

# 羧化不对称聚氧乙烯醚马来酸双酯 表面活性剂的合成及性能

陶磊<sup>1</sup>, 朱文峰<sup>1</sup>, 蒋学<sup>1</sup>, 黄丹<sup>1,2</sup>

(1. 江南大学生态纺织教育部重点实验室, 江苏无锡214122;  
2. 南通大学化学化工学院, 江苏南通226007)

**摘要:**以壬基酚聚氧乙烯醚 10(TX-10)、月桂醇聚氧乙烯醚 9(LE9)、马来酸酐(MAH)和富马酸(FA)为原料经 3 步合成了羧化不对称聚氧乙烯醚改性 Gemini 表面活性剂。最佳工艺条件为:① $n(\text{TX-10}):n(\text{MAH})=1.00:1.00$ , 于 120℃, 2% (相对于 MAH) 对甲苯磺酸(TsOH)催化下反应 4.5 h, 得酯化率为 100% 的聚氧乙烯醚马来酸单酯;② $n(\text{LE9}):n(\text{MAH})=1.00:1.00$ , 于 210℃, 3% (相对于 MAH) TsOH 催化下反应 5.0 h, 得酯化率为 88.3% 的双酯化产物;③ $n(\text{FA}):n(\text{MAH})=2.00:1.00$ , 130℃ 反应 5 h, 得最终产物羧化不对称聚氧乙烯醚马来酸双酯, 并测定了产物的性能。

**关键词:** Gemini 表面活性剂; 羧化不对称聚氧乙烯醚马来酸双酯; 水溶性聚合物; 合成

中图分类号: TQ423.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)03-0057-04

## Synthesis of asymmetric polyoxyethylene-carboxylated maleate Gemini surfactant and its property

TAO Lei<sup>1</sup>, ZHU Wen-feng<sup>1</sup>, JIANG Xue<sup>1</sup>, HUANG Dan<sup>1,2</sup>

(1. Eco-Textile Key Laboratory of the Ministry of Education, School of Textiles and Clothing, Jiangnan University, Wuxi 214122, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong 226007, China)

**Abstract:** An asymmetric polyoxyethylene-carboxylated modified Gemini surfactant is prepared by three steps with Triton X-10, lauryl-alcohol polyoxyethylene, maleic anhydride and fumaric acid as the main reactant. The optimal synthesizing conditions are as follows: ①the esterification of Triton X-10 and maleic anhydride in mole ratio of 1.00:1.00 with 2% of TsOH catalyst at 120℃ for 4.5 h will give the monoester in a 100% yield; ②a diesterification reaction is carried out at 210℃ for 5.0 h with 1.0 equivalent lauryl-alcohol polyoxyethylene of 1.0 to form the diester in an 88.3% yield; ③carboxylation can be achieved at 130℃ for 5h with equivalent fumaric acid of 2.0. The molecular structure of the product is also identified.

**Key words:** Gemini surfactants; asymmetric polyoxyethylene-carboxylated maleic diester; water-soluble polymers; synthesis

Gemini 表面活性剂由于其特殊的双亲结构而赋予了优异的性能,被广泛运用于染整工业<sup>[1-3]</sup>、医药<sup>[4]</sup>、生物技术<sup>[5]</sup>、环境保护<sup>[6]</sup>、新材料制备<sup>[7]</sup>和催化有机反应<sup>[8]</sup>等领域,目前报道较多的 Gemini 表面活性剂是阴离子型、阳离子型、非离子型和两性型<sup>[9-11]</sup>。羧酸盐阴离子表面活性剂具有优良的起泡、润湿、乳化等性能,但在酸性溶液中活性较低。研究者<sup>[12-13]</sup>报道了具有对称结构的羧酸盐聚氧乙烯醚马来酸双酯型的阴离子-非离子 Gemini 表面活性剂。笔者以月桂醇聚氧乙烯醚 9(LE9)和壬基酚聚氧乙烯醚 10(TX-10)为主要原料合成了一种新

