

聚甘油醚表面活性剂的合成及性能

刘学民,冯耀平,董月珍

(江南大学 化学与材料工程学院,江苏 无锡 214122)

摘要:以大豆油制取生物柴油的副产物甘油为原料,在乙酸的催化下与 HCl 反应合成出 3-氯-1,2-丙二醇,在二氯甲烷溶剂中再与 NaOH 反应制得缩水甘油,通过气相色谱测定两步反应的产率分别为 84.6%、89.6%,并用红外光谱进行了结构鉴定。将合成的缩水甘油与十二胺在碱催化下制备了不同聚合度的十二胺聚甘油醚表面活性剂,产率大于 80%;以 FTIR、ESI-MS 确认了该表面活性剂的结构。用吊环法测定了该表面活性剂水溶液在 25℃ 时的表面张力,考察了不同聚合度对其表面化学性质的影响。结果表明:十二胺二聚甘油醚、四聚甘油醚、六聚甘油醚水溶液的临界胶束浓度 cmc ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) 分别为 0.32、0.055 和 0.20,先减小而后增大;最低表面张力 γ_{cmc} ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$) 分别为 28.46、29.41 和 34.02,逐渐增大。该表面活性剂还具有良好的乳化、润湿及泡沫性能。

关键词:甘油;3-氯-1,2-丙二醇;缩水甘油;十二胺聚甘油醚

中图分类号:0623.7 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-9841(2009)05-0894-04

Synthesis and Properties of Polyglyceryl Surfactants

LIU Xue-min, FENG Yao-ping, Dong Yue-zhen

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: 3-Chloro-1,2-propanediol was firstly prepared by glycerin, which is the byproduct when producing biodiesel by soybean oil, and HCl under the catalysis of acetic acid. Then glycidol was prepared by 3-Chloro-1,2-propanediol and NaOH in the Dichloromethane phase. Both of the products were analyzed with Gas Chromatogram, the yield of 3-Chloro-1,2-propanediol was 84.6% and glyceriol was 89.6%. The structures of 3-Chloro-1,2-propanediol and glyceriol were characterized by Infrared Spectrum. Polyglyceryl dodecylamine surfactants with different polymeric degrees were synthesized from dodecylamine and glycidol, the yield was no less than 80%. The structures of the final products were characterized by FTIR, ESI-MS. The surface tensions and critical micelle concentrations (cmc) of dilute aqueous solutions of these surfactants were measured at 25℃ by DuNouy ring method in order to investigate the effect of the different polymeric degrees on surface chemical properties. These results indicate that the values of cmc ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$) were respectively 0.32, 0.055 and 0.20. γ_{cmc} ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$) were respectively 28.46, 29.41 and 34.02, which increases as polymerization degree increases. The surfactants also showed excellent properties of emulsification, wetting and foaming.

Key words: Glycerin; 3-Chloro-1,2-propanediol; Glycidol; Polyglyceryldodecylamine surfactants

大豆油脂生物柴油作为化石燃料石油的替代物已被越来越多的关注,相关研究工作国内也有所报道^[1]。在大豆油脂制备生物柴油的过程中会产生相当数量的甘油,甘油因此成为丰富而廉价的天然资源,继而出现许多新的甘油深加工技术如以甘油为原料制备环氧氯丙烷、丙二醇、碳酸甘油酯等^[2]。该研究以生物柴油生产过程中产生的副产物甘油为原料制备缩水甘油,然后以缩水甘油代替环氧乙烷制备与脂肪胺反应合成一种类似聚氧乙烯醚类的非离子表

面活性剂,并研究它们的基本表面化学性能。

虽然已有国外学者研究过脂肪胺与缩水甘油的反应^[3-5],但对该类表面活性剂的合成方法及性能未作系统研究,国内未见这方面的报道。为此,以生物柴油生产过程中产生的廉价的副产物甘油为原料,与 HCl 反应得到一氯丙二醇,再进一步与 NaOH 反应脱氯化氢^[6-7]制备缩水甘油,反应过程中产生的 NaCl 可经电解生产 HCl 及 NaOH 反复使用进一步降低成本。

