

新型含硼两性表面活性剂 REAB 的研制

魏少华^{1,2}, 唐亚文¹, 田丰涛²

(1. 南京师范大学化学与环境科学学院, 南京 210097)

(2. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240)

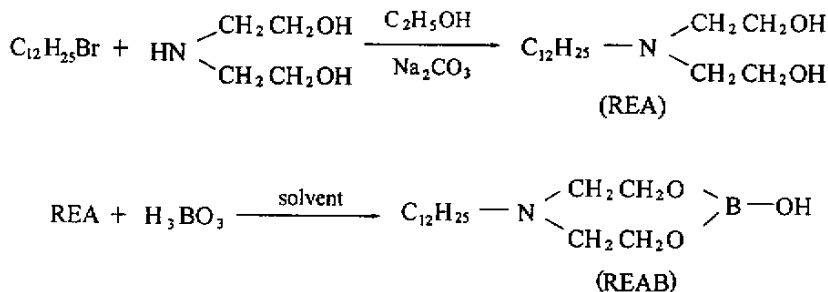
[摘要] 以 1-溴十二烷与二乙醇胺烷基化合成 *N,N*-二羟乙基十二烷基胺(REA), 再与硼酸酯化合成了一类新型含硼两性特种表面活性剂(REAB)。其在 pH 值 6.6~9.1 范围内显示两性特征: 在 pH 值 5~11 范围内表面活性优良, CMC 为 1.034×10^{-3} mol/L, γ_{cmc} 为 25.68 mN/m, 其具有中等的泡沫性能, 且具有优良的抗静电效果。

[关键词] 硼酸酯, 两性表面活性剂, 表面张力, 合成

[中图分类号] TQ423.4 [文献标识码] A; [文章编号] 1001-4616(2001)03-0061-04

0 引言

含有 C、H、O、N、S、Cl、Br 和 I 等 8 种元素的表面活性剂称为一般表面活性剂, 而含 F、Si、P、B 四种元素的表面活性剂称为特种表面活性剂^[1]。含硼特种表面活性剂, 它们沸点高、不挥发、高温下极稳定, 无毒、无腐蚀性和具有阻燃性。因此, 它们具有一般表面活性剂无法代替的长处, 可用作气体干燥剂、润滑油、压缩机工作介质的添加剂, 还可用作聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯酸甲酯等的抗静电剂、防滴雾剂, 各种物质的分散剂和乳化剂等^[2~4]。含硼表面活性剂的亲水基团是四配位硼氧螺环负离子, 结构稳定。含硼表面活性剂在国内尚未工业化, 研究也处于起步阶段, 到目前为止, 关于硼系表面活性剂的制备和研究的报道仅限于非离子及阴离子型^[1~7], 而关于两性含硼表面活性剂的报道极少^[8]。本文合成的新型含硼两性表面活性剂, 目前未见报道。合成路线及结构如下:



收稿日期 2001-04-29

作者简介 魏少华, 1964—, 南京师范大学化学与环境科学学院讲师, 现为上海交通大学化学化工学院博士生, 从事应用化学的研究。

1 实验

1.1 仪器与试剂

PE-2400 型元素分析仪, JFS-48FT-IR(Bruker)型红外分析仪, JZHY-180 型界面张力仪, DH-1201pH 计, 罗氏泡沫高度仪.

硼酸、甲苯、无水乙醇、无水碳酸钠 均为化学纯, 1-溴代正十二烷, 分析纯.

1.2 *N,N*-二羟乙基十二烷基胺(REA)的合成

在具有搅拌和回流装置的三口烧瓶中, 加入 0.1 mol 1-溴代正十二烷、0.1 mol 二乙醇胺和无水乙醇 60 mL, 再加入无水碳酸钠 0.1 mol, 加热回流反应 7 h. 反应结束后, 过滤除去残余固体, 先常压蒸馏除去溶剂乙醇, 再减压蒸馏除去未反应的原料, 得淡黄色粘稠液体 REA 24.8 g, 收率 90.7%. 元素分析结果: 实验结果, C 69.95%, H 13.20%, N 5.01%, 计算值, C 70.28%; H 12.90%, N 5.12%. FT-IR(cm^{-1}) 3300, 3115, 2925, 2850, 1465, 1060, 860, 720.

