南通职業大学

毕业论文（设计）

类　　型：	□毕业设计说明书　　☑ 毕业论文
题　　目：	烯丙基二甲基烷基溴化铵的合成、表征与性能
指导教师：	陶贤平　夏胜利
学生姓名：	蒋程
专　　业：	生化制药技术
班　　级：	制药 121
学　　号：	120307111
时　　间：	2015　年　3　月

南通职业大学 2015 届毕业设计（论文）任务书

<table>
<tr><td>学生姓名</td><td>蒋程</td><td>所学专业</td><td>生化制药技术</td><td>班级</td><td>制药 121</td></tr>
<tr><td>课题名称</td><td colspan="5">烯丙基二甲基烷基溴化铵的合成、表征与性能</td></tr>
<tr><td>工作内容（应完成的设计内容、论文内容）</td><td colspan="5">1、 文献检索，资料研读、实验方案设计，设备调试及实验准备；
2、 C6～C8 合成工艺条件的优化，筛选合适的季铵化反应溶剂；
3、 C6～C10 系列季铵盐的红外、氢谱分析，表面活性及应用性能测试；
4、 实验数据处理；
5、撰写论文，进行文献综述，对实验结果进行讨论。</td></tr>
<tr><td>工作要求（设计应达到的性能、指标，论文质量要求）</td><td colspan="5">1、 通过实验研究，获得最佳合成工艺条件；
2、 对产品的红外和核磁谱图进行解析；
3、 获得样品的临界胶束浓度、表面张力值，进行 C6～C10 系列季铵盐的发泡、乳化和絮凝能力的纵向比较；
4、要求实验数据真实可靠，合成工艺可行；论文规范，层次清晰、行文流畅，观点正确，有讨论和理论分析。</td></tr>
<tr><td>主要参考资料</td><td colspan="5">1、陶贤平.化工实习及毕业论文(设计)指导[M]. 化学工业出版社，2010
2、薛叙明.精细有机合成技术[M]. 化学工业出版社，2010
3、李丽娟.化工实验及开发技术[M]. 化学工业出版社，2011
4、罗惠萍.有机化学四谱基础[M]. 化学工业出版社，1988
5、陈荣圻.表面活性剂化学与应用[M]. 纺织工业出版社，1990
6、陶贤平.二烯丙基甲基烷基季铵盐的合成及表征[J].精细化工[J].2014，（7）</td></tr>
<tr><td>工作进度要求</td><td colspan="5">2014 年 6 月 16 日-8 月 30 日查阅并研读资料、实验方案设计、实验准备
2014 年 9 月 1 日 – 12 月 30 日 实验、性能测试，数据处理与分析
2015 年 1 月 1 日- 3 月 22 日 结构表征，撰写论文、修改论文、定稿；
2015 年 3 月 23 日 交论文最终打印稿和电子稿；
2015 年 3 月 24 – 3 月 27 日 答辩准备。</td></tr>
<tr><td>课题组其他成员</td><td colspan="5">骆冬玲，朱腾飞</td></tr>
<tr><td>指导教师（签名）</td><td colspan="2"></td><td>教研室主任（签名）</td><td colspan="2"></td></tr>
<tr><td>部门批准（盖章）</td><td colspan="2"></td><td>签发日期</td><td colspan="2">2014 年 6 月 13 日</td></tr>
</table>

注：本任务书一式三份，由指导教师填写，教研室主任审核，系部批准后下发；学生、指导教师、系部各一份。

烯丙基二甲基烷基溴化铵的合成、表征与性能

摘　要

以二甲基烯丙基胺与 1-溴代己烷、1-溴代辛烷为原料，分别合成了烯丙基二甲基己基溴化铵（C6）和烯丙基二甲基辛基溴化铵（C8）。考察了反应温度、反应时间、原料摩尔比及溶剂对反应收率的影响，其较佳合成条件为：丙酮作溶剂，原料（二甲基烯丙基胺：溴代烷）的摩尔比为 1：1.1，较佳反应温度为 50℃～55℃，反应时间 48h，产物收率分别为 84.71%和 72.19%；用 IR 和 ^{1}HNMR 对产品结构进行了表征，确认了产物结构；表面张力法测得 C6 和 C8 的临界胶束浓度分别为 24.5、18.1mmol/L，临界表面张力为 39.2、35.9mN/m；C6、C8 和 C10 发泡力均较弱，乳化能力及絮凝能力的强弱次序为：C10＞C8＞C6。

关键词： 烯丙基二甲基烷基溴化铵、二甲基烯丙基胺、季铵盐、合成、性能

ABSTRACT

The allyldimethylhexyl ammonium bromide(C6) and allyldimethyloctyl ammonium bromide(C8) were synthesized by using dimethylallylamine and 1-bromohexane, 1-bromooctane as raw materials. And the effects of such processing conditions as reaction temperature, reaction time, molar ratio of raw materials and solvent on product yields were researched. The better synthetic conditions were: acetone is appropriate solvent, and the molar ratio of dimethylallyamine to bromoalkane is 1: 1.1, the better reaction temperature are 50℃ and 60℃, respective reaction time is 48h, the product yields reaches 84.71% and 72.19%.The structure of the product were characterized by means of IR and ^{1}HNMR, and the structure of the product was confirmed. The critical micelle concentration of C6 and C8 in the surface tension measurement are 24.5, 18.1mmol/L, The critical surface tension are 39.2, 35.9mN/m, C6, C8 and C10 are weak in foaming power. Their emulsifying ability and flocculation ability are all the order of C10>C8>C6.

Keyword: allyldimethylalkyl ammonium bromide, dimethylallylamine, quaternary ammonium salt, synthesis, performance.

目　录

1 引言.....1
2 实验部分.....1
2.1 主要试剂及仪器.....1
2.2 季铵盐的合成.....4
2.3 季铵盐的含量分析.....5
2.4 样品的红外（IR）及核磁（^{1}HNMR）表征方法.....6
2.5 原料和季铵盐的溶解性试验.....6
2.6 Kraftt 点的测定方法.....6
2.7 临界胶束浓度（cmc）的测定方法.....6
2.8 泡沫性能的测定方法.....7
2.9 乳化性能的测定方法.....8
2.10 絮凝性能的测定方法.....8
3 结果与讨论.....9
3.1 烯丙基二甲基己基溴化铵的合成工艺条件探讨.....9
3.2 烯丙基二甲基辛基溴化铵的合成工艺条件探讨.....10
3.3 季铵盐 C6 与 C8 最佳合成条件的重复性实验.....11
3.4 原料和产品的溶解性试验结果.....12
4 产品的红外及核磁谱图解析.....12
4.1 产品的红外谱图解析.....12
4.2 产品的核磁谱图解析.....14
5 表面性能及絮凝性能测定结果.....16
5.1 表面张力法测定临界胶束浓度的结果.....16
5.2 电导率法测定临界胶束浓度的结果.....17
5.3 Krafft 点的测定与水溶性.....18
5.4 泡沫性能的测定结果分析.....18
5.5 乳化性能的测定结果分析.....19
5.6 絮凝性能的测定结果分析.....19
结　　论.....20
参考文献.....21
致　　谢.....23

