

## Synthesis of amphoteric sodium *N*-lauryl-iminodipropionate surfactants and their properties

# Synteza amfoterycznych środków powierzchniowo czynnych na bazie *N*-laurylo-iminodipropionianu sodu i ich właściwości



DOI: 10.15199/62.2025.1.6

Amfoteryczne środki powierzchniowo czynne *N*-laurylo-iminodipropionianu sodu zsyntetyzowano w roztworze wodnym w łagodnych warunkach. Warunki reakcji zostały zoptymalizowane przy użyciu ortogonalnego programu z molowym stosunkiem materiału, temperaturą reakcji, czasem i ilością katalizatora jako głównymi czynnikami zmiennymi. Jakość produktu określono za pomocą HPLC, LC/MS i FT-IR. Badano zwilżanie, emulgowanie, pienienie, napięcie powierzchniowe, skuteczność usuwania oleju i detergencję środka powierzchniowo czynnego na sztucznie poplamionej tkaninie.

**Słowa kluczowe:**  $\beta$ -alanina, amfoteryczny środek powierzchniowo czynny, katalizator, właściwości, napięcie powierzchniowe, *N*-laurylo-iminodipropionian

Amphoteric Na *N*-lauryl-iminodipropionate surfactants were synthesized in aq. soln. under mild conditions. The reaction conditions were optimized by using orthogonal design with material mol. ratio, reaction temp., time and catalyst amt. as the main factors. The product qual. was detd. by HPLC, LC/MS and FT-IR. The surfactant wetting, emulsification, foam, surface tension, oil-removal performance and detergency for artificial stained cloth of the surfactant were tested.

**Keywords:**  $\beta$ -alanine, amphoteric surfactant, catalyst, property, surface tension, *N*-lauryl-iminodipropionate

Amfoteryczne środki powierzchniowo czynne zazwyczaj obejmują betainę, imidazolinę i środki na bazie aminokwasów. Aminowe środki powierzchniowo czynne zyskały szerokie zainteresowanie, ponieważ są bezpieczne, przyjazne dla środowiska i biodegradowalne<sup>1, 2)</sup>.

Sól *N*-alkilo- $\beta$ -alaniny jest amfoterycznym środkiem powierzchniowo czynnym o dobrych właściwościach; działa łagodnie i jest biodegradowalna. Ma wiele ważnych zastosowań w produkcji detergentów, kosmetyków i środków higieny osobistej ze względu na małe napięcie powierzchniowe, obfite pienienie, silne właściwości detergencyjne i słabe działanie drażniące na skórę<sup>3)</sup>.

Amfoteryczne środki powierzchniowo czynne mogą być stosowane w układach kwasowych i zasadowych w szerokim zakresie pH. Charakteryzują się dobrą rozpuszczalnością w wodzie, w mediach silnie kwaśnych i zasadowych oraz w elektrolitach o dużym stężeniu. *N*-alkilo- $\beta$ -alanina wykazuje ogólnie słabą aktywność powierzchniową i właściwości rozpuszczalnikowe w punkcie izoelektrycznym, ponieważ jej całkowity ładunek netto jest wówczas najniższy w wyniku kompensacji ujemnie naładowanych grup karboksylowych i dodatnio naładowanych grup amino-

Amphoteric surfactants typically include betaine, imidazoline, or amino acid-based agents. Amino-based surfactants have been received the widespread attention because they are safe, environmental-benign and biodegradable<sup>1, 2)</sup>.

Salt of *N*-alkyl- $\beta$ -alanine is an amphoteric surfactant with good properties. It is biodegradable and mild. It has numerous important applications for production of detergents, cosmetics, personal care agents because of its low surface tension, rich foam, strong detergency and low irritation to skin<sup>3)</sup>.

The amphoteric surfactants can be used in acidic and base system over a wide pH range. They have a good water solubility in strong acidic and alkaline media and in highly concentrated electrolytes. *N*-alkyl- $\beta$ -alanine generally exhibits poor surface activity and solution properties at the isoelectric point because its total net charge is the lowest as a result of the compensation of negatively charged carboxyl and positively charged amino groups but it is compatible with other kind surfactants, able to withstand high concentrations of strong alkali/electrolyte and high temperatures, and has excellent foaming performance both in hard and soft water. It can be applied as a functional assistant in detergency, surface treatment, textile, metallurgy and oil recovery for excellent properties of solubilization, wetting or emulsification but up to now, there are only a few studies<sup>4-6)</sup>.

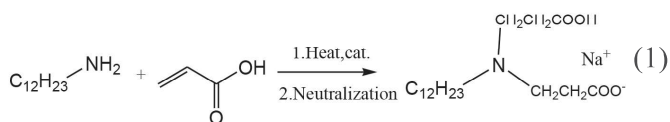
Synthesis of this kind of surfactants almost is mainly based on fatty amines and acrylics like methyl acrylate,

\* Address for correspondence/Adres do korespondencji:  
Shanghai Fine Chemical Co., Ltd, Shanghai, 201505, China

wych, ale jest kompatybilna z innymi rodzajami środków powierzchniowo czynnych, może znieść wysokie stężenia silnych zasad/elektrolitów i działanie wysokiej temperatury oraz ma doskonałe właściwości pieniące zarówno w twardej, jak i miękkiej wodzie. Może być stosowana jako funkcjonalny wspomagacz w detergencji, obróbce powierzchni, tekstyliach, metalurgii i odzyskiwaniu oleju ze względu na doskonałe właściwości solubilizacji, zwilżania lub emulgowania, ale do tej pory przeprowadzono niewiele badań tego środka<sup>4-6</sup>).

Synteza tych środków powierzchniowo czynnych opiera się głównie na aminach tłuszczowych i akrylanach, takich jak akrylan metylu, na akrylonitrylu lub kwasie akrylowym. Akrylan metylu jest powszechnie stosowany, ponieważ jego reakcja przebiega łagodnie i można ją stosunkowo łatwo kontrolować. Po reakcji musi jednak zostać zmydlony silną zasadą, taką jak wodorotlenek sodu, a metanol może pozostać w środku powierzchniowo czynnym<sup>7, 8</sup>).

W tym badaniu kwas akrylowy został użyty jako materiał wyjściowy do syntezy soli sodowej *N*-laurylo- $\beta$ -alaniny (reakcja 1) w roztworze wodnym. Zbadano również jego właściwości.



Warunki reakcji (temperatura reakcji, czas reakcji, stosunek molowy surowców) zostały zbadane i zoptymalizowane za pomocą doświadczeń w układach jednoczynnikowych i ortogonalnych. Konwersję surowców określono za pomocą HPLC, a struktury scharakteryzowano metodami LC-MS i FT-IR. Określono również właściwości fizykochemiczne produktu.

