表面活性剂

含酰胺键表面活性剂的合成及其性能

王丽艳，何显优，白丽明，张文治，向韦佳，杨 超
（齐齐哈尔大学 化学与化学工程学院，黑龙江 齐齐哈尔 161006）

摘要：以苯胺、对甲氧基苯胺和氯乙酰氯为原料，通过酰胺化反应合成了氯乙酰苯胺(中间体 **A**)和 4-甲氧基-*N*-氯乙酰苯胺（中间体 **B**）。中间体 **A** 和 **B** 再分别与 *N,N*-二甲基癸胺、*N,N*-二甲基十二胺、*N,N*-二甲基十四胺通过季铵化反应，合成烷基二甲基-2-苯胺基甲酰甲基氯化铵（系列Ⅰ）和烷基二甲基-2-（4-甲氧基）苯胺基甲酰甲基氯化铵（系列Ⅱ）表面活性剂。利用 ^{1}HNMR、IR 和 MS 对产物及中间体的结构进行表征。分别测定了合成表面活性剂在 298.15、308.15、318.15 K 的临界胶束浓度（CMC），进行热力学参数计算。测定了 298.15 K 时合成表面活性剂的表面张力 γ、起泡性、稳泡性和乳化能力。结果显示：由电导率法测得的Ⅱ$_{14}$的 CMC 值最小，为 0.50 mmol/L，Ⅰ$_{10}$的 γ_{CMC} 值最小，为 32.50 mN/m，Ⅰ$_{14}$和Ⅱ$_{14}$稳泡性最好为 100%，Ⅰ$_{12}$的乳化时间最长为 1602 s。相同条件下，传统表面活性剂十二烷基二甲基苄基氯化铵（BAC-12）的 CMC 值为 9.51 mmol/L，γ_{CMC} 值为 38 mN/m，稳泡性为 44%，乳化时间为 366 s。

关键词：表面活性剂；电导率；表面张力；氢键
中图分类号：TQ423.12 **文献标识码**： A **文章编号**：1003-5214 (2018) 06-0941-08

Synthesis and Properties of Surfactants Containing Amide Bond

WANG Li-yan, HE Xian-you, BAI Li-ming, ZHANG Wen-zhi, XIANG Wei-jia, YANG Chao
（*Chemistry and Chemical Engineering Institute, Qiqihar University, Qiqihar* 161006, *Heilongjiang, China*）

Abstract: Chloroacetanilide (**A**) and 4-methoxy-*N*-chloroacetanilide (**B**) were synthesized *via* amidation using aniline, *p*-methoxy aniline and chloroacetyl chloride as materials. Then, alkyl dimethyl-2-anilinoformylmethylammonium chloride (Ⅰ) and alkyl dimethyl-2-(4-methoxy) anilinoformylmethylammonium chloride (Ⅱ) were synthesized by quaternization of intermediates **A** and **B** with *N,N*-dimethyldecylamine, *N,N*-dimethyldodecylamine, *N,N*-dimethyl tetradecylamine by, respectively. The products and intermediates were characterized by ^{1}HNMR, IR and MS. The critical micelle concentrations (CMC) of synthetic surfactants were determined at 298.15, 308.15 and 318.15 K, and the relevant thermodynamic parameters were calculated. The surface tension, foaming, foam stability and emulsification ability of synthetic surfactants were also investigated at 298.15 K. The minimum value of CMC for Ⅱ$_{14}$was 0.50 mmol/L and the minimum value of γ_{CMC} for Ⅰ$_{10}$was 32.50 mN/m. Ⅰ$_{14}$ and Ⅱ$_{14}$exhibited the best stability to foam (100%). While, for Ⅰ$_{12}$, the longest emulsification time was 1602 s. Under the same conditions, for dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride (BAC-12), the CMC value was 9.51 mmol/L, the γ_{CMC} was 38 mN/m, the foam stability was 44%, and the emulsification time was 366 s. Consequently, the synthetic surfactants possessed better surface activity, foaming, foam stability and emulsifying ability.

Key words: surfactant; conductivity; surface tension; hydrogen bond
Foundation items: National Natural Science Foundation of China (21506106); Natural Science Foundation of Heilongjiang Province (B201314); Innovative Scientific Research Project for Graduate Students in Qiqihar University (YJSCX2017-ZD05); College Students' Innovation and Entrepreneurship Training Program (201710221001)

收稿日期：2017-07-07; **定用日期**：2017-10-09; **DOI:** 10.13550/j.jxhg.20170551
基金项目：国家自然科学基金（21506106）；黑龙江省自然科学基金项目（B201314）；齐齐哈尔大学研究生创新科研项目（YJSCX2017-ZD05）；大学生创新创业训练计划项目（201710221001）
作者简介：王丽艳（1971—），女，教授，博士， E-mail：wlydlm@126.com。

季铵盐阳离子表面活性剂合成过程简单，具有独特的物理化学性质，自身还具有杀菌、乳化、润湿等性能，研究者在石油开采[1]、生物杀菌[2]等多领域进行了大量研究[3-5]。其中，BAC-12 和十六烷基三甲基溴化铵（CTAB）是最受欢迎和广泛使用的阳离子表面活性剂，但由于其结构特点，使其表面活性较低。

为了解决这一问题，研究者在传统表面活性剂分子结构中引入特定的功能基团，如酰胺键，合成新的表面活性剂，可以改善表面活性剂的表面活性。近年来，国内外关于分子结构中引入酰胺键的报道也很多[6-13]。Halide[14]等合成了一种在两条疏水尾链中含有酰胺键的双子阳离子表面活性剂，通过电导率和表面张力测定，发现该表面活性剂的 CMC 值比 CTAB 的 CMC 低。王培义[15]等合成了一种以酰胺键为连接基的双子阴离子表面活性剂，测试结果表明，该表面活性剂的 CMC 值为 0.042 mmol/L，比 BAC-12 低 216 倍。Anant[16]等合成了一种含有酰胺基团的表面活性剂，研究发现该类表面活性剂的表面活性和抗菌活性均优于 CTAB。Wang[17]等合成了一种以对苯二胺为连接基且分子结构中含有酰胺键的对称双子阳离子表面活性剂，结果发现，该表面活性剂 CMC 值为 0.046 mmol/L，比 BAC-12 低 198 倍。因此，在季铵盐表面活性剂中引入酰胺键，具有重要的研究意义。

