

双子星座表面活性剂合成 与动态表面张力研究

王楷燕¹, 夏舒爽², 潘建君³, 闵洁²

(1.苏州中纺联检验技术服务有限公司, 江苏 苏州 215222;

2.东华大学 化学化工与生物工程学院, 上海 201600;

3.湖州出入境检验检疫局, 浙江 湖州 313000)

摘要:以异构十三醇聚氧乙烯醚、顺酐、丁二醇和亚硫酸氢钠为原料合成4种阴-非离子双子星座表面活性剂,并探究其水溶液的动态表面张力随温度的变化特性。结果表明,异十三醇聚氧乙烯醚双子星座表面活性剂因其具有异构的烷基、聚醚链段和双子星座的结构,能显著降低水溶液的表面张力,使其具有在高、低温中可变的HLB值特性,具有更高的高温表面活性;随着温度的升高,G1300、G1303、G1305、G1310的表面张力都有较大程度降低;表面活性剂使用的最佳温度,可以通过调节聚醚链节数加以调节。

关键词:双子星座;表面活性剂;合成;动态表面张力

中图分类号:TS 193.2

文献标志码:B

文章编号:1000-4033(2018)03-0033-03

Synthesis and Dynamic Surface Tension Study of Gemini Surfactant

Wang Kaiyan¹, Xia Shushuang², Pan Jianjun³, Min Jie²

(1.Suzhou CNTAC Testing Service Co., Ltd., Suzhou, Jiangsu 215222, China;

2.College of Chemical and Biological Engineering, Donghua University, Shanghai 201600, China;

3.Huzhou Entry-exit Inspection and Quarantine, Huzhou, Zhejiang 313000, China)

Abstract:Four different kinds of anionic-nonionic surfactants of Gemini surfactants are synthesized with isotridecanol polyoxyethylene ether, maleic anhydride, butanediol and sodium hydrogen sulfite as raw materials, dynamic surface tension of these aqueous solutions are investigated. The results show that the iso-tridecanol polyoxyethylene ether gemini surfactant can significantly reduce the surface tension of aqueous solution due to its isomeric structure of alkyl, polyether segment and Gemini, so it has variable HLB value characteristics in high and low temperature. It has higher temperature surface activity; with the increase of temperature, G1300, G1303, G1305, G1310 have a greater degree of surface tension; the optimum temperature of surfactant can be adjusted by the number of polyether chains.

Key words: Gemini; Surfactant; Synthesis; Dynamic Surface Tension

随着温度的升高,大多数表面活性剂的溶解度存在着明显的转折点,离子型表面活性剂和非离子型表面活性剂的转折点有着不同

的意义,离子型表面活性剂的转折点是Krafft点;非离子表面活性剂的转折点叫做浊点^[1]。当温度持续升高到某一定值时,阴离子型表面活

性剂的溶解度随温度升高到某点温度时溶解度迅速增大,这一突变温度点为Krafft点;非离子表面活性剂在温度升高到某特定温度点

获奖情况:“第30届(2017年)全国针织染整学术研讨会”优秀论文。

作者简介:王楷燕(1984—),女,副总经理,技术负责人,硕士。主要从事纺织品检测的工作。

时, 其水溶液由透明变为浑浊, 降低温度后溶液又变为透明, 该温度点称为非离子表面活性剂的浊点。

在温度变化过程中,表面活性剂的结构决定其水溶液的性质,直接影响表面活性剂降低界面张力的能力,以及各项应用性能^[2]。本文设计并合成 4 种新型双子星座结构的表面活性剂,研究双子星座结构表面活性剂中的聚氧乙烯醚链段对不同温度条件下水溶液动态表面张力的影响。

1 试验

1.1 材料和仪器

织物:白色涤纶针织布(上海嘉麟杰纺织品股份有限公司)。

试剂: 异构十三醇聚氧乙烯醚 1300、异构十三醇聚氧乙烯醚 1303、异构十三醇聚氧乙烯醚 1305、异构十三醇聚氧乙烯醚 1310 [灏邻新材料科技(上海)有限公司, 工业级], 顺丁烯二酸酐、35% 亚硫酸氢钠、1,4 丁二醇、氢氧化钠 (均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司)、浓硫酸。

仪器: PL602-S 型电子天平

(上海梅特勒-托利多仪器有限公司), RW20.N 型电动搅拌器(Ika Works 公司), 82-5 型恒温磁力搅拌器(上海司乐仪器有限公司), 气泡压力式动态表面张力仪。