Aby uprościć nazewnictwo, w artykule zastosowano skróty: LDP dla kwasu *N*-laurylo- $\beta$ -iminodipropionowego, Na-LDP dla *N*-laurylo- $\beta$ -iminodipropionianu sodu, 2Na-LDP dla *N*-laurylo- $\beta$ -iminodipropionianu disodu i Na-CG dla *N*-kokoiloglutaminianu sodu.

## Część doświadczalna

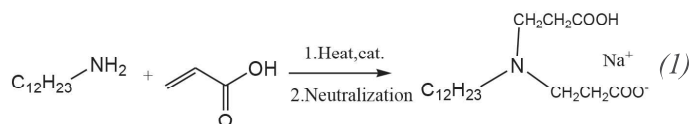
### Materiały i aparatura

Aminę dodecyłową uzyskano od firmy Shandong Xin Guang Chemistry Co., Ltd. (Shandong, CN), kwas akrylowy zakupiono w firmie Nantong Reform Co., Ltd. (Jiangsu, CN), wodorotlenek sodu zakupiono w firmie Alfa Aesar (Tianjin, CN), a *N*-kokoiloglutaminian sodu pochodził z firmy Changsha Puji Biotechnology Co., Ltd. (Hunan, CN).

Do oznaczenia środka powierzchniowo czynnego zastosowano wysokosprawną chromatografię cieczową (HPLC) sprzężoną z wysokorozdzielczą spektrometrią mas, z detekcją ELSD, po jonizacji elektrorozpyłowej. Instrument składał się z HPLC Ultimate 3000 i połączo-

acrylonitrile or acrylic acid. Methyl acrylate is commonly used, because its reaction is mild and can be relatively easily controlled. It must be however saponified with a strong base like sodium hydroxide after the reaction, and the methanol can remain in surfactant easily<sup>7, 8</sup>).

In this study, acrylic acid was used as start material to synthesize sodium salt of *N*-lauryl- $\beta$ -alanine (reaction 1) in aqueous solution. Its properties were also studied.



Reaction conditions (reaction temperature, reaction time, molar ratio of raw materials) were studied and optimized by single-factor and orthogonal experiments. The conversion of the raw materials was determined by HPLC and the structures were characterized by LC-MS and FT-IR methods. Physicochemical properties of the product were also determined.

To simplify the nomenclature, the respective abbreviations were used in the paper: *N*-lauryl- $\beta$ -iminodipropionic acid (LDP), sodium *N*-lauryl- $\beta$ -iminodipropionate (Na-LDP), disodium-*N*-lauryl- $\beta$ -iminodipropionate (2Na-LDP) and *N*-sodium cocoylglytamate (Na-CG).

## Experimental

### Materials and apparatus

Dodecylamine was obtained from Shandong Xin Guang Chemistry Co., Ltd (Shandong, CN), acrylic acid was purchased from Nantong Reform Co., Ltd (Jiangsu, CN), sodium hydroxide was bought from Alfa Aesar (Tianjin, CN) and, *N*-sodium cocoylglytamate was gained from Changsha Puji Biotechnology Co., Ltd (Hunan, CN).

High-performance liquid chromatography (HPLC) with higher solution mass-spectrometric detection under electrospray ionization equipped with ELSD detection was applied to determine the molecule of the surfactant. The instrument was made up of a HPLC Ultimate 3000 and a combined quadrupole resolution mass detector Thermo Fisher Q-Exactive plus Orbitrap (Thermo Fisher, USA) with detection mass range 50–2000 Da (positive ions mode) and spray voltage 3.2 kV, column Hypersil GOLD Dim. (100×2.1 mm) and capillary temperature 350°C. Gradient elution: methanol/water (0.1% formic acid); flow rate: 0.2 mL/min. FT-IR spectrum was obtained on a Thermo Scientific Inc Nicolet iS5 model (Thermo Fisher, USA).

Surface tension was measured on K-100C Force Tensiometer (Kruss Scientific Co., Ltd, DE). Detergency and foaming power were determined by RHLQ III Terg-O-Tometer and Ross-Miles foam meter respectively (China Research Institute of Daily Chemical Industry, CN).

Conductivity ( $\kappa$ ) was admeasured by conductivity meter DDS-307A (Shanghai Leici Instrument Co., Ltd, CN).

nego z detektorem mas o rozdzielczości kwadrupolowej Thermo Fisher Q-Exactive plus Orbitrap (Thermo Fisher, USA) z zakresem detekcji mas 50–2000 Da (tryb jonów dodatnich) i napięciem rozpylania 3,2 kV, kolumna Hypersil GOLD Dim. (100×2,1 mm), temperatura kapilary 350°C; elucja gradientowa: metanol/woda (0,1% kwasu mrówkowego); szybkość przepływu: 0.2 mL/min. Widmo FT-IR uzyskano, wykorzystując urządzenie Thermo Scientific Inc. model Nicolet iS5 (Thermo Fisher, USA).

Napięcie powierzchniowe mierzono za pomocą tensjometru K-100C Force Tensiometer (Kruss Scientific Co., Ltd., DE), a siła detergentu i piany zostały określone za pomocą odpowiednio RHLQ III Terg-O-Tometer i miernika piany Ross-Miles (China Research Institute of Daily Chemical Industry, CN).

Przewodność ( $\kappa$ ) mierzono za pomocą konduktometru DDS-307A (Shanghai Leici Instrument Co., Ltd., CN).

Kąt zwilżania badano za pomocą miernika kąta zwilżania DSA25 (Kruss Scientific Co., Ltd., DE).

## Metodyka badań

### Synteza

Dodecyloaminę i wodę dejonizowaną umieszczono w kolbie okrągłodennej z 4 szybkami, wyposażonej w mieszadło, termometr, chłodnicę zwrotną i wkraplacz. Kwas akrylowy dodawano kroplami, a następnie mieszaninę ogrzewano pod chłodnicą zwrotną i mieszano w temp. 80–100°C przez 5–19 h. Reakcję monitorowano, oznaczając zawartość aminy i kwasu akrylowego. Po zakończeniu reakcji dodano roztwór wodorotlenku sodu w celu przereagowania z grupą karboksylową (COOH) i wytworzenia odpowiedniego karboksylanu sodu. Stopień konwersji reakcji opartej na aminie i kwasie akrylowym określano poprzez monitorowanie pozostałej zawartości aminy i kwasu akrylowego w układzie reakcyjnym.

### Metody analityczne

Właściwości pieniące określano w temp. 50°C zgodnie z ISO 696-197 (zmodyfikowana metoda Rossa i Milesa). Objętość piany rejestrowano po 30 s, 3 min i 5 min w celu oceny spienialności i stabilności piany. Test powtórzono 3 razy.