收稿日期:2009-05-18

基金项目:“十一五”国家科技支撑计划资助项目(2007BAE52B01-2)。

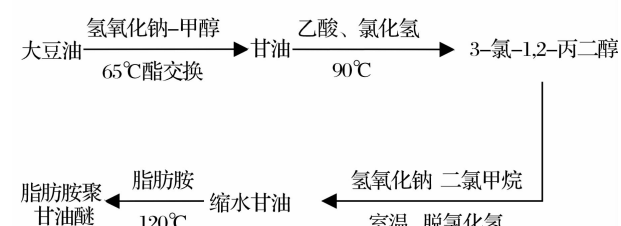
作者简介:刘学民(1965-),男,副教授,研究方向为表面活性剂的合成与应用。E-mail:liu65xm@yahoo.com.cn。

1 材料与方法

1.1 主要试剂和仪器

大豆油(市售);十二胺(含量>98%,张家港飞翔化工有限公司);9790型气相色谱仪(温岭福利分析仪器有限公司);FTLA2000型红外光谱仪(加拿大ABB公司);PlatformZMD4000型质谱仪(美国WATERS公司)。

1.2 合成方法



1.3 测定指标

采用吊环法来测定十二胺聚甘油醚水溶液的表面张力,测定温度为 $(25 \pm 0.1)^{\circ}\text{C}$ 。通过表面张力曲线计算 cmc 、 γ_{cmc} 、 pC_{20} 、 cmc/C_{20} 、 Γ_{\max} 和 A_{\min} 值根据Gibbs吸附等温式计算。泡沫性能通过Ross-Miles法测定,乳化力和润湿力测定参考文献[8]。

2 结果与分析

2.1 甘油的制取

参考文献[9]方法,将大豆油置于500 mL不锈钢反应釜中,加热至 65°C 并恒温,加入氢氧化钠-甲醇溶液,开动搅拌,反应1 h后,冷却、分层,下层为反应副产物甘油-甲醇溶液,经离子交换树脂处理后,减压蒸馏除去甲醇,得下步反应用甘油,用高碘酸钾法测定,甘油质量分数不小于99%。

2.2 3-氯-1,2-丙二醇的合成及表征

在500 mL带搅拌的四口烧瓶中加入200 g上步制得的甘油,在乙酸催化下,毛细管通HCl气体,在 90°C 下反应至有HCl气体逸出,得到淡黄色液体。在旋转蒸发器上蒸去水及乙酸,再减压蒸馏收集 $128 \sim 132^{\circ}\text{C}$ (1.33-2.67 kPa)馏分,得3-氯-1,2-丙二醇。通过气相色谱内标法测得3-氯-1,2-丙二醇质量分数为99%,产率为84.6%;在IR图谱上出现 785 cm^{-1} C-Cl特征峰,说明3-氯-1,2-丙二醇已合成。

2.3 缩水甘油的合成及表征

在500 mL带搅拌的四口烧瓶中加入6.0 g

NaOH、16.6 g 3-氯-1,2-丙二醇和150 mL二氯甲烷溶剂,反应在室温下进行。反应完毕后置分液漏斗中静置分层取上层有机层,蒸发除去溶剂后,得到缩水甘油。通过气相色谱内标法测得缩水甘油的质量分数为99%,产率为89.6%;在IR图谱上出现 1100 cm^{-1} 处醚键吸收峰且未出现 785 cm^{-1} 处的C-Cl特征峰,说明氯丙二醇脱除氯化氢成环形成缩水甘油。