1.2 双子座表面活性剂的合成

称取一定质量的异构十三醇聚氧乙烯醚,加入三口烧瓶中,在 120 ℃油浴、真空 2 h 脱除小分子物,降温至 70~90 ℃时,分批加入顺酐(异构十三醇聚氧乙烯醚与顺酐摩尔比为 1.00:1.05),共反应 3 h。三口烧瓶装上冷凝管后,加入乙二醇(与异构十三醇聚氧乙烯醚摩尔比为 1.00:2.10)和催化剂浓硫酸(用量为总体系的 0.5%~1.0%),升温至 150 ℃。反应 6 h 后,降温至 90 ℃,撤去冷凝管,继续滴加亚硫酸氢钠溶液 2 h,反应 2~3 h,至产物可以完全溶于水后降至室温,用 40.0%的氢氧化钠调节 pH 值至 6~7。最后得到 4 种含不同聚氧乙烯醚链段数目的异十三醇聚氧乙烯醚的阴-非双子星座表面活性剂,反应方程式如图 1 所示,结构示意图如图 2 所示。

1.3 双子座表面活性剂在不同温度下表面张力

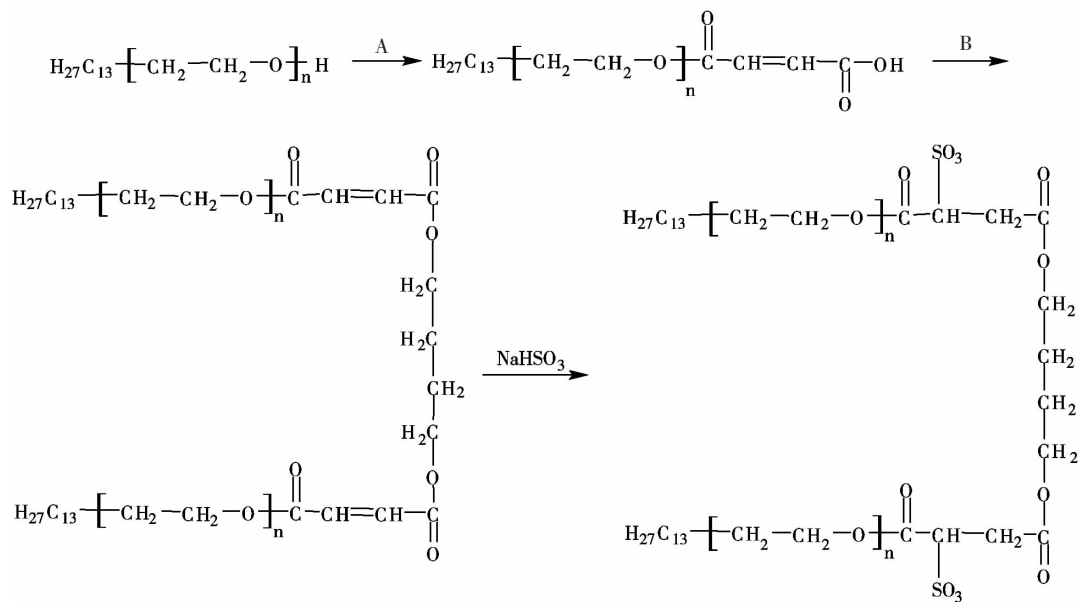
将合成的双子座表面活性剂配制成 0.2% 的溶液，探讨不同温度条件下的动态表面张力变化。

2 结果与讨论

将合成的 4 种双子座表面活性剂配成 0.2% 的水溶液, 分别在 30、60、90 °C 条件下, 测定其在 0~50 000 ms 时水溶液的动态表面张力, 探讨合成双子座表面活性剂结构和性能的相互关系, 如图 3、表 1 所示。

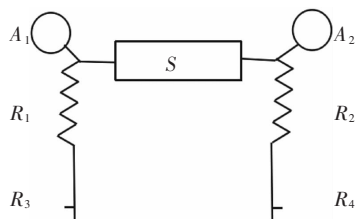
由图 3 可知,对于合成的 4 种双子星座表面活性剂,在试验的 0~50 000 ms 老化时间范围内,高温条件下的水溶液表面张力总是低于低温条件下的表面张力,因此,相对于阴离子表面活性剂在高温条件下水溶性增大,易于从水溶液表面溶于水,从而减少表面活性,该双子星座表面活性剂在试验的温度范围内,在高温条件下具有更高的表面吸附特性,从而在高温条件下具有更好的表面活性。

由表 1 可知,老化年龄为 5 000



注: A 为 ; B 为 $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$; $n=0, 3, 5, 10$, 合成得到的产物分别命名为 G1300、G1303、G1305、G1310。

图 1 反应方程式



注: R_1 、 R_2 为非离子链段; R_3 、 R_4 为疏水基; A_1 、 A_2 为亲水基, S 为连接基。

图2 新型双子座表面活性剂结构示意图

ms, 30℃条件下, 随着双子座表面活性剂分子中聚氧乙烯醚链段增加, 水溶液表面张力先降低, 但在G1310处出现增大现象。分析原因可能是双子座表面活性剂结构中聚氧乙烯醚链节在低温条件下可以很好地增加表面活性剂分子在水溶液中溶解度, 减少在溶液界面的吸附, 因此, 30℃时 G1310 表面张力最大; G1303、G1305 水溶液表面张力相较 G1300 出现降低现象, 因微量未完全反应得 G1303、G1305 其本身不溶于水, 在水溶液表面吸附, 使表面张力下降。

