

## 3-氯-2-羟丙基三烷基氯化铵阳离子 醚化剂的合成与应用

鲍金龙<sup>1</sup>,郭云增<sup>1</sup>,毛闻宇<sup>1</sup>,赵晓<sup>1</sup>,孙洁<sup>2</sup>,赵强强<sup>1</sup>,沈一峰<sup>1</sup>

(1. 浙江理工大学, a. 生态染整技术教育部工程研究中心; b. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室, 杭州 310018;  
2. 航天通信控股集团股份有限公司 浙江省新型纺织品研发重点实验室, 杭州 310014)

**摘 要:** 3-氯-2-羟丙基三烷基氯化铵(CHPTAC)是一类重要的阳离子改性试剂,在淀粉改性、棉纤维无盐染色等领域应用广泛。以含长烷基链的叔胺为原料,与环氧氯丙烷进行季铵化反应,合成了6种CHPTAC阳离子改性剂并将其应用于棉纤维的阳离子化改性,将为新型阳离子改性剂的开发与应用提供思路。优化的制备CHPTAC的工艺条件为:以水为溶剂,叔胺与环氧氯丙烷的摩尔比为1.0:1.5,温度为30℃,滴加反应时间为10 h,所得6种产物的收率均可达84%以上。实验结果表明:含长链烷基的叔胺盐酸盐与环氧氯丙烷反应时,叔胺较大的空间位阻会降低反应速率,导致收率减少;6种CHPTAC阳离子改性剂具有较好的改性效果,改性棉纤维的Zeta电位均可达到10.5 mV以上,且对酸性染料的饱和吸附量也可达30 mg/g。

**关键词:** 3-氯-2-羟丙基三烷基氯化铵;阳离子化改性;季铵化反应;吸附

**中图分类号:** TS195.644

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2018)09-0539-06

### 0 引 言

3-氯-2-羟丙基三烷基氯化铵(3-Chloro-2-hydroxypropyltrialkyl ammonium chloride, CHPTAC)化合物是一类具有活泼氯原子的反应型阳离子醚化剂,在精细化工领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。CHPTAC化合物可作为改性剂,对天然高分子化合物(如淀粉、纤维素等)进行化学改性,以提升抗菌抑菌、乳化、抗静电、亲水等性能<sup>[2]</sup>;作为中间体,用于合成阳离子型表面活性剂、沥青乳化剂、分散剂及其它印染助剂<sup>[3]</sup>;也可作为整理助剂,直接用于织物的处理加工,达到无盐少盐染色或抗静电的效果<sup>[4-8]</sup>。随CHPTAC化合物应用范围不断扩展,其合成与性能的研究受到越来越多的关注。

3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵(CHPTAC-甲基)由于合成方便、原料易得,已成为目前CHPTAC中研究最广泛的一种化合物,主要应用于淀粉的改性、无盐

染色等领域<sup>[9-11]</sup>。而其他不同链段长度的CHPTAC化合物尚未有深入研究。鉴于CHPTAC化合物优良的应用性能<sup>[12]</sup>,在保证其水溶性的前提下,适当增加活性季铵盐中碳链的长度,理论上可提高其吸附、絮凝、乳化、抑菌抗菌等性能<sup>[8]</sup>。因此,对长烷基链CHPTAC化合物合成与应用研究,可进一步丰富常用阳离子醚化剂的种类,为其在众多领域的应用奠定基础。

本文选用不同结构的叔胺,先与盐酸反应制备烷基胺盐酸盐,再与环氧氯丙烷反应,合成6种CHPTAC化合物,探讨不同反应条件对其合成收率的影响,并将其应用于棉织物的阳离子化改性。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验药品与仪器

实验药品:盐酸、环氧氯丙烷、乙酸乙酯、三氯甲烷、三乙胺、三正丙胺、N,N-二甲基丁胺、N,N-二甲基苄胺、N,N-二甲基辛胺、N,N-二甲基十二胺,以

收稿日期:2018-01-02 网络出版日期:2018-07-02

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金项目(21606206);浙江省基础公益研究计划项目(LGG18B060001)

