

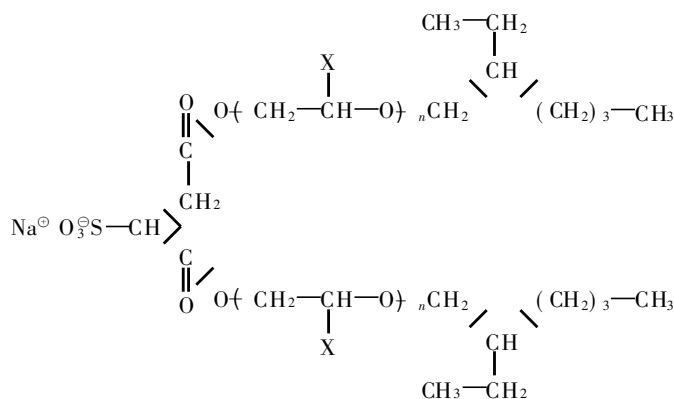
二-(2-乙基己基聚氧化烯烃) 琥珀酸双酯磺酸钠的表面活性及应用

姚传义 吴金川 何志敏*

(天津大学化学工程研究所 天津 300072)

关键词 二-(2-乙基己基聚氧化烯烃) 琥珀酸双酯磺酸钠, 表面活性, 反胶团酶反应, 橄榄油水解

二-(2-乙基己基) 琥珀酸双酯磺酸钠(AOT)是一种优良的渗透剂,在工业上获得了广泛应用. AOT 也是反胶团酶学研究中最常使用的一种表面活性剂. 其优点是在形成反胶团时不需要加入助表面活性剂,但 AOT 的极性头部与酶分子表面电荷之间的静电作用常造成酶在反胶团中迅速失活^[1]. 在非离子型表面活性剂形成的反胶团中,酶一般具有较好的活性和稳定性,但非离子型反胶团体系需加入助表面活性剂,给以后加工过程造成麻烦^[2]. 为了结合离子型和非离子型反胶团体系的优点,作者制备几种二-(2-乙基己基聚氧乙烯) 琥珀酸双酯磺酸钠(EO 型)和二-(2-乙基己基聚氧丙烯) 琥珀酸双酯磺酸钠(PO 型),其分子结构与 AOT 相似,但在极性头与疏水尾之间连有聚氧乙烯链或聚氧丙烯链非离子性基团,因而兼有阴离子与非离子表面活性剂的特性. 本文报道这几种新型复合表面活性剂的表面活性,考查其与异辛烷形成的反胶团中脂肪酶催化橄榄油水解的特性. 此类表面活性剂的结构示意如下[X= H (EO 型)或 CH₃(PO 型)]:



EO 型或 PO 型产品的制备方法为:将异辛醇及其质量分数为 0.5% 的 NaOH 加入不锈钢反应釜并升温至 160 后,连续通入环氧乙烷或环氧丙烷,在 0.5~0.6 MPa 压力下进行烷氧基化反应. 根据反应前后质量变化计算平均聚合数(n). 烷氧基化产物与顺丁烯二酸酐以摩尔比 2:1 混合后,加异辛醇质量 1% 的浓硫酸,在 130 真空条件下反应约 4 h 得双酯. 酯化产物与 NaHSO₃ 以 1:1.05 摩尔比混合,调 pH 至 6.8,加入反应物总质量 0.67 倍的水和少量乙醇(醇和水体积比为 1:5),在氮气保护下于 90~95 反应至磺化完全. 参照 Martin^[3]的方法对磺化产物进行纯化后得淡黄色腊状或油状产品.

