

系列磺丁基甜菜碱的表征及表面活性

曲广森 魏继军 于涛* 丁伟 孙颖 史鹏 刘宏彬 董志龙

(东北石油大学化学化工学院 大庆 163318)

摘 要 用 FT-IR、 ^1H NMR 和元素分析对自制的 3 种磺丁基甜菜碱($\text{SB}_{m,4}$)的结构进行了表征,研究了它们的表面性能、泡沫性能和乳化性能。获得 $\text{SB}_{12,4}$ 的 cmc 为 $2.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, γ_{cmc} 为 31.48 mN/m; $\text{SB}_{14,4}$ 的 cmc 为 $2.80 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, γ_{cmc} 为 29.68 mN/m; $\text{SB}_{16,4}$ 的 cmc 为 $2.30 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, γ_{cmc} 为 32.06 mN/m。3 种磺丁基甜菜碱的 cmc 值随着烷基链长增加逐渐减小, γ_{cmc} 先减小后增加,三者的起泡性随浓度增加而增加,到一定值后保持不变;泡沫稳定性随浓度增加逐渐增强,起泡性随着温度的增加有缓慢增加趋势,泡沫稳定性随温度增加逐渐降低。3 种表面活性剂的乳化能力随浓度增加先增加后降低。

关键词 磺丁基甜菜碱,表面性能,泡沫性能,乳化性能

中图分类号:O647.2; TQ423.3

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)06-0716-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00438

磺基甜菜碱是一种重要的两性表面活性剂。甜菜碱型两性表面活性剂具有良好的化学稳定性,较宽的等电区及良好的起泡性^[1]、分散性^[2-3]及低毒低刺激性。广泛用于洗涤用品、化妆品、合成纤维、食品、医药、农药、水处理、日用化工及油田驱油等领域^[4-6]。由于其合成路线长、合成工艺复杂、合成杂质不易除去等因素而制约着其发展与应用。因此开发合成工艺简单、副产物较少和产品性能良好的制备路线,并研究其表面性能具有重要的实际意义。本文按文献[7-8]方法自制了 3 种 *N*-烷基-*N*-磺丁基甜菜碱($\text{SB}_{m,4}$, SB 为磺基甜菜碱的英文缩写, *m* 代表长烷基链的碳原子个数, 4 表示丁基碳原子个数)两性表面活性剂,分别采用滴体积法、电导率法、改进的 Ross-Miles 法和分水时间法研究了 3 种磺丁基甜菜碱的表面性能、泡沫性能和乳化性能。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

十二烷基二甲基叔胺、十四烷基二甲基叔胺和十六烷基二甲基叔胺均为工业纯,纯度均大于 97%,南京康满林化工实业有限公司;1,4-丁烷磺内酯为工业纯,纯度 >99.5%,上海海曲化工有限公司;丙酮为分析纯,天津富宇精细化工有限公司;液体石蜡为分析纯,天津市大茂化学试剂厂。

Bruker Tensor 27 型红外光谱仪(德国布鲁克光谱仪器公司),Varian Unity-400 型核磁共振光谱仪(美国 Varian 公司),Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪(美国 Perkin-Elmer 公司),WRS-1B 型数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司),滴体积表面张力测定仪(北京大学胶体化学研究室),DDS-11A 型电导率仪(DJS-1 型电导电极,上海第二分析仪器厂)。

1.2 磺丁基甜菜碱的合成和表面性能测试

3 种化合物均参照文献[7-8]方法合成,其结构如 Scheme 1 所示,产率分别为 $\text{SB}_{12,4}$ 96.96%, $\text{SB}_{14,4}$ 96.60%, $\text{SB}_{16,4}$ 97.84%。

采用滴体积法^[9-10]和电导率法^[11]精确测定烷基二甲基磺丁基甜菜碱的表面张力值,得出各表面活性剂的临界胶束浓度(cmc)以及临界胶束浓度时的表面张力(γ_{cmc}),并根据 Gibbs 公式^[12]计算表面性能参数:

$$\Gamma_{\text{cmc}} = \frac{-1}{2.303nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \lg c} \right)_T$$

(1)

$$A_{\text{min}} = \frac{10^{14}}{N_A \Gamma_{\text{cmc}}}$$

(2)

$$\eta_{\text{C}_{20}} = \frac{\gamma_0 - 20 - \gamma_{\text{cmc}}}{2.303nRT\Gamma_{\text{cmc}}} - \lg \text{cmc}$$

