

# Gemini 表面活性剂——二甘醇双马来酸十二烷基单乙醇胺双酯磺酸钠的合成与性能研究

王 婷<sup>a</sup>, 吴明华<sup>a,b</sup>, 赖亚琴<sup>a</sup>

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室;  
b. 生态染整技术教育工程研究中心, 杭州 310018)

**摘 要:** 采用二甘醇双马来酸单酯、十二烷基单乙醇胺(DMEA)和亚硫酸氢钠为主要原料合成了一种新型 Gemini 表面活性剂——二甘醇双马来酸十二烷基单乙醇胺双酯磺酸钠(GMI-M),优化得到的各步单元反应的较优工艺条件为:二甘醇双马来酸单酯与十二烷基单乙醇胺酯化反应,反应温度为 130℃,反应时间为 5 h,单酯与 DMEA 的摩尔比为 1:2.10,催化剂(硼酸)用量为物料总量 1.60%(质量分数);磺化反应,反应温度为 85℃,反应时间为 4 h,双酯与亚硫酸氢钠摩尔比为 1:2.10。测定了终产物 GMI-M 的表面活性及防沾色性能,其表面张力  $\sigma(\gamma_{\text{cmc}})$  为 31.17 mN/m,临界胶束浓度(CMC)为  $3.66 \times 10^{-4}$  mol/L;相对传统表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)和平平加 O-25,GMI-M 具有较好的表面活性和防沾色性;但相对常见防沾色剂 AA-MA 和 PVP,其防沾色性略逊。

**关键词:** Gemini 型表面活性剂;表面张力;临界胶束浓度;防沾色性

**中图分类号:** TS195.2      **文献标志码:** A

## 0 引 言

Gemini 型表面活性剂分子中含有两个亲油基团和两个亲水基团,与传统表面活性剂相比,更易稳定吸附于表面和界面,从而更高效地降低溶液表面(界面)张力,更易在溶液内形成胶团,对分散相的增溶能力更强,现已成为国际表面活性剂研究开发热点<sup>[1-5]</sup>。我国学者也合成了各种类型的 Gemini 表面活性剂,并取得一定的可喜进展<sup>[6-8]</sup>。本文中,笔者以马来酸酐、二甘醇和十二烷基单乙醇胺为原料,合成一种新型 Gemini 型表面活性剂——二甘醇双马来酸十二烷基单乙醇胺双酯磺化物(GMI-M)。其目的之一是丰富现有 Gemini 型表面活性剂的种类,目的之二是基于 GMI-M 对染料的稳定吸附能力,提高皂洗剂的防沾色性能,同时促进我国 Gemini 型表面活性剂应用发展。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

**材料:** 马来酸酐(MA),工业级,天津市科密欧化学试剂研发中心;二甘醇(DEG),工业级,广州拓亿贸易有限公司;十二烷基单乙醇胺(DMEA),工业级,杭州高琦香精化妆品有限公司;丙酮、硼酸、无水乙酸钠和亚硫酸氢钠均为分析纯;活性红 EX-D,工业级,浙江金通新材料有限公司;聚乙烯吡咯烷酮(PVP,K=30),杭州南航化工有限公司;聚丙烯酸-马来酸酐共聚物,(AA-MA,分子量 3 000~5 000),杭州普斯顿化工有限公司;纯棉漂白织物,经纬密度 133×72 根/cm,杭州金晶染整有限公司。

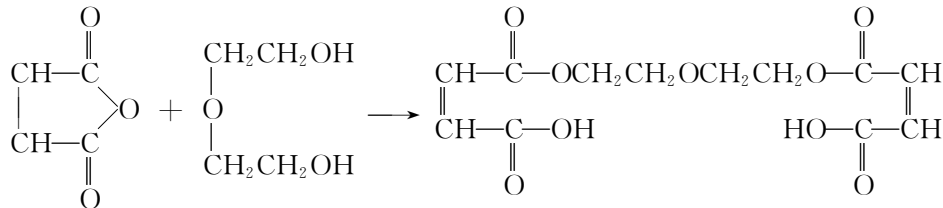
**仪器:** DF-101S 智能集热式恒温加热磁力搅拌器,河南省予华仪器有限公司;DSA20 光学接触角测试仪,德国 KRUSS 公司;SF600Plus 型计算机测配色仪,美国 DATACOLOUR 公司。

