蓖麻油酸甲酯乙氧基化物水溶液的动态表面张力

张　谦[a]　孙永强[a*]　智丽飞[a]　张　勇[a]　孙晋源[a]　武华萍[a]　DI SERIO Martino[b]
([a]中国日用化学工业研究院　太原 030001;[b]那不勒斯菲里德里克第二大学化学科学系　意大利 那不勒斯 80126)

摘　要　用最大气泡压力法分别测定了不同环氧乙烷(EO)加合数(10、12、14、16、20)的蓖麻油酸甲酯乙氧基化物(ECAME)水溶液的动态表面张力(DST)。考察了浓度、温度和无机电解质对 DST 的影响,探讨了不同浓度时 DST 参数(动态表面张力特性参数 n,平衡时间 t^*,曲线最大斜率 $R_{1/2}$)的变化规律。结果表明,随着 EO 数由 10 增加到 20,DST 不断增大;随着浓度由 0.5×10^{-5} mol/L 增加到 10×10^{-5} mol/L,n 由 3.02 减小到 1.05,t^* 值由 14.45 减小到 2.29,$R_{1/2}$ 由 0.43 增大到 6.44,则动态表面活性增大,DST 降低;随着温度由 25 ℃ 升高至 45 ℃,DST 降低;吸附初期 DST 曲线随无机电解质浓度的增大而升高,吸附后期 DST 曲线随无机电解质浓度的增大而降低。和常规的脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)相比,ECAME 的动态表面活性更加优异,这为开拓 ECAME 的应用指明了新的方向。

关键词　蓖麻油酸甲酯乙氧基化物;动态表面张力;浓度;温度;无机电解质
中图分类号:O647.1　　文献标识码:A　　文章编号:1000-0518(2015)06-0689-06
DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2015.06.140305

脂肪酸甲酯乙氧基化物(FMEE)是以可再生的天然油脂为原料,与环氧乙烷(EO)反应制得的一种酯/醚型非离子表面活性剂。它具有低泡沫易漂洗、易生物降解、油脂增溶能力强等特点,其它性能与脂肪醇乙氧基化物(AEO)相当[1-2]。作为一种绿色表面活性剂,其具有很好的应用前景,并且已经实现了商品化生产。

长期以来,人们对 FMEE 的研究主要集中在其平衡态,对其去污、润湿、乳化、泡沫和生物降解等性能的研究比较多,例如 Hama 等[3-5]主要研究了 FMEE 的合成及其反应机理,Hreczuch 等[6-8]主要研究了乙氧基化反应的影响因素,并研究了十二酸甲酯乙氧基化物与十二烷基硫酸钠复配的表面活性,孙永强等[9]研究了 FMEE 代替 AEO_9 在工业应用中的可能性。动态表面张力(DST)作为表面活性剂的一个重要特性,现在得到了广泛的关注。智丽飞等[10]研究了星型葡萄糖类阳离子表面活性剂的表面聚集行为,高于洋等[11]研究了磺基琥珀酸盐类阴离子表面活性剂的动态表面特性。而对非离子表面活性剂 DST 的研究报道并不多,Nahringbauer[12]研究了不同浓度乙基(羟乙基)纤维素(EHEC)溶液在 30 s ~ 17 h内的 DST 变化情况,Eastoe 等[13]研究了聚氧乙烯烷基醚 C_iE_j($i=10$、12,$j=4$、5、6、7、8)的 DST,二者得出的 DST 随浓度变化的规律存在很多相似之处。表面活性剂水溶液的表面张力可以影响乳状液和泡沫的形成和稳定性、溶液的润湿性、涂料的流动性等。在某些体系中,动态表面张力比平衡表面张力更重要。例如农药要求喷射在叶面上迅速铺展,在筛选乳化剂时,三次采油中要求动态界面张力很低[14],在开发磺酸聚醚型高性能减水剂时对 DST 的研究尤为重要[15]。总之,在实际应用中,对某些体系,DST 的研究比平衡表面张力更具有意义。

