

文章编号:1673-9981(2012)01-0009-05

酯基季铵盐的研究进展

黄武欢¹, 黄菊菊¹, 冯柏南¹, 饶建顺¹, 郑成^{1,2}

1. 广州大学化学化工学院, 广东 广州 510006; 2. 广州科贸学院, 广东 广州 511422

摘要:酯基季铵盐由于具有优异的生物降解性因而对环境友好, 将会替代传统的双长链烷基季铵盐(如DHTDMAC等), 可作为织物柔软剂的主要原料及活性成分. 本文阐述了新型酯基季铵盐的分类、结构和性能, 重点介绍了酯基季铵盐的合成研究与应用发展现状, 为绿色环保型表面活性剂的研制与应用提供参考.

关键词: 酯季铵盐; 结构; 合成; 应用

中图分类号: TQ423.12; TQ423.99

文献标识码: A

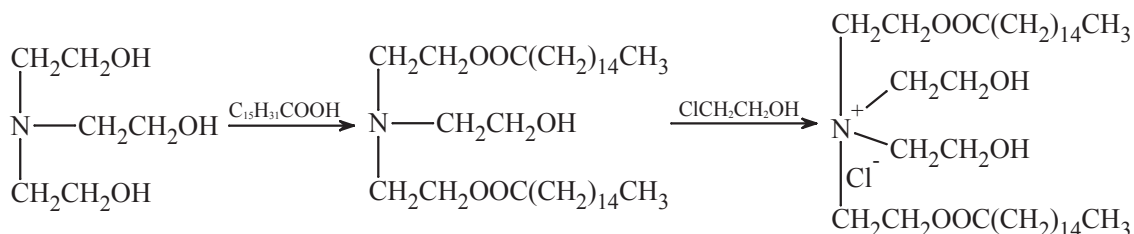
织物柔软剂的表面活性剂对改善织物的手感和柔软性起到了很大的作用, 研究开发新型柔软剂是提高纺织品附加值的有效途径. 20世纪50年代初开发出的双长链烷基二甲基季铵盐曾是产量最大的一类阳离子表面活性剂. 但由于它存在生物降解性不好, 污染环境, 且处理后的织物吸湿性不好, 有油腻感等缺陷. 20世纪90年代, 双长链烷基二甲基季铵盐被欧洲、美国等国家和地区禁用以来, 酯基季铵盐特别是双长链烷基酯基季铵盐作为双长链烷基二甲基季铵盐的替代品取得了长足的发展. 目前, 在欧洲市场, 酯基季铵盐已替代了双长链烷基二基季铵盐, 该事件被认为是继链ABS代替支链ABS之后表面活性剂历史上的第二大事件^[1].

1 酯基季铵盐国内外合成研究现状

酯基季铵盐作为20世纪90年代初在环境保护浪潮中脱颖而出的表活新秀, 引起了国内外研究者的广泛兴趣, 各种不同结构的酯基季铵盐大多以专利的形式相继被报道. 按化学结构分, 酯基季铵盐表面活性剂大致可分为: 阳离子型、甜菜碱型和Gemi-ni型三大类. 目前, 对阳离子型酯基季铵盐表面活性剂的研究较多, 且国外已有性能优异、生态和经济价值很好的商用产品.

1.1 阳离子型酯基季铵盐

由于阳离子型酯基季铵盐的热力学性能不稳定, 无法采用通常的醇-酸酯化反应路线. 目前, 国内外主要采用醇胺与脂肪酸进行酯化的反应路线. 生成的酯胺再与烷基化试剂如甲基卤化物或硫酸二甲酯等反应得到季铵化产物^[2]. 典型的反应过程为^[3]:



Bonastre 等人^[4]用三乙醇胺与脂肪酸进行酯化反应, 制得酯化产物. 产物经季铵化反应合成有较高

水溶性的脂肪酸三乙醇胺酯季铵盐. 季铵化所得产物有较好的织物柔软性和抗静电性. Subirana 等人^[5]

收稿日期: 2011-10-18

作者简介: 黄武欢(1987-), 男, 江西临川人, 硕士研究生.

