

氧乙烯化十二醇醚丙撑磺酸钠合成及表面活性*

王业飞¹ 黄建滨

(北京大学化学学院, 北京 100871; ¹石油大学石油工程系, 东营 257062)

摘要 使用丙烷磺内酯合成了十二烷基氧丙撑磺酸钠、一氧乙烯化和二氧乙烯化十二醇醚丙撑磺酸钠, 并用元素分析和核磁共振对其进行了结构鉴定. 研究了增加氧乙烯基团后表面活性剂的表面张力、临界胶束浓度、Krafft点及表面分子最小平均面积 A_{\min} 的变化.

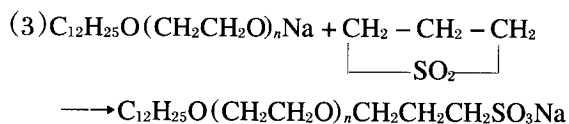
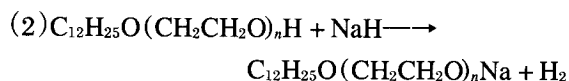
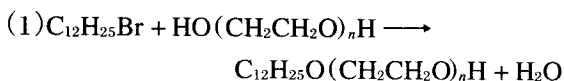
关键词: 氧乙烯化的醇醚磺酸盐, 胶束, 表面活性

烷基磺酸盐和烷基硫酸盐表面活性剂是广泛应用的表面活性剂. 但烷基磺酸盐因 Krafft 点较低, 常温下溶解度小, 以及烷基硫酸盐表面活性剂发生水解(特别是在酸性条件下)的特点, 限制了其进一步的系统研究和发展. 在上述表面活性剂的亲水基和亲油基之间引入氧乙烯基团后, 相应两亲分子的许多性能得到改善, 如临界胶束浓度(cmc)下降、Krafft 点降低, 溶解度提高等, 而与一般情况下因表面活性剂溶解度提高所导致的 cmc 增加不一样. 此外, 这类表面活性剂的抗盐、抗硬水能力明显提高, 对于在高盐含量条件下及三次采油中的应用具有重要意义^[1-3].

多氧乙烯十二醇醚硫酸盐(AES)已经得到广泛研究与应用, 但其分子末端的硫酸酯基(C-O-SO₃⁻)在水溶液中会缓慢水解, 而且在酸性条件下会明显加快^[4]. 而磺酸盐(C-SO₃⁻)则不易水解. 本文研究了三种氧乙烯数的十二醇醚丙撑磺酸钠(即 C₁₂H₂₅OCH₂CH₂CH₂SO₃Na、C₁₂H₂₅O(CH₂CH₂O)CH₂-CH₂CH₂SO₃Na 和 C₁₂H₂₅O(CH₂CH₂O)₂CH₂CH₂CH₂-SO₃Na)的合成及表面活性.

1 实验部分

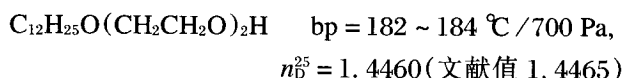
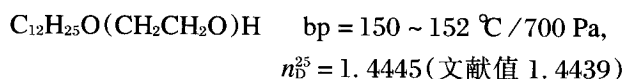
1.1 合成路线



其中, $n=0, 1, 2$. 当 $n=0$ 时, 选用 C₁₂H₂₅OH 制备相应的磺酸盐.

1.2 制备过程

多氧乙烯十二醇醚的制备参照文献[5, 6]. 将 0.2 mol 溴代十二烷与 2.0 mol 乙二醇或二缩乙二醇加入 50% NaOH 溶液中, 于 100℃ 反应 24 h 制得. 两种氧乙烯化十二醇醚的产率约为 75%. 其中:



氧乙烯化十二醇醚丙撑磺酸钠的制备 将 0.2 mol 氧乙烯化十二醇醚(或正十二醇)溶解于 100 mL 精制四氢呋喃中, 在不断搅拌下加入 0.2 mol 氢化钠, 并用氮气将生成的氢气带走. 回流反应 12 h 后, 开始滴加用精制四氢呋喃溶解好的 0.2 mol 丙烷磺内酯. 滴加完毕后, 回流反应 1 h 结束. 蒸发掉溶剂, 用质量比为 1:1 的水-异丙醇混合物溶解, 用石油醚萃取两次, 分出醇水相, 蒸发掉水和醇得到浅黄色蜡状固体产品. 固体产品再用异丙醇

