

国外表面活性剂

第三辑

国外表面活性剂编译组编

上海科学技术情报研究所

23

3

国外表面活性剂

第三辑

国外表面活性剂编译组编

*

上海科学技术情报研究所出版

新华书店上海发行所发行

上海商务印刷厂印刷

*

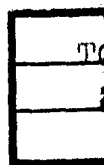
开本: 787×1092 1/16 印张: 6.25 字数: 150,000

1974年3月第1版 1974年3月第1次印刷

印数: 1—3,700

代号: 151634·162 定价: 0.80 元

(只限国内发行)



毛主席语录

领导我们事业的核心力量是中国共产党。

指导我们思想的理论基础是马克思列宁主义。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

对于外国文化，排外主义的方针是错误的，应当尽量吸收进步的外国文化，以为发展中国新文化的借镜；盲目搬用的方针也是错误的，应当以中国人民的实际需要为基础，批判地吸收外国文化。

目 录

含磷表面活性剂.....	(1)
两性咪唑啉表面活性剂.....	(15)
抗氧剂.....	(19)
用三氧化硫硫酸化蓖麻油.....	(27)
洗涤剂中的羧甲基纤维素钠的测定.....	(32)
在含有硅酸盐的洗涤剂中微量磷酸盐的分析.....	(33)
各种饱和脂肪酸甘油酯的薄板层析.....	(35)
合成脂肪酸制备过程中热作用对脂肪酸的影响.....	(43)
肥皂在现代洗涤剂配方中的应用.....	(45)
阿尔法-拉伐耳连续脱臭法	(52)
阿尔法-拉伐耳自动漂油法	(56)
现代香皂生产设备.....	(61)
表面活性剂结构和性质的关系.....	(64)
合成洗涤剂测试方法.....	(69)
织物用合成洗涤剂规格.....	(93)
合成洗涤剂的生物降解度测试方法.....	(94)
文摘.....	(96、14、34、42、44、92)

含磷表面活性剂

序 言

含磷表面活性剂是以磷酸酯系活性剂为代表的,以前只用作纤维处理剂等,但近年来已得到广泛的实际应用。

通用苯胺公司(General Aniline)将一系列的聚氧乙烯衍生物的磷酸酯,以商品名“Gafac”出售,其优良的特性引起了广泛注意。它具有防静电、乳化分散力、润滑、净洗、耐酸耐碱等特性。

含磷表面活性剂在结构上,认为可与含硫或含氮的表面活性剂相比;可把硫酸酯系和磷酸酯系、磺酸系和膦酸系、膦盐和铵盐等相互对比。磷是属于周期表第二周期第五族的元素。其原子价于三价或五价时为稳定状态,可得到3、4、5配位状态,它比氮和硫变化幅度大,因此,含磷表面活性剂种类繁多,性质复杂。

对此类含磷表面活性剂的研究,现在还处于初步了解阶段。关于含磷表面活性剂的总论虽曾报道过几篇,但这些文章还没有足够详尽论述。本文也只是阐述含磷表面活性剂的合成、性质以及分析方法等方面的现状。

含磷表面活性剂的合成

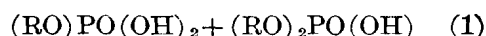
磷酸酯表面活性剂的合成

磷酸是三盐基酸,由于其反应的条件不同,通常,酸和醇的酯化反应可生成单、双或三酯。

1. 五氧化磷和醇的反应

这是最普通的反应,在选择反应温度时应该考虑到醇的熔点,和在反应时醇的粘度,

在高粘度情况下,五氧化磷要均匀接触,反应时产生的热量要使之充分扩散,否则会因为粘度大而造成成品有色泽。



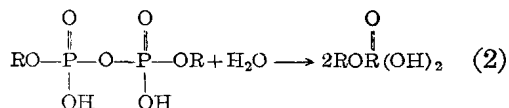
但在激烈放热反应时,为了抑制由脱水反应而产生的烯烃有色泽,应尽可能在低温下进行,由于这些限制,选择反应温度也是相当困难的。

五氧化磷和醇的克分子比对成品的组成有显著影响。

在五氧化磷1克分子对醇2~4克分子范围内变化,生成双酯30~55%(以单酯和双酯的组成百分比计),单酯为70~45%时,对五氧化磷的添加速度必需考虑到混合物的粘度、五氧化磷的质量以及搅拌速度等因素。

由于醇中的杂质、五氧化磷的吸湿状态、反应器中的湿度和反应方法的不适当等情况,有时会产生显著的色泽。为了防止上述情况的发生,需要加添还原性物质,例如次亚磷酸及其盐类、亚磷酸、硫化物等等。

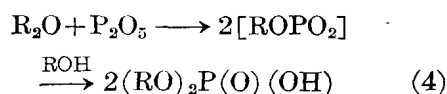
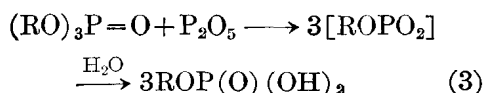
按反应得到的磷酸酯混合物,加计算量的水,可将含有的聚磷酸酯衍生物完全水解,成为酸性磷酸酯。



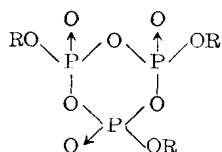
即可将这酸体用胺、环氧乙烷或者用碱中和制成制品。磷酸酯一般在中性情况下是稳定的,在酸性时不稳定,在少量的酸存在下会起触媒作用,而加速酸价上升。

2. 五氧化磷和酯或者醚的反应

不带有游离羟基的三烷基磷酸酯及二烷基醚和五氧化磷的反应方法:

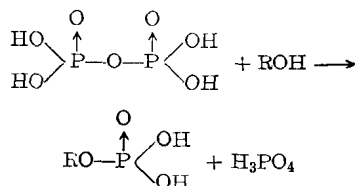


予测这个反应是经过偏磷酸酯而继续进行。



该反应用四氯化碳和苯等作为溶剂，加热回流 5~10 小时。反应后蒸去溶剂得到生成物。

3. 焦磷酸、聚磷酸和醇的反应



聚磷酸或焦磷酸和醇在室温下反应数日。反应后的混合物用水洗，除去水溶性物质，得到的精制品含 90% 以上的单酯，收率为 75~90%。

4. 氯氧化磷和醇的反应

在实验室里可于短时间内获得纯度好、收率高的产品。变化醇的克分子比就可得到单、双及三酯。用过量的三氯氧化磷可以得到高纯度、高得率的单酯。所得氯氧化物在水中分解即得酸性磷酸酯。反应中生成的盐酸可加碱除去，然后进行减压蒸馏。

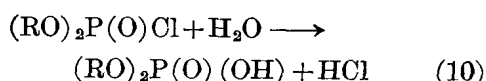
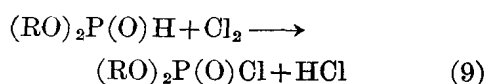
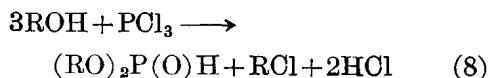