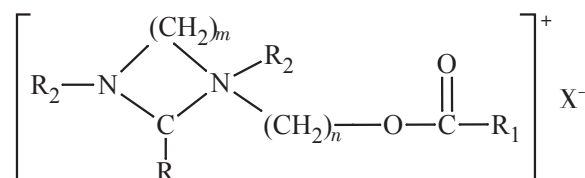
在碱、碱土金属及硼氢化物存在的条件下,将甘油酸酯进行酯交换反应得到游离酸,然后再将游离酸与含有羟基的叔胺反应产物进行季铵化,制得酯基季铵盐。Prat 等人^[6]在分散剂和乳化剂存在的条件下,将三乙醇胺脂肪酸酯与烷基化试剂反应,制得在水中有改良分散性的固体酯基季铵盐,这种产物可用于护发产品中。

王明权^[7],蒋惠亮等人^[8]用硬酯酸与MDEA和三乙醇胺反应合成路线,探索环氧氯丙烷和硫酸二乙酯作为季铵化试剂与酯胺反应的条件,由于其不含三酯且双酯含量高,柔软性能略好于国外进口的同类产品。李健^[9]、相东旭等人^[10]重点研究了双酯基季铵盐的合成工艺,发现温度等对酯化率的影响较大,而反应物的投料比则影响酯化的选择性。

耿涛等人^[11]对硬脂酸三乙醇胺酯季铵盐的合成过程及其性能进行了研究,分别用“绿色”无毒的碳酸二甲酯和毒性较弱的硫酸二乙酯为季铵化剂合成了两种新型季铵盐,发现产物的生物降解性、抗静电性以及织物白度的影响均优于D1821,柔软性与D1821相当,是一种可替代D1821的性能优良的环保型柔软剂。

Theresa 等人^[12]在无低级醇和水存在的条件下,合成了咪唑啉类酯基季铵盐。首先,生成咪唑啉酯化

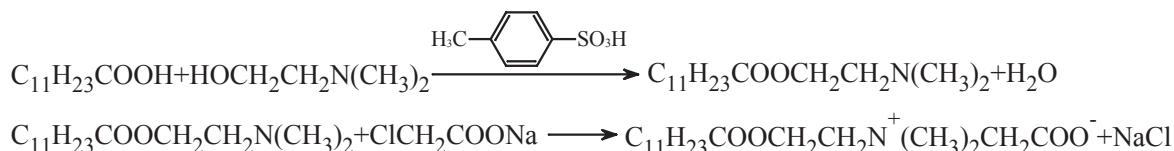
合物的无水熔融物,再将其与季铵化试剂反应。反应在水或低醇,温度50~100℃的条件下进行,产物分子式为:



此方法成功地解决了传统合成工艺中易发生水解和酯交换的问题,可以获得较高的季铵转化率。产品在具有生物可降性的基础上,赋予织物优良的柔软性。

1.2 甜菜碱两性型酯基季铵盐

甜菜碱是一类性能优良的两性表面活性剂,在较宽的pH范围内具有良好的表面活性以及复配性能。在甜菜碱结构的表面活性剂中引入酯基基团,得到兼具普通甜菜碱表面活性剂的高表面活性和酯类的可分解性新型优良表面活性剂。王祎等人^[13]以N,N-二甲基乙醇胺与月桂酸为原料,以对甲苯磺酸为催化剂,合成了月桂酸乙酯基二甲基叔胺中间体,继而与氯乙酸钠反应制得甜菜碱型酯基季铵盐,反应过程为:



姬海涛等人^[14]也合成了此类化合物,取得了不错的柔顺和抗静电效果。

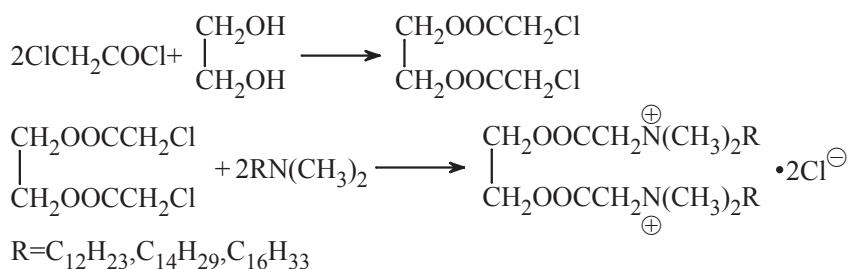
1.3 Gemini型酯基季铵盐

Gemini表面活性剂具有抗菌性和良好的钙皂分散能力及耐温性等,被誉为新一代表面活性剂。随着人们环保意识的增强,开发和利用生物降解性好、有利于环境保护的表面活性剂已经是一种趋势。

