

表面活性剂

壬基环己醇聚氧乙烯醚硫酸钠的合成及性能

刘建益¹, 钱飞², 方银军³, 张永金¹, 胡学一⁴, 夏咏梅^{1*}

(1. 江南大学 食品科学与技术国家重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 泰兴市凌飞化学科技股份有限公司, 江苏 泰州 225400; 3. 赞宇科技集团股份有限公司, 浙江 杭州 310030; 4. 江南大学 化学与材料工程学院 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122)

摘要: 壬基酚聚氧乙烯醚硫酸钠具有水生毒性而亟需开发其替代物。壬基环己醇聚氧乙烯醚由于安全性较高, 且理化性能与壬基酚聚氧乙烯醚接近, 是壬基酚聚氧乙烯醚潜在的替代物。以壬基环己醇聚氧乙烯醚为原料、氯磺酸为硫酸酯化试剂, 合成了壬基环己醇聚氧乙烯醚硫酸钠, 其中壬基环己醇聚氧乙烯醚(5)硫酸钠和壬基环己醇聚氧乙烯醚(9)硫酸钠(5和9分别为其环氧乙烷加成数)的酯化率分别可达90.91%和91.06%。结果表明, 壬基环己醇聚氧乙烯醚(5)硫酸钠水溶液与脂肪醇聚氧乙烯醚(3)硫酸钠(AES)具有相近的表面活性。合成产物壬基环己醇聚氧乙烯醚硫酸钠具有和壬基环己醇聚氧乙烯醚相当的润湿及泡沫性能, 比AES具有更好的润湿、泡沫及乳化性能。

关键词: 壬基环己醇聚氧乙烯醚硫酸钠; 脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸钠; 聚氧乙烯醚; 表面活性剂; 表面活性
中图分类号: TQ423.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214(2024)01-0121-06

Synthesis and properties of sodium nonylcyclohexanol ethoxylates sulfate

LIU Jianyi¹, QIAN Fei², FANG Yinjun³, ZHANG Yongjin¹, HU Xueyi⁴, XIA Yongmei^{1*}

(1. State Key Laboratory of Food Science and Technology, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Taixing Lingfei Chemical Technology Co., Ltd., Taizhou 225400, Jiangsu, China; 3. Zanyu Technology Group Co., Ltd., Hangzhou 310030, Zhejiang, China; 4. Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China)

Abstract: Substitute for sodium nonylphenol ethoxylate sulfate is in urgent need due to its aquatic toxicity. Nonyl cyclohexanol ethoxylates, with a higher safety profile and similar physicochemical properties to nonylphenol ethoxylates, have been considered as potential alternatives. Herein, sodium nonylcyclohexanol ethoxylates sulfate were synthesized using nonylcyclohexanol ethoxylates as raw materials and chlorosulfonic acid as sulfation reagent, in which the esterification rates toward sodium nonylcyclohexanol ethoxylate (5) sulfate and sodium nonyl cyclohexanol ethoxylate (9) sulfate (5 and 9 represent the number of ethylene oxide addition) could reach 90.91% and 91.06%, respectively. The results indicated that the aqueous solution of sodium nonylcyclohexanol ethoxylate (5) sulfate exhibited similar interfacial activity as that of sodium alkyl ethoxylate (3) sulfate (AES). Sodium nonylcyclohexanol ethoxylates sulfate presented comparable wetting and foaming properties as nonylcyclohexanol ethoxylates, and better wetting, foaming as well as emulsifying performance than AES.

Key words: sodium nonylcyclohexanol ethoxylates sulfate; sodium alkyl ethoxylate sulfate; polyoxyethylene ether; surfactants; surface/interface activity

作为壬基酚聚氧乙烯醚(NPEO_n)的典型衍生物之一^[1], 壬基酚聚氧乙烯醚硫酸钠同时具备阴离子和非离子表面活性剂的特性, 因其良好的乳化、

润湿、泡沫及抗硬水等性能, 广泛用于洗涤^[2]、农业^[3]及三次采油^[4-5]等领域。然而, 随着壬基酚聚氧乙烯醚相继被众多国家及地区禁止生产和使用^[6],

收稿日期: 2023-03-24; 定用日期: 2023-06-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230225

基金项目: 赞宇科研基金项目(2023-03); 北京工商大学轻工技术与工程“双一流”学科建设培育项目开放课题基金项目

作者简介: 刘建益(1993—), 男, 博士生, E-mail: leojoyi@163.com。联系人: 夏咏梅(1965—), 女, 教授, E-mail: ymxia@jiangnan.edu.cn。