为得到三酯，通常用胺作为脱盐酸剂。

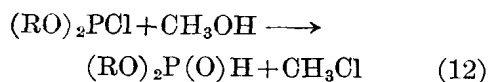
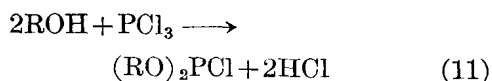
5. 由三氯化磷和醇反应合成磷酸双酯

用《氯氧化磷和醇的反应》所述的方法得不到纯度好的双酯，用此方法可得到纯度为 90~95%、收率约 90% 的双酯。

把三氯化磷在边搅拌边冷却下添加到三倍克分子量的醇中。在反应中发生的盐酸气由吹入干燥空气将其除去。反应后的混合物于 0~10°C，在边冷却边搅拌下，缓慢地通入等克分子氯气进行氯化。生成的氯氧化物加热水分解。副反应生成物烷基氯化物及未反应醇用水蒸汽蒸馏除去。制品再经净洗和脱水处理。

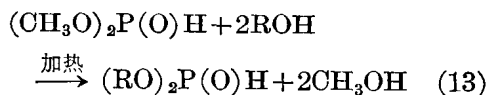


用 1/3 克分子醇制成烷基氯化物，这在工业上应用是不满意的。其改良方法考虑如下。首先用 2 倍克分子醇和三氯化磷反应，合成二烷基氯化磷，再用 1 克分子甲醇与其反应，并脱去反应生成的氯甲烷。就是把反应(8)分成两个阶段进行。副反应生成的氯甲烷(沸点为 -24°C)是容易蒸去的，这个方法亦是在经济上所期望的。



6. 酯基置换反应

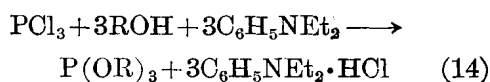
a) 二甲基亚磷酸 $[(CH_3O)_2P(O)H]$ 和高级醇在 137~150°C 的氮气气流中加热生成甲醇，一面进行反应，一面将它蒸去。二甲基亚磷酸自身可有触媒作用。反应后混合物用石油醚溶解，用冷碳酸钾水溶液洗涤，再用水洗，脱水即得制品。



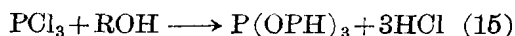
必要时可用乙腈和石油醚混合溶剂萃取，将未反应的高级醇用石油醚萃出除去。

b) 三芳基亚磷酸和高级醇的酯置换以

合成三烷基亚磷酸。此法已在工业上采用。三氯化磷和高级醇的直接酯化反应(14)收率很差,且需用碱作为脱盐酸剂。



苯酚和三氯化磷在无溶剂存在下反应,生成的盐酸用减压法除去后,剩余物几乎全部是定量生成的三苯基亚磷酸。合成的三苯基亚磷酸和高级醇进行酯交换即得三烷基亚磷酸酯。用氯化铝、钠、双乙基亚磷酸及三乙胺等,触媒在 93~170°C 下加热反应,生成苯酚,边反应边减压蒸去。即得三烷基亚磷酸酯,收率为 90~95%。

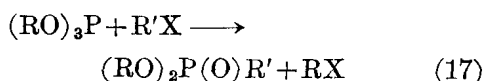


磷酸、次磷酸及氧化膦系表面活性剂的合成

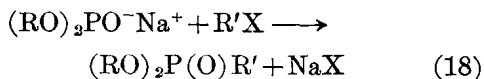
碳与磷直接结合的磷酸衍生物的合成反应的种类很多,而作为表面活性剂在工业上的合成法尚未正式确定。

1. Arbuzov 及 Michaelis-Becker 反应

磷酸衍生物的合成反应系一般反应,尤其是 Arbuzov 反应更为简单,其收率良好。三烷基亚磷酸酯与烷基卤化物混合,在 110~140°C 下进行反应。

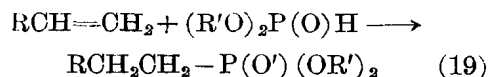


Michaelis-Becker 反应是二烷基亚磷酸酯的阴离子和卤代烷反应合成磷酸衍生物的方法。二烷基亚磷酸酯阴离子比三烷基亚磷酸亲核性强,后者与卤代烷不反应,不生成磷酸的衍生物。



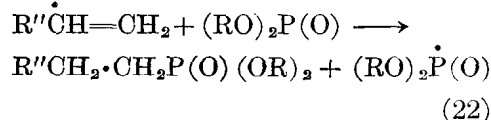
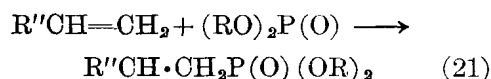
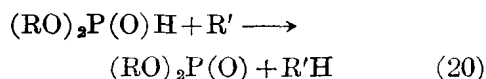
2. 亚磷酸、次亚磷酸及其酯的烯烃加成反应

亚磷酸、次亚磷酸及其酯等,以其 P-H 结合基和双键加成生成磷酸衍生物。



$\text{R}'=\text{H}$ 或者烷基。

在烯烃对 P-H 的浓度越高,其反应温度越高,就提高引发剂的效率,这游离基反应的链长也就增长。

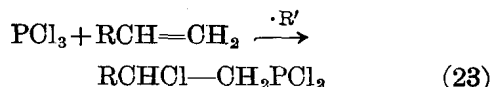


在连锁反应中不断生成膦基团。

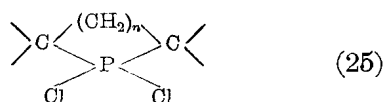
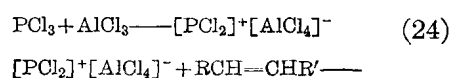
活性的双键在二烷基亚磷酸的离子反应中,由于 Michael 型加成反应而得到好的收率。

3. 三氯化磷的烯烃加成反应

三氯化磷在游离基存在下,与烯烃加成生成 β -氯代氯化磷。此加成物容易氧化成 β -氯化磷酸二氯化物。



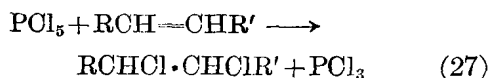
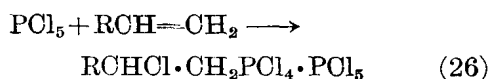
加成反应在 120~130°C 于压力釜中,在二叔丁基过氧化物及游离基存在下进行,收率是 45~50%。另外,三氯化磷在氯化铝存在下与烯烃加成。



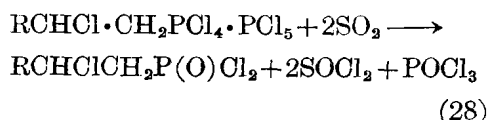
持有供给电子置换基的烯烃容易反应,这被认为是亲电子的离子反应。生成物的结构尚未明确,可作表面活性剂用。

