

琥珀酸二(2-甲基戊酯)磺酸钠的合成与性能研究

华平¹ 张跃军²

(1.南通工学院化工系,南通 226007;2.南京理工大学化工学院,南京 210094)

摘要:采用非外加相转移催化剂在敞开体系中反应合成琥珀酸二(2-甲基戊酯)磺酸钠,得到最佳工艺条件为: $n(2\text{-甲基-1-戊醇}):n(\text{顺酐})=2.20:1$,于 120°C 下酯化反应 2 h,产率为 95%;然后 $n(\text{亚硫酸氢钠}):n(\text{顺酐})=1.05:1$,加热介质温度为 130°C 下磺化反应 2.25 h。测定了所得产物的表面活性和应用性能,表面张力、临界胶束浓度、乳化率和渗透率分别为 $2.75 \times 10^{-2} \text{ N/m}$ 、 $3.162 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 、52 min 和 2.5 s。

关键词:磺基琥珀酸二(2-甲基戊酯)磺酸钠;阴离子表面活性剂;酯化;磺化

中图分类号:TQ423.11

文献标识码:A

Study on synthesis and properties of sodium bis(2-methyl-1-pentyl) sulfosuccinate

HUA Ping¹, ZHANG Yue-jun²

(1. Department of Chemical Engineering, Nantong Institute of Technology, Nantong 226007, China;

2. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Sodium bis(2-methyl-1-pentyl) sulfosuccinate was prepared in an unclosed system without any extra phase transfer catalyst. Optimal process conditions are as follows: esterification at 120°C for 2 h with a 2.20:1 mole ratio between 2-methyl-1-pentanol and maleic anhydride and the yield can be 95%; sulfonation at a heating medium temperature of 130°C for 2.25 h with a 1.05:1 mole ratio between sodium bisulfite and maleic anhydride. The surface activity and the application property of products were tested. Surface tension is $2.75 \times 10^{-2} \text{ N/m}$, critical micelle concentration (CMC) is $3.162 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$, emulsification rate is 52 min and permeability is 2.5 s.

Key words: sodium bis(2-methyl-1-pentyl) sulfosuccinate; anionic surfactant; esterification; sulfonation

琥珀酸酯磺酸钠盐(sodium sulfosuccinate,简称SS)是一种具有优异乳化性、润湿性、渗透性等为特点的阴离子表面活性剂^[1],广泛用于日用化工、涂料、印染、农药、矿山等领域^[2]。以往合成SS中双酯钠盐一般都是采用对酯化产物进行中和水洗,再外加磺化相转移催化剂,在加压力下于封闭体系进行。近年来研究了无需外加相转移催化剂的方法合成磺基琥珀酸二(正、异或仲)辛酯^[4~6]。笔者曾用此方法成功合成了磺基琥珀酸二正己酯^[7]和琥珀酸二(2-乙基丁酯)磺酸钠^[8],本文将介绍采用此方法合成琥珀酸二(2-甲基戊酯)磺酸钠,即 sodium bis(2-methyl-1-pentyl) sulfosuccinate,简称MPSS-1的实验过程,并与外加相转移催化剂的方法进行对比,以期得

到一种制备琥珀酸二(2-甲基戊酯)磺酸钠的新工艺。

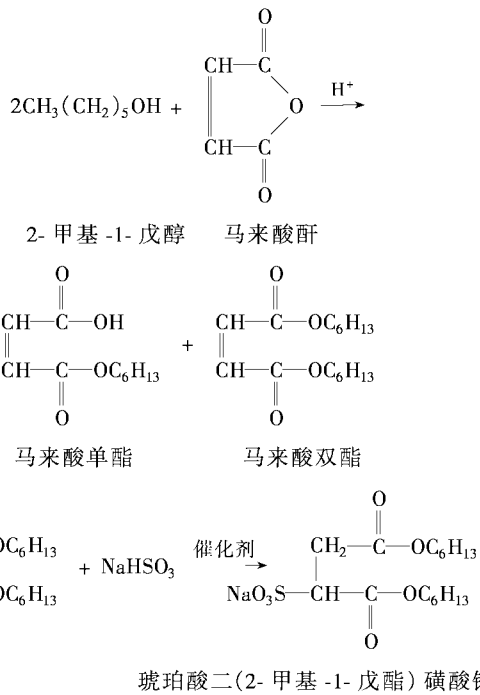
1 实验部分

1.1 试剂和仪器

马来酸酐,质量分数为99.5%,吴县振亚化工厂;2-甲基-1-戊醇,质量分数为99.5%,德国产;无水亚硫酸氢钠, $w(\text{SO}_2)$ 为64%,上海试剂四厂,以上均为CP或AR级;琥珀酸二(2-甲基戊酯)磺酸钠,自制。涡旋混合仪,WH-2型,上海沪西分析仪器厂。

