

2-乙基己基葡糖苷的合成及其性能测试

宋芳, 高珊, 吕团结, 李红萍*
(郑州大学化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要:以 2-乙基己醇和无水葡萄糖为原料, 三元酸为催化剂, 采用一步法合成 2-乙基己基葡糖苷。分别考察了催化剂用量、反应温度、醇糖摩尔比对制备 2-乙基己基葡糖苷的影响。结果表明, 三元酸催化剂与葡萄糖的质量比为 0.054:1、反应温度为 95℃、醇糖摩尔比为 5:1 的条件下, 糖苷产率为 156.42%。同时, 对所得产品进行了表征及性能测试, 证明了合成物质为 2-乙基己基葡糖苷, 且是一种高活性、低泡型表面活性剂。

关键词:一步法; 烷基糖苷; 2-乙基己醇; 非离子表面活性剂; 三元酸

中图分类号: TQ423.2

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)04-0170-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2019.04.038

Synthesis and performance test of 2-ethyl-1-hexyl glucoside

SONG Fang, GAO Shan, LV Tuan-jie, LI Hong-ping*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: 2-Ethyl-1-hexyl glucoside is synthesized through one step method by using 2-ethyl-1-hexanol and anhydrous glucose as raw materials, and tribasic acid as a catalyst. The effects of catalyst dosage, reaction temperature and molar ratio of alcohol to sugar on the synthesis are investigated. The study results show that the optimum reaction conditions are as follows: the mass ratio of tribasic acid catalyst to glucose is 0.054:1, the reaction temperature is 95℃ and the ratio of alcohol to sugar is 5:1. The glycoside yield can reach 156.42% under these conditions. The obtained product sample is characterized and its performance test confirms that the synthetic material is just 2-ethyl-1-hexyl glucoside, and it is a high activity, low foam type surfactant.

Key words: one-step method; alkyl glycoside; 2-ethyl-1-hexanol; non-ionic surfactant; tribasic acid

随着人们环保意识的增强, 研发新型、绿色环保的表面活性剂受到越来越多的关注。烷基糖苷 (Alkyl Polyglycoside, 简称 APG) 是葡萄糖与脂肪醇在酸性催化剂作用下脱水缩合生成的化合物^[1-2], 一般由单苷、二苷、三苷和多苷组成, 也称为烷基多糖苷, 是一类性能优良、环境友好、对人体刺激小的新型绿色表面活性剂^[3-6]。APG 是一种非离子表面活性剂, 但却兼有非离子和阳离子表面活性剂的优点^[7-8]。由于其配伍性能好、表面张力低、溶解性好等特点^[9-11], 近年来已被应用到许多领域^[12-15]。

2-乙基己基葡糖苷属于低泡型表面活性剂, 与直链脂肪醇合成的烷基糖苷相比, 其润湿、乳化等各种性能更好, 可以有效地增溶其他不易溶组分, 适用于需要低泡高碱性的领域。烷基糖苷的主要合成工艺有 2 种: 间接苷化法、直接苷化法^[16]。间接苷化法过程较为复杂, 且低碳烷基糖苷与高碳烷基糖苷转换不完全, 会影响产品质量。直接苷化法工艺

流程简单、消耗低, 且不需引入低碳醇, 因此, 笔者采用一步法合成 2-乙基己基葡糖苷。

1 材料与试剂

SHZ-D(Ⅲ) 循环水式多用真空泵, 巩义市科华仪器设备有限公司生产; 升降油浴锅, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; 真空旋转蒸发器, 巩义市科华仪器设备有限公司生产; 气相色谱仪, 安捷伦科技有限公司生产; 红外光谱仪 FT-IR2000, 美国 Nicolet 生产; DV-2 数字式黏度计, 上海精天电子仪器有限公司生产; PXSJ-216 离子计, 上海雷磁仪器厂生产; JY 系列多功能电子天平, 上海衡平仪器仪表厂生产; QBZY 系列全自动表面张力仪, 上海方瑞仪器有限公司生产; SX2 高温炉, 兴化市骏辉电热电器厂生产。