## 1.2 新型 Gemini 表面活性剂(GMI-M)的合成

### 1.2.1 二甘醇双马来酸单酯的合成(酯化反应 I)

在配有转子、回流冷凝管和温度计的 250 mL 三口烧瓶中依次加入二甘醇、马来酸酐、催化剂无水乙酸钠,其中马来酸酐与二甘醇的摩尔比为 2.10 : 1,催

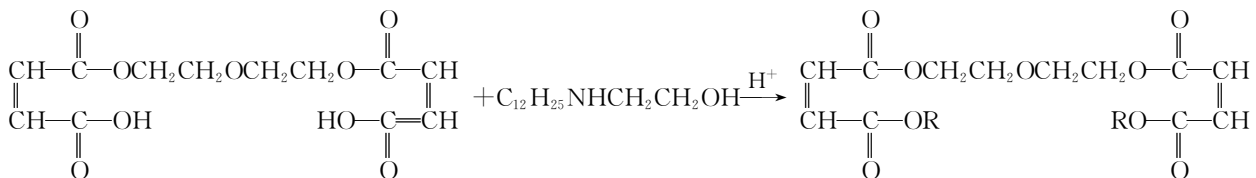
化剂用量为单体总质量的 1%,搅拌升温到 70℃,回流反应 2.5 h,得到二甘醇双马来酸单酯<sup>[9-10]</sup>。反应产物不经提纯,直接供下一步反应<sup>[10-12]</sup>。酯化反应 I 方程式如下:



### 1.2.2 二甘醇双马来酸十二烷基单乙醇胺双酯合成(酯化反应 II)

直接在上述装置中加入一定量十二烷基单乙醇胺,并以硼酸作催化剂,在一定的温度条件下酯化反应一定时间,以二甘醇双马来酸单酯与十二烷基单

乙醇胺的物质质量比、反应温度、反应时间和催化剂用量为因素,酯化率为指标,单因素试验,优化酯化反应条件,得到二甘醇双马来酸十二烷基单乙醇胺双酯。反应产物不经提纯,直接供下一步反应。酯化反应 II 方程式如下:

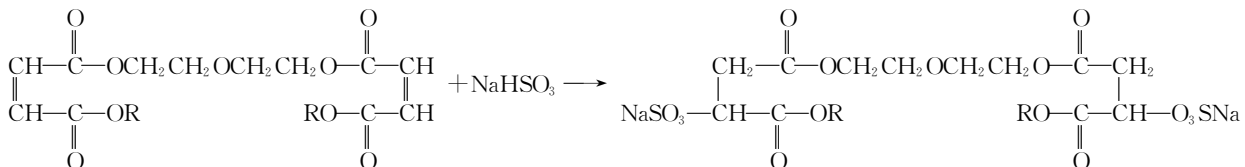


其中,  $\text{R}=\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{NHCH}_2\text{CH}_2$

### 1.2.3 二甘醇双马来酸十二烷基单乙醇胺双酯磺酸钠合成(磺化反应)

不外加相转移剂,直接在上述装置中加入 35% (质量分数) 的  $\text{NaHSO}_3$  水溶液,进行磺化反

应<sup>[11-12]</sup>。以马来酸双酯和  $\text{NaHSO}_3$  的物质的量比、反应温度、反应时间为因素,以磺化率为指标,三因素三水平的正交试验,优化磺化反应条件,测试磺化产物性能。其反应方程式:



## 1.3 测试方法

### 1.3.1 酯化率的测定

按 GB/T 1668—1995 方法测定二甘醇双马来酸单乙醇胺双酯的酸值,并计算酯化率:

酯化率/% =

$$\frac{\text{双酯反应的初始酸值} - \text{双酯反应终止酸值}}{\text{双酯反应的初始酸值}} \times 100$$

### 1.3.2 磺化率的测定

采用碘酞法测定试样碘值,并计算磺化率:

磺化率/% =

$$\frac{\text{反应混合物初始碘值} - \text{反应混合物取样时碘值}}{\text{反应混合物初始碘值}} \times 100$$

### 1.3.3 表面活性的测定

采用悬滴法用 DSA 光学接触角测试仪测定表面活性剂的表面张力  $\sigma(\gamma_{\text{cmc}})$  和临界胶束浓度(CMC)。

### 1.3.4 防沾色性能的测定

配制 0.4 g/L 染料溶液,加入表面活性剂(或防沾色剂)2 g/L,将纯棉漂白织物(6 cm×4 cm)置入,浴比为 1 : 50,升温至 90℃,保温 30 min,降温出布、水洗、烘干。测定织物的 K/S 值,K/S 值小,则表明表面活性剂的防沾色能力好,反之则差。

## 2 结果与讨论

### 2.1 二甘醇双马来酸十二烷基单乙醇胺双酯合成反应条件优化

#### 2.1.1 反应温度的影响

固定反应时间为 6 h,二甘醇双马来酸单酯与十二烷基单乙醇胺的摩尔比为 1 : 2.10,催化剂硼酸用量为 1.40%,研究不同反应温度对酯化率影响,结果如图 1。

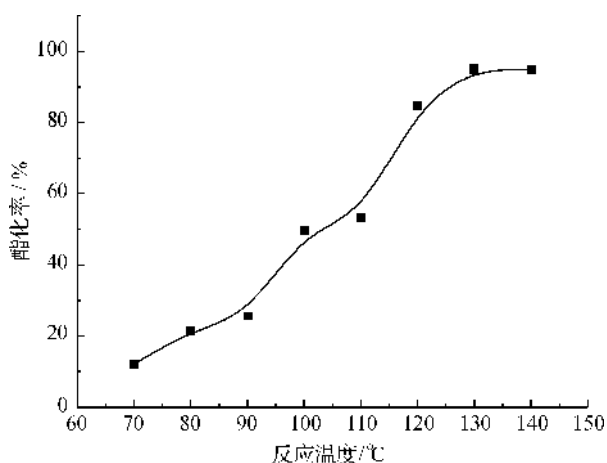


图1 反应温度对酯化率的影响

由图1可知:当反应温度小于130℃时,酯化率随着反应温度的提高而逐渐增大;当反应温度为130℃时,酯化率达到最大值;继续提高反应温度,酯化率变化不大。因此,提高反应温度,有利于双酯化合物的高效生成;但实验也发现,温度过高(大于140℃)时,产物因被氧化颜色加深,杂质增多,反应温度控制在130℃为宜。

#### 2.1.2 反应时间的影响

固定反应温度为130℃,二甘醇双马来酸单酯与十二烷基单乙醇胺的摩尔比为1:2.10,催化剂用量为1.40%,研究了反应时间对酯化率的影响,结果如图2。

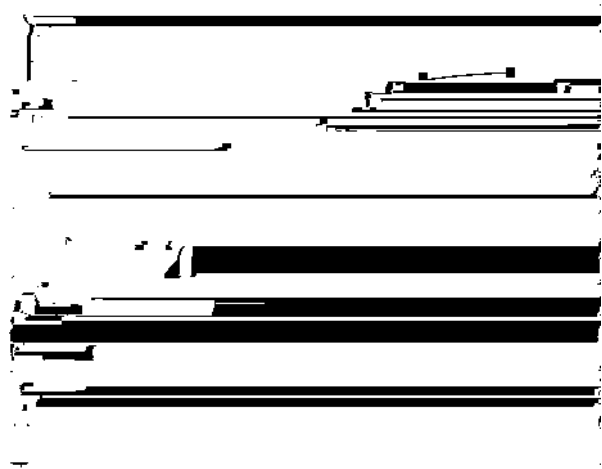


图2 反应时间对酯化率的影响

由图2可知,随着酯化反应的进行,在最初3 h内酯化率快速提高;3 h时酯化率达到87.56%;5 h时反应已接近平衡,之后酯化率增加较慢。鉴于反应时间过长,可能引起产物热分解及颜色加深,因此,反应时间选定5 h。

