

琥珀酸酯磺酸盐 Gemini 表面活性剂的合成及表面活性

贾金英 闫杰 安悦* 崔冬梅 杨陈希 陈晓峰 王拓 佟妍

(辽宁师范大学化学化工学院 大连 116029)

摘要 以1-十二醇、1-十四醇、1-十六醇、1-十八醇、马来酸酐和乙二醇为主要原料,合成4种琥珀酸酯磺酸盐 Gemini 表面活性剂;借助红外光谱和核磁共振氢谱对所合成的化合物结构进行了表征。4种表面活性剂均具有较低的临界胶束浓度,较强的乳化性能以及较好的泡沫性能。进一步讨论了4种表面活性剂结构与性能的关系。

关键词 琥珀酸酯磺酸盐, Gemini 表面活性剂, 临界胶束浓度, 表面活性

中图分类号: O621.3

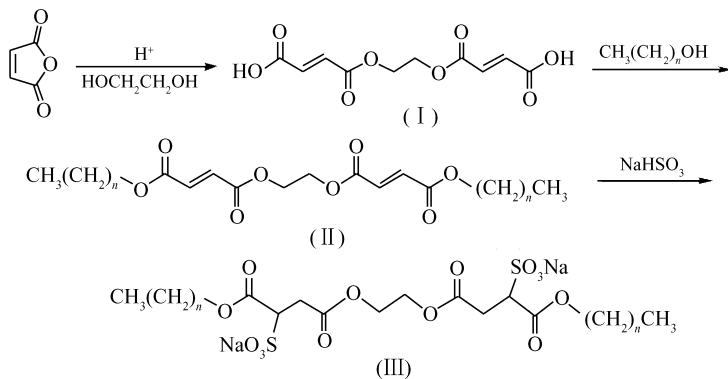
文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2011)10-1184-05

DOI: 10.3724/SP.J.1095.2011.00677

Gemini 表面活性剂是通过联接基团将2个亲水基和2个亲油基连接在一起的新型表面活性剂,与传统表面活性剂相比较,此类活性剂具有临界胶束浓度低、乳化性能好、有不同的聚集态、较低的 Krafft 点以及可溶于冷水等优良性能^[1]。

目前,研究最多的是双季铵盐类 Gemini 表面活性剂,关于磺酸盐 Gemini 表面活性剂的报道较少^[2]。琥珀酸酯磺酸盐 Gemini 表面活性剂主要用作乳化剂、润湿剂、渗透剂和分散剂等应用于日用化工、涂料、印染和农药等行业。由于其合成原料价格便宜,具有生产工艺简单,可以通过改变亲油基团、亲水基团、联接基团的组成和数目来改变其性能等优点,已经成为该领域研究的热点之一^[3-5]。本文以乙二醇作为联接基团,首先与马来酸酐反应制得乙二醇的双马来酸酐单酯,不需要分离提纯,直接与不同烷基链长的脂肪醇酯化和磺化,合成了4种琥珀酸酯磺酸盐 Gemini 型表面活性剂,测试了它们的表面张力、临界胶束浓度、乳化性能及泡沫性能。合成路线如 Scheme 1 所示。



$n = 11$ (Gemini-12); $n = 13$ (Gemini-14); $n = 15$ (Gemini-16); $n = 17$ (Gemini-18)

Scheme 1 Synthetic route of target compounds

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

1-十二醇、1-十四醇、1-十六醇、1-十八醇、马来酸酐、乙二醇、亚硫酸氢钠、十六烷基三甲基溴化铵和

无水乙酸钠,均为分析纯试剂;磷钨酸催化剂(活性炭负载,负载量为 25.01%),参考文献[6]方法自制。

Burker Avance-500MHz 型核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司)CDCl₃或 DMSO-d₆为溶剂,TMS 为内标; TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker AXS 公司),KBr 压片;K100 型全自动表面张力仪(德国克吕氏公司)。

