

文章编号:1673-9981(2013)04-0246-06

无溶剂合成季铵盐十四烷基甲基二羟乙基溴化铵

陈悦凯, 郑成, 毛桃嫣, 陈瑞兰, 罗方然, 周虹谷, 刘颖

广州大学精细化工研究所, 广东 广州 510006

摘要:以溴代十四烷和 N-甲基二乙醇胺(MDEA)为原料,采用无溶剂法合成了十四烷基甲基二羟乙基溴化铵(TMDAB).通过红外光谱、 ^1H NMR 及 MS 质谱分析对合成产物的结构及分子量进行了分析.通过单因素试验获得最优合成条件:反应温度 $110\text{ }^\circ\text{C}$,反应物摩尔比 $n(\text{溴代十四烷}):n(\text{MDEA})=1.1:1.0$,反应时间 110 min .在 40 倍放大实验中,MDEA 转化率达 90 %以上.合成的 TMDAB 的表面张力为 24.8 mN/m ,具有良好的增溶性能、泡沫性能和乳化性能.

关键词:季铵盐;放大实验;无溶剂法;合成

中图分类号:TQ423.12

文献标识码:A

阳离子表面活性剂的研究已有很长的历史,季铵盐作为典型的阳离子表面活性剂广泛应用于均染剂、抗电剂、织物柔软剂和抗菌剂等,并且具有极好的调理、保湿、增稠、增泡和乳化等功能^[1-3].本实验结合课题组对带双羟基的长链烷基季铵盐的研究,在已合成十二碳以及十八碳的长链季铵盐的工作基础上,合成了十四碳原子数的季铵盐.碳链长度的不同必定对其性能产生不同的影响,对于此类型季铵盐的研究将有助于更深入地研究其结构对性能等的影响.

各行各业对绿色环保越来越重视,化工生产要求以减少或者杜绝污染为目标,但大多数有机反应都是在有机溶剂的参与下进行,有机溶剂大多对人体有害且回收困难,而无溶剂合成不仅没有此类弊端,而且还能够加快反应效率,并减少溶剂带来的污染及回收成本^[4].

本试验以 N-甲基二乙醇胺和溴代十四烷为原料,采用无溶剂法合成十四烷基甲基二羟乙基溴化铵(TMDAB)季铵盐表面活性剂,通过单因素实验确定最优合成工艺,在小试基础上进行放大实验,以探究工业化生产条件,并与同类型表面活性剂进行比较.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

N-甲基二乙醇胺(MDEA):CR,广东茂名众和化塑有限公司;溴代十四烷:CR,广东茂名众和化塑有限公司;二烷基酯基羟乙基甲基硫酸甲酯铵(EQ):AR,天津先光化工有限公司;双十八烷基二甲基氯化铵(D1821):AR,宜兴凯利达化学有限公司.其余试剂均为 AR.

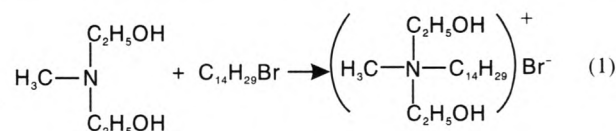
傅立叶红外光谱仪 TENSOR27;法国 BRUKER 公司;真空干燥箱 DZG-6050SA;上海森信实验仪器有限公司;集热式恒温加热磁力搅拌器 DF-101S;巩义市予华仪器有限责任公司;循环水式真空泵 SHZ-D(Ⅲ);巩义市英峪予华仪器厂;BZY-1全自动界面张力仪;淄博博山海分仪器厂;WRS-1B型数字熔点仪;上海精密科学仪器有限公司.

1.2 合成方法

称取一定量的 N-甲基二乙醇胺和溴代十四烷置于配有机械搅拌器、回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中,于油浴锅加热反应.其反应如式(1):

收稿日期:2013-07-10

作者简介:陈悦凯(1988-),男,广东揭阳人,硕士研究生.



采用乙酸乙酯与无水乙醇混合液将所合成的粗产品重结晶3次,然后通过抽滤获得亮白色晶体,再经50℃真空干燥,即可获得纯净产物.实验测得其熔点为110.09~111.03℃.

