

有机硅琥珀酸酯表面活性剂的合成与表征

王学川, 雒香, 贺宝元, 强涛涛

(陕西科技大学轻化工助剂化学与技术省部共建教育部重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 以醇胺硅油(PAPS)和马来酸酐(MA)为原料, 在对甲苯磺酸(PTSA)的催化作用下, 通过开环反应合成了一种新型有机硅琥珀酸酯(PMPS)表面活性剂。通过单因素实验优化出 PMPS 合成条件: 原料 $n(\text{MA}):n(\text{PAPS})=1.00:0.31$, 反应温度 90°C , $w(\text{PTSA})=0.6\%$ (以 PAPS 质量计), 反应时间 4.5 h。通过综合热分析测试了 PMPS 的热分解温度 T_g 为 192.8°C , 测定了 PMPS 的临界胶束浓度 CMC 为 0.12 g/L 。

关键词: 有机硅琥珀酸酯; 表面活性剂; 合成; 表征

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2011)01-0046-03

Synthesis and characterization of silicone succinate surfactant

WANG Xue-chuan, LUO Xiang, HE Bao-yuan, QIANG Tao-tao

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry of the Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: An anionic silicone surfactant (PMPS) is synthesized by ring-opening reaction using polyether and alcohol amine modified polysiloxane (PAPS) with maleic anhydride as the raw materials, and *p*-toluenesulfonic acid is used as the catalyst. The appropriate reaction conditions are optimized by the single factor experiment for the PMPS: the reaction molar ratio of $n(\text{MA}):n(\text{PAPS})=1.00:0.31$, the reaction temperature of 90°C , the amount of catalyst of $0.6\text{ wt}\%$ (the percentage of PAPS quality), and the reaction time of 4.5 hours. The molecular structure of the raw materials and PMPS are characterized and analyzed by FTIR, $^{13}\text{C-NMR}$ and $^1\text{H-NMR}$; the thermal properties of PMPS is characterized and analyzed by TGA, the thermal decomposition temperature is 192.8°C , and the critical micelle is 0.12 g/L .

Key words: silicone succinate; surfactant; synthesis; characterization

有机硅表面活性剂具有许多优异的性能, 如低的表面张力和表面能、乳化作用大、配伍性能好、稳泡发泡和抑泡作用^[1-3], 早在 20 世纪 60 年代就用于各工业领域。Paul 等^[4]利用天然蛋白和 α, ω -三乙氧基硅-聚二甲基硅烷 (TES-PDMS) 制备了稳定的有机硅水乳液。研究发现, 当硅乳液中存在 TES-PDMS 时, 天然蛋白能够保持其原有的结构。Kenichi 等^[5]研究了多肽-有机硅共聚物水乳液的稳定机制, 认为有机硅骨架形成了不同于水相和油相的第三相, 起到了活性界面改性的作用。作为一种阴离子表面活性剂, 磺基琥珀酸酯表面活性剂具有较好的去污、发泡、分散、乳化、润湿等特性。近年来, 琥珀酸在生物脱氢酶、乳化剂方面的研究较多^[6-7]。由于其分子设计能力强, 合成工艺简单, 20 世纪 90 年代起琥珀酸已应用于皮革行业^[8-12]。笔者在实验室前期研究的基础上, 通过马来酸酐开环反应制得有机硅琥珀酸酯表面活性剂, 并对其进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂与仪器

PAPS, 自制^[13]; MA、PTSA、丙酮、吡啶、乙二醇

胺、邻苯二甲酸酐、重水, 均为分析纯。尼高力仪器公司 Avatar360E. S. P. FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR); 日本电子公司 JEOL AL-300 型核磁共振谱仪; NETZSCH STA 409 PC/PG (综合热分析); JK99C 型全自动表面张力仪 (表面活性分析)。