(3)

式中, Γ_{cmc} 为气液界面最大吸附量 (mol/cm^2); R 为摩尔气体常数 ($8.314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$); T 为热力学温度 (K); A_{min} 为饱和吸附面积 (nm^2); N_A 为阿伏加德罗常数 ($6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); γ 为表面张力 (mN/m); $\eta_{\text{C}_{20}}$ 为降低表面张力的效率; γ_0 为 298 K 下水的表面张力 ($71.97 \text{ mN}/\text{m}$); n 为系数, 根据不同体系取值不同, 对于阴离子或阳离子1:1型表面活性剂 $n=2$, 对于两性离子型表面活性剂 $n=1$ 。

采用改进的 Ross-Miles 法按 GB/T 7462-94 法测定溶液的泡沫性能。以泡沫最大高度 (H, mm) 和半衰期 ($t_{1/2}, \text{s}$) 作为起泡力和泡沫稳定性的评价指标^[13]。

采用分水时间法测定乳化性能, 以分水时间 (s) 作为乳化能力的标准, 时间愈长乳化力愈强^[14]。

2 结果与讨论

2.1 3 种磺丁基甜菜碱的熔点及结构表征

3 种 SB_{m-4} 的熔点和熔程列入表 1。由表 1 可知, 产品的熔程较短, 表明产品的纯度较高。随着烷基链长的增加, 熔点逐渐降低, 这是由于随着烷基链长度增加, 分子的混乱度增加, 要使分子之间呈更加规整排列的固体状态, 则需降低温度抑制分子运动, 因而熔点更低。

表 1 SB_{m-4} 的熔点和熔程
Table 1 Melting point and melting range of SB_{m-4}

Product	Initial melting/ $^{\circ}\text{C}$	Final melting/ $^{\circ}\text{C}$	Melting range/ $^{\circ}\text{C}$
SB_{12-4}	252.8	253.3	0.5
SB_{14-4}	239.4	240.7	1.3
SB_{16-4}	225.0	226.6	1.6

由于 SB_{14-4} 和 SB_{16-4} 的结构与 SB_{12-4} 相似, 故以 SB_{12-4} 为例, 用 FT-IR、 ^1H NMR 和元素分析表征了它们的结构。图 1 为 SB_{12-4} 的 FT-IR 谱图, 2922 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_3$ 的 C—H 键伸缩振动; 2852 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的 C—H 键伸缩振动; 1469 cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2-$ 的 C—H 键弯曲振动; 1197 cm^{-1} 为 $-\text{SO}_2-$ 的对称伸缩振动; 1036 cm^{-1} 为 C—N 键的伸缩振动; 793 cm^{-1} 为 C—C 键伸缩振动; 723 cm^{-1} 为 $-(\text{CH}_2)_m-$ ($m>4$) 面内摇摆振动。

SB_{m-4} 的结构如 Scheme 1 所示, 3 个 SB_{m-4} 产品的 ^1H NMR 数据列于表 2。

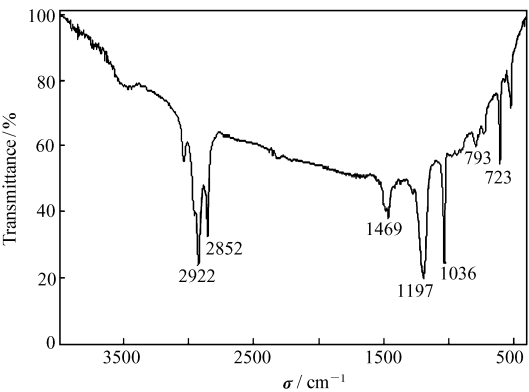
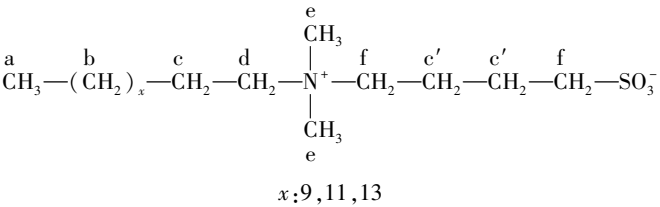