4. 五氯化磷的烯烃加成反应

烯烃的双键要限于链的末端,用苯作溶剂,使其和五氯化磷在室温下反应约 12 小时。由于在高温下有副反应产生而生成烷基双氯化物。如果烯烃的双键位于碳链的中间,那么所得的加成物是烷基双氯化物。



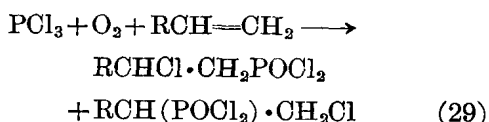
式(26)中加成物以二氧化硫气体或氯化磷进行分解,得到 β -氯化磷酸二氯化物。



这反应如添加三氯化磷,收率可由47~50%提高到90~95%。

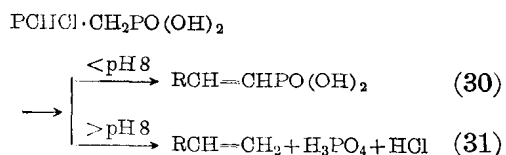
5. 烯烃的氯磷化反应

三氯化磷和氧气进行烯烃的氯磷化反应中生成2-氯-1-磷衍生物和1-氯-2-磷衍生物,与《五氯化磷的烯烃加成反应》中得到的生成物属同一结构,而前者比后者要多。



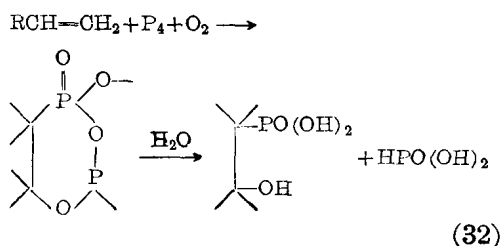
另外在饱和的部分导入磷基,同时生成不饱和和磷酸衍生物。

如在 β -氯化磷酸脱除盐酸得到不饱和磷酸,脱除盐酸磷酸的第一次解离必需在接近的pH值中进行。其次,如用强碱,要分解成烯烃。



6. 烯烃和黄磷反应

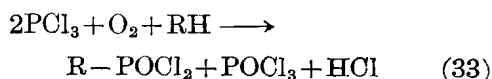
用廉价易得的黄磷作为原料,反应速度快,收率极好,但有自燃危险性,在合成反应中应该十分注意。



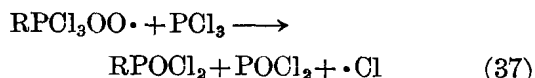
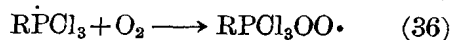
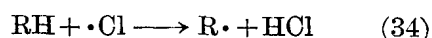
把烯烃溶解在石油醚、正己烷等中,在氧气气流中,于搅拌下加入黄磷进行反应。反应速度按氧气的扩散速度成比例。放热反应时用冷水进行冷却。所用烯烃要稍微过量,反应后,在混合物中不残留未反应的黄磷。生成物在溶剂中产生不溶的白色沉淀物,将它抽吸过滤掉。以黄磷为原料,得率为95~100%。把上述物加水分解能得到水溶性良好的 β -氧磷酸。如果以醇作反应溶剂,则生成一部分酯化物(结构不明)和亚磷酸单酯及双酯等的混合物。

7. 饱和烃的氯磷化反应

以饱和烃作原料直接合成磷酸衍生物是唯一有兴趣的反应。饱和烃和三氯化磷混合,在吹入氧气下进行反应。



在放热反应时,边用冷水冷却边调节氧气流量来控制反应温度。这反应对游离基捕捉剂是敏感的,由于少量的不纯物(碘、硫、铁、橡胶等)的存在,会使反应完全停止,但是,自动氧化停止,基团的加成不由于捕捉剂存在而停止反应。反应氯原子成为连锁传递载体物进行游离基连锁反应。



氯游离基对各种C-H结合反应性大致相同,其次序是按第一级<第二级<第三级的顺序,此外,电子密度大,C-H结合就不易受到攻击。在表1中有数种置换基碳氢化合物的氯磷化反应的异构体分布,将末端甲基的C-H的反应性作为标准,可求得各种次甲基的反应性的结果。

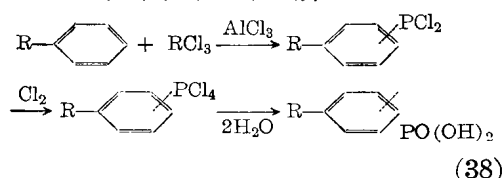
8. 芳香族衍生物和三氯化磷的弗瑞德-克来福特(Friedel-Crafts)反应

用三氯化铝作触媒,两者进行烷基化反

表1 置换烷基的各 C-H 的反应性

置 换 基	位 置							
	1	2	3	4	5	6	7	8
-COCl	0.03	0.6	1.7	2.3	3.0	2.9	1	—
-C ₆ H ₅	0.10	2.0	2.7	3.2	3.1	1	—	—
-COOCH ₃	0.12	0.9	2.1	—	3.0	3.0	1	—
-COCH ₃	0.51	0.8	2.1	2.4	2.5	2.8	3.0	1
-Cl	0.19	0.45	1.0	1.6	2.5	3.2	1	—
-OCH ₃	—	1.8	2.0	2.0	2.1	1	—	—

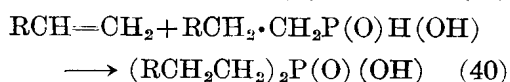
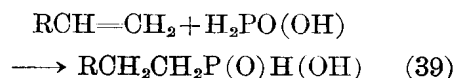
应, 在烷基苯的苯环上导入磷。



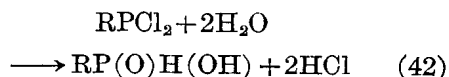
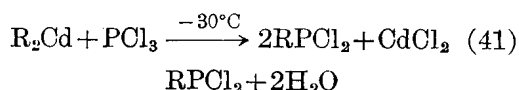
中间体二氯磷化烷基苯, 用卤素或者氧容易氧化成磷酸二氯化物, 加水分解得到游离的磷酸。

9. 磷酸的合成

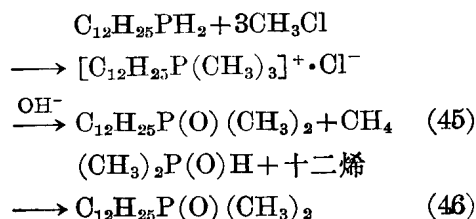
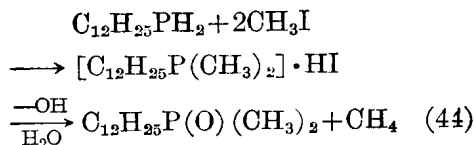
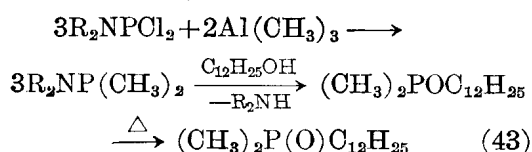
次亚磷酸和烯烃加成反应合成烷基磷酸



