

脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂 合成与表征

赵银凤, 方桂珍, 马英梅, 马艳丽, 金钟玲

(东北林业大学生物物质材料科学与技术教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150040)

摘要:以脱氢枞酸为原料,经3-松香酰氧-2-羟丙基氯及叔胺中间体,合成N-(3-去氢枞酰氧基-2-羟基)丙基-N,N-二甲基(2-羟基)磷酸酯甜菜碱,并分析了产物及与十二烷基硫酸钠(SDS)的复配体系的表面活性。结果表明其临界胶束浓度(CMC)为1.34 mmol/L,此时表面张力为38.69 mN/m。泡沫力为280 mm,泡沫能力稳定,产物乳化力较强。产物与SDS复配后,其界面活性产生较强烈的增效作用,两者摩尔比为1:1时增效作用最显著。

关键词:脱氢枞酸;甜菜碱;两性表面活性剂

中图分类号:TQ423.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)07-0044-04

Synthesis and characterization of dehydroabietic-based betaine type amphoteric surfactants

ZHAO Yin-feng, FANG Gui-zhen, MA Ying-mei, MA Yan-li, JIN Zhong-ling

(Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: N-(3-dehydroabietoxy-2-hydroxy) propyl-N,N-dimethyl (2-hydroxy) phosphate betaine is synthesized from 3-dehydroabietoxy-2-hydroxypropyl chloride and tertiary amine intermediate by using dehydroabietic acid as raw materials, and the surface-activating properties of the products and mixture of it and SDS are studied. The results show its critical micelle concentration(CMC) is 1.34 mmol/L and the surface tension can be 38.69 mN/m. The foaming ability is 280 mm and the emulsification capability is strong. A strong synergism between the product and SDS is also observed, which has the optimal synergetic effect at the molar ratio of 1:1.

Key words: dehydroabietic acid; betaine; amphoteric surfactant

我国歧化松香的年产量达几十万吨^[1],但是大部分以原料形式出口,深加工率较低(约15%)。脱氢松香酸又称去氢枞酸,是一种天然二萜类树脂酸,主要由松香通过催化歧化得到,用脱氢松香酸合成的表面活性剂具有独特的理化性质^[2],而且符合“绿色”表面活性剂的“原料绿色化”的要求^[3]。磷酸酯甜菜碱两性表面活性剂是一类性能优良的两性表面活性剂^[4-5]。笔者合成了脱氢松香基磷酸酯甜菜碱两性表面活性剂,引入的二甲胺具有成本低的优势。但是有关阴离子与两性表面活性剂混合体系的研究较少^[6-7],目前对于脱氢松香基甜菜碱类型的表面活性剂的复配研究未见报道。笔者测定了产品的理化性质和表面性能,并与传统的表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)复配。

1 实验部分

1.1 主要原料、试剂

脱氢松香酸,白色结晶粉末,熔点 172℃,酸值

176 mg/g,浙江万安塑料有限公司;环氧氯丙烷、四丁基溴化铵、水合磷酸二氢钠均为分析纯;二甲胺,质量分数为33.0%的水溶液,化学纯。

1.2 实验方法

3-脱氢松香酰氧-2-羟丙基氯(I)的合成:称取一定量的脱氢松香置于带有搅拌器、回流冷凝装置的三口瓶中,缓慢加入一定量的环氧氯丙烷和质量分数为1%的四丁基溴化铵,水浴控温在90℃反应3.5 h。反应结束旋转蒸发除去未反应的环氧氯丙烷,得到淡黄色黏稠状液体,用水洗5次(20 mL/次)得到中间体I。

N-(3-脱氢松香酰氧-2-羟基)丙基-N,N-二甲基叔胺(II)的合成:将中间体I用25 mL无水乙醇充分溶解于带有搅拌器、回流冷凝装置的三口瓶中,向体系中缓慢加入33%的二甲胺水溶液,在80℃水浴中回流反应4 h。结束反应旋转蒸发除去溶剂和未反应的二甲胺溶液,得到中间体II,为淡黄色黏稠液体。

收稿日期:2010-03-11

基金项目:东北林业大学研究生论文资助项目(j2am09)

