



**Y1714628**

**A Thesis Submitted for the Application of  
the Master's Degree of Engineering**

**Synthesis and Application of Di-diglycerol  
2,5-didecylhexanedioate**

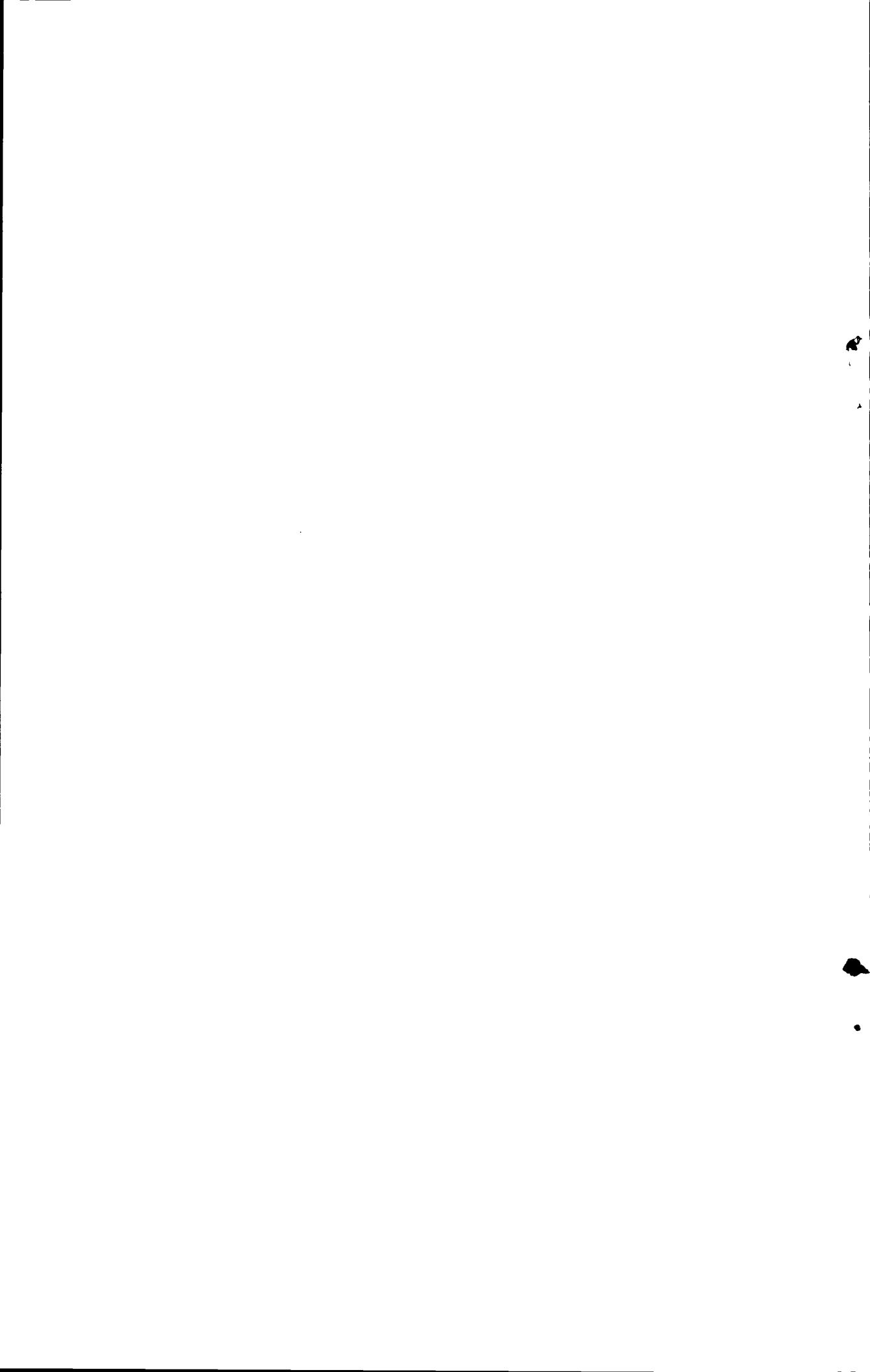
**Candidate: Wang Yubing**

**Specialty: Applied Chemistry**

**Supervisor: Professor Zhou Ligu**

**Shandong Institute of Light Industry, Jinan, China**

**10<sup>th</sup> June, 2010**



## 学位论文独创性声明

本人声明，所呈交的学位论文系在导师指导下本人独立完成的研究成果。文中引用他人的成果，均已做出明确标注或得到许可。论文内容未包含法律意义上已属于他人的任何形式的研究成果，也不包含本人已用于其他学位申请的论文或成果，与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

论文作者签名： 王玉贞

日期： \_\_\_\_\_年\_\_月\_\_日

## 学位论文知识产权权属声明

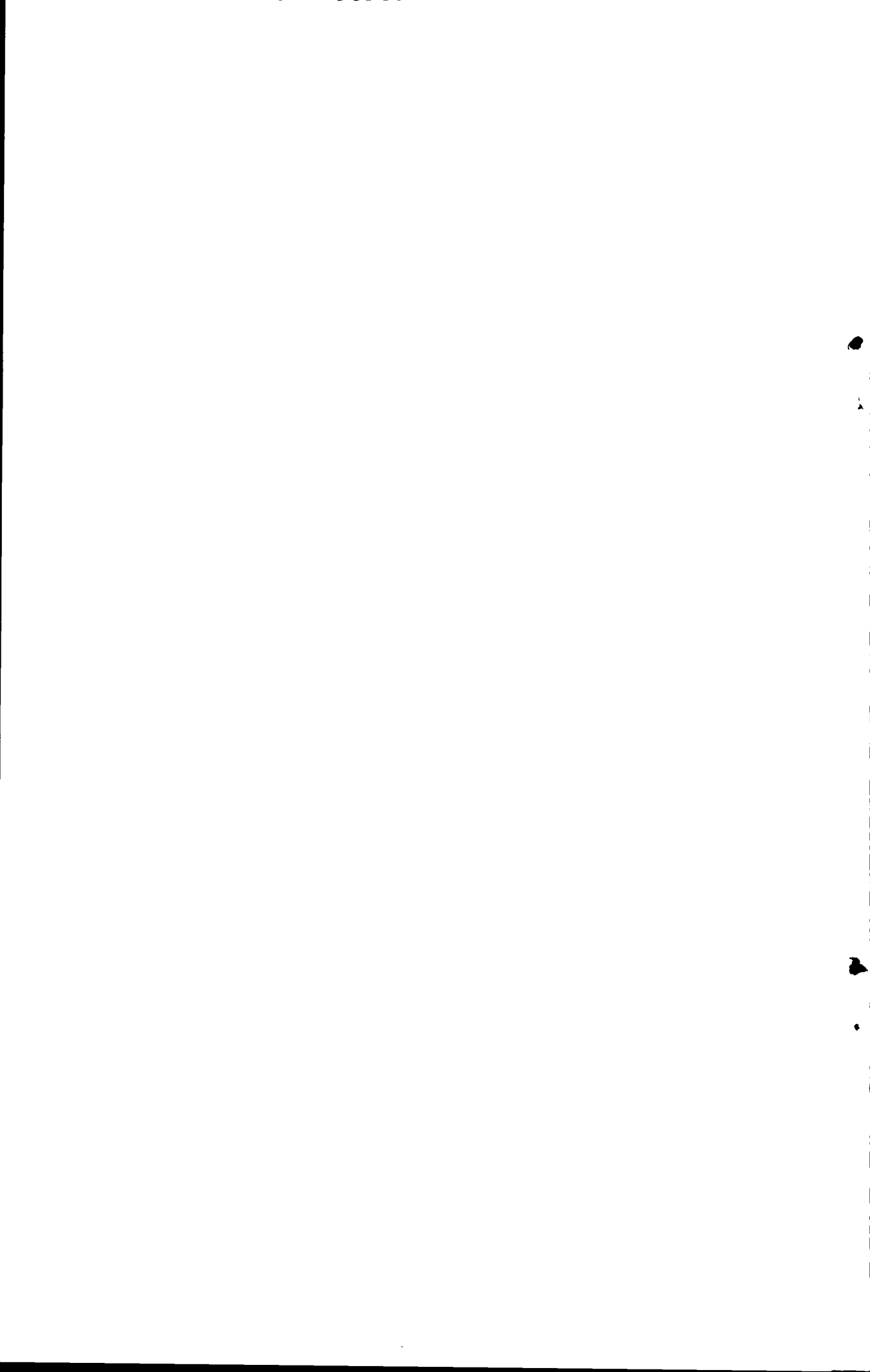
本人在导师指导下所完成的论文及相关的职务作品，知识产权归属山东轻工业学院。山东轻工业学院享有以任何方式发表、复制、公开阅览、借阅以及申请专利等权利，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，本人离校后发表或使用学位论文或与该论文直接相关的学术论文或成果时，署名单位仍然为山东轻工业学院。

论文作者签名： 王玉贞

日期： \_\_\_\_\_年\_\_月\_\_日

导师签名： 周云凤

日期： \_\_\_\_\_年\_\_月\_\_日



# 目 录

摘 要.....	I
ABSTRACT.....	I
第 1 章 绪论.....	1
1.1 双子型表面活性剂概述.....	1
1.2 双子型表面活性剂的研究进展.....	2
1.3 双子型表面活性剂的合成.....	3
1.3.1 双子型阴离子表面活性剂的合成.....	3
1.3.2 双子型阳离子表面活性剂的合成.....	4
1.3.3 双子型非离子表面活性剂的合成.....	5
1.3.4 双子型两性表面活性剂的合成.....	6
1.4 双子型表面活性剂的应用及前景.....	6
1.5 立题依据及主要研究内容.....	7
第 2 章 2,5-二癸基己二酸二聚甘油酯的合成与表征.....	9
2.1 实验药品与实验仪器.....	9
2.1.1 实验药品.....	9
2.1.2 试剂溶液的配制.....	10
2.1.3 实验仪器.....	11
2.2 月桂酸乙酯的合成及表征.....	12
2.2.1 月桂酸乙酯的合成.....	12
2.2.2 月桂酸乙酯的分离提纯.....	12
2.2.3 月桂酸乙酯的分析与表征.....	12
2.3 2-甲酰基月桂酸乙酯的合成及表征.....	14
2.3.1 2-甲酰基月桂酸乙酯的合成.....	14
2.3.2 2-甲酰基月桂酸乙酯的分离提纯.....	14
2.3.3 2-甲酰基月桂酸乙酯的分析及表征.....	15
2.3.4 2-甲酰基月桂酸乙酯的确定.....	16
2.4 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的合成及表征.....	17

2.4.1 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的合成.....	17
2.4.2 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的分离提纯.....	18
2.4.3 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的分析及表征.....	18
2.5 2,5-二癸基己二酸二乙酯的合成及表征 .....	19
2.5.1 2,5-二癸基己二酸二乙酯的合成 .....	19
2.5.2 2,5-二癸基己二酸二乙酯的分离提纯 .....	19
2.5.3 2,5-二癸基己二酸二乙酯的分析及表征 .....	19
2.6 聚甘油的制备及分析.....	22
2.6.1 聚甘油的合成.....	22
2.6.2 聚甘油羟值的测定.....	22
2.6.3 聚甘油聚合度的测定.....	24
2.6.4 甘油含量的测定.....	25
2.6.5 聚合甘油含量的测定.....	27
2.7 二聚甘油的合成.....	29
2.7.1 丙叉化法.....	29
2.7.2 丙酮化法.....	29
2.7.3 烯丙基缩水甘油醚氧化水解法.....	30
2.8 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的合成及表征 .....	30
2.8.1 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的合成 .....	30
2.8.2 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的分析及表征 .....	31
2.9 本章小结.....	33
<b>第3章 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的性能研究.....</b>	<b>35</b>
3.1 实验药品与实验仪器.....	35
3.1.1 实验药品.....	35
3.1.2 实验仪器.....	35
3.2 表面张力的测定.....	36
3.2.1 实验原理.....	36
3.2.2 实验步骤.....	36
3.2.3 结果与讨论.....	37
3.3 乳化力的测试.....	38
3.4 润湿性能的测定.....	39

3.4.1 实验原理 .....	39
3.4.2 实验步骤 .....	39
3.4.3 结果与讨论 .....	40
3.5 钙皂分散力的测定 .....	41
3.5.1 实验原理 .....	41
3.5.2 实验步骤 .....	41
3.5.3 结果与讨论 .....	42
3.6 本章小结 .....	42
<b>第 4 章 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的应用研究 .....</b>	<b>43</b>
4.1 实验药品与实验仪器 .....	43
4.1.1 实验药品 .....	43
4.1.2 实验仪器 .....	44
4.2 防雾滴膜防雾滴性能的测定 .....	44
4.2.1 初滴时间和十滴时间的测定 .....	45
4.2.2 透光率的测定 .....	45
4.3 防雾滴膜的制备 .....	45
4.3.1 防雾滴剂溶液溶剂的选择 .....	46
4.3.2 防雾滴剂溶剂最优配比的确定 .....	46
4.3.3 双子型表面活性剂与单头基表面活性剂防雾性能对比 .....	47
4.4 与其它产品防雾滴性能的对比如 .....	47
4.5 与其它助剂复配实验 .....	48
4.5.1 复配用非离子表面活性剂的防雾滴性能 .....	48
4.5.2 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯与吐温系列的复配 .....	49
4.5.3 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯与司班系列的复配 .....	51
4.5.4 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯与聚醚型表面活性剂的复配 .....	53
4.6 本章小结 .....	54
<b>第 5 章 结论 .....</b>	<b>57</b>
5.1 结论 .....	57
5.2 本文的主要创新点 .....	57
5.3 对未来工作的展望 .....	58



参考文献 .....	59
致 谢 .....	65
攻读硕士学位期间取得的科研成果 .....	67
一、发表学术论文 .....	67
二、其它科研成果 .....	67

## 摘 要

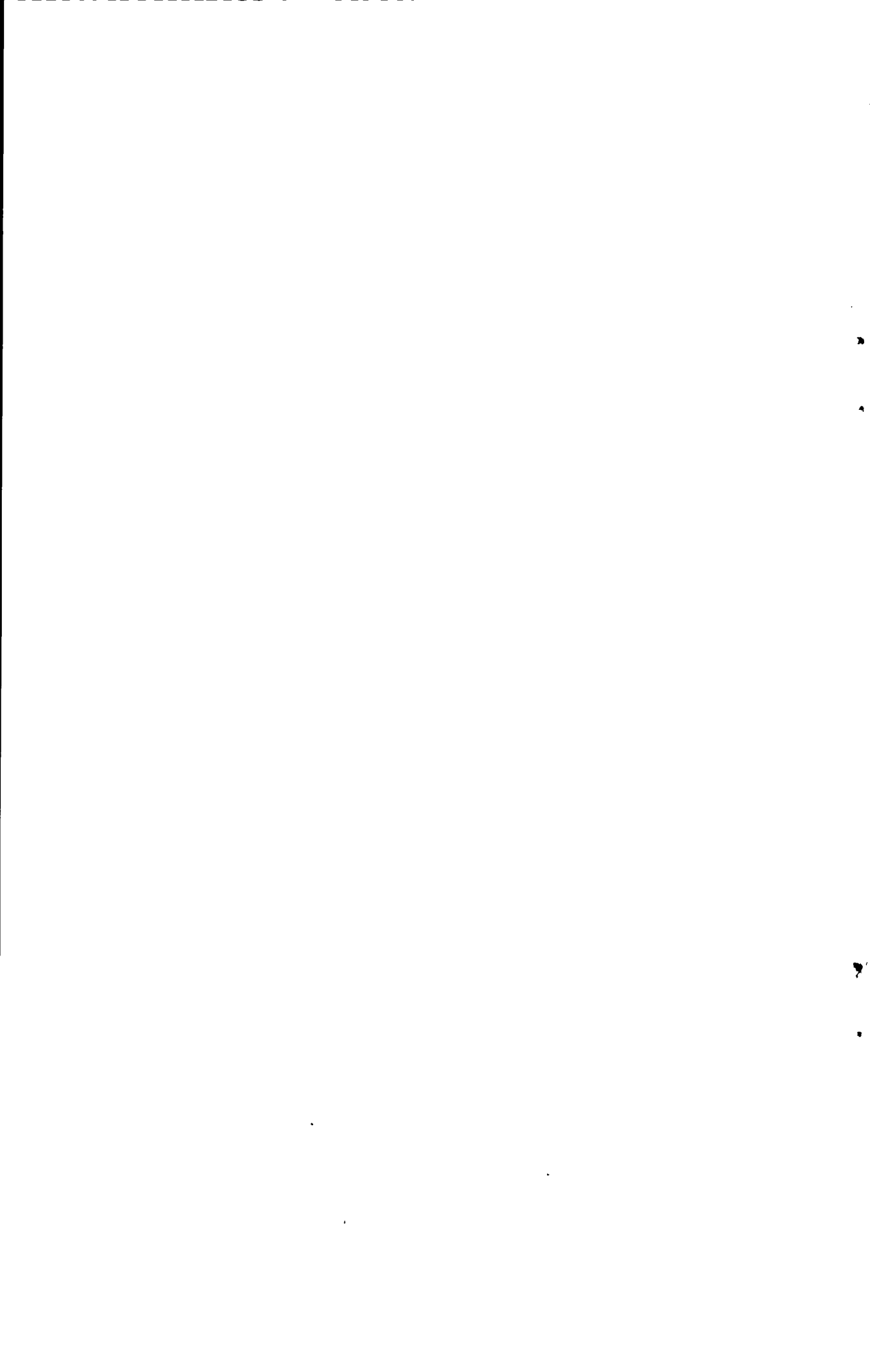
双子型表面活性剂是由联接基团通过化学键将两个表面活性剂单体联接在一起的一类结构特殊的表面活性剂。此类表面活性剂由于聚集体极性头基间的斥力被大大降低,从而产生了独特的物化性质,可以广泛应用在工业和高技术领域。本文介绍了一种双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯,并对其性能及应用进行了初步探讨。

以月桂酸为起始原料,经酯化反应、克莱森缩合反应、酮酸酯的烃化反应、碱式裂解反应及酯交换反应合成了目标化合物 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯。并对各步反应的产物进行了定性和定量的分析及结构的表征,结果表明,所合成产物的结构与设计的结构基本吻合。

测试其表面活性,并与单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯进行了比较,测试结果为:表面张力低  $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ,临界胶束浓度 cmc 值和  $C_{20}$  低了大约一个数量级;乳化后持续时间则长了将近一倍;润湿时间和钙皂分散指数 LSDR(%)则分别少了 39%和 52%。表明双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯具有更高的表面活性。

将双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯作防雾滴剂使用,其初滴时间和十滴时间分别为 340 s 和 90 s,均比单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯及其他市场上正在使用的防雾滴剂或防雾滴膜的初滴时间和十滴时间短。与其它非离子表面活性剂进行复配时,当 T-80 与双子型表面活性剂的配比为 1:1 时的防雾性能最好,其初滴时间和十滴时间分别为 206 s 和 53 s,此时的透光率为 90%,是一种性能优良的塑料薄膜防雾滴剂。

关键词:双子型表面活性剂; 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯; 合成; 表面张力; 防雾滴性



## ABSTRACT

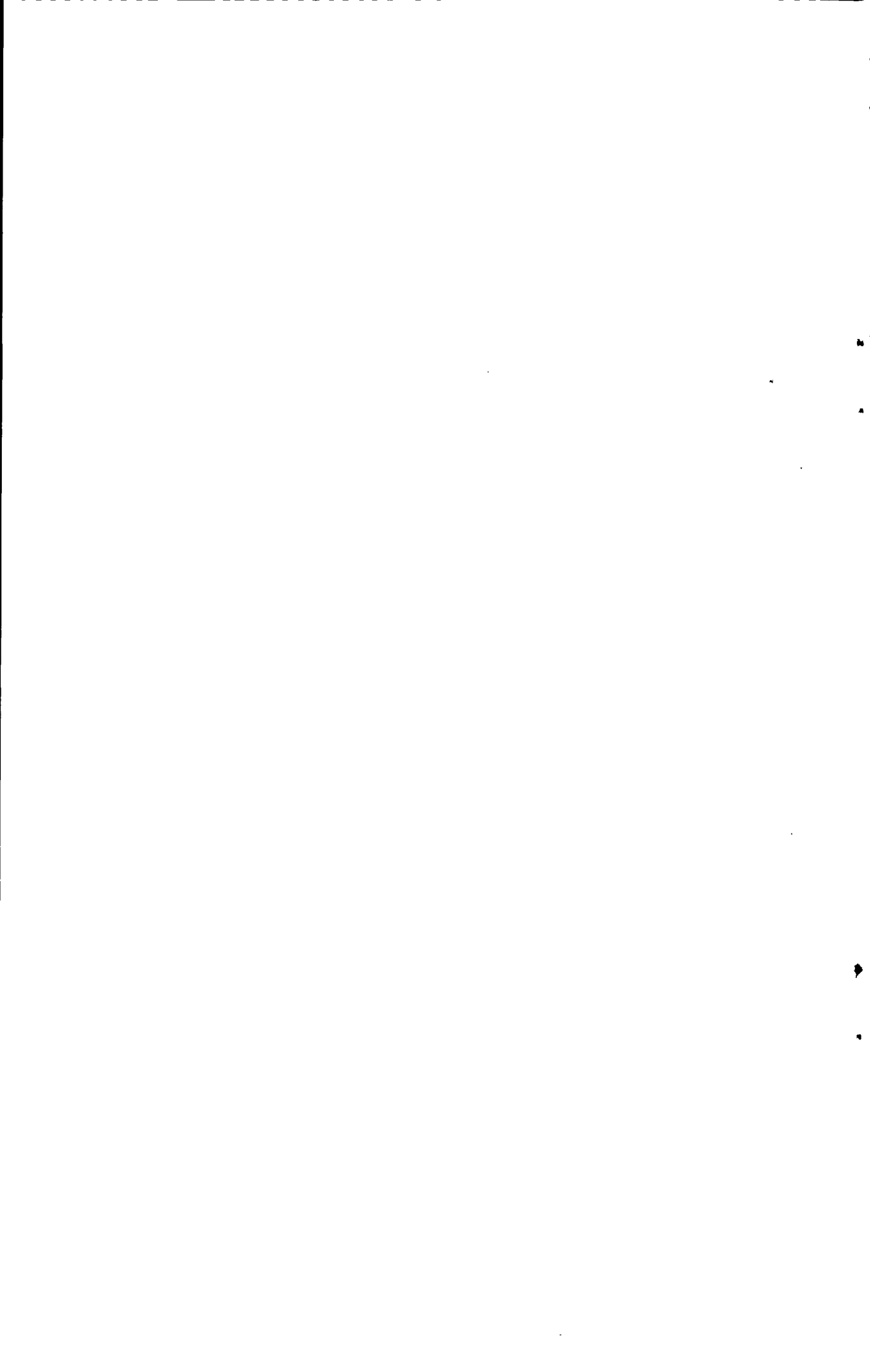
Gemini surfactant represents a new class of special structure of surfactants, and it is made up of two amphiphilic moieties connected by a spacer group covalently. The separation approach between the Polar head groups within Gemini surfactants is strongly decreased when they aggregate and thus the result is that Gemini surfactant has excellent physical chemistry properties, so it can be widely used in industry. In this thesis, the non-ionic gemini surfactant Di-diglycerol 2,5-didecylhexanedioate was synthesized, and its properties and applications were also studied preliminary.

The non-ionic gemini surfactant Di-diglycerol 2,5-didecylhexanedioate was synthesized through esterification, claisen condensation, keto ester alkylation, basic cracking, and transesterification reaction using lauric acid as the initial starting material. On the qualitative and quantitative analysis of the products of each step, the structure of it was also characterized. Results showed the structure of the final product was proved to be the targeted product originally expected.

