

腰果基表面活性剂的合成及其表面性质

王 俊^{a*} 刘长环^a 韩 军^b 宁萌萌^a 李翠勤^a

(^a大庆石油学院化学化工学院 大庆 163318; ^b辽河油田分公司锦州工程技术处 锦州)

摘 要 以腰果酚为起始原料,合成了中间体腰果酚聚氧乙烯醚(CPE),进而在NaOH的催化作用下,由CPE和氯乙酸合成了系列腰果酚聚氧乙烯醚羧酸盐(CPEC)。采用红外光谱和元素分析技术对产物的结构进行了表征,用表面张力法研究了CPEC的表面性能。结果表明,该表面活性剂水溶液的临界胶束浓度(CMC)为9.30、8.50、8.10和7.71 mmol/L,相应的临界表面张力为28.38、28.60、30.40和30.00 mN/m。根据Gibbs公式得出表面活性剂在溶液表面的最大吸附量为0.7087、0.7350、0.7195和0.7346 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$,表面活性剂的最小分子截面积为2.3439、2.2600、2.3087和2.2613 nm^2 。

关键词 腰果酚,腰果酚聚氧乙烯醚羧酸盐,表面性能

中图分类号:O647.1

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2010)07-0866-03

DOI:10.3724/SP.J.1095.2010.90661

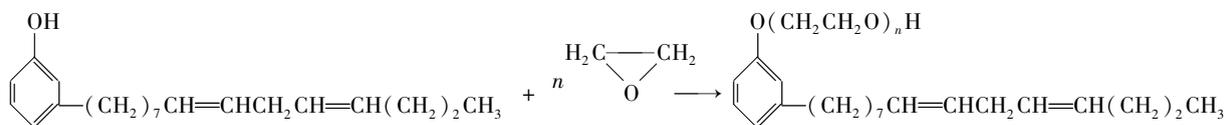
阴离子表面活性剂在高矿化度地层水中易产生沉淀而失去表面活性,非离子表面活性剂在温度超过其浊点时很难溶解。而1个分子上同时具有阴离子和非离子的非离子-阴离子表面活性剂可克服单一的阴离子或非离子表面活性剂的不足,适用于高矿化度、高温的油藏条件^[1,2]。如烷基酚聚氧乙烯醚羧酸盐就是其中之一^[3,4],它通常由相应的非离子表面活性剂经羧甲基化得到^[5,6]。目前,研究的烷基酚聚氧乙烯醚羧酸盐的起始剂烷基酚均采用人工合成的化合物。本文采用的起始原料腰果酚是一种丰富、廉价的可再生资源。并且腰果基表面活性剂的生物降解性^[7]优于通常方法制备的非离子-阴离子表面活性剂^[8,9]。迄今为止,在国内外尚未见类似工作报告。

腰果酚和环氧乙烷为工业品;KOH、NaOH、冰醋酸、氯乙酸、乙醇、石油醚和盐酸均为分析纯试剂。

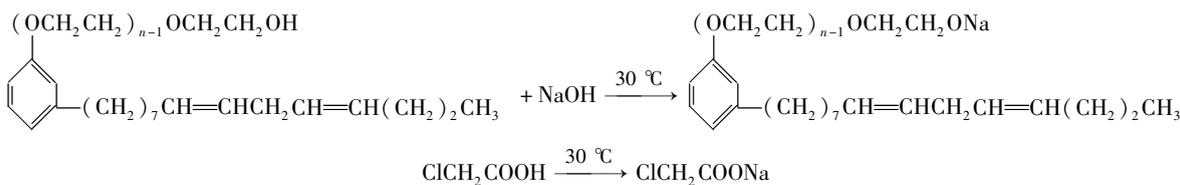
SHB-3型循环水多用真空泵;2XZ-2型旋片式真空油泵;GSH-2型高压釜;JC2002CI型旋转滴界面张力仪;Bruker Vector 22型傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪(德国杜美分析仪器上海有限公司);CHN-O Rapid型元素分析仪(德国 Heraeus 公司)。

