

全氟烷基醚磺酸盐 (F-53) 的制备和应用

上海光明电镀厂
江苏省泰州市电化厂
中国科学院上海有机化学研究所

在电解镀铬工艺过程中, 阴极产生大量氢气, 阳极产生大量氧气, 这些气体以气泡形式剧烈地上升至液面, 将铬酸带出, 形成铬酸雾, 铬酸是强氧化剂, 有毒且腐蚀性强. 占耗用总量 20—30% 的铬酸雾若不加处理, 会严重影响操作工人和周围居民的健康, 如引起鼻炎、鼻膜穿孔、支气管炎甚至肺癌等.

新中国成立以后, 在党的领导下, 广大电镀工人和有关科研单位进行多种方法净化处理铬酸雾, 有一定成效, 但并未根治, 且设备投资大, 耗电量大, 使用寿命短.

遵照毛主席关于“我们的责任是向人民负责”的教导, 为了保护工人的健康、改善环境、节约铬酸和动力, 我们于 1975 年合成了全氟烷基醚磺酸钾 (简称 F-53), 先后在上海四家电镀厂使用, 经一年多的实践考验, 证明 F-53 抑制铬酸雾的效果良好, 每立升标准镀铬液加 F-53 0.02—0.04 克, 铬酸的逸出浓度为 0.005—0.002 毫克/米³, 低于国家规定的排放标准 (0.1 毫克/米³) 30—50 倍. 实验证明 F-53 的使用对镀层的性能尚未发现不良影响. 现将 F-53 的制备、抑制铬酸雾的效果和对镀层质量的影响分述如下:

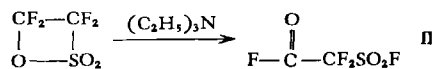
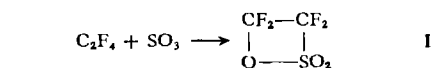
一、F-53 的制备

长链的全氟烷基醚磺酸及其衍生物是优良的表面活性剂. 它们的特点是具有耐高温、耐强氧化剂、耐化学试剂和电解稳定性.

它们在强酸、强碱和有机溶剂中同在水溶剂中一样具有优良的表面活性, 所以可以用作特殊表面活性材料. 这类化合物在国外已广泛应用^[1] 由于其特殊性能和用途, 自五十年代以来, 人们对长链的全氟烷基醚磺酸进行了大量的研制工作. 其制备方法大致可分为两类, 一是长链碳氢磺酰卤的电解氟化, 一是先合成含有官能团的长链全氟烷烃, 再将这些官能团转化为磺酰卤. 这些方法的缺点不是产率低就是合成步骤冗长.

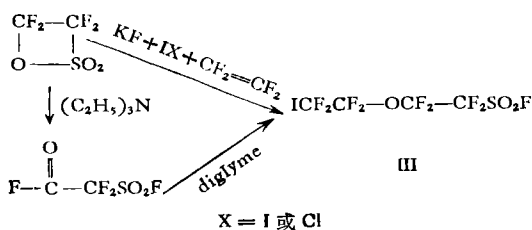
根据我国的具体情况, 我们试图先合成含有氧链的全氟烷基磺酸盐, 然后引进全氟烷基磺酰氟基, 最后延长碳链. 我们选用了我国含氟材料工业生产中较为成熟的四氟乙烯为合成原料, 其合成路线如下:

1. β -全氟乙磺内酯 (I)^[2] 或其重排产物氟羰基代甲磺酰氟 (II) 的制备

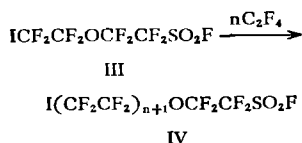


2. 调聚剂 5-碘 3-氧杂全氟戊磺酰氟 $\text{I}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ (III) 的制备^[3]

反应条件类如文献 [3], 在常压和 30—50°C, 应用元素碘 ($\text{X} = \text{I}$), III 之产率为 28% (按碘的消耗量计算), 应用氯化碘 ($\text{X} = \text{Cl}$), III 之产率为 37%.



