

生物质腰果酚基 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究

张 然, 张海红, 李晓元, 尚会建*, 郑学明

(河北科技大学化学与制药工程学院, 河北 石家庄 050018)

摘要:采用生物质原料腰果酚与1,4-二溴丁烷和氯磺酸反应合成了一种新型绿色腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂。并通过单因素实验对双醚反应进行条件优化,得到较优的反应条件: n (腰果酚): n (1,4-二溴丁烷)=2.10:1,反应温度为150℃,反应时间为8 h,收率为85.16%。采用红外光谱和元素分析对双醚中间体和目标产物进行了结构表征。对合成的腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂进行了性能测定,并与传统的单基表面活性剂十二烷基苯磺酸钠进行了对比,其 γ_{cmc} 为35.06 mN/m,低于十二烷基苯磺酸钠(39.2 mN/m), CMC 为0.05 mmol/L,比十二烷基苯磺酸钠(1.6 mmol/L)低2个数量级。同时,具有比十二烷基苯磺酸钠更好的起泡性和乳化性能,表现出良好的表面活性。

关键词:腰果酚; Gemini 表面活性剂; 合成; 性能

中图分类号: TQ423.11

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2016)02-0063-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2016.02.016

Synthesis and properties of biomass cardanol-based Gemini surfactant

ZHANG Ran, ZHANG Hai-hong, LI Xiao-yuan, SHANG Hui-jian*, ZHENG Xue-ming

(College of Chemical and Pharmaceutical Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang 050018, China)

Abstract: A new type of green cardanol sulfonate Gemini surfactant is synthesized by using cardanol, 1,4-dibromobutane and chlorosulfonic acid as raw materials. The single factor experiment is performed to improve the yield of Williamson synthesis reaction. The optimum reaction conditions are: 2.10:1.00 molar ratio of cardanol and 1,4-dibromobutane, 150°C of reaction temperature and 8 hours of the reaction time. The yield is 85.16%. The structure of the intermediate and target final product are characterized by IR spectra and elemental analysis. The properties of cardanol sulfonate Gemini surfactant is measured and compared with the sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS). Its γ_{cmc} is 35.06 mN/m, less than that of SDBS (39.2 mN/m). The CMC of the cardanol sulfonate Gemini surfactant is 0.05 mmol/L, two orders of magnitude lower than that of SDBS. The cardanol sulfonate Gemini surfactant has better foaming and emulsifying properties than SDBS, showing good surface activity.

Key words: cardanol; Gemini surfactant; synthesis; properties

腰果酚是一种可再生的生物质混合酚,是商业腰果壳液的主要成分,其结构如图1所示。其苯环上的C₁₅侧链为顺式结构^[1],而且有4种不同的不饱和度(为便于计算,取 $n=2$)^[2-3],在合成树脂、涂料和表面活性剂等领域有着广泛应用。腰果酚廉价易得,且低毒易降解,可以代替石油酚作为表面活性剂行业的一种新型原料^[4]。Tyman等^[5-6]通过多种方法合成出了腰果酚聚氧乙烯醚类表面活性剂。Peungjitton等^[7]合成了可替代十二烷基苯磺酸钠的腰果酚磺酸盐表面活性剂。王俊、马晓刚等^[8-9]用腰果酚和1,3-二溴丙烷、氯磺酸合成了腰果酚 Gemini 表面活性剂。但是由于腰果酚分子在反应中会产生很强的空间位阻效应,所以联接基团的长度对 Gemini 表面活性剂的合成及性能也有巨大的影响,

笔者以1,4-二溴丁烷为联接基团,增加了联接基团的长度,而且 Williamson 反应采用非质子溶剂体系,更利于反应进行,使合成的 Gemini 表面活性剂在收率及性能上都有显著提高。

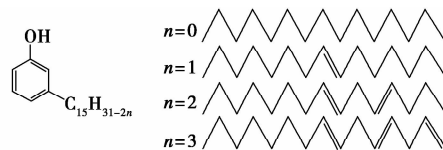


图1 腰果酚结构式

1 实验部分

1.1 新型腰果酚 Gemini 表面活性剂的制备

腰果酚 Gemini 表面活性剂的合成路线如图2所示。

收稿日期:2015-08-10

作者简介:张然(1989-),女,硕士,研究方向为生物质腰果壳液的精制和应用,zhangran0409@126.com;尚会建(1972-),男,硕士,教授,主要研究方向为清洁化生产,通讯联系人,shanghuijian@sohu.com。