表面张力的测定采用最大泡压法^[4]。润湿性能的测定依据国际标准 ISO-8022-1984 进行。所用帆布为 10 支纱 4×2+2 白帆布(天津帆布厂),待测样品的浓度均为 0.5 g/L。泡沫性能的测定依据国际标准 ISO-696-1975 进行,样品浓度均为 1.0 g/L。乳化性能的测定参照文献^[5]进行。所有表面活性的测定均用去离子水,25℃下进行。反胶团溶液的制备及脂肪酶活性测定同文献^[6],脂肪酸含量的分析用标准碱溶液滴定。

结果与讨论

测定各表面活性剂不同浓度(*c*)时水溶液的表面张力(σ),作 $\sigma \sim \log c$ 图,可求得临界胶束浓度^[4](*cmc*)。由图 1 可知,EO 型和 PO 型产品的 *cmc* 都低于 AOT,EO 型的 *cmc* 低于对应的 PO 型。随 *n* 的增加,二者的 *cmc* 均趋于减小,这种变化规律与醇醚硫酸盐类似^[7],但不同于聚醚型非离子表面活性剂,后者在氧化烯烃聚合数 *n* 不太大时,其 *cmc* 随 *n* 的增加而增大^[8]。

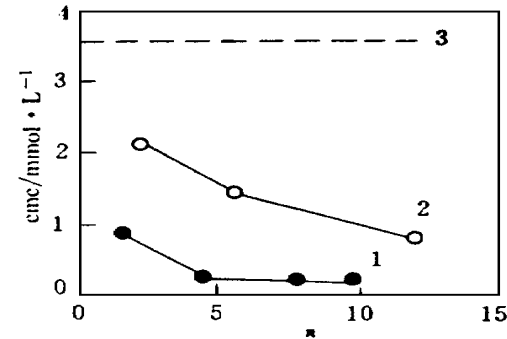


图 1 *n* 对 *cmc* 的影响
1. PO 型; 2. EO 型; 3. AOT

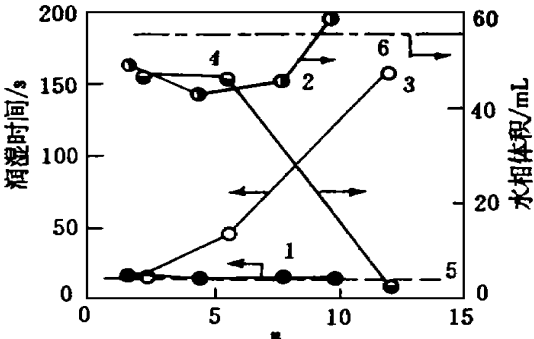


图 2 *n* 对润湿力和乳化力的影响
1, 2. PO 型; 3, 4. EO 型; 5. AOT (润湿力); 6. AOT (乳化力)

由图 2 可知,PO 型产品的润湿时间与 AOT 相近,且其润湿力随 *n* 变化不显著。EO 型的润湿时间大于 AOT,并随 *n* 的增加而增大。因此,试图通过在 AOT 分子中引入聚氧乙醚链或聚氧丙烯链来改善其润湿力是不可行的。

根据乳液静置 1 h 后分出的水相体积可知乳化能力。实验中采用苯-水体系。由图 2 可见,EO 型产品对应的水相体积均小于 AOT,因而其乳化力皆优于 AOT,且乳化力随 *n* 增大而增强。PO 型有一最大乳化力出现,此时对应的 *n* 约为 5 左右。当 *n* 较小时,PO 型的乳化力也优于 AOT。因此,通过在分子中引入聚氧乙醚链或聚氧丙烯链可显著改善 AOT 对苯-水体系的乳化力。

表 1 中以 0.5 min 泡沫体积表示起泡力,以 0.5~5 min 间泡沫体积的变化来表示泡沫稳定性。由表可知,随 *n* 增加,EO 型和 PO 型的起泡力趋于增强。当 *n* 较小时,EO 型和 PO 型的起泡力较差。当 *n* 较大时,PO 型的泡沫稳定性优于 AOT,而 EO 型的泡沫稳定性变化不显著。因此,有可能通过引入聚氧乙醚链或聚氧丙烯链来改善 AOT 的泡沫性能。

表 1 泡沫体积/mL

表面活性剂	AOT	EO 型				PO 型		
		<i>n</i> = 2.3	<i>n</i> = 5.6	<i>n</i> = 12	<i>n</i> = 1.7	<i>n</i> = 4.5	<i>n</i> = 7.7	<i>n</i> = 9.8
0.5 min 泡沫体积	230	20	35	140	15	65	70	275
5 min 泡沫体积	65	15	20	40	10	10	30	160

