

一种梳状表面活性剂的合成及应用

甘露^{1,2}, 沈敏敏¹, 邓莲丽^{1,2}, 于静^{1,2}, 哈成勇¹

(1. 中国科学院广州化学研究所纤维素化学重点实验室, 广东 广州 510650;
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要:以 β -蒎烯/马来酸酐共聚物为主链, 接枝聚乙二醇单甲醚, 合成一种梳状高分子表面活性剂, 并对产物进行了表征。讨论了反应物相对分子质量、反应物配比及反应时间对表面张力的影响, 采用相反转乳化技术将其应用于松香酯乳液。结果表明, 产物具有良好的表面活性, 采用相对分子质量为6 300的 β -蒎烯/马来酸酐共聚物为主链, 接枝聚乙二醇单甲醚-500, 2种反应物按照酸酐与羟基的摩尔比为1: 1进行反应, 反应时间为12~16 h时, 反应产物降低水溶液表面张力的效果最好, 产物制备松香酯乳液效果良好。

关键词:梳状高分子; 表面活性剂; 蒎烯; 松香酯乳液

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)04-0063-03

Preparation of a comb-like surfactant

GAN Lu^{1,2}, SHEN Min-min¹, DENG Lian-li^{1,2}, YU Jing^{1,2}, HA Cheng-yong¹

(1. Laboratory of Cellulose and Lignocellulosics Chemistry, Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou 510650, China; 2. Graduate School, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: A comb-like surfactant is prepared by grafting monomethyl ether polyethylene glycol to β -pinene/maleic anhydride copolymer, then characterized. Its surface active properties are studied with various molecular weights, ratios of the reactants, and reaction time investigated. It can be used in rosin ester emulsions by phase inversion emulsion technique. Results show that the product has good surface activity, with molecular weight of 6 600 of β -pinene/maleic anhydride copolymer grafting monomethyl ether polyethylene glycol-500, with mole ratio of two reactants of 1: 1 and under the room temperature to react for 12 to 16 hours, the best effect of the product to reduce the surface tension of the aqueous solution can be achieved, and it has a good result in making rosin ester emulsions.

Key words: comb-like polymer; surfactant; terpene; rosin ester emulsion

松香酯是压敏胶必需的增黏剂^[1-2], 随着压敏胶产品的乳化化, 松香酯产品也须乳化化^[3], 而松香酯的萜类稠环结构、空间位阻大、极性较大等导致其难以稳定乳化^[4]。当前研究重点集中在合成含有萜类单元的表面活性剂作为乳化剂, 这方面国内外均有报道, 例如美国 Arizona 化学公司^[5]以萜烯-石油树脂或者改性萜烯-石油树脂为主链, 与马来酸酐加成后接枝聚乙二醇合成的一种梳状高分子表面活性剂。笔者以 β -蒎烯/马来酸酐共聚物为主链, 接枝聚乙二醇单甲醚, 合成一种主链含有萜烯单元的非离子型高分子表面活性剂, 并对其表面张力进行了研究。由于反应使用单封端的聚乙二醇单甲醚, 相比直接使用聚乙二醇来说, 反应不会交联, 分子结构更容易实现可控合成。采用相反转技术将其应用于乳化松香酯乳液, 并对乳液进行表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂及仪器

β -蒎烯/马来酸酐共聚物, 自制^[6]; 聚乙二醇单甲醚-500 (MPEG-500)、聚乙二醇单甲醚-750、聚乙二醇单甲醚-1000、聚乙二醇单甲醚-2000, 工业品优级, 广州市靖诚贸易有限公司; 松香酯 KF364, 工业品优级, 广州精科化玻化学品有限公司; 4-二甲氨基吡啶、氢氧化钾、四氢呋喃, 分析纯。

