

# 脂肪酰胺丙基二甲基氧化胺的合成 及在酸性体系中的增稠研究

刘庆刚<sup>1</sup>, 刘机灵<sup>2</sup>, 黄奇然<sup>3</sup>

(1. 广州立白企业集团有限公司, 广东 广州 510170; 2. 广州花语精细化工有限公司, 广东 广州 510555; 3. 广东省石油化工研究院, 广东 广州 510665)

**摘要:** 采用 2 步法合成了一系列的脂肪酰胺丙基氧化胺类化合物, 优化了 2 步法合成工艺, 并研究了脂肪酰胺丙基氧化胺类物质在酸性体系中的增稠作用。结果发现, 第 1 步酰胺化反应的最佳工艺条件为:  $n(\text{N}, \text{N}-\text{二甲基丙二胺}) : n(\text{脂肪酸}) = 1.25 : 1$ , 反应温度为 160 °C, 反应时间 10 h, 收率 99% 以上; 第 2 步氧化反应的最佳工艺条件为:  $n(\text{双氧水}) : n(\text{酰胺}) = 1.05 : 1$ , 反应温度 80 °C, 反应时间 3 h, 催化剂用量为总质量的 0.5%, 收率 99.4%。结果发现, 肉豆蔻酰胺丙基氧化胺和棕榈酰胺丙基氧化胺在酸性体系下有明显的增稠作用。

**关键词:** 酰胺丙基二甲基氧化胺; 合成; 酸性体系; 增稠

**中图分类号:** TQ423.3

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1006-7264(2012)05-0028-04

脂肪酰胺丙基氧化胺是一种多功能两性表面活性剂<sup>[1]</sup>, 易溶于水和极性有机溶剂, 水溶液在酸性条件下呈阳离子特性, 在碱性条件下呈非离子特性<sup>[2-3]</sup>。它具有良好的增稠、抗静电、柔软、增泡、稳泡和去污性能, 可有效降低洗涤剂中阴离子表面活性剂的刺激性, 并显著提高产品的综合洗涤能力; 且其刺激性低, 对皮肤和头发非常温和, 是一种性能温和的表面活性剂<sup>[4]</sup>; 另外, 它还具有杀菌和钙皂分散等特点<sup>[4-5]</sup>, 与烷基氧化胺相比, 具有更加优良的生物降解性。因此, 国外氧化胺的制备及应用研究起步较早, 发展也十分迅速。国内从 20 世纪 90 年代开始有氧化胺类化合物的合成和性能研究报道, 但其研究重点多以烷基二甲基氧化胺为主。

近年来, 家用酸性硬表面清洗剂的发展异常活跃, 并形成了高度细分的消费市场, 普通氧化胺在中性体系的应用已经有研究报道, 但其在酸性体系中的增稠作用的研究鲜有报道<sup>[7]</sup>。作者对脂肪酰胺丙基氧化胺合成工艺进行了优化, 并对其在酸性体系中的增稠作用进行了研究, 以期对酸性硬表面清洗剂的开发和研制提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

月桂酸 (99.5%), 椰子油酸 (99.5%), 肉豆蔻酸 (99%) 和十六酸 (99%), (购于益海东莞油化工

业有限公司); N, N-二甲基丙二胺 (99.5%), (购于江苏飞翔化工股份有限公司); 双氧水 (27.5%, 化学纯); 复合催化剂 A (自制); 盐酸 (36%~38%, 化学纯); ZNHW-II 智能恒温电热套, (巩义市予华仪器有限责任公司); DV-II +Pro 旋转黏度计, (美国博力飞)。

### 1.2 脂肪酰胺丙基二甲基叔胺的合成及转化率的测定

#### 1.2.1 脂肪酰胺丙基二甲基叔胺的合成

将月桂酸投入装有分水器、回流冷凝管、温度计和机械搅拌的三口烧瓶中, 通氮气并升温至一定温度, 将计算好的 N, N-二甲基丙二胺在 2 h 内滴加至反应系统中, 滴加完毕后在此温度下常压蒸馏脱水反应数小时, 然后减压蒸馏 0.5 h~1 h, 将水和过量的丙二胺抽出, 降温, 得到产品<sup>[8-9]</sup>。其他碳链酰胺丙基二甲基叔胺合成方法同上。

