



# 南通职业大学

## 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  
工艺优化与性能测定

指导教师： 周君 陶贤平

学生姓名： 朱腾飞

专 业： 生化制药技术

班 级： 制药 121

学 号： 120307154

时 间： 2015 年 3 月

## 南通职业大学 2015 届毕业设计（论文）任务书

|                              |   |               |        |                 |        |
|------------------------------|---|---------------|--------|-----------------|--------|
| 学生姓名                         | 朱腾飞   | 所学专业          | 生化制药技术 | 班 级             | 制药 121 |
| 课题名称                         | 烯丙基二甲基烷基溴化铵的合成工艺优化与性能测定   |               |        |                 |        |
| 工作内容<br>(应完成的设计内容、论文内容)      | 1、文献检索，资料研读、实验方案设计，设备调试及实验准备；<br>2、季铵盐 C10~C12 合成工艺条件的优化；<br>3、探讨产品的提纯方法与提纯溶剂的选择，优化含量的分析方法；<br>4、测临界胶束浓度和表面张力，并为课题组的结构表征及性能测试研究提供足量的 C6~C16 提纯样品；<br>5、实验数据处理；<br>6、撰写论文，进行文献综述，对实验结果进行讨论。                    |               |        |                 |        |
| 工作要求<br>(设计应达到的性能、指标，论文质量要求) | 1、通过实验研究，获得最佳合成工艺条件；<br>2、通过对产品的红外和核磁谱图解析，确认其结构；<br>3、获得样品的临界胶束浓度、表面张力，Krafft 点；<br>4、要求实验数据真实可靠，合成工艺可行；<br>5、论文规范，层次清晰、行文流畅，观点正确，有讨论和理论分析。   |               |        |                 |        |
| 主要参考资料                       | 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<br>2、李丽娟. 化工实验及开发技术[M]. 化学工业出版社, 2011<br>3、陈荣圻. 表面活性剂化学与应用[M]. 纺织工业出版社, 1990<br>4、薛叙明. 精细有机合成技术[M]. 化学工业出版社, 2010<br>5、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) |               |        |                 |        |
| 工作进度要求                       | 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<br>2014 年 9 月 1 日 - 12 月 30 日 实验、数据处理与分析<br>2015 年 1 月 1 日- 3 月 22 日 结构表征，撰写论文、修改论文、定稿；<br>2015 年 3 月 23 日 交论文最终打印稿和电子稿；<br>2015 年 3 月 24 - 3 月 27 日 答辩准备。       |               |        |                 |        |
| 课题组其他成员                      | 骆冬玲，蒋程  |               |        |                 |        |
| 指导教师<br>(签名)                 |   | 教研室主任<br>(签名) |        |                 |        |
| 部门批准<br>(盖章)                 |   | 签发日期          |        | 2014 年 6 月 13 日 |        |

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工艺优化与性能测定

## 摘 要

本文以二甲基烯丙基胺与溴代癸烷、溴代十二烷为原料合成了烯丙基二甲基烷基 (C10~C12) 季铵盐。探讨了原料配比、反应时间、反应温度及溶剂对季铵盐收率的影响, 通过红外光谱和核磁共振谱确定其化学结构。较佳反应条件为: 丙酮作溶剂,  $n(\text{二甲基烯丙基胺}) : n(\text{溴代烷}) = 1 : 1.1$ , 反应温度  $50 \sim 55^\circ\text{C}$ , 反应时间  $48 \sim 54\text{h}$ , 季铵盐收率分别达到  $70.21\%$  和  $60.92\%$ 。季铵盐 C10~C12 的临界胶束浓度 (cmc) 和临界表面张力 ( $\gamma_{\text{cmc}}$ ) 分别为  $12.3$ 、 $4.5\text{mmol/L}$  和  $27.1$ 、 $33.6\text{mN/m}$ ; Krafft 点  $< 0^\circ\text{C}$ , C10 和 C12 具有较强的絮凝能力。

**关键词:** 溴代烷、二甲基烯丙基胺、季铵盐、合成

## ABSTRACT

In this paper, allyldimethylalkyl(C10 ~ C12) ammonium bromide were synthesized by using allyldimethylamine and 1-bromooctadecane as raw materials. The effects of molar ratio of raw materials, reaction time, reaction temperature and solvent type on the yields of quaternary ammonium salts were discussed. The chemical structure of products was characterized by infrared spectrum, nuclear magnetic resonance spectrum. The optimal reaction conditions for the synthesis are: acetone is appropriate solvent, molar ratio of dimethylallylamine to bromoalkane 1: 1.1, reaction temperature 50~55°C, reaction time 48~54h, the yield of the product reaches 70.21% and 60.92%. Critical micelle concentration (cmc) are 12.3 and 4.5 mmol/L. In the meantime, critical surface tension ( $\gamma_{cmc}$ ) are 27.1 and 33.6 mN/m. Krafft point  $< 0^\circ\text{C}$ . C10 and C12 flocculation performance are stronger.

**Key word:** bromoalkane, dimethylallylamine, quaternary ammonium salt, synthesis

# 目 录

|                              |           |
|------------------------------|-----------|
| <b>1 引言</b> .....            | <b>1</b>  |
| <b>2 实验部分</b> .....          | <b>2</b>  |
| 2.1 主要试剂及仪器 .....            | 2         |
| 2.2 主要原料性质 .....             | 3         |
| 2.3 季铵化方法 .....              | 4         |
| 2.4 季铵盐合成 .....              | 4         |
| 2.5 季铵盐产品的含量分析及收率计算 .....    | 5         |
| 2.6 红外及核磁表征方法 .....          | 5         |
| 2.7 Krafft 点的测定方法 .....      | 6         |
| 2.8 临界胶束浓度的测定方法 .....        | 6         |
| 2.9 絮凝性能的测定方法 .....          | 7         |
| <b>3 结果与讨论</b> .....         | <b>7</b>  |
| 3.1 烯丙基二甲基己基溴化铵的合成条件探讨 ..... | 7         |
| 3.2 烯丙基二甲基辛基溴化铵的合成条件探讨 ..... | 8         |
| 3.3 产品提纯及含量测定方法的改进 .....     | 10        |
| <b>4 产品的红外及核磁谱图解析</b> .....  | <b>11</b> |
| 4.1 产品的红外谱图解析 .....          | 11        |
| 4.2 产品的核磁谱图解析 .....          | 12        |
| <b>5 表面性能及絮凝性能测定结果</b> ..... | <b>14</b> |
| 5.1 临界胶束浓度的测定结果 .....        | 14        |
| 5.2 Krafft 点的测定结果 .....      | 16        |
| 5.3 絮凝性能的测定结果 .....          | 16        |
| <b>结    论</b> .....          | <b>17</b> |
| <b>参考文献</b> .....            | <b>18</b> |
| <b>致    谢</b> .....          | <b>19</b> |