Surface activity of the gemini surfactant was measured and compared with diglyceryl laurate ester. The result indicated that the surface tension of the gemini surfactant was lower than diglyceryl laurate ester by  $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , cmc and  $C_{20}$  were about an order of magnitude lower; emulsification duration increased by one time; the wetting time and LSDP (%) were 39% and 52% lower respectively. All of these indicated that the gemini surfactant 2,5-didecylhexanedioate has higher surface activity.

The antifogging property of 2,5-didecylhexanedioate was tested. Its first drop time and ten drops time were 340s and 90s respectively, both were shorter than diglyceryl laurate ester and the antifogging agent and antifogging film sold in the market. When remixed with other non-ionon surfactant just like T-80, the ratio of T-80 and the gemini was 1:1, the antifogging property is best. Its first drop time and ten drops time were 206s and 53s respectively. At this case the luminousness was 90%, which showed the gemini surfactant to be an excellent anti-fogging agent used in plastic film.

**Keywords:** Gemini surfactant; Di-diglycerol 2,5-didecylhexanedioate; Synthesis; Surface tension; Antifogging property



## 第1章 绪论

表面活性剂是指在加入量很少时就能够很大幅度的降低溶剂表面张力的一大类有机化合物<sup>[1]</sup>。表面活性剂分子是由亲油的非极性基团（疏水基或亲油基）和亲水的极性基团（亲水基）两部分组成。由于表面活性剂其特殊的分子结构而产生的自行结合行为及降低溶剂表面张力的能力，被广泛的应用在工业、农业及其它领域中<sup>[2]</sup>。随着科学的发展及生活水平的不断提高，人们对表面活性剂的性能提出了更高的要求，新型表面活性剂的开发与研究成为为了日用化学领域最为热门的课题之一<sup>[3]</sup>，而双子型表面活性剂<sup>[4]</sup>的出现，为表面活性剂的研究领域开拓了广阔的前景。

### 1.1 双子型表面活性剂概述

表面活性剂按其结构分类可分为三大类：普通型、Bola型和双子型。

普通表面活性剂是由碳氢链联接在一个极性基团上，含有一个疏水基和一个亲水基（如图 1.1-a），或者含有两个疏水基和一个亲水基（如图 1.1-b）。Bola型表面活性剂是用一根或多根疏水链将两个极性头基联接键合起来的化合物<sup>[5,6]</sup>（如图 1.1-c）。双子型表面活性剂含有两个疏水基团和两个亲水基团，通过化学键将两个双亲基团联接而成的一类两亲化合物<sup>[7,8]</sup>。典型的双子型表面活性剂的结构如图 1.1-d 所示，从其分子结构看，它又类似于两个普通单头基表面活性剂分子的结合。双子型表面活性剂与双头三尾（如图 1.1-e）、三头三尾（如图 1.1-f）以及三个以上头或三个以上尾型的表面活性剂统称为低聚型表面活性剂（Oligomeric Surfactants）<sup>[9,10]</sup>。

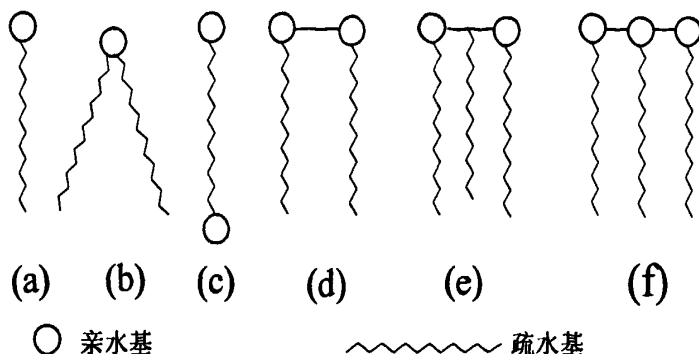


图1.1 表面活性剂的结构

在双子型表面活性剂的分子结构中，两个亲水基团通过联接基团联接。联接基团的化学结构和联接位置的变化，使双子型表面活性剂的结构具有多样化，决

定了其性质的多样性和复杂性,与普通表面活性剂相比,它将具有更优良的物化性质和表面活性<sup>[11,12]</sup>。双子型表面活性剂的特殊性能主要包括以下的几个方面:

(1) 高表面活性。表面活性是由表面活性剂分子在溶液表面的定向排列所产生的,它主要是通过测量表面活性剂的临界胶束浓度(cmc)的值来衡量。双子型表面活性剂由于两个表面活性剂单体通过联接基团紧密地联接,致使碳氢链之间产生了较强的相互作用,并且头基之间的排斥作用也被减弱,使双子型表面活性剂比普通表面活性剂具有更高的表面活性<sup>[13-18]</sup>。

(2) 较好的水溶性。表面活性剂的亲水性是随其分子的总亲水程度的增大而增大的。由于双子型表面活性剂分子中含有两个亲水基,具有足够大的亲水性;而且其分子中的两条疏水链,使其疏水性更强,更容易在水溶液表面吸附并且在水溶液中形成胶团,因此,与相应的单头基表面活性剂相比具有较好的水溶性。

(3) 良好的协同效应。Rosen等<sup>[19-21]</sup>通过系统的研究了双子型离子表面活性剂与其他普通表面活性剂的配伍性,表明了双子型表面活性剂和普通表面活性剂混合时,在降低水溶液表面张力的效能和效率方面,比普通的单头基表面活性剂具有更强的协同效应。

(4) 生物安全性<sup>[22,23]</sup>。表面活性剂对人体皮肤的刺激性随着体系中其单体浓度的降低而降低<sup>[24]</sup>。由于双子型表面活性剂具有较低的临界胶束浓度(cmc)值,所以对皮肤的刺激性应较低。例如由十六烷基赖氨酸制备的双子型非离子表面活性剂因具有无刺激性和无溶血性等优点,可以应用到医药配方和高级化妆品中。另外有研究发现多肽基双子型表面活性剂可用于抗感染治疗,而双子型阴阳离子表面活性剂则具有抗HIV的活性<sup>[25]</sup>。

## 1.2 双子型表面活性剂的研究进展

双子型表面活性剂的出现要追溯到上世纪的七十年代。1971年,Buton等<sup>[26]</sup>首次合成一系列新型的双子型阳离子表面活性剂——烷基- $\alpha,\omega$ -双二甲基烷基溴化铵  $C_3H_{2s-\alpha,\omega}-((CH_3)_2N^+C_mH_{2m+1}Br^-)_2$ ,并对它的临界胶束浓度(cmc)进行了研究。1974年,Deminegs<sup>[27]</sup>等合成了一系列在长链脂肪烃中含有酯基的阳离子型表面活性剂。1988年,日本大阪大学的Okahara<sup>[28-30]</sup>等合成并研究了离子头基通过柔性基团联接的一系列双烷烃链型表面活性剂。

然而真正开展双子型表面活性剂的研究工作则是从上世纪九十年代开始的。1991年,美国艾莫利大学的Menger等<sup>[31]</sup>合成了离子头基通过刚性间隔基联接的双烷烃链型表面活性剂,并命名为双子型表面活性剂,同时,Aratain等<sup>[32]</sup>以酒石酸衍生物作为原料也合成了一类双子型表面活性剂。Zana<sup>[33]</sup>则用亚甲基链作为联接基团合成了一系列双子型表面活性剂,并深入研究了联接基团对双子型表面

活性剂各种物化性质的影响。

考虑到减少对环境的污染和社会经济的可持续发展,又开发了无毒(或低毒)、利用再生资源以及功能性的双子型表面活性剂,如以糖苷和氨基酸等为基的表面活性剂。1999年, Mariano等<sup>[34]</sup>以葡糖苷为原料合成了无公害、高活性的环保双子型表面活性剂。2000年, Metthew等<sup>[35]</sup>则以葡萄糖为初始原料合成了叔胺双子型表面活性剂,是一条绿色合成路线。Tracy等<sup>[36]</sup>申请了含双糖基双子型非离子表面活性剂的专利,史俊等<sup>[37-39]</sup>人也于2004年开始致力于这方面的研究,主要思路是葡萄糖与二胺缩合后,再进行N-烷基化反应,引入了长链疏水基。

我国开展双子型表面活性剂的研究工作起步较晚,直到二十世纪九十年代中期才开始。曹亚峰等人利用环氧氯丙烷和叔胺的开环反应,合成了以羟丙基为联接基团的双子型表面活性剂。福州大学的赵剑曦等人分别合成了一系列双子型阳离子表面活性剂,并对它们的分子结构与表化性能之间的关系作了较为详细的研究。张文建等<sup>[40]</sup>则合成了一种甘油脂肪酸酯类的双子型非离子表面活性剂,并对其性能进行了研究。

由此可以看出,对双子型表面活性剂的研究,随着研究者对其期望值的升高而复杂。目前国内外有关双子型表面活性剂的研究,其内容主要集中在三大方面,即双子型表面活性剂的合成方法、其特殊的表化性质以及各个领域中的应用,并且向着其更深入的方向发展。综合来看,我国也是对双子型阳、阴离子表面活性剂的研究开发相对较早,而对双子型非离子表面活性剂的合成和研究较少,像双子型聚甘油酯类非离子表面活性剂国内外还没有查到相关的研究报道。因此,这就是本课题研究的切入点。

### 1.3 双子型表面活性剂的合成

与普通表面活性剂相比,由于双子型表面活性剂的合成路线往往比较长,在合成过程中涉及较多的副反应,尤其会产生一些具有表面活性的单亲水基或单烷烃链的副产物,使目标产物的纯化比较困难,所以在双子型表面活性剂的合成过程中,往往需要先将反应的中间产物进行分离纯化,然后再进行双子型表面活性剂的合成。根据双子型表面活性剂分子结构,其合成方法归纳起来主要有三种方法:疏水碳氢链加入法<sup>[41]</sup>、联接基团加入法<sup>[42]</sup>和极性头基加入法<sup>[43]</sup>。

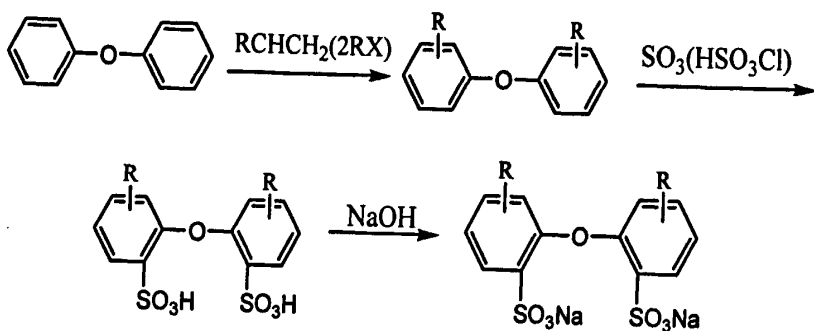
#### 1.3.1 双子型阴离子表面活性剂的合成

双子型阴离子表面活性剂研究比较广泛,而且种类繁多。双子型阴离子表面活性剂主要分为碳酸盐、磷酸酯盐、磺酸盐和硫酸酯盐四大类<sup>[44]</sup>。其中对碳酸盐类双子型表面活性剂的研究并不多,主要是由于它们的抗硬水能力及溶解性较差,影响了对此类表面活性剂的进一步开发。磷酸酯盐类双子型表面活性剂由于与天



然磷脂结构比较类似，容易形成囊泡和反相胶束等缔合结构，使它的低临界胶束浓度（cmc）可以降低单体的浓度，从而可以减少使用成本并且可以提高生物安全性。

在普通表面活性剂中，磺酸盐和硫酸酯盐类是产量最大的一类产品。而磺酸盐和硫酸酯盐类双子型表面活性剂也开发得比较早，并且已经有工业化的产品烷基苯醚磺酸钠供应<sup>[45]</sup>，反应路线见反应式1.1。

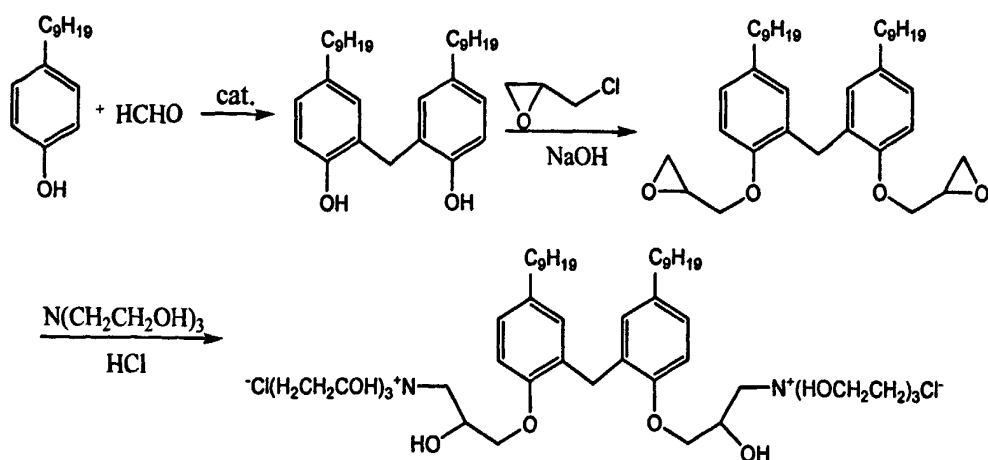


反应式1.1 烷基苯醚磺酸钠的合成

由于磺酸盐和硫酸酯类双子型表面活性剂的水溶性较好，而且原料来源比较广泛，所以此类双子型阴离子表面活性剂极有可能最早实现大规模的工业化生产，从而满足日化行业和现代工业中的应用需求。

### 1.3.2 双子型阳离子表面活性剂的合成

目前有关双子型阳离子表面活性剂在合成、性能及应用方面研究的文献报道最多，占了约三分之二。对双子型阳离子表面活性剂研究较多的是含氮类表面活性剂，并且是以季铵盐类双子型表面活性剂为主，因为它们具有毒性低、生物降解性好和性能卓越等优点。例如，以甲醛和壬基酚为初始原料经缩合反应制备出二(2-羟基-5-壬基苯基)甲烷，然后再与环氧氯丙烷和三甲胺进行反应制备了双子型阳离子表面活性剂<sup>[46]</sup>。反应路线如反应式1.2所示：



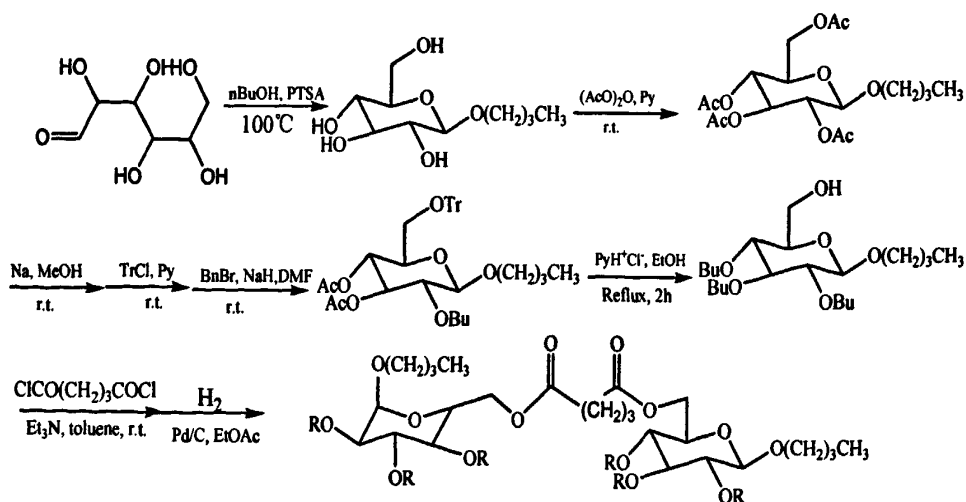
反应式1.2 双子型阳离子表面活性剂的合成

该反应的中间产物可再进行乙氧基化反应，用于合成双子型非离子表面活性剂。合成的目标产物比分子结构类似的普通单头基表面活性剂具有更高的表面活性，并且对沥青具有良好的乳化性能。

### 1.3.3 双子型非离子表面活性剂的合成

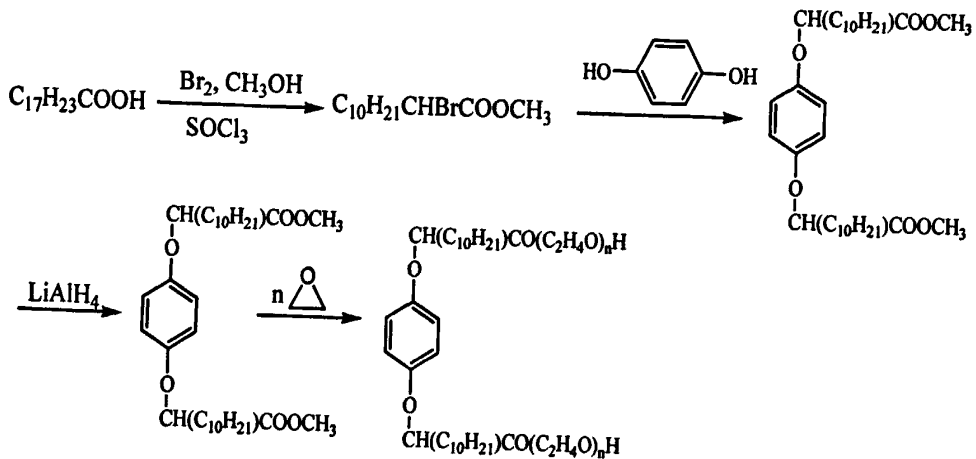
目前国内外对双子型非离子表面活性剂的研究比较活跃，而且合成方法也各不相同，合成产物的结构较多，但具体构型并不多，主要包括两大类：糖类衍生物和醇醚、酚醚类。

糖类衍生物属于绿色环保型表面活性剂，其反应原料可再生，产品可进行生物降解，对环境的污染较小，引起了人们的广泛关注。现阶段的糖类衍生物的合成方法主要包括两种：生物酶催化合成法和化学合成法，但是用较多的是化学合成法。由于化学合成法的合成路线较长，产物的成分比较复杂，而且收率较低，成本较高，很难进行工业化生产<sup>[47]</sup>，反应路线如反应式 1.3 所示。



反应式1.3 化学合成法制备糖类衍生物

醇醚、酚醚类双子型表面活性剂与普通表面活性剂合成方法基本相同,关键是先用联接基团把两个疏水链联接起来,然后再进行氧化反应。Tracy等<sup>[48,49]</sup>合成了一系列醇醚和酚醚类双子型非离子表面活性剂,如以月桂酸为原料,以对苯二酚为联接基进行反应,具体合成路线如反应式1.4所示:

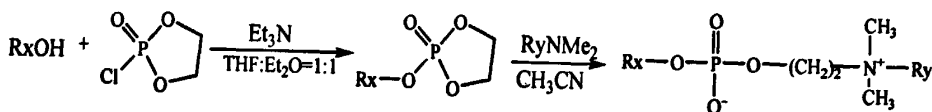


反应式1.4 醇醚、酚醚类双子型表面活性剂的合成

醇醚、酚醚类双子型表面活性剂虽然已经有工业化的产品供应,但由于该类产品价格比较昂贵,而且浊点低,溶解性也不好,虽然润湿性比较好,但只适用于农药和高档涂料等,而大规模的应用则难以实现。

### 1.3.4 双子型两性表面活性剂的合成

双子型两性表面活性剂指具有不同极性头基的双子型表面活性剂。与双子型两性表面活性剂相关的研究报道比较少,只有少量的几种。1996年,Jaeger<sup>[50]</sup>等首次报道了阳离子-阴离子型双子型两性表面活性剂。Poresypkin A. V.等<sup>[51]</sup>则以脂肪胺和脂肪醇为初始原料合成了一系列季铵基-磷酸酯基双子型表面活性剂,其中两个疏水链的碳原子数在8~18之间,其合成路线见反应式1.5:



反应式1.5 双子型两性表面活性剂的合成路线

## 1.4 双子型表面活性剂的应用及前景

由于双子型表面活性剂具有较低的临界胶束浓度 (cmc) 和较高的表面活性,并且性质温和、对皮肤的刺激性小,因此比较适合用于香波、洗液、化妆品和个人护理用品中<sup>[52]</sup>。Okano等<sup>[53]</sup>发明的专利中提到的双子型表面活性剂

$[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na}^+)\text{COOCH}_2]_2$ ，它可以使蛋白质的失活率降低90%，并且将其5%的水溶液作用于人的胳膊，胳膊上的红斑和皮疹5天后消失。

由于双子型表面活性剂具有较高的表面活性和降低油/水的表面张力的能力，对原油有很好的润湿性能和增溶作用，因此在三次采油方面应该具有广阔的应用前景<sup>[54]</sup>。杨光等<sup>[55]</sup>将卤代烷烃和叔胺通过一步法合成了双子型阳离子表面活性剂，并研究了其在降低油水动态表面张力与采收率之间的关系，为其在三次采油中的应用提供了理论依据。

表面活性剂在保护环境和治理污染方面也有很好的应用。可以用表面活性剂溶液的增流和增溶性能，驱除地下水中吸附土壤的污染物及非水相的液体，从而达到修复环境的目的<sup>[56]</sup>。Rosen等<sup>[57]</sup>研究了普通表面活性剂和双子型表面活性剂对水中的2-萘酚的吸附，结果发现，附着有双子型表面活性剂介质对2-萘酚吸附比附着有普通单头基表面活性剂介质的吸附量大且效率高。

由于双子型表面活性剂结构的特殊性，使它不仅具有高的表面活性，而且产生了奇异性质和新形态聚集体，为多学科的交叉创造了条件，将在纳米科技、超分子、合成化学与化学生物学的发展中受到重视。陈晓东等<sup>[58]</sup>报道了12-s-12-DNA单层络合物的表面形态受联接基长度的控制，这一结果对于表面图案化和纳米材料制备具有潜在的价值。预期在抗肿瘤、抗HIV和基因转染<sup>[59]</sup>等方面将具有很好的应用前景。

由于双子型表面活性剂是一类性能优良的新型表面活性剂，具有高表面活性、较好的水溶性、协同效应及生物安全性等多种优点，有着广泛的应用前景。目前国内外对双子型表面活性剂的研究基本还是处于实验室研究开发阶段。阻碍双子型表面活性剂走向应用的主要问题之一是其价格较为昂贵，尽管双子型表面活性剂在用量极低时即可达到普通表面活性剂的效果，但用户常常只关心产品的价格而忽视了产品的性价比。因此，在未来的实验研究中，除了开发价格低廉的双子型表面活性剂外，还应改进其生产工艺，降低生产成本，提高与普通表面活性剂的配伍性能；并应在不同领域开展具有针对性的应用基础研究，为推动和拓宽双子型表面活性剂的应用范围打下基础<sup>[60]</sup>。

## 1.5 立题依据及主要研究内容

随着科学技术的发展和时代的进步，对表面活性剂自身的要求及其使用条件的要求也日益增高。由于普通表面活性剂自身结构的限制，已经不能满足现代工业及农业生产的需要。所以，开发新型高效的表面活性剂成为当前表面活性剂研究领域的主要任务。由于双子型表面活性剂独特的结构及优异的性能，是普通单头基表面活性剂所无法比拟的，所以引起了越来越多研究者的关注，为表面活性

剂的研究领域带来了新的课题。随着对其理论认识和性质研究的不断加深,双子型表面活性剂必然会有更加广阔的应用和发展空间,其前景也是乐观的。

本课题主要是介绍了新型的双子型非离子表面活性剂双子聚甘油脂肪酸酯的合成方法,对其表面化学性质的进行研究,并进行应用性试验。经查新,还未发现关于双子型聚甘油脂肪酸酯方面的研究。该课题的主要研究内容如下:

(1) 以月桂酸为初始原料,经酯化反应、克莱森缩合反应、酮酸酯的烃化反应和碱式裂解反应及酯交换反应合成出一种新型的双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯,并对其中间各步反应产物和终产物进行定性和定量分析与表征;

(2) 对双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的表面张力、乳化力、润湿性、钙皂分散力等性能进行研究,并与单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯进行比较;

(3) 将所合成的双子型表面活性剂作为防雾滴剂喷涂于普通塑料薄膜上,研究其防雾滴性能,并与其它市售防雾滴膜及防雾滴剂进行比较。将其与其它非离子型表面活性剂进行复配,确定与其配伍性最好的非离子表面活性剂及其配比,选择出防雾滴性能最较好的塑料薄膜防雾滴剂。

## 第 2 章 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的合成与表征

本章主要介绍了以月桂酸和乙醇为原料,通过酯化反应得到了月桂酸乙酯,然后与甲酸乙酯进行克莱森缩合反应得到 2-甲酰基月桂酸乙酯,再与 1,2-二溴乙烷进行酮酸酯的炔化反应得到 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯,进行碱式裂解反应得到 2,5-二癸基己二酸二乙酯;最后由 2,5-二癸基己二酸二乙酯与所合成的二聚甘油进行酯交换反应得到双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯,并对其每步反应的产物进行了定性和定量的分析及表征。

### 2.1 实验药品与实验仪器

#### 2.1.1 实验药品

月桂酸	分析纯	天津市科密欧化学试剂厂
甲酸乙酯	分析纯	天津市福辰化学试剂厂
甲苯	分析纯	天津市科密欧化学试剂厂
金属钠(99.5%)	分析纯	天津市凯通化学试剂有限公司
无水乙醇	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司
冰醋酸	分析纯	天津市博达化工有限公司
碳酸氢钠	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司
无水硫酸镁	分析纯	天津市广成化学试剂有限公司
硫酸钛	化学纯	天津开发区乐泰化工有限公司
酚酞	分析纯	天津开发区乐泰化工有限公司
高碘酸钾	分析纯	天津市河东区红岩化学试剂厂
1,2-二溴乙烷	化学纯	国药集团化学试剂有限公司
碘化钾	分析纯	山东省化工研究院
高纯氮气( $\geq 99.999\%$ )	工业品	济南德阳特种气体有限公司
氯化钠	分析纯	天津市河东区红岩化学试剂厂
二甲苯	分析纯	天津市科密欧化学试剂厂
环己烷	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司
可溶性淀粉	分析纯	北京奥博星生物技术责任有限公司
烯丙基缩水甘油醚	工业品	南京裕德恒精细化工有限公司
邻苯二甲酸氢钾	工作基准	天津市永大化学试剂工作中心
丙酮	分析纯	青岛江山化学试剂有限公司
甲基红	分析纯	天津开发区乐泰化工有限公司

溴酚蓝	分析纯	天津开发区乐泰化工有限公司
盐酸	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司
乙酸乙酯	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司
醋酸铅	分析纯	天津市永大化学试剂工作中心
甘油	分析纯	天津市大茂化学试剂有限公司
硝酸银	分析纯	天津市科密欧化学试剂厂
无水氯化钙	分析纯	天津市化学试剂三厂
无水碳酸钠	分析纯	天津市广成化学试剂有限公司
五水硫酸铜	分析纯	莱阳经济技术开发区精细化工厂
重铬酸钾	分析纯	莱阳经济技术开发区精细化工厂
氢化钙	分析纯	天津市津科精细化工研究所
酒石酸钾钠	分析纯	天津市科密欧化学试剂厂
高锰酸钾	分析纯	济南市槐荫区化学试剂厂
邻苯二甲酸酐	分析纯	天津市博迪化工有限公司
吡啶	分析纯	天津市化学试剂一厂
氢氧化钠	分析纯	天津市博迪化工有限公司
盐酸羟胺	分析纯	天津市科密欧化学试剂厂
氢氧化钾	分析纯	天津市博迪化工有限公司
苯	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
对甲苯磺酸	分析纯	江苏永华精细化学品有限公司

### 2.1.2 试剂溶液的配制

纯无水乙醇溶液：于无水乙醇（浓度不低于 99.5%）中加入 0.1% 的高锰酸钾和 0.1% 的氢氧化钾固体，于单口烧瓶中蒸馏制得。

无醛乙醇：称取醋酸铅 2.5 g，溶于 5 mL 水中，加入已盛有 1000 mL 无水乙醇的玻璃塞瓶中，混合。称取 5 g 氢氧化钾，溶于 25 mL 的温乙醇中，冷却后在不搅拌的情况下缓慢加入上述醋酸铅乙醇溶液。静置 1 小时，强烈震荡，静置过夜，取其澄清液，并将乙醇蒸馏而得。或于 1000 mL 乙醇中加 5 mL 硫酸和 20 mL 水，蒸馏。于 1000 mL 蒸馏液中加 10 g 硝酸银和 1 g 氢氧化钾，回流煮沸 3 小时后截取蒸出的乙醇。

苯精制：在苯中加入 1/7 体积的浓硫酸于分液漏斗中振荡，待混合物静止分层后，弃去下层的酸液，再重新加入浓硫酸，直至酸层为无色或者淡黄色为止。然后分去酸层，苯层依次用蒸馏水(1 遍)、10% 的碳酸钠溶液(2 遍)、蒸馏水(3 遍)洗涤，然后移至 1000 mL 的烧杯中，加入无水氯化钙干燥。将干燥后的粗苯移至 500 mL 的单口烧瓶中，加入氢化钙，加热回流 12 小时。加入金属钾，加热回流

8 小时后蒸出，立即使用。

甲苯的精制：将金属钠切片后加入甲苯溶液中加热回流 12 个小时，蒸馏截取甲苯馏分，立即使用。

0.5 mol/L 氢氧化钾（氢氧化钠）乙醇标准液：取 35 g 氢氧化钾（氢氧化钠）溶于 20 mL 水，加无醛乙醇溶液至 1000 mL，然后进行标定。

溴酚蓝指示剂：取溴酚蓝 100 mg，溶于 100 mL 50% 的稀乙醇溶液中，必要时过滤。当用于测定 pH 时，则称取 100 mg 溴酚蓝溶于 3 mL 0.05 mol/L 氢氧化钠溶液中，再用脱二氧化碳的水稀释至 200 mL。

甲基红指示剂：取 100 g 甲基红溶于 100 mL 无水乙醇，必要时过滤。

酚酞指示剂：取 1 g 酚酞溶于 100 mL 无水乙醇。

淀粉指示剂：称取淀粉 5.0 g 放入 50 mL 烧杯中，量取 1 L 蒸馏水，先用数滴蒸馏水把淀粉调至成糊状，再取约 900 mL 水在电热套上加热至微沸时，倒入糊状淀粉，再用剩余的蒸馏水冲洗 50 mL 烧杯 3 次，洗液倒入烧杯，然后再加入 1 滴 10% 的盐酸溶液（加入盐酸是为了淀粉指示剂更加稳定），微沸 3 分钟。

乙醇钠试液：先用滤纸将金属钠表面的煤油除去，然后于苯中称量，再用滤纸擦干。称取金属钠 10 g，将其切成豌豆大小，每次取 1~2 块加入到一内盛有 120 mL 无水乙醇的 500 mL 圆底烧瓶中，该烧瓶上装有回流冷凝管。

菲林试剂：硫酸铜溶液 A：选择无粉化痕迹和无附着水的硫酸铜 ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 小结晶 34.66 g，溶于蒸馏水中并定容至 500 mL，储存于密闭容器中。碱性酒石酸盐溶液 B：取酒石酸钾钠 ( $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 结晶 173 g 和氢氧化钠 50 g，溶于蒸馏水中并定容至 500 mL，储存于密闭容器中。需用时，将溶液 A 和溶液 B 按准确的等体积量混合。

盐酸羟胺液的制备：取盐酸羟胺 50 g（最好在应用前经过重结晶），溶于 90 mL 蒸馏水中，用无醛乙醇稀释至 1000 mL。然后用 0.5 mol/L 的氢氧化钾乙醇溶液调节至  $\text{pH}=3.4$ 。

无水吡啶：取 83 g 氢氧化钾加入到装有 1000 mL 吡啶溶液的单口烧瓶中，加热回流两个小时后，分馏 115 °C 以下馏分。

铬酸洗液：取 20 g 的重铬酸钾，溶于 40 mL 水中，将 98% 的浓硫酸 360 mL 缓缓加入重铬酸钾溶液中，边倒边用玻璃棒进行搅拌，待冷却后，装入洗液瓶备用。新配制的洗液为红褐色，氧化能力很强，当洗液用久后变为黑绿色，即说明洗液无氧化洗涤力。

### 2.1.3 实验仪器

电热套	KDM 型	山东省邹城永兴仪器厂
电子分析天平	FC104 型	上海精密科学仪器有限公司

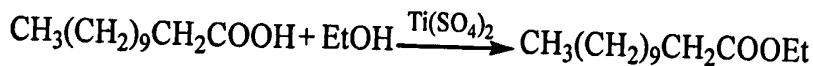


电子恒温水浴锅	DZKW-C 型	黄骅市卸甲综合电器厂
增力电动搅拌机	JB50-D 型	上海标本模型厂制造
旋转蒸发器	RE-52AA	上海亚荣生化仪器厂
752 型紫外分光光度计	UV757CRT 型	上海精密科学仪器有限公司
实验室 pH 计	PHSJ-5 型	上海怡珠电气有限公司
旋片式真空泵	2XZ-2 型	浙江黄岩灵溪医疗器械有限公司
恒温振荡器	SHA-B 型	江苏省金坛市医疗器械厂
阿贝折光率仪	WAY - 1S 型	上海物理光学仪器厂
红外分光光度计	270-50 型	日本日力公司
核磁共振波谱(NMR)	AVANCE-400MHz	瑞士布鲁克公司

## 2.2 月桂酸乙酯的合成及表征

### 2.2.1 月桂酸乙酯的合成

将月桂酸和无水乙醇按摩尔比1:5的量加入到装有搅拌器、温度计、分水器和回流冷凝管的1000 mL四口瓶中，加入20 g硫酸钛做催化剂，再加入一定量的带水剂环己烷，用电热套加热，控制反应温度在90~100 °C之间反应3.5个小时，回流至几乎无水分出为止，冷却得到月桂酸乙酯<sup>[61]</sup>。其合成路线如反应式2.1所示：



反应式2.1 月桂酸乙酯的合成

### 2.2.2 月桂酸乙酯的分离提纯

待上述反应结束后，蒸馏除去多余的无水乙醇和环己烷，过滤分出催化剂硫酸钛后，将母液转移到分液漏斗中，依次用蒸馏水和饱和食盐水洗涤至中性，用无水硫酸镁干燥后，蒸馏收集156~160 °C (45~46 mmHg) 的馏分，即得无色透明具有果香味的液体，产率为90%，测其折光率  $n_D^{20} = 1.4333 \sim 1.4344$ ，与文献<sup>[62]</sup> ( $n_D^{20} = 1.4300 \sim 1.4340$ )一致。

### 2.2.3 月桂酸乙酯的分析与表征

#### (1) 月桂酸乙酯的红外光谱分析

月桂酸乙酯的红外光谱分析如图2.1所示，其中主要特征吸收峰的归属见表2.1。

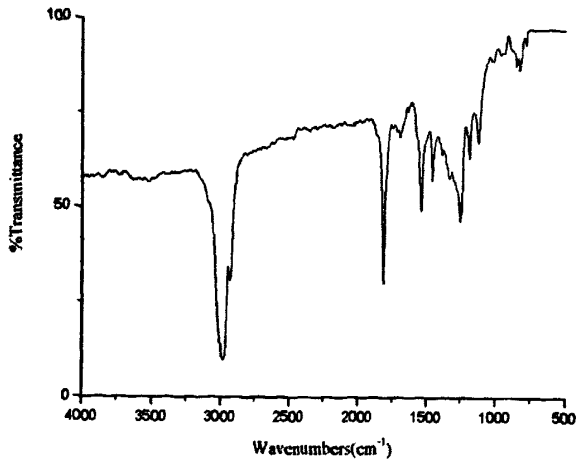


图 2.1 月桂酸乙酯红外光谱图

从图2.1中我们可以看出，在2800~3000  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的强峰是 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰；1757  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的强峰是 $\text{C}=\text{O}$ 双键的伸缩振动吸收峰；1200~1400  $\text{cm}^{-1}$ 处出现的峰是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 吸收振动峰；718  $\text{cm}^{-1}$ 是 $\text{C}-\text{C}$ 面内摇摆振动；与文献数值基本一致。

表 2.1 月桂酸乙酯红外光谱的谱带归属

谱带位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )	归属
2954、2859	$-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收
1757	$\text{C}=\text{O}$ 双键的伸缩振动吸收
1181	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收
718	$\text{C}-\text{C}$ 面内摇摆振动

## (2) 月桂酸乙酯的定量分析

本实验采用酯测定法测定试样中月桂酸乙酯的含量。

称取月桂酸乙酯试样 1.5 g (精确至 0.0001g)，移入一内盛有少量沸石的 125 mL 圆底锥瓶中。向烧瓶中加入 0.5 mol/L 氢氧化钾乙醇溶液 25.00 mL，装上回流冷凝器，在蒸气浴上准确回流一小时，冷却。向烧瓶中加入酚酞试液 10 滴，然后用 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液进行滴定。同时做空白实验。按式(2.1)求出试样中酯(E)的百分含量：

$$E = \frac{(V_1 - V_2) \times 100e}{m} \quad (2.1)$$

式中：  $V_1$ ——空白实验所消耗的 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液的体积，mL；

$V_2$ ——试样液所消耗的 0.5 mol/L 的盐酸标准溶液的体积，mL；

$e$ ——单体所规定的当量因子，月桂酸乙酯为 114.2；

$m$ ——称取试样的质量，mg。

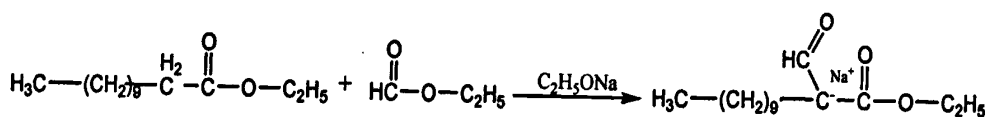
将实验中所得到的数据代入公式(2.1)，通过计算得，所合成的试样中，月桂酸乙酯的含量为 95.1%。

### 2.3 2-甲酰基月桂酸乙酯的合成及表征

2-甲酰基月桂酸乙酯的合成反应属于异酯的克莱森缩合反应。克莱森缩合反应通常选用一种含 $\alpha$ -活泼氢的酯与另一种不含 $\alpha$ -活泼氢的酯在碱性催化剂的催化作用下进行缩合得到酯的烯醇盐。克莱森缩合反应中一般采用强碱作为催化剂，催化剂的碱性越强，则越有利于酯的碳负离子的形成，使平衡向正向进行，增加反应的产率<sup>[63]</sup>。

#### 2.3.1 2-甲酰基月桂酸乙酯的合成

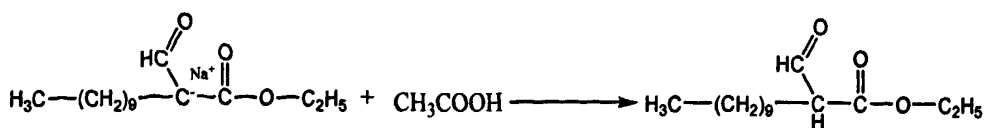
在装有搅拌器、温度计和回流装置的四口瓶中，将2.2中所合成的月桂酸乙酯和甲酸乙酯按摩尔比1:1的量加入到四口瓶中，再加入一定体积精制的甲苯做溶剂，称取和月桂酸乙酯等摩尔量的金属钠，切成小片放入四口瓶中，并于瓶内滴加少量的无水乙醇，稍微加热，促使体系开始反应。待反应不再剧烈后继续加热保持微沸，等到瓶内的金属钠溶解完毕后，反应结束，冷却得到2-甲酰基月桂酸乙酯的烯醇盐。其合成路线如反应式2.2所示：



反应式2.2 2-甲酰基月桂酸乙酯的烯醇盐的合成

#### 2.3.2 2-甲酰基月桂酸乙酯的分离提纯

待上述反应结束，体系冷却后，向四口瓶中滴加体积比为1:1的醋酸水溶液，使四口瓶内的固体完全溶解，并调节溶液的pH值，pH=5~6。将体系转入分液漏斗中，分出下层的水相，用乙酸乙酯萃取三次后合并入酯相，然后依次用蒸馏水、饱和碳酸氢钠水溶液和饱和氯化钠水溶液洗涤，再用无水硫酸镁干燥，过滤。常压除去溶剂后收集275~280℃馏分，收率为70.5%。其反应方程式如式2.3所示：



反应式2.3 2-甲酰基月桂酸乙酯的合成

### 2.3.3 2-甲酰基月桂酸乙酯的分析及表征

#### (1) 2-甲酰基月桂酸乙酯中甲酰基的分析

取提纯后的 2-甲酰基月桂酸乙酯少量于试管中，加入几滴新配制的菲林试剂，稍微加热，试管中产生了砖红色的沉淀，则证明 2-甲酰基月桂酸乙酯中甲酰基的存在。

#### (2) 2-甲酰基月桂酸乙酯的红外光谱分析

2-甲酰基月桂酸乙酯红外光谱分析，如图 2.2 所示，其主要特征吸收峰的归属见表 2.2。

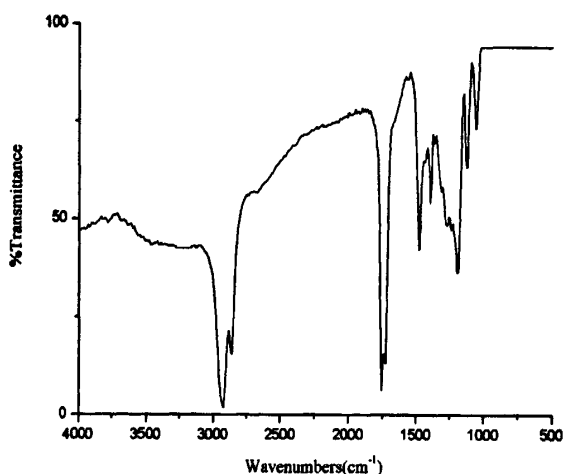


图2.2 2-甲酰基月桂酸乙酯的红外光谱图

图 2.2 中：2800~3000  $\text{cm}^{-1}$  处出现的强峰是  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动吸收峰；1736  $\text{cm}^{-1}$  处出现的强峰是  $\text{O}=\text{C}-\text{O}$  双键的伸缩振动吸收，而与月桂酸乙酯相比 2-甲酰基月桂酸乙酯则增加了 1709  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{O}=\text{C}-\text{H}$  双键的伸缩振动吸收峰；1200~1400  $\text{cm}^{-1}$  处出现的峰是  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  吸收振动峰；750~1200  $\text{cm}^{-1}$  是  $\text{C}-\text{C}$  面内摇摆振动；通过谱图中出现特征吸收峰及前面对甲酰基的分析，可以在一定程度上表征 2-甲酰基月桂酸乙酯的分子结构。

表2.2 2-甲酰基月桂酸乙酯红外光谱的谱带归属

谱带位置 (cm <sup>-1</sup> )	归属
2847, 2918	-CH <sub>2</sub> -的伸缩振动吸收
1736, 1709	O=COC 和 O=CH 双键的伸缩振动吸收
1200~1400	C-O-C 的伸缩振动吸收
750~1200	C-C 面内摇摆

### (3) 2-甲酰基月桂酸乙酯的定量分析

本实验中采用醛测定法测定试样中 2-甲酰基月桂酸乙酯的含量。称取 2-甲酰基月桂酸乙酯试样 1 g (精确至 0.0001 g), 放入 125 mL 圆底锥形瓶中。加入配制好的盐酸羟胺溶液 30 mL, 充分混合均匀后在室温下维持 10 分钟。用 0.5 mol/L 的氢氧化钾乙醇溶液滴定至绿黄色为终点, 用溴酚蓝试液为指示剂 (或用相应的 pH 计测定) 滴定至 pH=3.4。同时进行无试样的空白试验。醛含量(A)按式(2.2)计算:

$$A = \frac{(V_1 - V_2) \times 100e}{m} \quad (2.2)$$

式中:  $V_1$ ——空白实验所消耗的 0.5 mol/L 氢氧化钾乙醇液的体积, mL;

$V_2$ ——试样液所消耗的 0.5 mol/L 氢氧化钾乙醇液的体积, mL;

$e$ ——单体所规定的当量因子, 2-甲酰基月桂酸乙酯为 64.59;

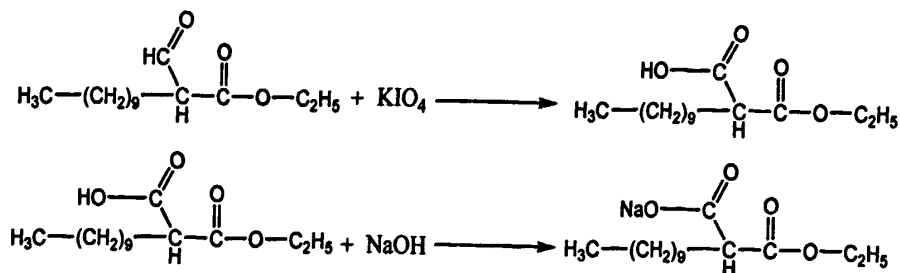
$m$ ——称取试样的质量, mg;

由式(2.2)通过计算得, 试样中2-甲酰基月桂酸乙酯的含量为95.8%。

### 2.3.4 2-甲酰基月桂酸乙酯的确定

#### (1) 实验原理

由于2-甲酰基月桂酸乙酯结构中含有一个甲酰基, 因此可以采用检验醛基的方法确定其结构。在中性的吡啶溶液中高碘酸钾可以将醛基氧化为羧基, 所以本文采用高碘酸钾将2-甲酰基月桂酸乙酯的醛基氧化为羧基, 然后再用氢氧化钠的乙醇溶液进行滴定, 通过计算确定试验样品的分子量是否与2-甲酰基月桂酸乙酯含有一个醛基的分子量相符。反应方程式见反应式2.4:



反应式2.4 2-甲酰基月桂酸乙酯的确定反应方程式

## (2) 实验步骤

① 称取 1 g 样品（精确到 0.0001 g）于 250 mL 碘量瓶中，量取 30 mL 无水吡啶加入其中，然后再加入高碘酸钾粉末 1 g，置于恒温振荡器中（设定实验温度为 25 °C），振荡 1 小时；