无水葡萄糖固体、2-乙基己醇液体、三元酸液体、氢氧化钠固体、斐林试剂 (自制)、去离子水、H₂O₂ (质量分数为 35%)、液体石蜡。

收稿日期: 2018-08-14; 修回日期: 2019-01-31

作者简介: 宋芳 (1995-), 女, 硕士研究生, 研究方向为绿色化工与技术, 969175234@qq.com; 李红萍 (1967-), 女, 博士, 教授级高工, 研究方向为绿色化工与技术, 通讯联系人, lhpzdgw@zzu.edu.cn。

2 实验方法

2.1 APG 合成工艺

向带有温度计、冷凝分水器、电动搅拌器和真空系统装置的 500 mL 四口烧瓶内加入一定量的 2-乙基己醇和催化剂,分批加入葡萄糖,在一定温度和真空条件下进行反应至混合液体变澄清时,取少量反应液加入斐林试剂测试反应的终点^[17];反应完毕,降温至 60℃ 时,加入 NaOH 溶液将 pH 调至 7~9;减压蒸馏出过量的醇,得到粗产物;将粗产物加适量水配制为水溶液,60℃ 加入 H₂O₂ 漂白,即得产品。

2.2 糖苷产率^[18]

糖苷产率 Y 的计算式为:

$$Y = m_1/m_2 \times 100\% \quad (1)$$

式中: m_1 、 m_2 分别为葡萄糖和脱醇后粗糖苷的质量。

2.3 产品指标评价方法^[19]

合成的粗产品经过脱醇脱色处理制成最终产品后,以国家标准 GB/T 19464—2014 为依据,评价其各项物理化学指标。

3 结果与分析

3.1 催化剂用量对反应结果的影响

控制醇糖摩尔比 $n(\text{醇}):n(\text{糖})=5:1$,反应温度为 95℃,真空度 0.07~0.08 MPa,考察催化剂用量对反应的影响,结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出,随着催化剂用量的增加,反应时间逐渐缩短,但催化剂用量过大,反应前期速度较快,糖类自聚速度也随之加快,反应生成的水没有及时抽出,导致后期反应困难,糖类极易结块或碳化,影响目标产物收率和品质。因此选择催化剂质量分数 3% 较为适宜,即三元酸催化剂与葡萄糖的质量比为 0.054:1。

表 1 催化剂用量对反应结果的影响

$m(\text{催化剂}):m(\text{糖})$	颜色	是否透明	反应时间/h	聚合度
0.02:1	浅黄	是	13	1.2
0.03:1	浅黄	是	10	1.3
0.04:1	黄	否	8.5	1.1
0.05:1	黄白	否	9.5	1.1

注:催化剂是以十二烷基苯磺酸为主要成分的混合物,因此没有确定的相对分子质量,在计算其质量时,相对分子质量按 DBSA 计算,即相应百分数的三元酸添加质量与 DBSA 相同,以便于进行对比。

3.2 温度对反应结果的影响

控制醇糖摩尔比 $n(\text{醇}):n(\text{糖})=5:1$,催化剂质量分数为 3%,真空度为 0.07~0.08 MPa,考察反应温度对反应的影响,结果如表 2 所示。

表 2 反应温度对反应结果的影响

反应温度/℃	颜色	是否透明	反应时间/h	聚合度
93	浅黄	是	13.5	1.2
95	浅黄	是	10.0	1.3
97	黄	否	9.0	1.3
100	黄	否	7.0	1.4

从表 2 可以看出,随着反应温度的升高,反应速度加快,反应时间缩短。葡萄糖为热敏性物质,温度过高会导致葡萄糖自聚反应增强,反应混合液渐变浑浊,副产物聚糖的质量分数增大,进而影响糖苷的产量以及品质。因此选择温度为 95℃ 较为适宜。

3.3 醇糖摩尔比对反应结果的影响

控制反应温度为 95℃,催化剂质量分数为 3%,真空度为 0.07~0.08 MPa,考察醇糖摩尔比对反应的影响,结果如表 3 所示。

(上接第 169 页)

[5] 戴梦莎. 纳米四氧化三铁与零价铁类芬顿法处理对乙酰氨基酚的研究[D]. 杭州:浙江工业大学,2015.

