doi:10.3969/j.issn.1005-3158.2012.06.004

羧酸盐型双子表面活性剂的合成及性能研究*

刘华荣 赖 璐 侯 聪 吴小梅 梅 平

(长江大学化学与环境工程学院)

摘 要 以月桂酰氯、乙二胺与丁二酸酐为原料合成了一种羧酸盐型双子(gemini)表面活性剂。采用IR、^{1}HNMR对中间产物和目标产物进行结构表征,并考察了合成所得羧酸盐型gemini表面活性剂的表面活性。结果表明:合成产物即为目标产物。合成产物的临界胶束浓度为0.027 mmol/L,比普通单链表面活性剂低2~3个数量级,表面张力最低可降至29.5 mN/m。

关键词 羧酸盐;gemini表面活性剂;合成;性能

中图分类号:TQ423 **文献标识码**:A **文章编号**:1005-3158(2012)06-0010-03

0 引 言

1971年,Bunton等人[1]首次合成了一类季铵型gemini表面活性剂,由此开始了对gemini表面活性剂的研究。gemini表面活性剂在油气开采、生物技术、日用化工、金属防腐、杀菌、环境保护等领域有广阔的应用前景[2-5]。

与阳离子型gemini表面活性剂相比,阴离子型gemini表面活性剂应用范围更广泛,但其合成与纯化也更复杂。自1988年,日本大阪大学的Masuyama小组[6-7]研制了连接基为亲水基团的阴离子型双子型表面活性剂。DOW化学公司[8]生产的二烷基二苯醚双磺酸盐已实现工业化生产。此外,国内的一些课题组也开展了阴离子gemini表面活性剂的研究。杜恣毅等[9]合成了含对苯氧基的羧酸盐gemini表面活性剂,并研究了其胶团化特性。赵田红等[10]制备的磺酸盐型gemini表面活性剂的临界胶束浓度是普通表面活性剂的二十分之一。苏鑫等[11]考察了磺酸型gemini表面活性剂大规模制备方法,发现其表面活性与实验室制备的相近,优于常用的传统表面活性剂。文章以月桂酰氯、乙二胺和丁二酸酐为原料合成了一种新型的羧酸盐型gemini表面活性剂,采用IR(红外光谱)、^{1}HNMR(核磁共振氢谱)对合成产物进行结构表征,并考察合成产物的表面活性。

1 实验部分

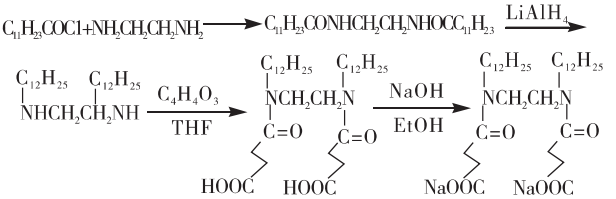
1.1 试剂与仪器

◆ **主要试剂** 月桂酰氯(99%,浙江湖州沙龙化工有限公司)、乙二胺(AR,武汉市江北化学试剂厂)、氢化铝锂(98%,上海阿拉丁试剂有限公司)、三乙胺(AR,武汉市江北化学试剂厂)、二苯甲酮(CP,上海阿拉丁试剂有限公司)、丁二酸酐(AR,天津光复精细化工研究所)、其他试剂均为国产分析纯。

◆ **主要仪器** Bruker AVANCE Ⅲ核磁共振仪(瑞士Bruker BioSpin公司)、NEXUS470傅立叶红外光谱仪(美国Thermo Nicolet公司)、JK99B自动张力仪(上海中晨数字技术设备有限公司)、WRS-1B数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司)、JJ-1电动搅拌器(上海浦东物理光学仪器厂)、R-1002旋转蒸发仪(郑州长城科工贸有限公司)、HH-4恒温水浴锅(苏州威尔实验用品有限公司)、DZ-2BC真空干燥箱(天津市泰斯特仪器有限公司)、BS-210S电子天平(德国赛多利斯公司)等。