## 1 引言

季铵盐具有优异的表面活性，除有杀菌、柔软、乳化 PTC 作用外，还具有絮凝、防腐等功能，广泛用于石油、采矿、纺织、医药、食品、日用化工、新材料、有机合成等领域。烯丙基二烷基季铵盐是一种含有不饱和双键的阳离子型季铵盐有机分子，具有高效无毒、正电荷密度高等优点，此类单体可以聚合生成水溶性的阳离子聚合物，拥有广阔的开发前景，其中二甲基二烯丙基氯化铵及聚合物已被广泛用于水处理、日用化工、纺织印染、石油开采等领域<sup>[1-3]</sup>，国外早已工业化，国内对二甲基二烯丙基氯化铵及聚合物的理论和应用研究很多<sup>[4-5]</sup>。由于季铵氮原子上连接的是甲基，用作絮凝剂时，结构中的甲基对有机污染物的亲和力不强，去除有机污染物的能力差，其应用范围受到限制和使用效果不够理想；作为杀菌剂时，由于甲基短，没有适宜的脂水分布系数，与微生物细胞的作用弱，杀菌力不强。为了有效调节烯丙基型季铵盐单体的亲水、亲脂平衡，进一步拓展其应用性能，国内外陆续开展了新型烯丙基季铵盐单体及其聚合物的研究，将季铵盐结构中 N 原子所连的甲基或烯丙基进行亲脂修饰是值得探索的设想之一。目前，改变 N 原子所连甲基开发新型烯丙基季铵盐的研究已有相关报道<sup>[6-7]</sup>，但将季铵盐结构中 N 原子所连的烯丙基进行亲脂修饰则鲜见报道，尤其对合成工艺、表面活性、发泡性、乳化性、絮凝性等缺乏系统的研究，给这些化合物的后续开发与应用拓展带来影响。张昌辉等<sup>[8]</sup>将以氯丙烯和 N, N-二甲基十二烷基胺为原料，合成了烯丙基二甲基十二烷基氯化铵，对产物结构进行了红外和元素分析表征，并测定了表面性能。

本文参考文献[9]的合成路线，对季铵盐结构中 N 原子所连的烯丙基进行亲油修饰，以工业级二甲基烯丙基胺（DMAA）和不同碳链长度的 1-溴代直链烷为主要原料，分别合成了烯丙基二甲基癸基溴化铵（C10）和烯丙基二甲基十二烷基溴化铵（C12）。基于文献条件，采用单因素实验法考察了反应温度、时间、原料配比及溶剂类型对产物收率的影响，拟获得烯丙基二甲基烷基（C10~C12）溴化铵单体的较佳合成条件；通过 IR、<sup>1</sup>HNMR 对产物结构进行表征，测定其表面性能和絮凝性能。实验工作将为下一步该系列单体与相应聚合物的合成及应用研究提供参考。

## 2 实验部分

### 2.1 主要试剂及仪器

表 2-1 实验试剂

| 名称           | 级别                 | 厂家            |
|--------------|--------------------|---------------|
| N, N-二甲基烯丙基铵 | 工业级（含量 $\geq$ 99%） | 山东邹平铭兴有限公司    |
| 溴代正葵烷        | 工业级（含量 $\geq$ 99%） | 盐城龙升精细化工有限公司  |
| 溴代正十二烷       | 工业级（含量 $\geq$ 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                | 广州市莱润实验仪器有限公司 |
| 乙醚           | 工业级                | 国药集团化学试剂有限公司  |
| 丙酮           | 分析纯                | 上海聚泰特种试剂有限公司  |
| 四苯硼钠         | 分析纯                | 国药集团化学试剂有限公司  |
| 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                 | 自制            |

表 2-2 玻璃仪器一览表

| 名称       | 规格               | 数量  |
|----------|------------------|-----|
| 球型冷凝管    | 24 口             | 1   |
| 直型冷凝管    | 24 口             | 1   |
| 玻璃水浴杯    | 1000mL           | 2   |
| 加长单口平底烧瓶 | 100mL24 口（定做）    | 2   |
| 具塞锥形瓶    | 250mL/24 口       | 2   |
| 烧杯       | 50、100、250、500mL | 各 1 |
| 分液漏斗     | 125mL            | 1   |
| 量筒       | 10、50mL          | 各 1 |
| 样品瓶      | 50mL             | 15  |
| 培养皿      | $\phi$ 60        | 2   |

|      |             |    |
|------|-------------|----|
| 容量瓶  | 25、100mL    | 12 |
| 布氏漏斗 | 配 500mL 抽滤瓶 | 1  |

表 2-3 设备一览表

| 名称                | 厂家             |
|-------------------|----------------|
| HJ-3 数频恒温磁力搅拌器    | 国华电器有限公司       |
| PDS-11A 型电导率仪     | 上海中大分析仪器厂      |
| BZY-2 型全自动表面张力仪   | 上海衡平仪器仪表厂      |
| 旋转蒸发器 RE-2000     | 上海亚荣生化仪器厂      |
| SHB-III 循环水式多用真空泵 | 郑州长城科工贸有限公司    |
| 数显恒温水浴锅 HH-2      | 国华电器有限公司       |
| HK-2A 超级恒温水槽      | 南京大学应用物理研究所    |
| HJ-3 控温磁力搅拌器      | 江苏金坛市金城国胜实验仪器厂 |
| 722N 可见分光光度计      | 福州精科仪表有限公司     |
| 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   |

## 2.2 主要原料性质

### 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, 易燃, 无色透明液体。相对密度 0.789, 沸点  $62^\circ\text{C}$ , 溶于乙醇和醚类。

### 丙酮（acetone）

CAS 号 67-64-1, 分子式  $C_3H_6O$ , 分子量 58.08, 无水透明流动液体, 有芳香气味, 极易挥发。相对密度 0.80, 沸点  $56.5^\circ\text{C}$ , 闪点  $-20^\circ\text{C}$ , 易燃。

### 乙醚（Ether）

分子式  $C_4H_{10}O$ , 分子量 74.12, 无水透明液体, 有特殊刺激气味, 极易挥发溶于低碳醇、苯、氯仿、石油醚和油类, 微溶于水。相对密度 0.7134, 沸点  $34.6^\circ\text{C}$ , 闪点（闭杯） $-45^\circ\text{C}$ 。易燃、低毒。

