

不对称双季铵盐表面活性剂的合成

王留成, 王文天, 赵建宏, 宋成盈, 王建设

(郑州大学 化工与能源学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 以1,2-二溴乙烷、N,N-二甲基十烷基叔胺和N,N-二甲基十二烷基叔胺为原料合成了C₁₀-C₂-C₁₂型不对称双季铵盐表面活性剂,考察了原料摩尔比、温度对合成反应的影响,得到合成产品较佳的工艺条件,在此条件下产品收率达90%,含量高于86%。与普通型表面活性剂相比,临界胶束浓度(cmc)低2~3个数量级,具有较高的表面活性。

关键词: 不对称双季铵盐;表面活性剂;合成

中图分类号: TQ013.2 **文献标识码:** A

0 引言

不对称双季铵盐表面活性剂(C_m-C_i-C_n表示,其中m,n表示疏水基碳原子数,s表示联接基碳原子数)性能优越在许多领域都有应用^[1]。1996年,Jaeger等^[2]首次合成该类型的表面活性剂,随后相继出现但合成较为困难^[3]。近年来国内魏俊超、徐群和潘忠稳等合成了联接基为-(CH₂)₄-结构、联接基含有羟基和酯基的不对称双季铵盐表面活性剂^[4-6]。联接基长度和结构对双季铵盐表面活性剂的性能有很大影响^[7-8],然而这类表面活性剂疏水链较长,使具有较短联接基(s≤2)的双季铵盐表面活性剂合成时有强大的空间位阻效应^[9]。Oda R等^[10]合成了较短联接基的对称双季铵盐表面活性剂,然而原料昂贵且产率较低。笔者以1,2-二溴乙烷,N,N-二甲基十烷基叔胺和N,N-二甲基十二烷基叔胺为原料

采用加入联接基的方法合成了具有较短联接基的C₁₀-C₂-C₁₂型不对称双季铵盐表面活性剂,降低了原料成本,优化了其合成工艺条件并对其表面活性进行了初步探讨。

1 实验部分

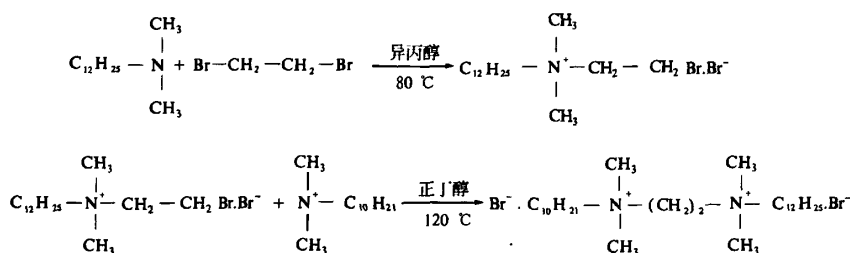
1.1 主要试剂与仪器

试剂:N,N-二甲基十烷基叔胺、N,N-二甲基十二烷基叔胺、N,N-二甲基十八叔胺和1,2-二溴乙烷均为工业品,含量≥96%;实验用水为二次蒸馏水,其它试剂均为分析纯。

仪器:K99B型全自动张力仪,上海中晨数字技术设备有限公司;VECTOR-22型傅里叶变换红外光谱仪,德国布鲁克公司。

1.2 C₁₀-C₂-C₁₂的合成原理

反应原理详见反应式如下。



反应式 C₁₀-C₂-C₁₂的合成原理

Reaction formula synthetic principle of C₁₀-C₂-C₁₂

收稿日期:2009-12-14;修订日期:2010-01-22

作者简介:王留成(1963-),男,河南遂平人,郑州大学教授,博士,从事精细化工及有机电合成新领域研究,E-mail:

wanglc@zzu.edu.cn

1.3 合成步骤

1.3.1 中间体 $N-(2-溴)-N,N-二甲基-N-十二烷基溴化铵$ 的合成

在装有温度计、冷凝管的 250 mL 三口瓶中依次加入 $N,N-二甲基十二烷基叔胺$ 、1,2-二溴乙烷及溶剂异丙醇搅拌并控制一定温度进行反应,当胺值不变时结束反应,减压蒸去溶剂和过量的 1,2-二溴乙烷得到中间体。