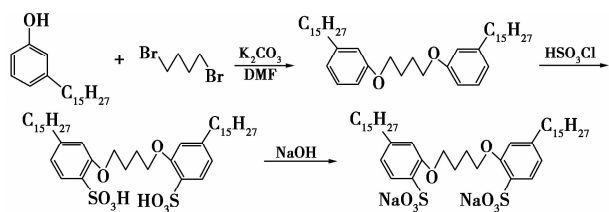


图 2 腰果酚 Gemini 表面活性剂的合成路线

1.1.1 试剂及仪器

试剂:腰果酚,质量分数约为 90%;1,4-二溴丁烷、无水碳酸钾、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、氯磺酸、二氯甲烷等均为分析纯。

仪器:DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器;78-1 磁力加热搅拌器等。

1.1.2 腰果酚双醚中间体的合成

称取一定比例的腰果酚和无水碳酸钾,加入带有冷凝管的 250 mL 四口烧瓶中,以 DMF 作溶剂,并通氮气保护,开启冷凝和加热装置,然后在适宜的搅拌转速下缓慢滴加 1,4-二溴丁烷,升温反应,薄层色谱(TLC)跟踪反应进程。反应结束后冷却至室温,将反应液倒入大量冷水中,用 150 mL 二氯甲烷萃取有机相 3 次,无水硫酸镁干燥过夜,抽滤除去无水硫酸镁,旋转蒸发仪蒸干溶剂,用少量丙酮洗涤产品,提纯烘干后得黄色液体即为腰果酚双醚中间体。

1.1.3 腰果酚 Gemini 表面活性剂的合成

称取 0.02 mol 腰果酚双醚中间体和 0.041 mol 氯磺酸,放入带有氯化氢吸收装置的 250 mL 四口烧瓶中,以二氯甲烷为溶剂,冰水浴控制反应在 0℃,缓慢滴加氯磺酸,滴加完毕后反应 8 h。用氢氧化钠中和反应体系至中性,除去溶剂,并用少量丙酮洗涤粗品,提纯即得产物腰果酚 Gemini 磺酸盐表面活性剂,收率约为 92%。

1.2 腰果酚 Gemini 表面活性剂的结构表征

1.2.1 IR 表征

腰果酚双醚中间体是液体,采用液膜法制样;腰果酚 Gemini 磺酸盐是固体,采用溴化钾压片法制样。进行红外光谱测定^[10],波数范围为 4 000 ~ 400 cm^{-1} 。

1.2.2 元素分析

将合成的腰果酚 Gemini 磺酸盐表面活性剂进行 C、H、O、S 元素分析,进一步确定分子组成。

1.3 腰果酚 Gemini 表面活性剂的性能分析

1.3.1 表面张力和临界胶束浓度(CMC)测定

利用拉起液膜法测定腰果酚 Gemini 表面活性剂的表面张力,参照 GB/T 5549—2010。

1.3.2 泡沫性能测定

在 25℃ 下,将腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂配制成一系列不同浓度的待测液,取 25 mL 待测液倒入 250 mL 具塞量筒中。剧烈振动 20 次,然后水平静置,并记录泡沫体积 V_1 ,5 min 后再记录泡沫体积 V_2 ,取 3 次平行试验的平均值作为最后结果,以此作为泡沫性能的相对参数^[11]。

1.3.3 乳化性能测定

采用分水时间法,在 25℃ 环境下,用移液管分别取 40 mL 质量分数为 1% 的表面活性剂水溶液和 40 mL 液体石蜡,放入 100 mL 具塞量筒中,塞紧塞子,上下震荡 10 次,静置 1 min,再震荡 10 次,静置 1 min,如此重复 5 次。然后将量筒水平静置并记录分出 10 mL 水所用时间,结果取 3 组平行实验的平均值,以此作为乳化性能的相对参数,分水时间越长乳化性能越好^[12]。