#### 2.1.3 单酯与十二烷基单乙醇胺的摩尔比的影响

固定反应温度为130℃,催化剂用量为1.40%,

反应时间为5 h,研究二甘醇双马来酸单酯与十二烷基单乙醇胺的摩尔比对酯化率的影响,结果如图3。

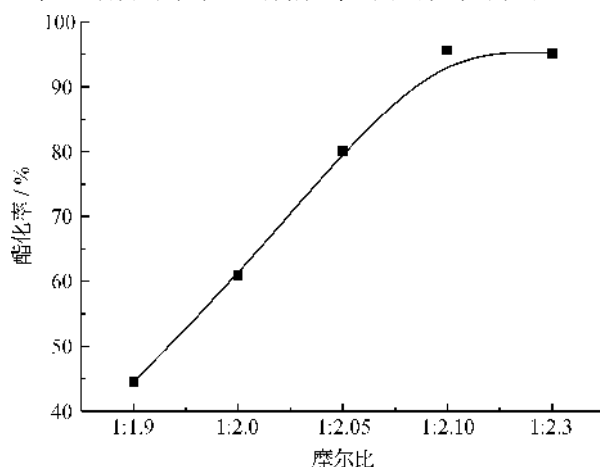


图3 二甘醇双马来酸单酯与十二烷基单乙醇胺的摩尔比对酯化率的影响

由图3可知,随着反应物料配比中十二烷基单乙醇胺用量的增加,酯化率逐渐增高;当二甘醇双马来酸单酯与十二烷基单乙醇胺的摩尔比为1:2.10时,反应酯化率达到最大值;继续增加十二烷基单乙醇胺的用量,酯化率不再增高。因此,实验最终选定二甘醇双马来酸单酯与十二烷基单乙醇胺的摩尔比为1:2.10。

#### 2.1.4 催化剂用量的影响

固定反应温度为130℃,二甘醇双马来酸单酯与十二烷基单乙醇胺的摩尔比为1:2.10,反应时间为5 h,研究催化剂硼酸用量对酯化率的影响,结果如图4。

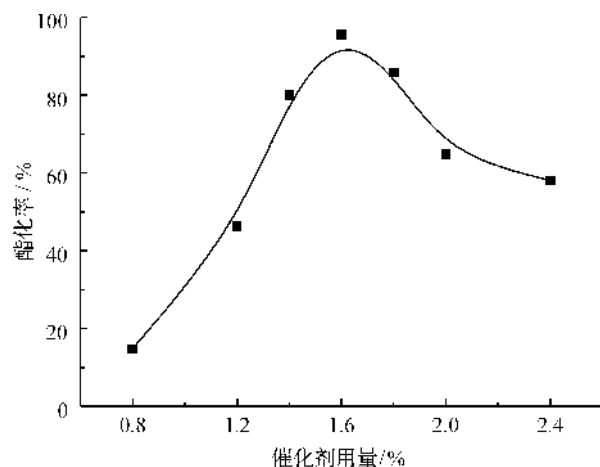


图4 催化剂用量对酯化率的影响

由图4可知,当催化剂硼酸用量(占反应物总质量比例)自0.80%逐渐增加时,酯化率提高;当催化剂用量为1.60%时,酯化率达到最高值;继续增大催化剂用量,酯化率转而下降。因此,实验最终选定

催化剂用量为 1.60%。

综合上述实验结果,合成二甘醇双马来酸单乙醇胺双酯的较优条件为:反应温度 130℃,反应时间 5 h,二甘醇双马来酸单酯与十二烷基单乙醇胺的摩尔比为 1:2.10,催化剂用量为 1.60%。

## 2.2 二甘醇双马来酸单乙醇胺双酯的磺化反应条件的优化

以二甘醇双马来酸单乙醇胺双酯与  $\text{NaHSO}_3$  摩尔比、反应时间和反应温度为影响因素,按三因素三水平正交表设计实验,正交实验的因素和水平见表 1,结果见表 2。

