

# 短氟碳链季铵盐表面活性剂的合成及性能研究

王新英<sup>a</sup>, 陈 涛<sup>a,b</sup>, 蒋丽源<sup>a</sup>, 帅卢屹峥<sup>a</sup>, 王际平<sup>a,b,c</sup>

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室; b. 教育部生态染整工程技术研究中心;  
c. 国家纺织与日用化学国际科技合作基地, 杭州 310018)

**摘 要:** 以 1H,1H,2H,2H-全氟己-1-醇和三氟甲烷磺酸酐为起始原料合成了两种具有不同连接基团的短氟碳链季铵盐表面活性剂。通过 FTIR、<sup>1</sup>H NMR 对目标产物的结构进行了表征,并对其表面活性、复配性能及润湿性能进行了测试。研究表明,以酯基为连接基的表面活性剂具有更小的临界胶束浓度(CMC),更低的表面张力,其 CMC 为 0.3 mmol/L,  $\gamma_{\text{CMC}}$  为 18.9 mN/m,其与 SDBS 复配后的表面张力最低值为 20.5 mN/m,而以酰胺基为连接基的表面活性剂则具有更好的润湿性及水溶性,其 CMC 为 1.1 mmol/L,  $\gamma_{\text{CMC}}$  为 19.4 mN/m。

**关键词:** 短氟碳链;季铵盐;表面活性剂;表面活性;复配性能;润湿性能

**中图分类号:** TQ423.4

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2017)02-0202-06

## 0 引 言

含氟表面活性剂是一类具有高表面活性、高耐热稳定性、高化学稳定性的特种表面活性剂,由于氟碳链既不亲水也不亲油从而使得该类表面活性剂具有既憎水又憎油的“两憎”性能<sup>[1-2]</sup>。在含氟表面活性剂中,由于全氟辛烷磺酸(PFOS)和全氟辛酸(PFOA)的成本相对较低,故以其作为起始原料制备的氟碳表面活性剂应用较多。但 PFOA/PFOS 性质稳定,极难降解,该类型氟碳表面活性剂易在生物体内累积,并且具有一定的毒性,对生态环境有一定的危害性。PFOS 和 PFOA 类表面活性剂的使用已被严格限制<sup>[3-7]</sup>,故而寻找合适的 PFOA/PFOS 替代物成为研究新型氟碳表面活性剂的一个重要方向。近几年,各国从事氟碳表面活性剂的研究者都在积极探索,力求开发出一种低毒高效的环保型氟碳表面活性剂。

目前,国内外针对寻找 PFOA/PFOS 替代物的研究方向主要分为两类:一类是开发短氟碳链表面活性剂;另一类是在长的氟碳链中插入 N、O 等杂原子<sup>[8]</sup>。以全氟己基磺酸(PFHS)和全氟丁基磺酸(PFBS)为基础

的含氟替代品已被相继研究出,其毒性比 PFOS 和 PFOA 小,生物蓄积性不明显,降解物无毒无害<sup>[9-11]</sup>。据相关文献报道,链长小于或等于 4 的短氟碳链表面活性剂对环境几乎无危害,其对人体的影响可忽略<sup>[12-13]</sup>。

本文以易生物降解的酯基和酰胺基为连接基团,用 1H,1H,2H,2H-全氟己-1-醇作为起始原料合成了两种短氟碳链季铵盐 Gemini 型表面活性剂,既保证了所合成氟碳表面活性剂的高表面活性,又引入了易生物降解的基团,并通过对这两种表面活性剂的性能测试探讨了不同连接基对其性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与试剂

1H,1H,2H,2H-全氟己-1-醇(95%,武汉赛沃尔化工有限公司),三氟甲烷磺酸酐(98%)、丁二酸二甲酯(CP,98%)、己二酰氯(98%)、3-二甲胺基丙胺(99%)、N,N-二甲基乙醇胺(99%)(上海阿拉丁试剂有限公司),三氯甲烷、乙酸乙酯、二氯甲烷、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>、NaHCO<sub>3</sub>、Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(AR,杭州高晶精细化工有限公司),HCl、三乙胺(AR,浙江三鹰化学试剂有限公司)。

