

## 摘要

本论文研究了一类脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的合成、表面化学性质和应用性能。

采用密度泛函 (DFT) 中的 B3LYP/6-311G\* 方法对脂肪胺、缩水甘油及其产物进行了优化, 结果显示无虚频产生, 得到各自最稳定的构型。对脂肪胺与缩水甘油可能的反应路径进行了比较分析, 发现线性产物容易生成。

在乙酸催化下用甘油和氯化氢制备了 3-氯-1,2-丙二醇, 再与氢氧化钠在二氯甲烷溶剂中合成了缩水甘油, 最后以缩水甘油与脂肪胺反应制备出脂肪胺聚甘油醚表面活性剂。采用单因素试验法探讨了影响反应的主要条件, 脂肪胺二聚甘油醚优化条件反应温度 84 °C, 反应时间 24 h, 溶剂无水乙醇; 脂肪胺六聚甘油醚优化条件为 120 °C, 反应时间 8 h。利用红外光谱 (FTIR)、质谱分析 (ESI-MS) 及核磁共振 (NMR) 对产物进行结构表征, 表明其结构正确; 通过气相色谱 (GC) 对 3-氯-1,2-丙二醇、缩水甘油进行了含量测定, 脂肪胺聚甘油醚的含量通过非水滴定测得。

利用吊环法测定脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂溶液在不同温度下、不同碳链长度的表面张力。结果发现: 随着温度增大临界胶团浓度 ( $cmc$ ) 有所升高, 临界胶团浓度下的表面张力 ( $\gamma_{cmc}$ ) 也随之增大; 但是随着碳链长度增长, 两者均呈下降趋势。分别为  $4.1 \times 10^{-5} \sim 1.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $30.31 \sim 35.30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。通过对脂肪胺聚甘油醚表面活性剂溶液的胶团化热力学函数的计算, 得出该体系的胶团形成过程主要是熵驱动过程。

测定了脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的应用性能, 如润湿、泡沫、乳化、增溶、钙皂分散、去污性能, 发现合成的脂肪胺聚甘油醚表面活性剂有着良好的应用性能。

关键词: B3LYP/6-311G\*; 3-氯-1,2-丙二醇; 缩水甘油; 脂肪胺; 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂; 表面活性; 临界胶团浓度

## Abstract

The synthesis, surface chemical properties and the applied properties of polyglyceryl alkyl amines surfactants are described.

The B3LYP/6-311G\* methods were performed on alkyl amines, glycidol and possible products synthesized from alkyl amines and glycidol. All the configurations were obtained with no imaginary frequencies. Comparative analysis on reaction path for alkyl amines and glycidol shows that linear products were easily synthesized.

3-Chloro-1, 2-propanediol was firstly prepared by glycerin and HCl under the catalysis of acetic acid, then glycidol was prepared by 3-Chloro-1,2-propanediol and NaOH in the Dichloromethane phase, polyglyceryl alkyl amines surfactants were synthesized from alkyl amines and glycidol. The reaction conditions were obtained via saponification method. For the diglyceryl alkyl amines, alkyl amines and glycidol reacted at 84 °C for 24h under the solvent of ethanol. For the hexaglyceryl alkyl amines, alkyl amines and glycidol reacted at 120 °C for 8 h. The structures of the products were characterized by FTIR, ESI-MS and NMR. The purity of 3-Chloro-1, 2-propanediol and glycidol were analyzed through GC to determine the mass percent content, the mass percent content of the polyglyceryl alkyl amines surfactants were analyzed through non - aqueous titration.

The surface tensions and critical micelle concentrations (*cmc*) of dilute aqueous solutions of these surfactants were measured by DuNouy ring method in order to investigate the effect of the different temperature and the length of carbon chain on surface chemical properties. These results indicate that the values of *cmc* and the corresponding surface tension at such concentration ( $\gamma_{cmc}$ ) were respectively in the ranges  $4.1 \times 10^{-5} \sim 1.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  and  $30.31 \sim 35.30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , which increase as temperature increases, but decrease as the length of carbon chain increases. The calculation of micelle thermodynamic parameters showed that the forming of micelle was driven by entropy.

The applied properties of polyglyceryl alkyl amines surfactants such as wetting, foaming, emulsification, solubilization, LSDR and detergency were measured, these results indicate that polyglyceryl alkyl amines surfactants has excellent properties.

**Keywords:** B3LYP/6-311G\*; 3-Chloro-1, 2-propanediol; glycidol, polyglyceryl alkyl amines surfactants; surface property; critical micelle concentration

## 独创性声明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。尽我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含本人为获得江南大学或其它教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

签 名: 冯耀平 日 期: 2009.7.12

### 关于论文使用授权的说明

本学位论文作者完全了解江南大学有关保留、使用学位论文的规定：江南大学有权保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和磁盘，允许论文被查阅和借阅，可以将学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文，并且本人电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

签 名: 冯耀平  
导师签名: 刘永红 日 期: 2009.7.13

# 第一章 绪论

## 前言

表面活性剂分子具有不对称的两亲基团（即亲油基团和亲水基团），这种结构使其具有一部分可溶于水而另一部分易在水中逃离的双重性质。在溶液中加入少量的表面活性剂即能大大地降低溶液的表面张力（或界面张力），改变体系界面状态，从而产生润湿、乳化、起泡以及增溶等一系列作用。表面活性剂因此成为一类重要的精细化学品：目前，表面活性剂的应用已遍及国民经济的各个领域，广泛用于纤维、医药品、日化、食品、农药、肥料、涂料、矿业、机械、金属加工、造纸、皮革、橡胶、塑料、照相、颜料、石油开采等行业，成为各部门提高产品质量、降低生产成本不可或缺的重要原料与助剂，因此有着“工业味精”的美誉<sup>[1]</sup>。在表面活性剂大家庭中，非离子表面活性剂因其良好的表面活性，因而非离子表面活性剂反应机理以及产品的基本性能广泛受到人们的研究关注。

非离子表面活性剂是分子中含有在水溶液中不解离的醚基为主要亲水基的表面活性剂，由于具有在水中不解离的特点，非离子表面活性剂在某些方面较离子型表面活性剂优越：通常情况下非离子表面活性剂都能很好地溶解在水及有机溶剂中，且在溶液中稳定性高，不易受到无机盐和酸、碱的等电解质的影响，因此非离子表面活性剂是抗硬水、盐类的理想表面活性剂广泛适用于对碱十分敏感的羊毛、丝等的精炼、漂白、染色等行业中。

此外，非离子表面活性剂的临界胶束浓度以及临界表面张力较低，极少的使用量即可达到甚至超过其他类型表面活性剂较高使用量才具有的表化性能；而且非离子表面活性剂具有与其他类型的表面活性剂较好相容性、良好的耐硬水能力及低起泡性等特点，因此非离子表面活性剂也是家庭理想的洗净剂、食品乳化剂、纤维柔软剂<sup>[2]</sup>。

脂肪胺聚氧乙烯醚表面活性剂是非离子表面活性剂中较为特殊的一类，脂肪胺聚氧乙烯醚表面活性剂通过脂肪胺与环氧乙烷加成得到的。由于脂肪胺聚氧乙烯醚具有有机胺结构，使得这类表面活性剂在某种程度上具有阳离子表面活性剂的一些特征。但是随着环氧乙烷加成数的逐步增加，脂肪胺聚氧乙烯醚表面活性剂逐渐由阳离子性向非离子性转化：当环氧乙烷加成数较少时，其不溶于水，但可溶于酸性水溶液中；当环氧乙烷加成数相对较多时，脂肪胺聚氧乙烯醚的非离子性增强，在碱性溶液也能表现出良好的表面活性。由于非离子增强，阳离子性相对减弱，表现出与阴离子表面活性剂良好的相容性<sup>[3]</sup>。

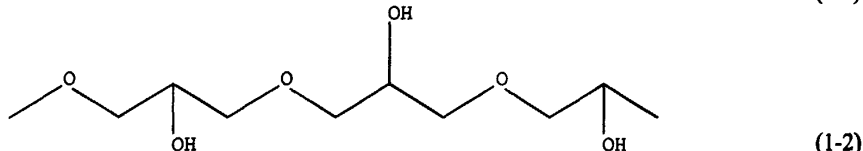
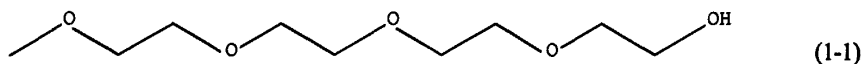
### 1.1 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的结构

表面活性剂是一种两亲性物质，一部分是与油有亲和性的亲油基（也称憎水基），另一部分是与水有亲和性的亲水基（也称憎油基）。其亲水基和疏水基分处两端，形成不对称结构<sup>[4]</sup>。亲水部分通常是通过离子间相互作用或氢键作用而获得溶解性。

非离子表面活性剂同样是具有亲水基团和疏水基团的两亲结构的分子：亲水基团通常由具有一定数量含氧基团的醚基或羟基例如乙氧基化物，非离子表面活性剂强亲水性的基团亲和力主要来自氢键的偶极之间的相互作用；疏水基团则是活泼氢原子的疏水化合物，如高碳脂肪醇、脂肪酸、高碳脂肪胺、脂肪酰胺等物质。

聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂的结构式如(1-1)：亲水基是由羟基和醚键构成的，但只是在分子端基才存在一个羟基，因此聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂以醚键为主，无水情况下聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂中的聚氧乙烯链呈锯齿形状态，其溶于水后醚键上的氧原子与水中的氢原子形成较弱的氢键，表面活性剂分子呈现亲水性的氧原子位于分子链外侧，次乙基位于内侧等曲折状链结构，在链周围形成一个亲水的整体。由于主要是以醚键为主，其亲水性较小，生产中往往通过增加环氧乙烷加成分子数（即增加醚键数）的方法来制备具有较好水溶性的表面活性剂。

脂肪胺聚甘油醚型表面活性剂的结构如(1-2)：亲水基同样由羟基和醚键构成的，但是羟基与醚键接替出现改变了非聚氧乙烯醚型表面活性剂那种以醚键为主的状况，溶于水后除了像后者通过醚键上的氧原子与水中的氢原子形成较弱的氢键，还可通过羟基与水进行作用，因此脂肪胺聚甘油醚型表面活性剂较少的缩水甘油加成数即可达到较好的水溶性，因此脂肪胺聚甘油醚型表面活性剂的亲水性要明显强于聚氧乙烯醚型表面活性剂。另外，脂肪胺聚甘油醚型表面活性剂也具有有机胺的结构，使得其同时具有非离子性和阳离子表面活性剂的一些特性：当加成数较小时显现出阳离子表面活性剂的特性，如耐酸不耐碱，有一定的杀菌性等；而当加成数较大时，非离子性增加，在碱性溶液中不再析出，表面活性不受破坏，非离子性增加，阳离子性减少，故与阴离子表面活性剂的不兼容性减弱，二者可以混合使用<sup>[5]</sup>。

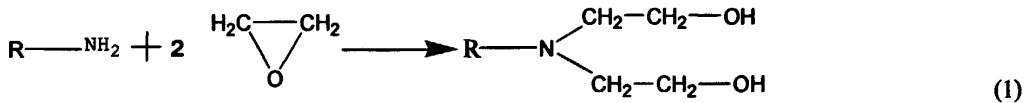


## 1.2 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的合成研究现状

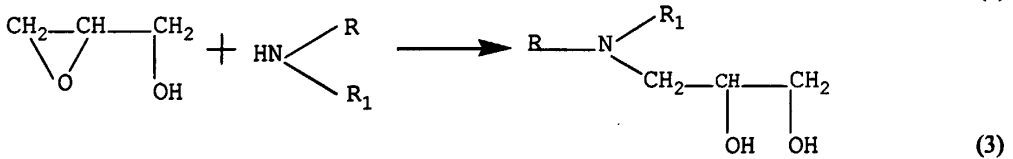
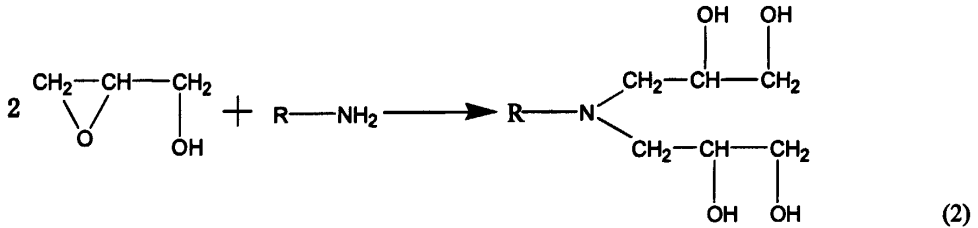
脂肪胺聚甘油醚表面活性剂合成方面的研究工作国内尚未见到报道，而国外这方面的研究也较少，这方面的相关研究工作如下：Kottler<sup>[6]</sup>及 Hyung<sup>[7]</sup>研究了以缩水甘油、甘油一卤取代物分别与伯胺、仲胺反应制备脂肪胺聚甘油醚表面活性剂；而 Nicolas Noiret<sup>[8]</sup>在前者基础上对脂肪胺聚甘油醚表面活性剂合成方面进行了较为系统详尽的研究，分别合成了脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂以及具有对称性结构的脂肪胺多聚甘油醚表面活性剂，同时系统研究了脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的性质；而 Vladislav Istratov<sup>[9]</sup>等人以杰夫胺与缩水甘油为反应原料，通过高分子的方法合成了具有超支链结构的脂肪胺聚甘油醚表面活性剂。

## 1.2.1 缩水甘油法

Kottler 以缩水甘油与脂肪胺合成脂肪胺甘油醚表面活性剂, 借鉴了脂肪胺聚氧乙烯醚合成方法, 脂肪胺聚氧乙烯醚反应式如 (1):

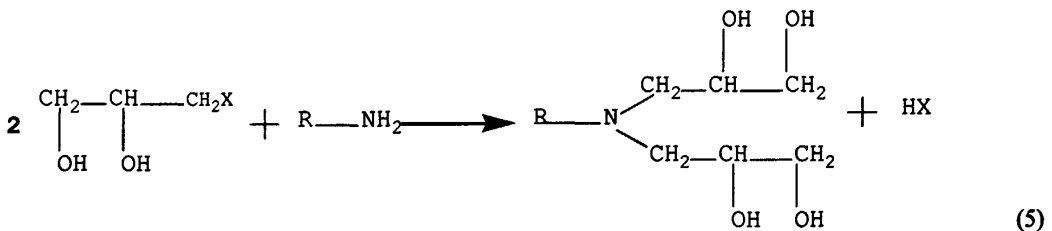
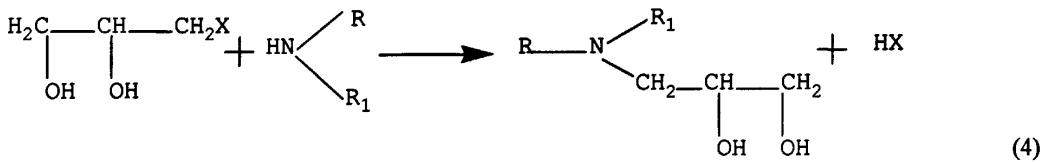


以缩水甘油与脂肪胺(伯胺或仲胺)进行亲核加成反应, 脂肪胺属于较强的亲核试剂, 因此反应过程不需要加入催化剂反应皆可较容易进行。当缩水甘油与伯胺反应时, 反应物投料比为 2:1, 缩水甘油可以略微过量, 得到的产物为脂肪胺二聚甘油醚; 当缩水甘油与仲胺反应时, 反应物投料比为 1:1, 缩水甘油可以略微过量, 得到的产物为脂肪胺一聚甘油醚<sup>[11]</sup>。反应式如 (2)、(3):



## 1.2.2 甘油一卤取代物法

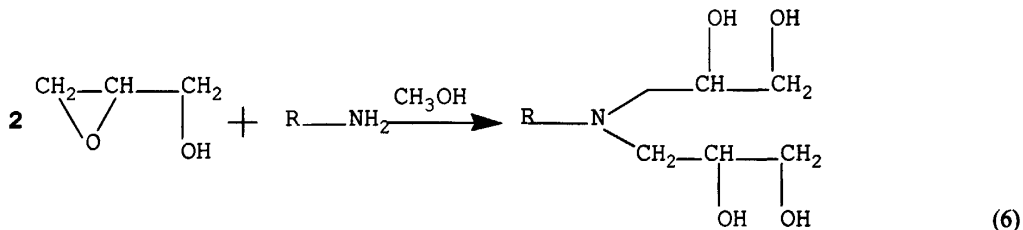
由于缩水甘油目前主要是通过丙烯醇环氧化法的研究<sup>[12-13]</sup>, 因而其价格较高, 为此有人提出了以甘油一卤取代物与伯胺(仲胺)为原料合成脂肪胺仲胺二聚甘油醚(脂肪胺一聚甘油醚), 室温下或加热情况下, 反应物投料比为 2:1 (1:1), 缩水甘油可以略微过量。此反应在加入乙醇或丙酮等溶剂, 同时加入碱金属碳酸盐<sup>[12]</sup>。反应如 (4)、(5):



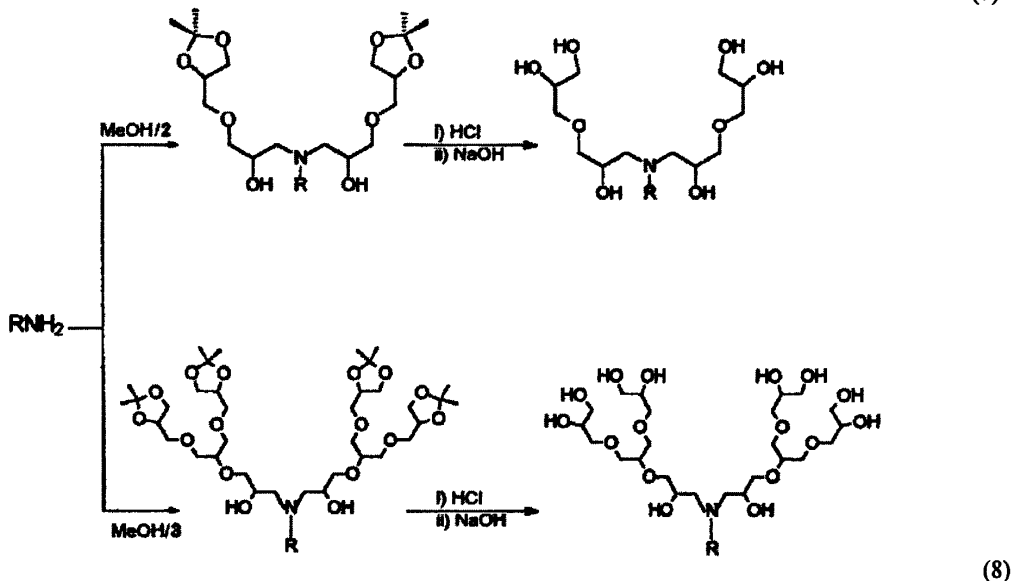
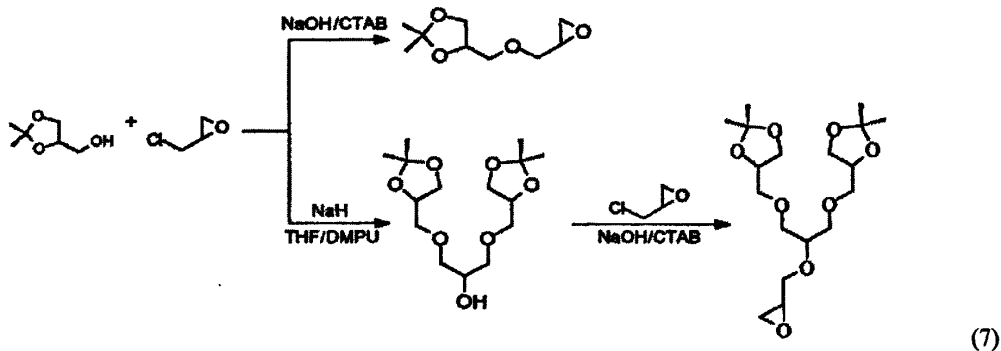
## 1.2.3 缩水甘油保护法

Nicolas Noiret 等人系统地对脂肪胺聚甘油醚表面活性剂合成进行了研究, 分别合成了脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂以及对称的脂肪胺多聚甘油醚表面活性剂, 并对其性质进行了研究。

脂肪二聚甘油醚表面活性剂合成方法与 Kottler 的合成方法相似，甲醇为溶剂，缩水甘油与脂肪胺等摩尔量进行反应合成脂肪胺一聚甘油醚表面活性剂，然后滴加同摩尔量于脂肪胺的缩水甘油在回流情况下合成脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂。反应式如(6)：



脂肪胺多聚甘油醚表面活性剂合成先以 2,2-二甲基-4-羟甲基-1,3-二氧环戊烷与环氧氯丙烷制备具有对称结构的聚甘油醚，然后与伯胺进行加成反应，最后使 2,2-二甲基-4-羟甲基-1,3-二氧环戊烷中二氧环打开即可制得具有对称性结构的脂肪胺多聚甘油醚表面活性剂<sup>[14-16]</sup>。反应式如(7)、(8)：



#### 1.2.4 超支链合成法

Vladislav Istratov 等人以杰夫胺与缩水甘油为反应原料，通过高分子的方法合成了具有超支链结构的脂肪胺聚甘油醚表面活性剂。以往以聚丙烯醚为引发剂聚合缩水甘油，由于聚丙烯醚只含有一个端基仲醇烷氧基团，由于受到缩水甘油的伯羟基竞争，不易与缩水甘油聚合，而当杰夫胺伯胺基团取代了端羟基后，不易受到缩水甘油的伯羟基竞争，