单及双烷基磷酸的生成比同试药克分子比有关, 等克分子的反应, 其比为 7:1, 加倍克分子, 其比则为 9:1。此外, 烯烃反应率, 由于次亚磷酸的使用量的不同而受显著影响, 加倍克分子用量则可超过 98%。作为二者的溶剂可用对二氧六环、乙二醇、二甲基醚等溶剂。其他方法是在实验室用二烷基镉和三氯化磷进行格林尼亚反应。



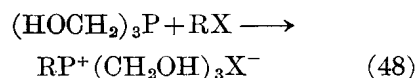
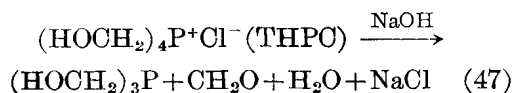
10. 氧化磷



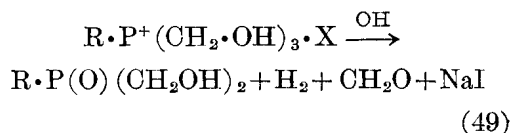
如果工业的合成法, 用磷或者二烷基氧化磷为原料进行合成是有困难的, 且问题亦较多。

磷盐系表面活性剂的合成

对胺盐系的表面活性剂实用化方面研究得很多, 而对磷盐的研究则很少。其原因之一是由于合成困难及水溶性差, 直到现在还不能了解它所有的特性。作者现合成下述水溶性良好的磷盐:



此种盐的特征, 在工业上合成可采用磷盐为原料, 另外可把不稳定磷盐溶液不经分离而能供下一次的反应应用。与热碱反应, 成为氧化磷衍生物, 收率良好(88~98%)。



性 质

在序言中已论述, 含磷表面活性剂的性质是比较复杂的。磷酸酯系表面活性剂, 除了疏水基的结构外, 还由于其置换基数(为单、双、三酯的变化)和游离的酸不同, 存在部分中和的中性盐, 亦有完全中和成碱性盐, 其性质变化范围很大。这是它的一个最大的特征。

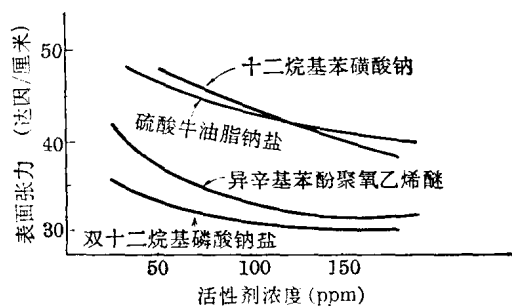
表2 含磷表面活性剂和含硫表面活性剂的比较

化 合 物	Draves 润湿 时间(秒) (25% 溶液)	净洗性(0.2%) 300 ppm 硬水	钙 盐 价 (100 为最好)	表面张力(达因/厘米) (0.25%)
磷酸化蓖麻油	180	70	42	39
硫酸化蓖麻油	180	18	3	44
辛烷基磷酸酯	13.8	39	3	45
辛烷基硫酸酯	180	23	100	36
辛烷三聚磷酸酯钠盐	15.5	67	24	26
十二烷基苯膦酸钠	180	85	1	39
十二烷基苯磺酸钠	4.0	83	16	37

烷基磷酸酯系表面活性剂

首先将硫酸酯或磷酸酯系表面活性剂与相应结构简单的含磷表面活性剂作一般对比(表2)。

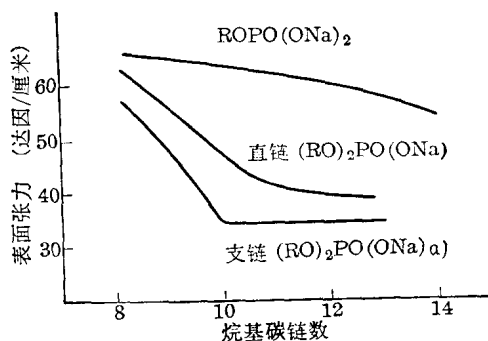
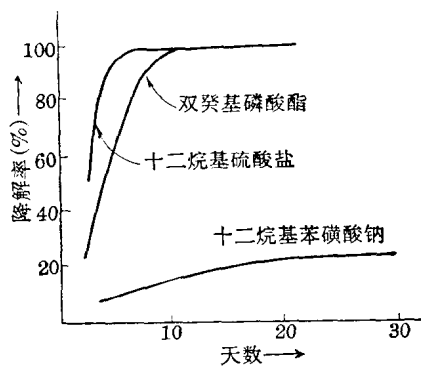
以辛烷基磷酸酯和辛烷基硫酸酯对比,前者有较高的表面张力,显示出润湿性好。而辛烷基正磷酸酯比辛烷基三聚磷酸酯在去污性、表面张力及对硬水稳定性方面均有所改善。图1系表面张力随浓度变化。其中,二烷基酯的表面张力显著降低。



从表3可看出,二癸基磷酸酯对棉的净洗性与硫酸酯盐或者磷酸盐的相比,磷酸盐更为优越。图2表示其生物降解性,其不比硫酸盐差。

表3 市售表面活性剂对棉织物的相对净洗效率

活 性 剂	净洗特性	得到最大净洗所需要的 活性剂用量(%)
二癸基磷酸钠盐	195	8
硫酸牛油酯钠盐	155	10
十二烷基硫酸钠盐	118	14
十二烷基苯磺酸钠盐	76	25



五氧化磷和醇的反应生成单酯和双酯的混合物,其性质差距相当大。图3表示单酯和双酯表面张力之差,以及其烷基碳链的长短对表面张力的影响。双酯有显著降低表面张力的能力。另外,双酯的烷基碳链的支链亦有影响。