图 1 SB_{12-4} 的 FT-IR 谱图
Fig. 1 FT-IR spectrum of SB_{12-4}



Scheme 1 Molecular structure of SB_{m-4}

表 2 SB_{m-4}的¹H NMR 分析
Table 2 ¹H NMR of SB_{m-4}

SB ₁₂₋₄ (CD ₃ Cl)	δ(assigning) SB ₁₄₋₄ (CD ₃ Cl)	SB ₁₆₋₄ (CD ₃ Cl)
0.71 ~ 0.86(3H,a-H)	0.71 ~ 1.04(3H,a-H)	0.51 ~ 0.88(3H,a-H)
1.09 ~ 1.39(18H,b-H)	1.04 ~ 1.54(22H,b-H)	0.88 ~ 1.57(26H,b-H)
1.58 ~ 1.89(2H+4H,c/c'-H)	1.56 ~ 1.95(2H+4H,c/c'-H)	1.57 ~ 1.92(2H+4H,c/c'-H)
2.76 ~ 2.92(2H,d-H)	2.72 ~ 2.90(2H,d-H)	2.54 ~ 2.88(2H,d-H)
2.92 ~ 3.10(6H,e-H)	2.90 ~ 3.14(6H,e-H)	2.88 ~ 3.13(6H,e-H)
3.10 ~ 3.32(4H,f-H)	3.14 ~ 3.36(4H,f-H)	3.13 ~ 3.36(4H,f-H)

3 个 SB_{m-4} 的元素分析数据为:SB₁₂₋₄实验值(计算值)/% :C 61.95(61.89) ,H 11.75(11.17) ,N 4.10(4.01) ; SB₁₄₋₄ 实验值 (计算 值)/% : C 63.75(63.66) ,H 11.55(11.41) ,N 3.80(3.71) ;SB₁₆₋₄ 实验值 (计算 值)/% : C 65.32 (65.19) , H 11.67(11.60) ,N 3.56(3.46) 。

由 FT-IR、¹H NMR 谱和元素分析可确定合成的产品为目标产物。

2.2 3 种磺丁基甜菜碱的表面性能

用滴体积法测得 3 种化合物的水溶液在 298.15 K 的表面张力 γ 与 lg c 对应曲线示于图 2。电导率法测得的各化合物水溶液的电导率 κ 对浓度 c 的对应曲线如图 3 所示,测得的数据列于表 3。

从图 2、图 3 获得的 cmc、γ_{cmc} 和由 Gibbs 吸附公式计算的 3 种化合物水溶液的表面饱和吸附量 Γ_{cmc}、饱和吸附面积 A_{min} 和效率因子 η_{c20} 等数据也列于表 3。

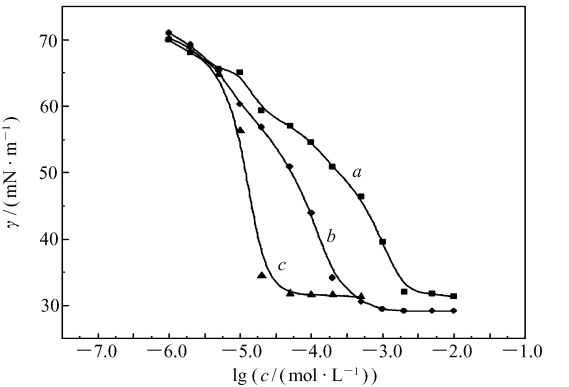


图 2 SB_{m-4} 的 γ ~ lg c 曲线

Fig. 2 Plot of γ ~ lg c for SB_{m-4}
a. SB₁₂₋₄ ; b. SB₁₄₋₄ ; c. SB₁₆₋₄

表 3 298.15 K 下 SB_{m-4} 的表面性质

Table 3 Surface properties of SB_{m-4} at 298.15 K

Products	cmc/(mol · L ⁻¹)	γ _{cmc} / (mN · m ⁻¹)	10 ¹⁰ Γ _{cmc} / (mol · cm ⁻²)	A _{min} /nm ²	η _{c20}
SB ₁₂₋₄	2.20 × 10 ⁻³	31.48	4.56	0.36	3.52
SB ₁₄₋₄	2.80 × 10 ⁻⁴	29.68	6.19	0.27	4.54
SB ₁₆₋₄	2.30 × 10 ⁻⁵	32.06	9.97	0.17	5.75