合成路线如Scheme 1所示。

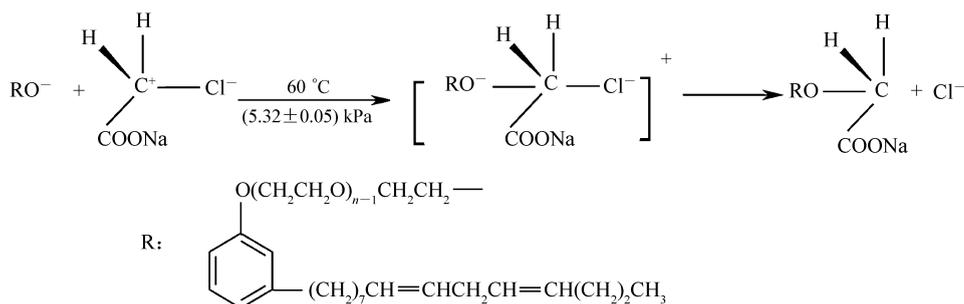
第1步:开环聚合反应



第2步:碱化反应



第3步:亲核取代反应



Scheme 1 Synthetic route of CPEC

腰果酚聚氧乙烯醚(CPE)的合成:将 150 g 腰果酚和催化剂 KOH (在反应物中的质量分数为 5%) 投入高压反应釜,升温达 (100 ± 5) °C 时,用真空泵将其抽至表压 -0.08 MPa,用 N_2 气吹扫管路及反应釜 2 次,搅拌下升温至 (120 ± 5) °C 时,开始缓慢加入 176、220、264 和 308 g 环氧乙烷,控制反应温度为 (130 ± 5) °C,表压 (0.25 ± 0.05) MPa 时对应的温度为进料温度,分别得到 EO 比数为 8、10、12 和 14 的腰果酚聚氧乙烯醚,用冰醋酸中和催化剂 KOH。

腰果酚聚氧乙烯醚羧酸钠(CPEC)的合成:按 $n(\text{CPE}):n(\text{NaOH}):n(\text{氯乙酸}) = 1:2:4$ 将 CPE 和 NaOH 粉末放入烧瓶中,搅拌下,压力控制在 5.32 kPa 左右,30 °C 时碱化反应 1 h,然后用恒压滴液漏斗在 60 °C 缓慢滴加 80% 的氯乙酸水溶液,在 30 ~ 60 min 内滴加完毕,继续反应 4 h,得到粗产品,将粗产品溶解在 $V(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}):V(\text{H}_2\text{O}) = 1:1$ 的混合溶剂中,用 0.1 mol/L 的盐酸溶液调体系的 pH 值至 7 ~ 7.5,用石油醚萃取除去油相,将醇水相蒸干得块状物,粉碎,冷冻干燥除净水份;再用热的无水乙醇溶解,热过滤除去无机盐,蒸出乙醇得黄色粘稠膏状物,即为产物,收率均大于 80%。

将 4 个产物分别配制浓度为 0.1、0.5、1、3、4、5、7、10、15、20、30、40、50 mmol/L 的系列水溶液,25 °C 下测定其表面张力。然后以表面张力为纵坐标、浓度为横坐标作图,将曲线转折点两侧的直线部分外延,相交点的浓度即为表面活性剂的 CMC,与之对应的表面张力为 γ_{CMC} 。

结果与讨论

以 EO 单元数为 8 的 CPE 和 CPEC 为例,CPE 的结构表征结果如下:IR(KBr), σ/cm^{-1} : 3000 ~ 3010 (Ph—H), 1680 ~ 1620 (—CH=CH—), 1340 ~ 1380 (CH_3), 1210 ~ 1275 (—O—), 1110 ~ 1225 (— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ —), 750 ~ 810 (Ph—H), 725 ~ 780 (CH_2); 元素分析实测值(计算值)/%: C 67.25 (68.10), H 10.18 (9.82), O 23.23 (22.08)。

相应的 CPEC 的结构表征结果如下:IR(KBr), σ/cm^{-1} : 3000 ~ 3010 (Ph—H), 1715 ~ 1760 (C=O), 1680 ~ 1620 (—CH=CH—), 1340 ~ 1380 (CH_3), 1210 ~ 1275 (—O—), 1110 ~ 1225 (— $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ —), 750 ~ 810 (Ph—H), 725 ~ 780 (CH_2); 元素分析实测值(计算值)/%: C 64.36 (63.93), H 9.33 (8.88), O 24.39 (24.04)。

CPE 的红外光谱中有芳醚和乙氧基的特征吸收峰出现,即表明有聚醚生成;与 CPE 的红外光谱相比较,CPEC 的红外光谱中有羰基的特征吸收峰出现,说明 CPE 成功羧甲基化,以上结果基本符合目标化合物的结构特征。CPE 和 CPEC 的元素分析的实测值和理论值基本吻合。

由 4 种产物的表面张力随浓度的变化曲线得到的 CMC 和 γ_{CMC} 列于表 1。

表 1 CPEC 的 4 个性能参数
Table 1 Four parameters of CPEC

Number of EO units in CPEC	CMC/(mmol·L ⁻¹)	$\gamma_{\text{CMC}}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\Gamma_{\text{CMC}}/(\mu\text{mol} \cdot \text{m}^{-2})$	$A_{\text{CMC}}/\text{nm}^2$
8	9.30	28.38	0.7087	2.3439
10	8.50	28.60	0.7350	2.2600
12	8.10	30.40	0.7195	2.3087
14	7.71	30.00	0.7346	2.2613