2 结果讨论

2.1 醚化反应条件优化

第 1 步合成双醚结构的反应是本合成路线中的重点和难点,因此对其原理与合成条件进行了深入研究。该反应为 Williamson 反应,是一个亲核取代反应,遵循 SN2 反应机理。酚羟基在碱性条件下形成酚负离子,然后进攻 1,4-二溴丁烷两端的碳正中心,1,4-二溴丁烷脱去溴形成 2 个醚键。反应在碱性条件下进行,碱浓度越高,反应温度越高,越利于反应进行,而水易使 1,4-二溴丁烷发生消除反应,不利于正反应进行。这类反应一般使用 DMF、DMSO 和丙酮等非质子极性溶剂,若使用乙醇等极性溶剂易使卤代烃发生消除反应,不利于目的产物生成。由于腰果酚分子中带有 C_{15} 长链,空间位阻对反应收率造成很大影响,所以对其反应条件进行了优化,通过单因素实验考察了反应温度、反应时间和物料摩尔比对收率的影响。

2.1.1 反应温度对收率的影响

在物料摩尔比 $n(\text{腰果酚}):n(1,4\text{-二溴丁烷})=2.10:1$,反应时间为 8 h 的条件下,考察了反应温度对收率的影响,结果如图 3 所示。由图 3 可知,温度从 120℃ 升到 150℃ 的过程中,收率有明显增加,当温度达到 150℃ 时,收率达 85.16%,但是继续升温,产品收率却有所下降。因为过高的温度会使 DMF 分解更加严重,而且会促使腰果酚发生自聚和氧化等副反应。所以,综合考虑能耗和收率,最佳反应温度为 150℃ 左右。

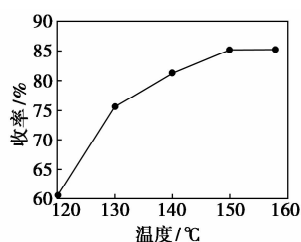


图3 温度对收率的影响

2.1.2 反应时间对收率的影响

在 $n(\text{腰果酚}):n(1,4\text{-二溴丁烷}) = 2.10:1$, 反应温度为 150°C 的条件下, 考察了反应时间对收率的影响, 结果如图4所示。由图4可知, 随着反应时间的增加, 收率不断增大。反应8 h之前, 随着反应时间的增加, 收率显著增加, 但是, 继续增加反应时间对收率却没有明显的影响, 这是因为反应已经达到一定程度, 原料浓度的已经很小, 使反应速率变得十分缓慢。因此, 综合考虑能耗和收率, 选择最佳反应时间为8 h, 此时收率为85.16%。

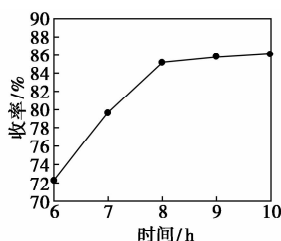


图4 反应时间对收率的影响

2.1.3 物料摩尔比对收率的影响

在反应温度为 150°C , 反应时间为8 h的条件下, 考察了腰果酚和1,4-二溴丁烷摩尔比对收率的影响, 结果如图5所示。

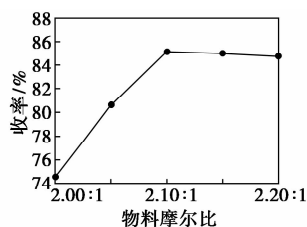


图5 物料摩尔比对收率的影响

由图5可知, 物料摩尔比从2.00:1增加到2.10:1的过程中, 收率明显增大, 物料比为2.10:1时, 收率为85.16%。但是继续增大物料摩尔比, 收率却略有下降。这是因为过量的腰果酚产生了自聚和氧化等副反应, 并没有进一步促进双醚反应发生。因此, 综合考虑物料利用率和收率, 选择最佳物料摩尔比为 $n(\text{腰果酚}):n(1,4\text{-二溴丁烷}) = 2.10:1$ 。

由单因素实验得出合成腰果酚双醚中间体的最

佳实验条件为: $n(\text{腰果酚}):n(1,4\text{-二溴丁烷}) = 2.10:1$, 反应温度为 150°C , 反应时间为8 h, 收率为85.16%。合成的腰果酚双醚中间体系为黄色液体, 经表征为目标产物。