表 1 合成表面活性剂的元素分析和 ^1H NMR 谱Table 1 Element analysis and ^1H NMR spectra

Formulation	Element analysis (%) [*]	^1H NMR $\delta(\text{D}_2\text{O})$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	C: 54.48(54.52) H: 9.52(9.46) S: 9.67(9.70)	0.91(3H, t, CH_3-), 1.35(20H, s, $-(\text{CH}_2)_{10}-$), 1.87(2H, s, $-\text{CH}_2-$), 3.18~3.27(2H, t, $-\text{CH}_2\text{SO}_3$), 3.45~3.55(2H, t, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.80~3.90(2H, t, $-\text{OCH}_2-$)
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	C: 54.67(54.52) H: 9.31(9.42) S: 8.54(8.56)	0.93(3H, t, CH_3-), 1.34(20H, s, $-(\text{CH}_2)_{10}-$), 1.85(2H, s, $-\text{CH}_2-$), 3.15~3.25(2H, t, $-\text{CH}_2\text{SO}_3$), 3.40~3.50(2H, t, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.60~3.70(4H, m, $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$), 3.85~3.95(2H, t, $-\text{OCH}_2-$)
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	C: 54.43(54.52) H: 9.36(9.39) O: 7.75(7.66)	0.94(3H, t, CH_3-), 1.31(20H, s, $-(\text{CH}_2)_{10}-$), 1.86(2H, s, $-\text{CH}_2-$), 3.12~3.27(2H, t, $-\text{CH}_2\text{SO}_3$), 3.40~3.50(2H, t, $-\text{CH}_2\text{O}-$), 3.62~3.75(8H, m, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-$), 3.80~3.95(2H, t, $-\text{OCH}_2-$)

* Within bracket is calculated value.

重结晶两次,在真空下干燥,收率达 85%.

1.3 试验方法

产品的元素分析采用经典法测定; ^1H NMR 用 WP-100 MHz;表面活性剂溶液的临界胶束浓度 (cmc) 采用电导法测定. 使用二次蒸馏水, 25 $^\circ\text{C}$ 下蒸馏水的电导率 $\sigma < 1.1 \mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$, 表面张力 $\gamma > 71.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$; 使用 Wihelmy 法测定表面活性剂在水溶液中的表面张力; Krafft 点的测定参考文献 [7] 的方法进行.

2 结果与讨论

表 1 是合成表面活性剂的结构分析数据, 表 2 是合成表面活性剂与十二烷基磺酸钠的溶液性质.

从表 2 可以看到, 含氧乙烯基的十二烷基丙撑磺酸钠的 Krafft 点和 cmc 都明显降低, 这一变化可

以从引入氧乙烯基团对表面活性剂的综合影响来解释^[8]. 在表面活性剂中引入氧乙烯基团, 一方面增加了表面活性剂的亲水性, 这是因为氧乙烯本身是一个亲水基团, 有利于表面活性剂在水中的溶解, 因此 Krafft 点降低; 另一方面, 引入氧乙烯基团, 增加了分子的长度, 同时, 相对于亲水性更强的离子基团磺酸基, 它又是一个疏水性基团, 因而整个表面活性剂分子疏水性增加, 有利于形成胶团, 使 cmc 下降.

在纯水中, 三种合成表面活性剂及十二烷基磺酸钠的表面张力曲线见图 1. 应用 Gibbs 公式计算 Γ_{max} 及 A_{min} .

$$\Gamma_{\text{max}} = \frac{1}{4.6RT} \times \left(\frac{d\gamma}{d(\lg(c_{\text{R}^-} + \lg f_{\pm}))} \right)_{\text{max}}$$

$$A_{\text{min}} = \frac{10^{14}}{N\Gamma_{\text{max}}}$$

式中的平均活度系数 $f_{\pm} = \sqrt{f_+ f_-}$, f_+ 和 f_- 由

表 2 合成表面活性剂及十二烷基磺酸钠的水溶液性质

Table 2 The surfactant solution properties

Formulation	Krafft [*] point($^\circ\text{C}$)	cmc(40 $^\circ\text{C}$, $10^{-3}\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)		
		In pure water	In 0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$	In 0.5 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{NaCl}$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	38	9.4	2.6	0.77
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	32	3.4	0.35	0.21
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	6	2.5	0.22	0.13
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	<0	1.6	0.11	0.08

