

N[3-聚醚-3-(二甲氨基)丙基]全氟辛基磺酰胺的合成及表面性能

田秋平 李中华* 高献英 郭发光 龙光斗
(华中师范大学化学学院 武汉 430079)

摘要 以全氟辛基磺酰氟为基础原料,与 N,N-二甲基-1,3-丙二胺磺酰化再与 2-氯乙醇和过量环氧丙烷反应,得到一种聚醚季铵盐类阳离子型氟碳表面活性剂,用 IR 和 ¹H NMR 测试技术对其进行了表征。通过测定一系列浓度水溶液的表面张力,得到其临界胶束浓度 CMC=54 mmol/L,最低表面张力值达 18.8 mN/m。合成方法操作简便,产物表面活性较高。

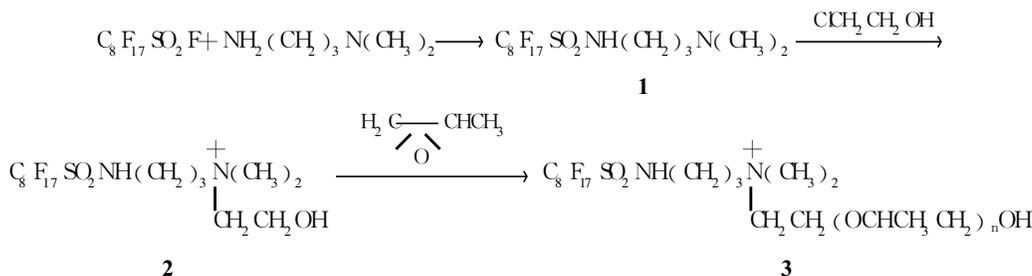
关键词 阳离子氟碳表面活性剂,聚醚类,季铵盐型,临界胶束浓度

中图分类号: O647.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2008)07-0834-04

氟碳表面活性剂以其高表面活性、高热稳定性及高化学稳定性而受到广泛关注^[1-3]。阳离子氟碳表面活性剂是指含有 1 个或 2 个长链烃基疏水基,并与 1 个或 2 个亲水基相连的氟碳表面活性剂^[4,5],其亲水基主要为带正电荷的氮原子。阳离子氟碳表面活性剂不受 pH 影响,在酸、碱介质中均可使用,并且与其它类型的表面活性剂复配效果较好。目前的阳离子氟碳表面活性剂产品以季铵盐型为主,常应用于抗静电剂、杀菌剂、柔软剂、乳化剂、缓蚀剂等领域^[6,7]。Chika 等^[8]报道了 N[3-(二甲氨基)丙基]全氟辛基磺酰胺的合成,但采用的溶剂异丙醚比较昂贵且产率较低。潘阳等^[9]在合成 N-乙基-N-乙醇全氟辛基磺酰胺时用 KOH 和无水乙醇作溶剂,产生的水导致后续处理复杂。本文用比较廉价的甲苯作溶剂合成了 N[3-(二甲氨基)丙基]全氟辛基磺酰胺,再以金属钠和无水乙醇作溶剂与 2-氯乙醇形成季铵盐,最后与环氧丙烷缩合,得到一种新型聚醚季铵盐阳离子型氟碳表面活性剂,操作方法简便,产物的表面活性较高,其合成路线如下所示:



1 实验部分

1.1 试剂和仪器

全氟辛基磺酰氟(质量分数 90.8%); N,N-二甲基-1,3-丙二胺(工业级); 2-氯乙醇、环氧丙烷为化学纯试剂; 金属钠(纯度 99.7%); 三乙胺为分析纯试剂。

AVATAR360 型傅立叶红外光谱仪(美国 NICOLET 公司), KB 压片; MERCURY-PLUS400 型超导核磁共振仪(美国 VARIAN 公司), 溶剂 DMSO 内标 TMS; ZI2100 型自动界面张力仪(山东淄博科森仪器公司), 采用吊环法^[7]; SB-2A 型薄层色谱仪(天津市天分分析仪器厂); XT4A 型显微熔点测定仪(上海精密科学仪器有限公司), 熔点未校正。