作者简介:鲍金龙(1991-),男,安徽桐城人,硕士研究生,主要从事相转移催化方面的研究。

通信作者:沈一峰, E-mail: shenyf66@sina.com

上试剂均为分析纯,购自上海麦克林生化科技有限公司。

实验仪器:双道微量注射泵(WZS-50F6,浙江史密斯医学仪器有限公司),核磁共振分析仪(DRX500,瑞士 Bruker 公司),电子分析天平(AL204,上海人和科学仪器有限公司),旋转蒸发器(RE52AA,上海亚荣生化仪器厂),真空干燥箱

(DZG-6050SA,上海森信实验仪器有限公司),电热恒温鼓风干燥箱(DGG-9070B,上海森信实验有限公司)。

### 1.2 季铵盐型阳离子醚化剂制备

图1为CHPTAC的合成路线,首先通过三烷基胺与盐酸反应制备三烷基胺盐酸盐,再将其与环氧氯丙烷反应,制备CHPTAC。

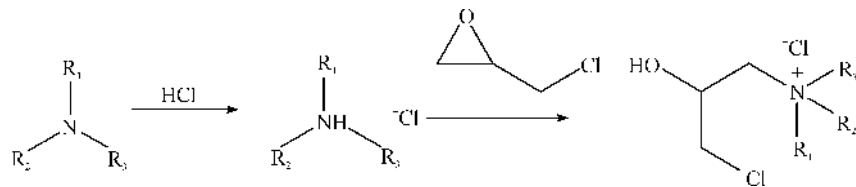


图1 CHPTAC合成路线

#### 1.2.1 CHPTAC化合物的合成

三乙胺盐酸盐制备:在装有电动搅拌、滴液漏斗和温度计的三口烧瓶中加入 13.18 mL(约 0.13 mol)浓盐酸(36.5%),搅拌下滴加 30 mL 蒸馏水;称取 0.10 mol 三乙胺于滴液漏斗中,缓慢滴加,温度控制 0~10℃,滴加完全后保温反应 1 h。

三乙胺盐酸盐与环氧氯丙烷反应:于 100 mL 的四口烧瓶中加入 20.00 g 环氧氯丙烷,烧瓶置于 30℃水浴中。将上述制备的三乙胺盐酸盐溶液(约 60 mL)用注射泵注入。注射完毕后继续反应 1 h,得无色粘稠状液体。量取 100 mL 蒸馏水加入反应液,分层后,去除环氧氯丙烷相,水相分别用乙酸乙酯和氯仿萃取两次后,旋转蒸发得大量粘稠状液体。

3-氯-2-羟丙基三丙基氯化铵(CHPTAC-丙基)、3-氯-2-羟丙基二甲基丁基氯化铵(CHPTAC-丁基)、3-氯-2-羟丙基二甲基苄基氯化铵(CHPTAC-苄基)、3-氯-2-羟丙基二甲基辛基氯化铵(CHPTAC-辛基)和3-氯-2-羟丙基二甲基十二烷基氯化铵(CHPTAC-十二烷基)的合成步骤,与CHPTAC-乙基相同。

#### 1.2.2 产物的分析和表征

称取 10~20 mg 样品,以重水为溶剂,四甲基硅烷(Tetramethyl silane, TMS)为内标物,测定核磁共振氢谱( $^1\text{H}$  NMR),表征合成产物的结构。

#### 1.3 棉纤维的阳离子化改性

将 2.00 g 棉布浸入含季铵盐型阳离子醚化剂(60 g/L)和氢氧化钠(30 g/L)的改性液中,二浸二轧(轧余率约为 70%),浸轧后的棉布于 80℃烘箱中焙烘 6 h。经蒸馏水洗涤多次至中性,自然晾干,备用。