### 溴代正癸烷（1-Bromodecane）



CAS:112-29-8, 溴代癸烷, 1-溴癸烷。分子式  $C_{10}H_{21}Br$ , 分子量 221.18, 熔点  $-29.6^{\circ}C$ , 相对密度 1.069, 无色液体。不溶于水、溶于乙醇、乙醚等有机溶剂, 有刺激性。

溴代正十二烷 (1-Bromododecane)

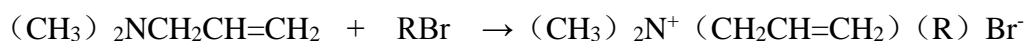
CAS: 143-15-7, 1-溴十二烷。分子式  $CH_3(CH_2)_{11}Br$ , 分子量 249.23, 熔点  $-10^{\circ}C$ , 相对密度 1.04, 无色液体。不溶于水、溶于乙醇、乙醚等有机溶剂, 有刺激性。

## 2.3 季铵化方法

合成二甲基烯丙基季铵盐是用原料二甲基烯丙基胺和溴代烷, 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, 最终生成二甲基烯丙基季铵盐。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, 反应溶剂种类等, 所以采用改变单一变量, 其他条件不变的方式, 研究各因素对季铵盐产品收率的影响。

## 2.4 季铵盐的合成

### 2.4.1 反应式



式中:  $RBr$  为 1-溴癸烷, 1-溴十二烷, 分别对应的产物季铵盐记为 C10 和 C12。

二甲基烯丙基与溴代烷发生亲核取代反应<sup>[10]</sup>, 溴代烷的碳链接到 N 上, 得到季铵盐, 反应需要加入合适的溶剂。

### 2.4.2 合成步骤

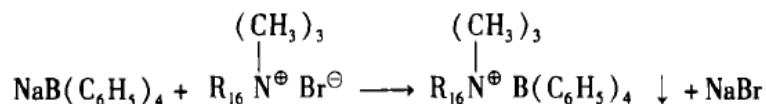
按  $n(\text{胺}): n(\text{溴代烷}) = 1: 1.1$  的比例, 在长平底烧瓶中称量  $0.055\text{mol}$  ( $6.12\text{g}$ ) 二甲基烯丙基胺、 $0.061\text{mol}$  的 1-溴代烷 (1-溴癸烷  $9.72\text{g}$  或 1-溴十二烷  $10.96\text{g}$ ), 加入溶剂  $20\text{mL}$ , 加入搅拌转子。把预先调好温度的水加入大烧杯中, 把恒温磁力搅拌器上的温度计插入大烧杯, 控制好温度和转速, 到反应时间后停止加热, 关磁力搅拌器, 粗产物倒入单口圆底烧瓶中, 在旋转蒸发器上蒸溶剂, 控制温度  $> 55^{\circ}C$ , 然后用乙醚洗四次, 蒸馏、干燥得季铵盐产品。称重、含量分析、计算反应收率。进一步用乙醚提纯后进行红外、核磁及性能测定。

## 2.5 季铵盐产品的含量分析及收率计算

### 2.5.1 季铵盐产品的含量分析

季铵盐阳离子能与四苯硼钠发生沉淀反应，通过季铵盐阳离子与四苯硼钠的沉淀反应来定性定量鉴定季铵盐阳离子。

反应原理：



测定步骤<sup>[11]</sup>：准确称取（以0.0021mol计）的烯丙基二甲基烷基溴化铵（C10或C12），用酸性水溶液25mL溶解（若不溶可以温热）；准确称取0.7529 g（0.0022mol）四苯硼钠，用酸性水溶液25mL溶解；将两者边混合边搅拌，立即产生白色沉淀，抽滤（若难抽滤可在70~90℃加热以加速沉淀），用蒸馏水洗涤，抽滤，105℃烘至恒重，由此计算烯丙基二甲基烷基溴化铵（C10和C12）的含量以及收率。

$$\text{季铵盐含量}/\% = \frac{W'}{W} \times \frac{M}{M + 239.32} \times 100$$

式中：W 为试样质量，g；W' 为沉淀质量，g；M 为季铵盐相对分子质量，g；239.32 是四苯硼钠分子量与溴化钠分子量之差。

### 2.5.5 季铵盐收率的计算

$$\begin{aligned} \text{季铵盐收率}/\% &= [(\text{实际产品质量} \times \text{季铵盐含量}) \div \text{理论产品质量}] \times 100 \\ \text{理论产品质量} &= \text{产物相对分子质量} \times \text{投料的摩尔数} \end{aligned}$$

## 2.6 红外（IR）及核磁（<sup>1</sup>HNMR）表征方法

红外光谱测定采用 KBr 压片。

核磁共振波谱图可以直接提供样品中某一特定原子的各种化学状态或物理状态，并可得到它们各自的定量数据，谱带下的面积直接与提供这种面积的原子核数量成正比。本系列产品的氢核磁共振波谱委托南京理工大学帮助测定。

## 2.7 kraftt 点的测定

离子型表面活性剂在水中的溶解度随温度的变化增大，当温度升至某一点时，溶解度急剧升高，该温度就称为 kraftt 点，也称临界溶解温度，具有 kraftt

点是离子型表面活性剂的特征，当温度高于 Krafft 点时，表面活性剂才能发挥更大的作用。对同系物而言，具有碳链越长 Krafft 点越高的规律，据此可以比较离子型表面活性剂的亲水和疏水性的大小。

Krafft点的测定方法<sup>[10]</sup>：准确称取0.250g的季铵盐C10（或C12），用25mL容量瓶配制成1%(w)的水溶液，移取5mL于试管中，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，此时温度即为对应季铵盐的Krafft点。重复测三次，取平均值。若降温至-3℃冰盐水浴中仍是透明液，说明该样品的Krafft点低于0℃。

## 2.8 临界胶束浓度（cmc）的测定

### 2.8.1 临界胶束浓度和表面活性剂的定义

表面活性剂分子在溶剂中形成胶束的最低浓度称临界胶束浓度（cmc）。表面活性剂，是指加入少量就能显著降低水溶液的表面张力，使界面状态发生明显变化的物质，表面活性剂分子具有亲水和亲油基团，在溶液的表面能定向排列，本实验合成的季铵盐具有表面活性剂的特性。

### 2.8.2 表面张力法测定 cmc

表面张力测定法适合于离子型和非离子表面活性剂 cmc 的测定。在表面活性剂浓度较低时，随着浓度的增加，溶液的表面张力急剧下降，当到达临界胶束浓度时，表面张力的下降则很缓慢或停止。

