以全氟丁基为基础的具有高表面活性的氟表面活性剂

杨百勤¹ 陈 凯¹ 邢 航² 肖进新^{2,*}¹ 陕西科技大学化学与化工学院, 教育部轻工助剂化学与技术重点实验室, 西安 710021;² 北京氟乐邦表面活性剂技术研究所, 北京 100080)

摘要: 氟表面活性剂的环境和生物降解问题是最近的热点, 特别是全氟长链($\geq C_8$)氟表面活性剂的应用限制乃至禁用已成为必然趋势. 本文合成了一种以短链的全氟丁基为基础的阳离子氟表面活性剂, *N*-[3-(二甲基氨基)丙基]全氟丁基磺酰胺盐酸盐($C_4F_9SO_2NH(CH_2)_3NH(CH_3)_2Cl$, 简称为 PFB-MC). 该表面活性剂适用于强酸性环境, 具有极高的表面活性, 其溶液最低表面张力($19.80 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$)和通常的氟表面活性剂相当. 通过表面张力方法得到了固定 pH($\text{pH}=2.6\text{--}2.7$)情况下 PFB-MC 的表面张力-浓度对数($\gamma\text{--}\lg c$)曲线, 以及该 pH 下外加盐($[\text{NaCl}]=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)对表面张力的影响; 并进一步研究了 pH 对 PFB-MC 在其临界胶束浓度(cmc)前后的表面张力的影响.

关键词: 氟表面活性剂; 表面张力; 环境保护; 酸性条件; 盐效应

中图分类号: O647.2

Perfluorobutyl-Based Fluorinated Surfactant with High Surface Activity

YANG Bai-Qin¹ CHEN Kai¹ XING Hang² XIAO Jin-Xin^{2,*}¹Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, P. R. China;²Beijing FLUOBON Surfactant Institute, Beijing 100080, P. R. China)

Abstract: The environmental friendliness and biodegradability of fluorinated surfactants are increasingly important and the use of long-chain ($\geq C_8$) perfluorinated surfactants will be evidently forbidden in future. In this work, a cationic fluorinated surfactant, *N*-[3-(dimethylamino)propyl] butanesulfonamide monohydrochloride ($C_4F_9SO_2NH(CH_2)_3NH(CH_3)_2Cl$, abbr. PFB-MC) based on a short fluorocarbon chain, perfluorobutyl, was synthesized. This surfactant was effective in acidic environments. It shows very high surface activity and its lowest surface tension ($19.80 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$) in aqueous solution can be compared with the common fluorinated surfactants. The surface tension-logarithm of concentration ($\gamma\text{--}\lg c$) curve of PFB-MC at a constant pH ($\text{pH}=2.6\text{--}2.7$) and the effect of salt addition on surface tension ($[\text{NaCl}]=0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) at this pH were obtained by surface tension measurement. The effect of pH on the surface tension of these PFB-MC solutions below and above critical micelle concentration (cmc) was also studied.

Key Words: Fluorinated surfactant; Surface tension; Environment protection; Acidic condition; Salt effect

氟表面活性剂是迄今为止已知的表面活性剂中表面活性最高的一种^[1,2]. 氟表面活性剂具有很多特殊的优良性能, 如高表面活性、高热稳定性、高化学稳定性及碳氟链既疏水又疏油^[3,4], 从而使得氟表面活性剂在很多领域具有普通表面活性剂无法替代的

应用价值^[5,6]. 目前常用的氟表面活性剂主要是以全氟辛基磺酸($C_8F_{17}SO_3H$)或全氟辛酸($C_7F_{15}COOH$)为基础原料, 但是近期的研究表明以这种全氟辛基(酸)为基础的氟化合物具有毒性或者难于生物降解^[7-9]. 随着环境保护意识的加强和国际上对于氟表

Received: August 25, 2009; Revised: October 9, 2009; Published on Web: October 16, 2009.

*Corresponding author. Email: xiaojinxin@pku.edu.cn; Tel: +86-10-62561871.