蓖麻油酸甲酯,除了具有酯基,在第十二位碳原子还具有仲羟基。因此,其乙氧基化物中含有两个亲水集团,即酯基和仲羟基上均能接上一定数目的 EO,所以蓖麻油酸甲酯乙氧基化物中既含有 FMEE 的结构部分,又具有脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)的结构部分,这种含有两个亲水基结构的表面活性剂与功能性表面活性剂 Bola 型比较相近。蓖麻油酸甲酯乙氧基化物(ECAME),作为一种具有特殊结构的非离子表面活性剂,本文主要研究其水溶液的 DST,当无机电解质存在时对 ECAME 的 DST 的影响也作了

2014-09-02 收稿,2014-12-17 修回,2015-02-11 接受
国家国际科技合作专项项目(2013DFA42120);山西省国际科技合作项目(2013081019);国家科技支撑项目(2012BAD32B10)
通讯联系人:孙永强,教授级高工; Tel:0351-4123715; E-mail:syq3108@163.com; 研究方向:天然油脂的乙氧基化

初步的探讨,旨在对 ECAME 的吸附性能获得足够的认识,为开拓 ECAME 的应用范围并对其进行深入研究奠定基础,同时也能为 Bola 型表面活性剂的研究提供新的方向。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

不同环氧乙烷(EO)加合数(n)的 ECAME 样品和其它脂肪酸甲酯乙氧基化物样品($C_{12\sim14}$MEE-8、$C_{16\sim18}$MEE-8)由中国日用化学工业研究院提供,合成方法见文献[1],使用时用乙酸乙酯和石油醚提纯 2 次。二次去离子水,其它试剂均为分析纯。

BP100 型动态表面张力仪(德国 KRUSS 公司),HH-501A 型超级恒温槽(苏州威尔实验用品有限公司)。

1.2 动态表面张力的测定

取一定量已知浓度的 ECAME 水溶液加入样品池中,然后将样品池放入设备中在设定温度下恒温 30 min 后开始测定[16]。

2 结果与讨论

2.1 不同平均 EO 加合数的 ECAME 水溶液的 DST 曲线

ECAME 水溶液的 DST 随时间变化情况如图 1 所示。从图 1 可以看出,对于不同 EO 数的 ECAME 水溶液,DST 曲线均是先快速下降,然后开始缓慢达到平衡,并且随着 EO 数的增加,DST 下降趋势减弱,DST 曲线保持恒定时的表面张力值较大。

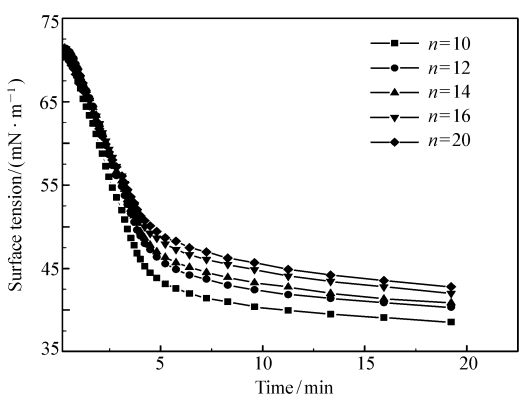

图 1 不同平均 EO 加合数(n)的 0.2 g/L ECAME 水溶液的动态表面张力

Fig. 1 DST of different average EO adduct number(n) of 0.2 g/L ECAME solution

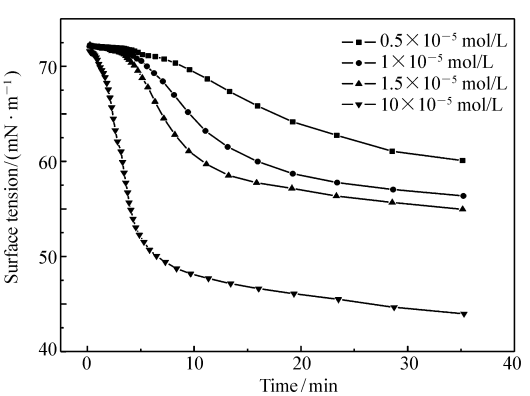

图 2 不同浓度的 ECAME-16 水溶液的 DST 曲线

Fig. 2 DST of different concentration of ECAME-16 solution

2.2 不同浓度的 ECAME-16 水溶液的 DST 曲线

为了更好的研究 ECAME 水溶液的 DST 变化情况,选取 ECAME-16(即平均 EO 加合数为 16)水溶液进行研究,测定不同浓度时 DST 变化情况。因其临界胶束浓度(CMC)为 1.55×10^{-5} mol/L,则实验所选浓度为 0.5、1、1.5、10×10^{-5} mol/L,温度为 25 ℃。测得的表面张力随时间变化趋势如图 2 所示。