1.2 合成方法

在 250 mL 三口烧瓶中按照一定比例加入 PAPS、MA 和催化剂 PTSA, 加入丙酮为溶剂, 升温至 90°C 反应至体系羟值含量接近零时停止, 得到淡

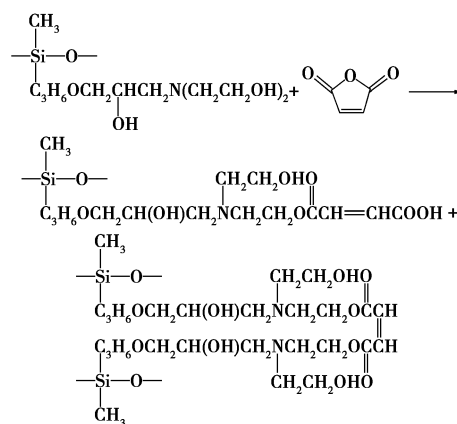


图1 PMPS 的反应示意图

收稿日期: 2010-07-04

基金项目: 国家自然科学基金项目 (20876090); 咸阳市科技计划项目 (XK0909-3); 陕西科技大学研究生创新基金

作者简介: 王学川 (1963-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事绿色皮革化学品和清洁技术研究, 029-86168068, wangxc@sust.edu.cn。

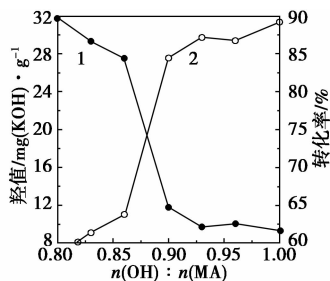
黄色黏稠液体 PMPS。反应示意图如图 1。

2 结果与讨论

2.1 PMPS 合成条件的优化

2.1.1 投料比

在三口瓶中加入不同摩尔比的 PAPS 和 MA, 适量丙酮为溶剂, 搅拌均匀后升温至 90℃, 反应 5 h。n(OH):n(MA) 分别为 0.80、0.83、0.86、0.90、0.93、0.96、1.00, 通过测定最终的羟值变化, 考察投料比对转化率的影响, 结果见图 2。



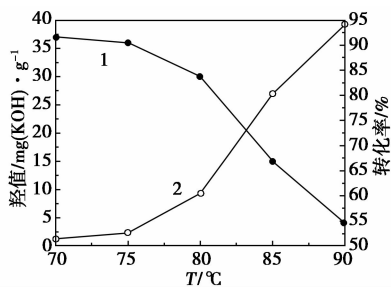
1—羟值;2—转化率

图 2 反应摩尔比对 PAPS 转化率的影响

由 PMPS 的合成反应示意图可知, 理论上马来酸酐开环反应为 1:1 的反应, 但是在反应过程中, 由于马来酸酐易升华, 会导致原料的减少, 因此一般要求马来酸酐过量。由图 2 分析可知, 随着 PAPS 量的增加, 体系羟值逐渐减小, PAPS 的反应转化率提高, 当 n(MA):n(OH) = 1.00:0.93, 即 n(PAPS):n(MA) = 0.31 时, 体系羟值趋于稳定, 此时转化率最高达 87%, 反应比例最佳。

2.1.2 温度

按照 n(PAPS):n(MA) = 0.31, 分别控温至 70、75、80、85、90℃, 反应 5.0 h, 考察温度对合成 PMPS 的影响, 结果见图 3。



1—羟值;2—转化率

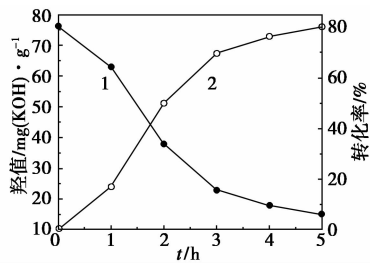
图 3 反应温度对 PMPS 羟值的影响

由图 3 可知, 随着反应温度的升高, 体系羟值含量不断下降, PAPS 的反应转化率同步提高。这是由于在反应过程中, 羟基不断与马来酸酐发生反应, 导

致了羟值的减少。因此, 羟值变化趋势从一定程度上反映了开环反应进行的程度。然而, 当温度达到 90℃ 时, 体系羟值已接近为零, 转化率高达 94.1%, 再升高温度, 效果不大。因此, 本实验中选择反应温度为 90℃。