1.3 含硼两性表面活性剂(REAB)的合成

在带有氮气保护和油水分离器的反应器中加入 6.2 g 硼酸和 27.3 g REA, 100 mL 甲苯, 开动搅拌, 加热回流, 直至出水量达到 1.8 mL 结束反应, 反应时间约 7 h. 减压蒸出溶剂甲苯, 得淡黄色透明粘稠液体, 溶于无水乙醇中, 过滤, 蒸馏除去滤液中的乙醇, 80℃ 真空干燥, 得无色粘稠透明液体 REAB 产品 28.8 g, 收率 96.3%. 用氢氧化钠滴定测得其酸值 186.8, 与理论酸值 187 基本一致; 元素分析结果: 实验结果, C 63.96%, H 11.70%, N 4.43%, 计算值, C 64.22%, H 11.45%, N 4.68%. FT-IR(cm^{-1}) 3310, 3110, 2915, 2850, 1480, 1465, 1150, 860, 780, 710.

1.4 性能测试

用电位滴定法测定 REAB 的等电点及两性特性, 用环法, 按 GB549-85 的要求测定了 REAB 的表面张力, 用罗氏法测定 REAB 的起泡力和泡沫稳定性能, 且同时研究了 pH 值对这些性能的影响.

2 结果与讨论

2.1 等电点及两性特征

两性表面活性剂通常有两种形式: 一种在酸性条件下, 呈阳离子型; 一种是在一定的 pH 值范围内显示两性特征^[9]. 通过 REAB 的电位滴定曲线(图 1) 我们确定了两个突跃点的 pH 值为 6.6 和 9.1, 因此 REAB 的等电点为 7.85. 根据 REAB 的结构, 可以判定随着溶液 pH 值的不同, REAB 将存在三种离子结构, 可用下式表示:

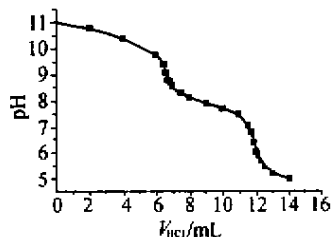
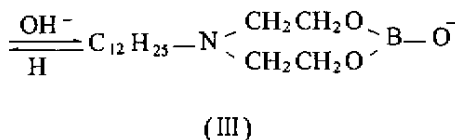
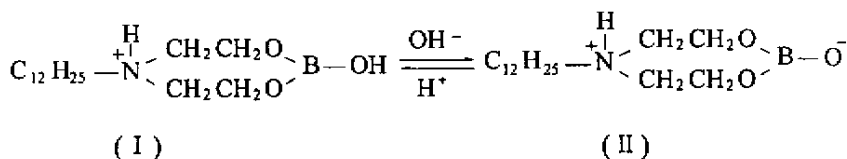


图 1 REAB 的滴定曲线



因此, REAB 在 pH 值小于 6.6 时呈阳离子结构 I, 在 pH 值大于 9.1 时, 呈阴离子结构 III; 在 pH 值在 6.6~9.1 之间呈两性结构 II。

2.2 表面张力

图 2 是 REAB 在不同 pH 时的 $\lg c-\gamma$ 曲线, 从图中可知其在 20℃ 时临界胶束浓度 (CMC) 和临界胶束浓度时的表面张力 γ_{CMC} 结果见表 1。从表 1 中可以看出 REAB 在 20℃ 时的 CMC 为 $1.034 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$, γ_{CMC} 为 25.68 mN/m, 具有良好的表面活性。根据以上讨论, 随着体系 pH 值变化, 将会呈现不同的离子结构, 这必然会对其表面性质产生影响, 从表 1 可以看出, 这类新型特种含硼两性表面活性剂的表面活性受溶液 pH 值影响较小, 且在 pH 值 5~11 范围内, 表面活性都较为优良。但是在酸性条件滴下, 表面活性稍差, 这主要是在酸性条件下 REAB 的溶解性较差的原因, 事实上 REAB 在 pH=4.5 左右溶液就混浊, 在 pH<3.5 就有产品析出, 因此该产品适宜在中性及碱性条件下使用。

2.3 泡沫性能

表 2 是 REAB 不同浓度和 pH 时的泡沫性能, 从中可以看出, 这类新型特种两性表面活性剂在中性及酸性条件下, 具有中等的起泡力和泡沫稳定性。其泡沫性能受 pH 值影响较大, 在溶液体系 pH 值高于 9 时, 不但起泡力下降, 且泡沫稳定性也较差; 其起泡力和泡沫稳定性随溶液浓度增大而提高。从其泡沫性能来看, 宜作为中低泡表面活性剂使用; 从含硼表面活性剂的应用范围来看, 这一性能也是较为理想的。

