

异辛醇聚氧乙烯醚硫酸盐的合成及其性能研究

李全红*, 李建波, 杨效益, 郭朝华, 李 萍
(中国日用化学工业研究院, 山西 太原 030001)

摘要:以异辛醇、环氧乙烷和三氧化硫为原料,经乙氧基化和硫酸化合成了一种阴-非离子表面活性剂异辛醇聚氧乙烯醚硫酸盐($i\text{-OE}_3\text{S}$)。对其结构进行了表征,对其硫酸化合成工艺进行了研究,并对其相关物化性能进行了测试。结果表明,反应温度为 40°C , $n(i\text{-OE}) : n(\text{SO}_3) = 1 : 1.25$, SO_3 气体体积分数为 8%, 反应时间为 20 min 的硫酸化条件最优。 $i\text{-OE}_3\text{S}$ 的 Krafft 点低于 0°C , 具有较低的 γ_{CMC} 。

关键词:异辛醇; 硫酸化工艺; 三氧化硫; Krafft 点

中图分类号: TQ423

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)09-0131-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.09.030

Synthesis of isooctanol polyoxyethylene ether sulfate and its properties

LI Quan-hong*, LI Jian-bo, YANG Xiao-yi, GUO Chao-hua, LI Ping

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Isooctanol polyoxyethylene ether sulfate ($i\text{-OE}_3\text{S}$), a kind of anion/non-ionic surfactant, is synthesized by ethoxylation and sulfation methods using isooctanol, ethylene oxide and sulfur trioxide as raw materials, and its structure is characterized. The sulfation synthesis process is studied and the physical and chemical properties of prepared samples are tested. The results show that the optimal conditions are as follows: the reaction temperature is 40°C , $n(i\text{-OE}) : n(\text{SO}_3) = 1 : 1.25$, the concentration of SO_3 is 8%, and the reaction time is 20 min. This $i\text{-OE}_3\text{S}$ has a Krafft point below 0°C and has a lower γ_{cmc} than OE_3S .

Key words: isooctanol; sulfation process; sulfur trioxide; Krafft point

国内醇醚系表面活性剂主要集中在碳链长度呈宽分布的长直链型,对碳链长度分布较窄的合成醇醚和异构醇醚使用量很小^[1-2]。研究表明^[3-6]异辛醇聚氧乙烯醚硫酸盐($i\text{-OES}$)具有优良的表面活性,其低浓度水溶液可以在石蜡膜上快速铺展到较低的角度,而且 Krafft 点低于 0°C ,在低温下仍然具有较好的应用性能,目前其硫酸化工艺还保留在氨基磺酸、氯磺酸范畴^[7],气体 SO_3 硫酸化的实验室工艺还鲜见报道。

笔者以异辛醇为起始原料,经过乙氧基化得到 $i\text{-OE}$,以实验室搭建的鼓泡式硫酸化装置,通过改变反应温度、 SO_3 和 $i\text{-OE}$ 的摩尔比、 SO_3 体积分数和反应时间 4 个单因素条件,合成出组分不同的 $i\text{-OES}$,优化其硫酸化条件并验证优化条件的重复性和稳定性。以产品中 $i\text{-OES}$ 的含量为主要指标,讨论了不同硫酸化条件对合成产物的影响,并对得到的产品性能进行分析。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

发烟硫酸(65%),化学纯,北京市李遂化工厂生产;异辛醇,工业级,韩国 LG 化学生产;环氧乙烷,工业级,北京燕山石油化工有限公司生产。

1 L 高压反应釜,大连自控设备厂生产;ACO 系列电磁式空气泵,浙江森森实业有限公司生产;INOVA-400 MHz 核磁共振仪,美国 Varian 公司生产;Vertex-70 型傅里叶红外光谱仪,德国 Bruker 公司生产;K-12 表面张力仪,德国 KÜRSS 公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 $i\text{-OE}$ 的制备

将异辛醇和催化剂放入高压反应釜内,搅拌加热至 100°C ,氮气置换内部空气。体系温度升高至 160°C 时,通入环氧乙烷(EO),EO 的添加量通过电子称减量法统计^[8]。反应完成后称重,即得到 EO