收稿日期:2016-06-22 网络出版日期:2017-01-03

基金项目:浙江省公益技术应用研究计划项目(2016C33017);国家自然科学基金项目(201302170)

作者简介:王新英(1990-),女,安徽阜阳人,硕士研究生,主要从事新型染整化学品及绿色合成技术方面的研究。

通信作者:王际平,E-mail: jpwang@zstu.edu.cn

## 1.2 仪器与设备

Nicolet 5700 傅里叶变换红外光谱分析仪(Nicolet Nexus 公司), AV-400 型核磁共振光谱仪(瑞士 Bruker 公司), DSA20 视频接触角测试仪(德国 Krüss 公司), QBZY 型全自动表面张力仪(上海

方瑞仪器有限公司), JSM-5610LV 扫描电镜(日本电子 Jeol 公司)。

## 1.3 合成路线

图1为两种短氟碳链季铵盐表面活性剂的合成路线图。

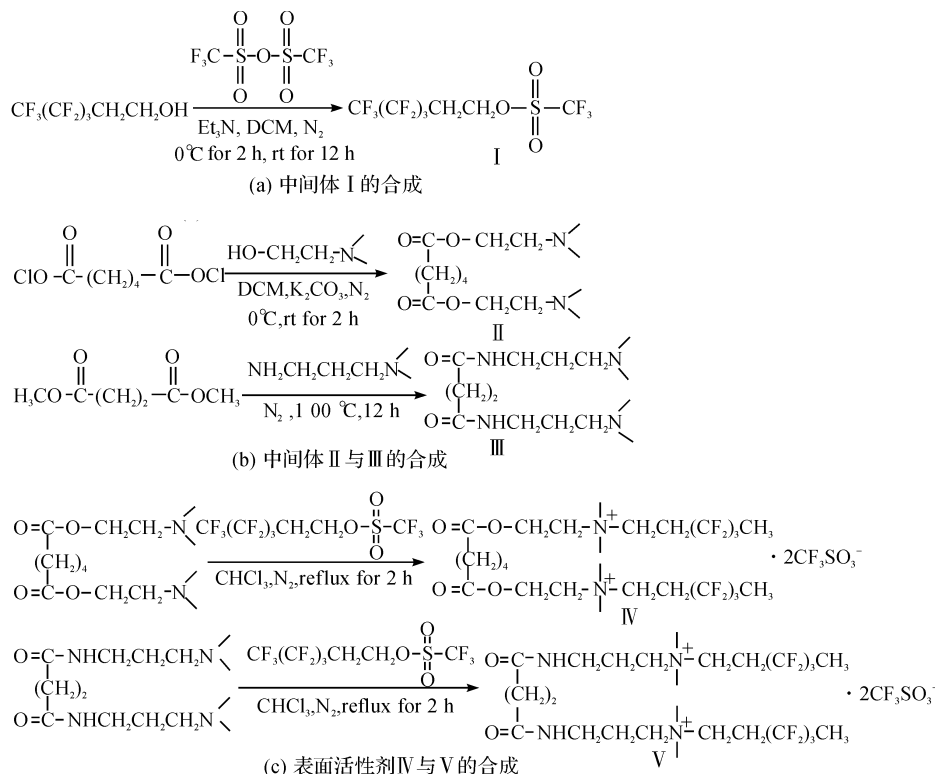


图1 季铵盐表面活性剂的合成路线

## 1.4 合成方法

### 1.4.1 中间体 1H,1H,2H,2H-全氟己基三氟甲磺酸酯(I)的合成

将 1.90 g(7.2 mmol) 1H,1H,2H,2H-全氟己-1-醇和 1 mL 三乙胺加入到 100 mL  $\text{N}_2$  氛围下的反应瓶中,加入 25 mL 二氯甲烷,用注射针逐滴加入 2.26 g(8.0 mmol) 三氟甲磺酸酐,混合后在  $0^\circ\text{C}$  下搅拌 2 h,然后去除冰浴,常温下再搅拌 12 h,反应结束后将产物再次放入  $0^\circ\text{C}$  冰浴中并缓慢加入 20 mL 冰水,分离水相和有机相,并用二氯甲烷萃取水相,用 1 mol/L HCl 和饱和  $\text{NaHCO}_3$  溶液先后洗涤有机相,洗涤后的有机相用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,再过滤、旋蒸除去溶剂得浅黄色黏流状液体 2.42 g,并将其直接用于下一步反应。