* Concentration of surfactant is 1%

表 3 合成表面活性剂及十二烷基磺酸钠在纯水中的表面性质

Table 3 The surfactant solution properties in pure water

Formulation	$10^3 \text{cmc}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\pi_{\text{cmc}}/\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	$10^{10} \Gamma_{\text{max}}/\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2}$	$10^2 A_{\text{min}}/\text{nm}^2$
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$	9.4	31.0	2.79	59.4
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	3.4	32.1	2.69	61.6
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	2.5	30.6	2.50	66.3
$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$	1.6	31.5	2.36	70.2

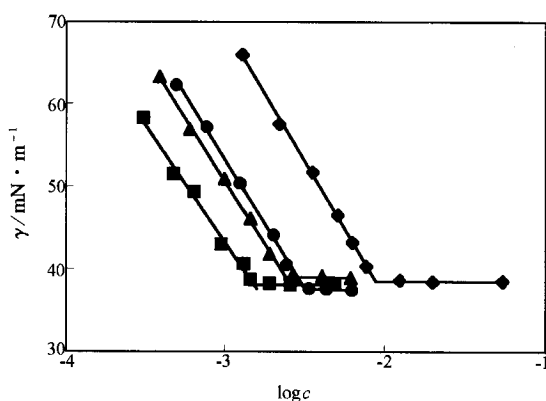


图 1 表面活性剂水溶液的表面张力

Fig. 1 The surface tension of the surfactant solutions

- ◆ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ ● $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
- ▲ $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
- $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

Debye-Hückel 公式算出,

$$\lg f = \frac{-B |z_+ z_-| I^{1/2}}{1 + 0.32 \alpha I^{1/2}}$$

B 为常数, 40°C 下取 0.524; z_+ 和 z_- 为正负离子价数; I 为离子强度; α 为反映离子平均大小的参数, 对表面活性剂离子 R^- , α 取 0.06 nm, 对钠离子

$\alpha = 0.03 \text{ nm}^{[3]}$.

从表 3 可以看到, 三种表面活性剂的分子平均最小面积较十二烷基磺酸钠大, 且随氧乙烯数的增加而增大. 这可解释为氧乙烯基团的引入, 改变了表面活性剂分子在表面吸附层的构象, 使分子构象更容易采取了蜷曲的形式.

References

- Shi ML, Ding ZY, Wang ZN. *Chem. J. Chinese Universities*, **1991**, **12**(10): 1341 [石明理, 丁兆云, 王仲妮. 高等学校化学学报 (*Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*), **1991**, **12**(10): 1341]
- Matson T P. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **1978**, **55**(1): 66
- Dahanayake, Cohen A W, Rosen M J. *J. Phys. Chem.*, **1986**, **90**(11): 2413
- Tally L D. Hydrolytic Stability of a Alkylethoxy Sulfate. SPE Reservoir Engineering, 1988, 235
- Asinger F. *Chem. Phys. Appl. Sur. Active Sub.*, New York: New York Press, 1967, 1, 241
- Gibson T. *J. Org. Chem.*, **1980**, **45**(6): 1095
- Shinoda K, Masakats H. *J. Phys. Chem.*, **1973**, **77**: 373
- Zhao Guoxi. *The Physical Chemistry of Surfactants*. Beijing: Peking University Press, 1984, 69, 80 [赵国玺. 表面活性剂的物理化学. 北京: 北京大学出版社, 1984, 69, 80]

Synthesis and Surface Activity of Alkyl Oxyethylenated Propane Sulfonates*

Wang Ye-Fei¹ Huang Jian-Bin

(*Department of Chemistry, Peking University, Beijing 100871; ¹ University of Petroleum, Shandong Dongying 257062*)

Abstract The alkyl oxyethylenated propane sulfonates were synthesized, their structures were verified by element analysis and ^1H NMR. The surface tension, critical micelle concentration, Krafft point and molecular mean minimum area of the surfactants aqueous solutions were obtained, and some characteristics of the novel surfactant were acquired.

Keywords: Alkyl oxyethylenated propane sulfonates, Micelle, Surface activity

Received: December 7, 2000; Revised: January 8, 2001. Correspondent: Huang Jian-Bin (E-mail: JBHuang@chem.pku.edu.cn).

* This

Project Supported by NSFC(29733110, 25992590-4) and Foundation for University Key Teacher by the Ministry of Education