图4表示正-烷基磷酸的单及双酯的净洗性。

图5表示二癸基磷酸酯的烷基支链影响。

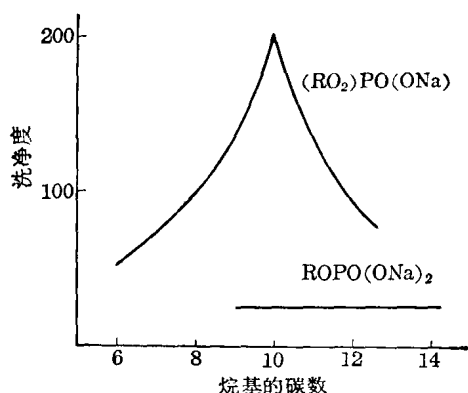


图4 烷基磷酸钠盐的棉净洗性比较

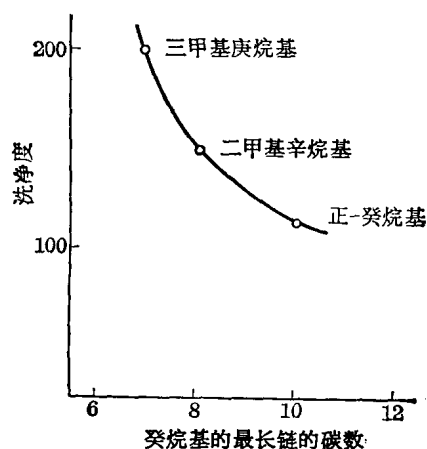


图5 双十二烷基磷酸钠的棉净洗性的比较

表4表示烷基磷酸酯的临界胶束浓度(CMC)。双酯的临界胶束浓度较低。

表4 烷基磷酸酯的临界胶束浓度

R	ROP(O)(ONa) ₂	(RO) ₂ P(O)ONa
正-辛烷基	$>30 \times 10^{-3}$ M	2.0×10^{-3} M
二甲基己烷基	$>30 \times 10^3$	2.0×10^{-3}
正-癸烷基	$>30 \times 10^{-3}$	2.0×10^{-3}
三甲基庚烷基	$>30 \times 10^{-3}$	1.5×10^{-3}
十二烷基	$>30 \times 10^{-3}$	1.6×10^{-3}
十三烷基	$>30 \times 10^{-3}$	
十六烷基	$\sim 8.0 \times 10^{-3}$	
二十烷基	2.9×10^{-3}	

表5 PEG 烷基芳基醚磷酸酯的表面张力
(0.2%, 20°C)

PEG 烷基芳基醚	比表面张力		
	酸型	钠型	三乙醇胺盐
PEG 辛基酚 $\bar{P}=2.7$	0.458	—	0.517
$\bar{P}=7$	0.406	0.400	0.401
$\bar{P}=10$	0.687	0.531	0.432
$\bar{P}=12.6$	0.508	0.566	0.502
$\bar{P}=15$	0.484	0.661	0.489
$\bar{P}=20.4$	0.575	0.584	0.574
PEG 壬基酚 $\bar{P}=8.7$	0.490	0.522	0.507
PEG 双壬基酚 $\bar{P}=20.9$	0.692	0.716	0.694

聚乙二醇烷基醚及聚乙二醇烷基芳基醚的磷酸酯表面活性剂

Gafac 商品一般都知道是聚乙二醇烷基(芳烷基)醚磷酸酯, 其性质是特别复杂的。它的比表面张力、起泡性及其稳定性见表5、6及7所示。

表6 PEG 烷基芳基醚磷酸酯的比表面张力。碱、酸、中性盐溶液 0.2%, 25°C

PEG 烷基芳基醚	比表面张力				
	2% NaOH 溶液	5% Na ₂ CO ₃ 溶液	2% HCl 溶液	2% H ₂ SO ₄ 溶液	5% Na ₂ SO ₄ 溶液
PEG 壬基酚 $\bar{P}=8.7$	0.518	0.504	0.467	0.415	0.483
$\bar{P}=14.3$	0.553	0.528	0.505	0.500	0.523
$\bar{P}=21.2$	0.528	0.571	0.577	0.571	0.564
$\bar{P}=60$	0.655	0.644	0.667	0.667	0.633
PEG 十二醇 $\bar{P}=13.5$	0.538	0.518	0.517	0.509	0.518
$\bar{P}=19.8$	0.576	0.553	0.571	0.571	0.559

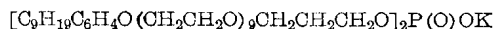
表7 泡 稳 定 性

非 离 子 表 面 活 性 剂	反应克分子比 活性剂: P ₂ O ₅	Ross-Miles 泡 沫 试 验	
		0 分	5 分
正-C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₂ OH	4:1	0	0
正-C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₄ OH	4:1	16	15
正-C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) _{6.6} OH	4:1	56	54
正-C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₆ OH	2.7:1	74	70
正-C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₁₀ OH	4:1	110	91
正-C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₁₀₀ OH	4:1	50	45
di-正-C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₃ (OC ₂ H ₄) ₇ OH	2.7:1	45	42
正-C ₁₂ H ₂₅ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₁₈ OH	2.7:1	113	108
正-C ₁₈ H ₃₇ (OC ₂ H ₄) ₁₀ OH	2.7:1	130	120
C ₆ H ₅ (OC ₂ H ₄) ₆ OH	4:1	130	120
C ₁₂ H ₂₅ (OC ₂ H ₅) ₄ OH	2.5:1	83	82
HO(C ₂ H ₄ O) ₅ (C ₃ H ₅ O) ₃₀ (C ₂ H ₄ O) ₅ H	2.5:1	0	0
C ₁₇ H ₃₃ CO(OC ₂ H ₄) ₅ OH	4:1	0	0
C ₉ H ₁₉ C ₆ H ₄ (OC ₂ H ₄) ₁₀ OH	2.7:1	110	100

活性剂浓度 0.05%, 自来水 (40 ppm), 25°C。

这种磷酸酯一般虽具有优良的乳化分散能力, 但亦受其使用量的影响。就是在某一个用量下, 显示出凝聚作用, 而在增加其用量时则可发挥分散作用, 逐渐显示出良好的分散效果。一般磷酸酯耐碱和耐盐性非常良好, 可作洗涤剂使用, 这种象聚乙二醇烷基(芳烷基)醚的磷酸酯就具有优良的净洗作用。表 8 示出了其几个例子。它的耐酸和耐碱性与其他的阴离子洗涤剂比较也是良好的, 可用作纤维精练漂白的有效助剂。

有下列结构式的磷酸酯对氧化剂亦是稳定的。



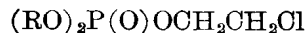
聚乙二醇壬基酚醚($\bar{P}=6$)和烷基为辛基的物质, 还有聚乙二醇酚醚($\bar{P}=6$)烷基为辛基的磷酸酯钠盐作为润湿洗涤剂, 其效果优良。

聚乙二醇辛烷基酚醚($\bar{P}=2$)的磷酸酯盐可作为优良的助溶剂, 聚乙二醇烷基醚的磷酸酯盐作为强力洗涤剂, 用焦磷酸钾、硅酸钠、纤维素甘醇酸钠等混合调正 pH 至 12, 适

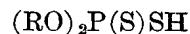
用于棉织物等的洗涤。同硫酸酯比较, 其耐酸性强, 并显出似肥皂般的性质, 具有对粘度有调整性, 对各种条件变化适应性良好等特性。

烷基磷酸酯有良好的抗静电性, 见表 9 和表 10 所列的数据。在表 10 中, 聚乙二醇十二酸酯钠盐($\bar{P}=3$)的抗静电性能表明, 单酯盐和双酯盐的比在 1 以上时, 其抗静电性能的效果很好。

