

含氟表面活性剂材料研究综述

甯艾琳 濮江 李汪夏 刘圆圆 高玉 龚茂园 李政
宜宾学院 四川宜宾 644000

摘要: 随着科技日益发展,含氟表面活性剂在工业生产及日常生活领域中的作用日趋重要,其应用研究越来越引起人们重视。含氟表面活性剂具有许多特殊性能,例如高耐热性、高稳定性、憎水憎油性等,这些性能使得含氟表面活性剂在多个领域应用广泛,渐渐成为当今世界关注的焦点,发展前景十分广阔。

关键词: 含氟表面活性剂; 制备方法; 应用

引言:

含氟表面活性剂具有稳定性、耐热性、憎水憎油性和耐腐蚀性等优良特性。它的表面活性高,使用少量便能明显地改善介质的各种性能,这些优良的特性增加了含氟表面活性剂的应用价值,使得它在造纸行业、消防领域、石油领域以及日常生活等各方面都有非常广阔的应用前景。传统的含氟表面活性剂制备方法主要有硅氢加成法、格氏试剂法以及自由基聚合法等,现在工业上较为常用的制备方法有电解氟化法、齐聚法以及调聚法等等,但上述制备工艺还在完善阶段,行业仍在寻找更为便捷有效、适合大规模生产的制备方法,以创造出应用更广泛,性能更完美的产品。

1 含氟表面活性剂

1.1 含氟表面活性剂的概念

表面活性剂,是指即使加入少量也能使溶液体系的表面张力大幅度下降,体系的界面状态产生显著改变的物质^[1]。它是普通表面活性剂分子的碳氢链中氢原子部分或全部被氟原子取代后所形成的表面活性剂,是特种表面活性剂中非常重要的品种之一^[2],主要以含氟烷基、烯基等作为疏水基团,另一端为亲水基团。

1.2 含氟表面活性剂的分类

依据含氟表面活性剂中不同的离子电荷类型,可将如今的表面活性剂分为以下四类:非离子型含氟表面活性剂、阳离子型含氟表面活性剂、阴离子型含氟表面活性剂和两性离子型含氟表面活性剂^[3]。

1.3 含氟表面活性剂的特点

1.3.1 耐腐蚀性^[4]

含氟表面活性剂能够在强酸、强碱、强氧化剂等严苛环境下使用,这与其碳氟键稳定性有关。

1.3.2 耐热稳定性^[4]

由于含氟表面活性剂的碳氟键十分稳定,所以含氟表面活性剂在较高温度下也不会分解。

1.3.3 防水憎油性^[5]

含氟表面活性剂中有氟烷基,既是憎油基又是憎水基,可以使固体材料的与液体或油状液体的接触角大于 90° ,达到防水,防油的效果。

1.4 含氟表面活性剂的原理

从接触角的数值可以看出液体或油状液对固体润湿的程度,而接触角的大小是由在气、液、固三相交界处,三种界面张力的相对大小所决定的。如果接触角等于 0° ,这是完全润湿的情况,当接触角小于 90° 时,则固体能被液体润湿,所以这类表面活性剂达不到防水的效果,当接触角大于 90° 时,固体不为液体所润湿^[6],含氟表面活性剂能使液体或油状液对固体的接触角大于 90° ,因此能达到防水憎油的效果^[7]。

2 含氟表面活性剂的制备

2.1 传统制备方法

2.1.1 硅氢加成法^[8]

在加入催化剂的条件下,将含氟烯烃和含氢硅烷作为原料,利用碳碳双键与硅氢键之间的加成反应,控制好氧化反应的热条件和氧化速率,进而可以获得含氟硅的表面活性剂。

2.1.2 格氏试剂法^[9]

在无水无氧的环境下,使用金属镁与含氟卤代芳香烃反应合成格氏试剂,将所得的格氏试剂与氯硅烷进行反应,得到含氟硅烷,随之通过缩成聚合反应以及水解反应即可制得性能优良的含氟表面活性剂。