以及“绿色化工”理念的不断深化,壬基酚聚氧乙烯醚硫酸盐逐渐淡出化工领域^[7]。烷基聚氧乙烯醚硫酸钠的合成和应用出现大量报道。例如:李高占等^[8]以油醇聚氧乙烯醚为原料,SO₃为磺化剂,通过SO₃膜式磺化合成了油醇聚氧乙烯醚磺酸钠/硫酸钠,其溶液具有优异的表面活性及耐盐性能,与正癸烷(水溶液含质量浓度 240 g/L 的氯化钠)间的界面张力达 1×10⁻² mN/m。LI 等^[9]用 SO₃膜磺化法制备了不同环氧乙烷(EO)数的异三烷基聚氧乙烯醚硫酸钠(iC₁₃EO_nS, n=5、7、9),结果表明,可通过改变 EO 数来调节产品的性能。

作为壬基酚聚氧乙烯醚的相似物,壬基环己醇聚氧乙烯醚(NCEO_n)的报道较少。RAYBURN 等^[10]首次合成了 NCEO_n,考察了不同合成路径及催化条件下产品的收率及组成。然而,产物中含有 26%未反应完全的原料壬基环己醇,严重影响了产品的性能。井上佳尚等^[11]探讨了 NCEO_n在洗涤、农业化学药品及染色助剂等领域应用的潜力。本课题组前期对比了 NCEO_n与常见非离子表面活性剂(如脂肪醇聚氧乙烯醚、壬基酚聚氧乙烯醚、仲醇聚氧乙烯醚及异构醇聚氧乙烯醚)的表界面性能,考察其对壬基酚聚氧乙烯醚的替代潜力^[12]。胡学一等^[13]和任琮琳等^[14]考察了 NCEO_n的物理化学性能及其应用,证实了 NCEO_n有望替代壬基酚聚氧乙烯醚在农药、制药及石油等领域中的应用。然而,NCEO_n的衍生物(如硫酸盐)的合成和性能还缺乏研究。

本文拟以壬基酚聚氧乙烯醚的相似物 NCEO_n为原料,氯磺酸为硫酸酯化试剂,合成阴-非离子表面活性剂壬基环己醇聚氧乙烯醚硫酸钠(NCEO_nS),考察其水溶液的表界面活性。由于壬基酚聚氧乙烯醚硫酸钠具有生物毒性,选取脂肪醇聚氧乙烯醚(3)硫酸钠(AES)作为对照,探究 NCEO_nS 在日化领域的应用潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NCEO_n(n 为环氧乙烷加成数,取值为 5、9),工业品〔壬基环己醇(NC)质量分数<1%,聚乙二醇(PEG)质量分数<5%〕,泰兴市凌飞化学科技有限公司;脂肪醇聚氧乙烯醚(3)硫酸钠(AES,质量分数为 70%的水溶液),沙索中国化学有限公司;氯磺酸、浓硫酸(质量分数>98%)、1,2-二氯乙烷、NaOH、三氯甲烷、无水乙醇、环己烷、乙酸乙酯、NaCl、甲醇、酸性蓝、苯扎氯铵、液体石蜡、橄榄油(分析纯)、甲醇(HPLC 级),国药集团上海化学试剂有限公司;溴甲斐啉(质量分数为 95%),阿

拉丁试剂(上海)有限公司;KBr 窗片(25 mm×4 mm),天津光学仪器厂;去离子水,江大净水有限公司;超纯水(σ=18.2 MΩ·cm),自制。

MALDI SYNAPT MS 型超高效液相色谱串联四极杆飞行时间质谱联用仪,美国 Waters 公司;Avance III 400 MHz 型全数字化核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;FTL2000 型傅里叶变换红外光谱仪,加拿大 Boman 公司;K100 型全自动表面张力仪,德国 Kruss 公司;SVT 20N 型视频旋转滴张力仪,德国 DataPhysics 公司;Milli-Q Direct 8 纯水系统,美国 Millipore 公司。

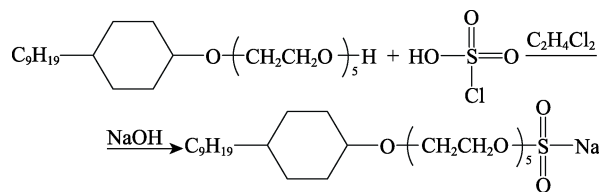
1.2 合成方法

1.2.1 NCEO_n工业品的纯化

用 WEIBULL 法^[15]去除样品中的 PEG:将 5.0 g NCEO_n工业品溶于装有 25 mL 乙酸乙酯的夹套式分液漏斗中,用质量分数为 20%的 NaCl 水溶液(25 mL×4)在(35±1)℃下恒温萃取,直至上层有机相用薄层色谱法(TLC)〔展开剂 V(二氯甲烷):V(甲醇)=10:1〕检测无 PEG 检出,分离出有机相,旋蒸除去有机相中的溶剂,得到淡黄色透明液体。再经柱层析除去未反应的 NC,洗脱剂为二氯甲烷,TLC〔展开剂 V(乙酸乙酯):V(环己烷)=1:1〕跟踪至无 NC 检出,随后用甲醇淋洗收集剩余样品,得到淡黄色透明液体 NCEO_n(n=5、9)。

