



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107626258 B

(45)授权公告日 2019.07.02

(21)申请号 201710992717.2

A01N 33/12(2006.01)

(22)申请日 2017.10.23

A01P 1/00(2006.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

C11D 1/62(2006.01)

申请公布号 CN 107626258 A

C11D 3/48(2006.01)

C11D 3/42(2006.01)

(43)申请公布日 2018.01.26

审查员 朱晨

(73)专利权人 安徽工业大学

地址 243002 安徽省马鞍山市花山区湖东中路59号

(72)发明人 刘祥 蒯勇 吴琴 房饶浩 马亮

(74)专利代理机构 安徽知问律师事务所 34134

代理人 杜袁成

(51)Int.Cl.

B01F 17/18(2006.01)

C09K 11/06(2006.01)

C09B 57/00(2006.01)

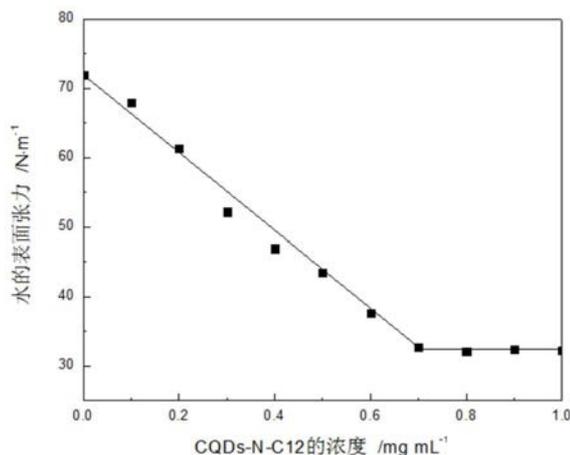
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种碳量子点季铵盐阳离子表面活性剂的合成方法

(57)摘要

本发明公开了一种碳量子点季铵盐阳离子表面活性剂的合成方法,属于精细化学品绿色制造领域。该合成方法以柠檬酸为碳源,用一端为伯氨基另一端为叔氨基的二氨基化合物为N源,通过水热法合成掺氮碳量子点,以之为原料,在乙醇水溶液中与正构卤代烃发生季铵化反应,制得碳量子点阳离子表面活性剂。本发明工艺方法简单,产物分离方法简便,制备过程绿色无污染且合成成本低,制得的碳量子点阳离子表面活性剂集表面活性、抑菌性和荧光增白性于一身,可广泛应用于洗涤剂制造、杀菌剂配置、荧光增白剂复配等领域。



1. 一种碳量子点季铵盐阳离子表面活性剂的合成方法,其特征在于包括如下步骤:

(1) 称取柠檬酸,溶于蒸馏水中,按照摩尔比1:5.5~6.5加入叔胺,混合均匀以后转移至水热反应釜中,于170~200℃下反应50~80min,再冷却至室温;

所述叔胺分子结构特征是一端为伯胺基,另一端是叔胺基;

(2) 将步骤(1)的产物进行减压蒸馏,回收多余的叔胺,减压蒸馏产物置于70℃干燥箱中干燥;

(3) 将步骤(2)的产物溶于质量百分数90~95%的乙醇水溶液,然后加入氯代正构烷,加热回流,搅拌条件下反应,反应温度70℃,反应时间2~3h;

所述氯代正构烷与步骤(1)的柠檬酸摩尔比为2.5~3.3:1;

(4) 将步骤(3)得到的粗产物进行减压蒸馏,回收多余乙醇,并加入少量水至多余的氯代正构烷分层,分离出多余氯代正构烷,回收利用;

(5) 将步骤(4)中的产物置于70℃烘箱中干燥,获得集表面活性、杀菌性和荧光增白性于一体的碳量子点阳离子表面活性剂。

2. 如权利要求1所述的碳量子点季铵盐阳离子表面活性剂的合成方法,其特征在于,所述步骤(1)中的叔胺为N,N-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、3-二甲胺基丙胺、3-二乙胺基丙胺、4-二甲胺基丁胺以及4-二乙胺基丁胺中的任意一种。

3. 如权利要求1所述的碳量子点季铵盐阳离子表面活性剂的合成方法,其特征在于,所述步骤(3)中的氯代正构烷为氯代正构十二烷、氯代正构十四烷以及氯代正构十六烷中的任意一种。

一种碳量子点季铵盐阳离子表面活性剂的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于精细化学品绿色制造领域,具体涉及一种集表面活性、抑菌性和荧光增白性于一体的阳离子表面活性剂的经济、绿色制备方法。

背景技术

[0002] 碳量子点(CQDs)是一类尺寸在10nm以下的纳米荧光材料。因其具有良好的化学稳定性高、抗光漂白和极低的生物毒性等特点而备受关注。在制备的过程中,氮元素的掺杂能够改变碳量子点的很多性能,赋予碳量子点很多新的特性。

