

月桂酰胺丙基-2-羟基-3-磺基甜菜碱的合成及性能研究

李柳月^{1,2}, 阳小成^{1*}, 蒋文伟^{2*}

(1. 成都理工大学生态环境学院, 四川 成都 610059; 2. 四川大学化学工程学院, 四川 成都 610207)

摘要:以月桂酸为原料,与 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺在氢氧化钾为催化剂的碱性条件下缩合反应生成月桂酰胺丙基二甲基胺(PKO12),再与 3-氯-2-羟基丙磺酸钠进行季铵化反应合成月桂酰胺丙基-2-羟基-3-磺基甜菜碱(LHSB)。通过讨论反应方式及反应条件(时间、温度、用量)等对转化率的影响,得出了缩合反应和季铵化反应的优化合成工艺条件。最终产物 LHSB 的临界胶束浓度(CMC)为 1 mmol/L,CMC 下的表面张力为 18.16 mN/m、起泡高度为 10.5 cm、稳泡性能达到 0.90,具有广泛的应用前景。

关键词:两性表面活性剂;磺基甜菜碱;月桂酸;表面性能

中图分类号:TQ423.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S2-0252-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S2.050

Synthesis and properties of laurylamide propyl-2-hydroxy-3-sulfobetaine

LI Liu-yue^{1,2}, YANG Xiao-cheng^{1*}, JIANG Wen-wei^{2*}

(1. College of Ecology and Environment, Chengdu University of Technology, Chengdu 610059, China;

2. School of Chemical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610207, China)

Abstract: Lauric acid amidopropyldimethylamine (PKO12) is synthesized through a condensation reaction between lauric acid and *N,N*-dimethyl-1,3-propanediamine in the presence of KOH under alkaline conditions. Laurylamide propyl-2-hydroxy-3-sulfobetaine (LHSB) is obtained through a quaternization reaction between PKO12 and 3-chloro-2-hydroxypropanesulfonic acid sodium salt. The optimal synthesis conditions for LHSB are investigated through a single-factor experiment, and the product samples are characterized by means of infrared spectroscopy. It is found that LHSB has a critical micelle concentration (CMC) of $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, a surface tension at CMC of $18.16 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, a foaming height of 10.5 cm, and a foam stability of 0.90, showing a promising application prospect.

Key words: amphoteric surfactant; sulfobetaine; lauric acid; surface properties

表面活性剂是一类广泛应用于化妆品、医药和清洁剂等领域的化学物质,被称为工业味精^[1],具有亲水基团和亲油基团,其作用在于改善液体间的相互作用力,降低表面张力和增加分散性。目前表面活性剂的原料主要来自于石化资源和可再生的生物基资源^[2]。因传统的表面活性剂存在着对环境的负面影响和可持续性问题的,人们开始关注可再生表面活性剂的研究。生物基表面活性剂的原料中,长链脂肪酸作为亲油基,是生产表面活性剂的优质原料^[3],因其低廉的价格而具有很好的经济效益^[4]。

表面活性剂按照基团结构可分为阴离子、阳离子、非离子、两性离子以及双子表面活性剂,两性表面活性剂含阴、阳离子亲水基团,应用性能更强,因

此油脂基两性表面活性剂发展较快^[5]。我国主要生产甜菜碱型、咪唑啉型、氨基酸型和氧化胺型 4 类两性表面活性剂,其中甜菜碱型产量最大,占总量的 70%,并具有两性表面活性剂的所有优点^[6-8]。磺基甜菜碱是一种含硫表面活性剂,继承了甜菜碱表面活性剂的优点,同时还具有高浓度酸碱盐的耐受性、优秀的乳化性、钙皂分散性、抗静电性以及杀菌、抑菌和粘弹性等性能,因此对甜菜碱的磺基化已经成为发展趋势^[9-10]。

笔者所合成的月桂酰胺丙基-2-羟基-3-磺基甜菜碱(LHSB)即为一种磺基化甜菜碱表面活性剂。LHSB 的合成由缩合和季铵化两部分反应组成^[11],月桂酸和 *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺缩合反