1.2.2 壬基环己醇聚氧乙烯醚硫酸钠的合成

以壬基环己醇聚氧乙烯醚(5)硫酸钠(NCEO₅S)的制备过程为例:将 4.46 g(10 mmol)NCEO₅和 40 mL 干 1,2-二氯乙烷混合后置于冰水浴中(0℃)带有尾气吸收装置的三口烧瓶中,搅拌并通氮下逐滴加入 1.392 g(12 mmol)氯磺酸。反应 60 min 后,用质量分数为 10%的 NaOH 乙醇溶液中和反应体系至 pH 为 7,将反应液在 5000 r/min 下离心 10 min,取上清液并旋蒸除去溶剂,冷却至室温后得到 4.71 g 淡黄色固体 NCEO₅S。其反应路线如下所示:



1.2.3 酯化率测定

酸性混合指示剂的配制:首先,将 0.50 g 溴甲斐啉和 0.25 g 酸性蓝溶于 50 mL 体积分数为 10%的热乙醇水溶液中,再用体积分数为 10%的乙醇水溶液定容于 250 mL 容量瓶中;然后,将 20 mL 浓度为 2.5 mol/L 的硫酸加入 20 mL 上述溶液中,用超纯水定容于 500 mL 容量瓶中得到酸性混合指示剂。

两相滴定法: 依次将 25 mL NCEO_nS 溶液、15 mL 三氯甲烷、10 mL 酸性混合指示剂和 10 mL 超纯水加入具塞量筒中, 并混合均匀; 随后, 用苯扎氯铵阳离子表面活性剂标准溶液 (浓度为 4×10^{-3} mol/L) 滴定, 直至下层三氯甲烷由粉红色转变为淡蓝色并保持 30 s 不褪色即为滴定终点。按下式计算 NCEO_nS 中 EO 加成数 (n):

$$n = 4 \times 10^{-3} \times \Delta V \quad (1)$$

式中: 4×10^{-3} 为苯扎氯铵阳离子表面活性剂的浓度, mol/L; ΔV 是苯扎氯铵标准溶液的滴定体积, L。

NCEO_nS 的硫酸酯化率测定: 将一定量 (m_1) 样品溶于超纯水并定容于 250 mL 容量瓶, 移取 25 mL 样品溶液按照上述方法进行两相滴定。按下式计算 NCEO_nS 的硫酸酯化率 (S_A):

$$S_A / \% = (n \times V_1 \times M) / (V_2 \times m_1) \times 100 \quad (2)$$

式中: n 是 NCEO_nS 的物质的量, mol; V_1 是样品溶液总体积, 250 mL; M 是 NCEO_nS 的摩尔质量, g/mol; V_2 是取样体积, 25 mL; m_1 是滴定前样品的质量, g。

1.3 结构表征

FTIR 测试: KBr 盐片涂片法, 波数范围 4000~500 cm^{-1} 。ESI-MS 测试: 负离子模式 ($[\text{M}-\text{Na}]^-$), 样品配成质量浓度为 0.1 mg/L 的甲醇溶液。¹HNMR 测试: 以四甲基硅烷 (TMS) 为内标, 将 25 mg 样品溶于 0.5 mL CDCl_3 ($\delta=7.19$ 为溶剂峰) 中进行测定。

1.4 性能测定

1.4.1 表面张力

用吊环法测定不同浓度 NCEO_nS 水溶液在 (25 ± 0.1) °C 下的表面张力 (γ , mN/m)。从 γ -lg c 曲线得到 NCEO_nS 的临界胶束浓度 (CMC, mol/L) 及临界表面张力 (γ_{CMC} , mN/m)。以式 (3) 计算表面活性剂分子在气液界面最大剩余吸附量 (Γ_m , mol/m²), 以式 (4) 计算达到气液界面饱和吸附时单个分子在界面所占的面积 (a_m , nm²)。分别以式 (5) 和 (6) 计算降低表面张力的效能和效率 ($\text{p}C_{20}$)。

$$\Gamma_m = \frac{-1}{2.303nRT} \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \lg c} \right)_T \quad (3)$$

$$a_m = \frac{1}{N_A \Gamma_m} \quad (4)$$

$$\Pi_{\text{CMC}} = \gamma_0 - \gamma_{\text{CMC}} \quad (5)$$

$$\text{p}C_{20} = -\lg C_{20} \quad (6)$$

式中: R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); N_A 为阿伏加德罗常数, 6.022×10^{23} mol⁻¹; T 为热力学温度, K; $\partial \gamma / \partial \lg c$ 为 γ -lg c 曲线的斜率; n 为离子种类数, 对于阴离子表面活性剂, $n=2$; Π_{CMC} 为降低表面张力的效能, mN/m; γ_0 为纯水的表面张力, 近似为 72.00 mN/m; C_{20} 为使纯水表面张力降低了 20 mN/m