② 振荡 1 小时后，停止振荡，向碘量瓶中滴加酚酞指示剂 2~3 滴，然后再用 0.5 mol/L 的氢氧化钠乙醇溶液进行滴定。

## (3) 结果与讨论

$$M = \frac{m}{C \times V} \quad (2.3)$$

式中：M——计算样品的分子量；

m——称取样品的质量，g；

C——氢氧化钠乙醇溶液的浓度，mol/mL；

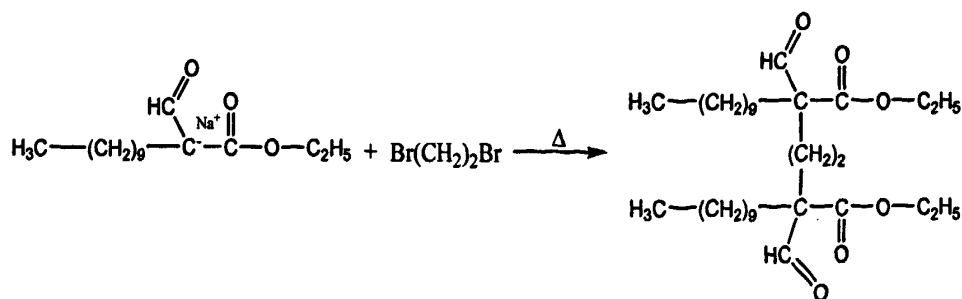
V——滴定时所消耗的氢氧化钠乙醇溶液的体积，mL。

用上述方法测定醛基的含量，通过公式(2.3)转换为分子量，测定结果为：样品的分子量为  $M=253.1$ ，与预期的 2-甲酰基月桂酸乙酯的分子量 258.4 基本相符，所以可以确定所合成的物质为 2-甲酰基月桂酸乙酯。

## 2.4 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的合成及表征

### 2.4.1 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的合成

实验采用 2-甲酰基月桂酸乙酯的烯醇盐与 1,2-二溴乙烷发生酮酸酯的炔化反应制得 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯。在 2.3 中生成 2-甲酰基月桂酸乙酯的烯醇盐后，将温度控制在 100~110 °C。将 1,2-二溴乙烷用甲苯稀释后用恒压漏斗缓慢滴加到反应体系中，滴加时间控制在一个小时内（若滴加速度过快，反应剧烈，容易发生危险）。滴加完毕后继续加热回流 20~24 小时，待四口瓶内体系的颜色由最初的红棕色变为黄色，最后变为乳白色或者米黄色时停止反应。其合成路线见反应式 2.5：



反应式 2.5 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的合成

## 2.4.2 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的分离提纯

将合成反应中生成的浊液冷却至室温后,用冰醋酸的水溶液(体积比为1:1)滴加至溶液透明,并调节溶液的pH值(使pH=5~6)。然后将溶液转入分液漏斗中,分出下层水相,上层油相为红棕色。分出的水相用乙酸乙酯萃取三次后再转入油相。油相依次用2%的碳酸钠水溶液、饱和食盐水和蒸馏水洗滌至中性后,用无水硫酸镁干燥,过滤。蒸馏除去其中的乙酸乙酯、甲苯等低沸点的物质后得产品,收率65%。

## 2.4.3 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的分析及表征

## (1) 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的红外光谱分析

图2.3是2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的红外光谱图,其主要的吸收峰的归属见表2.3。

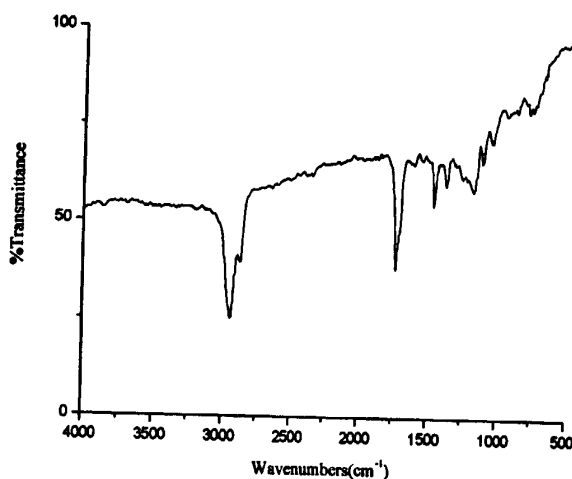


图2.3 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯红外光谱图

如图2.3中所示,2800~3000 $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰;1700~1755 $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 $\text{O}=\text{COC}$ 振动吸收峰和 $\text{O}=\text{CH}$ 振动吸收峰;1200~1400 $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰是 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 键的特征峰;750~1200 $\text{cm}^{-1}$ 的吸收峰是 $\text{C}-\text{C}$ 面内摇摆振动峰。

表2.3 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯红外光谱的谱带归属

谱带位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )	归属
2922, 2859	$-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收
1732, 1708	$\text{O}=\text{COC}$ 和 $\text{O}=\text{CH}$ 双键的伸缩振动吸收
1200~1400	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收
750~1200	$\text{C}-\text{C}$ 面内摇摆

## (2) 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的定量分析

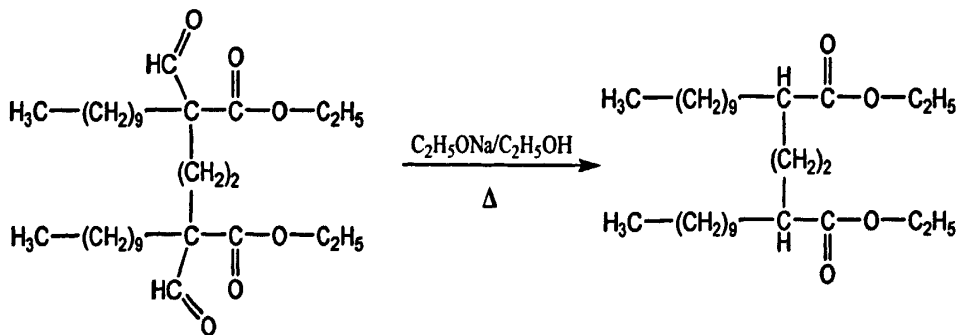
定量方法同 2-甲酰基月桂酸乙酯的定量方法。其中 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的当量因子  $e$  取 67.34。由公式(2.2)得, 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯的含量为 85.9%。

## 2.5 2,5-二癸基己二酸二乙酯的合成及表征

### 2.5.1 2,5-二癸基己二酸二乙酯的合成

$\beta$ -酮酸酯的酸性水解是合成酮的重要方法, 但若将  $\beta$ -酮酸酯在浓碱中加热, 则裂解成羧酸。利用这一性质, 将 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯在乙醇钠/乙醇溶液中进行碱式裂解(成酸水解), 得到 2,5-二癸基己二酸二乙酯。由于, 在碱性裂解过程中不可避免的伴随着形成酮的水解作用, 因此获得羧酸的产率并不高。

将 2.4 中合成的 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯加入到盛有乙醇钠/乙醇溶液的四口瓶中, 装上温度计、搅拌装置和回流装置后, 开始加热, 控制反应温度在 100~105 °C 之间, 反应 24 小时。反应方程式如反应式 2.6 所示:



反应式 2.6 2,5-二癸基己二酸二乙酯的合成

### 2.5.2 2,5-二癸基己二酸二乙酯的分离提纯

用体积比为 1:1 的醋酸水溶液滴加到冷却后的四口瓶中, 并不断搅拌, 使其中的固体刚好全部溶解完毕, 然后转入分液漏斗中, 分液, 分出酯层。水层用乙酸乙酯萃取三次后与酯层合并, 然后依次用蒸馏水、10%的碳酸氢钠水溶液、饱和食盐水和蒸馏水洗涤, 洗涤至中性后, 用无水硫酸镁干燥, 过滤。蒸馏除去低沸点物质(甲苯、乙酸乙酯、乙醇等), 再进行减压蒸馏收集在真空度为 7 mmHg 下 290~292 °C 馏分, 得到的浅黄色半固体物质即为 2,5-二癸基己二酸二乙酯, 收率为 52.1%。

### 2.5.3 2,5-二癸基己二酸二乙酯的分析及表征

#### (1) 2,5-二癸基己二酸二乙酯的红外光谱分析



为了确定  $\beta$ -酮酸酯的碱性裂解的顺利进行及产物 2,5-二癸基己二酸二乙酯的分子结构, 我们对其分子结构进行红外表征, 图 2.4 是 2,5-二癸基己二酸二乙酯的红外谱图, 其中主要特征吸收峰的归属见表 2.4。

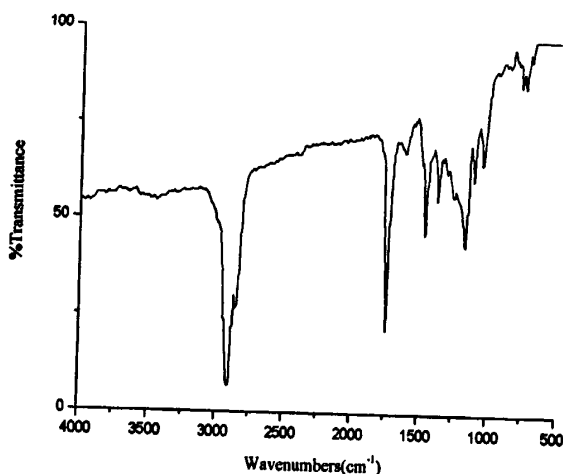


图 2.4 2,5-二癸基己二酸二乙酯的红外谱图

如图 2.4 所示, 2800~3000  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $-\text{CH}_2-$  的伸缩振动吸收峰; 1735  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{O}=\text{COC}$  伸缩振动吸收峰, 而与 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二乙酯相比较, 在 1708  $\text{cm}^{-1}$  处的  $\text{O}=\text{CH}$  键的伸缩振动吸收峰完全消失; 1040~1200  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  键的特征峰; 与预期结果相吻合。

表 2.4 2,5-二癸基己二酸二乙酯的红外谱图的谱带归属

谱带位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )	归属
2918, 2848	$-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收
1735	$\text{O}=\text{COC}$ 双键的伸缩振动吸收
1040~1200	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的伸缩振动吸收

## (2) 2,5-二癸基己二酸二乙酯的核磁共振分析

为了进一步确定 2,5-二癸基己二酸二乙酯的分子结构, 用  $^1\text{H}$ NMR 对其结构进行了表征。图 2.5 是 2,5-二癸基己二酸二乙酯的核磁共振氢谱图。

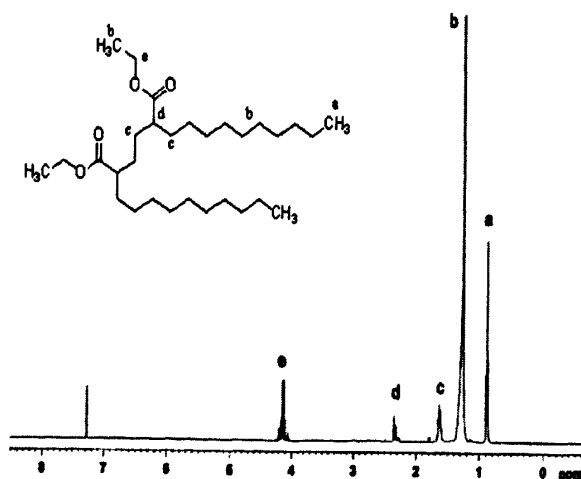


图 2.5 2,5-二癸基己二酸二乙酯的核磁氢谱图。

从图 2.5 中各个峰的化学位移和峰面积可以看出共有 6 种不同化学环境的氢，分析目标化合物的分子结构，可知其分子结构为对称性。其中化学位移在 7.272 ppm 处的峰是氘代氯仿的  $^1\text{H}$  的信号峰，a 质子由于受到化学基团的影响最小出现在高场，b、c 质子相比较，由于 c 质子受到氧原子，及其相邻化学基团的屏蔽效应，所以 c 质子相对于 b 质子而言，c 的化学位移出现在低场，d 质子与 e 质子受到周围化学基团的影响较大，分析其峰面积，可确定其各自化学位移。各组氢的化学位移为， $\delta$  (ppm): 0.87~0.90 (t, 6H, a- $\text{CH}_3$ ), 1.24~1.32 (m, 38H, b- $\text{CH}_2$ - and b- $\text{CH}_3$ ), 1.59~1.67 (m, 8H, c- $\text{CH}_2$ -), 2.27~2.36 (m, 2H, d- $\text{CH}$ -), 4.10~4.19 (m, 4H, e- $\text{CH}_2$ -)。

其  $^1\text{H}$ NMR 的化学位移和峰归属见表 2.5:

 表 2.5 2,5-二癸基己二酸二乙酯  $^1\text{H}$ NMR 的化学位移和峰归属

原子编号	a	b	c	d	e
$\delta / ^1\text{H}, \text{ppm}$	0.87~0.90	1.24~1.32	1.59~1.67	2.27~2.36	4.10~4.19
质子数目	6	38	8	2	4
裂分数	t	m	m	m	m

通过其红外谱图和核磁氢谱图，可证明在本实验的反应条件下，成功的合成了目标产物 2,5-二癸基己二酸二乙酯。

### (3) 2,5-二癸基己二酸二乙酯的定量分析

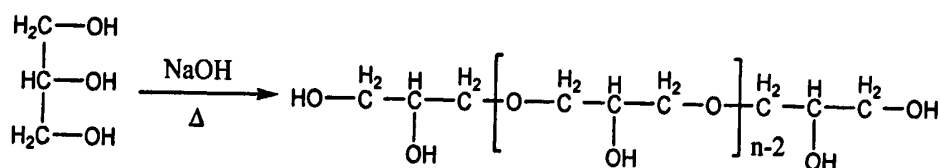
2,5-二癸基己二酸二乙酯的含量通过酯的测定方法测定，见 2.2.3(2)，其中，当量因子  $e$  取 120.67。由公式(2.1)得 2,5-二癸基己二酸二乙酯的含量为 83.8%。

## 2.6 聚甘油的制备及分析

聚甘油是指甘油的低聚物，从结构上看属于低分子量的多元醇线型聚醚，其外观为无色至黄色粘稠液体或半固体，可溶于乙醇和水，具有醇类的一切性质。聚甘油的黏度与沸点比甘油的高，而且具有挥发性小及能提高乳化稳定性的特点，有着广泛的用途。

### 2.6.1 聚甘油的合成

聚甘油的合成方法有多种，可以通过甘油、缩水甘油和表氯醇等化合物进行合成得到<sup>[64]</sup>。在适当的条件下，甘油分子本身能相互间发生聚合反应得到聚甘油。本实验采用将甘油在碱性催化剂存在及氮气保护下进行加热脱水缩合，控制反应温度在 230~270 °C，反应时间为 3~6 小时，通过测定其羟值的方法来确定其平均聚合度，从而得到不同聚合度的聚甘油<sup>[65]</sup>。反应方程式如反应式 2.7 所示：



反应式 2.7 聚甘油的合成

其中,  $n \geq 2$

### 2.6.2 聚甘油羟值的测定

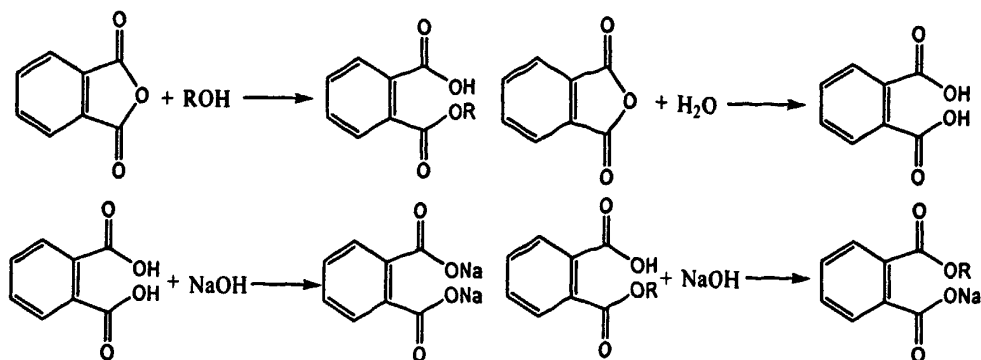
羟值是指与每克试样中羟基含量相当的氢氧化钾毫克数。测定羟值的方法有很多种，本文主要介绍两种常用的测试方法“邻苯二甲酰化法<sup>[66]</sup>”和“折光率法”。

#### (1) 邻苯二甲酰化法测定聚甘油的羟值

邻苯二甲酰化法测定羟值具有酰化能力强，而且干扰小的优点，被广泛用于羟值的测定。

##### ① 实验原理

在吡啶溶液中用邻苯二甲酸酐与羟基发生酯化反应，用水水解过量的邻苯二甲酸酐，以酚酞为指示剂，用氢氧化钠标准溶液 ( $c = 1 \text{ mol/L}$ ) 中和在酯化过程中所产生的酸及水解生成的邻苯二甲酸，根据滴定空白和试液所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积之差，计算羟值。反应方程式见反应式 2.8:



反应式 2.8 邻苯二甲酰法测定羟值反应方程式

### ② 溶液的制备

酰化剂: 即邻苯二甲酸酐吡啶溶液, 称取 111~116 g 邻苯二甲酸酐溶于 700 mL 无水吡啶溶液中, 摇到溶解, 于棕色瓶中保存, 配制隔夜后使用, 若溶液出现颜色则酰化剂已失效, 应弃之。

### ③ 实验方法

称取样品 0.5 g (准确至 0.0001 g), 置于碘量瓶中 (不能让试样与瓶颈接触)。用移液管吸取 25 mL 酰化剂加入到碘量瓶中, 摇匀, 使试样完全溶解, 装上冷凝管, 用无水吡啶封住碘量瓶口, 于 100 °C 恒温水浴锅中加热回流两个小时, 水浴液面需浸过碘量瓶一半。在回流过程中, 摇动瓶子四次。待反应结束后取出碘量瓶冷却至室温, 用 10 mL 无水吡啶逐滴均匀冲洗冷凝管, 然后取下冷凝管。加入大约 0.5 mL 的酚酞指示剂 (10 g/L), 用 1 mol/L 的氢氧化钠标准溶液滴定至粉红色并保持 15 s 不退色为终点。用同样的方法做一个空白实验。

### ④ 羟值的计算

$$I = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 56.1}{m} \text{ mgKOH/g} \quad (2.4)$$

式中:  $V_1$ ——空白实验所消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

$V_2$ ——样品滴定所消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

$c$ ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

$m$ ——称取样品的质量, g;

56.1——氢氧化钾的摩尔质量, g/mol。

### ⑤ 影响因素

采用邻苯二甲酰化法测定羟值时, 经常会出现同一样品、同一酰化剂以及同一标准溶液, 测试的实验结果却大不相同。有公式(2.4)可知, 造成测试结果不同的主要原因为称取实验样品的质量  $m$  的不同, 导致空白实验和样品所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积差  $\Delta V$  的不同。根据误差传递计算<sup>[67]</sup>的方法, 由这两项所引

起的误差可用公式(2.5)来计算:

$$S^2 = \left( \frac{0.02\sqrt{2}}{\Delta V} \right)^2 + \left( \frac{0.0002}{m} \right)^2 \quad (2.5)$$

式中:  $S$ ——实验误差;

$\Delta V$ ——滴定空白实验与滴定试样所消耗的氢氧化钠标准溶液的体积差;

$m$ ——称取样品的质量。

由公式(2.5)可知,称取样品的质量  $m$  越大,体积差  $\Delta V$  越大,所产生的误差  $S$  就越小。相反,称取样品的质量  $m$  越小,体积差  $\Delta V$  越小,所产生的误差  $S$  就越大。然而,对于一定羟值的样品,  $m$  和  $\Delta V$  是同大同小的,  $\Delta V$  的大小可以根据改变称取样品的质量  $m$  而得到控制。因此,在测定样品的羟值时,对于已经知道估计羟值的样品应控制称样量,使体积差  $\Delta V$  在 10 mL 左右,此时测定的实验结果比较准确,且误差较小。由文献<sup>[68]</sup>可知,由于本实验中合成的聚甘油的平均聚合度为 2~3,羟值在 1100~1300 之间,所以取样量应该在 0.5 g 左右,此时测得的羟值比较准确。

## (2) 折光率法测定聚甘油的羟值

由“邻苯二甲酰化法”测定聚甘油的羟值时,由于测定方法比较麻烦,此种方法比较费时。而聚甘油的羟值与折光率之间存在一定的对应关系,因此可以通过测定聚甘油的折光率后再由二者间的关系式计算出聚甘油的羟值。

由文献<sup>[69]</sup>可知,聚甘油折光率与羟值的的关系式如式(2.6)所示:

$$I = 52480 - 34330 \times n_D^{20} \quad (2.6)$$

其中:

$$n_D^{20} = n_D^t + 0.00026(t - 20) \quad (2.7)$$

式中:  $I$ ——聚甘油的羟值;

$n_D^{20}$ ——20 °C 时聚甘油的折光率;

$n_D^t$ ——温度为  $t$  时聚甘油的折光率;

$t$ ——温度 ( $t=20\sim70$  °C), °C;

0.00026——温度校正系数, /°C。

## 2.6.3 聚甘油聚合度的测定

### (1) 聚甘油聚合度的测定

聚甘油的平均聚合度一般可以通过测定其羟值来确定。计算方法如式(2.8)所

示:

$$n = \frac{112200 - 18I}{74I - 56100} \quad (2.8)$$

式中:  $n$ ——聚甘油的平均聚合度;

$I$ ——聚甘油的羟值。

## (2) 结果与讨论

本实验中, 通过控制反应温度和反应时间, 获得了三种聚甘油, 通过测定共测得了三个羟值, 并根据公式(2.8)测定了其平均聚合度, 如表 2.6 所示:

表 2.6 合成聚甘油的羟值及其平均聚合度

	邻苯二甲酰化法		折光率法	
	羟值	聚合度	羟值	聚合度
1	1422.9	1.66	1450.3	1.68
2	1303.2	2.20	1283.7	2.29
3	1182.9	2.98	1206.6	2.73

由表 2.6 可知, 采用邻苯二甲酰化法与折光率法两种方法所测得的聚甘油的羟值具有较好的一致性。

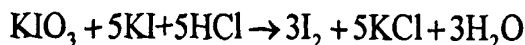
### 2.6.4 甘油含量的测定

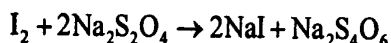
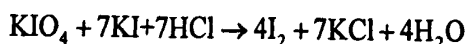
目前, 甘油含量的分析方法比较多, 主要有物理法、色谱法、化学法及酶法。物理方法又分为折光法、密度法和提取称重法, 前两种方法仅适用于甘油含量较高的制品或纯甘油的水溶液, 但准确性较低, 后一种方法则适用于甘油浓度较低的样品, 但提取过程中操作复杂, 甘油易流失, 亦不适用<sup>[72]</sup>。本文采用化学法中的高碘酸氧化-滴定碘法和甲酸法两种方法对甘油的含量进行了分析。

#### (1) 高碘酸氧化-滴定碘法测定甘油含量

##### ① 实验原理

高碘酸氧化-滴定碘法是依据相邻碳原子上的羟基可用氧化法测定<sup>[70]</sup>的论述, 利用高碘酸将甘油氧化生成甲醛与甲酸, 而其自身则被还原为碘酸。在酸性介质中未反应的高碘酸和生成的碘酸氧化碘化钾析出碘, 然后再用硫代硫酸钠滴定析出的碘, 利用这一特点, 可以达到测定甘油含量的目的<sup>[71]</sup>。反应式如 2.9 下:





反应式2.9 高碘酸氧化-滴定碘法测定甘油含量的反应方程式

### ② 测定方法

用分析天平准确称取 0.2 g (准确到 0.0001) 的待测甘油试样, 移入 500 mL 容量瓶中, 用水稀释至刻度, 摇匀, 用移液管取出 25 mL 注入碘量瓶中, 加入 0.023 mol/L 高碘酸钾溶液 25 mL, 混合均匀后静置 120 s, 加入 20% 碘化钾溶液 15 mL, 20% 盐酸溶液 15 mL, 然后用 0.05 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定, 近终点时, 加入 2~3 mL 淀粉指示剂, 然后继续滴定至溶液蓝色消失为终点, 同时作一空白实验。

### ③ 计算方法

甘油的含量用式(2.9)计算:

$$X = \frac{(V_1 - V_2)cE}{25 \times 250^{-1} \times 1000m} \times 100\% \quad (2.9)$$

式中:  $X$ ——甘油的含量;

$V_1$ ——空白实验消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$V_2$ ——试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$c$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