1.2 Gemini 琥珀酸酯磺酸盐表面活性剂的合成

以 Gemini-12 的合成为例:在 100 mL 三口烧瓶中加入 10.05 g(0.102 5 mol)马来酸酐、3.105 g(0.050 mol)乙二醇及 0.132 g 无水乙酸钠和 10 mL 丙酮。搅拌、升温至 95 ℃,回流反应 3 h,得中间产物乙二醇双马来酸单酯(Ⅰ)。再加入 21.96 g(0.118 mol)1-十二醇、1.404 g 磷钨酸催化剂,于 135 ℃分水回流反应,每隔 0.5 h 测定一次酸值计算酯化率,直至酯化率达到最大值时停止反应。将粗产物倒入 50 mL 95% 的工业乙醇中抽滤取固体,得中间产物乙二醇双马来酸十二醇双酯(Ⅱ),酯化率为 88.5%。

取 8.86 g(0.015 mol)化合物Ⅱ于三口烧瓶中,加入 8.2 mL 40% 的 NaHSO₃水溶液和 0.12 g 十六烷基三甲基溴化铵。升温至 95 ℃,搅拌回流反应,每隔 0.5 h 测一次碘值计算磺化率,直至磺化率达到最大值时,停止反应。分别加入 15 mL 无水乙醚和 15 mL 无水乙醇抽滤取固体,得最终产物(Ⅲ)琥珀酸酯磺酸盐 Gemini-12,磺化率为 93.7%。

按同样方法合成 Gemini-14、Gemini-16 和 Gemini-18,酯化率均在 85% 以上,磺化率高于 90%。

1.3 表面活性测定

按照石油天然气行业标准 SY/T 5370-1999^[7],用全自动表面张力仪测定 4 种表面活性剂的表面张力及临界胶束浓度。

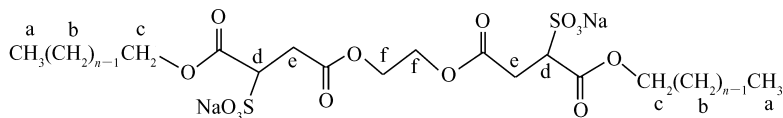
乳化性能参考文献[8]分水法测定:在 25.0 mL 具塞量筒中分别加入 10.0 mL 不同浓度的表面活性剂水溶液和 10.0 mL 环己烷,上下振荡 60 次,静置计时,至小试管中下部分分出水层至 5.0 mL 刻度线为止,测试 3 次取平均值,表征乳化性能。

泡沫性能按照国家标准 GB/T 7462-94^[9]测定,记录 0 和 5 min 时泡沫体积,重复测试(重新取样)3 次,取平均值,计算起泡比(起泡比=0 min 时泡沫体积/试样体积)。

2 结果与讨论

2.1 目标化合物的结构表征

4 种产物结构相似,红外光谱上 2 956 和 2 921 cm⁻¹处均出现—CH₃的伸缩振动谱带;2 921 和 2 856 cm⁻¹处出现—CH₂—的伸缩振动谱带;1 728 cm⁻¹出现 C=O 的伸缩振动谱带;1 300 和 1 163 cm⁻¹出现 S=O 的反对称和对称伸缩振动谱带;1 181 ~ 1 240 cm⁻¹出现酯特征谱带;1 040 cm⁻¹出现 C—O—C 伸缩振动谱带;719 cm⁻¹出现长碳链的特征—CH₂—面外摇摆振动谱带。¹H NMR 数据及归属:



Gemini-12(DMSO), δ :0.847(t, J =7.00 Hz,6H,a-H),1.229 ~ 1.312(m,48H,b-H),1.506(t, J =6.00 Hz,4H,c-H),2.169(d, J =5.00 Hz,4H,e-H),3.160(t, J =7.80 Hz,2H,d-H),4.027,4.154(tt, J_1 = J_2 =6.60 Hz,4H,f-H)。

Gemini-14(CDCl₃), δ :0.880(t, J =7.00 Hz,6H,a-H),1.229 ~ 1.257(m,48H,b-H),1.499(t, J =12.50 Hz,4H,c-H),2.169(d, J =5.03 Hz,4H,e-H),3.143(t, J =9.25 Hz,2H,d-H),4.026,4.153(tt, J_1 = J_2 =6.60 Hz,4H,f-H)。

Gemini-16(DMSO), δ :0.879(t, J =7.05 Hz,6H,a-H),1.229 ~ 1.298(m,48H,b-H),1.583(t, J =7.20 Hz,4H,c-H),2.169(d, J =5.05 Hz,4H,e-H),3.114(t, J =15.7 Hz,2H,d-H),4.027,4.153(tt,