1.2 羧酸盐型gemini表面活性剂的合成

以月桂酰氯、乙二胺和丁二酸酐为原料合成羧酸盐型gemini表面活性剂,其合成路线如下。



1.2.1 乙撑双月桂酰胺的合成及纯化

取3 g乙二胺和15.2 g三乙胺溶于50 mL的甲苯中,在冰水浴条件下滴加24g月桂酰氯,搅拌反应

*基金项目:中国石油科技创新基金项目2010D5006-02-03,湖北省自然科学基金创新群体项目2010CDA097。

刘华荣,2001年毕业于华中师范大学化学专业,讲师,现在长江大学化学与环境工程学院从事油气田环境保护方面的教学与科研工作。通信地址:湖北省荆州市南环路1号长江大学化学与环境工程学院,434023

6 h。反应完毕，抽滤得到淡黄色固体，分别用水、热甲醇、乙酸乙酯各洗涤两次，得白色粉末状固体。真空干燥 24 h 后，测定其熔点，并进行结构表征。

1.2.2 N,N′-双十二烷基乙二胺的合成及纯化

用无水硫酸镁干燥四氢呋喃 12 h。将钠切成片状，在锡箔纸上用小试管擀成长条状，加入上述干燥后的四氢呋喃中回流 12 h，然后加入一定量二苯甲酮，溶液变蓝后继续回流 6 h，常压蒸馏，收集 65℃馏分。称取 2 g 乙撑双月桂酰胺溶于除水后的四氢呋喃中，分批加入过量的 $LiAlH_4$，加热回流 40 h。用乙酸乙酯淬灭未反应的 $LiAlH_4$，蒸除溶剂。加入蒸馏水，收集不溶物，将不溶物加入热氯仿中，过滤除去不溶物。蒸除氯仿，得淡黄色粉末状固体。将所得固体用乙醚洗涤至白色，用混合溶剂甲醇-氯仿(体积比为 1∶2)重结晶 2～3 次，得白色针状固体。真空干燥 24 h 后，测定其熔点，并进行结构表征。

1.2.3 羧酸盐型 gemini 表面活性剂的合成及纯化

称取 5 g N,N′-双十二烷基乙二胺与 3.79 g 丁二酸酐溶于 50 mL 四氢呋喃中，回流温度下反应 20 h。减压蒸除溶剂得白色粉末状固体。将所得固体溶于一定量的蒸馏水中，用 NaOH 溶液调 pH 值至 10～11，过滤除去不溶物。用稀盐酸调滤液的 pH 值至 1～2，有白色沉淀生成。收集不溶物，用蒸馏水洗涤至中性。将洗涤后的固体用混合溶剂乙酸乙酯-乙醇(体积比为 1∶3)重结晶 2～3 次，得白色粉末状固体。真空干燥 24 h 后，测定其熔点，并进行结构表征。将所得固体溶于 NaOH 的乙醇溶液中，减压蒸除溶剂，得到的白色粉末即为羧酸盐型 gemini 表面活性剂。

1.3 合成产物的结构表征

采用 IR、^{1}HNMR 对中间产物乙撑双月桂酰胺、N,N′-双十二烷基乙二胺和最终产物羧酸盐型 gemini 表面活性剂进行结构表征。

1.4 羧酸盐 gemini 表面活性剂表面性能研究

将合成产物溶于蒸馏水，配制成 0.01 mol/L 的水溶液，用铂金板法测定 298 K 时纯溶剂和不同浓度(c)表面活性剂溶液的表面张力 γ。绘制 γ-lgc 图，按转折点两侧直线部分外延，由交点的数据可得到临界胶束浓度(cmc)和临界胶束浓度下的表面张力 γ_{cmc}。

2 结果与讨论

2.1 合成中间产物与最终产物的熔点测定

合成中间产物与最终产物的熔点如表 1 所示。由表 1 可看出：所有合成产物的熔程均不超过 2℃，说明产物纯度较高。

表 1　合成所得中间产物、最终产物的熔点

物 质	熔点/℃
乙撑双月桂酰胺	157.1～157.6
N,N′-双十二烷基乙二胺	62.7～64.0
羧酸盐型 gemini 表面活性剂	99.2～99.6

2.2 TLC(薄层色谱)检测中间产物 N,N′-双十二烷基乙二胺的纯度

N,N′-双十二烷基乙二胺的纯度高低对最终产物的纯度至关重要，在合成和纯化过程中，用 TLC 检测中间产物的纯度。所用硅胶板为 GF254，展开剂为 5 mL 氯仿∶1 mL 甲醇∶4 滴 14 mol/L 氨水，显色方式：碘熏。展开后结果表明只用一个显色点，N,N′-双十二烷基乙二胺的 R_f 为 0.70，无其他杂质(R_f 值-薄层色谱法中原点到斑点中心的距离与原点到溶剂前沿的距离的比值)。