#### 1.2.2 脂肪酰胺丙基二甲基叔胺转化率的测定

精确称取样品 10 g (记为 M, 准确至 0.01 g) 于 150 mL 烧杯中, 加入 50 mL 水和 50 mL 无水乙醇搅拌溶解, 加入溴酚蓝指示剂, 再加入盐酸直至指示剂变为黄色, 过量 1 mL 盐酸, 把烧杯内溶液转移到 250 mL 分液漏斗中, 用 50 mL 石油醚进行萃取, 静止分层 (如果分层效果不理想, 则加入少量氯化钾萃取 3 次), 用 30 mL 50% 的乙醇水溶液冲洗萃取物, 冲洗 3 次后将萃取物转移至 250 mL 锥形瓶中, 蒸馏

至剩下约 5 mL 石油醚后, 加入 50 mL 热的中性乙醇, 然后用酚酞作指示剂, 用 0.1 mol/L NaOH 标准溶液滴定至溶液呈粉红色, 并保持 30s 不褪色为终点, 记录下所耗用 NaOH 标准溶液的体积 (V)。

转化率计算式为:

$$\text{转化率} = \left( 1 - \frac{V \times C \times 200}{M \times 10} \times 100 \right) \times 100\%$$

式中:

V — 滴定耗用 NaOH 标准溶液的体积, mL;

C — NaOH 标准溶液的浓度, mol/L;

M — 试样的质量, g;

200 — 月桂酸的摩尔质量, g/mol。

### 1.3 脂肪酰胺丙基氧化胺的合成及转化率的测定

#### 1.3.1 脂肪酰胺丙基氧化胺的合成

将月桂酰胺丙基二甲基叔胺加入到三口烧瓶中, 并加入一定的去离子水 (按 30% 活性物计算加水) 和催化剂, 升至 60 °C, 然后将一定量的 27.5% 含量的双氧水在 1 h 内滴加至反应体系中, 加完后升温至设定温度, 反应一段时间, 冷却后得到成品<sup>[10]</sup>。

其他碳链酰胺丙基氧化胺合成方法同上。

#### 1.3.2 脂肪酰胺丙基氧化胺活性物的检测

脂肪酰胺丙基氧化胺活性物的测定采用国标 GB/T 5174—2004, 并与理论活性物对比, 计算收率。

### 1.4 脂肪酰胺丙基氧化胺在酸性体系下的增稠性能测定

取一定量的脂肪酰胺丙基氧化胺, 溶于 6% 的盐酸溶液中, 配制成一定浓度的氧化胺酸性溶液, 测定其在 25 °C 下的黏度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 脂肪酰胺丙基二甲基叔胺合成正交试验

通过对国内外文献资料的分析, 发现反应温度, 反应配比和反应时间对脂肪酰胺丙基二甲基叔胺的合成影响最显著。采用正交试验设计法, 以确定最佳的工艺条件。正交试验的因子和水平见表 1。

表 1 正交因素水平表

Tab. 1 Factors and levels of orthogonal test

因子	1	2	3
A: 反应温度 / °C	140	160	180
B: 反应配比	1.05	1.15	1.25
C: 反应时间 / h	6	8	10

按表 1 的考察因素进行正交试验, 结果见表 2。

表 2 正交试验结果与分析

Tab. 2 Results and analysis of orthogonal test

实验号	因子			得率 / %
	A	B	C	
1	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	90.5
2	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	91.8
3	A <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	92.4
4	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	96.3
5	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	99.2
6	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	99.4
7	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	96.7
8	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	97.2
9	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	98.3
I	274.7	283.5	287.1	
II	294.9	288.2	286.4	
III	292.2	290.1	288.3	
K <sub>1</sub>	91.6	94.5	95.7	
K <sub>2</sub>	98.3	96.1	95.5	
K <sub>3</sub>	97.4	96.7	96.1	
R	6.7	2.2	0.6	