The project was supported by the Foundation of Shaanxi Provincial Department of Education, China (09JK364).

陕西省教育厅基金(09JK364)资助项目

面活性剂生物降解的关注,国际上已颁布逐步禁止和取代使用碳链长 $\geq C_8$ 的氟表面活性剂的协议^[10,11].因此,寻找全氟长链氟表面活性剂的替代品的需求已经非常迫切.考虑到有效降低水的表面张力还是要依靠氟表面活性剂,我们关注能否改变氟表面活性剂的结构,缩短其中含氟片断的长度,外接其它基团使其一方面具有氟表面活性剂的高表面活性,另一方面降低或避免其对环境的危害.已有结果^[12,13]表明,当碳氟链等于4个碳时,其对环境的危害基本上可以不必考虑了.但是普通的短链氟化合物表面活性差,实际应用受到很大限制.如全氟丁基磺酸钠($C_4F_9SO_3Na$)水溶液的cmc和最低表面张力分别为 $273\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $29.72\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$,已不属于传统的氟表面活性剂的范畴.我们尝试得到含有短碳链的全氟丁基(C_4F_9 —)为基础的氟表面活性剂,要求其中的碳氟片断短但表面活性足够好,并达到全氟长链氟表面活性剂的效果.

本文合成了一种新型的阳离子氟表面活性剂, N -[3-(二甲基氨基)丙基]全氟丁基磺酰胺盐酸盐($C_4F_9SO_2NH(CH_2)_3NH(CH_3)_2^+Cl^-$, 简称为PFB-MC),并用表面张力方法研究了pH以及外加盐对该表面活性剂的表面张力的影响.

1 实验部分

1.1 试剂

全氟丁基磺酰氟($C_4F_9SO_2F$, 90%)和 N,N -二甲基-1,3-丙二胺($NH_2(CH_2)_3N(CH_3)_2$, 98%)均购于美国Alfa Aesar公司; NaCl、乙醚、三乙胺为分析纯,均购于北京化学试剂公司.

1.2 表面活性剂的合成

将 0.12 mol N,N -二甲基-1,3-丙二胺和 0.12 mol 三乙胺与 30 mL 乙醚混合, $20\text{ }^\circ\text{C}$ 滴加 0.1 mol 全氟丁基磺酰氟,搅拌 1 h 后升温至回流,回流 4 h 后停止反应,静置分层,除去上层清液,得表面活性剂的前体粗品($C_4F_9SO_2NH(CH_2)_3N(CH_3)_2$),其中三乙胺是用来吸收反应产生的HF. 反应式如下:

所得产物分别用乙醚洗涤两次,用去离子水洗涤三次,干燥.产物用红外、核磁、元素分析进行了检测,证实了其结构.表面张力曲线没有观察到最低点,证明没有高表面活性的杂质存在^[14].之后采用盐酸酸化的方法制得我们所需要的有机铵盐型的阳离

子氟表面活性剂($C_4F_9SO_2NH(CH_2)_3NH(CH_3)_2^+Cl^-$, 简称为PFB-MC), 反应如下:

1.3 表面活性剂的性质测定

采用滴体积法测定表面张力^[15].所有溶液均用去离子水配制.溶液的pH通过控制外加盐酸的量调节.除研究pH的影响外,单一体系及其加盐的实验均保证盐酸是过量的(pH=2.6–2.7),以确保表面活性剂前体全部生成表面活性剂PFB-MC.表面活性剂的临界胶束浓度(cmc)和cmc处的表面张力(γ_{cmc})由表面张力–浓度对数(γ –lgc)曲线的转折点求出.所有实验均在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 下测定.

