

单烷基(醚)柠檬酸酯二钠盐的合成

毛培坤 蔡明其

(无锡轻工大学) (无锡炼油厂)

摘要 介绍了由月桂醇(硬脂醇,月桂醇聚氧乙烯醚($EO=2.7$)),柠檬酸,氢氧化钠合成单烷基(醚)柠檬酸酯二钠盐的方法。讨论了催化剂、温度、时间等因素对酯化反应的影响,并测定了有关产品的物性。

主题词 单链;月桂醇;柠檬酸

中图分类号 TQ663

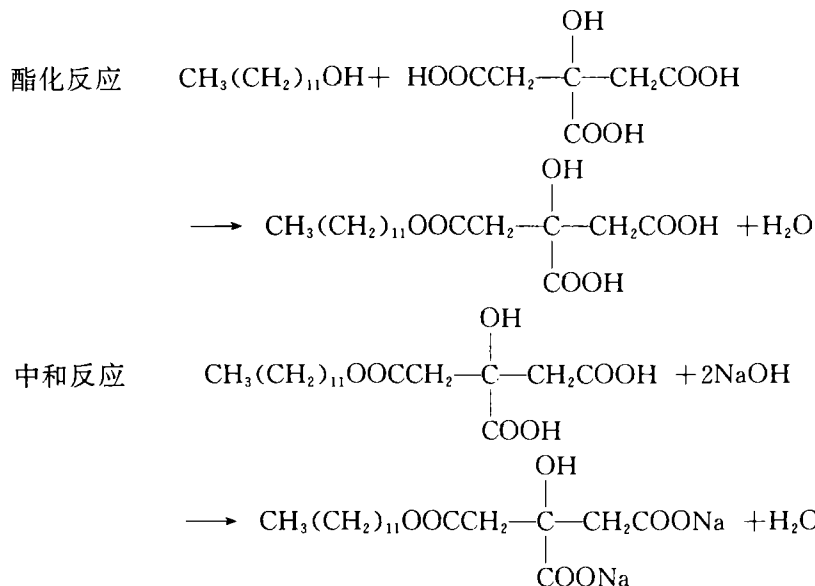
0 前言

柠檬酸是重要的食品添加剂,是化妆品的酸度调节剂、螯合剂。其酯类衍生物是一种用途广泛的精细化工产品。柠檬酸乙酯是一种脱臭剂和增塑剂,洗发香波中的去屑止痒剂^[1],在膏霜中可治疗粉刺。柠檬酸丁酯可提高纺织品的耐压性能,可提高洗涤剂的去污性能,是聚乙烯塑料的增塑剂。单脂肪酸甘油酯的柠檬酸酯是优良的食品乳化剂^[2]。单长链烷基柠檬酸酯不仅是优良的化妆品的乳化剂,而且是皮肤的柔软剂和光滑剂,对于干性、粗糙及受阳光、风砂损害的皮肤有修复作用^[3]。为了寻找适用于化妆品的优良的乳化剂,作者合成了单月桂醇柠檬酸酯二钠盐、单硬脂醇柠檬酸酯二钠盐和月桂醇聚氧乙烯醚($EO=2.7$)($AEO_{2.7}$)柠檬酸酯二钠盐。发现在脂肪醇与柠檬酸的酯化反应中用通常的酸性催化剂(硫酸,对甲苯甲磺酸)不能进行正常的酯化反应,采用作者制备的催化剂R可以制备出化妆品级柠檬酸酯,对酯化反应的反应温度和反应时间也作了相应讨论,并测定了产品的有关物性。经配方应用试验证实,单烷基柠檬酸酯是一种新型化妆品添加剂,不仅可作为无刺激性优良的化妆品乳化剂,而且对皮肤有一定的光滑、治疗和营养作用。在特定的膏霜配方中,单月桂醇柠檬酸酯二钠盐是膏霜珠光剂。

1 试验方法

1.1 反应原理

收稿日期:1994-10-27



1.2 试验材料

月桂醇 工业级,平均分子量为 203.6

硫酸 分析纯

硬脂醇 工业级,平均分子量为 272

对甲苯磺酸 分析纯

月桂醇聚氧乙烯醚(EO=2.7),平均分子量为 322.4

催化剂 R

柠檬酸·一水合物 分析纯

1.3 试验方法

1.3.1 单月桂醇柠檬酸酯的合成 称取一定量的月桂醇,加入装备有搅拌器、温度计和真空冷凝装置的两颈烧瓶中,再加入催化剂,搅拌加热升温至 140℃,然后将柠檬酸分三批逐步加入反应烧瓶中,恒温 140℃搅拌,真空脱水 1h,测定反应物酸价,判断反应进行的程度。