据文献报道,与普通的长链烷烃表面活性剂相比,酯键的引入可大大促进表面活性剂的生物降解,有利于减轻环境污染。

1.3.1 酯基位于间隔基团

高志武等人^[15]以氯乙酰氯、乙二醇和长链叔胺为原料,合成了以易于降解的酯基为连接基团的季铵盐 Gemini 表面活性剂,合成路线为:

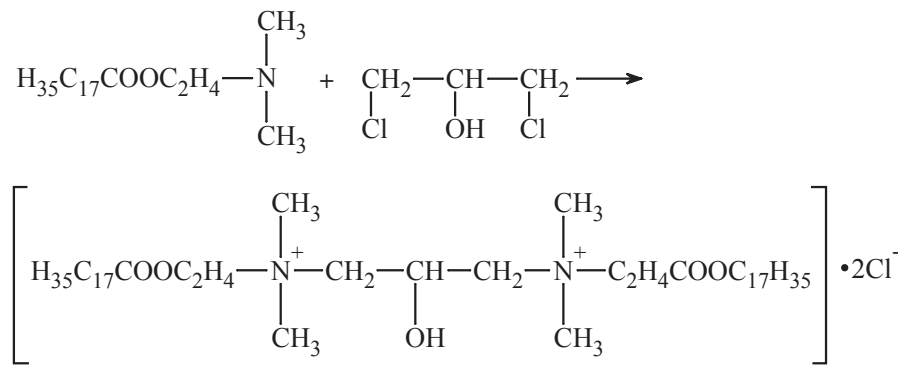


产物易溶于水, Ceriic 值比传统单基季铵盐低 2~3 个数量级, 具有优良的表面活性, 有望成为一种具有良好应用前景的 Gemini 表面活性剂。

1.3.2 酯基位于亲水链

姜平均等人^[6]以二甲基硬脂酸乙酯基叔胺和 1,

3-二氯-2-丙醇为原料合成了一种双酯基 Gemini 季铵盐织物柔软剂(DEGQS), 其柔软性能比 D1821 稍差, 优于 EQ; 再润湿性能和生物降解性能优于 D1821 和 EQ; 对织物白度的影响小于 D1821 和 EQ. 反应过程为:



2 酯基季铵盐的性能

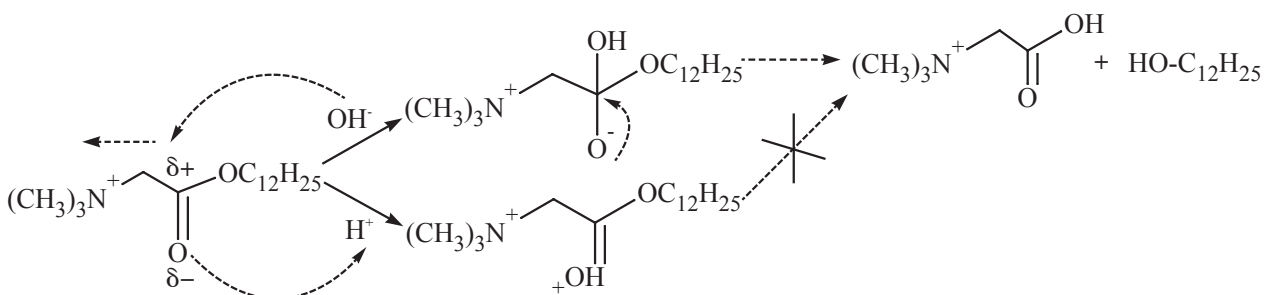
2.1 生物降解性

双长链(含酯基)的季铵(EQ)和三羟乙基甲基阳离子铵(MTEA)的生物降解性好, EQ的酯键在污水中很快断开, 生成脂肪酸和母体原料, 而脂肪酸易降解. 对EQ及MTEA的短期毒性、长期毒性、皮肤刺激性、过敏性、基因突变性及毒性动力学的研究结果证实, 二者的毒性均比双十八烷基双甲基氯化

铵的低, 对人体健康无任何危害. 研究结果还表明, 含酯基结构的双子表面活性剂因双阳离子亲水基不易于降解, 其生物降解性比普通的酯基季铵盐弱^[7].

