

松香酯醇醚季铵盐表面活性剂的合成及性能研究

郑建强¹, 黄秀芝^{1,2}, 饶小平^{1,3*}

(1. 中国林业科学研究院林产化学工业研究所, 江苏省生物质能源与材料重点实验室, 国家林业局林产化学工程重点开放性实验室, 生物质化学利用国家工程实验室, 江苏南京210042; 2. 云南中医学院中药学院, 云南昆明650500; 3. 中国林业科学研究院林业新技术研究所, 北京100091)

摘要:以松香、聚乙二醇为主要原料, 经酯化、醚化和季铵化反应合成了3种不同相对分子质量的松香酯醇醚季铵盐表面活性剂。通过FT-IR对产物结构进行了分析和表征, 并对该系列表面活性剂的表面活性、乳化性能、泡沫性能及HLB值进行了研究。研究表明, 3种表面活性剂的CMC值分别为0.12、0.17、0.39 mmol/L, 其对应的 γ_{CMC} 分别为24.6、23.6、33.8 mN/m; 乳化力分别为15、22、16 min; HLB值分别为14.29、15.23、17.37。该系列松香酯醇醚季铵盐表面活性剂的CMC值、泡沫性能和HLB值随着相对分子质量的增加而增大。

关键词:松香; 季铵盐表面活性剂; 合成; 性能

中图分类号:TQ423.12

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2014)01-0098-03

Synthesis and properties of rosin ester alcohol ether quaternary ammonium salt surfactants

ZHENG Jian-qiang¹, HUANG Xiu-zhi^{1,2}, RAO Xiao-ping^{1,3*}

(1. Institute of Chemical Industry of Forestry Products, CAF; Key Lab. of Biomass Energy and Material, Jiangsu Province; National Engineering Lab. for Biomass Chemical Utilization; Key and Lab on Forest Chemical Engineering, SFA, Nanjing 210042, China; 2. Yunnan University of Traditional Chinese Medicine, Kunming 650500, China; 3. Institute of Forest New Technology, CAF, Beijing 100091, China)

Abstract: Three rosin ester alcohol ether quaternary ammonium surfactants are synthesized by esterification, etherification and quaternization, in which rosin and polyethylene glycol are used as main materials. The chemical structures are characterized by FT-IR. Their surface properties are also studied. The results show that CMC values of three surfactants are 0.12 mmol/L, 0.17 mmol/L and 0.39 mmol/L, respectively. The corresponding γ_{CMC} values are 24.6 mN/m, 23.6 mN/m and 33.8 mN/m, respectively. The emulsifying ability is 15 minutes, 22 minutes, 16 minutes, respectively. The HLB values are 14.29, 15.23, 17.37, respectively. The critical micelle concentrations, foaming power and HLB value increase with the increment of molecular weight of surfactants.

Key words: rosin; quaternary ammonium surfactant; synthesis; properties

表面活性剂是指具有固定的亲水亲油基团, 在溶液的表面能定向排列, 并能使表面张力显著下降的物质。表面活性剂在化工行业中发挥至关重要的作用, 被誉为“工业味精”, 广泛应用于化妆品、洗涤剂、制药、化工等行业^[1]。目前表面活性剂的合成大多以脂肪酸、脂肪醇和长链烷基苯等石油化工产品为原料^[2], 存在着原料短缺、价格高昂和污染环境等问题, 因此研究和开发可持续、生物降解性好、有利于环境保护的表面活性剂已成为一种必然趋势。松香是一种来源丰富、价格便宜的天然资源, 其三环二萜结构具有很强的亲油性能, 与亲水基团结合后可以制备高性能表面活性剂^[3-7], 不仅可以缓解石油资源短缺和环境污染问题, 同时原料价格便宜, 可有效地降低生产成本。笔者以松香、聚乙二醇

为原料, 经过酯化、醚化和季铵化反应合成了3种季铵盐表面活性剂, 并对他们的表面活性、乳化性能、泡沫性能及HLB值进行了研究。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

