

新产品开发

低泡沫环氧丙烷封端 FMEE 的合成与性能研究

唐安喜

(上海喜赫精细化工有限公司, 上海 201620)

摘要: 以十六碳脂肪酸为起始原料, 采用无水三氧化二铝和氧化钡为二元催化剂, 先与环氧乙烷发生聚合反应, 再用环氧丙烷 (PO) 封端, 最后通过甲基化反应引入末端甲基, 得到的 PO 封端的脂肪酸甲酯乙氧基化物 (FMEE)。通过核磁共振与红外吸收光谱分析, 确定 PO 封端 FMEE 的结构并测试相关性能指标。结果表明, PO 封端 FMEE 具有低泡沫、低温流动性好的特点。

关键词: 甲基化; PO 封端; FMEE; 低泡沫

中图分类号: TQ423

文献标志码: A

文章编号: 1008-1100 (2022) 03-0038-04

DOI: 10.19482/j.cn11-3237.2022.03.09

Synthesis and properties of low-foaming FMEE containing propylene oxide

TANG An-xi

(Shanghai Xihe Fine Chemical Co., Ltd., Shanghai 201620, China)

Abstract: Hexadecane fatty acid was polymerized with ethylene oxide and propylene oxide in condition of anhydrous Al_2O_3 and BaO as binary catalysts, methyl was introduced through methylation reaction. The structure of the product was determined by the nuclear magnetic resonance and Infrared spectrometry analysis. The test data show that FMEE containing propylene oxide has the excellent ability of low-foam and low-temperature liquidity.

Key words: methylation reaction; end capping with PO; FMEE; low-foaming ability

脂肪酸甲酯乙氧基化物 (FMEE) 易生物降解, 对皮肤刺激性小, 在民用清洗中已经得到了大量的应用^[1]。为了满足工业领域对重油污低泡沫清洗的要求, 通过引入亲油基团丙氧基, 进一步提升 FMEE 的乳化矿物油与石蜡能力, 同时随着丙氧基片段的引入, 分子链成梳状排序, 相互之间排列不紧密, 膜层更容易破裂, 能有效降低 FMEE 的起泡性能, 更符合工业环境对低泡沫的要求。

本研究以十六碳脂肪酸为起始原料, 采用无水的三氧化二铝-氧化钡 (Al_2O_3 -BaO) 二元复合物为催化剂, 完成脂肪酸的乙氧基与丙氧基化反应, 再与碳酸二甲酯进行甲基化反应, 制得环氧丙烷 (PO) 封端的 FMEE。对 PO 封端的 FMEE 进行结构分析与表征, 并测试了其理化性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

十六碳脂肪酸, 工业级, 泰国科宁油脂工业有限公司; 环氧乙烷, 工业级, 上海石化公司; 环氧丙烷, 工业级, 南京红宝丽股份公司; 碳酸二甲酯, 分析纯, 上海清奈实业有限公司; 碳酸钾、三氧化二铝、氧化钡, 分析纯, 上海化学试剂有限公司; 标准圆帆布片, 上海纺织科学研究院。

FTS165 型红外光谱分析仪, 美国 Biorad 公司; INOVA-400 液体超导核磁共振谱仪, 美国 VARIAN 公司; Jhzy-180 型界面张力仪, 西安唯信机电设备有限公司; DB-WAX 气相色谱柱, 美国安捷伦公司; Agilent7890B 型气相色谱仪配氢

收稿日期: 2021-12-10

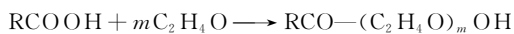
作者简介: 唐安喜 (1972-) 男, 工程师, 主要从事表面活性剂的生产与应用。

火焰离子化检测器,美国 Agilent 公司;D55 220V 真空泵,成都海霖科技有限公司。

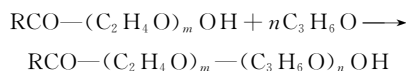
1.2 PO 封端 FMEE 的合成机理

脂肪酸甲酯没有活泼的—OH,末端—CH₃使得碳链的空间阻位增大,其烷氧基负离子的聚合反应活性很低,即便与活泼的环氧乙烷在高温,强碱催化条件下,其加成反应转化率也很低。PO 由于甲基—CH₃的存在,反应活性比环氧乙烷更低,更难与脂肪酸甲酯发生反应。为了在脂肪酸甲酯分子式中同时接入环氧乙烷与 PO,采取三步工艺合成 PO 封端的 FMEE。有关反应式如下:

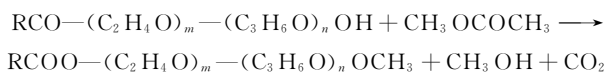
乙氧基化反应



丙氧基化反应



甲基化反应



1.3 PO 封端 FMEE 的制备

将 1420g 脂肪酸和 15g 催化剂 (Al₂O₃ : BaO = 3 : 2) 加入到 5kg 高温高压反应釜中,氮气吹扫反应釜与进料管道,搅拌均匀并升温至 120℃,抽真空排空水分,抽真空吸入 1540g 环氧乙烷,冷却水循环温度控制在 120±1℃,反应 240min;继续升温至 140℃,抽真空吸入 580g PO,反应 120min,循环水冷却降温至 95℃,依次加入 370g 碳酸二甲酯和 20g 催化剂碳酸钾,反应 60min,冷却, pH 值控制为 7,放料得到目标产物 PO 封端的 FMEE。

1.4 产品测试

1.4.1 红外吸收光谱 (IR) 表征

将干燥后产物均匀涂抹 KBr 压片,用红外光谱分析仪进行光谱测试,分析其官能团结构。

1.4.2 核磁共振 ¹H-NMR 表征

以四甲基硅氧烷 (TMS) 为内标,氯仿 (CHCl₃) 为溶剂,在 30℃ 条件下,在核磁共振仪上测定嵌段脂肪酸甲酯聚醚的 ¹H-NMR 谱图,并对比氢原子的吸收峰。

1.4.3 临界胶束浓度 (CMC) 的测定

采用拉膜法进行测定。测定温度为 25℃,配制浓度分别为 1×10⁻⁶~1×10⁻¹ mol/L 的 6 个样品,分别测定其相应的表面张力 γ,作 γ-lgC 的曲线图。溶液表面张力 γ 随 lgC 变化的拐点即为样

品的临界胶团浓度。

1.4.4 表面张力

将 1% 试样水溶液调温至 20~25℃,倒入界面张力仪的试样杯中,通过铂金环的上下移动测试表面张力值。

1.4.5 羟基测试

通过乙酸酐与羟基发生酯化反应,推算羟基的含量。

1.4.6 醇含量测试

采用 DB-WAX 色谱柱 (30m × 320μm × 0.25μm),同时检测丙二醇和乙二醇的含量。

1.4.7 HLB 测试

根据水数法,在 1,4-二氧六环与苯溶剂体系测试 HLB 值。

1.4.8 凝固点

待测样品原液置入试管中,低温条件下放置 1h,将试管 90 度倾斜放平,5s 无明显流动即为凝固状态,记录出现凝固状态的温度。

1.4.9 泡沫性测试

根据 GB/T 7462—94 法,罗氏泡沫仪测试质量分数为 0.25% 待测溶液,测定温度为 40±1℃,以液流停止后 30s 和 3min 所形成的泡沫毫升数表示结果。

1.4.10 耐碱性

不同碱溶液下出现漂油的碱浓度。

1.4.11 润湿性与渗透性测试

参照标准 HG/T 2575—94,无外力存在下标准帆布片轻放于 0.2% 待测溶液表面,记录从样布放入到完全润湿所需时间和开始沉降的时间。

1.4.12 乳化力测试

称取 5g 待测表面活性剂 10g 液体石蜡放入烧杯中,用高速分散均质机高速剪切 3min,再将溶液倒入 15mL 的带有刻度的具塞量筒中,静止 30min,读取乳液的分层体积毫升数。分层体积毫升数值越小,表明乳化力越好。