以橄榄油水解为模型反应,考察脂肪酶在 AOT、EO 型、PO 型/异辛烷反胶团体系中的活

性. 实验发现, 该酶在 EO($n=2.3$)/异辛烷反胶团体系中的活性显著高于 AOT/异辛烷反胶团体系, 利用 Lineweaver-Burk 图解^[9] (初速率 v 的倒数对橄榄油浓度 $[S]$ 的倒数作图, 图 3), 得到最适条件下 ($\text{pH}=7.0$, 反应温度 30°C) 脂肪酶在 AOT/异辛烷及 EO($n=2.3$)/异辛烷反胶团体系中的表观酶转换数 k_{cat} 分别为 10.5 、 $21.2 \mu\text{mol}/\text{min} \cdot \text{mg}$, 表观米氏常数 K_m 分别为 0.31 、 0.29 mol/L , 因为 k_{cat} 表示酶的催化效率, K_m 近似表示酶与底物的亲和力^[9], 所以, 与 AOT 形成的反胶团相比, EO($n=2.3$)形成的反胶团提高了脂肪酶的催化效率, 但对酶与底物的亲和力无显著影响. 因此, 通过在 AOT 分子中引入适宜聚合数的聚氧乙烯链对其进行改性, 改性后的产品用于反胶团酶反应, 可显著提高酶的活性.

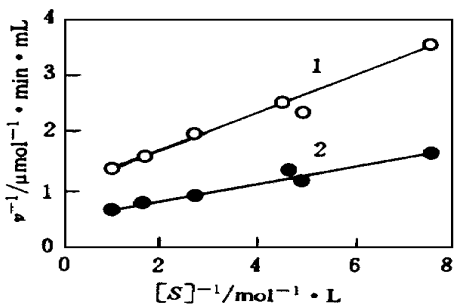


图 3 橄榄油水解反应的 Lineweaver-Burk 图
1. AOT; 2. EO($n=2.3$)

参 考 文 献

- 1 Stamatis H, Xenakis A, Dimitriadis E *et al.* *Biotechnol Bioeng*, 1995, **45**: 33
- 2 Ayala G A, Kamat S, Beckman E J *et al.* *Biotechnol Bioeng*, 1992, **39**: 806
- 3 Martin C A, Magid L J. *J Phys Chem*, 1981, **85**: 3938
- 4 北京大学化学系物理化学教研室编. 物理化学实验, 第三版. 北京: 北京大学出版社, 1995: 181
- 5 毛培坤编. 合成洗涤剂工业分析. 北京: 轻工业出版社, 1988: 471
- 6 Tsai S W, Chiang C L. *Biotechnol Bioeng*, 1991, **38**: 206
- 7 王戟, 张余善, 王多闻等译. 阴离子表面活性剂. 北京: 轻工业出版社, 1983: 164
- 8 苏聚汉, 张万福, 翁星华等译. 非离子表面活性剂的制造、性能和分析. 北京: 轻工业出版社, 1990: 206
- 9 郭勇主编. 酶工程. 北京: 中国轻工业出版社, 1994: 189

Surface Activities and Application of Sodium Bis(2-ethylhexylpolyoxyalkylene) Sulfosuccinates

Yao Chuanyi, Wu Jinchuan, He Zhimin *

(Chemical Engineering Research Centre, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Sodium bis(2-ethylhexyl polyoxyalkylene) sulfosuccinates of different polymerization numbers were synthesized. The activities of lipase in the reversed micelles formed by synthetic surfactants and normal AOT in isooctane have been compared in the process of catalytic hydrolysis of olive oil. The results showed the activity of lipase in sodium bis(2-ethylhexyl polyoxyethylene) sulfosuccinate($n=2.3$)/isooctane reversed micelles was 2-fold higher than that in the normal AOT/isooctane reversed micelles.

Keywords sodium bis(2-ethylhexyl polyoxyalkylene) sulfosuccinate, surface activity, reversed micellar enzymatic reaction, olive oil hydrolysis