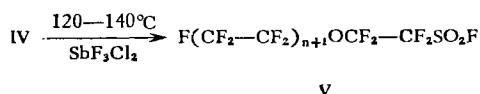
3. 热调聚反应



反应是在高压釜中进行,反应温度在 200℃ 左右,控制四氟乙烯与 III 之比例,可得 $n = 0, 1, 2, 3, 4 \dots$ 的混合产物,粗产品经分馏可回收原料并获得 $n = 1, 2, 3, 4 \dots$ 的调聚物。

4. 氟化反应

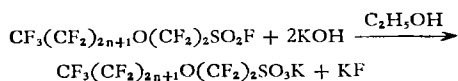
将三氟化锑溶于五氯化锑,加热并通入氯气,制得三氟二氯化锑 SbF_3Cl_2 ,然后加入调聚物 $\text{I}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_{n+1}\text{OCF}_2\text{CF}_2\text{SO}_2\text{F}$ 进行氟化,氟化温度在 120—140℃ 进行。



在得到 V 的同时,尚有 5—10% 的副产物,经 ^{19}F 核磁共振谱分析是相应的氯化物 $\text{Cl}(\text{CF}_2-\text{CF}_2)_{n+1}\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$ 。

5. 全氟烷基醚磺酸盐的制备

V 与苛性钾反应可以顺利地变成钾盐 F-53



上述新化合物之结构通过沸点、元素分析、红外光谱和 ^{19}F 核磁共振谱、气体色谱分析等方法进行鉴定,数据见表 1、表 2 和图 1。

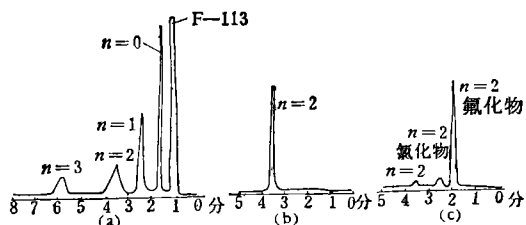


图 1 化合物的色谱图 (a) 调聚产物 $n = 2$
(b) $n = 2$ 氟化前 (c) $n = 2$ 氟化后

色谱分析条件:

固定相: 聚全氟醚三噻柱

柱长: 3 米

空气流速: 50cc/分

柱温: 160℃

检定器: 氢火焰

N_2 流速: 15—25cc/分

H_2 流速: 20cc/分

测定温度: 160℃

表 1 沸点、元素分析、红外光谱分析数据

编号	化 合 物	沸 点 (°C/mm)	元 素 分 析 (%)				红外特征 峰-SO ₂ F (cm ⁻¹)
			计 算 值		实 验 值		
			C	F	C	F	
1	I(CF ₂) ₂ O(CF ₂) ₂ SO ₂ F	125—129°, 56—58°/60	11.28	40.14	11.63	40.70	1475
2	I(CF ₂) ₄ O(CF ₂) ₂ SO ₂ F	66—68°/20	13.72	46.95	13.04	47.12	1475
3	I(CF ₂) ₆ O(CF ₂) ₂ SO ₂ F	74—76°/8	15.35	51.60	15.43	51.43	1475
4	I(CF ₂) ₈ O(CF ₂) ₂ SO ₂ F	86—88°/3	16.55	54.90	16.31	54.41	1475
5	I(CF ₂) ₁₀ O(CF ₂) ₂ SO ₂ F	>83°/1					1475
6	CF ₃ (CF ₂) ₃ O(CF ₂) ₂ SO ₂ F	106°					1475
7	CF ₃ (CF ₂) ₃ O(CF ₂) ₂ SO ₂ F	147°	18.53		18.25		1475
8	CF ₃ (CF ₂) ₇ O(CF ₂) ₂ SO ₂ F	92°/25	19.43		19.71		
9	CF ₃ (CF ₂) ₉ O(CF ₂) ₂ SO ₂ F						1475
10	CF ₃ (CF ₂) ₃ O(CF ₂) ₂ SO ₃ K		12.81	43.95	12.71	43.95	消失
11	CF ₃ (CF ₂) ₃ O(CF ₂) ₂ SO ₃ K		15.80	53.10	16.26	53.46	”
12	CF ₃ (CF ₂) ₇ O(CF ₂) ₂ SO ₃ K		17.39	57.87	16.89	57.20	”