1.3 产物分析方法

采用盐酸-乙醇滴定法测定试验中N-甲基二乙醇胺的转化率^[4-5].采用薄层层析法初步分析产物的纯度,利用溴酚蓝法来定性产物中是否存在阳离子活性物.采用两相滴定法测定纯化产品的纯度是否大于99%.实验结果表明,产物中存在阳离子活性物质,经3次重结晶产品纯度达到99%以上.

对产物进行IR(KBr压片)、¹H NMR(CD₃SOCD₃)以及电喷雾质谱的正离子模式(ESI⁺/ES)分析,来鉴定产物的结构及分子量.

1.4 性能测试

表面张力测定:将产物配制成质量分数0.1%的水溶液,采用铂环法测定季铵盐的表面张力.

克拉夫点(Krafft点)测试:将产物配制成质量分数0.1%的水溶液,放入温度低于0℃的饱和食盐水中,观察是否有晶体析出.

发泡能力测定:采用标准GB/T7462-1994、改进的ROSS-Mise测定发泡与稳泡能力.

增容能力测定:将合成产物配制成不同浓度的水溶液以增大苯在蒸馏水的溶解能力,当苯的含量达到一定量时,体系便会产生浑浊和分层.当用紫外可见分光光度计测定体系的光密度时,光密度会明显上升,由此可测出产物的增溶能力.向50 mL浓度为0.002 mol/L的TMDAB待测液中分别加入0,0.05,0.1,0.15,0.2,0.25,0.3,0.35,0.4 mL苯,放置24 h后测试其吸光度.

乳化性能测定:采用定量法GB11543-1989进行测定.

2 结果与讨论

2.1 合成产物的结构特征

2.1.1 红外吸收光谱

图1为合成产物的红外吸收光谱.由图1可知,

在波长3294 cm⁻¹处为—OH吸收峰,波长2921 cm⁻¹和2852 cm⁻¹分别为甲基和亚甲基的C—H伸缩震动吸收峰,1465 cm⁻¹处为C—N键,1164 cm⁻¹为亚甲基剪切吸收峰,1050 cm⁻¹为甲基剪切吸收峰,最后的628 cm⁻¹则为—(CH₂)_n—吸收峰.由此,可初步确定为预期产物.

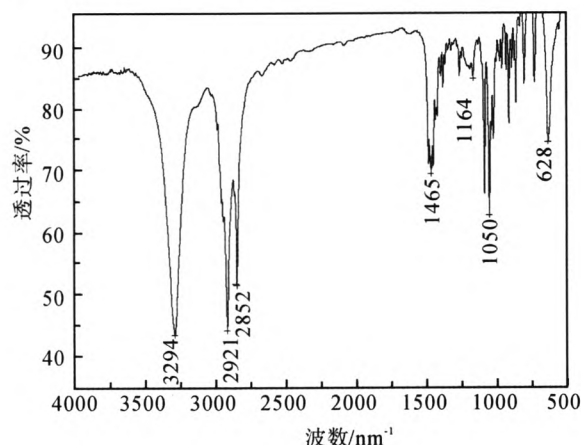


图1 合成产物的红外吸收光谱

Fig.1 IR spectrum of the synthesized product

2.1.2 核磁共振图谱

图2为合成产物的核磁共振氢谱(¹H NMR)图.由图2可知,合成产物的氢原子数为42个,与设定产物的结构相同.由图2可得出,各基团上H化学位移δ及氢原子个数为:R—CH₃^{*},0.82~0.84,3个H;N⁺(CH₂)₄—(CH₂^{*})₉—CH₃,1.21~1.23,18个H;N⁺CH₂CH₂(CH₂^{*})₂,1.25~1.30,4个H;CH₃N⁺—CH₂—CH₂^{*},1.70,2个H;N⁺—CH₃^{*},3.29,3个H;N⁺—CH₂—CH₂^{*}R,3.50~3.52,2个H;N—CH₂—CH₂^{*}—OH,3.65~3.93,4个H;N—CH₂^{*}—CH₂—OH,4.06,4个H;OH^{*},4.72~4.74,2个H.合成产物氢原子的化学位移与目的产物的结构一一对应,因此可以确定所合成的产物为目的产物.