松香(工业级), 购自广西梧州松脂厂; 聚乙二醇(平均相对分子质量分别为400、600、1 000); 亚磷酸(固体); 四丁基溴化铵(TBAB); 二氯甲烷; 氢氧化钠; 无水乙醇; 苯; 二噁烷(1,4-二氧六环); 三乙胺盐酸盐; 环氧氯丙烷, (除松香外其余试剂均为分析纯)。

DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器(南京豫康科教仪器设备有限公司生产); BZY-1全自动表

收稿日期:2013-08-30

基金项目:国家林业局948(2012-4-13)

作者简介:郑建强(1989-), 男, 硕士生, 主要从事天然产物化学利用研究, 767645691@qq.com; 饶小平(1978-), 男, 博士, 副研究员, 主要从事生物质化学利用研究, 通讯联系人, 025-85482452, rxping2001@163.com。

面张力仪(上海衡平仪器仪表厂生产); Nicolet IS10 傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力仪器公司生产)。

1.2 合成方法

称取等摩尔的松香与聚乙二醇(平均相对分子质量分别为400、600、1 000)倒入500 mL四口烧瓶中,再向其中加入适量亚磷酸作为催化剂,加热至270℃,恒温反应5 h,待酸值<10时停止反应。把合成的松香聚乙二醇酯粗产品趁热用30 mL石油醚萃取2次,取上层溶液,分离出下层未反应的聚乙二醇,再减压蒸馏出石油醚。

取0.1 mol上述反应产物于250 mL干燥的三口烧瓶中,加入0.2 mol环氧氯丙烷,0.12 mol氢氧化钠,0.005 mol四丁基溴化铵,二氯甲烷作溶剂,升温至50℃,搅拌反应4 h,反应结束后,冷却至室温抽滤。固相以二氯甲烷洗涤2次后,滤液减压蒸馏除去二氯甲烷和少量未反应的环氧氯丙烷,得到松香基醇醚中间体。

在250 mL干燥的三口烧瓶中加入0.1 mol上述中间体,0.1 mol三乙胺盐酸盐和乙醇溶剂,于78℃搅拌反应3.5 h,反应结束后减压蒸出乙醇和水,得到油状产物松香酯醇醚季铵盐表面活性剂a、b、c。

1.3 合成路线

松香酯醇醚季铵盐的合成路线如图1所示。

1.4 表面活性性能测定

1.4.1 表面张力及临界胶束浓度(CMC)的测定^[8]

将表面活性剂溶解在去离子水中配制成一定浓度的溶液,并逐步稀释,采用挂片法在25℃下依次测定其表面张力,作 γ -lgc曲线,由曲线的拐点求得临界胶束浓度CMC值和临界胶束浓度下的 γ_{CMC} 。

1.4.2 乳化性能(EP)的测定

称取0.1 g样品并加入99 g水,配制成质量分数为0.1%的产品水溶液。取上述产品水溶液40 mL倒入100 mL的具塞量筒中,再加入40 mL液

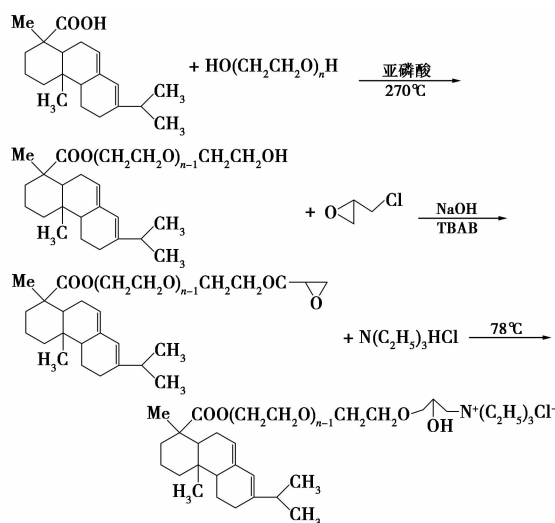


图1 松香酯醇醚季铵盐的合成路线

体石蜡,先上下剧烈振荡5次,静置1 min后,再上下振荡5次,按此方法重复5次,最后一次振荡停止时,准确记录分出10 mL水所需的时间,此值即表示产品相对乳化力。