1.3.2 产物 $N,N,N',N'-四甲基-N-十烷基-N'-十二烷基-1,2-乙二铵溴化物的合成$

将中间体加入 $N,N-二甲基十烷基叔胺$ 及溶剂正丁醇搅拌并控制一定温度进行反应,当胺值不变时结束反应,经减压蒸发、丙酮重结晶得到白色粉末,真空干燥后得产品。

1.4 分析方法

通过酸碱中和滴定测定出叔胺胺值^[11],不对称季铵盐表面活性剂定量分析采用溴酚蓝两相滴定原理^[12]。

2 结果与讨论

2.1 反应影响因素考察

笔者采用单因素优化法分别考察了中间体及产物合成过程的原料摩尔比和温度对收率的影响。

2.1.1 原料摩尔比及反应温度对中间体的合成收率的影响

固定反应温度为 80 ℃,异丙醇为溶剂,考察 1,2-二溴乙烷(A)和 $N,N-二甲基十二烷基叔胺$ (B)摩尔比对中间体收率 X 的影响,结果见图 1。可以看出,随着 1,2-二溴乙烷量的增加,中间体收率逐渐增加但随后增加不明显,从节约原料角度考虑取摩尔比为 1:1.2。在此条件下,考察反应温度对中间体收率 X 的影响,结果见图 2。可以发现,随着温度升高中间体收率在增大,但在温度超过 80 ℃时收率变化较小,因此选择 80 ℃为较佳温度,中间体收率稳定在 97%。

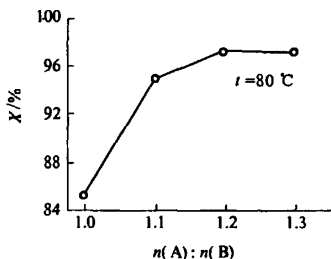


图1 原料摩尔比对中间体收率的影响
Fig.1 Effect of mole ratio on the yield of the intermediate product

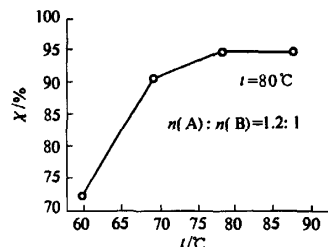


图2 反应温度对中间体收率的影响
Fig.2 Effect of reaction temperature on the yield of the intermediate product

2.2.2 摩尔比及反应温度对产物合成收率和含量的影响

固定反应温度为 110 ℃,正丁醇为溶剂,考察中间体(C)和 $N,N-二甲基十烷基叔胺$ (D)摩尔比对产物收率 Y 及含量 P 的影响见表 1。由表 1 可以看出,随着摩尔比的增加,产物收率及含量均增加;但当摩尔比增加到 1:1.2 时,收率变化较小,产品含量达 80% 以上,从节约原料的角度考虑摩尔比取为 1:1.2。固定摩尔比为 1:1.2,考察反应温度对产物收率 Y 及含量 P 的影响,结果见表 2。

表1 反应摩尔比对产物收率和含量的影响
Tab.1 Effect of mole ratio on the yield and content of the objective product

| $n(C):n(D)$ | 1:1 | 1:1.1 | 1:1.2 | 1:1.3 |
|-------------|-------|-------|-------|-------|
| $Y/\%$ | 68.36 | 77.52 | 87.52 | 87.74 |
| $P/\%$ | 61.59 | 72.85 | 81.17 | 81.22 |

由表 2 可知,随着反应温度的增加,产品收率逐渐增加,当温度上升至 120 ℃时,增加温度收率基本不变,选取 120 ℃为适宜的反应温度。在此条件下,产物含量收率 91.35%,含量 86.21%。

表2 反应温度对产物收率和含量的影响
Tab.2 Effect of reaction temperature on the yield and content of the objective product

| $T/℃$ | 100 | 110 | 120 | 130 |
|--------|-------|-------|-------|-------|
| $Y/\%$ | 82.41 | 87.63 | 91.35 | 91.48 |
| $P/\%$ | 78.36 | 81.57 | 86.21 | 86.37 |

2.2 产品的红外图谱表征

目标产物的红外图谱如图 3 所示。图中 2960 cm^{-1} 为甲基伸缩振动吸收峰,2813 cm^{-1} 为亚甲基不对称伸缩振动吸收峰,2670 cm^{-1} 为 N^+CH_3 的伸缩振动吸收峰,1440 cm^{-1} 为 $RCH_2CH_2N^+$ 弯

曲振动吸收峰,1 408 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}^+$ 弯曲振动吸收峰,1 327 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{N}$ 伸缩振动吸收峰,543 cm^{-1} 为 $\text{C}-\text{Br}$ 伸缩振动吸收峰。

