

2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯在塑料薄膜中的应用^{*}

周立国 王玉兵

(山东轻工业学院化学工程学院, 济南 250353)

摘要 合成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(GDGE),测试了其表面活性,并与单头基表面活性剂月桂酸二聚甘油酯进行了比较。测试结果表明, GDGE 的表面张力较月桂酸二聚甘油酯降低了 12 mN/m,这说明双子表面活性剂 GDGE 具有更高的表面活性。将其应用在农用塑料薄膜上,考察了其防雾滴性能。应用结果表明,该表面活性剂是一种性能优良的塑料薄膜防雾滴剂。

关键词 双子表面活性剂 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯 防雾滴剂

双子型(Gemini)表面活性剂与普通的表面活性剂相比,是一类发现较晚、研究相对较少、结构特殊、性能优良的表面活性剂。20世纪90年代开始大量开展这类新型表面活性剂的研究。1991年美国 Emory 大学的 F.M.Menger 等^[1]合成了以刚性间隔基联接离子头基的双烷烃链表面活性剂,并起名为 Gemini 表面活性剂,同时, E.Alami 等^[2]以酒石酸衍生物为原料也合成了一类双子型表面活性剂。R.Zana 等^[3]则以亚甲基链作为联接基团合成了一系列的双子型表面活性剂。我国在 20 世纪 90 年代中期才开始研究双子型表面活性剂。曹亚峰等利用叔胺和环氧氯丙烷的开环反应,制备了以羟丙基为联接基团的双子型表面活性剂。史俊等^[4-6]致力于含双糖基双子型非离子表面活性剂方面的研究, Zhang Wenjian 等^[7]合成了一种甘油酯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。由于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特殊结构的表面活性剂,这类表面活性剂聚集体极性头基间的斥力被大大降低,从而产生独特的物理化学性质,可广泛应用于工业和高薪技术领域。近年来,双子型表面活性剂引起了广泛的研究。笔者新合成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(GDGE),并对其性能及应用进行了初步探讨。主要介绍了 2,5-二癸基己二酸二二聚甘油酯的合成、性质与其在塑料薄膜防雾滴中的应用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

甲酸乙酯、甲苯:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

月桂酸乙酯:化学实验级试剂,上海星火化工

厂;

无水乙醇、环己烷:分析纯,天津市天力化学试剂有限公司;

硫酸钛:分析纯,上海化学试剂公司;

金属钠:化学实验级试剂,天津市凯通化学试剂有限公司;

1,2-二溴乙烷:分析纯,苏州工业园区正兴化工研究院;

二聚甘油:自制;

无水碳酸钠:分析纯,上海厚励贸易有限公司;

聚乙烯塑料无滴薄膜:临淄区大武镇建中塑料制品厂(世纪丰牌无滴膜);临淄区华茂塑料制品厂(长寿牌无滴膜)

聚乙烯普通塑料薄膜:济南历下塑料制品经销公司。

1.2 主要仪器及设备

电子恒温水浴锅:DZKW-C 型,黄华市卸甲综合电器厂;

电动增力搅拌机:JB50-D 型,上海标本模型厂;

表面张力仪:JZHYL-180 型,曾德实验机械有限公司;

无滴试验仪:自制;

秒表:0.11 s,上海秒表厂。

1.3 GDGE 的合成

(1)中间产物 2,5-二癸基己二酸二乙酯的合成^[8]

在 500 mL 四口瓶中,将月桂酸乙酯 114 g 和 37 g 精制的甲酸乙酯加入其中,再量取 100 mL 精制甲苯做溶剂,称取 11.5 g 的金属钠加入其中,缓慢

^{*} 山东省自然科学基金项目(ZR2009BM030)

收稿日期:2011-09-20

加热使温度上升到 80℃ 左右,停止加热,直到反应较平缓后继续加热保持微沸状态,约 1 h 后,称取 47 g 的 1,2-二溴乙烷,用 50 mL 甲苯稀释后用恒压漏斗缓慢滴加入反应体系中。反应 24 h 后,量取 92 mL 无水乙醇加入其中,再加入 1.5 g 新切割的金属钠回流 18 h 后停止反应。冷却后用 1:1 的乙酸水溶液滴加入四口瓶中,搅拌。然后分液,保留酯相,再用等体积的水洗涤直到 pH=7 为止,经无水硫酸镁干燥、蒸出溶剂后得产物 2,5-二癸基己二酸二乙酯。

