

·精·细·化·学·品·丛·书· 特种表面活性剂

TE ZHONG BIAO MIAN HUO XING JI

蒋文贤 编著

• 中国轻工业出版社 •

特种表面活性剂

蒋文贤 编著

中国轻工业出版社

(京)新登字034号

内 容 提 要

特种表面活性剂是指含氟、含硅、含磷、含硼表面活性剂。特种表面活性剂以其高表面活性、高化学惰性、高耐热性以及优良的阻燃性能和抗静电性能，赢得了生存和发展。

本书系统而详细地介绍了特种表面活性剂的合成、特性、分析和应用。第六章介绍了作者十多年的研究成果——含磷有机硼。作者还对我国如何发展特种表面活性剂，提出了自己的见解。

图书在版编目 (CIP) 数据

特种表面活性剂 / 蒋文贤编著. —北京: 中国轻工业出版社, 1995.7

(精细化学品丛书)

ISBN 7-5019-1750-7

I. 特… II. 蒋… III. 特种表面活性剂-概论 IV. TQ42
3.4

中国版本图书馆CIP数据核字 (95) 第06173号

中国轻工业出版社出版
(北京市东长安街6号)
北京市卫辉印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行
各地新华书店经售

850×1168毫米1/32 印张: 6.125 字数: 162千字

1995年7月 第1版第1次印刷

印数: 1-3000 定价: 12.00元

前 言

所谓特种表面活性剂,指的是含氟、含硅、含磷和含硼这样4类表面活性剂。这4类化合物,从有机化学的分类来讲,属非金属元素有机化学。因此,有人把高分子表面活性剂、冠醚、含硫表面活性剂等也称为特种表面活性剂,就不恰当。理由是上述这些表面活性剂所含的元素,都包括在普通有机化学所研究的8类元素(碳、氢、氧、氮、硫、氯、溴、碘)中。

但是,属于非金属元素有机化学的还有两个元素——硒和碲,到目前为止,尚未发现它们的具表面活性的化合物。

为了加强本书的理论性,作者在第一章中介绍了特种表面活性剂的化学——命名、物化性质、一般合成方法等。

为了加强本书的可参考性,除了每章后附有参考文献外,作者在第六章中介绍了作者十多年来的研究成果——含磷有机硼。

作者还对我国如何发展特种表面活性剂,提出了自己的看法。

蒋文贤

1994年7月于无锡

目 录

第一章 特种表面活性剂的化学	1
第一节 元素有机化学的分类和命名.....	2
一、元素有机化合物的分类.....	2
二、元素有机化合物的命名.....	3
第二节 元素有机化合物的一般制备方法.....	8
一、生成碳—异元素键的方法.....	8
1. 卤代烃与有关元素的单质的直接作用	8
2. 武慈合成法	9
3. 金属有机法	9
4. 金属化作用	12
5. 傅氏反应	12
6. 通过重氮化合物进行合成	13
7. 通过碘鎓盐进行合成	13
8. 阿尔布卓夫重排及迈耶反应	14
9. 含有异元素—氢键的化合物与不饱和化合物 的加成作用	14
二、由一种元素有机化合物衍生出另一种元素有机 化合物的方法.....	15
1. 歧化与再分配反应	16
2. 对称化作用	16
3. 裂开反应	16
4. 置换反应	17
5. 连在中心原子上的有机基团的取代或加成 作用	17

第三节 元素有机化合物的分析	17
一、元素有机化合物的定性分析	17
二、元素有机化合物的显色试验	18
三、元素有机化合物的定量分析	19
第四节 元素有机反应机理	19
一、取代反应	20
1. 游离基取代反应	20
2. 亲电取代反应	20
3. 亲核取代反应	21
二、加成反应	22
1. 亲电加成反应	22
2. 亲核加成反应	22
3. 游离基加成反应	23
三、消除反应	24
四、多中心反应	26
五、卡宾反应	27
参考文献	29
第二章 含氟表面活性剂	31
第一节 氟的资源	32
第二节 氟化氢	33
第三节 单质氟	35
第四节 氟的分子轨道及其特性	38
第五节 能适用于含氟、硅、磷、硼等异元素的测定 碳、氢的方法	40
第六节 氟的定性分析(点滴试验法)	43
一、转化成碱金属氟化物的试验法	43
二、玻璃上化学吸附氢氟酸的试验法	44
第七节 氟的定量分析	46
一、以茜素磺酸钠指示终点的方法	46