测定方法<sup>[12]</sup>：用 250mL 容量瓶将合成的季铵盐 C10 和 C12 分别配成浓度为 50mmol/L 的水溶液，再将其稀释成一系列低浓度试样，用表面张力仪测定试样的表面张力（ $\gamma$ ）。以表面张力对表面活性剂浓度的对数作图，曲线转折点相对应的浓度即为 cmc。

#### 2.8.2.2 电导率法测定 cmc

同上方法配制一系列溶液，用电导率测定其电导率，将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，该点的浓度即为临界胶束浓度 cmc。

## 2.9 絮凝性能的测定

参考文献[10]的方法，在 50mL 容量瓶内分别配制季铵盐（C10 或 C12）质量分数 0.01~0.8%(w)的一系列水溶液，加入 1.5g 高岭土或膨润土，于 200r/min

下在 25℃搅拌 5min，得 1.5%的悬浊液，将其倒入 50mL 具塞量筒中，静置 0.5h（或更长）后分别取液面下 2cm 处的液体，用可见分光光度计在最大吸收波长下测定透光率（高岭土  $\lambda_{\max}=530\text{nm}$ ，硅藻土约  $\lambda_{\max}=510\text{nm}$ ）。

### 3 实验结果与讨论

#### 3.1 烯丙基二甲基葵基溴化铵（C10）的合成条件探讨

##### 3.1.1 反应温度对收率的影响

根据前期探索性实验的结果，二甲基烯丙基胺取 0.075mol，二甲基烯丙基胺和溴代葵烷反应摩尔比设定为 1: 1.1，反应时间暂定 48h，溶剂为丙酮 20ml。考察改变温度对烯丙基二甲基葵基季铵盐（C10）收率的影响，结果见表 3-1。

表 3-1 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    | 13.37   | 90.25 | 12.07 | 52.58 | 淡黄色蜡状固体 |
| 50    | 15.90   | 91.01 | 14.47 | 63.04 | 淡黄色蜡状固体 |
| 55    | 17.27   | 92.86 | 16.04 | 70.71 | 淡黄色蜡状固体 |
| 60    | 17.37   | 91.08 | 15.82 | 68.92 | 黄棕色粘稠状  |

随着季铵化反应温度的，收率提高，温度在 55℃时收率最高，温度再升高则收率呈下降趋势，且产品颜色加深，所以，季铵盐 C10 的较佳反应温度为 55℃。

##### 3.1.2 反应时间对产品收率的影响

季铵化反应条件：取反应温度 55℃，其他条件同上，考察改变反应时间对季铵盐 C10 收率的影响，见表 3-2。

表 3-2 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    |
|-------|---------|-------|-------|-------|---------|
| 36    | 14.45   | 92.98 | 13.44 | 59.24 | 淡黄色蜡状固体 |
| 48    | 17.27   | 92.86 | 16.04 | 70.71 | 淡黄色蜡状固体 |
| 60    | 17.54   | 92.75 | 16.27 | 71.45 | 淡黄色蜡状固体 |
| 66    | 17.81   | 91.67 | 16.33 | 72.01 | 黄色蜡状固体  |

由表 3-2 可以看出，随着反应时间的增加，收率逐渐增加，在 48h 时的收率已达 70.71%，时间再延长，收率增加趋于平缓，考虑能量消耗等因素，反应时间

以 48h 为宜。

### 3.1.3 胺溴摩尔比对收率的影响

温度取 55℃，时间 48h，丙酮为溶剂，考察胺溴摩尔比对收率的影响，反应结果如表 3-3 所示。

表 3-3 胺溴摩尔比对收率的影响

| 胺溴摩尔比   | 粗品质量 (g) | 含量 (%) | 净重 (g) | 收率 (%) | 产品外观    |
|---------|----------|--------|--------|--------|---------|
| 1: 1    | 16.60    | 91.05  | 15.11  | 66.63  | 淡黄色粘稠状  |
| 1: 1.11 | 17.27    | 92.86  | 16.04  | 70.71  | 淡黄色蜡状固体 |
| 1: 1.22 | 17.62    | 92.31  | 16.26  | 71.66  | 淡黄色蜡状固体 |

由表 3-3 可见，为节省原料成本，胺溴摩尔比取 1: 1.11 较合适。

### 3.1.4 溶剂对收率的影响

通过上面的实验，已经得出了 C10 的较佳反应时间、反应温度和胺溴摩尔比，为筛选反应溶剂，固定温度 55℃，时间 48h，胺溴摩尔比取 1: 1.11，研究溶剂种类对产品收率的影响，筛选结果见表 3-4。

表 3-4 溶剂对收率的影响

| 溶剂 | 粗品质量 (g) | 含量 (%) | 净重 (g) | 收率 (%) | 产品外观    |
|----|----------|--------|--------|--------|---------|
| 乙醇 | 16.94    | 92.79  | 15.72  | 69.28  | 淡黄色蜡状固体 |
| 乙腈 | 16.19    | 91.07  | 14.74  | 64.98  | 淡黄色粘稠状  |
| 丙酮 | 17.27    | 92.86  | 16.04  | 70.71  | 淡黄色蜡状固体 |

实验选择了三种溶剂进行比较，从上表可以看出，溶剂乙醇和丙酮收率接近，溶剂乙腈的收率较低，乙醇对季铵盐产品的溶解度很大，蒸乙醇不彻底则损失大，而蒸除溶剂乙醇的温度比丙酮高，综合考虑，本系列产品的合成均选择丙酮为反应溶剂。

对上述丙酮为溶剂进行的最佳条件进行重复性实验，收率分别为 70.71%、70.21%、71.86%。

## 3.2 二甲基烯丙基十二烷基溴化铵 (C12) 的合成条件探讨

### 3.2.1 反应温度对收率的影响

参考 C12 的合成方法与结果，二甲基烯丙基胺取 0.075mol，二甲基烯丙基胺和溴代正十二烷反应摩尔比为 1: 1.1，时间暂定 48h，溶剂丙酮 20ml，考察

反应温度对二甲基烯丙基十二烷基溴化铵(C12)收率的影响,实验结果如表 3-5。

表 3-5 反应温度对收率的影响

| 温度 (°C) | 粗品质量 (g) | 含量 (%) | 净重 (g) | 收率 (%) | 产品外观   |
|---------|----------|--------|--------|--------|--------|
| 45      | 12.49    | 91.29  | 11.40  | 45.50  | 白色蜡状固体 |
| 50      | 14.1     | 90.81  | 12.80  | 51.11  | 白色蜡状固体 |
| 55      | 16.73    | 91.24  | 15.26  | 60.92  | 白色蜡状固体 |
| 60      | 15.45    | 91.48  | 14.13  | 56.41  | 白色蜡状固体 |