1.3.2 单月桂醇柠檬酸酯二钠盐的合成 根据上述反应物酸价计算碱量,按制成 50%浓度的成品计算水量,将 NaOH 溶于水。加热上述反应物至 60℃,搅拌下将碱液缓慢加入,搅拌 0.5h,得到单月桂醇柠檬酸酯二钠盐。

1.3.3 AEO_{2.7}柠檬酸酯的合成 称取一定量的 AEO_{2.7},加入上述相同的两颈烧瓶中,再加入催化剂,搅拌下加热升温至 120℃,然后将柠檬酸分三批逐步加入反应烧瓶中,恒温 120℃搅拌,真空脱水 0.5h,测定反应物酸价,判断反应进行的程度。

1.3.4 AEO_{2.7}柠檬酸酯二钠盐的合成 参考 1.3.2 单月桂醇柠檬酸酯二钠盐的合成。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的选择

酯化反应的催化剂,一般都选用浓硫酸和对甲苯磺酸。对这两种催化剂与自制催化剂 R 进行考察,结果列于表 1 中。

表 1 结果说明,浓硫酸和对甲苯磺酸催化剂用于月桂醇和柠檬酸的酯化反应,即使有 0.5%抗氧化剂,反应温度达到 120℃,1h 后,酯化反应尚未进行,但反应液已发黑,无法进行正常的酯化反应,催化剂 R 能较好地催化脂肪醇和柠檬酸的酯化反应。

表 1 酯化反应催化剂的影响

催化剂	加入量 (%)	反应时间 (h)	反应温度 (℃)	真空度(残压) (kPa)	结 果
浓硫酸	2.0	1	120	1.33	液相和固相分离呈黑色
	2.0	1	130	1.33	固相不能完全溶解,呈深黑色
对甲苯硫酸	2.0	1	120	1.33	液相和固相分离,呈黑色
	2.0	1	130	1.33	固相不能完全溶解,呈深黑色
催化剂 R	3.0	1	140	1.33	呈均相,微黄色、酸价接近理论值

* 醇酸投料比=1:1(分子量比),添加 0.5%抗氧化剂。

2.2 反应温度的确定

固定月桂醇和柠檬酸的投料比、催化剂 R 用量和反应时间,研究反应温度对酯化反应的影响。

表 2 可知,反应温度选用 130℃ 和 140℃ 反应物酸价都接近理论值。但在 130℃ 温度下酯化产物放置 3d 后,颜色转化为乳白色,酸价降至 228,而 140℃ 温度下酯化产物经长时间放置没有出现上述变化。说明 130℃ 温度下的反应产物不稳定,140℃ 温度下的反应产物更接近 100% 转化率的理论酸价,稳定性好。反应物的红外光谱图如图 1 所示。

表 2 反应温度对酯化反应的影响

反应温度(℃)	色泽	酸价
120	柠檬酸(固相)和月桂醇(液相)分离,并有柠檬酸自聚反应发生	
130	微黄	282.5
140	微黄	294.9
150	深红	263.3

* 100% 转化率条件下,单酯的理论酸价 296.3
* 反应条件:月桂醇:柠檬酸=1:1(分子量比),催化剂 R 加入量 3%,真空度(残压)1.33kPa,反应时间 1h.