$J_1 = J_2 = 7.10 \text{ Hz}$, 4H, f-H)。

Gemini-18 (CDCl_3), δ : 0.879 (t, $J = 7.05 \text{ Hz}$, 6H, a-H), 1.229 ~ 1.298 (m, 48H, b-H), 1.663 (t, $J = 16.6 \text{ Hz}$, 4H, c-H), 2.168 (d, $J = 5.00 \text{ Hz}$, 4H, e-H), 3.114 (t, $J = 15.7 \text{ Hz}$, 2H, d-H), 4.021, 4.158 (tt, $J_1 = J_2 = 5.00 \text{ Hz}$, 4H, f-H)。

2.2 表面张力及其临界胶束浓度

采用全自动表面张力仪测试了 4 种表面活性剂不同浓度下水溶液的表面张力, 绘制 $\gamma\text{-lg } c$ 曲线 (图 1)。根据 $\gamma\text{-lg } c$ 曲线, 求得 4 种表面活性剂的临界胶束浓度 cmc 及其临界胶束浓度下的表面张力 γ_{cmc} , 列于表 1。4 种表面活性剂均具有较低的临界胶束浓度 (cmc) 和 γ_{cmc} 。随着烷基链长增加, γ_{cmc} 先减小后增大。其中 Gemini-14 的表面活性最好, 其 γ_{cmc} 可达 20.11 mN/m 。这是由于随着烷基链长度的增加, 表面活性剂的疏水性增强, 疏水链排列紧密, 更多的甲基朝向界面的空气一侧, 有效的降低了 γ_{cmc} 。但烷基链长度达到一定值后, 表面活性剂的水溶性下降, 相应的饱和和吸附量减少, 又导致 γ_{cmc} 增大。因此, Gemini-12 和 Gemini-14 的水溶液均具有较低的 γ_{cmc} 和 cmc 值, 而 Gemini-16 和 Gemini-18 水溶液的 γ_{cmc} 较高。此外, Gemini 表面活性剂的 2 个离子头基是通过化学键联接的, 碳氢链之间具有较强的相互作用, 抑制了亲水基之间由于静电斥力所引起的分离作用, 增强了烷基链之间的结合, 使其更容易聚集成胶束, 从而降低 cmc 值。4 种 Gemini 表面活性剂与单链烷基磺酸盐表面活性剂 (SDS) 相比, 均具有较低的临界胶束浓度。

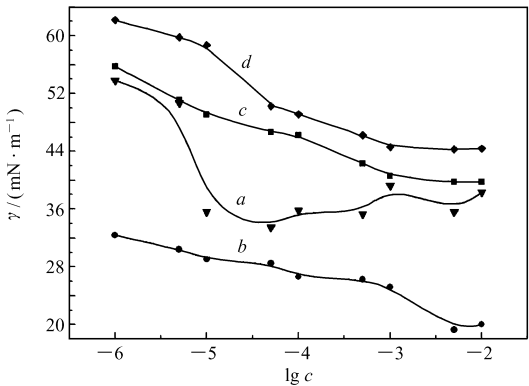


图 1 Gemini-*n* 的 $\gamma\text{-lg } c$ 曲线
Fig. 1 Relationship of $\gamma\text{-lg } c$ of Gemini-*n*
a. Gemini-12; b. Gemini-14; c. Gemini-16; d. Gemini-18

表 1 298.15 K Gemini-*n* 的表面性质
Table 1 Surface properties of Gemini-*n* at 298.15 K

Compd.	$\text{cmc}/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma_{\text{cmc}}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
Gemini-12	4.3×10^{-5}	33.80
Gemini-14	4.0×10^{-3}	20.11
Gemini-16	3.1×10^{-3}	39.99
Gemini-18	1.3×10^{-3}	44.34
SDS	9.8×10^{-3}	39.00

2.3 乳化性能

图 2 为 4 种表面活性剂的乳化稳定性随质量分数 (w) 的变化曲线。随着表面活性剂质量分数及烷基链长度的增加, 同一浓度乳液的分水时间明显增长, 说明表面活性剂的乳化性能逐渐增强。其中乳化性能最好的为 Gemini-18 ($w = 1.5\%$)。这是因为表面活性剂的烷基链越长, 体系形成的界面膜越厚, 对液膜两面的阻碍越大, 从而可减少液滴相互碰撞絮凝的几率, 因而增强了乳液的稳定性。