因而用杰夫胺易与缩水甘油发生聚合<sup>[17-18]</sup>。

### 1.2.5 不同合成方法比较

在上述列举的方法中,缩水甘油法和甘油一卤取代物法分别合成了仲胺的一聚甘油醚、伯胺的二聚甘油醚,在原料的选择上甘油一卤取代物如一氯丙二醇成本要远低于缩水甘油,但是缩水甘油法反应要比甘油一卤取代物法反应容易,缩水甘油为原料时加不加入溶剂均可,且不需加入碱金属碳酸盐作为结合剂,而后者必须在催化剂存在的情况下才能进行,因而前两种方法各有利弊。缩水甘油保护法在合成了脂肪胺二聚甘油醚的基础上,合成了具有对称性结构的脂肪胺多聚甘油醚,系统详尽研究了脂肪胺甘油醚的合成条件,但是也存在着如步骤繁琐、成本较高、不利于工业化等诸多缺陷。第四种超支链合成法则是通过高分子聚合方法,相对比较新颖,对于合成大分子的超支链的脂肪胺聚甘油醚表面活性剂研究比较透彻,但是也存在不利于工业化等缺陷。

## 1.3 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的应用前景

### 1.3.1 用于洗涤工业

洗涤剂以表面活性剂为主要活性组分,一般占洗涤剂配方的5%-40%。按照使用量和品种,用得最多的是阴离子表面活性剂,其次是非离子表面活性剂,两性表面活性剂很少使用,阳离子表面活性剂不适用于洗涤工业。

阴离子表面活性剂是洗涤剂中用量最多的,而其中又以LAS用量最多。其优点是:价格便宜,对颗粒污垢、蛋白和油污等污垢去污力强,与碱配用时可以提高洗涤力,在高温时也有良好的溶解性,使用范围较宽<sup>[19]</sup>。但阴离子表面活性剂本身也有其化学结构上的缺陷:阴离子表面活性剂一般是偶碳直链烃疏水基与一敞开的弱亲水性基团;当有钙镁离子存在时,阴离子表面活性剂容易与钙镁在碱性介质中生成不溶性的沉淀<sup>[20]</sup>,其洗涤效果大大降低。

非离子表面活性剂是分子中含有在水溶液中不解离的醚基为主要亲水基的表面活性剂,因此非离子表面活性剂是抗硬水、盐类的理想表面活性剂,它广泛适用于对碱十分敏感的羊毛、丝等的精炼、漂白、染色以及洗涤等行业中。

目前,洗涤剂生产中用得最多的非离子表面活性剂聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂如月桂基聚氧乙烯醚和壬基酚聚氧乙烯醚。聚氧乙烯醚型表面活性剂具有很强的洗涤力,比一般的阴离子表面活性剂的洗涤力还要强。此外,非离子表面活性剂的临界胶束浓度及临界表面张力较低,即使低浓度仍可达到较高的洗涤力。因此用少量的聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂即可达到用很多阴离子表面活性剂所能获得的效果。而且非离子表面活性剂起泡力低而易漂洗,且易制成透明的液体产品,在家庭和工业中使用方便。而且非离子表面活性剂的刺激性也远小于阴离子表面活性剂,比较温和。

非离子表面活性剂有上述诸多优点,但其本身也存在一些缺陷:对温度较为敏感<sup>[21]</sup>,随温度升高而浑浊,所以难制成在宽温度范围内有良好洗涤力的产品,再者用于洗涤纤维品,洗涤后手感不好。而脂肪胺聚甘油醚表面活性剂由脂肪胺与缩水甘油加成而来,亲水基为醚键和羟基交替构成,而不是像聚氧乙烯醚表面活性剂以醚键为主,相对于后



者其亲水性得到了增强；脂肪胺聚甘油醚表面活性剂结构存在有机胺结构，使得脂肪胺聚甘油醚表面活性剂具有非离子表面活性剂的性质同时也具有阳离子表面活性剂的一些特性，脂肪胺聚甘油醚表面活性剂不同的加成数体现出不同的性质：当加成数较小时显现出阳离子表面活性剂的特性，增加其在低温时的溶解度，在宽温度范围内具有良好的洗涤能力；而当加成数较大时，非离子性增加，在碱性溶液中不再析出，表面活性不受破坏，由于非离子性增加，阳离子性减少，当其与阴离子表面活性剂复配时，可大幅度降低表面张力，改善乳化性和润湿能力；类似聚氧乙烯链的亲水性和位阻效应对洗涤剂的沉淀或凝聚现象还有明显的抑制作用。此外脂肪胺聚甘油醚具有一定的柔软及抗静电性能，因此用于洗涤纤维品时可以解决洗涤后手感不好的缺陷。可见脂肪胺聚甘油醚这种表面活性剂在洗涤工业中还是很有前途的<sup>[22]</sup>。

### 1.3.2 用作农药乳化剂

大多数农药属于油溶性的有机物，一般不溶或难溶于水，有时在一些有机溶剂中也不能很好地溶解，因此制备过程中需要加入乳化剂。乳化剂是配制乳油、微乳剂、乳剂等剂型所不可缺少的成分之一，往往在农药中加入少量的乳化剂和溶剂配制成乳油，使用时用水稀释即可使用。农药配制过程中必须要加入各种类型的表面活性剂作为乳化剂，乳化剂的选择往往直接影响到农药药效的好坏，如果农药配成乳油时乳化剂选用不当，会造成农药药效下降，甚至有可能加速原药活性成分的分解。因此要求表面活性剂具有一定的乳化、分散、增溶、润湿、渗透的能力，除此之外，还要求乳剂在各种条件下都具有良好的稳定性，在保存贮藏过程中也不会降低有效成分的药效。用作乳化剂的表面活性剂主要是非离子型和阴离子型表面活性剂<sup>[23-24]</sup>。

非离子表面活性剂是最早作为农药的乳化剂使用的表面活性剂，从 20 世纪 40 年代起开始用于农药乳化剂，是农药加工使用的主要乳化剂。非离子表面活性剂由于在水中不电离，因此非离子表面活性剂对酸、碱、金属盐等都比较稳定，在与阴、阳离子表面活性剂进行复配使用过程中也不会产生沉淀，性质稳定，而且非离子表面活性剂的临界胶束浓度且临界胶束浓度时的表面张力较低，在低浓度下即产生良好的表面活性，比离子性表面活性剂起泡性小，发挥乳化作用的同时具有良好的乳化、润湿、分散、增溶等性能，因而非离子表面活性剂除了作为农药乳化剂使用外，还可以应用于分散剂、润湿剂、渗透剂、喷雾助剂、化学稳定剂和悬浮助剂等<sup>[25-26]</sup>。

非离子表面活性剂通常含有聚氧乙烯 (EO) 或聚氧丙烯 (PO) 结构单元，在合成过程中通过控制环氧乙烷的加成数来调节 HLB 值，制备一系列不同 HLB 值的乳化剂，因此极大地扩展了它的应用范围。但是一般非离子表面活性剂如聚氧乙烯醚表面活性剂的 HLB 值对温度很敏感，但适应性宽 (pH 为 3~10)；离子型表面活性剂的亲的 HLB 值虽然对温度不太敏感，但由于受 Krafft 点限制，其低温下溶解度较低，因此为了制得效果良好的农药微乳剂常常把非离子和离子型表面活性剂配成混合型乳化剂使用。

脂肪胺聚甘油醚表面活性剂由于结构存在有机胺结构，脂肪胺聚甘油醚表面活性剂具有非离子表面活性剂的性质同时也具有阳离子表面活性剂的一些特性，除了具有非离子表面活性剂的良好乳化作用还兼有一定阳离子表面活性剂的杀菌消毒作用，成为一

种“多效”的混合表面活性剂：既能增加其浊度，又能增加其在低温时的溶解度，从而可以大大增加其作为农药微乳剂对温度的适应性。脂肪胺聚甘油醚这种混合型表面活性剂在形成 O/W 微乳液时具有较高的效率，可减少表面活性剂的用量，降低成本<sup>[27]</sup>。

### 1.3.3 制备抗静电剂

纤维在加工过程中摩擦会产生电荷，当电荷不能及时的逸散除去就会产生静电。纺织加工过程中特别是疏水性强、吸湿性低的合成纤维生产中不可避免地会产生静电。静电会给化纤加工带来各种各样的麻烦如纺织过程中产生毛丝、断头等。因此往往通过添加抗静电剂使纤维表面产生的电荷迅速消除。

抗静电剂一般都具有表面活性剂的特征，结构上极性基团和非极性基团兼而有之。表面活性剂作为纤维的抗静电剂使用时一般要求其具有比较大的疏水基和比较强的亲水基团。表面活性剂之所以能够起到抗静电效果是因为表面活性剂可以在纤维界面上形成吸附，疏水基朝向纤维，而较强的亲水基团朝向空气，是使纤维的离子导电能力和吸湿性能增强，即产生放电现象，防止纤维表面的静电积累<sup>[28]</sup>。

由于阳离子表面活性剂在纤维表面形成憎水基向空气定向排列，这样形成憎水性油膜有降低纤维摩擦，减少静电产生的作用，还可表现出柔软平滑的效果，因此阳离子表面活性剂抗静电效果往往比阴离子和非离子表面活性剂更好，但由于它仍有一定的毒性和刺激性，其应用范围受到了较大的限制。而非离子表面活性剂抗静电剂则由于其有良好的吸湿性能，其亲水基醚键与水分子通过氢键结合，在纤维表面形成一层连续水膜因而具有良好的吸湿导电作用<sup>[29]</sup>。

脂肪胺聚甘油醚表面活性剂由于存在着有机胺结构，因此具有非离子表面活性剂的性质同时也具有阳离子表面活性剂的一些特性：即可通过亲水基醚键、羟基与水分子通过氢键在纤维表面形成一层连续水膜因而具有良好的吸湿导电作用，又可通过在纤维表面憎水性油膜有降低纤维摩擦，减少静电产生的作用，还可表现出柔软平滑的效果。此外脂肪胺聚甘油醚表面活性剂疏水部分与脂肪胺聚氧乙烯醚相似，且亲水部分由于加成的是缩水甘油而非环氧乙烷，亲水性较前者更强，因此其吸湿导电作用要强于一般的聚氧乙烯醚型表面活性剂。并且脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的毒性和刺激性远小于阳离子表面活性剂，因此有望成为一种优良的抗静电剂。

### 1.3.4 制备温和型个人护理品

由于不断开发出很多新型原材料、助剂和活性组分，化妆品工业在近 60 年得到迅速发展。特别是表面活性剂工业的飞速发展不断得为化妆品工业提供了原动力，使化妆品工业得以开发出具有特殊性能的化妆品。当然化妆品工业的发展也对特定表面活性剂制品的制造提供了积极的促进作用。

表面活性剂的使用很大程度上简化了化妆品生产，改善了活性成分对人体的作用，增加了活性成分透过人体表面能力，提高了活性组分的功效。

由于化妆品是直接与人体的皮肤、皮肤等部位接触的，对化妆品原料表面活性剂要求安全、无毒、对皮肤刺激性较小甚至无刺激性、具有舒适感、不影响皮肤的正常生理活

动,与皮肤的相容性好,无相互作用。此外还要满足无色、无愉快气味、稳定性高等的要求。

化妆品用表面活性剂的主要功能为乳化、分散、增溶、起泡等作用,此外还应对皮肤具有润滑作用和柔软作用等。化妆品用表面活性剂品种近百种,其中阴离子表面活性剂和非离子表面活性剂占大多数,阳离子型和两性表面活性剂用量较少<sup>[30]</sup>。非离子表面活性剂由于在水中不解离,因此非离子表面活性剂和阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂以及两性表面活性剂都有良好的配伍性,而且非离子表面活性剂对人体皮肤及兔眼的刺激性明显低于阴离子和阳离子表面活性剂<sup>[31]</sup>。

虽然聚氧乙烯醚型表面活性剂具有一系列优势,但是制造过程中易产生致癌物质—二噁烷,不利于在一些对安全性要求较高的领域使用,欧洲理事会第 76/769/EEC 号指令中的有关于限制某些有毒物质的销售、使用和制备的第 26 号修正案指出,在各个领域中使用的壬基酚和壬基酚聚氧乙烯醚的限量必须从 1% 下降到 0.1%<sup>[32]</sup>。缩水甘油制备脂肪胺聚甘油醚表面活性剂过程中,由于脂肪胺聚甘油醚结构中醚键与羟基交替而不是以醚键为主,因此可避免二噁烷的生成,其安全性相对于聚氧乙烯醚型表面活性剂更高。而且脂肪胺聚甘油醚表面活性剂中存在相当数量的羟基,亲水性增强,刺激性减小,对人体更加温和,因此脂肪胺聚甘油醚表面活性剂用来制备温和型个人护理品,尤其是婴幼儿的个人护理品。

### 1.3.5 在颜料表面处理中的应用

酞菁绿是有机颜料中的重要品种,因其优良的性能在印花色浆、涂料、油墨、油漆、橡胶和塑料着色等工业中有着广泛的应用。但是我国酞菁绿产品的性能与发达国家相比还存在一定差距:颜料粒子较大且分布不均匀及分散稳定性差。这种情况并非完全由于合成技术的原因,而主要在于我国在颜料表面处理技术落后于发达国家。颜料的表面处理技术是提高颜料使用性能的重要手段,表面活性剂在颜料表面处理技术中的应用也屡见不鲜。生成的颜料在形成一次粒子时,加入一定量的表面活性剂,加入的表面活性剂分子以单分子层或多分子层形式通过物理或化学吸附对颜料粒子进行包覆。由于这种包覆作用的存在,使得二次粒子形成的机会的机会大大减少,可抑制晶体的生长,防止形成大而坚硬的聚结体从而使颜料粒子细小且为窄分布。表面活性剂的加入同时对颜料的表面状态进行影响,改变颜料粒子表面的亲水、亲油性,提高其在分散介质中的分散稳定性,增强抗絮凝的能力<sup>[33-34]</sup>。

徐燕莉研究发现脂肪胺类型的非离子表面活性剂可对酞菁绿颜料进行表面处理起到较好的效果,之所以能够起到这种良好的效果是因为:这类表面活性剂可通过—OH 和—NH<sub>2</sub>中的—H与酞菁绿颜料表面上的氮形成氢键而被吸附到颜料表面上,以其亲油的碳氢链形成吸附包被膜,所形成的包覆膜能有效地阻止颜料粒子在干燥过程中的聚结,从而抑制晶粒继续长大,得到结晶细小的颜料粒子。这种经处理后的颜料在有机介质中,由于碳氢链与有机介质有较好的相容性能迅速溶剂化形成溶剂化膜,使颜料粒子容易分散,同时还能起到当颜料粒子互相靠近时阻止其絮凝。这种作用随碳氢链增长、溶剂化膜增厚而得到加强,有利于颜料粒子的细化和窄分布。其亲水基经水化形成水化

膜，它可以有效地阻止颜料粒子间的絮凝，使颜料粒子易于分散<sup>[35]</sup>。

由于本文合成的脂肪胺聚甘油醚这类表面活性剂具有和脂肪胺类型的非离子表面活性剂形似的结构，而且由于脂肪胺聚甘油醚表面活性剂合成过程中用缩水甘油取代了环氧乙烷，其亲水性要强于脂肪胺聚氧乙烯醚表面活性剂，可形成较厚的水华膜，因此脂肪胺聚甘油醚表面活性剂处理过的颜料在水中更易分散，且粒子更小，预示着其在颜料酞菁绿表面处理中有着不错的应用前景。

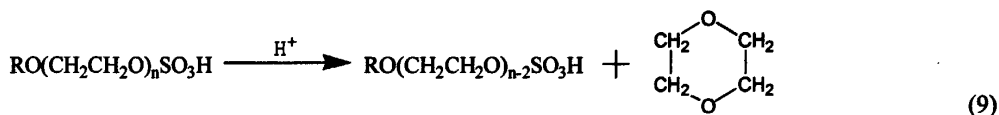
### 1.3.6 其他应用

脂肪胺聚甘油醚表面活性剂除了应用于洗涤工业、颜料表面处理以及制备农药乳化剂、抗静电剂、温和型个人护理品，还广泛应用于纺织印染、电镀行业、油田工业等。

## 1.4 立题依据及意义

随着人类石油化学工业的发展，环氧乙烷供应量的大幅增加，聚氧乙烯型非离子表面活性剂取得了长足发展，其在工业领域以及洗涤行业中所占的份额不断扩大，其用量仅次于阴离子型表面活性剂。但是进入二十一世纪以来，随着国民工业及汽车工业的迅速发展，人类对能源尤其是石油需求逐渐增加，而石油资源日渐枯竭，石油价格节节攀升，居高不下，作为石油衍生品的环氧乙烷的价格也在不断上涨。环氧乙烷价格的上涨造成生产聚氧乙烯型非离子表面活性剂成本上升，不利于表面活性剂可持续发展。

此外，人们对可持续发展的关注的增加，对工业原料的要求不断增高：不断要求原料成本低，而且其使用安全、可降解性好，对环境污染小。长期以来聚氧乙烯醚制备过程中需要在高温下进行，化合物容易产生具有致癌作用的二噁烷<sup>[36]</sup>如反应式(9)。2009年4月29日，欧盟委员会拟限制化妆品中月桂醇聚醚-9的使用，重新制定了其最大的浓度限量，对于无需冲洗化妆品中桂醇聚醚-9的最高授权含量为3%，而卸妆产品中桂醇聚醚-9为4%。除此之外，聚氧乙烯醚型表面活性剂的生物降解性较差<sup>[37-38]</sup>，这必将给环境带来压力。



于是寻找一种经济的环氧乙烷替代品以期降低非离子表面活性剂的制造成本被提上了日程，国外有关于以缩水甘油替代环氧乙烷与脂肪胺反应制备脂肪胺聚甘油醚型非离子表面活性剂的研究，但也是凤毛麟角，主要原因是目前缩水甘油的价格较高。

本文则通过改进缩水甘油的制造方法，以生物柴油的副产物甘油为原料来制备缩水甘油：先以甘油为原料制备3-氯-1,2-丙二醇，然后3-氯-1,2-丙二醇脱氯化氢<sup>[39-40]</sup>制备缩水甘油。生物柴油产业得到了飞速发展，2008年末，欧洲的产能将达到1000万吨，美国在200万吨以上，东南亚也将达到500万吨到1500万吨不等。而在生物柴油生产过程中每生产1吨生物柴油会副产0.1吨甘油<sup>[41]</sup>。由此可见甘油成为了丰富而廉价的天然资源。因此以生物柴油的副产物甘油这种较为低廉资源为原料制备缩水甘油的成本将远远低于目前生产缩水甘油的制造成本，而且这种方法工业化之后也会大大降低生物柴

油的制造成本。

另外以缩水甘油制备脂肪胺聚甘油醚表面活性剂过程中,由于脂肪胺与缩水甘油加成而来,亲水基为醚键和羟基交替构成,而不是像聚氧乙烯醚表面活性剂以醚键为主;因此可避免二噁烷的生成,而且其对温度敏感性也小于聚氧乙烯醚型表面活性剂。再者脂肪胺聚甘油醚表面活性剂中存在相当数量的羟基,亲水性增强,其生物降解性较好。

目前国内对脂肪胺聚甘油醚型非离子表面活性剂的研究还没有,国外这方面的研究较少,本文在国外的研究成果基础上合成了一系列的脂肪胺聚甘油醚型表面活性剂,并考察其水溶液的表面化学性质与胶团化作用以及应用性能,综合分析并讨论这类新型表面活性剂的性能变化规律,为研究合成高性能的表面活性剂及其以后的实际应用提供可靠的依据。

## 1.5 主要研究内容

1. 采用密度泛函中(DFT)的B3LYP/6-311G\*方法在Gaussian03软件下对脂肪胺、缩水甘油及其相应产物进行了优化计算,获取各自能量最小构型,通过对脂肪胺与缩水甘油不同反应路径热力学函数 $\Delta G$ 的比较,研究脂肪胺与缩水甘油可能的反应路径。
2. 以甘油和脂肪胺为主要原料通过3步反应制备一系列的脂肪胺聚甘油醚型表面活性剂:
  - (1) 甘油与HCl气体在乙酸催化下反应合成3-氯-1,2-丙二醇;
  - (2) 以二氯甲烷为溶剂3-氯-1,2-丙二醇与NaOH反应合成缩水甘油;
  - (3) 脂肪胺与缩水甘油反应生成脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂。

同时用红外光谱、质谱、核磁共振等分析手段对中间产物及目标产物进行了结构表征,并运用气相色谱方法及非水滴定对中间产物及目标产物进行了纯度鉴定。

3. 测定脂肪胺聚甘油醚这种表面活性剂的表面化学性能。通过Du.Nouy吊环法测定脂肪胺聚甘油醚水溶液的临界胶团浓度( $cmc$ )及临界胶团浓度时的表面张力( $\gamma_{cmc}$ );测定其不同温度的表面张力,并对胶团化热力学函数进行了计算。
4. 研究了脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的应用性能。分别探讨其泡沫性能、润湿性能、乳化性能、增溶性能、钙皂分散性能、去污性能等。