2 结果及讨论

2.1 PFB-MC的表面活性及加盐的影响

PFB-MC的结构特点决定了该表面活性剂适用于强酸性环境.图1a给出了pH为2.6–2.7时PFB-MC的表面张力曲线.从图中可以得到PFB-MC的 $cmc=36.4\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 以及 $\gamma_{cmc}=19.80\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.这表明PFB-MC具有很高的表面活性,例如和常见的氟表面活性剂全氟辛酸钠相比($C_{15}F_{31}COONa$, $cmc=31.2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$; $\gamma_{cmc}=24.7\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$)^[16],两者cmc相差不多, PFB-MC的 γ_{cmc} 比 $C_{15}F_{31}COONa$ 更低.

进一步考察了同等条件下(pH=2.6–2.7)外加盐对表面活性剂的表面张力的影响,如图1b所示.根据表面张力曲线可知, PFB-MC在 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl存在下其 $cmc=14.0\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$, $\gamma_{cmc}=19.74\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$.

图1 pH=2.6–2.7及 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时PFB-MC加和不加 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl情况下的表面张力(γ)随浓度(c)的变化曲线

Fig.1 Surface tension (γ) vs concentration (c) curves of PFB-MC in the absence and presence of $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl at pH=2.6–2.7 and $25\text{ }^\circ\text{C}$
PFB-MC: $C_4F_9SO_2NH(CH_2)_3NH(CH_3)_2^+Cl^-$

比较加盐和不加盐的 PFB-MC 的表面张力曲线, 可以看到无论是直线的斜率还是 γ_{cmc} 两者都很接近, 但是加盐之后 PFB-MC 的 cmc 比不加盐时有明显降低.

利用 Gibbs 吸附公式^[14]计算溶液的饱和吸附量 Γ_m . 由于本实验中体系始终存在过量电解质, 则有:

$$\Gamma_m = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d\ln c} = -\frac{1}{2.303RT} \frac{d\gamma}{d\lg c}$$

(1)

其中 c 为表面活性剂浓度, R 为摩尔气体常数, T 为热力学温度. 通过 γ - $\lg c$ 曲线的斜率, 代入式(1)可得到饱和吸附量 Γ_m , 可进一步求得吸附分子的极限面积 A_{min} ^[14]:

$$A_{min} = \frac{1}{N_0 \Gamma_m}$$

(2)

其中 N_0 为 Avogadro 常数.

将 PFB-MC 加盐、不加盐溶液的 cmc、 γ_{cmc} 、 Γ_m 、 A_{min} 列于表 1. 根据表 1 数据, 加盐之后的溶液其 γ_{cmc} 、 Γ_m 和 A_{min} 与不加盐的溶液相比相差不大, 这可能是由于两者溶液中已经含有过量的盐酸($pH=2.6-2.7$), 并且盐酸在一定程度上起到了电解质的作用, 这样造成了引入 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 的效果(特别是盐的屏蔽效应)并不明显. 但是 cmc 在加盐之后有明显的降低, 我们推测除了 Na^+ 和 Cl^- 对 PFB-MC 头基之间的电荷排斥起到了一定的屏蔽作用(当然, 由于溶液中已经存在过量的 H^+ 和 Cl^- , 这种作用不是很明显), 更重要的是 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 的引入带来了“盐析”效果, 也就是说, 加入的 NaCl 夺取溶液中的水使得表面活性剂的有效浓度增加了, 这样相当于外加盐降低了表面活性剂的溶解性(即增强了表面活性剂的疏水性), 所以含有 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 的 PFB-MC 溶液其 cmc 明显减小.

表 1 $pH=2.6-2.7$ 及 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时 PFB-MC 加和加不加 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ 情况下的临界胶束浓度(cmc)、cmc 处的表面张力(γ_{cmc})、饱和吸附量(Γ_m)及吸附分子的极限面积(A_{min})对比

Table 1 Comparison of critical micelle concentration (cmc), surface tension at cmc (γ_{cmc}), maximum amount adsorbed (Γ_m), and minimum surface area per molecule (A_{min}) between the solutions of PFB-MC in the absence and presence of $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$ at $pH=2.6-2.7$ and $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