1.2 合成方法

1.2.1 N-[3-(二甲氨基)丙基]全氟辛基磺酰胺(1)的合成 按文献[8-10]方法,在三颈烧瓶中加入 10 mL 干燥甲苯, 5.02 g(10 mmol)全氟辛基磺酰氟, 开动搅拌, 在冰水浴冷却下缓慢滴加 1.23 g(12 mmol)N,N-二甲基-1,3-丙二胺与 5 mL 干燥甲苯的混合液, 约 0.5 h 滴加完毕, 在 5~10℃ 剧烈搅拌 0.5 h 慢慢升温至 40~50℃ 搅拌 4 h 冷却, 有大量黄色固体析出, 抽滤, 水洗, 丙酮重结晶, 得 5.50 g 淡黄色粉末固体化合物 1 收率 94.2%, 熔点 126~128℃(文献值^[8] 130~131℃)。

1.2.2 N-[3-羟乙基-3-(二甲氨基)丙基]全氟辛基磺酰胺(2)的合成 于三颈烧瓶中加入 15 mL 无水乙醇, 慢慢加入 0.23 g(10 mmol)金属钠, 待钠溶解后加入 5.48 g(10 mmol)化合物 1 搅拌下滴加 0.97 g(12 mmol)2-氯乙醇与 10 mL 无水乙醇混合液, 约 0.5 h 滴完。加热至 75~80℃ 反应 4 h 趁热过滤, 滤液冷却后有白色固体析出, 抽滤, 乙醇重结晶得 5.73 g 白色固体化合物 2 收率 91.2%, 熔点 108~111℃。

1.2.3 N-[3-聚醚-3-(二甲氨基)丙基]全氟辛基磺酰胺(3)的合成 于反应瓶中加入 6.28 g(10 mmol)化合物 2, 20 mL 氯苯和催化量的三乙胺, 保持冷凝管中水温不超过 15℃, 室温下分批滴加 3.48 g(60 mmol)环氧丙烷, 搅拌反应 1 h 后, 在 120~125℃ 反应 6 h 减压脱溶, 得 6.03 g 黄色粘稠状液体化合物 3 用邻苯二甲酸酐测定其环氧基数目约为 3~4。

2 结果与讨论

2.1 合成反应

化合物 1 的合成属于 S_N1 反应, 极性较大的溶剂有利于反应进行。文献^[8]以异丙醚为溶剂, 产率为 80%, 但成本较高。本文采用极性稍大的甲苯作溶剂, 在提高反应收率的同时大大降低了成本。因化合物 1 不溶于水, 当反应结束后, 抽滤出的固体物在搅拌下进行水洗, 可除去反应中产生的复盐及少量溶剂, 操作简便。

文献^[9]在合成 N-乙基-N-乙醇全氟辛基磺酰胺时用 KOH 和无水乙醇作溶剂, 反应过程中产生少量水, 副产物 NaCl 溶于其中难以分离。本文在化合物 2 的合成中, 用金属钠和无水乙醇作溶剂, 避免了 NaCl 溶于水的麻烦, 使后续处理变得简单。

化合物 3 的合成中由于环氧丙烷开环需在 120℃ 以上^[11], 因此本文选择反应温度为 120~125℃, 反应过程中用低温冷凝水冷却, 有效地减少了环氧丙烷的挥发。化合物 3 为粘稠状液体混合物, 用邻苯二甲酸酐酯化羟基法初步得到环氧基数目约为 3~4 其表面活性较高, 质量分数为 0.1% 的水溶液表面张力可达 19.7 mN/m。

2.2 红外光谱(IR)分析

原料全氟辛基磺酰氟的红外谱图中, 在 1468 cm⁻¹ 处有 S-F 的不对称伸缩振动吸收峰, 在 1220 cm⁻¹ 附近有 S=O 的伸缩振动吸收, 同时在 1155 和 554 cm⁻¹ 处分别出现了 C-F 的不对称伸缩振动和弯曲振动吸收峰。