型的非对称型羧化聚氧乙烯醚马来酸双酯 Gemini 表面活性剂(以下简称 CTLM),测试了其表面活性、泡沫、乳化、分散、净洗等性能。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

顺丁烯二酸酐(MAH)、对甲苯磺酸(TsOH)、过氧苯甲酰(BPO), AR;反丁烯二酸(FMA), CP;壬基酚聚氧乙烯醚 10(TX-10)、十二烷基硫酸钠(SDS), 国药集团化学试剂有限公司;月桂醇聚氧乙烯醚 9(LE9)、异辛醇聚氧乙烯醚(JFC), 工业品;

收稿日期: 2009-11-20

基金项目: 江南大学生态纺织教育部重点实验室开放基金(KLET0901)资助项目

作者简介: 陶磊(1986-), 男, 本科; 黄丹(1957-), 女, 博士, 教授, 研究方向为有机合成化学、精细化学品合成和高分子材料合成等, 通讯联系人, huangdan6@163.com。

TiO<sub>2</sub> (粒径 50 nm), 自制。

Avatar 370 FT-IR 红外光谱仪; Unitynova 400 核磁共振波谱仪; Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪。

## 1.2 合成路线

CTLM 的合成经单酯化、双酯化和羧化 3 个步骤, 反应式如图 1。

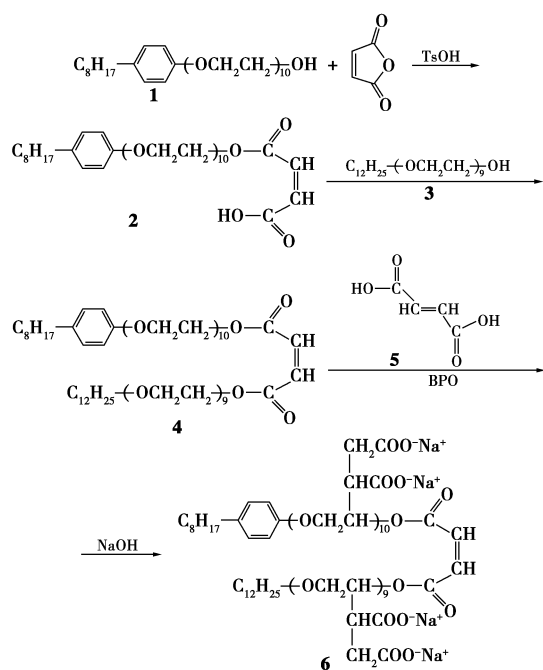


图 1 羧化聚氧乙烯醚马来酸双酯的合成路线

### 1.2.1 不对称聚氧乙烯醚马来酸双酯的合成

在配有温度计和回流冷凝管的三口烧瓶中加入 TX-10、MAH 和催化剂 TsOH, N<sub>2</sub> 保护下将反应液加热至 70℃, 待 MAH 完全融化于 TX-10 中后, 10 min 内升温至 120℃, 并开始计时。每隔 0.5 h 取样滴定酸值由此确定酯化率, 至酸值变化小于 1 mg (KOH)/g 时视反应到达终点, 得壬基酚聚氧乙烯醚马来酸单酯。将反应体系降温至 70℃ 后, 加入 LE9 和 TsOH, 保持 N<sub>2</sub> 保护, 于 10 min 内升温至 210℃, 每隔 0.5 h 取样滴定酸值并计算酯化率, 以判断反应终点。酸值测定方法参照 GB 6489.2—1986 和 GB 6489.3—1986。

### 1.2.2 不对称羧化聚氧乙烯醚马来酸双酯的合成<sup>[12]</sup>

将上述反应体系降温至 70℃, 加入 2 倍于 MAH 的反丁烯二酸和 1% (相对于 MAH 的质量分数) 的催化剂 BPO, 10 min 内慢速搅拌升温至 130℃, 反应 8 h。然后降温至 70℃, 加入 NaOH 中和反应液, 羧化聚氧乙烯醚马来酸双酯的钠盐用无水乙醇、丙酮