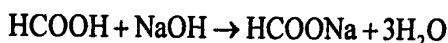
$E$ ——甘油相对分子质量的 1/4;

$m$ ——称取试样的质量, g。

## (2) 甲酸法测定甘油的含量

### ① 实验原理

甲酸法是利用高碘酸钾的强氧化性, 将甘油氧化, 生成甲醛、甲酸和水, 且每 1 摩尔甘油只能定量生成 1 摩尔甲酸。生成的甲酸用氢氧化钠标准溶液进行滴定, 然后通过测定生成的甲酸量, 可以计算出甘油的含量<sup>[73]</sup>。反应方程式见反应式 2.10:



反应式 2.10 甲酸法测定甘油的含量的反应方程式

### ② 测定方法

称取试验样品 4 g (准确至 0.0002 g) 于烧杯中, 加水 100~150 mL 使之溶解, 用

稀盐酸调整pH为6.5左右,再用5%的氯化铁水溶液调整pH,使pH≈4,搅拌均匀后在水浴上保温静置到有粗粒析出后,用滤纸滤入500 mL的容量瓶中,再用蒸馏水洗涤滤渣,将滤液稀释到刻度,摇匀后备用。

用移液管准确移取备用液样25.0 mL于250 mL碘量瓶中,加入1%的甲基红指示剂2~3滴,用0.1 mol/L的氢氧化钠标准溶液中和至红色刚刚消失,加入1.5~2 g用研钵研细的高碘酸钾粉末,在恒温振荡器上振荡2小时(常温),取下后用0.1 mol/L的氢氧化钠标准溶液滴定至红色刚刚消失为终点。同时做空白试验。

### ③ 计算方法

甘油的含量计算方法如式(2.10)所示:

$$X = \frac{(V_2 - V_1) \times c \times 0.0921}{m \times \frac{25}{500}} \times 100\% \quad (2.10)$$

式中:  $X$ ——甘油的含量;

$V_1$ ——空白实验消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

$V_2$ ——试样消耗氢氧化钠标准溶液的体积, mL;

$c$ ——氢氧化钠标准溶液的浓度, mol/L;

$m$ ——称取试样的质量, g。

### (3) 结果与讨论

由于甘油及聚甘油的吸湿性较强,因此在称取甘油试样时,必须保持天平室内干燥,而且称取速度要尽可能的快,这样才能尽量减少称量时所带来不必要的误差,避免测量结果有所偏低。

实验中,用上述的两种方法对 2.6.3 中平均聚合度为 2.9 的聚甘油进行了甘油含量的测试。其测定结果如表 2.7 所示:

表 2.7 聚甘油 (n=2.9) 中甘油的含量

	高碘酸氧化-滴定碘法	甲酸法
甘油含量 (%)	48.65	48.79

由表 2.7 可见,高碘酸氧化-滴定碘法和甲酸法两种方法所测定的甘油含量的结果比较吻合,误差较小。

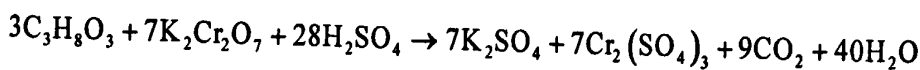
## 2.6.5 聚合甘油含量的测定

### (1) 实验原理

本文采用的测定聚合甘油的方法是基于甘油及聚合甘油在硫酸溶液中均能被重铬酸钾氧化成二氧化碳和水,过量的重铬酸钾将碘化钾氧化析出碘,然后再用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘,计算得到甘油的总含量。甘油的总含量再减



去 2.6.4 中所得到的甘油含量, 即得聚合甘油的含量。(由于聚合作用相当复杂, 聚合程度和分子量各不相同, 故在这里采用甘油分子量来计算相当的聚合甘油含量)。反应方程式如式 2.11 所示:



反应式 2.11 聚甘油总含量的测定的反应方程式

## (2) 测定方法

用移液管移取 2.7.4(2)中的备用液 25.0 mL 于 250 mL 的锥形瓶中, 加入 1:1 的硫酸溶液 30 mL, 再准确加入重铬酸钾水溶液 25.0 mL (89g 重铬酸钾溶于 1000 mL 水中), 瓶口上放上三角漏斗。在沸水浴上加热反应 2 小时, 取下, 待冷却至室温后定量移入 250 mL 的容量瓶中, 并稀释至刻度摇匀, 吸取 25.0 mL 于 500 mL 碘量瓶中, 加入 20% 的碘化钾水溶液 15 mL, 盖好瓶盖后在暗处放置十分钟后加入 300 mL 蒸馏水, 用 0.1 mol/L 的硫代硫酸钠标准溶液滴定至接近终点时, 加入 3 mL 淀粉指示剂, 然后继续滴定至溶液蓝色消失为终点。同时做一空白实验。

## (3) 计算方法

总甘油的含量为:

$$Y = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.006578}{m \times \frac{25}{500} \times \frac{25}{250}} \times 100\% \quad (2.11)$$

式中:  $Y$ ——总甘油的含量;

$V_1$ ——空白实验消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$V_2$ ——试样消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, mL;

$c$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度, mol/L;

$m$ ——称取试样的质量, g。

而甘油的含量可由公式(2.10)得出, 所以聚合甘油的含量为:

$$Z = Y - X \quad (2.12)$$

## (4) 结果与讨论

实验中, 用上述的重铬酸钾氧化法对 2.6.3 中平均聚合度为 2.9 的聚甘油进行了测试。其测定结果如表 2.8 所示:

表 2.8 聚甘油 ( $n=2.9$ ) 中聚合甘油的含量

	总甘油的含量 ( $Y$ )	甘油含量 ( $X$ )	聚合甘油的含量 ( $Z$ )
$n=2.9$	98.62	48.79	49.83

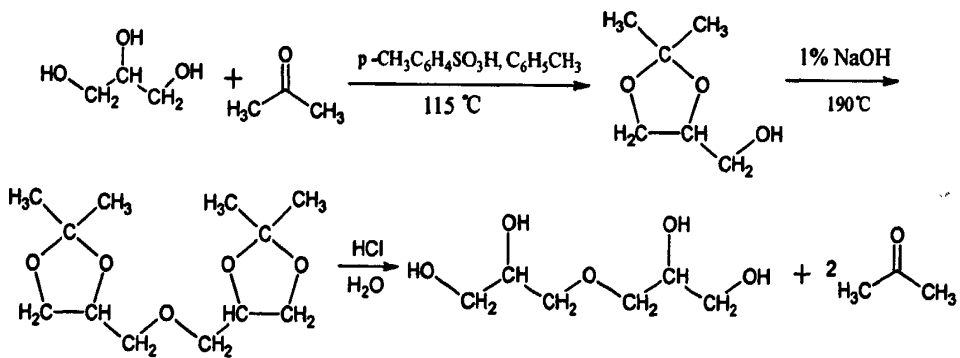
由表 2.8 可知, 实验中所合成的平均聚合度为 2.9 的聚甘油中, 甘油的含量为 48.79%, 聚合甘油的含量为 49.73%。

## 2.7 二聚甘油的合成

### 2.7.1 丙叉化法

在多羟基化合物中, 同时保护两个羟基通常使用羰基化合物丙酮或苯甲醛与醇羟基作用, 生成环状的缩醛(酮)来实现。环状的缩醛(酮)在大多数中性及碱性介质中都是稳定的, 对氧化剂及催化氢化也都是稳定的, 而对酸性水解极为敏感, 故裂解去保护一般是在酸催化下进行。所以, 环状的缩醛(酮)通常适合在中性或碱性条件下作为保护基使用, 不适合在酸性介质中反应。

本实验采用甘油的两个邻位羟基与丙酮发生丙叉化反应保护羟基生成 5-羟甲基-2,2-二甲基-1,3-二氧环戊烷(即丙酮缩甘油)后, 再在碱性条件下加热进行成醚反应, 最后再用盐酸进行脱保护, 得到二聚甘油。其合成路线见反应式 2.12。



反应式 2.12 丙叉化合成二聚甘油路线图

### 2.7.2 丙酮化法

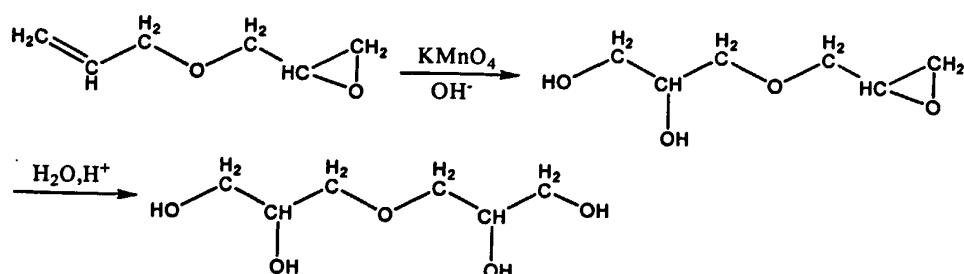
丙酮化法<sup>[74]</sup>与丙叉化法, 比较类似。丙叉化法是先将甘油的邻羟基进行保护, 然后再进行脱水缩合得到二聚甘油, 而丙酮化法是先对甘油进行脱水缩合得到聚甘油, 然后用丙酮将其未反应的羟基进行保护, 再进行减压蒸馏得到丙酮缩二聚甘油, 然后水解得到高纯度的二聚甘油, 此法主要适合于从二聚体含量较高的混合物中分离二聚甘油。

取实验中所合成的平均聚合度为 2.9 的聚甘油, 加入到 HCl/丙酮(15 g HCl 加入到 1500 mL 丙酮中)溶液中, 加入适量无水硫酸钠, 进行搅拌, 过夜反应。反应结束后, 将反应液进行过滤, 将得到的滤液进行减压蒸馏, 收集在真空度为 1 mmHg 下 97 °C 馏分。将收集的馏分加入 2 mol/L 的盐酸水解 1 小时。然后用乙酸乙酯萃取出丙酮, 再用 10% 的碳酸氢钠水溶液与过量的盐酸反应, 最后经过反

复的热过滤、浓缩（加带水剂）来降低二聚甘油中盐的含量。

### 2.7.3 烯丙基缩水甘油醚氧化水解法

实验采用高锰酸钾在中性或碱性及 0~10 °C 条件下将烯烃的双键打开，生成邻二醇，同时高锰酸钾紫色退去，生成褐色的二氧化锰，反应方程式见反应式 2.13。称取一定量的烯丙基缩水甘油醚，加入到 10% 的碳酸钠水溶液中，在冰浴上进行反应。称取微微过量的高锰酸钾，配制成高锰酸钾稀的水溶液，然后用恒压漏斗缓慢的向反应体系中滴加。待高锰酸钾溶液滴加完毕后，继续搅拌 1 小时。反应结束后，过滤除去二氧化锰，滤液在 10% 的醋酸水溶液中进行水解，然后进行减压蒸馏除去水、醋酸等低沸点物质后得二聚甘油。



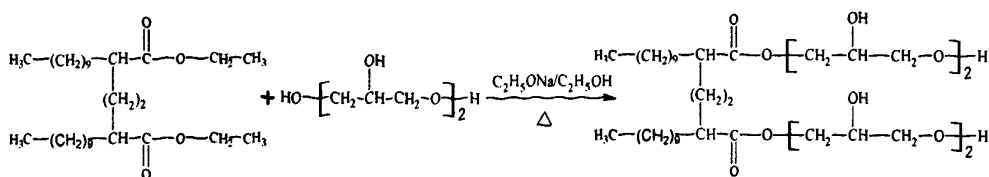
反应式 2.13 烯丙基缩水甘油醚氧化水解制备二聚甘油

在二聚甘油的制备方法中，由于丙叉化法及丙酮化法反应较为复杂，副反应较多，反应产率较低，而且产物中含盐量较高，对二聚甘油的进一步的提纯较为困难。而烯丙基缩水甘油醚氧化水解法原料易得，反应较为简单，而且反应产率较高，故实验中高纯度二聚甘油的制备采用烯丙基缩水甘油醚氧化水解法。

## 2.8 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的合成及表征

### 2.8.1 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的合成

在 250 mL 三口瓶中，加入 25 mL 无水乙醇，再称取 1 g 金属钠于其中制备乙醇钠溶液，称取 48.2 g 2,5-二癸基-己二酸二乙酯及 40 g 二聚甘油于其中，量取 50 mL 甲苯作为溶剂，装上分水装置（分水器中装入适量水），加热，回流 24 小时后，分出体系中的乙醇及甲苯后，温度升高到 220 °C 反应 2 小时后呈均相，停止反应。待反应产物冷却至室温后，用乙酸乙酯和蒸馏水萃取三次，以除去未反应的二聚甘油，最后得到终产物 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯，收率为 77%。合成路线见反应式 2.14：



反应式 2.14 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯合成

### 2.8.2 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的分析及表征

#### (1) 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的红外光谱分析

图 2.6 是 2,5-二癸基-2,5-二甲酰基己二酸二二聚甘油酯的红外光谱图，其主要的吸收峰的归属见表 2.9。

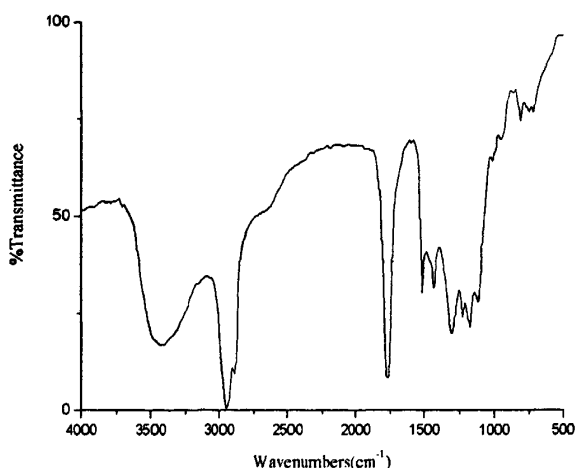


图 2.6 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的红外光谱图

由图 2.6 可知：3400  $\text{cm}^{-1}$  处出现的强峰是 -OH 伸缩振动峰；2800~3000  $\text{cm}^{-1}$  处出现的强峰是 -CH<sub>2</sub>- 的伸缩振动吸收峰；1755  $\text{cm}^{-1}$  处出现的强峰是 O=COC 双键的伸缩振动吸收；1060~1200  $\text{cm}^{-1}$  是 C-O-C 的伸缩振动吸收；769~659  $\text{cm}^{-1}$  是 O-H 面外弯曲振动吸收。通过谱图中出现特征吸收峰，可以在一定程度上表征 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的分子结构。

表 2.9 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的红外光谱的谱带归属

谱带位置 ( $\text{cm}^{-1}$ )	归属
3400	-OH 伸缩振动峰
2918, 2848	-CH <sub>2</sub> - 的伸缩振动吸收
1755	O=COC 双键的伸缩振动吸收
1060~1200	C-O-C 的伸缩振动吸收
769~659	O-H 面外弯曲振动吸收

## (2) 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的核磁共振分析

为了进一步确定 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的分子结构,用  $^1\text{H}$ NMR 对其结构进行了表征。图 2.7 是 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的核磁共振氢谱图。

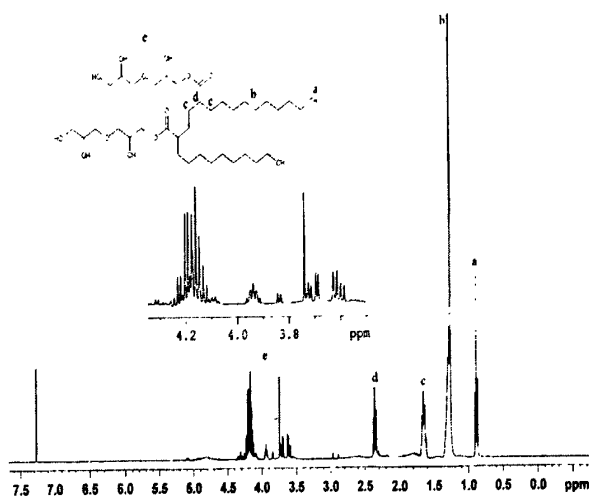


图 2.7 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的核磁氢谱图

从图 2.7 中各个峰的化学位移和峰面积可以看出此分子结构中各种不同化学环境的氢。与 2,5-二癸基己二酸二乙酯的核磁氢谱相比较,分析图 2.7 中各个峰的化学位移及峰面积,可相对容易的标出质子 a、b、c 及 d 的化学位移,考虑到 e 质子周围的化学环境,羟基的存在导致其裂分较严重。化学位移在 7.272 ppm 处的峰是氘代氯仿的  $^1\text{H}$  的信号峰,根据上面的分析,确定其它各组氢的化学位移为,  $\delta$  (ppm): 0.87~0.90 (t, 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-$ ), 1.26~1.32 (m, 32H,  $-\text{CH}_2-$  and  $\text{CH}_3\text{CH}_2-$ ), 1.63~1.67 (m, 8H,  $\text{CH}_2\text{CH}$ ), 2.31~2.38 (m, 2H,  $-\text{CH}-$ ), 3.59~4.23 (m, 20H,  $-\text{CH}_2\text{CHCH}_2-$ )。其  $^1\text{H}$ NMR 的化学位移和峰归属见表 2.10:

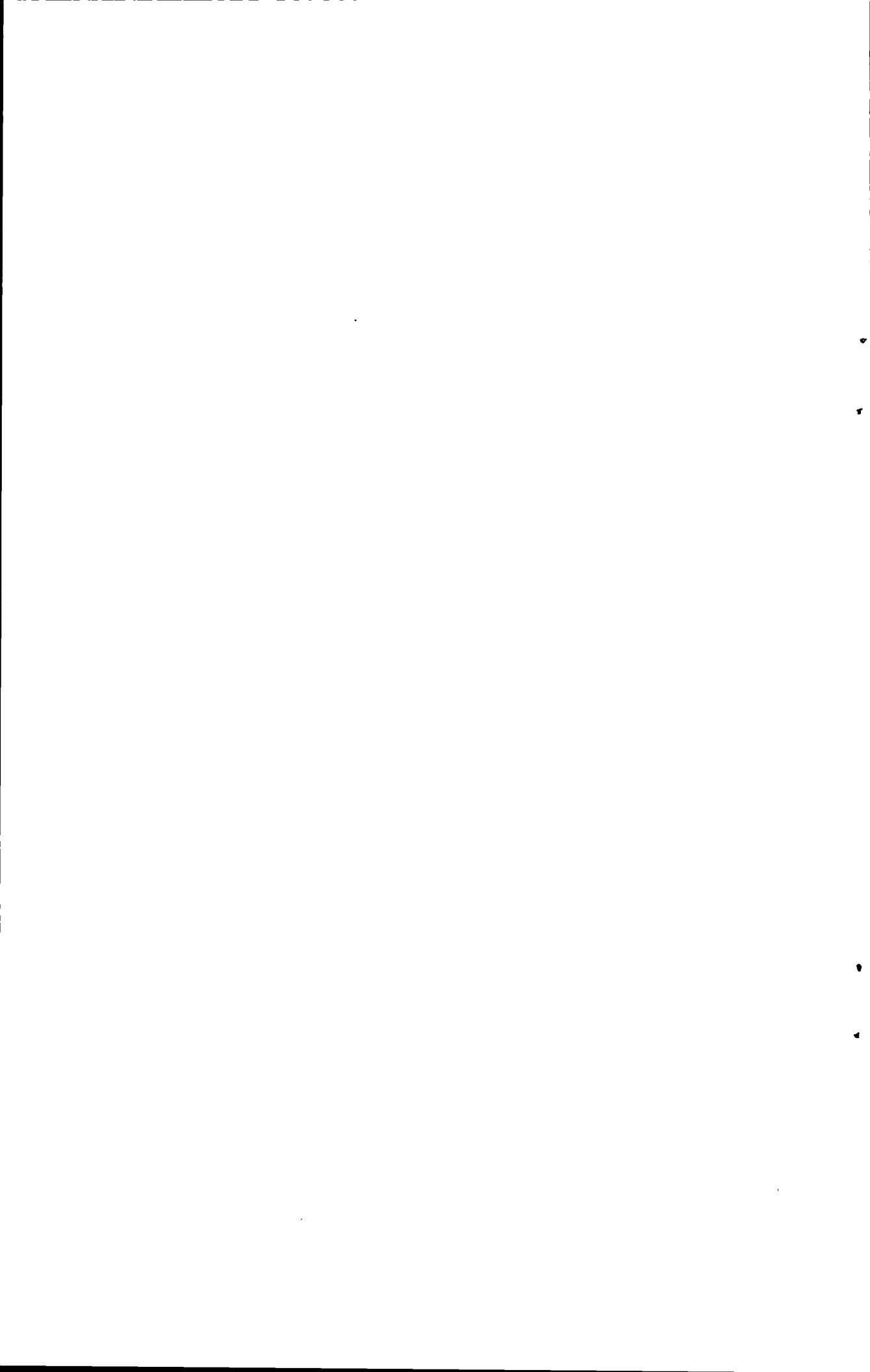
表 2.10 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯  $^1\text{H}$ NMR 的化学位移和峰归属

原子编号	a	b	c	d	e
$\delta / ^1\text{H}, \text{ppm}$	0.87~0.90	1.26~1.32	1.63~1.67	2.31~2.38	3.59~4.23
质子数目	6	32	8	2	20
裂分数	t	m	m	m	m

通过其红外谱图和核磁氢谱图,可证明在本实验的反应条件下,成功得到了目标产物 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯。

## 2.9 本章小结

以月桂酸、乙醇、甲酸乙酯、1,2-二溴乙烷和二聚甘油为主要原料，经酯化反应、克莱森缩合反应、酮酸酯的烃化反应、碱式裂解反应及酯交换反应合成了目标化合物双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯。并对各步反应的产物进行了定性和定量的分析，并对其结构进行了表征，表明实验结果与预期设想相符合，成功的合成出了双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯。



### 第3章 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的性能研究

物质的相与相之间的分界面称为界面，通常把有气相组成的界面称为表面，而表面活性剂是指在界面上或表面上起重要作用的一类物质。而临界胶束浓度(cmc)可以作为表面活性剂表面活性高低的一个量度，因为临界胶束浓度(cmc)值越小，则表示这种表面活性剂在形成胶束时所需的浓度就越低，达到界面(表面)饱和和吸附的浓度就越低。因此，通常较好的表面活性剂，要求在能够大幅度的降低溶液的表面张力的同时，也具有较低的临界胶束浓度(cmc)。

本课题中所合成的 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯是一种新型的双子型非离子表面活性剂，特殊的分子结构可能使它具有比普通的单头基表面活性剂更为优异的理化性质和表化性能。本章中则主要是介绍了双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的表面张力、临界胶束浓度(cmc)、乳化能力、润湿性能和钙皂分散力等性能，并将其与单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯进行了对比。

#### 3.1 实验药品与实验仪器

##### 3.1.1 实验药品

三次蒸馏水	自制	
重铬酸钾	分析纯	山东莱阳经济开发区精细化工有限公司
液体石蜡	化学纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
油酸	化学纯	天津市科密欧化学试剂开发中心
无水碳酸钠	分析纯	上海厚励贸易有限公司
无水乙醇	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司
无水氯化钙	分析纯	天津市广成化学试剂有限公司
七水硫酸镁	分析纯	天津市福晨化学试剂有限公司
2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯	自制	
月桂酸二聚甘油酯	自制	

##### 3.1.2 实验仪器

电热套	KDM 型	山东省邹城永兴仪器厂
电子分析天平	FC104 型	上海精密科学仪器有限公司
电子恒温水浴锅	DZKW-C 型	黄骅市卸甲综合电器厂
电动增力搅拌机	JB50-D 型	上海标本模型厂
表面张力仪	JZHLY-180	曾德实验机械有限公司