作者简介:赵银凤(1985-),女,硕士生;方桂珍(1955-),女,博士,教授,博士生导师,主要从事木材化学及林产品加工研究,通讯联系人,0451-82191742, fanggz-0@163.com。

2-羟基-3-氯丙酸钠(Ⅲ)的合成:将一定量的磷酸二氢钠溶解于蒸馏水中,保持体系 pH 不大于 4 以及温度为 50℃,向其中缓慢滴加一定量环氧氯丙烷,滴加完毕,升至 85℃ 反应至溶液成一相,得到 2-羟基-3-氯丙酸钠溶液。

N-(3-去氢枞酰氧基-2-羟基)丙基-*N,N*-二甲基(2-羟基)磷酸酯甜菜碱(Ⅳ)的合成:取Ⅲ所制备的 2-羟基-3-氯丙酸钠部分溶液加入用无水乙醇溶解的Ⅱ中,控制温度在 80~85℃ 下反应 8 h,石油醚萃取除去未反应的Ⅱ,蒸馏出乙醇和水,用无水乙醇溶解所得物质,抽滤除去不溶物,溶液蒸出乙醇,鼓风干燥得到棕黄色黏稠状液体。此产物溶于乙醇、正丁醇、氯仿和二甲基亚砷等,且在任意 pH 的水溶液中都具有很好的水溶性。

1.3 结构及性能表征

两性离子鉴定参照文献[8]。酸性溴酚蓝法中氯仿层呈现黄色,上层为无色透明溶液,这表明该产品具有季铵盐结构;碱性亚甲基蓝实验中氯仿层呈现蓝紫色,上层为蓝色,这表明该产品具有阴离子结构。这证明该产品为两性表面活性剂。

样品在天津港东公司 FT-IR-560 型红外光谱仪上,采用 KBr 压片进行红外测试(FT-IR)。产物

(上接第 43 页)

采用两段提升管催化裂化技术对苏丹高酸原油进行加工时,可以大幅度提高其转化率。环烷酸经过催化反应脱掉羧基生成 CO 和 CO₂,因此干气的产率较大。一般来说,二段提升管采用的条件较为苛刻,干气产率要比一段高,但是由于环烷酸在一段就基本反应完全,使得一段的干气产率反而比二段高。采用两段技术后,汽油的产率明显下降,柴油的产率增加了 3.6 个百分点。二段反应后的汽油族组成为:烷烃 29.16%,烯烃 14.89%,环烷烃 6.55%,芳烃 49.26%。从汽油的族组成看,烯烃含量大幅降低,芳烃明显增加,这样并不会使汽油的辛烷值有明显的降低。产物中的烯烃尤其是丙烯的产率达到 20.18%,这归功于两段提升管催化裂化技术和催化剂的优势。

3 结语

苏丹高酸原油虽然品质较差,但是催化转化性能较好,特别是在活性较高的 ZC-7300 平衡剂上,其转化率高达 98% 以上。但残炭太高,焦炭产率很高。不同的催化剂对苏丹高酸原油催化转化的产物分布有很大影响,LTB-2 有利于多产液化气 and 柴

油,用氘代二甲亚砷溶解,用四甲基硅烷作为内标物在 Bruker AV600-600 MHz 光谱仪上进行核磁分析(¹H-NMR)。

采用凯氏定氮法测定氮含量,结果显示实际含氮量为 2.52% (理论含氮量为 2.53%)。

利用环法(GB 5549-1985)在上海中晨 JK99B 全自动表面张力仪上测定脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂及其与十二烷基硫酸钠复配体系不同浓度时水溶液的表面张力,测定温度为 20℃。泡沫性能的测定参照标准 GB/T 7462-1994。乳化力的测定参考文献[9]。计算复配体系相互作用参数(β_m)^[10]。