所需表面活性剂的浓度, mol/L。

1.4.2 油水界面张力

用旋转液滴法测量 25 °C 下正壬烷与不同浓度表面活性剂溶液之间的界面张力 (IFT)。将 1 μL 油滴注入装有 2 mL 表面活性剂水溶液的样品管中, 随后将其密封并水平安装到视频旋转滴张力仪中。电机转速设为 5000 r/min。高频振动下油滴沿水平轴延伸, 通过油滴的形貌变化拟合计算 IFT。

1.4.3 乳化能力

将 40 mL 样品水溶液 (质量浓度为 1 g/L) 及 40 mL 油相 (液体石蜡或橄榄油) 加入 100 mL 具塞量筒并静置于 25 °C 水浴中 20 min。以相同的力度振摇 10 次后静置 1 min, 重复上述操作 5 次。第 5 次振摇结束后, 将其重新置于水浴中并立即计时, 以分出 10 mL 水相时所需时间 t (min) 作为破乳时间, 重复测定 3 次, 取平均值。

1.4.4 润湿性能

将装有 1 L 样品水溶液 (质量浓度为 0.5 g/L) 的烧杯置于 25 °C 恒温水浴中。用 7 号鱼钩将 32 号标准帆布圆片 (直径为 30 mm, 约 0.45~0.47 g) 垂直固定于距离烧杯底部 5 cm 处, 同时计时, 待帆布圆片触及烧杯底部时停止计时, 沉降过程所需的时间即为帆布润湿时间, 重复测量 5 次, 取平均值。

1.4.5 泡沫性能

将 10 mL 样品水溶液 (质量浓度为 0.5 g/L) 加入 100 mL 具塞量筒并置于 40 °C 水浴中。恒温后, 以相同力度振摇 10 次, 随后, 将其置于水浴中开始计时, 分别记录 0 和 5 min 时泡沫的高度为 H_0 和 H_5 (单位均为 mm), 将其作为表面活性剂的发泡性指标, 重复测定 3 次, 取平均值。并按下式计算表面活性剂的泡沫稳定性 (R_5):

$$R_5 / \% = \frac{H_5}{H_0} \times 100 \quad (7)$$

2 结果与讨论

2.1 NCEO_nS 合成条件优化

硫酸酯化反应是强放热反应, 因此, 合成反应在冰水浴中进行。在 1.2.2 节条件基础上, 分别仅改变酯化剂用量、反应时间, 考察其对酯化率的影响, 结果见图 1。可以看出, NCEO_n 的酯化率随反应时间的增加而提升, 并与氯磺酸的用量呈正相关; EO 加成数高的 NCEO_n 的酯化率略高。综合考虑酯化率和经济性, 选择适宜的酯化反应条件为反应时间 60 min、氯磺酸与 NCEO_n 物质的量比为 1.2 : 1。此时, NCEO₅S 和 NCEO₉S 的酯化率分别为 90.91% 和 91.06%。

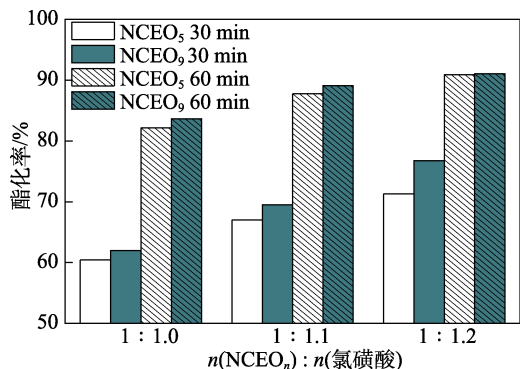


图 1 反应时间和原料物质的量比对酯化率的影响
Fig. 1 Effect of reaction time and molar ratio of reactants on esterification rate

工业级 NCEO_n 中残留的 NC 及副产物 PEG 的含量以及 NCEO_n 纯化收率列于表 1。根据前期报道^[13], 采用 HPLC 法测定反应混合物中的 PEG 和 NC 含量。

表 1 反应混合物中 PEG 和 NC 的含量及产品的收率
Table 1 PEG and NC content in reaction mixture and production yield

