

NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT ALKYLGLUCOZIT

Trương Đình Thạch, Nguyễn Bá Xuân, Nguyễn Văn Chính, Vũ Ngọc Quyên
Đặng Thuý Hạnh - Viện Hoá Học Công nghiệp

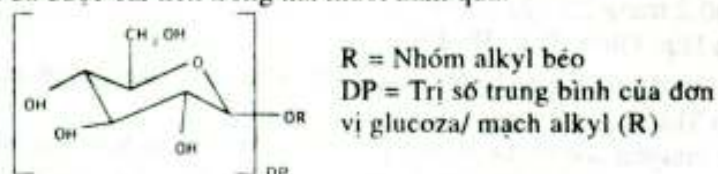
Abstract: Alkyl polyglucosides (APG) are of considerable importance as surfactants by excellent environmental properties. Synthesis of APG from fatty alcohols and D-glucose was investigated on a laboratory scale. A simple method for quantifying the rate of this complex reaction by determining the water of reaction was described.

Alkyl polyglucozit (APG) là chất hoạt động bề mặt có các tính chất ưu việt về môi trường. Đã nghiên cứu tổng hợp APG từ axit béo và glucoza ở quy mô phòng thí nghiệm. Sử dụng phương pháp đơn giản đo lượng nước để xác định tốc độ phản ứng phức tạp đó.

I. Mở đầu

Với những nghiên cứu phát triển trong vòng 15 năm nay, alkyl polyglucozit (APG) đánh dấu mốc lịch sử phát triển của các chất hoạt động bề mặt (HĐBM) vì nó là sản phẩm được tạo ra từ nguồn nguyên liệu tự nhiên có thể tái tạo và dễ phân huỷ bằng vi sinh.

Tính chất của sản phẩm APG được xác định bởi độ dài của mạch alkyl, trị số trung bình của đơn vị glucoza liên kết với nó và mức độ polyme hoá (Hình I). Chất lượng sản phẩm APG với mạch alkyl ngắn đã được cải tiến trong hai mươi năm qua.



Hình I: Công thức Phân tử của alkyl polyglucozit

Đầu những năm 80, một số hãng sản xuất hoá chất lớn trên thế giới bắt đầu chương trình nghiên cứu phát triển APG với mạch alkyl dài dodecyl, tetracyl ($C_{12/14}$) với mục đích tạo các chất HĐBM mới phù hợp cho công nghiệp mỹ phẩm và giặt rửa.

Tại sao người ta lại quan tâm sản xuất alkyl glucozit như vậy? Bởi vì nó là chất HĐBM hoàn toàn an toàn cho môi trường, nó được phân huỷ hoàn toàn trong mọi điều kiện. Alkyl glucozit hợp với mọi thành phần của các chất HĐBM khác mặc dù nó thuộc HĐBM không ion song tính chất tạo bọt của nó ngang với tính chất của chất HĐBM anion.

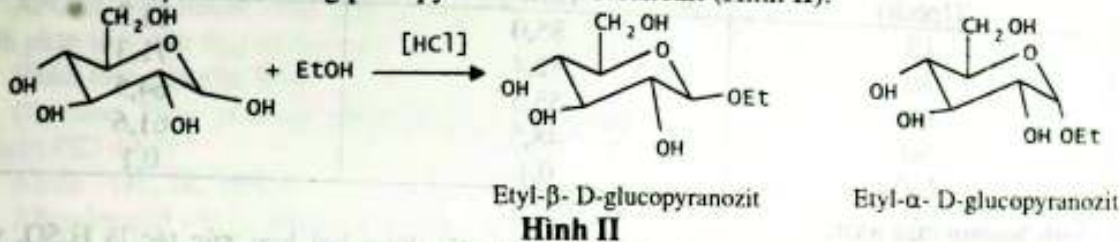
Đặc tính đặc biệt quan trọng của sản phẩm chất HĐBM từ nguồn nguyên liệu tinh bột và dầu thực vật là không độc hại, an toàn với sức khoẻ con người nên được sử dụng nhiều trong công nghiệp chế biến thực phẩm, bánh kẹo, sản xuất dược phẩm, mỹ phẩm, hoá chất nông được vv.

Cho dù ngành dầu khí của ta sau này có phát triển thì alkyl polyglucozit tổng hợp từ tinh bột và dầu thực vật vẫn có những tính chất rất ưu việt không thể thay thế được. Các nhà nghiên cứu và sản xuất alkyl polyglucozit gọi nó là chất HĐBM của tương lai.