美国 Analect 公司 RFX-65 傅里叶红外光谱仪 (FT-IR), 溴化钾涂膜; 美国 Waters 515-410 型凝胶渗透色谱仪 (GPC), 流动相为四氢呋喃; 上海恒平仪器仪表厂 BZY-1 型全自动表面张力仪; TGL-16C 型台式离心机; MasterSizer-2000 粒度分布仪; 酸价测定使用氢氧化钾水溶液法。

收稿日期: 2009-12-07

基金项目: 广东省科技计划项目 (2007A020300007-14); 广东省自然科学基金研究团队项目 (E06200692)

作者简介: 甘露 (1984-), 男, 硕士生; 沈敏敏 (1975-), 女, 博士, 研究员, 主要从事天然产物的研究, 通讯联系人, shenmm@gic.ac.cn。

1.2 梳状物的合成及结构表征与性能测试

3.5 g β -蒎烯/马来酸酐共聚物投入 250 mL 单口烧瓶中,依次加入 50 mL 四氢呋喃、0.1 g 4-二甲氨基吡啶,之后搅拌下加入聚乙二醇单甲醚,使共聚物所含酸酐与聚乙二醇单甲醚所含羟基的摩尔比为 1:1,室温搅拌 20h。停止反应,旋转蒸发除去溶剂,得到黄色黏稠状产物,反应方程式如图 1。

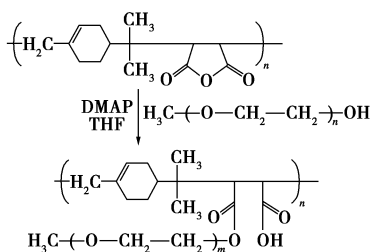


图 1 表面活性剂合成路线

1.3 相反转法制备松香酯乳液及其性能评价

将 50 g 松香酯 KF364 和 0.9 g KOH 混合后加热至 75℃ 熔融,在搅拌下缓慢滴加 50% 梳状接枝物水溶液 5 g,使之形成稳定的油包水体系,之后在激烈搅拌下加入温度为 90℃ 的热水,至乳液转相后加入剩余热水,冷却,制得松香酯乳液。测定乳液分散相粒子的粒度与粒度分布。用离心机和冻融实验评定松香酯乳液的稳定性。

2 结果与讨论

2.1 产物表征

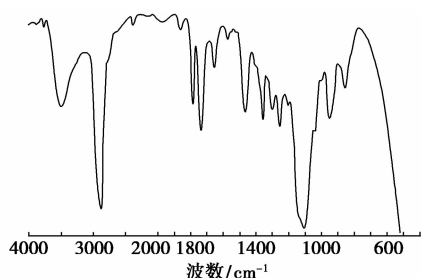


图 2 反应产物的红外光谱图

图 2 是反应产物的 IR 光谱,1 106 cm^{-1} 处的强峰为酯基 C—O 的伸缩振动,1 727 cm^{-1} 为酯基

C=O 的伸缩振动,酯羰基及醚键的特征吸收峰说明有梳状接枝产物产生。GPC 数据显示,反应初始物 β -蒎烯/马来酸酐共聚物的平均相对分子质量是 6 348,产物的平均相对分子质量是 19 944,表明了接枝反应已经顺利进行。接枝物的理论酸价为 75.81,而实际样品的酸价为 73.34,与理论值接近。

2.2 反应条件对表面张力的影响

图 3(a) 是不同相对分子质量的 β -蒎烯/马来酸酐共聚物与聚乙二醇单甲醚 (MPEG) -500 按酸酐/羟基的摩尔比为 1:1 合成的梳状接枝物的水溶液表面张力。3 种接枝产物降低水溶液表面张力的能力都比聚乙二醇单甲醚-500 好;相对分子质量为 1 100 的共聚物所合成的梳状接枝物降低水溶液表面张力的能力不及另 2 种;相对分子质量为 2 300 的和 6 300 的共聚物得到梳状接枝物的水溶液的表面张力相近,而根据文献及实验,共聚物的相对分子

