

Study on Synthesis of Aliphatic Alcohol Ether Carboxylate

Huiying Ma¹, Yanjun Liu², Guo Zheng^{1,2}, Yu Sun¹

¹Dept. of Environment and Chemical Engineering, Tianjin, China, 300160

²Gaoxin Industrial Company of Tianjin Polytechnic University Tianjin, China, 300160

Email: huiying 0927@ 163.com

Abstract: The application of fatty alcohol ether carboxylate surfactant is extensive due to its particular properties. This paper studied the synthesis process of this new type of anion surfactant. Using secondary fatty alcohol polyoxyethylene ether(secondary -AEO₉), sodium hydroxide and sodium chloroacetate as raw materials, the secondary dodecyl alcohol ether sodium acetate(secondary AEC₉-Na) was synthesized under the optimum reaction conditions: $n(\text{fatty alcohol ether}) : n(\text{sodium hydroxide}) : n(\text{sodium chloroacetate}) = 1 : 1.2 : 1.1$, the first reaction was run at 110°C for 3h, then carboxymethylation reaction was taken place at 50°C for 4h. 92.5 % yield was attained after separation and purification. The structure of the product was identified by infrared spectrum(IR), the results showed that the product presents a typical absorption of carboxyl group at 1734 cm⁻¹ that confirmed secondary AEC₉-Na was synthesized.

Keywords: Fatty Alcohol Ether Carboxylate; Carboxymethylation; Synthesis; Anion Active Contents

脂肪醇醚羧酸盐表面活性剂的合成研究

马会营¹, 刘燕军², 郑 帼², 孙 玉¹

¹ 天津工业大学环境与化学工程学院, 天津, 中国, 300160

² 天津工业大学纺织纤维界面处理技术工程中心, 天津, 中国, 300160

Email: huiying 0927@ 163.com

摘 要: 脂肪醇醚羧酸盐表面活性剂因其性能独特, 应用前景十分广阔。本文系统地研究了这类新型阴离子表面活性剂的合成工艺。以仲十二醇聚氧乙烯醚、氢氧化钠和氯乙酸钠为原料进行羧甲基化法合成了仲十二醇醚乙酸钠盐, 并对反应温度、投料比及反应时间等参数进行探讨, 得出最佳的合成工艺条件: 投料摩尔比为 (仲-AEO₉) : (NaOH) : (ClCH₂COONa) = 1 : 1.2 : 1.1, 第一步碱处理反应温度为 110 °C 反应时间为 3h, 再降温到 50 °C 下进行 4 h 的羧甲基化反应, 经过分离提纯最终得到阴离子活性含量为 72.88%。红外光谱表明合成产物在 1734 cm⁻¹ 出现羧基吸收峰, 证实了脂肪醇醚乙酸钠盐的生成。

关键词: 脂肪醇醚羧酸盐; 羧甲基化法; 合成; 阴离子活性含量

1 引言

醇醚羧酸盐 (AEC) 是上世纪 70~80 年代研究开发出来的一类性能优异的新型阴离子表面活性剂, 它是醇醚深加工的品种之一, 但是却具有比醇醚更加好的耐硬水性、钙皂分散能力, 对皮肤无刺激、温和, 具有多种优良性能, 是一种多功能的、可降解的阴离子表面活性剂。因这类表面活性剂性能独特, 应用前景十分广阔, 因此被广泛应用于日用化工、食品、农

药、纺织、金属加工等领域。

我国对醇醚羧酸盐表面活性剂的开发始于 21 世纪 90 年代初, 由于国内市场对 AEC 的认识不足, 只有少数的机构从事这方面的研究, 国内很少见此表面活性剂合成工艺的系统报道, 生产醇醚羧酸盐文献多见是采用一氯乙酸为原料的一步合成法^[1-4], 即采用脂肪醇聚氧乙烯醚为原料, 氯乙酸为羧甲基化试剂, 在一定温度和碱性条件下对脂肪醇醚进行羧甲基化反应。虽然可以获得一定的收率, 但一氯乙酸具有对眼睛和

皮肤有刺激性,易潮解、腐蚀反应设备,后处理困难,对环境有危害并且将其加入反应体系后会使温度骤然升高、很容易发生水解进而影响产率等弊端,很难得到羧甲基化度很高的产品。