由上表可以看出,随着温度升高,收率提高,在 55°C 时收率最高 (60.92%), 60°C 时收率有所下降,这可能是低度聚合副反应引起收率下降<sup>[9]</sup>。所以,季铵盐 C12 的较佳反应温度确定为 55°C。

### 3.2.2 反应时间对收率的影响

表 3-6 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     | 15.00    | 91.78  | 13.77  | 54.98  | 白色蜡状固体 |
| 48     | 16.73    | 91.24  | 15.26  | 60.92  | 白色蜡状固体 |
| 54     | 17.61    | 91.55  | 16.12  | 64.35  | 白色蜡状固体 |
| 60     | 17.02    | 92.21  | 15.69  | 62.64  | 黄色蜡状固体 |

由表 3-6 可以看出,收率随反应时间的延长而增大,反应时间 54h 时收率出现最高点 (64.35%),再延长反应时间,收率反而略有下降,所以 54h 是季铵盐 C12 的较佳反应时间。

### 3.2.3 胺溴摩尔比对收率的影响

温度取 55°C,时间 54h,丙酮为溶剂,考察胺溴摩尔比对收率的影响,反应结果如表 3-7 所示。

表 3-7 胺溴摩尔比对收率的影响

| 胺溴摩尔比   | 粗品质量 (g) | 含量 (%) | 净重 (g) | 收率 (%) | 产品外观   |
|---------|----------|--------|--------|--------|--------|
| 1: 1    | 16.49    | 91.35  | 15.06  | 60.87  | 白色蜡状固体 |
| 1: 1.11 | 17.61    | 91.55  | 16.12  | 64.35  | 白色蜡状固体 |
| 1: 1.22 | 16.77    | 91.31  | 15.25  | 65.10  | 白色蜡状固体 |

由表 3-7 可见,胺溴摩尔比增大时,收率提高,但胺溴摩尔比超过 1: 1.11

时收率提高非常有限，为节省原料成本，胺溴摩尔比取 1: 1.11 较合适。

### 3.2.4 溶剂对收率的影响

取上述最佳反应温度 55℃和最佳反应时间 54h 进行反应，考察溶剂种类对产品收率的影响，结果见表 3-8。

表 3-8 溶剂对二甲基烯丙基烷基溴化铵（C12）收率的影响

| 溶剂 | 粗品质量 (g) | 含量 (%) | 净重 (g) | 收率 (%) | 产品外观   |
|----|----------|--------|--------|--------|--------|
| 乙醇 | 16.64    | 91.09  | 15.76  | 62.93  | 白色蜡状固体 |
| 乙腈 | 14.98    | 90.94  | 13.62  | 54.37  | 白色蜡状固体 |
| 丙酮 | 17.61    | 91.55  | 16.12  | 64.35  | 白色蜡状固体 |

从表 3-8 可以看出不同溶剂对产品收率的影响，溶剂丙酮和乙醇收率接近，但乙醇对产品季铵盐溶解度大，蒸除乙醇较丙酮难，因此选择丙酮为溶剂。

## 3.3 产品提纯及含量测定方法的探讨

### 3.3.1 产品提纯方法的探讨

为了获得本系列产品的提纯方法，结合参考文献[9]，进行了原料和产品溶解性实验，原料和产品溶解性实验结果见表 3-9。

表 3-9 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-溴代烷 (Cn=6~14) | —  | ++ | ++ | ++ |
| 季铵盐 (C6~C12)    | +  | ++ | ++ | —  |
| 季铵盐 (C14~C16)   | +  | +  | ++ | —  |

\*以 100mL 溶剂溶解，溶解性 >10g 记+，溶解性 >20g 记++，溶解性 ≤1g 记—。

表 3-9 得知，原料二甲基烯丙基胺溶于水和丙酮等有机溶剂；碳原子数为 Cn=6~14 的直链溴代烷不溶于水，但均能很好的溶于丙酮、乙醇和乙醚；产物 C6~C16 系列季铵盐 C6 和 C8 溶于水以及极性溶剂丙酮和乙醇，不溶于非极性溶剂乙醚。所以，选择丙酮为反应溶剂，用乙醚作为季铵盐提纯的溶剂，进行 4 次萃取提纯 (4×40mL)。

### 3.3.1 产品含量测定方法的改进

参考文献[9]进行测定，发现短碳链的季铵盐混合时悬浮液能很快生成白色沉淀，抽率也快，而 C12~C16 季铵盐混合时沉淀很慢，抽率时间太长。经过数次实验发现，将混合后待抽率的悬浮液在 80℃左右维持 1h 再进行抽率，很快就抽完，问题得到解决。

## 4 产品的红外及核磁谱图解析

### 4.1 产品的红外谱图解析

由于合成的烯丙基二甲基烷基季铵盐 C10 和 C12 在化学结构上接近，其 IR 谱图相似。

季铵盐 C10 的 IR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3424 附近是 O-H 的特征吸收峰<sup>[13]</sup>，说明仍有水存在<sup>[13]</sup>。3134 是=C-H 的伸缩振动吸收峰，2924、2853 是烷基链中 C-H 的伸缩振动吸收峰。1400、1118 是烷基链中 C-H 的弯曲振动吸收峰，574 处为季铵盐 C-N<sup>+</sup>伸缩特征吸收峰，说明发生了预期的季铵化反应。