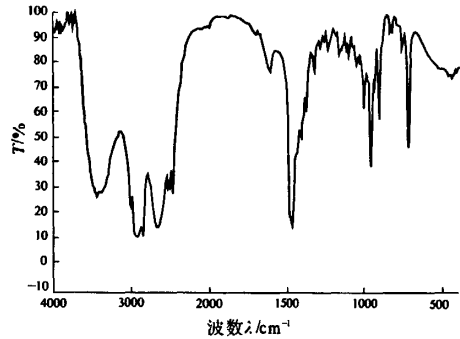


图 3 不对称双季铵盐表面活性剂
 $\text{C}_{10}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 红外谱图
Fig.3 IR of $\text{C}_{10}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ dissymmetric
bis-quaternary ammonium salt

2.3 表面活性

表面张力测定参照国标 GB/T 18396-2001,采用吊环法用全自动界面张力仪测定不同浓度的不对称双季铵盐表面活性剂 $\text{C}_{10}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 水溶液的平衡表面张力 $\gamma(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$,由 $\gamma-\lg c$ 曲线的转折点确定临界胶束浓度 $c_{\text{cmc}}(\text{mol}\cdot\text{L}^{-1})$,如图 4 所示.不同表面活性剂的性能数据见表 3.

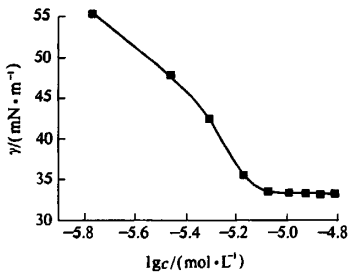


图 4 $\text{C}_{10}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 的 $\gamma-\lg c$ 曲线
Fig.4 Surface tension plotted vs. concentration
logarithmic for $\text{C}_{10}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$

从表 3 可以发现,①双子季铵盐表面活性剂与普通的表面活性剂相比不仅临界胶束浓度降低了 2~3 个数量级,而且降低了表面张力.双子季铵盐表面活性剂是通过化学键将两个亲水基紧密联接,这有效地阻止了亲水基电荷的排斥作用,使得碳氢链间的疏水结合力得到加强,因而双子季铵盐表面活性剂在溶液表面上的排列更紧密,表面能更低,具有更高的表面活性;②不对称结构

$\text{C}_{10}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 型表面活性剂与对称结构 $\text{C}_{12}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 型表面活性剂相比有效降低了表面张力,然而临界胶束浓度却反而略有增加,这是由于疏水效应的存在,疏水基结构的变形程度会影响其胶团的变化,进而改变它们的临界胶束浓度(cmc)的大小。

表 3 不同表面活性剂表面性能数据
Tab.3 Surface performance data of
different surfactants

| 表面活性剂 的类型 | $c_{\text{cmc}}/$ ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$) | $\gamma_{\text{cmc}}/$ ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) |
|--|---|---|
| $\text{C}_{10}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ | 8.53×10^{-6} | 33.54 |
| $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ | 1.50×10^{-2} | 39.00 |
| $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ | 4.00×10^{-3} | 38.00 |
| $\text{C}_{12}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ | 8.14×10^{-6} | 35.62 |

注: * 数据为在本实验条件下合成。

3 结论

以 1,2-二溴乙烷、N,N-二甲基十烷基叔胺和 N,N-二甲基十二烷基叔胺为原料合成了较短联接基的 $\text{C}_{10}-\text{C}_2-\text{C}_{12}$ 型不对称双季铵盐表面活性剂,采用单因素优化法得到了产品合成的适宜工艺条件,在此条件下,产品含量在 86% 左右,合成的不对称双季铵盐表面活性剂与普通表面活性剂相比,临界胶束浓度低 2~3 个数量级,具有较高的表面活性。

参考文献:

[1] 高志农,魏俊超,吕波. 不对称 Gemini 表面活性剂研究进展[J]. 化学试剂,2006,28(7):403-407.
[2] JAEGER D A, LI B, CLARK T. Clean-vable double-chain surfactants with one cationic and one anionic Head group that form vesicles[J]. Langmuir, 1996, 12(18):43142-4316.
[3] 赵剑曦. 杂双子表面活性剂的研究进展[J]. 化学进展,2005,17(6):987-993.
[4] 魏俊超,高志农,吕波. 不对称季铵盐 Gemini 表面活性剂的合成及性质[J]. 武汉大学学报:理学版,2006,52(2):163-165.
[5] 徐群,曹明丽,邢凤兰,等. 含酯基不对称双季铵盐表面活性剂的合成[J]. 精细化工,2004,21(5):903-905.
[6] 潘忠稳,王磊,夏岚,等. 一种含酯基不对称阳离子 Gemini 表面活性剂的合成[J]. 精细化工,2009,26(3):227-229.