1 引言

季铵盐可分为单季铵、双季铵盐（Gemini 季铵盐）、三季铵盐、多季铵盐和超支化季铵盐等。季铵盐类表面活性剂可作为柔软、抗静电剂，絮凝剂、破乳剂、钻井液、VES 压裂液、减阻剂、增稠剂等[1]。二烯丙基二甲基氯化铵（DMDAAC）属于烯丙基类季铵盐，其正电荷密度高、水溶性好、高效无毒、具有杀菌性等优点，目前已广泛使用于石油的开采、纺织印染、水处理等领域，目前有许多关于 DMDAAC 的合成与应用研究的报道[2-4]。因为二烯丙基二甲基季铵盐及其聚合物Ｎ上所连的是甲基，甲基碳链短、亲水性弱，致使其应用范围受到一定制约。为拓宽烯丙基型季铵盐的应用范围，人们对烯丙基型季铵盐进行了改性研究[5-8]，如赵文善、刘立华等将甲基改为苄基或苯基，陶贤平[9]等将甲基改为长碳链烷基以提高疏水性，并对其合成工艺进行了研究。张昌辉[10]等将二甲基烯丙基胺与十二烷基氯代烷反应合成了烯丙基二甲基十二烷基氯化铵，并测定了其表面性能。王湘英[11]等对烯丙基二甲基十六烷基溴化铵的胶束化行为进行了研究。但迄今为止，对烯丙基二甲基烷基溴化铵系列单体的合成工艺及其性能的研究报道欠缺，如合成工艺、红外谱图与核磁谱图、溶解性、表面性能、发泡性能、乳化性能及絮凝性能等尚无系统的研究报道，给这些系列单体的后续研究带来一定的影响。

本文以烯丙基二甲基胺与不同碳链的溴代直链烷为原料，参考文献[9]的设计合成路线，合成了二个季铵盐，即烯丙基二甲基己基溴化铵（记为 C6）、烯丙基二甲基辛基溴化铵（C8）。实验考察了反应温度、反应时间、原料配比及反应溶剂种类对产物收率的影响，拟获得这二个季铵盐的较佳合成条件；通过红外、核磁对其结构进行了表征，测定了单体的表面活性、水溶性、泡沫性能、乳化性能及絮凝性能，为下一步单体的生产与实际应用以及相应聚合物的合成提供实验依据。

2 实验部分

2.1 主要试剂及仪器

2.1.1 主要试剂及仪器一览表

表 2-1 主要试剂

名称	级别	厂家
N，N-二甲基烯丙基铵	工业级（含量≥99%）	山东邹平铭兴有限公司
溴代正己烷	工业级（含量≥99%）	盐城龙升精细化工有限公司
溴代正辛烷	工业级（含量≥99%）	盐城龙升精细化工有限公司
无水乙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙腈	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醚	化学纯	上海中试化工总公司
丙酮	分析纯	上海聚泰特种试剂有限公司
四苯硼钠	分析纯	上海展云化工有限公司
冰醋酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水三氯化铝	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
蒸馏水	自制	实验室自制

表 2-2 所用仪器一览表

名称	规格	数量
球型冷凝管	24 口	2
直型冷凝管	24 口	2
玻璃水浴杯	1000mL	2
加长单口平底烧瓶	100mL/24 口（定做）	2
具塞锥形瓶	250mL/24 口	2
烧杯	500mL、1000mL、2500mL、500mL	各 1
分液漏斗	125 mL	2
量筒	100mL、50mL	各 1
刻度试管	10 mL	4
样品瓶	25mL	20
培养皿	φ60	2
称量瓶	φ45	2
温度计	0-100℃、-15-60℃	各 2

真空移液管	8 号	1
比色管	50 mL	4
温度计量套管塞	8 号	2
移液管	1mL、5mL、10mL、25mL	各 1
抽滤瓶	500mL	1
小布什漏斗	配皮塞	1
容量瓶	50mL、100mL	各 12
容量瓶	25mL、250mL、500mL、1000mL	各 1

表 2-3　实验仪器

仪器名称	生产厂家
HJ-3 数显恒温磁力搅拌器	江苏金坛市金城国胜实验仪器厂
天孚牌系类电子天平	常熟市金羊砝码仪器有限公司
电热恒温鼓风干燥箱	上海三发科学仪器有限公司
HK-2A 超级恒温水浴	南京大学应用物理研究所
SHB-Ⅲ 循环水式多用真空泵	郑州长城工贸有限公司
RE-2000 旋转蒸发器	上海亚荣生化仪器厂
Tensor 27 spectrometer 型红外光谱仪	德国 Broker 公司
722N 可见分光光度仪	上海精密科学仪器有限公司
DDS-11A 电导率仪	上海大中分析仪器厂
BZY-2 型全自动表面张力仪	上海衡平仪器仪表厂
2152 改进型罗氏泡沫仪	上海隆拓仪器厂

2.1.2 主要试剂的性质

二甲基烯丙基胺（N,N-Dimethylallylamine）

CAS 号 2155-94-4，别名 N，N-烯丙基二甲基胺，分子式 $C_5H_{11}N$，分子量 85.15，无色透明液体，易燃。沸点 62℃，相对密度 0.789，溶于乙醇和醚类。

无水乙醇（ethyl alcohol absolute）

CAS 号 64-17-5，分子式 C_2H_6O，分子量 46.07。外观呈无色透明液体，易燃，易挥发，能与水、乙醚等有机溶剂混溶，沸点 78.5℃，相对密度 0.789。

丙酮（acetone）

CAS 号 67-64-1，分子式 C_3H_6O，分子量 58.08，无水透明液体，有特殊辛辣气味，易燃，易挥发。相对密度 0.788，易溶于水，乙醇、乙醚等有机溶剂，沸点为 56.53℃。

乙醚（Ether）

CAS 号 60-29-7，分子式 $C_4H_{10}O$，分子量 74.12，无色透明液，易燃，能与乙醇、丙酮、氯仿等混溶，微溶于水。相对密度 0.7134，沸点 34.6℃，闪点-45℃，低毒。

溴代正己烷（1-Bromohexane）

CAS 号 111-25-1，分子式 $C_6H_{13}Br$，分子量 165.07，熔点-85℃，沸点 154～158℃，相对密度 1.16，无色或淡黄色液体。不溶于水，溶于醇、醚、酯。

溴代正辛烷（1-Bromooctane）

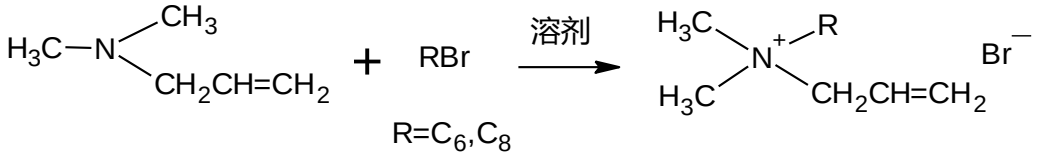
CAS 号 111-83-1，分子式 $C_8H_{17}Br$，分子量 193.1246，无色液体。沸点为 201℃，相对密度 1.111，不溶于水，与乙醚、乙醇混溶。

2.2 季铵盐的合成

2.2.1 季铵化合成路线及原理

本实验合成所用原料为二甲基烯丙基胺和溴代烷，选择丙酮等作为溶剂，在恒温磁力搅拌器上水浴加热反应时间不等，最终生成烯丙基二甲基季铵盐。因为此实验影响实验结果的变量较多，如反应温度、反应时间、原料配比、溶剂种类等，所以采用单一变量法研究各因素对季铵盐收率的影响。

