

分类号

密级

硕 士 学 位 论 文

题

目：新型含硫阴离子表面活性剂的合成
物化性能及应用研究

英文并列题目：

Synthesis of New Anionic Surfactant
Containing Sulfur and Studies on Physico-Chemical
and Applied Properties

研 究 生：朱文进 专业：精细化工

研 究 方 向：表面活性剂开发

导 师：周镇江副教授

学位授予日期： 年 月

无锡轻工业学院

地址：无锡市青山湾

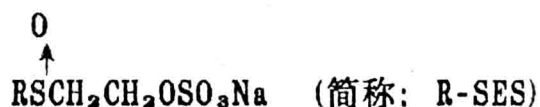
年 月 日

新型含硫阴离子表面活性剂的合成

物化性能及应用研究

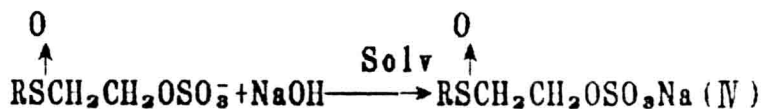
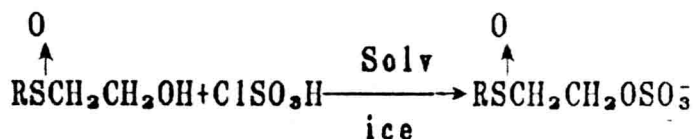
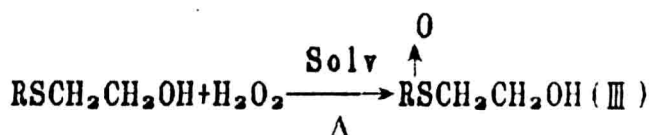
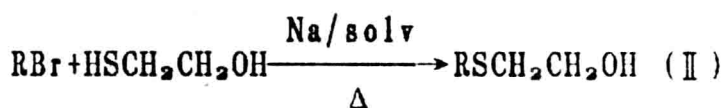
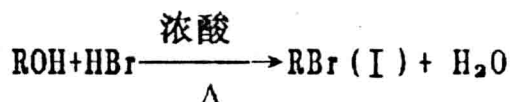
摘 要

本文以高级脂肪醇为起始原料合成一类新型的含硫阴离子表面活性剂：
2—(烷基亚磺酰基)乙基硫酸盐[2-(alkylsulfinyl)ethylsulfates]分子结构如下：



其中 $\text{R} = n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$

合成步骤：



合成工艺作优化研究。

产物(IV)的结构和纯度,通过红外光谱(IR)、核磁共振(^1H NMR)、薄层色谱(TLC)、及元素分析(EA)等方法综合鉴定,结果正确。

无锡轻工业学院研究生论文纸

为了开发利用此类表面活性剂，测定了产品(Ⅳ)的表面张力(γ)、临界胶束浓度(cmc)、克拉夫特点(kp)、泡沫、润湿、乳化及钙皂分散等性能。结果表明，此类表面活性剂物化性能优良。此外，还选育了四种具有代表性的菌种，金黄葡萄球菌、大肠杆菌、黑曲霉菌、啤酒酵母菌，对产品(Ⅳ)进行抑菌性试验，获得产品对各种菌的最小抑制浓度，并与阳离子表面活性剂(1631)、尼泊金甲酯和锌吡啶硫酮(zpt)对照，发现产品的抑菌性能优良。最后对产品进行了应用试验——配制止痒去屑香波。

主题词：含硫阴离子表面活性剂

羟乙基硫醚

亚磺酰基乙基硫酸盐

无锡轻工业学院研究生论文纸

Synthesis of New Anionic Surfactant Containing Sulfur and Studies on Physico-Chemical and Applied Properties