机械秒表

分度值 0.1s 上海星钻秒表有限公司

## 3.2 表面张力的测定

### 3.2.1 实验原理

由自由表面能所引起的沿液面表面作用在单位长度上的力就是表面张力。表面张力在数值上等于单位表面上的自由表面能,其单位是毫牛顿/米( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ )<sup>[75]</sup>。本实验中用 JZHYL-180 型表面张力仪对双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二聚甘油酯及单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯的表面张力进行了测定。首先将铂金圆环放入待测的表面活性剂溶液中,当铂金圆环被垂直向上拉出液面时,会在圆环与液面之间形成一层液膜,形成的液膜会对铂金圆环产生一个垂直向下的力。该待测表面活性剂溶液的表面张力即为拉破铂金圆环下液膜所需的最小的力<sup>[76]</sup>。JZHYL-180 型表面张力仪及其拉杆示意图如图 3.1 和图 3.2 所示:

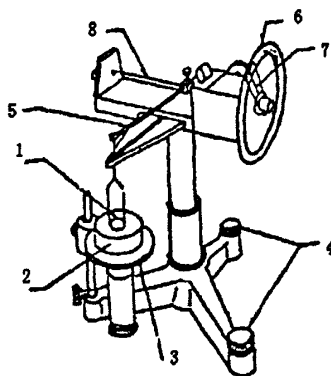


图 3.1 JZHYL-180 型表面张力仪

注: 1——铂金圆环; 2——测量杯; 3——测量平台; 4——水平调节螺丝;  
5——连接圆环的臂; 6——刻度盘; 7——游标; 8——钢丝

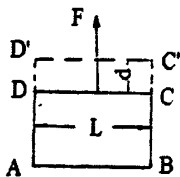


图 3.2 表面张力仪的拉杆示意图

### 3.2.2 实验步骤

(1) 表面张力仪的清洗。首先将铂金圆环和测量杯用铬酸洗液浸洗,然后再用蒸馏水洗涤至中性。清洗后的铂金圆环和测量杯的表面应保持清洁,不能再用手指触摸。

(2) 表面活性剂水溶液的配制。取一定量的待测表面活性剂，配制成浓度为  $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  的试样水溶液。配制试样溶液的温度应基本保持一致，温差变化在  $0.5 \text{ }^{\circ}\text{C}$  之内。

(3) 表面活性剂供试液的配制。根据实验预测的样品的临界胶束浓度，配制浓度为  $0.0001\text{-}0.00001 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  表面活性剂供试液，备用；

(4) 表面活性剂表面张力的测定。首先用待测表面活性剂溶液冲洗测量杯三次，然后用移液管从盛有待测表面活性剂溶液的仪器中部吸取试液于测量杯内，将测量杯放在测量平台上，慢慢升起平台使铂金圆环浸入到测量杯中测试溶液的中部，然后再缓缓的放低平台，并同时调节连接铂金圆环的臂上的拉力，使平衡指针与反射镜上的红线能够重合。继续慢慢的降低测量平台，并不断调节臂上的拉力，使铂金圆环上、下二力保持平衡。当铂金圆环刚露出液面时，在圆环与液面之间会形成一液膜，当拉力继续增大到一定程度时，液膜破裂，读出此时刻度盘上的读数。重复上述操作，连续测试五次，在每次读数偏差不超过  $\pm 0.1$  后取平均值，即为此表面活性剂溶液的表面张力值。

### 3.2.3 结果与讨论

在  $25\pm 0.2 \text{ }^{\circ}\text{C}$  下测定不同浓度 ( $\text{C}/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯和单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯的表面张力 ( $\gamma$ )，并以  $\gamma$  对浓度 C 的对数 ( $\log C$ ) 作图。当图上表面张力趋于平稳时，拐点处的浓度即为表面活性剂的临界胶束浓度 (cmc)。实验结果如图 3.3 所示：

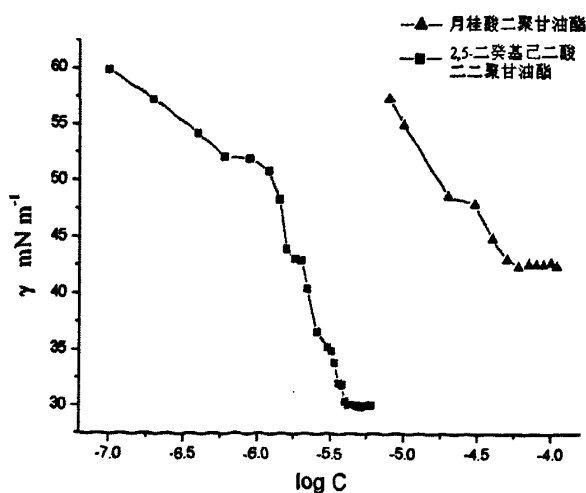


图 3.3 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯和月桂酸二聚甘油酯表面张力对比曲线图

由图 3.3 可以看出，双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯和单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯表面张力相差比较大。在同一浓度下，2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的表面张力明显低于月桂酸二聚甘油酯的表面张力，而且

达到最低表面张力时溶液的浓度也差别比较大,由此,验证了双子型表面活性剂具有高表面活性的特点。

求得表面活性剂的  $cmc$ 、 $\gamma_{cmc}$  及  $C_{20}$  (由纯水的表面张力下降  $20 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$  后表面活性剂的浓度即为  $C_{20}$ , 用  $pC_{20}$  (其中  $pC_{20} = -\log C_{20}$ ) 表示降低表面张力的效果), 并进行比较, 具体数值如下表 3.1 所示。

表 3.1 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯和月桂酸二聚甘油酯的表面活性对比 ( $25\pm 0.2^\circ\text{C}$ )

样品	$cmc/\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$	$\gamma_{cmc}/\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$	$C_{20}/\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	$pC_{20}$
2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯	0.0040	30.0	0.5	6.30
月桂酸二聚甘油酯	0.0600	42.0	10.9	4.96

由表 3.1 可以看出, 双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯与单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯相比, 其临界胶束浓度( $cmc$ )值和  $C_{20}$  值分别低了 1 个数量级,  $\gamma_{cmc}$  值也低了  $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ,  $pC_{20}$  较高, 表征出 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯降低表面张力的效果更明显。由于双子型表面活性剂分子之间的范德华力较小, 从水溶液中移到溶液表面所需的张力较小, 使得表面活性剂分子能够大量的聚集在溶液表面, 并形成了强烈的表面吸附, 使其表面能降低, 从而使得双子型表面活性剂具有更高的表面活性。

### 3.3 乳化力的测试

由于表面活性剂能够降低油/水的界面张力, 使油能够有效的分散在水中, 形成分散较为均匀的稳定的乳状液, 因此, 表面活性剂又被称作乳化剂。通常用在水量一定时, 单位质量的表面活性剂能够乳化分散油的多少来表示表面活性剂乳化能力的大小。在表面活性剂中, 非离子型表面活性剂常被用作乳化剂。

本文采用分水时间法<sup>[77]</sup>, 对双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯及单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯的乳化力进行了测定。具体操作方法如下: 首先用移液管吸取 0.1% 的表面活性剂溶液 40 mL 放入 250 mL 的碘量瓶内, 再用移液管吸取 40 mL 液体石蜡放入其中。用手按紧碘量瓶的玻璃塞, 然后上下剧烈振动碘量瓶 5 次, 静置 1 分钟。重复振动-静置操作 5 次后, 将此乳液倒入 100 mL 的量筒中, 并立即开启秒表记录时间。此时油水两相逐渐分开, 水相开始慢慢的出现, 待水相分出 10 mL 时, 记录此时的时间, 即为表面活性剂的乳化后持续时间。表面活性剂的乳化力越强则乳化后持续时间就越长<sup>[78]</sup>。实验结果见表 3.2。

表 3.2 2,5-二癸基己二酸二聚甘油酯和月桂酸二聚甘油酯的乳化力测定结果

表面活性剂	月桂酸二聚甘油酯	2,5-二癸基己二酸二聚甘油酯
乳化后持续时间(min)	3.76	6.20

由表3.2可知, 2,5-二癸基己二酸二聚甘油酯的乳化后持续时间比月桂酸二聚甘油酯要长的多, 表明双子型表面活性剂的乳化性能要比单头基表面活性剂好。这是因为影响乳状液稳定性的主要因素是液滴界面膜(或吸附层) 是否坚固、稳定<sup>[79]</sup>。在油/水两相中加入表面活性剂后, 表面活性剂吸附于油水界面呈定向排列而形成了一层膜, 膜的形成能有效地防止碰撞的液滴彼此合并<sup>[80]</sup>。由于双子型表面活性剂的刚性较强, 可以很大程度地提高界面膜的机械强度, 有利于形成复合的刚性界面膜, 从而可以提高乳状液的稳定性, 使其乳化力加强。

### 3.4 润湿性能的测定

所谓润湿是指一种流体被另一种流体从固体表面和固-液界面置换的过程。表面活性剂的润湿力是指当润湿目标(如棉布)浸没于表面活性剂溶液时, 表面活性剂溶液取代润湿目标中所包藏的气体的能力<sup>[81]</sup>。具有润湿性能的表面活性剂通常又被称作润湿剂。

表面活性剂的润湿性的强弱可由润湿力来度量。测定润湿力的方法有纱带沉降法、帆布沉降法、接触角法和浸没法等。本文采用的是浸没法<sup>[82]</sup>, 对双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二聚甘油酯及单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯的润湿力进行了测定。

#### 3.4.1 实验原理

首先将实验用的棉布用浸没夹子(如图 3.4)夹住, 浸没于已知浓度的表面活性剂溶液中, 由于棉布纤维空隙中包藏了空气, 使棉布圆片趋向于浮到液面, 在浸没夹子的作用下, 棉布圆片完全浸没于溶液中。当表面活性剂溶液渗透进棉布后, 里面所包藏的空气被取代, 棉布圆片开始下沉, 测量棉布圆片从浸没到开始下沉所需要的时间。不同液体对棉布润湿力的大小表现在棉布下沉时间的长短上, 以下沉时间作为润湿力大小比较的标准。

#### 3.4.2 实验步骤

(1) 配制  $1.5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  的待测表面活性剂水溶液。

(2) 制备直径为 35 mm 的棉布圆片。

(3) 清洗仪器。浸没夹子在三氯乙烯和无水乙醇共沸混合物中浸洗 30 分钟, 然后再用少量的待测试液冲洗; 其他仪器首先用铬酸洗液清洗干净后, 然后用蒸

馏水洗涤至中性，再用少量待测表面活性剂试液冲洗。

(4) 表面活性剂润湿时间的测定。测定操作如图 3.5 所示。测定温度为  $20 \pm 2$   $^{\circ}\text{C}$ 。首先量取 700 mL 的待测表面活性剂试液倒入 1000 mL 的烧杯中（表面活性剂试液应沿烧杯壁缓缓流下，以避免气泡的产生）。用浸没夹子夹住棉布圆片（浸没夹子应保持垂直），浸入表面活性剂试液液面下约 40 mm 处。当棉布圆片下端一接触待测试液，立即启动秒表开始计时。将同平面的三叉臂放在烧杯沿上，并张开浸没夹子大约 6 mm，当棉布圆片开始自动下沉时停止计时，记下此时的时间。重复上述操作测试 10 次，剔除偏差在  $\pm 20$  以上的数据，求其平均值，即为此表面活性剂的润湿时间。

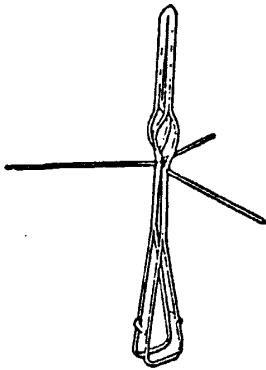


图 3.4 浸没夹子试样图

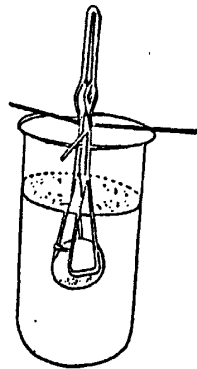


图 3.5 测定操作示意图

### 3.4.3 结果与讨论

表 3.3 2,5-二癸基己二酸二聚甘油酯和月桂酸二聚甘油酯的润湿性测定结果

表面活性剂	月桂酸二聚甘油酯	2,5-二癸基己二酸二聚甘油酯
润湿时间(s)	58	35

表面活性剂分子的两亲基团吸附于固体表面，定向排列形成了一吸附层。吸附层的形成降低了界面的自由能，从而能够有效地润湿固体表面。通常，表面活性剂的亲水性越好，其润湿作用就越强。从表 3.3 可以看出，与月桂酸二聚甘油酯相比，2,5-二癸基己二酸二聚甘油酯的润湿时间较短，说明双子型表面活性剂比单头基表面活性剂的润湿性强。这与双子型表面活性剂的分子结构有关，两个亲水性较强的二聚甘油基团被疏水烷基链联接并位于分子的两端，致使液体的表面张力降低，使得界面间的接触角不断减小，润湿不断扩大，从而使整个双子型表面活性剂分子表现出比普通单头基表面活性剂有强的润湿力。

### 3.5 钙皂分散力的测定

表面活性剂能使不溶性固体以极小的颗粒 ( $10^{-1}\sim 10^2 \mu\text{m}$ ) 的形式分散悬浮在水中, 这便是表面活性剂的分散作用。表面活性剂分散力的大小一般是以其对钙皂分散能力来表达, 通常认为表面活性剂若对钙皂的分散力好的, 则对其他固体的分散力也会较好。此外也可以用二氧化锰或碳酸钙等来测试表面活性剂的分散性能。测定分散力的方法有酸量滴定法、比浊法酸和分散指数法等, 但最常用的测定方法是酸量滴定法和分散指数法。本文采用的是分散指数法<sup>[83]</sup>, 对双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二聚甘油酯及单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯的钙皂分散性质进行了测定。

#### 3.5.1 实验原理

在实验条件下测定完全分散难溶性金属皂所需分散剂的最低量, 以油酸钠在一定硬水中所需表面活性剂质量分数来表示该表面活性剂的分散指数。具有该分散性能的表面活性剂通常又被称分散剂。分散指数越小, 则表面活性剂的分散力就越强。

#### 3.5.2 实验步骤

(1) 硬水溶液的配制。将 0.986 g 七水硫酸镁结晶及 0.665 g 无水氯化钙溶于蒸馏水中, 然后再定容至 1000 mL。

(2) 0.5%油酸钠溶液的配制。称取化学纯油酸 2~3 g 于 500 mL 水中, 加热使其溶解。然后慢慢加入 0.5 g 无水碳酸钠, 调节 pH 值为 8~9, 若不到再加入一些无水碳酸钠。

(3) 实验方法。于室温 (25 °C) 下, 用移液管移取 0.5%的油酸钠溶液 5 mL 于 100 mL 的俱塞量筒中, 加入适量 0.25%的表面活性剂溶液 (表面活性剂溶液以 2~5 mL 为宜), 加入硬水 10 mL, 再加蒸馏水至 30 mL, 然后盖上塞子, 缓慢倒转量筒并复位使量筒内的溶液混合, 重复操作大约 20 次, 静置 30 秒钟后观察量筒内钙皂粒的情况。如果在透明溶液中间有絮凝沉淀, 则说明表面活性剂溶液的用量不够, 应再增加表面活性剂溶液的用量。应使量筒内的凝聚物全部分散, 直至量筒中无大块凝结物存在, 溶液呈半透明时即为终点。表面活性剂的分散指数由公式(3.1)计算:

$$X = \frac{V_1 \times 0.25\%}{V_2 \times 0.5\%} \times 100\% \quad (3.1)$$

式中:  $X$ ——表面活性剂的分散指数;

$V_1$ ——实验中所需表面活性剂溶液的体积, mL;

$V_2$ ——实验中加入 0.5%油酸钠溶液的体积, mL。

### 3.5.3 结果与讨论

钙皂分散力的实验结果见表 3.4, 表面活性剂的钙皂分散指数越小, 其分散力就越强。

表 3.4 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯和月桂酸二聚甘油酯的钙皂分散力测定结果

表面活性剂	月桂酸二聚甘油酯	2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯
钙皂分散指数	42	20

由表 3.4 可以看出, 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的钙皂分散指数小于月桂酸二聚甘油酯, 说明双子型表面活性剂比单头基表面活性剂的钙皂分散力强, 具有良好的钙皂分散性质。

### 3.6 本章小结

本章主要是研究了双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的表面张力、乳化能力、润湿性能和钙皂分散力, 并将其与单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯进行了比较, 测试结果为: 表面张力低  $12 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ , 临界胶束浓度 cmc 值和  $C_{20}$  低了大约一个数量级,  $pC_{20}$  值高了少许; 乳化后持续时间则长了将近一倍; 润湿时间和钙皂分散指数则分别少了 39% 和 52%。其各种性能均优于单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯, 表明双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯具有更高的表面活性。

## 第4章 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的应用研究

温室塑料大棚薄膜具有保温和透光的作用，因此被广泛地应用在农业方面。但是由于温室内部的温度通常高于外界温度，而且大棚内的湿度比较大，塑料薄膜的表面温度通常在露点以下，所以大棚内的水汽会在塑料薄膜的内表面形成一层致密的小雾滴，而小雾滴的形成会对大棚内农作物的光合作用以及大棚的保温效率和透光效率等都造成一定的危害，降低了农作物的产量和质量。于是，人们开始了对防雾滴膜（也叫无滴膜）以及在防雾滴膜中起主要作用的防雾滴剂（也叫防滴剂或无滴剂）展开了研究。由于本课题中所研究的双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯具有较好的润湿性能，而表面活性剂的防雾滴性能与其润湿性能有关，润湿性能越好，其防雾滴性能就越强，因此，本课题中所研制的双子型非离子表面活性剂可作为防雾滴剂使用。

本章主要是介绍了将合成的双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯作为防雾滴剂应用在普通塑料薄膜上，研究其防雾性能，并与与单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯及市售防雾滴膜和防雾滴剂进行了比较，并研究了将其与其它防雾滴剂类表面活性剂进行复配使用的情况，确定出最佳配比。

### 4.1 实验药品与实验仪器

#### 4.1.1 实验药品

2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯	自制
月桂酸二聚甘油酯	自制
无水乙醇	分析纯 天津市天力化学试剂有限公司
乙酸乙酯	分析纯 天津市天力化学试剂有限公司
丙酮	分析纯 天津市博迪化工有限公司
石油醚	分析纯 天津市博迪化工有限公司
二甲苯	分析纯 天津市广成化学试剂有限公司
松香	自制
聚氧乙烯山梨醇单月桂酸酯(T-20)	化学纯 天津市大茂化学试剂有限公司
聚氧乙烯失水山梨醇单硬脂酸酯(T-60)	化学纯 天津市大茂化学试剂有限公司
聚氧乙烯山梨醇单油酸酯(T-80)	化学纯 天津市大茂化学试剂有限公司
山梨糖醇酐单棕榈酸酯(S-40)	化学纯 上海申宇医药化工有限公司
山梨糖醇酐单硬脂酸酯(S-60)	化学纯 上海申宇医药化工有限公司
烷基酚聚氧乙烯(10)醚(OP-10)	化学纯 天津市科密欧化学试剂厂



脂肪醇聚氧乙烯(9)醚(AEO-9)	化学纯	天津市科密欧化学试剂厂
喷涂型防雾滴剂 A 组份	工业用	大连市第九塑料厂
喷涂型防雾滴剂 S 组份	工业用	大连市第九塑料厂
历山牌长寿防雾滴膜	—	济南市第三塑料厂
防雾滴膜	—	淄博世纪丰公司

#### 4.1.2 实验仪器

电热套	KDM 型	山东省邹城永兴仪器厂
电子分析天平	FC104 型	上海精密科学仪器有限公司
电子恒温水浴锅	DZKW-C 型	黄骅市卸甲综合电器厂
无滴试验仪	—	根据国家标准自制
机械秒表	分度值 0.1s	上海星钻秒表有限公司
752 型紫外分光光度计	UV757CRT 型	上海精密科学仪器有限公司

## 4.2 防雾滴膜防雾滴性能的测定

根据国家标准 GB/T 19603-2004 (塑料无滴薄膜无滴性能试验方法) 可知, 衡量防雾滴膜防雾滴性能的两个重要指标是初滴时间 (防雾滴膜内表面第一滴水珠滴下的时间) 和十滴时间 (初滴十分钟之后连续十滴水珠流下的时间)<sup>[84]</sup>。初滴时间和十滴时间越短则说明防雾滴膜的防雾滴性能就越好<sup>[85]</sup>。防雾滴膜的初滴时间和十滴时间通过无滴试验仪 (如图 4.1 所示) 测定。

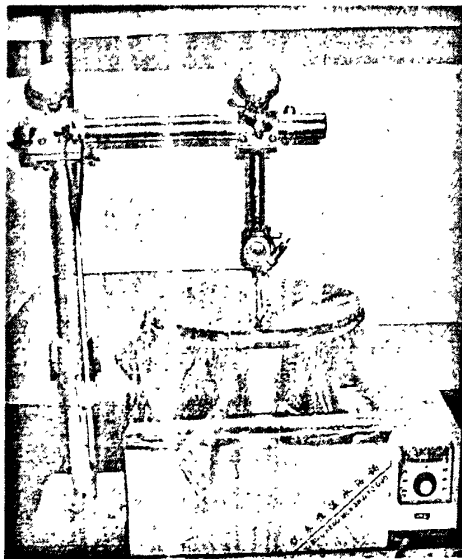


图4.1 无滴试验仪

#### 4.2.1 初滴时间和十滴时间的测定

(1) 往无滴试验仪的水浴锅中加入足量的蒸馏水,调节水浴锅中水面与膜面的距离使水液面距离试验仪膜面为 15 cm,设置水浴温度为  $50\pm 2$  °C,启动无滴试验仪,在室温为  $23\pm 2$  °C 下进行测试;

(2) 将喷涂有防雾滴剂的塑料薄膜置于无滴试验仪上绷紧拉平,上端封闭,压锤于圆心处压下,使膜面和水平面的夹角为  $15^\circ$ ,并同时启动秒表;

(3) 观察防雾滴膜内表面上小水珠的凝聚情况,当第一滴水珠滴下时按下秒表所记录的时间为初滴时间,第一滴水珠滴下 10 分钟之后,记录连续 10 滴水下落所需的时间为十滴时间,十滴时间连续测试 3 次,取平均值。

#### 4.2.2 透光率的测定

将防雾滴膜剪成 43 mm×14 mm 的长方形,沿玻璃比色皿的对角线垂直放入,然后用 752 型紫外分光光度计测量防雾滴膜在 500 nm 时的透光率。

### 4.3 防雾滴膜的制备

防雾滴膜是通过在普通塑料薄膜中添加防雾滴剂制得的。防雾滴剂按使用方法可分为内添加法和外处理法两类。普通防雾滴膜是利用内添加法制得的,内添加法是指在塑料薄膜加工过程中直接掺混防雾滴剂。由于受掺混工艺、薄膜本体使用要求等因素限制,防雾滴剂的添加量不能无限增加,所以目前用该法制备的防雾滴膜持效期一般三至五个月。这与塑料基体大于两年的使用寿命是不相匹配的。外处理法又分为表面处理法和表面接枝法。用表面处理法制备的防雾滴膜的长期防雾效果并不好,这种方法没有被广泛应用于直接制备防雾滴膜。而表面接枝法可供选择的单体并不多,而且成本较高,接枝后的防雾滴膜的耐磨性较差,成为影响该技术未被大规模应用的主要因素。