## 第二章 脂肪胺与缩水甘油反应的量子化学计算

### 2.1 计算方法

对分子结构进行处理量子化学方法主要有半经验方法、从头算以及密度泛函等三类。其中密度泛函（Density Functional Methods）是最近几年兴起的电子结构理论方法。它采用泛函（以函数为变量的函数）对薛定鄂方程进行求解，由于密度泛函包涵了电子相关，它的计算结果要比其他方法好，结构优化方面表现出效率高和结果可靠的优点<sup>[42]</sup>。本文采用密度泛函中的B3LYP方法在Gaussian03软件下对脂肪胺、缩水甘油及其相应产物构型优化计算。

具体操作如下：

a 首先在 Hyperchem7.0 软件中画出几何构型，并进行初步几何优化，将优化好的文件以 mol 文件格式保存；

b 利用 Gaussian View3.0 打开已保存的文件，将其保存形式更改为 Gaussian 输入文件格式（gjf）；

c 利用 Uedit32 软件打开 Gaussian 输入文件格式（gjf）进行参数及方法设置，其中基组为 B3LYP/6-311G\*；

d 打开 Gaussian03，将修改好的 Gaussian 输入文件格式（gjf）直接拖入 Gaussian03 中设置好保存路径即可进行优化计算；

使用 Gaussian03 进行优化计算过程中通过一个频率计算来确认优化计算的结果是否正确：在对基态或激发态的结构优化时，无虚频的是最小点；在对过渡态的结构优化时，有虚频的是一阶鞍点。优化后的结构在同样的水平下，通过频率分析找出具有能量最小值的构型。

在计算反应前后能量变化时，需要进行零点能（Zero point energy, ZPE）校正和基组叠加误差。当比较在0K 的能量时，需要在总能量中加上零点能。和频率一样，理论模型本身也给零点能计算带来系统误差，可以通过矫正因子修正来和实验值相符。为了计算在较高温度下的能量，内能也要考虑到总能量中，它包括平动能，转动能，和振动能。注意在计算内能的时候，已经考虑了零点能。基组重叠误差(Basis set Superposition error, BSSE)是指体系和子体系的描述基组不同而引起的体系总能量的变化，基组叠加误差采用Boys和Bornardi提出的Counterpoise方法（CP）消除。计算公式可用式（2.1）表示：

$$\Delta E = E_{AB} - E_A - E_B \quad (2.1)$$

其中  $\Delta E$  为 CP 方法校正后的反应作用能量变化；其中  $E_{AB}$  为产物体系的总能量； $E_A$  为用体系计算基组计算的反应物 A 的能量， $E_B$  为使用体系基组计算的反应物的能量。采用密度泛函理论中的 B3LYP 方法对脂肪胺、缩水甘油及其相应产物进行几何构型全优化，确定了各个物种的电子结构、电荷分布和键级以及热力学等参数。

优化后可以直接得到内能E、亥姆霍兹自由能H以及吉布斯自由能G，反应过程中  $\Delta G$

通过公式 (2.2) 计算得到:

$$\Delta G = \sum G_{\text{生成物}} - \sum G_{\text{反应物}} \quad (2.2)$$

## 2.2 结果与讨论

### 2.2.1 脂肪胺结构优化

由于脂肪胺原料为十二烷基胺、十四烷基胺以及十六烷基胺,均属于线性结构,为使计算简单起见将其结构简化为乙基胺 ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$ ),在 HyperChem7.0 进行简单的几何优化后,然后通过 Gaussian03 在 B3LYP/6-311G\*水平下优化,优化后打开 Gaussian03 输出文件,检查是否出现虚频现象,结果表明优化后的结构在同样的水平下,为能量最小值的构型,其优化得到的构型如图 2-1 所示。

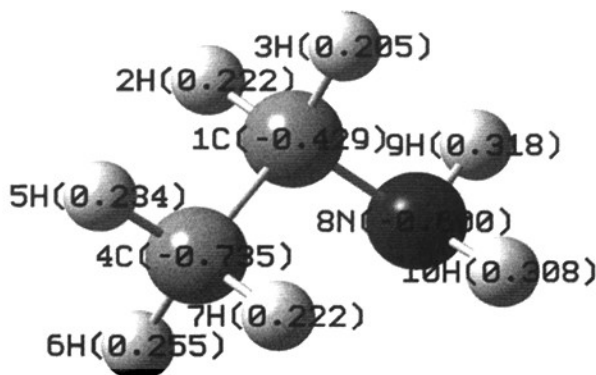


图 2-1 脂肪胺体系在 B3LYP/6-311G\*水平下的优化构型  
Fig.2-1 Optimized structures (B3LYP/6-311G\*) of alkyl amine

#### 1. 电子结构

脂肪胺在 B3LYP/6-311G\*水平下通过 Gaussian03 优化后得到相应构型的电荷标于图 2-1 中,相应构型的键长、键角以及二面角等几何构型参数列于表 2.1 中。

表 2.1 脂肪胺几何构型参数

Tab.2.1 Principal Geometry parameters for alkyl amine

	键长		键角		二面角
R(1,2)	1.0947	A(2,1,3)	106.6102	D(2,1,4,5)	-59.896
R(1,3)	1.1023	A(2,1,4)	109.4816	D(2,1,4,6)	60.7843
R(1,4)	1.5247	A(2,1,8)	107.3802	D(2,1,4,7)	-179.4813
R(1,8)	1.4685	A(3,1,4)	109.3743	D(3,1,4,5)	56.5798
R(2,4)	2.1532	A(3,1,8)	113.2655	D(3,1,4,6)	177.2601
R(3,8)	2.1564	A(4,1,8)	110.5853	D(3,1,4,7)	-63.0055
R(4,5)	1.0938	A(1,4,5)	111.0709	D(8,1,4,5)	-178.0165
R(4,6)	1.0926	A(1,4,6)	110.6239	D(8,1,4,6)	-57.3361
R(4,7)	1.0955	A(1,4,7)	111.1897	D(8,1,4,7)	62.3983
R(8,9)	1.0148	A(5,4,6)	108.6014	D(2,1,8,9)	57.2456
		A(5,4,7)	107.4339	D(2,1,8,10)	176.0978
		A(6,4,7)	107.7878	D(3,1,8,9)	-60.1818
		A(1,8,9)	111.0606	D(3,1,8,10)	58.6705
		A(1,8,10)	110.726	D(4,1,8,9)	176.6422
		A(9,8,10)	107.098	D(4,1,8,10)	-64.5056

注：键长单位为 Å，键角及二面角单位为°；构型都是在 B3LYP/6-311G\*水平下计算。

## 2. 热力学参数

脂肪胺在 B3LYP/6-311G\*水平下相应构型的 E、H 及 G 列于表格 2.2 中。

表 2.2 脂肪胺热力学参数

Tab.2.2 Thermodynamic parameters for alkyl amine

	E(Thermal)/( KJ/Mol)	H/( KJ /Mol)	G/(KJ/ Mol)
Total	-354600	-354598	-354679

### 2.2.2 缩水甘油结构优化

缩水甘油本身结构较为简单，直接在 HyperChem7.0 经过简单的几何优化后，然后通过 Gaussian03 在 B3LYP/6-311G\*水平下优化，优化后打开 Gaussian03 输出文件，检查是否出现虚频现象。结果表明优化后的结构在同样的水平下，为能量最小值的构型，优化得到最小值的构型如图 2-2 所示。

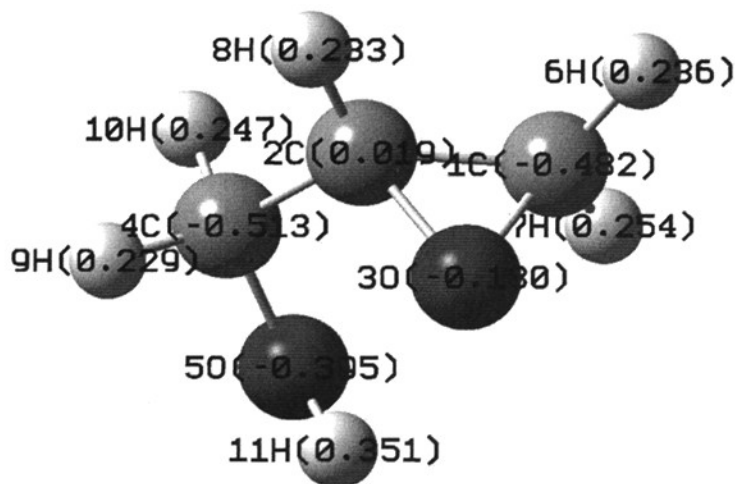


图 2-2 缩水甘油体系在 B3LYP/6-311G\*水平下的优化构型

Fig.2-2 Optimized structures (B3LYP/6-311G\*) of glycidol

### 1. 电子结构

缩水甘油在在 B3LYP/6-311G\*水平下通过 Gaussian03 优化后得到相应构型的电荷标于图 2-2 中，相应构型的键长、键角以及二面角等几何构型参数列于表 2.3 中。



表 2.3 缩水甘油几何构型参数

Tab.2.3 Principal Geometry parameters for glycidol

	键长		键角		二面角
R(1,2)	1.4642	A(2,1,6)	119.6745	D(6,1,2,4)	155.6223
R(1,3)	1.4426	A(2,1,7)	119.3984	D(6,1,2,8)	0.0458
R(1,6)	1.0869	A(3,1,6)	114.4833	D(7,1,2,4)	0.8971
R(1,7)	1.0855	A(3,1,7)	114.6386	D(7,1,2,8)	-154.6794
R(2,3)	1.4369	A(6,1,7)	116.1985	D(1,2,4,5)	28.4307
R(2,4)	1.5141	A(1,2,4)	122.5585	D(1,2,4,9)	151.8281
R(2,8)	1.0903	A(1,2,8)	118.2626	D(1,2,4,10)	-90.5256
R(4,5)	1.4153	A(3,2,4)	114.968	D(3,2,4,5)	-40.1936
R(4,9)	1.0997	A(3,2,8)	113.8385	D(3,2,4,9)	83.2038
R(4,10)	1.0931	A(4,2,8)	114.9044	D(3,2,4,10)	-159.1498
R(5,11)	0.967	A(2,4,5)	112.7559	D(8,2,4,5)	-175.2427
		A(2,4,9)	108.7997	D(8,2,4,9)	-51.8453
		A(2,4,10)	109.997	D(8,2,4,10)	65.801
		A(5,4,9)	110.8465	D(2,4,5,11)	53.8542
		A(5,4,10)	106.6942	D(9,4,5,11)	-68.3994
		A(9,4,10)	107.6121	D(10,4,5,11)	174.7148
		A(4,5,11)	107.8755		

注：键长单位为 Å，键角单位为°；构型都是在 B3LYP/6-311G\*水平下计算。

## 2. 热力学参数

缩水甘油在 B3LYP/6-311G\*水平下 E、H 及 G 列于表格 2.4 中。

表 2.4 缩水甘油热力学参数

Tab.2.4 Thermodynamic parameters for glycidol

	E(Thermal)/(KJ/Mol)	H/(KJ/Mol)	G/(KJ/Mol)
Total	-704146.7966	-704144.3165	-704233.9458

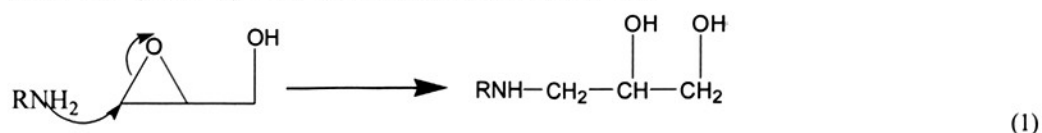
### 2.2.3 脂肪胺与缩水甘油反应机理计算

脂肪胺与缩水甘油的聚合反应机理目前研究不多，而脂肪胺与环氧乙烷的聚合机理以有所报道。脂肪胺与环氧乙烷的聚合机理分为阳离子聚合和阴离子聚合两种：阳离子聚合一直未实现工业化，主要是是因为阳离子聚合副反应较多且仅能制备一些分子量相对较小的产物；阴离子聚合所需的催化剂容易制备得到而且生产过程中操作简便、经济，目前阴离子聚合在工业生产上采用较多。阴离子聚合分为起始阶段和链增长阶段，亲核试剂如醇与碱如碱金属的氢氧化合物作用生成醇负氧离子亲核试剂，然后进攻环氧乙烷碳原子发生  $SN_2$  反应，生成醇聚氧乙烯醚阴离子，生成的醇聚氧乙烯醚阴离子进一步与环氧乙烷反应生成聚合产物<sup>[43]</sup>。

脂肪胺与缩水甘油聚合机理从阴离子聚合方面进行研究，由于脂肪胺属于比较强的亲核试剂，因此脂肪胺不需催化剂直接作为亲核试剂进攻缩水甘油的碳原子，而当脂肪胺聚合上两个缩水甘油上后，其进一步反应的机理则类似于醇与环氧乙烷的反应，脂肪胺缩水甘油先与碱作用生成脂肪胺缩水甘油醇负氧离子亲核试剂，再进一步与缩水甘油反应。

由于缩水甘油环上存在两个碳原子，脂肪胺作为亲核试剂进攻缩水甘油环上碳原子时，存在两种可能：一种是进攻环外侧的碳原子，一种是进攻环内侧的碳原子。

1. 当脂肪胺作为亲核试剂进攻缩水甘油环位于外侧的碳原子时,其相应的机理反应式如(1)所示,将相应产物称之为脂肪胺甘油醚(a)。



将脂肪胺甘油醚(a)在 HyperChem7.0 经过简单的几何优化后,通过 Gaussian03 在 B3LYP/6-311G\*水平下优化,优化后打开 Gaussian03 输出文件,检查是否出现虚频现象。证实优化后的结构在同样的水平下,为能量最小值的构型。其优化得到的构型如图 2-3 所示。

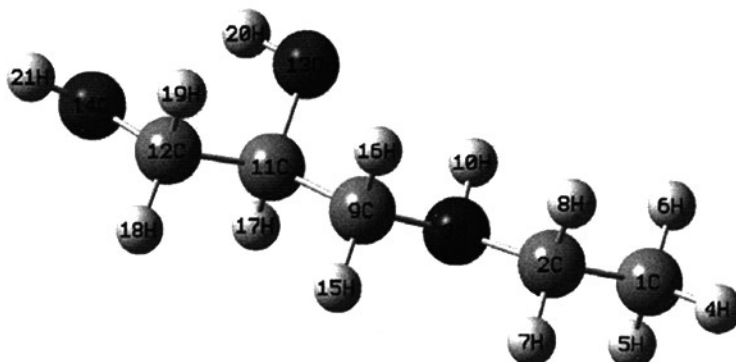


图 2-3 脂肪胺甘油醚(a)体系在 B3LYP/6-311G\*水平下的优化构型  
Fig.2-3 Optimized structures (B3LYP/6-311G\*) of glyceryl alkyl amine (a)

脂肪胺甘油醚(a)在 B3LYP/6-311G\*水平下通过 Gaussian03 优化后得到相应构型的 E、H、G 列于表格 2.5 中。

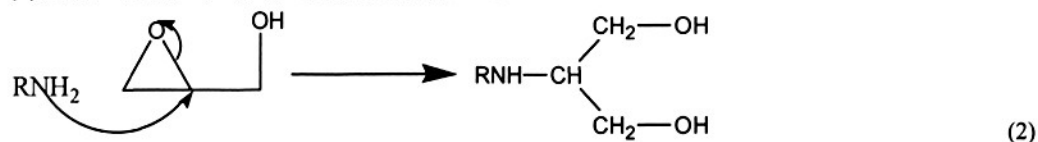
表 2.5 脂肪胺甘油醚(a)热力学参数

Tab.2.5 Thermodynamic parameters for glyceryl alkyl amine (a)

	E(Thermal)/(KJ/Mol)	H/(KJ/Mol)	G/(KJ/Mol)
Total	-1058847	-1058844	-1058967

通过公式(2.2)计算  $\Delta G$  得到:  $\Delta G_1 = -54.243166$  (KJ/ Mol)

2. 当脂肪胺作为亲核试剂进攻缩水甘油环位于内侧的碳原子时,其相应的机理反应式如(2)所示,将相应产物称之为脂肪胺甘油醚(b)。



将脂肪胺甘油醚(b)在 HyperChem7.0 经过简单的几何优化后,通过 Gaussian03 在 B3LYP/6-311G\*水平下优化,优化后打开 Gaussian03 输出文件,检查是否出现虚频现象。证实优化后的结构在同样的水平下,为能量最小值的构型。其优化得到的构型如图 2-4 所示。

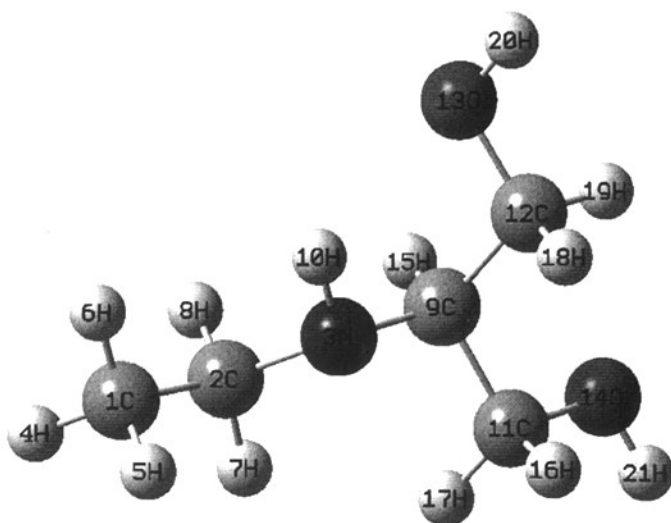


图 2-4 脂肪胺甘油醚 (b) 体系在 B3LYP/6-311G\* 水平下的优化构型  
Fig.2-4 Optimized structures (B3LYP/6-311G\*) of glyceryl alkyl amine (b)

脂肪胺甘油醚 (b) 在 B3LYP/6-311G\* 水平下 E、H 及 G 列于表格 2.6 中。

表 2.6 脂肪胺甘油醚 (b) 热力学参数

Tab.2.6 Thermodynamic parameters for glyceryl alkyl amine (b)

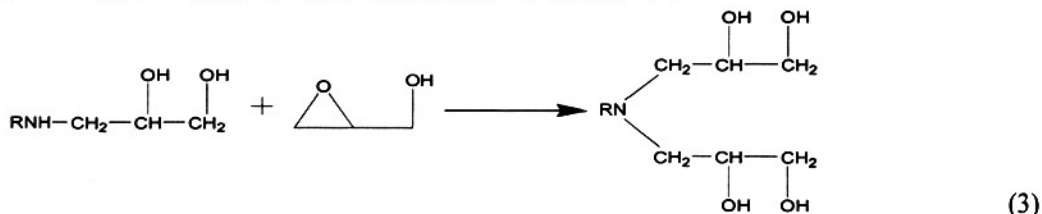
	E(Thermal)/( KJ/Mol)	H/( KJ /Mol)	G/(KJ/ Mol)
Total	-1058829	-1058826	-1058950

通过公式(2.2)计算  $\Delta G$  得到:  $\Delta G_2 = -37.8111715$  (KJ/ Mol)

比较脂肪胺与缩水甘油两种可能的热力学函数  $\Delta G$  知:  $0 > \Delta G_2 > \Delta G_1$ , 说明脂肪胺与缩水甘油的反应可自发进行, 且脂肪胺进攻环外侧比进攻环内侧的碳原子的碳原子容易进行, 所以此反应以进攻环外侧的碳原子为主。

脂肪胺与缩水甘油反应生成脂肪胺甘油醚进一步与缩水甘油反应存在两种可能: 一种是脂肪胺甘油醚上的 N 进一步缩水甘油环上的碳原子, 一种是脂肪胺甘油醚上的 O 进攻缩水甘油环上的碳原子。

3. 当脂肪胺甘油醚上的 N 进一步缩水甘油环上的碳原子时, 其相应的机理反应式如 (3) 所示, 将相应产物称之为脂肪胺二聚甘油醚 (a)。



将脂肪胺二聚甘油醚(a)在 HyperChem7.0 经过简单的几何优化后, 通过 Gaussian03 在 B3LYP/6-311G\* 水平下优化, 优化后打开 Gaussian03 输出文件, 检查是否出现虚频现象。证实优化后的结构在同样的水平下, 为能量最小值的构型。其优化得到的构型如图 2-5 所示。

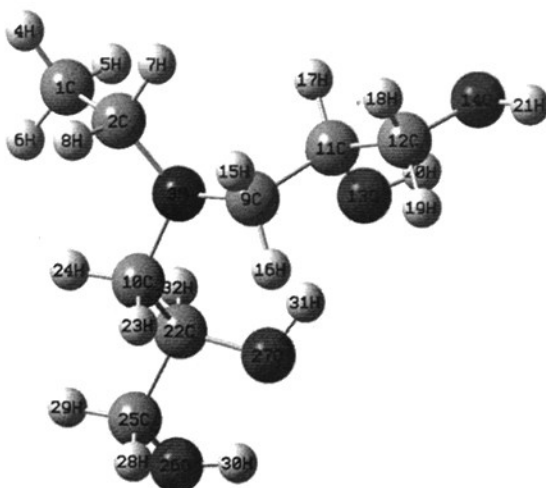


图 2-5 脂肪胺二聚甘油醚 (a) 体系在 B3LYP/6-311G\*水平下的优化构型

Fig.2-5 Optimized structures (B3LYP/6-311G\*) of diglyceryl alkyl amine (a)

脂肪胺二聚甘油醚 (a) 在 B3LYP/6-311G\*水平下 E、H 及 G 列于表格 2.7 中。

表 2.7 脂肪胺二聚甘油醚 (a) 热力学参数

Tab.2.7 Thermodynamic parameters for diglyceryl alkyl amine (a)

