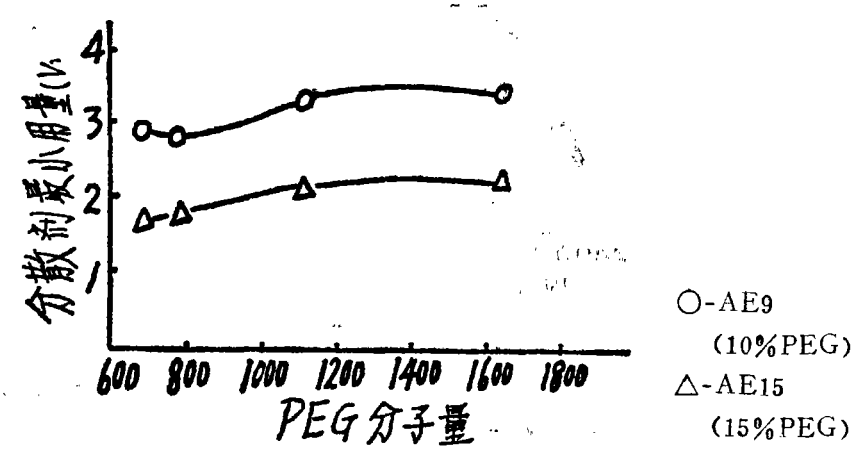


图 6　PEG 分子量与 AE 分散性的关系

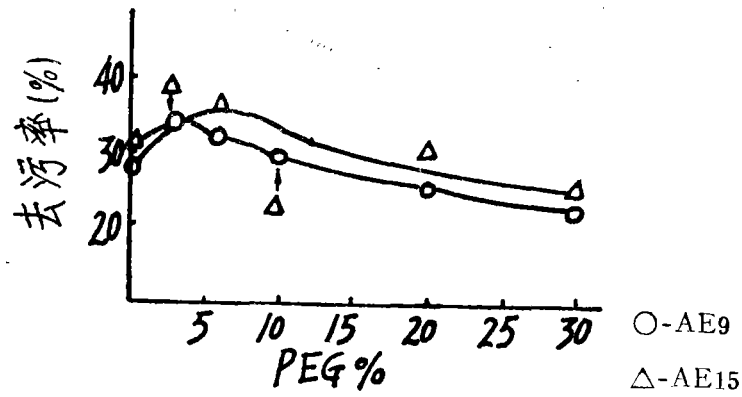


图 7　PGE 1500 对 AE 去污性能的影响

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

体相中，无助分于散作用的促进，PEG 1500 以上，分散性稍有减退。

PEG 量对 AE 去污率的影响见图 7。当 PEG 量为 AE 量的 2～10% 时，去污力有所提高，并且在与分散性最佳点相对应的 PEG 含量能产生最佳协同效应，该值分别在 AE9 及 AE 15 的 3.7% 处。但当 PEG 加入量大于 20% 时，去污率渐趋下降。至于 PEG 分子量大小与去污力率的关系，Fumakatsa Tokiwa 曾报导[2]PEG 分子量为 1×10^3～8×10^3 范围对烷基苯磺酸钠去污率有促进作用。本试验数据较少，未进一步阐明。去污力之所以提高，可能的解释是 PEG 插入 AE 分子之间或吸附在胶束分子表面，由于分散性提高，在 250ppm 硬水中去污率有所增进。过多 PEG 量的存在对 AE 的润湿性、分散性、乳化性，并无帮助，过多 EO 链容易引起粒子间的搭桥，产生絮凝，去污力便下降。综合 PEG 分子量大小对 AE9 性能的影响列入表六中，其中除 PEG 800 对分散性能，乳化性能稍好外，一般说来 PEG 在 200～2000 范围内对 AE9 溶液的应用性能并无多大改变。

表六　　PEG 分子量大小对 AE9 性能的影响

PEG 分子量	浊点 (℃)	润湿 (sec)	泡沫 (mm) 开始/5分钟	乳化 (ml)	分散 (V_{min})
221	64.5	—	100/95	—	—
687	63.5	104	100/93	17.8	2.95
786	63.5	101	105/100	16.9	2.85
1122	63.0	95	103/98	18.0	3.35
1663	63.0	103	105/10	17.2	3.45
PEG-20000	61.5	—	311/105	—	—

七、结论

本试验对 AE 溶液中加入不同含量不同分量的 PEG 对性能的影响进行了研究。PEG 600～2000 范围内，寻常加入量对 AE 溶液的浊点、表面张力、泡沫性、(至 AE 量 100 %) 润湿、乳化、(至 AE 量 20%) 无显著影响，但对钙皂的分散能力，PEG 分子量约为 AE 乙氧基数分子量的二倍时(AE 9 为 800)，加入量为 AE 的 3～7 % 左右时，稍有提高，去污力有所增进。

八、讨论

(一) 本试验在活性物固定浓度下得出聚乙二醇的存在 (在一定范围内) 对醇醚水溶液的润湿、乳化等表面现象无显著影响，不产生增效或减效作用，聚乙二醇在这里似有取代水介质的性质；聚乙二醇少量存在时(AE 量的 3～7 %) 对去污、分散性能稍有促进增效作用，可能由于强极性的聚乙二醇分子吸附在污粒或织物表面，加大了胶束外壳水化层，一定程度上限制了粒子的相互靠拢，有利于胶束的分散与稳定。如果聚乙二醇分子量过大，卷曲伸长的链节进入水中，有可能与其它污粒粘结、引起部份絮凝，这也许是低浓度聚乙二醇有助于分散，高浓度时并无帮助的一个原因。此外，一定聚合度的聚乙二醇本身就是一种润湿剂、乳化