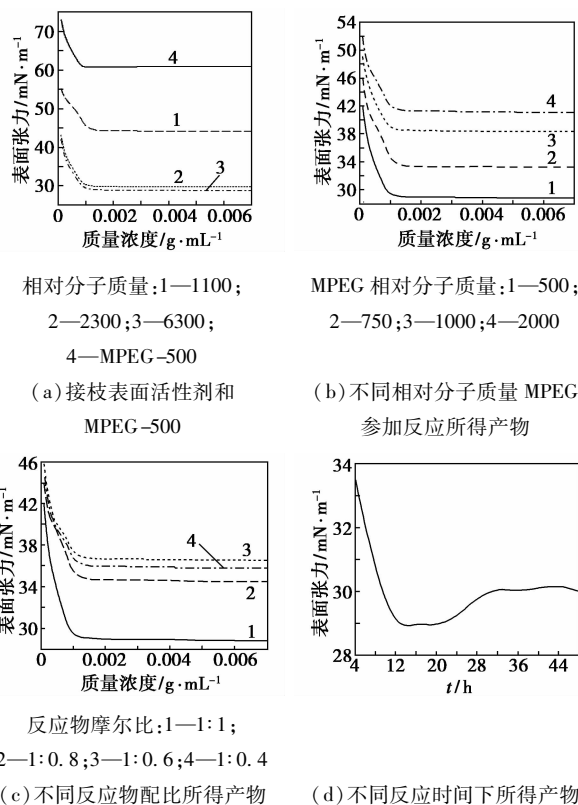


图 3 产物的水溶液表面张力曲线

(上接第 64 页)

[6] Zhang Huanzhi, Wang Xiaodong, Wu Dezhen. Silica encapsulation of n-octadecane via sol-gel process: A novel microencapsulated phase-change material with enhanced thermal conductivity and performance [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2010, 343: 246 - 255.
 [7] 李敬玮, 夏宇正, 石淑先, 等. 原位水解法聚丙烯酸酯纳米二氧化硅复合乳液的性能研究 [J]. 胶体与聚合物, 2002, 20(4): 24 - 27.

[8] Androsch R, Stolp M, Radusch H J. Simultaneous X-ray diffraction and differential thermal analysis of polymers [J]. Thermochemica Acta, 1996, 271: 1 - 8.
 [9] Bogdanichikova N, Pestryakov A, Farias M H, et al. Formation of TEM- and XRD-undetectable gold clusters accompanying big gold particles on TiO₂-SiO₂ supports [J]. Solid State Sciences, 2008, 10: 908 - 914. ■

质量多为 6 000 左右,故接下来采用相对分子质量为 6 300 左右的 β -蒎烯/马来酸酐共聚物进行接枝反应。

图 3(b) 是相对分子质量分别为 500、750、1 000、2 000 的 MPEG 与相对分子质量为 6 300 的 β -蒎烯/马来酸酐共聚物按酸酐/羟基的摩尔比 1:1 合成的梳状接枝产物的水溶液表面张力。可知随着聚乙二醇单甲醚相对分子质量的升高,梳状接枝物的水溶液的表面张力呈上升趋势。因此此间 MPEG-500 效果最好。

图 3(c) 是相对分子质量为 6 300 的 β -蒎烯/马来酸酐共聚物与 MPEG-500 按酸酐/羟基的摩尔比分别为 1:1、1:0.8、1:0.6、1:0.4 进行反应合成的梳状接枝产物的水溶液表面张力。随着聚乙二醇单甲醚的比例不断降低,梳状接枝物的水溶液的表面张力呈上升趋势。采用反应物比例为 1:1 的效果最好。

由图 3(d) 是相对分子质量为 6 300 的 β -蒎烯/马来酸酐共聚物与 MPEG-500 按酸酐/羟基的摩尔比为 1:1,测定的不同反应时间下产物水溶液的表面张力。随着反应时间增加,产物水溶液的表面张力有下降趋势,但是到达 12 h 后再增加反应时间,表面张力的变化不大,反而略有上升。故采用反应时间为 12 ~ 16 h。