作者选用苯胺、甲氧基苯胺、氯乙酰氯和烷基二甲基胺为原料，通过酰胺化和季铵化反应，分别合成了系列Ⅰ和系列Ⅱ表面活性剂，在 BAC-12 分子结构中引入酰胺键和甲氧基，考察酰胺键和甲氧基对表面活性剂性能的影响，为今后设计和合成新型表面活性剂分子提供有价值的参考。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

十二烷基二甲基苄基氯化铵（BAC-12），上海阿拉丁生化科技股份有限公司；吡啶，天津博达化工股份有限公司；苯胺，北京化工厂；*N,N*-二甲基癸胺、*N,N*-二甲基十二胺、*N,N*-二甲基十四胺，天津市科密欧试剂有限公司；丙酮、乙腈、乙酸乙酯、无水乙醇，天津市凯通化学有限公司；以上均为分析纯；对甲氧基苯胺，化学纯，上海国药集团化学试剂有限公司；乳化测试用油为大豆油（产品标准号 GB 1535，质量等级三级），九三集团哈尔滨惠康食品有限公司。

AVance 600 型超导核磁共振波谱仪，瑞士 Bruker 公司；MPA100 型全自动熔点仪，美国 SRS 公司；Nicolet 750 型傅里叶变换红外光谱仪，美国 PE 公司；DDS-307 型电导率仪，上海雷磁仪器厂；Agilent 1200 Infinty 型液质联用仪，安捷伦科技有限公司；Krüss K100 型表面张力仪，德国 Krüss 公司。

1.2　合成步骤

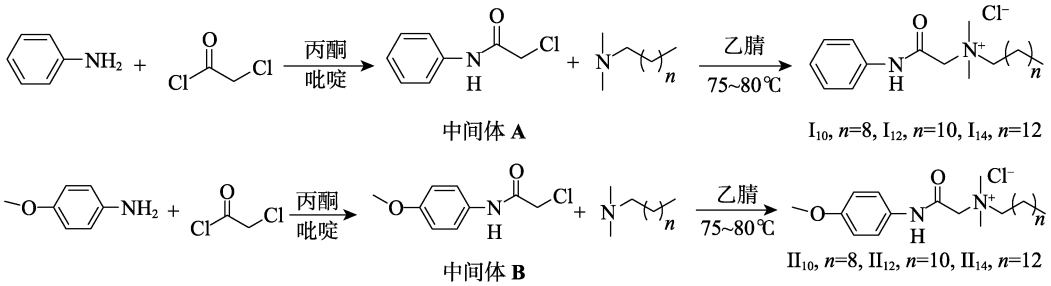
按文献[18]合成中间体，以氯乙酰苯胺（中间体 **A**）为例，在三口瓶中依次加入苯胺（2.739 g, 30 mmol）、吡啶（3.797 g, 48 mmol）、丙酮（45 mL）。在氮气保护、冰水浴条件下，用恒压滴液漏斗缓慢滴加氯乙酰氯（5.082 g, 45 mmol）与丙酮（15 mL）的混合溶液，约 25 min 滴加完毕。用薄层色谱法（TLC）监测反应进程，反应 2.5 h，停止反应，使用旋转蒸发仪除去溶剂。向瓶内加入 50 mL 蒸馏水，析出固体，抽滤，用 100 mL 蒸馏水洗涤固体，得到粗产物。用无水乙醇对粗产物进行重结晶，得到白色固体中间体 **A** 3.915 g，产率 78%，熔程 133.9~137.7 ℃。用上述方法制备得到淡紫色固体 4-甲氧基-*N*-氯乙酰苯胺（中间体 **B**） 5.212 g，产率 87%，熔点 101.3~104.3 ℃。

按照文献[17]合成分子结构中含酰胺键的阳离子表面活性剂，以 $Ⅰ_{10}$ 为例，向三口瓶中依次加入中间体 **A**（1.499 g, 9 mmol）、*N,N*-二甲基癸胺（1.983 g, 11 mmol）、乙腈（30 mL），75~80 ℃下反应，TLC 监测反应进程，反应 5.5 h，停止反应。使用旋转蒸发仪除去溶剂，冷却得到固体粗产物，用乙酸乙酯对粗产物进行重结晶，得到白色固体癸基二甲基-2-苯胺基甲酰甲基氯化铵（$Ⅰ_{10}$）2.734 g。用上述方法制备得到其他表面活性剂，相关实验数据见表 1。合成路线如下所示：

表 1　合成表面活性剂的相关实验数据

Table 1　Experimental data of synthetic surfactants

表面活性剂	状态	产率/%	熔程/℃
癸烷基二甲基-2-苯胺基甲酰甲基氯化铵（$Ⅰ_{10}$）	白色固体	87	144.2~145.7
十二烷基二甲基-2-苯胺基甲酰甲基氯化铵（$Ⅰ_{12}$）	白色固体	91	135.1~138.1
十四烷基二甲基-2-苯胺基甲酰甲基氯化铵（$Ⅰ_{14}$）	白色固体	91	131.9~135.1
癸烷基-2-（4-甲氧基）苯胺基甲酰甲基氯化铵（$Ⅱ_{10}$）	白色固体	88	137.9~140.9
十二烷基二甲基-2-（4-甲氧基）苯胺基甲酰甲基氯化铵（$Ⅱ_{12}$）	白色固体	91	128.3~131.4
十四烷基二甲基-2-（4-甲氧基）苯胺基甲酰甲基氯化铵（$Ⅱ_{14}$）	白色固体	93	101.3~104.4



1.3　性能测试

克拉夫特点（Krafft）：称取 10 mg 表面活性剂装入瓶中，加入 1 mL 蒸馏水，升温使样品溶解至澄清透明，室温下静置 30 min，放入冰箱（4 ℃）24 h，观察溶液状态的变化[19]。

电导率：用 DDS-307 电导率仪，在 25、35、45 ℃下，采用稀释法[20]，测试各表面活性剂从高浓度到低浓度不同浓度水溶液中的电导率值，绘制 κ-C 曲线。通过 CMC 上下两条直线的斜率之比可以得到胶束的电离度 α，计算反离子结合度 β（β=1–α）[21]。