II. Phương pháp tổng hợp

Phương pháp tổng hợp APG đã biết từ lâu. Ta cho alcol được điều chế từ dầu dừa, glucoza từ tinh bột và sản xuất được chất HĐBM giặt rửa hảo hạng. Tuy nhiên vấn đề không phải đơn giản như vậy. Tổng hợp alkyl glucozit theo Fisher là phản ứng trực tiếp giữa glucoza với alcol

dưới tác dụng của xúc tác axit. Sản phẩm phản ứng là một hỗn hợp phức tạp gồm những đồng phân bất đối α/β và các đồng phân pyranozit và furanozit (Hình II).



III. Phần thực nghiệm

Như trên đã nói APG là một dạng chất HĐBM cho tương lai nhờ những tính chất tương hợp tốt với môi trường và các tính chất hoá lý, sinh học lý tưởng.

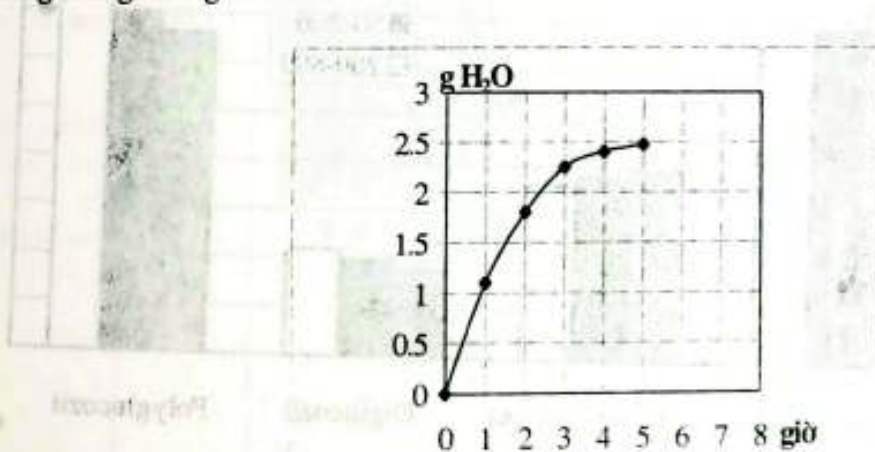
Quá trình tổng hợp trong công nghiệp được thực hiện bởi phản ứng acetal hoá D-glucosa monohydrat bằng hỗn hợp alcol béo C_{8-14} dưới áp suất thấp và có mặt của xúc tác.

Dodecanol phân cực rất ít, D-glucosa và dodecanol khó tan trong môi trường phản ứng vì phản ứng xảy ra trong điều kiện dị thể. Tỷ lệ giữa D-glucosa và dodecanol là (1:1-5), nhiệt độ phản ứng 70- 120 °C và áp suất từ 40-100 mmHg.

Xác định hằng số tốc độ phản ứng bằng cách cân lượng nước tạo thành trong quá trình phản ứng. Hoạt tính của xúc tác tương ứng với lượng nước được tạo ra.

A - Phương pháp thực nghiệm

-Cho 0,1 mol (18g) glucoza khan tác dụng với 0,2-0,5 mol (37,3-93,2) g dodecanol khi có mặt của 0,003 mol (0,16ml) H_2SO_4 hoặc p-toluensulfoaxit (p-TSA) vào bình cầu nhám 100 ml có lắp khuấy, nhiệt kế. Đun hỗn hợp phản ứng từ từ để đạt nhiệt độ 85°C sau đó nâng lên 110°C trong thời gian 4 giờ.



Hình III. Lượng nước thu được theo thời gian

Từ hình III ta thấy trong khoảng thời gian 1 giờ đầu độ thị tăng nhanh sau đó tăng ít, từ 3 giờ trở đi hầu như nằm ngang. Điều đó chứng tỏ phản ứng xảy ra mạnh trong hai giờ đầu.

Ta cũng có thể xác định tốc độ phản ứng bằng cách phân tích lượng glucoza còn lại theo thời gian.

Bảng. 1

T(phút)	% glucoza	
	H ₂ SO ₄	p-TSA
15	85,0	81,3
30	72,4	71,3
60	55,5	64,5
90	48,5	61,6
240	0,1	0,1

1. Ảnh hưởng của axit:

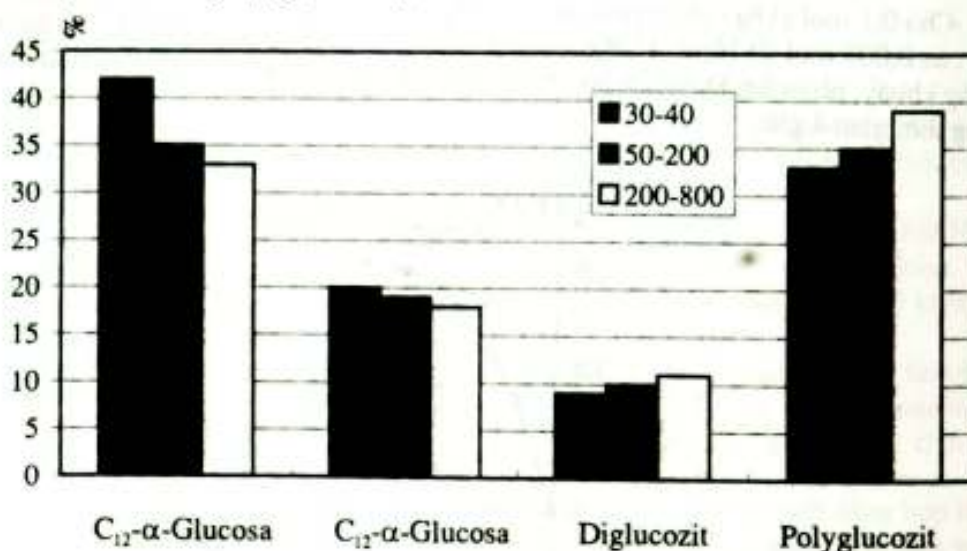
Để nghiên cứu ảnh hưởng của xúc tác chúng tôi dùng hai loại xúc tác là H₂SO₄ và P-Toluensulfoaxit(p-TSA).

Ta có thể xác định lượng glucoza còn lại trong từng thời gian phản ứng.

Tốc độ tách nước tăng lên khi ta sử dụng loại axit mạnh hơn. Khi sử dụng H₂SO₄ độ chuyển hoá sau 60 phút tốt hơn khi sử dụng p-TSA. Khi tăng lượng xúc tác lên tốc độ phản ứng tăng lên tức là lượng nước thu được nhiều hơn. Tuy nhiên cần thấy rằng tăng tốc độ của các phản ứng phụ ví dụ: polydextran, ete didodecanol.

2. Ảnh hưởng cỡ hạt glucoza:

Chúng tôi nghiên cứu với 3 mẫu glucoza có các cỡ hạt khác nhau loại 3-40 μ m, loại 50-200 μ m và loại 200-800 μ m, sử dụng 1mmol của p-TSA ở nhiệt độ 110°C. Ta nhận thấy rằng tốc độ phản ứng giảm khi cỡ hạt tăng. Đó là do phản ứng xảy ra trong pha dị thể làm cho sự tiếp xúc giữa alcol với glucoza khó khăn hơn. Cỡ hạt nhỏ không những tăng tốc độ phản ứng mà còn cho ta lượng monoglucozit cao hơn. Sản phẩm thu được đồng đều và thích hợp hơn cho quá trình ứng dụng (hình IV).

**Hình IV****3. Ảnh hưởng của áp suất**

Phản ứng acetal hoá giữa glucoza và alcol nói chung không phụ thuộc nhiều vào áp suất. Song đối với các alcol béo bậc cao do tiến hành dưới nhiệt độ cao, nên để tránh các sản phẩm phân huỷ glucoza và APG chúng tôi tiến hành dưới áp suất 40-100mmHg.

B - Quá trình phân tích các sản phẩm:

APG là một nhóm chất hoạt động bề mặt mới đưa ra ứng dụng, vì vậy đòi hỏi các quá trình phân tích đáp ứng nhằm hiểu biết bản chất sản phẩm và chất lượng của chúng.

Phân tích nguyên liệu:

Glucosa: Theo phương pháp Betrant, theo phương pháp sắc ký nhiệt độ cao (HTGC) detector FID 420°C

Alcol: GC, IR, HPLC.

Alkyglucozit (AG): Bằng sắc ký lớp mỏng (TLC) và HPLC.

Phương pháp đơn giản có thể thực hiện định tính nhanh là TLC với dung môi $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH}$ 80:20