表2 ^{19}F 核磁共振数据 (以 CCl_3F 为外标, ppm)

编号	化合物	CF_3	$\text{CF}_3\text{-CF}_2\text{-}$	$-\text{CF}_2\text{-}$	$\text{ICF}_2\text{-}$	$\text{ICF}_2\text{CF}_2\text{-}$	$-\text{CF}_2\text{-O-}$	$-\text{CF}_2\text{-SO}_2\text{F}$	$-\text{SO}_2\text{F}$
1	$\text{I}(\text{CF}_2)_2\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$				66.5		86.1	115.2	-47.2
2	$\text{I}(\text{CF}_2)_4\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$			128	61.6	116.2	85.0	116.2	-46.2
3	$\text{I}(\text{CF}_2)_6\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$			128.8	60.3	116.0	84.7	116.0	-46
4	$\text{I}(\text{CF}_2)_8\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$			129.0	64.6	116.8	85.9	116.8	-44.9
6	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_3\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$	85.2	129.8	127			85.2	116.5	-45.6
7	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$	85.2	130.1	127.7			86.2	116.8	-45.4
8	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_2\text{F}$	85.8	131	129.5			85.8	116.7	-44.7
11	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_5\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$	80.7	124.2	122.3			85.5 82.7	118.5	消失
12	$\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{O}(\text{CF}_2)_2\text{SO}_3\text{K}$	82.4	125.4	122.4			83.2 83.8	118.8	"

二、F-53 抑制铬酸雾的效果

测定方法: 铬酸或铬酸盐在酸性溶液中与二苯氨基尿作用产生紫红色可溶物, 此反应灵敏度高 (0.025 微克/毫升), 可作为铬的特殊反应剂。用由空气中取样与标准铬酸比色方法来测定空气中含铬酸的量。

由302个现场取样数据来看, F-53抑制铬

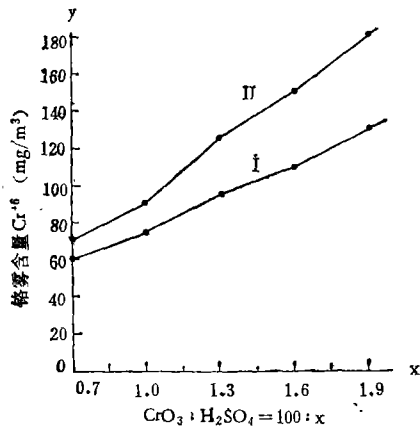


图2 槽边铬酸雾浓度与镀液中硫酸量的关系

测定条件:

CrO_3	250 克/升
Cr^{+3}	3.0 克/升
温度	$50 \pm 2^\circ\text{C}$
I 曲线	$D_k 15 \text{ A/dm}^2$
总电流	250A 分布四点
II 曲线	$D_k 35 \text{ A/dm}^2$
总电流	500A 分布四点

酸雾的效果是显著的。如加 F-53 0.01 克/升, 镀槽边铬酸浓度由 90 毫克/米³ 骤然下降至 0.098 毫克/米³, 抑制效率为 99.89%; 当 F-53 加至 0.04 克/升时, 槽边铬酸浓度为 0.004 毫克/米³, 抑制效率达 99.996%。

各种因素对抑制效果影响的试验:

1. 硫酸量的影响

不加 F-53, 随着镀液中硫酸量的增高析出的铬酸雾浓度亦相应增加, 见图 2。添加 F-53 后, 镀液中硫酸量的变化对析出的铬酸雾浓度影响不大, 见图 3。

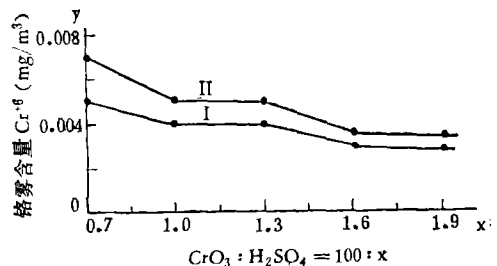


图3 槽边铬酸雾浓度与镀液中硫酸量的关系(加 F-53)