2 结果与讨论

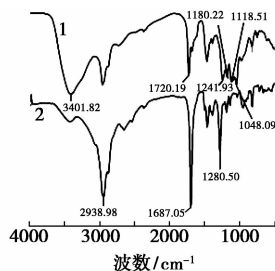
2.1 FT-IR 分析

红外谱图 1 表明了脱氢松香酸和其衍生物的结构有着明显的差异。3 417.24 cm⁻¹ 为羟基伸缩振动、1 720.19 cm⁻¹ 为酯基的 C=O 的伸缩振动,说明了脱氢松香酸的羧基已经和环氧氯丙烷反应生成酯。1 241.93 cm⁻¹ 为 P=O 的伸缩振动、1 118.51 cm⁻¹ 为 P-O-C 的伸缩振动、1 048.09 cm⁻¹ 为 C-N 的伸缩振动吸收峰。由此可以推断出季铵盐

油,ZC-7300 平衡剂有利于多产汽油,需要根据生产目的选择催化剂。苏丹高酸原油在 LTB-2 催化剂上的脱酸效果更好,生成的汽油中含有一半以上的烯烃,具有较高的增产低碳烯烃潜力。采用两段催化裂化技术加工苏丹高酸原油,可以明显提高转化率和低碳烯烃的产率,同时降低汽油的烯烃含量,增加柴油收率。

参考文献

- [1] Hsu C S, Dechert G J, Robbins W K, et al. Naphthenic acids in crude oils characterized by mass spectrometry[J]. Energy & Fuels, 2000, 14: 217-233.
- [2] 刘香兰,王颖,王世颖,等.常减压蒸馏装置的腐蚀分析及防护措施[J].腐蚀与防护,2009,30(2):142-144.
- [3] 安辉,赵岩.加工高酸原油及带炼高硫油蒸馏装置的腐蚀[J].石油化工腐蚀与防护,2001,18(5):16-19.
- [4] 李海良.炼制高酸原油工艺设备的腐蚀与防护[J].石油加工设备技术,2008,29(2):44-49.
- [5] 徐涛,王鹏.高油价下加工高酸原油可行性探讨[J].石油化工管理干部学院学报,2006,6(2):27-31.
- [6] 杨朝合,山红红,张建芳.两段提升管催化裂化系列技术[J].炼油技术与工程,2005,35(3):28-33.
- [7] Slavcheva E, Shone B, Tumbull A. Review of naphthenic acid corrosion in oil refining[J]. British Corrosion Journal, 1999, 34(2): 125-131. ■



1—脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂;2—脱氢松香酸

图 1 脱氢松香酸和脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂红外光谱

和磷酸酯已经被成功地接到脱氢松香酸上。

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

如图 2 所示,脱氢松香基甜菜碱的 3 个双键在同一环内而形成苯环结构,芳氢受苯环环流的去屏蔽作用,其化学位移在较低场。另外,谱图中高场出现的强峰是甲基氢的吸收峰,甲基的化学位移与其在结构中的立体构型的屏蔽效应有关。亚甲基和次甲基氢由于相互耦合,谱峰严重重叠构成一个复杂的多重峰,有些峰较难一一归属。

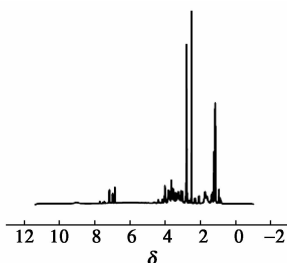


图 2 脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂 $^1\text{H-NMR}$ 谱

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_6\text{OS}$, 300 MHz), δ : 1.107 ~ 1.498 (12H, s, CH_3), 1.72 ~ 1.74 (4H, s, COOCH_2CH , HOCH), 2.741 ~ 2.80 (4H, s, $\text{N}^+(\text{CH}_2)_2$), 3.10 (1H, m, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.485 ~ 3.672 (6H, s, $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$), 3.994 (3H, s, OH), 6.845 (1H, s, ArH), 6.989 (1H, s, ArH)。产物的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图与红外的谱图分析结构变化是吻合的。

2.3 表面张力

图 3 为氢松香酸基甜菜碱两性表面活性剂水溶液的表面张力 γ 随浓度 c 变化的曲线。在 20°C 时脱氢松香酸基甜菜碱两性表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)与临界胶束浓度时表面张力(γ_{CMC})为 1.34 mmol/L 和 38.69 mN/m,均高于文献[8]中的羟甲基甜菜碱和磺丙基甜菜碱两性表面活性剂的 CMC 与 γ_{CMC} ,分别为 1.0 mmol/L 和 0.92 mmol/L,