图 1 为化合物 1 的 IR 谱图。图中可见, 当全氟辛基磺酰氟与 N,N-二甲基-1,3-丙二胺反应后, 1468 cm⁻¹ 处的 S-F 不对称伸缩振动谱峰消失, 而在 1368 cm⁻¹ 处出现新的吸收峰, 归属于 S-N 不对称伸缩振动。在 2875 和 2957 cm⁻¹ 处出现了甲基、亚甲基的 C-H 不对称伸缩振动峰, 3439 cm⁻¹ 处出现了 N-H 的不对称伸缩振动吸收。图 2 为化合物 2 的 IR 图。图中可见, 由于 N-H 与 O-H 的不对称伸缩振动发生叠加, 在 3413 cm⁻¹ 附近出现很宽的强吸收峰, 在 2878 和 2959 cm⁻¹ 处甲基和亚甲基的 C-H 不对称伸缩振动强度因羟乙基的引入明显增大。图 3 为产物 3 的 IR 图。图中可见, 其中醚键 (C-O-C) 的伸缩振动在 1100~1200 cm⁻¹ 之间, 3419 cm⁻¹ 附近的峰比化合物 1 和化合物 2 得到加强。

2.3 氢谱分析

图 4 为产物 3 的 ¹H NMR 谱图。图中结果表明, 各基团化学位移 δ 的吸收峰归属为: 2.14 (2H - CH₂-), 2.94 (6H - NCH₃ × 2), 3.28-3.38 (4H - NCH₂-), 3.58 (2H - N-CH₂-), 3.72

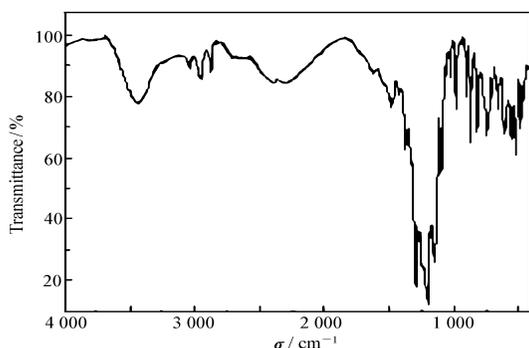


图 1 化合物 1 的 IR 谱图

Fig 1 IR spectrum of the compound 1

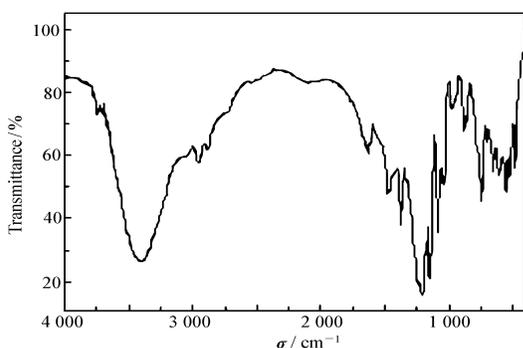


图 2 化合物 2 的 IR 谱图

Fig 2 IR spectrum of the compound 2

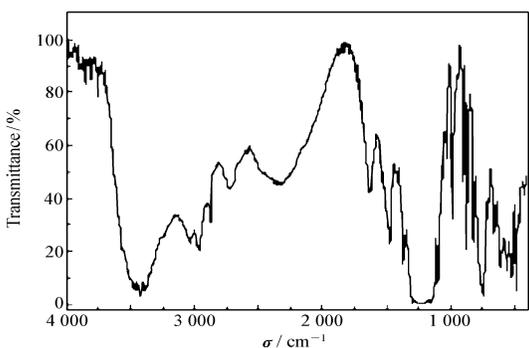
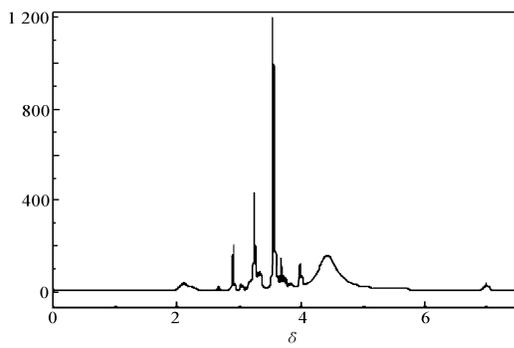