原料	NC 含量/%	PEG 含量/%	纯化收率/%
NCEO ₅	0.85	1.81	93.4
NCEO ₉	0.67	2.53	92.2

注: 纯化收率为纯化后得到的 NCEO_n 质量与取样质量(5 g) 的百分比。

2.2 结构表征

图 2 为 AES、NCEO_n 及 NCEO_nS 的 FTIR 谱图。其中, 2934 和 2868 cm⁻¹ 处为 C—H 键的伸缩振动峰, 1465 cm⁻¹ 为 C—H 键的弯曲振动峰。与 NCEO_n 相比, AES 及 NCEO_nS 在指纹区 775 cm⁻¹ 处均出现了 S=O 的特征吸收峰, 在 1215 cm⁻¹ 处出现了 C—O—S 的特征吸收峰。此外, NCEO_n 和 NCEO_nS 在 1110 cm⁻¹ 处均存在 C—O—C 的特征吸收峰, 结合硫酸酯化率达到 90.91% (NCEO₅S)、91.06% (NCEO₉S), 推断 NCEO_n 已经转化为 NCEO_nS。

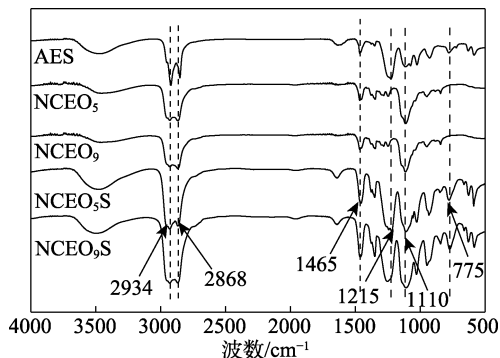


图 2 AES、NCEO_n 及 NCEO_nS 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of AES, NCEO_n and NCEO_nS

NCEO_nS 的 ESI-MS 图见图 3。可以看出, NCEO_nS

为含有不同 EO 加成数的多分布产物。 $m/Z=525$ 为 [NCEO₅S-Na]⁻ (计算值 525); $m/Z=569$ 为 [NCEO₆S-Na]⁻ (计算值 569); $m/Z=613$ 为 [NCEO₇S-Na]⁻ (计算值 613); $m/Z=657$ 为 [NCEO₈S-Na]⁻ (计算值 657); $m/Z=701$ 为 [NCEO₉S-Na]⁻ (计算值 701); $m/Z=745$ 为 [NCEO₁₀S-Na]⁻ (计算值 745); $m/Z=789$ 为 [NCEO₁₁S-Na]⁻ (计算值 789); $m/Z=833$ 为 [NCEO₁₂S-Na]⁻ (计算值 833); $m/Z=877$ 为 [NCEO₁₃S-Na]⁻ (计算值 877)。相对分子质量实验值与计算值吻合, 说明反应原料中不同加成数的 NCEO_n 均被硫酸酯化。

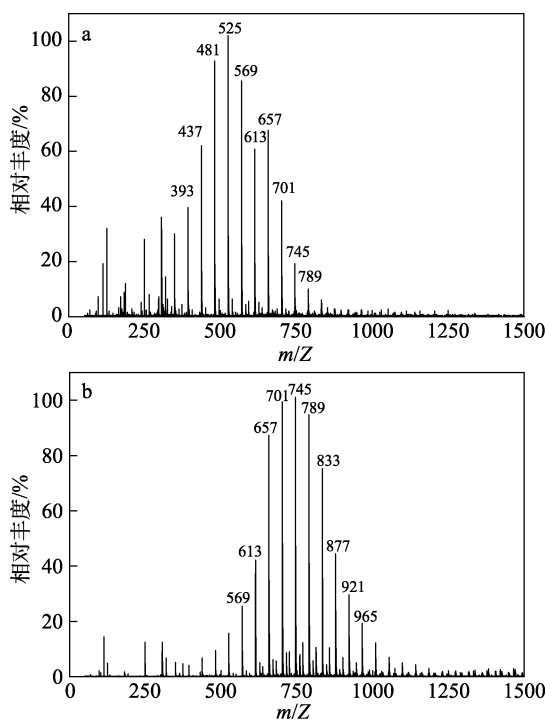


图 3 NCEO₅S (a) 及 NCEO₉S (b) 的 ESI-MS 图
Fig. 3 ESI-MS spectra of NCEO₅S (a) and NCEO₉S (b)

图 4 是 NCEO_n 及 NCEO_nS 的 ¹HNMR 图。其中: NCEO₅S (400 MHz, CDCl₃), δ: 2.50~0.55 (m, 28H), 4.25~3.00 (m, 20H); NCEO₉S (400 MHz, CDCl₃), δ: 2.25~0.60 (m, 28H), 4.25~3.00 (m, 36H); NCEO₅ (400 MHz, CDCl₃), δ: 2.25~0.55 (m, 28H), 4.00~3.00 (m, 20H); NCEO₉ (400 MHz, CDCl₃), δ: 2.25~0.60 (m, 28H), 4.00~3.00 (m, 36H)。