1.4.13 分散力

分散指数法测定钙皂分散力,取 50mL 0.5% 的油酸钠和 300mL 硬水于带塞量筒中,加入一定数量的待测溶液,至量筒内液体无沉淀无絮凝物。按照式 (1) 计算分散指数 (LSDP)。

$$\text{LSDP}\% = m_{\text{分散剂}}/0.25 \quad (1)$$

分散指数越小,表明分散力越好。

2 结果与讨论

2.1 红外光谱分析

PO 封端 FMEE 的红外光谱图见图 1。

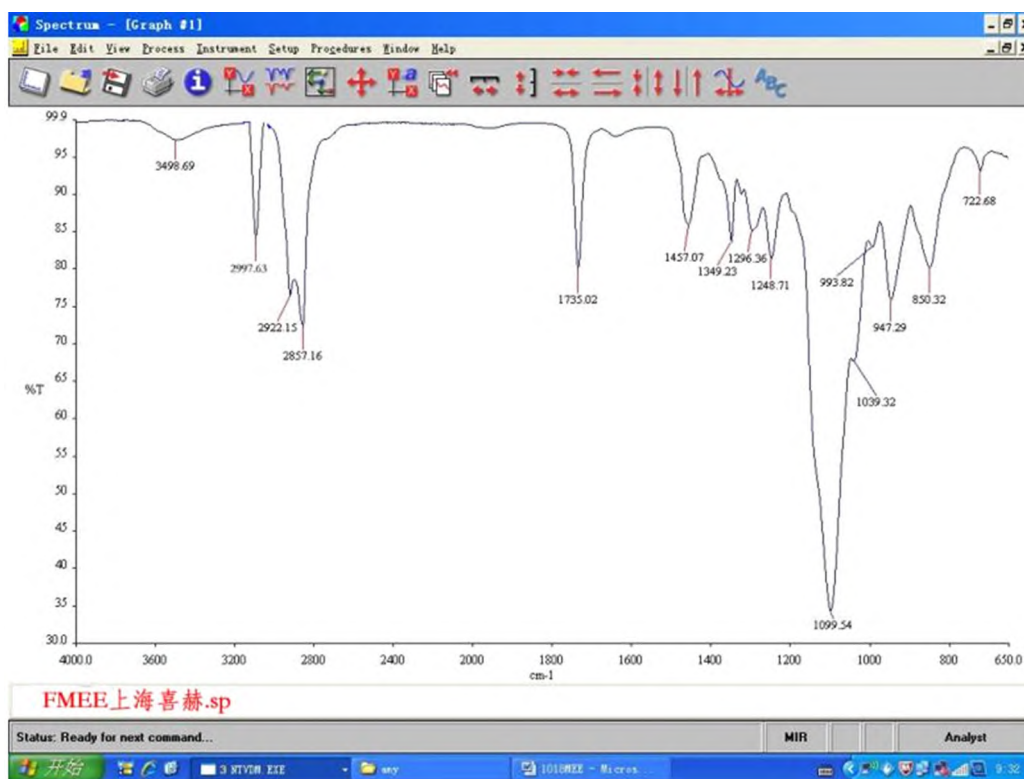


图 1 PO 封端 FMEE 的红外光谱图

由图 1 可知, 1099.54cm^{-1} 为 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}-$ 的伸缩振动峰, 这是乙氧基化或丙氧基化的特征峰; 在 1349.23cm^{-1} 和 2997.63cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的伸缩振动峰, 表明了甲基的存在; 1349.23cm^{-1} 处峰为碳链末端甲酯基, 2997.63cm^{-1} 处为环氧丙烷甲酯基。 2922.15cm^{-1} 为长碳链的伸缩振动峰, 1735.02cm^{-1} 处为明显的饱和键 $-\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰, 这 2 个峰也是脂肪酸甲酯明显的特征, 在 1039.32cm^{-1} 处出现的 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 振动峰是反应中未反应的碳酸甲酯或生成的副产物二甲酯的伸缩振动峰。在 993.82cm^{-1} 出现的振动峰为甲醇的特征峰, 甲醇是甲基化反应出现的副产物。