对应的表面张力分别为 49.65、48.69 mN/m。

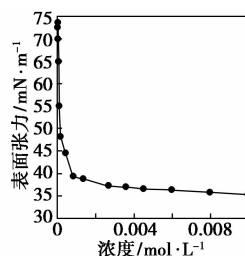


图 3 脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂表面张力

在脱氢松香基上引入了亲水基团,提高了脱氢松香酸的溶解性及表面活性。由图 3 可知随着脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂浓度的升高,溶液的表面张力不断降低;当浓度达到一定程度时,表面张力不再有显著变化。随着脱氢松香基两性表面活性剂浓度的升高,溶液的表面张力不断降低,当浓度达到 9.95 mmol/L 时,表面张力已经降低到 35.20 mN/m。可见经过改性的脱氢松香酸具有良好的表面活性,相比脱氢松香酸提高了水溶性及表面活性。

2.4 泡沫力、乳化力及泡沫稳定性

脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂的泡沫起始高度为 280 mm,在 5 min 降至 240 mm,具有很高的起泡性和稳泡性。而脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂的水溶液与苯的混合体系分出 10 mL 水的时间是 969 s,可见该表面活性剂乳化能力较强。

在油水界面上吸附表面活性剂分子之间排列越紧密,则形成界面膜的强度越高,乳化性能亦越好^[11]。可能由于包裹油相的表面活性剂分子中刚性松香基团使分子空间构型受到了很大的限制,体系形成的水化层界面膜较厚,对液膜两表面的接近阻碍较大,从而减少了液滴相互碰撞发生絮凝的几率,使乳液的稳定性大大增加^[12]。

2.5 脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂和十二烷基硫酸钠(SDS)的复配

复配体系的性质见图 4 所示,相互作用参数 β_m 见表 1。由图 4(a)可见,IV 与 SDS 复配有 2 种增效作用:一是降低表面张力的增效,即混合表面活性剂所能达到的最低表面张力值比单一表面活性剂的更小^[10]。IV 和 SDS 单独存在时,其水溶液的最低表面张力分别为 35.20、38 mN/m,二者按不同比例复配后能使最低表面张力降低到 28 ~ 29.24 mN/m。二是降低表面张力效率的增效,即达到指定表面张力时混合体系所需表面活性剂浓度比任一种单一表面活性剂存在时要低,复配后混合体系的效率明显增

高,其中以IV和SDS的摩尔比为1:1时效率最高。

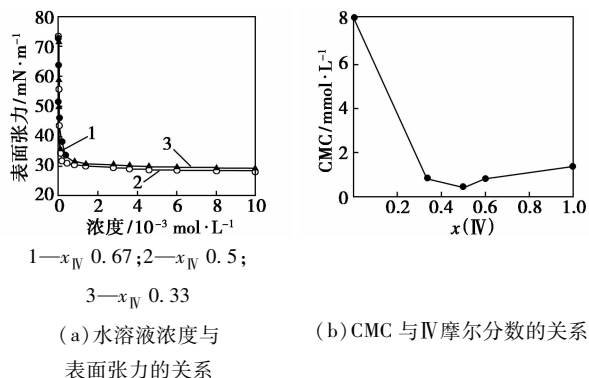


图4 不同IV/SDS复配体系的性质

表1 产物IV-SDS各配比体系的 β_m 和 x_{1m} 值

x_{IV}	CMC/mmole·L ⁻¹	β_m	x_{1m}
1	1.34	—	—
0.60	0.80	-3.671	0.62
0.50	0.40	-5.944	0.53
0.33	0.80	-3.793	0.50
0	8.20	—	—

导致以上2种增效的原因可能是脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂与阴离子表面活性剂之间有较强的相互作用:IV的极性基团所带的正电荷对SDS的阴离子基团存在静电吸引作用,而且IV的刚性脱氢松香疏水链与SDS的碳氢链还存在一定的疏水相互作用,使得表面活性剂分子在溶液表面排列更加致密,吸附量更大,从而复配后表面活性更高^[13]。