ABSTRACT

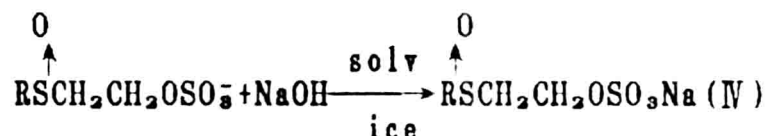
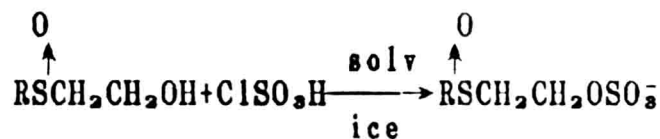
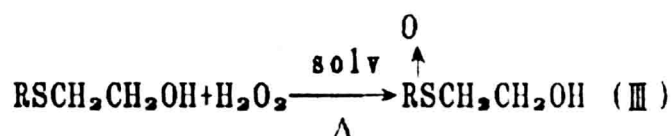
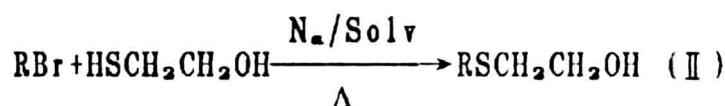
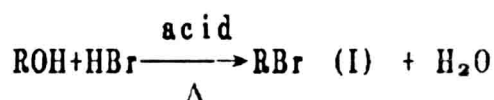
A new type of sulfur containing anionic surfactant was synthesized based on high fatty alcohols. It is called: 2-(alkylsulfinyl)ethyl sulfates. Formulas are as follows:



Where R is $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$, $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}$, $n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}$.

The structure and purity of product (IV) were confirmed by IR, ^1H -NMR, TLC and EA.

The steps of synthesis were as follows:



The physico-chemical properties of aqueous solutions of

无锡轻工业学院研究生论文纸

product(IV) were tested, including surface-tension(γ)、critical micelle concentration(cmc)、Krafft point(Kp) 、 spumescence 、 wettability、 emulsibility and dispersivity. The results shows that the properties of sulfur containing anionic surfactants are excellent.

And then, the antibacterial actions of product(IV) were examined and compared with 1631、nipagin and zpt. These tests results tell us that R-SES had better antibacterial properties than that of the others. At the end, some shampoo compositions were designed by using of product(R-SES).

key word: Anionic Surfactant containing Sulfur
Hydroxyethyl Sulfide
(Alkylsulfinyl) ethyl sulfate

无锡轻工业学院研究生论文纸

新型含硫阴离子表面活性剂的合成

物化性能及应用研究

目 录

摘要

引言

一、实验部分

1-1. 实验原料

1-2. 分析鉴定方法与仪器

1-3. 中间体及产物的合成

1-3-1. 溴代烷的合成与鉴定

1-3-2. 羟乙基硫醚的合成与鉴定

1-3-3. 羟乙基亚砷的合成与鉴定

1-3-4. 含硫阴离子表面活性剂的合成与鉴定

二、产品物化性能的测试与分析

三、产品抑菌性能的测试

四、香波配方的应用试验

五、讨论与优化

5-1. 硫醚合成路线的选择与改进

5-2. 羟乙基亚砷合成工艺的优化与应用

5-3. 含硫阴离子表面活性剂合成工艺及稳定性讨论

六、结论

致谢

参考文献

引言

含硫表面活性剂是一类新型特种表面活性剂。特征是分子中含有-S-、⁺-S-和-S(O)-基团。由于其优良的抑菌效应，最早是以杀菌剂的角色出现的。直至近二、三十年来，人们才对它的合成、性能及应用进行了多方面的研究。业已发现，含硫表面活性剂亦分为阳离子型、阴离子型、两性 & 非离子型，可广泛应用于纺织印染、杀菌杀虫、防锈防蚀、采油、洗涤、化妆品及医药行业中。