Aby ocenić właściwości emulgujące, próbkę 40 mL 0,15% mas. roztworu środka powierzchniowo czynnego i 40 mL oleju rzepakowego lub ciekłej parafiny całkowicie wymieszano, 10-krotnie intensywnie wstrząsając w temp. 25°C. Właściwości emulgujące oceniano, porównując czas oddzielenia 10 mL fazy wodnej od emulsji po zakończeniu wytrząsania. Test powtórzono 3 razy.

Napięcie powierzchniowe roztworów o różnych stężeniach masowych określono zgodnie z metodą płytki Wilhelmgiego w temp. 25±0,1°C. Krzywą wykreślono jako funkcję logarytmu stężenia środka powierzchniowo czynnego (wykres  $\gamma$ -lgC). W punkcie przegięcia krzywej poprowa-

*Contact angle was tested by contact angle meter DSA25 (Kruss Scientific Co., Ltd, DE).*

## Methods

### Synthesis procedure

*Dodecylamine and deionized water were placed in a 4-necked, round-bottomed flask equipped with a stirrer, thermometer, reflux condenser, and dropping funnel. Acrylic acid was added dropwise, then the mixture was refluxed and stirred at 80–100°C for 5–19 h. The reaction was monitored by determining the content of amine and acrylic acid. After the reaction was finished, suitable sodium hydroxide solution was added to reaction with carboxylic acid group (COOH) to form respective sodium carboxylate. The conversion rate of the reaction based on amine and acrylic acid was determined by monitoring remaining amine and acrylic acid content in reaction system.*

### Analysis

*Foaming property was determined at 50°C according to ISO 696-197 (modified Ross-Miles method). The foam volume at 30 s, 3 min and 5 min was recorded in order to assess foamability and foaming stability. The test was repeated 3 times.*

*Emulsifying property was measured by reference to the method as follows. Sample 40 mL of 0.15% by mass surfactant solution and 40 mL of rapeseed oil or liquid paraffin were entirely mixed by shaking 10 times intensely at 25°C. Emulsifying property was evaluated by comparing the time of 10 mL aqueous phase aparted from the emulsion after shaking end. The test was replicated for 3 times.*

*The surface tension of solutions with various mass concentrations was determined according to Wilhelmy plate method at 25±0.1°C. The curve was plotted as a function of the logarithm of the surfactant concentration ( $\gamma$ -lgC plot). In the inflection point of the curve was used to draw the tangents. The critical micelle concentration (CMC) of the surfactant was the intersection point of the 2 tangents. The surface tension of the double distilled water was ascertained to be (72.0 ± 0.3) mN/m before the measurement.*

*Wetting power was determined according to ISO 8022:1990 in 1.5 g/L surfactant solution at 25°C and got an average of duplicating for 5 times after removing the maximum and minimum values.*

*Contact angle of different solid surface (paraffin wax, glass and metal) was determined with 1 g/L aqueous solution of surfactant and was record at 2 min after drop falling to solid surface.*

*Structure of LDP was characterized by FT-IR and LC-MS.*

## Results and discussion

### Reaction conditions

The effect of NaOH amount on the reaction course was studied because it was a key factor affecting the reaction.

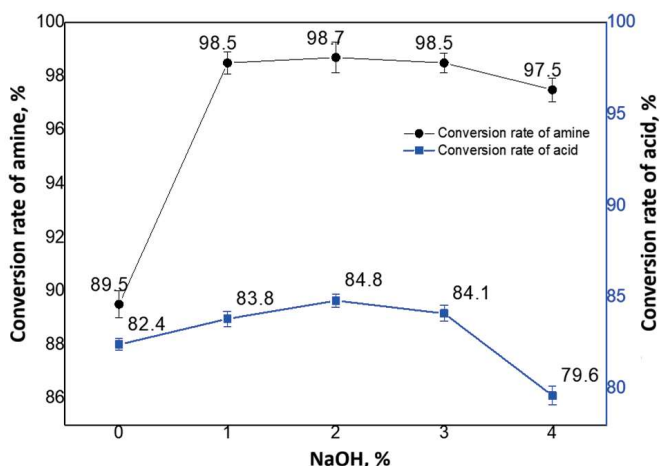


Fig. 1. The effect of NaOH amount on conversion rate

Rys. 1. Wpływ ilości NaOH na współczynnik konwersji

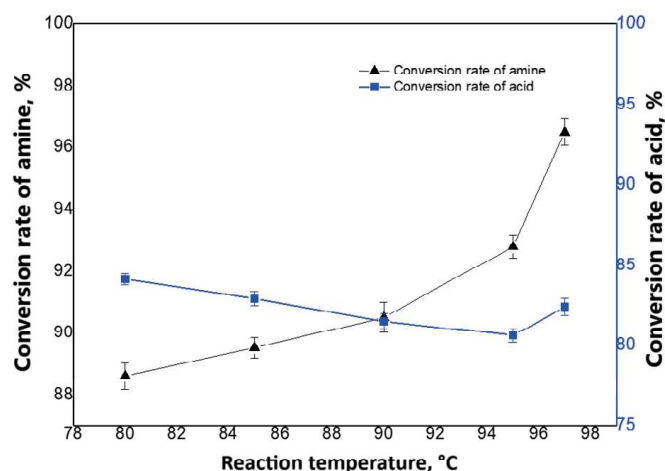


Fig. 2. The effect of reaction temperature on conversion rate

Rys. 2. Wpływ temperatury reakcji na współczynnik konwersji

dzono styczne. Krytyczne stężenie micelarne (CMC) środka powierzchniowo czynnego było punktem przecięcia się 2 stycznych. Napięcie powierzchniowe podwójnie destylowanej wody zostało ustalone na  $(72,0 \pm 0,3)$  mN/m przed pomiarem.

Siłę zwilżania określono zgodnie z normą ISO 8022:1990 w 1,5 g/L roztworze środka powierzchniowo czynnego w temp. 25°C i uzyskano średnią z 5-krotnego powtórzenia po usunięciu wartości maksymalnej i minimalnej.

Kąt zwilżania różnych powierzchni stałych (wosk parafinowy, szkło i metal) określono za pomocą wodnego roztworu środka powierzchniowo czynnego o stężeniu 1 g/L i zarejestrowano po 2 min od opadnięcia kropli na powierzchnię stałą.

Strukturę LDP scharakteryzowano za pomocą FT-IR i LC-MS.