IV与SDS复配的另一效果是表面活性剂形成胶束的能力增强^[11],摩尔比为3:2与1:2时体系的CMC皆较低,且在摩尔比为1:1时达到最低值,此时具有良好的复配效果。当摩尔比为1:1时, β_m 为-5.94,此时IV与SDS之间相互作用最强^[14](β_m 的负值越大,表明协同效应越好^[10])。两性离子表面活性剂形成胶束的能力要比相同疏水基的阴离子表面活性剂强^[10]。脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂的CMC比SDS小,把二者混合在一起后,脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂的极性头正离子的插入使SDS极性头间的排斥降低,使胶团更易形成,吸附层更为紧密,体系CMC更低^[10]。从熵的角度来看,混合胶束形成后由于表面活性剂分子之间结合得更紧密,极性头之间的空隙更小,致使表面活性剂亲水基周围的定向水分子数目减少,自由水分子增多,混乱度变大,也使胶束易于形成^[15]。

3 结语

以脱氢松香酸为原料合成的甜菜碱型两性表面活性剂是一类性能良好的表面活性剂,其临界胶束浓度(CMC)为1.34 mmol/L,泡沫力为280 mm,乳化力强。其表面活性高于传统的表面活性剂十二烷基磺酸钠和十二烷基三甲基溴化铵(DTAB)。脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂和阴离子型表面活性剂SDS复配后其界面活性产生较强烈的增效作用,二者摩尔比为1:1时增效作用最显著。合成脱氢松香基甜菜碱两性表面活性剂的原料来源丰富,且改性方法经济,无污染,应用前景广阔。

参考文献

- [1] 邹志琛,普绍芬,余立新,等. 光学纯去氢枞酸的制备与表征[J]. 化学试剂,1996,18(4):241-242.
- [2] 段文贵,琴波. 去氢枞酸基新型甜菜碱类两性表面活性剂的合成[J]. 现代化工,2004,24(4):39-42.
- [3] 韩世岩,宋湛谦,金忠玲,等. 松香基季铵盐双子表面活性剂的合成及分析[J]. 林业科技,2009,34(4):61-64.
- [4] 农兰平,钟振生. 磷酸酯甜菜碱两性表面活性剂的合成与性能[J]. 化学研究与应用,2003,15(3):435-436.
- [5] 刘洪周. 工业表面活性剂[M]. 北京:化学工业出版社,1993:336.
- [6] 张群,裴梅,张瑾,等. 十二烷基硫酸钠与两性表面活性剂复配体系表面性能及影响因素[J]. 日用化学工业,2006,36(2):69-72.
- [7] 刘军,徐桂英,李一明,等. 十二烷基磺基甜菜碱与其他类型表面活性剂的相互作用[J]. 山东大学学报:理学版,2005,40(3):90-94.
- [8] 陈宗刚,吴赞敏. 新型甜菜碱柔软剂的合成与性能研究[J]. 印染助剂,2004,21(4):8-12.
- [9] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析[M]. 北京:中国轻工业出版社,1986:127-129.
- [10] 朱步瑶,赵振国. 界面化学基础[M]. 北京:化学工业出版社,1996:115.
- [11] 杨青,曹丹红,方波. 一种新型双联两性表面活性剂的合成与性能[J]. 高等化学工程学报,2009,3(1):110-115.
- [12] 钟声,王伟,朱键民,富杨. 醇醚类双子表面活性剂的合成及性能研究[J]. 日用化学工业,2004,34(6):353-357.
- [13] 张志庆,徐桂英,叶繁,等. 十二烷基甜菜碱/十二烷基硫酸钠复配体系的表面活性[J]. 物理化学学报,2001,17(12):1122-1125.
- [14] 赵剑曦,郑欧,游毅,等. C₁₂-s-C₁₂·2Br和C₁₂En混合水溶液的胶团化行为[J]. 物理化学学报,2002,18(5):463-467.
- [15] Iwasaki T, Ogama M, Esumi K, et al. Interactions between betaine-type zwitterionic and anionic surfactants in mixed micelles[J]. Langmuir, 1991,7:91-95. ■