二、以甲基麝香草酚蓝指示终点的方法·····	47
三、应用离子选择性电极的方法·····	49
第八节 含氟表面活性剂的合成·····	52
一、电解氟化法·····	52
二、四氟乙烯的调聚·····	53
三、四氟乙烯的齐聚·····	56
四、六氟丙烯的氧化和聚合·····	56
第九节 含氟表面活性剂的物理化学性质·····	57
第十节 关于含氟表面活性剂的高表面活性、高热稳 定性、高化学惰性的解释·····	63
第十一节 关于含三氟甲基的化合物的特性的解释·····	67
第十二节 含氟表面活性剂的应用·····	68
参考文献·····	70
第三章 含硅表面活性剂 ·····	72
第一节 硅的电子构型及成键特性·····	72
第二节 硅的测定·····	74
第三节 含硅表面活性剂的合成路线·····	75
一、阴离子型含硅表面活性剂的合成·····	76
二、阳离子型含硅表面活性剂的合成·····	76
三、非离子含硅表面活性剂的合成·····	77
第四节 含硅表面活性剂的结构与性能的关系·····	98
第五节 含硅表面活性剂的特性·····	99
第六节 含硅表面活性剂的应用·····	100
一、在聚氨酯泡沫塑料中的应用·····	101
二、原油破乳剂·····	103
三、织物喷染的消泡剂·····	104
四、其它方面的应用·····	106
参考文献·····	107
第四章 含磷表面活性剂 ·····	108

第一节	磷在自然界的分布和单质磷	108
第二节	磷原子的成键特征和价键结构	110
第三节	磷的定性分析(点滴试验法)	111
第四节	磷的定量分析	113
一、	湿法氧化法	113
二、	氧瓶燃烧法	114
三、	过氧化钠熔融法	116
第五节	含磷表面活性剂的分类	118
第六节	烷基聚氧乙烯醚磷酸酯的合成	120
一、	五氧化二磷法	120
二、	三氯氧磷法	121
第七节	烷基磷酸酯的合成	122
第八节	含磷表面活性剂的特性	122
一、	溶解性	123
二、	表面张力	123
三、	泡沫性质	125
四、	临界胶束浓度	126
五、	去污力	127
六、	抗静电性	128
七、	化学稳定性、生物降解性和毒性	129
第九节	含磷表面活性剂的应用	130
参考文献		131
第五章	含硼表面活性剂	132
第一节	硼的资源	132
第二节	硼的定性分析	132
第三节	硼的定量分析	133
第四节	硼的原子特征和成键特征	135
第五节	含硼表面活性剂的合成	135
一、	摩尔比1:1型硼酸酯的合成	136

二、摩尔比2:1型硼酸酯的合成	136
三、水溶性有机硼表面活性剂的合成	141
第六节 半极性有机硼表面活性剂分子结构与性能的关系	143
第七节 半极性有机硼表面活性剂的抗腐蚀性和抗菌性	144
第八节 半极性有机硼表面活性剂的应用	145
参考文献	145
第六章 含磷有机硼表面活性剂的研究	147
一、硼酸双甘酯、油溶性有机硼和水溶性有机硼的合成	147
二、油溶性含磷、含卤有机硼的合成	157
三、水溶性含磷有机硼的合成	168
四、水溶性交联含磷有机硼的合成	170
五、多磷有机硼的合成	177
六、分离、提纯和分析	179
1. 硼酸双甘酯的分离、提纯和分析	179
2. 硼酸双甘酯单硬脂酸酯分离、提纯和分析	181
3. 硼酸双甘酯单月桂酸酯磷酸酯钠盐的分离、提纯和分析	182
参考文献	184
第七章 对我国发展特种表面活性剂的建议	185

第一章 特种表面活性剂的化学

有机化合物可以分为普通有机化合物及元素有机化合物两大类⁽¹⁾。一切有机化合物都含有碳，而且一般还含有氢。除这两种元素以外，普通有机化合物所含元素，最常见的是氧和氮，其次有硫和氯，有些化合物则含有溴和碘。如果有机化合物含有以上八种元素以外的其它元素，而且这些元素又是直接连在碳原子上的，则这类有机化合物称为元素有机化合物，其化学称为元素有机化学。

所谓特种表面活性剂，是指含有氟、硅、磷和硼等元素的表面活性剂。因此，特种表面活性剂属元素有机化合物，其化学属元素有机化学。元素有机化学又分金属元素有机化学和非金属元素有机化学。因为氟、硅、磷、硼是非金属元素，因此，更确切地讲，特种表面活性剂属非金属元素有机化合物，其化学属非金属元素有机化学。欲了解特种表面活性剂，无可非议，必须首先了解非金属元素有机化学。