表面张力：在 298.15 K 下，用吊环法测量不同浓度表面活性剂水溶液的表面张力值，绘制 γ-c 曲线。

泡沫性能：配制质量分数为 0.1%的表面活性剂水溶液，量取 10 mL 溶液置于 100 mL 具塞量筒中，上下反复振荡 50 次，静止，记录初始泡沫体积（V_1,mL）和 5 min 后泡沫体积（V_2, mL），稳泡性的计算公式如下[22]：

$$\text{稳泡性}/\% = (V_2/V_1)\times 100$$

乳化性能：配制质量分数为 0.1%的表面活性剂水溶液，量取 40 mL 溶液置于 100 mL 具塞量筒中，再加入 40 mL 大豆油，反复振荡 50 次，静止 60 s，再振荡 50 次，记录分出 10 mL 水的时间（s）。

2　结果与讨论

2.1　结构表征

中间体 **A**：^{1}HNMR(600MHz, $CDCl_3$), δ:4.20 (s,2H,—C**H**$_2$—Cl), 7.17~7.19 (t, 1H, J = 7.2 Hz, Ph**H**), 7.35~ 7.38 (t, 2H, J = 7.8 Hz, Ph**H**), 7.55 (d, 2H, J = 8.4 Hz, Ph**H**), 8.23 (s, 1H, —N**H**—)。

中间体 **B**：^{1}HNMR(600MHz, $CDCl_3$),δ:3.80(s, 3H, C**H**$_3$O—), 4.18 (s, 2H, —C**H**$_2$—Cl), 6.88~6.90 (t, 2H, J = 6.3 Hz, Ph**H**), 7.44~7.46 (m, 2H, Ph**H**), 8.14 (s, 1H, —N**H**—)。

Ⅰ$_{10}$：^{1}HNMR(600 MHz, $CDCl_3$), δ:0.87~0.89 (t, J = 6.9 Hz, 3H, —C**H**$_3$), 1.25~1.35 [m, 14H, —(C**H**$_2$)$_7$—], 1.79~1.83 (m, 2H, —N$^+$—CH$_2$C**H**$_2$—), 3,42 [s, 6H, —N$^+$—(C**H**$_3$)$_2$], 3.60~3.63 (m, 2H, —N$^+$—C**H**$_2$—), 4.87 (s, 2H, O═C—C**H**$_2$—N$^+$—), 7.12~7.14 (t, J = 7.5 Hz, 1H, Ph**H**), 7.30~7.32 (t, J = 8.1 Hz, 2H, Ph**H**), 7.80 (d, J = 7.2 Hz, 2H, Ph**H**), 11.71 (s, 1H, —N**H**—)；ESI-MS, m/Z: [M-Cl]$^+$, 319.2744 (理论值), 319.2716 (实测值)。

Ⅰ$_{12}$：^{1}HNMR (600MHz, $CDCl_3$), δ:0.87~0.90 (t, J = 6.9 Hz, 3H, —C**H**$_3$), 1.25~1.35 [m, 18H, —(C**H**$_2$)$_9$—], 1.81 (br. s, 2H, —N$^+$—CH$_2$C**H**$_2$—), 3.42 [s, 6H, —N$^+$—(C**H**$_3$)$_2$], 3.61~3.64 (t, J = 8.4 Hz, 2H, —N$^+$—C**H**$_2$—), 4.88 (s, 2H, O═C—C**H**$_2$—N$^+$—), 7.12~7.14 (t, J = 7.5 Hz, 1H, Ph**H**), 7.30~7.33 (t, J = 8.1 Hz, 2H, Ph**H**), 7.80 (d, J = 7.8 Hz, 2H, Ph**H**), 11.73 (s, 1H, —N**H**—)；ESI-MS, m/Z: [M-Cl]$^+$, 347.3057 (理论值), 347.3046 (实测值)。

Ⅰ$_{14}$：^{1}HNMR(600 MHz,$CDCl_3$), δ:0.85~0.88(t, J = 7.1 Hz, 3H, —C**H**$_3$), 1.25~1.38 [m, 22H, —(C**H**$_2$)$_{11}$—], 1.80~1.83 (t, J = 7.8 Hz, 2H, —N$^+$—CH$_2$C**H**$_2$—), 3.43 [s, 6H, —N$^+$—(C**H**$_3$)$_2$], 3.62~3.64 (m, 2H, —N$^+$—C**H**$_2$—), 4.89 (s, 2H, O═C—C**H**$_2$—N$^+$—), 7.12~7.15 (t, J = 7.5Hz, 1H, Ph**H**), 7.30~7.33 (m, 2H, Ph**H**), 7.80~7.81 (m, 2H, Ph**H**), 11.70 (s, 1H, —N**H**—)；ESI-MS, m/Z: [M-Cl]$^+$, 375.3369 （理论值), 375.3358 （实测值)。

Ⅰ$_{12}$：IR(KBr)，ν：3434 cm^{-1} 处为酰胺键中的 N—H 伸缩振动吸收峰；3049 cm^{-1} 为苯环上 C—H 伸缩振动吸收峰；2926, 2853 cm^{-1} 为—CH$_3$，—CH$_2$—的对称和反对称伸缩振动吸收峰；1695 cm^{-1} 处为酰胺键中 O=C 伸缩振动吸收峰；1558 cm^{-1} 处为酰胺键中 N—H 弯曲振动吸收峰；1606、1500 cm^{-1} 处为苯环骨架振动吸收峰；1446 cm^{-1} 为—CH$_2$—的剪式振动吸收峰；721 cm^{-1} 处为长烷基链—(CH$_2$)$_n$—的弯曲振动吸收峰。

Ⅱ$_{10}$：^{1}HNMR(600 MHz,$CDCl_3$), δ: 0.86~0.88 (t, J = 6.9 Hz, 3H, —C**H**$_3$), 1.24~1.34 [m, 14H, —(C**H**$_2$)$_7$—], 1.80 (br. s, 2H, —N$^+$—CH$_2$C**H**$_2$—), 3,40 [s, 6H, —N$^+$—(C**H**$_3$)$_2$], 3.59~3.61 (m, 2H, —N$^+$—C**H**$_2$—), 3.77 (s, 3H, —O—C**H**$_3$), 4.81 (s, 2H, O═C—C**H**$_2$—N$^+$—), 6.83 (d, J = 9 Hz, 2H, Ph**H**), 7.71 (d, J = 9 Hz, 2H, Ph**H**), 11.60 (s, 1H, —N**H**—)；ESI-MS, m/Z: [M-Cl]$^+$, 349.2849 (理论值), 349.2837 (实测值)。