### 1.4.2 中间体 N,N-二(2-二甲基乙基)己二酯(II)的合成

将 5.0 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  加入到 100 mL 的反应瓶中,充入  $\text{N}_2$  密封,并将其固定于  $0^\circ\text{C}$  冰浴中,加入 30 mL 二氯甲烷和 2.67 g(30 mmol) N,N-二甲基乙醇

胺,用注射针逐滴加入 2.56 g(14 mmol) 己二酰氯,滴加完毕移去冰浴,室温下搅拌 2 h,反应结束加入适量冰水溶解固体,分离水相和有机相,并用二氯甲烷萃取水相,有机相用无水  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  干燥,再过滤、旋蒸除去溶剂得淡黄色液体,将其放入  $40^\circ\text{C}$  真空干燥箱干燥 12 h 得中间体 3.66 g,产率为 90.6%。

### 1.4.3 中间体 N,N-二(3-二甲基氨基丙基)丁二酰胺(III)的合成

将 6.13 g(0.06 mol) 3-二甲基氨基丙胺加入到 100 mL 充满  $\text{N}_2$  并装有回流冷凝管的反应瓶中,搅拌油浴加热至  $50^\circ\text{C}$ ,用注射针逐滴加入 2.92 g(0.02 mol) 丁二酸二甲酯,滴加完毕升温至  $100^\circ\text{C}$ , $\text{N}_2$  保护下反应 12 h,反应结束得淡黄色固体,  $100^\circ\text{C}$  干燥 3 h 除去过量原料,再将粗产品用丙酮重结晶得白色固体 5.14 g,产率为 89.8%。

### 1.4.4 季铵盐表面活性剂(IV 和 V)的合成

以目标产物 IV 为例,将 2.42 g(6.1 mmol) 中间体 I 溶于 10 mL 三氯甲烷加入到 100 mL 充满  $\text{N}_2$  并装有回流冷凝管的反应瓶中,油浴加热至  $70^\circ\text{C}$ ,

再将 0.86 g (3.0 mmol) 中间体 II 溶于 20 mL 三氯甲烷并缓慢滴入反应瓶中, 反应 2 h 后得白色固体, 过滤并用冷的乙酸乙酯多次洗涤固体, 干燥 12 h 得到白色粉末 2.71 g, 产率 83.6 %。用类似的合成方法制备出产物 V, 其产率为 76.1 %。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