2.1.3 质谱分析

用质谱仪对合成产物进行扫描,用ESI作为离子源,正离子模式,测试结果如图3所示.图3中315.9为产物阳离子的分子量,与理论值316吻合.

2.2 合成工艺

2.2.1 反应温度对MDEA转化率的影响

称取40.0 g溴代十四烷与17.184 g MDEA置于平底烧瓶中,用机械搅拌器搅拌,分别在反应温度

为 90,100,110,120 ℃,反应物摩尔比为 $n(\text{溴代十四烷}) : n(\text{MDEA}) = 1.1 : 1.0$ 的条件下进行实验,反应时间为 110 min. 实验结果列于表 1.

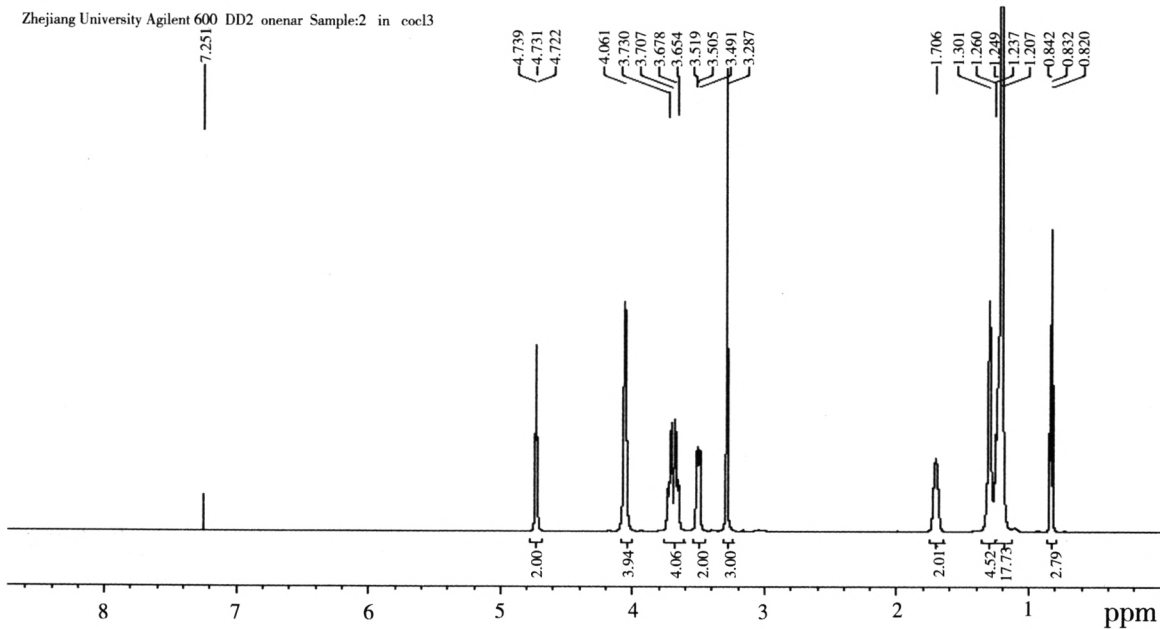


图 2 合成产物的核磁共振氢谱¹H NMR 图
Fig. 2 ¹H NMR spectrum of the synthesized product

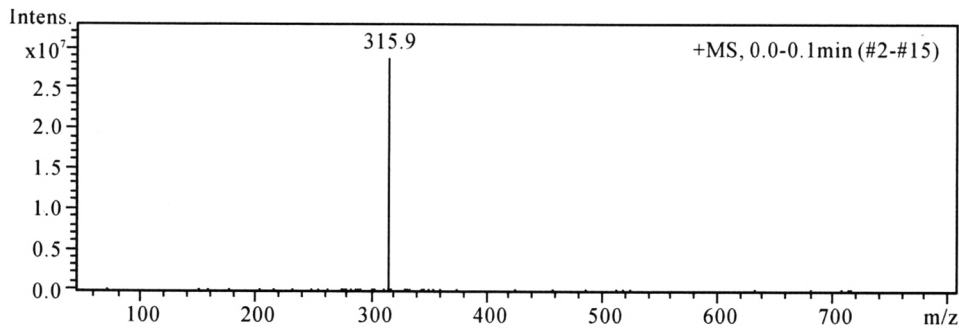


图 3 合成产物的质谱图
Fig. 3 Mass spectrum of synthetic products

表 1 反应温度对 MDEA 转化率的影响		
Table 1 Effect of temperature on conversion rate of MDEA		
反应温度/℃	MDEA 转化率/ %	产物颜色
90	54.3	白色
100	75.63	白色
110	90.13	浅黄
120	92.04	褐色

由表 1 可知,随着反应温度升高,MDEA 的转化率逐渐提高,但在超过 110 ℃后 MDEA 转化率提高不明显. 较高的反应温度有利于溴代十四烷与

MDEA 的亲核加成,使反应向正方向进行. 但从产物色泽可以看出,温度越高产品色泽越深. 这是由于副产物产生以及 MDEA 在空气中氧化的结果. 再者,高温使能耗加大. 所以,反应温度选择 110 ℃.

2.2.2 反应物摩尔比对 MDEA 转化率的影响

在反应温度为 110 ℃,反应物摩尔比 $n(\text{溴代十四烷}) : n(\text{MDEA})$ 分别为 0.9 : 1.0,1.0 : 1.0,1.1 : 1.0,1.2 : 1.0,反应时间为 110 min 的条件下进行实验. 实验结果列于表 2.