由 Gibbs 公式可计算出表面活性剂在溶液表面的最大吸附量 Γ_{CMC} 及最小分子截面积 A_{CMC} :

$$\Gamma_{\text{CMC}} = \frac{-c}{nRT} \left(\frac{dy}{dc} \right), \quad A_{\text{CMC}} = \frac{1}{N_A \Gamma_{\text{CMC}}}$$

式中, n 为 2, T 为 298 K, R 为 8.315 J/(mol·K), N_A 为阿佛加德罗常数。

由表 1 可见, 随着氧乙烯聚合度的增加, CPEC 的临界胶束浓度逐渐减小。祝荣先等^[10] 和 Binana-Limbele 等^[11] 也得到了类似结果, 认为随着表面活性剂中引入的 EO 链的增长, 胶团的半径和表面积增大, 降低了胶团的表面电荷密度, 离子端基电荷排斥作用减少, 从而更有利于形成胶团, 导致 CMC 降低。但 Γ_{CMC} 和 A_{CMC} 并没有随着 EO 单元数的增加而明显变化, 说明分子内亲水基团之间的相互缠绕增加了亲水作用力^[12]。

参 考 文 献

- 1 Borchardt J K. *SPE* 37279[J], 1997:665
- 2 Miller D J, Halasz S P, Schmidt M, Holst A, Pusch G. *J Petroleum Sci Eng*[J], 1991, 6:63
- 3 MA Tao(马涛), WANG Jun-Tao(王峻涛), MOU Qing-Lin(缪庆林). *Daily Chem Sci*(日用化学品科学)[J], 2006, 29(12):25
- 4 WANG Ye-Fei(王业飞), LI Ji-Yong(李继勇), ZHAO Fu-Lin(赵福麟). *Daily Chem Sci*(日用化学品科学)[J], 2000, 23(增1):131
- 5 WANG Jun(王君), CHEN Da-Jun(陈大钧), WU Wen-Gang(吴文刚), XIONG Ying(熊颖), LIU Chao(刘超). *Adv Fine Petrochem*(精细石油化工进展)[J], 2008, 9(1):49
- 6 LI Yi-Kun(李宜坤), ZHAO Fu-Lin(赵福麟), WANG Ye-Fei(王业飞). *Acta Petrol Sin*(石油学报)[J], 2003, 19(2):34
- 7 Tyman J H P, Bruce I E. *J Surfact Deterg*[J], 2004, 7(2):169
- 8 Uguz C, Iscan M, Ergüven A, Isgor B, Togan I. *Environ Res*[J], 2003, 92:262
- 9 Loyo-Rosales J E, Schmitz-Afonso I, Rice C P. *Anal Chem*[J], 2003, 75(18):4811
- 10 ZHU Rong-Xian(祝荣先), JIN Zhi-Qiang(靳志强), ZHANG Lu(张路), ZHAO Sui(赵濞), YU Jia-Yong(俞稼镛). *Photogr Sci Photochem*(感光科学与光化学)[J], 2006, 24(2):116
- 11 Binana-Limbele W, Zana R, Platone E. *Colloid Interf Sci*[J], 1988, 124(2):650
- 12 Li Z X, Dong C C, Thomas R K. *Langmuir*[J], 1999, 15:4392

Synthesis and Surface Property of Cashew-based Surfactants

WANG Jun^{a*}, LIU Chang-Huan^a, HAN Jun^b, NING Meng-Meng^a, LI Cui-Qin^a

(^aCollege of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318;

^bJinzhou Engineering Technology Department of Liaohe Oilfield Company, Jinzhou)

Abstract Cashew phenol polyoxyethylene ethers (CPE) were synthesized from cashew phenol as raw materials. In the presence of sodium hydroxide as a catalyst, a series of cashew phenol polyoxyethylene ether carboxylates (CPEC) were synthesized with CPE and chloroacetic acid. The products were structurally confirmed by FT-IR and elemental analysis. Surface properties were determined by a surface tension method. The experimental results showed that when critical micelle concentrations (CMC) of the surfactants were 9.30, 8.50, 8.10 and 7.71 mmol/L, the corresponding surface tensions at CMC were 28.38, 28.60, 30.40 and 30.00 mN/m, respectively. By means of Gibbs formula, the maximum adsorption amounts of the surfactants were 0.7087, 0.7350, 0.7195 and 0.7346 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, and the minimal molecular projective areas of them were 2.3439, 2.2600, 2.3087 and 2.2613 nm^2 , respectively, on solution surface.

Keywords cashew phenol, cashew phenol polyoxyethylene ether carboxylate, surface property