2.4 脂肪胺聚甘油醚的合成及表征

2.4.1 十二胺二聚甘油醚(简称DGA)的合成及表征 在500 mL干燥烧瓶中将0.3 mol十二胺加热溶解于300 mL无水乙醇中,保持回流条件下控制滴加速度使0.66 mol缩水甘油在2 h内滴加完毕,16 h后,用旋转蒸发仪蒸除溶剂和过量的缩水甘油,以乙酸乙酯为溶剂重结晶3次,在真空干燥箱中 50°C 干燥24 h,得到白色固体。经叔胺值测定,十二胺二聚甘油醚的质量分数为98%,产率为78%。在IR图谱上 $650\text{--}1580\text{ cm}^{-1}$ 没有出现伯胺和仲胺的特征峰,说明缩水甘油已经加成上去,而质谱 $334[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{H}_2 + \text{H}]^+$ 进一步证实了已合成十二胺二聚甘油醚。

2.4.2 十二胺四聚甘油醚(简称TGA)及六聚(简称HGA)甘油醚的合成与表征 分别取上述提纯后的0.1 mol十二胺二聚甘油醚加入500 mL干燥烧瓶中,加热熔化,充分搅拌下加入0.01 mol Na_2CO_3 催化剂,2 h内滴入0.22 mol、0.44 mol缩水甘油,反应温度控制在 $120 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 之间。12 h后,将粗产品溶于无水乙醇中,过滤除去 Na_2CO_3 催化剂,用旋转蒸发仪蒸除乙醇和过量的缩水甘油,在真空干燥箱中 50°C 干燥24 h,得到十二胺四聚及六聚甘油醚的产率为89%、85%。十二胺四聚甘油醚及六聚甘油醚在IR图谱上 1070 cm^{-1} 新出现了醚键的特征峰;且质谱 $482[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_4\text{H}_2 + \text{H}]^+$ 处出现十二胺四聚甘油醚分子离子峰, $630[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{H}_2 + \text{H}]^+$ 十二胺六聚甘油醚分子离子峰,确证了十二胺聚甘油醚型表面活性剂的结构。

2.5 表面张力和临界胶束浓度

临界胶束浓度(cmc)是表面活性剂水溶液的主要性能参数之一,是开始大量形成胶束时的浓度。由图2中 $\gamma \sim \lg c$ 曲线转折点确定的TDA、DGA和TGA的 $cmc(\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1})$ 分别为0.32、0.055、0.20,在亲油基团均为十二烷基的3个聚甘油醚型表面活

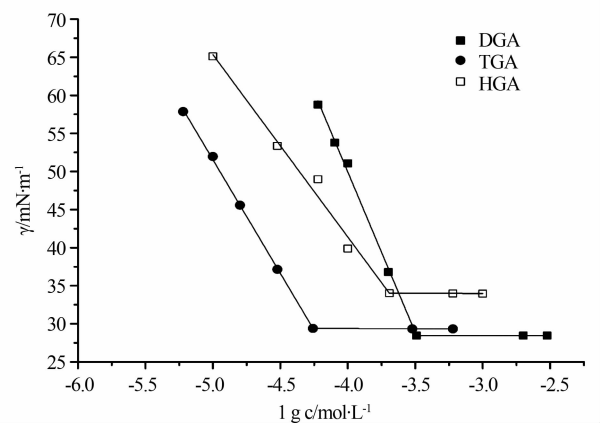


图 1 十二胺聚甘油醚表面活性剂水溶液的
表面张力曲线 (25 ± 0.1) °C

Fig. 1 Plot of surface tension of aqueous solution of
olyglyceryl dodecylamine surfactants

性剂中,随着聚合度的增加,亲水基团增多,改变了亲水亲油平衡,水溶性提高,更不容易形成胶束。TDA 有些例外,这与其质量分数只有 98% 有关,估计可能的杂质是未反应的缩水甘油与其形成更为亲水物质,熔点测定为 51.5 ~ 53 °C,熔程较宽。最低表面张力 γ_{cmc} ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$) 分别为:28.46, 29.41, 34.02, γ_{cmc} 值逐渐升高,但不超过 $35 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$,可见降低表面张力的效能较好,可望用作乳化剂和润湿剂。