2.1.4 重复试验

在 $n(\text{腰果酚}):n(1,4\text{-二溴丁烷}) = 2.10:1$, 反应温度为 150°C , 反应时间为8 h等最佳醚化条件下进行了3次重复试验, 结果如表1所示。由表1可知, 最佳实验条件下产物收率基本稳定。

表1 重复试验结果

重复次数	1	2	3
收率 / %	84.56	85.23	85.61

2.2 红外图谱分析

腰果酚双醚中间体的红外图谱如图6所示。由图6可知, 3010 cm^{-1} 是 —C=CH— 的 =C—H 伸缩振动, 2928 cm^{-1} 和 2855 cm^{-1} 是 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的 C—H 伸缩振动, 1600 、 1585 cm^{-1} 和 1459 cm^{-1} 是苯环的 C=C 伸缩振动, 861 cm^{-1} 和 777 cm^{-1} 是苯环的 =C—H 面外弯曲振动, 1259 cm^{-1} 和 1156 cm^{-1} 是 C—O—C 的伸缩振动。由此可知, 合成的中间体即为腰果酚双醚中间体。

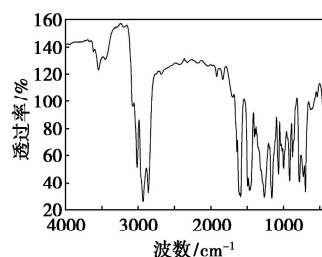


图6 腰果酚双醚中间体的红外图谱

腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂的红外图谱如图7所示。由图7可知, 3005 cm^{-1} 是 —C=CH— 的 =C—H 伸缩振动, 2927 cm^{-1} 和 2854 cm^{-1} 是 $\text{—CH}_2\text{—}$ 的 C—H 伸缩振动, 1600 cm^{-1} 和 1466 cm^{-1} 是苯环的 C=C 伸缩振动, 1150 cm^{-1} 是磺酸基的 S=O 不对称伸缩振动, 1019 cm^{-1} 是磺酸基的

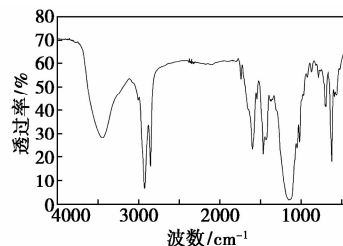


图7 腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂的红外图谱

S=O 对称伸缩振动。由此可以确定终产物即为腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂。

2.3 元素分析

为进一步确定产物结构,对合成的腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂进行了元素分析,并与理论值进行了对比,结果如表 2 所示。由表 2 可知,实测值与理论值几乎相同,因此可以进一步确定合成产物即为目标产物。

表 2 腰果酚 Gemini 磺酸盐表面活性剂的元素分析结果

数值	$\omega(\text{C})/\%$	$\omega(\text{H})/\%$	$\omega(\text{O})/\%$	$\omega(\text{S})/\%$
理论值	64.31	7.98	14.90	7.46
实测值	64.40	7.90	14.97	7.53

2.4 表面张力和临界胶束浓度(CMC)分析

腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂的 γ - $\log C$ 曲线如图 8 所示。由图 8 可知,腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)为 0.05 mmol/L,临界胶束浓度下的表面张力(γ_{cmc})为 35.06 mN/m。十二烷基苯磺酸钠 25℃时的 CMC 为 1.6 mmol/L, γ_{cmc} 为 39.2 mN/m。可见腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂的 CMC 和 γ_{cmc} 均比十二烷基苯磺酸钠低,尤其是 CMC 比十二烷基苯磺酸钠低了 2 个数量级,表现出很高的表面活性。Gemini 表面活性剂含有 2 个疏水基团,能增强其疏水性,2 个亲水基通过化学键紧密相连,大大削弱了二者之间的排斥作用,使 Gemini 表面活性剂更容易聚集形成胶束,表面活性更好。

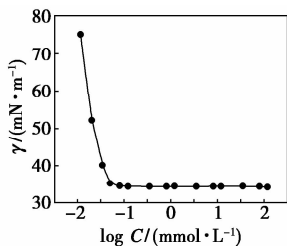
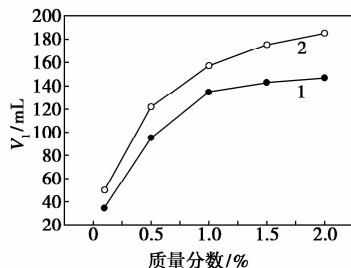