含硫阴离子表面活性剂，根据其分子中负离子的不同，一般可分为三类，负离子为羧基(-COO⁻)、负离子为磺酸基(-SO₃⁻)或硫酸酯基(-OSO₃⁻)、负离子为磷酸基(-PO₃⁻)或磷酸酯基(-OP₃⁻)。本文主要是对含硫阴离子表面活性剂——硫酸酯盐的合成、性能及应用进行了研究。含硫阴离子表面活性剂除了具备一般阴离子表面活性剂的共同特性外，还具有优良的钙皂分散性^[1]、生物降解性^[2, 3]、水溶性及对皮肤微弱的刺激性和抑菌性等特点，具有广阔的发展前景。

一、优良的钙皂分散性^[4, 5, 6]

随着合成洗涤剂的迅速发展，钙皂分散力已成为当今评价洗涤剂优劣的重要标准之一。因为在我国硬水分布区域较广，水质平均硬度一般在100-300ppmCaCO₃之间。而肥皂作为一种古老的洗涤剂虽在软水中具有优良的去污、润湿及泡沫性能，但在硬水中易形成难溶金属皂，使去污力下降、白色织物泛黄、头发发涩发粘等，故限制了其运用范围。由此可见作为合成洗涤剂的钙皂分散性能是至关重要的。

含硫阴离子表面活性剂由于其结构的特点(含有-S(O)-)，故对硬性离子不敏感(Ca²⁺, Mg²⁺)，难以形成不溶水的金属盐而沉积到被洗织物上，其钙皂分散指数仅是常用阴离子表面活性剂LAS的五分之一，具有优良的钙皂分散性能，可作为钙皂分散剂运用于高级肥皂的配方中，以改进肥皂的抗硬水性能。

无锡轻工业学院研究生论文纸

二、低刺激性与抑菌性兼备^[7]

当今化妆品的总趋势是：向天然、柔和、无刺激性及药用多功能方向发展。例如：目前市场上的止痒去屑香波，作为止痒去屑剂的物质多为硫化硒、硫化镉、锌吡啶硫酮(zpt)等，这类物质在使用不当时易产生不愉快的气味或使香波变色分层，且副作用较大。另外，一些有机杀菌剂由于其水溶性、分散性较差，当配方体系长期保存时易分离析出，影响产品质量。由此，开发一类温和的兼洗涤杀菌双重性于一体的表面活性剂是今后民用表面活性剂发展的一个方向。本文开发的含硫阴离子表面活性剂，因其分子中独特的亚磺酰基的存在，减轻了对皮肤的刺激性，同时又具有良好的洗涤抑菌作用，为目前疗效型化妆品的研制提供了一个新方向。

三、良好的配伍性^[8]

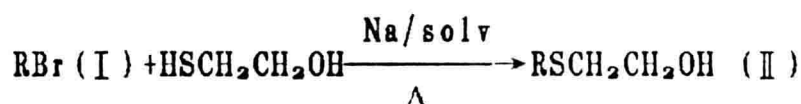
含硫阴离子表面活性剂与其他类型的表面活性剂均能较好的复配，且具有一定的协同作用。不仅使其本身性能得到改善，而且可以提高整个产品的性能，例如：起泡力、泡沫稳定性及乳化性等。尤其在无洗涤助剂或仅含有微量螯合助剂的洗涤配方中，由于其优良的钙皂分散力及洗涤复配性能而具有特殊的作用。同时也为解决因富磷富氮的洗涤活性物和助剂所造成的水域过营养化的环境污染问题提供了一个新的尝试和研究方法。

综上，含硫阴离子表面活性剂具有独特的性能与优点，且其合成方法也较简单，因此许多国家均对其进行了研究，尤以美国、日本见长。但仍以含硫阳离子表面活性剂为主^[9]，对于含硫阴离子表面活性剂则研究报道的很少。国内在此领域更是空白，未见报道。为此，开发含硫阴离子表面活性剂及其应用研究，有其现实意义。