平均加合数约为 3 的 *i*-OE。反应工艺流程如图 1 所示。

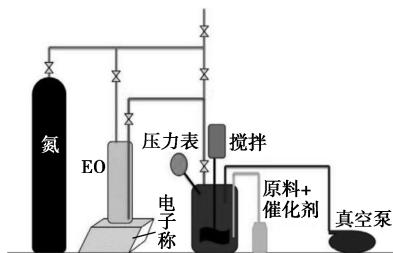


图 1 乙氧基化反应工艺流程

1.2.2 *i*-OES 的合成

将液体发烟硫酸置于烧瓶中蒸馏,瓶中事先放入 3 g 沸石,蒸馏温度为 110~150℃,冷凝收集的液体馏分是 SO₃。得到的液体 SO₃ 恒温 35℃ 保存。

搭建的实验室鼓泡式硫酸化反应装置如图 2 所示。以 SO₃ 气体体积分数、硫酸化时间、反应温度、SO₃ 和 *i*-OE 气液摩尔比 4 个因素为变量考察反应情况。

其具体为:烧瓶 A 上端的恒温漏斗中装入液体 SO₃,烧瓶 A 预热至 140℃,将液体 SO₃ 在一定时间内滴入 A 烧瓶并气化,由定量的干燥氮气稀释后进入 B 烧瓶冷却和混合均匀,其后通入事先放入原料 *i*-OE 的烧瓶 C 进行气液接触,鼓泡发生硫酸化反应^[6]。未反应的尾气中 SO₃ 由硫酸吸收并排空。反应温度由反应器外置的冰水浴控制。通过测定中和值和活性物含量反映硫酸化效果。

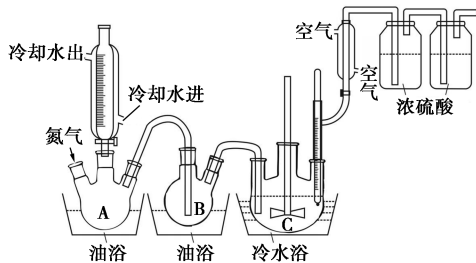


图 2 硫酸化反应工艺示意图

2 表征测试

(1) 红外光谱分析:将合成的 *i*-OE₃S 溶于无水乙醇中,并涂抹于 KBr 片上,待干燥后用傅里叶红外光谱仪测定其红外谱图。

(2) Krafft 点测定:参考文献[9]中所述的方法,将 *i*-OE₃S 配制成质量分数为 1.0% 水溶液,在 -20℃ 冰箱中冷冻 24 h 后,以 1℃/min 速度升温,观察当体系变澄清时的温度即为 Krafft 点。

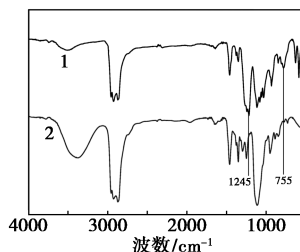
(3) 表面张力测定:在 25℃ 下采用吊片连续法

测定不同浓度的产品水溶液所对应的表面张力。

3 结果与讨论

3.1 *i*-OE₃S 的红外表征

i-OE₃ 硫酸化前后的红外谱图如图 3 所示。图 3 中 *i*-OE₃ 在 3 400 cm⁻¹ 处的羟基强吸收峰在经过硫酸酯化反应后明显降低,仅留有 *i*-OE₃S 吸湿水分或测定过程中乙醇残余的羟基弱峰^[11];另外,在 755 cm⁻¹ 出现了 C—O—S 的宽伸缩振动吸收峰,在 1 245 cm⁻¹ 处出现了 S=O 键强对称伸缩振动吸收峰。因此,硫酸化反应之后,羟基基本被硫酸酯基所取代^[10]。



1—*i*-OE₃S;2—*i*-OE₃

图 3 *i*-OE₃S 和 *i*-OE₃ 的红外谱图

3.2 反应条件的影响

3.2.1 反应温度对硫酸化产物的影响

在混合气体中 $\varphi(\text{SO}_3) = 10\%$, 气液摩尔比为 1.15:1, 反应时间为 20 min 的条件下,考察温度对硫酸化的影响,得到不同温度下的中和值和活性物质量分数,结果如表 1 所示。

表 1 温度对 *i*-OES 中和值和活性物质量分数的影响

反应温度/℃	25	40	55	70	85
中和值/(mg·g ⁻¹)	141.35	163.92	169.06	183.34	171.65
活性物质量分数/%	63.34	79.28	80.53	81.97	76.43