2.2 目前工业制备方法

2.2.1 电解氟化法

将被氟化的物质经过预处理后溶解在氟化氢电解槽中,经10V以下的直流电压电解,阳极中即可得到被氟化的有机物。李富军等^[10]利用电解氟化法对羧酸进行电解制得了多种含氟表面活性剂,并将其运用到了防水防

作者简介: 第一作者,甯艾琳(1999-),女,汉族,四川广安人,宜宾学院在读本科,本科,方向:化学。

基金项目: 获得宜宾学院省级大学生创新创业训练计划项目基金支持(项目编号S202110641066)

油领域。肖进新^[11]等人也利用电解氟化法制备出了一系列含氟表面活性剂。该实验过程仅氢原子被氟原子取代,其他官能团能保留,反应步骤少且产物保留着官能团的活性,操作简单,有效性高,因此发展前景较好。但其产物大多是支链异构的混合物,且利用普通的分离方式很难将其分开^[12],所以有待继续研究深化。

2.2.2 齐聚法

在含氟离子作催化剂的条件下,用四氟乙烯,六氟丙烯做反应物,经过齐聚反应而制备高度支化的含氟齐聚物。胡九江等^[13]分别以四氟乙烯,六氟丙烯,六氟丙烯环氧化物做原料合成了不同的碳氟表面活性剂,并将其应用到处理含油细粒钻屑中。杨百勤等^[14]以六氟丙烯二聚体为反应物,与四种不同碳链长度的溴代烷烃反应,得到四种含氟离子表面活性剂,且实验证明利用这种方法制备出的含氟表面活性剂吸附能力更强。

此实验方法制备出的含氟物质虽不含磺酰和碳酰结构,绿色环保,且产物大多为含支链的含氟表面活性剂,与直链含氟表面活性剂相比,合成简便,价格也更低^[15]。

2.2.3 调聚法

调聚法制备含氟表面活性剂大多数是以端粒聚合的方式,多以氟碘烷和醇作为反应的端粒基团,再用四氟乙烯作为反应的端粒单体,进而制备表面活性剂。此方法反应条件温和、操作简便、产率高、时间短、副产物少。目前,调聚法已经成为制备含氟表面活性剂的一大趋势,国内外许多化工企业均在使用调聚法^[16]。

2.2.4 聚醚改性

李婷^[17]等人为制备新型含氟表面活性剂,采用含氟含氢聚硅氧烷作为反应的原料,经过一系列的硅氢加成和环氧基开环后,与端环氧基烯丙基聚氧乙烯醚制备得到相关产物。张乐^[18]等以含氢氟硅油为整个反应原料,通过与烯丙基环氧基聚醚的氢化硅烷化反应得到产物。黄良贤^[19]等以无氟含氢硅油、烯丙基聚乙二醇环氧醚和2-全氟己基丙烯酸乙酯为原料。在催化剂的作用下,通过硅氢加成反应获得相关产物。

3 含氟表面活性剂的应用

3.1 分散剂

分散剂是一种能够提高涂料分散体系稳定性的界面活性物质。王云普^[20]等人采用自由基聚合方法制备新型含氟水性高分子分散剂,并且通过添加单体含氯的氟甲基丙烯酸十二酸四氟六氯庚酯和含氟甲基丙烯酸六氟丁酯等颜料成功引入新型水性含氟基团。研究表明这种分散剂性能更加优良,且更加环保,具有较强的国际市场应用发展前景。

3.2 流平剂^[21, 22]

流平剂是一种常用的涂料和油墨助剂,能够降低涂料的表面张力,促进湿膜干燥过程,用于提高涂膜的平

整和光滑程度,所以流平剂大多需要具有防缩孔、爽滑、流平等功能。现有流平剂可分为两大类,一种是通过改善漆膜内部基层防水粘度而起作用,另一类则是通过改善漆膜内部基层表面防水性质而起作用,使其在调漆膜整体表层上能获得良好的基层防湿防水流平剂和防水保护效果。将含氟表面活性剂用于流平剂,不仅防水润湿性良好,而且防缩孔能力强,因此应用广泛。