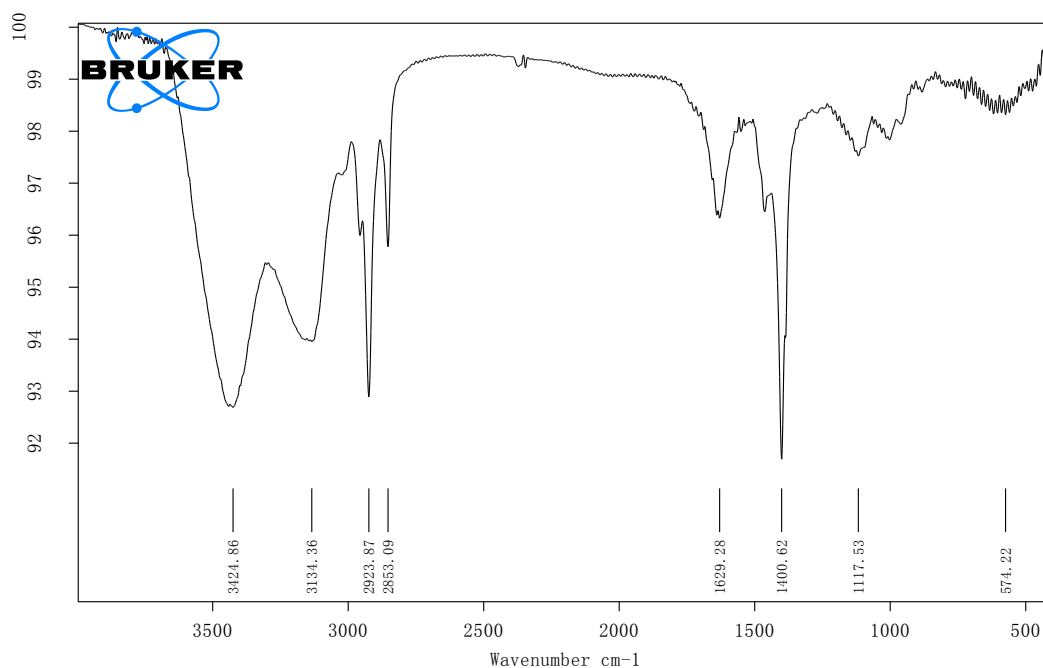


图 4-1 季铵盐 C10 的 IR 谱图



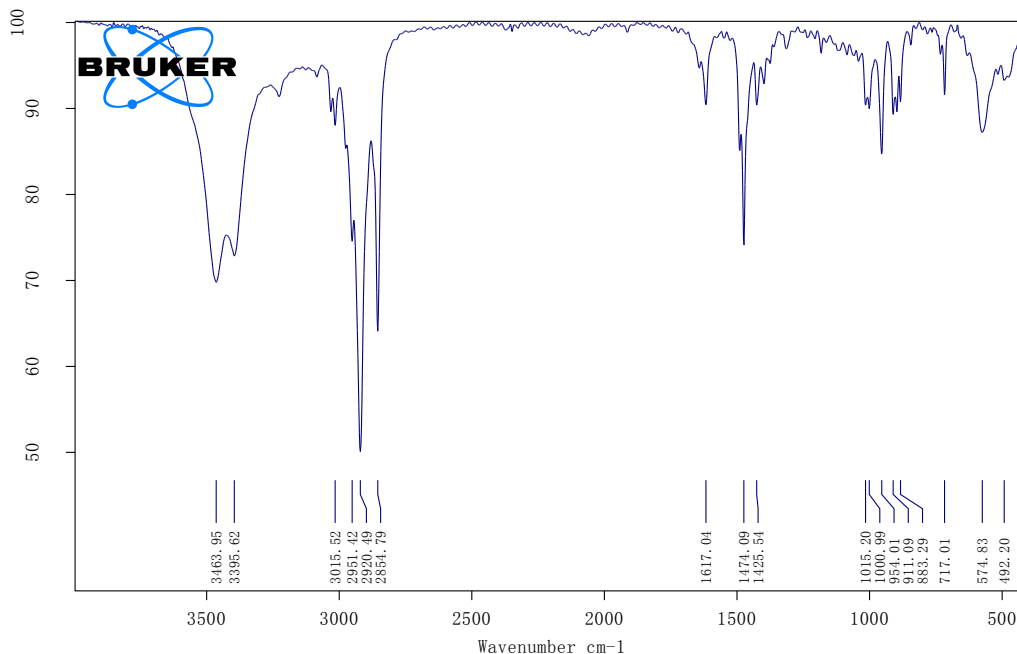


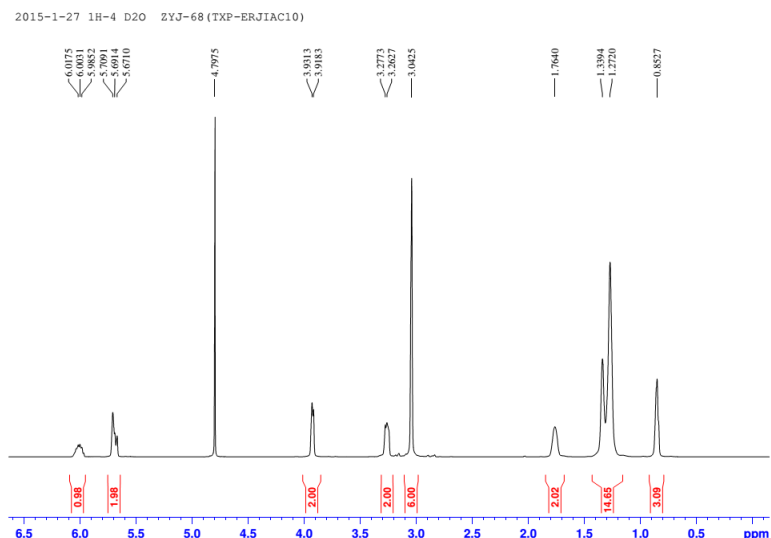
图 4-2 季铵盐 C12 的 IR 谱图

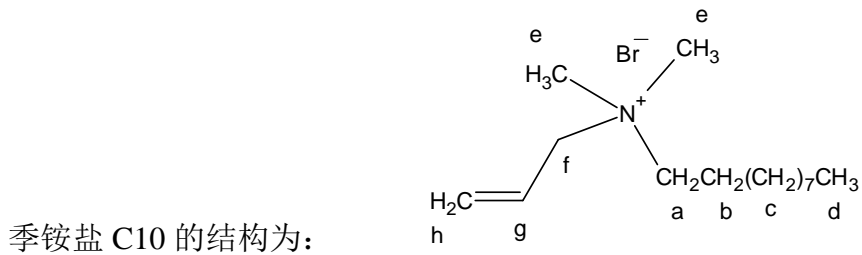
季铵盐 C12 的 IR,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ : 3395~3464 是 O-H 的特征吸收峰, 说明产物中还有水存在。2920、2854 是=C-H 的伸缩振动吸收峰<sup>[13]</sup>, 1474、1425 是烷基链中 C-H 的伸缩振动吸收峰。1051、881 是烷基链中 C-H 的弯曲振动吸收峰, 574 处为季铵盐 C-N 伸缩特征吸收峰, 证明发生了预期的反应。