Ⅱ$_{12}$：^{1}HNMR(600 MHz, $CDCl_3$), δ:0.87~0.89 (t, J = 6.9 Hz, 3H, —C**H**$_3$), 1.25~1.35 [m, 18H, —(C**H**$_2$)$_9$—], 1.81 (br. s, 2H, —N$^+$—CH$_2$C**H**$_2$—), 3.41 [s, 6H, —N$^+$—(C**H**$_3$)$_2$], 3.60~3.63 (t, J = 8.4 Hz, 2H, —N$^+$—C**H**$_2$—), 3.78 (s, 3H, —O—C**H**$_3$), 4.80 (s, 2H, O═C—CH$_2$—N$^+$—), 6.83 (d, J = 9 Hz, 2H, Ph**H**), 7.71 (t, J = 9 Hz, 2H, Ph**H**), 11.53 (s, 1H, —N**H**—)；ESI-MS, m/Z: [M-Cl]$^+$, 377.3162 (理论值), 377.3151

(实测值)。

Ⅱ$_{14}$: ^{1}HNMR (600MHz,$CDCl_3$), δ_H:0.87~0.89 (t, J = 6.9 Hz, 3H, —C**H**$_3$), 1.25~1.36 [m, 22H, —(C**H**$_2$)$_{11}$—], 1.80 (br. s, 2H, —N$^+$—C**H**$_2$C**H**$_2$—), 3.41 [s, 6H, —N$^+$—(C**H**$_3$)$_2$], 3.60~3.62 (m, 2H,—N$^+$—C**H**$_2$—), 3.78 (s, 3H, —O—C**H**$_3$), 4.81(s, 2H, O═C—C**H**$_2$—N$^+$—), 6.83~6.85 (m, 2H, Ph**H**), 7.71~7.74 (m, 2H, Ph**H**), 11.61 (s, 1H, —N**H**—)；ESI-MS, m/Z: [M-Cl]$^+$, 405.3475 (理论值), 405.3466 (实测值)。

Ⅱ$_{12}$：IR (KBr), ν: 3349 cm^{-1} 为酰胺键中的 N-H 伸缩振动吸收峰，3057 cm^{-1} 为苯环上 C—H 伸缩振动吸收峰，2925、2853 cm^{-1} 为—CH_3、—CH_2—的对称和反对称伸缩振动吸收峰，1684 cm^{-1} 为酰胺键中 O═C 伸缩振动吸收峰，1561 cm^{-1} 处为酰胺键中 N—H 弯曲振动吸收峰，1612、1514 cm^{-1} 处为苯环骨架振动吸收峰，1468 cm^{-1} 为—CH_2—的剪式振动吸收峰，723 cm^{-1} 为长烷基链—$(CH_2)_n$—的弯曲振动吸收峰。

通过 ^{1}HNMR、IR 及 MS 数据可以确定合成的产物即为目标产物。

2.2　Krafft 点测试

为研究表面活性剂在水中的溶解性，对合成表面活性剂进行了克拉夫特点测试，结果见表 2。

表 2　合成表面活性剂的 Krafft 点

Table 2　Krafft point of synthetic surfactants

	Ⅰ$_{10}$	Ⅰ$_{12}$	Ⅰ$_{14}$	Ⅱ$_{10}$	Ⅱ$_{12}$	Ⅱ$_{14}$	BAC-12
温度/℃	<4	<4	<4	>4	>4	>4	<4

由表 2 可知，系列Ⅰ和 BAC-12 表面活性剂的 Krafft 点均小于 4 ℃，系列Ⅱ表面活性剂的 Krafft 点大于 4 ℃，表明系列Ⅰ和 BAC-12 在水中的溶解性优于系列Ⅱ。系列Ⅱ由于分子结构中引入甲氧基，甲氧基属于疏水基团，增加了分子的疏水性，从而降低了在水中的溶解性。

2.3　电导率测试

分别测定了不同温度下，合成表面活性剂不同浓度水溶液的电导率值，绘制 κ-c 曲线，通过线性拟合得到两条直线的交点，交点所对应的浓度即为 CMC 值，见图 1。

由图 1 可知，随着溶液浓度的增加，溶液中负离子（Cl^-）和正离子数量迅速增加，电导率值增大，当浓度大于 CMC 时，直线斜率较小，主要是由于：（1）一部分反离子（Cl^-）与胶束表面结合，导致有效离子电荷数减少；（2）胶束形成后，与自由离子相比，胶束的流动性较差，电荷传输能力下降[23]，因此随着溶液浓度的增加，导电能力下降，电导率值增加较慢，斜率较小。