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

PO 封端 FMEE 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图见图 2。

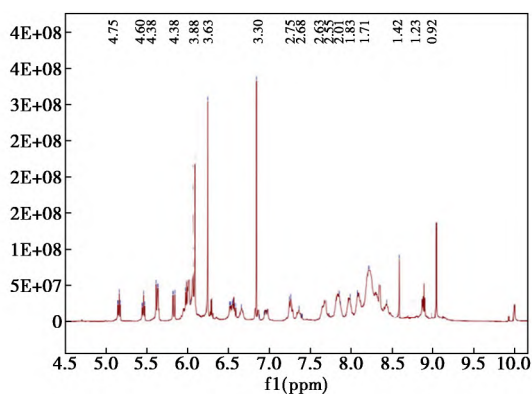


图 2 PO 封端 FMEE 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图

由图 2 可知, $\delta=0.92\text{ppm}$ 为脂肪酸长碳链中甲基中 H 的吸收峰, $\delta=1.42\text{ppm}$ 处为脂肪酸长碳链中的 H 的吸收峰, 在 $\delta=1.23\text{ppm}$ 处为丙氧基结构甲基中 H 的吸收峰, 在 $\delta=3.63\text{ppm}$ 处为乙氧基结构中 H 的吸收峰, 在 $\delta=3.88\text{ppm}$ 处为丙氧基结构中 H 的吸收峰, 在 $\delta=3.30\text{ppm}$ 处为甲酯结构中 H 的吸收峰。根据图 1,2 分析, 可判断脂肪酸与 PO 和环氧乙烷发生聚合反应, 再发生甲基化反应的结构与理论设计的分子结构相符。

2.3 CMC 与表面张力

表面活性剂的增溶、乳化、分散、润湿等作用与形成胶束的最低浓度 CMC 有直接关系, CMC 越小, 表面活性剂的形成胶束所需的浓度越低, 起到润湿、乳化、渗透、清洗等作用所需要的用量就越低^[2]。FMEE 分子结构中引入了 PO 基团, 亲油作用更强, 更易于发生疏水缔合作用并形成胶束, 会降低 CMC 值, 通过拉膜法测定产物的 CMC 为 $4.02 \times 10^{-5} \text{mol/L}$, 小于月桂醇 AEO-9 ($6.11 \times 10^{-5} \text{mol/L}$) 和格尔伯特醇 1309 ($4.39 \times 10^{-5} \text{mol/L}$), 大于 2-丙基庚醇 1009 的 CMC ($3.47 \times 10^{-5} \text{mol/L}$)。

表面张力和 CMC 有直接关系, 表面张力对润湿性和发泡性能影响较大, 表面张力越低, 润湿性越好, 泡沫越低^[3]。FMEE 分子结构中引入带甲基支链的 PO 疏水基, 能明显降低表面张力。测定

产物 1% 水溶液的表面张力为 34.2 mN/m, 与月桂醇 AEO-9 (33.7 mN/m) 的表面张力相当, 大于格尔伯特醇 1309 (30.3 mN/m) 和 2-丙基庚醇 1009 (27.8 mN/m) 的表面张力。

2.4 羟值的测定

羟值是衡量非离子表面活性剂产品质量的指标之一, 是目标产物转化率的重要表征^[4], 在 PO 封端 FMEE 的合成过程中, —OH 主要来自未反应的脂肪酸以及副产物醇类, 因此羟值越低, 表明目标产物的纯度就越高。

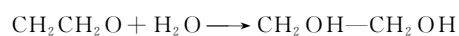
通过测定乙酸酐的消耗量计算产物 PO 封端脂肪酸甲酯乙氧基化物 FMEE 的羟基的含量为 447 mgKOH/g。在实际生产工艺中, 以聚醚产品 AEO (EO = 7 mol) 为例, 一般羟值控制在 120 mgKOH/g 以内^[5], 这说明脂肪酸甲酯的乙氧基化或丙氧基化的产率是低于脂肪醇聚醚, 原因是脂肪酸或脂肪酸甲酯的反应活性低, 使用常规的 KOH 催化剂聚合反应的转化率偏低, 即便是使用碱金属类催化剂, 也很难获得高纯度的脂肪酸甲酯聚醚。在工业生产中, 脂肪酸甲酯聚醚的纯度一般