收稿日期:2023-03-17;修回日期:2023-06-30

作者简介:李柳月(1997-),女,硕士生,研究方向为生物基表面活性剂,672441994@qq.com;阳小成(1965-),男,博士,教授,研究方向为应用生物技术,通讯联系人,591496303@qq.com;蒋文伟(1968-),男,博士,教授,研究方向为精细化学品和功能材料,通讯联系人,jiangwenwei@scu.edu.cn。

应得到的中间产物月桂酸酰胺丙基二甲基胺(PKO12)具有广泛的工业用途,也是制备其他酰胺类表面活性剂的中间体^[12]。由于插入了酰胺键,表面活性剂产物易降解,不刺激,与其他类型表面活性剂配伍性好,对织物和头发都具有优异的柔软性能^[3,13],PKO12再与经济又绿色环保、产物性能更好的季胺化试剂^[14-15]3-氯-2-羟基丙磺酸钠经季胺化反应制得可生物降解的LHSB。该合成工艺与传统的合成方法相比,产物颜色更浅、无污染、环保安全^[16]。

1 实验

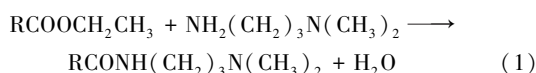
1.1 原料及仪器

月桂酸,分析纯,成都科隆化学品有限公司生产;*N,N*-二甲基-1,3-丙二胺,成都麦卡希有限公司生产;3-氯-2-羟基丙磺酸钠,99%,成都化复化学试剂有限公司生产。

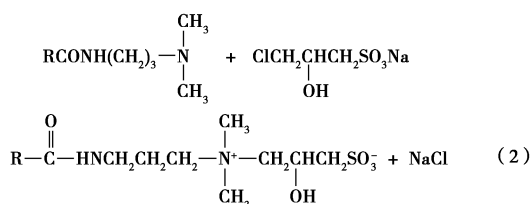
循环水式真空泵,SHZ-D(III),巩义市予华仪器有限责任公司;电动搅拌器,JJ-1,江苏科析仪器有限公司;电动鼓风干燥箱,DHG-9140A,上海一恒科学仪器有限公司;加热套,SXKW-1 000 mL,北京中兴伟业世纪仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器,DF-101S,巩义市予华仪器有限责任公司。

1.2 合成路线

LHSB的合成由缩合反应和季胺化反应两个部分组成。缩合反应方程式如式(1):



季胺化反应方程式如式(2):



1.3 实验步骤

1.3.1 缩合反应

向装有冷凝管、搅拌器和温度计的四口烧瓶中加入一定量月桂酸和催化剂氢氧化钾,通入氮气,缓慢升温,再逐渐滴加*N,N*-二甲基-1,3-丙二胺。减压蒸馏出过量的*N,N*-二甲基-1,3-丙二胺和产物水,冷却后得到淡黄色的粗产物固体PKO12。

1.3.2 季胺化反应

将3-氯-2-羟基丙磺酸钠完全溶于水加氢氧化钾调至pH到9~10,称取一定量PKO2于500 mL

三口瓶中,升温至80℃后,缓慢滴加3-氯-2-羟基丙磺酸钠溶液,搅拌回流一定时间,得到黄色透明液体LHSB。取适量样品溶于异丙醇中,以溴酚蓝为指示剂,用0.1 mol/L的盐酸-异丙醇溶液滴定,当溶液由蓝色变为黄色时即为终点,根据最终的胺值,测定未反应叔胺的量,计算出LHSB的产率^[17],最后用无水乙醇去除多余的氯化钠,得到淡黄色透明粘稠溶液。

1.3.3 月桂酸转化率的测定

根据国标GB/T 9104—2008测定酸值以计算转化率。取一定量反应液于95%无水乙醇中,50℃加热搅拌至完全溶解,滴加几滴酚酞试剂,用0.1 mol/L的标准氢氧化钾-乙醇溶液进行滴定,酸值($A \cdot V$, mg/g)和转化率(α_1 , %)按式(3)和式(4)计算^[18]。

$$A \cdot V = (V \times c \times 56.1) / m \quad (3)$$

式中: V 为滴定时所消耗氢氧化钾-乙醇标准溶液的体积,mL; c 为氢氧化钾-乙醇标准溶液的浓度,mol/L; m 为样品质量,g;56.1为实验中以克表示的氢氧化钾的摩尔质量,g/mol。

$$\alpha_1 = [(A \cdot V_1 - A \cdot V_2) / A \cdot V_1] \times 100\% \quad (4)$$