	E(Thermal)/( KJ/Mol)	H/( KJ /Mol-Kelvin)	G/(KJ/ Mol-Kelvin)
Total	-1763088	-1763086	-1763243

通过公式(2.2)计算  $\Delta G$  得到:  $\Delta G_3 = -42.2938175$  (KJ/ Mol)

4. 当脂肪胺甘油醚上的 O 进攻缩水甘油环上的碳原子时, 其相应的机理反应式如(4)所示, 将相应产物称之为脂肪胺二聚甘油醚 (b)。



将脂肪胺二聚甘油醚(b)在 HyperChem7.0 经过简单的几何优化后, 通过 Gaussian03 在 B3LYP/6-311G\*水平下优化, 优化后打开 Gaussian03 输出文件, 检查是否出现虚频现象。结果表明未出现虚频现象, 证实优化后的结构在同样的水平下, 为能量最小值的构型。其优化得到的构型如图 2-6 所示。

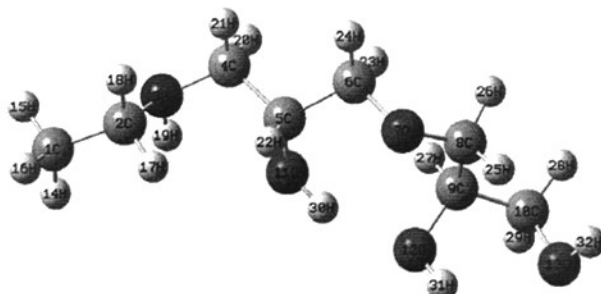


图 2-6 脂肪胺二聚甘油醚 (b) 体系在 B3LYP/6-311G\*水平下的优化构型

Fig.2-6 Optimized structures (B3LYP/6-311G\*) of diglyceryl alkyl amine (b)

脂肪胺二聚甘油醚 (b) 在 B3LYP/6-311G\*水平下 E、H 及 G 列于表格 2.8 中。

表 2.8 脂肪胺二聚甘油醚 (b) 热力学参数

Tab.2.8 Thermodynamic parameters for diglyceryl alkyl amine (b)

	E(Thermal)/( KJ/Mol)	H/( KJ /Mol-Kelvin)	G/(KJ/ Mol-Kelvin)
Total	-1763075	-1763072	-1763233

通过公式(2.2)计算  $\Delta G$  得到:  $\Delta G_4 = -32.0005285$  (KJ/ Mol)

比较脂肪胺甘油醚与缩水甘油进一步反应两种可能的热力学函数  $\Delta G$  知:  $0 > \Delta G_4 > \Delta G_3$ , 说明脂肪胺甘油醚与缩水甘油的反应可自发进行, 且脂肪胺甘油醚上的 N 进攻缩水甘油环上的碳原子比脂肪胺甘油醚上的 O 进攻缩水甘油环上的碳原子比较容易进行; 所以此反应以脂肪胺甘油醚上的 N 进攻缩水甘油环上的碳原子为主。

### 2.3 本章小结

(1) 脂肪胺作为亲核试剂进攻缩水甘油环上碳原子时, 存在两种可能: 一种是进攻环外侧的碳原子, 一种是进攻环内侧的碳原子; 当进攻环外侧的碳原子时  $\Delta G_1 = -54.243166$  (KJ/Mol), 当进攻环内侧的碳原子时  $\Delta G_2 = -37.8111715$  (KJ/Mol)。  $0 > \Delta G_2 > \Delta G_1$ , 说明脂肪胺与缩水甘油的反应可自发进行, 且脂肪胺进攻环外侧比进攻环内侧的碳原子的碳原子容易进行, 所以此反应以进攻环外侧的碳原子为主。

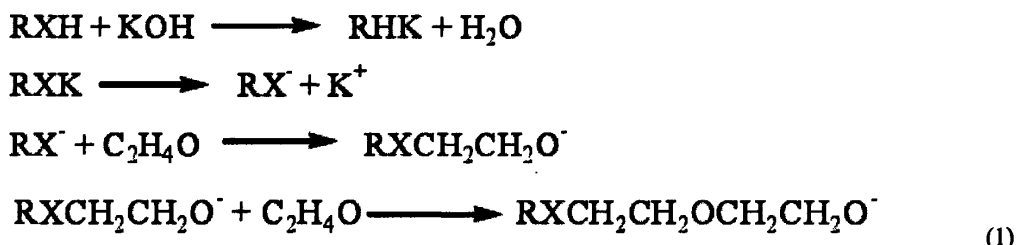
(2) 脂肪胺与缩水甘油反应生成脂肪胺甘油醚进一步与缩水甘油反应存在两种可能: 一种是脂肪胺甘油醚上的 N 进一步进攻缩水甘油环上的碳原子, 一种是脂肪胺甘油醚上的 O 进攻缩水甘油环上的碳原子; 当脂肪胺甘油醚上的 N 进一步进攻缩水甘油环上的碳原子时  $\Delta G_3 = -42.2938175$  (KJ/Mol), 当脂肪胺甘油醚上的 O 进攻缩水甘油环上的碳原子时  $\Delta G_4 = -32.0005285$  (KJ/Mol) 。  $0 > \Delta G_4 > \Delta G_3$ , 说明脂肪胺甘油醚与缩水甘油的反应可自发进行, 且脂肪胺甘油醚上的 N 进攻缩水甘油环上的碳原子比脂肪胺甘油醚上的 O 进攻缩水甘油环上的碳原子比较容易进行; 所以此反应以脂肪胺甘油醚上的 N 进攻缩水甘油环上的碳原子为主。

## 第三章 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的合成

### 3.1 引言

聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂是含有活泼氢的疏水物质（烷基酚、脂肪醇、脂肪酸、脂肪胺、脂肪酰胺等）与环氧乙烷加成。聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂生产过程中主要使用酸、碱催化剂，根据所使用催化剂的不同分为阳离子聚合和阴离子聚合两种，阳离子聚合一直未实现工业化主要是因为阳离子聚合副反应较多且仅能制备一些分子量相对较小的产物；阴离子聚合所需的催化剂容易制备得到而且生产过程中操作简便、经济，目前阴离子聚合在工业生产上采用较多。

阴离子聚合是在碱性条件下环氧乙烷开环，反应分为两步进行，首先是环氧乙烷加成疏水物质，得到一元或二元加成物即醇聚氧乙烯醚阴离子，生成的醇聚氧乙烯醚阴离子进一步与环氧乙烷反应生成聚合产物。反应式如下：



本文合成脂肪胺聚甘油醚表面活性剂采取类似聚氧乙烯醚型非离子表面活性剂的方法，脂肪胺与缩水甘油生成脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂无需催化剂即可发生，而脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂则是脂肪胺与缩水甘油在碱性催化剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  存在下，进行阴离子聚合制备得到的。

### 3.2 药品与仪器

#### 3.2.1 药品

药品名称	规格	生产厂家
十二胺	>99%	飞翔化工有限公司
十四胺	>99%	飞翔化工有限公司
十六胺	>99%	飞翔化工有限公司
甘油	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
无水碳酸钠	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
四氢呋喃	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
乙酸乙酯	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
无水乙醇	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
乙酸酐	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
盐酸	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
氢氧化钠	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
二氯甲烷	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司

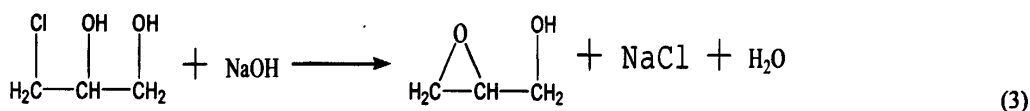
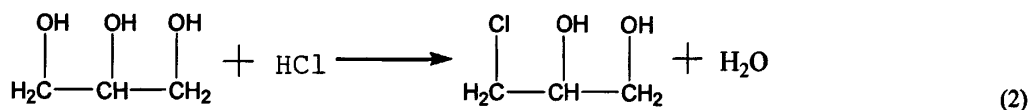
## 3.2.2 仪器

设备和仪器名称	规格型号	生产厂家
恒温加热套	KDM 型	鄞城华鲁电热仪器有限公司
电子恒速搅拌器	GS12-2	上海医械专机厂
旋转蒸发器	R-201	上海申顺科技有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	上海新苗医疗器械有限公司
红外光谱仪	FILA2000	加拿大 ABB 公司
气相色谱仪	9790 型	温岭福利分析仪器有限公司
质谱仪	Platform ZMD 4000	美国 Waters 公司
核磁共振仪	Avance500 核磁共振仪	德国 Bruker 公司

## 3.3 实验方法

## 3.3.1 缩水甘油的合成方法

## 1. 合成方法



在500mL带搅拌的四口烧瓶中加入200 g甘油，在乙酸催化下，毛细管通HCl气体，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128-132 °C (1.33-2.67 kPa) 馏分，得3-氯-1,2-丙二醇。

在500 mL带搅拌的四口烧瓶中加入6.0 gNaOH、16.6 g3-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。

## 3.3.2 产品分析

采用气相色谱(氢火焰)分析产物的收率。色谱柱为毛细管柱(30m×0.25 mm×0.25 μm)，PEG-20M 固定液；采用程序升温法，进样量：0.2 μL；检测器温度为280 °C；气化室温度为280 °C；载气为N<sub>2</sub>；柱压为0.1 MPa。3-氯-1,2-丙二醇及缩水甘油分别用红外光谱(IR)分析。

采用程序升温进行色谱分析，初始温度为70 °C，以10 °C/min 速率升温至85 °C，20 °C/min 的速率升温至160 °C并保留一分钟；进样量：0.2 μL；检测器温度为280 °C；气化室温度为280 °C。

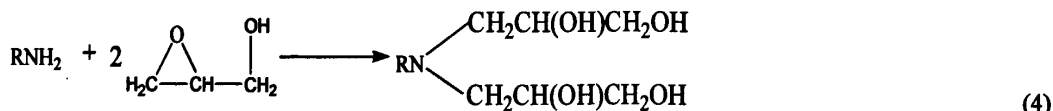
分析步骤：

- 用吸管吸取样品液，滴入已知质量的称量瓶，准确称量其质量；
- 加入内标物异辛烷或者正丁醇，再次称量其质量；
- 摇匀样品和内标物进行色谱分析；

d. 计算样品缩水甘油的含量。

### 3.3.3 脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂的合成方法

1. 合成方法



在500 mL干燥四口烧瓶中加入0.20 mol脂肪胺(十二胺、十四胺、十六胺), 0.20 mol缩水甘油和200 mL的无水乙醇, 升温并搅拌。两个小时后, 再边搅拌边滴加0.20 mol缩水甘油。然后, 经过24 h的回流, 反应结束后蒸出无水乙醇, 冷却至室温。

### 3.3.4 脂肪胺转化率的分析方法

(1) 盐酸的乙醇溶液配制及浓度标定

0.040 mol 盐酸的乙醇溶液的粗配, 然后用 0.040 mol/L 标准  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液作为基准物标定盐酸的乙醇溶液浓度  $C_1$ 。

$$C_1 = 2 \times V_2 \times 0.0400 / V_1 \quad (3.1)$$

$V_2$  为耗用  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  溶液的体积数, mL

$V_1$  为耗用盐酸的乙醇溶液的体积数, mL

$C_1$  为盐酸的乙醇溶液浓度, mol/L

(2) 脂肪胺转化率测定

准确称取 0.200 g 样品于 250 mL 锥形瓶中, 加入 2 mL 乙酸酐, 以及少量无水乙醇使样品溶解后转移至 100 mL 容量瓶中用无水乙醇定容。用 5 mL 移液管移取 5 mL 至锥形瓶中, 再滴加 2~3 滴甲基橙试剂, 用标定好的盐酸的醇溶液滴定至黄色, 并保持 30 秒不褪色, 记下耗用盐酸的醇溶液的体积  $V$ , 通过公式 (3.2) 计算转化率。

$$X = (0.200 - V \times C \times M \times 20) / 0.200 \times 100\% \quad (3.2)$$

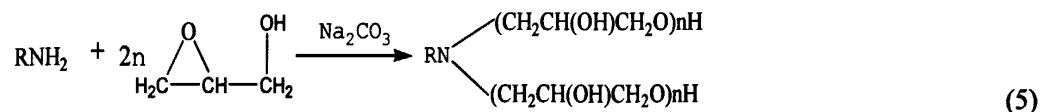
式中:  $X$ — 所测样品脂肪胺的转化率

$V$ — 耗用盐酸的醇溶液的体积, mL

$C$ — 盐酸的醇溶液的浓度, mol/L

$M$ — 伯胺的分子量, g/mol

### 3.3.5 脂肪胺多聚甘油醚表面活性剂的合成方法



在 500 mL 干燥四口烧瓶中加入 0.20 mol 脂肪胺(十二胺、十四胺、十六胺), 升温使之熔解, 然后边搅拌边滴加缩水甘油, 2 h 内 0.40 mol 缩水甘油, 温度控制在 100 °C 左右, 反应 16 h 后, 充分搅拌下缓慢加入 0.02 mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  催化剂, 2 h 内滴入 0.8 mol 缩水甘油, 反应温度控制在 120-130 °C 之间。



## 3.4 结果与讨论

### 3.4.1 甘油制备缩水甘油的研究

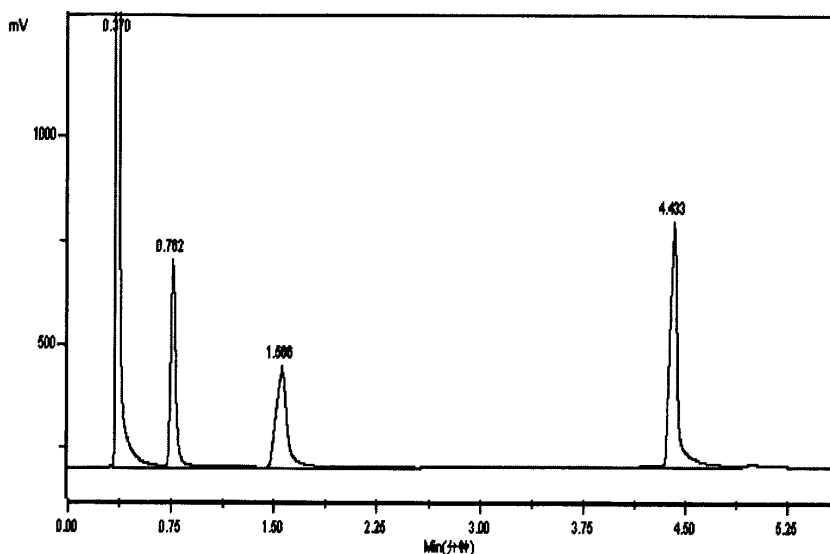


图 3-1 产品气相色谱图

Fig.3-1 GC spectrum of products

选用市面上买来的精制过的3-氯-1,2-丙二醇及精制过的缩水甘油进行气相色谱出峰探索, 来寻找气相色谱条件。程序升温条件下3-氯-1,2-丙二醇及缩水甘油的保留时间为4.433 min。程序升温条件下各物质气相色谱峰及保留时间见图3-1 溶剂乙醇、异辛醇、缩水甘油、3-氯-1,2-丙二醇的保留时间分别为: 0.370 min、0.762 min、1.566 min、4.433 min, 通过内标法测得3-氯-1,2-丙二醇、缩水甘油产率分别为84.6%、89.6%, 3-氯-1,2-丙二醇及缩水甘油质量分数均为95%。

### 3.4.2 脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂的合成单因素分析

在 500 mL 干燥四口烧瓶中加入 0.20 mol 十二胺, 0.20 mol 缩水甘油, 将反应温度分别控制在 60 °C、70 °C、84 °C、100 °C 下反应两小时, 然后再缓慢滴加 0.20 mol 缩水甘油回流, 反应结束后测定温度对转化率的影响。

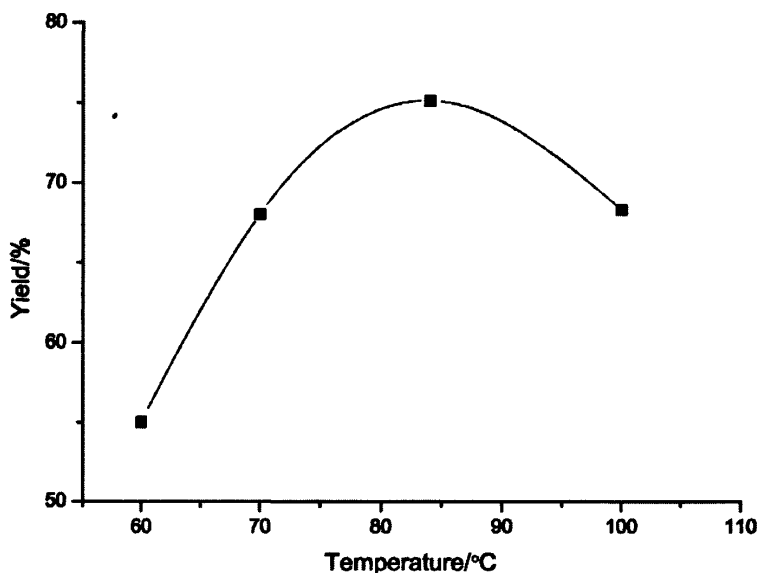


图 3-2 温度对反应转化率影响

Fig.3-2 Effect of temperature on synthesis conversion

如图 3-2, 在乙醇的回流温度 84 °C 时转化率最高, 因此温度选择 84 °C。

在 500 mL 干燥四口烧瓶中加入 0.20 mol 十二胺, 0.20 mol 缩水甘油, 加入 200 mL 的无水乙醇下, 反应两小时, 缓慢滴加 0.20 mol 缩水甘油回流, 将反应温度分别控制在 84 °C, 测定反应时间对转化率的影响。

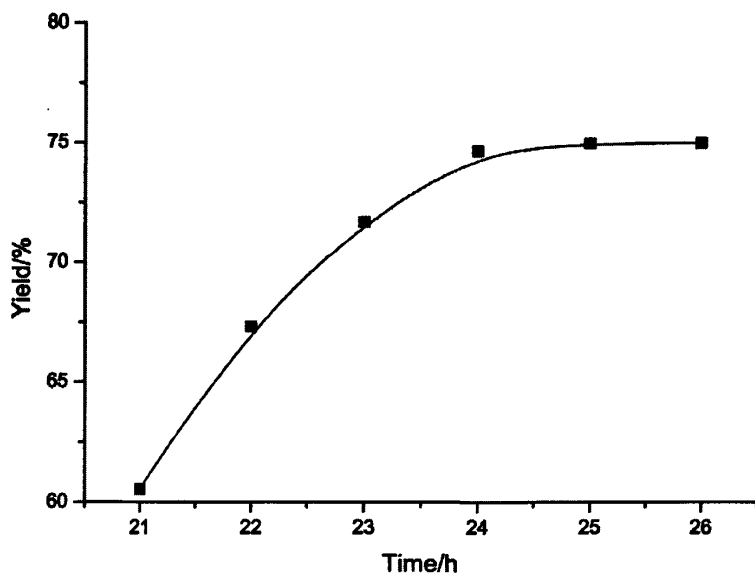


图 3-3 时间对反应转化率影响

Fig.3-3 Effect of time on synthesis conversion

如图 3-3 所示, 随着时间的增加, 脂肪胺二聚甘油醚转化率也增加, 但当反应 24 h 后, 反应基本达到平衡, 继续增加反应时间, 转化率和收率提高不显著, 所以选择 24 h 为反应时间是合适的。

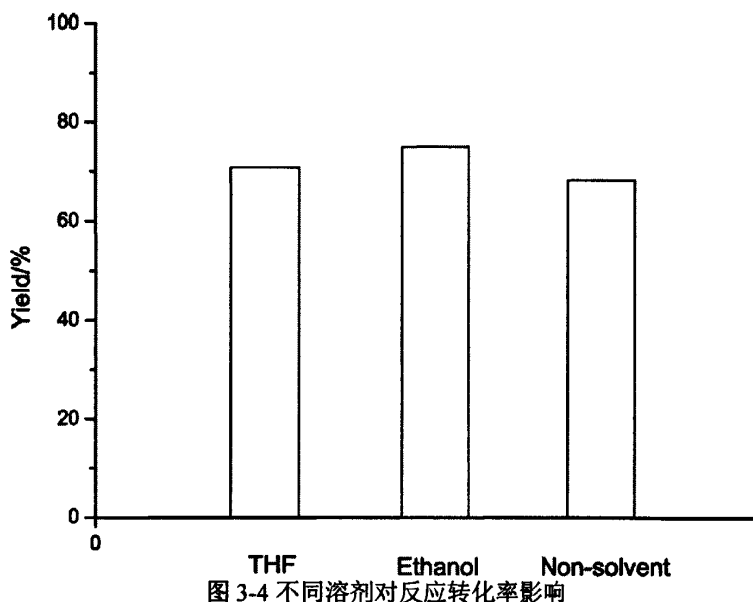


图 3-4 不同溶剂对反应转化率影响

Fig.3-4 Effect of different solvents on synthesis conversion

在反应前加入适量溶剂可使反应平稳进行，在温度 70 °C 下，在 500 mL 干燥四口烧瓶中加入 0.20 mol 十二胺，0.20 mol 缩水甘油，分别加入 200 mL 的无水乙醇、四氢呋喃及无溶剂下，反应两小时，缓慢滴加 0.20 mol 缩水甘油回流，反应结束后测定溶剂对转化率的影响。

