



南通职业大学

毕业论文（设计）

类 型:	<input type="checkbox"/> 毕业设计说明书 <input checked="" type="checkbox"/> 毕业论文
题 目:	烯丙基二甲基烷基溴化铵表面活性剂的合成与性能
指导教师:	陶贤平 马志军
学生姓名:	骆冬玲
专 业:	生化制药技术
班 级:	制药 121
学 号:	120307118
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	骆冬玲	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表面活性剂的合成与性能				
工作内容 (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； 2、完成 C14~C16 合成工艺条件的优化； 3、C12~C16 系列季铵盐的红外、氢谱分析，表面活性测试，结构与性能的关系探讨； 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。				
工作要求 (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； 2、对产品进行红外和核磁谱图表征； 3、获性能测试，得样品的临界胶束浓度、表面张力值和 Krafft 点，进行 C12~C16 系列季铵盐的发泡、乳化和絮凝能力的纵向比较，探讨规律； 4、要求实验数据真实可靠，合成工艺可行； 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 2、马虹. 化学实验技术[M]. 化学工业出版社, 2002 3、陈荣圻. 表面活性剂化学与应用[M]. 纺织工业出版社, 1990 4、薛叙明. 精细有机合成技术[M]. 化学工业出版社, 2010 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) 6、罗惠萍. 有机化学四谱基础[M]. 化学工业出版社, 1988				
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 2014 年 9 月 1 日 - 12 月 30 日 实验、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。				
课题组其他成员	蒋程，朱腾飞				
指导教师 (签名)		教研室主任 (签名)			
部门批准 (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表面活性剂的合成与性能

摘 要

本文以不同的 1-溴代直链烷和二基甲烯丙基胺 (ADMA) 为原料, 合成了烯丙基二甲基十四烷基溴化铵 (C14) 和烯丙基二甲基十六烷基溴化铵 (C16) 两种季铵盐单体。考察了反应温度、时间、原料摩尔比以及溶剂种类对产品收率的影响。实验结果表明, 丙酮为合适溶剂, 较佳反应时间 60h, 反应温度 55℃~65℃, ADMA 与 1-溴代烷的摩尔比为 1: 1.1, C14 和 C16 收率分别为 73.84% 和 69.40%, IR 和 ¹HNMR 图谱表明产物具有预期结构; 临界胶束浓度分别为 1.7 mmol · L⁻¹、0.55 mmol · L⁻¹, 临界表面张力分别为 30.5 mN · m⁻¹、33.5 mN · m⁻¹; C14 的 Krafft < 0℃, C16 的 Krafft 点为 8℃; 发泡能力、乳化能力及对高岭土絮凝能力的强弱次序为 C16 > C14 > C12, 所做工作为该季铵盐表面活性剂的制备及应用研究提供了基础。

关键词: 烯丙基二甲基烷基溴化铵、溴代烷、表面活性剂、合成、性能

ABSTRACT

In this paper, two kinds of different quaternary ammonium salts monomers of the allyldimethylhexadecylammonium bromide(C14) and allyldimethylhexadecylammonium bromide(C16) were synthesized by using allyldimethylamine and 1-bromide straight chain alkanes as raw materials. And the effects of such processing conditions as solvent type on product yields, reaction time, reaction temperature, molar raw materials were meanwhile researched. The results show that the solvent of acetone was appropriate, and that the optimum reaction time was 60h, reaction temperature was 55°C and 65°C, molar ratio of ADMA to bromoalkane was 1: 1.1. Under such optimum conditions, the yields of C14 and C16 were 73.84% and 69.40% respectively. The IR and ¹HNMR showed that the product has the expected structure. The surface tension were 30.5mN m⁻¹ and 23.5mN m⁻¹, and The critical micelle concentration were 1.7mmol L⁻¹ and 0.55mmol L⁻¹. Then C14 krafft point < 0°C, and Krafft point is 8°C. Their foaming ability, and emulsifying ability and flocculation ability of kaolin are in the order of C16>C14>C12. The present work would be foundation for preparation and application of the quaternary ammonium salt surfactants.

Keyword: allyldimethylalkyl ammonium bromide, diallylmethylamine, surfactant, synthesis, performance

目 录

1 引言	1
2 实验部分	1
2.1 主要原料及性质.....	1
2.2 主要试剂及仪器.....	3
2.3 季铵化实验的设计思路.....	4
2.4 烯丙基二甲基烷基季铵盐的合成.....	5
2.5 含量与收率的测定.....	6
2.6 红外 (IR) 及核磁 (HNMR) 表征方法.....	6
2.7 Krafft 点的测定	7
2.8 临界胶束浓度 (cmc) 的测定	7
2.9 发泡性能测定.....	9
2.10 乳化性能测定.....	10
2.11 絮凝性能测定.....	9
3 实验结果与讨论	9
3.1 反应温度对收率的影响.....	9
3.2 反应时间对收率的影响.....	10
3.3 原料摩尔比对收率的影响.....	11
3.4 溶剂对收率的影响.....	11
3.5 C14、C16 的较佳合成条件对比与重复性实验	12
4 产品的红外图谱与核磁谱图解析	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 Krafft 点的测定结果.....	16
5.2 临界胶束浓度及变化规律.....	16
5.3 泡沫性能与结构的比较.....	18
5.4 乳化性能与结构的比较.....	19
5.5 絮凝性能与结构的比较.....	19
结 论	20

参考文献	21
致 谢	23

1 引言

阳离子表面活性剂因高效、低毒且对人体无腐蚀性刺激等因素已成为目前用量最大，应用范围最广的水溶性表面活性剂。长碳链烷基的阳离子季铵盐作为表面活性剂，不仅具有杀菌、柔顺等作用，还具有一定的絮凝、乳化、发泡等性能，在建筑、造纸、纺织、生物制药、废水处理^[1-4]等众多行业中得到广泛应用。

近年来，具有表面活性的高分子化合物应用越来越广，开发可聚合季铵盐类表面活性剂、并对其结构修饰，开拓应用范围和使用效果具有现实意义。二烯丙基二甲基氯化铵（DMDAAC）的合成与性能在国内外已有详细的报道^[5-8]。由于二烯丙基二甲基季铵盐及其聚合物N上所连的均为甲基，其亲水性强而亲油性弱，与某些亲油性物质亲和力差，同时甲基也难以改性，致使其在应用范围上受到一定制约。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结构改性研究，如赵文善、刘立华等将甲基改为苄基或苯基^[9-12]，陶贤平^[13]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。但至今为止，对烯丙基二甲基烷基溴化铵类的合成研究以及性能的研究鲜见报道，如合成工艺、红外图谱与核磁图谱、表面性能、乳化、发泡、絮凝等性能都缺乏系统的研究报道，给这类化合物的开发和后续研究带来了一定的影响。