由表 2 可知, 反应温度对反应得率的影响最大, 其次是反应配比, 反应时间的影响最小。

从表 1 和表 2 中还可以看出, 在 140 °C 时, 收率最低, 这是因为温度太低, 脱水速度太慢, 导致部分 N, N-二甲基丙二胺没有参与反应。在 160 °C 时, 收率最高。再升高温度至 180 °C 时, 收率反而有所降低, 可能是温度太高, 导致 N, N-二甲基丙二胺来不及反应即被高温蒸馏出来。另外, 温度太高会导致产品色泽偏黄, 所以, 反应温度定在 160 °C。同时, 从表 1 和表 2 中还可看出, 随着反应配比的增加, 反应收率也会增高。总之, 脂肪酰胺丙基二甲基叔胺合成的优化组合为 A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>C<sub>3</sub>。

### 2.2 脂肪酰胺丙基氧化胺合成正交试验

影响脂肪酰胺丙基氧化胺转化率的主要因素有催化剂的用量、反应温度、反应配比和反应时间。采用正交实验法设计 3 水平 4 因素 L<sub>9</sub> (3<sup>4</sup>) 正交表, 如表 3 所示。

按照正交实验设定的实验条件, 进行了 9 个实验, 具体实验结果如表 4 所示。

根据各因素中 K<sub>1</sub>, K<sub>2</sub>, K<sub>3</sub> 值的变化趋势可知, 随着催化剂用量增加, 温度升高, 时间延长, 反应的

表 3 正交因素水平表

Tab. 3 Factors and levels of orthogonal test

因子	1	2	3
A: 反应温度	60	70	80
B: 催化剂用量 / %	0	0.25	0.5
C: 双氧水 : 叔胺	1.05	1.10	1.15
D: 反应时间 / h	3	4	5

表 4 正交试验结果与分析

Tab. 4 Results and analysis of orthogonal test

实验号	因子				得率 / %
	A	B	C	D	
1	A <sub>1</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>1</sub>	92.0
2	A <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>	94.6
3	A <sub>1</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>3</sub>	97.7
4	A <sub>2</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>3</sub>	93.1
5	A <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>1</sub>	95.7
6	A <sub>2</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>2</sub>	99.1
7	A <sub>3</sub>	B <sub>1</sub>	C <sub>3</sub>	D <sub>2</sub>	93.8
8	A <sub>3</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>1</sub>	D <sub>3</sub>	96.8
9	A <sub>3</sub>	B <sub>3</sub>	C <sub>2</sub>	D <sub>1</sub>	99.4
I	284.3	278.9	287.9	287.1	
II	287.9	287.1	287.1	287.5	
III	290	296.2	287.2	287.6	
K <sub>1</sub>	94.8	93.0	96.0	95.7	
K <sub>2</sub>	96.0	95.7	95.7	95.8	
K <sub>3</sub>	96.7	98.7	95.7	95.9	
R	1.9	5.7	0.3	0.2	

转化率越高。

根据极差数 R 的大小, 可以判断各因素对试验结果影响的大小。可以看出, 在实验设定的条件下, 最主要的影响因素是催化剂的用量, 其次是反应温度, 而反应配比和反应时间影响则比较小。另外, 在试验条件范围内, 反应时间和反应比对反应收率影响较小, 从缩短工艺和节约资源方面考虑, 反应时间可以选定为 3 h, 反应配比可以选定为 1.05。总之, 脂肪酰胺丙基氧化胺的最佳合成条件为 A<sub>3</sub>B<sub>3</sub>C<sub>1</sub>D<sub>1</sub>。