从表 1 可以看出,上述 5 个温度条件下的酸值均未达到异辛醇聚氧乙烯醚硫酸酯的理论中和值 221.75 mg/g,但温度明显影响 *i*-OES 的活性物质量分数,25~70℃ 时,活性物质量分数随着温度升高而升高;25~40℃ 时升高明显,40~70℃ 时升高趋缓,色泽开始加深;当温度超过 70℃ 时,产品色泽加深为深棕色,活性物质量分数开始下降。原因是温度不仅可以提高硫酸化反应速率,而且也促进了副反应的进行^[12-13]。在温度低于 40℃ 时,随着温度的升高,硫酸化率提高明显;但当温度超过 40℃ 时,温度对主、副反应的影响接近持平,但是主反应仍然占优

势;当温度超过 70℃ 时,副反应更加活跃,继续升温反而会降低硫酸化率,*i*-OES 产率降低。可见 40℃ 是硫酸化速率的一个高点,超过 40℃ 后,活性物质质量分数增长乏力,产品色泽变深,综上所述,选择 40℃ 为 *i*-OES 的硫酸化反应的合适温度。

3.2.2 反应物料摩尔比对硫酸化产物的影响

在反应温度为 40℃, $\varphi(\text{SO}_3) = 10\%$, 反应时间为 20 min 的条件下,考察反应物料摩尔比对产品活性物质质量分数的影响。测得的中和值和活性物质质量分数如表 2 所示。

表 2 反应物料摩尔比对合成 *i*-OES 的中和值和活性物质质量分数的影响

$n(i\text{-OE}) : n(\text{SO}_3)$	1:1.05	1:1.10	1:1.15	1:1.20	1:1.25
中和值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	150.71	159.53	163.92	172.17	203.37
活性物质质量分数/%	70.72	74.49	79.28	81.05	83.87

从表 2 中可以看出,随着 SO_3 用量的增加,其中和值趋近理论中和值 221.75 mg/g ,同时活性物质质量分数也在增长。当 $n(i\text{-OE}) : n(\text{SO}_3)$ 从 1:1.20 增加到 1:1.25 时,产品中活性物质质量分数仍然在提高。原因是鼓泡反应器的鼓泡反应方式造成通入的气体 SO_3 不能全部参与反应而逸散。随着反应的进行,混合物的黏度逐渐增加^[12],造成传质困难,*i*-OE 变少,使得 SO_3 难以被吸收反应,逸散更加严重。当 $n(i\text{-OE}) : n(\text{SO}_3)$ 从 1:1.20 增加到 1:1.25 时,其中和值的增加比活性物质质量分数的增加更加明显,可见,通入的 SO_3 更多地参与副反应。综上所述,控制 *i*-OE 和 SO_3 的摩尔比在 1:1.20~1.25 较为合适。

3.2.3 反应气体积分数对硫酸化产物的影响

为了研究 SO_3 体积分数对产品质量的影响,在反应温度为 40℃, $n(i\text{-OE}) : n(\text{SO}_3) = 1:1.25$, 反应 20 min 的条件下,测得产物的中和值和活性物质质量分数如表 3 所示。

表 3 气体 SO_3 体积分数对合成 *i*-OES 的中和值和活性物质质量分数的影响

$\varphi(\text{SO}_3)/\%$	5	8	10	15	20
中和值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	194.04	208.92	203.37	194.21	192.03
活性物质质量分数/%	83.24	83.91	83.87	78.45	75.39

在 SO_3 体积分数为 5%~10% 之间时, SO_3 体积分数对活性物质质量分数的影响并不明显。但当 $\varphi(\text{SO}_3) > 10\%$ 时,产物的中和值和活性物质质量分数反而开始下降。气体体积分数较高时,高浓度的

SO_3 在气泡与液体接触的壁上迅速反应,形成高黏度的醇醚硫酸酯,该高黏度的物料在一定程度上阻碍了 SO_3 与原料的进一步接触反应。由于气泡的大小和在液体中的停留时间基本不变,气体浓度增加,对应的气体量更少,也就是气泡数量更少,接触面更少,大量未来得及反应的气体 SO_3 即逸散在空气中。气体浓度更低时,气体流速相对更高,也会造成 SO_3 接触反应效果不理想。

综合活性物质质量分数和中和值可知,8% 的 SO_3 气体体积分数更适合该装置反应制取活性物质质量分数较高的 *i*-OES 产品。

3.2.4 反应时间对硫酸化产物的影响

在反应温度为 40℃, $n(i\text{-OE}) : n(\text{SO}_3) = 1:1.25$, $\varphi(\text{SO}_3) = 8\%$ 的条件下,考察反应时间对 *i*-OES 合成的影响,结果如表 4 所示。