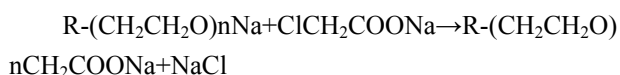
本文采用改进的两步羧甲基化制备方法,系统详细地研究了此类反应的合成工艺,提供了一种低成本、无污染的羧甲基化法制取脂肪醇醚羧酸盐的工艺技术。

2 实验部分

2.1 实验原理

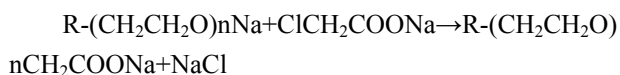
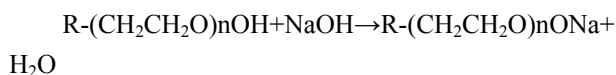
制备脂肪醇醚羧酸盐表面活性剂(AEC)的方法主要有羧甲基化法^[5-9]、氧化法^[10-11]、丙烯酸酯法和丙烯腈法。目前常用的是前两种方法合成仲十二醇醚羧酸钠,本文采用羧甲基化法合成仲AEC₉-Na。

羧甲基化法是在碱性条件下用一氯乙酸或其盐直接同脂肪醇聚氧乙烯醚进行反应的合成路线,反应方程式如下:



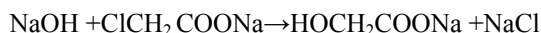
该路线最大的难点就是羧甲基化度很难达到,而且反应产物中还含有未反应完的原料和副产物,很难分离提纯完全。但由于此法原料无毒且容易获得、制备工艺简单可行、生产成本较低等,目前普遍采用的是此种方法。

该反应的实质是脂肪醇醚的亲核取代反应,通过两步反应实现,碱处理过程和羧甲基化过程^[2]。



第一步反应过程为碱处理过程,为可逆反应,可以采用氮气保护和减压抽真空的方法来及时除去反应生成的水,使反应向生成醇醚钠的方向移动。脂肪醇聚氧乙烯醚在碱处理过程中形成氧负离子,然后在羧甲基化过程中对氯乙酸钠进行亲核取代,碱处理过程中形成的活性中心氧负离子越多,对氯乙酸钠的取代效果越好,氯乙酸钠的利用率越高,相应的产率也越高。

第二步羧甲基化过程,常常发生水解等副反应,即在高温下,氯乙酸钠容易发生水解生成羟基乙酸钠。



本文是根据反应原理,在氮气保护和减压抽真空

的前提下,采用氯乙酸钠作为羧甲基化试剂,并将氯乙酸钠溶于部分原料脂肪醇醚中进行羧甲基化反应;系统地探讨了各种合成条件对产率的影响,最终得到了高产率的醇醚羧酸盐产品。此种合成方法避免了传统的羧甲基化法固液两相反应不充分、氯乙酸易水解等缺点。

2.2 试剂和仪器

仲十二醇聚氧乙烯醚,进口,工业品;氢氧化钠,天津化学试剂一厂,化学纯;氯乙酸钠天津市风船化学试剂科技有限公司,分析纯;循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸有限公司 SHB-III型。

2.3 仲十二醇醚乙酸钠的制备

按一定摩尔比例将一定量的仲十二醇聚氧乙烯醚(仲-AEO9)倒入 500ml 的四口烧瓶中,升温,搅拌,将温度升至预定的温度向其中缓慢加入氢氧化钠固体,在反应开始阶段氮气保护带走反应生成的水,过段时间开始减压抽真空,并控制搅拌速度和保持体系恒温,大约反应 3h 后降温到 50℃左右,向其中缓慢滴加仲十二醇醚-氯乙酸钠混合溶液,并继续维持温度稳定,反应 4h 后得到仲十二醇醚乙酸钠产品。

2.4 阴离子活性含量的测定

将仲十二醇醚乙酸钠(仲-AEC₉-Na)粗产物经过酸化^[12]、无水乙醇热过滤分离后变成仲十二醇醚乙酸,测定其酸值来计算产率即阴离子活性含量。

酸值的测定:准确称取一定量的经分离得到的醇醚羧酸产品,加入 50 mL 异丙醇溶解,再滴入 4 滴酚酞作指示剂,用标准氢氧化钠溶液滴定至粉红色,保持 15s 不褪色即为终点。记录下消耗氢氧化钠的体积,酸值计算式如下:

酸值 = $V \times C \times 56.1 / M$; 式中, V 为消耗的氢氧化钠的体积数(mL); C 为氢氧化钠溶液的浓度(mol/L); M 为样品的质量数(g)