结合硫酸酯化率达到 90.91% (NCEO₅S)、91.06% (NCEO₉S), 推断 NCEO_n 已经转化为 NCEO_nS。

NCEO_n 与 NCEO_nS 分子中的氢质子化学位移环境主要可以分为 2 种: 烷基链及环己烷中的氢质子化学位移出现在高场区 (δ 2.25~0.55); 由于 EO 链中—CH₂ 的 α 位存在氧原子, 邻近氢质子的化学位

移会向低场偏移。NCEO_n 乙氧基链中的氢质子化学位移为 δ 4.00~3.00。而 NCEO_nS 与 NCEO_n 相比, 其端头—SO₄—是强吸电子基团, 导致其相连亚甲基上的氢质子化学位移进一步向低场偏移 (δ 4.25~3.00)。

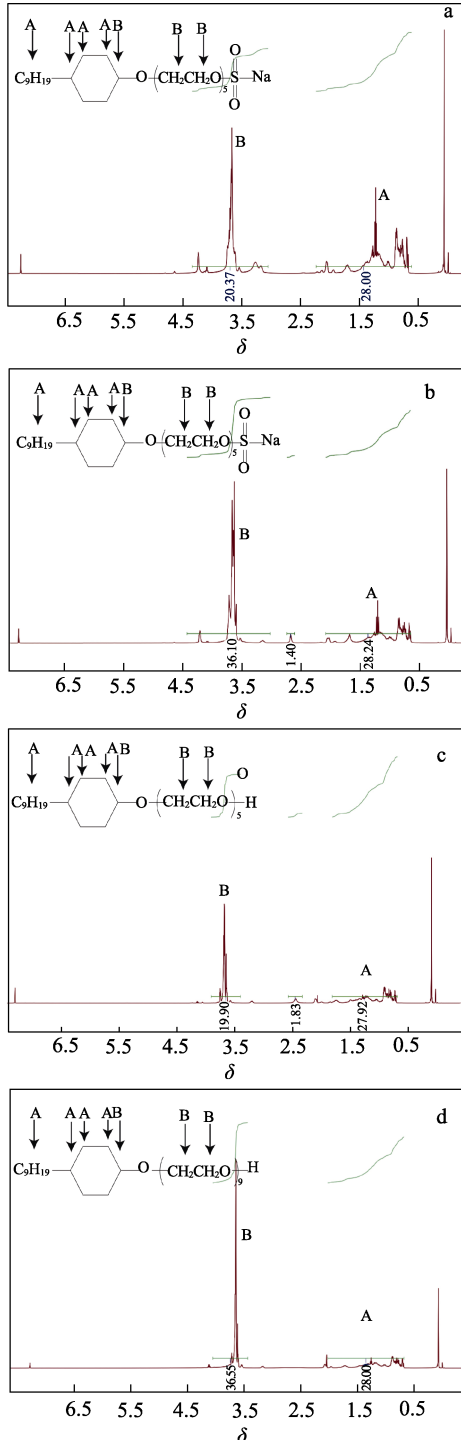


图 4 NCEO₅S (a)、NCEO₉S (b)、NCEO₅ (c) 及 NCEO₉ (d) 的 ¹H NMR 谱图

Fig. 4 ¹H NMR spectra of NCEO₅S (a), NCEO₉S (b), NCEO₅ (c) and NCEO₉ (d)

2.3 表界面物理化学性能分析

图 5 为 25 °C 下 AES、NCEO_n 及 NCEO_nS 溶液的 γ -lgc 曲线, 相关数据列于表 2。由 AES、NCEO_n

及 NCEO_nS 溶液的表界面物理化学性能可以看出, NCEO_nS 的 CMC (6.37×10^{-4} mol/L) 和同为阴离子表面活性剂的 AES (5.29×10^{-4} mol/L) 接近, 均比非离子表面活性剂 NCEO_n 的 CMC 高 1 个数量级; 而 NCEO₅S 的 γ_{CMC} (29.88 mN/m) 和 NCEO₉ (32.95 mN/m) 接近^[16]。