#### 1.4 纤维阳离子改性效果的测定

##### 1.4.1 Zeta 电位分析

采用奥地利 Anton Paar 公司的 SurPASS 固体

表面 Zeta 电位分析仪,测定改性前后棉纤维表面的 Zeta 电位。测试条件为:0.001 mol/L 的 KCl 溶液,测量压力 40 kPa。

##### 1.4.2 酸性染料饱和吸附量的测定

精确称取 1.00 g 改性棉织物,配制浓度 4%(o. w. f.)的弱酸性艳红 B 染液,将棉织物样品浸入染液中,浴比 1:30,置于恒温振荡水浴锅,50℃条件下保温处理 4 h。用紫外/可见分光光度计分别测定染液前后的吸光度。

饱和吸附量  $q$  与上染百分率  $E$  通过式(1)、(2)求得:

$$E/\% = \left(1 - \frac{b \times A_1}{a \times A_0}\right) \times 100 \quad (1)$$

$$q = \frac{C_0 \times E \times V}{1000 \times M} \quad (2)$$

其中: $A_1$  为染色残液稀释  $b$  倍的吸光度; $A_0$  为空白染液稀释  $a$  倍的吸光度; $C_0$  为起始染料浓度; $V$  为染液体积; $M$  为纤维重量。

##### 1.4.3 K/S 值的测试

应用 Datacolor SF 600X 测色配色仪测试,每个样品在不同部位测试 5 次,取平均值。

## 2 结果与讨论

### 2.1 CHPTAC 合成工艺优化

#### 2.1.1 原料摩尔比对收率的影响

由图1中的反应方程式可知,原料环氧氯丙烷和叔胺的理论用量比  $n_{\text{叔胺}} : n_{\text{环氧氯丙烷}}$  为 1.0:1.0。但随着烷基链段长度的增加,叔胺与环氧氯丙烷反应性降低,同时反应过程中存在环氧氯丙烷的水解以及副反应的发生,因此,环氧氯丙烷的用量应稍大于叔胺。

以三乙胺、三丙胺为例,原料不同时,用量比对

收率的影响如表 1 所示。由表 1 可知,随  $n_{\text{叔胺}} : n_{\text{环氧氯丙烷}}$  的增大,CHPTAC 收率逐渐增大,当  $n_{\text{叔胺}} : n_{\text{环氧氯丙烷}}$  为 1.0 : 1.5 时,收率达到最大值,而后再增加环氧氯丙烷的用量,收率变化不大;相同条件下,CHPTAC-乙基的收率大于 CHPTAC-丙基。稍过量的环氧氯丙烷可加速叔胺盐酸盐参与反应,也一定程度上抑制副反应的发生,故反应收率增大。随着反应体系中环氧氯丙烷冗余量的继续加大,在反应成本增加的同时,副反应相应增多,不但增加了后续产物的分离难度,而且 CHTPAC 产率也有所下降。与三乙胺相比,三丙胺具有较大的空间位阻,导致反应性下降,因此 CHTPAC-丙基反应产率相应降低。

表 1 不同原料摩尔比时的收率

CHPTAC-乙基		CHPTAC-丙基	
$n_{\text{三乙胺}} : n_{\text{环氧氯丙烷}}$	收率/%	$n_{\text{三丙胺}} : n_{\text{环氧氯丙烷}}$	收率/%
1.0 : 0.8	84.1	1.0 : 0.8	74.2
1.0 : 1.0	88.2	1.0 : 1.0	80.3
1.0 : 1.2	90.4	1.0 : 1.2	82.4
1.0 : 1.5	92.5	1.0 : 1.5	84.5
1.0 : 2.0	91.1	1.0 : 2.0	81.2

#### 2.1.2 滴加速率对收率的影响

制备 CHPTAC-乙基与 CHPTAC-丙基时,不同滴加时间对收率的影响如表 2 所示。由表 2 可发现,随着滴加时间的延长,反应收率增大,滴加时间为 10 h 时,反应收率最大,而后继续延长滴加时间,收率又稍有降低。叔胺分子中烷基链长度增加,导致其与环氧氯丙烷的反应活性降低,滴加速度较快时,反应体系中的叔胺盐酸盐剩余,一方面叔胺不能完全参与反应,可能会引起二次季铵化反应,另一方面反应体系中的游离胺的量也增大,环氧氯丙烷水解增多<sup>[13]</sup>。滴加速度较慢时,较多的环氧氯丙烷发生副反应,导致反应收率降低。