#### 2.1.1 傅里叶红外光谱分析

图 2(a)、(b) 分别为表面活性剂 IV 和 V 的红外

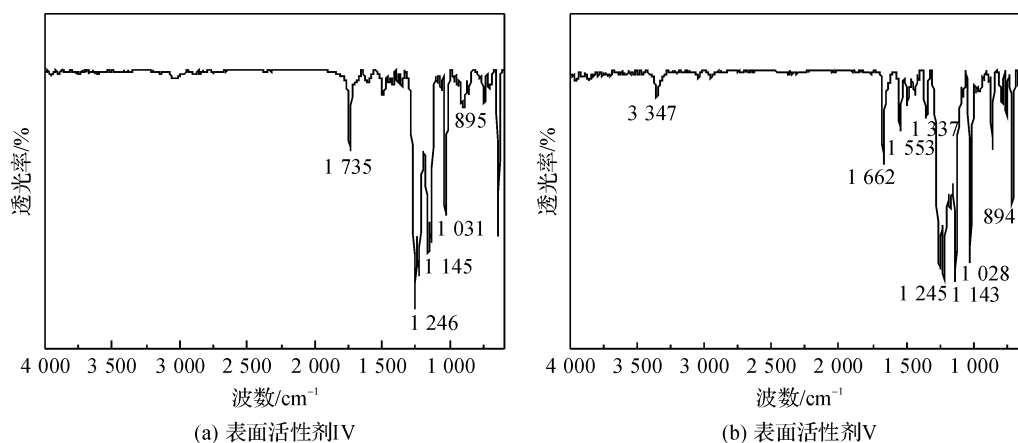


图 2 表面活性剂 IV 和 V 的 FTIR 谱图

#### 2.1.2 核磁共振

图 3(a) 为表面活性剂 IV 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图, 图 3(b) 为表面活性剂 V 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图, 具体分析如下所示:

表面活性剂 IV 的  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ , 400MHz):  $[\delta/\text{ppm}; 4.44(4\text{H}, \text{t}), 3.75(8\text{H}, \text{m}),$

外谱图, 在图 2(a) 中  $1735\text{ cm}^{-1}$  为酯  $\text{C}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰,  $1145\text{ cm}^{-1}$ 、 $1031\text{ cm}^{-1}$  为 C-F 的伸缩振动峰,  $1246\text{ cm}^{-1}$  为 C-N 键的伸缩振动峰。在图 2(b) 中  $3347\text{ cm}^{-1}$  为双酰胺 N-H 的伸缩振动吸收峰,  $1662\text{ cm}^{-1}$  为酰胺  $\text{C}=\text{O}$  的伸缩振动吸收峰,  $1553\text{ cm}^{-1}$  是 N-H 键的面内弯曲振动,  $1337\text{ cm}^{-1}$ 、 $1243\text{ cm}^{-1}$  是 C-N 键的伸缩振动,  $1143\text{ cm}^{-1}$ 、 $1028\text{ cm}^{-1}$  为 C-F 的伸缩振动峰。通过解析可知所合成的化合物与目标产物的红外吸收相符合。

$3.17(12\text{H}, \text{s}), 2.93(4\text{H}, \text{t}), 2.33(4\text{H}, \text{m}), 1.56(4\text{H}, \text{t})]$ 。

表面活性剂 V 的  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{DMSO}-d_6$ , 400MHz):  $[\delta/\text{ppm}; 7.89(2\text{H}, \text{s}), 3.68(4\text{H}, \text{m}), 3.09(16\text{H}, \text{s}), 2.88(4\text{H}, \text{t}), 2.06(4\text{H}, \text{s}), 1.81(4\text{H}, \text{t}), 1.46(4\text{H}, \text{s})]$ 。

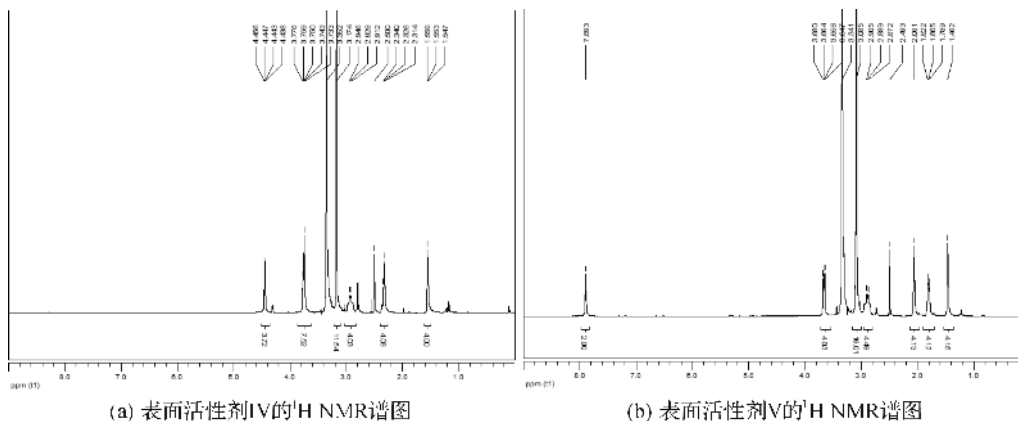


图 3 表面活性剂 IV 和 V 的  $^1\text{H}$  NMR 谱图

### 2.2 性能测试

#### 2.2.1 表面活性测试

将所合成的两种短氟链季铵盐表面活性剂配制一系列不同浓度的待测样品溶液, 室温下用铂金板

法测量溶液的平衡表面张力, 所得的两组溶液的表面张力与浓度对数的变化曲线如图 4 所示。由图 4 可知, 当表面活性剂溶液的浓度较低时, 其表面张力随着浓度的增加而降低, 当浓度达到一定值后, 其表