烯丙基二甲基具有亲核性，可以与溴代烷发生亲核取代反应，使溴代烷的碳链连到 N 上，铵离子中的四个 H 全被烷基取代，形成季铵盐[12]，反应方程式为：



其中， R=C6 和 C8 分别对应 1-溴己烷和 1-溴辛烷，其相对应的产物为烯丙基二甲基己基溴化铵、烯丙基二甲基辛基溴化铵。此种反应的称为季铵化反应，反应时需要加入合适的溶剂。

2.2.2 合成步骤

按照胺：溴己烷为 1：1.1 的摩尔比，在加长单口平底烧瓶中加入 6.38g 的 N，

N-二甲基烯丙基铵（0.075mol），13.61g 溴己烷（0.0825mol），再加入溶剂丙酮 20mL，加入转子。在恒温磁力搅拌器上放置 1000mL 的烧杯，把加长单口平底烧瓶放入起中，上边加球型冷凝管，然后将预先调好温度的水加入大烧杯中，控制季铵盐 C6 的最佳温度 50℃，调节好转子，待反应时间 48h 后停止反应。将初产物转入 100mL 单口圆底烧瓶中，接着在旋转蒸发器上蒸溶剂，然后用 4×40mL 乙醚萃取洗涤产物得到烯丙基二甲基己基溴化铵（C6）。最后进行产品的含量分析和性能测定。

烯丙基二甲基己基溴化铵（C8）同上操作，原料投入摩尔比也是 胺：溴代烷 1：1.1，二甲基烯丙基胺称取 6.38g，溴辛烷称取 15.92g，温度为 60℃，溶剂仍为 20mL 丙酮，时间 48h，重复上述步骤。

反应装置如图 2-1　.

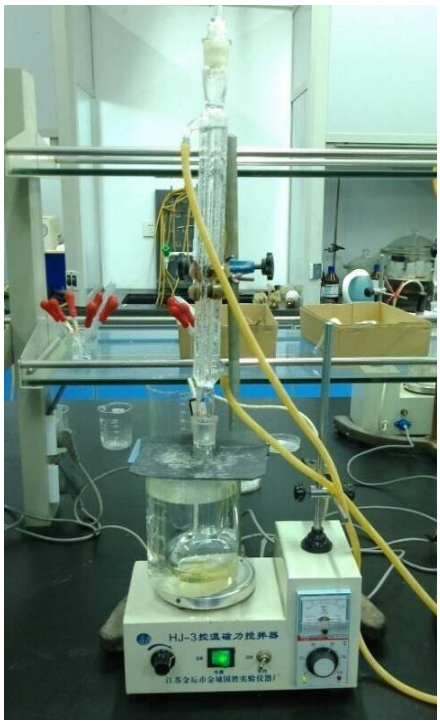


图 2-1　季铵盐合成反应装置图

2.3 季铵盐的含量分析

原理[13]：季铵盐阳离子可以与四苯硼钠发生反应，产生沉淀反应，因此可以用来定性定量鉴定季铵盐阳离子。

操作步骤：精确称取 0.0021mol 的二烯丙基甲基烷基溴化铵 C6（或 C8），用酸水（25mL）溶解；准确称取 0.7529g（0.0022mol）四苯硼钠，用酸水（25mL）

溶解；快速搅拌混合两种溶液在，会立刻产生白色沉淀，真空泵抽滤分离，用纯水洗涤几次，抽滤，烘干称量（烘至恒重），由此算出季铵盐的含量，计算收率。计算公式如下：

季铵盐含量/% =（W′/W）×[100×M/(M+239.32)]

式中：W：季铵盐样品质量，g；W’：沉淀物质量，g；M：季铵盐的分子量，g：239.32 为四苯硼钠的分子量与相应季铵盐的分子量之差。

2.4 样品的红外（IR）及核磁（^{1}HNMR）表征方法

用 Tensor 27 spectrometer 型红外光谱仪对样品进行 IR 谱图表征（KBr 压片）。用 NMR—500MHz 型超导核磁共振波谱仪对样品进行 ^{1}HNMR 谱图表征，溶剂 D_2O （^{1}HNMR 谱图委托南京理工大学进行检测）。

2.5 原料和季铵盐的溶解性试验

溶解性试验拟为烯丙基二甲基季铵盐C6和C8的制备及提纯溶剂的选择提供依据。

试验方法：精确称量0.250g季铵盐C6或C8放入具塞量筒中，一边加入溶剂一边观察溶解情况，直到季铵盐产品完全溶解。记录所用溶剂的体积（mL）。

2.6 krafft 点的测定方法

大多数离子型表面活性剂都会有 Krafft 点，即温度升高时，表面活性剂的溶解度突然增大的温度点。当温度升高到某一点时，表面活性剂的溶解度急剧变化，这个温度称为 Krafft 点，又称临界溶解温度。

测定方法[14]：对二个季铵盐分别准确称取 0.250g，用 25mL 容量瓶配制成 1%（w）的水溶液，取 5mL 置于磨口试管中（盖上橡皮塞），分别置于超级恒温槽（或低温冰盐水浴槽）缓慢升温（或降温）并不断振荡，直至试样溶解呈透明状或混浊析出固体，此时温度即为对应的 Krafft 点。重复测定 3 次，取平均值。

2.7 临界胶束浓度（cmc）的测定方法

表面活性剂分子在溶剂中缔合形成胶束的最低浓度即为临界胶束浓度，即 CMC。

表面张力法测定临界胶束浓度的具体操作：用 250mL 容量瓶将 C6、C8 分别配成浓度为 100mmol/L 的水溶液，再将其稀释成一系列低浓度试样，用全自

动表面张力仪（挂片法）测定试样的表面张力γ。然后作 γ～lgC 图，曲线转折点相对应的浓度即为临界胶束浓度 CMC。

电导率法测定临界胶束浓度具体操作：用 250mL 容量瓶将 C6、C8 分别配成浓度为 100mmol/L 的水溶液，再将其稀释成一系列低浓度试样，用电导率仪测定试样的电导率（k），然后用电导率与浓度的平方根作图，在表面吸附达到饱和时，曲线出现转折点，该转折点的浓度即为 CMC。

2.8 泡沫性能的测定方法

发泡性能是指生成泡沫量的多少，常用泡沫的高度来表示其发泡能力的大小，泡沫性能包括起泡性和泡沫稳定性。

2.8.1 测定原理

参考GB/7462-94的方法测定C6季铵盐、C8季铵盐水溶液的泡沫性能。用1 L容量瓶配成0.2%(w)的季铵盐水溶液，用罗氏泡沫仪进行测定50℃下的泡沫高度。

（1）起泡性：起始泡沫高度（cm）；

（2）泡沫稳定性：5 分钟泡沫高度/起始泡沫高度（%），可以用泡沫消失程度衡量[15]。

泡沫消失程度 V/% =（H_5/H_0）×100

注：V 为泡沫消失程度；H_0 为泡沫起始高度(mm)；H_5 为 5min 时的泡沫高度(mm)。

2.8.2 实验步骤

用 1000mL 大烧杯配置 0.2%的季铵盐水溶液 1，置于 40℃左右的超级恒温槽中恒温 30min 左右；打开夹套水阀，使夹套水浴温度稳定在 40℃左右，用纯水冲洗刻度管内壁，再用配置好的季铵盐试液润洗管壁，缓慢延管壁倒入以免形成泡沫。然后用量筒取 50mL 季铵盐水溶液，沿着内壁缓慢倒入夹套量筒至 50mL 标线为止。将滴液管注满 200mL 试液，滴液管的出口垂直按置在 900mm 刻度线上并且要在管壁中央。 转动活塞，让季铵盐溶液流下，待滴液管中的溶液流完，立即开动秒表，并记录初始泡沫高度，过 5min 后再次记录泡沫高度。重复以上试验三次，每次试验之前必须将器壁洗净以免影响实验数据。