表 4 反应时间对合成 *i*-OES 的中和值和活性物质质量分数的影响

反应时间/min	10	20	25	30	40
中和值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	161.51	208.92	216.08	212.03	215.14
活性物质质量分数/%	73.34	83.91	81.71	78.67	76.13

由表 4 可以看出,在气液摩尔比、气体体积分数固定的情况下,缩短反应时间,即意味着气体单位时间通入量增加,即流速更快。这样,传质阻力更大,造成一些气泡中未来得及反应的气相 SO_3 逸散。而反应时间过长,利于磺化,却不利于硫酸化,原因在于硫酸化反应过程中,体系处于酸性环境中,长时间的酸性加上强吸水性,游离的氢离子反而会促进硫酸酯的水解脱去 SO_3 形成游离酸,此时,中和值虽然增大更接近于理想中和值,但会造成最终中和之后产物的活性物偏低,无机盐质量分数上升。综上所述,在上述的实验室装置中进行 *i*-OE 的硫酸化反应的反应时间以 20 min 为宜。

3.2.5 优化工艺条件的重复性试验

在对反应温度、气液摩尔比、 SO_3 气体体积分数和反应时间 4 个因素分别考察之后,在最优的单因素条件组合:即反应温度为 40℃, $n(i\text{-OE}) : n(\text{SO}_3) = 1:1.25$, SO_3 气体体积分数为 8%, 反应时间为 20 min 的条件下再次进行重复性实验,结果如表 5 所示。

表 5 在优化工艺条件下的重复性试验

编号	1	2	3
中和值/($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	208.92	207.85	209.55
活性物质质量分数/%	83.91	83.18	84.07

由表 5 可以看出,以气体 SO_3 作为硫酸化试剂的鼓泡反应装置进行 i -OE 硫酸化反应制取 i -OES, 重复性和稳定性均良好。

3.3 性能测试

3.3.1 Krafft 点

通常 -4°C 时,表面活性剂溶液仍为澄清状态,即认为其 Krafft 点低于 0°C 。 i - OE_3S 、 OE_3S (同等条件下乙氧基化、硫酸化之后的正辛醇聚氧乙烯醚硫酸盐)和 i -OS(同等条件下硫酸化之后的正辛醇硫酸盐)的 Krafft 点如表 6 所示。

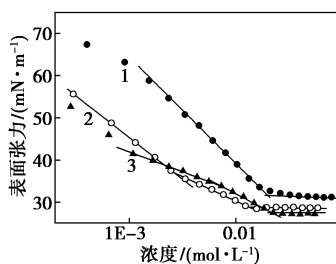
表 6 i -OS、 OE_3S 和 i - OE_3S 的 Krafft 点及表面活性参数

表面活性剂	Krafft 点/ $^\circ\text{C}$	CMC/($\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$)	$\gamma_{\text{CMC}}/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$
i -OS	1.0	20.65	31.5
OE_3S	6.5	14.11	28.5
i - OE_3S	<0	21.67	27.4

由表 6 可以看出,支链与 EO 的存在都会降低 Krafft 点, i - OE_3S 的 Krafft 点明显低于 OE_3S 和 i -OS。这是由于支链的存在使分子间距加大,分子间作用力变弱, i - OE_3S 更难以胶束形式存在。另外,EO 的嵌入使得表面活性剂本身与体系的连续相水之间形成氢键^[14-15]。 i - OE_3S 的分子结构决定了其本身不容易集束而集中,更容易与水溶合,从而表现为溶解度增大,Krafft 点下降。

3.3.2 平衡表面张力

在 25°C 下, i -OS、 OE_3S 和 i - OE_3S 三者各自水溶液的表面张力随浓度的变化情况如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着表面活性剂浓度的增加,表面张力均明显下降。这意味着在界面上开始出现紧密排列,而当表面活性剂分子在气液界面达到了饱和状态时,表面张力趋于平衡,并不再随着浓度的增大而继续下降^[16]。对于 OE_3S 和 i - OE_3S ,EO 的宽分布