2.4 泡沫性能

泡沫的初始体积是表面活性剂起泡能力的指标, 与表面张力密切相关。表 2 为 4 个表面活性剂的泡沫性能数据。

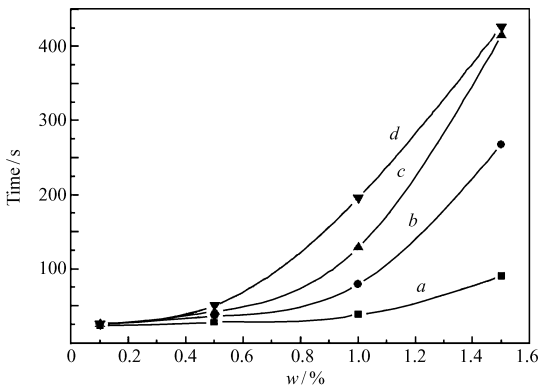


图 2 Gemini-*n* 的乳化性能
Fig. 2 Emulsifying capacities of Gemini-*n*
a. Gemini-12; b. Gemini-14; c. Gemini-16; d. Gemini-18

表 2 表面活性剂的泡沫性能
Table 2 Foaming abilities of Gemini-*n*

Compd.	The foaming volume (mL) of different time and foaming ratio			
	<i>w</i> /%	<i>V</i> (0 min)	<i>V</i> (5 min)	Foaming ratio/%
Gemini-12	0.1	10.0	8.50	40
	0.5	17.5	16.5	70
	1.0	40.0	36.5	160
	1.5	85.0	80.0	340
Gemini-14	0.1	7.50	6.00	30
	0.5	17.5	15.5	70
	1.0	25.0	22.5	100
	1.5	30.0	28.5	120
Gemini-16	0.1	10.0	8.50	40
	0.5	15.0	12.5	60
	1.0	7.50	7.00	30
	1.5	5.00	4.50	20
Gemini-18	0.1	10.0	8.50	40
	0.5	12.5	10.0	50
	1.0	5.00	4.50	20
	1.5	3.00	2.50	12

从表 2 可以看出,乳化 5 min 泡沫的体积只略微下降,说明 4 种表面活性剂均具有很好的稳泡性能。根据表 2 中 4 种表面活性剂的浓度和对其对应的起泡比的影响绘制图 3。从图 3 可以看到,随着表面活性剂烷基链长的增加,其溶液的泡沫性能减弱; Gemini-12 和 Gemini-14 的泡沫性能随着浓度的增加而增强; Gemini-16 和 Gemini-18 的泡沫性能则随着浓度的增加先增强后减弱。这是由于随着烷基链长的增加,表面活性剂分子在气-液界面上的吸附能力下降,表面张力下降减弱,使得气-液界面张力增大,不利于泡沫的形成。同一表面活性剂随着其浓度的增加,溶液中表面活性剂的活性组分增多,表面张力随之下降,有利于泡沫的形成,从而增强溶液的泡沫性能,但随着表面活性剂烷基链长度的增加,其水溶性也逐渐下降,溶液中的活性组分随之减少,致使溶液的泡沫性能减弱。因此, Gemini-12 ($w = 1.5\%$) 的泡沫性能最好,起泡比可达 340%,而 Gemini-16 与 Gemini-18 的泡沫性能在溶液浓度达到一定值之后反而下降。

3 结 论

以简便易行的方法合成 4 种琥珀酸酯磺酸盐 Gemini 表面活性剂,并确定了其结构。4 种表面活性剂的表面张力、乳化性能和泡沫性能测试结果说明: Gemini-12 的泡沫性能最好,是良好的发泡剂,可在泡沫浮选、原油开采、泡沫污水处理等领域得到应用; Gemini-14 的表面张力最低,为 4 种表面活性剂中活性最好的,在工农业及日常生活中均可应用; Gemini-16 和 Gemini-18 乳化性能好,可作乳化剂用于农药配制、原油开采、纺织、食品和医药等。

参 考 文 献

[1] ZHAO Jianxi. Significance of Investigation of Gemini Surfactants and Its Development Trends[J]. *Fine Spec Chem*, 2008, **16**(2):9-14 (in Chinese).
赵剑曦. Gemini 表面活性剂的研究与发展方向[J]. 精细与专用化学品, 2008, **16**(2):9-14.