根据公式（1）计算胶束形成的标准吉布斯自由能（ΔG_m^0）[24]：

$$\Delta G_m^0 = (1+\beta)RT\ln X_{CMC} \quad (1)$$

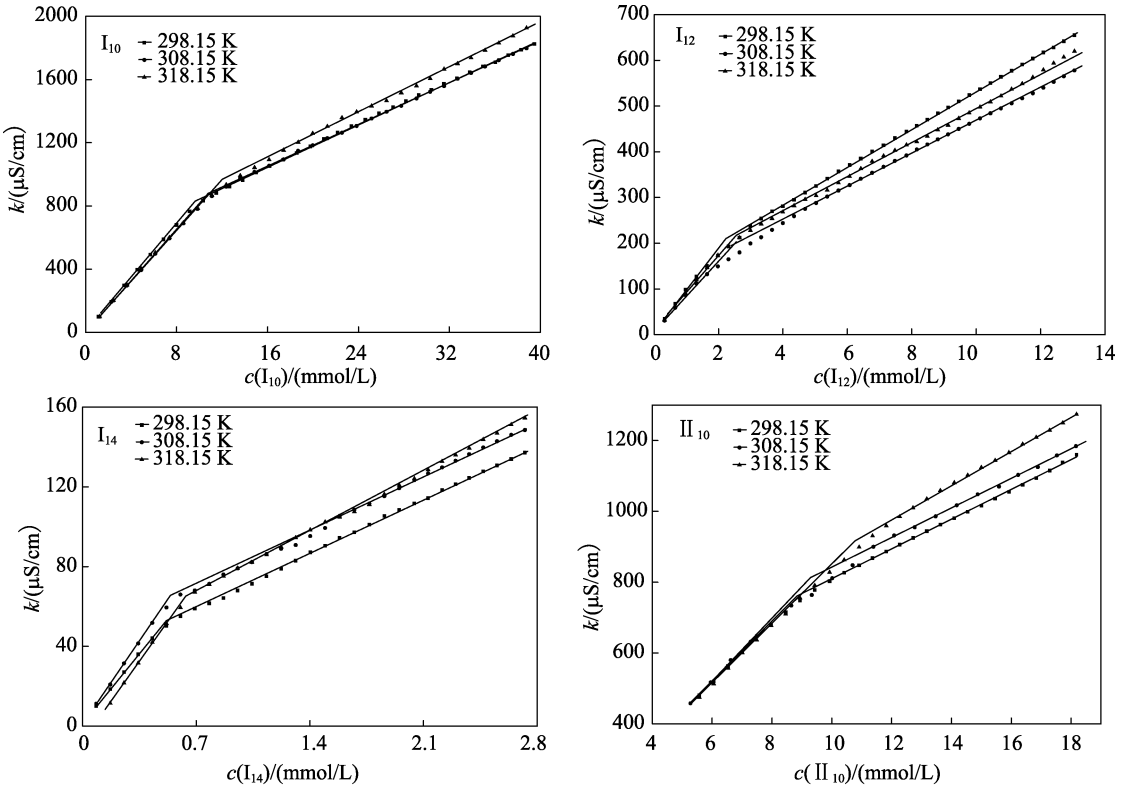
根据 Gibbs-Helmholtz 方程（2）计算胶束化过程的标准焓变（ΔH_m^0）：

$$\Delta H_m^0 = -RT^2(1+\beta)[\partial(\ln X_{CMC})/\partial T] \quad (2)$$

根据公式(3)计算胶束化过程的标准熵(ΔS_m^0)：

$$\Delta S_m^0 = (\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0)/T \quad (3)$$

其中：R 为理想气体常数；β 为反离子结合度；T 为热力学温度，K；X_{CMC} 为 CMC 时溶液中表面活性剂的摩尔分数，%。计算结果见表 3。



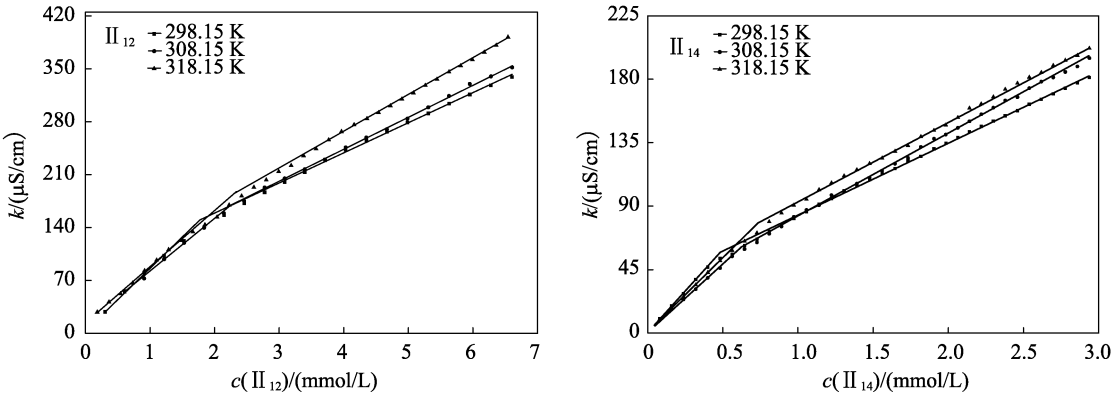


图 1　不同温度合成表面活性剂的电导率(κ)-浓度(c)曲线

Fig. 1　Electrical conductivity (κ) *versus* concentration (c) of synthetic surfactants at different temperatures

表 3　电导率法测得的合成表面活性剂的热力学参数和 CMC 值

Table 3　Thermodynamic parameters and CMC values of synthetic surfactants by conductivity method

表面活性剂	T /K	CMC /(mmol/L)	β	ΔG_m^0 /(kJ/mol)	ΔH_m^0 /(kJ/mol)	$T\Delta S_m^0$ /(kJ/mol)
Ⅰ$_{10}$	298.15	9.04	0.61	–34.87	–15.51	19.36
	308.15	10.99	0.60	–34.86	–16.39	18.47
	318.15	11.64	0.57	–35.18	–17.20	17.98
Ⅰ$_{12}$	298.15	2.24	0.54	–41.26	–7.18	34.08
	308.15	2.45	0.56	–41.31	–7.75	33.56
	318.15	2.52	0.56	–41.35	–8.30	33.05
Ⅰ$_{14}$	298.15	0.52	0.63	–49.96	–11.24	38.71
	308.15	0.54	0.68	–51.18	–12.35	38.83
	318.15	0.63	0.62	–48.91	–12.74	36.17
Ⅱ$_{10}$	298.15	8.82	0.52	–35.18	–11.55	23.62
	308.15	9.32	0.52	–34.84	–12.31	22.53
	318.15	10.76	0.43	–32.20	–12.33	19.87
Ⅱ$_{12}$	298.15	1.66	0.54	–42.34	–20.42	21.93
	308.15	2.28	0.38	–36.97	–19.66	17.31
	318.15	2.35	0.35	–36.04	–20.50	15.55
Ⅱ$_{14}$	298.15	0.50	0.56	–48.05	–11.17	36.89
	308.15	0.52	0.43	–43.81	–10.91	32.90
	318.15	0.60	0.47	–44.41	–11.95	32.46
BAC-12[25]	298.15	9.51				