本文以工业级烯丙基二甲基胺和不同碳链的1-溴代直链烷为反应原料，参考文献^[14]的方法，采用单一因素法考察反应时间、温度、原料配比及溶剂种类对产物收率的影响。合成了烯丙基二甲基十四烷基溴化铵（C14）和烯丙基二甲基十六烷基溴化铵（C16），形成烯丙基二甲基烷基溴化铵系列（C6、C8、C10、C12由其他成员完成），最后通过红外光谱、核磁共振波谱对其结构进行表征，并测定了样品的表面性能、水溶性、絮凝性能等，为下一步烯丙基二甲基烷基溴化铵系列产品的规模化制备与应用研究提供了依据。

2 实验部分

2.1 主要原料及性质

烯丙基二甲基胺（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, 相对密度 0.789, 沸点 $62^{\circ}C$, 溶于乙醇和乙醚。

溴代正十四烷 (1-Bromotetradecane)

CAS 号 112-7-0, 别名肉豆蔻基溴, 结构式 $CH_3(CH_2)_{12}CH_2Br$, 分子式 $C_{14}H_{29}Br$, 分子量 277.28, 无色液体。熔点 $4.5^{\circ}C$, 沸点 $175-178^{\circ}C$ (2.67kPa), 相对密度 1.018, 易溶于丙酮, 苯和氯仿。

溴代正十六烷 (1-Bromohexadecane)

CAS 号 112-82-3, 别名溴代鲸蜡烷, 结构式 $CH_3(CH_2)_{14}CH_2Br$, 分子量 305.35, 低温低熔点结晶, 熔点 $18^{\circ}C$, 沸点 $336^{\circ}C$ (1.33kPa), 相对密度 0.9991, 溶于乙醚、乙醇、不溶于水。

无水乙醇 (ethyl alcohol)

CAS 号 64-17-5, 无色澄清液体, 能与水和氯仿、乙醚等多种有机溶剂混溶, 别名无水酒精, 分子式 C_2H_6O , 分子量 46.07。能与水形成共沸混合物, 共沸点 $78.15^{\circ}C$, 相对密度 0.789, 沸点 $78.5^{\circ}C$ 。

乙腈 (Acetonitrile)

CAS 号 75-05-8, 气味类似于乙醚, 溶解性强, 能溶解多种有机、无机和气体物质。分子式 C_2H_3N , 相对分子量 41.05, 沸点 $80-82^{\circ}C$ 。

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 $56.5^{\circ}C$ 。

乙醚 (Ether)

CAS 号 60-29-7, 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, 溶于乙醇、三氯化碳、石油醚, 微溶于水。相对密度 0.7134, 沸点 $34.6^{\circ}C$, 易燃、低毒。

四苯硼钠 (Tetraphenylboron sodium)

CAS 号 143-66-8, 分子式 $(C_6H_5)_4BNa$, 白色结晶, 可溶于水、乙醇、甲醇和丙酮, 微溶于苯和三氯化碳。

液体石蜡 (mineral oil)

CAS 号 8042-47-5, 无色半透明油状液体, 不溶于水、乙醇, 溶于挥发油,

混溶于多数非挥发性油，对光、热、酸等稳定，长时间接触光和热会慢慢氧化。

十二烷基硫酸钠（Sodium Dodecyl Sulfate, SDS, K12）

CAS 号 2386-59-0，分子式： $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ，分子量：288.38。白色或浅黄色结晶或粉末，易溶于热水，溶于热醇。属于阴离子表面活性剂，具有优异的渗透、洗涤、去污和乳化作用。

2.2 主要试剂及仪器

表 2-1 实验药品

名称	级别	厂家
N, N-二甲基烯丙基铵	工业级（ $\geq 99\%$ ）	山东邹平铭兴有限公司
溴代十四烷	工业级（ $\geq 99\%$ ）	盐城龙升精细化工有限公司
溴代十六烷	工业级（ $\geq 99\%$ ）	盐城龙升精细化工有限公司
十二烷基硫酸钠	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
乙腈	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
乙醚	分析纯	扬州沪宝化学试剂有限公司
四苯硼钠	分析纯	上海展云化工有限公司
丙酮	分析纯	上海聚泰特种试剂有限公司
冰醋酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
液体石蜡	化学纯	江苏强盛功能化学股份有限公司
蒸馏水	自制	实验室自制

表 2-2 玻璃仪器

名称	规格	数量
球型冷凝管	24 口/配皮管	2
玻璃水浴杯	1000mL	2
单口平底烧瓶	24 口	2
锥形瓶	250mL	2
容量瓶	50 mL、100mL	各 10

量筒	30mL、50mL	各 1
比色管	50mL	6
比色皿	5mL	3
移液管	1mL、5mL、10mL、25mL	各 1
烧杯	50 mL、100 mL、250 mL、500mL	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
超级恒温槽	南京大学应用物理研究所
2152 改进型罗氏泡沫仪	上海隆拓仪器厂

2.3 季铵化实验的设计思路

参考文献^[13]，并在前期进行了探索性实验的基础上，考虑采用单因素轮换法安排工艺条件实验。

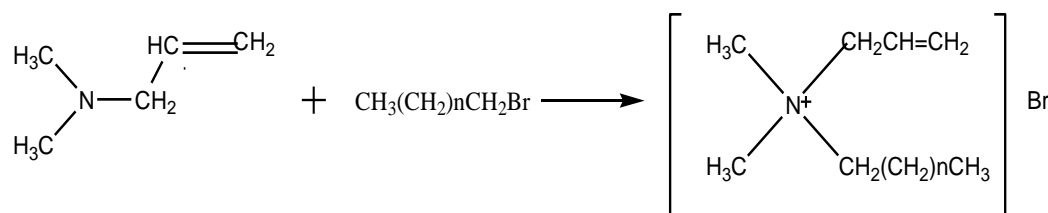
先以丙酮为溶剂，原料胺溴摩尔比暂定为1: 1.1，将实验原料投入长颈圆底烧瓶，置于由恒温磁力搅拌器控温的水浴杯中。由于溴代十四烷、溴代十六烷碳链较长，考虑将反应时间暂定为60h，反应温度每差5℃设1个实验温度点，反应完全后提纯，测含量、计算产物收率，依次方法得出较佳反应温度；再固定较佳反应温度，改变反应时间，得出较佳反应时间；再改变原料投料摩尔比，ADMA不变，减少或者加多溴代烷的投料量，得出较适投料摩尔比；在得出较适温度、