2.6 pC_{20} , cmc/C_{20} , Γ_{max} 和 A_{min}

C_{20} 为降低水溶液表面张力 $20 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 时表面活性剂的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), pC_{20} 由公式 (1) 计算。 Γ_{max} 和 A_{min} 值的计算:根据 (25 ± 0.1) °C 下 3 种表面活性剂的 γ - $\lg c$ 曲线,进行图解微分,得到表面张力与浓度对数曲线的斜率,代入吉布斯吸附等温式 (2),计算饱和吸附量 Γ_{max} ,再由公式 (3) 计算饱和吸附时在溶液表面每个吸附分子所占的最小面积 A_{min} 。

$$pC_{20} = -\lg C_{20}$$

(1)

$$\Gamma_{max} = -\frac{1}{2.303RT} \times \left(\frac{d\gamma}{d \lg c} \right)$$

(2)

$$A_{min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{max}}$$

(3)

式中, $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为绝对温度; N_A 为阿伏加德罗常数。

表 1 十二胺聚甘油醚表面活性剂水溶液的 pC_{20} 、
 cmc/C_{20} 、 Γ_{max} 和 A_{min} (25 ± 0.1) °C

Table 1 pC_{20} , cmc/C_{20} , Γ_{max} and A_{min} of aqueous solution

of polyglyceryl dodecylamine surfactants at (25 ± 0.1) °C				
产品 Production	pC_{20}	cmc/C_{20}	$\Gamma_{max}/\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$	A_{min}/nm^2
DGA	4.05	3.58	7.38×10^{-6}	0.22
TGA	5.02	5.73	5.23×10^{-6}	0.32
HGA	4.44	5.54	4.19×10^{-6}	0.40

从表 1 结果可见,随着聚合度的增加, Γ_{max} 值逐渐下降, A_{min} 值逐渐升高。由于聚合度增加,分子体积逐渐增大,分子横截面积也相应的增大;横截面积大的 A_{min} 越大,即吸附量 Γ_{max} 越小。吸附量 Γ_{max} 越小,即吸附于溶液表面的表面活性剂分子越少,因而 γ_{cmc} 值逐渐增大。当亲油基链长不变时,十二胺聚甘油醚表面活性剂降低表面张力的效率 (pC_{20}) 明显地随聚合度增加而下降。 cmc/C_{20} 反映的是表面活性剂形成胶束与产生表面吸附的能力大小,此值越大,吸附能力相对越强,可见十二胺聚甘油醚表面活性剂有较强的表面吸附能力,可以用作表面改性剂。

2.7 泡沫、乳化、润湿性能

表 2 十二胺聚甘油醚表面活性剂泡沫、乳化、润湿性能
Table 2 Foaming properties, emulsifying power,
wetting power of polyglyceryl dodecylamine surfactants

产品 Production	泡沫性能 Foaming properties/mm	乳化力 Emulsify power/min	润湿力 Wetting power/s
DGA	81/80	/	/
TGA	150/131	5	88
HGA	195/175	12.7	48

由表 2 可知,十二胺聚甘油醚表面活性剂水溶液的泡沫性能、乳化力及润湿力逐步增强。随着聚合度的增加,尽管表面张力逐步增大,但是增大并不是很明显,而十二胺聚甘油醚表面活性剂在水中的溶解度却显著地增大,因此十二胺聚甘油醚表面活性剂水溶液的泡沫性能、乳化力和润湿力均逐步增强。

3 结论

3.1 在氢氧化钠催化下,65 °C 时大豆油与甲醇进行醇解反应,利用得到的副产物甘油在无水乙酸的作用下与 HCl 反应,产物 3-氯-1,2-丙二醇的产率为 84.6%;在二氯甲烷溶剂中再与 NaOH 反应得到缩水甘油,质量分数为 99%,产率达到 89.6%。

3.2 以十二胺与缩水甘油在碱催化下合成了不同聚合度的十二胺聚甘油醚表面活性剂,对产物脂肪

胺聚甘油醚进行了红外、质谱分析,证实了产品已合成。

3.3 测定了脂肪胺聚甘油醚的表面物理化学性能:表面张力 $28.46 \sim 34.02 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$, 临界胶束浓度 $10^{-3} \sim 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 数量级;泡沫性能 $80 \sim 195 \text{ mm}$, 乳化力分别为 5 min 、 12.5 min , 润湿力分别为 88 s 、 48 s 。系统地研究了聚合度对产物表面物理化学性能的影响,随着聚合度增加,表面张力逐步增大;临界胶束浓度先减小然后增大;泡沫性能、乳化力及润湿力逐步增强。