2.4 放大试验及应用

本产品用 50 L 反应釜、经 5 次放大试验, 结果: 平均收率为 91% (按溴代烷计), 产品质量稳定, 生产工艺合理、且较为简单, 无废气、废液排出, 只有少量反应生成的溴化钠和废碳酸钠固体排出, 符合环保的要求。本产品用于处理绒布和尼龙布样, 不但布样的抗静电效果符合质量要求, 而且还使布样具有一定的阻燃性; 在用于切削液制品时, 添加量为 0.5%, 使得制品防锈和极压性能都得到一定的提高。

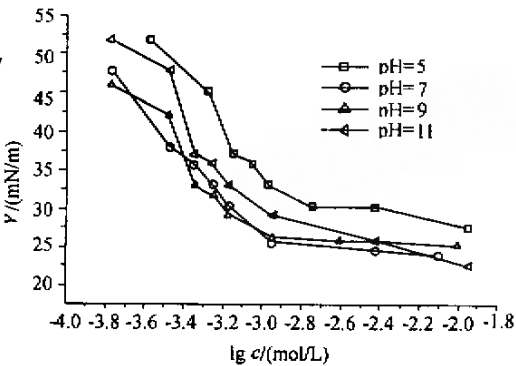


图 2 REAB 不同 pH 的 $\lg c-\gamma$ 曲线 (20±1℃)

表 1 REAB 不同 pH 时的表面活性

pH 值	5	7	9	11
CMC × 10 ⁻³ / (mol/L)	1.29	1.034	0.89	1.14
γ_{CMC} / (mN/m)	30.93	25.68	26.39	28.62

表 2 REAB 不同 pH、浓度时的泡沫性能 (50±1℃)*

pH 值	浓度 / w%	泡沫高度** / mm		泡沫稳定性 / (H ₅ /H ₀)
		H ₀	H ₅	
5.0	0.05	94	85	0.90
	0.1	105	97	0.92
	1.0	116	110	0.95
7.0	0.05	100	91	0.91
	0.1	108	98	0.91
	1.0	121	115	0.95
9.0	0.05	85	70	0.82
	0.1	92	78	0.85
	1.0	103	90	0.87
11.0	0.05	57	32	0.56
	0.1	60	35	0.58
	1.0	72	44	0.61

* 测试用水不含 Ca、Mg 离子; ** H₀ 为瞬时泡沫高度; H₅ 为 5 min 后泡沫高度。

3 结论

这类新型含硼特种两性表面活性剂其合成原料易得,且收率较高,工艺简单;其在 6.6 ~ 9.1pH 值范围内显示两性特征,表面活性在 pH 值 5 ~ 11 范围内良好,是一类具有中低泡沫性能的两性表面活性剂,且抗静电效果优良.从国内表面活性剂品种现状来看,应加强这类特种表面活性剂新品种开发及应用性能的研究.

[参考文献]

- [1] 蒋文贤,宋镰清.半极性有机硼化合物的合成及表面活性[J].日用化学工业,1989(4):1
- [2] 张智宏.含硼表面活性剂的制备与合成[J].日用化学工业,1993(4):7.
- [3] 杨洗.硼酸烷基酰胺酯的合成与性质[J].精细化工,1996(3):1.
- [4] 王伟.有机硼系咪唑啉的合成与其非水体系表面性能研究[J].精细化工,1998,15:9.
- [5] Jaeger. Boric acid-amine reaction product[P]. Ger Offen 2 730 302.
- [6] Mitsubish Rayon Co. Adhesives for protective sheet[P]. JP 60 106 869.
- [7] Le Toumetin, Jean Brice. First example of surfactants enclosing a semipolar nitrogen-boron bond[J]. Langmuir, 1996, 12:128.
- [8] 魏少华.含硼两性表面活性剂的研究[J].精细化工,1999(增刊):159.
- [9] 魏少华,张铸勇.新型磷酸酯两性表面活性剂的研究 I:化合物的合成及物化性能[J].精细化工,1998, (5):1

Study on a New Amphoteric Surfactant with Boron

Wei Shaohua^{1,2}, Tang Yawen¹, Tian Fengtao²

(1. School of Chemistry and Environment Science, Nanjing Normal University, Nanjing 210097, PRC)

(2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, PRC)

Abstract A new type amphoteric surfactant with boron was synthesized from alkyl bromide, diethanolamine with boric acid. This surfactant shows the zwitteric characteristic of the pH range from 6.6 to 9.1. It appears excellent surface property ($\gamma_{\text{CMC}} = 25.8 \text{ mN/m}$, $\text{CMC} = 1.034 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) over a wide pH range (5 ~ 11). It has middle foaming and excellent antistatic property.

Key words borate; amphoteric surfactant; surface tension; synthesis

[责任编辑 孙德泉]