时间、摩尔比情况下，比较溶剂种类对反应收率的影响，筛选乙醇、乙腈等溶剂与丙酮进行对比，最终找出较佳反应溶剂。综上所述可以得出较佳反应条件，并得知在较佳条件下目标产物的收率，重复性实验验证工艺的稳定性。

2.4 烯丙基二甲基烷基季铵盐的合成

2.4.1 合成原理

烯丙基二甲基胺与 1-溴代烷发生反应，使溴代烷的碳链连在 N 上，形成四级铵盐（季铵盐），铵离子中的四个 H 全被烷基取代。化学反应式如下：



当 $n=12$ 为 1-溴代十四烷， $n=14$ 时为 1-溴代十六烷，对应产物为分别为烯丙基二甲基十四烷基溴化铵、烯丙基二甲基十六烷基溴化铵。

2.4.2 合成步骤

将带有 30mL 丙酮溶剂的长颈圆底烧瓶放置于控温型磁力搅拌器的水浴中，投入 0.05mol (4.25g) ADMA 和 0.055mol 溴代烷[n (ADMA): n (溴代烷)=1:1.1]，加 30mL 丙酮，在较佳温度 55℃ (C16 为 65℃) 下反应 60h 完成季铵化，反应毕，蒸除溶剂，得透明粘稠液体（冷却时呈现为白色蜡状固体）。用丙酮与乙醚混合溶液重结晶，去除未反应杂质，在 45℃ 下真空干燥得白色粉状固体。季铵盐 C14 与季铵盐 C16 收率分别为 73.84% 和 69.40%，进一步提纯做结构分析与性能测定。

季铵化反应装置如图 2-1。



图 2-1 季铵化反应装置

2.4.3 季铵盐的重结晶提纯

由于 C14、C16 粗产物冷却后变为白色蜡状固体,通过实验发现乙醚和丙酮混合溶剂效果好,先加入适量的丙酮回流溶解,再加入 50mL 的乙醚,冷却后抽滤,抽滤,重复多次重结晶后样品用于结构表征和性能测定。

2.5 含量与收率的测定

2.5.1 季铵盐含量的测定

原理:通过四苯硼钠与阳离子季铵盐的沉淀反应^[15]来测定季铵盐阳离子。

步骤:精密称取 0.0021mol C14、C16 产物,用 25mL 酸性水溶液将其溶解;准确称取 0.753 g (0.022mol) 四苯硼钠, 25mL 酸性水溶液溶解;将两种溶液混合并快速搅拌,生成白色沉淀,加入 2 至 3 滴 AlCl₃ 溶液絮凝静置 5min,使沉淀物快速凝聚,再利用布氏漏斗抽滤分离,纯水洗涤数次。将沉淀物放置于干燥箱内烘至恒重,并由沉淀计算粗产物中季铵盐的含量,进而求出收率。

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

式中:W 为样品重量, g; W' 为沉淀物重量, g; M 为季铵盐分子量, g; 239.32 为四苯硼钠与溴化钠的分子质量之差。

2.5.5 季铵盐收率的计算

$$\text{季铵盐收率/\%} = \text{实际产品重量} \div \text{理论产品重量} \times 100\%$$

注:实际产物重量=粗产物重量×季铵盐含量;理论产品重量=产物相对分子质量×投料的摩尔数

2.6 红外 (IR) 及核磁 (¹H NMR) 表征方法

2.6.1 红外光谱分析 (IR)

由于合成的 C14 和 C16 为固体粉末状颗粒,且结构相似,采用 KBr 压片法,应用 Tensor 27 spectrometer 型红外光谱仪,对其产品进行表征。

2.6.2 核磁分析 (¹H NMR)

用 NMR—500MHz 型超导核磁共振波谱仪对产物进行 ¹H NMR 谱图表征,溶剂为 D₂O。峰面积之比表示不同环境中各氢原子数目之比。委托南京理工大学进行 ¹H NMR 测定。

2.7 Krafft 点的测定

2.7.1 Krafft 点的含义

Krafft 点是离子型表面活性剂的特征值，它表示应用表面活性剂时的最低温度，当温度高于 Krafft 点时，离子型表面活性剂将最大程度地发挥作用。且同系物的碳链越长，其 Krafft 点越高，因此，Krafft 点可以衡量离子型表面活性剂的亲水、亲油性。

2.7.2 测定方法

参考文献^[16]报道的方法，对 C14、C16 产品分别准确称取 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，室温观察其浑浊程度，若水溶液室温下澄清则放置于低温冰盐水浴槽中缓慢降温并不断振荡，直至试样混浊析出固体；若水溶液室温下为浑浊液体则置于超级恒温槽中缓慢升温，直至溶液变透明。此时温度即为 C14、C16 的 Krafft 点，重复测定 3 次，取平均值。

2.8 临界胶束浓度（cmc）的测定

2.8.1. 电导率测定临界胶束浓度法（cmc 的经典方法）

用 250mL 容量瓶将 C14、C16 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，采用电导率仪测定试样的电导率（ κ ），记录实验数据。由电导率（ κ ）对季铵盐浓度 \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 γ_{cmc} 。

2.8.2. 表面张力测定法（cmc 的标准方法。）

用 250mL 容量瓶将 C14、C16 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，用表面活性剂溶液的基本性质之一表面张力（挂片法）测定试样的表面张力（ γ ），记录实验数据。由表面张力（ γ ）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 γ_{cmc} 。

2.9 发泡性能测定

表面活性剂的泡沫性能包括起泡性和泡沫稳定性。起泡性是指表面活性剂溶液在外界条件作用下产生泡沫的难易程度，即表面活性剂的起泡能；稳定性是指在表面活性剂水溶液产生泡沫之后，泡沫的持久性或者泡沫的“寿命”的长短。

2.9.1 测定原理

参考GB/7462-94的方法^[17]测定C14季铵盐、C16季铵盐水溶液的泡沫性能。用1 L容量瓶配置0.2%(w)的季铵盐水溶液，用罗氏泡沫仪测定50℃下的泡沫高度。

$$A = (h_1/h_0) \times 100\%$$

注：A 为泡沫稳定性； h_0 为泡沫起始高度(mm)； h_1 为 5min 时的泡沫高度(mm)。

2.9.2 实验步骤

配制 0.2%的季铵盐（C12、C14、C16）水溶液 1000mL，置于 40℃左右的超级恒温槽中恒温 45min；打开夹套水阀，使夹套水浴温度稳定在 40℃左右，用蒸馏水冲洗刻度管内壁，再用 0.2% 试液润洗管壁，不得形成泡沫。用 100mL 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，出口位于管壁中央。打开滴液管的活塞，使溶液流下，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。重复上述操作 3 次，每次试验之前洗净器壁，避免影响结果。