其它的磷酸酯系表面活性剂



R 是 C₈~C₂₂ 的烷基, 作为优良的低泡表面活性剂使用。



这种结构的物质可作为优良的分散剂。

其它一些专利也说明了很多类似的物质。

表8 PEG 烷基芳基醚磷酸酯钠盐的净洗效果

PEG 烷基芳基醚	卡 普 纶			尼 龙		
	污染材料: 碳、硫、蜡			污染材料: 碳、机油		
	白 度			白 度		
	洗 净 前	洗 净 后	差	洗 净 前	洗 净 后	差
高级醇硫酸酯盐	20.8	33.2	12.4	14.6	25.4	10.8
PEG 辛基酚 $\bar{P}=7$	20.8	54.4	33.6	15.0	39.2	24.2
$\bar{P}=10$	20.6	52.4	32.8	14.6	41.6	27
$\bar{P}=12.6$	21.1	44.9	23.8	15.0	44.0	29.0
$\bar{P}=15$	20.3	41.9	21.9	14.7	42.4	27.7
$\bar{P}=20.9$	21.6	35.1	13.5	14.3	38.0	23.7
PEG 二壬基酚 $\bar{P}=20.9$	19.0	29.2	8.2	14.0	52.0	39.0
PEG 壬基酚 $\bar{P}=10$	20.2	45.9	26.7	15.4	50.3	34.9
PEG 十二醇 $\bar{P}=13.5$	19.5	32.9	13.4	16.0	26.7	10.7

注: 污染材料: 碳 0.5 克, 油脂 30 克, 四氯化碳 400 毫升。

在这污染液中试布浸渍 1 分钟。

净洗试验: 皂洗试验机

净洗浓度: 0.1% 溶液

净洗温度, 时间: 50°C, 30 分钟一次。

净洗温度, 时间: 50°C, 10 分钟二次。

表9 尼龙的静电发生量和电阻

磷 酸 盐		静 电 发 生 量						电 阻
		荷 重 (克)						
		1		1		2		
		丝 速 (米/分钟)						
		100	300	500	100	300	500	
单 酯	C ₈ Na	-30	-30	-30	-450	-400	-350	4.5×10 ⁹
	C ₁₂ Na	-25	-30	-30	-30	-40	-40	2×10 ¹¹
	C ₁₆ Na	-50	-40	+120	+400	+800	-80	4×10 ¹¹
	C ₁₈ Na	-100	-50	+80	-80	-80	-80	1.5×10 ¹⁰
	C ₁₂ MEA	-10	-10	-10	-10	-10	-10	1×10 ⁷
	C ₁₂ TEA	-10	-20	-40	-10	-10	-20	2×10 ⁷
	C ₁₈ TEA	-10	-10	-10	-10	-10	-10	2×10 ⁹
双 酯	C ₈ Na	-40	-100	-100	-50	-150	-150	3×10 ⁹
	C ₁₂ Na	-40	-30	-30	-30	-30	-30	3×10 ¹¹
	C ₁₄ Na	-25	-30	-30	-25	-25	-25	2×10 ⁹
	C ₁₆ Na	+250	+300	+300	-200	-200	-200	—
	C ₁₂ MEA	-10	-20	-20	-10	-10	-10	3.5×10 ⁸
	C ₁₈ MEA	-120	-90	+20	-170	-100	-150	4.5×10 ¹⁰
	C ₁₈ TEA	-40	-60	-80	-120	-60	-40	6.5×10 ⁹
PEG 辛基苯酚醚磷 酸酯 $\bar{P}=6$ Na		-20	-20	-30	-20	-20	-30	2×10 ⁷
$\bar{P}=10$ Na		-20	-20	-30	-20	-50	-200	8×10 ⁸
PEG 十二烷基酚醚 磷酸酯 $\bar{P}=7$ Na		-20	-30	-50	-20	-30	-60	4×10 ⁶

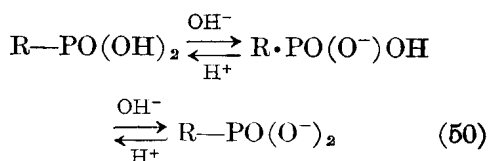
表 10 PEG 十二醇磷酸酯钠盐($\bar{P}=3$)的电阻性

单 酯 含有量(A) 毫克分子量/100克	双 脂 含有量(B) 毫克分子量/100克	A/B	尼 龙		涤 纶	
			比 电 阻 (欧姆)	电 压 (伏)	比 电 阻 (欧姆)	电 压 (伏)
71.3	11.5	6.2	7.2×10^9	-100	1.2×10^8	0
80.0	12.5	4.55	8.0×10^9	-100	2×10^8	0
66.5	48.5	1.25	28×10^9	-450	7.5×10^8	0
51.7	61.6	0.836	44×10^9	-1,100	19×10^8	-20
39.7	75.3	0.536	72×10^9	-2,200	40×10^8	-200

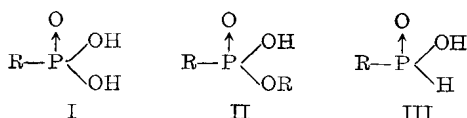
注: 含油率 0.3% (无水拟换算), 测定条件, 20°C, RH 65%。

磷酸及次磷酸系表面活性剂

碳和磷原子直接结合的磷酸和次磷酸表面活性剂比磷酸酯系表面活性剂对化学品对热还要稳定, 其亲水性的性质稍微比磷酸基($-\text{OP}(\text{O})(\text{OH})_2$)的弱, 这是其性质上的显著差别。它的基本性质的详细论述可参考作者的总说。饱和正-烷基磷酸融点在90~100°C时结晶性很好, 但难溶于水。当 pH 在 10~11 时能水溶。此时为磷酸的第 2 解离度附近。pH 在 5~8 时是单离子(即半盐), 很难溶解。



在正烷基磷酸中, 导入其他极性置换基, 可改善其溶解性能。由于溶解度的变化, 明显影响 pH-表面张力的变化。图 6 表示持有碳数在十二烷基的各个衍生物的 pH-表面张力的变化。一般在酸性情况下降低表面张力的能力是显著的。它易与碱金属形成难溶性的盐, 如将磷酸基的一个酸基酯化, 这种性质就可得到改善。



此外, 同一种碱式次磷酸(III)在化学性能上是稍微不稳定的, 与磷酸单酯(II)相同, 其溶解性良好, 在中性左右也不形成难溶性

的盐。表面张力降低能力比磷酸(I)好。图 7 表示它们的 pH 对表面张力的影响。图 8 表明磷酸衍生物的单乙酸酯的表面张力和 pH 的关系, 其与图 6 的磷酸相比, 性能要优越。

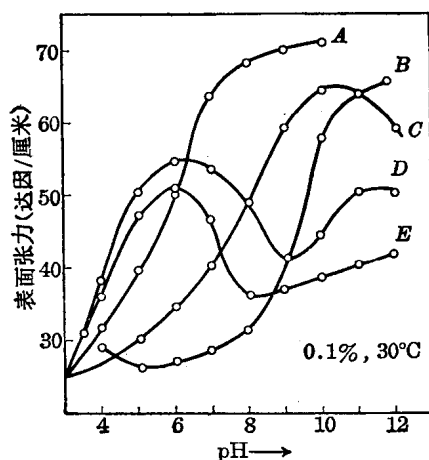


图 6 烷基磷酸的 pH-表面张力

- A— $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{OH}(\text{COOH})\text{PO}(\text{OH})_2$
 B— $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}(\text{COOH})\text{PO}(\text{OH})_2$
 C— $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$
 D— $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$
 E— $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{SCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$