System	cmc	γ_{cmc}	$10^3 \Gamma_m$	A_{min}
	($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$)	nm^2
PFB-MC	36.4	19.80	4.30	0.386
PFB-MC+ $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NaCl}$	14.0	19.74	4.24	0.392

2.2 pH 对 cmc 前后浓度的 PFB-MC 表面性质的影响

如前所述, PFB-MC 的结构特点决定了其在酸过量的条件下才能稳定存在, 因此有必要探讨 pH 对其表面性质的影响, 从而确定其 pH 适用范围. 图 2 给出了 pH 对 PFB-MC 表面张力的影响. 结果表明, 对于 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PFB-MC, 当 pH 较高($pH 7-8$)时, 表面张力很高($45 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以上), 此时 PFB-MC 主要是以前体形式($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_3)_2$ 固体)存在, 并未起到表面活性剂的作用; 随着 pH 的下降($4.8 < pH < 7.0$), 表面活性剂 PFB-MC 随着盐酸的加入其生成量明显增加, 使得表面张力有明显下降; 而当 pH 进一步降低, 我们观察到 pH 3 附近时溶液已经完全变清, 这时可以认为 PFB-MC 完全转化成表面活性剂的形式, 此时表面张力下降的幅度明显变缓, 这种下降可以理解为盐酸浓度的增加使其屏蔽了在表面上吸附的 PFB-M⁺ 表面活性离子头基之间的静电排斥.

此外我们还研究 pH 对较高浓度($0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) PFB-MC 表面张力的影响(图 2b). 在 pH 较大时, 一定 pH 范围内($4.5-7.0$)所观察到的现象和 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ PFB-MC 类似, 都是随 pH 下降表面张力显著下降, 即表面活性剂不断生成的过程. 但是表面张力在 $pH < 4$ 时基本维持不变. 对比 $pH=2.6-2.7$ 时 PFB-MC 加盐及不加盐的表面张力曲线(图 1), 就不难理解图 2 中在低 pH 区这两个浓度的 PFB-MC 溶液表面张力随 pH 变化的差别: 根据图 1, $pH=2.6-2.7$ 时 PFB-MC($0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$)不加盐的表面张力还未达到最低(此时 $\gamma=24.16 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$), 而加入 $0.1 \text{ mol} \cdot$

图 2 PFB-MC 在 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (低于 cmc) 及 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (高于 cmc) 时的表面张力随 pH 的变化
Fig.2 Surface tension variation with pH for PFB-MC at $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (below cmc) and $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (above cmc)

L^{-1} NaCl 之后, 观察到 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PFB-MC 的表面张力已达最低点 ($19.74 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$), 也就是说 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PFB-MC 的表面张力在外加电解质情况下仍有下降空间; 而 PFB-MC ($0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 始终处于表面张力最低点的状态. 所以图 2 中 $0.025 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PFB-MC 在低 pH 区随着 pH 下降其表面张力仍缓慢下降, 而 $0.050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 PFB-MC 的表面张力则维持不变.

总之, PFB-MC 适用的最佳 pH 范围是 pH 在 3 附近以及更强酸性的环境. 在实际应用中, 常常要求表面活性剂能在强酸环境下使用, 如工业清洗(强酸洗涤液)^[17,18], 石油工业中的酸化压裂液、助排剂等^[19,20]. 本文所研究的氟表面活性剂即可满足强酸性场合下使用的要求.

3 结 论

本文合成了一种新型的以全氟丁基为基础的、具有高表面活性的阳离子氟表面活性剂($\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+\text{Cl}^-$, 简称 PFB-MC). 该表面活性剂适用于强酸性环境并且不易受盐度环境的干扰. 加盐还能明显改善表面活性剂的性能、降低该表面活性剂的 cmc. 该氟表面活性剂由于氟碳链短, 可避免其对环境的有害影响, 从而作为全氟辛基磺酸或全氟辛酸类衍生氟表面活性剂的替代品. 这种物质由于碳氟链短但是表面活性高所以符合当今氟表面活性剂的发展方向.