Rosen[17]在研究动态表面张力随时间变化时,将 DST 曲线分为 4 个阶段:诱导区、表面张力快速下降区、界平衡区和平衡区,前 3 个区域的表面张力适合下列经验方程:

$$\frac{\gamma_0-\gamma_t}{\gamma_t-\gamma_m}=\left(\frac{t}{t^*}\right)^n \tag{1}$$

式中,γ_0 为溶剂的平衡表面张力,γ_t 为表面活性剂溶液 t 时刻的表面张力,γ_m 为界平衡时的表面张力,n 与 t^* 均为动态表面张力特性参数,是常数,n 为无因次量,t^* 与时间单位相同。对式(1)两边取对数

得:

$$\lg[(\gamma_0-\gamma_t)/(\gamma_t-\gamma_m)] = n\lg t - n\lg t^* \quad (2)$$

用上述模型对不同浓度的 ECAME-16 水溶液的 DST 进行处理,以 $\lg[(\gamma_0-\gamma_t)/(\gamma_t-\gamma_m)]$ 对 $\lg t$ 作图,得到4 条直线(图3),从斜率和截距可得到 n 与 t^* 值。诱导区结束后 DST 开始快速下降和结束的时间 t_i、t_m以及这段下降曲线的最大斜率 $R_{1/2}$可由下列公式计算得到:

$$\lg t_i = \lg t^* - 1/n \quad (3)$$

$$\lg t_m = \lg t^* + 1/n \quad (4)$$

$$R_{1/2} = (\gamma_0-\gamma_m)/2t^* \quad (5)$$

DST 曲线受到吸附能和扩散能控制,从图 2 和表 1 可以看到,ECAME-16 浓度越大,界平衡表面张力越小,DST 曲线越低。浓度越大,n 值越小,说明扩散速率变快,这是因为 ECAME-16 本体溶液浓度的增大,会有更多的分子扩散到面下层,从而扩散速率增大。t^* 值变小,说明吸附势垒增大,ECAME-16 分子吸附在溶液表面更加困难,这是因为在吸附后期,溶液表面已经被相当数量的 ECAME-16 分子占据,形成吸附膜,此时表面已经比较拥挤,加上ECAME-16分子结构比较复杂,新的 ECAME-16 分子从面下层向表面扩散时,受到已吸附分子的排斥,ECAME-16 分子需要克服这一斥力才可能被吸附,这就是吸附势垒。另外,在吸附层的 ECAME-16 分子是处于吸附和脱附的动态平衡,若界面上的 ECAME-16 分子多,则脱附速率大,从而降低吸附速率,使吸附更加困难。t_i和 t_m随浓度的增大而减小,表明体系诱导区结束的时间和达到界平衡的时间变短。$R_{1/2}$增大,表面张力下降的速率增大,表明动态表面活性随浓度的增大而增大。

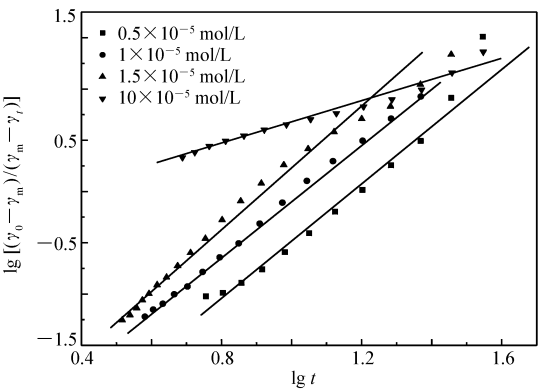

图 3　不同浓度 ECAME-16 水溶液的 $\lg[(\gamma_0-\gamma_t)/(\gamma_t-\gamma_m)]\sim\lg t$ 图

Fig. 3　Plot of $\lg[(\gamma_0-\gamma_t)/(\gamma_t-\gamma_m)]\sim\lg t$ for the solution of different ECAME-16 concentration