(2) GDGE 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 中间产物 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,装上分水器(分水器中装入适量水),加热、回流 24 h 后,分出体系中的乙醇及二甲苯,然后将温度升高到 220℃ 反应 2 h,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 GDGE。

1.4 GDGE 的表面性质的测试

(1) 表面张力

采用圆环拉起液膜法测定表面张力^[9]。

样品试液配制:分别取一定量的 GDGE 和月桂酸二聚甘油酯(LDGE),先用水配制成浓度为 0.01 mol/L 试液。根据实验预测的临界胶束浓度(cmc)再选择配制浓度为 0.0001~0.00001 mol/L 试液。

表面张力测定:测定时,测量杯先用待测溶液冲洗 3 次,然后用移液管从大量待测溶液的中部吸取试液于测量杯内,将此测量杯放在仪器的平台上,升起平台至铂金圆环浸入测试溶液的中部,再慢慢地放低平台,同时调节连接铂金圆环的臂上的拉力,使臂上的平衡指针与反射镜上的红线重合。继续小心缓慢地降低平台,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,当拉力增大到一定程度时,液膜破裂,读出此时刻度盘上的读数,即为被测试液的表面张力值。连续测试 5 次,每次偏差不超过 ± 0.1 后取平均值。

(2) 润湿性能

采用浸没法,参照文献[10]测定。

第一步配制 1.5 g/L 表面活性剂水溶液;第二

步制备直径为 35 mm 的棉布圆片;第三步测定。在此操作中测定温度为 (20 ± 2) ℃。量取 700 mL 试液倒入 1000 mL 的烧杯中。为了不产生气泡,试液应沿杯壁缓缓流下。用浸没夹子夹住棉布圆片,保持近于垂直,浸入试液液面下约 40 mm 处。当布片下端一接触试液,立即启动秒表,将同平面三叉臂放在烧杯上,并使浸没夹子张开约 6 mm,当布片开始自动下沉时停止计时,记录润湿时间。重复测试 10 次。将与平均值相距正负秒数在 20 以上的数据剔除,然后再求其平均值,即为该样品的润湿时间。润湿时间越长,说明润湿性能越差。

2 结果与讨论

2.1 表面张力

在 (25 ± 0.2) ℃ 下测定不同浓度(C)的 GDGE 和 LDGE 的表面张力(γ),并以 γ 对浓度 $\lg C$ 作图,如图 1 所示。图上表面张力趋于平稳的浓度拐点处就是 cmc。

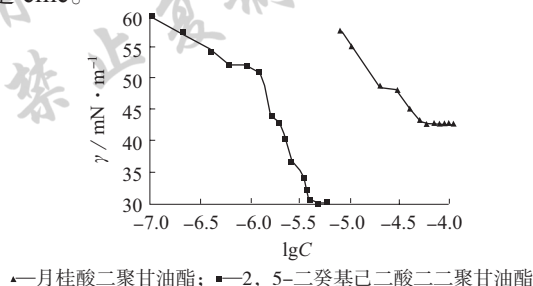


图 1 GDGE 和 LDGE 表面张力对比曲线图

由图 1 可以看出,双子型表面活性剂 GDGE 和普通单头表面活性剂 LDGE 表面张力相差比较大, GDGE 的表面张力明显低于 LDGE 的表面张力,且达到最低表面张力时溶液的浓度也差别比较大,由此,验证了双子表面活性剂具有更高的表面活性。

求得两种表面活性剂的 cmc、 γ_{cmc} 及 C_{20} (表面张力由纯水的表面张力下降 20 mN/m 时表面活性剂的浓度为 C_{20} ,用 $pC_{20} = -\lg C_{20}$ 表征出降低表面张力的效果, p 为压力),并比较,具体数值如表 1 所示。

表 1 GDGE 和 LDGE 的表面活性对比 [(25 ± 0.2) ℃]

样品	cmc / mmol · L ⁻¹	γ_{cmc} / mN · m ⁻¹	C_{20} / μmol · L ⁻¹	pC_{20}
GDGE	0.0040	30.0	0.5	6.30
LDGE	0.0600	42.0	10.9	4.96