[6] Wang Kaidong, Huang Ke, Jiang Guoqiang. Enhanced removal of aqueous acetaminophen by a laccase-catalyzed oxidative coupling reaction under a dual-pH optimization strategy[J]. Science of the Total Environment, 2018, 16(7): 1270-1278.

[7] Kai H, Ishibashi Y, Mori T, et al. Decolorization and estrogenic activity of colored livestock wastewater after electrolysis treatment[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2010, 12(2): 128-135.

[8] Kishimoto N, Morita Y, Tsuno H, et al. Characteristics of electrolysis, ozonation, and their combination process on treatment of municipal wastewater[J]. Water Environment Research, 2007, 79

(9): 1033-1042.

[9] Andreezzi R, Caprio V, Marotta R, et al. Paracetamol oxidation from aqueous solutions by means of ozonation and H₂O₂/UV system[J]. Water Research, 2003, 37(5): 993-1000.

[10] 岳婵媛, 繆恒锋, 任洪艳, 等. 饮用水中甲羟孕酮的臭氧氧化研究[J]. 环境科学, 2012, 33(4): 1227-1233.

[11] Schwarzenbach R P, Gschwend P M, Imboden D M, 著, 王连生, 等译. 环境有机化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 411-460.

[12] Yutaka, Sakakibara. Measurement of mass transfer coefficients with an electrochemical method using dilute electrolyte solutions[J]. Water Research, 1994, 28(1): 9-16.

[13] 曹飞, 袁守军等. 臭氧氧化水溶液中对乙酰氨基酚的机制研究[J]. 环境科学, 2014, 35(11): 4185-4191. ■

表 3 醇糖摩尔比对反应结果的影响

$n(\text{醇}):n(\text{糖})$	颜色	是否透明	反应时间/h	聚合度
3:1	黄	是	11.0	1.4
4:1	黄	是	10.0	1.3
5:1	浅黄	是	10.0	1.3
6:1	浅黄	是	9.5	1.2

由表 3 可以看出,随着醇糖摩尔比的增大,反应时间逐渐缩短,产物颜色变浅,这是由于葡萄糖被大量的溶剂醇稀释,分散效果较好,更加有利于反应的进行。但是醇过多会导致后续处理中脱醇能耗增加。因此选择醇糖摩尔比为 5:1。

3.4 结构表征

产品 IR 谱图如图 1 所示。

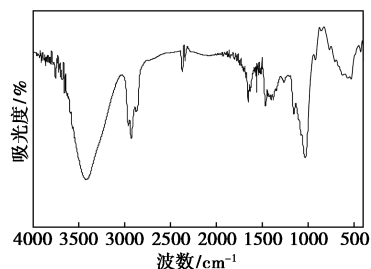


图 1 产品 IR 谱图

由图 1 可以看出,3 428 cm^{-1} 附近有 1 个峰形较宽的强吸收峰,是—OH 伸缩振动峰;2 927、2 950 cm^{-1} 附近出现甲基(— CH_3)与亚甲基(— CH_2 —)的反对称伸缩振动峰;在 2 870 cm^{-1} 附近是甲基(— CH_3)与亚甲基(— CH_2 —)的对称伸缩振动峰;在 1 460 cm^{-1} 附近是甲基(— CH_3)的反对称变形振动收缩峰和亚甲基(— CH_2 —)的剪式振动吸收峰重叠在一起形成的;1 250、1 030 cm^{-1} 附近有一强一弱的 2 个特征峰,是不对称醚的 C—O—C 伸缩振动峰,其为糖苷类的特征吸收峰,由此可以证明合成物质为糖苷类物质;720 cm^{-1} 附近的吸收峰为亚甲基(— CH_2 —)面内摇摆吸收峰,说明分子中有多个— CH_2 —基团,是高碳链的特征吸收峰,据此可以判断合成产物为目标产物。