面张力达到最低值并趋于平衡,此时对应的浓度即为其 CMC。其中,产物 IV 的 CMC 为 0.3 mmol/L,  $\gamma_{\text{CMC}}$  为 18.9 mN/m, 产物 V 的 CMC 为 1.1 mmol/L,  $\gamma_{\text{CMC}}$  为 19.4 mN/m。由此可知,以酯基为连接基的表面活性剂相对于以酰胺基为连接基的表面活性剂具有更低的 CMC 和表面张力,其中两种表面活性剂的表面张力相差较小,但 CMC 值相差近 4 倍,主要是因为酰胺基相对于酯基有更好的亲水性,从而使得在疏水链相同的情况下,其 CMC 增大,同时也说明了连接基的类型对 Gemini 表面活性剂的 CMC 有一定的影响,但对表面张力值的影响较小,而表面张力值主要受疏水链的影响。

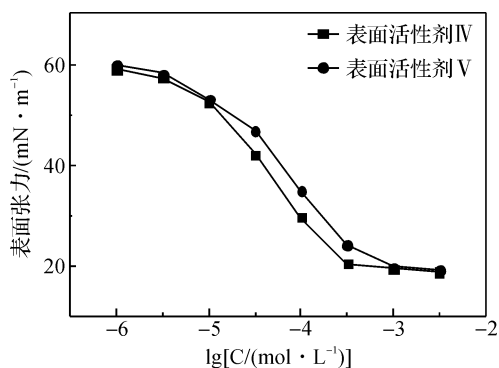


图4 表面活性剂 IV 和 V 的表面张力与浓度对数曲线

### 2.2.2 复配性能测试

由于不同的表面活性剂之间存在协同效应,将其进行复配不仅可提高表面活性剂的性能还可以降低其应用成本,通常情况下复配体系具有比单一组分的表面活性剂具有更优越的性能。但对于传统的

阳离子表面活性剂,由于其与阴离子表面活性剂之间的强电性作用,故而在阴、阳离子表面活性剂的复配体系中两者浓度都不宜过大,否则易出现沉淀或分层等现象,从而产生负效应使得混合体系失去表面活性<sup>[14]</sup>。以合成的表面活性剂 IV 为例,将其与阴离子表面活性剂 SDBS 进行复配,首先采用双梯度质量浓度比的形式配制系列两组份质量浓度之和为 0.1 g/L 的复配液,然后测其不同比例下的表面张力,找出最佳复配比例,选出几组合适的复配液将其作为一种新的表面活性剂,并配制成不同浓度的溶液测其表面张力。

复配体系 IV/SDBS 表面张力随 IV 质量浓度变化曲线如图 5 所示。图 5(a)为不同质量浓度比下表面活性剂 IV 与 SDBS 的复配曲线图,由图可知随着表面活性剂 IV 质量浓度的增大,体系的表面张力迅速降低,当两组份质量浓度比为 1:1 时,体系的表面张力达到最低值 20.5 mN/m,随后体系的表面张力反而增大。图 5(b)为表面活性剂 IV 质量浓度分数为 40%、50%、60% 的三组复配溶液表面张力随浓度变化曲线图,由图可知,当复配体系浓度稀释至 0.04 g/L,整个体系的表面张力没有明显的变化,随着稀释程度的增大,体系的表面张力逐渐增大。三组复配体系的 CMC 分别为 0.035、0.040、0.032 g/L,由此可知复配体系的 CMC 比单一组分的 CMC 低。由此可知,通过表面活性剂的复配不但可以减少氟碳表面活性剂的用量,而且由于复配体系各组分之间的协同作用,还可以保留氟碳表面活性剂的高效性。