阴离子活性含量 = 产物的酸值 / 理论酸值 × 100%

(注:理论酸值 = $56100 / M = 87.66$, 式中, M = 640, 为仲-AEC₉-H 的分子量)

2.5 产品结构分析

经分离提纯得到的仲十二醇醚乙酸,用 50% 的氢氧化钠溶液中和,最终得到纯净的仲十二醇醚乙酸钠产品,通过红外光谱图对其结构进行表征。

3 结果与讨论

3.1 反应温度的影响

3.1.1 碱处理反应过程反应温度的影响

摩尔比仲-AEO9:NaOH:ClCH₂COONa=1:1.2:1.1, 第一步碱处理过程加入氢氧化钠和部分的仲十二醇醚反应3h, 然后再加入剩余的仲十二醇醚和氯乙酸钠的混合溶液, 降温到50℃进行羧甲基化反应4h. 测出不同温度下反应得到的醇醚羧酸的阴离子含量对碱处理反应温度作图, 如下图1所示。

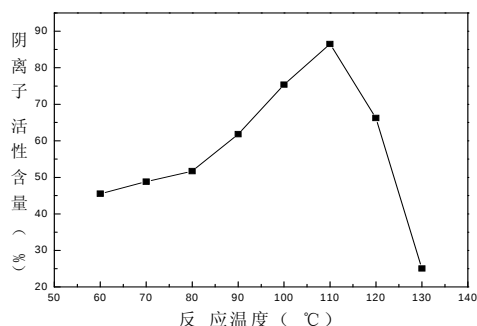


Figure 1. anion active contents change with alkali treatment reaction temperature

图1 阴离子活性含量随碱处理过程反应温度的变化

由图1可以看出, 随着反应温度的升高, 阴离子活性含量逐渐增加, 在110℃时达到最大值, 在110℃之后, 却明显下降。这是因为反应温度过低, 可能未达到碱处理反应的最佳温度, 使反应不够充分甚至是不发生反应, 同时, 低于110℃反应生成的微量水分不易除去, 导致碱处理可逆反应不易向正方向进行; 温度过高, 在110℃之后, 反应特别剧烈, 在通氮气的过程中会带走部分的原料, 造成浪费和产物产率的降低, 进而影响产物的阴离子活性含量, 而且温度过高, 反应很难控制。所以选择碱处理反应的温度在110℃为宜。

3.1.2 羧甲基化反应过程反应温度的影响

碱处理反应温度定为110℃, 第二步羧甲基化反应的温度对产物中阴离子活性含量的影响见下图2所示。由图2可以看出, 阴离子活性含量随着羧甲基化反应温度的升高而迅速增加, 在50℃时达到最大值。温度再增加, 又呈现减小的趋势。原因是低于50℃的温度时,

未能达到反应活化能, 反应速率过低, 导致反应不易进行; 但由于羧甲基化反应是放热反应, 升高温度对反应不利, 温度超过50℃后, 产率降低; 同时高温下容易发生脱羧和氯乙酸钠水解副反应, 所以选择羧甲基化反应过程温度在50℃为宜。

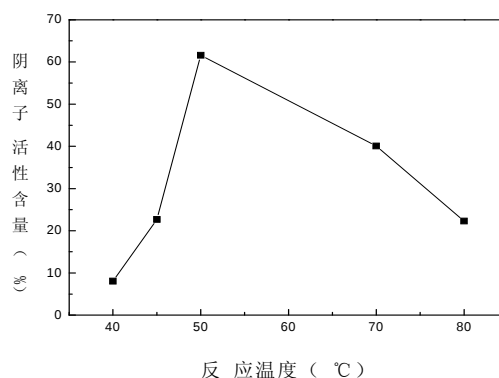


Figure2. Curve: anion active content changes with carboxymethylation reaction temperature

图2 阴离子活性含量随羧甲基化反应温度的变化

3.2 反应时间的影响

3.2.1 碱处理过程中反应时间的影响

在通氮气、抽真空的前提下, 第一步碱处理反应的温度为110℃, 第二步羧甲基化反应过程的反应温度为50℃, 反应物加料摩尔比例定为仲-AEO₉:NaOH:ClCH₂COONa=1:1.2:1.1, 测第一步碱处理过程中的不同的反应时间的阴离子活性含量, 并对反应时间作图分析, 如图3所示。