由表 2 可知,随着 $n(\text{溴代十四烷}) : n(\text{MDEA})$ 比值的升高,MDEA 的转化率逐渐提高. 实验中发

现,当 MDEA 低于理论添加量时转化率较低,这是由于反应达到平衡后仍有剩余的 MDEA. 当 $n(\text{溴代十四烷}):n(\text{MDEA})$ 高于 1.1:1.0 时转化率提高并不明显. 经综合考虑,采用溴代十四烷稍许过量有利于反应向正方向进行.

表 2 反应物摩尔比对 MDEA 转化率的影响
Table 2 Effect of reactant molar ratio on conversion rate of MDEA

$n(\text{溴代十四烷}):n(\text{MDEA})$	MDEA 转化率/%	产物颜色
0.9:1.0	77.95	白色
1.0:1.0	89.54	白色
1.1:1.0	96.37	白色
1.2:1.0	97.47	浅黄色

2.2.3 反应时间对 MDEA 转化率的影响

在反应温度为 110℃,反应物摩尔比 $n(\text{溴代十四烷}):n(\text{MDEA})$ 为 1.1:1.0 的条件下,分别测定反应时间为 15,30,45,60,75,90,105,120 min 时 MDEA 的转化率,实验结果如图 4 所示. 由图 4 可知,MDEA 的转化率随反应时间延长而提高,当反应时间达到 110 min 后继续延长反应时间,MDEA 转化率递增趋于平缓,所以选择合适的反应时间为 110 min.

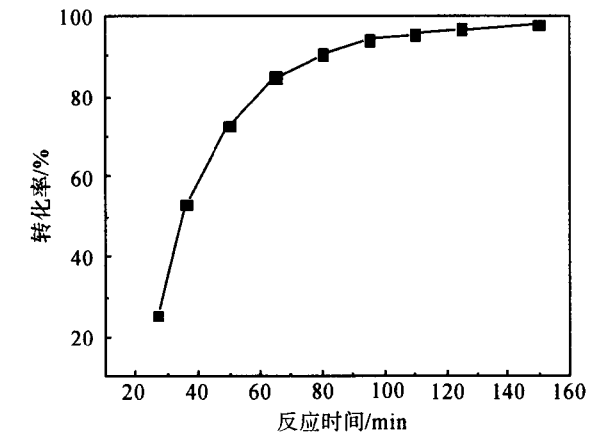


图 4 反应时间对 MDEA 转化率的影响
Fig. 4 Effect of reaction time on conversion rate of MDEA

2.2.4 优化工艺重复实验

通过单因素实验确定最佳合成条件为:反应温度 110℃,反应物摩尔比 $n(\text{溴代十四烷}):n(\text{MDEA})=1.1:1.0$,反应时间 110 min. 在此条件下,进行三次重复实验,结果列于表 3. 由表 3 可知,在优化条件下重复进行 3 次实验,MDEA 转化率都

在 96 % 以上,重现性较好. 故此条件可作为无溶剂法合成 TMDAB 的优化工艺条件.