从表 1 可以看出,双子型表面活性剂 GDGE 与普通 LDGE 相比,其 cmc 值和 C_{20} 值分别低了约 1 个数量级和两个数量级, γ_{cmc} 值也低了 12 mN/m, pC_{20} 较高,表征出 GDGE 降低表面张力的效果更明显。这主要是 GDGE 分子与普通的单头的 LDGE

相比, GDGE 分子含有两条疏水链,疏水性更强。且分子中的连接基通过化学键将两个亲水基连接起来,使得相互之间的排斥倾向受制于化学键力而被大大削弱,碳氢链间容易产生强相互作用。碳氢链间的疏水结合力加强,因此双子表面活性剂在水溶液表面上排列更加紧密,表面能更低,具有更高的表面活性。

2.2 润湿性能

表面活性剂的两亲分子吸附于固体表面,形成定向排列的吸附层,降低界面自由能,从而有效地润湿固体表面。通常,亲水性基团较强的表面活性剂具有较好的润湿作用。表2为GDGE和LDGE的润湿性测定结果。从表2可知,与单头基LDGE表面活性剂相比,GDGE表面活性剂的润湿性较强,这与其分子结构有关,两个二聚甘油基团作为优异的亲水基被烷基链连接并处于分子的两端,促使液体的表面张力降低,使得界面间的接触角减小,润湿扩大,从而使得整个分子表现出比普通单链表面活性剂更强的润湿渗透力。

表2 GDGE和LDGE的润湿性测定结果

表面活性剂	LDGE	GDGE
润湿时间/s	58	35

3 GDGE用作塑料薄膜防雾滴剂的实验

温室大棚塑料薄膜具有保温和透光作用,因而被广泛地应用于农业方面。但温室大棚内外温差大,棚内湿度又大,因此薄膜表面温度常在露点以下,棚内水气会在薄膜的内表面形成一层细密的小雾滴,雾滴的生成会对农作物的产量、质量及大棚的保温效率、透光效率等都造成一定影响。于是,人们开始对防雾滴膜(即无滴膜)及在防雾滴膜中起主要作用的防雾滴剂展开了研究。由于GDGE具有较好的润湿性能,所以可作为防雾滴剂使用。笔者研究了其应用在塑料薄膜时的防雾滴性能。

3.1 无滴膜的制备

取干净的塑料薄膜(50 cm × 50 cm)平铺在实验台上,分别用毛刷将GDGE和LDGE作为防雾滴剂均匀涂在薄膜表面上,晾干。

3.2 防雾滴性能测试

衡量无滴膜防雾滴性能的两个重要指标是初滴时间和初滴10 min后连续十滴水珠滴下的时间即十滴时间^[11-12]。初滴时间和十滴时间愈短则无滴膜防雾滴性能愈好。防雾滴试验仪如图2所示,用其测定防雾滴膜的初滴时间和十滴时间。

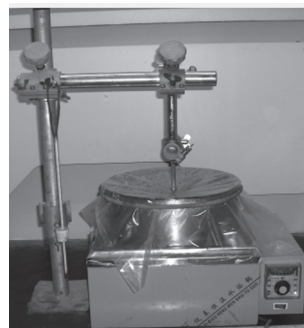


图2 防雾滴试验仪

向防雾滴试验仪水槽中注入足量的蒸馏水,调节水槽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 ± 2) °C,保持室温为(23 ± 2) °C。

取含有防雾滴剂的塑料薄膜置于防雾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°,并同时启动秒表计时。观察塑料防雾滴膜内表面上水滴凝聚情况,当初滴水珠滴下时按下秒表所记录的时间为初滴时间,初滴10 min后,记录连续10滴水珠下落所需的时间,连续测试3次,取平均值即为十滴时间。

3.3 结果与讨论

双子型表面活性剂GDGE和单头基表面活性剂LDGE的防雾滴性能的实验结果见表3。

表3 GDGE和LDGE的防雾滴性能测定结果

表面活性剂	LDGE	GDGE	国家标准
初滴时间/s	502	340	≤ 600
十滴时间/s	105	90	≤ 120

从表3可知,双子表面活性剂GDGE和单头基表面活性剂LDGE的初滴时间和十滴时间均小于国家标准,说明两者防雾滴性能均优于国家标准,均可作为防雾滴剂使用。由于双子表面活性剂的初滴时间和十滴时间均小于单头基表面活性剂,所以说明GDGE是一种性能更好的薄膜防雾滴剂。