References

- 1 Kissa, E. Fluorinated surfactants and repellents. New York: Marcel Dekker Inc., 2001
- 2 Griffiths, P. C.; Cheung, A. Y. F.; Jenkins, R. L.; Howe, A. M.; Pitt, A. R.; Heenan, R. K.; King, S. M. *Langmuir*, **2004**, *20*: 1161
- 3 Xiao, J. X.; Zhao, Z. G. Application principle of surfactants. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: Chap. 10 [肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理. 北京: 化学工业出版社, 2003: 第 10 章]
- 4 Abe, M. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **1999**, *4*: 354
- 5 Xiao, J. X.; Yao, J.; Gao, Z. *Chemical Research and Application*, **2002**, *14*: 391 [肖进新, 姚 军, 高 展. 化学研究与应用, **2002**, *14*: 391]
- 6 Dong, S. L.; Li, X.; Xu, G. Y.; Hoffmann, H. J. *Phys. Chem. B*, **2007**, *111*: 5903
- 7 Lofgren, C. S.; Banks, W. A.; Vander Meer, R. K.; Williams, D. F. *Florida Entomologist*, **1989**, *72*: 140
- 8 Chen, R. Q. *Dyeing & Finishing*, **2008**: 41 [陈荣圻. 印染, **2008**: 41]
- 9 Liu, C. Y.; Li, Z. J. *Westleather*, **2009**, *31*: 28 [刘春滢, 李正军. 西部皮革, **2009**, *31*: 28]
- 10 Zhang, J.; Zhang, X. Q. *Textile Auxiliaries*, **2009**, *26*: 1 [章 杰, 张晓琴. 印染助剂, **2009**, *26*: 1]
- 11 Bao, Z. M.; Ye, H. L.; Fu, X. C. *Fire Science and Technology*, **2008**, *27*: 126 [包志明, 叶宏烈, 傅学成. 消防科学与技术, **2008**, *27*: 126]
- 12 Zhang, J. *Dyeing & Finishing*, **2009**: 47 [章 杰. 印染, **2009**: 47]
- 13 Australian Government/Department of Health and Ageing NICNAS. Potassium perfluorobutane sulfonate. Existing chemical hazard assessment report, 2005, Nov.
- 14 Zhao, G. X.; Zhu, B. Y. Principles of surfactant action. Beijing: China Light Industry Press, 2003: Chap. 3 [赵国玺, 朱玮瑶. 表面活性剂作用原理. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 第 3 章]
- 15 Zhu, B. Y.; Zhao, Z. G. Fundamentals of interface chemistry. Beijing: Chemical Industry Press, 1996: 26–30 [朱玮瑶, 赵振国. 界面化学基础. 北京: 化学工业出版社, 1996: 26–30]
- 16 Jin, C.; Yan, P.; Wang, C.; Xiao, J. X. *Acta Chimica Sinica*, **2005**, *63*: 279 [金 辰, 严 鹏, 王 晨, 肖进新. 化学学报, **2005**, *63*: 279]
- 17 Ma, H. M.; Zhu, Z. L. *Cleaning World*, **2005**, *21*: 22 [马红梅, 朱志良. 清洗世界, **2005**, *21*: 22]
- 18 Yu, C. Y. *Corrosion & Protection in Petrochemical Industry*, **1997**, *14*: 53 [余存焜. 石油化工腐蚀与防护, **1997**, *14*: 53]
- 19 Chen, L.; Zhang, G. C. *Oilfield Chemistry*, **2007**, *24*: 672 [陈 兰, 张贵才. 油田化学, **2007**, *24*: 672]
- 20 Shi, H. X.; Zhao, L. J.; Xiang, J. P.; Gao, L. D.; Shen, H. M. *Fine Chemicals*, **2009**, *26*: 331 [史鸿鑫, 赵丽君, 项菊萍, 高立定, 沈海民. 精细化工, **2009**, *26*: 331]