洗涤, 产物 (CTLM) 为土黄色黏态固体。

## 1.3 表面活性剂的性能表征

表面张力 ( $\gamma_{cmc}$ ) 采用吊环法测定 (25℃); 临界胶束浓度 (CMC) 参照 GB 11278—1989; 亲水亲油平衡值 (HLB) 采用临界胶束浓度法,  $HLB = 7 + 4.02lg(1/[CMC])$ 。泡沫性能采用振荡法测定; 润湿力参照 GB/T 11983—2008 测定; 乳化力采用分水时间法<sup>[14]</sup>测定; 分散力测定参考文献<sup>[15]</sup>; 净洗力采用电导法<sup>[16]</sup>测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酯化反应条件的优化

#### 2.1.1 催化剂的影响

选用氨基磺酸、对甲苯磺酸这 2 种常用的酸性催化剂研究了对酯化反应的影响, 结果见表 1。单酯化反应时, TsOH 和 NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H 均具有很好的催化效果; 而催化双酯化反应时 TsOH 的催化效果明显优于 NH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>H, 且 TsOH 用量对酯化率的影响较大, 单酯化反应最佳的催化剂用量是 MAH 质量的 2%, 双酯化反应的最佳的催化剂用量是 MAH 质量的 3%, 双酯化率较单酯化率低。主要原因是单酯化产物分子结构中的烷氧基与烯键和羧基的 C=O 之间存在给电子的 p- $\pi$  共轭效应, 降低了羧基碳原子的正电性, 使亲核反应活性降低, 以致反应较难进行, 双酯化率降低。

表 1 催化剂对酯化反应的影响<sup>①</sup>

催化剂	催化剂用量 <sup>②</sup> /%	单酯化		双酯化	
		反应时间/h	酯化率/%	反应时间/h	酯化率/%
NH <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> H	1	3.0	100	3.0	51.1
TsOH	1	5.0	99.0	5.0	65.9
TsOH	2	4.5	100	5.0	82.5
TsOH	3	4.5	96.2	4.5	87.3
TsOH	4	5.0	88.4	5.0	82.0

注: ①TX-10 (10 mmol) 和 MAH (10 mmol) 在 120℃ 单酯化, 然后加入 LE9 (10 mmol) 于 210℃ 进行双酯化反应; ②相对于 MAH 的质量分数。

#### 2.1.2 反应温度和反应时间的影响

在最佳催化剂 (TsOH) (单酯化: 2%, 双酯化: 3%, 对 MAH 质量百分比) 的条件下, 探讨了反应温度和反应时间对酯化率的影响, 结果见图 2。随着反应时间的延长, 酯化率提高; 当反应温度低于 170℃ 时, 反应 5 h 双酯化反应的酯化率仅为 60%, 若延长反应时间可提高酯化率, 但会使产物颜色

变深;如图2(b)所示在同等条件下提高反应温度有利于双酯化反应的进行,但当反应温度高于210℃时,短时间内反应浴的颜色呈现咖啡色,且酯化率没有明显提高。综合考虑,确定最佳的单、双酯化的反应温度和时间分别为120℃反应4.5 h和210℃反应5.0 h。