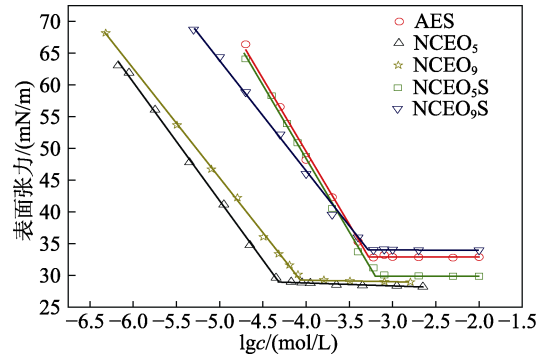


图 5 25 °C 下, AES、NCEO_n 及 NCEO_nS 的 γ -lgc 曲线
Fig. 5 γ -lgc plots of AES, NCEO_n and NCEO_nS at 25 °C

表 2 聚氧乙烯醚表面活性剂水溶液的表面活性
Table 2 Surface activity of aqueous solution of polyoxyethylene ether surfactants

	CMC/ (10 ⁻⁴ mol/L)	$\gamma_{CMC}/$ (mN/ m)	$\Pi_{CMC}/$ (mN/ m)	pC ₂₀	CMC/ C ₂₀	$\Gamma_m/$ (10 ⁻¹⁰ mol/cm ²)	a_m/nm^2
AES	5.29	32.95	39.05	4.11	6.77	2.01	0.83
NCEO ₅	0.49	28.74	43.28	5.57	18.24	3.24	0.51
NCEO ₉	0.87	29.37	42.65	5.40	21.86	2.98	0.56
NCEO ₅ S	6.37	29.88	42.12	4.15	9.06	2.04	0.81
NCEO ₉ S	5.11	34.06	37.94	4.32	10.70	1.05	1.58

NCEO₉S 在气液界面的吸附密度较低, 导致了其降低表面张力的能力减弱 (表 2), 其 γ_{CMC} 比 NCEO₅S 略高。此外, 高 EO 加成数的 NCEO_nS 分别具有较低的 Γ_m 和较高的 a_m , 这是由于较长的 EO 链在界面弯曲折叠后会占据更大的空间和截面积^[17]。

图 6 为表面活性剂水溶液在其浓度位于 CMC 前后时, 与正壬烷之间的动态界面张力。

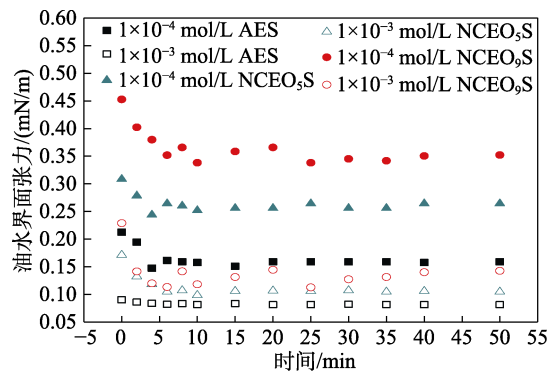


图 6 表面活性剂水溶液与正壬烷间的界面张力
Fig. 6 Interfacial tension of aqueous solution of surfactant and nonane

可以看出, 表面活性剂水溶液浓度低于 CMC 时, AES 体系的界面张力显著低于 NCEO_nS 体系; 但表面活性剂水溶液浓度高于 CMC 时, AES 体系的界面张力略低于 NCEO₅S 体系。这是由于 NCEO_nS 具有更长的亲水性 EO 链, 降低了表面活性剂与油分子之间的相互作用。可以预见, NCEO₃S 降低此界面张力的能力会更加接近 AES。

2.3.1 润湿性能

图 7 为 NCEO_n、AES 及 NCEO_nS 的润湿性。可以看出, 其润湿性依序为 NCEO₅>NCEO₉S>NCEO₉S≈NCEO₉>AES。较长的 EO 链有更好的亲水性, 但也会降低其分子的扩散速度, 从而导致达到帆布表面所需时间变长^[18]。上述结果体现了两个效应的综合结果。

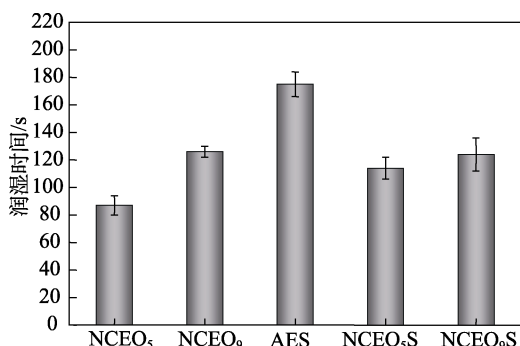


图 7 25 °C 下, NCEO_n、AES 及 NCEO_nS 的润湿性能
Fig. 7 Wettability of NCEO_n, AES and NCEO_nS at 25 °C