1— i -OS; 2— OE_3S ; 3— i - OE_3S

图 4 在 i -OS、 OE_3S 和 i - OE_3S 的表面张力随浓度变化曲线

特征造成其中达到 CMC 之前形成了一种预胶束状态,造成其表面张力曲线上出现了双拐点^[17]。

由表 6 可知, i -OS、 OE_3S 和 i - OE_3S 的 CMC 分别为 20.65、14.11 mmol/L 和 21.67 mmol/L,而对应的 γ_{CMC} 分别为 31.5、28.5 mN/m 和 27.4 mN/m。由于在 i - OE_3S 中引入了支链,造成表面活性剂空间间距增大,分子间作用力变小,在一定程度上阻止胶束的形成,最终导致其 CMC 高于 OE_3S ^[18]。另外由于 EO 的嵌入,增大了极性基团的体积, i - OE_3S 的 CMC 本应低于 i -OS,但结果却显示 i -OS 略高于 i - OE_3S ,Barry 等^[19]认为这种情况是由于表面活性剂分子的极性基团对于 CMC 的影响作用存在一个极限。

4 结论

(1)搭建的以气相 SO_3 硫酸化装置可以用于合成 i -OES,经过工艺优化,其试验重复性和稳定性较好。

(2)在搭建的 SO_3 鼓泡式硫酸化反应装置下合成 i -OES,综合优化后发现,反应温度为 40°C , $n(i\text{-OE}):n(\text{SO}_3) = 1:1.25$, $\varphi(\text{SO}_3) = 8\%$,反应时间为 20 min 时效果最好。

(3)在低浓度的 i - OE_3S 水溶液中,表面活性剂分子可以快速扩散到气液界面,迅速降低表面张力并达到平衡值,相比于 OE_3S 和 i -OS, i - OE_3S 具有较低的 γ_{CMC} 。

参考文献

- [1] 沈宏,杨广,詹建伟,等.窄分布脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐研究进展[J].日用化学品科学,2016,(8):31-33+52+6.
- [2] 苏连建,王慧.异构醇型特种表面活性剂的合成及应用[J].日用化学品科学,2011,(8):23-26.
- [3] Tadros T F. Encyclopedia of Colloid and Interface Science [M]. Wokingham:Springer,2013;1263-1264.
- [4] Zhao T, Xu G, Yuan S, et al. Molecular dynamics study of alkyl benzene sulfonate at air/water interface: Effect of inorganic salts [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114 (15): 5025-5033.
- [5] 黄成斌,李秋小,李明,等.古尔伯特十六醇聚氧乙烯醚性能研究[J].日用化学工业,2014,44(9):490-493.
- [6] Wang W, Li J, Yang X, et al. Synthesis and properties of a branched short-alkyl polyoxyethylene ether alcohol sulfate surfactant [J]. Journal of Molecular Liquids, 2015, 212: 597-604.
- [7] 张英,孙晓日,王俊,等.异辛醇聚氧乙烯醚硫酸酯铵盐的合成与性能研究[J].化学工程与装备,2009,(7):39-41.
- [8] 张秀娜.窄分布醇醚及其硫酸盐的制备与性能研究[D].太原:中国日用化学工业研究院,2008.

用 μ -氧代四苯基双核铁卟啉为催化剂,氧气为氧化剂催化氧化环己烯、辛烯、己烯、苯乙烯等一系列烯烃为相应的环氧化物。其中环己烯的转化率大于 99%,收率为 96%;己烯的转化率为 36%,收率为 34%。但是,双核金属卟啉催化氧化丙烯环氧化制备环氧丙烷的研究至今未见报道^[7-11]。因此,笔者研究了 μ -氧代双核金属卟啉催化丙烯环氧化,并探索适宜的条件。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

6890N 型气相色谱仪,美国安捷伦公司生产;AL104 型电子天平,瑞士 Mettler-Toledo 公司生产;CJ-0.1 型反应釜,威海新元化工机械有限公司生产;THD-2006 型恒温仪,宁波天恒仪器厂生产。

所有试剂均为分析纯或色谱纯,吡咯在使用前重蒸。双核金属卟啉催化剂根据文献^[12-14]方法制备。催化剂采用红外光谱和紫外-可见光光谱表征定性。

1.2 催化剂制备和表征

根据文献^[12-14]中所述的方法合成了 μ -氧代四苯基双核铜卟啉、 μ -氧代四-4-氟基苯基双核铜卟啉、 μ -氧代四-4-甲氧基苯基双核铜卟啉、 μ -氧代四-4-氟基苯基双核铁卟啉、 μ -氧代四-4-甲氧基苯基双核铁卟啉;对双核金属卟啉进行了红外光谱和紫外可见分光光度计的表征,表征值和文献参考值基本一致。