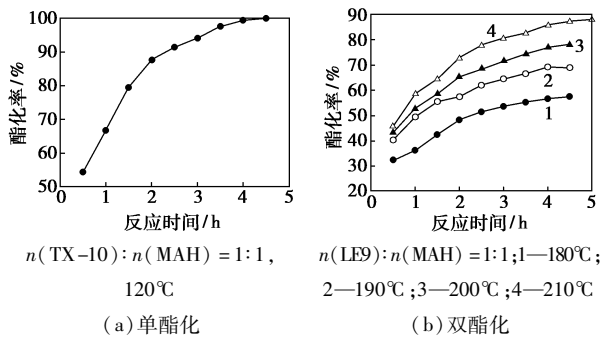


图2 反应时间和温度对酯化反应的影响

### 2.1.3 反应物摩尔比对双酯化反应的影响

在以上选定的催化剂和反应温度下,考察 $n(\text{MAH}):n(\text{LE}_9)$ 对双酯化反应的影响,结果见图3。在一定的温度和3% TsOH催化下,LE9投入量增大,有利于反应向正方向进行,使反应达到平衡时间缩短;但LE9用量过多导致产物杂质及原料成本增加,过少则酯化率相对较低,该双酯化反应的最佳投料摩尔比为 $n(\text{MAH}):n(\text{LE}_9) = 1.0:1.0$ 。

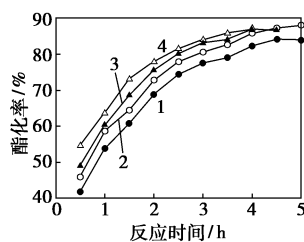


图3 投料比对双酯化反应的影响

综上所述,合成不对称聚氧乙烯醚马来酸双酯的最佳工艺条件为:氮气保护,摩尔比为1.00:1.00的TX-10与MAH在2% (相对于MAH的质量分数)对甲苯磺酸的催化下于120℃反应4.5 h,得100%单酯化产物,然后加入等摩尔的LE9和1% (相对于MAH的质量分数)的对甲苯磺酸,升温至210℃,反应5.0 h,获得双酯化产物,酯化率超88%。双酯化物在BPO的催化下与2倍于MAH的反丁烯二酸于130℃,反应8 h,获得土黄色黏态固体的最终产物,该产物能以任意比例溶于水,难溶于

有机溶剂。产物经干燥后用红外光谱表征确定为目标产物。

### 2.2 CTLM的表面性能

CTLM表面活性剂水溶液的表面张力 $\gamma$ 随 $\lg c$ 的变化见图4,同时测得其表面性能参数,包括临界胶束浓度下的表面张力( $\gamma_{\text{CMC}}$ , 42.84 mN/m)、临界胶束浓度(CMC,  $8.77 \times 10^{-4}$  mol/L)、表面活性剂分子在溶液表面的饱和吸附量( $\Gamma_{\text{max}}$ ,  $2.46 \times 10^{-6}$  mol/m<sup>2</sup>)、表面活性剂分子在溶液表面的极限占有面积( $A_{\text{min}}$ , 0.68 nm<sup>-2</sup>)、水溶液表面张力降低20 mN/m所需表面活性剂浓度( $C_{20}$ ,  $2.88 \times 10^{-4}$  mol/L)和亲水亲油平衡值(HLB, 19.3)。该表面活性剂具有较低的临界胶束浓度和较高的降低表面张力的效能,原因是分子中通过马来酸连接基的作用,削弱了羧酸盐阴离子基团之间的排斥倾向和增强了链端疏水基之间的相互作用,使表面活性剂在两相界面上排列得更紧凑所致。该表面活性剂低的界面吸附量和高的HLB值,均表明了其良好的水溶性,这一结果与分子中含有多个亲水的羧基阴离子和聚氧乙烯醚链的结构相吻合。

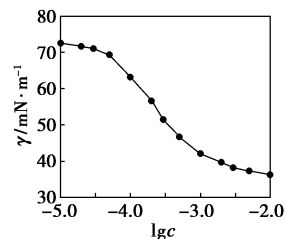


图4 CTLM的表面张力曲线

### 2.3 泡沫性能

比较了CTLM表面活性剂与传统表面活性剂JFC和SDS的起泡性能,结果见表2。CTLM具有比JFC和SDS低的起泡性能和高的泡沫稳定性。这与该表面活性剂在气液界面上相对较小的吸附量有关,较大的分子间空隙加速了膜的排液与破裂,降低了其起泡性;此外该表面活性剂分子结构中含有多个羧酸盐阴离子基团使CTLM分子间具有更大的静电斥力,在气液界面上形成稳定的双电层,提高了泡沫稳定性。