3.5 产品评价

产品评价方法以 GB/T 19464—2014 为依据,对各项物理化学指标进行分析,测 3 组取其平均值,合成产物的各项测试结果如表 4 所示。

与 GB/T 19464—2014 对比,合成的 2-乙基己基葡萄糖苷各项指标均合格。

表 4 APG 样品的物理化学指标

色度	pH	固含量/ %	硫酸化 灰分/%	黏度/ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	聚合度
50	11.6	76.00	2.2	1194	1.46
50	10.8	74.96	2.2	1025	1.26
50	10.9	69.59	1.9	927	1.49
50	11.1	73.52	2.1	1048	1.40

4 APG 的性能测试

4.1 表面张力和临界胶束浓度

配制质量分数分别为 2%、1.5%、1%、0.5%、0.2%、0.1%、0.05%、0.01%、0.001% 的 2-乙基己基葡萄糖苷样品溶液,分别测定各样品溶液的表面张力(溶液温度为 20 $^{\circ}\text{C}$);作出质量分数-表面张力曲线,图中会出现 1 个拐点,向拐点处作切线,两线的交点即为 APG 样品的临界胶束浓度(CMC),测试结果如图 2 所示。

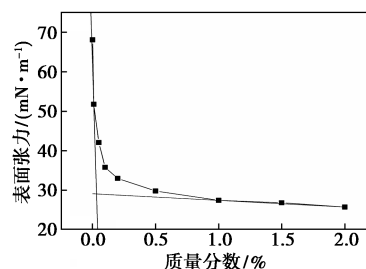


图 2 2-乙基己基葡萄糖苷的表面张力-质量分数曲线

由图 2 可以看出,APG 样品的临界胶束浓度及其相应的表面张力分别为 0.046% 和 29.0 mN/m ,相同条件下,十二烷基苯磺酸钠的临界胶束浓度为 0.06%^[20]。说明 APG 样品在较低的浓度下就能达到吸附饱和,是一种高活性表面活性剂。

4.2 乳化性能

配制质量浓度为 1 g/L 的各类表面活性剂——2-乙基己基葡萄糖苷(APG C8)、十二烷基硫酸钠(SDS)、吐温 80(Tween 80)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)的样品溶液,取 10 mL 溶液与 10 mL 石蜡置于 100 mL 具塞量筒中,剧烈摇晃 1 min。静置开启秒表计时,直至水油两相完全分开达到稳定,停止计时,记录时间。测 3 次取平均值。典型表面活性剂对石蜡的乳化能力如表 5 所示。

由表 5 可以看出,2-乙基己基葡萄糖苷的乳化能力不及非离子表面活性剂 Tween 80,与阳离子表面

表5 典型表面活性剂对石蜡的乳化能力

样品	APG C8	Tween 80	SDS	CTMAB
乳化能力/s	120	157	110	118

表面活性剂十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)的乳化能力相当,且优于阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS),因此,2-乙基己基葡糖苷是一种较良好的乳化剂。

4.3 泡沫性能

配制质量浓度为1 g/L的各类表面活性剂——2-乙基己基葡糖苷(APG C8)、十二烷基硫酸钠(SDS)、吐温80(Tween 80)、十六烷基三甲基溴化铵(CTMAB)溶液,取10 mL样品溶液于100 mL具塞量筒中,剧烈震荡1 min,静置并记下泡沫初始体积,5 min后再记录泡沫体积。测3次取其平均值。各表面活性剂的泡沫性能如表6所示。

表6 典型表面活性剂的泡沫性能

样品	初始泡沫体积/mL	5 min后泡沫体积/mL
APG C8	9.0	7.0
SDS	31.5	29.5
CTMAB	51.0	49.0
Tween 80	24.0	23.0

评价表面活性剂的泡沫性能主要看其泡沫量和泡沫稳定性。由表6可以看出,2-乙基己基葡糖苷的起始泡沫量远低于非离子表面活性剂Tween 80、阴离子表面活性剂SDS、阳离子表面活性剂CTMAB,起泡性能处于低等水平,因此,合成的2-乙基己基葡糖苷属于低泡型表面活性剂。

5 结论

(1)以三元酸为催化剂,采用一步法合成2-乙基己基葡糖苷,在三元酸催化剂与葡萄糖的质量比为0.054:1、反应温度为95℃、醇糖摩尔比5:1最佳工艺条件下,糖苷产率为156.42%,临界胶束浓度和表面张力分别是0.046%和29.0 mN/m,是一种高活性、低泡型表面活性剂。