元素有机化学中，把含有碳、氢、氧、氮、硫、氯、溴、碘 8 种以外的元素，叫做“异元素”。以前在中文文献中，多将这些元素的原子，叫做杂原子。由于在杂环化合物中，所谓杂原子，主要是指氮、氧、硫。为避免混淆起见，在元素有机化学中，一般采用异元素一名。异元素的原子，也经常叫做中心原子。

本世纪 50 年代形成的一门新兴学科——元素有机化学，从组成、结构和性质上看，元素有机化合物，可以说在某种程度上是介于无机化合物与有机化合物之间的。因此，元素有机化学是无机化学与有机化学之间的一门边缘学科。它在近年来的迅速发展，已开始将 19 世纪初分开的无机化学和有机化学，又重新联成

一个整体。

第一节 元素有机化学的分类和命名

目前已知的 106 种元素中，只有惰性气体(零族元素)一类，不能生成有机化合物。其它的 100 种元素，都有可能生成有机化合物。实际上，除对部分稀土金属、大部分铜系元素以及其它个别稀有元素还没有进行过这方面的研究外，已经发现有 73 种元素，能生成这种或那种类型的有机化合物。

一、元素有机化合物的分类

元素有机化合物，可以按下列三种原则之一来分类：(1) 分子中所含异元素的种类；(2) 异元素与碳原子之间的化学键；(3) 分子量的大小(分成低分子化合物和高分子化合物)。

如按分子中所含异元素种类来分类，则可将元素有机化合物分成金属有机化合物和非金属有机化合物。目前已经发现能生成有机化合物的 73 种元素中，除去 C、H、O、N、S、Cl、Br、I 8 种普通有机化合物中含有的元素以外，实际上只有 B、Si、P、Se、Te、F 六种元素所成的元素化合物，是属于非金属元素化合物的范围，其余 59 种元素所成的元素有机化合物，都是金属有机化合物。性质介于非金属和金属之间的元素——砷所成的化合物，习惯上归入金属有机化合物一类。

如将化合物中所含异元素的种类和化学键的类别，结合起来考虑，元素有机化合物可分成第一类元素中的异元素所成的烃基衍生物，第二类元素所成的金属有机化合物和第三类元素所成的茂阴离子化合物。而第二类元素所成的金属有机化合物中，又可分成夹心结构化合物、 π 络合物、羰基络合物和炔基络合物。由于这部分内容与特种表面活性剂关系不大，因此从略。

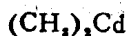
二、元素有机化合物的命名

由于元素有机化学最近几十年的飞速发展,命名工作赶不上实际需要。因此,在国内外对于部分元素有机化合物的命名,都存在一些不相统一的现象。

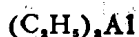
外文名词方面,国际上关于有机化合物命名的1951年规则,对于有机硅化合物的命名,有较详细的规定,并且规定了有机砷、锑、铋化合物的命名法以及金属有机化合物的一般命名原则。但对于有机磷化合物的命名,却没有具体规定。由于有机磷化合物变得日益重要,英、美化学家采用了一套新的系统命名法。有机氟化合物的命名,也有人提出了讨论和建议,随后发展成为几条命名原则,已在国际上通用。

我国对于有机化合物的命名,采用国际命名法原则,结合汉语特点,使名词尽可能中国化。关于元素有机化合物的命名,我国尚未统一规定,在“英汉化学化工词汇”中涉及这类名词时,一般仍按以前通用的办法命名,只在少数情况作了一些合理的修改,没有象普通有机化合物的命名那么统一和明确。

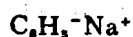
1. 对于第一至第六族元素的简单的(即对称的)烃基化合物,不管分子中碳与异元素之间,是以共价键还是以离子键相结合,一般将烃基的数目连在异元素名称的前面,以得有关化合物的名称。例如:



二甲基镉



三乙基铝

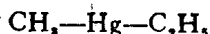


苯基钠(C与Na间
为离子键)

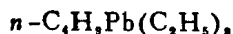


二正丙基硒

如果是非对称的烃基化合物,则将有关烃基的数目及种类并列上去。例如:

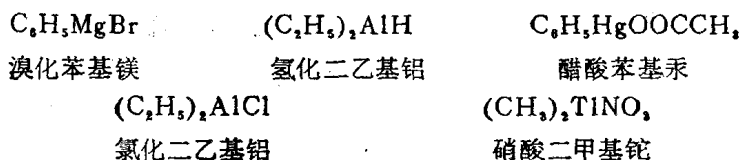


甲基乙基汞

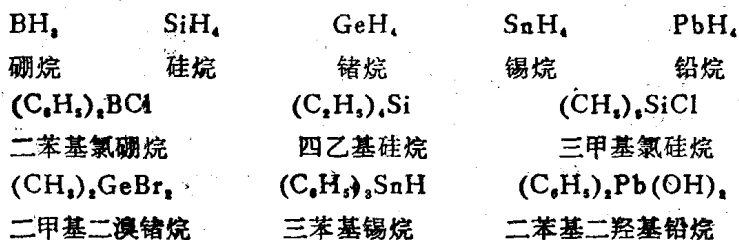


三乙基-正丁基铅

2. 异元素的混合型烃基衍生物(即中心原子上同时连有烃基及功能基的化合物), 不论功能基与中心原子之间是以共价键或是离子键相结合, 都仿照无机化合物的命名办法, 将功能基与分子其余部分的名称, 用“化”字连接起来, 称为“某功能基化(几个)某烃基某(元素)”。当烃基数目等于一时, 将“一”字省略。如功能基为酸根时, 则仿照无机命名习惯, 不用“化”字。例如:



3. 硼、硅、锗、锡、铝几种元素所成的元素有机化合物, 一般当作它们的氢化物的取代物来命名, 这些氢化物的名称, 分别将有关元素的名称后面加上“烷”字。例如:



这里应该注意, 除有机硅化合物, 一般是按这里所列规则命名以外, 上列其它几种元素所成的烃基衍生物, 往往也按前面 1、2 两条规则来命名, 尤其是在下列几种情况下更是这样:

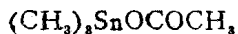
(1) 除烃基硅烷外, 有关元素的烃基化物, 在中文名词中, 习惯上将“烷”字省去。也就是说按上述第一条规则来命名。例如:



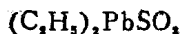
(2) 中心原子连有氢的化合物, 往往按第二条规则来命名, 以突出分子中含有 $M-H$ 键这一事实。例如, 三苯基锡烷 $(C_6H_5)_3SnH$, 也叫做氢化三苯基锡。二苯基二羟基铅烷 $(C_6H_5)_2Pb$

(OH)₂，也叫做二氢氧化二苯基铅。

(3) 中心原子上连有酸根的化合物，一般都按第二条规则来命名。例如：

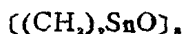


醋酸三甲基锡

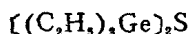


亚硫酸二乙基铅

(4) 除有机硅衍生物以外，有关元素的氧化物及硫化物，按上述第二条原则命名。例如：

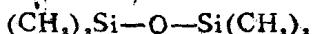


氧化二甲基锡

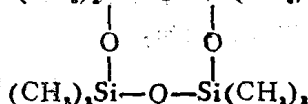
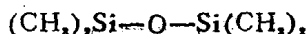


硫化三乙基锗

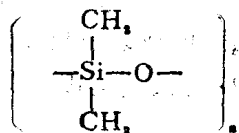
但在有机硅化合物中，当分子中含有Si—O—Si作为主链的硅化合物，叫做硅氧烷。有机硅氧烷，包括低分子(链状或环状)及高分子化合物，后者称为聚有机硅氧烷。例如：



六甲基二硅氧烷



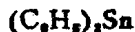
八甲基环四硅氧烷



聚二甲基硅氧烷

类似的有机锗、锡、铅以及有机铝、钛等高分子化合物，也可采用类似的名称来命名。

(5) 二价锡、铅的烃基化物，按上述第一条规则来命名。例如：



二苯基锡

4. 由于磷、砷、锑、铋与氮同族(第五族主族)，这些元素的氢化物(通式为MH₃)的烃基取代物，按磷的命名法来命名。有关氢化物作为母体时的名称，是将元素名称的偏旁，改为“月”

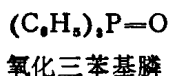
旁而得。例如：

PH_3	AsH_3	SbH_3	BiH_3
膦	胂	锑	铋
CH_3PH_2	$(\text{CH}_3)_2\text{AsH}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Sb}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Bi}$
甲基膦	二甲基胂	三苯基锑	三苯基铋

MH_3 分子中的部分氢被卤素或氰基取代所成的烃基衍生物，仿照有机氮化合物的办法，用“替”字来表示这种取代。在这里用“替”字，既强调了卤原子是直接连在中心原子上的，又可以看到中心原子仍保持三价。因此，在这类化合物中名称中，比过去用“化”字要好些。例如：

$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCl}$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{AsCN}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9\text{PBr}_2$
氯替二苯基胂	氰替二苯基胂	二溴替正丁基膦

叔膦、胂、锑与氧或硫、硒所生成的化合物，用“化”字来表示这种化合。例如：



中心原子为五价的第五族主族元素有机化合物，不管中心原子是以五个共价键与所连基团或原子相结合，还是一部分以离子键相连，在它们的名称中，表示中心原子都用那种元素的原名，不用“月”旁的字。例如：