[0003] 随着社会的进步,表面活性剂在人们日常生活中的应用越来越广泛。由于表面活性剂能显著地降低溶液的表面张力,具有分散与凝聚、增溶、乳化与破乳、起泡与消泡等性质,因而在工业领域应用广泛,素有“工业味精”之称。阳离子表面活性剂是分子中亲水基带正电荷的一类表面活性剂,包括季铵盐在内的各种盐及长链胺的盐类。季铵盐表面活性剂作为阳离子表面活性剂的重要组成部分,在实际的生产生活中占重要地位,也是研究最多的阳离子表面活性剂。季铵盐表面活性剂除了具有表面活性剂的一般特性,还具有某些特有的性质。但是以掺氮碳量子点为原料,制备集表面活性、抑菌性和荧光增白性于一体的阳离子表面活性剂尚未见报道。

[0004] 李晓峰等利用葡萄糖和甘氨酸为混合碳源,在较低温度下通过水热法一步合成氮掺杂的荧光量子点。掺氮量不同导致荧光量子产率不同,最高可达到6.57%;他们还对氮掺杂量子点进行了细胞毒性测试,细胞成活率最低在85%以上,有望作为荧光探针应用于细胞成像等领域。(李晓峰,周明,龚爱华,张严,杨青峰,氮掺杂量子点的合成、表征及其在细胞成像中的应用.材料科学与工程学报[J],2015(01):41-46)

[0005] 刘鑫以二溴代烷和烷基二甲基叔胺为原料,以无水乙醇作溶剂在三颈烧瓶中加热回流,一步季胺化反应合成阳离子双子表面活性剂,可将水的表面张力降至 32.4mN m^{-1} 。(刘鑫,阳离子双子表面活性剂的合成及性能研究[D].东北石油大学,2013)

[0006] 杨培法以N,N-二甲基十二烷基胺和对二氯苯为原料,通过回流反应,合成了一种双季铵盐表面活性剂。这种表面活性剂可将水的表面张力降低至 35mN m^{-1} ,与传统单季铵盐表面活性剂十二烷基三甲基溴化铵相比表现出了良好的表面活性。同时,考察了合成的双季铵盐产品对硫酸盐还原菌、腐生菌和铁细菌的杀菌效果,并与传统杀菌剂1227(十二烷基二甲基苄基氯化铵)进行了比较,双季铵盐产品杀菌率超过97%,(杨培法,新型双季铵盐的研制与性能研究[D].大庆石油学院,2006)

[0007] 专利201410158978.0以柠檬酸钠为碳源,乙二胺为氮源,一步合成掺氮、高光致发光的碳量子点。掺氮导致其发光强度的增加,可用于细胞标记领域。

[0008] 专利201610383613.7以5-氯乙酰氨基喹啉和烷基叔胺为原料,溶于溶剂以后,加热法一步合成粗产物,经蒸发、重结晶得到荧光阳离子表面活性剂,可用作溶剂的pH指示剂。在临界胶束浓度下,水的表面张力可降至 36mN m^{-1} 。

[0009] 专利201110206565.1报道了以含有活性叔胺基团的胺类化合物和含有炔基与卤

素的化合物为原料,溶于合适溶剂,反应后通氮气保护。再与含叠氮基和长链烷烃或芳烃的化合物相溶,加入铜催化剂与胺类配体,经沉淀、分离、干燥得到含三唑环的季铵盐阳离子表面活性剂。这种阳离子表面活性剂将在抗菌涂层、相转移剂、金属表面抗腐蚀剂、表面活性剂、抗静电等领域有着广泛应用前景。

[0010] 专利201410598920.8在无溶剂碱性催化条件下,采用环氧卤丙烷和一种长链叔胺经过一步反应制得一种长链阳离子双子表面活性剂。对水的表面张力降低至 36mN m^{-1} 。最为常见的阴离子表面活性剂十二烷基苯磺酸钠在临界胶束浓度下仅使水的表面张力降至 34mN m^{-1} 左右,现阶段研究较多的Gemini双子表面活性剂中,降低表面张力效果最好的Gemini双子表面活性剂在临界胶束浓度下也仅仅使水的表面张力降低至 32mN m^{-1} 左右。

[0011] 综上所述,目前掺氮碳量子点的制备方法已有报道,它具有一定荧光增白性,直接应用于细胞成像领域。而合成带有叔胺结构的碳量子点,并将其作为原料,进一步进行化学修饰,合成阳离子表面活性剂尚未见报道。另外,一些阳离子表面活性剂虽具有较强的抑菌性和表面活性,但并不具有荧光特性,且合成方法复杂,原料较为昂贵,合成成本较高。

