

科研与开发

一种新颖的松香酰基甘氨酸型两性双子表面活性剂的合成及性能分析

韩世岩¹,高福刚¹,方桂珍¹,宋湛谦^{1,2},杨少丽¹,李钰莹¹,马妙莲¹,李淑君¹

(1. 东北林业大学生物质材料科学与技术教育部重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150040;
2. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所,江苏 南京 210042)

摘要:以酸值为 170.54 mg(KOH)/g 的松香酸为原料,经酰化、成盐等化学反应制备了以乙二胺为联结基的松香酰基甘氨酸型两性双子表面活性剂,采用傅里叶变换红外光谱仪确证目标产物的基本结构,通过表面张力仪等方法对产物进行性能分析,结果表明,双子表面活性剂的临界胶束浓度(CMC)为 5×10^{-4} mol/L, γ_{CMC} 为 34.208 mN/m;乳化时间为 2.5 h,乳化力很强,可作为较优的乳化剂;由泡沫力分析可知产物的泡沫性能稳定,泡沫力强。

关键词:松香酸;两性双子表面活性剂;合成;临界胶束浓度

中图分类号:TQ423.3

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2011)05-0039-03

Synthesis and characterization of a novel abietyl glycine amphoteric gemini surfactant

HAN Shi-yan¹, GAO Fu-gang¹, FANG Gui-zhen¹, SONG Zhan-qian^{1,2}, YANG Shao-li¹,
LI Yu-ying¹, MA Miao-lian¹, LI Shu-jun¹

(1. Key Laboratory of Bio-based Material Science and Technology of Ministry of Education, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China; 2. Institute of Chemical Industry of Forest Products, Nanjing 210042, China)

Abstract: The designed compound, abietyl glycine amphoteric gemini surfactant, is synthesized via successive acylamidation with glycine, then salification with ethylenediamine by using rosin of which the acid value is 170.54 mg (KOH)/g as raw material. The structure of the designed compound is characterized by the FT-IR. Its property is analyzed by surface tension determine instrument. The results indicate that the critical micelle concentration(CMC) and the surface tension of the amphoteric gemini surfactant is 5×10^{-4} mol/L and 34.208 mN/m, respectively. Furthermore, it is found that its emulsifying ability time (up to 2.5 hours), foaming ability and foam stabilization are satisfactory, which make it more promising for an excellent emulsifier.

Key words: rosin; amphoteric gemini surfactants; synthesis; CMC

表面活性剂分为普通型、Bola型及双子型表面活性剂,双子型表面活性剂是一种由联结基通过化学键将2个亲水基或接近亲水基的位置连接而构成的表面活性剂^[1],具有双亲水基双疏水基的结构特点。因其相对于其他2种表面活性剂具有高表面活性、低临界胶束浓度等优点而成为近年来表面活性剂领域研究的热点^[2],并被广泛应用在各个领域^[3-4]。

松香是林化产品中的一种重要天然资源,具有再生性强、来源广泛、价格低廉等特点而被广泛应用于表面活性剂制备领域,大部分资料显示,其主要是制备单亲水基、单疏水基的普通型表面活性剂^[5-7],

以及用于制备季胺盐类双子表面活性剂的研究^[8-14],用其制备两性双子表面活性剂的研究尚未见报道。

因此,笔者选用松香为原料,通过酰氯化、酰胺化及成盐的化学方法制备了一种新颖的松香酰基甘氨酸型两性双子表面活性剂。该制备方法简单,易于操作,成本低廉。

1 实验部分

1.1 两性双子表面活性剂的制备

松香酰基甘氨酸型两性双子表面活性剂的合成路线见图1。

收稿日期:2010-12-07

基金项目:中央高校基本科研业务费专项资助项目(DL09AB08);国家自然科学基金资助项目(30901135);哈尔滨市科技创新人才研究专项资金项目(2008RFLXN001);2010年东北林业大学本科创新性实验项目(3)

作者简介:韩世岩(1980-),女,工程师,博士生;宋湛谦(1942-),男,研究员,博士生导师,中国工程院院士,从事生物质资源的化学改性及应用,通讯联系人,025-85482468, songzq@hotmail.com。

1 619 cm^{-1} 为酰胺上的一C=O伸缩振动峰,这几个典型的吸收峰充分证实了松香酰氯与氨基酸的成功对接;由图2(d)可知,羧基上的羰基吸收峰向低波数飘移至1 635 cm^{-1} 并且与酰胺上一C=O的吸收峰部分重叠,这是松香酰氨基酸与乙二胺成盐后,羧基上电子云密度增大所致。由图2综合分析,松香酰甘氨酸型两性双子表面活性剂已成功合成。

2.2 乳化力

乳化力测定时,分出10 mL水的时间越长,表明被测表面活性剂的乳化力越强。分析制备的两性双子表面活性剂水溶液与苯的混合体系分出10 mL水需2.5 h,乳化时间长,乳化能力强,这可能是由于松香结构中带有共轭双键,与苯的结构具有相似性,根据“相似相溶”性原理,其消除界面张力的趋势增强,形成乳液的稳定性增强。