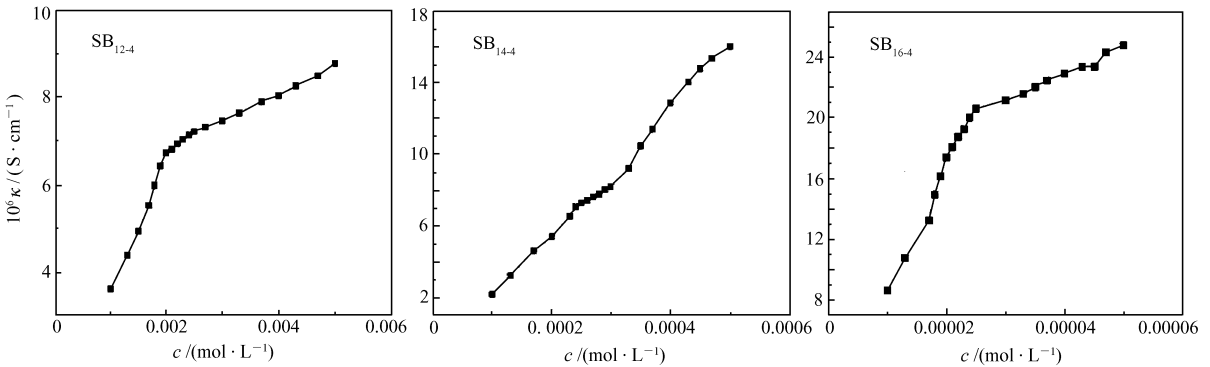


图 3 SB_{m-4} 的 κ ~ c 曲线

Fig. 3 Plot of κ ~ c for SB_{m-4}

由图 2、图 3 和表 3 可知,随着烷基链长的增加,cmc 呈指数下降,γ_{cmc} 先降低后增加,Γ_{cmc} 逐渐增加,A_{min} 逐渐降低,η_{c20} 逐渐增加。烷基链长平均每增加 2 个 C 原子,cmc 值下降 10 倍;这是由于随烷基链长

增加,分子的疏水性增加,使其在溶液表面的排列更加紧密,烷基链在表面吸附过程中更加直立化造成的。

由表 3 中 $\lg \text{cmc}$ 数据与对应的长烷基链碳数 n 进行直线拟合得: $\lg \text{cmc} = A - Bn$ 线性方程,其中 $A = 3.4577, B = 0.5058$, 相关系数 $R = 0.99909$, 表明化合物的 cmc 与烷基链碳原子数减少呈一定线性关系。

不同温度下 3 种 SB_{m-4} 的起泡性(起泡高度 H, mm)和泡沫稳定性(半衰期 $t_{1/2}, \text{s}$)随浓度的变化曲线如图 4 和图 5 所示。

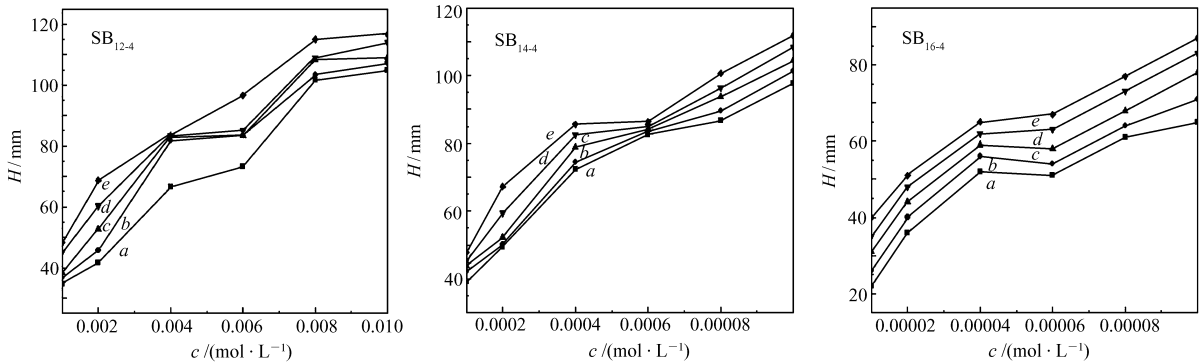


图 4 SB_{m-4} 的起泡性能(H)