3.3 造纸工业方面的应用

由于含氟表面活性剂既耐水又憎油,所以近年来被大量使用于纸张防水防油剂上,尤其适用于食品包装盒方面^[10],且在相同的性能水平上,含氟表面活性剂的使用量远低于其他类型的表面活性剂。李富军^[10]等人利用含氟表面活性剂亲水部分吸附结合在纸张表面,疏水部分朝外排列的特殊结构,在纸质包装表面涂抹一层含氟表面活性剂,达到了预期的抗油、抗水作用。施锦辉^[23]等人研究了含氟表面活性剂的热稳定性,结果表明其在240℃开始降解,在340℃降解完全,说明含氟表面活性剂耐高温,水溶性好,因而在造纸工业方面能得到应用。

3.4 消防领域的应用

随着现代工业的发展,由油脂类物质引发的火灾十分常见,但常规的泡沫灭火器不仅稳定性、流动性差,而且冷却作用甚微,易吸潮结块、抗复燃能力弱,很大可能导致复燃,所以寻找一种新型高效的灭火器迫在眉睫。含氟表面活性剂可以在油面上形成一层水膜,从而隔绝油面与空气,以此来控制火焰^[24]。李富军^[10]等人利用含氟表面活性剂中低表面张力这一特性,将其运用在灭火器的制作工艺上,提高了灭火效能,有效解决抗复燃问题,保护火灾人群的生命安全和国家的物质财产。徐伟等人研究发现当采用全氟己基乙醇和P₂O₅做反应原料,NH₃·H₂O作中和试剂时,制备出来的含氟表面活性剂表面张力最低。

3.5 石油领域的应用

石油工业中的油田化学品包括钻井化学品、采油化学品和集输化学品,表面活性剂作为主要成分之一广泛应用于各类油田化学品中,其具有良好泡沫性,和气阻效应,可以大大提高趋油效率,它还可作为原油破乳剂,吸附在油水界面膜上,以此降低膜强度,从而发挥破乳作用。

3.6 冶金工业中的应用

金属材料必须在去除油和表面氧化层之前进行处理。在此过程中常把的硫酸、盐酸等无机酸作为化学清洗剂,但是由于表面活性剂的特殊性能,此时若在无机酸中加入适量的表面活性剂还可提高去油污的效果。例如含氟表面活性剂可在冶金工业上作泡沫剂,清洁效果非常显著^[13],其也可在金属材料加工后作为金属材料的防腐防污剂,使金属表面具有防腐防污作用,还可在清洗机械

金属零件和精密零件时加入适量的含氟表面活性剂,能较好地起到润湿、渗透、乳化、分散等作用。

3.7 其它应用

含氟表面活性剂可应用于建材行业,还可作为海面上的集油剂、金属防腐剂及金属光泽处理剂,还可以应用于皮革生产工业中,可以瞬间提高皮革的档次等等。

4 总结与展望

随着现代工艺的发展,由于含氟表面活性剂的特殊性能,广泛应用于消防、造纸、皮革、纺织等各个领域,它的应用还有待更深层次地开拓。但含氟表面活性剂的价格普遍较高,在很大程度上限制了其应用,因此发展速度缓慢。我国虽然在研究新型含氟表面活性剂方面开展了大量的工作,也取得了一定的成就,但在无人机泡沫灭火器、含氟表面活性剂改良黏土性能等新兴领域中,其应用研究相对较少。且对比国外研究所或其它先进领域在此方面的成果,仍有一定差距。所以,唯一的解决办法就是加大在这方面的研究,切实地提高产品质量,同时研发适合工业化生产的工艺方法,以降低生产成本,使产品真正流通于市场之中。

参考文献:

- [1]黄良仙,李婷,李顺琴,等.系列新型氟硅表面活性剂的制备及性能[J].印染,2014,40(05):10-14+18.
- [2]李芙蓉,张浩东,李崇璞.表面活性剂改性黏土机理及其应用研究进展[J].浙江化工,2021,52(08):32-35+42.
- [3]肖进新,邢航.氟表面活性剂和氟聚合物(I)——性能、合成(生产)及应用概述[J].日用化学工业,2016,46(01):13-20.
- [4]周荣,杨恒,王盛华,等.环保型氟碳表面活性剂的合成研究进展[J].皮革科学与工程,2019,29(4):30-35.DOI:10.19677/j.issn.1004-7964.2019.04.006.
- [5]徐永建,段叶荣,周家俊,刘燕,李伟.耐热型纸吸管纸的制备及性能研究[J].中国造纸,2020,39(11):18-24.
- [6]刘山虎,许庆峰,邢瑞敏,中田一弥.超疏水油水分离材料研究进展[J].化学研究,2015,26(06):561-569+574.
- [7]沈益超,张晓玲,金勇.非离子型含氟表面活性剂的合成及应用研究进展[J].皮革科学与工程,2018,28(03):24-31.
- [8]毕艳兰.油脂化学[M].北京:化学工业出版社,2005:56-58.
- [9]张创,许祖勋,王世敏,等.氟硅表面活性剂的制备及应用研究进展[J].有机硅材料,2012,26(03):206-211.
- [10]李富军,华朝,靖波,王秀军,朱玥珺,李仲伟,耿宏坤,安树国,张健,谭业邦.含氟聚醚表面活性剂的合成及性能研究[C].中国化学会.中国化学会第十七届全国胶体与界面化学学术会议论文(摘要)集(第三卷).中国化学会:中国化学会,2019:57-58.
- [11]肖进新,邢航.氟表面活性剂和氟聚合物(I)——性能、合成(生产)及应用概述[J].日用化学工业,2016,46(01):13-20.
- [12]Mechken Karima Amel et al. Synthesis, surface properties and bioactivity of novel 4-Substituted 1, 2, 3-Triazole quaternary ammonium surfactants[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 338
- [13]胡九江,谢水祥,唐善法,李兴春,程远鹏,郭海莹,黄春峰.碳氟表面活性剂合成与应用研究[J].应用化工,2021,50(05):1372-1376.
- [14]杨百勤,王林,杨健,刘瑾.以六氟丙烯二聚体为基础的表面活性的合成与性能[J].化学研究与应用,2013,25(11):1523-1527.
- [15]Evonik Degussa GmbH; Patent Issued for Process For Preparing Trimers And/Or Oligomers Of Diisocyanates (USPTO 10, 793, 664) [J]. Chemicals & Chemistry, 2020, 10769.
- [16]程伟.TFE调聚法合成全氟烷基乙基丙烯酸酯工艺研究综述[J].山东化工,2019,48(22):66-67.
- [17]李婷,黄良仙,李顺琴,等.新型阳离子氟硅表面活性剂的制备及性能[J].印染助剂,2016,33(05):25-29.
- [18]张乐,黄良仙,赵雪雪,等.环氧基聚醚氟硅表面活性剂的制备及其性能[J].印染助剂,2017,34(11):19-23.
- [19]黄良仙,张乐,张珍妮,等.一种水溶性氟硅表面活性剂的制备及性能[J].印染,2016,42(21):1-5+15.
- [20]王云普,李成林,杨超.新型环境友好型含氟聚醚分散剂的合成及性能研究.现代涂料与涂装[J],2007,5(10):10
- [21]三明学院.一种用作流平剂的聚合物及其制备方法和应用:CN201910702088.4[P].2019-10-22.
- [22]程德书,罗菊香,念保义,程得来,肖旺钊.环保型含氟单体在流平剂中的应用[J].有机氟工业,2020(1):33-38+48.
- [23]施锦辉,黄键,申晓萍,王晓颖,丁菊香.一种新型含氟烷基磺酸盐表面活性剂的合成与性能[J].印染助剂,2019,36(09):25-28.
- [24]周毓棠,唐雨佳,金勇.含氟表面活性剂的复配及其应用研究进展[J].皮革科学与工程,2020,30(05):26-32.