实验装置如图2-2。

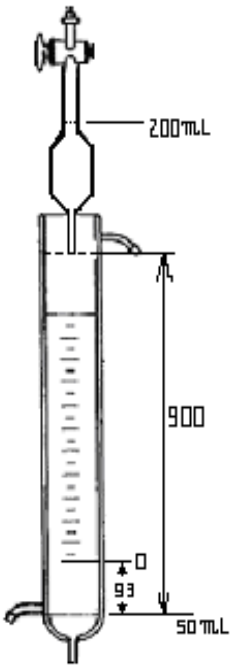


图 2-2 罗氏泡沫测定装置图

2.9 乳化性能的测定方法

乳化剂的分子中均含有亲水基和亲油基两个功能基团，亲水基能吸引水层，亲油基能包围油层。因此，在油水体系中加入乳化剂后，水和油就能相互混合，形成完全分散的乳浊液。

乳化性能的测定[15]：将 50mL0.2%（w）季铵盐（C6、C10）水溶液及液体石蜡（AR）放在（20±1）℃恒温水浴锅中恒温，然后于 10mL 刻度试管中分别加入 4mL0.2%（w）的季铵盐（C6 或 C10）水溶液和 4mL 液体石蜡，盖塞子上下剧烈振荡 20 次，然后静置观察，记录分离出 1mL 水相的时间，时间越长，表明该季铵盐的乳化能力越强。

步骤：精确称量0.250g季铵盐C6或C8放入具塞量筒中，一边加入溶剂一边观察溶解情况，直到季铵盐产品完全溶解。记录所用溶剂的体积（mL）。

2.10 絮凝性能的测定方法

季铵盐是一种絮凝剂，絮凝剂主要用于给水和污水处理领域。絮凝剂其根本原因在于它能提供大量的络合离子，且能够强烈吸附胶体微粒，通过吸附、桥架、交联作用，从而使胶体凝聚。当浓度一定时，阳离子季铵盐会表现出一定的絮凝性，本文针对低碳链烯丙基二甲基季铵盐 C6 和 C8，讨论一下其絮凝性能。

测定方法[16]：高岭土和硅藻土进行絮凝性能的测定：在 50mL 容量瓶内分别

配制季铵盐 C6、C8 含量为 0.8%(w)的水溶液（实验测定得到的最佳絮凝浓度），加入 1.5g 高岭土或膨润土，于 200 r/min 下在 25 ℃搅拌 5min，得 1.5%的悬浊液，将悬浊液倒入 50 mL 具塞量筒中，静置 0.5h（或更长）后分别取液面下 2cm 处的液体，采用可见分光光度计在最大吸收波长下测定透光率（高岭土 λmax=530nm，硅藻土约 λmax=510nm）。

3 结果与讨论

3.1 烯丙基二甲基己基溴化铵的合成工艺条件探讨

3.1.1 反应温度对收率的影响

二甲基烯丙基胺与溴代正己烷的摩尔比为 1：1.1 ，反应时间暂定为 48h，溶剂为丙酮 20mL。考察升高反应温度对烯丙基二甲基己基溴化铵（C6）收率的影响。结果见表 3 -1。

表 3-1 季铵盐 C6 反应温度对收率的影响

温度（℃）	粗品质量（g）	含量（%）	净重（g）	收率（%）	产品外观
45	12.37	94.38	11.67	62.22	黄棕色蜡状固体
50	16.04	94.72	15.19	84.71	淡黄色蜡状固体
55	16.92	91.76	15.53	82.78	淡黄色蜡状固体
60	16.47	90.04	14.83	79.03	黄棕色粘稠状

由上表 3-1 可见，随着温度升高在 50℃时出现了最高收率，升温至 55℃和 60℃时的收率都呈下降趋势，可能是由于温度升高，聚合等副反应加剧导致的[9]。以 50℃时收率最高，因此，季铵盐（C6）最佳反应温度定为 50℃。

3.1.2 反应时间对产品收率的影响

二甲基烯丙基胺与溴代己烷的摩尔比为 1：1.1 ，反应温度为 50℃，溶剂为丙酮 20mL。考察反应时间对季铵盐（C6）收率的影响，结果见表 3-2。

表 3-2 季铵盐 C6 反应时间对收率的影响

时间（h）	粗品质量（g）	含量（%）	净重（g）	收率（%）	产品外观
32	15.56	84.79	13.19	73.00	乳白色蜡状固体
40	15.65	89.94	14.08	78.52	淡黄色蜡状固体
48	16.04	94.72	15.19	84.71	淡黄色蜡状固体
56	16.82	94.67	15.92	84.85	淡棕色蜡状固体

由表 3-2 可以看出，随着季铵化反应时间的延长，收率提高，在 48h 时收率最高，达 84.71%，但再延长反应时间，收率增加很少，考虑能耗，取 48h 较合适。

3.1.3 原料摩尔比对收率的影响

反应温度 50℃，时间 48h，20mL 丙酮溶剂，考察胺溴摩尔比对季铵盐收率的影响，结果如表 3-3。

表 3-4 胺溴摩尔比对收率的影响

胺溴摩尔比	粗产品重（g）	含量（%）	净重（g）	收率（%）
1：1	15.29	94.14	14.39	80.21
1：1.1	16.04	94.72	15.19	84.71
1：1.2	16.12	94.65	15.26	85.15

表 3-4 表明，季铵盐收率随 1-溴代正己烷的增加而增加，胺溴摩尔比为 1：1.2 的收率仅比 1：1.1 时的收率增大 0.44%，综合考虑原料成本，胺溴摩尔比取 1：1.1 为宜。

3.1.4 溶剂对收率的影响

上面的实验得出季铵盐 C6 的最佳反应时间和最佳反应温度，所以取 50℃和 48h 进行反应，其余条件同上。考察溶剂种类对产品收率的影响，结果见表 3-4。

表 3-4 季铵盐 C6 溶剂对收率的影响

溶剂	粗产品重（g）	含量（%）	净重（g）	收率（%）
无水乙醇	15.68	94.82	14.87	82.95
丙酮	16.04	94.72	15.19	84.71
乙腈	15.63	92.94	14.00	78.10

从上表可以看出溶剂乙醇和溶剂乙腈的收率都不如丙酮，乙醇比乙腈好，故选择丙酮为季铵化反应的溶剂。

3.2 烯丙基二甲基辛基溴化铵的合成工艺条件探讨

3.2.1 反应温度对收率的影响

参考季铵盐 C8 的合成条件，二甲基烯丙基胺与溴代正辛烷的摩尔比为 1：1.1 ，反应时间暂定为 48h，溶剂为丙酮 20mL。考察升高反应温度对烯丙基二

甲基辛基溴化铵（C8）收率的影响。结果见表 3 -4。

表 3-4 季铵盐 C8 反应温度对收率的影响

温度（℃）	粗品质量（g）	含量（%）	净重（g）	收率（%）	产品外观
45	11.22	84.79	9.51	45.60	淡黄棕色粘稠状
50	13.04	87.79	11.45	54.88	淡黄棕色粘稠状
55	14.54	87.67	12.75	61.10	黄色粘稠状
60	17.9	84.13	15.06	72.19	黄色粘稠状
65	15.52	92.29	14.32	68.66	黄棕色粘稠状