1.3 丙烯环氧化实验方法

在 200 mL 高压釜中加入一定量的二氯甲烷、吡

啉乙酸、丙烯和丙烯醛,密封反应釜,开启搅拌。设定加热温度为指定反应温度,待釜内液体温度升至距离指定温度 2℃ 时,充入氧气使压力达到指定值。在指定温度下反应一定时间后,打开冷却装置,待釜内液体温度降至 15℃ 以下,再缓慢释放釜内气体,打开釜盖。迅速取出釜内液体并称量,移至 25 mL 容量瓶中定容后进行色谱分析。

1.4 分析方法

红外光谱分析采用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱分析仪, KBr 压片。紫外-可见光谱分析采用 CARY 500 紫外可见近红外分光光度计,石英比色皿,二氯甲烷为参比溶液,参数选择为: Abs 方式快速扫描,波长范围为 200~800 nm,光谱带宽为 2 nm。

反应产物主要为环氧丙烷、丙烯酸、氯丙醇和乙酸。反应方程式和双核金属卟啉的结构式如图 1 所示。采用气相色谱法测定环氧丙烷和丙烯酸,内标物是正丁醇。

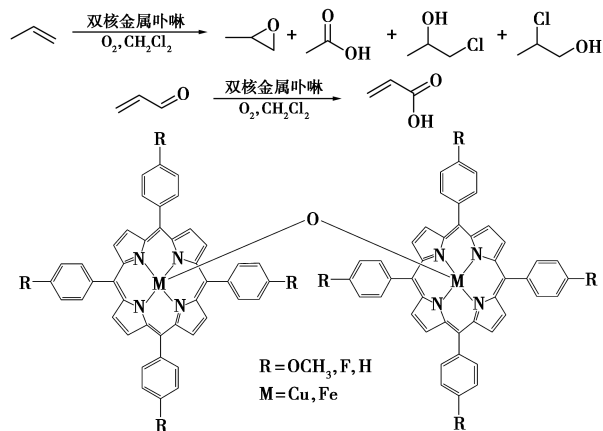


图 1 反应方程式和双核金属卟啉的结构

(上接第 134 页)

[9] 侯素珍,智丽飞,李永胜,等.月桂酸羟乙/丙基磺酸钠的性能研究[J].日用化学工业,2012,(4):259-262.

[10] Zeng J X, Ge J J, Zhang G C, et al. Synthesis and evaluation of homogeneous sodium hexadecyl polyoxypropylene ether sulfates [J]. Disper Sci Technol, 2010, 31: 307-313.

[11] 李建波,李萍,王万绪,等.正己醇聚醚硫酸盐的表面性能研究[J].石油化工,2016,(4):439-445.

[12] 章思规,辛忠.精细有机化工制备手册[M].北京:北京科学技术文献出版社,1994:6.

[13] 梁梦兰.表面活性剂和洗涤剂一制备、性质、应用[M].北京:科学技术文献出版社,1990.

[14] Jin Z Q, Xu Z C, Gong Q T, et al. Synthesis and properties of anionic surfactants containing oxyethylene group or/and branched tail[J]. Dispers Sci Technol, 2011, 32: 898-902.

[15] Yiming Li, Guiying Xu, Yuxia Luan, et al. Property prediction on surfactant by quantitative structure-property relationship: Krafft

point and cloud point[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2005, 26(6): 799-808.

[16] Wang G, Du Z, Li Q, et al. Carbohydrate-modified siloxane surfactants and their adsorption and aggregation behavior in aqueous solution[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2010, 114(20): 6872-6879.

[17] And R H, Diamant H. Premicellar aggregation of amphiphilic molecules[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2007, 111(30): 8854-8859.

[18] Varadaraj R, Bock J, Valint P J, et al. ChemInform abstract: Fundamental interfacial properties of alkyl-branched sulfate and ethoxy sulfate surfactants derived from guerbet alcohols. Part 1. surface and instantaneous interfacial tensions[J]. Cheminform, 1991, 22(21): 1671-1676.

[19] Barry B W, Wilson R. Micellar molecular weights and hydration of ethoxylated anionic and cationic surfactants [J]. Colloid and Polymer Science, 1978, 256(1): 44-51. ■