表 3 优化工艺重复实验结果
Table 3 Results of optimum repeat test

次数	MDEA 转化率/%
1	96.37
2	97.42
3	96.78

2.2.5 放大实验

根据以上确定的最优工艺条件,在小试的基础上进行放大实验,实验结果列于表 4. 由表 4 可知,随着放大倍数的增加,MDEA 的转化率降低. 这是由于随着实验放大,物料增多,物料的温度分布及搅拌不均匀,致使转化率不如小试结果. 在放大 40 倍的实验中,转化率仍达到 90 % 之上,说明该合成工艺合理,只是实验操作仍存在一些问题.

表 4 放大实验结果
Table 4 Results of amplification experimental

放大倍数	原料添加量 m/g		MDEA 转化率/%
	溴代十四烷	MDEA	
1	44	17.184	96.78
10	440	171.8	95.43
40	1760	687.2	92.66

针对放大实验中的一些问题,需对反应操作条件进行适当调整. 放大 40 倍于 10 L 反应釜中进行实验时,季铵化反应过程中所产生的热量无法迅速散发而使温度快速上升,温度升高虽然有利于反应进行,但也造成副产物的产生,导致产物颜色加深. 随着反应进行,反应体系的黏度逐渐增加,使产物变得越来越粘稠,导致搅拌不均匀,使原料的混合受到影响. 为此,当放大倍数较高时,可将反应温度调整为 95~100℃,搅拌速率由快速逐渐调为慢速. 另外,将原料 MDEA 分批加入,可有效避免温度剧升,也可以解决搅拌不均匀的问题.

2.3 合成产物的性能

2.3.1 表面活性

实验测得所合成的 TMDAB 水溶液的表面张力为 24.8 mN/m. 水的表面张力从 71.5 mN/m 降低至 24.8 mN/m,说明该产品具有优良的表面活

性,是一种表面性能较好的新型表面活性剂.

水溶液冷却至 0℃以下,无任何物质析出,说明所合成的 TMDAB 的 Krafft 点在 0℃以下.

2.3.2 泡沫性能

在 40℃时,将合成的十四烷基甲基二羟乙基溴化铵(TMDAB)与二烷基酯基羟乙基甲基硫酸甲酯铵(EQ)以及双十八烷基二甲基氯化铵(D1821)的泡沫性能进行对比,结果列于表 5. 由表 5 可知,与市售表面活性剂 EQ 和 D1821 相比,所合成 TMD-AB 的泡沫高度尚可,但 5 min 后泡沫高度下降明显. 说明本实验合成的 TMDAB 具有较好的发泡能力但稳泡能力一般.

2.3.3 产品对苯的增溶性能

在所配的 0.002 mol/L TMDAB 溶液中,添加不同量的苯,测其光密度. 图 5 为光密度与所配溶液中苯含量的关系. 由图 5 可得出,TMDAB 对苯的增溶极限 A 为 0.2195 mL,代入公式(2):

$$X=\frac{A\times1000}{V/c},\tag{2}$$

表 5 表面活性剂的泡沫性能
Table 5 Foaming properties of surfactants

样品	时间/min	泡沫高度 H/mm				ΔH/mm
		1	2	3	平均值	
TMDAB	0	185	178	189	184	167.3
	5	17	15	18	16.7	
D1821	0	118	121	117	118.7	82.7
	5	33	39	36	36	
EQ	0	126	131	129	128.7	85.4
	5	43	41	46	43.3	