泡沫性能测定装置见图2-1。

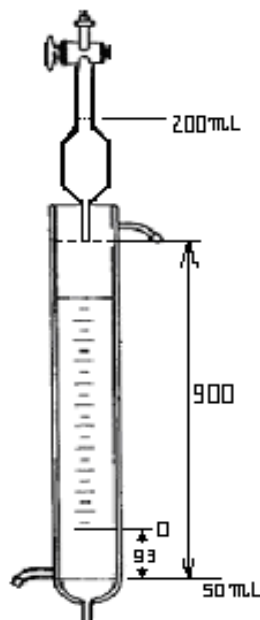


图 2-1 罗氏泡沫测定装置

2.10 乳化性能测定

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。阳离子季铵盐由于乳化性能不强，一般市场上常用的乳化剂多为阴离子表面活性剂，但由于 C12、C14、C16 碳链的增长，乳化性能有所改变。

参考文献^[19]：在 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下，于 10mL 刻度试管中分别加入 4mL 0.2% (w) 的 C12、C14、C16 水溶液和 4mL 液体石蜡，上下剧烈振荡 20 次，然后静置观察，当分离出的水相达 1mL 时，记录时间，时间越长说明该表面活性剂的乳化能力越强。

2.11 絮凝性能测定

2.11.1 絮凝性的定义

絮凝系指溶液中含有悬浮物质，加入絮凝剂使悬浮物絮凝到一起，而絮凝性是指絮凝剂使悬浮物絮凝的能力。一些阳离子表面活性剂在一定的浓度下会表现出一定的絮凝性能，本文对季铵盐 C12、C14、C16 进行测定探讨，分析得出最佳浓度，比较在最佳浓度下的絮凝性能。

2.11.2 实验步骤

用高岭土和硅藻土进行絮凝性能的测定^[18]：在 50mL 比色管内分别配 C12、C14、C16 含量为 0.2%(w)的水溶液，加入 1.5 g 高岭土或硅藻土，在 25°C 搅拌 5min，得 1.5%的悬浊液，将悬浊液倒入 50mL 具塞比色管中，静置 0.5h 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（实验测知高岭土的 $\lambda_{\text{max}}=530\text{nm}$ ，硅藻土 $\lambda_{\text{max}}=510\text{nm}$ ）。

3 实验结果与讨论

3.1 反应温度对收率的影响

在参考文献^[12]进行大量的探究性试验的基础上，合成 C14、C16 的条件暂定为：反应温度为 60h，原料摩尔比 $n(\text{ADMA}) : n(\text{溴代烷}) = 1 : 1.1$ ，溶剂丙酮 30mL，探讨温度对收率的影响，试验结果见表 3-1 和表 3-2。

表 3-1 反应温度对 C14 产品收率的影响

温度 ($^\circ\text{C}$)	粗产品重(g)	含量 (%)	净重 (g)	收率 (%)
50	14.43	87.18	12.58	69.41
55	14.36	92.88	13.38	73.84

60	13.63	89.16	12.15	67.06
65	12.80	91.94	11.77	64.96

表 3-2 反应温度对 C16 产品收率的影响

温度 (°C)	粗产品重(g)	含量 (%)	净重 (g)	收率 (%)
60	12.68	66.39	8.42	43.12
65	17.09	81.81	13.98	71.61
70	16.89	80.33	13.57	69.51

由上表可以得知,季铵盐在低温下收率低,随温度的升高,收率迅速增加,C14 在 55°C 时收率最高,C16 在 65°C 时收率达到最高,继续升温收率反而降低。

3.2 反应时间对收率的影响

取 3.1 中产物收率最高的反应时间为合成产物的确定条件,及 C14、C16 反应温度分别为 55°C 和 65°C,其余条件同上,探讨时间对产物收率的影响,实验结果见表 3-3、表 3-4。

表 3-3 反应时间对 C14 产品收率的影响

时间 (h)	粗产品重 (g)	含量 (%)	净重 (g)	收率 (%)
54	12.50	96.39	12.04	66.45
60	14.36	92.88	13.38	73.84
66	11.57	93.80	10.85	59.88

表 3-4 反应时间对 C16 产品收率的影响

时间 (h)	粗产品重 (g)	含量 (%)	净重 (g)	收率 (%)
48	15.94	69.18	11.03	56.47
54	13.23	93.08	12.32	63.07
60	14.43	87.18	12.58	69.40
66	15.56	81.81	12.73	70.20

由表 3-3 和表 3-4 可得知,随着反应时间的增长,季铵盐的收率会逐渐升高,但达到一定的反应时间后,收率反而降低或者增加幅度较小。C14 在 60h 时收率最高,C16 则在超过 60h 后收率增加幅度趋于平缓。考虑到反应时间延长,生产成本的增加,C14 和 C16 反应时间都取 60h 为宜。

3.3 原料摩尔比对收率的影响

由上可知，合成 C14 的较佳反应温度 55℃，时间 60h；合成 C16 的较佳反应温度 65℃，时间为 60h，现研究原料 ADMA 与溴代烷的摩尔比对产物收率的影响，结果见表 3-5。

表 3-5 原料摩尔比对收率的影响

季铵盐	n (ADMA): n (溴代烷)			
	1: 0.9	1: 1.0	1: 1.1	1: 1.2
C14 的收率/%	68.27	70.98	73.84	74.24
C16 的收率/%	63.39	65.58	69.40	70.16

由表 3-5 可以得知，产物的收率随着溴代烷投料量的增加而逐渐增加，季铵盐 C14 和 C16 均在 ADMA 与溴代烷投料摩尔比大于 1: 1.1 的时收率增大有限，考虑到投料量增加，成本也会增加，最终季铵盐 C14 和 C16 的原料投料比确定为 1: 1.1。

3.4 溶剂对收率的影响

在上述 3.1-3.3 得到的较佳合成条件下，即：C14 反应温度 55℃，反应时间 60h；C16 反应温度 65℃，反应时间 60h，n (ADMA): n (溴代烷) 比为 1: 1.1，比较 30mL 不同的溶剂对产物收率的影响，结果见表 3-6、表 3-7。

表 3-6 溶剂对 C14 收率的影响

溶剂	粗产品重 (g)	含量 (%)	净重 (g)	收率 (%)
无水乙醇	10.06	94.56	9.51	70.48
丙酮	14.36	92.88	13.38	73.84
乙腈	13.24	93.02	12.32	67.80