表2 表面活性剂的泡沫性能

	平均泡沫高度/mL		泡沫稳定性/%
	0 min	1 min	
JFC	11.6	6.1	52.59
SDS	19.2	12.4	64.58
CTLM	10	8	80.00

## 2.4 润湿力

在同等条件下 CTLM 对帆布的润湿时间为 50.3 s, 比 JFC 和 SDS 分别缩短了 18 s 和 28 s, 表明 CTLM 具有优异的润湿性能。这是因为 CTLM 的亲水基位于分子结构的中间, 在溶液中不利于形成胶束, 能够迅速的扩散, 趋向于界面定向排列, 降低了固液( $\gamma_{SL}$ )和气液( $\gamma_{LG}$ )界面张力, 有利于润湿渗透的进行。

## 2.5 乳化力

CTLM、JFC 和 SDS 表面活性剂对豆油/水和正己烷/水的分水时间分别为 15.38、10.58、12.08 min 和 5.89、0.56、0.73 min。结果表明 CTLM 表面活性剂较传统表面活性剂 JFC 和 SDS 具有更强的乳化性能, 这归功于 CTLM 分子结构中含有多个羧基负离子, 使吸附膜带电形成稳定的双电层界面膜(吸附层)。

## 2.6 净洗力

由表 3 可以看出 CTLM 的半净洗时间仅为 6 s, 较 JFC 和 SDS 分别缩短了 58 s 和 25 s, 且在很短时间内净洗率 > 93%, 但在 90 s 后随洗涤的延长, 净洗率增加不大, 并且最终净洗率低于 SDS。CTLM 分子结构中含有多个羧酸盐阴离子基团, 且具有较高的乳化力, 能将机油稳定地乳化在水溶液中, 提高净洗能力, 是一种优良的净洗剂。

表 3 表面活性剂的净洗性能

	JFC	SDS	CTLM
半净洗时间/s	64	31	6
90 s 净洗率/%	60.78	86.61	93.48
最终净洗率/%	86.66	99.85	94.49

## 2.7 分散力

自制的粒径为 50 nm 的  $\text{TiO}_2$ , 由于放置过程中未加助剂和使用未研磨, 产生了团聚现象, 所以粒子实际粒径为 272.6 nm。表 4 的粒径测试结果显示,  $\text{TiO}_2$  经 CTLM 处理后减少了团聚, 表明在水相体系中, CTLM 的疏水链在范德华力作用下铺展在  $\text{TiO}_2$  颗粒表面, 亲水基团 ( $-\text{COO}^-$  和  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$ ) 与水分子在氢键的作用下形成水化层, 均匀地将  $\text{TiO}_2$  颗粒包覆并分散在水中。同时 CTLM 对  $\text{TiO}_2$  的分散体系的 Zeta 电位绝对值远高于 30 mV (衡量悬浮液稳定性的指标), 增大了粒子之间的相互排斥作用, 阻止了絮凝, 使该分散体系具有较高的稳定性。

表 4 CTLM 分散  $\text{TiO}_2$  体系的粒径和 Zeta 电位

	$\text{TiO}_2$	CTLM/ $\text{TiO}_2$		CTLM/ $\text{TiO}_2$
平均粒径/nm	272.6	245.1	Zeta 电位/mV	-78.84
粒径分散指数 (PDI)	0.268	0.162	电泳迁移率/ $\mu\text{m} \cdot \text{cm} \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	-6.18
粒径峰值/nm	258.6	256.6	Zeta 电位峰值/mV	-78.84

## 3 结语

以壬基酚聚氧乙烯醚、月桂醇聚氧乙烯醚和马来酸酐为原料分别于 120、210℃ 合成了聚氧乙烯醚马来酸单酯(酯化率 100%) 和不对称聚氧乙烯醚双酯(酯化率 88%), 在 BPO 的引发下该双酯与富马酸发生接枝反应制得了羧化不对称聚氧乙烯醚马来酸双酯 Gemini 表面活性剂。整个过程为无溶剂反应, 具有清洁方便、工艺简单的特点。该表面活性剂具有很好的水溶性、低的起泡性能和高的泡沫稳定性以及优异的润湿、乳化、分散和去污能力, 可用作分散剂或洗涤剂。