如图 3-4 所示，使用乙醇转化率最高，选择乙醇作为溶剂。

### 3.4.3 脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂的合成单因素分析

在 500 mL 干燥四口烧瓶中加入 0.20 mol 十二胺，缓慢滴加 0.40 mol 缩水甘油回流，控制滴加时间两小时作用，反应两小时后，缓慢滴加 0.8 mol，将反应温度控制在 120 °C，测定反应时间对转化率的影响。

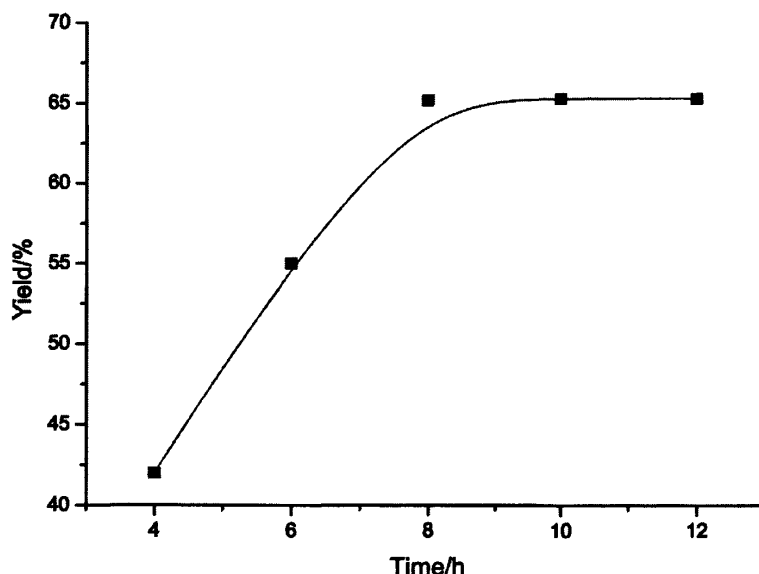


图 3-5 时间对反应转化率影响

Fig.3-5 Effect of time on synthesis conversion

如图 3-5 所示随时间的增加, 脂肪胺六聚甘油醚转化率也增加, 但当反应 8 h 后, 反应基本达到平衡, 继续增加反应时间, 转化率和收率提高不显著, 所以选择 8 h 为反应时间是合适的。

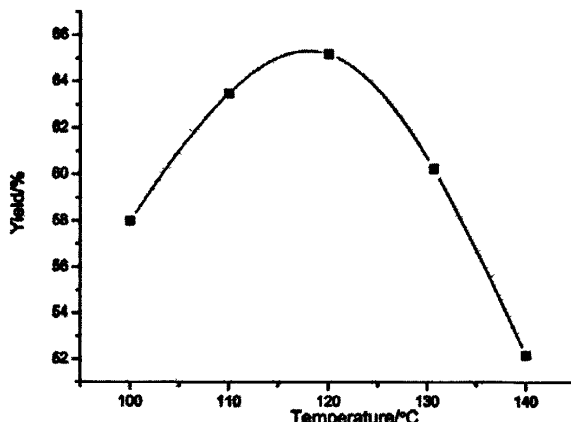


图 3-6 温度对反应转化率影响

Fig.3-6 Effect of temperature on synthesis conversion

在 500 mL 干燥四口烧瓶中加入 0.20 mol 十二胺, 缓慢滴加 0.40 mol 缩水甘油回流, 控制滴加时间两小时作用, 反应两小时后, 缓慢滴加 0.8 mol, 将反应温度控制在 100 °C、110 °C、120 °C、130 °C、140 °C, 测定反应温度对转化率的影响。

由图 3-6 知 120 °C 时转化率最高, 因此温度选择 120 °C。

### 3.4.4 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的分离提纯

#### 1. 脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂的分离提纯

脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂混合物用旋转蒸发器蒸除溶剂得到脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂粗产品。得到的粗产品加入烧杯中, 放到电炉上加热, 不断搅拌情况下, 缓慢加入乙酸乙酯至粗产品完全溶解, 热溶液冷却, 重结晶除去未反应的缩水甘油及脂肪胺。再以乙酸乙酯为溶剂重结晶两次, 将得到的晶体置于表面皿中, 置于真空干燥箱中 50 °C 干燥 24 h, 得到脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂的质量分数为 92%。

#### 2. 脂肪胺多聚甘油醚表面活性剂的分离提纯

脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂混合物于烧杯中, 放到电炉上加热, 缓慢加入无水乙醇, 使混合物部分溶解于无水乙醇中, 过滤除去不溶解于无水乙醇的碳酸钠。过滤得到的溶液中的溶剂无水乙醇通过旋转蒸发器蒸除, 得到的产品置于真空干燥箱中 50 °C 干燥 24 h 得到脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂的质量分数为 87%。

### 3.4.5 结构表征

#### 1. FT-IR

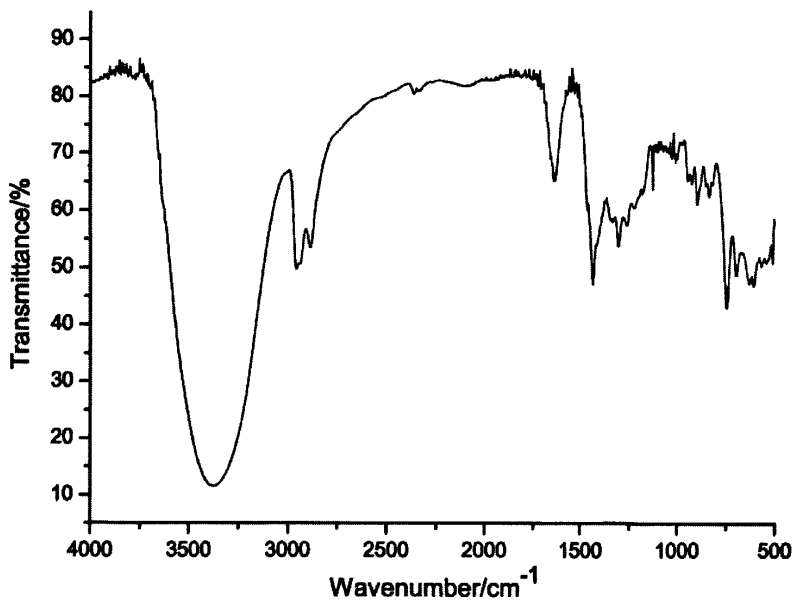


图 3-7 3-氯-1,2-丙二醇红外谱图

Fig.3-7 IR spectrum of 3-Chloro-1, 2-propanediol

由图 3-7 知：3400  $\text{cm}^{-1}$  附近为-OH 特征吸收峰，2900  $\text{cm}^{-1}$  及 1500  $\text{cm}^{-1}$  附近为  $\text{CH}_3$  及  $\text{CH}_2$  特征吸收峰，720  $\text{cm}^{-1}$  附近为 C-Cl 特征峰。说明已由甘油合成 3-氯-1,2-丙二醇。

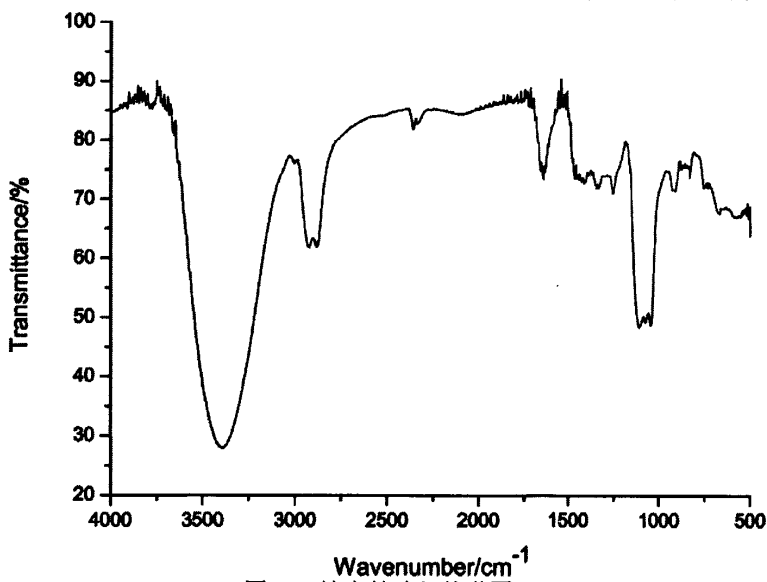


图 3-8 缩水甘油红外谱图

Fig.3-8 IR spectrum of glycidol

由图 3-8 知：3400  $\text{cm}^{-1}$  附近为-OH 特征吸收峰，2900  $\text{cm}^{-1}$  及 1500  $\text{cm}^{-1}$  附近为  $\text{CH}_3$  及  $\text{CH}_2$  特征吸收峰，1100  $\text{cm}^{-1}$  附近为 C-O-C 特征吸收峰，而 721  $\text{cm}^{-1}$  附近未出现 C-Cl 特征峰；从红外谱图可以确定 3-氯-1,2-丙二醇脱去氯化氢成环生成缩水甘油。

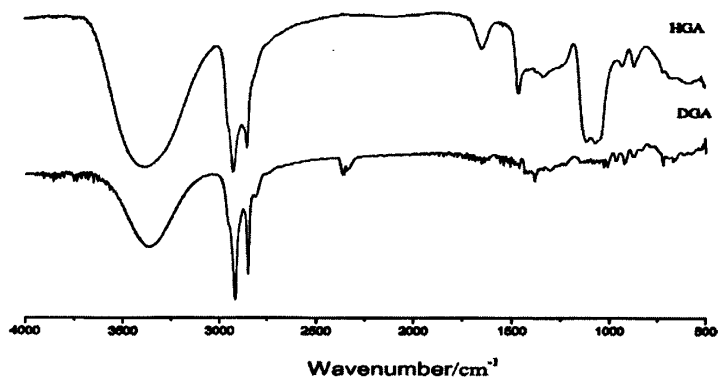


图 3-9 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂红外谱图

Fig.3-9 IR spectrums of polyglyceryl alkyl amines

由图 3-9 知：3400  $\text{cm}^{-1}$  附近为-OH 特征吸收峰，2900  $\text{cm}^{-1}$  及 1500  $\text{cm}^{-1}$  附近为  $\text{CH}_3$  及  $\text{CH}_2$  特征吸收峰，1100  $\text{cm}^{-1}$  附近为 C-O-C 特征吸收峰；脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂（HGA）和脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂（DGA）红外图谱上没有出现伯胺和仲胺的特征峰（1650-1580  $\text{cm}^{-1}$ ），说明产物中已无伯胺；比较 DGA 和 HGA 的红外图谱，发现 HGA 的红外图谱上新出现了醚键的特征峰（1070  $\text{cm}^{-1}$ ）。

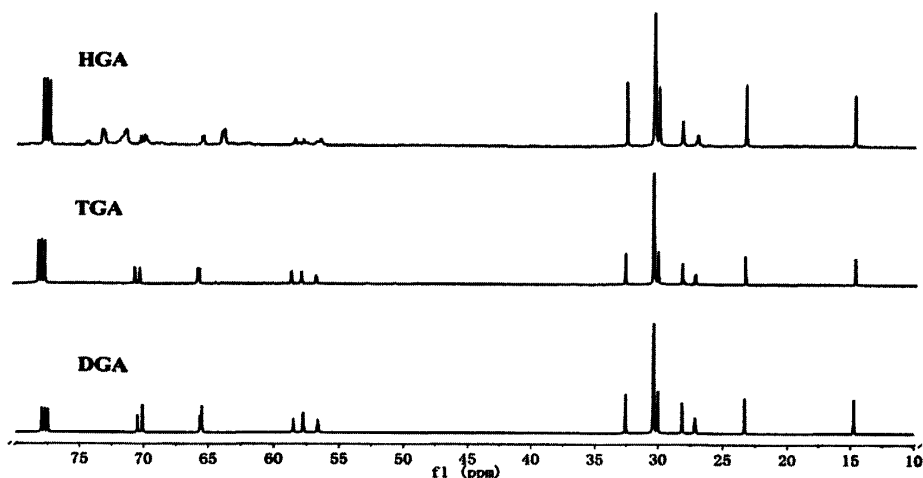
## 2. ESI-MS

表 3.1 脂肪胺甘油醚质谱

Tab.3.1 ESI-MS of polyglyceryl alkyl amines

表面活性剂	分子量	分子离子峰
十二胺二聚甘油醚	334.3	$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{H}_2 + \text{H}]^+$
十二胺六聚甘油醚	630.6	$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{H}_2 + \text{H}]^+$
十四胺二聚甘油醚	363	$[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{H}_2 + \text{H}]^+$
	386	$[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{H}_2 + \text{Na}]^+$
十四胺六聚甘油醚	659	$[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{H}_2 + \text{H}]^+$
	681	$[\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{H}_2 + \text{Na}]^+$
十六胺二聚甘油醚	390	$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_2\text{H}_2 + \text{H}]^+$
十六胺二聚甘油醚	687	$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{H}_2 + \text{H}]^+$
	710	$[\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}(\text{C}_3\text{H}_6\text{O})_6\text{H}_2 + \text{Na}]^+$

由附录 2 图 1-6 得到的表 3-1，确定了脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的结构。

3.  $^{13}\text{C}$ -NMR图 3-10 脂肪胺聚甘油醚  $^{13}\text{C}$  核磁共振谱图Fig.3-10  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of polyglyceryl alkyl amines

由图 3-10 可见,  $^{13}\text{C}$  核磁共振谱图中 10-35 ppm 为长碳链的特征峰, 三种脂肪胺聚甘油醚型表面活性剂的基本相同; 55-70 ppm 二聚产物与四聚产物谱图也基本类似, 六聚产物的则出现较多的峰; 75-80 ppm 随着聚合度增加特征峰强度增强, 符合结构特征。

## 3.5 小结

(1) 甘油与 HCl 气体在乙酸催化下反应合成了 3-氯-1,2-丙二醇; 再以二氯甲烷为溶剂 3-氯-1,2-丙二醇与 NaOH 反应合成了缩水甘油; 脂肪胺与缩水甘油反应生成了脂肪胺二聚及脂肪胺六聚聚甘油醚表面活性剂; 通过红外光谱、质谱及核磁共振进行了结构分析, 证实各个目标产物的结构。

(2) 通过气相色谱对缩产率水甘油率进行了测定, 产率为 84.6%、89.6%, 3-氯-1,2-丙二醇及缩水甘油质量分数均为 95%。

对脂肪胺二聚甘油醚及脂肪胺六聚表面活性剂进行了提纯, 提纯后质量分数分别为 92%、87%。

(3) 对脂肪胺二聚甘油醚及六聚甘油醚合成条件进行了单因素分析, 脂肪胺二聚甘油醚反应条件: 温度 84 °C、反应时间 24 h、溶剂乙醇; 脂肪胺六聚甘油醚反应条件: 温度 120 °C、反应时间 8 h。

## 第四章 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂溶液表面化学性质研究

### 4.1 引言

液体内部任一分子由于受到周围四面八方分子作用力相等，相互抵消，因此液体内部分子移动不需要做功。但是液体表面的分子由于受到内部分子的作用力远大于另一侧气体分子的作用力，不能完全抵消，其合力垂直指向液体内部，我们把作其合力净力称为表面张力。表面张力的存在使得液体表面的分子有自动向液体内部迁移的趋势，表现为液体分子表面缩小为球形或类球形。

测定表面张力方法有毛细管上升法、Whilhem 吊片法、Du.Nouy 吊环法、滴体积法、气泡最大压力法等。本文通过 Du.Nouy 吊环法测量液体溶液的表面张力，并根据测定的表面活性剂表面张力，研究了温度及碳链对其表面活性剂理化学参数的影响，以期对此类产品今后的开发利用提供理论依据。

### 4.2 实验方法

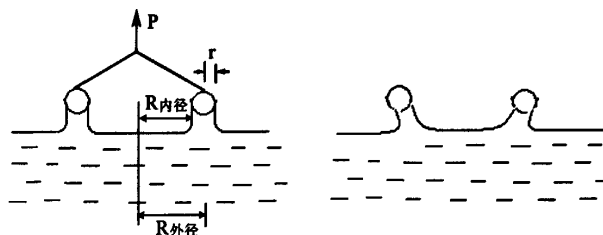
#### 4.2.1 表面张力测定方法

吊环法是用一扭力丝装置测量使一金属圆环放入待测的表面活性剂溶液中，逐渐向上提起，当即将提出液面时会在圆环与液面之间形成一层液膜。此液膜对圆环产生一个垂直向下的力  $P$ ，测定出拉破圆环下液膜所需最小的力，即为该待测溶液的表面张力。显然， $P$  应等于拉起液体的重力，也应和表面张力与圆环内外总长度的乘积相等，即

$$P = mg = 2\pi\gamma R_{\text{内径}} + 2\pi\gamma(R_{\text{内径}} + 2r) = 4\pi\gamma(R_{\text{内径}} + r) = 4\pi\gamma R \quad (4.1)$$

式中  $m$  是液体重量， $R_{\text{内径}}$  为环的内半径； $r$  为环的金属丝半径， $R$  为环的平均半径

( $R = R_{\text{内径}} + r$ )； $\gamma$  是液体的表面张力。



上图所示是环被拉起时的理想情况，只有环完全被液体润湿且拉起时液膜呈理想状态，才会出现此种情况。然而实际情况远非理想，为使式(4.1)成立，需要引入校正因子  $f$ ，因此(4.1)的校对方程为

$$Pf = 4\pi\gamma R \quad (4.2)$$

$$\gamma = \frac{Pf}{4\pi R} \quad (4.3)$$

$$\text{拉力 } P \text{ 可以通过扭力天平测出 } W_{\text{扭力}} = \frac{\pi k r \theta}{2ld} \quad (4.4)$$

式中， $r$  为铂丝半径； $l$  为铂丝长度； $K$  为铂丝切变弹性系数； $d$  为力臂长度； $\theta$  为扭转



的角度, 当 $r$ 、 $l$ 、 $d$ 和 $k$ 不变时,

$$\text{则} \quad W_{\text{扭力}} = K\theta = 4\pi\gamma R_{\text{外径}} \quad (4.5)$$

式中,  $K$ 为常数,  $W_{\text{扭力}}$ 仅与 $\theta$ 有关, 根据 $\theta$ 即可求得 $W_{\text{扭力}}$ 值和 $\gamma$ , 该值为表面张力的表现值, 实际表面张力要乘以系数 $f$

$$\gamma_{\text{实际}} = f\gamma_{\text{表现}} \quad (4.6)$$

校正因子 $f$ 的计算公式:

$$F = 0.7250 + \sqrt{R_{\text{外径}}^2 (\rho_{\text{溶液密度}} - \rho_{\text{空气密度}}) + 0.04534 - \frac{1.679r}{R}} \quad (4.7)$$

其中:  $\rho_{\text{溶液密度}}$ ,  $\rho_{\text{空气密度}}$ : 测定温度下被测溶液和空气的密度, g/mL

$R$ : 铂丝环的平均半径19.48 mm       $r$ : 铂丝的半径1.16 mm

配制不同浓度的表面活性剂溶液, 利用吊环法测定所配溶液的表面张力。

操作步骤:

(a) 用铬酸浸泡洗净测量杯, 测量元件;

(b) 用被测溶液润洗测量杯, 然后向测量杯中加入约 50 mL 被测液体, 测量杯放入恒温水浴中恒温 30 min。恒温后将放有待测液的测量杯置于升降台上的恒温玻璃夹套, 环悬挂于一个 0.1 mg 灵敏度的电子天平的底部挂钩上, 然后调节升降台使环浸入被测液体中, 缓慢升高平台, 保持张力计平衡, 直至底端在液体自由表面的高度;

(c) 等几分钟, 用微调螺丝降低平台, 保持张力计的平衡, 直至膜破裂, 记录数据; 测定将环拉离液面所需的最大拉力, 以g表示。根据环的周长将最大拉力换算成单位长度上的力。

(d) 代入公式  $\gamma = \frac{Pf}{4\pi R_{\text{外径}}}$  求出表面张力。

#### 4.2.2 临界胶束浓度(cmc)的测定

临界胶束浓度 (cmc) 的测定方法有表面张力、电导法、染料法、增溶法、浊度法及光散射法等。本文采用表面张力测定法进行临界胶束浓度 (cmc) 值的测定。表面张力测定法适合于离子表面活性剂和非离子表面活性剂临界胶束浓度的测定, 无机离子的存在也不影响测定结果。表面活性剂稀溶液的表面张力与溶液的浓度有关, 在表面活性剂浓度较低时, 随着浓度的增加, 溶液的表面张力急剧下降, 表面活性剂稀溶液的表面张力在 cmc 处有转折, 即表面张力  $\gamma$  随浓度的增高而急剧下降, 在 cmc 处达到最小值  $\gamma_{\text{cmc}}$ , 并且当浓度再度升高时表面张力不再变化或变化极小, 利用利用这种性质可以测定 cmc。测量一系列的表面活性剂溶液的表面张力, 以表面张力  $\gamma$  对浓度的对数  $\ln c$  作图, 图上相应曲线的转折点的浓度即为 cmc<sup>[44]</sup>。

配制一系列浓度的表面活性剂水溶液, 分别通过吊环法测定在 (298±0.5) K、(303±0.5) K、(308±0.5) K、(313±0.5) K、(318±0.5) K 时的表面张力 ( $\gamma$ )。