发明内容

[0012] 为克服现有技术的不足,本发明要解决的技术问题是在于制备集表面活性、荧光特性、抑菌性和杀菌性于一体的碳量子点阳离子表面活性剂,同时期望合成方法较为简单,合成成本较低且合成过程绿色环保。

[0013] 本发明解决上述技术问题的技术方案是:一种碳量子点季铵盐阳离子表面活性剂的合成方法,包括以下步骤:

[0014] (1)称取柠檬酸,溶于蒸馏水中,按照摩尔比1:5.5~6.5加入叔胺,混合均匀以后转移至水热反应釜中,于 $170\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下反应50~80min,再冷却至室温;所述叔胺分子结构特征是一端为伯胺基,另一端是叔胺基。

[0015] (2)将步骤(1)的产物进行减压蒸馏,回收多余的叔胺,减压蒸馏产物置于 70°C 干燥箱中干燥。

[0016] (3)将步骤(2)的产物溶于质量百分数90~95%的乙醇水溶液,然后加入氯代正构烷,加热回流,搅拌条件下反应,反应温度 70°C ,反应时间2~3h;所述氯代正构烷与步骤(1)的柠檬酸摩尔比为2.5~3.3:1;

[0017] (4)将步骤(3)得到的粗产物进行减压蒸馏,回收多余乙醇,并加入少量水至多余的氯代正构烷分层,分离出多余氯代正构烷,回收利用;

[0018] (5)将步骤(4)中的产物置于 70°C 烘箱中干燥,获得集表面活性、杀菌性和荧光增白性于一体的碳量子点阳离子表面活性剂。

[0019] 进一步的,所述步骤(1)中的叔胺为N,N-二甲基乙二胺、N,N-二乙基乙二胺、3-二甲胺基丙胺、3-二乙胺基丙胺、4-二甲胺基丁胺以及4-二乙胺基丁胺中的任意一种。

[0020] 进一步的,所述步骤(3)中的氯代正构烷为氯代正构十二烷、氯代正构十四烷以及氯代正构十六烷中的任意一种。优选氯代正构十二烷。

[0021] 本发明科学原理是:柠檬酸与胺基化合物(结构特征是一端含伯胺基另一端含叔胺基)在水热条件下缩合,生成具有蓝色荧光特征的碳量子点,同时在碳量子点中引入叔胺基;再以氯代正构烷烃为季铵化试剂,制备出集表面活性、荧光特性、抑菌性和杀菌性于一

体的碳量子点阳离子表面活性剂。过程见说明书附图1。

[0022] 相对于现有技术,本发明具有以下技术效果:

[0023] 1、提供了一种简便的制备碳量子点阳离子表面活性剂的方法,合成了含叔胺结构的碳量子点,通过季铵化反应获得阳离子表面活性剂。

[0024] 2、反应过程无高温高压,且无任何三废产生,因此具有绿色环保,工艺简单的特点。

[0025] 3、本发明相对于传统双子阳离子表面活性剂,所需原料易得,价格较为便宜,且合成步骤简单,易于操作。

[0026] 4、本发明所制得的阳离子表面活性剂集表面活性、抑菌性和荧光增白性于一身,有良好的生物相容性,毒性很低;而现有技术制得的传统阳离子表面活性剂并不具备这些多功能于一身的优点。

[0027] 5、每一步化学反应中反应物和产物易于分离,如通过减压蒸馏、分液、干燥等简单操作就能实现反应物与产物的分离。

[0028] 6、本发明制备的碳量子点阳离子表面活性剂本身就具有一定的荧光增白性能,且具有较好的杀菌性,其作为复配洗涤剂的成份,可以减少或避免荧光染料的使用,有利于降低洗涤剂本身的毒性,因此本发明可广泛用于洗涤剂制造、杀菌剂配置、荧光增白剂复配等领域。

附图说明

[0029] 图1是实施例1所涉及反应过程的示意图;

[0030] 如图所示,以柠檬酸与一端含胺基另一端含叔胺基的化合物反应(如3-二甲胺基丙胺)为原料,经水热反应制备含有叔胺结构的碳量子点,再以氯代正构烷烃(如氯代正构十二烷)为季铵化试剂,制备出集表面活性、荧光特性、抑菌性和杀菌性于一体的碳量子点阳离子表面活性剂。

[0031] 图2是实施例2中碳量子点的透射电镜显微镜图(图中(a)为比例尺为20nm的整体形貌图,(b)为单个碳量子点的高分辨图);

[0032] 由图中可以看出碳量子点的分布较为均匀,其粒径为2nm左右。由于碳量子点的尺寸很小,使其在水介质中具有良好的溶解性和溶液稳定性。

[0033] 图3是实施例4中的碳量子点阳离子表面活性剂红外光谱图;