### 2.3 脂肪酰胺丙基氧化胺在酸性体系下的增稠作用<sup>[14]</sup>

按上述合成方法, 分别以月桂酸、椰子油酸、肉豆蔻酸和棕榈酸为原料合成了各种不同碳链长度的氧

化胺: 月桂酰胺丙基氧化胺 (CAO-1)、椰子油酰胺丙基氧化胺 (CAO-2)、肉豆蔻酰胺丙基氧化胺 (CAO-3) 和棕榈酰胺丙基氧化胺 (CAO-4)。将上述 CAO 按一定比例溶解在 6% 盐酸溶液中, 测定其在 25 °C 下的黏度, 其黏度变化见图 1。

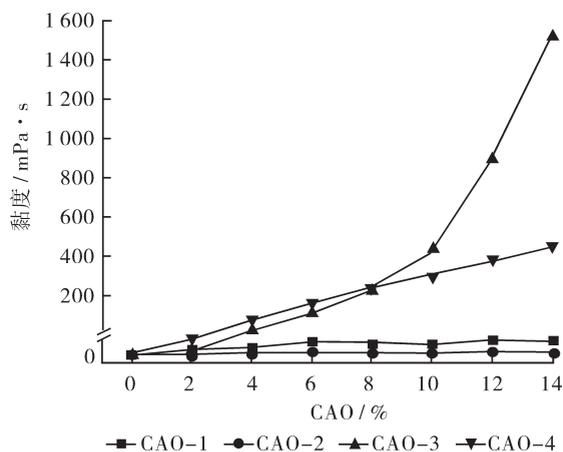


图 1 CAO 在酸性体系下的增稠作用

Fig.1 Thickening effect of CAO under acidic conditions

从图 1 中可以看出, 在无其他表面活性剂的情况下, 月桂酰胺丙基氧化胺和椰子油酰胺丙基氧化胺在酸性体系下没有增稠作用, 肉豆蔻酰胺丙基氧化胺和棕榈酰胺丙基氧化胺则有较为明显的增稠作用。当用量小于 8% 时, 棕榈酰胺丙基氧化胺增稠效果好于肉豆蔻酰胺丙基氧化胺; 当用量大于 8% 时, 肉豆蔻酰胺丙基氧化胺增稠效果好于棕榈酰胺丙基氧化胺。

### 3 结论

1) 采用两步法合成了脂肪酰胺丙基氧化胺, 酰胺化反应优化的工艺条件为:  $n$  (N, N-二甲基丙二胺) :  $n$  (脂肪酸) = 1.25 : 1, 反应温度为 160 °C, 反应时间 10 h, 反应收率 99% 以上。氧化反应优化的工艺条件为:  $n$  (双氧水) :  $n$  (酰胺) = 1.05 : 1, 反应温度 80 °C, 反应时间 3 h, 催化剂用量为 0.5%, 反应收率可达 99.4% 以上。

2) 在无其他表面活性剂的情况下, 肉豆蔻酰胺丙基氧化胺和棕榈酰胺丙基氧化胺在酸性体系下具有较为明显的增稠作用。

#### 参考文献:

- [1] 方云. 两性表面活性剂 [M]. 北京, 中国轻工业出版社, 2001: 2-6.
- [2] Raymond. 两性表面活性剂的结构功能研究 [J]. 日用化学工业译丛, 1991, 14 (3): 13-17.
- [3] 刘书秀. 氧化胺的制备、性质及应用 [J]. 河北化工, 2004, 27

- (4): 21-22.
- [4] 李和平. 十二烷基二甲基氧化胺的合成及应用研究 [J]. 精细石油化工, 1995, 16 (5): 35-37.
- [5] 郑永康. 氧化胺的合成及应用 [J]. 浙江化工, 1996, 24 (2): 45-47.
- [6] Garcia MT, Campos E, Ribosa I. Biodegradability and ecotoxicity of amine oxide based surfactants [J]. Chemosphere, 2007, 69 (10): 1574-1578.
- [7] 李继亮. 弱酸性黏稠液体厕所清洗剂的研制 [J]. 精细石油化工进展, 2001, 15 (4): 1-4.
- [8] 蒋流波. 羟磺甜菜碱的研制 [J]. 上海化工, 2000, 29 (6): 20-22.
- [9] 李姝, 许虎君. 系列酰胺型阳离子表面活性剂的合成与性能 [J]. 精细石油化工, 2008, 25(6): 27-30.
- [10] 方云, 夏咏梅. 脂肪酰胺丙基二甲基氧化胺的合成及性能 [J]. 日用化学工业, 1996, 26(1): 4-7.
- [11] 方灵丹, 夏雄燕. 脂肪酰胺丙基氧化胺的性能及应用研究 [J]. 日用化学品科学, 2010, 33(5): 22-24.