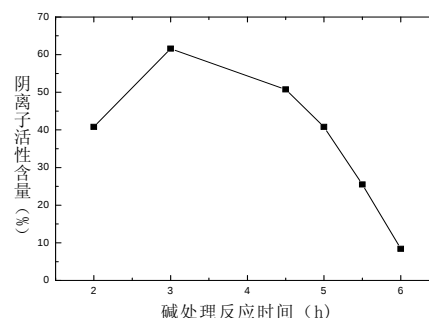


Figure3. Curve: anion active contents change with alkali treatment time

图3 阴离子活性含量随碱处理过程反应时间的变化

由图3可以看出,阴离子活性含量随着碱处理反应时间的延长而增大,当反应进行至3h时达到最大。继续延长反应时间阴离子含量反而下降,同时对能耗方面需求更高,所以从经济效益以及产率等综合角度考虑,第一步碱处理过程最佳反应时间以3h为宜。

3.2.2 羧甲基化反应过程中反应时间的影响

其它实验条件不变同上,碱处理过程的反应时间定为3h,羧甲基化反应过程中的不同的反应时间的阴离子活性含量对时间作图,如下图4所示。

由图4可以看出,随着反应时间的增加,阴离子活性含量先增后减,当反应进行到4 h时阴离子含量达到最大,继续延长反应时间,反而下降,并且延长时间会使产物的颜色加深,所以选第二步羧甲基化反应的最佳时间为4h。

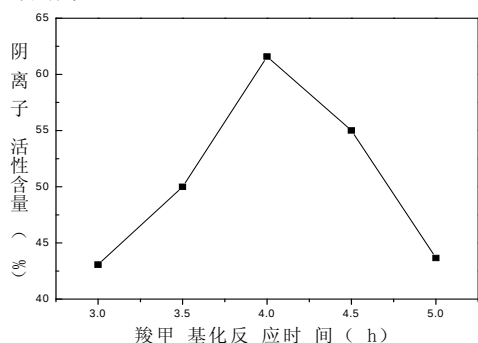


Figure4. Curve: anion active contents change with carboxymethylation reaction time

图4 阴离子活性含量随羧甲基化过程反应时间的变化

3.3 投料摩尔比的影响

在通氮气、抽真空的前提下,第一步反应温度为110℃反应3 h,第二步反应温度为50℃反应4 h,分别考察原料氢氧化钠和氯乙酸钠对仲AEO₉的投料摩尔比对阴离子含量的影响。下图5、图6分别为仲十二醇醚对氢氧化钠的投料比及醇醚对氯乙酸钠的投料摩尔比对羧甲基化反应的影响。

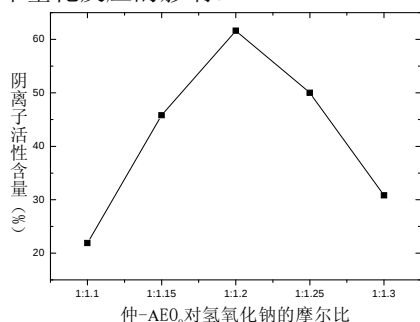


Figure5. Curve: mole ratio of 仲-AEO₉ and sodium hydroxide influence on anion active contents

图5 仲-AEO9对NaOH的投料比对阴离子含量的影响

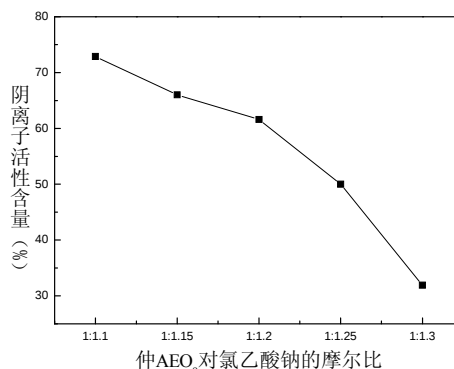


Figure6. Curve: mole ratio of 仲-AEO₉ and sodium chloroacetate influence on anion active contents