表 1　不同浓度 ECAME-16 水溶液的动态表面张力参数

Table 1　The DST parameters of different ECAME-16 concentration

$10^5 c$(ECAME-16)/(mol·L^{-1})	n	t^*/min	t_i/min	t_m/min	$R_{1/2}$/(mN·m^{-1}·min^{-1})
0.5	3.02	14.45	6.76	30.90	0.43
1	2.78	10.72	4.68	24.55	0.75
1.5	2.76	8.71	3.80	19.95	1.07
10	1.05	2.29	0.26	19.05	6.44

同时,由表 1 可知,ECAME-16 分子水溶液的 t_m值能长达几十分钟,比低分子表面活性剂的 t_m值(数秒左右)大得多。Nahringbauer[12] 用 Rosen 经验方程对 EHEC 溶液的 DST 进行分析,得出不同浓度溶液的 t_m值长达几十分钟至几十小时,他认为这是因为 EHEC 的相对分子质量大,在溶液中构象复杂,致使扩散到面下层的 EHEC 分子必须经过复杂的构型调整后才能被吸附。本文的 ECAME-16 同样存在构型的调整过程,因而 t_m值较大[18]。

2.3　不同温度下的 ECAME 水溶液的 DST 曲线

图 4 为不同温度时 1×10^{-5} mol/L 的 ECAME-16 水溶液表面张力对时间 t 的关系。从图 4 可以看出,温度越高,表面张力开始下降的时间越早。在 45 ℃下开始测量时,表面张力已经降到了70 mN/m以下。并且温度越高,表面张力下降的速率越快,表面张力值越容易接近平衡值。例如在 25 ℃下 10 min 时的表面张力比平衡表面张力高出 8.0 mN/m,而 45 ℃下 10 min 时的表面张力只比平衡表面张力高出

4.7 mN/m。因此,温度越高,DST 曲线越低,说明动态表面活性越高。一方面可能是由于温度升高,表面活化能降低,更有利于表面活性剂分子趋于表面。另一方面由于温度越来越接近浊点温度,ECAME-16分子与水分子之间形成的氢键就更加活泼,容易断裂,有利于ECAME-16分子向溶液的表面迁移,从而表现出较高的表面活性。

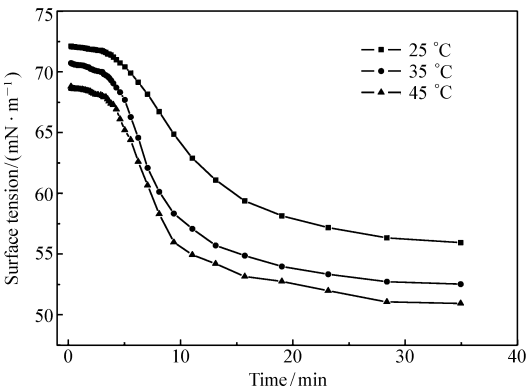

图4 不同温度下的 ECAME-16 水溶液的 DST 曲线

Fig. 4 DST at different temperature of ECAME-16 solution

2.4 不同 NaCl 浓度的 ECAME 水溶液的 DST 曲线

对于动态表面张力的研究,大多集中在单一表面活性剂/水体系。而在实际应用中,表面活性剂溶液多为多组分体系,除了含有表面活性剂分子,还有各种添加剂的存在。因此,研究各种添加剂对 DST 的影响显得很有必要。对于非离子表面活性剂,无机电解质的存在会对 DST 产生很大的影响。Pugh 等[19]在研究羟乙基纤维素(EHEC)及改性 EHEC(HM-EHEC)水溶液 DST 时发现,在 100 mg/L 以下,可用最大气泡压力法(MBP)检测到 0.1 mol/L NaCl 对溶液 DST 的影响。Pugh 等仅将这一现象归结为添加无机电解质会对 EHEC 及 HM-EHEC 本体溶液的性质产生影响,而没有作进一步的讨论。