## 4.2.3 混合水溶液的表面吸附

$C_{20}$ 为降低水溶液表面张力 20 mN/m 时表面活性剂的浓度 (mol/L),  $pC_{20}$  由公式 (4-8) 计算。 $\Gamma_{max}$  和  $A_{min}$  值的计算: 根据  $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$  下三种表面活性剂的  $\gamma\text{-lnc}$  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 (4.9), 计算饱和吸附量  $\Gamma_{max}$ , 再由公式 (4.10) 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  $A_{min}$ 。

$$pC_{20} = -\lg C_{20} \quad (4.8)$$

$$\Gamma_{max} = -\frac{1}{2.303RT} \times \left( \frac{d\gamma}{d \lg c} \right)_T \quad (4.9)$$

$$A_{min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{max}} \quad (4.10)$$

式中,  $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$  ;

$T$  为绝对温度 (289 K);

$N_A$  为阿伏加德罗常数, 值为  $6.02 \times 10^{23}$ 。

## 4.2.4 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂溶液的胶团化热力学函数的计算

研究表面活性剂稀溶液的性质时发现, 随着表面活性剂浓度的增加, 溶液的物理化学性质如表面张力及电导率的变化在很窄的浓度范围内往往发生转折。除了表面张力和电导率外, 渗透压和去污力等物化及应用性质也出现上述类似的转折。这种转折现象的产生说明在这一窄浓度范围内, 溶液内部结构发生了某种变化。研究发现当表面活性剂稀溶液浓度达到一定值时, 表面活性剂分子不再是一种“单体”的形式存在, 而是缔合成“胶态聚集体”, 我们把之称为“胶团”或“胶束”。我们把开始形成胶束的浓度称为临界胶束浓度 ( $cmc$ )。胶团是热力学稳定的, 胶团形成的热力学处理分为相分离模型和质量作用模型两种方法。相分离模型是把新形成的胶团或胶束做为分离出来的相,  $cmc$  看做没有发生聚集的表面活性剂的饱和浓度。而在质量作用模型中, 则把胶团或胶束形成看成是单体和聚集体的处于缔合-解离动态平衡之中, 当表面活性剂溶液的浓度大于  $cmc$  时, 液中大部分的表面活性剂则以胶团这种形式存在。本文采用质量作用模型<sup>[45]</sup>通过热力学理论体系对胶团形成的过程进行研究。

对于非离子表面活性剂, 在水中的胶团化过程可描述如下:



其中  $N$  表示非离子表面活性剂单体,  $M$  表示非离子表面活性剂胶束,  $j$  表示化学计量数。根据质量作用定律其平衡常数可由下式给出:

$$K = \frac{a_M}{[a_N]^j} \quad (4.12)$$

其中  $a_N$  表示溶液中非离子表面活性剂单体的活度,  $a_M$  表示溶液中非离子表面活性剂胶束的活度。可推导出胶团形成过程的 Gibbs 标准自由能变量  $\Delta G_m^\theta$  为:

$$\Delta G_m^\theta = -\frac{RT}{j} \ln K = RT \ln a_N - \frac{RT}{j} \ln a_M \quad (4.13)$$

$a_N$  和  $a_M$  为同一相中活度 ( $a_M = 1 - a_N - a_{H_2O}$ )

一般情况下,  $j$  在 100 左右, 当  $j > 100$  时  $\left| \frac{\ln a_M}{j} \right| \ll |n a_N|$  故上式中第二项可忽略, 于是上

式近似地表示为:  $\Delta G_m^\theta = RT \ln a_N$  (4.14)

当  $c < 10^{-2} \text{ mol/L}$  胶团形成的标准自由能变量可写作:

$$\Delta G_m^\theta = RT \ln cmc \quad (4.15)$$

有了胶团形成的标准自由能便可以很方便地应用热力学公式算出相应的标准焓变和标准熵变。将上式代入 Gibbs-Helmholtz 方程式推导出胶团形成过程的焓变和熵变表达式:

$$\Delta H_m^\theta = -T^2 \partial \left( \frac{\Delta G_m^\theta}{T} \right) / \partial T = -RT^2 \frac{d \ln cmc}{dT} \quad (4.16)$$

$$\Delta S_m^\theta = \frac{1}{T} (\Delta H_m^\theta - \Delta G_m^\theta) = - \left( R \ln cmc + RT \frac{d \ln cmc}{dT} \right) \quad (4.17)$$

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的表面化学性质

##### 1. 碳链长度的影响

25 °C 时, 不同碳链长度的脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂水溶液的表面张力  $\gamma$  随浓度  $c$  的变化曲线如图 4-1 所示:

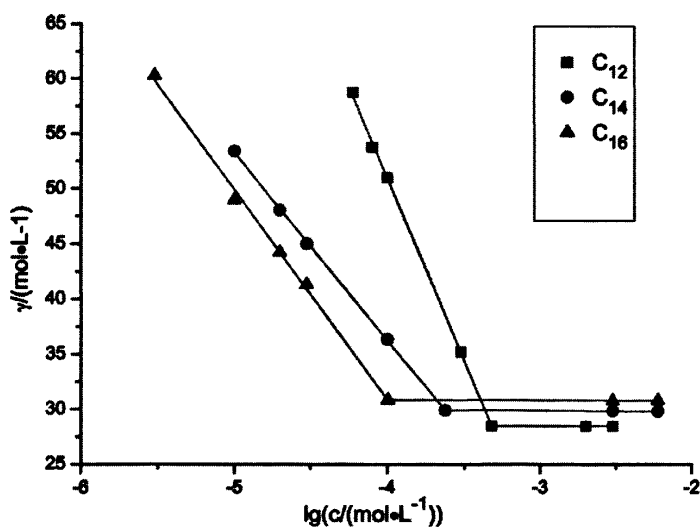


图 4-1 25 °C 下不同碳链长度脂肪胺二聚甘油醚  $\gamma$ -lgc 曲线

Fig.4-1  $\gamma$ -lgc curves of diglyceryl alkyl amine with different length of carbon chain at 25 °C

25 °C 时, 不同碳链长度的脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂水溶液的表面张力  $\gamma$  随浓度  $c$  的变化曲线如图 4-2 所示:

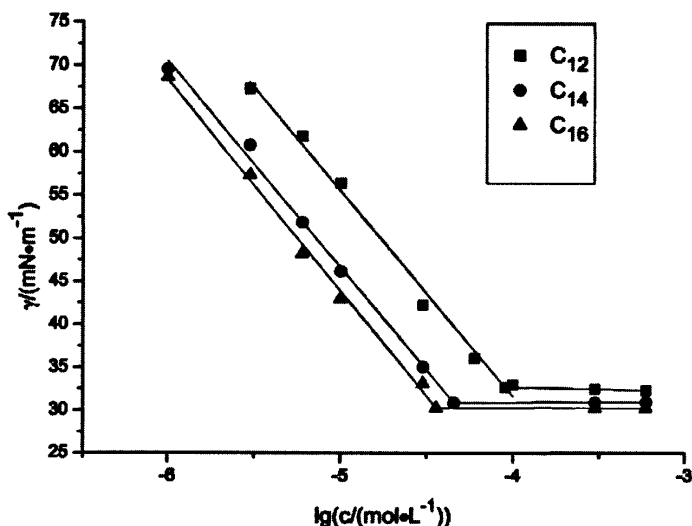
图 4-2 25 °C 下不同碳链长度脂肪胺六聚甘油醚  $\gamma$ -lgc 曲线Fig.4-2  $\gamma$ -lgc curves of hexaglyceryl alkyl amine with different length of carbon chain at 25 °C

表 4.1 不同碳链脂肪胺甘油醚水溶液的表面化学性质

Tab.4.1 Surface properties of glyceryl alkyl amine with different length of carbon chain

体系	$cmc \times 10^4 /$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\gamma_{cmc} /$ ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	$\Gamma_{\max} \times 10^6 /$ ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$A_{\min} /$ ( $\text{nm}^2$ )	$pC_{20}$
十二胺 二聚甘油醚	4.74	28.46	3.33	4.99	5.983
十四胺 二聚甘油醚	2.35	29.93	2.98	5.56	5.236
十六胺 二聚甘油醚	1.01	30.85	2.84	5.84	4.981
十二胺 六聚甘油醚	1.00	30.99	3.72	4.46	4.77
十四胺 六聚甘油醚	0.45	30.92	4.18	3.97	4.82
十六胺 六聚甘油醚	0.42	30.31	4.13	4.02	5.21

从图4-1~图4-2以及表4-1可以看出：

(1) 随着碳链增长，脂肪胺二聚甘油醚在水溶液中的临界胶团浓度  $cmc$  逐渐降低， $\gamma_{cmc}$  值增大，原因是随着碳链长度增长溶解度大幅降低；脂肪胺六聚甘油醚随着碳链增长，在水溶液中的临界胶团浓度  $cmc$  逐渐降低， $\gamma_{cmc}$  值减小。

(2) 碳链长度相同时，随着聚合度增加，脂肪胺聚甘油醚表面活性剂在水溶液中的临界胶团浓度  $cmc$  逐渐降低， $\gamma_{cmc}$  值增大。脂肪胺聚甘油醚表面活性剂在水溶液中的  $cmc$  和  $\gamma_{cmc}$  值都较低，分别为  $4.2 \times 10^{-5} \sim 1.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $29 \sim 31 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ ；与传统离子型表面活性剂相比，脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的  $cmc$  低了大约一个数量级，由此可见表面活性剂较强。

## 2. 温度的影响

不同温度下，脂肪胺六聚甘油醚水溶液表面张力  $\gamma$  随浓度  $c$  变化曲线如图 4-3~4-5。

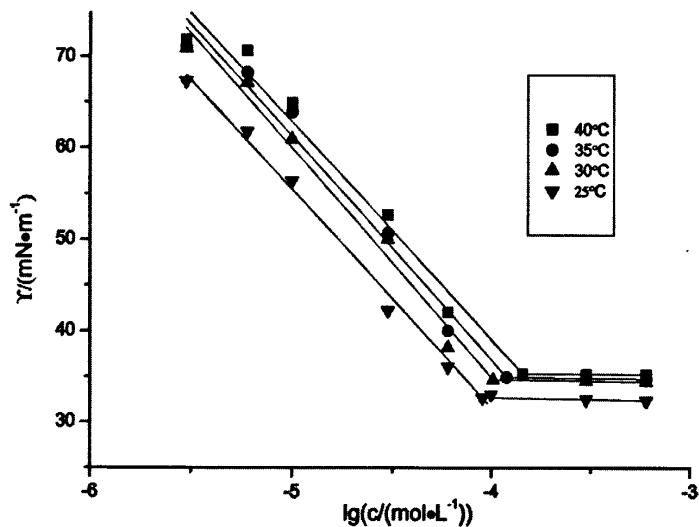


图 4-3 不同温度下十二胺六聚甘油醚  $\gamma$ -lgc 曲线

Fig.4-3  $\gamma$ -lgc curves of hexaglyceryl dodecylamine at different temperature

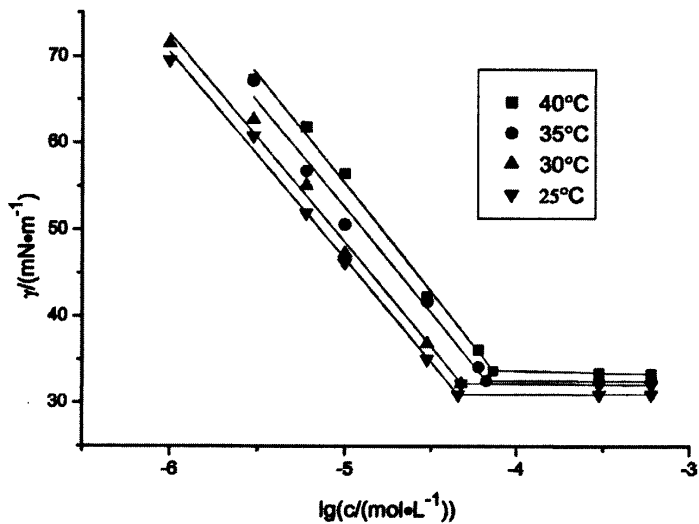


图 4-4 不同温度下十四胺六聚甘油醚  $\gamma$ -lgc 曲线

Fig.4-4  $\gamma$ -lgc curves of hexaglyceryl tetradecylamine at different temperature

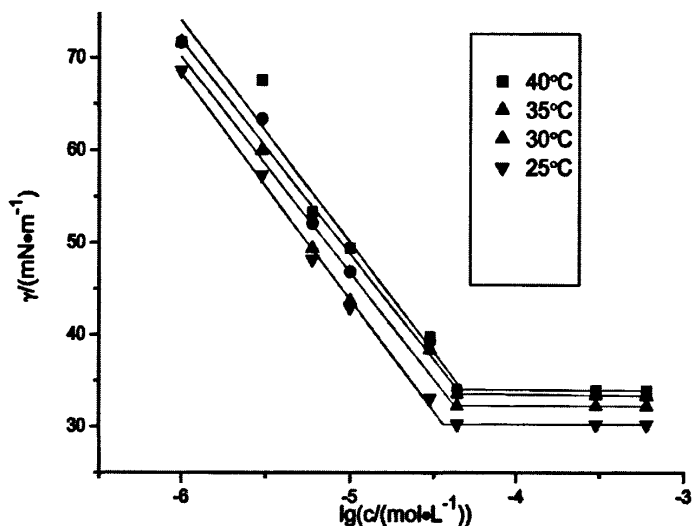
图 4-5 不同温度下十六胺六聚甘油醚  $\gamma$ -lgc 曲线Fig.4-5  $\gamma$ -lgc curves of hexaglyceryl tetradecylamine at different temperature

表 4.2 不同碳链长度的表面活性剂水溶液在不同温度下的表面化学性质

Tab.4.2 Surface properties of glyceryl alkyl amine with different length of carbon chain

体系	T/K	$cmc \times 10^4 /$ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$\gamma_{cmc} /$ ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	$\Gamma_{max} \times 10^6 /$ ( $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$ )	$A_{min} /$ ( $\text{nm}^2$ )	$pC_{20}$
十二胺	298	1.00	30.99	3.72	4.46	4.77
	303	1.02	34.66	4.32	3.84	4.79
六聚甘油醚	308	1.20	34.92	4.14	4.01	5.15
	313	1.45	35.30	3.97	4.19	5.21
	298	0.45	30.92	4.18	3.97	4.82
十四胺	303	0.48	32.22	4.15	4.00	5.06
	308	0.66	32.53	4.12	4.03	5.14
六聚甘油醚	313	0.73	33.72	4.17	3.98	5.23
	298	0.42	30.31	4.13	4.02	5.21
	303	0.41	32.30	4.13	4.02	5.44
十六胺	308	0.54	33.62	4.05	4.10	5.74
	313	0.44	34.08	4.04	4.11	6.12

从图4-3~图4-5和表4-2可以看出:

(1) 随着温度升高, 脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂在水溶液中的  $cmc$  逐渐升高,  $\gamma_{cmc}$  值增大, 由于脂肪胺聚甘油醚表面活性剂具有有机胺的结构, 因此其既具有非离子表面活性剂的特征又具有离子表面活性剂的性质: 脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂由于聚合数相对较少, 因而其显示出离子型表面活性剂的性质即当温度升高时, 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的  $cmc$  升高。但是  $\Gamma_{max}$  变化却不大。

(2) 在 298~313 K 温度区间范围内, 脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂在水溶液中的  $cmc$  和  $\gamma_{cmc}$  值都处于较低水平, 分别为  $4.1 \times 10^{-5} \sim 1.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $30 \sim 36 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ , 相对于其它离子型表面活性剂, 该系列表面活性剂的表面活性较强。

#### 4.3.2 脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂的胶团化热力学函数计算

脂肪胺聚甘油醚表面活性剂在不同温度、不同碳链长度下形成胶团的热力学函数计算结果见表 4.3。

表 4.3 表面活性剂水溶液在不同温度下的热力学函数

Tab.4.3 Thermodynamic parameter of micellization for surfactant at different temperature

体系	T/K	$\Delta G_m^\theta /$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta H_m^\theta /$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_m^\theta /$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$-T\Delta S_m^\theta /$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
十二胺 六聚甘油醚	298	-22.82	-3.48	64.91	-19.34
	303	-22.76	-13.95	29.10	-8.81
	308	-22.37	-10.599	38.22	-11.77
十四胺 六聚甘油醚	313	-21.91	-11.152	34.38	-10.76
	298	-24.78	-6.60	60.99	-18.17
	303	-24.66	-10.54	46.62	-14.12
十六胺 六聚甘油醚	308	-23.83	-11.28	40.76	-12.56
	313	-23.60	-15.26	26.63	-8.33
	298	-24.97	-5.06	100.77	-30.03
十六胺 六聚甘油醚	303	-25.06	-18.85	20.46	-6.02
	308	-24.36	-5.65	60.73	-18.70
	313	-24.88	-34.13	188.53	-59.01

计算数据表明,在实验温度 298-313 K 的区间范围内,  $\Delta G_m^\theta$  值均为负值,且  $-\Delta G_m^\theta$  随着温度升高而降低,说明在标准状态下,脂肪胺聚甘油醚表面活性剂水溶液中单体缔合成胶束的过程可以自发进行,所有的  $\Delta S_m^\theta$  均大于零,表明脂肪胺聚甘油醚表面活性剂分子易于进入到胶束中,伴随着正熵变使分子趋向于无序状态。而且它对  $\Delta G_m^\theta$  的贡献  $-T\Delta S_m^\theta$  为较大的负值,因此胶团生成过程主要是熵驱动。

不过,这只是室温附近脂肪胺聚甘油醚表面活性剂水溶液中的情况。当温度较高或是在非极性溶剂中,脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的胶束化过程不一定是熵驱动,有可能胶束形成的主要驱动力是焓变。

#### 4.4 小结

(1) 随着碳链增长,脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂在水溶液中的临界胶团浓度  $cmc$  逐渐降低,  $\gamma_{cmc}$  值增大;脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂在水溶液中的临界胶团浓度  $cmc$  逐渐降低,  $\gamma_{cmc}$  值减小。

碳链长度相同时,随着聚合度增加,脂肪胺聚甘油醚表面活性剂在水溶液中的临界胶团浓度  $cmc$  逐渐降低,  $\gamma_{cmc}$  值增大。

(2) 随着温度升高,脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂在水溶液中的  $cmc$  逐渐升高,  $\gamma_{cmc}$  值增大。脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂在水溶液中的  $cmc$  和  $\gamma_{cmc}$  值都处于较低水平,分别为  $4.1 \times 10^{-5} \sim 1.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $30 \sim 36 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

(3) 胶团热力学计算表明:  $\Delta G_m^\theta$  值均小于零,且  $-\Delta G_m^\theta$  随着温度升高而降低,说明在标准状态下,胶团生成过程可以自发进行,  $-T\Delta S_m^\theta$  为较大的负值,因此胶团生成过程主要是熵驱动。

## 第五章 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂应用性能的初步研究

表面活性剂的应用性能包括很多方面,本章主要测定了脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的一些基本的应用性能,包括泡沫性能、润湿性能、乳化性能、增溶性能、钙皂分散及去污性能。

### 5.1 药品与仪器

#### 5.1.1 药品

药品名称	规格	生产厂家
十二烷基苯磺酸钠(LAS)	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
AEO <sub>9</sub>	分析纯	南京古田化工有限公司
正辛醇	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
液体石蜡	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
油酸	分析纯	中国医药集团上海化学试剂公司
MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	化学纯	中国医药集团上海化学试剂公司
CaCl <sub>2</sub>	化学纯	中国医药集团上海化学试剂公司
大豆油	工业级	东海粮油公司

#### 5.1.2 仪器

仪器名称	生产厂家
721 型光栅分光光度计	上海第三分析仪器厂
2151 型罗氏泡沫仪	上海华岩仪器设备有限公司
KangGuangWSD-3 全自动白度计	北京康光仪器有限公司
QW-III型去污力试验机	中国日用化学工业研究所
TC-15 型自动控制恒温仪	浙江新华医疗器械厂

### 5.2 实验方法

#### 5.2.1 润湿性能的测定

广义地讲,表面上一种流体被另一种流体所取代的过程称为润湿。当然,一般实践中润湿专指固体表面上气体被液体取代的过程。固体表面常有多余的能量而会吸附气体(通常为空气)。当液体与固体表面接触时,气体被排斥,原来的固-气界面消失,代之以固-液界面,这种现象即为润湿。我们通常把具有增加水或水溶液取代液体或固体表面空气能力的物质称为润湿剂。由于表面活性剂分子可在固-液及气-液等界面吸附,而改变体系的润湿性质,表面活性剂尤其阴离子或非离子表面活性剂常用做润湿剂<sup>[46-47]</sup>。

表面活性剂的润湿性的强弱我们通常用润湿力来衡量。测定润湿力的方法有帆布沉降法、纱带沉降法、纱线沉降法、浸没法、接触角法等。而其中以沉降法设备最为简单,测试起来也较为方便,并且可以得到一定准确度的数据。帆布沉降法,属于润湿中的浸润过程,该过程的实质是用固液界面来取代固气界面。当浸润面积为单位面积时,过程的自由能降低为:



$$W_i = -\Delta G = \gamma_{sg} - \gamma_{sl} \quad (5.1)$$

$W_i$ 称为浸润功。恒温恒压条件下发生浸润的条件为 $W_i \geq 0$ 时，即：

$$\gamma_{sg} - \gamma_{sl} \geq 0 \quad (5.2)$$

在机械作用下，当一定大小标准规格的帆布浸入液体中，在液体未浸透帆布前，由于浮力作用，帆布将悬浮在液体中，经过一定时间，帆布被浸透，其相对密度大于液体的相对密度而下沉开始下沉。不同液体的润湿力大小表现在沉降时间的长短上，本文以沉降时间作为衡量润湿力大小的标准。具体的测定方法如下<sup>[48]</sup>：