由表 3 可知，在温度为 298.15 K 时，系列Ⅰ和系列Ⅱ的 CMC 值均小于 BAC-12 的 CMC 值，说明在分子结构中引入酰胺键，能促进表面活性剂分子在溶液中形成胶束[26]，使表面活性剂具有更好的表面活性。其中，Ⅰ$_{12}$的 CMC 值与 BAC-12 相比，降低了 3.9 倍，这主要是因为Ⅰ$_{12}$分子结构中存在酰胺键，可以形成分子间氢键，促进分子间的聚集[23]，使得胶束在水溶液中更加容易形成，CMC 值更低。在相同温度下，烷基链长度相同时，系列Ⅱ的 CMC 值低于系列Ⅰ的 CMC 值，是由于系列Ⅱ苯环上引入了甲氧基基团，分子整体疏水性增加，更加容易形成胶束，因而 CMC 值较低[27]；温度相同时，合成的表面活性剂的 CMC 值都是随着烷基链长度的增加而减小，是因为烷基链越长疏水相互作用越强[16]，分子在水溶液中聚集的自发性增强，更加容易形成胶束，因此，具有较低的 CMC 值，这一趋势与其他季铵盐阳离子表面活性剂的规律相符合[28]。随着温度的上升，合成表面活性剂的 CMC 值增大，主要是因为温度增加，分子的热运动增加，导致分子之间不容易形成胶束，因此 CMC 值较大。

由表 3 数据可知，在考察温度范围内胶束化吉布斯自由能（ΔG_m^0）和标准胶束化焓（ΔH_m^0）值均为负值，证明合成的所有表面活性剂胶束的形成过程都是放热的自发过程。且随着烷基链长度的增加 ΔG_m^0 的绝对值也增加，更说明烷基链长度的增加对胶束的形成是有利的。标准胶束化熵 ΔS_m^0 为正值，即表面活性剂分子在水溶液中的胶束化过程为熵增过程，这是由于表面活性剂在形成胶束时，由于其疏水碳链从水溶液转移到胶束内部，有序排列的水分子趋向于无序性分散。

2.4　表面张力测试

298.15 K 时，两系列表面活性剂的 γ-c 曲线见图 2，通过线性拟合，得到曲线的拐点，拐点所对应的横坐标即为 CMC 值，纵坐标即为 γ_{CMC} 值。

由图 2 可以看出，合成表面活性剂的表面张力随着溶液浓度的增加急剧降低，这是由于表面活性剂分子在空气/水界面的快速吸附造成的。达到 CMC 后，表面张力持续降低，是因为体相中表面活性剂活度的提高[29]。采用电导率法和表面张力法对合成表面活性剂 CMC 值的测试结果，见表 4。

由表 4 可知，采用表面张力法测得的合成表面活性剂的 CMC 值和 γ_{CMC} 值均小于 BAC-12，说明在分子结构中引入酰胺键能更有效地降低水的表面张力，合成表面活性剂具有更好的表面活性。

表面张力法和电导率法测得的 CMC 值均随着疏水链长度的增加而降低，比较两种方法的测试结果发现，表面张力法所测得的 CMC 值均比电导率法测得的 CMC 值低，这是因为表面张力法测的是表面性质，而电导率法测的是体相性质，表面活性剂分子先在溶液表面吸附饱和后，再转移到溶液内部形成胶束。

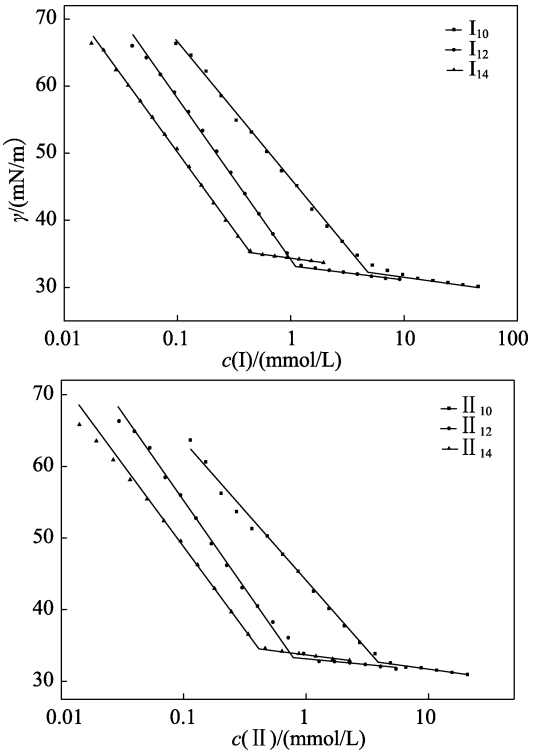


图 2　合成表面活性剂的表面张力（γ）-浓度（c）曲线

Fig. 2　Surface tension (γ) *versus* concentration (c) curve of synthetic surfactants

表 4　电导率法和表面张力法对合成表面活性剂的测试结果

Table 4　Test results of synthetic surfactants by conductivity and surface tension

表面活性剂	CMC①/(mmol/L)	CMC②/(mmol/L)	γ_{CMC}/(mN/m)
I_{10}	4.28	9.04	32.50
I_{12}	1.11	2.24	33.30
I_{14}	0.44	0.52	35.15
$Ⅱ_{10}$	3.43	8.82	32.84
$Ⅱ_{12}$	0.72	1.66	33.36
$Ⅱ_{14}$	0.41	0.50	35.71
BAC-12[25]	9.10	—③	38.00

注：①表面张力法；②电导率法；③表示没有该项数值。

2.5　泡沫性能测试

测定合成表面活性剂的起泡性和稳泡性，结果见图 3、4。

由图 3 可知，合成表面活性剂的起泡性均优于 BAC-12，说明在分子结构中引入酰胺键，形成分子间氢键，降低了氮正离子头基之间的排斥作用[16]，使得分子在空气/水界面上排列更加紧密，能更有效地降低水的表面张力，提高界面膜的弹性，起泡性好。当烷基链长度相同时，系列Ⅰ的起泡性优于系列Ⅱ，这主要是因为在系列Ⅱ分子结构中引入了甲氧基基团，导致分子中疏水部分体积变大，在空气/水界面上排列疏松，系列Ⅱ降低水的表面张力的能力较弱，起泡能力差。其中，I_{12} 和 $Ⅱ_{12}$ 在同系列中起泡能力最好。