表 1 磺化反应正交实验的因素和水平

因素	A	B	C
	$n(\text{双酯}):n(\text{NaHSO}_3)$	反应时间/h	反应温度/℃
水平 1	1.00:2.00	2	65
水平 2	1.00:2.10	3	75
水平 3	1.00:2.20	4	85

表 2 磺化反应正交实验结果与分析

实验号	A	B	C	磺化率/%
1	1	1	1	62.45
2	1	2	2	75.58
3	1	3	3	95.35
4	2	2	3	91.87
5	2	3	1	72.19
6	2	1	2	81.13
7	3	3	2	80.79
8	3	1	3	89.85
9	3	2	1	68.07
I	233.38	233.43	202.71	
II	245.19	235.53	237.50	
III	238.71	248.33	277.07	
I/3	77.79	77.81	67.57	
II/3	81.73	78.51	79.17	
III/3	79.57	82.78	92.36	
极差	3.94	4.97	24.79	

由表 2 可知,影响磺化反应的因素主次顺序为 C,B,A,即反应温度为首要影响因素,反应时间次之,二甘醇双马来酸单乙醇胺双酯与  $\text{NaHSO}_3$  摩尔比影响最小。升高温度,有利于磺化反应进行,磺化率提高。但实验发现温度升高时,由于  $\text{NaHSO}_3$  分解反应的加速, $\text{SO}_2$  气体大量逸出。由此,反应温度过高时, $\text{NaHSO}_3$  损失增大,而温度过低时,磺化反应不彻底,反应效率低。增加磺化剂  $\text{NaHSO}_3$  用量有利于提高磺化率,有利于磺化反应的进行,但  $\text{NaHSO}_3$  用量过多,残留的  $\text{NaHSO}_3$  降低了产品的纯度和化学稳定性, $\text{NaHSO}_3$  量过少,磺化反应不完

全。因此,磺化反应较优条件为:反应温度为 85℃,双酯与  $\text{NaHSO}_3$  的摩尔比为 1:2.10,反应 4 h。

## 2.3 新型 Gemini 表面活性剂 GMI-M 的应用性能测定

对上述优化工艺条件下合成的终产物进行表面活性及防沾色性能测定,并与常见的传统阴、非离子表面活性剂以及防沾色剂比较。结果见表 3。

表 3 Gemini 表面活性剂 GMI-M 的表面活性

表面活性剂	CMC/( $\times 10^{-4}$ mol/L)	$\gamma_{\text{cmc}}/(\text{mN/m})$	织物 K/S 值
GMI-M	3.66	31.17	0.195
SDS	39.60	34.23	0.292
O-25	4.70	46.25	0.239
AA-MA	/	/	0.165
PVP	/	/	0.129

由表 3 可知,与阴离子表面活性剂 SDS 相比,GMI-M 具有较低的临界胶束浓度(CMC)、较低表面张力和较高的防沾色性;与非离子表面活性剂 O-25 相比,GMI-M 的表面张力( $\gamma_{\text{cmc}}$ )更低,临界胶束浓度相近和防沾色性能较优,这与 GMI-M 的 Gemini 型表面活性剂中独有的双亲油及双亲水基团有关。进而与市场上常见的防沾色剂 AA-MA 和 PVP 相比,虽然 GMI-M 防沾色性略低,但仍不失为一种性能优异的防沾色皂洗剂。

## 3 结 论

a) 二甘醇双马来酸十二烷基单乙醇胺双酯合成优化条件:反应温度 130℃,反应时间 5 h, $n(\text{单酯}):n(\text{DMEA})=1:2.10$ ,催化剂用量 1.60%;双酯磺化优化条件: $n(\text{NaHSO}_3):n(\text{双酯})=2.10:1$ ,反应温度为 85℃,反应时间为 4 h。

b) GMI-M 的表面张力和临界胶束浓度 CMC 均较低, $\gamma_{\text{cmc}}$  为 31.17 mN/m,CMC 为  $3.66 \times 10^{-4}$  mol/L,表面活性高于 SDS 及 O-25。