## Wyniki badań i ich omówienie

### Warunki reakcji

Zbadano wpływ ilości NaOH na przebieg reakcji, ponieważ był to kluczowy czynnik wpływający na reakcję. Stosunek molowy aminy do kwasu akrylowego wynosił 1:1,8, a reakcję prowadzono w temp. 95°C przez 17 h, współczynnik konwersji w funkcji ilości NaOH pokazano na rys. 1. Gdy do układu reakcyjnego nie dodano wodorotlenku sodu, stopień konwersji aminy wyniósł 89,5%. Reakcja była dobrze wspierana przez dodanie NaOH. Wraz ze wzrostem zawartości wodorotlenku sodu w układzie z 1% do 2%, konwersja drastycznie wzrosła do stanu stabilnego, jednak gdy ta ilość wzrosła do 3%, współczynnik konwersji aminy powoli zmniejszał się, a konwersja kwasu akrylowego gwałtownie spadła.

Wpływ czasu reakcji na szybkość konwersji badano również przy stosunku molowym amina/kwas akrylowy 1:1,8 w 95°C z 3% NaOH jako katalizatorem. Wyniki pokazały, że stopień konwersji aminy i kwasu akrylo-

The molar ratio of amine to acrylic acid was 1/1.8 and the reaction was carried out at 95°C for 17 h, the conversion rate as a function of the amount of NaOH was shown in Fig. 1. When no sodium hydroxide was added to the reaction system, the conversion of amine was 89.5%. The reaction was promoted well by addition of NaOH. With an increase of sodium hydroxide from 1% to 2% in the system, the conversion increased drastically to a stable state, However, when the amount was up to 3%, the conversion rate of amine was reduced slowly and the conversion of acrylic acid decreased sharply.

The effects of reaction time on the conversion rate were also explored under amino/acrylic acid molar ratio 1/1.8 at 95°C with NaOH 3% as catalyst. The results indicated that the conversion rate of amine and acrylic acid increased with the prolonging reaction time. When the reaction time increased from 7 to 17 h, the conversion rate of amine and acrylic raised from 91.0% to 97.9% and 78.9% to 85.3%, respectively. The maximum was reached after ca. 17 h. In the equilibrium state, conversion rate of amine was 97.9% and conversion rate of acrylic acid was 82.7%.

The effect of acrylic acid/amine molar ratio on the conversion rate was studied at 95°C for 10.5 h with NaOH 3% as catalyst. The conversion rate of amine raised gradually with the molar ratio increasing, but the conversion rate of acrylic acid declined in some degree when the ratio of acrylic acid to amino was higher than 1.8, the conversion rate of amino was higher than 90%, when the ratio was 1.95, the conversion rate of amino was 95.2% while the conversion rate of acrylic was 78.5%.

The effect of temperature on the conversion rate was also examined with molar ratio and reaction time 17 h with NaOH 3% as catalyst. The results were shown in Fig. 2. When the temperature increased from 80°C to 97°C, the conversion rate increased from 88.6% to 96.5%, and conversion of acrylic acid decreased from 84.1% to 80.6%, then rose to 82.4% when temperature increased from 95°C to 97°C. Temperature was an important factor influencing the conversion rate. The

wego wzrastał wraz z wydłużaniem czasu reakcji. Gdy czas reakcji wzrósł z 7 do 17 h, stopień konwersji aminy i kwasu akrylowego wzrósł odpowiednio z 91,0% do 97,9% i z 78,9% do 85,3%. Maksimum zostało osiągnięte po ok. 17 h. W stanie równowagi stopień konwersji aminy wynosił 97,9%, a stopień konwersji kwasu akrylowego 82,7%.

Wpływ stosunku molowego kwas akrylowy/amina na szybkość konwersji badano w temp. 95°C przez 10,5 h z dodatkiem 3% NaOH jako katalizatora. Współczynnik konwersji aminy wzrastał stopniowo wraz ze wzrostem stosunku molowego, ale współczynnik konwersji kwasu akrylowego spadał w pewnym stopniu. Gdy stosunek kwasu akrylowego do aminy był wyższy niż 1,8, współczynnik konwersji aminy był wyższy niż 90%, gdy stosunek ten wynosił 1,95, współczynnik konwersji aminy wynosił 95,2%, podczas gdy współczynnik konwersji kwasu akrylowego wynosił 78,5%.

Zbadano również wpływ temperatury na konwersję przy stosunku molowym i czasie reakcji 17 h z 3% NaOH jako katalizatorem. Wyniki pokazano na rys. 2. Gdy temperatura wzrosła z 80°C do 97°C, współczynnik konwersji aminy

results were shown in Table 1. The reaction temperature, reaction time, raw material molar ratio and sodium hydroxide amount were important factors.

Furthermore, reaction conditions were optimized by orthogonal experiment L9 (3<sup>4</sup>) in 2 L glass reactor. According to the result, temperature and reaction time were critical factors for the conversion of amine. Higher temperature and longer reaction time were beneficial to improve the conversion, and the optimal reaction condition was A3B3C3D2. When repeated the reaction condition, the conversion of amine and acrylic acid were 98.11% and 75.5%, respectively.

According to the conversion of acrylic acid, temperature and reaction time were also key factors. The optimal reaction condition was A1B3C2D3, when duplicated the reaction, the conversion of amine and acrylic acid were 96.07% and 78.3%, individually.

### Structure characterization

The IR spectrum of Na-LDP showed principal bands at  $\nu_{as}(C-N)$  3388  $cm^{-1}$ ,  $\nu_s(CH)$  2927  $cm^{-1}$ ,  $\nu_s(CH)$  2851  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C=O)$  1641  $cm^{-1}$ , 1581  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C-H)$  1393  $cm^{-1}$ ,  $\nu(C-C)$  1186  $cm^{-1}$ . Based on the analysis for the characteristic peaks of

Table 1. Orthogonal experiment L9(3<sup>4</sup>) results of synthesis of LDP under varying conditions

Tabela 1. Wyniki eksperymentu ortogonalnego L9(3<sup>4</sup>) syntezy LDP w zmiennych warunkach