从表1可知, 90℃时 G1300、G1303、G1305、G1310 的 50 000 ms 老化时间的表面张力, 随聚氧乙烯醚链节数的增大逐渐降低, 且表面张力下降幅度明显增大, 由于合成双子座表面活性剂分子中聚氧乙烯醚链节在高温条件下, 其亲水性降低, 聚醚链节由亲水性变成疏水性, 双子座表面活性剂分子中聚氧乙烯醚链节数越大, 高温条件下分子的疏水结构也越大, 使水溶液温度增高过程中双子座表面活性剂分子中的疏水性结构的占比增大, 表面活性剂分子更容易形成胶束或被吸附到溶液表面, 产生更低的表面张力现象。因此, 相对于单纯的阴离子表面活性剂, 试验合成的含有聚氧乙烯醚结构的双子星座表面活性剂, 在低温向高温变化的过程中其 HLB 值会产生由

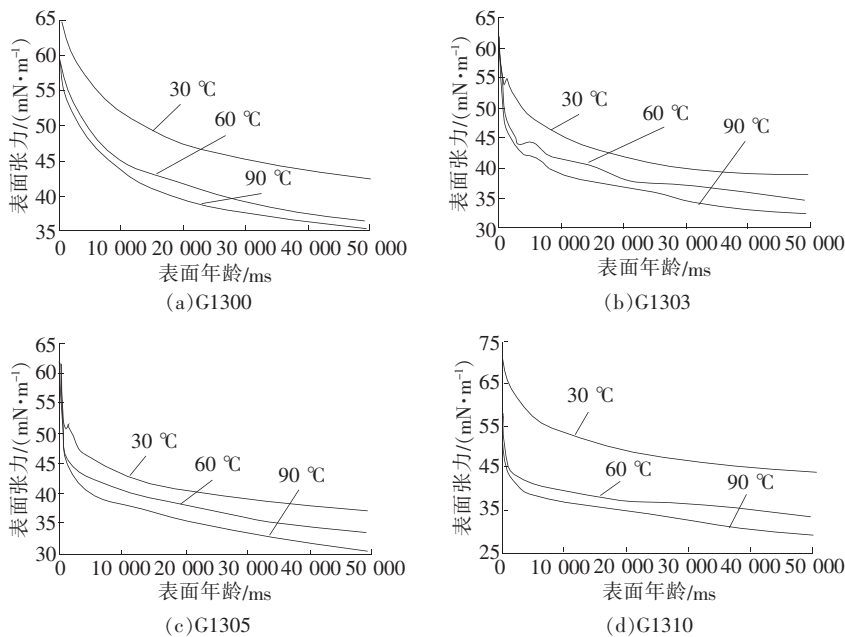


图3 0.2%双子座表面活性剂水溶液的动态表面张力

表1 0.2%双子座表面活性剂水溶液表面年龄 50 000 ms 时表面张力

表面活性剂	表面张力 $\gamma/(\text{mN}\cdot\text{m}^{-1})$			
	30℃	60℃	90℃	$\gamma_{(90^\circ\text{C})}-\gamma_{(30^\circ\text{C})}$
G1300	42.45	36.58	35.25	7.20
G1303	38.72	34.46	32.40	6.32
G1305	36.83	33.35	29.86	6.97
G1310	44.07	33.59	29.04	15.03

高向低变化的趋势, 可以增加表面活性剂的表面活性, 降低水溶液表面张力, 提高双子座表面活性剂的乳化、分散、增溶性能。

另外, 随着双子座表面活性剂分子中聚氧乙烯醚链节数的增大 $\gamma_{(90^\circ\text{C})}-\gamma_{(30^\circ\text{C})}$ 值也增大, 由此可见在高温、低温的变化过程中, 双子座表面活性剂分子中聚氧乙烯醚链节数显著影响双子座表面活性剂分子的表面活性, 因此, 在合成双子座表面活性剂分子以适应不同应用环境或不同温度应用需要时, 可以通过调节原料结构中聚氧乙烯醚结构的链节数, 以获得不同表面活性的表面活性剂。

3 结束语

异十三醇聚氧乙烯醚双子座表面活性剂因其具有异构的烷

基、聚醚链段和双子座的结构, 能显著降低液面表面张力, 使其具有在高、低温中可变的 HLB 值特性。因此, 具有更高的高温表面活性特点; 在一定温度范围内, 随着温度升高, G1300、G1303、G1305、G1310 表面张力大幅降低; 表面活性剂最佳使用温度可通过调节聚醚链节数加以调节, 以合成适合高效表面活性剂。

参考文献

- [1] 苗宗成, 王义伟, 王登武, 等. Gemini 型可降解阳离子表面活性剂制备与应用[J]. 针织工业, 2014(1): 40-42.
- [2] 范雅珣, 韩玉淳, 王毅琳. Gemini 表面活性剂分子结构对其水溶液中聚集行为的影响[J]. 物理化学学报, 2016, 32(1): 214-226.

收稿日期 2017 年 10 月 2 日