表 3-7 溶剂对 C16 收率的影响

溶剂	粗产品重 (g)	含量 (%)	净重 (g)	收率 (%)
无水乙醇	12.56	93.95	11.80	65.11
丙酮	14.43	87.18	12.58	69.40
乙腈	12.06	94.17	11.36	62.67

从上表中可以观察到，在极性溶剂乙醇，丙酮，乙腈中，丙酮收率最高，所以选择丙酮作为反应溶剂。

3.5 C14 和 C16 的较佳合成条件对比与重复性实验

表 3-8 C14、C16 的较佳合成条件与重复性实验

季铵盐	反应时间 /h	反应温度 /°C	n (ADMA): n(溴代烷)	溶剂 /mL	反应收率 /%	外观
C14	60	55	1: 1.1	丙酮 (20)	73.84	白色晶体
重复实验	60	55	1: 1.1	丙酮 (20)	74.24	白色晶体
C16	60	65	1: 1.1	丙酮 (20)	69.40	白色晶体
重复实验	60	65	1: 1.1	丙酮 (20)	69.73	白色晶体

4 产品的红外谱图及核磁谱图解析

4.1 产品的红外谱图解析

由于合成的 C14 和 C16 均为白色固体粉末颗粒,用 KBr 压片法对进行 IR 谱图表征,结果如下图所示。

4.1.1 季铵盐 C14 的 IR 谱图解析

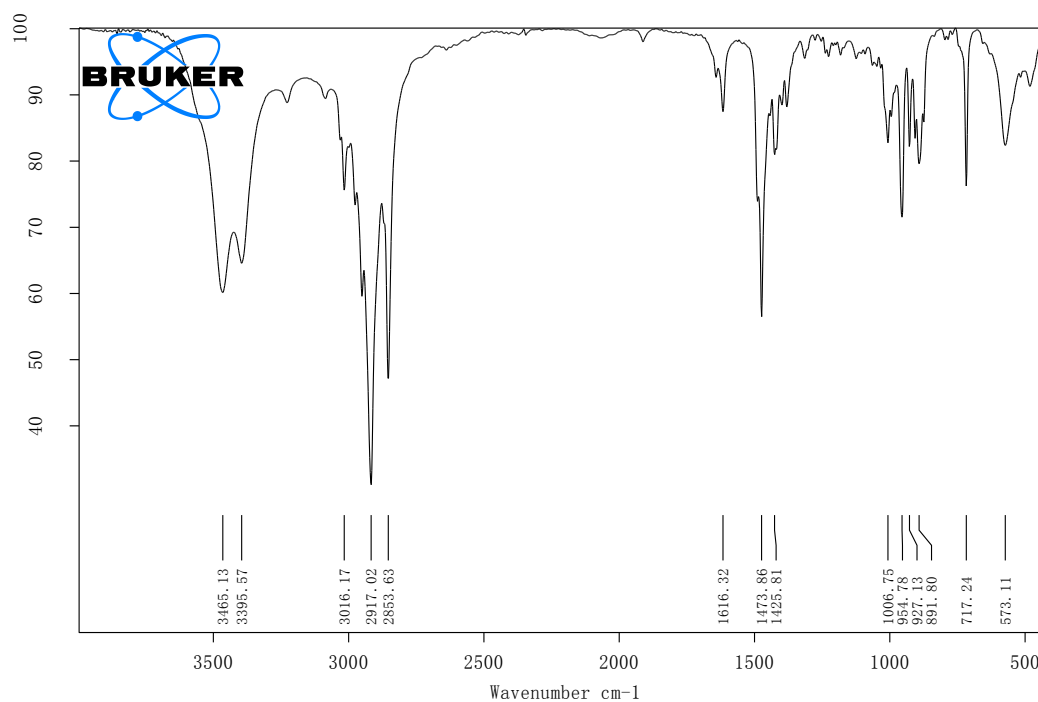


图 4-1 季铵盐 C14 的 IR 图

表 4-1 C14 红外图片分析数据

出峰位置 ν/cm^{-1}	官能团
3400 附近	O-H 的特征吸收峰
3016	=C-H 的伸缩振动吸收峰
2971、2853	烷基链中 C-H 的伸缩振动吸收峰
1616	C=C 的伸缩振动吸收峰
1473、1425	烷基链中 C-H 的弯曲振动吸收峰
1381	季铵盐 C-N ⁺ 伸缩特征吸收峰
1006、954、927、891	RCH=C 的 C-H 面外弯曲振动吸收峰

4.1.2 季铵盐 C16 的 IR 谱图解析

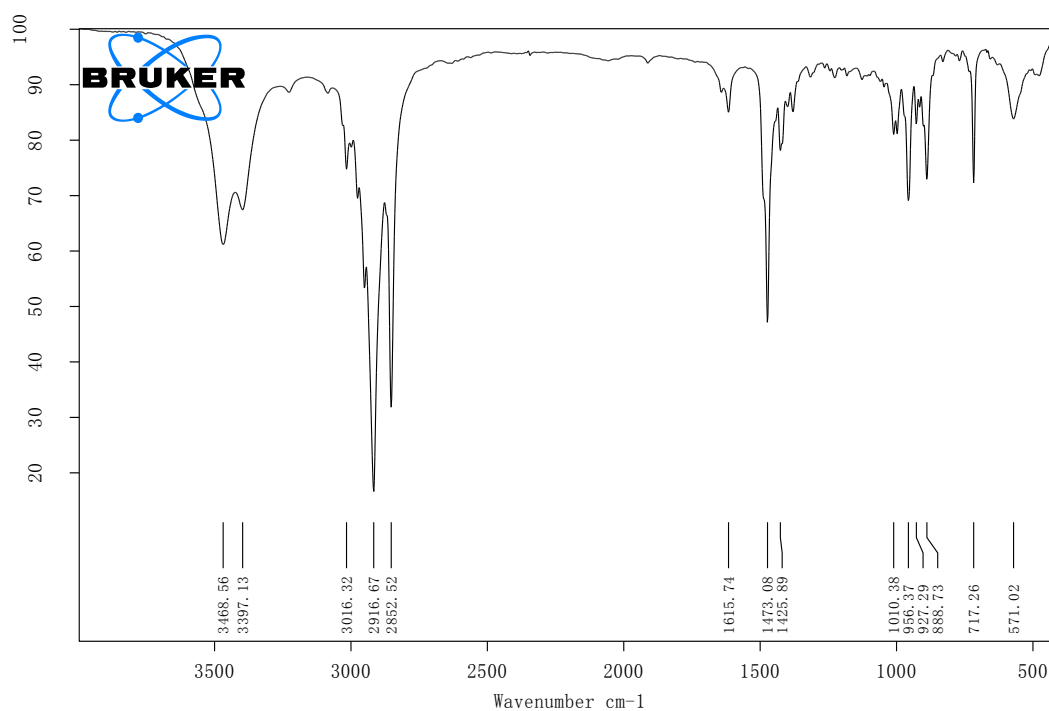


图 4-2 季铵盐 C16 的 IR 图谱

表 4-2 C16 红外图片分析数据

出峰位置 ν/cm^{-1}	官能团
3400 附近	O-H 的特征吸收峰
3016	=C-H 的伸缩振动吸收峰
2916、2852	烷基链中 C-H 的伸缩振动吸收峰
1615	C=C 的伸缩振动吸收峰