c) 与传统表面活性剂相比,GMI-M 用于皂洗时,防沾色性较高,但略逊于市场常见的防沾色剂。

## 参考文献:

- [1] Menger F M, Littau C A. Gemini surfactants: synthesis and properties[J]. J Am Chem Soc, 1991, 113: 1451-1452.
- [2] Karaborni S, Esselink K, Hilbers P A J, et al. Simulating the self-assembly of gemini (dimeric) surfactants [J]. Science, 1994, 266(14): 254-256.
- [3] Menger F M, Keiper J S. Gemini surfactants[J]. An-

- gew Chem Int Ed, 2000, 39: 1906-1920.
- [4] Wang Xiaoyong, Wang Jinben, Wang Yilin, et al. Effect of the nature of the spacer on the aggregation properties of gemini surfactants in an aqueous solution [J]. Langmuir, 2004, 29: 53-56.
- [5] Tehrani-Bagha A R, Holmberg K. Cationic ester-containing gemini surfactants: physical-chemical properties [J]. Langmuir, 2010, 26(12): 9276-9282.
- [6] 贾丽霞,程志斌,宋心远. 双联表面活性剂 Gemini-1 对羊毛染色性能的影响[J]. 纺织学报, 2004, 25(1): 92-95.
- [7] 李晨,杨继萍,陈功. 磺酸型 Gemini 表面活性剂的合成及表面活性[J]. 应用化工, 2007, 36(5): 425-428.
- [8] 赵少静,程发,陈宇,等. Gemini 表面活性剂的合成及性能[J]. 天津大学学报, 2012, 45(1): 81-86.
- [9] 蔡振云,魏巍. 乙二醇与马来酸酐酯化反应的研究[J]. 浙江化工, 2006, 37(9): 5-6.
- [10] 金瑞娣,张跃华. Gemini 型磺基琥珀酸酯钠盐表面活性剂的结构与性能的关系[J]. 化学研究与应用, 2008, 20(2): 158-161.
- [11] 贾金英,闫杰,安悦,等. 琥珀酸酯磺酸盐 Gemini 表面活性剂的合成及表面活性[J]. 应用化学, 2011, 28(10): 1184-1188.
- [12] 金瑞娣,贾雪平,王南平. 一种新型双子表面活性剂的合成与性能[J]. 日用化学工业, 2007, 37(3): 168-171.

## Study on Synthesis and Properties of Gemini Surfactant-Diglycol Double Maleic Acid Dodecyl Mono Ethanolamine Diester Sodium Sulfonate

WANG Ting, WU Ming-hua<sup>a,b</sup>, LAI Ya-qin

(a. Key Laboratory of Advanced Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education;  
b. Engineering Research Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education,  
Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** This study synthesizes a new Gemini surfactant-diglycol double maleic acid dodecyl mono ethanolamine diester sodium sulfonate(GMI-M) with diglycol double maleic acid monoester, dodecyl monoethanolamine(DMEA) and sodium hydrogen sulfite as main raw materials. Optimal technological conditions for each elementary reaction obtained are as follows: diglycol double maleic acid monoester and dodecyl monoethanolamine have esterification reaction for 5 h at 130℃ with molar ratio of monoester and DMEA 1 : 2.10 and the dosage of catalyst 1.60%(mass fraction) of the total amount of material; sulfonation reaction for 4h at 85℃ with molar ratio of double ester and sodium hydrogen sulfite 1 : 2.10. This paper measures the surface activity and anti-staining property of the end product GMI-M. Its surface tension  $\sigma(\gamma_{\text{cmc}})$  is 31.17 mN/m and critical micelle concentration(CMC) is  $3.66 \times 10^{-4}$  mol/L. Relative to surface tension lauryl sodium sulfate(SDS) O-25, GMI-M has a good surface activity and anti-staining property. However, relative to common anti-staining agent AA-MA and PVP, it has a poorer anti-staining property.

**Key words:** Gemini surfactant; surface tension; critical micelle concentration; anti-staining property

(责任编辑: 许惠儿)