2.1.3 时间

按照 n(PAPS):n(MA) = 0.31, 控温 90℃, 考察不同反应时间对合成 PMPS 的影响, 结果见图 4。



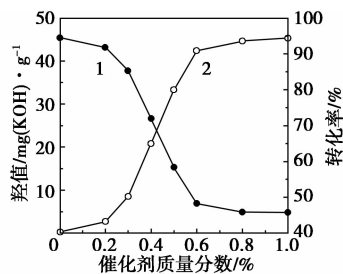
1—羟值;2—转化率

图 4 不同反应时间对合成 PMPS 羟值的影响

由图 4 可知, 随着反应时间的延长, 体系的羟值呈下降趋势。另一方面, 由于反应温度的确定, 副反应对羟值的影响已经得到了有效地降低。由此可以得出, 随着反应时间的延长, 反应产率也在不断增大, 直至反应 4.5 h 时, 羟值接近为零, 说明体系羟基已基本反应完全, 达到预期的目标。因此, 选择 4.5 h 为最优反应时间。

2.1.4 催化剂

在 90℃、反应 4.5 h、n(PAPS):n(MA) = 0.31 的条件下, 以 PTSA 为催化剂, 用体系羟值的变化趋势来说明催化剂用量对 PMPS 合成的影响, 结果见图 5。



1—羟值;2—转化率

图 5 催化剂用量对合成 PMPS 羟值的影响

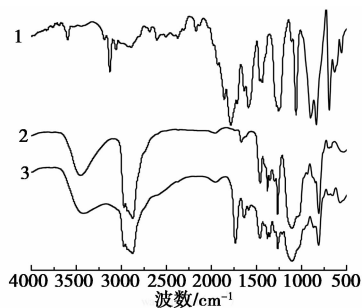
由图 5 可知, 随着催化剂用量的增加, 体系羟值变化呈总体下降趋势。当催化剂质量分数大于 0.6% 时, 体系羟值基本处于稳定状态, 此时 PAPS 的转化率已达到 92%, 说明反应体系达到平衡, 若再增加催化剂用量, 效率不高。所以, 催化剂用量不

是越多越好,要控制恰当,才能发挥应有的作用。综合考虑,选催化剂质量分数0.6%为宜。

2.2 表征

2.2.1 FT-IR 光谱

图6 MA、PAPS 及其产物 PMPS 的红外光谱图。在 MA 的红外谱图中,1 859、1 784 cm^{-1} 分别为 MA 中 2 个 C=O 的伸缩振动峰;在 PAPS 的红外光谱中,1 127 cm^{-1} 为 C—O—C 的吸收峰,2 929 cm^{-1} 为与 N 相连的 CH_2 的伸缩振动峰,3 448 cm^{-1} 为 OH 的伸缩振动吸收峰;产物 PMPS 的红外光谱图,与 MA 和 PAPS 相比,3 419 cm^{-1} 左右的 OH 吸收峰明显变弱变宽,1 730 cm^{-1} 的 COOH 吸收峰较尖变窄,这说明 PAPS 与 MA 发生了开环反应,样品中 OH 含量减少,实现了预期的反应目标。



1—MA;2—PAPS;3—PMPS

图6 MA、PAPS 及其产物 PMPS 的红外光谱

2.2.2 NMR 谱图

PMPS 的 $^1\text{H-NMR}$ (D_2O), δ : 6.26 ($-\text{CH}=\text{CO}-$); 6.15 ($-\text{CH}=\text{CH}-$); 3.87 ($-\text{CH}_2-\text{OOC}-$); 3.46 ($-\text{OCH}_2-$); 6.15 处出现的信号峰说明 PAPS 与 MA 发生了开环反应,得到了 PMPS。

PMPS 的 $^{13}\text{C-NMR}$ (D_2O), δ : 169.88 ($-\text{OOC}-$); 132.80 ($-\text{CH}=\text{CH}-$); 74.80 (C—O—C); 68.71 ($-\text{C}-\text{OH}$); 56.42 [$\text{N}-(\text{CH}_2)_3$]; 15.70 ($\text{Si}-\text{CH}_2-$)。