由图 4 可知，I_{14}、$Ⅱ_{14}$ 的稳泡性最好，烷基链太短导致链链之间的内聚力不够，从而降低了膜的弹性，同系列表面活性剂中，I_{14} 和 $Ⅱ_{14}$ 形成的界面膜弹性最好，不容易破裂，稳泡性最好。

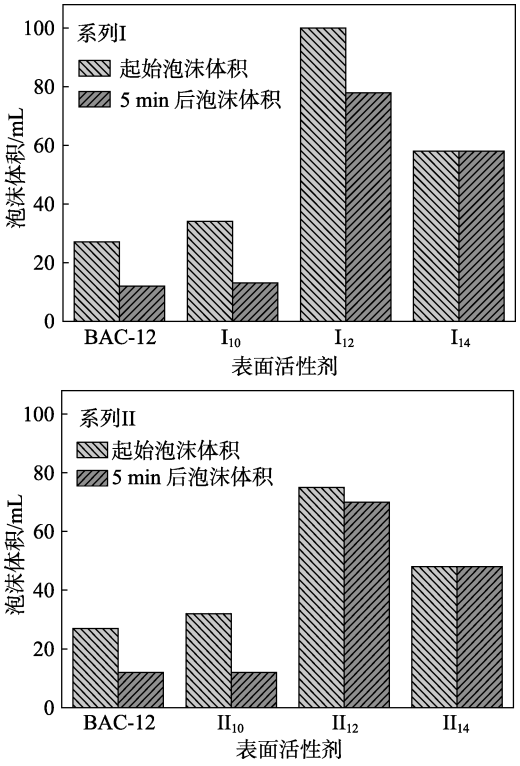


图 3　合成表面活性剂的泡沫体积

Fig. 3　Foam volume of synthetic surfactants

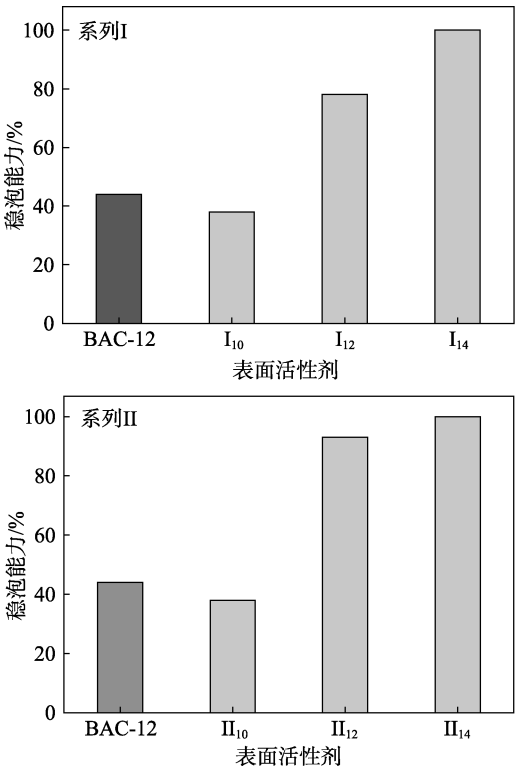


图 4　合成表面活性剂的稳泡能力

Fig. 4　Foam stability of synthetic surfactants

2.6　乳化性能测试

测定两系列表面活性剂的乳化能力，分出水的时间越长，表明乳化能力越好，见图 5。

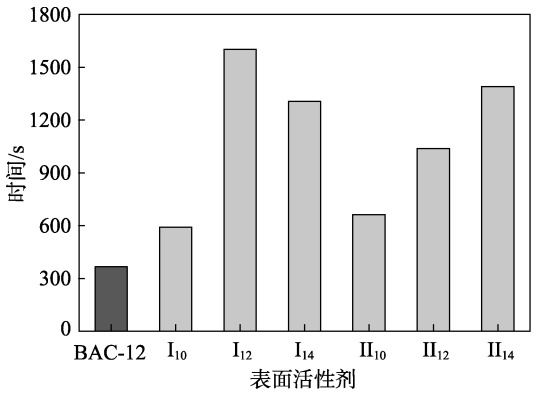


图 5　合成表面活性剂的乳化时间

Fig. 5　Emulsification time of synthetic surfactants

研究发现，普通乳状液的液珠聚集成更大的液珠并最终导致乳状液破裂的速率取决于许多因素，其中，界面膜强度是影响普通乳液稳定性的主要因素之一[30]，表面活性剂也通过降低体系的界面张力来稳定乳液[31]。由图 5 可知，与 BAC-12 相比，两系列表面活性剂都具有很好的乳化能力，在系列Ⅰ和系列Ⅱ表面活性剂的分子结构中引入酰胺键，明显增加了表面活性剂的乳化能力，这是由于分子结构中存在酰胺键，能形成强的分子间氢键，形成双电层结构，使得界面膜稳定性增强[16]，不容易破裂，而且能有效地降低界面张力，从而提高乳状液的稳定性，乳化能力提高。系列Ⅰ中Ⅰ$_{12}$ 乳化性最好，乳化时间为 1602 s；系列Ⅱ中Ⅱ$_{14}$ 乳化性最好，乳化时间为 1390 s。

3　结论

（1）通过酰胺化和季铵化两步反应，合成两系列表面活性剂（Ⅰ、Ⅱ），通过 ^{1}HNMR、IR 和 MS 进行结构表征，确定合成产物为目标产物。

（2）电导率测试结果表明，与 BAC-12 相比，所合成表面活性剂，由于酰胺键的存在，更加有利于胶束的形成，最低临界胶束浓度为 0.50 mmol/L，通过计算 ΔG_m^0 和 ΔH_m^0 结果均为负值，说明胶束化过程均为放热自发过程。表面张力测试结果表明，合成表面活性剂的 CMC 值和 γ_{CMC} 值均小于 BAC-12 的 CMC 值和 γ_{CMC} 值，具有很好的表面活性。

（3）泡沫性能结果表明，与 BAC-12(27 mL)相比，合成表面活性剂具有很好的起泡性和稳泡能力，同系列表面活性剂中，Ⅰ$_{12}$ 和Ⅱ$_{12}$ 的起泡能力最好，初始泡沫体积分别达到 100 和 75 mL。

（4）乳化性能测试表明，与 BAC-12(366 s)相比，合成表面活性剂具有很好的乳化能力，其中，Ⅰ$_{12}$ 和Ⅱ$_{14}$ 的乳化能力最好，分出 10 mL 水的时间分别为 1602 和 1390 s。

本文合成表面活性剂具有很好的表面活性、起泡能力和乳化能力，在未来起泡剂和乳化剂等方面具有很好的应用前景。

参考文献：

[1] Achinta B, Ajay M, Hadi B, *et al.* Enhanced oil recovery by nonionic surfactants considering micellization, surface, and foaming properties[J]. Pet Sci, 2017, 14(2): 362-317.