式中:($A \cdot V$)₁为初始酸值,mg/g;(A·V)₂为最终酸值,mg/g。

2 结果与讨论

2.1 合成条件对缩合反应转化率的影响

2.1.1 反应方式对转化率的影响

在催化剂为2%、物料比摩尔为1:1.8、反应时间为8 h的反应条件下,考察反应方式对月桂酸转化率的影响,转化率结果见表1。

表1 反应方式对月桂酸转化率的影响

反应方式	四颈烧瓶		带水剂		吸水剂		
	回流反应	无回流反应	二甲苯	环己烷	甲苯	CaCl ₂	
转化率/%	76.36	94.75	96.70	-23.22	66.86	71.14	96.16

由表1中结果可知,无回流反应、高压釜和二甲苯带水剂反应方式的转化率较高。高压釜对设备要求及成本高;带水剂二甲苯为挥发性有毒有害溶剂;无回流反应可将产物水和多余的*N,N*-二甲基-1,3-丙二胺带出,使反应正向进行,转化率较高,且无需使用有毒溶剂,故选择使用分水器的无回流反应方式进行缩合反应。

2.1.2 催化剂用量对月桂酸转化率的影响

在物料摩尔比为 1:1.8、反应时间为 8 h、温度为 140℃ 条件下,考察催化剂用量(质量分数)对月桂酸转化率的影响,结果见表 2。

表 2 催化剂用量对月桂酸转化率的影响

催化剂用量/%	0	1	2
转化率/%	75.21	93.37	94.75

由表 2 可以看出,催化剂用量越大,转化率越高,因氢氧化钾与月桂酸反应生成的月桂酸钠会影响产品性能,选择催化剂用量的质量分数为 1% 较为合适。

2.1.3 物料摩尔比对月桂酸转化率的影响

在反应时间为 8 h、反应温度为 140℃、催化剂用量为 1.0% 的条件下,考察物料摩尔比对月桂酸转化率的影响,结果见表 3。

表 3 物料摩尔比对月桂酸转化率的影响

$n(\text{月桂酸}):$ $n(\text{N,N-二甲基-1,3-丙二胺})$	1:1.8	1:1.6	1:1.4	1:1.2
转化率/%	93.37	93.71	93.74	81.63

由表 3 可以看出,反应物料比越高,转化率越高。考虑到成本,选择 1:1.4 的物料比最合适。

2.1.4 反应温度对月桂酸转化率的影响

在物料摩尔比为 1:1.8、催化剂为 1% 条件下,考察反应温度对月桂酸转化率的影响,结果见表 4。

表 4 反应温度对月桂酸转化率的影响

温度/℃	120	140	160	180
转化率/%	40.55	93.37	97.74	96.29

由表 4 可以看出,转化率随反应温度的提高而增大,160℃ 的反应转化率大于 95%,180℃ 时,产品颜色变深,因此选择 160℃ 较为合适。

2.1.5 反应时间对月桂酸转化率的影响

在物料摩尔比为 1:1.8、催化剂为 1%、反应温度为 160℃ 的条件下,考察反应时间对月桂酸转化率的影响,见表 5。

表 5 反应时间对月桂酸转化率的影响

时间/h	4	5	6	7	8	10
转化率/%	78.07	86.03	94.75	96.15	97.74	98.10

由表 5 可以看出,反应时间越长,月桂酸转化率

越高,在 8 h 时反应趋于稳定,故选取反应时间为 8 h。

2.2 合成条件对 PKO12 转化率的影响

季铵化反应中由于 3-氯-2-羟基丙磺酸钠易水解,在季铵化反应过程中加适量的氢氧化钾使体系的 pH 值维持在 9~10 之间的弱碱性,故将物料摩尔比控制在 1:1.1,研究反应温度和反应时间对季铵化转化率的影响。