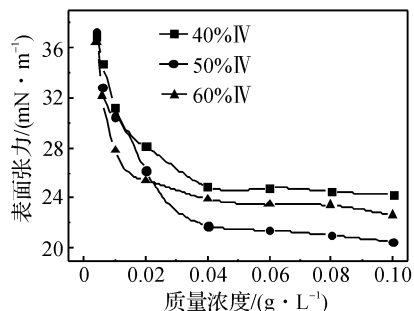
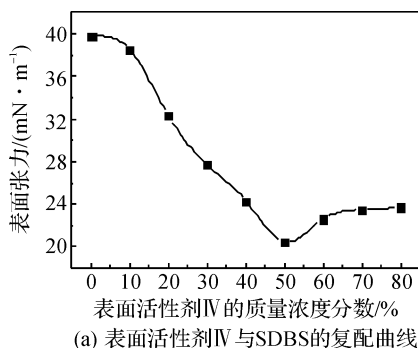


图5 复配体系 IV/SDBS 表面张力随 IV 浓度变化曲线

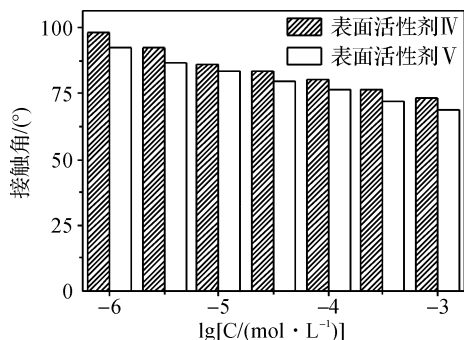
### 2.2.3 润湿性能测试

润湿性是表征表面活性剂表面活性的一个重要性能,短时间内能将水溶液在疏水基材上迅速铺展则对一些与该基材含有相同材质物质的亲水整理的研究具有重要意义。本文选取疏水的聚丙烯(PP)

膜为润湿基材,将不同浓度的表面活性剂溶液滴在未处理的 PP 膜上,记录 5 s 时液滴在 PP 膜上的铺展情况,测出此时的接触角,而且此处还测试了纯水在使用不同浓度的表面活性剂溶液处理后 PP 膜上的接触角。

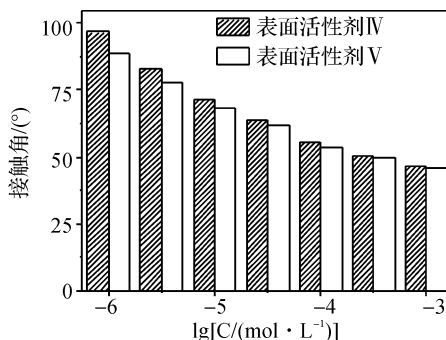


图6为表面活性剂溶液和纯水两种溶液在处理前后PP膜上的接触角变化情况。图6(a)显示了不同浓度的两种表面活性剂IV和V溶液在未处理PP膜上的接触角变化,由图可知随着表面活性剂浓度的增大,两者的接触角均逐渐减小。图6(b)显示了纯水在不同浓度的表面活性剂溶液处理后PP膜上的



(a) 表面活性剂溶液在未处理PP膜上的接触角

接触角变化,同样取5s时的接触角度,由图可知处理后的PP膜润湿性比处理前大大改善,说明该类表面活性剂溶液可以用于织物的亲水整理。整体而言,无论处理前还是处理后表面活性剂V溶液的润湿性能均优于表面活性剂IV,主要是因为对于疏水链相同的两种表面活性剂,酰胺基比酯基具有更好的亲水性。