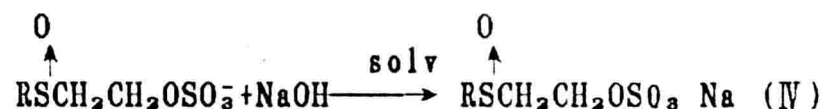
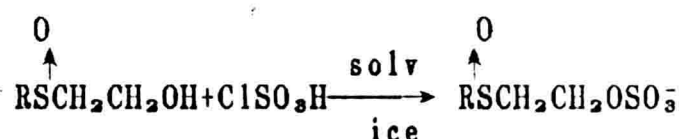
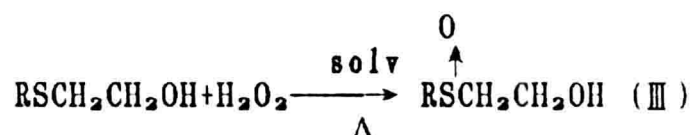
含硫阴离子表面活性剂的合成方法因硫醚的合成方法不同而不同^[9]。国内外关于硫醚的制备方法有诸多文献和报道^[10-12]，但均或多或少地存在着一系列的问题，如：有的反应条件苛刻，有的反应时间较长，反应过程较难控制，有的则反应路径复杂、副产物较多等。本文在文献资料的基础上，采用了一条反应条件温和、操作又较简便、工艺路线短且副产物

无锡轻工业学院研究生论文纸

少的合成方法，其反应步骤如下：



将上述羟乙基硫醚再进一步氧化、硫酸化、中和即可得终产物——含硫阴离子表面活性剂(R-SES)。反应如下：



合成产品(IV)的结构和纯度经红外光谱(IR)、核磁共振(^1H NMR)、元素分析(EA)和薄层色谱(TLC)等方法检测，结果正确。同时对产品进行了下列性能的考察：表面张力(γ)、临界胶束浓度(CMC)、克拉克特点(Kp)、起泡力、润湿力、钙皂分散力、乳化性能等，结论表明：该产物具有优良的物化性能。最后，本文以十六烷基三甲基氯化胺(1631)，尼泊金甲酯及锌吡啶硫酮(zpt)为对照，选用具有代表性的试验用菌：金黄葡萄球菌、大肠杆菌、黑曲霉菌、啤酒酵母菌，测定了产品的抑菌性能。在此基础上，又进行了香波的配方应用试验，结果表明：含硫阴离子表面活性剂具有优异的止痒去屑功效。为进一步开发利用含硫阴离子表面活性剂创造了条件。

无锡轻工业学院研究生论文纸

一、实验部分

1-1. 实验原料

1-1-1. 化学试剂

1. 十二醇 C. P.

进口分装 上海化学试剂采购供应站分装厂

2. 十四醇 C. P.

进口分装 上海化学试剂采购供应站分装厂

3. 十六醇 C. P.

西德进口分装 (95%)

4. 十八醇 C. P.

国产分装 无锡市医药采购供应站

5. 氢溴酸 C. P. 上海化学试剂一厂

6. 硫脲 A. R. 北京化工厂

7. 氢氧化钠 A. R. 宜兴市第二化学试剂厂

8. 无水硫酸钠 A. R. 宜兴市化学试剂厂

9. 无水碳酸钠 C. P. 分水化工厂

10. 硅胶H (薄层层析用) 青岛海洋化工厂

11. 氯乙醇 C. P. 上海南翔勤耕化工厂

12. 巯基乙醇 C. P. 上海试剂四厂

13. 四丁基溴化铵 C. P. 北京兴福精细化学研究所

14. 金属钠 C. P.

上海化学试剂采购供应站-上海少云中学校办厂

15. H_2O_2 A. R. 天津市东方化工厂

16. 溴 A. R. 上海化学试剂一厂

17. 氯磺酸 C. P. 上海亭新化工厂

18. 五氧化二磷 C. P. 上海联合化工厂

无锡轻工业学院研究生论文纸

19. 三乙醇胺 A. R. 洪声化工厂

20. 实验中所用的溶剂均为分析纯

1-1-2 生化试剂与菌种

1. 牛肉膏 B. R. 成都市华西生化制品厂

2. NaCl A. R. 南通市化学试剂厂

3. 蛋白胨 B. R.

上海化学试剂采购供应站经销

4. 琼脂 B. R.