图 8 腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂的 γ - $\log C$ 曲线

2.5 泡沫性能分析

腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂和十二烷基苯磺酸钠的起泡性能数据如图 9 所示。由图 9 可知,腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂比十二烷基苯磺酸钠具有更好的起泡性。腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂与十二烷基苯磺酸钠的泡沫稳定性如表 3 所示。由表 3 可知,腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂的泡沫稳定性和十二烷基苯磺酸钠相当。泡沫

的形成和稳定主要取决于气液界面张力的,因为 Gemini 表面活性剂具有比传统单基表面活性剂更好的表面活性,界面张力更低,所以泡沫性能也更好。



1—十二烷基苯磺酸钠;2—腰果酚磺酸盐

图 9 腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂和十二烷基苯磺酸钠的起泡性比较

表 3 腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂与十二烷基苯磺酸钠的泡沫稳定性比较

表面活性剂种类	V_1/mL	V_2/mL
腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂	157	135
十二烷基苯磺酸钠	135	110

2.6 乳化性能分析

乳液是 2 种互不相溶的液体形成的一种不稳定的体系,加入表面活性剂不但可以降低界面张力,而且可以在界面吸附形成界面膜,从而阻止液滴凝结,增加乳液稳定性。通过分水时间法测得的腰果酚 Gemini 磺酸盐与十二烷基苯磺酸钠的乳化性能结果如表 4 所示。由表 4 可以看出,腰果酚 Gemini 磺酸盐比单基表面活性剂的乳化时间长,约为 2 倍,表现出更加优异的乳化性能。因为 Gemini 表面活性剂含有 2 个疏水基团,更易在油水界面吸附,而且形成的界面膜更加坚韧,所以比单基表面活性剂的乳化性能要更好。

表 4 腰果酚 Gemini 磺酸盐与十二烷基苯磺酸钠乳化性能

表面活性剂类型	分出 10 mL 水的时间/s
腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂	156
十二烷基苯磺酸钠	73

3 结论

采用生物质腰果酚、1,4-二溴丁烷和氯磺酸合成了一种新型绿色腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂。

(下转第 68 页)

将 Cu、Zn、Zr 等金属的硝酸盐 (A. R.) 溶解于去离子水中, 得到浓度为 1.0 mol/L 的硝酸盐溶液并混合均匀。将所得混合溶液通过正向、反向或并流方式, 在强力搅拌下与碱性沉淀剂形成沉淀物。随后继续恒温搅拌一定时间, 所得沉淀物用去离子水充分洗涤, 过滤后在 110℃ 下空气干燥, 最后在马弗炉中焙烧 6 h, 即得 CuO-ZnO-ZrO₂ 催化剂样品。所得样品经造粒, 压片成型, 破碎, 筛分, 即得到粒径为 60~80 目的样品。

1.2 催化剂的表征

利用日本理光 Rigaku 生产的 D/MAX-2400 型 X 射线衍射仪 (X-ray Diffraction, XRD) 测定催化剂的物相及晶粒粒度。起始扫描角度 $2\theta = 10^\circ$, 终止扫描角度 $2\theta = 80^\circ$, 扫描速度为 $4(^\circ)/\text{min}$, 步长为 0.02° , Cu 靶, 管电流为 100 mA, 管电压为 40 kV。根据谢乐 (Debye-Scherrer) 公式计算样品的晶粒大小。

程序升温还原 (H₂-TPR) 测试使用泛泰仪器有限公司生产的 FineSorb-3010D 化学吸附仪。将 0.05 g 样品催化剂置于 U 形石英管 (6 mm, i. d.) 中, 在氩气气氛下升温至 250℃ 进行干燥预处理 15 min。待催化剂样品在氩气中冷却至室温后, 切换为 H₂ (10%) - Ar (90%) 混合气 (30 mL/min) 吹扫至基线平稳, 再以 10℃/min 的速率进行程序升温,