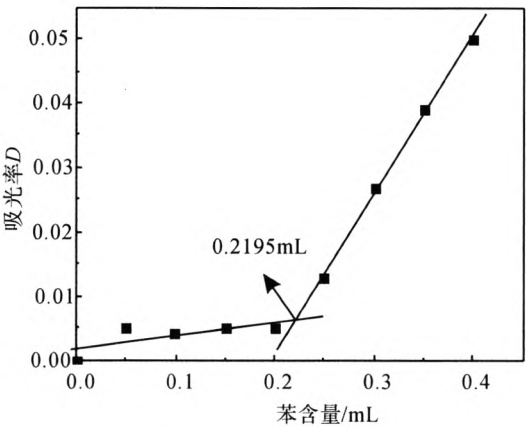


图 5 光密度与苯含量的关系图

Fig. 5 Relationship between absorbance and phenol contents

计算得其增容能力 $X=1322\text{ mL/mol}$. 在浓度较低的情况下达到了极限,说明在较低浓度下,此种表面活性剂可以达到临界胶束浓度,即较少的用量可以达到较好的溶解效果. 在较低的浓度下可以将油分散到水溶液中,增溶效果较佳.

2.3.4 产品的乳化性能

对十四烷基甲基二羟乙基溴化铵(TMDAB)与市售表面活性剂 EQ 与 D1821 的乳化性能进行测试,结果列于表 6. 由表 6 可知,TMDAB 具有非常强的乳化能力.

表 6 表面活性剂的乳化性能
Table 6 Emulsifying property of surfactants

表面活性剂	乳化时间/min		
	松节油	煤油	苯
TMDAB	41.53	5.05	31.21
EQ	10.15	3.44	40.12
D1821	5.09	23.1	35.27

3 结 论

(1)以溴代十四烷和 N-甲基二乙醇胺为原料,采用无溶剂法合成 TMDAB 粗产品,再采用重结晶法可制得纯度 99%以上的 TMDAB 晶体. 通过 IR、¹H NMR及质谱分析,确定所合成的化合物是目标产物十四烷基甲基二羟乙基溴化铵.

(2)合成 TMDAB 的最优条件为:反应物摩尔比 $n(\text{溴代十四烷}):n(\text{MDEA})=1.1:1.0$,反应时间 110 min,反应温度 110℃. 在 40 倍放大实验中,MDEA 转化率达 90%以上. 所合成的 TMDAB 的表面张力为 24.8 mN/m,具有良好的增溶性能、泡沫性能和乳化性能.

参考文献:

[1] 包永照. 季铵盐的研究进展[J]. 精细化工,2002,19(8): 14-16.
[2] 冯薇,傅德才. 多功能季铵盐型阳离子表面活性剂的合成及应用[J]. 印染助剂,1995(2):12-21.
[3] 毛桃嫣,郑成,卫云路,等. 十二烷基甲基二羟乙基溴化铵的微波合成及性能研究[J]. 精细化工,2009(7): 646-651.
[4] 毛桃嫣. 新型阳离子表面活性剂十二烷基甲基二羟乙基溴化铵的合成与性能研究[D]. 广州:广州大学,2010.
[5] 程文静. 十八烷基甲基二羟乙基溴化铵的合成与性能研

究[D]. 广州:广州大学,2011.

Solvent free synthesis of tetradecyl dimethyl hydroxyethyl ammonium bromide

CHEN Yuekai, ZHENG Cheng, MAO Taoyan, CHEN Ruilan, LUO Fangran, ZHOU Honggu, LIU Ying
Fine Chemical Research institute, Guangzhou University, Guangzhou 510006, China

Abstract: Using bromotetradecane and N-methyl-diethanolamine (MDEA) as raw materials, Tetradecyl dimethyl hydroxyethyl ammonium bromide (TMDAB) was synthesized by solvent-free synthesis. The structure and molecular weigh of the product were characterized by IR, ¹H NMR and MS. Through single factor test the optimal reaction conditions were as following: temperature was 110 °C, *n* (bromotetradecane) : *n* (MDEA)=1.1 : 1.0, reaction time was 110 min. The conversion rate was up to 90% under the amplification experiments of 40 magnification. The results showed that the surface tension was 24.8mN • m⁻¹, the product had good performance solubility properties foaming and emulsification.

Key words: quaternary ammonium salt; amplification experiments; solvent-free sythesis;synthesis