2.3 泡沫力

泡沫高度数值愈大,表明泡沫力愈强,由分析可知产物的泡沫起始高度为188 mm,5 min后降至185 mm,泡沫性好,泡沫性能稳定,由于双子表面活性剂的离子头基之间电斥力较强,可促使泡沫稳定性增强^[16],松香酰基甘氨酸型两性双子表面活性剂,是以乙二胺为联结基,使其离子头基之间的距离很小,因此其泡沫稳定性强^[17]。

2.4 表面张力及临界胶束浓度的测定

对产物不同浓度(c)时水溶液的表面张力(γ),作 $\gamma - \lg c$ 曲线,见图3所示。由图3分析可知,产物的CMC为 5×10^{-4} mol/L, γ_{CMC} 为34.208 mN/m。相对于松香基单季铵盐表面活性剂及松香酰氨基酸系的普通型表面活性剂的CMC低约一个数量级^[18],表面性能好。分析可知,制备的产物以松香基为疏水基,增加了其亲油性,且以柔性亲水性物质为联结基,将2个单子的表面活性剂紧密地连接起来,抑制了亲水头基之间的静电斥力,从而增强了疏水链之间的结合,使双子表面活性剂更易形成胶束,所以大大提高了表面活性。

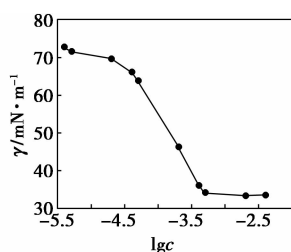


图3 双子表面活性剂的表面张力变化曲线图

3 结语

以松香酸为原料,通过酰化,成盐的化学方法合成了一种新颖的松香酰基甘氨酸型两性双子表面活性剂,经过红外确证了中间产物松香酰氯、松香酰甘氨酸及目标产物松香酰基甘氨酸型两性双子表面活性剂的成功合成,并通过对产物的表面活性分析可知,分出10 mL水需要2.5 h,其乳化力强,可作为较优的乳化剂,泡沫性能稳定,表面张力分析可知其CMC为 5×10^{-4} mol/L,此时的 γ_{CMC} 为34.208 mN/m,相对于普通型的松香酰氨基酸系的CMC值低一个数量级。

综上,以松香酸为原料符合制备表面活性剂“原料绿色化”的特点,且具有方法简单、易于操作、成本低、产物无污染等特点,并由以上数据分析结果可知,选用松香为原料不仅可制备单亲水基单疏水基的普通型表面活性剂,也可制备出具有高表面活性、低CMC值的双亲水基双疏水基的双子型表面活性剂。以此为松香氨基酸系列双子表面活性剂的制备提供了前期基础,也为松香作为制备双子表面活性剂的原料奠定了较好的研究基础。

参考文献

- [1] Zana R, Levy H, Papoutsi D, *et al.* Micellization of two triquatamary ammonium surfactants in aqueous solution [J]. *Langmuir*, 1995, 11: 3694 - 3698.
- [2] 赵剑曦. 新一代表面活性剂: Geminis [J]. *化学进展*, 1999, 11 (4): 348 - 357.
- [3] 吴军. 新一代表面活性剂——双子表面活性剂的研究进展 [J]. *常州工程职业技术学报*, 2006, (1): 36 - 50.
- [4] Faure D, Gravier J, Labrot T, *et al.* Photoinduced morphism of Geminisurfactant aggregates [J]. *Chem Commun*, 2005, (9): 1167 - 1169.
- [5] 居明, 李晓宣. 松香改性表面活性剂的研究进展 [J]. *化工进展*, 2002, 21 (4): 247 - 249.
- [6] 汪蓉蓉, 王宇, 刘倩, 等. 松香改性阳离子表面活性剂的合成 [J]. *精细化工中间体*, 2007, 37 (2): 56 - 59.
- [7] 谢文磊. 松香酰基复合氨基酸表面活性剂的合成研究 [J]. *林产化学与工业*, 2001, 21 (2): 83 - 86.
- [8] 蒋福宾, 曾华辉, 杨正业, 等. 松香基双季铵盐阳离子表面活性剂的合成与性能 [J]. *精细化工*, 2007, 24 (11): 1074 - 1079.
- [9] 魏晓惠, 廖世珍, 曹德榕, 等. 松香基双季铵盐阳离子表面活性剂的合成与性能 [J]. *精细化工*, 2003, 20 (9): 557 - 560.
- [10] 胡旭, 李海朝, 陈立云. 二氯化-N, N'-二(3-脱氢松香酰氧-2-羟丙基)四甲基乙二胺的合成与性能 [J]. *应用化学*, 2007, 24 (12): 1439 - 1442.
- [11] 陈立云, 方桂珍, 刘凯, 等. 磺化脱氢松香基双季铵盐阳离子表面活性剂的结构表征及性能 [J]. *林产化学与工业*, 2007, 27 (4): 66 - 70.