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

剂或分散剂，常用于纺织、造纸、农药、化妆品、护肤品等方面，醇醚水溶液中混入少量聚乙二醇，具有辅表面活性剂的作用，在一般实用上并无不利；但当在脂族烃及油脂介质中使用时，由于聚乙二醇油溶性差，应尽量减少至最少量。

（二）实际醇醚生产过程中，产品经常含有少量游离脂肪醇与聚乙二醇，对主产副产含量就必须有一个控制范围，以指导生产，保证产品质量。由于单乙二醇醚的反应速度大于原料醇的反应速度，不论是高、中、低的乙氧基化，游离醇的浓度都比单乙氧基化物为高，乙氧基数愈少，游离醇含量愈高；而聚乙二醇亦因产品中微量水份的存在促使环氧乙烷聚合而不能避免，并随乙氧基数的增长而增加。目前各工厂生产中对产品性能的检验，经常以样品的总量为基准，产品中聚乙二醇或游离脂肪醇的增加势必降低有效活性物的含量，而聚乙二醇、游离脂肪醇的表面活性甚低，属非表面活性物质，它们不能代替活性物醇醚的作用，产品性能是否减退以及如何控制适当就成为生产中常关心的问题。我们在另一试验中[9]曾做过当醇醚样品中聚乙二醇含量多少对表面性能的影响，当聚乙二醇含量从0% 增至6% 时，其水溶液的表面张力约增加4～6%，cmc亦稍增加，泡沫起始高度则从155 mm降至145 mm。必须指出这种通常测定方法的表面活性物浓度大都在0.1～0.2 % 之间，而醇醚的cmc一般较低，即令活性物浓度降低至原量的一半，仍远高于醇醚的cmc（实测数 $3\sim4\times10^{-2}$ gm/L 20℃）。因此，活性物浓度降低对水溶液表面性能测定结果的影响就不明显。活性物降低表徵有效物含量或纯度的减少。因此，作为商品出售，必须要求控制副产物的含量。美国Neodol，日本Nissan醇醚产品规格均未列出聚乙二醇含量指标，但列有活性物百分含量。我国目前不少工厂醇醚产品中聚乙二醇含量约在10%左右，且不稳定，有必要明确一个范围，就本试验结果及有关资料，从我国实际情况出发，建议控制醇醚产品中聚乙二醇含量在3～5%以下是较适宜的，其中长乙氧基链产品的工业应用，指标可偏高些，短乙氧基链产品用于油性介质中可偏低些。生产实际中副产聚乙二醇分子量大小，对界面性能的影响不大，可暂勿考虑。至于游离醇的影响则是多方面的，含量在4% 以下时，对降低表面张力、增强润湿性，尚有一定帮助，过量则对泡沫、去污性能有所下降，浊点则明显低落[10]。因此产品中游离醇含量除用于油溶性介质稍放宽外，应尽量控制在该值以下。

（三）醇醚产品主产或副产含量的控制是一个方面，在实际操作中还在于掌握羟值、乙氧值/醇克分子比值、浊点三者之间关系。Shell公司曾对此列出数学关系[11]，产品稳定性一般与氧化有关，而这又体现在色值、pH、水份等指标上。因此逐步制订上述七种技术规格，建立统一的测定方法，使产品逐渐标准化、规范化，是保证产品质量稳定的一个重要步骤。

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

参 考 文 献

[1] K.Onoda, Yukagaku, 12, 48(1963)
[2] F. Tokiwa, J. Amer. Oil Chem. Soc., 49(3), 116(1972)
[3] S.N. Khrbkov, et al, Khimieskoe Volokna, (USSR), 3,27(1976)
[4] ISO 2268, 1972-11-15
[5] V. Magnasco, J. Polym. Sci., 62(174), S172(1962)
[6] R.S. Stelzen, Anal. Chem., 34(2), 194(1962)
[7] N. Shonfeldt, "Surface Active Ethylene Oxide Adduct," p,64(1969)
[8] Sid Ahmed, et al, J. Appl. Polym. Sci., 25(3), 499(1980)
[9] 无锡轻工业学院，未发表资料。
[10] 同上
[11] Neodol Detergent product Seminars, 3-31, 3-29(1980)

Effects of Polyethylene Glycol on the Properties of Aqueous Solution of Nonionic Surfactants 9and15 Etho-Fatty Alcohol

Xia Ji-ding Zhou He-yun Cui Zheng-gang

Abstract

The effects of polyethylene glycol with different molecular weight on the surface properties such as cloud point, surface tension, critical micellar concentration, wettability emulsion, foamability, dispersing power and detergency performance of aqueous solution of polyethoxylated fatty alcohols (AEO-9, AEO-15) which were extracted from commercial polyoxyethylenated ether in removing polyethylene glycol by Weibull method were investigated. Experimental results show that there were no significant effects of the content of polyethylene glycol as usual range (to 100% of AE) to the cloud point, surface tension, wettability, emulsion, foamability of 9 and 15 etho-fatty alcohol, but the dispersing power and detergency of the mixed solution are more or less increased if the amount of polyethylene glycol added is within 10% of the surfactant. The effects of the molecular weight of poly ethyleneglycol between 600～2000 on the surface properties of the mixed solution may be negligible.

© 1994-2013 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net