## 4.2 产品的核磁谱图解析

由于合成的烯丙基二甲基烷基季铵盐 C10 和 C12 在化学结构上接近, 其 IR 谱图和  $^1\text{H NMR}$  相似。

### 4.2.1 季铵盐 C10 的核磁图谱解析

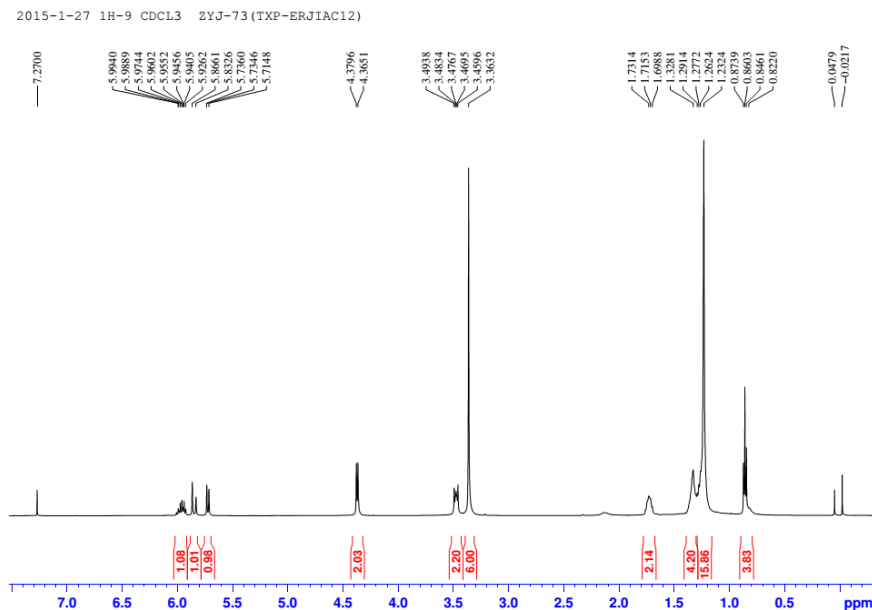
图 4-3 季铵盐 C10 的  $^1\text{H NMR}$  谱图

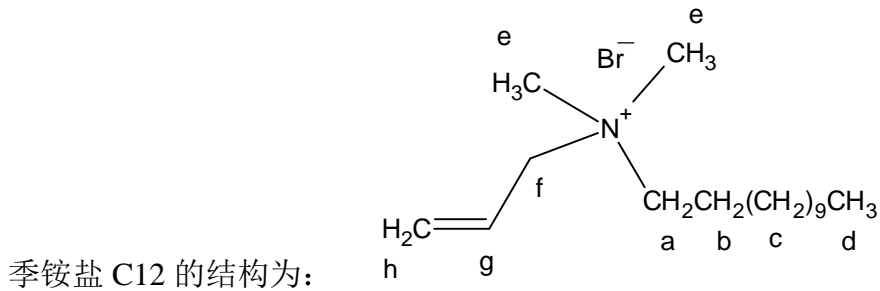
表 4-1 季铵盐 C10 的核磁图谱解析<sup>[13]</sup>

| 出峰位置      | 氢原子数量及基团             | 特征峰 | 峰面积     |
|-----------|----------------------|-----|---------|
| 0.85      | 3H, CH <sub>3</sub>  | d   | A=3.09  |
| 1.27~1.34 | 14H, CH <sub>2</sub> | c   | A=14.65 |
| 1.76      | 2H, CH <sub>2</sub>  | b   | A=2.02  |
| 3.04      | 6H, NCH <sub>3</sub> | e   | A=6.00  |
| 3.26~3.28 | 2H, NCH <sub>2</sub> | a   | A=2.00  |
| 3.92~3.93 | 2H, NCH <sub>2</sub> | f   | A=2.00  |
| 5.67~5.71 | 2H, =CH <sub>2</sub> | h   | A=1.98  |
| 5.99~6.01 | 1H, =CH              | g   | A=0.98  |

峰对应的化学结构氢依次为（从右 0.85 至左 6.0）d、c、b、e、a、f、h、g，出峰与结构完全对应一致。

#### 4.2.2 季铵盐 C12 的核磁图谱解析

图 4-4 季铵盐 C12 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图

表 4-2 季铵盐 C12 的核磁图谱解析<sup>[13]</sup>

| 出峰位置      | 氢原子数量及基团             | 特征峰 | 峰面积     |
|-----------|----------------------|-----|---------|
| 0.82~0.82 | 3H, CH <sub>3</sub>  | d   | A=3.03  |
| 1.23~1.33 | 18H, CH <sub>2</sub> | c   | A=20.06 |
| 1.70~1.73 | 2H, CH <sub>2</sub>  | b   | A=2.14  |
| 3.36      | 6H, NCH <sub>3</sub> | e   | A=6.00  |
| 3.46~3.49 | 2H, NCH <sub>2</sub> | a   | A=2.20  |
| 4.37~4.38 | 2H, NCH <sub>2</sub> | f   | A=2.03  |
| 5.71~5.87 | 2H, =CH <sub>2</sub> | h   | A=1.99  |
| 5.93~5.99 | 1H, =CH              | g   | A=1.08  |

由表 4-1 和 4-2 可见，C10 和 C12 的 <sup>1</sup>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；表中的 <sup>1</sup>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吻合。

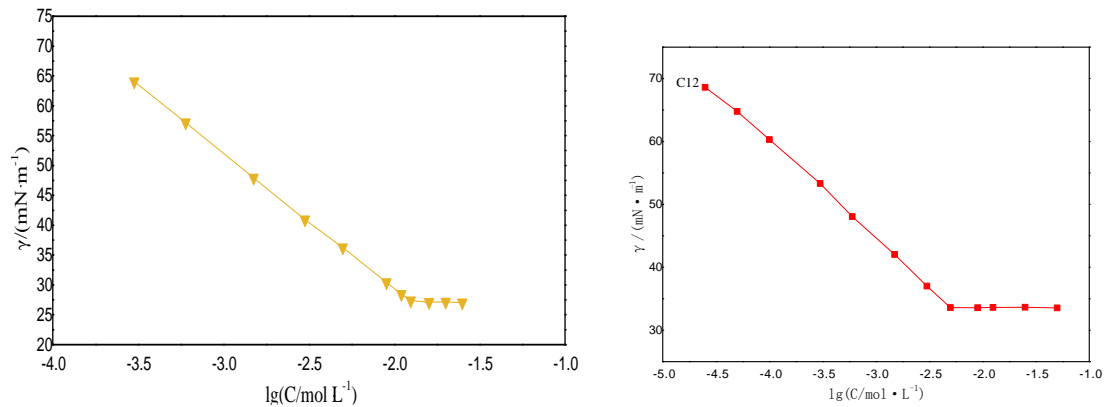
上述红外（IR）以及核磁（<sup>1</sup>HNMR）谱图的表征结果均证明，所合成的化合物确为 C10 和 C12，所用的提纯方法是可行的。

## 5 表面性能及絮凝性能测定结果

### 5.1 临界胶束浓度的结果

#### 5.1.1 表面张力法测定 cmc

由表面张力（ $\gamma$ ）对季铵盐浓度的对数  $\lg C$  作图，从  $\gamma - \lg C$  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  $\gamma_{\text{cmc}}$ 。