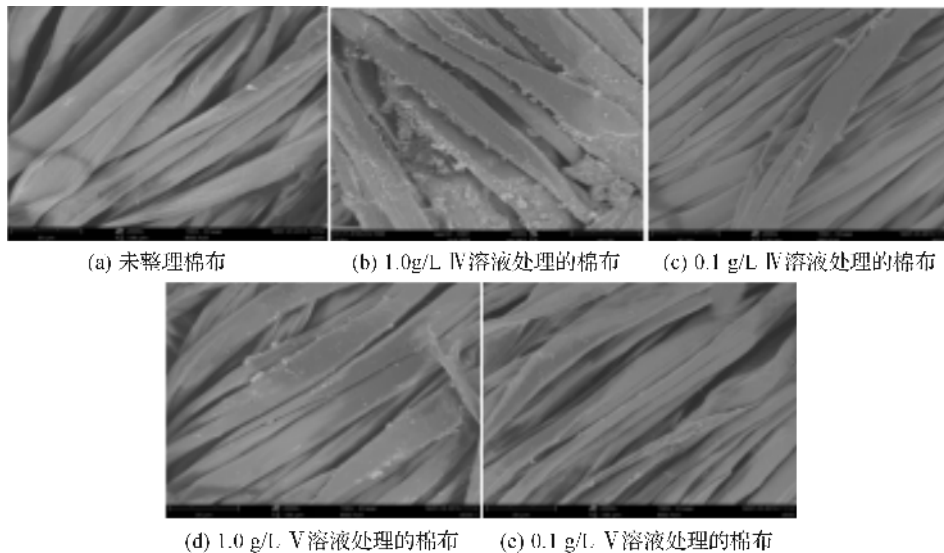
(b) 纯水在处理前后PP膜上的接触角

图6 不同溶液在处理前后PP膜上的接触角

#### 2.2.4 水溶性测试

分别将两种表面活性剂配置成0.1 g/L和1.0 g/L的水溶液,0.1 g/L的表面活性剂V溶液在室温下能通过搅拌溶解,而1.0 g/L的溶液则需加热至35℃才能完全溶解。但对于0.1 g/L的IV溶液需加热至50℃搅拌溶解,而1.0 g/L的溶液需超声30 min

固体颗粒才能分散溶解。将溶解后的表面活性剂用作浸泡棉织物的整理液,由图7(b)可知用1.0 g/L的IV溶液处理后的棉织物上吸附有大量的固体颗粒,而由图7(c)和(e)可知用低浓度表面活性剂溶液处理后的棉织物表面均形成一层薄膜,由其在织物表面的分布情况进一步说明表面活性剂IV的水溶性相对较差。



(a) 未整理棉布

(b) 1.0g/L IV溶液处理的棉布

(c) 0.1 g/L IV溶液处理的棉布

(d) 1.0 g/L V溶液处理的棉布

(e) 0.1 g/L V溶液处理的棉布

图7 处理后棉织物SEM图

### 3 结论

a)以1H,1H,2H,2H-全氟己-1-醇和三氟甲烷磺酸酐为原料,首先制备出含氟中间体1H,1H,2H,2H-全氟己基三氟甲磺酸酯,再将其与自制的酯基或酰胺基叔胺中间体季铵化反应合成了两类短氟链季铵盐表面活性剂,并通过FTIR、<sup>1</sup>H NMR对

其结构进行了表征。

b)采用铂金板法测试了两种短氟链季铵盐表面活性剂的表面张力分别为18.9 mN/m和19.4 mN/m,采用表面张力法测试其临界胶束浓度CMC分别为0.3 mmol/L和1.1 mmol/L,并采用接触角法测试了其润湿性能。实验表明,以酯基为连接基的表面活性剂相对于以酰胺基为连接基的表面活性剂具有更