表 2 不同反时间时的收率

滴加时间/h	收率/%	
	CHPTAC-乙基	CHPTAC-丙基
2.5	45.2	54.1
4.5	56.0	67.4
6.0	88.5	80.2
8.0	90.3	84.0
10.0	92.5	84.5
12.5	90.1	83.8
14.5	86.6	83.3

#### 2.1.3 反应温度对收率的影响

反应温度对 CHPTAC-乙基与 CHPTAC-丙基收率的影响如表 3 所示。由表 3 可知,反应温度由

15 °C 增加到 35 °C 时,CHPTAC-乙基与 CHPTAC-丙基收率增加,而温度为 40 °C 时的收率均小于 35 °C。温度升高,活化分子百分数增加,活化分子数增加,有效碰撞的几率加大,反应速率加快。而温度过高,副反应速率同样增大,反应物料的色泽会加深,收率下降的同时,不利于产品的后续处理和提纯。

表 3 不同反应温度时的收率

温度/°C	收率/%	
	CHPTAC-乙基	CHPTAC-丙基
15	72.3	64.8
20	82.9	74.4
30	88.2	80.0
35	92.5	84.5
40	90.3	81.0

#### 2.1.4 反应溶剂对收率的影响

不同种类的反应溶剂对收率的影响如表 4 所示。从表 4 中可以看出,反应溶剂为水时,季铵化反应收率最高。随着溶剂极性的减弱,烷基胺盐酸盐与 CHPTAC 的溶解度降低,游离胺的碱性增大,副反应增多,故收率降低。

表 4 不同溶剂时的收率

溶剂	收率/%	
	CHPTAC-乙基	CHPTAC-丙基
甲醇	72.3	64.8
乙醇	82.9	74.4
丙酮	78.2	76.2
水	92.5	84.5

#### 2.1.5 叔胺种类对收率的影响

叔胺与环氧氯丙烷的摩尔比为 1.0 : 1.5,滴加时间 10 h,反应温度为 30 °C,以水为溶剂时,选用了其他 4 种叔胺对比了叔胺种类对收率的影响,对应的收率数据列于表 5。由表 5 可知,叔胺上碳链由丁基增长到辛基、十二烷基时和由乙基变为丙基时,反应的收率下降,烷基空间位阻的增大导致反应速率下降,副反应易发生,收率降低。其中,N,N-二甲基苄胺的碱性较低且空间位阻最小<sup>[10]</sup>,故反应体系游离胺的量降低,副反应较难发生,收率可达 96 %。

表 5 不同叔胺时的收率

叔胺	收率/%
三乙胺	92.5
三丙胺	84.5
N,N-二甲基苄胺	96.2
N,N-二甲基丁胺	90.5
N,N-二甲基辛胺	86.5
N,N-二甲基十二胺	84.5

6种产物的 $^1\text{H}$  NMR谱图如图2所示,由图可知化学位移 $\delta$ 在0.5~2.0 ppm的峰归属于CHPTAC分子上季铵盐侧烷基链段 $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$ 上的 $\text{CH}_2$ 与 $\text{CH}_3$ ;4.4 ppm处峰归属于羟丙基上次甲基( $\text{HO}-\text{CH}-$ );3.5~3.6 ppm处峰归属于羟丙基

上次甲基( $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ),3.3~3.4 ppm则归属于与季铵盐中心氮原子两侧相连的两个次甲基 $-\text{CH}_2-$ ,3.1 ppm为与季铵盐中心氮原子相连的甲基( $-\text{CH}_3$ ),核磁谱图证实所得产物即为目标化合物。