日本进口分装 上海化学试剂采购供应站分装厂

5. 葡萄糖 C. P. 上海曹扬第二试剂厂

6. 金黄葡萄球菌、大肠杆菌由本院食品工程系提供

黑曲霉菌、啤酒酵母菌由本院发酵工程系提供

1-2 分析鉴定方法与仪器

1. 红外光谱 (IR)

SHIMADZU IR-440 本院中央研究所

2. 核磁共振 (^1H NMR及 ^{13}C NMR)

FX-90Q 本院中央研究所

3. 质谱 (MS)

FINNIGAN 4610 本院中央研究所

4. 元素分析 (EA)

C. H. O燃烧法 地质矿产部石油地质中心实验室

5. 折光率 阿贝折光仪 zw 上海光学仪器厂

6. 熔点 WL-1型显微熔点测试仪

厦门教学仪器厂

7. 薄层色谱

8. 表面张力 (γ) 及临界胶束浓度 (cmc) 滴体积法

9. 泡沫性 罗氏泡沫仪

无锡轻工业学院研究生论文纸

10. 乳化性

11. 润湿性 帆布沉降法

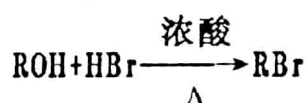
12. 最小抑菌浓度 (MIC) 稀释法

13. 钙皂分散力 (LSDP%)

14. 粘度计 NDJ-1 上海天平仪器厂

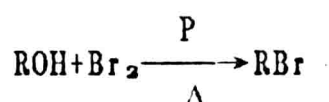
1-3 中间体及产物的合成

1-3-1 溴代烷的合成与鉴定^[13]



于园底烧瓶中加入定量正十二醇，搅拌滴加浓酸，继续搅拌1h后，加入饱和氢溴酸，反应温度提高到80-100℃，并保温反应3至5小时，降温结束反应，分去酸层。油层用碱液洗、水洗至中性止。粗产品用无水氯化钙干燥过夜，滤去氯化钙除去乙醚，然后减压蒸出溴代烷，为无色液体。得率为85.4-90.8%，折光率:1.4573

溴代十四烷的合成方法同上，溴代十六烷、溴代十八烷的合成亦可同上，但产率不很高，可改用下法合成：



在园底烧瓶中加入定量十六醇，加热融化后投入赤磷，边搅拌边滴加一定量的溴，约1h滴加完毕。继续反应2h，冷却至50℃时加入食盐水洗涤，再水洗至中性，减压蒸馏，产品得率84.1~87.0%

产品 $\text{n-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$ 的结构与纯度鉴定^[14, 15]

红外光谱参见附录1与附录2标准图谱，两者一致

2800-3000 cm^{-1}	$\gamma_{\alpha-\text{H}}$
1380-1480 cm^{-1}	$\delta_{\alpha-\text{H}}$
720 cm^{-1}	$-(\text{CH}_2)_n \quad n \geq 4$
650 cm^{-1}	$\gamma_{\alpha-\text{Br}}$

无锡轻工业学院研究生论文纸

溴代十四烷图谱与标准图谱参见附录图3、图4

溴代十六烷图谱与标准图谱参见附录图5、图6

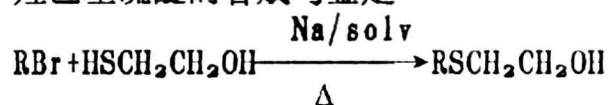
溴代十八烷图谱与标准图谱参见附录图7、图8

上述各图均与标准图谱一致，证明产品结构正确。

表1 溴代烷得率、沸点及折光率

原料	产品	得率%	沸点(B. P.)	折光率
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$	85.4-90.8	138-140°C/10mmHg	$n_D^{25} = 1.4573$
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{OH}$	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{Br}$	82.3-86.8	179-181°C/20mmHg	$n_D^{20} = 1.4561$
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$	84.1-87.0	188-190°C/10mmHg	$n_D^{20} = 1.4590$
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{OH}$	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{Br}$	80.5-83.7	209-210°C/10mmHg	$n_D^{20} = 1.4600$