$\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_4$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{As}$
四氯化乙基磷	五苯基砷
$(\text{CH}_3)_2\text{SbCl}_2$	$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{BiBr}_2$
三氯化二甲基锑	二溴化三苯基铋

5. 主族元素中第五、六两族(第五族的铋除外) 异元素以及第三族的硼、第四族的锡、铅，能生成烃基连在异元素的酸。这些酸可以看作是将相应的无机酸，以烃基取代部分羟基而得的化合物。命名办法也是在母体酸名称的前面，加上所连的烃基的数目和种类，即“(几个)某烃基某酸”。但对于含磷、砷、锑的这类酸，则在名称中将异元素的名词改为“月”字旁(膦、胂、锑)。这个类型

的酸，可以叫做元素有机酸。(下列结构式中的R，代表脂肪烃基或芳基，括号右下角有 n 时，表示有关化合物只在聚合物状态存在)。例如：

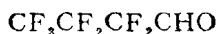
$RB(OH)_3$	R_2BOH	$(RSnO_2H)_n$
一羟基硼酸	二羟基硼酸	羟基锡酸
$(RPbO_2H)_n$	$RP(O)(OH)_3$	$R_2P(O)OH$
羟基铅酸	一羟基膦酸	二羟基膦酸
$RP(OH)_3$	$RA_s(O)(OH)_3$	$R_2As(O)OH$
一羟基亚膦酸	一羟基胂酸	二羟基胂酸
$[RSb(O)(OH)_2]_n$	$R_4Sb(O)OH$	$RSeO_3H$
一羟基胂酸	二羟基胂酸	羟基硒酸
$RTeO_3H$		
羟基碲酸		

下列化合物的命名如下：

$C_6H_5B(OH)_2$	$\begin{array}{c} C_6H_5 \\ n-C_4H_9 \end{array} B-OH$	$\begin{array}{c} Cl \\ C_6H_5B \\ OC_2H_5 \end{array}$
苯基硼酸	苯基正丁基硼酸	苯基氯硼酸乙酯
$(CH_3SnO_2H)_n$		$CH_2=CH-P(O)(OH)_2$
甲基锡酸		乙烯基膦酸
$(C_6H_5)_2Sb(O)OH$		$C_6H_5SeO_3H$
二苯基胂酸		苯基硒酸

6. 有机氟化合物的命名原则，是将氟看作取代基，将“氟代”二字作为词头，加入母体名称中，“代”字一般可以省去。如果母体的碳原子上的全部氢原子(在功能基中的除外)，被氟取代，则用“全氟”的词头表示。碳原子上的氢原子如没有完全被氟取代，在名词中“全氟”二字的前面，加上“若干氢代”的词头，并表明氢原子所在的位置。例如：

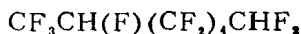
FCH_2COOH	CH_3CHF_2	$CF_3(CF_2)_6COOH$
氟(代)乙酸	1,1-二氟乙烷	全氟(正)辛酸



全氟(正)丁醛



1,1-二氢代全氟丁醇



1,6-二氢代全氟(正)庚烷

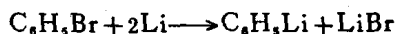
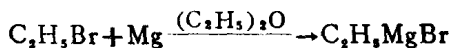
第二节 元素有机化合物的一般制备方法

一、生成碳—异元素键的方法

在合成元素有机化合物时,如何生成碳—异元素键,是最具有决定性的一步。在各类元素有机化合物中,有机氟化合物的合成,与其它各类差别较大,拟放在含氟表面活性剂一章中去讨论。典型的过渡金属有机化合物(夹心结构化合物、羰基络合物等)的合成,也有所不同,但由于它不属于本书介绍内容,因此从略。在第一至第六族及第一、第二副族各元素中,只有硼、硅、磷、硒、碲五种异元素是非金属,而这几种元素又多少带有一点金属性质,因此,在本章中写结构及反应通式时,将统一用“M”来表示。

1. 卤代烃与有关元素的单质的直接作用

一般格氏试剂和一部分有机锂化合物,是通过有关金属(镁、锂)与卤代烃的直接作用而制得。例如:



这个方法用来合成元素有机化合物,应用范围限于比较活泼的金属。但由于许多种类的元素有机化合物,是通过格氏试剂(或有机锂化合物)来合成的。从这个观点讲,又可以说这是合成元素有机化合物的一种最基本的方法。

属于这类方法的还有直接法合成有机硅单体。如:

