

1.3 合成步骤

1.3.1 1,3-二氯-2-丙醇的制备

将定量的浓盐酸加入带有搅拌器、温度计、冷凝回流装置的 250 mL 的四口烧瓶中,恒温水浴加热至 80℃,用滴液漏斗缓缓滴入一定量的环氧氯丙烷,边滴边搅拌,反应 4 h 结束得 1,3-二氯-2-丙醇粗产物,将其移至分液漏斗中,静置分层。分出下层有机相。将有机相用蒸馏水洗涤 3 次至中性,并用 0.1 mol/L 的 AgNO₃ 水溶液检验无氯离子。蒸馏收集 164℃ 馏分,得目标产物 1,3-二氯-2-丙醇,测折光率 n_D^{25} 为 1.486(文献值 1.483),产率为 96.5%。

1.3.2 磷酸单酯的制备^[9]

在三口烧瓶中依次加入 CCl₄ 为溶剂,一定量的 POCl₃,水浴加热至 25℃,将上面制备的 1,3-二氯-2-丙醇缓慢地滴到烧瓶中。微弱真空下(750 mm Hg)25℃ 保温反应 1 h,再升温至 50℃ 继续反应 5 h,反应生成的氯化氢气体用氢氧化钠溶液吸收,最终得 2-(*O*-磷酰二氯)-1,3-二氯丙烷。将产物滴入过量的冷水中,在 30℃ 下水解 5 h。将水解产物用乙醚萃取,利用单双酯的电离度及磷酸的 1、2、3 级电离常数不同来分析产品中目标产物单酯和副产物双酯和游离酸的含量^[10],测得单烷基磷酸酯纯度 98.6%。

1.3.3 *N*-[3-(二甲氨基)-丙基]全氟辛基磺酰胺的制备^[11]

称取适量全氟辛基磺酰氟、50 mL 异丙醚于反

应瓶,将等量 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺溶于 25 mL 异丙醚后在低温下(10℃ 左右)缓慢滴加到反应瓶中,并恒温搅拌,该滴加过程约 0.5 h,滴加完毕,反应物升温至 50℃,回流搅拌反应 3 h,反应完毕,冷却。冷却后将反应混合物依次用水、质量分数 0.5% 的 HCl 水溶液及饱和食盐水洗,最后用无水硫酸镁干燥。去溶剂后减压蒸馏得到淡黄色固体产物。

1.3.4 Gemini 型氟碳表面活性剂的制备^[12]

在带有搅拌器、温度计、冷凝装置的 250 mL 四口烧瓶中,加入一定量的 *N*-[3-(二甲氨基)-丙基]全氟辛基磺酰胺,以无水乙醇 50 mL 为季铵化溶剂,加入 2 倍摩尔计量的 NaOH,开动搅拌装置和接通冷凝

水,搅拌反应几十分钟,恒温水浴加热到 80℃,用滴液漏斗缓慢滴入 1/2 摩尔计量的磷酸单酯乙醇溶液,在 1 h 内加完物料,保持 80℃ 连续反应 4 h。反应完成后,加热除去乙醇。将干燥的产物与质量分数 5% 的 NaOH 水溶液洗涤,再用蒸馏水洗涤,最后减压蒸馏除去水,得到黄色固体产物。

2 结果与讨论

2.1 1,3-二氯-2-丙醇的结构表征

图 1 红外光谱中 1 110 cm⁻¹ 附近是仲醇 C—O 的伸缩振动谱峰,1 400 ~ 1 200 cm⁻¹ 羟基面内变形振动,650 cm⁻¹ 面外变形振动,3 350 cm⁻¹ 是羟基的吸收带,750 cm⁻¹ 是 C—Cl 键的吸收带,上述基团的出峰位置与文献[13-14]相符。

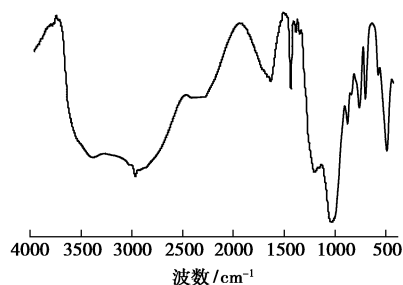


图 1 1,3-二氯-2-丙醇的红外光谱图

2.2 磷酸单酯的结构表征

图 2 红外谱图中,在 1 250 cm⁻¹ 附近的中等强

度峰为磷酸单酯($\nu_{\text{P=O}}$), $1\ 100 \sim 1\ 088\ \text{cm}^{-1}$ 附近强吸收峰为($\nu_{\text{P-O}}$), 在 $750\ \text{cm}^{-1}$ 附近是 C—Cl 键的吸收带, $3\ 400\ \text{cm}^{-1}$ 附近为羟基吸收带^[13-14]。

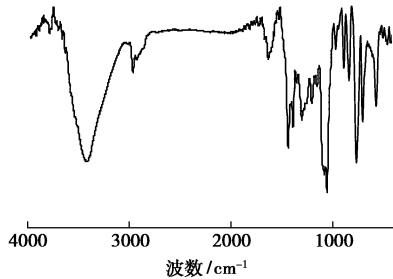


图2 磷酸单酯的红外光谱图

2.3 N-[3-(二甲氨基)-丙基]全氟辛基磺酰胺的结构表征

图3红外光谱图中, $1\ 150$ 、 $1\ 240\ \text{cm}^{-1}$ 左右是—CF₂—的 $\gamma_{\text{C-F}}$ 振动谱带, $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现了—SO₂N—的 γ_{SO_2} 振动谱带, $3\ 000 \sim 3\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 是—NH—的 $\gamma_{\text{N-H}}$ 吸收峰, $3\ 750$ 、 $878\ \text{cm}^{-1}$ 附近是—CH₂—的伸缩振动谱峰, $1\ 515\ \text{cm}^{-1}$ 附近是 C—C 键的吸收带。

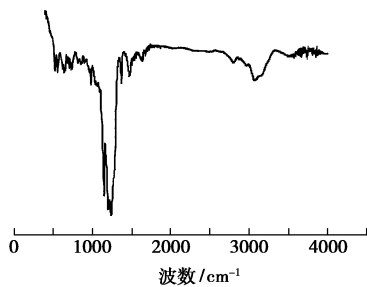


图3 N-[3-(二甲氨基)-丙基]全氟辛基磺酰胺的红外光谱图

2.4 产物的结构表征

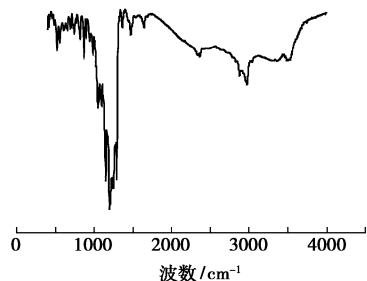


图4 合成的 Gemini 表面活性剂红外光谱图

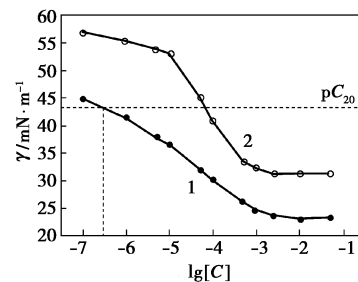
由于季铵盐没有特征吸收峰^[7], 但在图4红外光谱图中, $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 250\ \text{cm}^{-1}$ 左右是—CF₂—的 $\gamma_{\text{C-F}}$ 振动谱带, $1\ 370\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现—SO₂N—的 γ_{SO_2} 振动谱带, 而 $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$ 左右的 P—O—C 吸收

峰, 证明磷酸单酯依然存在, CH₃—和—CH₂—的 $\nu_{\text{C-H}}$ 分别在 $2\ 970$ 、 $2\ 880\ \text{cm}^{-1}$ 处有吸收, $1\ 515\ \text{cm}^{-1}$ 左右是 C—C 键的吸收峰, 而 $750\ \text{cm}^{-1}$ 处的 C—Cl 吸收峰消失。

3 Gemini 产品的性能测试

3.1 表面张力的测定

本实验采用吊环法测定了合成的表面活性剂水溶液表面张力随浓度的变化情况, 并和传统阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠进行比较。从图5可看出, 在每一相同浓度下, 合成的 Gemini 表面活性剂比传统的阴离子表面活性剂 ABS 溶液的表面张力都低; 而且实际应用时产物的最低表面张力可以降到 $23.2\ \text{mN/m}$, 仍比十二烷基硫酸钠的最低表面张力 $31.3\ \text{mN/m}$ 低, 说明产物降低水的表面张力的能力更强。另外从图5可求出2者降低水溶液表面张力的效率 C_{20} , 分别为 $2.82 \times 10^{-7}\ \text{mol/L}$ 和 $6.31 \times 10^{-5}\ \text{mol/L}$, 表明 Gemini 表面活性剂更易在界面吸附, 产物降低表面张力的效率比十二烷基硫酸钠高, 说明合成的产物具有较高的表面活性。



1—Gemini; 2—ABS

图5 Gemini 和 ABS 表面张力比较

3.2 临界胶束浓度

采用表面张力法测定 CMC 值^[15], 由图5中 $\gamma \sim \lg[C]$ 曲线上切线的交点来确定本两性表面活性剂的临界胶束浓度 CMC 为 $1.55 \times 10^{-3}\ \text{mol/L}$ 时 γ_{CMC} 为 $23.2\ \text{mN/m}$ 。

3.3 等电点

两性表面活性剂和天然两性化合物如氨基酸、蛋白质一样, 在分子中同时含有不可分离的正、负电荷中心, 因而在溶液中显示出独特的等电点性质, 这是与其他类型表面活性剂的最大和最根本的区别^[16]。采用电导—pH 法测定不同 pH 下表面活性剂的电导率, 结果见图6, 其等电点的范围是 pH 3.0 ~ 11.0, 此范围内整个分子电荷平衡导致电导率低, pH 低于 3.0 和高于 11.0 时产物具有较高的电导率, 说

明整个分子表现较强的离子性质。实验还发现在等电点范围内,该表面活性剂仍有较好的溶解性,这也是由于但其离子特征。

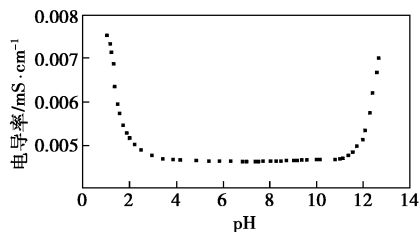


图 6 pH 与电导率的关系

4 结语

以全氟辛基磺酰氟、*N,N*-二甲基-1,3-丙二胺、环氧氯丙烷、氧氯化磷为原料,合成了具有柔性联接基的磷酸单酯两性双子型氟碳表面活性剂,其具有良好的水溶性,等电点在 pH 3.0~11.0, CMC 为 1.55×10^{-3} mol/L,最低表面张力为 23.2 mN/m, C_{20} 为 2.82×10^{-7} mol/L。

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] Abe M. Synthesis and applications of surfactants containing fluorine[J]. J Colloid Interface Sci, 1999(4): 354 - 356.
- [3] Guittard F, Geribaldi S. Highly fluorinated molecular organised systems: strategy and concept[J]. J Fluorine Chem, 2001, 107: 363 - 374.
- [4] Stebe M-J, Istratov V. Syntheses and properties of novel non-ionic fluorinated multichains "star-like" surfactants[J]. J Fluorine Chem, 2003, 119: 191 - 205.
- [5] Brace N O, Mull S G. "Single tail" and "twin tail" 3-(perfluoroalkylethanethia) alkylsuccinic anhydrides give RF segmented diacids, amic acids, imides, esters, and salts Unusual ^1H NMR of the succinamic acids[J]. J Fluorine Chem, 2003, 21: 33 - 50.
- [6] Miyazawa H, Yokokura H. Synthesis of phosphate-type fluorocarbon-hydrocarbon hybrid surfactants and their adsorption onto calcium hydroxyapatite[J]. J Fluorine Chem, 2004, 125: 1485 - 1490.
- [7] Cosgun S, Ge' rardin-Charbonnier C. Efficient synthesis of new perfluorinated or hybrid amphiphilic surfactants[J]. J Fluorine Chem, 2004, 125: 55 - 61.
- [8] 肖进新,等.季连表面活性剂[J].自然杂志,1997,19(6):335 - 338.
- [9] 李宗石.表面活性剂合成与工艺[M].2版.北京:中国轻工业出版社,1995:153 - 154.
- [10] 陈科,张真.磷酸酯的电位滴定分析[J].精细石油化工,1999,9(5):63 - 65.
- [11] Kame, Masayuki, Sakuma, *et al.* Fluorine-containing quaternary ammonium salts:JP, 54041817[P]. 1979 - 04 - 03.
- [12] 池田功,崔正刚.新型 gemini 阳离子表面活性剂的合成和性能(1)[J].日用化学工业,2001,6(3):27 - 30.
- [13] 北原文雄,早野茂夫,原一郎.表面活性剂试验和分析法[M].北京:中国轻工业出版社,1988:291 - 292.
- [14] 彭勤纪,王壁人.波谱分析在精细化工中的应用[M].北京:中国石化出版社,2001:27 ~ 31, 458 ~ 462.
- [15] Devinsky F, Lacko I, Bittererova F, *et al.* Relationship between critical micelle concentration and minimum inhibitory concentration for some non aromatic quaternary ammonium salts and amine oxide[J]. J Colloid Interface Sci, 1986, 114: 314.
- [16] 方云.两性表面活性剂[M].北京:中国轻工业出版社,2001:12

无锡化友机械有限公司

主要产品:不锈钢电加热反应锅;外盘管加热反应锅;不饱和聚酯树脂全套设备等

电话:0510 - 85956978 85952842

传真:0510 - 85959978

<http://www.huayoujx.com>

天津天大北洋化工实验设备有限公司

主要产品:北洋系列化工实验设备

电话:022 - 87892901 87894438

传真:022 - 87894438

<http://www.tdbss.com>