Fig. 4 Foaming ability(H) of SB_{m-4}

$T/\text{K}; a. 298.15; b. 303.15; c. 308.15; d. 313.15; e. 318.15$

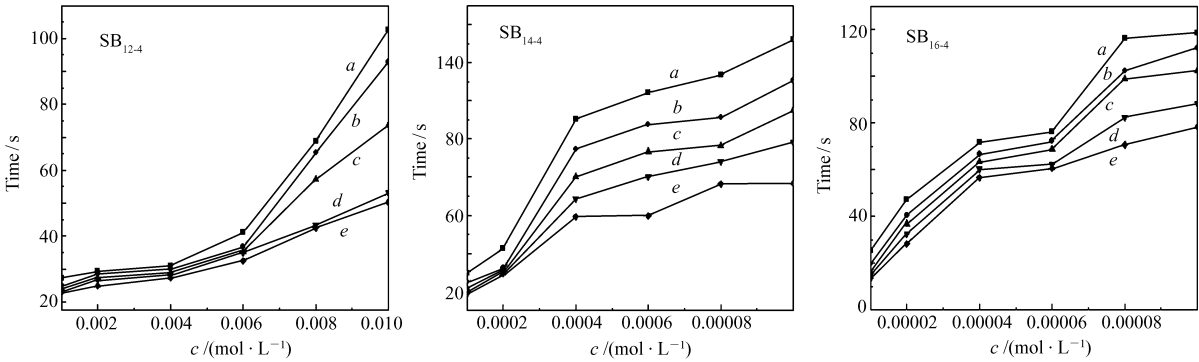


图 5 SB_{m-4} 的稳泡性能($t_{1/2}$)

Fig. 5 Foam stability($t_{1/2}$) of SB_{m-4}

$T/\text{K}; a. 298.15; b. 303.15; c. 308.15; d. 313.15; e. 318.15$

由图 4 可知,不同温度下 3 种化合物水溶液的泡高 H 均随浓度增加呈增加趋势,当增加到某一浓度后,泡高 H 随浓度增加的变化减小。这是由于在泡沫形成过程中,气体分散于液体中形成粗分散体系,气液界面急剧增加,体系能量增加,因此理论上泡沫形成为热力学不稳定体系,以及当浓度增加时,溶液中的表面活性剂成分增加,表面张力下降,当浓度增加到 cmc 之后,表面张力将不再下降,因此出现平衡趋势。相同浓度下泡沫高度随温度升高而降低,这与所有表面活性剂的性质一致。

3 种表面活性剂水溶液在不同温度下泡沫稳定性 $t_{1/2}$ 随着浓度的增加而增加(图 5)。由于两性离子表面活性剂分子内和分子间的电荷相互作用使其在界面上的排列更紧密,随着表面活性剂浓度增加其界面排布越来越紧密,使得界面膜强度增大以及分子整体表现为电中性无电荷排斥作用使泡沫稳定性增加。同样,相同浓度下,泡沫稳定性亦随温度升高而降低。

由图 4 和图 5 还可知,随着烷基链长增加,最佳起泡高度 H 逐渐降低,最大起泡高度 H 的浓度逐渐减小,稳泡性逐渐增加。这是由于烷基链长增加,虽然表面活性性能增加,但其在水中的溶解度也会大幅度下降,使得溶液表面活性剂含量有所下降,使得 H 下降,最佳浓度也下降。另外,随着疏水链长增加,表面活性剂在液膜表面形成了紧密的吸附膜,使其泡沫稳定性逐渐增加。

图6为318.15 K下3种磺丁基甜菜碱的乳化能力随其浓度变化曲线。从图6可看出,随着浓度增加,表面活性剂活性组分增加,乳化能力逐渐增强,在液液界面的排布更加紧密,界面膜的强度增加,界面张力降低,乳化能力升高,形成乳状液的稳定性增加,因而分水时间逐渐增加。当表面活性剂浓度进一步增加时,乳状液稳定性开始下降,这是由于表面活性剂趋于饱和,过量的表面活性剂相互聚集,导致分散在体系中的油相絮凝和聚结的能力增强,加快了乳状液的破乳过程,因而分水时间降低,乳化能力降低,稳定性降低。另外,随烷基链长增加,达到最佳乳化能力的表面活性剂浓度降低,这是由于烷基链长增加,磺丁基甜菜碱的在水中的溶解性降低,因此在较低浓度下即可达到最佳乳化效果。