1473、1425	烷基链中 C-H 的弯曲振动吸收峰
1381	季铵盐 C-N ⁺ 伸缩特征吸收峰
1010、956、927、898	RCH=C 的 C-H 面外弯曲振动吸收峰

C14、C16 红外图谱均出现了中的 O-H 峰，表明产物中有少量水分，但阳离子季铵盐具有一定的吸水性，在产品取样过程中容易吸潮（溴盐尤其如此），导致红外分析中出现了 O-H 峰，故产物需要密封保存。

综合图表可知，季铵盐 C14、16 应有的特征吸收峰均已出现，IR 谱图分析结果确定了其具有预期结构。

4.2 产品的核磁谱图解析

4.2.1 季铵盐 C14 的核磁图谱解析

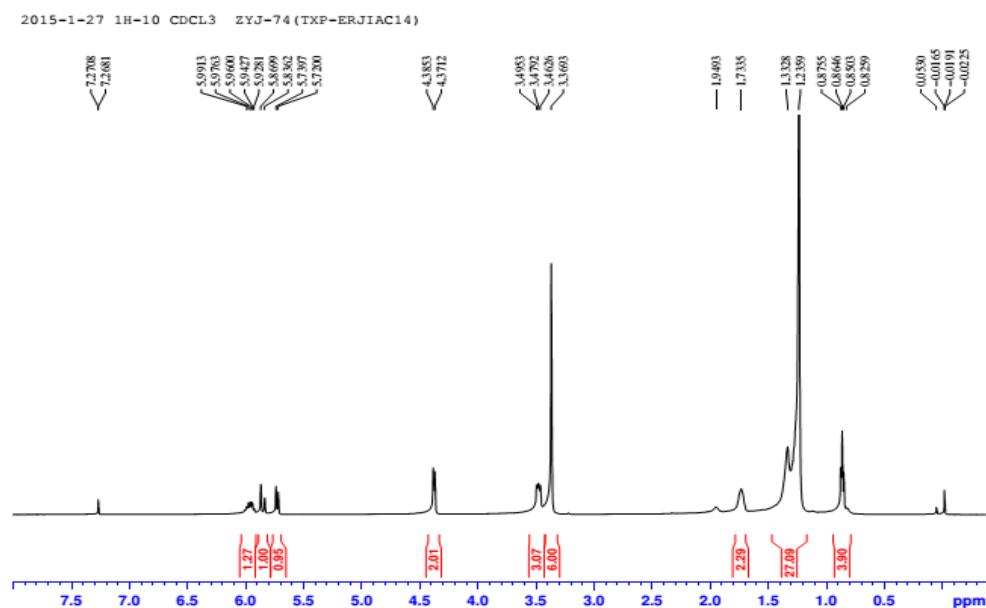
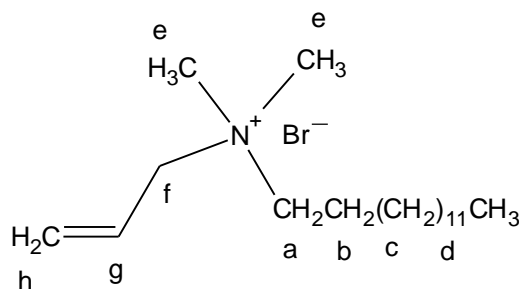


图 4-3 季铵盐 C14 的核磁图谱



C14 的结构为：

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。

表 4-3 C14 氢谱图解析

出峰位置	氢原子数量及基团	特征峰	峰面积
0.8257-0.8755	3H, CH ₃	d	A=3.90
3.3693	6H, NCH ₃	e	A=6.00
3.4626-3.4953	2H, NCH ₂	a	A=2.07
5.9281-5.9913	1H, =CH	h	A=1.27
5.7200-5.8699	2H, =CH ₂	g	A=1.95

4.2.2 季铵盐 C16 的核磁图谱解析

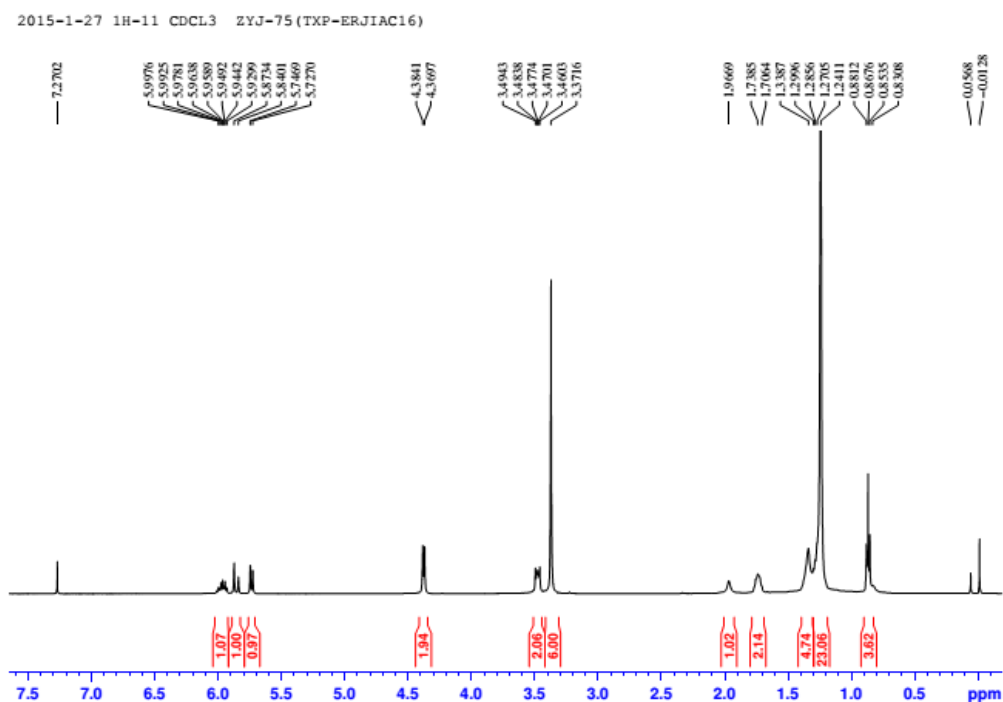
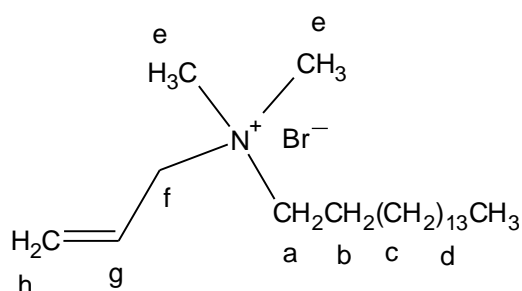