1.2 反应原理

MPSS-1的合成由酯化和磺化2步反应组成,化学反应式如下:



1.3 实验

1.3.1 酯化反应

在配有搅拌器、温度计和分水装置的三口烧瓶中加入 2-甲基-1-戊醇、顺酐及占顺酐质量分数 1% 的烷基磺酸催化剂,10 min 内搅拌升温至预定温度,恒温并计时,定时取样测定酸值,并按国标 GB6489.2 及 GB6489.3—86 计算酯化率。选择合适的物料比、反应温度、反应时间使酯化反应的酯化率控制在 95% 左右得到含未完全反应的单酯产物为 5% 左右的酯化产物。其中该单酯经中和成盐(单酯钠盐)后用作磺化反应的相转移催化剂^[7,8]。

1.3.2 磺化反应

单酯钠盐作磺化相转移催化剂方法为:将上述酯化率为 95% 左右的酯化产物用质量分数为 30% 的 NaOH 水溶液中和至 pH = 7,加入一定量的亚硫酸氢钠和 40 g 水,装上温度计和回流装置,待反应体系达磺化温度时计时,定时取样按文献[9]测定磺化率,直至每小时磺化率变化小于 0.5% 时视为反应终点,得方法(I)产物。

外加双酯钠盐作磺化相转移催化剂方法(II)参考文献[4,5]进行磺化反应得方法(II)产物。

1.4 表面活性及应用性能的测定

表面张力和临界胶束浓度用最大气泡法测定,测试温度为 25℃。

乳化力测定:10 ml 小试管中加入 2 ml 2% 的样品溶液和 2 ml 0# 柴油,在 WH-2 型蜗旋混合仪上振动 1 min,静止并计时,直至试管下部分出 1.0 ml 水

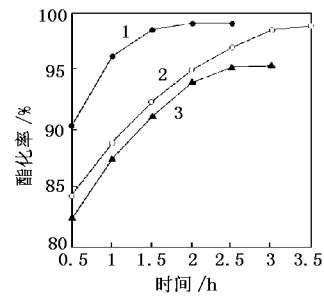
时为止。

渗透率的测定:在室温下记录 2 × 2 cm² 帆布片在 5 g/L 的样品溶液中的沉降时间。

2 结果与讨论

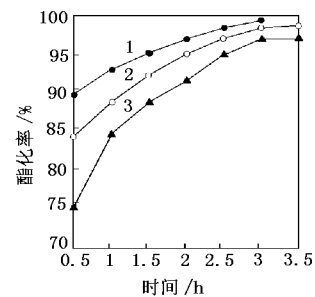
2.1 酯化反应最佳条件的确定

分别以 2-甲基戊醇和顺酐的摩尔比、温度与反应时间的关系为考察对象对酯化工艺优化研究,结果见图 1 和图 2。



1—摩尔比为 2.25:1; 2—摩尔比为 2.20:1; 3—摩尔比为 2.15:1

图 1 不同摩尔比时酯化率随时间的变化(120℃)



1—130℃; 2—120℃; 3—110℃
n(2-甲基-1-戊醇):n(顺酐) = 2.20:1

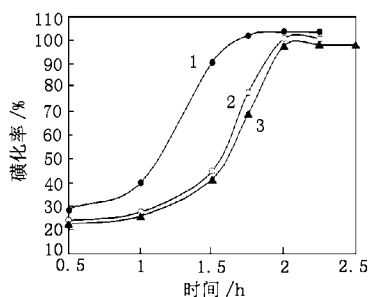
图 2 不同温度时酯化率随时间的变化

由图 1、图 2 可知,在选定酯化料比和反应温度时,醇量的增加和反应温度的升高均使反应在较短的时间内达到较高的酯化率。但醇用量过多导致产物中杂质及原料成本增加,过少则导致反应时间长,产物色泽变深。温度过高产物色泽变深,温度过低,达到一定酯化率的时间长,同样使产物色泽变深。因而选择最佳酯化工艺条件为:n(2-甲基戊醇):n(顺酐)为 2.20,温度为 120℃,反应时间 2.0 h。

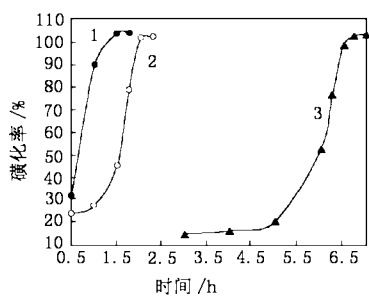
2.2 磺化反应最佳条件的确定

用最优化酯化工艺得到的产物进行磺化反应,分别选 n(亚硫酸氢钠):n(顺酐)和介质温度与反应

时间的关系为考察对象,采用方法(I)和方法(II)对磺化反应进行研究,结果见图3和图4。



1—摩尔比为 1.10:1;
2—摩尔比为 1.05:1;3—摩尔比为 1.00:1
图3 不同摩尔比时磺化率随时间的变化(130℃)