图 3 化合物 3 的 IR 谱图

Fig 3 IR spectrum of the compound 3

图 4 化合物 3 的 ¹H NMR 谱图Fig 4 ¹H NMR spectrum of the compound 3

($2\text{H} - \text{SO}_2 - \text{N} - \text{CH}_2 -$), 4.45 ($1\text{H} - \text{OH}$), 6.99 ($1\text{H} - \text{NH}$)。另外, 聚醚结构的甲基、亚甲基质子的化学位移在 $\delta 3.86$ 左右。

以上 IR 和 ¹H NMR 数据可以说明化合物 3 与预期的结构基本一致。

2.4 表面张力及临界胶束浓度测试

一般来说, 表面活性物质的水溶液浓度越高其表面张力越低。但到一定浓度时许多表面活性剂分子或离子开始缔合形成胶束, 不再随浓度显著降低, 此时的浓度为临界胶束浓度 (CMC), 它可以由 $\gamma - \lg c$ 曲线上切线的交点来确定^[7]。当 25 °C 时, 用吊环法测得化合物 3 的水溶液最低表面张力为 18.8 mN/m, CMC 为 54 mmol/L。同样条件下, 常用的阳离子表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵和癸基三甲基溴化铵的表面张力分别为 33.1 和 40.6 mN/m^[6]。

因为碳氟链的强憎水性使其临界胶束浓度降低, 而碳氟链的刚性又阻止它在临界胶束浓度时形成碳氢表面活性剂的球形胶束^[7], 所以氟碳表面活性剂比普通碳氢表面活性剂的活性高很多。同时, 该阳离子表面活性剂与阴离子型表面活性剂十二烷基硫酸钠等具有很好的配伍性, 这将在一定程度上扩大它的应用领域。

参 考 文 献

- 1 Bace N, Mull S. J Fluorine Chem J, 2003 121: 33
- 2 Cosgun S. J Fluorine Chem J, 2004 125: 55
- 3 Stebe M, Istaity V. J Fluorine Chem J, 2003 119: 191
- 4 LIANG Zhi-Q (梁治齐), ZONG Hui-Juan (宗惠娟), LI Jin-Hua (李金华). Functional Surfactant (功能性表面活性剂) [M]. Beijing (北京): China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2002: 3

- 5 XIAO Jin-Xin(肖进新), ZHAO Zhen-Guo(赵振国). Principles of Surfactant Application(表面活性剂应用原理)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2003
- 6 ZHAO Guo-Xi(赵国玺), ZHU Bu-Yao(朱步瑶). Principles of Surfactant Action(表面活性剂作用原理)[M]. Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 2003
- 7 LIANG Zhi-Qi(梁治齐), CHEN Pu(陈溥). Fluorosurfactant(氟表面活性剂)[M]. Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1998: 395
- 8 Chikai K, Koichi M, Kageaki K. J Am Oil Chem Soc J, 1982, 31(7): 448
- 9 PAN Yang(潘阳). Master Dissertation(硕士学位论文). Nanjing(南京): Nanjing Industry University(南京工业大学), 2004
- 10 YAO Qian-Jun(姚钱君), CHEN Hong-Lin(陈洪龄). China Surf Detergent Cosmetics(日用化学工业)[J], 2006, 36(4): 205
- 11 CHEN Ping(陈平), WANG De-Zhong(王德中). Epoxy Resin and Application(环氧树脂及其应用)[M]. Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2004: 40

Synthesis and Surface Properties of N-[3-polyether-3-dimethylamino propyl] Perfluorooctanesulfonamide

TIAN Qiu-Ping, LI Zhong-Hua*, GAO Xian-Ying, GUO Fa-Guang, LONG Guang-Dou
(Department of Chemistry, Huazhong Normal University, Wuhan 430079)

Abstract With perfluorooctanesulfonate fluoride as raw material, a polyether quaternary ammonium salt cationic fluorocarbon surfactant was synthesized. Structures of the surfactant and its intermediates were characterized by IR and ¹H NMR spectroscopies. The surface tension of the surfactant in aqueous solution was measured. The lowest surface tension was 18.8 mN/m, and its critical micelle concentration (CMC) was 54 mmol/L. This indicates it has a better surface activity than that of common surfactants.

Keywords cationic fluorocarbon surfactant; polyether quaternary ammonium salt; critical micelle concentration