参考文献

[1] 赵贵兴. 绿色液体燃料—大豆油生物柴油的制备研究[J]. 大豆科学, 2005, 24(3): 202-205. (Zhao G X. Study on soybean biodiesel production- green liquid fuel [J]. Soybean Science, 2005, 24(3): 202-205.)

[2] 殷福珊, 木村洋, 玛芮欧帕格俐罗, 等. 甘油深加工技术[J]. 日用化学品科学, 2008, 31(3): 30-35. (Yin F S, Hiroshi Kimura, Mario Pagliaro, et al. Glycerin further processing technology [J]. Detergent & Cosmetics, 2008, 31(3): 30-35.)

[3] Takaishi N, Urata K, Inamoto Y. Preparation process of 2-hydroxy-3-

alkoxypropylglyceryl ether [P]. US 44 658 66, 1984

[4] Noiret N, Rivaux Y, Brochette P, et al. Polyglyceryl amines as surfactants I: Symmetrical polyglyceryl amines and aqueous solution properties [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1999, 2(3): 349-355.

[5] Kottler A, Scheffler H. Tertiary N-(β, γ -dioxypopyl)-amines and methods of making the same [P]. US 27 842 33, 1957.

[6] 于良民, 韩青龙, 李昌诚, 等. 缩水甘油及其封端聚酯的合成与表征[J]. 化工新型材料, 2007, 35(4): 52-54. (Yu L M, Han Q L, Li C C, et al. Synthesis of glycidol and epoxidized polyurethane and their characterization [J]. New Chemical Materials, 2007, 35(4): 52-54.)

[7] 于良民, 韩青龙, 李昌诚, 等. 缩水甘油的低温合成与表征[J]. 精细化工, 2007, 24(5): 517-520. (Yu L M, Han Q L, Li C C, et al. Synthesis and characterization of glycidol [J]. Fine Chemicals, 2007, 24(5): 517-520.)

[8] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1988: 460-471. (Mao P K. Industrial analysis of synthesis detergents [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1988: 460-471.)

[9] 曾红舟, 蒋惠亮, 郭宏珍. 强碱催化大豆油酯交换制备生物柴油 [J]. 大豆科学, 2007, 26(4): 583-587. (Zeng H Z, Jiang H L, Guo H Z. Alkali-catalyzed transesterification of soybean oil for production of biodiesel [J]. Soybean Science, 2007, 26(4): 583-587.)

欢迎订阅 2010 年《大豆科学》

《大豆科学》是由黑龙江省农业科学院主管主办国内外公开发行的 大豆专业领域学术性期刊,也是被国内外多家重要数据库和文摘收录源收录的重点核心期刊,反映大豆科学研究的最新成果。主要刊登有关大豆遗传育种、品种资源、生理生态、耕作栽培、植物保护、营养肥料、生物技术、食品加工、药用功能及工业用途等方面的学术论文、科研报告、研究简报、国内外研究述评、学术活动简讯和新品种介绍等。

《大豆科学》主要面向从事大豆科学研究的科技工作者,大专院校师生、各级农业技术推广部门的技术人员及科技种田的农民。

国内外公开发行,双月刊,16 开本,每期 180 页。国内每期订价:10.00 元,全年 60.00 元,邮发代号:14-95。国外每期订价:10.00 美元(包括邮资),全年 60 美元。国外由中国国际图书贸易总公司发行,北京 399 信箱。国外代号:Q5587。

本刊热忱欢迎广大科研及有关企事业单位刊登广告,广告经营许可证号:2301030000004。

地址:哈尔滨市南岗区学府路 368 号《大豆科学》编辑部。

邮编:150086

电话:0451-86668735

E-mail: dadoukx@sina.com ddkexue@126.com