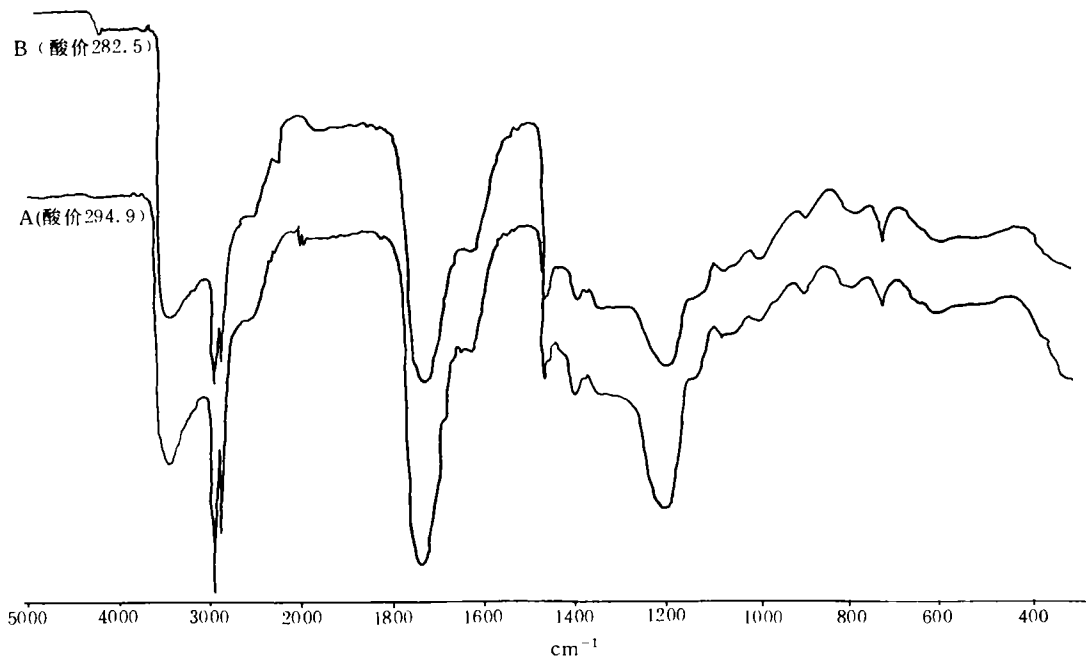


图 1 月桂醇柠檬酸酯的红外光谱图

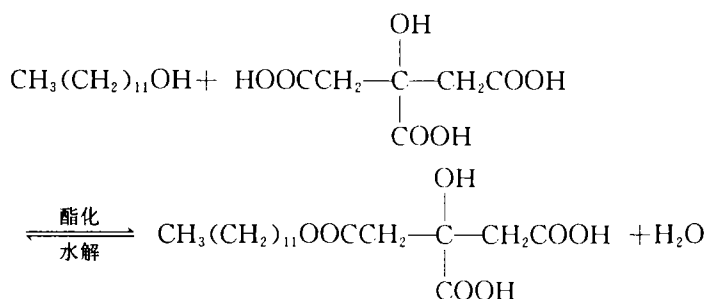
2.3 反应时间的确定

固定月桂醇和柠檬酸的投料比=1:1 (分子量比), 催化剂 R 加入量 3%, 反应温度 140℃, 真空度(残压)1.33kPa, 柠檬酸分三批加入, 研究反应物酸价随反应时间的变化。

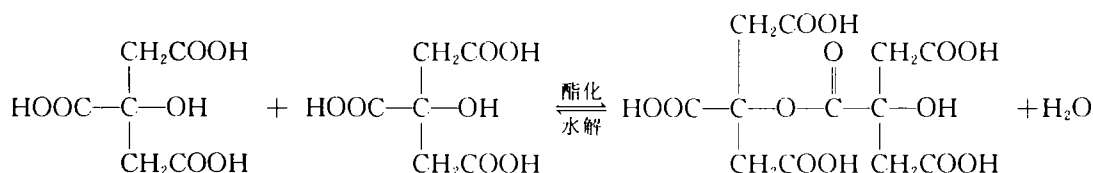
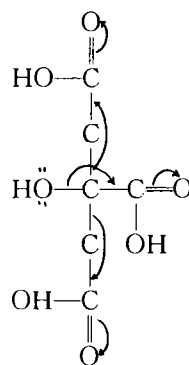
表 3 可知, 随着反应时间的增长, 内容物颜色逐渐加深, 而酸价逐渐增大, 60min 时内容物酸价接近 100% 转化率时的理论值。继续反应, 酸价升高, 说明酯的水解反应加剧。