2.2.1 反应温度对 PKO12 转化率的影响

在催化剂为 1%,PKO12 与 3-氯-2-羟基丙磺酸钠物料摩尔比为 1:1.1,反应时间为 8 h 的条件下,考察反应温度对 PKO12 转化率的影响,见表 6。

表 6 反应温度对 PKO12 转化率的影响

温度/℃	60	75	90
转化率/%	61.62	96.20	92.74

由表 6 可以看出,温度越高,PKO12 转化率并不是越高,因此,选择反应温度为 75℃。

2.2.2 反应时间对 PKO12 转化率的影响

在催化剂为 1%、PKO12 与 3-氯-2-羟基丙磺酸钠物料摩尔比为 1:1.1、温度为 75℃ 的条件下,考察反应时间对 PKO12 胺转化率的影响,见表 7。

表 7 反应时间对 PKO12 转化率的影响

反应时间/h	2	4	5	6	8
转化率/%	82.34	89.00	92.57	92.33	96.20

由表 7 可以看出,反应时间越长,反应转化率越高,在 6 h 时反应趋于平稳,故选取反应时间为 6 h。

2.3 产物结构表征

LHSB 的红外光谱图如图 1 所示。3 435 cm^{-1} 是仲酰胺 $\sigma_{\text{N-H}}$ 的伸缩振动吸收峰,2 924 cm^{-1} 、2 857 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ $\sigma_{\text{C-H}}$ 的伸缩振动吸收峰,1 647 cm^{-1} 是仲酰胺 $\sigma_{\text{C=O}}$ 的伸缩振动吸收峰,1 549 cm^{-1} 是 N—H 的弯曲振动吸收峰,1 468 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_3$ 和 CH_2 的面内摇摆振动吸收峰,1 368 cm^{-1} 是酰胺 C—N 面内弯曲振动吸收峰,证明有酰胺基的存在。1 206 cm^{-1} 是 $\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ 不对称伸缩振动吸收峰,1 042 cm^{-1} 是胺的 $\sigma_{\text{C-N}}$ 面内弯曲振动吸收峰,证明有季铵基的存在。618 cm^{-1} 和 528 cm^{-1} 是 $-\text{SO}_3^-$ 的中强吸收峰,证明有磺酸基的存在。由此可以初步推断合成了月桂酰胺丙基羟基磺基甜菜碱。

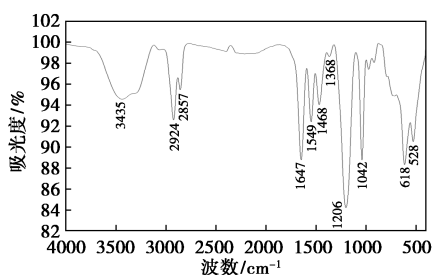


图1 LHSB的红外光谱图

2.4 LHSB的表面性能

2.4.1 表面张力

配制一系列浓度的LHSB水溶液,在11℃下测定表面张力,结果如图2所示。合成的LHSB表面活性剂的临界胶束浓度(cmc)为1 mmol/L,cmc下的表面张力(γ_{cmc})为18.16 mN/m。

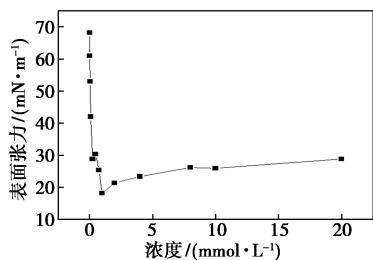


图2 LHSB的表面张力

2.4.2 泡沫性能

采用振荡法^[19]测定了1 g/L LHSB水溶液的泡沫性能,将20 mL该溶液加入到50 mL具塞量筒中,用力摇晃30次。实验以初始0 min时的泡沫高度表征表面活性剂的起泡性能(FA),FA值越大,起泡性能越好,以静置5 min后的泡沫高度与初始泡沫高度的比值表征表面活性剂的稳泡性能(FS),FS值越接近1,稳泡性能越好^[20]。实验结果见表8。