(2)通过红外谱图分析确定合成产物为2-乙基己基葡糖苷。

(3)实验室所合成的2-乙基己基葡糖苷产品的色度为50,pH为11.1,固含量为73.52%,硫酸化灰分为2.1%,黏度为1.048 mPa·s。其各项物理化学指标均符合国家标准GB/T 19464—2014的要求。

参考文献

- [1] Smith G A, Zulli A L, Grieser M D, *et al.* Dispersion of titanium dioxide pigments by alkyl polyglycoside surfactants in aqueous solution[J]. *Colloid Wegener oids & Sur faces A Physicochemical & Engineering Aspects*, 1994, 88(1): 67-73.
- [2] Gorius O, Bertho J N, Nuzillard J M. Determination and prediction of the average polymerization degree of alkyl polyglucosides[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 440(2): 231-237.
- [3] Nagl A M, Ricardo P S, Ricardo, *et al.* Synthesis and characterization of glucoside non-ionic surfactants[J]. *Polymer Engineering and Science*, 1996, 36(2): 182-187.
- [4] 宋晓锐, 陈妍, 邓淑华, 等. 烷基葡糖苷合成工艺研究[J]. *现代化工*, 1995(11): 32-33.
- [5] 苏琼, 王彦斌. 新一代表面活性剂——烷基糖苷[J]. *西北民族大学学报(自然科学版)*, 2005, (4): 28-33.
- [6] 沈琼霞, 张威, 马丽娜, 等. 烷基糖苷的性能及其在化妆品与清洁用品中的应用[J]. *日用化学品科学*, 2015, 38(10): 36-41.
- [7] Amalric C, Boiteux J P, Michel N, *et al.* Composition based on alkyl polyglycosides and fatty alcohols, and its uses: US, 165287 [P]. 2002-03-05.
- [8] 欧阳新平, 邱学青, 蓝仁华, 等. 十二烷基多苷的红外谱图研究[J]. *精细化工*, 2001, 18(3): 176-177.
- [9] 康鹏. 烷基多苷的合成及性能研究[D]. 无锡: 江南大学, 2013.
- [10] 籍海燕. 烷基糖苷 APG 的合成及其在纺织印染中的应用研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
- [11] 徐国梅, 张媛媛, 张卫卫. 烷基糖苷与其他表面活性剂的复配性能研究[J]. *应用化工*, 2013, 42(3): 413-414.
- [12] 尚会建, 段晓娜, 李慧, 等. 烷基糖苷研究现状及展望[J]. *现代化工*, 2013, 33(11): 28-30, 32.
- [13] 王军. 烷基糖苷及衍生物[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2000: 1-27.
- [14] Gunther C, Harald F, Klaus H, *et al.* Characterization of alkyl polyglycosides by both reversed-phase and normal-phase modes of high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Chromatography A*, 2002, 943(2): 241-250.
- [15] Sarney D B, Vulfson E N. Application of enzymes to the synthesis of surfactants[J]. *Compt Rend*, 1995, 13(5): 164-172.
- [16] 汪帆, 罗钊, 字敏. 天然表面活性剂烷基糖苷的化学合成[J]. *云南师范大学学报(自然科学版)*, 2000, (5): 56-58.
- [17] Jeremy J Y, Balland S A, Naylor A M, *et al.* Effects of sildenafil, a type-5 c GMP Phosphodiesterase inhibitor, and papaverine on cyclic AMP levels in the rabbit corpus cavernosum in vitro[J]. *British Journal of Urology*, 1997, 79: 958-963.
- [18] 邓加林, 尚小琴, 刘汝锋, 等. 木薯淀粉基十二烷基糖苷的制备及其表面性能[J]. *化工进展*, 2014, 33(7): 1880-1883.
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 19464—2014, 烷基糖苷[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015-06-01.
- [20] 吴颖. 固体酸催化合成烷基糖苷的研究[D]. 天津: 天津大学, 2006. ■