## 参考文献

- [1] Liu H J, Lin L H, Chen K M. Preparation and properties of water-soluble polyester surfactants. III Preparation and wetting properties of polyethylene glycol-polydimethylsiloxane polyester surfactants [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88: 1236 - 1241.
- [2] 王祥荣. 阳离子 Gemini 型表面活性剂的合成及其应用性能的研究 [J]. 印染助剂, 2002, 19(1): 12 - 15.
- [3] 薛旭婷, 于宏伟, 贾丽华, 等. 双子阳离子表面活性剂对亚麻织物染色性能的影响 [J]. 印染助剂, 2006, 23(6): 34 - 36.
- [4] 张广清, 黎刚. Gemini 表面活性剂的聚集行为及应用的新进展 [J]. 河北化工, 2004(6): 13 - 15.
- [5] Bombeli C, Borocci S, Diociaiuti M, et al. Role of the spacer of cationic gemini amphiphiles in the condensation of DNA [J]. Langmuir, 2005, 21: 10271 - 10274.
- [6] Rosen M, Li F J. The adsorption of Gemini and conventional surfactants onto some soil solids and the removal of 2-naphthol by the soil surfaces [J]. J Colloid and Interface Sci, 2001, 234(2): 418 - 424.
- [7] Voort P V D, Mathieu M, Mees F, et al. Synthesis of high-quality MCM-48 and MCM-41 by means of the Gemini Surfactant method [J]. J Phys Chem: B, 1998, 102: 8847 - 8851.
- [8] 卢跃东, 夏敏. 氨基磺酸催化剂在有机合成中的应用 [J]. 合成化学, 2007, 15(2): 123 - 130.
- [9] Shukla D, Tyagi V K. Cationic Gemini surfactants: A review [J]. Oleo Sci, 2006, 55(8): 381 - 390.
- [10] Zhou T T, Yang H, Xu X H, et al. Synthesis, surface and aggregation properties of nonionic poly(ethyleneoxide) gemini surfactants [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 317: 339 - 343.

(下转第 62 页)

的反相微乳液;另 1 份匀速加入与之相同量的浓氨水,搅拌 30 min 后形成透明、均一的氨水反相微乳液。

在室温下将硫酸镁的反相微乳液匀速滴加到搅拌中的氨水反相微乳液中,直至  $\text{pH} = 8.0 \sim 9.0$ ,反应 1 h,分别陈化 5、15 h,将得到的含有白色沉淀的悬浮液抽滤分离,并用无水乙醇多次超声洗涤,将滤饼在  $60^\circ\text{C}$  下真空常温干燥 1 h,得到的干粉末在玛瑙研钵中稍加研磨,在  $600^\circ\text{C}$  煅烧 2 h 即得  $\text{MgO}$  粉末样品。

## 1.2 样品表征

用 Mettler Toledo 公司 TGA/SDTA851° 热分析仪测热重差热;用德国 Bruker 公司 D8-AdvanceX 射线粉末衍射仪(XRD,  $\text{Cu K}_\alpha$  线)进行样品的物相分析;采用日本电子 JSM-5600Lv 高低真空扫描电镜观测晶体的分布及形貌;用 UV-3802 型紫外可见分光光度计测吸光度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 前驱体的热分析