JEOL 公司 JSM-6390LV 型扫描电子显微镜(SEM); 日本 JEOJ 公司 JEM-1200EX 型透射电子显微镜(TEM)。

1.2 制备与表征

1.2.1 复合材料的制备

先将石墨烯超声分散直至看不到明显颗粒为止。然后再将处理过的石墨烯和 TPI 颗粒加去离子水后再次放入超声波清洗器中震荡,使 TPI 与石墨烯充分混合均匀后干燥 24 h。然后在挤出机上进行挤出,最后在注射机中注射成型。

1.2.2 复合材料的表征

使用拉力机对样品进行拉伸测试;使用扫描电子显微镜观察复合材料横截面;使用透射电子显微镜观察石墨烯微观形态。

2 结果与讨论

2.1 石墨烯的表征

图 1 为石墨烯的 TEM 照片。从图 1 可以看出,经过超声震荡后,石墨烯片层已经很薄,且有褶皱和部分层叠,整张石墨烯薄片延展开直径大约为 0.5~1.0 μm 。

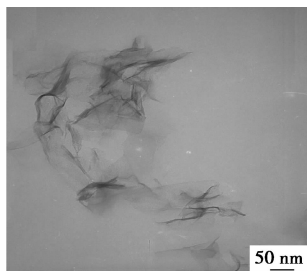


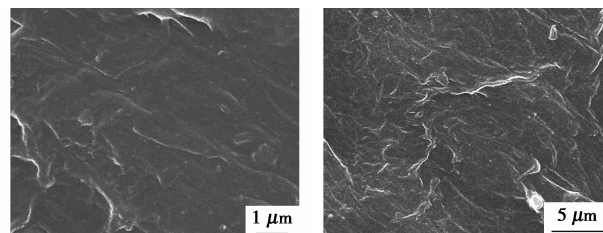
图 1 石墨烯的 TEM 照片

2.2 微观形态与结构

TPI/石墨烯的力学性能既取决于 2 种材料自身的力学性能,又取决于 2 种材料混合后的分散性和相容性。理想状态下的石墨烯应该是以单片的形式均匀地分散在 TPI 基体中,准二维的石墨烯以枝片状的增强骨架结构存在并呈现各向异性分布,分散

的越好,越有利于增强纳米复合材料的力学性能。

为了考察复合材料中的石墨烯的分散情况,利用扫描电子显微镜观察了石墨烯添加的质量分数为 0.05% 的 TPI/石墨烯纳米复合材料截面 SEM 照片(液氮冷冻后断裂)。从图 2 可以看出,在超声波分散作用下,石墨烯纳米片在 TPI 基体中得到了良好的分散,并没有发生团聚。至少达到了微米尺度上的均匀分散。



(a)放大 10 000 倍

(b)放大 3 000 倍

图 2 不同放大倍数下的复合材料截面 SEM 照片

2.3 力学性能的测试

2.3.1 石墨烯的加入对 TPI 的拉伸强度、断裂伸长率的影响

图 3 展示了石墨烯添加量对 TPI/石墨烯纳米复合材料力学性能影响。由图 3 可以看出,纯 TPI 材料的拉伸强度为 30 MPa,断裂伸长率也只有 245% 左右。随着石墨烯含量的增加,TPI/石墨烯纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率有非常明显的变化,其拉伸强度和断裂伸长率是逐渐增大的。对此我们认为,在超声波分散的作用下,石墨烯纳米薄片在 TPI 基体中分散的较好,并呈现各向异性分布,使得复合材料在各个方向上受到的外加载荷能够顺利地传递到石墨烯纳米薄片上,从而使石墨烯纳米薄片代替 TPI 承受一部分的外加载荷,因而起到了增韧的效果。当石墨烯添加的质量分数达到 0.05% 时,复合材料的拉伸强度达到最高的 44 MPa。而当石墨烯的质量分数为 0.50% 时,复合材料的断裂伸长率也达到了最大的 330%。随着石墨烯的继续加入,由于石墨烯较大的比表面积使得体系

(上接第 41 页)

- [12] 李江文,赵发琼,曾百肇.季铵盐型 Gemini 表面活性剂在金表面的吸附行为[J].物理化学学报,2006,22(2):249-253.
- [13] 徐晓明,林永生.季铵盐 Gemini 表面活性剂胶团水溶液的流变性质[J].高等学校化学学报,2004,25(7):1334-1337.
- [14] 崔晓红,陈洪,杨晓焱,等.季铵盐型双子表面活性剂 C14-s-C14-2Br 的聚集行为[J].物理化学学报,2007,23(3):317-321.

- [15] 冯光柱,谢文磊,卫延安,等.合成松香酸蔗糖酯的研究[J].精细化工,1998,15(2):4-6.
- [16] 许君虎,吕春旭,叶志文. Gemini 型表面活性剂的合成与性能表征[J].华东理工大学学报,2004,30(5):502-505.
- [17] 贾伟红,饶小平,商世斌,等.松香基季铵盐 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究[J].现代化工,2008,28(S2):390-394.
- [18] 成蕴秀.松香酰氨基酸系表面活性剂的合成及性能研究[D].南京:南京林业大学,2005. ■