1.4.3 泡沫性能(FP)的测定^[9]

称取0.25 g样品并加入49.75 g水,配制成质量分数为0.5%的产品水溶液。取上述产品水溶液20 mL倒入100 mL的具塞量筒中,再加入温水至30 mL,上下剧烈振荡25次后,记录此时的泡沫高度,静置5 min后,再次记录泡沫高度。

1.4.4 HLB值的测定方法^[10]

称取0.2 g待测表面活性剂产品,加入20 mL二噁烷-苯(体积比为90:4)溶液使其溶解,再用蒸馏水滴定至明显浑浊出现,记录所用蒸馏水体积(V),然后计算HLB值:

$$HLB = 23.64 \lg V - 10.16 \quad (1)$$

2 结果与分析

2.1 产品的表征

季铵盐a、b、c的红外光谱如图2所示。

(上接第97页)

- [8] Lamy C, Belgsir E M, Léger J M. Electro-catalytic oxidation of aliphatic alcohols: Application to the direct alcohol fuel cell[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(7): 799-809.
- [9] Theophilos I. Thermodynamic analysis of ethanol processors for fuel cell applications[J]. Journal of Power Sources, 2001, 92: 17-25.
- [10] Rousseau S, Coutanceau C, Lamy C. Direct ethanol fuel cell (DEFC): Electrical performances and reaction products distribution under operating conditions with different platinum-based anodes [J]. Journal of Power Sources, 2006, 158(1): 18-24.

- [11] Xiao P, Song H Q, Qiu X P, et al. Study on the co-catalytic effect of titanate nanotubes on Pt-based catalysts in direct alcohol fuel cells [J]. Applied Catalysis B: Environmental, 2010, 97(1/2): 204-212.
- [12] Heysiattalab S, Shakeri M, Safari M, et al. Investigation of key parameters influence on performance of direct ethanol fuel cell (DEFC) [J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2011, 17(4): 727-729.
- [13] An L, Zhao T S. Performance of an alkaline-acid direct ethanol fuel cell [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2011, 36(16): 9994-9999. ■

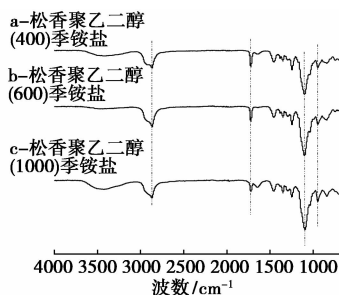


图 2 季铵盐 a、b、c 的红外谱图

由图 2 可知, 2869 cm^{-1} 左右为 $-\text{CH}_2-$ 的吸收峰, 1720 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{O}$ 的吸收峰, 1100 cm^{-1} 处为醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的吸收峰, 950 cm^{-1} 左右为 $\text{C}-\text{N}^+$ 的特征吸收峰。

2.2 表面张力和临界胶束浓度

采用挂片法, 将 3 种表面活性剂溶解在去离子水中配制成一定浓度的溶液, 测定其不同浓度时的表面张力, 用表面张力值与 $\lg c$ 作图, 如图 3 所示。

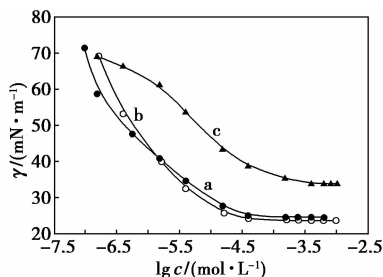


图 3 表面活性剂 a、b、c 的 γ - $\lg c$ 曲线

通过表面张力-浓度曲线可知, 25°C 下产物 a、b、c 的 CMC 为 0.12、0.17、0.39 mmol/L, 对应的 γ_{CMC} 分别为 24.6、23.6、33.8 mN/m。3 种表面活性剂的表面张力随着溶液浓度的增大而减小。当浓度达到一定程度时, 溶液表面张力降到最低值, 此时再增加浓度, 溶液表面张力几乎维持不变。随着碳链长度的增长, 3 种表面活性剂的临界胶束浓度依次增大。