### ① 仪器

a. 21支3股×21支4股标准细帆布剪成直径为35mm的圆片，每块经感量1/1000g的天平称量，质量应在0.38~0.39g之间；

b. 每个重量在20~40mg之间的鱼钩；

c. 用直径为2mm的镀锌铁丝弯制的铁丝架；

d. 规格为高140~150mm，外径110~120mm的1000mL烧杯。

### ② 操作步骤

a. 配制1.5g/L表面活性剂水溶液；

b. 取800mL被测试液注入1000mL烧杯中，烧杯置于温度至(20±1)℃的恒温水浴中；

c. 将鱼钩尖端钩入帆布圈距边约2~3mm处，鱼钩的另一端缚以丝线，丝线末端打一个小圈，套入丝线架中心处（铁丝架搁在烧杯边上），开启秒表，将帆布圈浸入试液中，其顶点应在液面下10~20mm处；

d. 由于液体使帆布润湿，至相对密度大于试液时帆布圈开始下沉，至鱼钩下端触及杯底时即为终点，立即停止秒表，记录沉降所需时间。反复10次，求取平均值。将与平均值相距正负秒数在20以上的除去后再求其平均值。

## 5.2.2 泡沫性能的测定

泡沫是一种以气体为分散相，以液体或固体为分散介质的粗分散体系。以液体为分散介质时通常称为泡沫，以固体为分散介质时固体泡沫。通常泡沫主要是气液分散体系为热力学不稳定体系<sup>[49]</sup>。

泡沫生成时，伴随着液体表面积增加，体系能量也相应增加；泡沫破坏时，体系的能量也相应下降。泡沫破坏的过程主要是隔开气体的液膜由厚变薄，直至破裂的过程。泡沫的稳定性主要取决于液膜排液速度和液膜的强度。低表面张力能使排液速度降低有利于泡沫的形成和稳定，但表面张力不是泡沫稳定性的决定因素，液膜的强度才是决定泡沫稳定性的关键因素。液膜的强度主要取决于表面吸附膜的坚固性，吸附膜的强度与表面分子间的相互作用有关，相互作用强度大使得液膜的强度增加而且是表面的粘度上升有利于泡沫的稳定性。

泡沫是表面活性剂的基本特征之一。测定泡沫起泡能力的方法有多种，如振动法、搅拌法、旋转法、送气法等。最常用的是改进的ROSS-Miles法。其原理为200mL表

面活性剂溶液从 90 cm 高，直径为 5 cm 的玻璃管内留下，流完后测定管下部生成的泡沫高度为起泡力参数；5 min 后再测定管下部生成的泡沫高度为稳泡力参数。具体的测定方法参考 GB/T7462-94 和 IS0696-1975 (E)。操作步骤如下<sup>[48]</sup>：

a. 150 ppm 硬水的配制：称取 0.148 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，0.132 g  $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  以蒸馏水溶解并转移至 1000 mL 容量瓶中，配成 150 ppm 的硬水；

b. 用上述 150 ppm 的硬水配制 0.25% 试样溶液 1000 mL；

c. 将配制的试样溶液恒温水浴中在  $40 \pm 0.5$  °C 保温半小时，同时用恒温水浴循环水使泡沫仪温度恒定在  $40 \pm 0.5$  °C。用试样溶液润湿罗氏泡沫仪，然后在罗氏泡沫仪中加入 50 mL 上述 0.25% 试样溶液，加入试样时溶液沿着内壁倒入，避免溶液表面形成泡沫。经罗氏泡沫仪顶端滴液管滴入 200 mL  $40 \pm 0.5$  °C 的试样溶液，全部溶液滴完后，立即记录泡沫高度，5 min 后再记录一次，两次泡沫高度差可表示泡沫性能。重复 2~3 次，每次测试误差不能太大。

### 5.2.3 乳化性能的测定

乳化作用是在一定条件下不相混溶的两种液体形成有一定稳定性的液液分散体系的作用。在此体系中被分散的液体（分散相）以小液珠或液滴均匀形式的形式分散到另一连续的液体介质（分散介质）中形成具有相当稳定性的多相分散体系过程。由于形成的多相分散体系外观往往呈乳状，所以称其为乳状液或乳化液。在分散过程中体系的界面增加，需对体系做功以增加体系的总能量，这是一种非自发过程；液珠凝结，体系中界面减少，体系自由能降低的过程是自发的，因此乳状液是一种热力学不稳定体系。因此常常加入表面活性剂作为乳化剂减少不稳定程度。表面活性剂可以通过降低界面张力，同时在界面发生吸附，形成坚韧的界面膜，可以阻止或延缓分散液珠的相互碰撞做成的聚沉和凝结。但由于液液相之间依然存在界面，其体系最终会因油水不相容而发生分层现象。

乳化力的测定，针对不同的乳化对象，有不同的测定方法，有分水时间法，分水体积法，比色法等。本文采用分水时间法进行乳化力的测定。操作步骤如下：

配制 0.1% 试样溶液 1000 mL；用移液管移取质量分数为 0.1% 的试样溶液 20 mL 于 50 mL 具塞量筒中。再用移液管吸取 20 mL 的豆油（液体石蜡）放入同一具塞量筒中。放于 40 °C 的水浴中恒温 5 min，上下剧烈震荡 5 次，静置 1 min，再同样振动 5 次，静置 1 min，如此重复 5 次。用秒表记录。此时水油两相逐渐分开，水相徐徐出现，至水相分出 5 mL 时，记录分出的时间，作为乳化力的相对比较，乳化力愈强则时间也愈长<sup>[46]</sup>。

### 5.2.4 增溶能力的测定

通常非极性有机物在水中的溶解度很小，但当水中有表面活性剂存在且其浓度达到 *cmc* 以后，表面活性剂在水溶液形成胶束后，水溶液中的胶束都是以非极性部分靠拢，而以极性部分朝向水，因而在体系中形成了小范围的非极性区。因此，原来不溶或微溶于的非极性物质就可增溶在体系中的非极性区域，其溶解度将大大提高并且随表面活性剂浓度的增加而增加。表面活性剂这种作用称为增溶（或加溶）作用，显然增溶作用与

胶团形成有关。

特点：1. 使被增溶物的化学势降低，体系更加稳定，可自发进行；

2. 不同于普通溶解，溶液性质（如沸点、凝固点等）不改变；

3. 溶质以分子团簇并非以分子或离子的形式分散于溶液中；

4. 与乳化作用不同，增溶后没有新增两相界面，属于热力学稳定体系。

方式：a. 非极性分子在胶束内核的增溶，如饱和脂肪烃、苯等不易极化的非极性有机化合物。

b. 在表面活性剂分子间的增溶，对于分子结构与表面活性剂相似的极性化合物，如长链的醇、胺、脂肪酸和极性染料等两亲分子，则是增溶于胶束的“栅栏”之间。被增溶物的非极性碳氢插入胶束内部，极性头插入表面活性剂极性基之间。

c. 在胶束表面吸附增溶，对于既不溶于水，也不溶于油的小分子极性化合物在胶束表面的增溶。

d. 聚氧乙烯醚间的增溶，以聚氧乙基为亲水基团的非离子表面活性剂，通常将被增溶物包藏在胶束外层的聚氧乙烯链中，以这种方式被增溶的物质主要是较易极化的碳氢化合物，如苯、乙苯、苯酚等短链芳香烃类化合物。

上述四种形式的胶束增溶作用对被增溶物的增溶量是不同的，按下列顺序递减： $d > b > a > c$ 。

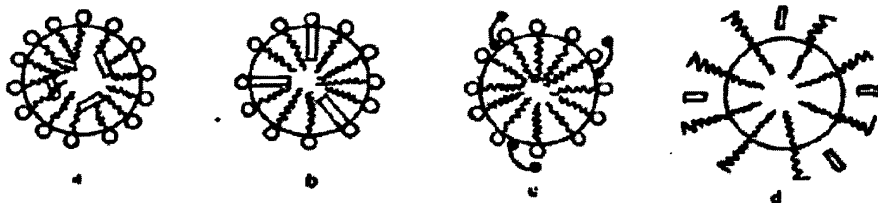


图 5-1 胶束增溶位置

Fig.5-1 Micellar solubilization position

实验中用一定量的表面活性剂将正辛醇增溶在水中，当体系中正辛醇含量超过表面活性剂的增溶极限时，便产生混浊，溶液吸光度迅速增大，以此来测定表面活性剂的增溶能力。操作步骤如下<sup>[46]</sup>：

a. 配制  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 的表面活性剂溶液；

b. 取 8 个 100mL 容量瓶，分别加入 0、0.10、0.14、0.20、0.24、0.30、0.34、0.40 mL，再各加入  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 的表面活性剂试样溶液 50 mL，盖紧塞子以防止正辛醇挥发，摇匀，放置过夜，使体系平衡；

c. 各个容量瓶中加入分别约 30 mL 水，置于 50 °C 恒温水浴中恒温半小时。在此过程中，不时振荡容量瓶（注意防止产生大量泡沫）。恒温后将容量瓶取出，冷却室温，并小心稀释至刻度，摇匀待用；

d. 用 721 型分光光度计以不含正辛醇的溶液为空白，1 cm 吸收池，在 600 nm 波长处测定各溶液的吸光度。每次测定时，溶液要摇匀后在倒入吸收池中并迅速测定，特别是含正辛醇含量最多的几份溶液；

e. 作吸光度-正辛醇含量曲线, 找出增溶极限 A 值, 按下式计算表面活性剂增溶能力:

$$\text{增溶能力 (mL/mol)} = \frac{A \times 1000}{V \times C} \quad (5.3)$$

式中: A—由图中找出的增溶极限时正辛醇含量(mL);

V—表面活性剂溶液的用量(mL);

C—表面活性剂溶液的浓度(mol/L)。

### 5.2.5 钙皂分散能力的测定

肥皂是偶碳长支链烃疏水基与一敞开弱水性羧基直接联结的阴离子表面活性剂, 作为一种洗涤用品在化学结构上存在缺陷, 当水中存在钙镁等离子时容易生成不溶性的皂膜或皂渣影响其洗涤性能。因此通常添加少量的表面活性剂作为钙皂分散剂使用, 提高其抗硬水能力。

测定钙皂分散剂分散能力的方法有分散指数法、酸量滴定法、比浊法等。其中以分散指数法和酸量滴定法最通用。目前文献中发表的分散能力数据—LSDR, 多采用国际通用的 Borghetty-Bergman 法测得。采用分散指数法测定其钙皂分散力, 即在试验条件下测定在 300 ppm 硬水中, 为防止 100 g 油酸钠产生钙皂沉淀所需油酸钠在一定硬水中所需分散剂(表面活性剂)的质量分数表示该分散剂的分散指数(LSDR%), 该值越低, 分散力越强。具体操作过程如下<sup>[50]</sup>:

a. 300 ppm 硬水的配制: 以 1 gCaCO<sub>3</sub>/L 计算硬度, 将 0.133 g 无水氯化钙和 0.1972 g 七水硫酸镁溶于蒸馏水中, 再稀释至 200 mL;

b. 2.5 g/L 油酸钠溶液的配制: 称取油酸 0.6 g, 加入 250 mL 蒸馏水, 加入 0.13 g 无水碳酸钠(小批加入)使溶液由浑浊变为澄清, 最后溶液 pH 值为 8~9。

c. 室温下(25 °C)用移液管吸取 5 mL 油酸钠溶液(浓度为 2.5 g/L)于 50 mL 具塞量筒中, 加入 0.2 mL 的分散剂溶液(浓度为 2.5 g/L), 加入 10mL 硬水, 最后加入足量的蒸馏水, 使总体积为 30 mL。塞紧具塞量筒, 然后把它来回颠倒 20 次, 静置 30 s, 观察钙皂粒的情况, 如在透明溶液间有凝聚沉淀, 说明分散剂用量不够, 要增加分散剂用量, 使凝聚物在管中全部分散, 直至量筒中溶液呈半透明, 无大块凝聚物存在为终点。

d. 将测得的数据  $V_1$  代入公式 (5.4) 进行计算

$$\text{分散指数 LSDR (\%)} = \frac{V_1 \times 0.25\%}{V_2 \times 0.5\%} \times 100 \quad (5.4)$$

式中,  $V_1$ —实验所需分散剂溶液的体积, mL;

$V_2$ —加入油酸钠溶液的体积, 5 mL。

### 5.2.6 去污力的测定

去污或洗涤是表面活性剂的一个最重要的应用领域。简单地讲, 去污作用就是指自浸在某种介质(通常为水)中的固体表面上去除污垢的过程。在此过程中, 表面活性剂通过其疏水部分和固体表面之间的相互作用吸附到固体基底上, 同时也吸附到污垢表面

上,改变了原有界面之间的电、机械和化学性质,减弱了污垢与固体表面的粘附力。在机械作用的帮助下,使污垢从固体表面上分离而悬浮在介质中,经冲洗除去。

a. 污布初始白度测定:将买来的长方形污布裁成 24 块圆布(每块直径为 6 cm),然后将污布确定五个固定部位通过白度计读出反光度,同时读出正反两面数字,取其平均值,即可进行洗涤试验。

b. 洗涤试验:先用试样溶液(用 250 ppm 硬水配制的质量分数为 0.2%的溶液)润洗去污瓶(瓶中放直径 14 mm 的橡皮弹子 20 粒)。然后向去污瓶内分别倒入 300 mL 配好的试样溶液,在预热槽中预热到 43 °C,各放入一片测定过白度的染污圆布片,再将去污瓶装入转轴托架(转速为 40 转/min)中,在 45 °C 下转动 1 h,取出布片用自来水冲洗,按次序放在搪瓷盘中,过夜晾干后重复 a 步测洗涤过的污布白度。

c. 将测得的数据按照如下公式(5.5)计算去污值

$$\text{去污值}R(\%) = \frac{\text{洗后读数} - \text{洗前读数}}{\text{标准白布读数} - \text{洗前读数}} \times 100 \quad (5.5)$$

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 润湿性能

实验中比较了不同碳链长度的脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的润湿性能,测试结果见表 5.1。

表 5.1 表面活性剂的润湿性能

Tab.5.1 The properties of wetting of surfactants

试样	润湿时间/s
LAS	26
十二胺六聚甘油醚	48
十四胺六聚甘油醚	240
十六胺六聚甘油醚	338

润湿能力是表面活性剂应用于洗涤的重要指标之一。在润湿纤维时,表面活性剂将形成一个“固(纤维)-液-气”三相界面。当溶液中存在表面活性剂时,表面活性剂会在“固-液”界面和“液-气”界面吸附,表面活性剂吸附于固体表面越多,对帆布的润湿力越强,帆布润湿所需时间越短。

从表 5.1 中可以看出,与普通表面活性剂 LAS 相比,脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的润湿性能要差尤其是碳数较大的。脂肪胺聚甘油醚虽然接入了多个缩水甘油,其亲水性有所加强,但是当碳链增长,亲疏水性也在不断增强,致使其渗透速度较差。

### 5.3.2 泡沫性能

脂肪胺聚甘油醚表面活性剂泡沫性能测试结果见表 5.2。

表 5.2 表面活性剂的泡沫性能

Tab.5.2 Foaming properties of surfactants

试样	泡沫高度/mm(40 °C)	
	0 min	5 min
十二胺二聚甘油醚	82	80
十四胺二聚甘油醚	90	89
十六胺二聚甘油醚	95	95
十二胺六聚甘油醚	199	120
十四胺六聚甘油醚	121	112
十六胺六聚甘油醚	116	109

从表 5.2 可以看出脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂的泡沫性能随着碳数的增加而增强。虽然脂肪胺加成上两个缩水甘油，其亲水性有所加强，但水溶性仍较差，随碳链增长，其水溶性相差不大；表面张力却随着碳链的增长而逐步降低，形成泡沫体系所需要的能量相对较少，因此随着碳链的增长脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂溶液的起泡力及稳定性较好。

从表 5.2 可以看出脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂虽然稳泡能力随着碳数的增加而增强，但是起泡泡能力却随着碳数的增加而减弱。主要原因为：当脂肪胺接上六个缩水甘油时，其十二胺六聚甘油醚表面活性剂亲水性有了明显的改观，而十四胺六聚甘油醚表面活性剂及十六胺六聚甘油醚表面活性剂由于碳链较长，疏水性较强，尽管加成上六个缩水甘油，亲水性却没有太大的改观，十四胺六聚甘油醚表面活性剂及十六胺六聚甘油醚表面活性剂降低表面张力的能力优于十二胺六聚甘油醚表面活性剂，但是由于前者比后两者在溶液中存在的浓度大，因此前者溶液的表面张力要低于后两者溶液的，因此前者的泡沫能力强于后两者。

### 5.3.3 乳化性能

表 5.3 表面活性剂的乳化性能

Tab.5.3 The properties of emulsification of surfactants

试样	豆油-水/min	液体石蜡-水/min
十二胺六聚甘油醚	13.07	3.30
十四胺六聚甘油醚	15.26	4.16
十六胺六聚甘油醚	20.11	5.59

由表 5.3 可以看出脂肪胺聚甘油醚表面活性剂乳化性能随着碳链的增长而逐渐增强。这是因为：脂肪胺聚甘油醚表面活性剂随着碳链的增长，其表面张力逐渐较小，而低的表面张力有利于乳液形成及稳定，而且随着碳氢链的增长，脂肪胺聚甘油醚表面活性剂在表面形成的界面膜更为致密，膜的粘弹性相应增强，膜的修复功能增强，乳状液稳定性更好。

尽管脂肪胺聚甘油醚表面活性剂乳化性能随着碳链的增长而逐渐增强，但是单独以脂肪胺聚甘油醚表面活性剂为乳化剂使用时，其乳化时间还是相对较短，这是因为脂肪胺聚甘油醚表面活性剂所形成的表面吸附膜的膜排列得不够紧密，膜强度不高，可以通

过向溶液中添加脂肪醇、脂肪胺和脂肪酸等长链极性有机物，使得在表面形成吸附的表面活性剂与它们发生相互作用，形成复合膜，增强界面强度，增加乳液稳定。

### 5.3.4 增溶性能

加入不同量的试剂正辛醇，在 600 nm 最大吸收波长下，测得各个混合溶液吸光度。实验中，当脂肪胺聚甘油醚和正辛醇混合后，再向搁置过夜的混合溶液加水后，8 个容量瓶中的溶液中前两个基本呈透明状，随着正辛醇含量的增加容量瓶中溶液逐渐混浊，正辛醇量最大的一个在容量瓶最上层有正辛醇析出。

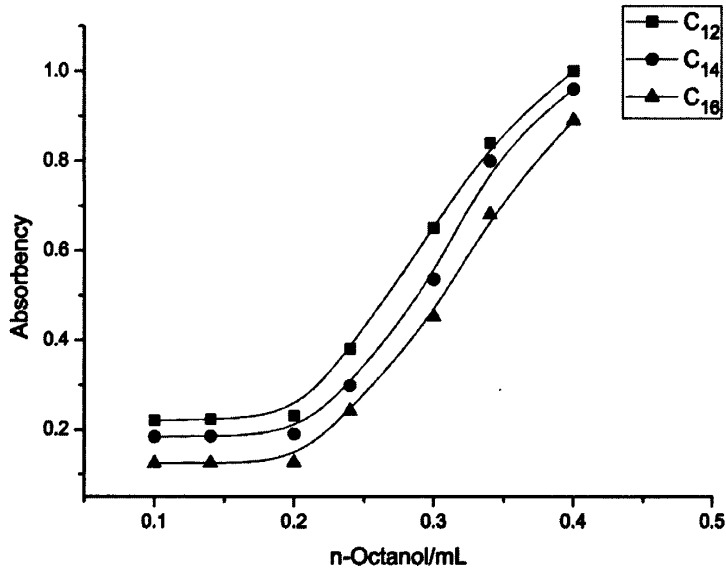


图 5-2 吸光度与正辛醇含量关系图

Fig.5-2 Relationship between absorbance and n-Octanol contents

图 5-2 中曲线的转折点，十二胺六聚甘油醚表面活性剂、十四胺六聚甘油醚表面活性剂及十六胺六聚甘油醚表面活性剂所对应的正辛醇加入量  $A$  (mL) 分别为 0.14、0.16、0.17，即为相应的脂肪胺聚甘油醚表面活性剂胶团溶液的增溶极限。将得到的正辛醇量分别代入增溶能力公式 (5.2)，计算出十二胺六聚甘油醚表面活性剂、十四胺六聚甘油醚表面活性剂及十六胺六聚甘油醚表面活性剂所对应的增溶能力 (mL/mol) 分别为 560、640、680。

在脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂中，随着碳氢链的增长，其增溶能力逐步增强，这是因为：随着碳氢链逐步增长到，脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂的憎水性增大，表面活性剂在溶液中由单体聚集成胶束的趋势逐渐增高，胶束行为出现的浓度  $cmc$  减小，胶束数目明显增多，在较小的浓度即具有增溶作用，因而其增溶能力增大。

### 5.3.5 钙皂分散能力

脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的钙皂分散能力实验结果见表 5.4。钙皂分散指数越小，其分散力越强，由表 5.4 可以看出随着碳数的增加，其  $LSDR$  值呈增加趋势，主要是因为碳数的增加造成表面活性剂亲水性减弱，对钙皂的溶解作用减弱，钙皂分散效果变差。

但是脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的 *LSDR* 值都维持在 20% 以下, 说明脂肪胺聚甘油醚这种表面活性剂的钙皂分散能力整体比较强。