2.2 水解稳定性

酯基季铵盐带有阳离子季氮离子, 酯基受带正电荷影响而初始质子化, 易水解, 在酸性条件下比较稳定, 在碱性条件下易水解. 研究表明, 在温和的环境下, $\text{pH} < 3.5$ 时, 添加碳酸钠等助剂, 酯基季铵盐具有很好的稳定性^[8]. 典型的酯基季铵盐水解原理是:



3 酯季铵盐的应用

3.1 织物柔软剂

酯基季铵盐是织物柔软剂的主要活性物, 大多是 $\text{C}_{16}\sim\text{C}_{18}$ 的高碳脂肪酸衍生物, 并部分高度硬化, 经常使用的有 2,3-二羟基丙基双酯卤化铵、双羟基乙基脂肪酸酯二甲基卤化铵及三羟乙基脂肪酸酯甲基硫酸甲铵酯等. 由三乙醇胺衍生的酯基季铵

盐一般是单、双和三酯的混合物, 双长链酯基季铵盐的结构可以提供最佳的柔软性能, 增加双酯含量可以改善产品的性能. 但由于酯基结构易水解, 通常将配方体系的 pH 调节到小于 4 的酸性范围以提高其化学稳定性.

3.2 抗静电剂

季铵盐以带正电荷的季铵离子吸附于纤维表面, 以疏水的碳氢链向外的吸附状态吸附于纤维表面, 形成亲油性吸附膜, 降低纤维表面静电. 对于极

性低、疏水性强的合成纤维,季铵盐阳离子表面活性剂以其疏水的碳氢链通过范德华力吸附于纤维表面,而极性的季铵基则朝外,使纤维表面覆盖着亲水的极性基,这不仅增加纤维表面的导电性,而且还会增加其表面的湿度,有利于使摩擦产生的静电逸散,起到抗静电作用。索福喜^[19]由脂肪酸和二甲胺基乙醇进行酯化,再以卤化物季铵化的方法,合成此类化合物,测定它们用于涤纶纤维及涤纶平绒织物的抗静电效果,发现脂肪酸含酯基季铵盐,具有卓越的抗静电性,其抗静电效果超过了常用的抗静电剂SN。

3.3 杀菌剂

季铵盐类的杀菌机理是:由于细菌表面的细胞壁带负电荷,带正电荷的有机阳离子可以选择性吸附带负电荷的细菌,通过渗透和扩散作用,穿过表面进入细胞膜,从而阻碍细胞膜的半渗透作用,并进一步穿入细胞内部,使细胞酶钝化,不能产生蛋白酶,从而使蛋白质变性,达到杀灭细菌的作用。对于长链烷基季铵盐,由于静电作用,季铵盐对活菌的吸附力更强,能够将带负电荷的细菌牢固吸附在抗菌剂的表面,延长了抗菌时间。同时在产物中引入极易被微生物降解的酯基结构,对环境的影响小。胡应燕等人^[20]合成了一种含酯基结构的季铵盐杀菌剂,用于处理造纸污水,有很好的杀菌效果。

3.4 护发和护肤品

酯基季铵盐已被用于护发和护肤品中,对烷基季铵盐和酯基季铵盐一系列干法和湿法梳理性能的研究表明,酯基季铵盐对各种毛发均表现出卓越的调理作用。它在毛发上强烈吸附,阻止阴离子的附着,使梳理阻力减小,增加柔软润滑性。酯基季铵盐与硅酮类调理剂复合使用,具有增效作用;与液体油脂等配伍能够制成各种护发产品。带有甜菜碱结构的多元醇酯季铵盐的生物毒性甚低,生物降解迅速,也是优良的毛发柔软调理剂。另外,一些由三乙醇胺、多元醇、羟基羧酸、二羧酸等衍生的较复杂酯季铵盐也有用于毛发和皮肤化妆品的报道。

3.5 其他工业应用

酯基季铵盐在造纸、矿物浮选、化肥生产、生物制品等领域也得到一些应用。三乙醇胺脂肪酸酯季铵盐和甲基二乙醇胺脂肪酸酯季铵盐已用于日常纸张的柔软剂,它们也是纤维、皮革保护剂的有效

成分,可增加制品的柔软性和耐水性。烷醇胺类酯季铵盐还可用作活性白土-有机蒙脱土的插层剂,改性后的活性白土的疏水性增强,能更好地应用于各种高分子复合材料中。

4 结 语

酯季铵盐是一种可分解、易生物降解和对水生生物无毒性的功能性表面活性剂,具有优异的柔软性能,可极大地提高洗涤剂的去污力和改善洗涤剂的溶解性,对清除特殊污垢的效果显著。酯季铵盐的生物降解性、抗静电性、对织物白度的影响均优于目前市场上的主流织物柔软剂——双长链烷基季铵盐;对织物的柔软性与双长链烷基季铵盐相当,是一种可替代双长链烷基季铵盐的性能优良的柔软剂。环保方面的要求给酯季铵盐带来了广阔的市场前景。广州大学精细化工课题组试图通过在烷基化试剂中引入Si—O键,进一步改性为特种有机硅类酯基季铵盐,如果能进一步解决好生物降解性与产品稳定性之间的矛盾,酯基季铵盐也将在皮革、毛纺、日用化工及机械加工,甚至有机合成的相转移催化剂中获得广泛的应用。