3.4 与其它产品防雾滴性能的对比

用笔者合成的双子型表面活性剂GDGE制成的聚乙烯农用塑料薄膜与从市场上购置的几种聚乙烯农用塑料无滴膜的防雾滴性能作了对比应用试验,各产品防雾滴性能参数如表4所示。

表4 各种产品防雾滴性能的比较

无滴膜种类	初滴时间/s	十滴时间/s
国家标准	≤ 600	≤ 120
世纪丰公司无滴膜	410.2	105
长寿牌无滴膜	566	118
用GDGE制备的膜	340	90

由表4看出,由GDGE制备的薄膜的防雾滴性

能均优于国家标准规定的初滴时间和十滴时间。所合成的双子型表面活性剂 GDGE 的初滴时间和十滴时间比世纪丰公司无滴膜分别低 17.1%、14.3%,比长寿牌无滴膜分别低 39.9%、23.7%,这说明笔者所合成的双子表面活性剂 GDGE 产品防雾滴效果好,是一种很好的农用塑料薄膜防雾滴剂。

4 结论

合成的新型双子型表面活性剂 GDGE 是优良的表面活性剂,其活性优于单头基表面活性剂 LDGE,主要表现在表面张力降低 12 mN/m,润湿时间也少了 23 s。

将 GDGE 作为防雾滴剂应用到塑料薄膜上,其初滴时间和十滴时间分别为 340 s 和 90 s,均优于国家标准且皆比单头基表面活性剂 LDGE 的初滴时间和十滴时间短,说明其防雾滴效果优于单头基表面活性剂 LDGE,好于国家标准值。与市场上常用的无滴膜相比,其防雾滴性能均比世纪丰公司无滴膜、长寿牌无滴膜好,是一种性能优良的薄膜防雾滴剂。

参考文献

- [1] Menger F M, Littau C A. Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules [J]. J Am Chem Soc, 1993, 115 (22): 10083-10090.
- [2] Alami E, Levy H, Zana R. Structure of the lyotropic mesophase in the presence of water [J]. Langmuir, 1993 (10): 940-944.
- [3] Zana R, Benrraou M, Rueff R. Alkanediyl- α , ω -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.
- [4] 史俊, 谢伟. 直接胺化缩合制备葡萄糖类化合物 [J]. 化学试剂, 2002, 24 (2): 93-94.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Zhang Wenjian, Zhou Ligu, Ding Zhaoyun. Synthesis and performance of nonionic gemini surfactant di-glycerol 2, 9-diethyldecanedioate [J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2009, 30 (8): 1161-1166.
- [8] 周立国, 张文建, 王伟力. 双子辛酸甘油酯的合成及性能 [J]. 日用化学工业, 2008, 38 (1): 4-7.
- [9] 毛培坤. 合成洗涤剂工业分析 [M]. 北京: 北京轻工业出版社, 1986.
- [10] 中华人民共和国化工部. HG/T 2775-1994 表面活性剂润湿力的测定沉没法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1994.
- [11] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 19603-2004 塑料无滴薄膜无滴性能试验方法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [12] 周立国, 任春芳, 孙雨薇, 等. 无滴薄膜无滴性能测试方法中影响因素的探讨 [J]. 塑料工业, 2006, 34 (5): 40-42.

THE APPLICATION OF DI-DIGLYCEROL 2, 5-DIDECYLHEXANEDIOATE ON PLASTICS FILM

Zhou Ligu, Wang Yubing

(School of Chemical Engineering, Shandong Institute of Light Industry, Jinan 250353, China)

ABSTRACT The non-ionic gemini surfactant Di-diglycerol 2, 5-didecylhexanedioate (GDGE) was synthesized. The surface activity of GDGE was measured and compared with diglycerol laurate ester. The result showed that the surface tension of the gemini surfactant was lower than diglycerol laurate ester by 12 mN/m. That indicated that GDGE had higher surface activity. The gemini surfactant was applied to agricultural plastic film, and the anti-fogging property of the film was investigated. The result showed that the surfactant was an excellent anti-fogging agent used in plastic film.

KEYWORDS gemini surfactant, di-diglycerol 2, 5-didecylhexanedioate, anti-fogging agent

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市天桥区田庄东路 3 号 邮编:250031