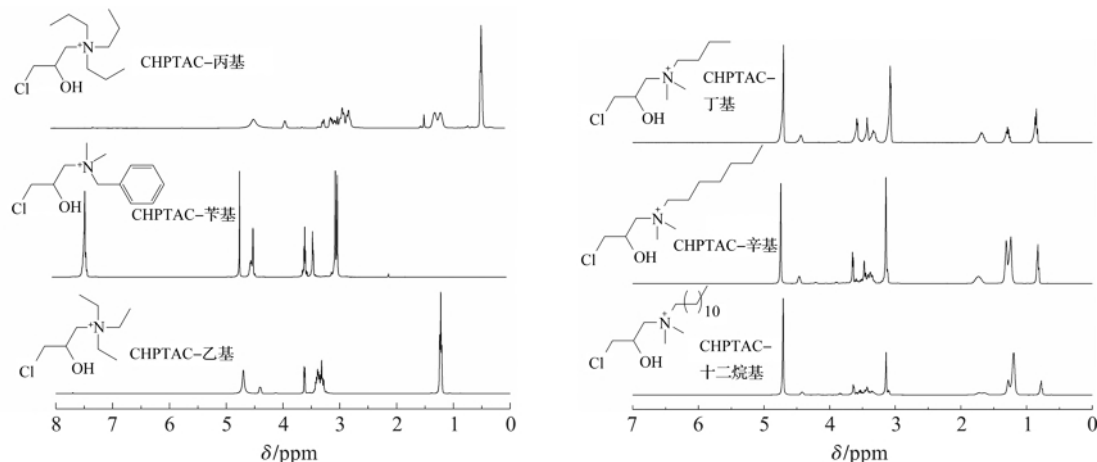


图2 六种CHPTAC产物的 $^1\text{H}$  NMR谱图

## 2.2 不同CHPTAC改性剂的改性效果

棉纤维的阳离子改性过程,即CHPTAC与棉纤维的反应过程,如图3所示,在碱的作用下,CHPTAC分子内产生活性环氧基团,环氧基与棉纤维大分子糖单元上6位 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 反应,即可将季铵盐阳离子引入到棉纤维上,完成阳离子化的

过程。季铵盐较大的空间位阻,导致CHPTAC与羟基反应的活性较低,从而为改性带来一定的影响。参考文献[11]中CHPTAC-甲基改性工艺,采用六种改性剂对棉纤维改性,采用Zeta电位与对酸性染料的吸附性能对阳离子改性效果进行了研究。

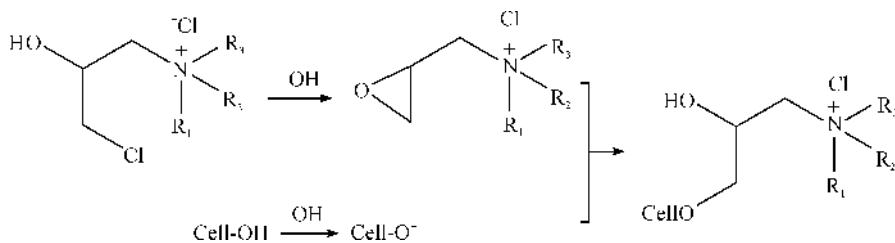


图3 CHPTAC改性反应机理示意

### 2.2.1 不同改性纤维Zeta电位

经6种阳离子试剂改性后的棉纤维的Zeta电位如图4所示。6种改性纤维的Zeta电位均高于10.5 mV,稍大于文献[11]中CHPTAC-甲基改性的纤维(9 mV),这表明6种阳离子改性剂的改性效果优于CHPTAC-甲基。同时由图4可知,6种改性棉纤维Zeta电位从高到低顺序为CHPTAC-苄基、CHPTAC-丁基、CHPTAC-辛基、CHPTAC-十二烷基、CHPTAC-乙基、CHPTAC-丙基。改性过程中,CHPTAC改性剂分子中季铵盐的位阻越大,其与棉纤维上 $-\text{CH}_2\text{OH}$ 的反应性越低,位阻从小到大顺序为:CHPTAC-苄基、CHPTAC-丁基、CHPTAC-辛基、CHPTAC-十二烷基、CHPTAC-乙基、CHPTAC-丙基,