参考文献:

- [1] 刘朋,王明权,张金龙,等.酯季铵盐阳离子表面活性剂的发展及应用[J].中国科技信息,2010,20:52-54.
- [2] 周绍筭.阳离子型柔软剂的合成、性能及应用[J].印染助剂,2002,19(3):1-5.
- [3] 周飞,王钦,张芝利.绿色织物柔软剂的合成及其生物降解[J].西安石油大学学报:自然科学版,2011,26(1):61-63,70.
- [4] BONASTRE, BIGORRA, JOAQUIM et al. Quaternized fatty acid triethanolamine ester salts with improved solubility in water: US,5886201[P]. 1999-03-23.
- [5] PI S, MATTHEW I. Process for the production of esterquats: US,5869716[P]. 1999-02-09.
- [6] PRAT,BIGORRA,JOAQUIM. Process for the production of solid esterquats with improved dispersibility in water: US, 5718891[P]. 1998-02-17.
- [7] 王明权,蒋惠亮,赵丽燕,等.双长链酯季铵盐的合成与柔软性能研究[J].日用化学工业,2006,36(4):216-218.
- [8] 蒋惠亮,朱巧云.一种双长链酯基季铵盐的合成方法:中国,200910033853.4[P].2009-11-11.
- [9] 李健.双酯基季铵盐的合成工艺研究[J].中国洗涤用品工业,2003(5):63-67.

- [10] 相东旭,蒋惠亮,徐光年,等.双长链酯胺的合成工艺条件对产物组成的影响[J].江南大学学报:自然科学版,2004,3(3):303-305.
- [11] 耿涛,李秋小,李运玲,等.硬脂酸三乙醇胺酯季铵盐的合成与性能[J].毛纺科技,2004(9):24-27.
- [12] THERESA R J,GLEN D L.Process for preparing quaternized imid-azoline fabric conditioning compounds: US,4954635[P].1990-09-04.
- [13] 王祎,刘学民,孙冬梅,等.月桂酸乙酯基甜菜碱表面活性剂的合成研究[J].化学试剂,2011,33(5):448-450.
- [14] 姬海涛,许海育.新型衣物洗涤用两性柔软剂的合成及应用研究[J].染整技术,2008,30(3):33-35.
- [15] 高志农,吕波,魏俊超,等.含酯基季铵盐 Gemini 表面活性剂的合成及表面活性[J].武汉大学学报:理学版,2006,52(2):159-162.
- [16] 娄平均,朱红军,丁徽,等.双酯基 Gemini 季铵盐织物柔软剂的制备与性能研究[J].印染助剂,2011,28(5):27-29.
- [17] TEHRANI-BAGHA A R. Cationic ester-containing gemini surfactants: Chemical hydrolysis and biodegradation[J]. Journal of Colloid and Interface Science,2007,312:444-452.
- [18] 孙岩,殷福珊.新表面活性剂[M].北京:化学工业出版社,2003:338-341.
- [19] 索福喜.脂肪酸酯季铵盐表面活性剂的合成及其抗静电性研究[J].华东化工学院学报,1993,19(5):594-599.
- [20] 胡应燕,郭睿,窦蓓蕾,等.新型含酯基结构季铵盐杀菌剂的合成[J].石油化工,2009,38(11):1225-1229.

Advances in the development of esterquats

HUANG Wuhuang¹, HUANG Juju¹, FENG Bonan¹, RAO Jianshun¹, ZHENG Cheng^{1,2}

1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China; 2. School of Technology & Trade, Guangzhou 511422, China

Abstract: The main raw material and active ingredient of fabric softeners will be the next generation of esterquaternary ammonium salt. Esterquats, which have excellent biodegradable and good environmental profile, replace the traditional two-long-chain alkyl quaternary ammonium salts (such as DHTDMAC). This paper describes the classifications, structures and performances of the new type of ester quaternary with focus on the synthesis and application progress of esterquats, providing a reference for the development and application of green surfactant in China.

Key words: esterquats; structure; synthesis; applications