[0034] 由图可知,在 3450cm^{-1} 处的吸收峰较宽大,是伯胺基中N-H的伸缩振动与O-H伸缩振动峰的重叠; 2925 、 2853cm^{-1} 处的吸收峰为引入的长碳链中亚甲基反对称C-H伸缩振动峰和对称伸缩振动峰。说明作为憎水基的烷基链已经引入碳量子点的表面。

[0035] 图4是实施例1中的碳量子点阳离子表面活性剂 ^1H NMR光谱图;

[0036] 比较(a)和(b)可以看出:很多 ^1H 的化学位移是相同的,但是(b)中化学位移 $\delta \approx 1.17 \sim 1.31\text{ppm}$ 出现较强的 ^1H 信息,说明了季铵化反应的发生,碳量子点上联有较长的烷基链;其余 ^1H 信号分析见图上说明,说明烷基链已经共价偶联在碳量子点的表面,赋予碳量子点一定的亲油性,使其具有较好的表面活性。

[0037] 图5是实施例1中的碳量子点阳离子表面活性剂表面张力与溶液浓度关系图;

[0038] 由图可以看出,在温度为 298.15K 时,产物的临界胶束浓度为 0.7mg mL^{-1} ,可将水的

表面张力降至 32mN m^{-1} ,这个数值优于十二烷基苯磺酸钠(见表2)。

[0039] 图6是实施例3中的碳量子点阳离子表面活性剂的荧光光谱图;

[0040] 从图中可以看出:在380nm的激发波长下,产物的最大发射波长都在450nm左右,具有类似荧光增白剂的荧光发射特性;说明本发明的碳量子点阳离子表面活性剂也具有一定的荧光增白性能。

具体实施方式

[0041] 下面通过实施例对本发明做进一步描述。但本发明不局限于下列实施例。

[0042] 一、碳量子点季铵盐阳离子表面活性剂的制备

[0043] 实施例1

[0044] (1) 称取60g (0.31mol) 柠檬酸,溶于100mL蒸馏水中,加入1.71mol 3-二甲胺基丙胺,混合均匀以后转移至水热反应釜中,于 170°C 下反应80min,再冷却至室温;

[0045] (2) 将(1)中的产物进行减压蒸馏,回收多余的胺,产物置于 70°C 干燥箱中干燥,得到荧光碳量子点;

[0046] (3) 将(2)中产物溶于乙醇水溶液(90%,w%),按照与柠檬酸的摩尔比3.30:1加入氯代正构十二烷,搅拌下加热回流,反应温度 70°C ,反应时间3.0h;

[0047] (4) 将(3)中得到的粗产物进行减压蒸馏,回收多余乙醇,并加入少量水,分离出多余氯代正构烷,回收利用;

[0048] (5) 将(4)中产物置于 70°C 烘箱中干燥,获得集表面活性、杀菌性和荧光增白性于一体的碳量子点阳离子表面活性剂。

[0049] 实施例2

[0050] (1) 称取60g (0.31mol) 柠檬酸,溶于100mL蒸馏水中,加入1.71mol N,N-二甲基乙二胺,混合均匀以后转移至水热反应釜中,于 175°C 下反应65min,再冷却至室温;

[0051] (2) 同实施例1中步骤(2);

[0052] (3) 将(2)中产物溶于乙醇水溶液(92%,w%),按照与柠檬酸的摩尔比2.80:1加入氯代正构十四烷,搅拌下加热回流,反应温度 70°C ,反应时间2.5h;

[0053] (4) 同实施例1中步骤(4);

[0054] (5) 同实施例1中步骤(5)。

[0055] 实施例3

[0056] (1) 称取60g (0.31mol) 柠檬酸,溶于100mL蒸馏水中,加入2.01mol 4-二甲胺基丁胺,混合均匀以后转移至水热反应釜中,于 180°C 下反应70min,再冷却至室温;

[0057] (2) 同实施例中步骤(2);

[0058] (3) 将(2)中产物溶于乙醇水溶液(94%,w%),按照与柠檬酸的摩尔比3.00:1加入氯代正构十四烷,搅拌下加热回流,反应温度 70°C ,反应时间2.5h;

[0059] (4) 同实施例1中步骤(4);

[0060] (5) 同实施例1中步骤(5)。

[0061] 实施例4

[0062] (1) 称取60g (0.31mol) 柠檬酸,溶于100mL蒸馏水中,加入2.01mol 4-二乙胺基丁胺,混合均匀以后转移至水热反应釜中,于 200°C 下反应50min,再冷却至室温;

[0063] (2) 同实施例1中步骤(2)；

[0064] (3) 将(2)中产物溶于乙醇水溶液(95%, w%), 按照与柠檬酸的摩尔比2.50:1加入氯代正构十六烷, 搅拌下加热回流, 反应温度70℃, 反应时间3.0h;