2.3 表面活性剂的表面活性性能

表 1 3 种季铵盐表面活性剂的性能比较

表面活性剂	乳化性能/min	泡沫能力(0/5 min)/mm	HLB 值
A	15	57/29	14.29
B	22	102/38	15.23
C	16	113/41	17.37

3 种不同表面活性剂的乳化性能、泡沫性能及 HLB 值列于表 1 中。表面活性剂能显著降低水/油界面张力, 同时在界面吸附形成界面膜, 界面膜强度越大, 乳状液越稳定, 分水时间越长, 乳化能力越强。

松香基聚乙二醇(600)酯季铵盐乳化性能最好, 达到 22 min。泡沫是由于空气或其他气体从液面下通入, 液体发生膨胀, 并以液膜将气泡包围而形成的。3 种表面活性剂的起泡性能随碳链的增长而变强, 稳定高度也是随着碳链的增长而变高。松香聚乙二醇季铵盐(1000)瞬时高度为 113 mm, 5 min 后高度为 41 mm, 起泡性和稳定性都是最好的。HLB 是表面活性剂亲水-亲油性平衡的定量反应。HLB 值越大, 亲水性越强, HLB 值越小, 亲油性越强。随着碳链的增长, 松香基聚乙二醇酯表面活性剂的 HLB 值增加, 其亲水性越强。

3 结论

(1) 以松香与聚乙二醇为原料, 经过酯化、醚化和季铵化反应合成了 3 种不同相对分子质量的松香酯醇醚季铵盐表面活性剂。

(2) 3 种表面活性剂 a、b、c 的 CMC 分别为 0.12、0.17、0.39 mmol/L, 相应的 γ_{CMC} 分别为 24.6、23.6、33.8 mN/m; 乳化力分别为 15、22、16 min。

(3) 该系列季铵盐表面活性剂的 CMC 值、泡沫性能和 HLB 值随着相对分子质量的增加而增大。

参考文献

- [1] 刘俊莉, 马建中, 鲍艳. 绿色表面活性剂的研究进展[J]. 皮革科学与工程, 2010, 20(3): 34-38.
- [2] 张广友, 张晋康, 黄希坝. 松香为原料表面活性剂的合成及发展趋势[J]. 林产化学与工业, 1993, 13(1): 89-96.
- [3] 王延, 宋湛谦, 梁梦兰. N-脱氢枞基-N,N-二羟乙基季铵盐类阳离子表面活性剂合成及性质研究[J]. 林产化学与工业, 1997, 17(1): 6-10.
- [4] 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.
- [5] Jia Weihong, Rao Xiaoping, Song Zhanqian, et al. Microwave-assisted synthesis and properties of a novel cationic gemini surfactant with the hydrophenanthrene structure[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2009, 12(3): 261-267.
- [6] 王海峰, 姜占国, 王玉玲, 等. 新型松香基阳离子 Gemini 表面活性剂的合成及分析[J]. 现代化工, 2012, 32(5): 79-81.
- [7] Chen Zhijun, Li Shujun, Tian Bing, et al. Synthesis of a rosin gemini surfactant and its properties[J]. Environmental Engineering Science, 2012, 29(7): 606-610.
- [8] 贾卫红, 饶小平, 宋湛谦, 等. 松香基季铵盐 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究[J]. 2008, 28(2): 390-394.
- [9] 黄志, 韦小杰, 陈小鹏, 等. 微波合成氢化松香基季铵盐表面活性剂及其性能[J]. 林产化学与工业, 2012, 32(5): 41-45.
- [10] 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: 430-433, 447-450. ■