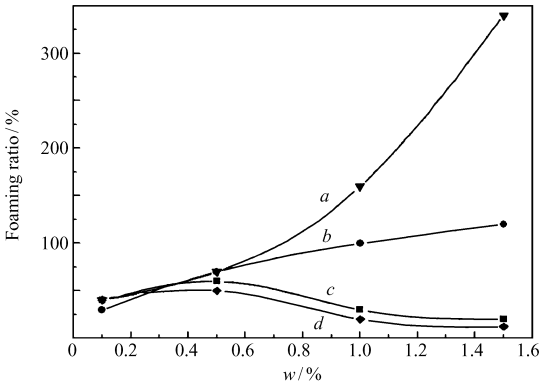


图 3 表面活性剂的泡沫性能
Fig. 3 Foaming abilities of Gemini-*n*
a. Gemini-12; b. Gemini-14; c. Gemini-16; d. Gemini-18

- [2] LI Chen, YANG Jiping, CHEN Gong. Synthesis of Novel Gemini Surfactant and Its Surface Activity[J]. *Appl Chem Ind*, 2007, **36**(5):425-427 (in Chinese).
李晨, 杨继萍, 陈功. 磺酸型 Gemini 表面活性剂的合成及表面活性[J]. *应用化工*, 2007, **36**(5):425-427.
- [3] JIANG Xiaoming, CHEN Xiaoge, XIE Tian. Synthesis and Flotation Property of Gemini Anionic Surfactants[J]. *Chinese J Appl Chem*, 2010, **27**(6):742-744 (in Chinese).
姜小明, 陈晓阁, 解田. 双子型阴离子表面活性剂的合成及浮选性能[J]. *应用化学*, 2010, **27**(6):742-744.
- [4] Raoul Zana. Dimeric(Gemini) Surfactants: Effect of the Spacer Group on the Association Behavior in Aqueous Solution [J]. *J Colloid Interface Sci*, 2002, **248**(2):203-220.
- [5] Fredic M Menger, Vasily A Migulin. Synthesis and Properties of Multiarmed Gemini[J]. *J Org Chem*, 1996, **64**(24):8914-8921.
- [6] WU Yue, YE Xingkai, YANG Xiangguang, *et al.* Heterogenization of Heteropolyacids A General Discussion on the Preparation of Supported Acid Catalysts[J]. *J Mol Catal*, 1996, **10**(4):299-319 (in Chinese).
吴越, 叶兴凯, 杨向光, 等. 杂多酸的固载化-关于制备负载型酸催化剂的一般原理[J]. *分子催化*, 1996, **10**(4):299-319.
- [7] SY/T 5370-1999 The Method for Measurement of Surface Tension & Interfacial Tension[S], 1999.
表面及界面张力测定法[S], 1999.
- [8] MAO Peikun. Industry Analysis of Synthetic Detergent [M]. Beijing: China Light Industry Press, 1988:385-471 (in Chinese).
毛培坤. 合成洗涤剂工业分析[M] 北京:中国轻工业出版社, 1988:385-471.
- [9] GB/T 7462-94 Surface Active Agents-Measurement of Foaming Power-Modified Ross-Miles Method[S], 1994.
表面活性剂发泡性的测定改进 Ross-Miles 法[S], 1994.

Synthesis and Surface Activities of Gemini Sodium Sulfosuccinate

JIA Jinying, YAN Jie, AN Yue*, CUI Dongmei, YANG Chenxi,
CHEN Xiaofeng, WANG Tuo, TONG Yan

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Liaoning Normal University, Dalian 116029)

Abstract Four different sodium sulfosuccinates were synthesized using 1-dodecanol, 1-tetradecanol, 1-hexadecanol, 1-octadecanol, maleic anhydride and ethylene glycol as starting materials. The structures of the target compounds were identified by IR and ^1H NMR. The results of surface tensions, foaming abilities and emulsifiability measuring show that every compound has lower critical micelle concentration (cmc), stronger emulsifying and better foaming ability. In addition, the structures and the performance relations of the four compounds were discussed.

Keywords sodium sulfosuccinate, Gemini surfactant, cmc, surfactivity