图6 仲-AEO9对氯乙酸钠的投料比对阴离子活性含量的影响

第一步反应为碱处理过程,为亲核反应,氢氧化钠作为亲核试剂,其投料的多少直接影响着亲核反应进行的程度。由图5可知,当投料摩尔比很低时,阴离子活性含量也很低,当物料配比为1:1.2时,阴离子活性含量达到最高,再增大投料比例时,阴离子含量反而下降。脂肪醇醚在碱处理过程中形成氧负离子,在羧甲基化过程中其对氯乙酸钠进行亲核取代,氢氧化钠的用量越大,碱处理过程中形成的活性中心氧负离子越多,对氯乙酸钠的取代效果越好,氯乙酸钠的利用率越高,更利于醇醚发生取代反应生成更多的醇醚钠中间产物,更多的参与羧甲基化反应,使产率提高。同时,投料比例太大会造成药品的浪费,并对产物的纯度和分离造成影响。所以仲-AEO₉与NaOH的投料摩尔比为1:1.2时比较适合。

由图6可知,随着氯乙酸钠在反应物中的比例增大,阴离子活性含量逐渐下降。所以选择仲-AEO₉:ClCH₂COONa: =1: 1.1 作为最好的投料比例。既得到高产率的产品,也减少了药品的浪费和对环境的污染,同时也避免了过多的氯乙酸钠未反应,发生水解副反应。

3.4 反应温度的影响

图7是未反应的原料脂肪醇聚氧乙烯醚的红外光谱图,720cm⁻¹处为多个CH₂的面内摇摆振动的特征峰,1130 cm⁻¹出现的强吸收为聚氧乙烯链(POE)的特征吸收峰,2810 cm⁻¹为CH₂CH₃的对称伸缩振动,2950为CH₂CH₃的不对称伸缩振动,3430 cm⁻¹处出现的强吸收为羟基的特征吸收ν_{OH},正反映出原料醇醚的结

构特征。与图7相比,图8中除了在 1130 cm^{-1} 处POE链等以上这些特征吸收外,在 1750 cm^{-1} 还存在着一强而宽的羧基的特征吸收(ν_{asCO})吸收峰。

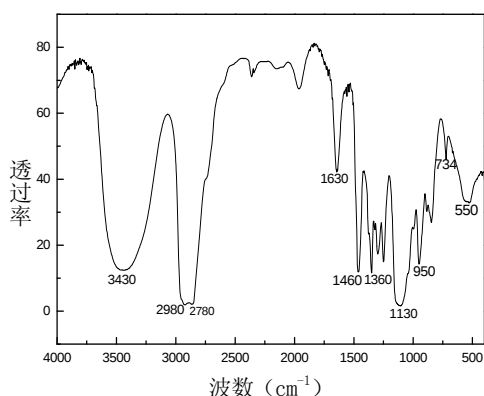


Figure7. Curve: infrared spectrum of the starting material 仲-AEO₉
图7 原料仲-AEO₉的红外图

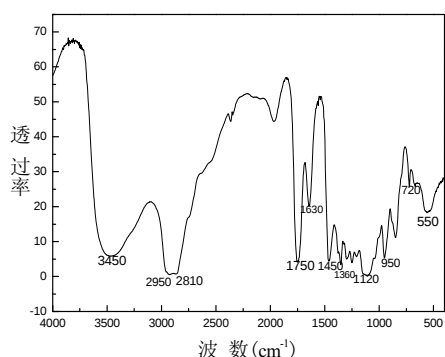


Figure8. Curve: infrared spectrum of synthesized secondary AEC9-Na product
图8 产品仲十二醇醚乙酸钠的红外图

3 结论

1) 在氮气保护、减压抽真空下,脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐羧甲基化反应的最佳实验条件为:原料摩尔比仲-AEO₉:NaOH:ClCH₂COONa: =1:1.2:1.1,第一步碱处理反应的温度为 110°C ,反应时间为3 h,第二步羧甲基化反应在 50°C 下反应4 h,阴离子活性含量可达到92.5%。

2) 控制好反应温度是该合成反应的一个关键,反应过程中一定要保持恒温,勿使体系温度骤然升高。同时这也对加料顺序、加料方式、搅拌速度、搅拌形式等提出了一定要求,否则将会导致体系的温度骤然升高,对反应造成不利影响。

3) 反应过程中要通氮气、抽真空及时出去第一步见处理反应过程产生的水,同时也为了防止体系物质被氧化,然而在现有实验条件下合成的产物颜色较深,为使产物颜色变浅,可以考虑增强反应系统的密闭性,或在反应过程中加入抗氧化剂,这将在今后的实验过程中加以完善。

致谢

本论文的研究工作是在尊敬的刘燕军副研究员的亲切关怀和悉心指导下完成的,首先要非常的感谢刘老师在我做课题期间耐心、真诚无私的帮助。同时也要非常特别的感谢助剂厂厂长郑帼老师的指导和帮助。

同时也衷心感谢孙玉师姐和各位师弟、师妹在论文期间给予的帮助和支持。感谢我的家人在我攻读硕士学位期间,在生活和学习上始终无怨无悔的关心和支持;感谢一直关心和支持我的同学和朋友们,谢谢你们!