2.2.3 PMPS 的热分析

由图7可知,150 $^{\circ}\text{C}$ 之前的失重主要是由于样品

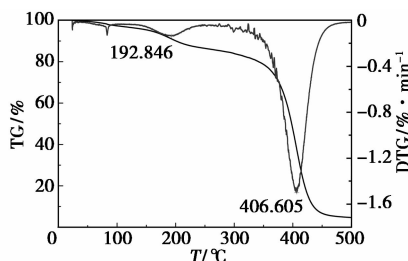


图7 PMPS 的热重分析谱图

中溶剂的挥发,失重率约为4.6%;192.8 $^{\circ}\text{C}$ 时,PMPS 才明显分解;当温度为340 $^{\circ}\text{C}$ 时,PMPS 分解近80%;406.6 $^{\circ}\text{C}$ 时,分解速率最大;在450.1 $^{\circ}\text{C}$ 时,基本已完全分解,失重完毕,残留量约为6.7%,这说明 PMPS 具有良好的热稳定性。

2.3 PMPS 的表面活性测定

PAPS 的疏水基为 Si—O 链,亲水基为羟基和羧基,这一结构赋予了它良好的表面活性。从图8可知,随着 PMPS 水溶液质量浓度的升高,溶液表面张力降低。当溶液质量浓度为0.12 g/L时,表面张力随浓度变化趋势明显降低,表面张力趋于稳定,此时质量浓度即临界胶束浓度 CMC,表面张力为28.16 mN/m。

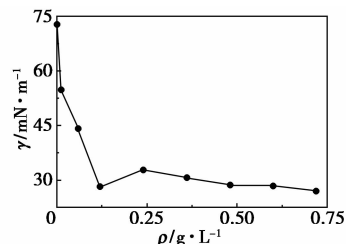


图8 PMPS 表面活性剂的 γ - ρ 曲线(20 $^{\circ}\text{C}$)

3 结语

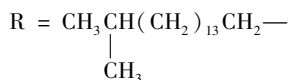
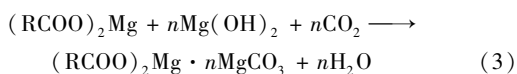
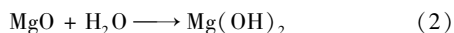
通过单因素实验分析方法,优化了 PMPS 的合成条件: $n(\text{PAPS}):n(\text{MA})=0.31$,反应温度为90 $^{\circ}\text{C}$,催化剂质量分数为0.6%,反应时间4.5 h。使用 FT-IR、 $^1\text{H-NMR}$ 、 $^{13}\text{C-NMR}$ 对 PMPS 进行了表征,证实合成出了目标产物。利用热重分析仪测得 PMPS 的热分解温度为192.8 $^{\circ}\text{C}$ 。测定了 PMPS 的表面活性,其临界胶束质量浓度 CMC 为0.12 g/L,此时表面张力为28.16 mN/m。

参考文献

- [1] 黄世强,孙争光,李盛彪.新型有机硅高分子材料[M].北京:化学工业出版社,2004:75-76.
- [2] 汪多仁.有机硅表面活性剂的合成与应用[J].表面活性剂工业,1999(3):20-26.
- [3] Anna V S, Eric S J, Tommy N, et al. Surface deposition and phase behavior of oppositely charged polyion-surfactant ion complexes. 2: A means to deliver silicone oil to hydrophilic surfaces[J]. Applied Materials and Interface, 2010, 2(1):143-156.
- [4] Paul M Z, Kulwinder K F, John D B, et al. Water-in-silicone oil emulsion stabilizing surfactants formed from native albumin and, α, ω -triethoxysilylpropyl-polydimethylsiloxane[J]. Biomacromolecules, 2008, 9:2153-2161.

(下转第50页)

它的合成机理如式(1)、式(2)、式(3)。



1.3 测试方法

石油产品总碱值[TBN, mg(KOH)/g]按照 SH/T 0251—1993 测定;深色石油产品运动黏度(mm²/s, 100℃)按照 GB 11137—89 测定。

2 结果与讨论

2.1 活性-60 氧化镁用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响

活性-60 氧化镁用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响见图 1。其他反应条件为:异硬脂酸 3.5 g, 甲醇 3 mL, 氨水 1.5 mL, 二氧化碳的压力 3 MPa, 碳酸化反应时间 1 h。