2.3.2 乳化性能

图 8 为 NCEO_n、AES 及 NCEO_nS 对液体石蜡或橄榄油/水体系的乳化性能。可以看出, 虽然两种油的极性不同, 但稳定 O/W 乳液能力的构效关系趋势相同。乳化性依序为: NCEO₉>NCEO₅>NCEO₉S>NCEO₅S≈AES。更长的 EO 链在油水界面形成更致密的线圈堆积结构, 延长了破乳时间。NCEO_nS 对液体石蜡及橄榄油的乳化能力明显低于 NCEO_n, 这是由于和大多数非离子表面活性剂一样, NCEO_n 具备更合适的 HLB 值(NCEO₅ 和 NCEO₉ 的 HLB 值分别为 9.9 和 12.7)。

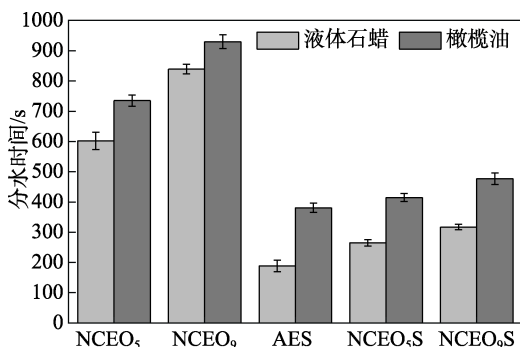


图 8 25 °C 下, NCEO_n、AES 及 NCEO_nS 的乳化性能
Fig. 8 Emulsifying ability of NCEO_n, AES and NCEO_nS at 25 °C

2.3.3 泡沫性能

图 9 为 40 °C 下 NCEO_n、AES 及 NCEO_nS 表面活性剂水溶液的泡沫性能。可以看出, 表面活性剂的起泡能力大小为: NCEO₅S>NCEO₉S>AES>NCEO₉>NCEO₅。泡沫稳定性大小为: NCEO₉S>NCEO₅S>AES>NCEO₅>NCEO₉。表面活性剂的泡沫高度取决于泡沫的数量和大小, 表面张力越低意味着起泡越容易。然而, NCEO₅S 的 γ_{CMC} 与 NCEO_n 相近依然表现出较好的起泡性及泡沫稳定性, 这是由于 NCEO_n 的 CMC/C₂₀ 远大于 NCEO_nS, 故在水中聚集的倾向会低于 NCEO_nS, 更倾向于在气液界面吸附, 从而导致其起泡性明显不及后者。

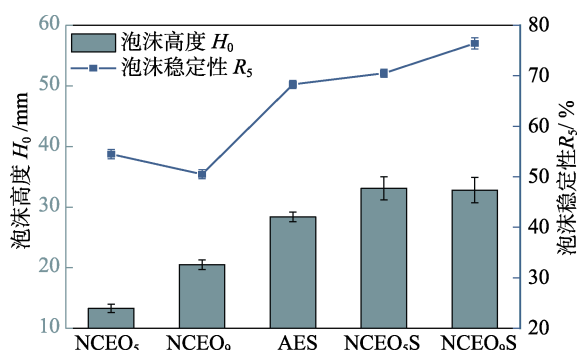


图 9 40 °C 下, NCEO_n、AES 及 NCEO_nS 的泡沫性能(起泡性及泡沫稳定性)
Fig. 9 Foaming ability (foaming property and foam stability) of NCEO_n, AES and NCEO_nS at 40 °C

但当表面活性剂的亲水亲油性处于平衡状态时, 易形成大泡沫, 从而提升泡沫高度, 综合作用导致 NCEO₉S 的起泡性与 NCEO₅S 相近。另一方面, 随着 EO 数的增加, 表面活性剂亲水性增强, 能够在 EO 链周围形成更厚的水化膜, 且具有更长 EO 链的 NCEO₉S 在气液界面形成更致密的线圈结构, 泡沫黏度也得到了增强, 因而其具有更高的泡沫稳定性^[12,19]。

3 结论

以 NCEO_n 为原料, 经过氯磺酸硫酸酯化及 NaOH 中和, 制备了一种阴-非离子表面活性剂 NCEO_nS。在 0 °C、n (NCEO_n) : n (氯磺酸) = 1 : 1.2、反应时间为 60 min 时, 酯化率分别达到 90.91% (NCEO₅S)、91.06% (NCEO₉S)。产物通过 FTIR、ESI-MS 和 ¹HNMR 确认了结构。NCEO₅S 具有与 AES 相近的 CMC (6.37×10⁻⁴ mol/L) 和更低的 γ_{CMC} (29.88 mN/m), 二者降低油水界面张力的能力相仿。此外, NCEO_nS 展现出了与原料 NCEO_n 接近的润湿及泡沫性能, 比 AES 具有更好的润湿、泡沫及乳化性能。本研究为 NCEO_n 的深度利用和壬基酚聚氧乙烯醚的绿色替代提供了理论支持。