[0065] (4) 同实施例1中步骤(4)；

[0066] (5) 同实施例1中步骤(5)。

[0067] 二、碳量子点季铵盐阳离子表面活性剂的性能测试

[0068] 1、抑菌性能测试

[0069] 首先对大肠杆菌Top10菌株进行复苏和扩培: 用灭过菌的10μL移液枪枪头挑取一个单克隆菌落于10mL液体LB培养基内, 振荡培养14~18h, 用酶标仪在620nm处测得其OD值约为0.4~0.5。取活化之后的细菌菌株, 用液体LB培养基进行1:3稀释, 再测其在620nm处的OD值在0.1~0.2之间, 最后取上述菌悬液用液体LB培养基进行1:500稀释, 作为供试菌液待用。

[0070] 在供试菌液中加入药, 取1.5mL的离心管若干加入500μL上述配置好的供试菌液, 在离心管中加入实施例1中的碳量子点阳离子表面活性剂; 另取一离心管, 加入氨苄西林的供试菌液作为阳性对照, 不加任何药物的供试菌液作为阴性对照。在96孔板中加入上述配置好的5+2一共7组供试液。每一组分三份, 每一份100μL供试液加到三个平行孔中。加好之后放到37℃恒温生化培养箱培养16~18h., 之后用酶标仪测OD值。抑菌率的计算公式如下: 抑菌率(%) = (空白对照OD值 - 试验OD值) / 空白对照OD值 × 100。

[0071] 抑菌性实验表明: 在620nm光照下, 计算得到0.1mg mL⁻¹氨苄西林溶液的抑菌率90.44%, 而以3-二甲氨基丙胺和柠檬酸为原料的碳量子点经氯代正构十二烷基季铵化的产物(CQDs-C₁₂H₂₅)的抑菌率为89.73% (0.5mg mL⁻¹), 相差仅为0.71%, 说明其抑菌性能相当优异。

[0072] 2、泡沫性和泡沫稳定性测试

[0073] 选取上述CQDs-C₁₂H₂₅的泡沫性能实验结果如表1所示。与十二烷基苯磺酸钠相比, 其起泡性比十二烷基苯磺酸钠稍差, 但泡沫的稳定性与十二烷基苯磺酸钠几乎相同。

[0074] 表1不同溶液产生泡沫高度随时间的变化

溶液	不同时间的泡沫高度 (mm)			
	0 min	10 min	30 min	60 min
[0075] 十二烷基苯磺酸钠	20	15	12	10
CQDs-C ₁₂ H ₂₅	15	10	9	8

[0076] 3、与十二烷基苯磺酸钠的复配性能测试

[0077] 选取上述CQDs-C₁₂H₂₅与十二烷基苯磺酸钠的复配性能实验如下:

[0078] 将CQDs-C₁₂H₂₅及十二烷基苯磺酸钠分别配制成2mg mL⁻¹的溶液, 分别取5mL的溶液进行混合, 混合均匀后观察溶液是否变浑浊, 一天后继续观察。

[0079] 结果表面: 十二烷基苯磺酸钠溶液与CQDs-C₁₂H₂₅溶液混合后仍为澄清溶液, 放置一天后, 溶液依旧澄清, 未出现任何沉淀或絮凝现象, 说明CQDs-C₁₂H₂₅与十二烷基苯磺酸钠溶

液复配以后,混合体系稳定性良好。由于CQDs-C₁₂H₂₅与十二烷基苯磺酸钠可以形成稳定性良好的混合体系,于是可以对混合体系进行表面张力测定,以探究CQDs-C₁₂H₂₅的加入对十二烷基苯磺酸钠表面张力的影响。

[0080] 配制3份2.5mmol L⁻¹的十二烷基苯磺酸钠溶液50mL。分别加入5mg、25mg和50mg的CQDs-C₁₂H₂₅,在25℃恒温条件下通过最大气泡法测定它们的表面张力,结果如表2所示。

[0081] 表2加入CQDs-C₁₂H₂₅不同量时的混合体系在临界胶束浓度下的表面张力

	加入 CQDs-C ₁₂ H ₂₅ 的量	混合体系的表面张力
	/mg	/mN·m ⁻¹
[0082]	0	34.7
	5	38.5
	25	33.5
	50	30.9

[0083] 由表2可知:当加入CQDs-C₁₂H₂₅时,临界胶束浓度下的十二烷基苯磺酸钠溶液的表面张力值有所下降,说明CQDs-C₁₂H₂₅溶液与十二烷基苯磺酸钠溶液混合后,二者之间存在协同作用,使得溶液的表面张力值下降更多,这有利于增强混合体系的洗涤性能。然而在加入CQDs-C₁₂H₂₅的量较少时,并没有表现出这种现象,说明CQDs-C₁₂H₂₅的加入量对降低混合体系的表面张力有影响。