2.3 乙撑双月桂酰胺的结构表征

乙撑双月桂酰胺的红外光谱：3 300 cm^{-1} 是 N-H 伸缩振动峰；2 900 cm^{-1}/2 800 cm^{-1} 是 CH_3CH_2-伸缩振动峰；1 640 cm^{-1} 是 C=O 伸缩振动峰；1 560 cm^{-1} 是 N-H 面内弯曲振动峰；1 150 cm^{-1} 是 C-N 伸缩振动峰。

2.4 N,N′-双十二烷基乙二胺的结构表征

N,N′-双十二烷基乙二胺的红外光谱：3 244 cm^{-1} 是 N-H 伸缩振动峰；2 918 cm^{-1}/2 846 cm^{-1} 是 CH_3CH_2-伸缩振动峰；1 465 cm^{-1} 是-CH_2-剪切振动峰；1 133 cm^{-1} 是 C-N 伸缩振动峰；724 cm^{-1} 是 $(-CH_2)_n$ 面内摇摆峰。

图 1 为 N,N′-双十二烷基乙二胺的^{1}HNMR(400MHz，$CDCl_3$)谱图。

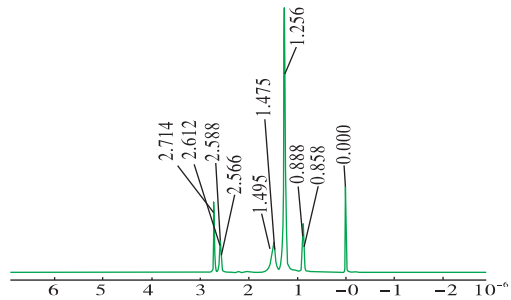


图 1　N,N′-双十二烷基乙二胺的^{1}HNMR

图谱解析(δ)如下：δ=0.858(t,6H,CH_3)，1.256(m，36H，CH_3 -$(CH_2)_9$-$(CH_2)_2$-NH)，1.475(m，4H，CH_3-$(CH_2)_9$ -CH_2-CH_2-NH)，2.566(m，4H，CH_3-$(CH_2)_{10}$ -CH_2-NH)，2.714(m，4H，CH_3-$(CH_2)_{10}$-CH_2-NH-CH_2)。以上结果表明，所得产物

与目标产物分子结构相符。综合以上分析可知合成产物即为 N,N′-双十二烷基乙二胺。

2.5 羧酸盐型 gemini 表面活性剂的结构表征

羧酸盐型 gemini 表面活性剂的红外光谱图：2 921 cm^{-1}/2 851 cm^{-1}是 CH_3CH_2-伸缩振动峰；1 726 cm^{-1}是羧酸 C=O 伸缩振动峰；1 622 cm^{-1}是酰胺 C=O 伸缩振动峰。

图 2 为羧酸盐型 gemini 表面活性剂的^{1}HNMR (400 MHz,$CDCl_3$)谱图。

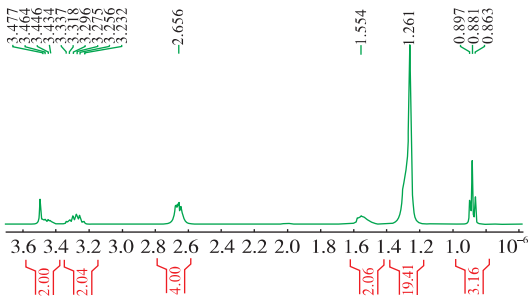


图 2 羧酸盐型 gemini 表面活性剂的^{1}HNMR

图谱解析(δ)如下：δ=0.881(t,6H,$\underline{CH_3}$)，1.261 (m，20H，CH_3 -$\underline{(CH_2)_{10}}$-CH_2-N)，2.656 (m，8H，$C_{12}H_{25}$-N-CO -$\underline{CH_2CH_2}$-COOH)，3.296 (m，4H，CH_3-$(CH_2)_{10}$-$\underline{CH_2}$ -N-CH_2)，3.477 (m，4H，CH_3-$(CH_2)_{10}$-CH_2-N -$\underline{CH_2}$)。以上结果表明，所得产物与目标产物分子结构相符。综合以上分析可知合成产物即为羧酸盐型 gemini 表面活性剂。