Item/Poz.	Acid/amine molar ratio/ Stosunek molowy kwas/amina	Temperature/ Temperatura, °C	Time/Czas, h	Catalyst amount/Ilość katalizatora, %	Conversion rate of amine/ Współczynnik konwersji aminy	Conversion rate of acid/ Współczynnik konwersji kwasu	
1	1.8	90	8	0.5	87.57	77.30	
2	1.8	95	12	1	95.41	78.03	
3	1.8	98	16	2	97.86	79.63	
4	1.9	90	12	2	92.40	80.24	
5	1.9	95	16	0.5	96.48	76.87	
6	1.9	98	8	1	95.97	77.05	
7	1.95	90	16	1	95.12	74.55	
8	1.95	95	8	2	94.29	75.59	
9	1.95	98	12	0.5	97.21	76.59	
<i>Calculated according to conversion of amine/Obliczone zgodnie z konwersją aminy</i>							
K1	93.61	91.70	92.61	93.75			
K2	94.95	95.39	95.01	95.50			
K3	95.54	96.04	96.49	94.85			
Dispersion of values/ Rozrzut wartości, %	1.93	4.34	3.88	1.75			
The best level/ Najlepszy poziom	A3B3C3D2						
<i>Calculated according to conversion of acrylic acid/Obliczone zgodnie z konwersją kwasu akrylowego</i>							
K1	79.06	77.36	76.65	76.92			
K2	78.05	76.83	78.29	76.54			
K3	75.58	77.76	77.02	78.48			
Dispersion of values/ Rozrzut wartości, %	3.48	0.07	1.64	1.94			
The best level/ Najlepszy poziom	A1B3C2D3						

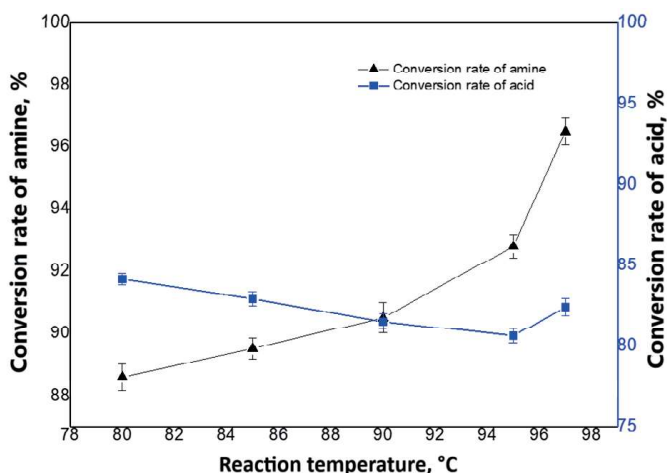


Fig. 3. FT-IR of 2Na-LDP

Rys. 3. Widmo FT-IR dla 2Na-LDP

wzrósł z 88,6% do 96,5%, a konwersja kwasu akrylowego spadła z 84,1% do 80,6%, a następnie wzrosła do 82,4%, gdy temperatura wzrosła z 95°C do 97°C. Temperatura była ważnym czynnikiem wpływającym na współczynnik konwersji. Wyniki zestawiono w tabeli 1. Ważnymi czynnikami były temperatura reakcji, czas reakcji, stosunek molowy surowców i ilość wodorotlenku sodu.

Ponadto, warunki reakcji zostały zoptymalizowane w doświadczeniu ortogonalnym L9(3<sup>4</sup>) w szklanym reaktorze o pojemności 2 L. Zgodnie z wynikami, temperatura i czas reakcji były czynnikami krytycznymi dla konwersji aminy. Wyższa temperatura i dłuższy czas reakcji były korzystne dla poprawy konwersji, a optymalne warunki reakcji to A3B3C3D2. Po powtórzeniu warunków reakcji konwersja aminy i kwasu akrylowego wyniosła odpowiednio 98,11% i 75,5%.

W odniesieniu do konwersji kwasu akrylowego temperatura i czas reakcji były również kluczowymi czynnikami. Optymalne warunki reakcji to A1B3C2D3. Po powtórzeniu reakcji konwersja aminy i kwasu akrylowego wynosiła odpowiednio 96,07% i 78,3%.

### Charakterystyka struktury

W widmie IR Na-LDP obecne były główne pasma przy  $\nu_{as}$  (C-N) 3388 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s$  (CH) 2927 cm<sup>-1</sup>,  $\nu_s$  (CH) 2851 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C=O) 1641 cm<sup>-1</sup>, 1581 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C-H) 1393 cm<sup>-1</sup>,  $\nu$  (C-C) 1186 cm<sup>-1</sup>. Na podstawie analizy charakterystycznych pików widm w podczerwieni zsyntetyzowany produkt można było uznać za produkt docelowy (rys. 3).

Wyniki typowego widma LC-MS wskazały, że w układzie była obecna lauryloamina (czas retencji 9,54 min) oraz produkty di- i monopodstawione (czasy retencji odpowiednio 4,71 min i 12,8 min). Widma masowe di- i monopodstawionych produktów charakteryzowały się pikami (*m/z*, tryb jonów dodatnich) przy odpowiednio 330,2(M+1) i 258,2(M+1) oraz obecnością aminy wyjściowej (*m/z*, tryb jonów dodatnich) przy 186,2(M+1), co zostało zilustrowane na rys. 4.

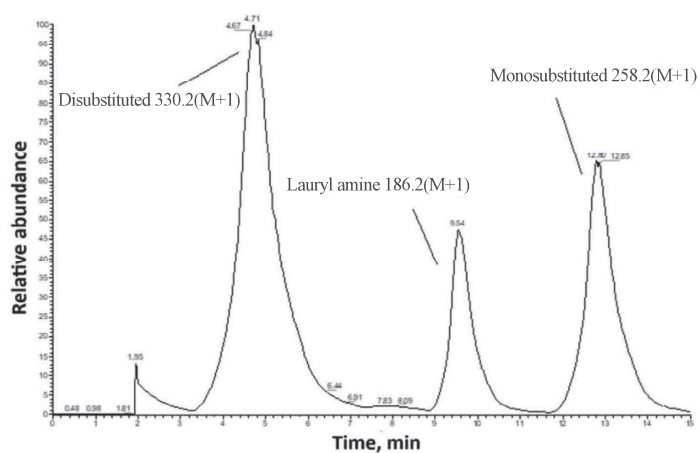


Fig. 4. LC-MS information of LDP

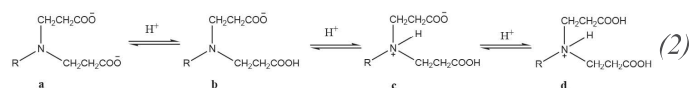
Rys. 4. Informacje uzyskane z analizy LC-MS dotyczące LDP

the infrared spectra, the synthesized product can be inferred as the target product, as shown Fig. 3.

Results of typical LC-MS indicated that there was material lauryl amine (retention time 9.54 min), retention times of di- and monosubstituted product were 4.71 min and 12.8 min, individually. The mass spectra of di- and monosubstituted products were characterized by the peaks (*m/z*, positive) at 330.2(M+1) and 258.2(M+1), respectively, and start material amine (*m/z*, positive) at 186.2(M+1) which was illustrated in Fig. 4.

### Surfactant properties

The amphoteric surfactant 2Na-LDP can exist in 4 ionic forms (reaction 2) depending on the pH of the aqueous solution. Appearance of LDP in different pH were observed, and it was cloudy at the pH range 2.38–4.17.