图5-1 季铵盐C10, C12水溶液的  $\gamma$ -lgc的曲线

### 5.1.2 电导率法测定cmc

由电导率 ( $\kappa$ ) 对季铵盐浓度的对数  $\sqrt{c}$  作图, 从  $\kappa - \sqrt{c}$  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  $\gamma_{cmc}$ 。

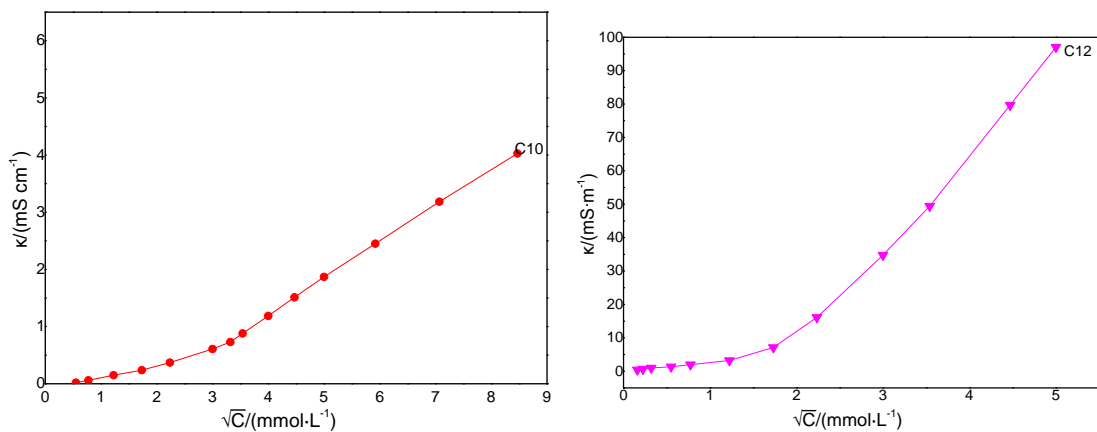
图 5-2 季铵盐 C10, C12 水溶液的  $\kappa$ - $\sqrt{c}$  曲线

表 5-1 季铵盐的临界胶束浓度和临界表面张力测定结果

| 季铵盐                                       | C10  | C12  |
|---|------|------|
| 表面张力法 cmc/mmol L <sup>-1</sup>            | 12.3 | 4.5  |
| 电导率法 cmc/ mmol L <sup>-1</sup>            | 13.0 | 4.3  |
| 临界表面张力 $\gamma$ (cmc)/ mN m <sup>-1</sup> | 33.6 | 27.1 |

由表和图可见: C10-12随链加长, 其cmc减小, 这是由于碳链加长, 疏水性增强, 分子更容易形成胶束, 所以碳链的加长, 其cmc越小。C10和12都显示出较高的表面活性。

## 5.2 Krafft点的测定结果

实验测定得知，季铵盐C10和C12在冰盐浴中缓慢降温到-3℃时仍为透明液体，说明其Krafft点都在0℃以下，表明在低温下仍有较好的水溶解性。

## 5.3 絮凝性能的测定结果

表5-3 季铵盐C10~C12对高岭土的絮凝性能

| 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         |
| C10 | 79.4         | 97.5         | 0.5       |
| C12 | 90.2         | 98.8         | 0.09      |

从表5-3可见，与空白样比较，季铵盐C12和C10对高岭土及硅藻土有较强的絮凝能力，且C12好于C10，说明季铵盐C12和C10有较强的絮凝性能。

## 结 论

(1) 合成烯丙基二甲基癸基溴化铵的较佳条件为：丙酮作溶剂，原料（胺：溴代癸烷）的摩尔比为 1: 1.11，反应温度 50℃，反应时间 48h，收率达 70.21%。  
合成烯丙基二甲基十二烷基溴化铵的较佳条件为：丙酮作溶剂，原料（胺：溴代十二烷）的摩尔比为 1: 1.11，反应温度 55℃，反应时间 54h，收率达 60.92%。

(2) 季铵盐 C10~C12 的临界胶束浓度 (cmc) 和临界表面张力 ( $\gamma_{cmc}$ ) 分别为 12.3、4.5mmol/L 和 27.1、33.6mN/m，Krafft 点  $<0^{\circ}\text{C}$ 。

(3) 季铵盐 C10 和 C12 都具有一定的絮凝能力，可作为絮凝剂用于水处理等。

本合成工艺的研究将为二甲基烯丙基溴化铵聚合物的研发奠定有利基础。

## 参考文献

- [1] 朱仁发, 范广能, 俞汉青. 二甲基二烯丙基氯化铵的合成及结构表征[J]. 安徽大学学报(自然科学版), 2006, 30(1): 71-74
- [2] 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
- [3] 余义开, 张跃军. PDMDAAC共聚改性用反应性单体的合成及表征[J]. 精细化工, 2011, 28(4): 400-405
- [4] 王莉明, 吴师. 二甲基二烯丙基氯化铵共聚季铵盐的合成及性能研究[J]. 浙江大学学报(理学版). 2008(2): 201-204
- [5] 刘立华, 李鑫, 曹菁, 等. 聚二烯丙基甲基苄基氯化铵的合成及粘度行为[J]. 应用化学, 2011, 28(7): 777-784
- [6] 刘立华, 李菁, 李佳秋. 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
- [7] 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, 22(6): 49-51
- [8] 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.
- [9] 陶贤平, 张跃军. 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): 931-936
- [10] 田铁牛. 有机合成单元过程[M]. 化学工业出版社, 2010(二版)
- [11] 李彦, 谢娟, 屈撑圉. 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): 62-64
- [12] 张会念, 候丽雅, 刘雪峰. 乙氧基化氧化胺和磺基甜菜碱的合成与性能研究[J]. 日用化学工业, 2014, (4): 181-185
- [13] 罗惠萍. 有机化学四谱基础[M]. 化学工业出版社, 1988, 44-48
- [14] 李丽娟. 化工实验开发技术[M]. 化学工业出版社, 2011

## 致 谢

在我做毕业论文的每个阶段，从选题到、查阅资料、实验方案设计、论文提纲的确定到后期论文的修改等各个环节中，我的指导老师都给予了我悉心的指导。这几个月以来，指导老师不仅在学业上给我以精心指导，同时还在思想给我以无微不至的关怀，在此谨向各位指导老师致以诚挚的谢意和崇高的敬意。

同时，本毕业论文的写作也得到了课题组蒋程、骆冬玲等同学的大力协作和帮助。感谢在整个毕业论文期间和我密切合作的同学以及曾经在各个方面给予过我帮助的伙伴们，最后，再一次真诚地向帮助过我的老师和同学表示感谢！