1-3-2 羟乙基硫醚的合成与鉴定^[16-18]



将金属钠溶于溶剂中，待完全溶解后，再将定量的巯基乙醇加入，搅拌，并将上述混合溶液滴加到溴代烷中，滴加完毕后继续反应1.5h，定性分析至无硫醇存在为止。产物以乙醚提取，乙醚层用水洗三次，分离。再以无水硫酸钠干燥过夜，滤去 Na_2SO_4 ，蒸去乙醚。残余物减压蒸馏得羟乙基硫醚，B.P 177°C / 2.5mmHg，产率 86.0-88.4%

注：一般情况下，蒸去乙醚溶剂得产品，纯品以异丙醇重结晶即可。

产品的结构经IR、 ^1H NMR和质谱鉴定，参见附录图9-16

红外图谱的解析与标准图谱完全一致

3050-3600	cm^{-1}	$\gamma\text{-OH}$	宽峰
2800-2900	cm^{-1}	$\gamma\text{-CH}_3$	$\gamma\text{-CH}_2\text{-}$
1460	cm^{-1}	$\delta\text{-CH}_2\text{-}$	
1380	cm^{-1}	$\delta\text{-CH}_3$	

无锡轻工业学院研究生论文纸

1010-1050 cm^{-1} $\delta \text{C-O}$

720 cm^{-1} $-(\text{CH}_2)_n, n \geq 4$

核磁共振图解析与标准图谱完全一致 见表2

$\text{CH}_3 \text{ CH}_2 (\text{CH}_2)_8 \text{CH}_2 \text{S CH}_2 \text{CH}_2 \text{OH}$

a b b d e f c

表2 十二烷基羟乙基硫醚的 ^1H NMR解析

信号峰	化学位移 (ppm)	对应结构
a	0.90	$-\text{CH}_3$
b	1.24	$-(\text{CH}_2)_{10}$
c	2.05	$-\text{OH}$
d	2.50	$-\text{CH}_2-$
e	2.80	$-\text{CH}_2-$
f	3.80	$-\text{CH}_2-$
g	7.20	CHCl_3 (溶剂)

质谱解析 (MS): $M^+ = 246.0$

薄层色谱 (TLC): $R_f = 0.85$

展开剂: 苯:石油醚=1:4

其他羟乙基硫醚的合成同十二烷基羟乙基硫醚, 得率、沸点及 R_f 值见表3

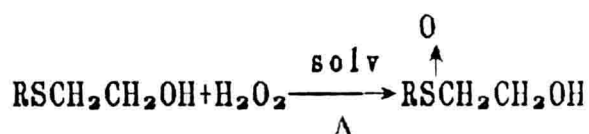
表3 羟乙基硫醚得率、沸点及 R_f 值

原料	产品	得率%	B. P ($^{\circ}\text{C}/\text{mmHg}$)	R_f
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{Br}$	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	86.0-88.4	175-177/2.5	0.85
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{Br}$	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	82.3-85.8	176-179/1.0	0.81
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{Br}$	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	78.1-81.2	189-194/1.0	0.79
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{Br}$	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	78.0-80.6	58 $^{\circ}\text{C}$ (熔点)	0.78

无锡轻工业学院研究生论文纸

十四烷基羟乙基硫醚、十六烷基羟乙基硫醚和十八烷基羟乙基硫醚的合成方法同十二烷基羟乙基硫醚，结构均经IR、TLC鉴定，并与十二烷基羟乙基硫醚图谱对照，极为相似，证明产品结构正确。

1-3-3 羟乙基亚砷的合成与鉴定 [19-23]



于园底烧瓶中加入定量十二烷基羟乙基硫醚和一定量的丙酮，60℃水浴加热，搅拌状态下滴入过氧化氢，继续反应2h后结束。将溶液蒸发浓缩到原体积的1/4 (40℃水浴旋转蒸发)，冷却结晶，产品抽滤，并以溶剂洗涤。产品为白色晶体，自然干燥，得率85.7-87.8%，熔点71-72℃。