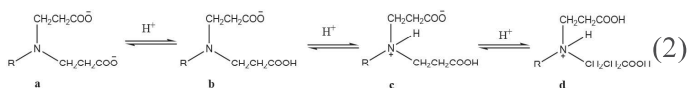


Isoelectric point of LDP was tested with Na-LDP 2% by mass aqueous solution, diluted hydrochloric acid solution 0.5% by mass or sodium hydroxide 0.5% by mass was added to adjusted pH value, and pH value and conductivity was determined instantly. When conductivity ( $\kappa$ ) was at lowest level, the corresponding pH range at the lowest conductivity was isoelectric point. The result was shown in Fig. 5, isoelectric point was 6.5–9.0.

Properties of foaming, emulsifying, wetting and detergency of Na-LDP and 2Na-LDP were tested. Meanwhile, a traditional amino acid surfactant Na-CG was measured for comparison. The results were shown on Table 2. The order of excellence of wetting property was Na-LDP > 2Na-LDP > Na-CG, wetting performance of mono substituted Na-LDP was excellent, wetting time was lower than 20 s, which was better than Na-CG significantly, and was also superior to Na-LDP. This might be due to the fact that the diffusion speed of bigger hydrophilic group was faster when they have same

## Właściwości środka powierzchniowo czynnego

Amfoteryczny środek powierzchniowo czynny 2Na-LDP występował w 4 formach jonowych (reakcja 2) w zależności od pH roztworu wodnego. Obserwowano wygląd LDP przy różnych wartościach pH i stwierdzono zmętnienie w zakresie pH 2,38–4,17.



Punkt izoelektryczny LDP badano w 2% mas. roztworze wodnym Na-LDP; dodawano rozcieńczony roztwór kwasu solnego (0,5% mas.) lub wodorotlenku sodu (0,5% mas.) i natychmiast określano wartość pH i przewodność ( $\kappa$ ). Gdy wartość  $\kappa$  była na najniższym poziomie, odpowiadającym jej zakresowi pH był punkt izoelektryczny. Wynik pokazano na rys. 5. Punkt izoelektryczny wynosił 6,5–9,0.

Zbadano właściwości pianące, emulgujące, zwilżające i detergencyjne Na-LDP i 2Na-LDP. Dla porównania zbadano tradycyjny aminokwasowy środek powierzchniowo czynny Na-CG. Wyniki zestawiono w tabeli 2. Obserwowano, że właściwości zwilżające zmniejszyły się w szeregu: Na-LDP > 2Na-LDP > Na-CG; wydajność zwilżania monopodstawionego Na-LDP była doskonała, czas zwilżania był krótszy niż 20 s, co było wynikiem znacznie lepszym niż dla Na-CG, a także lepszym niż dla 2Na-LDP. Może to wynikać z faktu, że szybkość dyfuzji większej grupy hydrofilowej była większa, gdy miały one tę samą grupę oleofilową, z tego powodu można było szybko osiągnąć mniejszą wartość napięcia powierzchniowego po zwilżeniu.

Stwierdzono, że zdolność pienienia rosła w kolejności Na-CG < 2Na-LDP < Na-LDP. Na-LDP wykazywał silniejszą zdolność pienienia w porównaniu z 2Na-LDP.

Table 2. Properties of Na-LDP and 2Na-LDP

Tabela 2. Właściwości Na-LDP i 2Na-LDP

Tested items/Badane właściwości		Na-LDP	2Na-LDP	Na-CG
Wetting time/Czas zwilżania, s, 0.15%		19.3	30.3	48.46
Foaming properties/ Właściwości pianące, mL 0.2%, 50°C	30 s	560	500	340
	3 min	550	480	310
	5 min	540	465	300
Emulsifying properties/ Właściwości emulgujące, 0.15%	soybean oil/ olej sojowy	15 min 14 s	19 min 55 s	11 min 54 s
	liquid paraffin/ ciekła parafina	5 min 24 s	4 min 31 s	2 min 58 s
Detergency power <sup>a)</sup> /Skuteczność detergentu <sup>a)</sup> , %	carbon black/sadza	16.21	15.48	16.10
	albumen/albumina	6.30	5.71	4.61
	sebum/łój	4.47	6.16	5.44
Surface tension/Napięcie powierzchniowe ( $\gamma$ ), mN/m, 1%		31.6	31.8	34.4
Oil-removal properties under ultrasonic cleaner/ Usuwanie oleju w myjce ultradźwiękowej	25°C, 5 min	87.6	89.3	47.8
	35°C, 5 min	91.5	92.5	69.1
	45°C, 5 min	95.4	95.8	80.4

<sup>a)</sup>water with hardness 250 mg/kg/woda o twardości 250 mg/kg

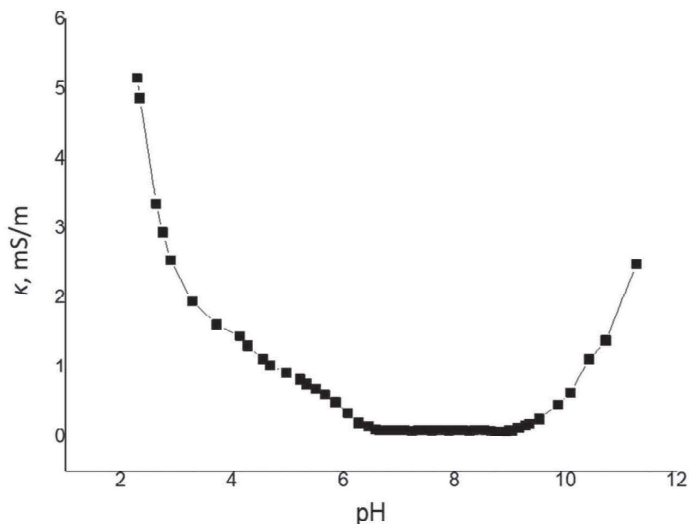


Fig. 5.  $\kappa$ -pH curve of Na-LDP

Rys. 5. Krzywa  $\kappa$ -pH dla Na-LDP

oleophilic group, for that reason the new surface energy could reach the lower surface tension value fast when wetted.

Foaming power was found to be in the order of Na-CG < 2Na-LDP < Na-LDP, Na-LDP showed strong foaming ability compared with 2Na-LDP. As it was shown in Table 2, the foam of Na-CG was much lower than that of Na-LDP, and also was inferior to 2Na-LDP. This indicated Na-LDP was a high-foaming surfactant. That might owe to strong intermolecular interaction and the solution was relatively viscous.