2.6 合成产物的性能研究

合成产物的表面张力随浓度的变化曲线如图 3 所示。

在 25℃时，羧酸盐型 gemini 表面活性剂溶液的表面张力随着浓度的增加而急剧下降。浓度达到 0.027 mmol/L 后，表面张力基本保持不变，cmc 比普通单链表面活性剂低 2～3 个数量级，γ_{cmc}为 29.5 mN/m，pC20(与纯溶剂表面张力相比，溶液表面张力下降 20 mN/m 时，表面活性剂浓度的对数的负值)为 4.8。以上数据说明羧酸盐型 gemini 表面活性剂比普通表面活性剂具有更高的表面活性。gemini 表面活性剂通过化学键将两个单链表面活性剂连接起来，致使其碳氢链间更容易产生强作用，加强了碳氢链间的疏水结合力，而且离子头基间的排斥倾向受制于化学键而被大大削弱，因此 gemini 表面活性剂比传统表面活性剂具有更高的表面活性。

3 结 论

◆以月桂酰氯、乙二胺与丁二酸酐为原料合成了纯度高的羧酸盐型 gemini 表面活性剂。

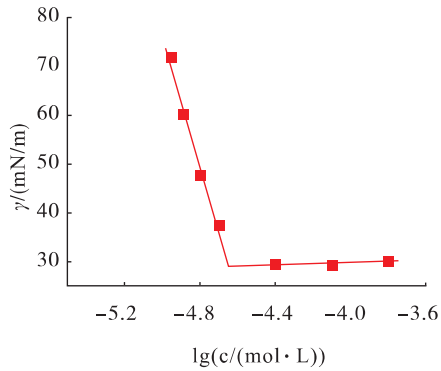


图 3 羧酸盐型 gemini 表面活性剂的 γ-lgc 关系曲线

◆采用 IR、^{1}HNMR 对中间产物乙撑双月桂酰胺、N,N′-双十二烷基乙二胺及最终产物进行了结构表征。结果表明，所得产物为目标产物。

◆合成所得羧酸盐型 gemini 表面活性剂的临界胶束浓度为 0.027 mmol/L，比单链表面活性剂低 2～3 个数量级，表面张力最低可降至 29.5 mN/m，因此合成产物具有更高的表面活性。

参 考 文 献

[1] Bunton C A, Robinson L B, Schack J, et al. Catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents [J]. J. Org. Chem., 1971, 36(16): 2346-2350.

[2] 付薇，梁亮，郑敬生，等. Gemini 型咪唑啉双季铵盐金属缓蚀剂的合成及其性能[J]. 应用化学, 2009, 26(12): 1422-1427.

[3] 梅平，段明峰，熊洪禄，等. 双季铵盐的合成试验研究[J]. 长江大学学报(自然科学版), 2005, 2(3): 204-207.

[4] 赖璐，梅平，陈武，等. Gemini 表面活性剂的合成、表征及性能测定[J]. 大学化学, 2011, 26(3): 62-64.

[5] 林梅钦，丁波，郑晓宇，等. 季铵盐型 Gemini 表面活性剂水溶液的表面和油-水界面特性[J]. 石油学报(石油加工), 2011, 27(4): 617-621.

[6] Zhu Y. P., Masuyama A., Kirito Y., et al. Preparation and properties of glycerol-based double-or triple-chain surfactants with two hydrophilic ionic groups [J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1992, 69(7): 626-632.

[7] Zhu Y. P., Masuyama A., Kirito Y., et al. Double-chain surfactants with two carboxylate goups and their relation to similar double-chain compounds[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 1993, 158(1): 40-45.

[8] Li R. X., Tracy D. J.. Anionic gemini surfactants and methods for their preparation: US, 5952290[P]. 1999-09-14.

[9] 杜恣毅，游毅，姜蓉，等. 含对苯氧基联接链的羧酸盐 Gemini 表面活性剂合成及胶团化特性[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(11): 2056-2059.

[10] 赵田红，胡星琪，赵法军，等. 一种阴离子型 gemini 表面活性剂的合成与表征[J]. 日用化学工业, 2007, 37(5): 293-297.

[11] 苏鑫，王继宇，蔡久能，等. 磺酸型 gemini 表面活性剂大规模制备与性能研究[J]. 广州化工, 2010, 38(3): 105-111.

(收稿日期 2012-06-29)

(编辑 王 薇)