为了更好的研究 NaCl 对非离子表面活性剂水溶液动态表面张力的影响,这里选择 NaCl 浓度为 0.1 和 0.8 mol/L 的 ECAME-16 水溶液(ECAME-16 浓度为 1×10^{-5} mol/L),测定其 DST,并与无 NaCl 时的 DST 对比,结果如图 5 所示。由图 5 可以发现,随着 NaCl 浓度的增加,在吸附初期表面张力值不断上升。在 NaCl 浓度为 0.8 mol/L 时,表面张力值甚至达到了 73.70 mN/m。然后随着时间的增长,表面张力急剧下降,并且 NaCl 浓度越高,表面张力值下降的越快,且平衡表面张力值越低。李干佐等[20]认为加入无机电解质后溶液的 DST 在吸附初期有所上升的原因是无机电解质的离子势对表面活性剂的性质产生的影响。而在吸附后期,NaCl 浓度越大,表面张力值越低,可能的原因是 Cl^- 的离子势比较大,因此对 ECAME-16 的活度影响比较大,从而使得溶液中表面活性剂的有效浓度比较高,则表面张力值较低,这和不加无机电解质时高浓度的 ECAME-16 的水溶液得到较低的表面张力的规律相一致。

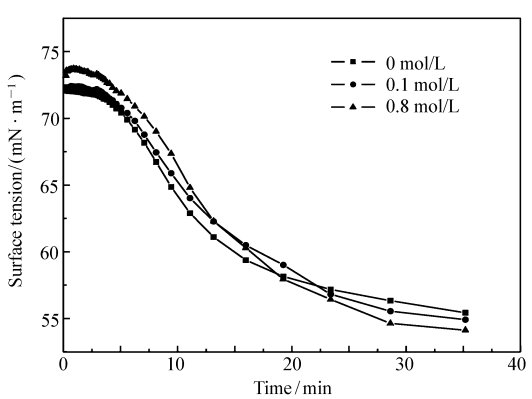

图5 不同 NaCl 浓度的 ECAME-16 水溶液的 DST 曲线

Fig. 5 DST of ECAME-16 solution containing different concentration of NaCl

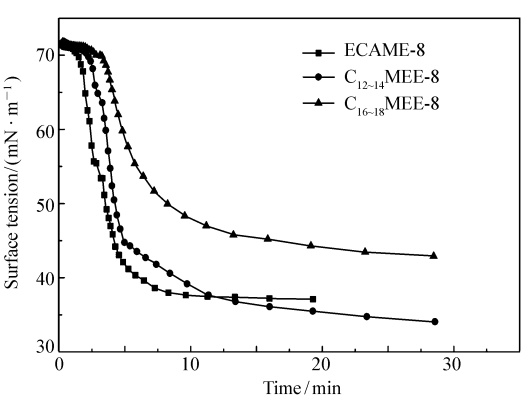

图6 ECAME 水溶液的动态表面特性

Fig. 6 Dynamic surface specialty of ECAME solution

2.5 ECAME 水溶液的动态表面特性

如前所述,羟基的存在会使 ECAME 表现出不同于常规 FMEE 的特性。图 6 展示出 ECAME-8 与 $C_{12\sim14}$MEE-8、$C_{16\sim18}$MEE-8 的 DST 曲线。与碳链长度基本相同的 $C_{16\sim18}$MEE-8 相比,ECAME-8 的动态表面活性更高,其 DST 下降速率更快,平衡表面张力更低,与碳链长度较短的 $C_{12\sim14}$MEE-8 相当。羟基的

存在虽然增加了 ECAME 分子与水分子之间的吸引力,使其不易游离到液面,但羟基的存在也使游离到液面的分子更容易形成有序排列的分子层,由于后者的作用大于前者,因此羟基的存在大大提升 ECAME 的动态表面活性。因此,ECAME 不仅可以作为一种绿色的表面活性剂用于洗涤行业,也可以被用于石油、医药等行业,这就大大开拓了 ECAME 的应用范围。

3　结　论

ECAME 的 DST 随 EO 数的增多而不断增大。ECAME-16 溶液的浓度越高,动态表面活性越高,DST 达到平衡越快,DST 曲线越低。温度升高,DST 明显下降。无机电解质对 DST 的影响呈双重性,吸附初期无机电解质浓度增大,DST 升高,吸附后期无机电解质浓度增大,DST 降低。ECAME 具有比常规 FMEE 更好的动态表面活性,可以被用于洗涤领域及其它领域。

参　考　文　献

[1] Cox M F, Weerasooriya U. Methyl Ester Ethoxylates[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1997, **74**(7): 847-859.