The 2Na-LDP had better emulsifying performance especially for soybean oil. The sequence of emulsifying properties was 2Na-LDP > Na-LDP > Na-CG for soybean oil and liquid paraffin. The emulsification power is related to the oils to be emulsified when the surfactant was certain, that is, the HLB value of the surfactant should match with the oil.

Jak pokazano w tabeli 2, piana Na-CG była znacznie niższa niż piana Na-LDP, a także była gorsza od piany 2Na-LDP. Wskazuje to, że Na-LDP jest silnie pieniącym się środkiem powierzchniowo czynnym. Mogło to wynikać z silnych oddziaływań międzycząsteczkowych, roztwór był stosunkowo lepki.

2Na-LDP miał lepsze właściwości emulgujące, szczególnie w przypadku oleju sojowego. Kolejność właściwości emulgujących była następująca: 2Na-LDP > Na-LDP > Na-CG. Siła emulgowania jest związana z olejami, które mają być emulgowane, gdy określono środek powierzchniowo czynny (to znaczy wartość HLB środka powierzchniowo czynnego powinna odpowiadać olejowi).

Porównując wyniki badania siły detergencji, stwierdzono, że w usuwaniu zabrudzeń sadzą najmniej skuteczny był 2Na-LDP, a Na-LDP i Na-CG działały z podobną siłą (tabela 2). Skuteczność usuwania albuminy i sebum malała w szeregu, odpowiednio, Na-LDP > 2Na-LDP > Na-CG i 2Na-LDP > Na-CG > Na-LDP.

Właściwości usuwania oleju w myjce ultradźwiękowej testowano w różnych temperaturach. Olej maszynowy z 1% mas. roztworem środka powierzchniowo czynnego został nałożony na blachę ze stali nierdzewnej (10×12 cm) w temperaturze pokojowej, następnie arkusze zostały umieszczone po przekątnej na półce w pomieszczeniu na 7 dni, a następnie umieszczono je w piecu w temp. 75°C na 2 h. Po tym czasie arkusze zostały wyjęte i schłodzone do temperatury pokojowej w celu przeprowadzenia testu, a szybkość usuwania oleju została obliczona na podstawie ubytku masy. Wyniki wskazały, że w temperaturze pokojowej (25°C) środek 2Na-LDP działał nieco lepiej niż Na-LDP i Na-CG. Kolejność wynosiła 2Na-LDP > Na-LDP > Na-CG, a szybkość usuwania oleju wzrastała wraz ze wzrostem temperatury z 25°C do 45°C. Stwierdzono, że pozostawała w tej samej kolejności w temp. 35°C i 45°C. Zaobserwowano, że szybkość usuwania oleju zawierającego 2Na-LDP i Na-LDP była większa niż oleju z Na-CG. Środek odtłuszczający okazał się również doskonały w 10-proc. wodnym roztworze kwasu cytrynowego. Na-CG nie był porównywany, ponieważ był mętny w warunkach kwasowych.

Podsumowując, sole sodowe LDP miały dobre właściwości zwilżania, emulgowania i wytwarzania wysokiej piany oraz niskie napięcie powierzchniowe. Na-LDP wykazał lepsze właściwości zwilżające i emulgujące w porównaniu z konwencjonalnym środkiem powierzchniowo czynnym Na-CG (na bazie aminokwasów). Dodatkowo, odporność na alkalia i kwasy Na-LDP była dobra, środek mógł być rozpuszczany w 30-proc. roztworze NaOH i 30-proc. roztworze chlorowodoru.

Napięcie powierzchniowe ( $\gamma$ ) Na-LDP i 2Na-LDP w roztworach wodnych o różnym stężeniu mierzono w temp. 25°C. Napięcie powierzchniowe przedstawiono jako funkcję  $\lg C$  (stężenie środka powierzchniowo czynnego, mol/L). Wyniki testów przedstawiono na

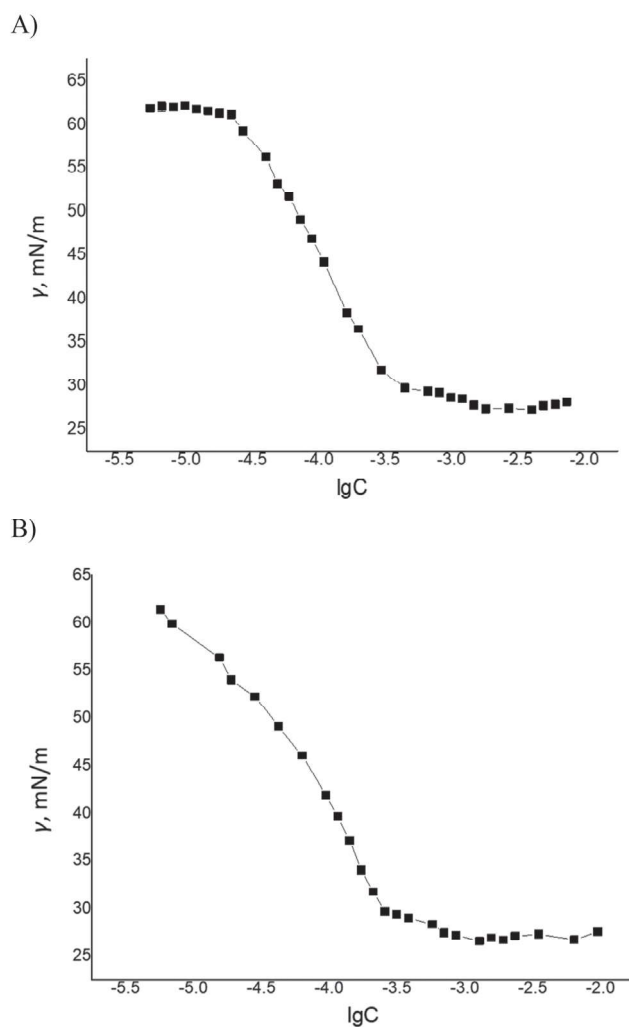


Fig. 6.  $\gamma$ - $\lg C$  Curves of 2Na-LDP (A) and Na-LDP (B)

Rys. 6. Krzywa  $\gamma$ - $\lg C$  dla 2Na-LDP (A) i Na-LDP (B)

Comparison of detergency power for removal carbon black contamination showed the lowest value for 2Na-LDP, while Na-LDP and Na-CG had similar detergency powers (Table 2). The sequences for albumen and sebum contamination were Na-LDP > 2Na-LDP > Na-CG and 2Na-LDP > Na-CG > Na-LDP, respectively.