由表 3-4 可以看出，随着温度升高，收率提高， 60℃时收率最高，达 72.19% 65℃时的收率明显下降。所以季铵盐 C8 的最佳反应温度为 60℃。

3.2.2 反应时间对收率的影响

温度定为 60℃，其余条件同上，考察反应时间对收率的影响，结果见表 3-5。

表 3-5 季铵盐 C8 反应时间对收率的影响

时间（h）	粗品质量（g）	含量（%）	净重（g）	收率（%）	产品外观
42	17.02	83.03	14.13	67.74	黄色粘稠状
48	17.90	84.13	15.06	72.19	黄色粘稠状
56	17.97	84.05	15.10	72.40	黄棕色粘稠状

由表 3-5 可以看出，随着反应时间的增加，收率提高，在 48h 时收率已达 72.19%，再延长反应时间，收率增加有限，考虑能豪等因素，反应时间取 48h。

3.3 季铵盐 C6 与 C8 最佳合成条件的重复性实验

在最佳条件下进行重复性实验，结果见表 3-6。

表 3-6 季铵盐 C6 和 C8 最佳合成条件下的重复性实验

季铵盐种类	反应时间/h	反应温度/℃	n（DMAA）：n(溴代烷)	溶剂（mL）	反应收率/%	外观
C6	48	50	1：1.1	丙酮（20）	① 84.71 ② 84..95	淡黄色蜡状固体
C8	48	60	1：1.1	丙酮（20）	① 72.19 ② 72.33	淡黄色粘稠状

季铵盐 C6 和 C8 较佳合成条件下的重复性实验验证了实验结果，本合成工艺制得的季铵盐 C6 为淡黄色蜡状固体，季铵盐 C8 为黄色粘稠液。

3.4 原料和产品的溶解性试验结果

原料和产品溶解性实验结果见表 3-7。

表 3-7 原料与季铵盐的溶解性

溶质	溶剂			
	水	丙酮	乙醇	乙醚
二甲基烯丙基胺	＋	＋＋	＋＋	＋＋
1-溴己烷	—	＋＋	＋＋	＋＋
1-溴辛烷	—	＋＋	＋＋	＋＋
C6	＋	＋＋	＋＋	—
C8	＋	＋＋	＋＋	—

注：以 100mL 溶剂溶解，溶解性＞10g 为＋，溶解性＞20g 为＋＋，溶解性≤1g 为—。

由表 3-7 可知，原料二甲基烯丙基胺溶于水和有机溶剂，且在有机溶剂中溶解性比在水中要好；溴代烷溶于丙酮、乙醇、乙醚；季铵盐 C6 和 C8 溶于水、丙酮、乙醇，不溶于乙醚。实验结束应蒸出溶剂丙酮，减少产品损失。

4 产品的红外及核磁谱图解析

4.1 产品的红外谱图解析

本文合成的季铵盐 C6、C8，在化学结构上仅差一个（CH_2）$_2$结构，其红外光图谱相似，季铵盐 C6 的 IR 谱图如图 4-1 所示。

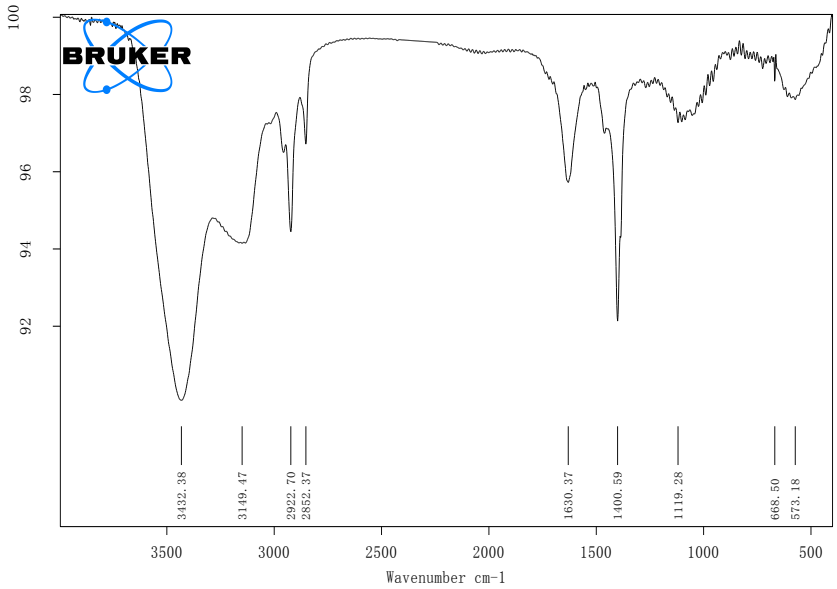


图 4-1 季铵盐 C6 的 IR 图

季铵盐 C6 的 IR 谱图分析见表 4-1。

表 4-1 季铵盐 C6 的红外谱图分析[17]

出峰位置 v/cm^{-1}	官能团
3500 附近	O-H 的特征吸收峰
3120	=C-H 的伸缩振动吸收峰
2922、2852	烷基链中 C-H 的伸缩振动吸收峰
1630	C=C 的伸缩振动吸收峰
1400、1119	烷基链中 C-H 的弯曲振动吸收峰
668	季铵盐 C-N^{+}伸缩特征吸收峰

季铵盐 C8 的 IR 谱图如图 4-2 所示。

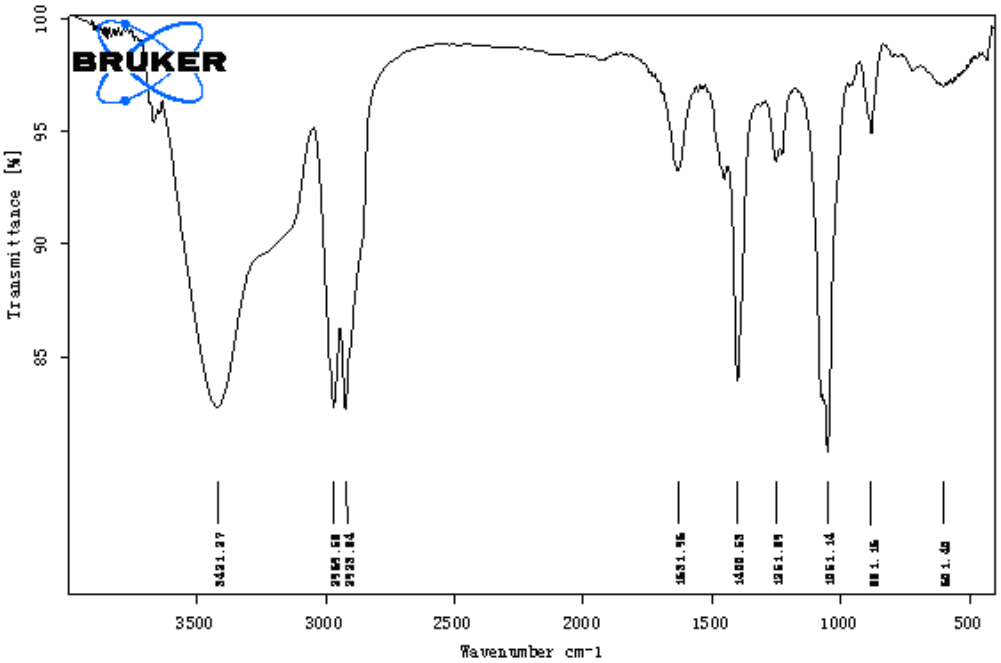


图 4-2 季铵盐 C8 的 IR 图

季铵盐 C8 的 IR 数据结果分析见表 4-2。

表 4-2 季铵盐 C8 的红外谱图分析[17]