Reference (参考文献)

- [1] Springmann, Hermann .Process for the carboxymethylation of alcohols or ether alcohols[P], 3992443, 1976.
- [2] Springmann, Hermann, Kosswig.Process for the production of carboxymethylated alcohols, ether alcohols, thioalcohols, or alkyl phenols[P]. US4625057, 1986.
- [3] Wei Wang, Pengwu Zheng , Li xin Gao ,etc .Synthesis and Properties of Aliphatic Alcohol Polyoxyethylene Ether Carboxylate Series[J].Detergent Cosmetics, 2000, 23 (supplement 1) : 81-83.
王伟, 郑鹏武, 高丽新等. 系列醇醚羧酸盐的合成及性能研究[J]. 日用化学品科学, 2000, 第23卷增刊1: 81-83.
- [4] Wei Guan. Sythesis of Aliphatic Alcohol Ether Carboxylate[J]. Liaoning Urban and Rural Environmental Science & Technology 2000, 20(4): 40-41.
关伟.脂肪醇醚羧酸盐的合成[J].辽宁城乡环境科技, 2000, 20 (4) : 40-41.
- [5] Liangshu Xia, Guowen Peng.Study On Synthesis and Surface Activity of Sodium Laury Alcohol Polyoxyethylene (9) Ether Acetate[J]. Speciality Petrochemicals, 2002(2): 7-9.
夏良树, 彭国文.月桂醇聚氧乙烯(9) 醚乙酸钠的合成与表面活性研究[J].精细石油化工, 2002 (2) : 7-9.
- [6] Guiyun Xu, Jinshi Fan , Tianxui Zhang.Study on Synthesis of Fatty Alcohol Ether Carboxylate[J]. Leather Chemicals, 1998, 15(3): 17-20.
徐桂云, 范金石, 张天秀. 脂肪醇醚羧酸盐的合成研究[J]. 皮革化工, 1998, 15 (3) : 17-20.
- [7] Suhong Yin, Yun Liu.Synthesis of Ethoxylated Carboxylates Under Reduced Pressure[J]. Chemical World, 2001(2): 81-84.
尹素红, 刘云, 减压法合成醇醚和酚醚羧酸盐[J]. 化学世界, 2001 (2) : 81-84.
- [8] Hujun Xu, Chunxu lv, Zhiwen Ye. Synthesis and Properties of the Kind of Green Surfactants[J].Journ a l of Nan jing Un iversity of Sc ience and Technology, 2005, 29(1): 62-65.
许虎君, 吕春绪, 叶志文. 一类绿色表面活性剂的合成与性能[J].南京理工大学学报, 2005, 29 (1) : 62-65.

- [9] Liangshu Xia, Changming Nie, Yuxian Zheng, etc. . Study on Preparation and Properties of Homogeneous Polyoxyethylene Ether Carboxylate of Fatty Alcohol[J]. China Surfactant Detergent Cosmetics, 2002, 32(2): 12-14.
夏良树, 聂长明, 郑裕显等. 均质脂肪醇聚氧乙烯醚羧酸盐的合成及性能研究[J]. 日用化学工业, 2002, 32(2): 12-14.
- [10] Jun Wang, Gaoyong Zhang, Study On Preparation of Fatty Alcohol Etoxylate Carboxylate By Catalytic Oxidation[J]. Speciality Petrochemicals, 2002, 19(3): 26-28.
王军, 张高勇. 催化氧化法制备醇醚羧酸盐的研究[J]. 精细石油化工, 2002, 19(3): 26-28.
- [11] Wang Zhang, Qiuxiao Li, Yunling Li. Preparation of Ethoxylated Fatty Alcohol Carboxylate By Catalytic Oxidation and Its Blending Performance[J]. China Surfactant Detergent Cosmetics, 2009, 39(4): 227-230.
张望, 李秋小, 李运玲. 催化氧化制备醇醚羧酸盐及其复配性能研究[J]. 日用化学工业, 2009, 39(4): 227-230.
- [12] Thomas A. Cripe. Process for Making Alkyl Ethoxy Carboxylates [P]. US5233087, 1993.