图 4-4 季铵盐 C16 的核磁图谱



C16 的结构为:

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。

表 4-4 C16 氢谱图解析

出峰位置	氢原子数目及基团	特征峰	峰面积
0.8308-0.8812	3H, CH ₃	d	A=3.62
3.3716	6H, NCH ₃	e	A=6.00
3.4603-3.4943	2H, NCH ₂	a	A=2.06
5.9299-5.9976	1H, =CH	h	A=1.07
5.7270-5.8734	2H, =CH ₂	g	A=1.97

比较可见，C14 和 C16 的 ¹HNMR 谱图峰位一致。2 条谱线在 3.30~3.40 处都没有出现原料 1-溴代直链烷上氢原子的吸收峰。表 4-3 和 4-4 中的 ¹HNMR 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完全吻合。

5 表面性能及絮凝性能测定结果

5.1 Krafft 点的测定结果

表 5-1 C12, C14 及 C16 的 Krafft 点测定结果

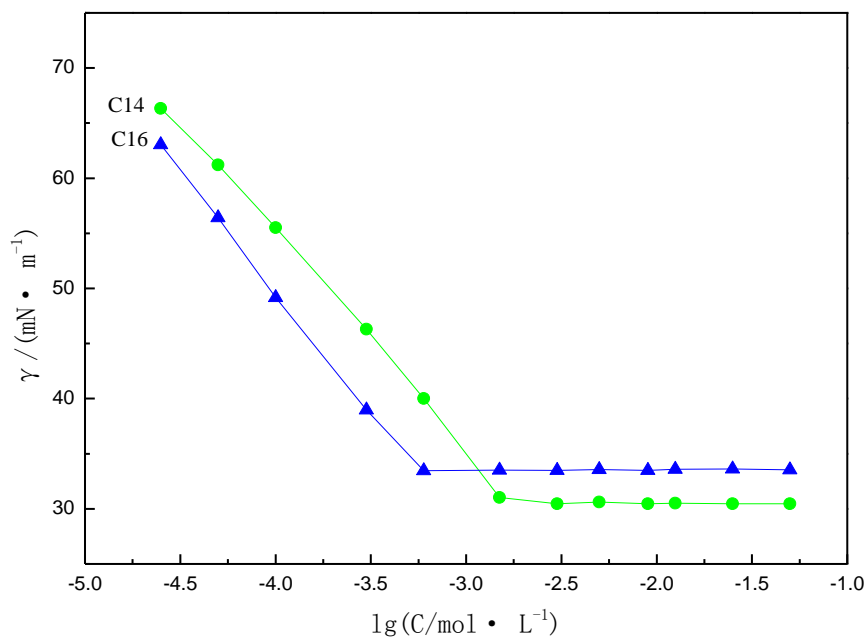
季铵盐	Krafft 点
*C12	<0℃
C14	<0℃
C16	8℃

*C12 样品由课题组成员提供

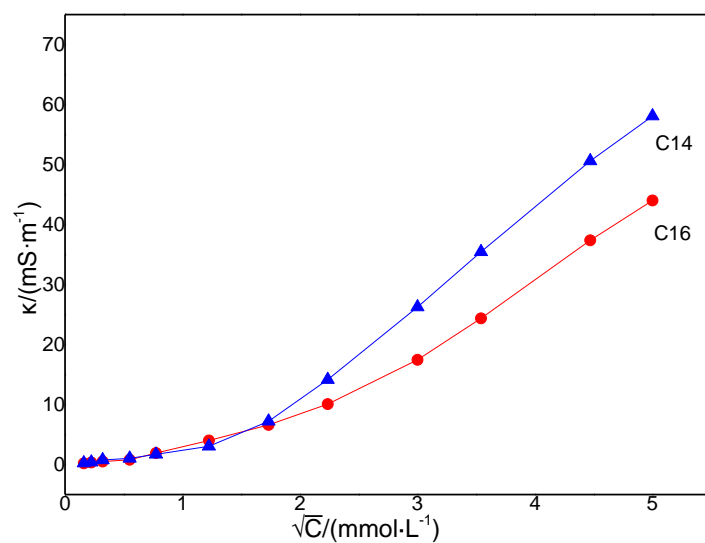
由表 5-1 可知，随着季铵盐的碳链的加长，Krafft 点随之升高。C12 和 C14 的 Krafft 点低于 0℃，说明具有较好的低温水溶性。C16 的 Krafft 点为 8℃。

5.2 临界胶束浓度及变化规律

按前述方法测定表面张力并将结果作图得 C14 和 C16 的 γ -lgC 曲线，如图 5-1。

图 5-1 C14, C16 的 γ -lgC 曲线 (25°C)

按前述方法测定电导率并将结果作图得 C14 和 C16 的 κ - \sqrt{c} 曲线, 如图 5-2。

图 5-2 C14, C16 的 κ - \sqrt{c} 曲线 (25°C)

为了分析比较系列产品的结构与表面活性的关系, 将表面张力法和电导率法求得的 C12, C14 及 16 临界胶束浓度及临界表面张力结果列于表 5-2。

表 5-2 C12, C14 及 C16 的表面活性测定结果

季铵盐	表面张力法 cmc/mm \cdot L ⁻¹	电导率法 cmc/mm \cdot L ⁻¹	临界表面张力 γ / mN \cdot m ⁻¹
*C12	4.5	4.3	32.3

C14	1.7	2.2	30.5
C16	0.55	0.9	33.5
*1231	1.6		40.0
*1631	0.98		38.0

*C12样品由课题组成员提供；*1231和1631为常用阳离子表面活性剂

从表5-2的测定结果可以看出：随着季铵盐烷基碳链的加长，C12、C14、C16的临界胶束浓度逐渐减小。这是由于碳链加长，分子的疏水性增强，更容易形成胶束所致。常用阳离子表面活性剂1231和1631相比，C12、C14和C16系列季铵盐显示出与之相当的表面活性。