故CHPTAC-苄基的反应性最强,改性效果最好,而CHPTAC-丙基效果最差。

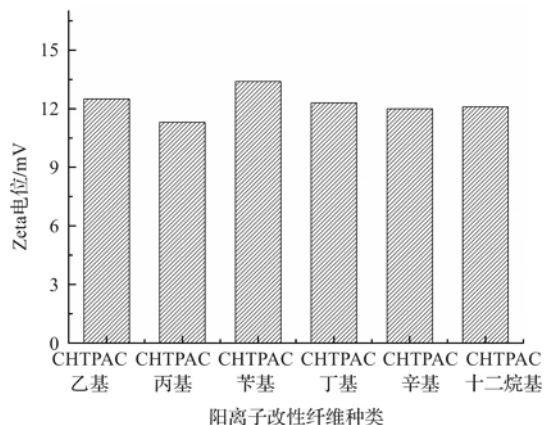


图4 改性棉织物的Zeta电位



### 2.2.2 不同改性纤维对酸性染料的吸附性能

改性后纤维对酸性染料的吸附性能采用饱和吸附量与吸附后棉布的  $K/S$  值来表示。如图5所示,6种改性剂改性后的饱和吸附量与 Zeta 电位的趋势相同,饱和吸附量在 30 mg/g 左右,与文献[11]中 CHPTAC-甲基改性纤维对染料的吸附性能相差不大;吸附酸性染料后,棉布的  $K/S$  值变化不大,为 6.0~6.3 左右。改性纤维对酸性染料的吸附能力大小主要受纤维表面电荷密度的影响,Zeta 电位越高,阳离子密度越大,对染料的吸附性能越强,因此,饱和吸附量与 Zeta 电位趋势相同。改性后季铵盐阳离子主要位于纤维表面,故吸附后染料大都聚集在纤维的表面,纤维表面染料浓度较高, $K/S$  值的变化较不明显。

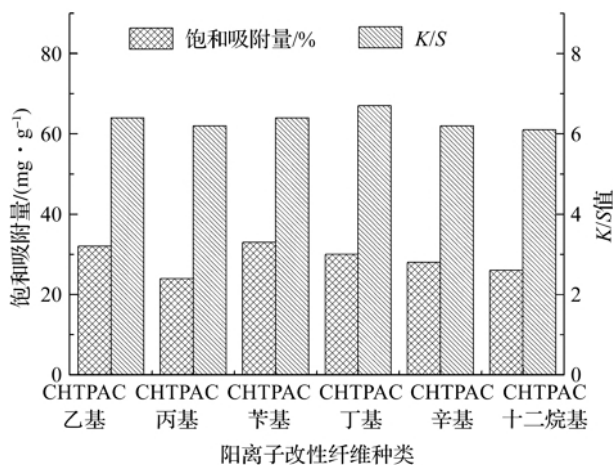


图5 改性棉织物的饱和吸附量和  $K/S$  值

## 3 结 论

本文选用6种长链三烷基胺,合成6种CHPTAC阳离子醚化剂,并对棉纤维进行改性,表征了阳离子改性效果,得出以下主要结论:

a)叔胺制备盐酸盐,再与环氧氯丙烷反应制备CHPTAC,这种方法同样适用于含有长链、位阻较大的叔胺,但随着烷基胺上链段长度的增加,空间位阻增大,季铵化反应活性变差,最终反应收率下降,长链三烷基胺反应活性顺序从弱到强分别为:三丙胺、三乙胺、N,N-二甲基十二烷基胺、N,N-二甲基辛胺、N,N-二甲基丁胺、N,N-二甲基苄胺。