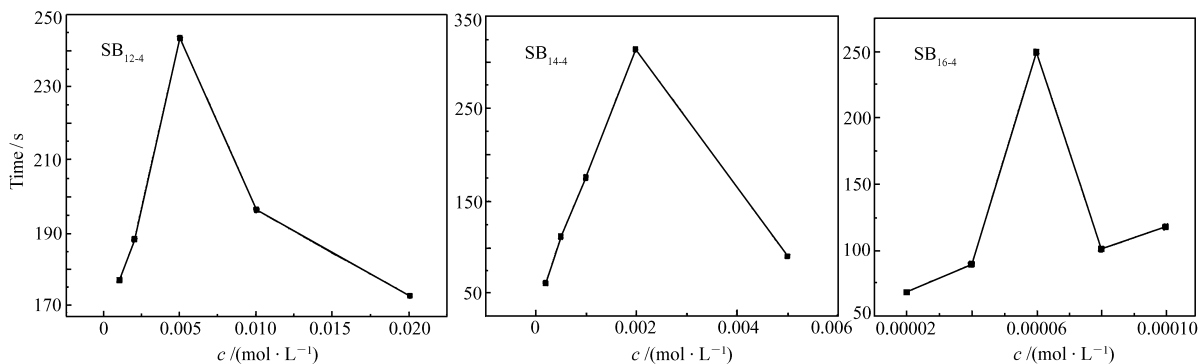


图6 SB_{m-4}的乳化力

Fig. 6 Emulsifying capacity of SB_{m-4}

3 结 论

1)用FT-IR、¹H NMR和元素分析对自制的3种磺丁基甜菜碱进行了结构表征,证明为目标产物;用滴体积法和电导法精确测定了3种磺丁基甜菜碱在298.15 K下的cmc、 γ_{cmc} 、 Γ_{cmc} 、 A_{min} 、 $\eta_{C_{20}}$ 等表面性能参数,3种磺丁基甜菜碱的cmc随烷基链长增加而减小, γ_{cmc} 先增加后降低, Γ_{cmc} 增加, A_{min} 降低, $\eta_{C_{20}}$ 增加;平均每增加2个C原子,cmc下降10倍。

2)用改进的Ross-Miles法测定了3种磺丁基甜菜碱的泡沫性能。起泡性随浓度增加而增加,到一定值后保持不变;泡沫稳定性随浓度增加而增加,随温度增加而降低;起泡性随温度增加缓慢增加,随烷基链长增加,起泡性降低,达到最佳起泡高度 H 的浓度减小,泡沫稳定性增加。

3)用分水时间法测定了3种磺丁基甜菜碱的乳化力,随浓度增加先增加后降低,随烷基链长增加,达到最佳乳化能力的表面活性剂浓度减小。

参 考 文 献

- [1] REN Chunhua. Amphoteric Surfactant—Betaine[J]. *Ind Surfactants*, 1996, (3): 1-6 (in Chinese).
任春华. 两性表面活性剂——甜菜碱[J]. 表面活性剂工业, 1996, (3): 1-6.
- [2] Wikkes B G, Wickert J N. Synthetic Aliphatic Penetrants[J]. *Ind Eng Chem*, 1937, **29**: 1234-1239.
- [3] Parris N, Weil J K, Linfield W M. Soap-based Detergent Formulation (XII)—Alternate Synthesis of Surface Active Sulfobetaines[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1976, **53**: 60-63.
- [4] YUAN Genming, ZHOU Jinping. The Synthesis and Application of Surfactant Betaine[J]. *Shanxi Chem Ind*, 1992, (2): 42-46 (in Chinese).
原根明, 周金平. 表面活性甜菜碱的合成及其应用[J]. 山西化工, 1992, (2): 42-46.
- [5] HE Yuanjun, ZHANG Zhuyong. The Synthesis and Application of Series of Betaine of Amphoteric Surfactants[J]. *Daily Chem Ind*, 1996, (3): 29-32 (in Chinese).
何元君, 张铸勇. 甜菜碱系两性表面活性剂的合成及应用[J]. 日用化学工业, 1996, (3): 29-32.
- [6] XU Jun, ZHOU Qinan. Synthesis, Properties and Application of Sulfobetaines[J]. *Adv Fine Petrochem*, 2000, **1**(2): 6-9 (in Chinese).
徐军, 周其南. 磺基甜菜碱的合成、性能及应用[J]. 精细石油化工进展, 2000, **1**(2): 6-9.