与结果表明，合成的季铵盐系列产品C12、C14、C16具有较强的表面活性。

5.3 泡沫性能的比较

按前述方法测定泡沫高度，比较季铵盐C12、C14、16系列的发泡能力及与碳链长度的关系，结果见表表5-3。

表 5-3 C12, C14 及 16 水溶液的发泡力与稳泡性

季铵盐	H ₀ /mm	H ₅ /mm	A/%
*C12	118	40	33.90
C14	140	81	57.86
C16	145	127	87.58

*C12 样品由课题组成员提供

参考 C12 水溶液发泡性能数据，可知：C12~16 均具有较强的发泡能力，发泡能力依次为 C16>C14>C12，且 C16 水溶液除发泡力与稳定性较强，泡沫持久。

5.4 乳化性能的比较

表 5-4 C12, C14 及 C 16 乳化性能的比较

测试样品	分离出的水相达 1mL 时间 /s
C12	9
C14	18
C16	27

* SDS

32

C12 样品由课题组成员提供； SDS 为常用阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠
表 5-4 提供如下信息：

(1) 烯丙基二甲基烷基溴化铵随着碳链的增长，亲油性增强，乳化性能也随之增强。

(2) 与 SDS 比较，C12，C14 及 C 16 的乳化性能明显弱。

5.5 絮凝性能的比较

前期进行了较佳絮凝浓度的测定工作，在此基础上，对C12，C14及C16系列的絮凝性能进行了研究，测定结果见表5-5。

表5-5 C12，C14及C16对高岭土和硅藻土絮凝性能的测试结果

季铵盐	高岭土 (0.5h) /%	硅藻土 (0.5h) /%	较佳絮凝浓度/%
*C12	90.2	78.8	0.09
C14	94.3	93.1	0.04
C16	96.8	83.8	0.015

由表 5-5 可知，较长碳链的季铵盐在低浓度下即具有较强的絮凝能力，从 C12 到 C16，随着碳链的加越长，絮凝能力增强，而较佳絮凝浓度越低，从经济角度，样品投入量就少，可用于废水处理。以 C16 的絮凝能力最强。

结 论

(1) 合成烯丙基二甲基十四烷基溴化铵的最佳反应条件为：以丙酮为溶剂，原料摩尔比（ADMA：溴代烷）为 1：1.1，反应温度 55℃，反应时间 60h，收率 73.84%；合成烯丙基二甲基十六烷基溴化铵的较佳反应条件为：以丙酮为溶剂，原料摩尔比（ADMA：溴代烷）为 1：1.1，温度 65℃，时间 60h，收率 69.40%。

(2) 用红外和核磁对产物结构进行了表征，确认了产物的预期结构。

(3) C12、C14、C16 的临界胶束浓度依次减小，具有较高的表面活性；

(4) C12、C14 和 C16 相比，C14 和 C16 具有较强的发泡和絮凝能力，而乳化能力总体较弱，比阴离子表面活性剂 SDS 逊色，不宜用作乳化剂。

本合成工艺的研究将为二甲基烯丙基溴化铵的系列化生产及应用研究提供实验基础。

参考文献

- [1]赵晓蕾,张跃军,朱玲玲.特征粘度系类化聚二甲基二烯丙基氯化铵的杀菌性能[J] 应用化学,2009,2,(1):27-30.
- [2]Huval C C, Holmes-Farley S R, Mandeville W H, et al.Syntheses of Hydrophobically Modified Cationic Hydrogels by Copolymerization of Alkyl Substituted Diallylamine Monomers and Their Use as Bile Acid Sequestrants [J]. Eur Polym J, 2004, 40 (4): 693 - 701.
- [3]Ramon A, Rodaney M .Method for controlling zebra mussels using dialkyl ammonium polymers [P].US:5015395, 1991-05-14.
- [4]Novak R W ,Fallon T C.Papermaking process with improved drainage and retention [P]. US:5266164,1993-11-30.
- [5]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.
- [6]陈密峰,杨健茂,张秀娟,等.二甲基二烯丙基溴化铵(DMDACC)及其聚合物研究进展[J].化学世界,2002-09-09,(9):496-450.
- [7]刘程,张跃军等,二甲基二烯丙基氯化铵合成工艺研究[D].南京:南京理工大学,2006.
- [8]徐燕莉,N,N二烯丙基-二甲基氯化铵的合成[J],北京:石油化工,1998,27,(7):517-521.
- [9]赵文善,于丽,严军辉,等.二甲基烯丙基对甲基苄氯化铵的合成与表征[J].化学研究,2006,28(7):44-55-59.
- [10]张昌辉,谢瑜,曹娟.一种季铵盐阳离子表面活性剂的合成与性质[J].日用化学工业,2007,12(7):06-0364-03.
- [11]刘立华,李鑫,曹菁,等.聚二烯丙基苄基溴化铵的合成及黏度行为[J].应用化学,2011,28(7):777-784.
- [12]赵文善,许英,李德亮,等.二甲基烯丙基苄基氯化铵的合成及表征[J].化学研究,2005,16,(4):34-35.

- [13]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, 31 (10) : 1-6.
- [14]赵文善, 张磊, 崔元臣. 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.
- [15]关建宇, 张金俊, 等. 四苯硼钠返反滴定法测季铵盐内的含量 [J]. 南京工业大学学报, 2007, 29 (2) : 82-84.
- [16]郑成, 张新强, 卫云路. 甲基二羟乙基苄基氯化铵的微波合成、结构和性能表征 [J] . 化工学报, 2009, 60 (1): 244 -253.
- [17]王琦, 习海玲, 左言军. 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 -29.
- [18]李振泉, 张玉玺, 宋新旺. 阴离子疏水单体改性的P (AM-Co-DMC) 的合成及絮凝性能 [J] . 功能高分子学报, 2010, 23 (1): 40 – 44.
- [19]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.

致 谢

在论文完成之际，我首先要感谢我的导师，无论是实验还是撰写论文，都悉心指导、帮助我，实验遇到瓶颈时，总是和我们一起探索研究、解决问题。导师教学态度严谨、谦虚友善的为人深深的影响着我们。老师不仅传授了我们知识，更教会了我们要做一个有责任心认真负责有耐心的人，在此特别感激，祝老师桃李天下。

其次我还要感谢和我一起做实验的蒋程、朱腾飞同学，我们共同研究季铵盐系列课题，一起做实验，相互合作，互相帮助，形成团队力量，终于圆满完成了任务。

最后特别感谢我的家人对于我的学业的支持和理解，在我迷茫无措时静静陪伴我，不断鼓励我。这篇毕业论文不是结束，而是新的起点，我将带着梦想扬帆起航！