出峰位置 v/cm^{-1}	官能团
3421 附近	O-H 的特征吸收峰
2969、2963	=C-H 的伸缩振动吸收峰
1631、1400	烷基链中 C-H 的伸缩振动吸收峰

1251	C=C 的伸缩振动吸收峰
1051、881	烷基链中 C-H 的弯曲振动吸收峰
601	季铵盐 C-N^+伸缩特征吸收峰

季铵盐 C6 和 C8 在 3400 附近出现 O—H 的特征吸收峰，表明产品中仍有水存在。这是因为 Br^-有极强的亲水性，易通过氢键（Br^-…H—O—H…Br^-）与水分子结合成稳定的水化合物。

由图表 4-1、4-2 可知，季铵盐 C6 和 C8 所具有的特征吸收峰均已出现，IR 谱图分析结果确认了预期结构，表明发生了预期的季铵化反应。

4.2 产品的核磁谱图解析

4.2.1 季铵盐 C6 的核磁图谱解析

为便于比较，将 ^{1}HNMR 谱主要解析数据列于表 4-3。

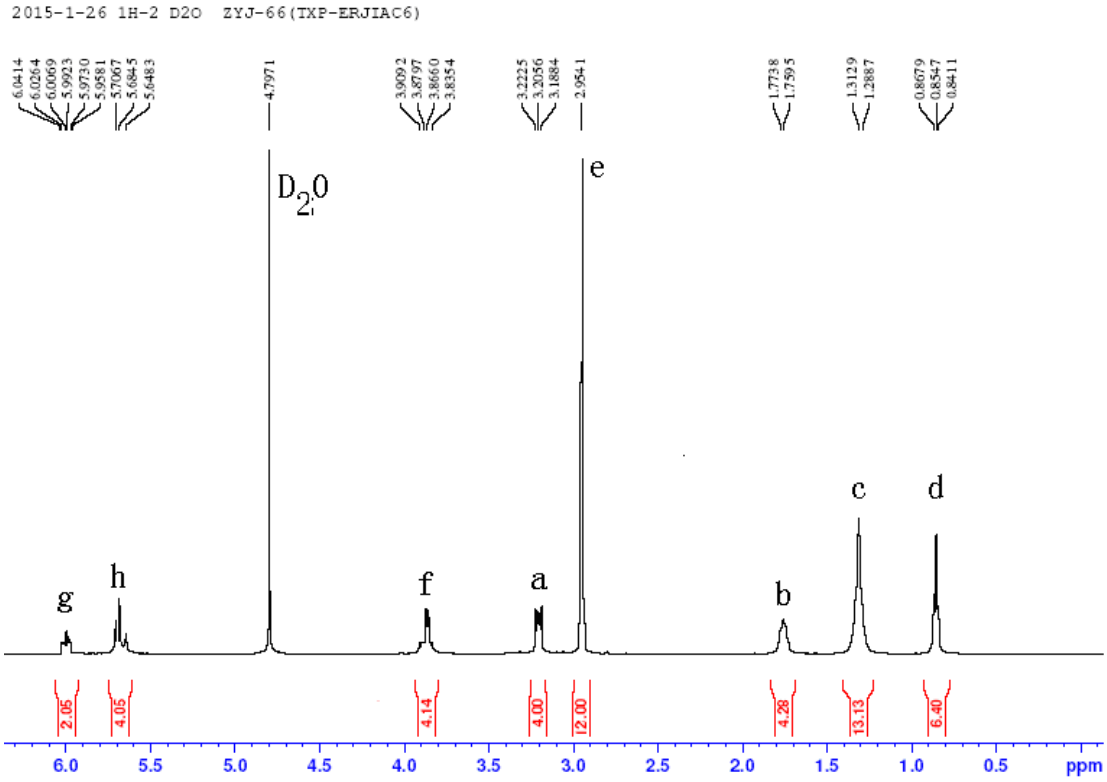


图 4-3 季铵盐 C6 的核磁图谱

季铵盐 C6 的结构式为：

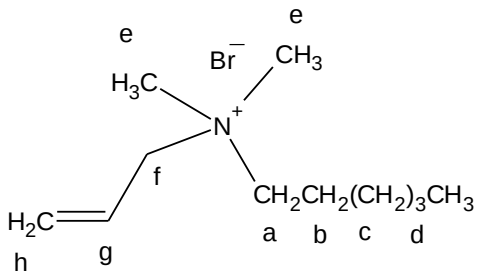


表 4-3　季铵盐 C6 的核磁图谱分析

出峰位置	氢原子数量及基团	特征峰	峰面积
0.84～0.87	3H，CH_3	d	A=6.40
1.29～1.31	6H，CH_2	c	A=13.13
1.71～1.78	2H，CH_2	b	A=4.28
2.95	6H，NCH_3	e	A=12.00
3.18～3.22	2H，NCH_2	a	A=4.00
3.84～3.91	2H，NCH_2	f	A=4.17
4.79	2H，$=CH_2$	h	A=4.01
5.64～5.70	1H，=CH	g	A=2.02