表 3 反应物酸价随反应时间的变化

反应时间(min)	色泽	酸价
30	乳白色	279
60	微黄	294
75	浅黄	345
120	深黄	356

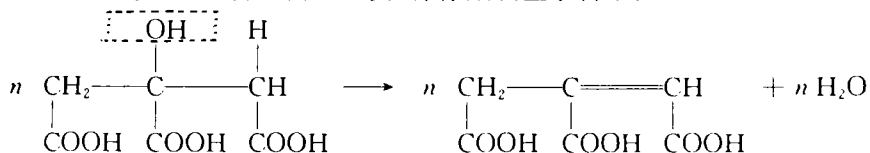


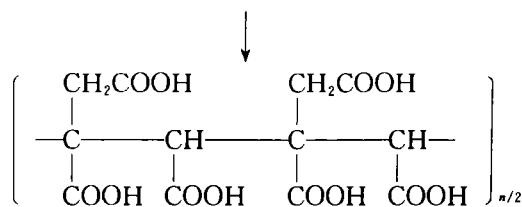
60min 前反应物的酸价低于 100% 转化率时的理论值, 很难用一般理论来解说。根据化学键电子云共轭效应^[4], 柠檬酸具有三个羧基和一个羟基, 三个羧基中的 C=O 双键分别与 C—O, C—C 单键发生 $\sigma-\pi$ 超共轭效应, 由于氧原子的电负性较大, 电子云密度沿共轭体系向氧原子方向转移。使羟基氧原子电子云密度降低, 使柠檬酸分子中羟基在亲核加成反应中活性增加, 与长链脂肪醇的羟基相比, 柠檬酸分子中的羟基更易对羧酸进行亲核加成反应, 因此 60min 前柠檬酸极易发生分子内酯化反应, 这样形成的叔碳原子的酯键, 这种酯键不很稳定而很快水解。



2.4 柠檬酸自聚反应

当反应过程中搅拌不充分, 或者反应进行不顺利而增长反应时间, 可以产生一种特别的粘稠体, 可自反应体系分离出来, 而使剩余物的酸价降低。粘稠体在水中溶解性很好, 粘稠体的酸价高于柠檬酸的理论酸价。由此证实, 柠檬酸发生了自聚反应。





本试验中首先投入脂肪醇,然后分批加入柠檬酸,以防止可能发生的自聚反应。

2.5 单烷基(醚)柠檬酸酯二钠盐的物性

2.5.1 润湿力(HG2-380-80)

试样	润湿力
单月桂醇柠檬酸酯二钠盐	1'16"
单 AEO _{2.7} 柠檬酸酯二钠盐	18"2

2.5.2 表面张力(B₂Y-180 型表面张力仪法)

试样	表面张力(10 ⁻⁵ N/cm)
单月桂醇柠檬酸酯二钠盐	50.3
单 AEO _{2.7} 柠檬酸酯二钠盐	37.2

2.5.3 临界胶束浓度(表面张力法)

试样	CMC(10 ⁻⁵ g/L)
单月桂醇柠檬酸酯二钠盐	2.6
单 AEO _{2.7} 柠檬酸酯二钠盐	7.2

2.5.4 泡沫力(QB511-84)

试样	泡沫高度(mm)	
	立即	5min
单月桂醇柠檬酸酯二钠盐	10.5	4.5
单 AEO _{2.7} 柠檬酸酯二钠盐	25.5	19.5

2.5.5 乳化力(机械油法)^[5]

试样	乳化力
单月桂醇柠檬酸酯二钠盐	44"
单 AEO _{2.7} 柠檬酸酯二钠盐	54"

2.5.6 钙离子络合能力 在一定的 pH 值下,利用离子计测定 Ca²⁺在一定浓度的电位,由钙离子工作曲线(图 2)查出 Ca²⁺浓度,从而可计算出络合的钙离子量。

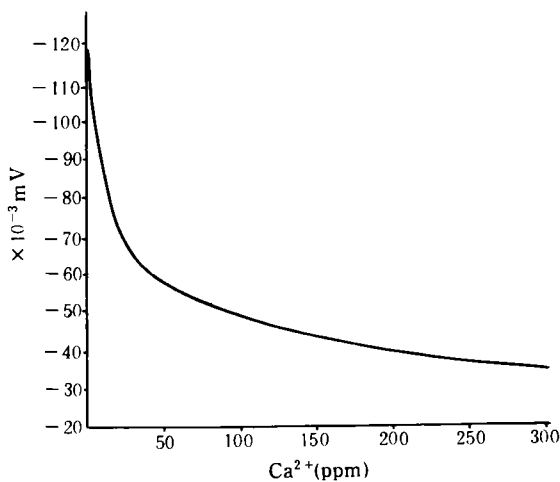


图 2 钙离子工作曲线

测定条件:pH=8

试 样	电位(mv)	Ca ²⁺ (ppmCaCO ₃)
100ml 硬水	-0.048	102
100ml 硬水+2×10 ⁻⁵ g 单月桂醇柠檬酸酯二钠盐	-0.050	96
100ml 硬水+2×10 ⁻⁵ g 单 AEO _{2.7} 柠檬酸酯二钠盐	-0.051	93

试 样	Ca ²⁺ 络合能力(mgCaCO ₃ /g)
单月桂醇柠檬酸酯二钠盐	30
单 AEO _{2.7} 柠檬酸酯二钠盐	45

2.6 配方例

2.6.1 珠光调理护肤霜^[6]