b)制备CHPTAC的适宜工艺条件为:烷基叔胺与环氧氯丙烷的用量摩尔比为1.0:1.5,温度为35℃,滴加时间为10h,水为溶剂,收率可达84%以上。

c)CHPTAC季铵盐烷基长度同样影响对棉织物的改性效果,改性棉织物的Zeta电位与饱和吸附量会随着分子中季铵盐位阻的增加而降低,但变化不大;6种改性剂的改性效果(改性纤维的Zeta电位、对酸性染料的饱和吸附量)与CHPTAC-甲基相当,具有较好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 陈养民,王香爱,王青俊. 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵的合成进展与应用[J]. 氯碱工业,2006(4):21-23.
- [2] 王建坤,郭晶,张昊,等. 阳离子淀粉染料吸附材料的制备及表征[J]. 化工学报,2017,68(5):2112-2121.
- [3] 刘亚妮,杨建洲,曹鹤,等. 一种硬脂酸酯季铵盐表面活性剂的合成及性能[J]. 日用化学工业,2010(1):10-13.
- [4] 周岚,邵建中,柴丽琴. 阳离子改性剂在棉纤维天然染料染色中的应用[J]. 纺织学报,2009,30(10):95-100.
- [5] 王瑜芳,查金英,余志成. 阳离子改性剂CY-210在真丝织物活性染料无盐染色中的应用[J]. 丝绸,2014,51(2):6-10.
- [6] 刘元臣,赵书国,宋秉政. 阳离子改性剂DL改性蚕丝活性染料染色性研究[J]. 丝绸,2012,49(10):20-24.
- [7] 罗乔妹,周翔,郑亚雯,等. 阳离子改性棉活性红180无盐无碱染色机理[J]. 印染,2017,43(6):1-5.
- [8] 钱培德,汝吉东,陈维国. 阳离子改性苧麻与羊毛的同色染色性能[J]. 现代纺织技术,2011,19(5):4-9.
- [9] 蔡照胜,宋湛谦,杨春生,等. 3-氯-2-羟丙基三丙基氯化铵的合成研究[J]. 化学试剂,2008,30(8):568-570.
- [10] 徐世美,张淑芬,杨锦宗,等. 3-氯-2-羟丙基三甲基氯化铵的合成与纯化[J]. 精细化工,2002,19(8):440-442.
- [11] 柴丽琴,邵建中,周岚,等. 棉纤维的阳离子化改性及其在天然染料染色中的应用[J]. 浙江理工大学学报,2010,27(4):511-517.
- [12] Seong H S, Ko S W. Synthesis, application and evaluation of cationising agents for cellulosic fibres[J]. Journal of the Society of Dyers and Colourists, 1998, 114(4):124-129.
- [13] 雷岩,祝志峰. 取代基的烷基链长对季铵盐阳离子淀粉浆膜性能的影响[J]. 东华大学学报(自然科学版), 2015,41(5):625-630.

## Research on the synthesis and application of 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylammonium chloride as a quaternary ammonium cationic etherifying agents

BAO Jinlong<sup>1</sup>, GUO Yunzeng<sup>1</sup>, MAO Wenyu<sup>1</sup>, ZHAO Xiao<sup>1</sup>, SUN Jie<sup>2</sup>, ZHAO Qiangqiang<sup>1</sup>, SHEN Yifeng<sup>1</sup>

(1a. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education;

1b. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology,

Ministry of Education, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China;

2. Zhejiang Province New Textile Research & Development Key Laboratory,

Aerospace Communications Holding Co., Ltd., Hangzhou 310014, China)

**Abstract:** 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylammonium chloride (CHPTAC) is an important cationic modification reagent, and is widely used in the starch modification and salt-free fiber dyeing field. Six CHPTAC cationic modification reagents were synthesized by taking tertiary amine containing long alkyl chain and applying quaternization reaction with epoxy chloropropane. Besides, they were applied for cationic modification of cotton fiber. This paper provided the thought for development and application of new cationic modification reagent. The optimized CHPTAC preparation conditions are as follows: water as the solvent, the molar ratio of tertiary amine to epoxy chloropropane 1.0 : 1.5, reaction temperature 30 °C, reaction time 10 h. The yield of six products could reach 84%. The results showed that, when tertiary amine hydrochloride containing long chain alkyl reacted with epoxy chloropropane, large spatial steric hindrance of tertiary amine would reduce the reaction speed, thus leading to the reduction of yield. The six CHPTAC modifying agents showed the good modification effect. Zeta potential of modified cotton fiber could reach 10.5 mV and the ratio of saturation capacity of acid dyes to adsorbing capacity could also reach 30 mg/g.

**Key words:** 3-chloro-2-hydroxypropyltrialkylammonium chloride; cationization modification; quaternization reaction; absorption

(责任编辑: 刘国金)