表 5.4 表面活性剂的钙皂分散能力  
Tab.5.4 The properties of *LSDR* of surfactants

试样	<i>LSDR</i> (%)
十二胺六聚甘油醚	11
十四胺六聚甘油醚	15
十六胺六聚甘油醚	17

### 5.3.6 去污力

按照 GB/T13174-91 的方法测定脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的去污能力。结算结果如表 5.5 所示。

表 5.5 表面活性剂的去污力  
Tab.5.5 The properties of detergency of surfactants

试样	R (%)
十二胺六聚甘油醚	33
十四胺六聚甘油醚	35
十六胺六聚甘油醚	34

可见, 脂肪胺聚甘油醚去污能力明显高于传统表面活性剂, 因此可以适当的添加到洗涤剂中全面提高洗涤剂的去污效果。

## 5.4 小结

- (1) 十二胺六聚甘油醚表面活性剂、十四胺六聚甘油醚表面活性剂及十六胺六聚甘油醚表面活性剂润湿时间随着碳链增长, 润湿时间显著增长。
- (2) 随着碳数的增加脂肪胺二聚甘油醚表面活性剂的泡沫性能而增强, 而脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂虽然稳泡能力随着碳数的增加而增强, 但是起泡能力却随着碳数的增加而减弱。
- (3) 随着碳链的增长, 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂乳化性能逐渐增强。但是单独以脂肪胺聚甘油醚表面活性剂为乳化剂使用时, 尤其是石蜡-水体系的乳化时间相对较短。
- (4) 随着碳链增长, 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂其憎水性增大, 表面活性剂在溶液中由单体聚集成胶束的趋势逐渐增高, 胶束行为出现的浓度 *cmc* 减小, 胶束数目明显增多, 在较小的浓度即具有增溶作用, 因而其增溶能力增大。
- (5) 随着碳数的增加, 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂表面活性剂亲水性减弱, 对钙皂的溶解作用减弱, 钙皂分散效果逐渐变差。但是脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的 *LSDR* 值都维持在较低水平, 说明脂肪胺聚甘油醚这种表面活性剂的钙皂分散能力整体比较强。
- (6) 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂随着碳链的增加其去污能力变化不大, 但是脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的去污力明显高于传统表面活性剂, 例如 LAS 和 AOS。因此可以适当的添加到洗涤剂中全面提高洗涤剂的去污效果。

总体来讲, 脂肪胺聚甘油醚表面活性剂具有良好的泡沫性能、增溶能力、钙皂分散



能力以及去污力，但是脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的润湿性能相对较差。

## 第六章 结论

本课题的研究对象是一种新型非离子表面活性剂脂肪胺聚甘油醚合成,测定了表面张力,计算了胶团热力学,对应用性能的研究。

得到如下结论:

1. 脂肪胺作为亲核试剂进攻缩水甘油环上碳原子时,存在两种可能:一种是进攻环外侧的碳原子,一种是进攻环内侧的碳原子;当进攻环外侧的碳原子时  $\Delta G_1 = -54.243166$  (KJ/ Mol),当进攻环内侧的碳原子时  $\Delta G_2 = -37.8111715$  (KJ/ Mol)。 $\Delta G_1 < \Delta G_2 < 0$ ,说明脂肪胺与缩水甘油的反应可自发进行,且脂肪胺进攻环外侧比进攻环内侧的碳原子的碳原子容易进行,所以此反应以进攻环外侧的碳原子为主。

脂肪胺与缩水甘油反应生成脂肪胺甘油醚进一步与缩水甘油反应存在两种可能:一种是脂肪胺甘油醚上的 N 进一步缩水甘油环上的碳原子,一种是脂肪胺甘油醚上的 O 进攻缩水甘油环上的碳原子;当脂肪胺甘油醚上的 N 进一步缩水甘油环上的碳原子时  $\Delta G_3 = -42.2938175$  (KJ/ Mol),当脂肪胺甘油醚上的 O 进攻缩水甘油环上的碳原子时  $\Delta G_4 = -32.0005285$  (KJ/ Mol)。 $\Delta G_3 < \Delta G_4 < 0$ ,说明脂肪胺甘油醚与缩水甘油的反应可自发进行,且脂肪胺甘油醚上的 N 进攻缩水甘油环上的碳原子比脂肪胺甘油醚上的 O 进攻缩水甘油环上的碳原子比较容易进行;所以此反应以脂肪胺甘油醚上的 N 进攻缩水甘油环上的碳原子为主。

2. 甘油与 HCl 气体在乙酸催化下反应合成了 3-氯-1,2-丙二醇;再以二氯甲烷为溶剂 3-氯-1,2-丙二醇与 NaOH 反应合成了缩水甘油;脂肪胺与缩水甘油反应生成了脂肪胺二聚及脂肪胺六聚聚甘油醚表面活性剂;通过红外光谱、质谱及核磁共振进行了结构分析,证实各个目标产物的结构。

对脂肪胺二聚甘油醚及六聚甘油醚合成条件进行了单因素分析,脂肪胺二聚甘油醚反应条件:温度 84 °C、反应时间 24 h、溶剂乙醇;脂肪胺六聚甘油醚反应条件:温度 120 °C、反应时间 8 h。

通过气相色谱对缩产率水甘油率进行了测定,产率为 84.6%、89.6%。对脂肪胺二聚甘油醚及脂肪胺六聚表面活性剂进行了提纯,提纯后质量分数分别为 92%、87%。

3. 利用吊环法测定脂肪胺甘油醚表面活性剂溶液在不同温度下、不同碳链长度的表面张力。结果发现:随着碳链增长,脂肪胺二聚甘油醚在水溶液中的临界胶团浓度  $cmc$  逐渐降低, $\gamma_{cmc}$  值增大,数值分别为  $4.2 \times 10^{-5} \sim 1.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $29 \sim 31 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

随着碳链增长,脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂随着温度升高,脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂在水溶液中的  $cmc$  逐渐升高, $\gamma_{cmc}$  值增大,数值分别为  $4.1 \times 10^{-5} \sim 1.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $30 \sim 36 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

通过对脂肪胺聚甘油醚表面活性剂溶液的胶团化热力学函数的计算表明:随着温度升高,脂肪胺六聚甘油醚表面活性剂的  $cmc$  值降低,在实验温度 298-313 K 的区间范围内, $\Delta G_m^\theta$  值均小于零,且  $-\Delta G_m^\theta$  随着温度升高而降低,说明在标准状态下,脂肪胺聚甘

油醚表面活性剂水溶液中单体缔合成胶束的过程可以自发进行，所有的  $\Delta S_m^\theta$  均大于零，熵变 ( $\Delta S_m^\theta$ ) 为正值表明脂肪胺聚甘油醚表面活性剂分子易于进入到胶束中，而  $-T\Delta S_m^\theta$  为较大的负值，表明在 298-313 K 的温度区间范围内单体缔合成胶束的过程伴随着热量的产生。

4. 测定了脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的应用性能，如润湿、泡沫、乳化、增溶、钙皂分散、去污性能，脂肪胺聚甘油醚表面活性剂具有良好的泡沫性能、增溶能力、钙皂分散能力以及去污力，但是脂肪胺聚甘油醚表面活性剂的润湿及乳化性能相对较差。

## 致 谢

在本人作实验完成论文的过程中；得到众多的老师、同学的帮助，本文顺利完成与他们的帮助是密不可分的，对此，我真诚感谢提供帮助的各位老师、同学。

本论文是在刘学民老师的指导和帮助下完成的。在实验完成论文的过程中遇到了各种各样的问题，而每次刘老师都尽最大的努力帮助，提供了很多宝贵的意见；而且在本人文章发表过程中，对文章进行了详尽的修改，使得文章顺利接受。两年的相处，刘老师渊博的学识、严谨的治学态度感染我们每个人，更难能可贵的是处处为学生着想、平易近人的品德；刘老师无论是学术还是为人上都是值得我学习的楷模。在此我谨向刘老师表达崇高的敬意！

感谢测试中心液质部门陶老师、秦老师热心的服务及对本人的疑问详尽的解释。

感谢好友蒋建兵对本人测试过程中的帮助，由于学校测试条件限制，常去好友学校做测试，而这过程给好友造成了许多的麻烦，尤其是好友准备考试期间。

感谢本实验室褚昭宁、吴岩、蒋敏、乔国华、师弟师妹以及本科生在本人实验过程中提供的帮助，另外张娟、陈雪、沈丹丹对本人性能测试过程中提供了建议，在此一并感谢。

毕业在即，祝我的老师事业有成；工作的同学工作顺利、前程似锦；祝愿师弟师妹学业有成。

最后我要衷心地感谢我的家人，正是他们在我学业和生活上给予我的鼓励和支持，使得我能不断努力，顺利完成学业！！

## 参考文献

1. 刘德荣.表面活性剂的合成与应用[M].成都:四川科学技术出版,1987.344—441
2. 段世铎.非离子表面活性剂[M].北京:中国铁道出版社,1990.86—87
3. 李忠石.表面活性剂合成与工艺[M].第2版.北京:中国轻工业出版社,1995.218—219
4. 刘瞻.表面活性剂的结构和应用[J].怀化学院学报,2004,23(5):33—37
5. 赵国玺.表面活性剂作用原理[M].北京:中国轻工业出版,2003.38—41
6. Kottler A, Scheffler H. Tertiary N-( $\beta$ ,  $\gamma$ -dioxypopyl)-amines and methods of making the same[P].US,2784233.1957—03—05
7. Hyung C S, Frew L J, Chandar P, et al. Synthetic ceramides and their use in cosmetic compositions[P].WO,9516665.1995—06—22
8. Nicolas N, Yvan R, Pascal B, 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
9. Vladislav I, Holger K, Yong-Keun Kim. Linear-dendritic nonionic poly(propylene oxide)-polyglycerol surfactants[J]. Tetrahedron, 2003, 59(22):4017—4024
10. Chen X H, Fan Z Y, Quan X, et al. Epoxidation of allyl alcohol to glycidol on Ti-WW molecular sieves[J]. Chinese Journal of Catalysis, 2006, 27(3):285—290
11. Wang Q R, Wang G, Wang Z Q, et al. Studies on polymerization of allyl alcohol catalyzed by  $\text{MoO}_2\text{Cl}_2(\text{OPMePh}_2)_2$ [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2006, 22(2):86
12. Rider et al. Local anesthetics derived from dialkylaminopropanediols. I. phenylurethans [J]. Journal of the American Chemical Society, 1930, 52(5):2115—2118
13. Edward J N, Passaic. Process for preparing N-alkyl substituted N,N-beta-dialkanol-amines [P].US, 2784233.1951—02—13
14. Shinoda K, Fukuda M, and Carlsson A. Characteristic Solution Properties of mono-, di, and triglyceryl alkyl ethers: Lipophobicity of hydrophilic groups[J]. Langmuir, 2006, 6(2): 334—337
15. Takaishi N, Urata K, Inamoto Y. Preparation process of 2-hydroxy-3-alkoxypropyl-glyceryl ether [P].US,4465866.1984—08—14
16. Urata K, Takaishi N, and Suzuki Y. Novel polyol ether compounds, process preparing the compounds, and cosmetic comprising same[P].US,4576967.1986—03—18
17. Hanselmann A, Frey R, and Muelhaupt H R, et al. Controlled synthesis of hyper-branched polyglycerols by ring-opening multibranching polymerization [J]. Macromolecules, 1999, 32(13):4240—4246
18. Hanselmann R, Hoelter D, Frey H. Hyperbranched polymers prepared via the

- core-dilution/slow addition technique: Computer simulation of molecular weight distribution and degree of branching[J].*Macromolecules*,1998,31(12):3790—3801
19. 方波.日用化工工艺学[M].北京:化学工业出版社,2000.62—63
20. 夏纪鼎.复合皂[M].北京:中国轻工业出版,1987.36—40
21. Shinoda K. The correlation between the Dissolution State of nonionic surfactant and the type of dispersion stabilized with the surfactant [J].*J.Colloid Interface Sci.*,1967,24(1):4—9
22. 刘程.表面活性剂应用大全[M].北京:北京工业大学出版社,1992.110—114
23. 张晓梅,孙家隆.农药中的表面活性剂[J].*现代化工*,2000,20(2):50—51
24. 彭民政.表面活性剂生产技术与应用[M].广州:广东科技出版社,1999.417—418
25. 张天胜.表面活性剂应用技术[M].北京:化学工业出版社,2001.546—547
26. 梁治齐.功能性表面活性剂[M].北京:中国轻工业出版,2002.370—377
27. 李兰廷.聚氧乙烯烷基胺的性能及其应用[J].*精细与专用化学品*,2004,12(15):6—11
28. 汪祖模.两性表面活性剂[M].北京:中国轻工业出版,1992.106—109
29. 梁治齐.功能性表面活性剂[M].北京:中国轻工业出版,2002.408—409
30. 杜巧云.表面活性剂基础及应用[M].北京:中国石化出版社,1996.365—366
31. 张高勇,王军.表面活性剂的绿色化学进展[J].*日用化学品科学*,2000,23(S1):73—77
32. 王学川,任龙芳,强涛涛.表面活性剂及其在化妆品中的应用[J].*日用化学品科学*,2006,29(5):17—21
33. 严群芳.非离子表面活性剂的性质及应用[J].*贵州化工*,2005,30(5):4—7
34. 徐燕莉.酞菁绿 G 表面处理及表面性质的研究[J].*染料工业*,1998,35(3):22—28
35. 徐燕莉.非离子表面活性剂在颜料表面处理中的应用[J].*北京化工大学学报*,1998,25(3):77—82
36. 夏纪鼎.表面活性剂和洗涤剂化学与工艺学[M].北京:中国轻工业出版,1997.316—317
37. Kiewet A T, Parsons J R, and Govers H A J. Prediction of the fate of alcohol ethoxylates in sewage treatment plants [J].*Chemosphere*,1997,34(8),1795—1801
38. Drew C, Mcavoy, Scott D, et al. Removal of alcohol ethoxylates, alkyl ethoxylate sulfates, and linear alkyl benzene sulfonates in wastewater treatment[J].*Environmental Toxicology and Chemistry*,1998,17(9),1705—1711
39. 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.
40. 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

41. 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
42. Melanie D B, Lyle P, Paul A L, et al. Theoretical studies of the preferred connectivity in  $X_3NZ$  ( $X=H, F; Z=O, S$ ) types of molecules. *Journal of molecular structure (Theochem)*, 2002, 619: 229—239
43. Odian G. *Principles of Polymerization* (3Ed) [M]. New York: John Wiley & Sons, 1991. 536—546
44. 刘程. 表面活性剂应用大全 [M]. 北京: 北京工业大学出版社, 1992. 58—60
45. 肖进新, 赵振国. 表面活性剂应用原理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003. 122—124
46. 梁治齐. 功能性表面活性剂 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002. 104—106
47. 崔正刚. 溶液表面化学 [M]. 2003. 15—18 (缺出版社)
48. 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1988. 385—471
49. 赵振国. 应用胶体与界面化学 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008. 306—311
50. 夏纪鼎. 复合皂 [M]. 北京: 轻工业出版社, 1987. 110—117

## 附录1: 作者在攻读硕士学位期间发表的论文

1. 刘学民,冯耀平,董月珍.聚甘油醚表面活性剂的合成及性能[J].大豆科学,2009,28(5),(in press).
2. 刘学民,冯耀平,项立宝.十二胺聚甘油醚表面活性剂的合成及光谱表征[J].光谱实验室,已接受.



附录 2: 补充材料

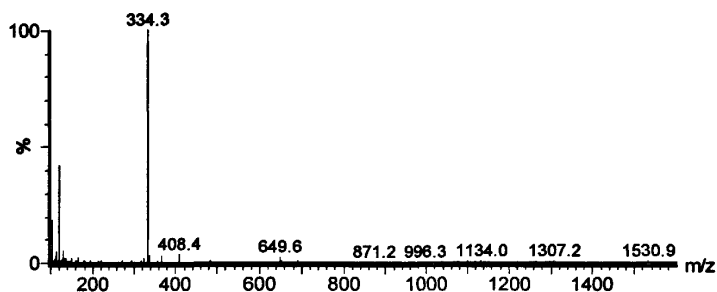


图 1 十二胺二聚甘油醚质谱谱图

Fig.1 MS spectrum of diglyceryl dodecylamine

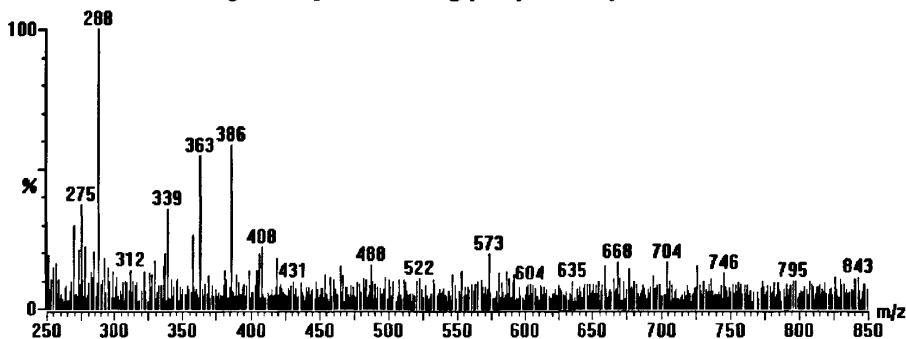


图 2 十四胺二聚甘油醚

Fig.2 MS spectrum of diglyceryl tetradecylamine

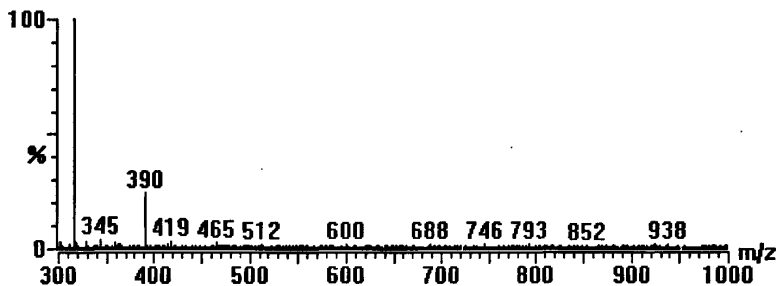


图 3 十六胺二聚甘油醚质谱

Fig.2 MS spectrum of diglyceryl hexadecylamine

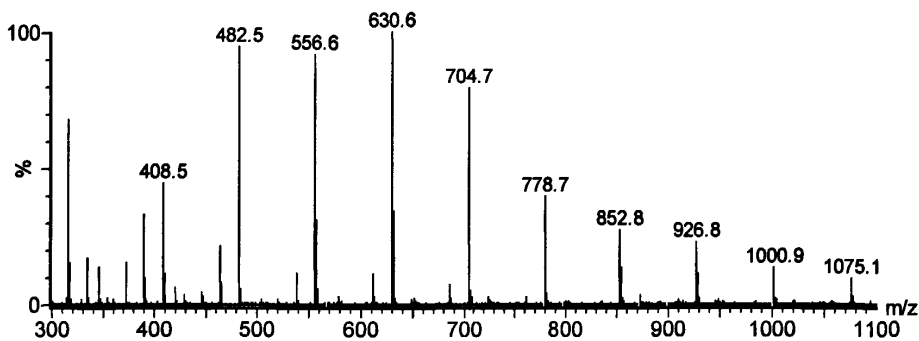


图 4 十二胺六聚甘油醚质谱

Fig.4 MS spectrum of hexaglyceryl dodecylamine

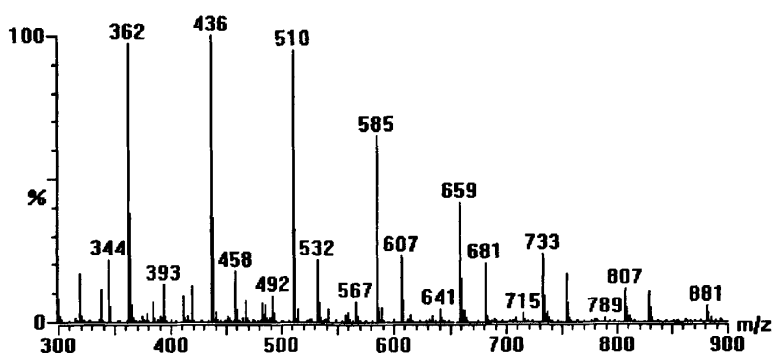


图 5 十四胺六聚甘油醚

Fig.5 MS spectrum of hexaglyceryl tetradecylamine

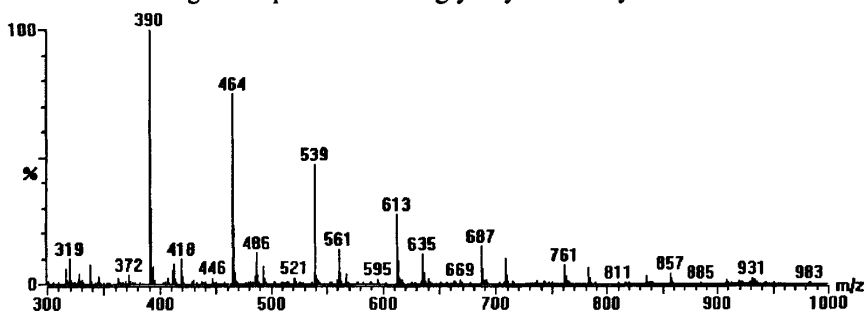


图 6 十六胺六聚甘油醚

Fig.6 MS spectrum of hexaglyceryl hexadecylamine