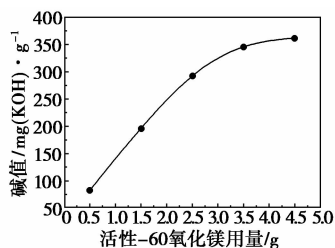


图 1 活性-60 氧化镁用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响

从图 1 可以看出,随着活性-60 氧化镁用量的增加,异硬脂酸镁清净剂产品的碱值起初增加较快,而后不明显。当活性-60 氧化镁用量较少时,反应体系中由于胶体碳酸镁的量不足而导致最终产品的碱值较低,此时随着活性-60 氧化镁用量的增加,产

品的碱值增加较快。然而,过量的活性-60 氧化镁会导致排渣率急剧增加,从而造成原料的浪费。因此,考虑到合适的产品性能和节约成本,活性-60 氧化镁用量为 2.5 ~ 3.5 g 为宜。

2.2 促进剂甲醇用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响

在清净剂的合成中,甲醇是最常用的主促进剂^[8],其用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响见图 2。其他反应条件为:异硬脂酸 3.5 g,活性-60 氧化镁 2.5 g,氨水 1.5 mL,二氧化碳的压力 3 MPa,碳酸化反应时间 1 h。

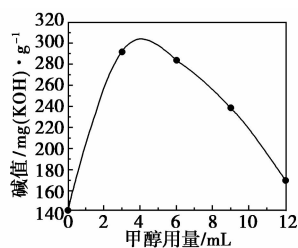


图 2 甲醇用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响

从图 2 可以看出,随着促进剂甲醇的增加,异硬脂酸镁清净剂的碱值先增加而后减少。可能原因是甲醇作为促进剂是为了增加无机相和有机相的相容性,适宜量甲醇的加入能够提高产品的碱值。当甲醇用量为 3 mL 时,异硬脂酸镁清净剂的性能较好,因此,最佳的促进剂甲醇用量为 3 mL。

2.3 助促进剂氨水用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响

在合成镁盐清净剂的过程中,往往需要加入氨水作为助促进剂^[9],其用量对异硬脂酸镁清净剂碱值的影响见图 3。其他反应条件为:异硬脂酸 3.5 g,活性-60 氧化镁 2.5 g,甲醇 3 mL,二氧化碳的压力 3 MPa,碳酸化反应时间 1 h。

(上接第 48 页)

- [5] Kenichi S, Ryosuke I, Suraj C S, *et al.* Active interfacial modifier: Stabilization mechanism of water in silicone oil emulsions by peptide-silicone hybrid polymers [J]. *Langmuir*, 2010 (8): 5349 - 5354.
- [6] Katherine A H, Iqbal T S, Royston G. Monitoring the succinate dehydrogenase activity isolated from mitochondria by surface enhanced Raman Scattering [J]. *J Phys Chem C*, 2010, 114: 7308 - 7313.
- [7] Siqi L S, Lei H, Lin B, *et al.* In vitro digestibility and emulsification properties of phytoglycogen octenyl succinate [J]. *J Agric Food Chem*, 2010, 58: 5140 - 5146.

- [8] 葛虹, 许培授, 傅鹏立, 等. 新型表面活性剂琥珀酸单十八酰胺磺酸钠的合成与性能研究[J]. *化学世界*, 2004(3): 141 - 142.
- [9] 罗晓民, 兰云军, 张晓镭, 等. MLA 型磺化琥珀酸羊毛醇酯皮革加脂剂的制备及性能[J]. *精细化工*, 2005, 22(3): 218 - 221.
- [10] 兰云军, 柴玉叶, 鲍利红, 等. 一种磺化琥珀酸酯二钠盐结合型皮革加脂剂的制备方法: 中国, 1912146A[P]. 2007-02-14.
- [11] 王国伟, 单志华. 我国羊毛脂的化学改性[J]. *皮革科学与工程*, 2003, 13(3): 37 - 41.
- [12] 邹祥龙, 兰云军. 磺化琥珀酸化脂肪酸甘油酯皮革加脂剂的合成及性能研究[J]. *西部皮革*, 2006(6): 24 - 32.
- [13] 王学川, 丁建华, 刘敏. 醇胺改性聚硅氧烷的合成[J]. *中国皮革*, 2008, 37(17): 42 - 44. ■