在 70% 左右。

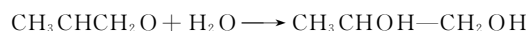
2.5 醇含量测定

在 PO 封端 FMEE 的合成过程中, 环氧乙烷与 PO 在高温条件, 特别是催化剂的作用下, 会发生水解反应, 分别生成乙二醇和 1,2 丙二醇^[6]。水解机理如下:

环氧乙烷水解生成乙二醇



PO 水解生成 1,2 丙二醇



采用色谱柱同时检测丙二醇和乙二醇的含量, 通过色谱保留时间及峰面积来确认样品中丙二醇和乙二醇的含量为 8.57%, 这说明反应所产生的副产物较多, 原因是使用碱金属作为催化剂, 虽然能提高脂肪酸的反应效率, 同时也会加快环氧乙烷或 PO 的水解反应, 最终导致醇类副产物增加。

2.6 其他理化性能测试;

分别测试 PO 封 FMEE 的凝固点、耐碱性、泡沫、渗透力、乳化力、分散力等指标, 并与同类型的丙二醇嵌段聚醚和几种常用的脂肪醇聚醚比较, 所得结果见表 1。

表 1 PO 封端 FMEE 的性能

	HLB 值	0min 泡沫高度/mL	3min 泡沫高度/mL	耐碱/%	润湿性/s	渗透力/s	乳化力/mL	分散力/%
FMEE	13.8	63	10	4.0	10	20	6	28
L61	3.3	1	0	2.0	不润湿	不沉降	10	246
L64	13.2	4	1	2.0	不润湿	不沉降	10	382
AEO-9	13.7	132	125	2.5	78	78	6	60
1309	13.1	101	88	2.7	6	8	5	53
1009	14.5	85	70	2.3	4	10	8	82

由表 1 可知, PO 封端 FMEE 的凝固点低至 3℃, 低温流动性好于醇醚, 泡沫比醇醚低很多, 有很好的消泡性能, 这种良好的流动性和低泡沫性能与 PO 片段的引入有直接关系, PO 基团会降低泡沫与凝固点。嵌段聚醚 FMEE 的润湿和渗透性要好于直链 AEO-9, 差于带支链的 1309 和 1009, 这也说明支链结构对润湿渗透性的影响较大。PO 封端 FMEE 的分散性能出众, 这说明碳链越长分散性能越好, 十六碳的 FMEE 其分散性明显好于短碳链的聚醚。FMEE 引入了 PO 基团后, 乳化力会有一定的提升, 但是嵌段聚醚 FMEE 的乳化性能仍然不及 1309, 和 AEO-9 相近。

3 结论

采用三氧化二铝和氧化钡为二元催化剂, 通过三步合成工艺, 在脂肪酸甲酯乙氧基结构中引入环氧丙烷得到 PO 封端的 FMEE, 所得产物的低发

泡、润湿、渗透、乳化、分散等性能均衡, 综合性能优于常规脂肪醇聚醚。随着丙氧基的引入, 产物低温流动性变好, 在工业应用中, 省去冬季升温化料环节, 节约电加热或蒸汽加热的能耗, 在当今停电限产的背景下, 符合碳中和碳达峰的发展趋势。

参考文献

- [1] 徐铭勋. 脂肪酸甲酯乙氧基化物及其磷酸盐的生产技术与应用[J]. 化学工业, 2012, 30(7): 30-32.
- [2] 耿林. 表面活性剂的临界胶束浓度与分子能量项和分子结构的关系研究[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- [3] 王建坤, 张洪凯, 吕红秋. 表面活性剂动态表面张力研究[J]. 化工科技, 2005, 13(2): 41-44.
- [4] 郭伟玲, 郭红宇, 王刚毅. 非离子表面活性剂聚乙氧基衍生物-羟值的分析[J]. 化学与粘合, 2000(1): 43-45.
- [5] 刘伟. 窄分布 AEO2 的生产工艺及应用性能研究[J]. 精细与专用化学品, 2017, 25(2): 7-9.
- [6] 王亚兵, 周小虹, 周武超, 等. 废水中环氧丙烷和环氧乙烷的酸化水解预处理[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(3): 59-63.