表8 LHSB的泡沫性能

0 min时的泡沫高度/cm	5 min后的泡沫高度/cm	FS
10.5	9.4	0.90

由表8可知,LHSB的FA为10.5 cm,FS为0.9,表明LHSB是中/高泡表面活性剂且稳泡性能良好。

3 结论

(1)缩合反应中,使用分水器的无回流反应方式是更高效且环保的反应方式,整个反应过程全回收。单因素实验得到PKO12的优化合成工艺条件是 $n(\text{月桂酸}):n(N,N\text{-二甲基-1,3-丙二胺})=1:$

1.4,反应温度为160℃,反应时间为8 h,催化剂用量为1%。

(2)季胺化反应的优化合成工艺条件是 $n(\text{PKO12}):n(3\text{-氯-2-羟基丙磺酸钠})=1:1.1$,反应温度为75℃,反应时间为6 h,催化剂用量为1%。

(3)表面活性测试结果表明,LHSB的cmc为1 mmol/L, γ_{cmc} 为18.16 mN/m,泡沫性能和稳泡性能良好,具有广泛的应用前景。

参考文献

- [1] 蔡昌武,柏新喜,曾银凤.氨基酸表面活性剂的合成研究进展[J].产业创新研究,2022,(24):81-83.
- [2] 李伏益,史立文,钟凯,等.生物基表面活性剂的研究进展[J].日用化学品科学,2022,45(10):44-48.
- [3] 刘红芹,刘静伟,赵秋瑾,等.油脂基表面活性剂研究进展[J].精细化工,2013,30(4):378-384,411.
- [4] 孙根行,方应森,孙静,等.脂肪酰胺丙基甜菜碱两性加脂剂的制备与应用[J].中国皮革,2007,(19):41-44.
- [5] 方云,夏咏梅,江文中,等.天然油脂基两性表面活性剂的合成和性质IV α -混合长链烷基甜菜碱的性能[J].日用化学工业,1994,(6):1-4.
- [6] 王浩.表面活性剂研究进展及其应用现状[J].石油化工技术与经济,2018,34(4):55-58.
- [7] 罗希权,罗毅,邹欢金,等.中国脂肪酸系绿色表面活性剂的发展现状与趋势[C].宁波:第五届(2011)中马油脂化工研讨会暨第四届中国油脂化工行业年会,2011.
- [8] 朱日丽.磺基甜菜碱表面活性剂合成及复配体系表面性能的研究[D].上海:上海大学,2013.
- [9] 高战备,丁红霞.甜菜碱型表面活性剂的合成与应用[J].中国洗涤用品工业,2008,(2):72-74.
- [10] 周雅文,韩富,徐宝财.椰油酰胺羟丙基磺基甜菜碱(CASB)的合成及泡沫性能研究[J].化学世界,2011,52(2):106-108.
- [11] 方奕文,林培鹏,卢峰.N,N-二甲基-N'-月桂酰基-1,3-丙二胺的合成[J].精细化工,2001,(8):438-439,455.
- [12] 常致成.脂肪酰胺和脂肪酸酯类非离子表面活性剂的开发与应用[J].表面活性剂工业,2000,(2):5-8,29,57.
- [13] 胡霞云.具有酰基结构的高级脂肪酸阳离子助剂之制备及其应用[D].上海:华东理工大学,2011.
- [14] 田静怡.羟丙基磺基甜菜碱制备与性能的研究[D].北京:中国石油大学(北京),2020.
- [15] 牛瑞霞,任伟东,孙双波,等.磺基甜菜碱的合成研究进展[J].化工进展,2013,32(8):1887-1892.
- [16] 徐浩,许虎君,陈玲,等.脂肪酰胺丙基-N,N-二甲基-2,3-二羟丙基氯化铵的合成及性能[J].精细石油化工,2012,29(1):1-5.
- [17] 于洪江,刘玉,肖志海.芥酸酰胺丙基羟基磺基甜菜碱的合成及性能研究[J].日用化学工业,2014,44(1):19-22,30.
- [18] 王信锐.新型甜菜碱两性表面活性剂的研究[D].广州:广州大学,2018.
- [19] 龚佳怡,乔建江.表面活性剂起泡及润湿性能的影响研究[J].日用化学工业,2021,51(11):1073-1079.
- [20] 王荣臻,余伟,张丹丹,等.基于松油烯的表面活性剂的合成及性能[J].精细化工,2023,40(4):852-860,877. ■