Oil removal property under ultrasonic cleaner were tested at various temperatures. With 1% by mass surfactant solution, machine oil was coated on stainless steel sheet (10×12 cm) under room temperature, then the sheets were placed diagonally on the shelf indoors for 7 days, then were placed into 75°C oven for 2 h, the sheets were taken out for cooling to room temperature for test after that, and oil-removal rate was calculated by mass loss. The results indicated that the 2Na-LDP was slightly better than Na-LDP and Na-CG at the room temperature (25°C). The sequence was 2Na-LDP > Na-LDP > Na-CG, the oil removal rate was increased with the temperature rising from 25°C to 45°C. It was found to be in the same order at 35°C and 45°C. It was obviously observed, that the oil removal rate of 2Na-LDP and Na-LDP was better than that of Na-CG, it formed a sharp contrast. The degrease powder was also excellent in 10% citric acid aqueous solution. Na-CG was not be compared for it was cloudy under the acid condition.



Table 3. Contact angle on different material surface

Tabela 3. Kąt zwilżania powierzchni różnych materiałów

Surfactant/ Środek powierzchniowo czynny	Contact angle/Kąt zwilżania, deg		
	paraffin wax/ wosk parafinowy	glass/szkło	stainless steel/stal nierdzewna
Na-LDP	46.2	16.2	22.0
2Na-LDP	45.8	13.5	21.8

rys. 6. CMC Na-LDP wynosiło  $2,8 \cdot 10^{-4}$  mol/L, napięcie powierzchniowe wynosiło 30,7 mN/m przy tym stężeniu; CMC 2Na-LDP wynosiło  $3,5 \cdot 10^{-4}$  mol/L, a napięcie powierzchniowe przy tym stężeniu wynosiło 31,1 mN/m.

Wyniki testów kąta zwilżania wykazały, że właściwości hydrofobowe wosku, szkła i metalu zostały poprawione przez sole sodowe LDP, a 2Na-LDP był lepszy niż Na-LDP. Wyniki zestawiono w tabeli 3.

## Wnioski

Przeprowadzono syntezę amfoterycznego środka powierzchniowo czynnego, soli sodowej *N*-laurylo- $\beta$ -alaninianu, w reakcji alkiloaminy z kwasem akrylowym wobec wodorotlenku sodu jako katalizatora w roztworze wodnym. Główna nowość opisanego protokołu polega na opracowaniu lepszej metody syntezy tego typu środków powierzchniowo czynnych (*N*-alkilo- $\beta$ -alaniniany). Optymalne warunki reakcji to: stosunek molowy amina/kwas akrylowy 1:1,8, NaOH 2%, temp. 98°C, 16 h.

Zbadano właściwości pieniające, emulgujące, zwilżające, detergencyjne i napięcie powierzchniowe soli sodowych LDP. Wykazano, że jest to silnie pieniający się środek powierzchniowo czynny o dobrych właściwościach emulgujących, zwilżających i napięciu powierzchniowym w porównaniu z tradycyjnym środkiem powierzchniowo czynnym Na-CG wytwarzanym na bazie aminokwasów. Właściwości usuwania oleju przez sól sodową LDP zostały ocenione w porównaniu z Na-CG. Może być ona szeroko stosowana w produktach przemysłowych i infrastrukturalnych ze względu na opisane doskonale właściwości.

## Finansowanie

Niniejsza praca była wspierana przez Technology Innovation Funding of Sinolight Group (nr ZQ2022YY10).

In summary, sodium salts of LDP had good properties of wettability, emulsification, low surface tension and high foam. Na-LDP has better wettability and emulsifying properties comparing with conventional amino acid based surfactant Na-CG. Additionally alkali-resistance and acid-resistance of sodium LDP was good, it could dissolve in 30% NaOH solution and 30% hydrochloride solution.

The surface tension ( $\gamma$ ) of Na-LDP and 2Na-LDP in aqueous solutions with varying concentration (mol/L) was measured at 25°C. The surface tension ( $\gamma$ ) was plotted as a function of  $\lg C$  (surfactant concentration, mol/L). The test results were shown in Fig. 6. The result indicated that the CMC of Na-LDP was  $2.8 \cdot 10^{-4}$  mol/L, the surface tension was 30.7 mN/m at that concentration, and CMC of 2Na-LDP was  $3.5 \cdot 10^{-4}$  mol/L, the surface tension was 31.1 mN/m at that concentration.

The testing results of touch-angle indicated the hydrophobic property of wax, glass and metal was improved by the sodium salts of LDP, and 2Na-LDP was better than Na-LDP. The result was shown on Table 3.

## Conclusion

There has been demonstrated that the synthesis of amphoteric surfactant sodium salts of *N*-lauryl- $\beta$ -alaninate from alkyl amine reaction with acrylic acid under sodium hydroxide catalyst in aqueous solution, the main novelty of the described protocol is related to be a better method to prepare this *N*-alkyl- $\beta$ -alaninate surfactant. Optimum reaction conditions were: amine/acrylic acid 1:1.8 (molar ratio), NaOH 2%, at 98°C for 16 h.

Properties of foaming, emulsifying, wetting, surface tension and detergency of sodium of LDP were tested. Results showed it was a high foaming surfactant with good properties of emulsifying, wetting, surface tension after comparing with traditional amino acid based surfactant Na-CG. Oil-removal property of sodium salt of LDP was evaluated in comparison with Na-CG. It could be used in wide applications in Industry & Infrastructure products for the excellent properties described.

## Funding

This work was supported by Technology Innovation Funding of Sinolight Group (No.ZQ2022YY10).

Otrzymano: 27-10-2024

Zrecenzowano: 12-11-2024

Zaakceptowano: 07-01-2024

Opublikowano: 24-01-2025

## REFERENCES/LITERATURA

- [1] M. Takai, H. Hidaka, S. Ishikawa, M. Takada, M. Moriya, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1980, **57**, 183; doi:10.1007/BF02883784.
- [2] J.R. Milton, T.K. Joy, *Surfactants and interfacial phenomena*, John Wiley& Sons, New York 2012; doi:10.1002/9781118228920.
- [3] R.B. Bernard, L.H. Clifford, *Amphoteric surfactants*, Marcel Dekker, New York 1982.
- [4] X.J. Yu, D. Xu, Z.Q. Lu, *Fine Chemicals (China)* 1996, **13**, 16; doi:10.13550/j.jxhg.1996.06.005.
- [5] US Pat. 5559091 (1996).
- [6] US Pat. 7186675 (2007).
- [7] J.K. Liu, *China Cleaning Ind.* 2008, **3**, 45; doi:10.16054/j.cnki.cci.2008.03.002.
- [8] J. Wang, C.L. Bo, S.Y. Wang et al., *China Cleaning Ind.* 2018, **6**, 61; doi:10.16054/j.cnki.cci.2018.06.006.