本课题中所使用的防雾滴膜是将防雾滴剂直接喷涂于普通塑料薄膜上制备的,此类防雾滴剂属于喷涂型塑料薄膜防雾滴剂。喷涂型塑料薄膜防雾滴剂的出现,解决了内添加法、表面处理法及表面接枝法的不足的一种新方法。喷涂型塑料薄膜防雾滴剂的优点是,在使用一季的塑料大棚薄膜上喷上或涂上一层防雾滴剂,可使已失去防雾滴性的塑料薄膜再恢复防雾滴性,而且操作简便,方便农户,节约了投资、降低了成本,还能减少塑料薄膜对环境的污染。

取 50 mL 的烧杯一个,加入防雾滴剂 0.25 g,再各加入所配制的胶液 7 mL(实验中的胶液通过所选定的松香胶黏剂溶于所选定的溶剂所配制的,一般是 7.02 g 胶黏剂溶于 500 mL 溶剂中),稍微加热使防雾滴剂溶解,制得防雾滴剂溶液。然后取干净的塑料薄膜(50 cm×50 cm),平铺在实验台上,用胶带将塑料薄膜的四角粘住,然后用喷壶或者毛刷将配制好的防雾滴剂溶液均匀的喷或涂在塑料薄膜

表面上, 晾干 24 小时后, 即得到防雾滴膜

### 4.3.1 防雾滴剂溶液溶剂的选择

本实验中选用了无水乙醇、乙酸乙酯、丙酮、石油醚和二甲苯等五种常用的有机溶剂, 作为配制防雾滴剂溶液的溶剂。通过测定双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯在各种溶剂中的溶解性来确定应该选择哪种溶剂。如表 4.1 所示:

表 4.1 双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯在各种溶剂中的溶解性

有机溶剂	理化性能	溶解性
无水乙醇	易挥发, 无毒	能溶解
乙酸乙酯	易挥发, 毒性较小	能溶解
丙酮	极易挥发, 有毒	溶解性较差
石油醚	极易挥发, 有毒	溶解性差
二甲苯	沸点较高, 有毒	能溶解

由表 4.1 可知, 由于二甲苯的沸点较高, 丙酮和石油醚的沸点较低并且极易挥发, 并且三者都有一定的毒性, 所以本文初步选定防雾滴剂溶液的溶剂为无水乙醇和乙酸乙酯。

### 4.3.2 防雾滴剂溶剂最优配比的确定

由于用松香作胶黏剂时, 无论是用乙酸乙酯还是用无水乙醇作溶剂所制备的防雾滴膜的防雾滴性均较好, 故将乙酸乙酯和无水乙醇进行配比后, 用混合溶剂与松香作原料, 制备防雾滴膜, 通过测定各种配比下的防雾滴膜的初滴时间和十滴时间, 来确定出最优的溶剂配比。实验结果如图 4.2 所示。

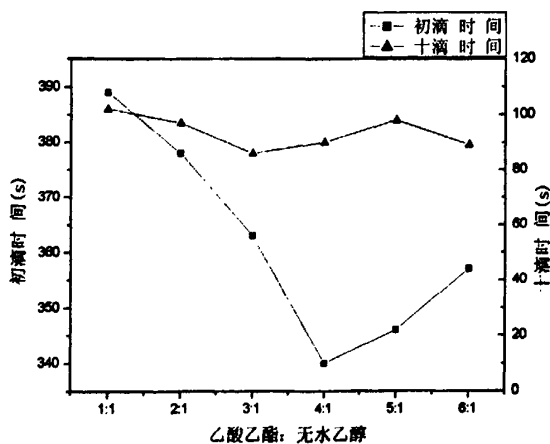


图 4.2 乙酸乙酯和无水乙醇在不同配比下的防雾滴膜的防雾性能实验结果

由图 4.2 可以看出,防雾滴膜的初滴时间随着乙酸乙酯与无水乙醇的配比的增大呈现先变小后变大的趋势,而十滴时间的变化趋势则不明显,基本维持在 90 s 左右,在乙酸乙酯与无水乙醇的配比为 4:1 时,所制备的防雾滴膜的初滴时间和十滴时间最小,分别为 340 s 和 90 s。

#### 4.3.3 双子型表面活性剂与单头基表面活性剂防雾性能对比

双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯和单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯的防雾滴性能的实验结果及国家标准的要求范围如表 4.2 所示。

表 4.2 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯和月桂酸二聚甘油酯的防雾滴性能测定结果

表面活性剂	月桂酸二聚甘油酯	2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯	国家标准
初滴时间(s)	502	340	≤600
十滴时间(s)	105	90	≤120
透光率	83	82	—

从表 4.2 中可知,双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯和单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯的初滴时间和十滴时间均小于国家标准规定的初滴时间和十滴时间,并且两者的透光率相差不大,所以均可作为防雾滴剂使用。但是就双子型表面活性剂的初滴时间和十滴时间与单头基表面活性剂相比较,2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的初滴时间和十滴时间均小于月桂酸二聚甘油酯,所以说明双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯是一种性能更好的塑料薄膜防雾滴剂。

#### 4.4 与其它产品防雾滴性能的对比

将所合成的双子型表面活性剂喷涂在普通聚乙烯农用塑料薄膜上进行了防雾滴性能实验,并与市场上正在使用的几种防雾滴膜或防雾滴剂的防雾滴性能作了对比应用试验,考察了不同防雾滴膜或防雾滴剂的初滴时间和十滴时间。各产品防雾滴性能参数如表 4.3 所示。

表 4.3 各种产品防雾滴性能的比较

防雾滴膜种类	初滴时间 (s)	十滴时间 (s)
国家标准	≤600	≤120
淄博世纪丰公司防雾滴膜	410	105
历山牌长寿防雾滴膜	566	118
喷涂型防雾滴剂 A、S 组份涂膜	388	95.7
2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯涂膜	340	90

由表4.3看出各产品的防雾滴性能均优于国家标准规定的初滴时间和十滴时间。所合成双子型表面活性剂2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的主要性能分别比淄博世纪丰公司的防雾滴膜高出17.1%和14.3%，比历山牌长寿防雾滴膜高出40.0%和23.7%，比喷涂型防雾滴剂A、S组份涂膜高出12.4%和6.0%。说明所合成的双子型表面活性剂2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯产品防雾滴效果最好，是一种很好的农用塑料薄膜防雾滴剂。

#### 4.5 与其它助剂复配实验

防雾滴剂按其功能分类，可以分为高温防雾、低温防雾、初期防雾和持久防雾四大类，并且各种防雾滴剂都具有各自的测试和评价方法。由于单一防雾滴剂通常难以同时兼有多种功能，因此需要引入其它防雾滴剂类表面活性剂与其进行复配使用，从而提高体系的防雾滴性能<sup>[86]</sup>。

##### 4.5.1 复配用非离子表面活性剂的防雾滴性能

为了研究所合成的双子型非离子表面活性剂与其它助剂复配后的使用效果，我们选择了几种常用的非离子型表面活性剂，如吐温系列（T-20、T-60和T-80）、司班系列（S-40和S-60）和聚醚型非离子表面活性剂（OP-10和AEO-9），并测定了它们单独作为防雾滴剂使用时的防雾滴性能，其结果见表4.4。

表 4.4 各种常用的非离子型表面活性剂的防雾滴性能

表面活性剂	初滴时间 (s)	十滴时间 (s)	透光率 (%)
T-20	456	110	83
T-60	365	90	87
T-80	340	93	89
S-40	420	109	79
S-60	463	106	82
OP-10	415	109	91
AEO-9	410	92	94

由表 4.4 可以看出,吐温系列非离子表面活性剂具有比较好的防雾滴性能。由于吐温系列属于聚氧乙烯型非离子表面活性剂,当它们遇到水后,醚键中的氧原子与水分子的氢原子结合形成了氢键,亲水基则由原来的锯齿型变为了曲折型,使得亲水性的氧原子处于链的外侧,而憎水基位于链的里面,因此链的周围与水结合就变的比较容易,亲水性就变的较强。在吐温系列中,T-80 的初滴时间最短,而 T-60 的十滴时间最短。司班系列中 S-40 的初滴时间较短,S-60 的十滴时间较短,但与吐温系列及聚醚型非离子表面活性剂相比,无论其初滴时间还是十滴时间均较长,防雾性能不是太好。对于聚醚型非离子表面活性剂而言,OP-10 的初滴时间和十滴时间与 S-40 基本相同,均较长,而 AEO-9 的十滴时间较好,但两者的透光性均较好,透光率都超过了 90%。总体而言,以上七种非离子表面活性剂作为防雾滴剂单独使用时,防雾滴性能最好的是 T-80,其初滴时间和十滴时间分别为 340 s 和 93 s,透光率为 89%。

#### 4.5.2 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯与吐温系列的复配

##### (1) T-20 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配

将 T-20 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯按不同的配比进行复配,然后涂膜。测试各个配比下的防雾滴膜的防雾滴性,实验结果如图 4.3 所示:

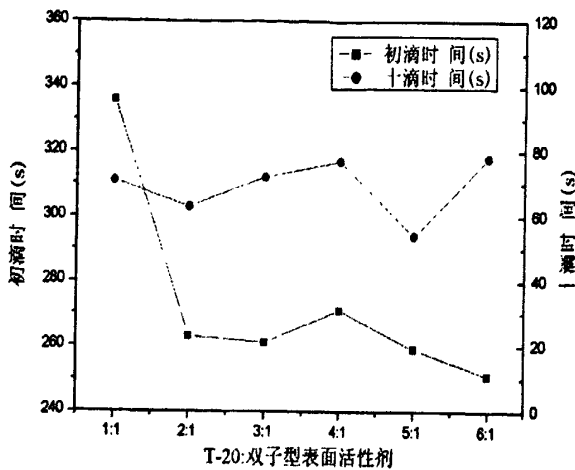


图 4.2 T-20 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的复配实验结果

由图 4.3 可以看出, T-20 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配后, 其初滴时间和十滴时间都比 T-20 作为防雾滴剂单独使用时有所降低。复配后的初滴时间随着配比的增大呈下降趋势, 而十滴时间变化规律不明显。在 T-20 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的配比为 5:1 时, 其初滴时间和十滴时间均较小, 分别为 259 s 和 54 s, 为最优配比。

(2) T-60 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配

将 T-60 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯按不同的配比进行复配, 然后涂膜, 测试各个配比下的防雾滴膜的防雾滴性能结果如图 4.4 所示:

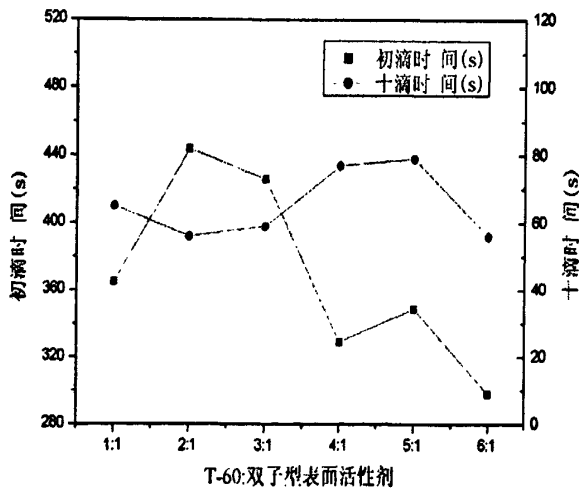


图 4.4 T-60 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配实验结果

由图 4.4 可以看出, T-60 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配后, 初滴时间

呈现出先变大后变小的趋势，而十滴时间则是先变小后变大再变小。在 T-60 与双子型表面活性剂的配比为 6:1 时，达到最优配比，此时的初滴时间和十滴时间分别为 298 s 和 56 s。

### (3) T-80 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配

将 T-80 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯按不同的配比进行复配，然后涂膜，测得其防雾滴性能结果如图 4.5 所示：

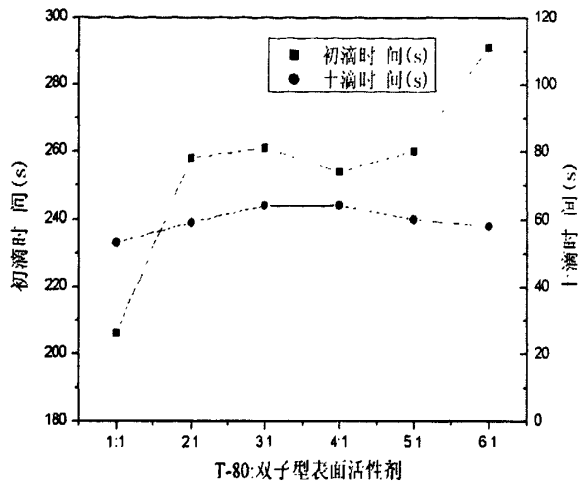


图 4.5 T-80 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配实验结果

由图 4.5 可以看出，T-80 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配后，其初滴时间呈现出逐渐变大的趋势，而十滴时间则先变大后变小。在 T-80 与双子型表面活性剂配比为 1:1 时，其初滴时间和十滴时间分别为 206 s 和 53 s，均比 T-80 单独作为防雾滴剂使用时好，为最优配比。

将 T-20、T-60 和 T-80 三者与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的最优配比进行比较可得，当 T-80 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯在配比为 1:1 时所制得的防雾滴膜的防雾滴性能最好，此时的透光率为 90%。

#### 4.5.3 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯与司班系列的复配

##### (1) S-40 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配

将 S-40 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯按不同的配比进行复配，然后涂膜，测得其防雾滴性能结果如图 4.6 所示：



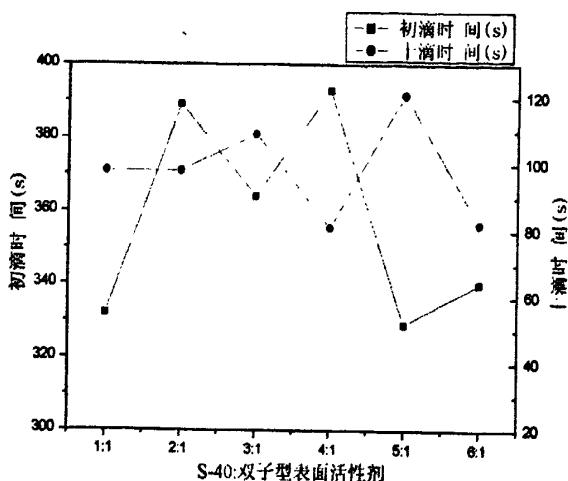


图 4.6 S-40 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配实验结果

由图 4.6 可以看出, S-40 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯进行复配时, 其初滴时间和十滴时间的变化规律不明显。在 S-40 与双子型表面活性剂的配比为 6:1 时, 其初滴时间和十滴时间较好, 分别为 340 s 和 82 s, 为最优配比。

(2) S-60 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配

将 S-60 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯按不同的配比进行复配, 然后涂膜, 测得其防雾滴性能结果如图 4.7 所示:

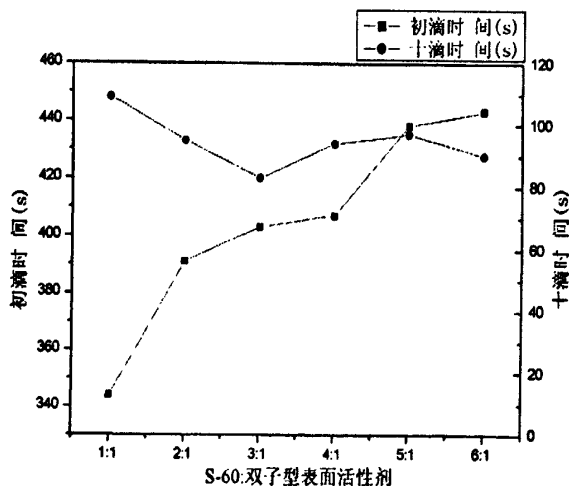


图 4.7 S-60 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配实验结果

由图 4.6 可以看出, S-60 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯进行复配时, 初滴时间随着配比的增大呈现出增大的趋势, 而十滴时间的变化则无规律, 但整体而言, 其初滴时间和十滴时间均比 S-60 单独使用时小。在 S-60 与双子型表面活性剂的配比为 2:1 时, 初滴时间为 391 s, 十滴时间为 95 s, 为最优配比。

S-40 和 S-60 两者与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的最优

配比相比, S-40 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯配比为 6:1 时的防雾滴性能最好, 此时的透光率为 82%, 但是与吐温系列相比, 其防雾性能仍较差。

#### 4.5.4 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯与聚醚型表面活性剂的复配

##### (1) OP-10 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配

将 OP-10 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯按不同的配比进行复配, 然后涂膜, 测得其防雾滴性能结果如图 4.8 所示。

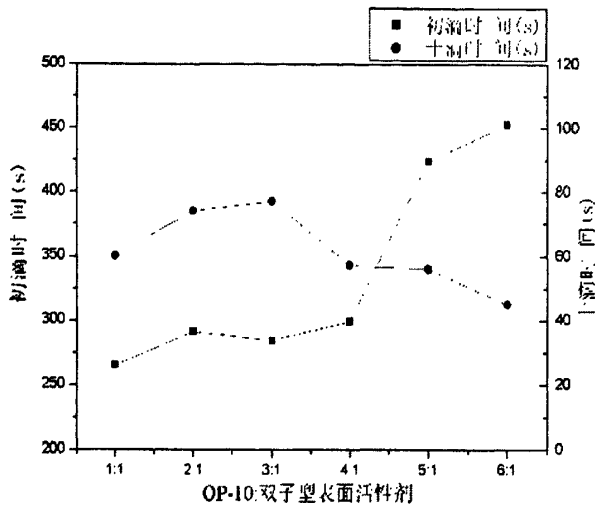


图 4.8 OP-10 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配实验结果

由图 4.8 可以看出, OP-10 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯进行复配时, 随着配比的变大, 其初滴时间基本呈现出变大的趋势, 而十滴时间变化则不是很明显。在 OP-10 与双子型表面活性剂的配比为 1:1 时, 其防雾滴性能最佳, 初滴时间和十滴时间分别为 265 s 和 60 s, 为最优配比。

##### (2) AEO-9 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配

将 AEO-9 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯按不同的配比进行复配, 然后涂膜, 测得其防雾滴性能结果如图 4.9 所示。

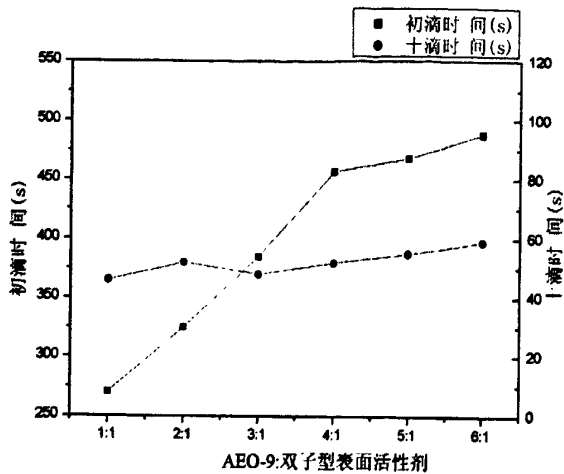


图 4.9 AEO-9 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯复配实验结果

由图 4.9 可以看出, AEO-9 与 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯进行复配时, 随着配比的变大, 其初滴时间基本呈现出变大的趋势, 而十滴时间变化则不是很明显。在 AEO-9 与双子型表面活性剂的配比为 1:1 时, 防雾滴性能最佳, 初滴时间和十滴时间分别为 287 s 和 46 s, 为最优

测试 OP-10、AEO-9 与双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的配比为 1:1 时的透光率, 此时的透光率分别为 82% 和 87%, 均比 OP-10 和 AEO-9 单独使用时有所降低。所以, 两者的最优配比相比较, 在 AEO-9 与双子型表面活性剂的配比为 1:1 时的防雾滴性能更好, 但与 T-80 相比, 其防雾性能仍较差。

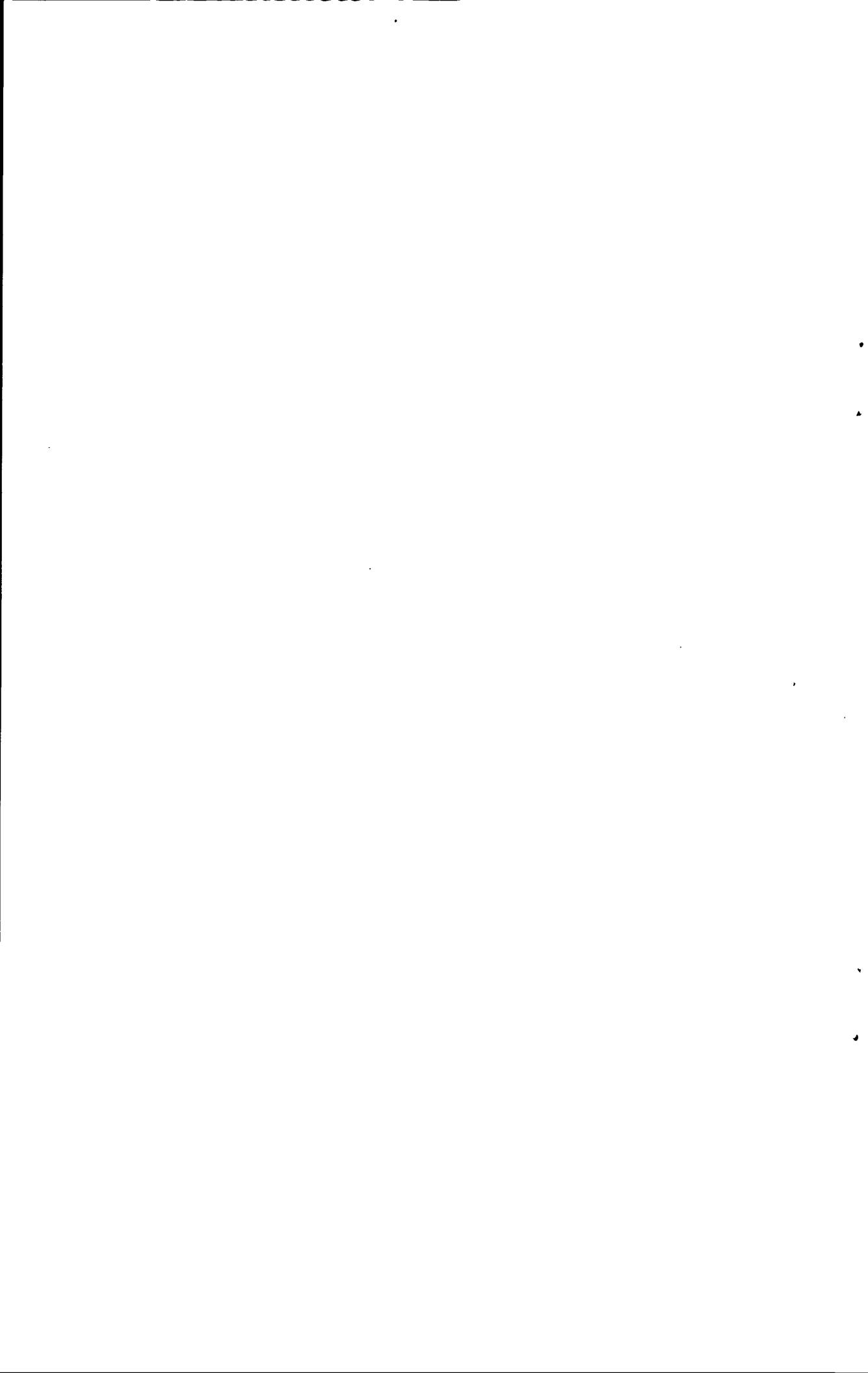
#### 4.6 本章小结

将实验中合成的双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯作为防雾滴剂应用在普通塑料薄膜上, 研究其防雾滴性能, 与单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯及市售防雾滴膜和防雾滴剂进行了比较。将其与部分非离子表面活性剂进行复配, 考察了 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯作为防雾滴剂与其它表面活性剂之间在防雾滴性能上的协同效应, 其结果如下:

(1) 所合成的双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的初滴时间和十滴时间分别为 340 s 和 90 s, 均比单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯的初滴时间 502 s 和十滴时间 105 s 短, 而且符合国家标准的要求, 是一种性能优良的薄膜防雾滴剂。

(2) 与市售防雾滴膜和防雾滴剂相比较, 其主要性能分别比淄博世纪丰公司防雾滴膜高出 17.1% 和 14.3%, 比历山牌长寿防雾滴膜高出 40.0% 和 23.7%, 比喷涂型防雾滴剂 A、S 组份涂膜高出 12.4% 和 6.0%。

(3) 与其它非离子表面活性剂进行复配时,防雾滴性能最好的为吐温类非离子表面活性剂,而且当 T-80 与双子型表面活性剂的配比为 1:1 时,防雾性能最好,初滴时间和十滴时间分别为 206 s 和 53 s,此时的透光率为 90%,各种性能均优于市售防雾滴膜和防雾滴剂,是一种理想的塑料薄膜防雾滴剂。



## 第 5 章 结论

### 5.1 结论

(1) 本文以月桂酸为起始原料,经酯化反应、克莱森缩合反应、酮酸酯的烃化反应、碱式裂解反应及酯交换反应合成了目标化合物双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯。

(2) 对各步反应的产物进行了定性和定量的分析及表征,结果符合预期设想。对终产物的红外光谱分析和核磁共振分析表明所合成的产物为目标化合物 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯。

(3) 通过对双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯表面张力、乳化能力、润湿性能和钙皂分散力研究,并将其与单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯进行了比较,表明双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯具有更高的表面活性。

(4) 将双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯作防雾滴性应用实验,其初滴时间和十滴时间分别为 340 s 和 90 s,均比单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯的初滴时间和十滴时间短,并且在国家标准(初滴时间不大于 600 s,十滴时间不大于 120 s)要求的范围以内。

(5) 与市场上正在使用的产品相比较,所合成的双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的防雾滴性能均比淄博世纪丰公司防雾滴膜、历山牌长寿防雾滴膜和喷涂型防雾滴剂 A、S 组份涂膜好,是一种性能优良的塑料薄膜防雾滴剂。

(6) 与其它非离子表面活性剂进行复配时,当 T-80 与双子型表面活性剂的配比为 1:1 时的防雾滴性能最好,其初滴时间和十滴时间分别为 206 s 和 53 s,此时的透光率为 90%,各种性能均优于市售防雾滴膜和防雾滴剂,是一种性能优良的塑料薄膜防雾滴剂。

### 5.2 本文的主要创新点

(1) 经查新,目前国内外还没有查到与双子型聚甘油脂肪酸酯相关的报道与研究,所以我们所合成的 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯是一类新型的双子型非离子表面活性剂。

(2) 将双子型表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯作为防雾滴剂应用在普通塑料薄膜上,研究其防雾滴性,开辟双子型表面活性剂新的应用领域。

(3) 尚未见有将双子型表面活性剂与其它非离子型表面活性剂作为防雾滴剂进行复配文献报道, 为复配型塑料薄膜防雾滴剂的研究, 开拓了广阔的前景。

### 5.3 对未来工作的展望

本课题研究的重点是合成和表征双子型非离子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯, 并对其性能进行了研究。将其作为防雾滴剂喷涂于塑料薄膜上的应用进行了探讨, 并与其他几种非离子型表面活性剂进行了复配, 得出了防雾滴性能较好的配比。基于双子型表面活性剂的高表面活性, 下一步的工作主要是针对表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯在其他方面的应用进行研究, 将具有广阔的应用和发展空间, 其前景也是乐观的。

## 参考文献

- [1] 沈钟, 王果庭. 胶体与表面化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997: 313
- [2] 温静卫, 谢晖, 周永红. 松香聚甘油酯非离子表面活性剂的合成与性能[J]. 石油化工, 2004, 33(3): 249-251
- [3] 张国运. 松香系列表面活性剂的合成和应用[J]. 日用化学工业, 2004, 34(2): 105-107
- [4] Grosmaire L., Chorro M., Chorro C., et al. Alkanediyl- $\alpha,\omega$ -Bis(dimethylalkylammonium Bromide) Surfactants: 9. Effect of the Spacer Carbon Number and Temperature on the Enthalpy of Micellization[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2002, 246: 175-181
- [5] Fuoss R. M., Edelson D. J.. Bolaform electrolytes. di-( $\beta$ -trimethylammonium ethyl) succinate dibromide and related compounds[J]. Journal of the American Chemical Society, 1951, 73: 269-273
- [6] 赵小莉, 黄建滨, 李子臣等. Bola 型表面活性剂的表面性质与胶团[J]. 日用化学工业, 2000, 30(5): 26-29
- [7] Menger F. M., Littau C. A.. Geminisurfactants: a new class of self-assembling molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 113: 1451-1452
- [8] 水玲玲, 郑利强, 赵剑曦, 等. 双子表面活性剂的研究进展[J]. 日用化学工业, 2001, 18(2): 67-69
- [9] 唐世华, 黄建滨, 李子臣, 等. Gemini 表面活性剂研究的新进展[J]. 自然科学进展, 2001, 11(12): 1240-1251
- [10] 赵忠奎, 乔卫红, 李宗石. GEMINI 表面活性剂[J]. 化学通报, 2002, 65: 59
- [11] Zhu Y.P., Masuyama A., Kirito Y.. Preparation and Properties of Double- or Triple-Chain surfactants with Two Sulfonate Groups Derived from N-Acydiethanolamines[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1991, 68(7): 539-543
- [12] 田志茗, 邓启刚, 孙宏. 双子表面活性剂的性能合成及应用[J]. 化工时刊, 2008, 22(1): 61-63
- [13] Zana R.. Dimeric and oligomeric surfactants.behavior at interfaces and in aqueous solution:areview[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2002, 97: 205-253



- [14] Neupane, Deepak, Park, et al. Binding of dialkylated disulphonated diphenyl oxide surfactant onto alumina in the aqueous phase[J]. *Chemosphere*, 1999, 38(3): 1-12
- [15] Rosen M. J., Li F.. The adsorption of gemini and conventional surfactants onto some soil solids and the removal of 2-naphthol by the soil surfaces[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2001, 234(2): 418-424
- [16] Dam Th., Engberts J. B. F. N., Karthaus J., et al. Synthesis, surface properties and oil solubilisation capacity of cationic gemini surfactants[J]. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1996, 118(1-2): 41-49
- [17] Esumi K., Gojino M., Koide Y.. Adsorption and adsolubilization by monomeric, dimeric, or trimeric quaternary ammonium surfactant at silica/water interface[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996, 183(2): 539-545
- [18] Bhattacharya S., Haldar, Jayanta. Molecular design of surfactants to tailor its aggregation properties[J]. *Colloid and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 205(1-2): 119-126
- [19] Rosen M. J.. Relationship of structure to properties of surfactants. 16. linear decyldiphenylether sulfonates[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1992, 69(1): 30-33
- [20] Rosen M. J.. Synergism in binary mixture of surfactants[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1993, 157(1): 254-259
- [21] Rosen M. J.. Normal and abnormal surface properties of gemini surfactants[C]. *Proceedings of the 4th World Surfactant Congress, Barcelona, 1996*, 2: 416-423
- [22] Makowska D., Hreczuch W., Zimoch J., et al. Surface activity of mixtures of oxyethylated methyl dodecanoate and sodium dodecylbenzenesulfonate[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2001, 4(2): 121-126
- [23] Carrlon F. J.. Surface adsorption in the mixtures of sodium dodecylsulfate and oxyethylated nonylphenol with different oxyethylation degrees[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1991, 68(4): 272-277
- [24] 梁治齐, 宗惠娟, 李金华, 等. 功能性表面活性剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2002, 72-77
- [25] Kralova K., Sersen F.. Long chain bisquaternary ammonium salts-effective inhibitors of photosynthesis[J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 1994, 31: 192-194
- [26] Bunton C. A., Robinson L.. catalysis of nucleophilic substitutions by micelles of dicationic detergents[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1971, 36(16): 2346-2350

- [27] 陈艳丽, 宋永生. 双长链双季铵盐化合物的发展概况[J]. 表面活性剂工业, 1997, 3: 1-5
- [28] Zhu Y. P., Masuyama A., Okahara M.. Preparation and surface-active properties of a amphipathic compounds with two sulfate groups and two lipophilic alkyl chains[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1990, 67(7): 459-463
- [29] Zhu Y. P., Masuyama A., Okahara M.. Preparation and surface-active properties of new amphipathic compounds with two phosphate groups and two long-chain alkyl groups[J]. Journal of the American Chemical Society, 1991, 68(4): 268-271
- [30] Zhu Y. P., Masuyama A., Okahara M.. Preparation and properties of double- or triple-chain surfactants with two sulfonate groups derives from N-acyldiethanolamines[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1991, 68(7): 539-543
- [31] Menger F. M., Littau C. A.. Geminisurfactants: a new class of self-assembling molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115: 10083-10090
- [32] Alami E., Levy H., Zana R.. Structure of the lyotropic mesophase in the presence of water[J]. Langmuir, 1993, 10: 940-944
- [33] Zana R., Benraou M., Rueff R.. Alkanediyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis (dimethyl alkyl ammonium bromide) Surfactants Effect of the Spacer Chain Length on the Critical Micelle Concentration and Micelle Ionization Degree[J]. Langmuir, 1991, 7: 1072-1075
- [34] Mariano J., Castro L., Kovensky J., et al. New dimeric surfactants from alkyl glucosides[J]. Tetrahedron, 1999, 55: 12711-12722
- [35] Matthew L., Fielden, Christele P., Andreas K., et al. Sugar-based tertiary amino Gemini surfactants with a vesicle-to-micelle transition in the endosomal pH range mediate efficient transfection in vitro[J]. European Journal of Biochemistry, 2001, 268: 1269-1279
- [36] James T. D., Li R., Yang J.. Nonionic Gemini surfactants having multiple hydrophobic and hydrophilic sugar groups[P]. US: 5863886, 1999-01-26
- [37] 史俊, 谢炜. 直接胺化缩合制备葡萄糖胺类化合物[J]. 化学试剂, 2002, 24(2): 93-94
- [38] 陈文君, 顾强, 姚发业, 等. 一种用于识别肌酸酐分子的荧光化学敏感器[J]. 化学学报, 2002, 60(5): 810-814
- [39] 史俊, 李谦定, 夏小春. Gemini 表面活性剂的研究进展[J]. 化学研究与应用, 2005, 17(3): 293-298

- [40] Zhang W. J., Zhou L. G., Ding Z. Y.. Synthesis and Performance of Nonionic Gemini Surfactant Di-Glycerol 2,9-Dihexyldecanedioate[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2009, 30: 1161-1166
- [41] Soma D., Vinod K. A. Novel Gemini Micelles from Dimeric Surfactants with Oxyethylene Spacer Chain. Small Angle Neutron Scattering and Fluorescence Studies[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1998, 102: 6152-6160
- [42] Menger F. M., Littau C. A. Geminisurfactants: a new class of self-assembling molecules[J]. Journal of the American Chemical Society, 1993, 115: 10083-10090
- [43] Philippe R., Charles M., Luc L.. Dimeric Surfactants: First Synthesis of an Asymmetrical Gemini Compound[J]. Tetrahedron Letters, 1998, 39: 1357-1360
- [44] Li R. X., Tracy D. J.. Anionic gemini surfactants and methods for their preparation[P]. US: 5952290, 1999-9-14
- [45] 姚志钢, 李干佐, 董凤兰, 等. Gemini 表面活性剂合成进展[J]. 化学进展, 2004, 16(3): 353-358
- [46] 陈功, 黄鹏程, 马云容, 等. 一种双子表面活性剂的合成[J]. 精细化工, 2001, 18(8): 440-442
- [47] 姚志钢, 李干佐, 董凤兰, 等. 非离子和两性型 Gemini 表面活性剂合成进展[C]. 2004 表面活性剂技术经济文集, 浙江杭州, 2004: 314-323
- [48] Tmcy. Nonionic Gemini surfactants[P]. US: 6204297, 2001-04-28
- [49] Tracy. Nonionic Gemini surfactants[P]. US: 5945393, 1999-06-03
- [50] Jaeger D.A., Li B., Clark T.. Cleavable double-chain surfactants with one cationic and one anionic head group that form vesicles[J]. Langmuir, 1996, 12: 4314
- [51] Poresypkin A. V., Menger P. M.. Zwitterionic Gemini Coacervate formation from a single organic compound[J]. Organic Letters, 1999, 1: 1347
- [52] Rosen M. J., Tracy D. J.. Gemini surfactants[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 1998, 4: 547
- [53] Okano T., Fukuda M., Tanabe J., et al. Detergent composition having low skin irritability[P]. US 5681803, 1997-12-28
- [54] 隋智慧, 林冠发, 朱友益, 等. 三次采油用表面活性剂的制备、应用及进展[J]. 化工进展, 2003, 22(4): 355-360
- [55] 杨光, 叶仲斌, 韩明. 阳离子双子表面活性剂降低油水动态界面张力的实验研究[J]. 中国海上油气, 2007, 19(4): 244-246
- [56] Tian X. K., Fan W. Q., Hui Y. Z.. The effect of hydrophobic-lipophilic

- interactions on chemical reactivity A case of 17-membered-ring "neighboring-group" participation: compelling evidence for self-coiling[J]. Journal of the American Chemical Society, 1984, (106): 7202-7210
- [57] Rosen M. J., Li F.. The Adsorption of gemini and conventional surfactants onto some soil solids and the removal of 2-naphthol by the soil surfaces[J]. Colloid Interface Science, 2001, 234(2): 418-424
- [58] Chen X., Wang J., Shen N., et al. Gemini surfactant/DNA complex monolayers at the air-water interface: effect of surfactant structure on the assembly, stability, and topography of monolayers[J]. Langmuir, 2002, 18: 6222
- [59] Patrick C., Aandreas K., Anders J., et al. A novel class of cationic gemini surfactants showing efficient in Vitro gene transfection properties[J]. Chemical communications, 2000, 14: 1253-1254
- [60] 冯玉军, 王嘉图, 王碧清, 等. 双子表面活性剂的研究与开发[J]. 精细化工原料及中间体, 2005, (4): 7
- [61] 马荣萱, 宋延卫, 杨华. 硫酸钛催化月桂酸乙酯的合成研究[J]. 延安大学学报, 2008, 28(2): 51-53
- [62] 济南轻工研究所编译. 合成食用香料手册[M]. 北京: 轻工业出版社, 1985, 9: 875
- [63] 黄宪, 王彦广, 陈光初. 新编有机合成化学[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 448
- [64] 李家政, 王强. PVA 对防雾 PE 膜的防雾性能的影响[J]. 塑料工业, 1999, 27 (1): 41-42
- [65] 松下和男, 中昭. 聚甘油脂肪酸酯的现状[J]. 油化学, 1986; 35 (2): 1-9
- [66] GB 12008.3-89, 聚醚多元醇中羟值的测定方法[S]. 北京, 国家技术监督局, 1990
- [67] 武汉大学. 分析化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1982, 113
- [68] 龙立丹, 刘志明, 王凤琴. 聚醚多元醇羟值测定中取样量的影响[J]. 黄渤海海洋, 1995, 13(4): 52-56
- [69] 王彬, 倪永全. 聚甘油的折光率与聚合度[J]. 无锡轻工大学学报, 2000, 19(3): 273-275
- [70] 陈耀祖. 有机分析[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984, 247-249
- [71] 彭晋平, 杨继红, 彭新立, 等. 高碘酸氧化-滴定碘法测定甘油含量的研究[J]. 精细石油化工, 2001, (4): 67-68
- [72] 王剑锋, 修志龙, 范圣第. 甘油转化生产 1,3-丙二醇发酵液中甘油含量的测定[J]. 工业微生物, 2001, 31(2): 33-35

- [73] 顾锡芳, 施念康. 聚合甘油分析方法[J]. 日用化学工业, 1986, 4: 48-49
- [74] Wittcoff H.. Polyglycerols. I. The Identification of Polyglycerol Mixtures by the Procedures of Allylation and Acetonation: Isolation of Pure Diglycerol[J]. Journal of the American Chemical Society, 1949, 69(11): 2655-2657
- [75] 张凤清. 复合型单脂肪酸甘油酯的合成[J]. 辽宁化工, 2002, 31(4): 160-162
- [76] GB 5549-1990, 表面活性剂用拉起液膜法测定表面张力[S]. 北京: 中华人民共和国国家技术监督局, 1991
- [77] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析[M]. 北京: 轻工业出版社, 1998, 471
- [78] 赵国玺, 朱步瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003: 391-459
- [79] 赵国玺, 朱步瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 轻工业出版社, 2003, 572
- [80] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析[M]. 北京: 北京轻工业出版社, 1986, 462-463
- [81] HG/T 2775-1994, 表面活性剂润湿力的测定——浸没法[S]. 北京: 中华人民共和国化学工业部, 1994
- [82] 俞从正, 丁绍兰, 孙根行. 皮革分析检验技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 112-116
- [83] 俞从正, 丁绍兰, 孙根行. 皮革分析检验技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005, 118
- [84] GB/T 19603-2004, 塑料无滴薄膜无滴性能试验方法[S]. 北京: 中华人民共和国质量监督检验检疫总局, 2005
- [85] 周立国, 任春芳, 孙雨薇, 等. 防雾薄膜防雾性能测试方法中影响因素的探讨[J]. 塑料工业, 2006, 34(5): 40-42
- [86] 周立国, 王金雁, 张文建. 复合表面活性剂对塑料薄膜无滴性能影响的研究[J]. 塑料工业, 2008, 6: 207-210

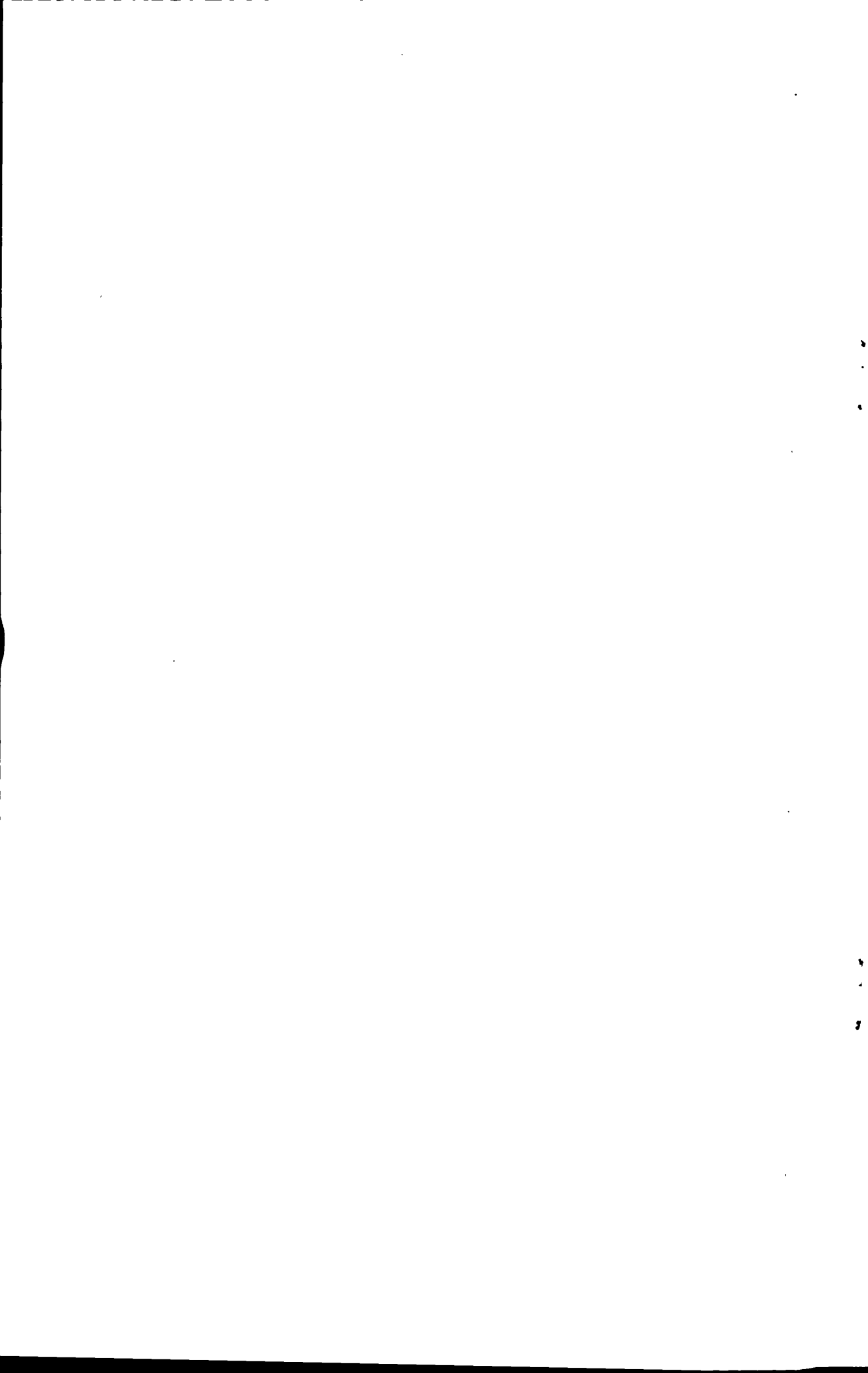
## 致 谢

本论文是在周立国教授的精心指导下完成的。周老师渊博的学识、敏锐的科学洞察力和对学生高度负责的工作态度既是我能够顺利完成硕士论文的基础，也是我今后学习的榜样。导师的谆谆教导和亲切关怀更使学生受益终身。在此，谨向导师致以最崇高的敬意和衷心的感谢。

在论文完成过程中，得到了化工学院各位研究生导师的督促，使得实验能够在预定的时间内完成。另外，本实验室的刘晓妍、刘凯等同学以及“精细化学品化学”研究方向的王利振、王世潇、李晓萌、宗建平等同学也给予了无私的帮助。在此，一并表示衷心的感谢。

特别感谢我的家人在各个方面所给予的大力支持。

同时向所有关心、支持和帮助过我的老师和同学表示衷心的感谢！



## 攻读硕士学位期间取得的科研成果

### 一、发表学术论文

- [1] 周立国, 张建英, 王玉兵, 刘晓妍. 全氟辛酸聚甘油酯的合成与防雾滴性能[J]. 日用化学工业, 2009, 39(4): 234-237
- [2] 刘晓妍, 周立国, 王玉兵, 刘凯. 双子硬脂酸聚甘油酯的防雾性能研究[J]. 安徽农业科学, 已接收.
- [3] 周立国, 任春芳, 窦莹, 张建英, 王玉兵. PGFE 对农用膜无滴性的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2009, 21(1): 40-42

### 二、其它科研成果

- [1] 周立国, 王玉兵, 刘伟, 刘晓妍, 马毅. 喷涂型塑料薄膜防滴剂的研究. (山东省教育厅科技攻关项目, 鲁科鉴字[2009]第 005 号), 2009-3-7
- [2] 周立国, 张文建, 王玉兵. 双子型脂肪酸聚甘油酯表面活性剂及制备方法[P]. CN: 200810138608.5(已授权)
- [3] 周立国, 杜登学, 吕海亮, 丁兆云, 房士敏, 王玉兵, 刘晓妍. Gemini 型聚甘油酯的合成及性能研究. (山东省自然科学基金, ZR2009BM030)