- [7] LI Zongshi. Surfactant Synthesis and Technology[M]. China Light Industry Press,1995(in Chinese).
李宗石. 表面活性剂合成与工艺[M]. 中国轻工业出版社,1995
- [8] Qu Guangmiao, Cheng Jiecheng, Wei Jijun, *et al.* Synthesis, Characterization and Surface Properties of Series Sulfobetaine Surfactants[J]. *J Surfactants Deterg*, 2011, **14**(1):31-35.
- [9] YU Tao, LIU Hongjuan, DING Wei, *et al.* Surface Properties of Aqueous Solutions of High-purity Poly-alkylbenzene Sulfonates[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2008, **25**(9):1107-1109(in Chinese).
于涛, 刘红娟, 丁伟, 等. 高纯度多烷基苯磺酸盐水溶液的表面性质[J]. 应用化学, 2008, **25**(9):1107-1109.
- [10] DING Wei, SU Yabin, ZHANG Chunhui, *et al.* Surface Properties of Branch-chain Isomers of Pentadecyl *m*-Xylene Sodium Sulfonates Solution and Solvent Behavior[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2009, **26**(9):1023-1026(in Chinese).
丁伟, 宿雅彬, 张春辉, 等. 支链异构十五烷基间二甲苯磺酸钠溶液表面性质及其溶剂行为[J]. 应用化学, 2009, **26**(9):1023-1026.
- [11] Carpena P, Aguiar J, Bernal-Galva'n P, *et al.* Problems Associated with the Treatment of Conductivity-concentration Data in Surfactant Solutions; Simulations and Experiments[J]. *Langmuir*, 2002, **18**:6054-6058.
- [12] ZHAO Guoxi. Physical and Chemical of Surfactant[M]. Beijing: Peking University Press, 1984(in Chinese).
赵国玺. 表面活性剂物理化学[M]. 北京: 北京大学出版社, 1984.
- [13] DING Wei, GAO Xiaoyu. The Relationship between Foaming Properties and the Substituted Position of Dimethylphenyl in Long Alkyl Chain of Sodium Alkyl Benzene Sulfonates[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2009, **25**(6):846-849(in Chinese).
丁伟, 高晓宇. 烷基苯磺酸钠长链烷基中二甲苯基取代位置与起泡性的关系[J]. 石油学报, 2009, **25**(6):846-849.
- [14] LI Anjun. Synthesis and Properties of Nonadecane Alkyl Aryl Sulfonates[D]. Daqing: Daqing Petroleum Institute, 2009(in Chinese).
李安军. 十九烷基芳基磺酸盐合成及性能研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2009

Characterization and Surface Property of A Series of Sulfo-butane Betaines

QU Guangmiao, WEI Jijun, YU Tao*, DING Wei, SUN Ying,
SHI Peng, LIU Hongbin, DONG Zhilong

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318)

Abstract Three kinds of sulfo-butane betaines(SB_{m-4}) are characterized by FT-IR, ^1H NMR and elemental analysis. Surface property, foaming property and emulsifying property of these compounds are studied. The results show that the critical micelle concentration (cmc) for SB_{12-4} is 2.20×10^{-3} mol/L, γ_{cmc} is 31.48 mN/m; while the cmc for SB_{14-4} is 2.80×10^{-4} mol/L, γ_{cmc} is 29.68 mN/m; and the cmc for SB_{16-4} is 2.30×10^{-5} mol/L, γ_{cmc} is 32.06 mN/m. The cmc decreases for the three kinds of sulfo-butane betaines as the alkyl chain length increases, while γ_{cmc} first decreases and then increases. As the mass concentration of three kinds of surfactants raised, the foaming power increased firstly, and reached to a certain value essentially unchanged. The foam stability was enhanced gradually with increasing the concentration. As the temperature increased, the foaming power was heightened slowly, while foam stability decreased. As the concentration was increased, the emulsifying power of three kinds of surfactants increased firstly and then decreased.

Keywords sulfo-butane betaines, surface property, foaming property, emulsifying property