低的CMC和表面张力,其与SDBS复配后的表面张力最低值为20.5 mN/m,而以酰胺基为连接基的表面活性剂则具有更好的润湿性及水溶性。

#### 参考文献:

- [1] 肖进新,赵振国.表面活性剂应用原理[M].北京:化学工业出版社,2003:314-315.
- [2] 徐运欢,郑成,林璟,等.含氟季铵盐表面活性剂的合成与应用研究进展[J].化工进展,2013(7):1641-1648.
- [3] NAKATA H, KANNAN K, NASU T, et al. Perfluorinated contaminants in sediments and aquatic organisms collected from shallow water and tidal flat areas of the Ariake sea, Japan: Environmental fate of perfluorooctane sulfonate in aquatic ecosystems [J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(40):4916-4921.
- [4] JOHANSSON N, FREDRIKSSON A, ERIKSSON P. Neonatal exposure to perfluorooctane sulfonate (PFOS) and perfluorooctanoic acid (PFOA) causes neurobehavioural defects in adult mice [J]. Neurotoxicology, 2008, 29(1):160-169.
- [5] VANDE V K, HOFF P, DAS K, et al. Tissue distribution of perfluorinated chemicals in harbor seals (*Phoca vitulina*) from the Dutch wadden sea [J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(18): 6978-84.
- [6] WANIA F. A global mass balance analysis of the source of perfluorocarboxylic acids in the arctic ocean [J]. Environmental Science & Technology, 2007, 41(13): 4529-35.
- [7] 陈荣圻. PFOS与PFOA替代品取向新进展[J]. 印染助剂, 2012, 29(12):1-10.
- [8] 陈龙,陈文亮,赵景平,等.全氟辛烷磺酸/全氟辛酸替代物:新型含氟表面活性剂的研究进展[J]. 化工进展, 2015, 34(5):1412-1421.
- [9] Environmental, health, safety, and regulatory (EHSR) profile of perfluorobutane sulfonate (PFBS) [R]. 3M Electronics Markets Materials Division, 2003.
- [10] 杨百勤,王林,杨健,等. N-[ $\gamma$ -(二烷基氨基)烷基]全氟丁基酰胺类表面活性剂的合成及其表面活性[J]. 合成化学, 2014, 22(1):46-49.
- [11] 王林.全氟丁基酰胺类含氟表面活性剂的合成及性能[D]. 西安:陕西科技大学, 2014:5-8.
- [12] BODDURI V D, CHIRUMARRY S, LIM J M, et al. Synthesis and properties of hemifluorinated disodium alkanesulfonates[J]. Journal of Fluorine Chemistry, 2014, 163:42-45.
- [13] 章杰,晓琴.禁用含氟表面活性剂及其整理剂的新型替代品[J]. 染料与染色, 2009, 35(3):45-50.
- [14] 杜志平,王万绪.阴离子表面活性剂与阳离子表面活性剂的相互作用[J]. 日用化学工业, 2006, 36(3):187-190.

## Synthesis and Properties of Quaternary Ammonium Surfactants Containing Short Fluorocarbon Chain

WANG Xinyin<sup>a</sup>, CHEN Tao<sup>a,b</sup>, JIANG Liyuan<sup>a</sup>, SHUAILU Yizheng<sup>a</sup>, WANG Jiping<sup>a,b,c</sup>

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials & Manufacturing Technology, Ministry of Education;

b. Eco-Dyeing and Finishing Engineering Research Center, Ministry of Education; c. National

Base for International Science and Technology Cooperation in Textiles and Consumer-Goods

Chemistry, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** Two quaternary ammonium surfactants with different linking groups containing short fluorocarbon chain were synthesized by using 1H,1H,2H,2H-perfluorohexan-1-ol and trifluoromethanesulfonic anhydride as the raw materials. The structure of surfactants were characterized by FTIR and <sup>1</sup>H NMR, and the surface activity, compound property and wetting property of the surfactants were investigated. The results show that the surfactant which takes ester group as the linking group has smaller critical micelle concentration (CMC) and lower surface tension. Its CMC is 3.2 mmol/L and the  $\gamma_{\text{CMC}}$  is 18.9 mN/m. The lowest value of the surface tension after compounding SDBS is 20.5 mN/m. The surfactant which takes amide as the linking group has better wetting property and solubility. Its CMC is 1.1 mmol/L and the  $\gamma_{\text{CMC}}$  is 19.4 mN/m.

**Key words:** short fluorocarbon chain; quaternary ammonium salt; surfactant; surface activity; compound property; wetting property

(责任编辑:许惠儿)