测定条件:

CrO_3	250 克/升
Cr^{+3}	3.0 克/升
F-53	0.04 克/升
I 曲线	$D_k 15 \text{ A/dm}^2$
总电流	250A 分布四点
II 曲线	$D_k 35 \text{ A/dm}^2$
总电流	500A 分布四点

2. F-53添加量的影响

实验结果示于图4, 铬酸雾的析出量随着F-53添加量的增加而下降, 降至一定数值后就保持恒定。在一般条件下, 添加F-53的量达0.03—0.04克/升时, 铬酸雾的浓度低于国家标准约30倍。

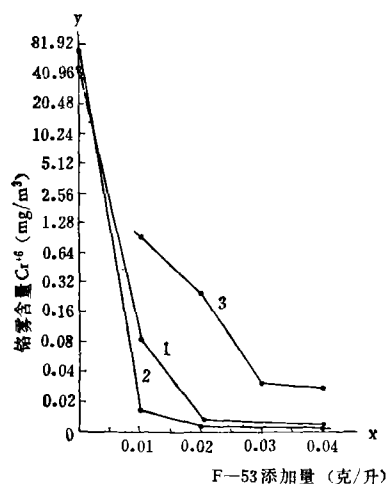


图4 槽边铬酸雾浓度与F-53浓度的关系

测定条件:

CrO ₃	250克/升
H ₂ SO ₄	25克/升
Cr ³⁺	3.0克/升
I 曲线: 温度 45 ± 2°C	D _k 15 A/dm ²
总电流 250A	分布四点
II 曲线: 温度 57 ± 2°C	D _k 35 A/dm ²
总电流 500A	分布四点
III 曲线: 温度 50 ± 2°C	D _k 60 A/dm ²
总电流 250A	集中一点

3. 电流密度和镀液温度的影响

不加F-53时, 随着电流密度的增大和温度的升高, 所析出的铬酸雾也显著增加, 示于图1。从图3可看出添加F-53达一定量后, 电流密度的大小(除大电流集中一点析氢外)和温度的高低, 对铬酸雾的抑制效果影响不大。

4. 镀铬时操作条件的影响

由图5可见, 当F-53添加量为0.04克/升、电流密度为100A/dm²时, 析出的铬酸雾浓度比在15A/dm²时增加, 但其量仍低于国家

标准。在模拟镀铬自动线条件时(镀件每五分钟出槽一次), 所析出的铬酸雾浓度与静止状态时的是一致的。

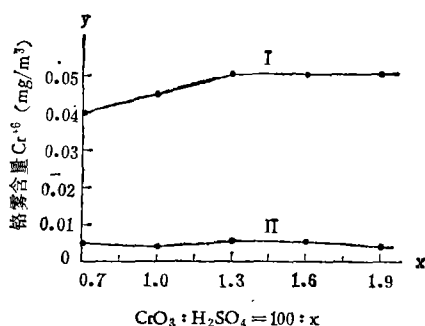


图5 槽边铬酸雾浓度与硫酸量的关系(不同操作条件)

测定条件:

CrO ₃	250克/升
Cr ³⁺	3.0克/升
F-53	0.04克/升
温度	50 ± 2°C
I 曲线	D _k 100 A/dm ²
总电流	400A 集中一点
II 曲线	D _k 15 A/dm ²
总电流	250A 均匀分布
镀5分钟出槽停留半分为一周期 连续五周期	

5. 大电流集中一点对铬酸雾析出量的影响

在测试中, 发现虽添加一定量的F-53, 但在较大电流密度集中到一点时, 铬酸雾的析出量仍可能超过国家标准。其原因是电流集中在阴极上, 大量氢气将泡沫层冲开造成过量铬酸雾逸出。这种情况一般在镀硬铬时会遇到。我们根据生产中的实际情况采用机械方法使氢气分散, 以免泡沫层被冲开。例如在200升镀液中, 加F-53 0.04克/升, 镀件总电流为450安倍, 集中一点析出氢, 泡沫层被冲开, 中间呈空洞, 测定铬酸雾浓度为0.175毫克/米³。当采用塑料氢气分散板, 将其固定在镀件挂具上, 高于镀件, 低于液面10厘米。分散板上打孔, 孔眼从另件中心小而稀扩成大而密, 这样便保护了泡沫层, 使其不被冲开。经测定铬酸雾浓度降为0.006毫克/米³。