4.2.2 季铵盐 C8 核磁图谱解析

为便于比较，将 ^{1}HNMR 谱主要解析数据列于表 4-4。

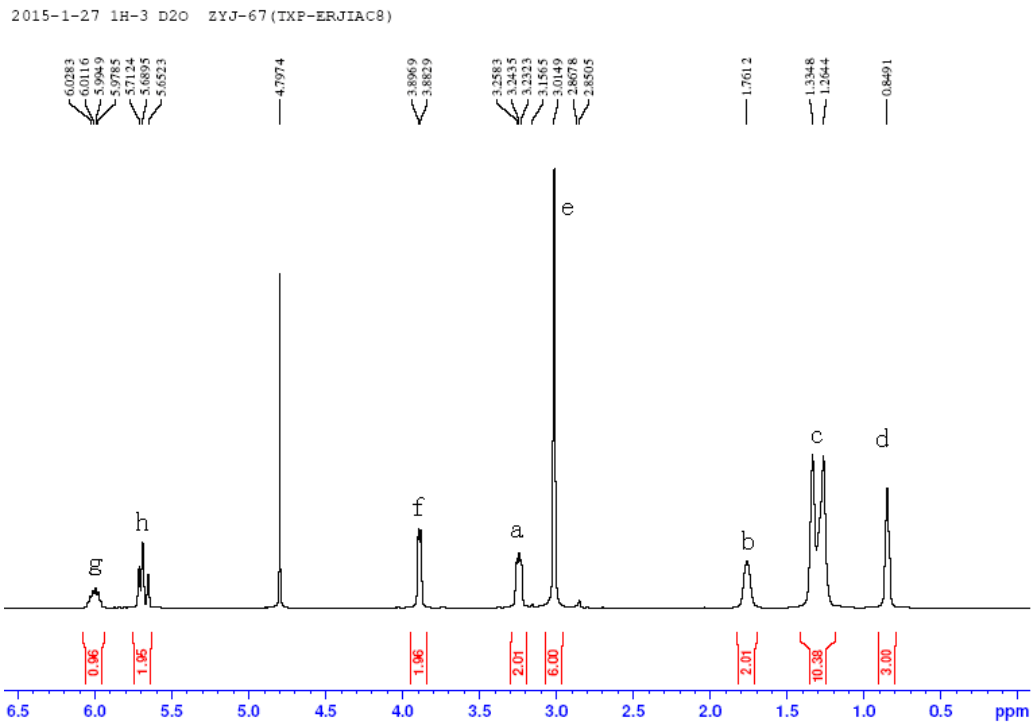


图 4-4 季铵盐 C8 的核磁图谱

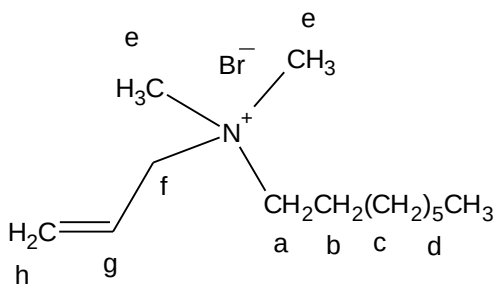
季铵盐 C8 的结构为： 

表 4-4　季铵盐 C8 的核磁图谱分析

出峰位置	氢原子数量及基团	特征峰	峰面积
0.85	3H，CH_3	d	A=3.00
1.26～1.33	10H，CH_2	c	A=10.38
1.76	2H，CH_2	b	A=2.01
3.01	6H，NCH_3	e	A=6.00
3.23～3.24	2H，NCH_2	a	A=2.01
3.88～3.90	2H，NCH_2	f	A=1.96
5.65～5.71	2H，$=CH_2$	h	A=1.95
5.98～6.03	1H，=CH	g	A=0.96

比较图 4-3 和图 4-4 可见，表面活性剂 C6 和 C8 的 ^{1}HNMR 谱图峰位一致。2 条谱线在 3.30～3.40 处都未出现原料 1-溴代直链烷上氢原子的吸收峰；表 4-3 和 4-4 中的 ^{1}HNMR 谱每组峰相对面积（*A*）之比与其在结构式中对应的氢原子数之比相符。

上述红外（IR）及核磁（^{1}HNMR）谱图表征结果表明，所合成的化合物确为季铵盐 C6 和 C8，其提纯方法是可行的。

5 表面性能及絮凝性能测定结果

5.1 表面张力法测定临界胶束浓度的结果

由表面张力（γ）对季铵盐浓度的对数 lgC 作图，从 γ–lgC 曲线的转折点求得季铵盐在纯水溶液中的临界胶束浓度 cmc 和临界胶束浓度下的表面张力 γ_{cmc}，结果见表 5-1。

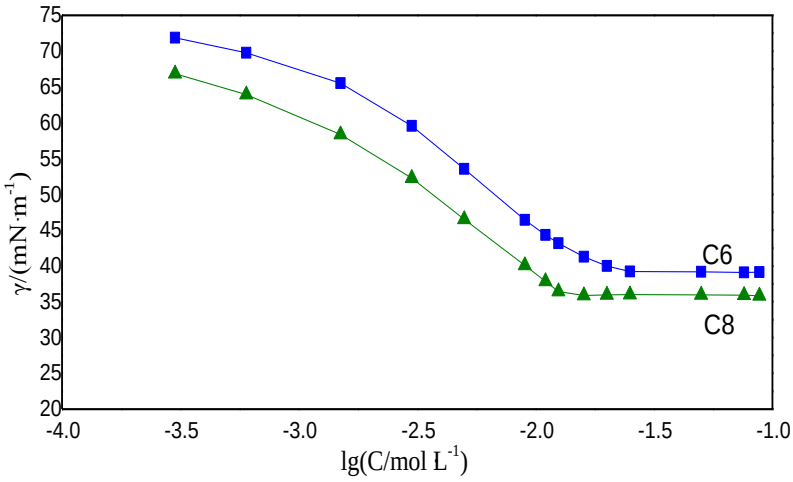


图 5-1 季铵盐 C6，C8 水溶液的 γ -lgC 的曲线

表 5-1 C6、C8、C10 的临界胶束浓度和临界表面张力比较

季铵盐	C6	C8	*C10	1231
（表面张力法）cmc/mmol·L^{-1}	24.5	18.1	12.3	1.6
γ_{cmc}/mN·m^{-1}	39.2	35.9	33.6	40.0

* C10样品由课题组成员提供；1231为十二烷基三甲基溴化铵（分析纯）

由表5-1可知：C6、C8、C10随碳链的加长，其临界胶束浓度cmc减小，这是由于碳链加长，分子疏水性增强，更容易形成胶束，因此，碳链加长，其cmc减小，符合碳链加长、cmc减小的规律。而临界表面张力也以12最地小；与常用的阳离子表面活性剂1231相比，合成的C6、C8、C10降低表面张力的能力较强，而临界胶束浓度相对高些，显示出相当的表面活性。

图 5-1 中 2 条曲线都未出现表面张力先降低后增大的情况，说明样品的纯度较高[18]，证明所采用的提纯方法是可行的。

5.2 电导率法测定临界胶束浓度的结果（κ）

电导率法测定cmc的结果：

由电导率（κ）对季铵盐浓度的对数$\sqrt{C}$作图，从 κ–$\sqrt{C}$曲线的转折点求得季铵盐在纯水溶液中的临界胶束浓度 cmc 和临界胶束浓度下的表面张力 γ_{cmc}。

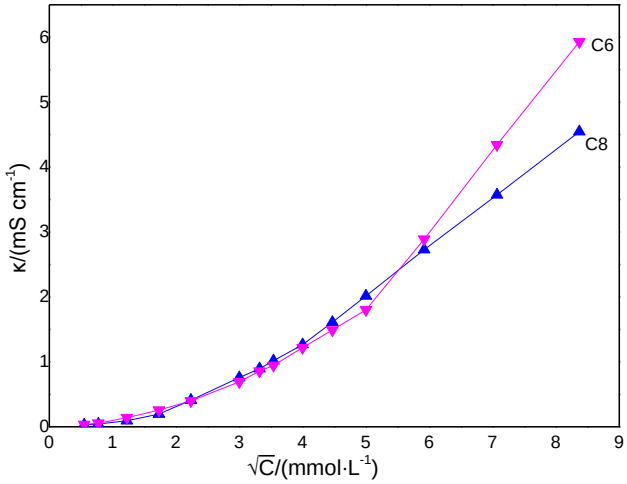


图 5-2 季铵盐 C6，C8 水溶液的 κ-$\sqrt{C}$ 曲线

由图 5-2 可求得 C6 和 C8 的临界胶束浓度分别为 26.3、20.3 mmol/L。测定结果与表面张力法稍有差异。

5.3 krafft点的测定与水溶性

按前述方法测定 Krafft 点，实验结果表明：二个样品在冰盐水浴中降温至-3℃仍溶解为透明溶液，说明季铵盐 C6 和 C8 的 Krafft 点低于 0℃，表明其具有较好的低温水溶性。

5.4 泡沫性能的测定结果分析

泡沫性能测定结果分析见下表5-1

表5-1　C6、C8、C10的泡沫性能比较

季铵盐种类	H_0/mm	H_5/mm	V/%	备注
C6	0	0	0	
C8	8	3	62.5	
*C10	70	35	50	C10 样品由课题组成员提供
*1231	182	168	7.7	分析纯