[0084] 从以上附图和性能测试结果可知,本发明碳量子点阳离子表面活性剂集抑菌性、表面活性和荧光增白性于一身,可以与十二烷基苯磺酸钠表面活性剂复配使用,不仅使其具有抑菌性,还可以减少传统荧光增白剂的加入量,降低有机荧光染料对人身的伤害。

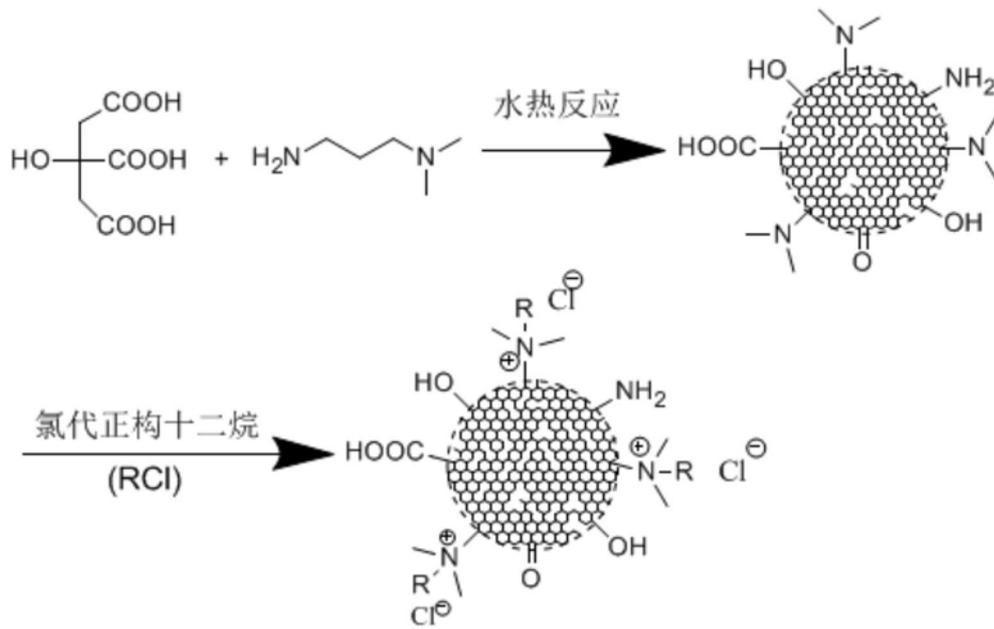


图1

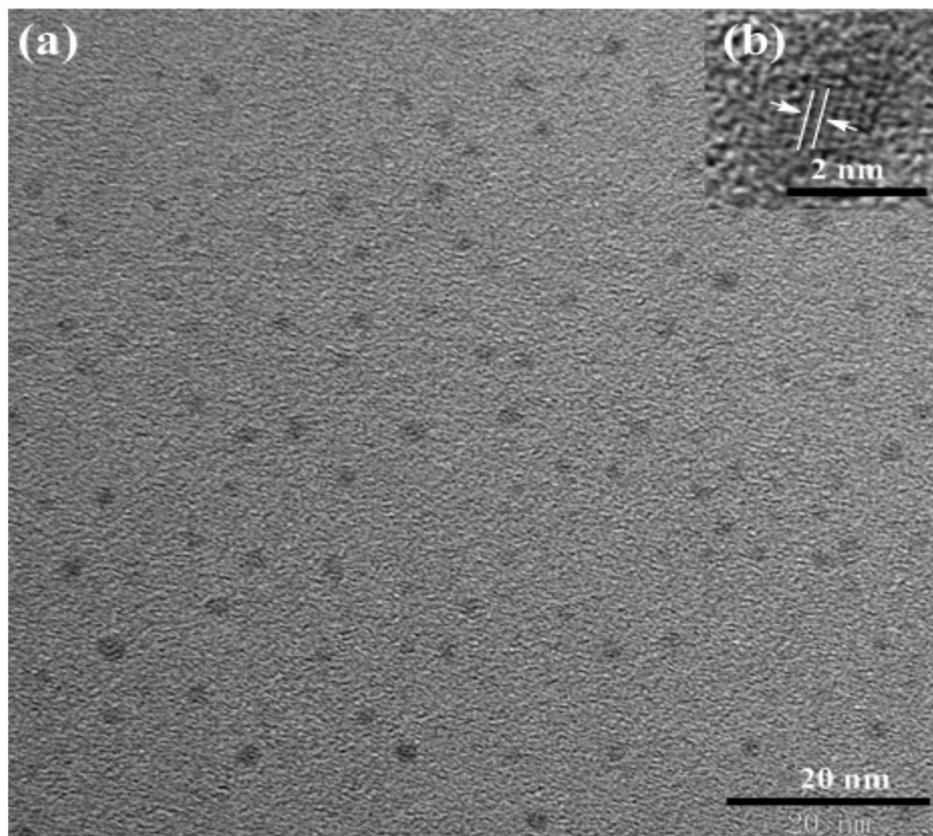


图2

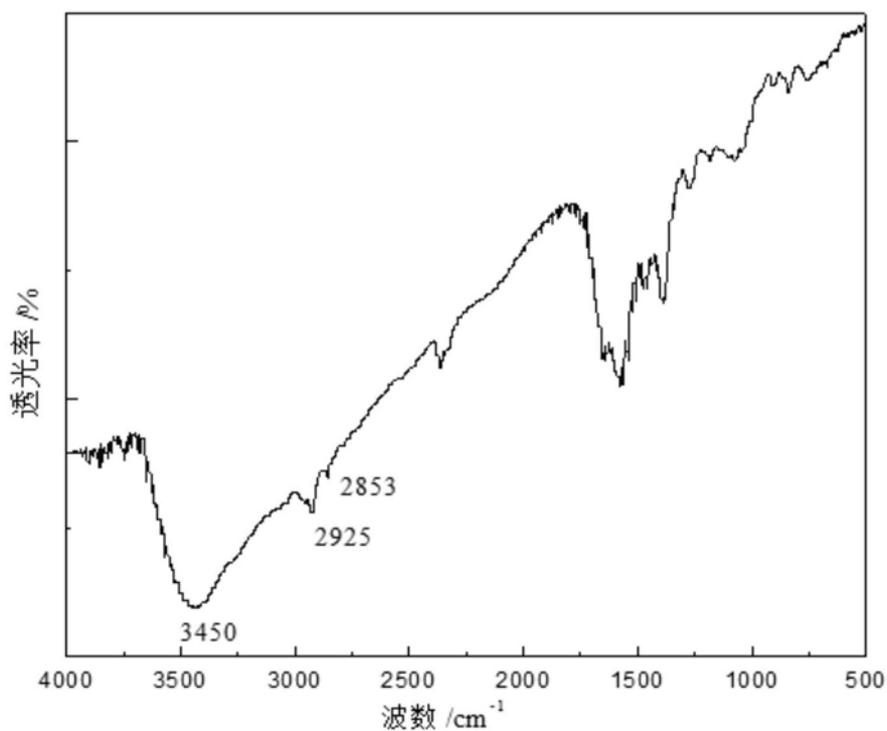


图3