为了确定前驱体在煅烧过程中的温度变化,在  $0 \sim 1\,000^\circ\text{C}$  范围内对前驱体做热分析。由图 1 TG 曲线可知氧化镁前驱物在煅烧过程中有 2 个失重峰,分别在  $50 \sim 200^\circ\text{C}$  和  $350 \sim 450^\circ\text{C}$ ,在  $50 \sim 200^\circ\text{C}$  之间的失重台阶主要是有机小分子的挥发,对应 DSC 曲线上在  $140^\circ\text{C}$  有 1 个吸热峰; $350 \sim 450^\circ\text{C}$  的失重台阶则主要是氢氧化镁分解为氧化镁,对应的 DSC 曲线上在  $390^\circ\text{C}$  有 1 个吸热峰。在  $600^\circ\text{C}$  以后 TG 曲线变为直线,说明温度超过  $600^\circ\text{C}$  以后氧化镁

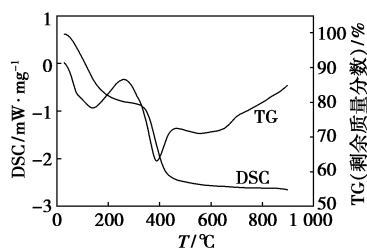


图 1 前驱体的 DSC 和 TG 曲线

前驱物没有进一步的热失重,即在此温度下前驱体已经灼烧完全。考虑到继续升高温度煅烧产品会引起氧化镁烧结,表面积下降,活性降低。为保证氧化镁前驱体的完全煅烧及保持产品的粒度,煅烧温度定为  $600^\circ\text{C}$ 。

### 2.2 水与表面活性剂的质量比( $w_0$ )对粒径大小以及紫外屏蔽性能的影响

图 2 为体系  $w_0 = 15$  时产物的 XRD 图,与标准图谱对照得知峰上无其他杂质相。最强衍射面(101)的半峰宽  $\beta$  用 Scherrer 公式计算求得  $d$  为 12.5 nm;样品的各个衍射峰的位置和强度与面心立方晶型结构氧化镁基本一致,表明产物为面心立方晶型的微晶。 $w_0$  为 20、25 时,测得粒径分别为 15.7、21.9 nm。因为  $w_0$  的增大使微乳液滴直径增加,反应生成的前驱体颗粒亦变大,最后纳米氧化镁的粒径也随之增加。

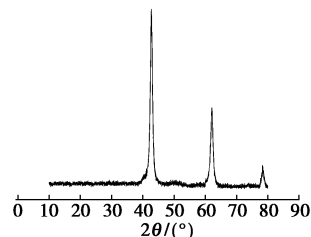
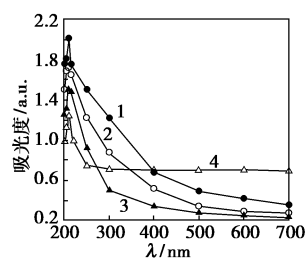


图 2 纳米氧化镁的 XRD 图

在  $200 \sim 700 \text{ nm}$  范围内测量  $\text{MgO}$  的吸光度,结果如图 3 所示。粒径减小导致能隙宽度变大,光发射移向短波方向,从而在吸收光谱范围伴随有蓝移



1— $w_0 = 15$ ; 2— $w_0 = 20$ ; 3— $w_0 = 25$ ; 4—普通氧化镁

图 3 不同  $w_0$  值下纳米氧化镁和普通氧化镁的紫外-可见光谱

(上接第 60 页)

- [11] 姚志钢,李干佐,董凤兰,等. Gemini 表面活性剂合成进展[J]. 化学进展,2004,16(3):249-364.
- [12] Lai C C, Chen K M. Preparation and surface activity of polyoxyethylene-carboxylated modified Gemini surfactants[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochem Eng Aspects, 2008, 320: 6-10.
- [13] 黄丹,朱文峰,蒋学,等. 阴离子-非离子 Gemini 表面活性剂的

合成与性能[J]. 精细化工, 2009, 26(6): 533-536.

- [14] 毛培坤. 表面活性剂产品工业分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 429-430.
- [15] 高濂,孙静,刘阳桥. 纳米粉体的分散及表面改性[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 1-40.
- [16] 李喜敏. 磺基琥珀酸酯钠盐系列表面活性剂的合成与性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 1998. ■