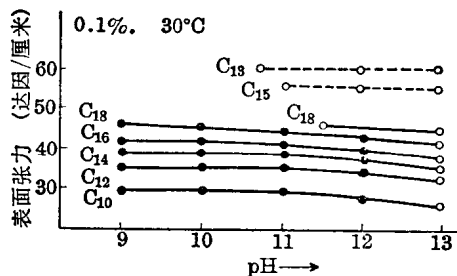


图 7 烷基次磷酸和烷基磷酸的 pH-表面张力

- $\text{RPH}(\text{O})(\text{OH})$, ○— $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$

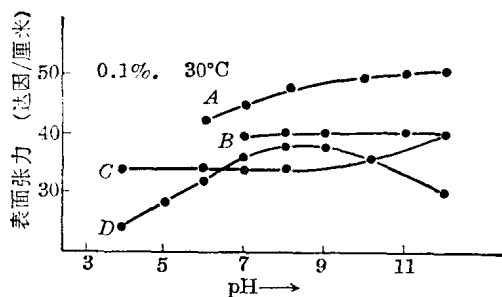


图8 烷基磷酸单乙酸酯衍生物的
pH-表面张力

- A— $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{PO}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$
 B— $\text{CH}_3(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{PH}(\text{O})(\text{OH})$
 C— $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CH}_2\text{NHCH}(\text{CH}_3)\text{PO}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$
 D— $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{PO}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$

一般游离的烷基磷酸衍生物随着碳数增加时表面张力降低。而其单酯衍生物则随着碳数减少表面张力上升。其结果见图9所示。

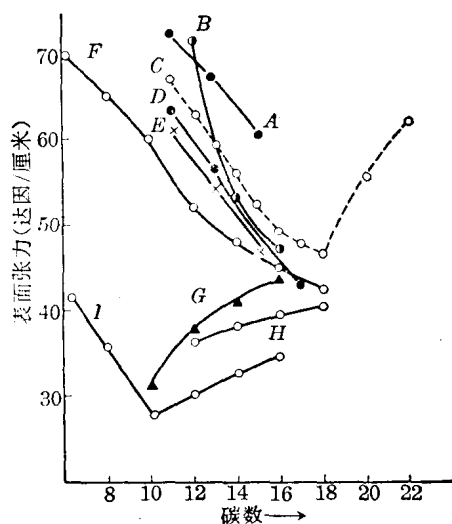


图9 烷基磷酸及其单酯衍生物和烷基磷酸的烷基碳数与表面张力变化

- A— $\text{RCH}(\text{COOH})\text{PO}(\text{OH})_2$
 B— $\text{ROCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$
 C— $\text{RPO}(\text{OH})_2$
 D— $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{PO}(\text{OH})_2$
 E— $\text{RCONHCH}_2\text{PO}(\text{OH})_2$
 F— $\text{RC}_6\text{H}_5\text{PO}(\text{OH})_2$
 G— $\text{RPH}(\text{O})(\text{OH})$
 H— $\text{ROCH}_2\text{PO}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$
 I— $\text{RPO}(\text{OH})(\text{OC}_2\text{H}_5)$

表11 α -含氧十八烷基磷的表面张力性状

磷 酸	表面张力(达因/厘米)
1 氧-1 磷十八烷	51
3 氧-3 磷十八烷	44
5 氧-5 磷十八烷	40
7 氧-7 磷十八烷	33
9 氧-9 磷十八烷	28

注: 测定条件, 0.1% 水溶液, pH=11, 30°C。

亲油性基正烷烃由于磷基导入位置的不同, 其表面张力亦不同。其结果见表11, 磷基在烷基的中央附近表面张力降低能力好。

磷酸衍生物尚不能实用化, 作者对其应用的性状不断地进行了研究, 并记述了防锈性能的结果。把锭子油作为基油, 含有游离磷基的山梨醇单油酸的磷酸衍生物作助溶剂, 一般显示出优越防锈性能。特别是油酸、油醇等的双键上加成磷基后显示出优良的性能。

高级脂肪酸或其高级醇酯导入磷基后, 具有优越的抗静电性能, 以0.2、0.01% 磷酸衍生物水溶液处理各种纤维后, 其电阻值的变化见表12所示。

表12 磷酸衍生物的抗静电性能

处理溶液浓度	电 阻 值 (欧 姆)				
	聚 氯 乙 烯 纤 维	维 纶	尼 纶	涤 纶	聚丙烯腈
0.2	$\times 10^7$	2.7×10^7	2.2×10^7	8×10^6	5×10^7
0.01	9.1×10^7	7.2×10^7	4.3×10^7	12×10^7	8.3×10^7
无处理	$>4.5 \times 10^7$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$	$>10^{12}$

注: 测定条件, 20°C, RH 65%。

摩擦电阻出色, 化学性能稳定, 在处理中和处理后无变质情况, 并持有特异的性状。

可塑剂磷酸酯和氯乙烯之间相溶性很好, 特别可用于耐寒性方面。

季磷盐系界面活性剂

表13所示的磷盐卤化物具有表面张力降低能力大、浸透性优越和可杀菌特性。一般磷盐水溶性差, 而持有 $\text{RP}^+(\text{CH}_2\text{OH})_3\text{X}^-$ 结构的磷盐水溶性则良好, 烷基链长为十二

碳的表面张力可降低到27~28达因/厘米(0.1%, 30°C)。

季磷盐在碱性中一般不稳定, 变成次磷氧化物。

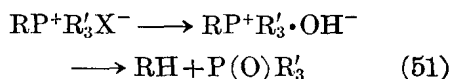


表 13 季磷卤化物的表面张力性状

磷 盐	浓 度 (%)		
	0.25	0.1	0.05
	表面张力(达因/厘米)		
三丁基十二烷基氯化季磷盐	30.6	34.5	34.5
三丁基十八烷基溴化季磷盐	25.3	25.8	27.3

精制和分析

由五氧化磷和醇合成磷酸酯, 生成单酯和双酯的混合物。两者的表面活性性状很有差别, 知道两者的混合比, 对在工业上进行分离是很重要的。生成物容易结晶化时, 可进行重结晶分离精制, 当结晶化不易时, 可用其他方法进行精制。

溶出层析分离法

由于烷基的结构相当不同, 饱和醇($\text{C}_{4\sim 12}$)及聚氧乙烯壬基酚醚($\bar{P}=5, 10, 15$)的磷酸酯可以用离子交换树脂或者硅胶进行。用硅胶(氯仿、甲醇)溶出层析法比用离子交换树脂法方便, 其所获结果较好。