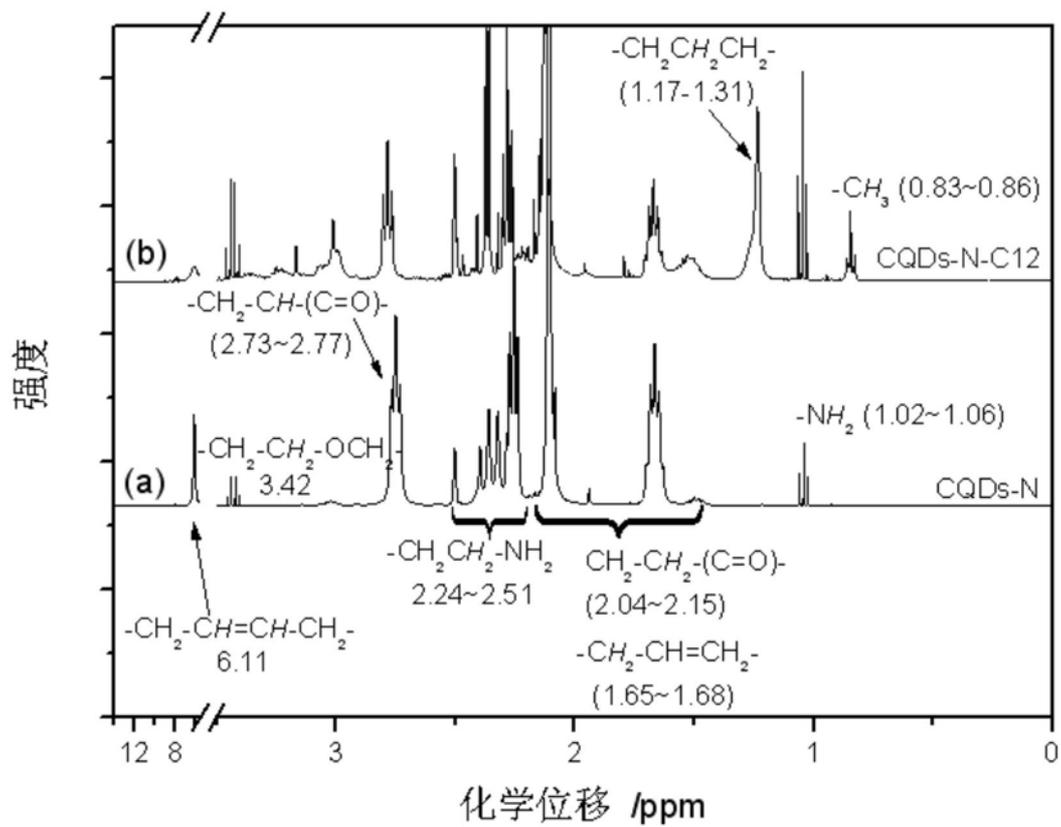


图4

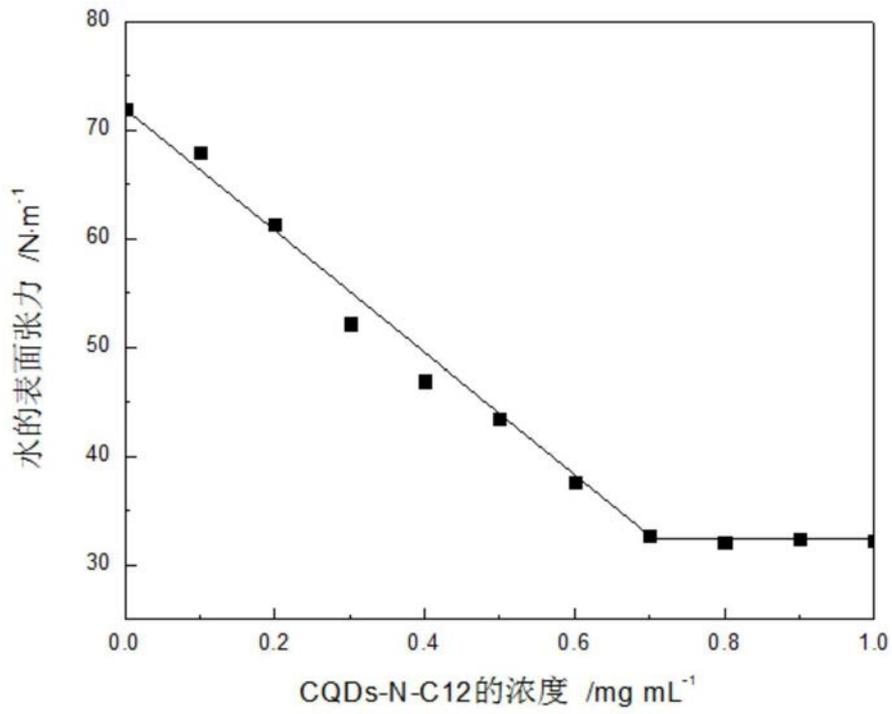


图5

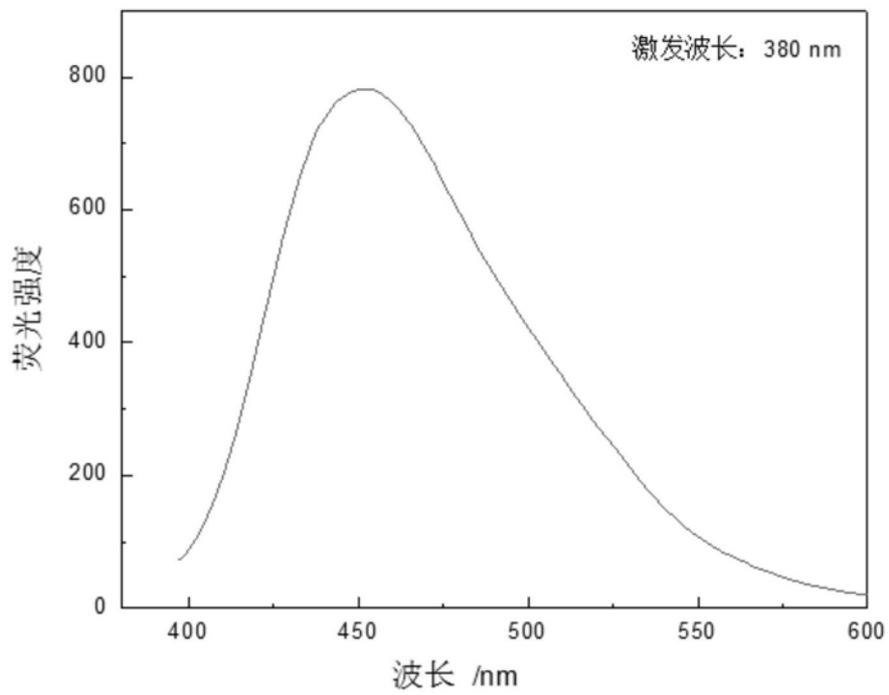


图6