

非离子型氟碳表面活性剂的 合成与表面性能

张 昱, 张永明

(上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

摘要:以六氟环氧丙烷和壬基酚聚氧乙烯醚 40 为原料, 使用齐聚法合成一种新型非离子型氟碳表面活性剂 $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{40}C_9F_{17}O_3$, 运用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 和核磁共振波谱仪 (NMR) 对其结构进行表征, 并对其表面性能进行测试和计算。结果表明, 该表面活性剂能将水的表面张力最低降至 21.2 mN/m, 其临界胶束浓度 cmc 为 8.32×10^{-6} mol/L, γ_{cmc} 为 26.5 mN/m。

关键词: 氟碳表面活性剂; 表面张力; 临界胶束浓度

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)04-0049-04

Synthesis and surfactivity of non-ionic fluorocarbon surfactant

ZHANG Yu, ZHANG Yong-ming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: A novel non-ionic fluorocarbon surfactant is prepared by the oligomerization of hexafluoropropylene oxide (HFPO) and 4-nonylphenol-ethoxylate (40). The structure and the surface properties of the surfactant are measured by FTIR and NMR. The results show that this non-ionic fluorocarbon surfactant can reduce the surface tension of water solution from 72.4 mN/m to 21.2 mN/m, with the cmc as low as 8.32×10^{-6} mol/L and the γ_{cmc} 26.5 mN/m.

Key words: fluorocarbon surfactant; surface tension; cmc

氟碳表面活性剂是指碳氢表面活性剂的疏水基团中的氢全部或部分被氟原子取代而形成的表面活性剂。由于氟原子的存在, 其分子间范德华力较小, 分子从水溶液本体向表面转移时所需张力也较小, 因而导致表面活性剂分子在溶液表面大量聚集。氟碳表面活性剂是迄今为止所有表面活性剂中表面活性最高的, 其独特性能通常被概括为“三高”、“两憎”, 即高表面活性、高耐热稳定性及高化学稳定性, 既憎水又憎油, 是特种表面活性剂中最重要的品种, 有很多碳氢表面活性剂不可替代的用途^[1]。

虽然关于氟碳表面活性剂的应用研究已有较多进展^[2-6], 但关于其合成方法却少见报道, 这主要是因为氟碳表面活性剂合成困难, 且成本较高^[7]。其合成方法目前以电解氟化法^[8-10]、调聚法^[11]、齐聚法^[12-13]为主。其中用齐聚法生产含氟表面活性剂设备简单, 成本较低, 有广阔的工业应用前景。

笔者通过六氟环氧丙烷的开环聚合, 得到全氟-2,5-二甲基-3,6-二氧壬酰氟 ($C_9F_{18}O_3$), $C_9F_{18}O_3$ 与壬基酚聚氧乙烯醚 40 (NP40) 反应, 合成非离子型氟碳表面活性剂 $C_9H_{19}C_6H_4O(CH_2CH_2O)_{40}C_9F_{17}O_3$ (FNP40), 用 FT-IR 和 NMR 对产物结构进行表征, 并对其表面性能进行测试计算。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

六氟环氧丙烷 (HPFO, 工业纯), 山东东岳神舟新材料有限公司; 壬基酚聚氧乙烯醚 40 (质量分数 99%), 德国汉姆有限公司; 三乙胺 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 乙二醇二甲醚 (工业纯), 山东东岳神舟新材料有限公司; 四甲基乙二胺 (工业纯), 山东东岳神舟新材料有限公司; 氟化钾 (工业纯), 山东东岳神舟新材料有限公司; 二氯甲烷 (分析纯), 国药集团化学试剂有限公司; 碱性氧化铝 (层析用), 国药集团化学试剂有限公司。

美国 Perkin Elmer 公司 Paragon 1000 型傅里叶变换红外光谱仪; 美国 Varian 公司 MERCURYplus 400 型核磁共振波谱仪; 上海衡平仪器仪表厂 BZY-1 型表面张力仪。

1.2 $C_9F_{18}O_3$ 的合成

在 2 L 干燥的不锈钢反应釜内加入 300 mL 乙二醇二甲醚、60 mL 四甲基乙二胺、2 g 氟化钾、2 mL 三乙胺, 持续通入 HPFO 100 g, 20°C 条件下反应 1 h。反应结束后继续搅拌 30 min, 静置 30 min 后出料。静置分层, 取下层液精馏后收集 114°C

收稿日期: 2010-12-07

作者简介: 张昱 (1986-), 女, 硕士生; 张永明 (1960-), 男, 博士, 教授, 长期从事功能高分子材料尤其是含氟高分子材料的设计和合成研究, 通讯联系人, 021-34202613, ymzsitu@yahoo.com.cn。

馏分。合成路线见图 1^[14]。

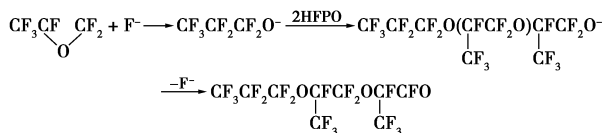


图 1 C₉F₁₈O₃ 的合成路线

1.3 FNP40 的合成

在 0℃ 水浴氮气保护下,将一定量二氯甲烷与等摩尔比的 NP40 和三乙胺加入干燥的三口烧瓶中,磁力搅拌 5 min 后,缓慢滴加等摩尔比的 C₉F₁₈O₃。滴加完毕后,室温持续搅拌 20 h,使之充分反应。产物用碱性氧化铝过滤 3 次,在 60℃ 真空干燥,得到产物 FNP40 为淡黄色透明液体,室温下放置凝固成白色蜡状固体。合成路线见图 2。

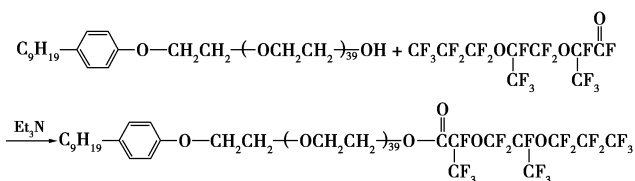


图 2 FNP40 的合成路线

1.4 产物分析方法

红外光谱:将样品溶于二氯甲烷后用毛细管点样至溴化钾片上,在室温下对样品在 500 ~ 4 000 cm⁻¹ 波长范围内进行扫描。

核磁共振(氟谱):核磁共振波谱仪的共振频率为 400 MHz,CDCl₃ 为溶剂,室温下测量,三氟乙酸为内标物。

1.5 表面张力和浊点的测定

将原料 NP40 与产物 FNP40 分别溶于去离子水中,制成系列质量浓度的溶液,采用白金板法测定溶液的表面张力,测试温度为 25℃。表面张力 γ 均为测量 5 次后取平均值。

配置质量分数为 1% 的 FNP40 水溶液,取适量加入到大试管内,试管放入恒温槽中,缓慢加热至管中溶液出现浑浊,再缓慢降温,记录浑浊消失的温度,即为浊点。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱

由图 3 可看出,产物在 1 100 ~ 1 360 cm⁻¹ 内出现强吸收峰,其中 1 352 cm⁻¹ 处为 CF₃ 的伸缩振动吸收峰,1 248 cm⁻¹ 和 1 292 cm⁻¹ 处为 CF₂ 的伸缩振动吸收峰,1 109 cm⁻¹ 处为 CF 的伸缩振动吸收

峰^[15]。2 870 cm⁻¹ 和 1 470 cm⁻¹ 附近则为碳氢键的伸缩振动及弯曲振动谱带。993 cm⁻¹ 处吸收峰是由 CF₂—O—CF 中醚键伸缩振动产生,1 780 cm⁻¹ 处则为羰基的伸缩振动吸收峰^[14]。在谱线 3 527 cm⁻¹ 处出现的宽峰,可能是样品在测试过程中吸收微量水所致。上述讨论充分表明所得产物 FNP40 的结构与预测相符。

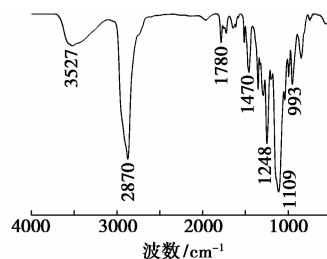


图 3 FNP40 的红外光谱

2.2 核磁共振波谱

图 4 给出了产物 FNP40 的核磁共振氟谱,通过与反应物 C₉F₁₈O₃ 的氟谱(图 5)比较发现,C₉F₁₈O₃

中 —C(=O)—F 氟原子的吸收峰(104 ppm)在产物谱线中完全消失,进一步证实酰氟已完全反应,氧杂全氟烷基成功接入壬基酚聚氧乙烯醚。

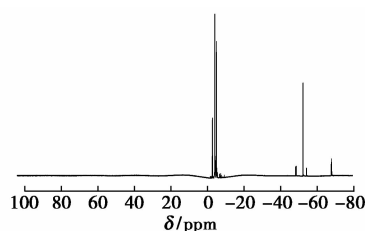


图 4 FNP40 的核磁共振氟谱

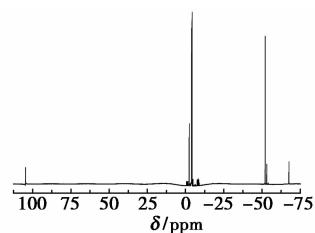


图 5 C₉F₁₈O₃ 的核磁共振氟谱

2.3 表面性能

通过比较原料 NP40(图 6)与产物 FNP40(图 7)的表面张力与质量浓度关系曲线,可以看出,未接入含氟基团的 NP40,在其水溶液质量浓度高达 0.5 g/L 时,其表面张力只能降低至 37.0 mN/m;而接入氧杂全氟端基后,在 0.05 g/L 的极低质量

浓度,已经可以将水溶液表面张力降低至 23.4 mN/m,最低可降至 21.2 mN/m,可见由于接入了氧杂全氟烷基,产物 FNP40 具有极高的表面活性。

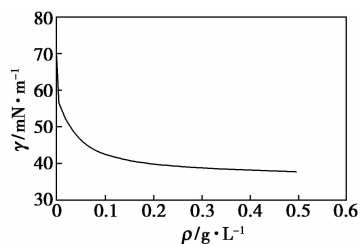


图6 NP40 的表面张力与质量浓度的关系

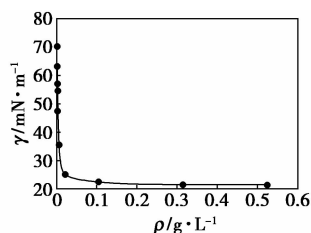


图7 FNP40 表面张力与质量浓度的关系

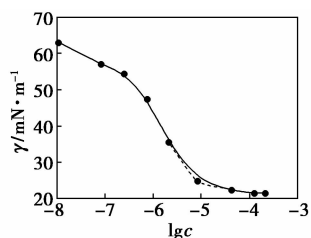


图8 FNP40 表面张力与浓度对数的关系

由图7可知,起初随着 FNP40 浓度增加,其水溶液的表面张力降低十分显著,从 70.4 mN/m 降至 25.0 mN/m。当质量浓度增加到 0.1 g/L 后,表面张力数据基本维持不变,最低可达 21.2 mN/m,其降低水溶液表面张力的效率 $pC_{20} = 2.85$ 。以 FNP40 水溶液表面张力为纵坐标,浓度对数值为横坐标做图,得到 FNP40 的表面张力随浓度对数值的变化曲线(图8),图线取切线的交点确定^[16] FNP40 临界胶束浓度 cmc 为 8.32×10^{-6} mol/L, γ_{cmc} 为 26.5 mN/m。根据希什科夫斯基经验公式(1)拟合图7中曲线,并求导代入 Gibbs 公式(2),可进一步计算出该溶液的饱和吸附量 Γ_{∞} 为 4.60×10^{-6} mol/m²,表面活性剂分子在溶液表面的极限占有面积 A_s 仅仅为 0.361 nm²,这表明其分子在界面上是排列得很紧密的^[1]。

$$\gamma_0 = \gamma_0 - \gamma_0 mlg(1 + c/k) \quad (1)$$

$$\Gamma = - (c/RT) \cdot (d\gamma/dc) \quad (2)$$

2.4 浊点

非离子型氟碳表面活性剂在水中的溶解度随温度的升高而降低,当温度达到浊点时,非离子表面活性剂会从水中析出而使其水溶液变浑浊,因此只适宜在常温和它的浊点以下使用。

经测量,非离子型氟碳表面活性剂 $C_9H_{19}C_6H_4O-(CH_2CH_2O)_{40}C_9F_{17}O_3$ 的浊点为 77℃。显然,较高的浊点有利于在更宽的温度范围内应用此表面活性剂。

3 结语

①以六氟环氧丙烷、壬基酚聚氧乙烯醚 40 为主要原料采用齐聚法合成单端基为氧杂全氟烷基的非离子型氟碳表面活性剂 $C_9H_{19}C_6H_4O-(CH_2CH_2O)_{40}C_9F_{17}O_3$;②通过红外光谱和核磁氟谱对产物进行结构鉴定,证明合成的产物与理论产物结构一致;③测定了合成产物的表面张力,结果证明该非离子型氟碳表面活性剂 FNP40 具有非常优异的表面化学性能:其临界胶束浓度 cmc 为 8.32×10^{-6} mol/L, γ_{cmc} 为 26.5 mN/m;④该非离子型氟碳表面活性剂浊点为 77℃。

参考文献

- [1] 梁治齐,陈溥. 氟表面活性剂[M]. 北京:中国轻工业出版社,1998.
- [2] 肖进新,暴艳霞,寿建宏,等. 碳氟 2 碳氢表面活性剂混合水溶液在油面上铺展[J]. 化学研究与应用,2002,14(2):137-140.
- [3] 张而耕,龙康,王志文. 纳米复合涂层对碳钢防腐性能的交流阻抗评定[J]. 腐蚀科学与防护技术,2002,14(6):337-339.
- [4] 高翠琴,胡经纬,周运鸿. 含氟表面活性剂在碱性锌电极中的应用[J]. 电池,2002,32(2):75-77.
- [5] 胡经纬,刘勤,程建平,等. 关于提高碱性锌电极电化学性能的研究[J]. 武汉大学学报:理学版,2001,47(2):137-140.
- [6] 高翠琴,石建珍,胡经纬,等. 金属单质及含氟表面活性剂对碱性锌电极的联合作用[J]. 武汉大学学报:自然科学版,2000,46(6):659-662.
- [7] 肖进新,江洪. 氟碳表面活性剂[J]. 日用化学工业,2001(5):24-27.
- [8] Shrestha R G, Shrestha L K, Sharma S C, et al. Phase behavior and microstructures of nonionic fluorocarbon surfactant in aqueous systems[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2008, 112, 10520-10527.
- [9] Sharma S C, Shrestha L K, Aramaki K. Interfacial properties of aqueous nonionic fluorocarbon surfactant solutions[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2007, 28, 577-581.

- [10] Lu R C, Cao A N, Lai L H, *et al.* Effect of cationic surfactants on the interaction between sodium perfluorooctanoate and [beta]-lactoglobulin[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2006, 293: 61 - 68.
- [11] 潘阳, 韦亚兵, 陈洪龄, 等. 氟表面活性剂 $C_8F_{17}SO_2N(C_2H_5)C_2H_4(OC_2H_4)_nOH$ 的合成与性能[J]. *材料开发与应用*, 2003, 19(3): 16 - 18.
- [12] Hutchinson J. Chemistry and properties of a new range of fluorocarbon surface-active agents [J]. *Fette Seifen Anstrichmittel*, 1974, 76: 158 - 163.
- [13] 刘在美, 吴京峰, 谈龙妹, 等. 由六氟丙烯二聚体合成阳离子表面活性剂及其性能[J]. *精细化工*, 2005(S1): 53 - 55.
- [14] 陈慧卿. 氧杂全氟烷基聚乙二醇系氟碳表面活性剂的合成及性能研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2009.
- [15] 陈洁, 宋启泽. 有机波谱分析[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1996: 43 - 153.
- [16] Devinsky F, Lacko I, Bittererova F, *et al.* Relationship between critical micelle concentration and minimum inhibitory concentration for some nonaromatic quaternary ammonium salts and amine oxide[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1986, 114: 314. ■
- (上接第 48 页)
- [15] Stangland E E, Taylor B, Andres R P, *et al.* Direct vapor phase propylene epoxidation over deposition-precipitation gold-titania catalysts in the presence of H_2/O_2 : Effects of support, neutralizing agent, and pretreatment [J]. *J Phys Chem B*, 2005, 109(6): 2321 - 2330.
- [16] Wang R P, Guo R W, Wang X S, *et al.* Synthesis of propylene oxide by gas-phase propylene epoxidation over Ag/TS-1 prepared with different precipitators[J]. *Chin J Catal*, 2004, 25(1): 55 - 59.
- [17] Uphade B S, Tsubota S, Hayashi T, *et al.* Selective oxidation of propylene to propylene oxide or propionaldehyde over Au supported on titanasilicates in the presence of H_2 and O_2 [J]. *Chem Lett*, 1998(12): 1277 - 1278.
- [18] Chimentao R J, Kirm I, Medina F, *et al.* In sensitivity of styrene oxidation reaction to the catalyst structure of silver nanoparticles [C]//5th International Symposium on Effects of Surface Heterogeneity in Adsorption and Catalysis on Solids. Gdansk, Poland, 2004: 793 - 800.
- [19] Chu H, Yang L, Zhang Q H, *et al.* Copper-catalyzed propylene epoxidation by molecular oxygen: Superior catalytic performances of halogen-free K^+ -modified $CuOx/SBA-15$ [J]. *J Catal*, 2006, 241(1): 225 - 228.
- [20] Wang X X, Zhang Q H, Guo Q, *et al.* Iron-catalysed propylene epoxidation by nitrous oxide: Dramatic shift of allylic oxidation to epoxidation by the modification with alkali metal salts [J]. *Chem Commun*, 2004(12): 1396 - 1397.
- [21] Li G, Guo X W, Wang X S, *et al.* Synthesis of titanium silicalites in different template systems and their catalytic performance [J]. *Appl Catal A*, 1999, 185(1): 11 - 18.
- [22] Vayssilov G N. Structural and physicochemical features of titanium silicalites [J]. *Catalysis Reviews-Science and Engineering*, 1997, 39(3): 209 - 251.
- [23] Palermo A, Husain A, Tikhov M S, *et al.* Ag-catalysed epoxidation of propene and ethene: An investigation using electrochemical promotion of the effects of alkali, NO_x , and chlorine [J]. *J Catal*, 2002, 207(2): 331 - 340.
- [24] Moens B, De Winne H, Corthals S, *et al.* Epoxidation of propylene with nitrous oxide on Rb_2SO_4 -modified iron oxide on silica catalysts [J]. *J Catal*, 2007, 247(1): 86 - 100. ■

安捷伦推出高精度猪肉中“瘦肉精”残留检测方法

随着“瘦肉精”猪肉事件的再次曝光, 国家各部门立即派出督察组督导查处工作。安捷伦对该事件立即做出反应, 推出了具有高精度猪肉中“瘦肉精”超痕量分析的解决方案。瘦肉精是动物用药, 包括盐酸克仑特罗、莱克多巴胺、沙丁胺醇和硫酸特布他林等, 属于肾上腺类神经兴奋剂。食用含有“瘦肉精”的肉会对人体产生危害, 因此, 国内外对该类化合物的限量要求也越

来越严。安捷伦推出的猪肉中“瘦肉精”检测方法特别针对于新法规的超低检测限要求而开发, 实现了对猪肉中的瘦肉精超痕量残留的准确定量、定性分析(检测下限可达到 50 ppt, 不同添加浓度下的重复实验, 平均 RSD 为 4.4%), 结合安捷伦最新的 SCX 聚合样品前处理技术, 平均回收率接近 90%。该方法准确, 简单便捷, 检测灵敏度高。(王云)