1—140℃;2—130℃;3—120℃
 $n(\text{亚硫酸氢钠}):n(\text{顺酐})=1.05:1$
图4 不同温度时磺化率随时间的变化

由图3可知,在选定磺化料比的范围内磺化剂 NaHSO_3 量增加,在一定时间内所达到磺化率较高,但 NaHSO_3 过多,导致产品中过多残量硫酸钠给产品使用带来不利影响和浪费,量过少则反应不完全。考虑到反应中有少量的 SO_2 升逸,故选择亚硫酸氢钠与顺酐物质的量比为 1.05。从图4中看出,虽然双酯磺化是在 102℃左右恒沸,但实验表明,增加加热介质温度有利于反应进行,但温度过高会使酯分解和 SO_2 逸出(敞开体系)加剧使得磺化剂损失,介质温度过低,反应时间较长,不利于工艺的经济性。故确定加热介质温度 130℃下反应 2.25 h。此外图3和图4中磺化率超过 100%是由于反应过程中有部分亚硫酸氢钠分解而磺化率的分析方法是采用滴定分析残存的量之方法所致。

2.3 表面活性和应用性能

在最佳工艺条件下采用单酯钠盐作相转移催化剂的方法(I)合成的产物和采用外加双酯钠作相转

移催化剂的方法(II)合成的产物的表面活性和应用性能进行测定对比,结果见表1。

表1 方法(I)产物和方法(II)产物表面活性及应用性能

性能	方法(I)产物	方法(II)产物
表面张力/ $\text{N}\cdot\text{m}^{-1}$	2.75×10^{-2}	2.81×10^{-2}
临界胶束浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	3.162×10^{-2}	3.162×10^{-2}
乳化性/min	52	55
渗透率/s	2.5	1.6

可见两种方法(I)、(II)合成的 MPSS-1 的表面张力和临界胶束浓度相近。方法(I)产物的乳化性和渗透性稍差,主要是因为少量马来酸单酯钠盐(单酯钠盐)的磺化产物。表明采用方法(I)与采用方法(II)所得产品的表面活性和应用性能相近。但方法(I)比方法(II)减少了水洗单酯钠盐、蒸馏提纯双酯和外加相转移催化剂的过程。

3 结论

通过上述研究,得到采用方法(I)合成 MPSS-1 的最佳工艺条件。其中,酯化反应控制酯化率 95%左右的工艺条件: $n(2\text{-甲基戊醇}):n(\text{顺酐})$ 为 2.20,温度为 120℃反应时间 2.0 h;磺化反应最优工艺条件: $n(\text{亚硫酸氢钠}):n(\text{顺酐})$ 为 1.05,介质温度为 130℃,反应时间为 2.25 h。此工艺成本低,工艺简单。在对双酯钠盐纯度要求不是很高的场合,完全可以采用以单酯钠盐作磺化反应相转移催化剂来合成 MPSS-1。

参考文献

- [1] 丁传忠,杨伟新. 纺织染整助剂[M]. 北京:化学工业出版社, 1998. 48
- [2] 葛虹. 琥珀酸酯磺酸盐系列表面活性剂的合成与开发[J]. 表面活性剂工业, 1992(11): 1~6, 52
- [3] 王濂平,杨锦宗. 琥珀酸酯磺酸钠的合成与应用[J]. 化学粘合, 1991(2): 71, 126~129
- [4] 张跃军,曲文超,董伟. 快速渗透剂 T 制备新工艺(I): 相转移催化剂的选择[J]. 南京理工大学学报, 1996, 20(6): 485~488
- [5] 张跃军,曲文超,董伟. 琥珀酸二辛酯磺酸钠的合成工艺研究—辛基对合成工艺的影响[J]. 精细石油化工, 1999(2): 16~19
- [6] 张跃军,曲文超,解春萍,等. 琥珀酸二仲辛酯磺酸钠制备新工艺[J]. 江苏化工, 1997(4): 23~25
- [7] 华平,张跃军,沙兆林. 磺基琥珀酸二己酯钠盐的合成与性能研究[J]. 精细化工, 2000(11): 267~269
- [8] 华平,张跃军. 琥珀酸二(2-乙基丁酯)磺酸钠的合成与性能研究[J]. 精细石油化工, 2000(6): 14~17
- [9] 成都科技大学分析化学教研组,浙江大学分析化学教研组编. 分析化学实验[M]. 上海:上海高等教育出版社, 1982. 53~54