离子交换树脂用 Dowex 50- X_4 (碱性树脂, 200~400 目) CI 型、例子见图 10~13 所示。

图 10 说明单及双甲基磷酸酯的混合物, 图 11 表示长柱层析的分离结果。图 12 表明双及单磷酸酯在分析中没有被分解。图 13 也认为是同样情况。

图 14 是聚氧乙烯壬基酚醚($\bar{P}=5$)的磷酸化合物, 用 Dowex- X_4 (200~400 目)的 CI 型树脂, 在 pH 7.8, 慢慢连续注入 200 毫

升 0.05~0.2 当量的氯化钾水溶液, 使其溶出, 纵轴表示含磷百分比。

虽然用薄层层析分析高级醇的磷酸酯的例子还没有, 但关于低碳醇及苯酯等做成酰胺进行薄层层析则有试验例子。

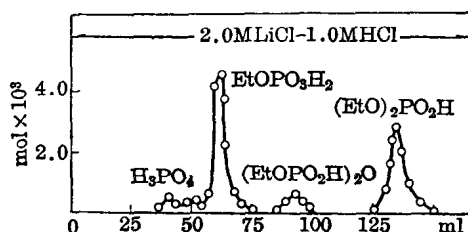


图 10 单及双甲基* 磷酸酯混合物的溶出层析(分离柱 16.7 cm × 2.76 cm²)

* 图中表示是“乙基”, 而不是甲基, 是否原图有误
——编注。

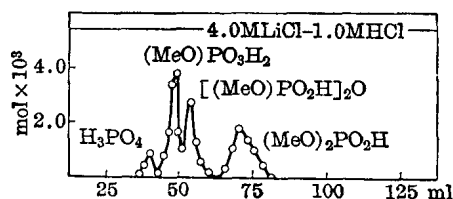


图 11 单及双甲基磷酸酯混合物的溶出层析(分离柱 33.4 cm × 2.76 cm²)

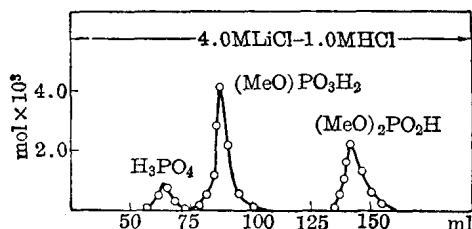


图 12 单及双甲基磷酸酯混合物的溶出层析(分离柱 20.2 cm × 2.76 cm²)

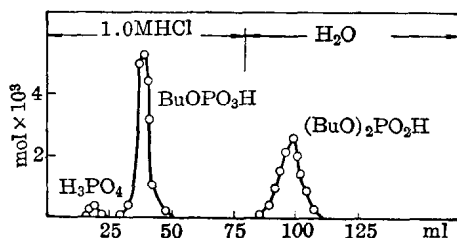


图 13 单及双正丁基磷酸酯混合物的溶出层析(分离柱 7.8 cm × 2.76 cm²)

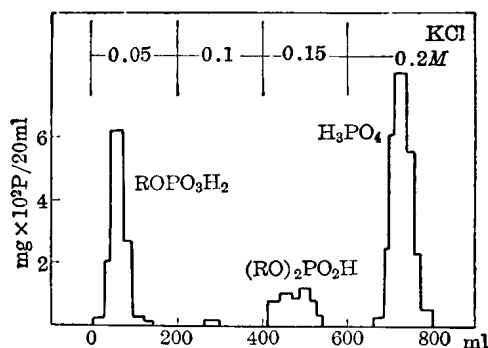


图 14 聚氧乙烯王酚醚(P=5)磷酸酯的溶出层析

电位差滴定

利用磷酸的 1、2、3 次的解离常数的不同进行分析。(正磷酸的解离常数 $pK_1=2.1$, $pK_2=7.1$, $pK_3=12.3$)

α -乙基己醇的单及双酯的滴定曲线见图 15 所示。图 16 是其微分曲线。

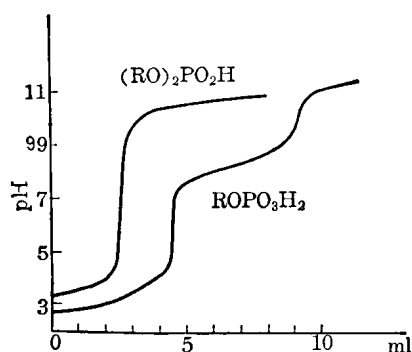


图 15 磷酸单及双酯的滴定曲线

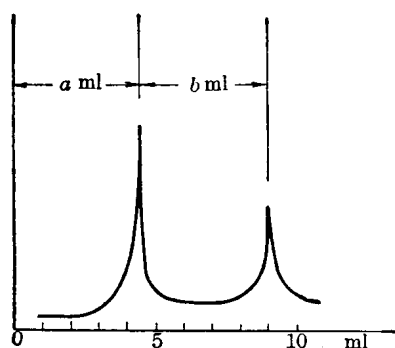


图 16 磷酸单及双酯的微分滴定曲线

滴定量 a (毫升) 是单及双酯的第一次解离需要量。

b (毫升) 是单酯第二次解离需要的碱量, 这个比是只有单酯和双酯混合物情况下的比, 表示出每个酯的含量比。已知混合比的试料试验结果表明, b/a 的比和单-及双酯的混合比是一致的。这方法的正确性已被证实。

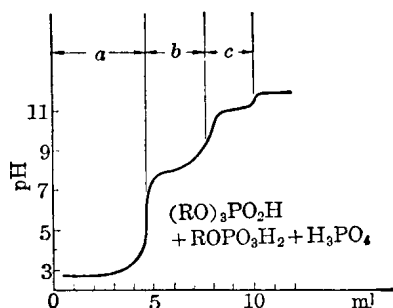


图 17 磷酸混合物的滴定曲线

这方法用醇和五氧化磷反应得到反应混合物, 即未反应醇、正磷酸、单及双酯的混合物, 其结果由图 17 所示。 c (毫升) 表示到第 3 中和点的滴定量, 由此得出正磷酸的克分子百分比, 对每个组成 a 、 b 、 c 的关系如象下式所列。

$$f \cdot c (\text{毫升}) = [\text{H}_3\text{PO}_4] (\text{克分子})$$

$$f \cdot b (\text{毫升}) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{ROPO}_3\text{H}_2]$$

$$f \cdot a (\text{毫升}) = [\text{H}_3\text{PO}_4] + [\text{ROPO}_3\text{H}_2] + [(\text{RO})_3\text{PO}_2\text{H}]$$

f 是滴定用硷的规定度。 H_3PO_4 , ROPO_3H , $(\text{RO})_2\text{PO}_2\text{H}$ 的量分开, 从所用试料量的比的差来计算未反应的醇。但是在这种情况下, 如混入指定生成物以外的成份就不能使用了。

金属盐区别

利用无机磷酸和磷酸酯或磷酸等及其金属盐的溶解度之差, 从反应混合物中将其分离出是一种常用的方法。作为金属离子, 使用碱土类金属, 例如钙、镁、钡等, 也用铅或银离子的。针对这金属盐的溶解度和磷酸酯等