[2] Behler A, Syldath A. Fatty Acid Methy Ester Ethoxylates-a New Class of Nonionic Surfactants[A]. Comit Europ en des Agent de Surface et Leurs Interm duaures Organiques. Proceedings of 5th Word Surfactants Congress[C]. Champaign USA: AOCS Press, 2000: 382-391.

[3] Hama I, Okamoto T, Nakamura H. Preparation and Properties of Ethoxylated Fatty Methyl Ester Nonionics[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1995, **72**: 781-784.

[4] Hama I, Okamoto T, Hidai E, *et al*. Direct Ethoxylation of Fatty Methyl Ester over Al-Mg Composite Oxide Catalyst[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1997, **74**: 19-24.

[5] Hama I, Sasamoto H, Okamoto T. Influence of Catalyst Structure on Direct Ethoxylation of Fatty Methyl Esters over Al-Mg Composite Oxide Catalyst[J]. *J Am Oil Chem Soc*, 1997, **74**: 817-822.

[6] Hreczuch W. Comparison of the Kintics and Composition of Ethoxylated Methyl Dodecanoate and Ethoxylated Dodecanol with Narrow and Broad Distribution of Homologs[J]. *J Surfact Deterg*, 1999, **2**: 287-292.

[7] Alejski K, Bialowas E, Hreczuch W, *et al*. Oxyethylation of Fatty Acid Methyl Esters. Molar Ratio and Temperature Effects. Pressure Drop Modeling[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2003, **42**: 2924-2933.

[8] Makowska D, Hreczuch W, Zimoch J, *et al*. Surface Activity of Mixtures of Oxyethylated Methyl Dodecanoate and Sodium Dodecylbenzenesulfonate[J]. *J Surfact Deterg*, 2001, **4**: 121-126.

[9] SUN Yongqiang, ZHANG Gaoyong, LUO Yi, *et al*. The Applications of Fatty Acid Methyl Ester Ethoxylate Used in Laundry [J]. *China Surfact Deterg Cosmet*, 2005, **35**(2): 72-74(in Chinese).
孙永强,张高勇,罗毅,等. 脂肪酸甲酯乙氧基化物在洗衣粉中的应用[J]. 日用化学工业,2005,**35**(2):72-74.

[10] Zhi L F, Li Q X, Li Y L, *et al*. Adsorption and Aggregation Properties of Novel Star-shaped Gluconamide-type Cationic Surfactants in Aqueous Solution[J]. *Colloid Polym Sci*, 2014, **292**(5): 1041-1050.

[11] Gao Y Y, Yang X Q. Equilibrium and Dynamic Surface Properties of Sulfosuccinate Surfactants[J]. *J Surfact Deterg*, 2014, **17**(6): 1117-1123.

[12] Nahringbauer I. Dynamic Surface Tension of Aqueous Polymer Solutions, I: Ethyl(hydroxyethyl) Cellulose(BERMOCOLL cst-103)[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1995, **176**: 318-328.

[13] Eastoe J, Dalton J S, Rogueda P G, *et al*. Dynamic Surface Tensions of Nonionic Surfactant Solutions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1997, **188**: 423-430.

[14] Li G Z, Shen Q, Ma C S. Determination of the Optimum Composition of Middle-Phase Microemulsion Using the Orthogonal-test-design Method[J]. *Disp Sci Technol*, 1999, **20**(1): 559-565.

[15] CHEN Zhengguo, PAN Shouwei, GAO Qing, *et al*. The Synthesis and Surace Properties of Different Molecular Weight Polyethylene Shrink Glycerol Phenyl Ether Sulfonate[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2007, **24**(7): 810-816(in Chinese).
陈正国,潘守伟,高庆,等. 不同分子量的聚缩水甘油苯基醚磺酸钠的合成及表面性能[J]. 应用化学,2007,**24**(7):810-816.