根据以上反应物相对分子质量、反应物配比及反应时间对产物表面张力的影响的研究,该接枝反应的优化条件为:常温,四氢呋喃为溶剂,相对分子质量为 6 300 的 β -蒎烯/马来酸酐共聚物为主链,接枝聚乙二醇单甲醚-500,2 种反应物按照酸酐与羟基的摩尔比为 1:1 进行反应,反应时间为 12 ~ 16 h。

2.3 松香酯乳液的表征

图 4 是采用相反转乳化技术,将根据优化反应条件合成的梳状接枝物表面活性剂作为乳化剂,乳化松香酯 KF364 所得的松香酯乳液的粒径分布图,表 1 是乳液的离心稳定性和粒径分布。可见以本文合成的梳状接枝物表面活性剂作为乳化剂,乳化松香酯所得的乳液稳定性良好。

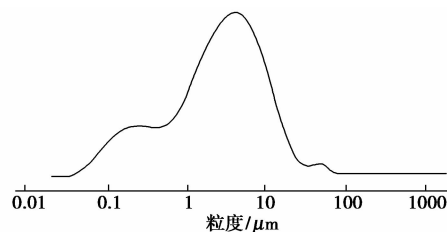


图 4 松香酯乳液粒径分布

表 1 松香酯乳液的表征

松香酯	软化点/℃	接枝物质量分数/%	乳液固含量/%	平均粒径/ μm	冻融稳定性	离心稳定性
KF364	75	5	55	4.82	稳定	3000 r/min, 30 min 稳定

3 结语

在 4-二甲氨基吡啶的催化下以 β -蒎烯/马来酸酐共聚物为主链接枝聚乙二醇单甲醚,可以得到一种新型的梳状高分子非离子表面活性剂。适宜的合成条件是:常温,四氢呋喃为溶剂,相对分子质量为 6 300 的 β -蒎烯/马来酸酐共聚物为主链,接枝聚乙二醇单甲醚-500,2 种反应物按照酸酐与羟基的摩尔比 1:1 进行反应,反应时间为 12 ~ 16 h。此梳状接枝物表面活性剂作为乳化剂乳化松香酯所得的乳液稳定性良好。

参考文献

- [1] 王振洪,宋湛谦. 松香酯乳液增黏剂的制备和应用研究[J]. 林产化工通讯,1994,28(4):9-15.
- [2] 宋湛谦. 松香类增黏剂[J]. 黏合剂,1991(2):45-47.
- [3] 王振洪,宋湛谦. 松香的精细化利用: V. 松香和松香酯乳液[J]. 林产化工通讯,2003,37(2):33-36.
- [4] 廖世珍,梁茹,曹德榕,等. 松香酯乳液制备工艺研究[J]. 林产化学与工业,2004,24(S1):97-100.
- [5] Arizona Chemical Company (Jacksonville, FL). Terpene resin- and hydrocarbon resin-based surfactants and aqueous dispersion tackifier; US,6900274[P]. 2005-05-31.
- [6] 邱振名,沈敏敏. β -蒎烯和马来酸酐的反应及产物表征[J]. 化学通报,2007(8):617-620. ■

欢迎登陆中国精馏网

中国精馏网(www.distillation.net.cn)是由中国化工信息中心主办,服务于国内精馏行业的门户网站。专业报道与精馏单元操作相关的技术、设备、工程实例、国内外最新进展、精馏相关专利信息等内容;设置资讯中心、工程实例、文章荟萃、技术创新、专利信息、论坛、专家访谈、企业推荐、会员单位、专家库、企业库、《精馏》电子版等专栏。欢迎精馏行业从事生产、科研、贸易的单位及个人注册本站,2010年6月前注册成功的会员将在2010年免费浏览全部网站内容! 联系方式:010-64444095;distillation@cheminfo.gov.cn。