三、添加 F-53 对镀铬层质量的影响

1. 对表面光亮度的影响

对不加 F-53 和添加 F-53 的铬层进行了反射率的测量,结果列于表3,无明显的影响。

2. 对表面裂纹的影响

选用了两种测试方法,结果列于表 4 和表 5。从测试结果看,在镀铬液中添加 F-53 后所得的铬层裂纹程度有明显好转。

表 3 镀件中铬层反射率测量数据

镀 层	条 件	编 号	反射率 (%)	平均值 (%)
Cu/Cr	无 F-53	B1	66	64.6
		B2	64.5	
		B3	63	
		B4	65	
	有 F-53	A1	66	65.0
		A2	66	
		A3	66	
		A4	62	
Cu;Sn/Cr	无 F-53	D1	63	63.1
		D2	62.5	
		D3	63	
		D4	64	
	有 F-53	C1	63.5	64.2
		C2	63.5	
		C3	65	
		C4	65	
Ni/Cr	无 F-53	F1	55	57.4
		F2	59	
		F3	58	
		F4	57.5	
	有 F-53	E1	62	59.0
		E2	56.5	
		E3	55	
		E4	62.5	

注: 1) 以眼镜的玻璃镜反光率 100% 为基准
2) F-53 添加量为 0.04 克/升
3) 镀层未经抛光,用可见光仪测定

3. 对金相结构的影响

400 倍金相放大照片示于图 5。

从金相照片看,铬层的结构并未因添加

表 4 镀铜测定目测评定结果

编 号	条 件	镀层结构	裂纹程度
24 27	无 F-53 有 F-53	Cu/Ni/Cr	中等 中等
5 30	无 F-53 有 F-53	Cu · Sn/Cr	中等 中等
12 15	无 F-53 有 F-53	黄 Cu/Cr	严重 中等
18 21	无 F-53 有 F-53	Cu/Cr	轻微 无明显

注: F-53 添加量为 0.05 克/升

表 5 工业气体测定目测评定结果

编 号	条 件	微层结构	裂纹程度
22 25	无 F-53 有 F-53	Cu/Ni/Cr	中等 轻微
4 28	无 F-53 有 F-53	Cu · Sn/Cr	中等 轻微
10 13	无 F-53 有 F-53	黄 Cu/Cr	严重 轻微
16 19	无 F-53 有 F-53	Cu/Cr	中等 无明显

注: F-53 添加量为 0.05 克/升

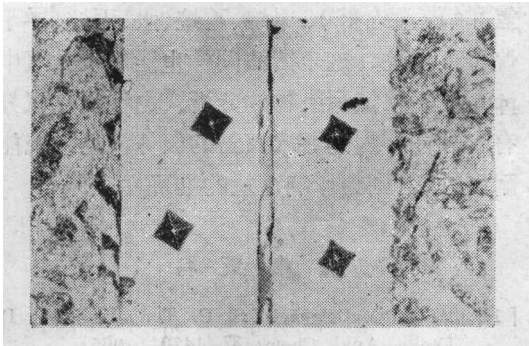


图 6 镀层表面的金相照片 (400×)
A-未加 F-53; B-添加 F-53 (0.05 克/升)

F-53 而使晶格发生歪扭或形成夹杂物。

4. 对硬度的影响

试验结果列于表 6。添加 F-53 后铬层硬度有所提高。

5. 对结合力的影响

采用加压试验来检查镀铬层与底金属层的脱铬率,试验结果如下:

表6 硬度测量结果

添加 F-53 量 (克/升)	编 号	硬度 (Hv)
无	0	810
0.02	2	840
0.04	4	840
0.06	6	840
0.08	8	925

注: (1) 用 F-323 型硬度计, 200 克载荷下测定

(2) 在同一镀铬槽内添加不同量的 F-53 所得的镀铬层

(3) 硬度值是试样测定五点的平均值

日常产品: 未加 F-53 的脱铬率 13.5%

试验产品: 添加 F-53 的脱铬率 0%

从统计结果(30件)看, 添加 F-53 后镀

铬层与底金属层的结合力是良好的。

从一年多的实践和多项试验证明我们制备的 F-53 抑制铬酸雾的效果良好, 对镀层质量无不良影响。使用 F-53 后, 改善了劳动环境, 节约铬酸 25% 左右, 并缩减了排风装置的投资和节省了用电。

参 考 资 料

- [1] H. G. Eryce, Fluorine Chemistry 5 295 (1964).
- [2] I. L. Knunyants and G. A. Sokolski, Angew. Chem. Intern., 11 583 (1972).
- [3] F. W. Elans, M. H. Litt, A. M. Weidlor-Kubaneck and F. P. Avonda, J. Org. Chem., 33 1839 (1968).

(上接第 40 页)

测得氯元素的特征谱线强度。如此测定的氯化氢不会受尾气中大含量组成或其它杂质的干扰。我们选用的色谱柱为长 2 米和内径 3 毫米装有 GDX301 的玻璃柱。在柱温 110℃ 下分离尾气中各组成, 其顺序分别为氯化氢、氢和氧(混合峰)、甲烷、乙烷、水、丙烷、异丁烷和正丁烷, 这个方法同样也能用于大气中 ppm 级氯化氢污染物的分析。由于氯化氢具有腐蚀性, 因此要求仪器的气体流动系统能耐腐蚀, 否则会影响定量的准确性。

参 考 资 料

- [1] A. J. McCormack, S. C. Tong and W. D. Cocke, Anal. Chem., 37, 1470 (1965).
- [2] K. Durrant and W. R. McLean, Lab. Equip. Dig. 11, 156 (1973).
- [3] W. R. McLean, D. L. Stanton and G. E. Penketh, Analyst, 98, 432 (1973).
- [4] Y. Talmi and A. W. Andren, Anal. Chem., 46, 2122 (1974).
- [5] H. A. Moye, Anal. Chem., 39, 1441 (1967).
- [6] F. C. Fehsenfeld, K. M. Evenson and H. P. Broida, Rev. Sci. Instrum., 36, 294 (1965).

- [7] R. K. Skogerboe and G. N. Coleman, Anal. Chem., 48, 611A (1976).
- [8] C. A. Bache and D. J. Lisk, Anal. Chem., 39, 786 (1967).
- [9] C. A. Bache and D. J. Lisk, Anal. Chem., 38, 783 (1966).
- [10] C. A. Bache and D. J. Lisk, Anal. Chem., 38, 1757 (1966).
- [11] C. A. Bache and D. J. Lisk, Anal. Chem., 37, 1477 (1965).
- [12] C. A. Bache and D. J. Lisk, J. Gas Chromatog., 6, 301 (1968).
- [13] C. A. Bache and D. J. Lisk, Anal. Chem., 43, 950 (1971).
- [14] Y. Talmi, Anal. Chim. Acta, 74, 107 (1975).
- [15] R. M. Dagnall, T. S. West and P. Whitehead, Analyst, 98, 647 (1973).
- [16] R. M. Dagnall and P. Whitehead, Proc. Soc. Anal. Chem., 9, 201 (1972).
- [17] F. A. Serravallo and T. H. Risby, J. Chromatog. Sci., 12, 585 (1974).
- [18] H. Kawaguchi, T. Sakamoto, Y. Yoshida and A. Mizuike, Bunseki Kagaku, 22, 1434 (1973).
- [19] Y. Talmi and V. E. Norvell, Anal. Chem., 47, 1510 (1975).
- [20] R. M. Dagnall and S. J. Pratt, Talanta, 16, 797 (1969).
- [21] J. Moore, T. S. West and R. M. Dagnall, Proc. Soc. Anal. Chem., 10, 197 (1973).