[16] Zhi L F, Li Q X, Li Y L, *et al*. Adsorption and Aggregation Properties of Novel Star-shaped Gluconamide-type Cationic Surfactants in Aqueous Solution[J]. *Colloid Polym Sci*, 2014, **292**: 1041-1050.

[17] Rosen, M J, Song L D. Dynamic Surface Tension of Aqueous Surfactant Solutions[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1996, **179**: 261-268.

[18] CHEN Zhengguo, WANG Haiping, PAN Shouwei. The Preparation and Dynamic Surface Tension of a Polyether Sulfonate Surfactant[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2007, **24**(2): 168-172(in Chinese).
陈正国,汪海平,潘守伟. 一种磺酸聚醚型表面活性剂的制备及动态表面张力[J]. 应用化学,2007,**24**(2):168-

172.
[19] Popyoshev S U, Pugh R J. Aqueous Solutions of Ethyl (Hydroxyethyl) Cellusose and Hydrophobic Modified Ethyl (Hydroxyethyl) Cellulose Polymer: Dynamic Surface Tension Measurments[J]. *J Colloid Interface Sci*, 1997, **193**: 41-49.
[20] CHAI Jinling, XU Jun, LI Ganzuo, *et al*. The Surface Adsorption Equilibrium and Kinetics of Alkyl Poly Glucoside Solution [J]. *Chem J Chinese Univ*, 2002, **23**(10): 1915-1920(in Chinese).
柴金玲,徐军,李干佐,等. 烷基聚葡萄糖苷溶液的表面吸附平衡与动力学[J]. 高等学校化学学报,2002,**23**(10): 1915-1920.

Dynamic Surface Tensions of Castor Oil Acid Methyl Ester Ethoxylate Aqueous Solutions

ZHANG Qian[a], SUN Yongqiang[a*], ZHI Lifei[a], ZHANG Yong[a],
SUN Jinyuan[a], WU Huaping[a], DI SERIO Martino[b]
([a]*China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan* 030001, *China*;
[b]*Department of Chemical Sciences, University of Naples Federico* Ⅱ, *M. Napoli* 80126, *Italy*)

Abstract The dynamic surface tensions of different average ethylene oxide (EO) adduct number (10, 12, 14, 16, and 20) of ethoxylated castor oil acid methyl esters (ECAME) were measured by maximum bubble pressure method (MBP). The effect of dynamic surface tension at different concentration, temperature and the presence of inorganic electrolyte were investigated. The dynamic surface tension parameters (EO adduct number n, equilibrium time t^*, maximum slope of curve $R_{1/2}$) of different concentration were discussed. The results show that dynamic surface tension increases with the average n increasing from 10 to 20, n decreases from 3.02 to 1.05, t^* decreases from 14.45 to 2.29, and $R_{1/2}$ increases from 0.43 to 6.44, while the concentration of ECAME ranges from 0.5×10^{-5} to 10×10^{-5} mol/L. Therefore, the dynamic surface activity increases and the dynamic surface tension decreases. The dynamic surface tension decreases with the temperature increasing from 25 ℃ to 45 ℃. The initial adsorption dynamic surface tension increases with the increasing of inorganic electrolyte concentration and the late adsorption dynamic surface tension decreases with the increasing of inorganic electrolyte concentration. Comparing with conventional fatty acid methyl ester ethoxylate (FMEE), ECAME has an excellent dynamic surface activity. This indicates a new direction for the application of ECAME.

Keywords ethoxylated castor oil acid methyl esters; dynamic surface tension; concentration; temperature; inorganic electrolyte

Reveived 2014-09-02; Revised 2014-12-17; Accepted 2015-02-11
Supported by the National Science and Technology Support Project of International (No. 2013DFA42120), International Science and Technology Cooperative Project of Shanxi Province (No. 2013081019), Natural Science and Technology Support Project of China (No. 2012BAD32B10)
Corresponding author: SUN Yongqiang, professor senior engineer; Tel: 0351-4123715; E-mail: syq3108@163.com; Research interests: ethoxylation of natural oils