通过 TCD 检测耗氢量。

利用 Micromeritics 公司生产的 ASAP2020 物理吸附仪, 在液氮温度 -196℃ 下, 采用 N₂ 吸附法测定催化剂的比表面积 (BET)、孔体积和孔径分布。样品首先在 453 K、 1.33×10^{-4} Pa 的真空条件下处理, 以完全脱除样品中物理吸附的水分子。

1.3 催化剂的评价及分析方法

催化剂评价在固定床反应器中进行。将 3 mL 催化剂样品用同体积、同目数的石英砂稀释后, 置于 $\Phi 16 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 800 \text{ mm}$ 的不锈钢反应器中部恒温区。反应原料为体积分数为 1.0×10^{-5} CO 的液相丙烯, 反应温度为 50℃, 压力为 3.0 MPa, $LHSV = 8 \text{ h}^{-1}$ 。反应前催化剂用 100 mL/min 的 5% H₂-95% N₂ 混合气于 160℃ 还原 4 h, 经 N₂ 吹扫后降温至 50℃。反应原料经液相泵计量后从固定床底部进料, 顶部出料, 待反应稳定后 (30 min), 开始计时并取样分析。反应产物气化后进入配置有美国 VACOL 公司生产的氦离子 (PDD) 检测器的 GC-9560-HG 色谱仪 (上海华爱公司生产) 进行在线分析。

2 结果与讨论

催化剂的制备条件及因素水平如表 1 所示。按照因素顺序依次实验, 以 XRD、BET、H₂-TPR 进行表征, 优选出前一个因素的最佳水平值。

(上接第 66 页)

通过单因素实验对第 1 步醚化反应进行了条件优化, 得到较优的反应条件: n (腰果酚): n (1,4-二溴丁烷) = 2.10:1, 反应温度为 150℃, 反应时间为 8 h, 收率约为 85% 左右。对双醚中间体和目标产物进行了红外光谱检测和元素分析, 确定为目标产物。对合成的腰果酚磺酸盐 Gemini 表面活性剂进行了性能测试, 其中 γ_{cmc} 为 35.06 mN/m, CMC 为 0.05 mmol/L, CMC 比传统的单基表面活性剂低 2 个数量级, 也具有比传统表面活性剂更好的起泡性和乳化性能, 可作为性能良好的发泡剂和乳化剂, 其应用前景广阔。

参考文献

- [1] Patrick T Izzo, Charles R Dawson. Cashew nut shell liquid. VII. The higher olefinic components of cardanol [J]. J Org Chem, 1950, 15 (4): 707-714.
- [2] John H Tyman. Determination of the component phenols in nature and technical cashew nut-shell liquid by gas-liquid chromatography [J]. Anal Chem, 1976, 48(1): 30-34.

- [3] Bernard Love, Charles R Dawson. Cashew nut shell liquid. X. An investigation of the geometrical configurations of the olefinic components of cardanol and some observations concerning ginkgol [J]. J Am Chem Soc, 1958, 80(3): 643-645.
- [4] 周雅文, 张磊, 苏鹏权, 等. 生物质腰果酚基表面活性剂研究进展 [J]. 化工新型材料, 2013, (41)11: 10-12.
- [5] Tyman J H P, Bruce I E. Synthesis and characterization of polyethoxylate surfactants derived from phenolic lipids [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2003, 6(4): 291-297.
- [6] Tyman J H P, Bruce I E. Surfactant properties and biodegradation of polyethoxylates from phenolic lipids [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2004, 7(2): 169-173.
- [7] Peungjitton P, Sangvanich P, Pornpakakul S, et al. Sodium cardanol sulfonate surfactant from cashew nut shell liquid [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2009, 12(2): 85-89.
- [8] 王俊, 马晓刚, 王玉伟, 等. 新型腰果酚双子表面活性剂的合成及表面活性 [J]. 化学研究, 2012, 04: 22-25.
- [9] 马晓刚. 一种新型腰果酚 Gemini 磺酸盐表面活性剂的合成与性能研究 [D]. 大庆: 东北石油大学, 2012.
- [10] 孙凤霞. 仪器分析 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 70-71.
- [11] 孙雪丽. 磺酸系双子表面活性剂的制备及性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- [12] 王军. 磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究 [D]. 天津: 天津大学, 2006. ■