产品的结构与纯度经红外、核磁共振 (^1H NMR ^{13}C NMR) 及薄层色谱鉴定，结果正确。各图谱解析如下：

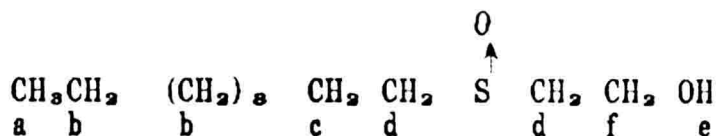
红外光谱

参见附录 17 附录18

3200-3500	cm^{-1}	$\gamma\text{-OH}$	
2850-2980	cm^{-1}	$\gamma\text{-CH}_3$	$\gamma\text{-CH}_2\text{-}$
1470	cm^{-1}	$\delta\text{-CH}_2\text{-}$	
1390	cm^{-1}	$\delta\text{-CH}_3$	
960-1090	cm^{-1}	$\gamma\text{-S-O}$	$\gamma\text{-O-O}$
720	cm^{-1}	$(\text{-CH}_2\text{-})_n$	$n \geq 4$

产品的IR图谱与Sadtlar标准图谱对照，完全一致，证明结构正确。

核磁共振图谱 (^1H NMR) 参见附录 19 附录20



无锡轻工业学院研究生论文纸

核磁共振 (^1H NMR和 ^{13}C NMR) 图谱均与Sadtlar标准光谱一致, 证明结构正确。

薄层色谱 (TLC) : $R_f=0.73$

展开剂: 氯仿: 丙酮: 乙醇=3: 2: 1

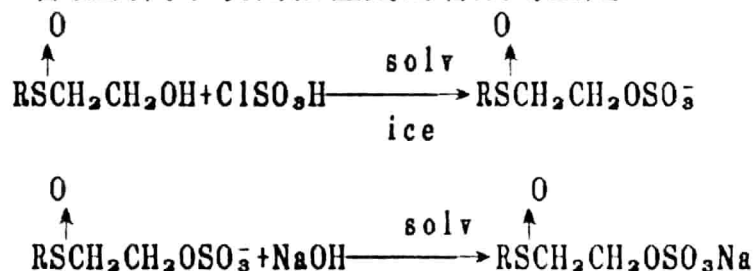
其他羟乙基亚砷的合成同十二烷基羟乙基亚砷, 合成产品得率、 R_f 值及熔点见表6

表6 羟乙基亚砷得率、熔点及 R_f 值

原料	产品	得率%	熔点M.P(°C)	R_f
$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	85.7-87.8	71.0-72.0	0.73
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	80.1-82.3	77.5-79.0	0.68
$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	85.0-88.2	83.5-84.5	0.66
$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	$n\text{-C}_{18}\text{H}_{37}\text{S(O)CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	88.7-90.1	88.5-90.0	0.66

十四烷基羟乙基亚砷、十六烷基羟乙基亚砷、十八烷基羟乙基亚砷产品的结构均经IR鉴定, 谱图与十二烷基羟乙基亚砷极为相似, 证明其结构正确, 参见附录23-25

1-3-4 含硫阴离子表面活性剂的合成与鉴定 [19, 21, 23, 24]



于冷却状态下将定量氯磺酸滴入一定体积的溶剂中, 在三口烧瓶中加入一定量的十二烷基羟乙基亚砷和溶剂, 在冷却搅拌状态下将氯磺酸溶液滴入, 搅拌反应1h后, 以氢氧化钠溶液中和至 $\text{pH}=7-8$ (中和温度不可超过 40°C), 减压蒸去溶剂, 以95%乙醇提取, 抽滤分盐, 母液冷却结晶, 抽滤得白色晶体, 真空干燥。产率: 70.9-75.8%。以亚甲蓝法测定产品活性物含量为88.5-90.3%。纯品以无水乙醇重结晶两次可得。