(下转第 15 页)

- cal and Engineering Data, 2007, 52(3):707-713.
- [5] 鲍颖,王静康. 溶析结晶研究进展[J]. 化学工业与工程, 2004, 21(6):438-443.
- [6] 丁绪怀,谈道. 工业结晶[M]. 北京:化学工业出版社, 1985.
- [7] SUN Y Z, SONG X F, WANG J, et al. Unseeded supersolubility of lithium carbonate: Experimental measurement and simulation with mathematical models[J]. Journal of Crystal Growth, 2009, 311(23): 4714-4719.
- [8] 汤秀华,周堃,刘逸,等. 磷酸二氢钾结晶介稳区宽度的研究[J]. 无机盐工业, 2007, 39(7): 27-29.
- [9] 王龙虎. 乙醇-水溶液中环丙沙星结晶介稳区宽度的测定[J]. 高校化学工程学报, 2000, 14(1): 81-84.
- [10] 殷萍,卫宏远. pH值对硫酸铵溶解度及结晶介稳区的影响[J]. 化学工业与工程, 2009, 26(2):137-140.

Experimental Study on Crystallization of Iminodiacetonitrile

YANG Li-bin^{1,2}, WANG Yan-fei¹, ZENG Xiang-dong¹, HAO Dong-qing¹, ZHAO Wen-li¹, ZHAO Xiao-yu¹, TIAN Ying¹

(1. Tianjin Key Laboratory of Marine Resources and Chemistry, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. School of Chemical Engineering and Technology, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: The crystal habit of iminodiacetonitrile was determined in detail. The metastable zone and solubility of iminodiacetonitrile in water was measured and the effects of cooling rate were investigated experimentally. In addition, the solubility of iminodiacetonitrile was studied in water, and rule of cooling crystallization was finally obtained. The solubility in water increases with increasing temperature and the growth rate at high temperatures increases. The metastable zone that is supersaturation of iminodiacetonitrile in crystallization process becomes wider while the cooling rate of crystallization process becomes larger.

Key words: iminodiacetonitrile; suspension crystallization; metastable zone; supersaturation

(上接第11页)

- [7] RAOUL Z. Dimeric (gemini) surfactants: effect of the spacer group on the association behavior in aqueous solution [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 248: 203-220.
- [8] 陈志,冯玉军,周丽梅. 联接基对双表面活性剂 12-s-12 表面活性的影响[J]. 化学研究与应用, 2009, 21(5): 721-725.
- [9] 顾从英. 油溶性季铵盐双表面活性剂的合成和性能研究[D]. 南京:南京工业大学理学院, 2003.
- [10] ODA R, HUC I, CANDAU S J. Gemini surfactants, the effect of hydrophobic chain length and dissymmetry[J]. Chemical Communications, 1997, 21: 2105-2106.
- [11] 陈耀祖. 有机微量定量分析[M]. 北京:科学出版社, 1982.
- [12] 郭祥峰,贾丽华. 阳离子表面活性剂及应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003:190-191.
- [13] DAM T, ENGBERTS J, KARABORNI S, et al. Synthesis, surface properties and oil solubilisation capacity of cationic gemini surfactants[J]. Colloids and Surfaces A, 1996, 118:41-49.

Synthesis of Dissymmetric Bis-quaternary Ammonium Salt Surfactant

WANG Liu-cheng, WANG Wen-tian, ZHAO Jian-hong, SONG Cheng-ying, WANG Jian-she

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

Abstract: C₁₀-C₂-C₁₂ dissymmetric bis-quaternary ammonium salt surfactant was synthesized with ethylene dibromide, N, N-dimethyldodecylamine and N, N-dimethyldodecylamine. In order to obtain the better technological conditions of synthetic product, the effect of different factors, mole ratio and temperature to synthetic product were discussed. In this condition, the yield of product reached 90% and purity quotient of product was more than 86%. It had the advantage of two or three times lower order of magnitude in the cmc than the traditional surfactant and exhibited higher surface activity.

Key words: dissymmetric bis-quaternary ammonium salt; surfactant; synthesis