## Synthesis of fatty amidopropyl dimethyl amine oxide and the thickening effect under acidic conditions

LIU Qing-gang<sup>1</sup>, LIU Ji-ling<sup>2</sup>, HUANG Qi-ran<sup>3</sup>

(1. Guangzhou Liby Enterprise Group Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510170, China; 2. Guangzhou Flower's Song Fine Chemical Co., Ltd., Guangzhou, Guangdong 510555, China; 3. Guangdong Research Institute of Petrochemical Industry, Guangzhou, Guangdong 510665, China)

**Abstract:** A series of fatty amidopropyl dimethyl amine oxides were prepared through a two-step method in this paper. The technological conditions were optimized and the thickening effects were studied. The optimum experiment conditions of the amidation, which were obtained from the orthogonal test, were N, N-dimethyl propanediamine/fatty acid molar ratio of 1.25 : 1, with reaction time of 10 h and temperature of 160 °C. The product yield was higher than 99 %. The optimum conditions of the oxidation in a four-factor and three-level test were the hydrogen peroxide/fatty acid amide molar ratio of 1.05 : 1, with 0.5% catalyst, reaction time of 3 h and temperature of 80 °C; the product yield to 99.4%. The testing result demonstrated that both the myristic amidopropyl dimethyl amine oxide and the palmitic amidopropyl dimethyl amine oxide showed significant thickening effect under acidic conditions.

**Key words:** amidopropyl dimethyl amine oxide; synthesis; acidic system; thickening

(上接第 13 页) Wipes 已经成为了最畅销的产品。据 Symphony IRI 称, Reckitt Benckiser 的双效消毒擦拭巾的销售额猛增了 77.64%, 超过 1 000 万美元, 使其成为了 FDMx 销售渠道全效类擦拭巾中排名第 4 的畅销产品。

对生产商而言, 专家们建议在擦拭巾开发中应当采取一个整体方案, 尤其是配伍性至关重要。比如, 香料能否与清洁配料成分配伍, 又能否与无纺布物兼容, 织物的柔软度在添加了配料成分之后有没有影响, 会不会过度延展, 擦拭巾从容器中拉出来时是否有足够的韧度, 在使用时是否有足够的韧劲, 而在冲

洗后能不能生物降解等, 这些都是生产商在开发产品时需要解决的问题。

在未来的几年中, 新用途和新产品应该会有助于推动擦拭巾这个市场的发展。据 Euromonitor 的报道, 美国擦拭巾市场, 包括个人护理擦拭巾、家居护理擦拭巾和地板清洁体系的擦拭巾的销售额预计将增长超过 13%。为了达到 2 位数的增长, 这个行业必须迎合消费者的需求。随着消费者进一步紧缩开支, 无论是在清洁台面的应用上还是用在卸妆上, 生产商要吸引消费者将这些可随时摒弃的无纺布当成是自己日常不可摒弃的物品。

## New opportunity for development of wipe market

WANG Jing, LIU Xiao-xia, ZHENG Jie

(Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

**Abstract:** Many kinds of functional wipes and current situation of wipe market were introduced. It pointed out that the consumers are influenced by multi-functional and convenient product trends. Convenience is still the key driving force for the consumer to buy wipes, and the multi-functional product has become the tide of wipes and the whole household cleaning market. New uses and the innovative product will help to push the development of the wipe market.

**Key words:** wipe; household care; personal care; market