十八醇	10.0 (wt%)	DP-1500 多功能乳化剂 (50%)	2.0
液体石蜡	6.0	对羟基苯甲酸甲酯	0.2
硅油	2.0	对羟基苯甲酸丙酯	0.1
肉豆蔻酸异丙酯	3.0	香精	适量
甘油	6.0	精制水	余量
单月桂醇柠檬酸酯二钠盐 (50%)	8.0		

说明:

- 1) 本配方在配就后 3~4d 后出现珠光。
- 2) DP-1500 多功能乳化剂是特种磷酸酯,其特点是乳化力强,低刺激性,对皮肤有滑爽作用,有提香作用,HLB=14~18。生产单位:中美合资南京荣华化工有限公司(南京高淳)。
- 3) 本配方经 25 人试用后反映,优:15 人,良:8 人,一般:2 人,差:没有。其中 5 人因使用市售化妆品后产生的粉刺很快消失。有 2 人(25 岁左右)面部有严重青春痘,使用本品后症状得到缓解。有 4 人连续使用 2 年,反映良好,没有任何不良情况。

2.6.2 皮肤光亮护肤液

单月桂醇柠檬酸酯二钠盐(50%)	40.0 (wt%)	乙醇	5.0
甘油	10.0	防腐剂,色料,香精	适量
蜂蜡	3.0	精制水	余量

2.6.3 柔软美容洗面剂

单硬脂醇柠檬酸酯二钠盐(50%)	60.0 (wt%)	丙二醇	4.0
椰油酸二乙醇酰胺	6.0	蜂蜜	7.8
水性羊毛脂	3.0	防腐剂,香精	适量
EDTA	0.2	精制水	余量

2.6.4 柔软浴液

单月桂醇柠檬酸酯二钠盐(50%)	40.0 (wt%)	甘油	2.0
DP-1500 多功能乳化剂(50%)	10.0	防腐剂,色料,香精	适量
椰油酸二乙醇酰胺	4.0	精制水	余量
C ₁₂ 烷基二甲基氧化胺(30%)	5.0		

2.6.5 调理洗发香波

单硬脂醇柠檬酸酯二钠盐(50%)	2.0 (wt%)	PEG-6000 双硬脂酸酯	1.0
------------------	-----------	----------------	-----

PCA-200 聚合阳离子调理剂(50%)	2.0	乙二醇双硬脂酸酯	1.0
DP-1500 多功能乳化剂(50%)	2.0	甘油	4.0
C ₁₂ 烷基(EO) ₃ 醚硫酸铵盐(50%)	24.0	防腐剂,色料,香精	适量
C ₁₂ 烷基甜菜碱(30%)	4.0	柠檬酸(调节 pH 至 6.5)	适量
椰油酸二乙醇酰胺	4.0	精制水	余量

说明:

1) PCA-200 聚合阳离子调理剂是带长链烷基的高分子聚合阳离子调理剂。生产单位:中美合资南京荣华化工有限公司(南京高淳)。

2) 本配方经全国 30 多个单位试用,收到回信回电的单位有 16 个。普遍反映用本品洗发后,头发松软,易梳理,富有光泽,对头皮无刺激性,减少脱发和头屑。其中 5 个单位报告本品有一定的乌发作用。有 4 人连续试用 2 年,反映良好。

3 结 论

- 1) 用硫酸、对苯磺酸等催化剂很难合成高品质的单烷基柠檬酸酯。
- 2) 单烷基柠檬酸酯二钠盐是一种新型的高品质的化妆品添加剂,很有推广价值。

参 考 文 献

- 1 日本特许公报. 平 3-25403
- 2 C. A. 90:P176863C
- 3 日用化学工业, 1992,(1)
- 4 黄宪,陈振初. 有机合成化学. 化学工业出版社,1983
- 5 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析. 轻工业出版社,1988
- 6 毛培坤. 新机能化妆品和洗涤剂. 轻工业出版社,1993

Synthesis of Monoalkyl (ether) Citrate Disodium Salt

Mao Peikun Cai Mingqi

(Wuxi University of Light Industry)

Abstract The synthesis method of monoalkyl (ether) citrate disodium salt from lauryl alcohol (stearyl alcohol, lauryl alcohol polyoxyethy lene ether (EO = 2.7)), citric acid, sodium hydrate is described. The influential factors such as catalyst, temperature, time, etc. during the process of the esterification, detemines the physical and chemical properties, cites the formula are discussed.

Subject-words Single strands; Lauric alcohol; Citric acid