Silicagel 60F245 của Merck

Hiện màu bằng dung dịch thynol+5% H_2SO_4 trong etanol, hình V

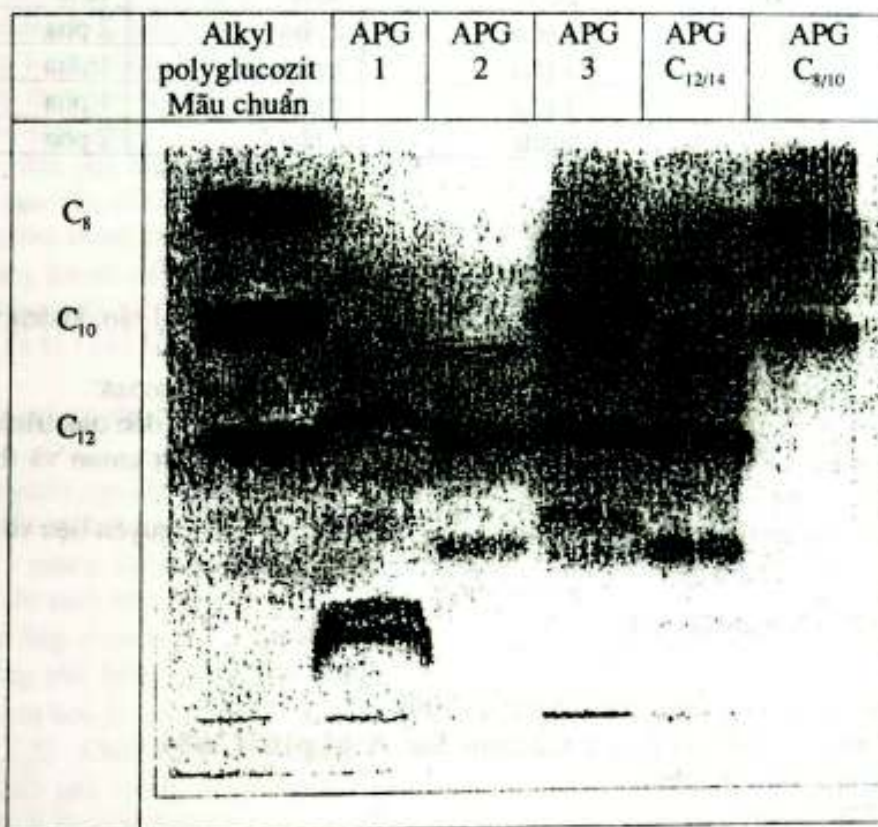
Chất lượng mẫu tổng hợp được:

Hàm lượng glucosa 0,1%

Monoglucozit 50-55%

Diglucozit 19-20%

Các sản phẩm cao hơn 23-29%.



Hình V. Phân tích sản phẩm bằng TLC

C - Một số tính chất của APG

APG có tính tạo bọt tốt, mịn, có tính tẩy rửa và có tính cộng tính với các chất HDBM anion và cation khác vì vậy được dùng trong lĩnh vực giặt rửa, sử dụng tốt với nguồn nước cứng cao.

APG có tính dịu với da, không gây độc hại nên được sử dụng trong sữa tắm, mỹ phẩm...

Có tính thấm ướt tốt với hiệu quả tạo nhũ cao, khả năng thấm qua màng của lá cây.

Bền vững với dung dịch muối, cho phép trộn phân hoá học với các sản phẩm nông hoá, tính chất tạo nhũ tốt của APG khiến chúng trở nên thích hợp cho việc điều chế nhũ tương cực mịn.

Có khả năng phân huỷ sinh học tạo ra các chất không gây độc hại cho môi trường và được xem là hợp chất "thân môi trường"

Đã tiến hành pha chế dung dịch APG với các hàm lượng sunfat amon, dùng nonylphenoletoxylat để so sánh (Xem bảng 2).

Ta thấy rằng với 5% nonylphenoletoxylat (NFE) không pha được với dung dịch phân bón sunfat amon trong lúc đó dung dịch APG 2,5,10 hầu như pha được chung với dung dịch muối $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ đồng nhất.

Bảng 2: Ảnh hưởng của dung dịch APG đến độ đồng đều muối sunfat amon

Sản phẩm	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$			
	10%	20%	30%	40%
NFE 5%	2 pha	2 pha	2 pha	2 pha
APG 2%	1 pha	1 pha	1 pha	1 pha
APG 5%	1 pha	1 pha	1 pha	1 pha
APG 10%	1 pha	1 pha	1 pha	2 pha

KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

1. APG là loại chất HDBM loại mới đi từ sản phẩm nông nghiệp tái tạo, không độc với môi trường đã được nghiên cứu ở qui mô thăm dò.
2. Tổng hợp APG với gốc dodecanol đạt hiệu suất 90-91% so với glucoza.
3. Bước đầu nghiên cứu ảnh hưởng của xúc tác, tỉ lệ A/G, nhiệt độ... đến quá trình phản ứng.
4. Đã thử nghiệm một số dung dịch của APG với loại phân Sunfat amon và thuốc trừ sâu. Dung dịch có tính ổn định cao.
5. Đã nghiên cứu một số phương pháp phân tích thích hợp đối với nguyên liệu và sản phẩm.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. K.Tohima, K.tatsuta, chem.Rev.93p.1503,1993
2. D.E Koeltzow; A.AUrfer.J. Am. Oilchem. Soc. N° 61,p1651.1984
3. EP 035769B1 Henkel.1988
4. EP 04923797 Kao
5. EP 0132043 ,P&G1987.
6. US 5478930, Henkel1993.
7. Henkel Group. Enviroment, Safety, Health 1998
8. K.Hill, W.VonRybins Ki, G. Stoll; AlkylPolyglycosides. NY.1997.