*H_0：0min 的泡沫高度(mm)；H_5：5min 后的泡沫高度(mm)；

*泡沫消失程度 V/% =（ H_5/H_0）×100

由表 5-1 得知，发泡性能的强弱为 C10＞C8＞C6，烯丙基二甲基季铵盐 C6 无发泡性，（以下简称为季铵盐）。季铵盐 C10 的发泡性最好，季铵盐 C8 次之，但是季铵盐 C8 的发泡性能要好于季铵盐 C6，季铵盐 C8 的稳泡性不是很好。但

与常用阳离子表面活性剂 1231 相比[15]，发泡性能差。

5.6 乳化性能的测定结果分析

按前述方法测定乳化性能，结果表明：烯丙基二甲基烷基（C6、C8、C10）溴化铵的乳化时间分别为 5s、7s、10s。而常用乳化剂 SDS 的时间为 33s，比较得知，乳化能力的强弱为 C10＞C8＞C6，说明烯丙基二甲基烷基溴化铵（C6、C8、C10）随着碳链的加长，疏水性增强[15]，其乳化性能越来越强，但与常用乳化剂比较，烯丙基二甲基季铵盐的乳化性能较差，故烯丙基二甲基烷基溴化铵 C10、C8、C6 不适宜用做乳化剂。

5.6 絮凝性能的测定结果分析

配制若干组不同浓度的季铵盐溶液（C6、C8、C10），分别测定对高岭土和硅藻土的透光率，求得各自的较佳絮凝浓度，以较佳絮凝浓度下的透光率（T）比较絮凝效果，结果如表 5-2。

表 5-2 季铵盐 C6、C8、C10 的絮凝性能比较

季铵盐	高岭土（0.5h）T /%	硅藻土（0.5h）T /%	季铵盐较佳絮凝浓度 /%
空白	1.7	23.4	0
C6	62.1	94.2	0.8
C8	67.5	95.8	0.6
*C10	79.4	97.5	0.5

* C10 样品由课题组成员提供

季铵盐主要是靠其所带正电荷对颗粒负电荷的电中作用来起絮凝作用的[16]。从表 5-2 显见，季铵盐对高岭土的絮凝性能强弱次序为：C10＞C8＞C6。显然，随着碳链的加长，絮凝性能逐渐增强。

结　论

（1）合成烯丙基二甲基己基溴化铵（C6）的较佳条件为：溶剂丙酮 20mL，原料（DMAA：溴代己烷）的摩尔比为 1：1.11，反应温度 50℃，反应时间 48h，收率 84.71%。合成烯丙基二甲基己基溴化铵（C8）的较佳条件为：丙酮 20mL，原料（DMAA：溴代辛烷）的摩尔比为 1：1.11，反应温度 60℃，反应时间 48h，收率 72.19%。

（2）C6 和 C8 的 Krafft 点低于 0℃，并且同实验组二烯丙基甲基季铵盐 C6 和 C8 的 Krafft 点都低于 0℃，表明其都具有很好的低温水溶性。表面张力法测临界胶束浓度结果分别为 24.5mN/m、18.1mN/m；电导率法分别为 26.3mmol/L、20.3mmol/L。临界表面张力为 39.2、35.9mN/m。

（3）本系列产品的发泡性能、乳化性能和絮凝性能强弱次序为：C10＞C8＞C6，但发泡性能和乳化性能都不是很好，但都显示出较强的絮凝能力。

本论文所做工作将为烯丙基二甲基烷基溴化铵（C6、C8）的合成与应用开发研究提供参考。

参考文献

[1]赵晓蕾，张跃军，朱玲玲，等.特征黏度系列化聚二甲基二烯丙基氯化铵的杀菌性能[J]. 应用化学，2009，26（1）：27-30.

[2]胡小明，姚干兵，郝成君，等. 二甲基二烯丙基氯化铵的合成 [J]. 大众科技，2007，8（96）：122-123.

[3]张跃军，余沛芝，贾旭，等. 聚二甲基二烯丙基氯化铵的合成[J]. 精细化工，2007，24（1）：44-54.

[4]Ramon A, Rodaney M. Method for controlling zebra mussels using dialkyldiallyl ammonium polymers[P]. US：5015395, 1991-5-14.

[5]赵文善，张磊，崔元臣，等. 二甲基烯丙基胺/溴代烷烃系列季铵盐的合成与表征[J] .化学研究，2011，（6）：49-51.

[6]赵文善，于丽，严军辉，等. 二甲基烯丙基对甲基苄基氯化铵的合成与表征 [J]. 化学研究，2006，28（7）：44-55，59.

[7]刘立华，肖体乐，吴俊，等. N, N-二烯丙基-N-羰丁氧甲基氯化铵的合成与表征[J]. 精细化工，2009，26（7）：702-710.

[8]刘立华，李 菁，李佳秋，等. 二烯丙基二烷基季铵盐高分子的合成与基础研究进展[J]. 高分子通报，2006，（5）：86-93.

[9]陶贤平. 二烯丙基甲基烷基季铵盐的合成及表征[J]. 精细化工，2014，31（10）：1-6.

[10]张昌辉，谢渝，曹娟，等. 一种季铵盐阳离子表面活性的合成与性质[J] .日用化学工业，2007，37（6）：366-364.

[11]王湘英，朱建林，刘敏，等. N, N-二甲基- N- 丙烯基十六烷基溴化胺在水溶液中胶束化行为的研究[J]. 材料研究与应用，2008，2（2）：134-136.

[12]田铁牛. 有机合成单元过程[M]. 化学工业出版社，2010（二版）

[13]李彦，谢娟，屈撑囤，等. 四苯硼钠返滴定法测定季铵盐研究[J].西安石油大学学报，2009，（4）：63-64.

[14]陈志，冯玉军，王碧清，等. 季铵盐阳离子型双子表面活性剂的合成及其表

面活性[J]. 合成化学，2009，17（1）：74-76.

[15]王琦，习海玲，左言君，等. 泡沫性能评价方法及稳定性影响因素综述[J]. 化学工业与工程技术，2007，28（2）：25-28.

[16]金光勇，何志强，方云，等. 新型伸展型表面活性剂辛基聚氧丙烯（9）聚氧乙烯（6）硫酸酯钠/磺酸钠的合成及其性能[J]. 石油化工，2014，43(3)：310-315.

[17]罗惠萍. 有机化学四谱基础[M]. 化学工业出版社，1988，44-48

[18]陈荣圻. 表面活性剂化学与应用[M]. 纺织工业出版社，1990

致　　谢

大学时光匆匆流逝，三年的学习生活，留一纸毕业论文落完美落幕。这也标志着我即将离开我的母校南通职业大学，心中略有不舍，不过我会永远记住那八个字----我们的校训：厚德远志，格物致知。

首先这篇论文是在我的导师悉心指导下完成的，在此我要感谢我的导师，祝身体健康，桃李天下。

其次我还要感谢团队的合作伙伴骆冬玲和朱腾飞，我们大家一起做实验，互相帮忙，有过苦、有过累、有过欢声笑语，即将毕业分别，在此祝你们学业、事业都有成，大家都有一个锦绣前程。

最后特别感谢我的父母对于我的学业的支持和理解，你们辛勤工作供我读书，要我做一个有知识有素养的人。