[2] Jiaul H, Padma A, Venkateswarlu Y, *et al.* Cleavable cationic antibacterial amphiphiles: synthesis, mechanism of action, and cytotoxicities[J]. Langmuir, 2012, 28(33): 12225-12234.

[3] Ⅰan G, Laura C, James B, *et al*. Structural studies of the phase, aggregation and surface behavior of 1-alkyl-3-methylimidazolium halide+water mixtures[J]. J Colloid Ⅰnterface Sci, 2007, 307(2): 455-468.

[4] Mandeep S B, Gurpreet K. Mixed micelle behavior of poly(ethylene glycol) alkyl ethers with series of monomeric cationic, phosphonium cationic, and zwitterionic surfactant[J]. Colloid Polym Sci, 2006, 285(1): 101-106.

[5] Filipović-Vinceković N, Bujan M, Dragčević Đ, *et al*. Phase behavior in mixtures of cationic and anionic surfactants in aqueous solutions[J]. Colloid Polym Sci, 1995, 273(2): 182-188.

[6] Lourdes P, Aurora P, M. Rosa Ⅰnfante, *et al*. Ⅰnvestigation of the micellization process of single and gemini surfactants from arginine by SAXS,NMR self-diffusion, and light scattering[J]. J Phys Chem B, 2007, 111(39): 11379-11387.

[7] Jiaul H, Pratik K, Vinod K. Aswal, *et al*. Aggregation properties of amide bearing cleavable gemini surfactants by small angle neutron scattering and conductivity studies[J]. J Phys Chem B, 2012, 116(32): 9718-9726.

[8] Ge Y S, Tai S X, Xu Z Q, *et al.* Synthesis of three novel anionic gemini surfactants and comparative studies of their assemble behavior in the presence of bovine serum albumin[J]. Langmuir, 2012, 28(14): 5913-5920.

[9] Zhong X, Guo J W, Fu S Q, *et al*. Synthesis, surface property and antimicrobial activity of cationic gemini surfactants containing adamantane and amide groups[J]. J Surfact Deterg, 2014, 17(5): 943-950.

[10] Xu D Q, Qi B H, Fang D, *et al*. Preparation, characterization and properties of novel cationic gemini surfactants with rigid amido spacer groups[J]. J Surfact Deterg, 2016, 19(1): 91-99.

[11] Chen Feng-sheng (陈凤生), Liu Xue-min (刘学民), Hu Zeng-rong (胡增荣), *et al*. Synthesis and properties of cationic gemini surfactant with amide group[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2008, 38 (5): 285-288.

[12] Liu Yu-rong (刘昱容), Zhang Zhen-xian (张珍仙). Synthesis and properties of amphoteric gemini surfactants containing amide groups[J]. J MOL SCⅠ (分子科学学报), 2011, 27 (6): 386-390.

[13] Zhao Jian-wei (赵建伟), Liu Wei (刘炜). Synthesis and properties of a novel gemini surfactant ZK-12[J]. Applied Chemical Ⅰndustry(应用化工), 2013, 42 (7): 1285-1290.

[14] Halide A, Semra K, Mesut B, *et al*. A novel cationic gemini surfactant with amide group: synthesis and micellization behavior in aqueous solutions[J]. Colloid Polym Sci, 2016, 294(9): 1-13.

[15] WANG Pei-yi (王培义), Y Ⅰ N Hao (尹浩), ZHANG Ying-jun(张应军), *et al*. Synthesis and properties of new amide gemini surfactant[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2009, 26 (9): 863-866.

[16] Anant K. Ghumare, Balu V. Pawar, Sunil S. Bhagwa. Synthesis and antibacterial activity of aovel amido-amine-aased cationic gemini surfactants[J]. J Surfact Deterg, 2013, 16(1): 85-93.

[17] Wang L Y, Zhang Y, Ding L M, *et al*. Synthesis and physiochemical properties of novel gemini surfactants with phenyl-1,4-bis (carbamoylmethyl) spacer[J]. RSC Adv, 2015, 5(91): 74764-74773.

[18] Deepak K, Garma K, Beena, *et al*. Novel isoniazid-amidoether derivatives: Synthesis, characterization and antimycobacterial activity evaluation[J]. Med Chem Commun, 2015, 6(1): 131-137.

[19] Lu T, Lan Y R, Liu C J, *et al*. Surface properties, aggregation behavior and micellization thermodynamics of a class of gemini surfactants with ethyl ammonium headgroups[J]. J Colloid Ⅰnterface Sci, 2012, 377(1): 222-230.

[20] S Bhattacharya, J Haldar. Thermodynamics of micellization of multiheaded single-chain cationic surfactants[J]. Langmuir, 2004, 20(19): 7940-7947.

[21] Raman K, Sukhprit S, Avinash B, *et al*. Gemini imidazolium surfactants: Synthesis and their biophysiochemical study[J]. Langmuir, 2012, 28(33): 11969-11978.

[22] Xu Q, Wang L Y, Xing F L. Synthesis and properties of dissymmetric gemini surfactants[J]. J Surfact Deterg, 2011, 14(1): 85-90.

[23] Garcia M T, Ⅰsabel R, Lourdes P, *et al*. Aggregation behavior and antimicrobial activity of Ester-functionalized imidazolium-based and pyridinium-based ionic liquids in aqueous solution[J]. Langmuir, 2013, 29(8): 2536-2545.

[24] Raman K, Pankaj B, Vinay C, *et al*. Micellization behavior of morpholinium-based amide-functionalized ionic liquids in aqueous media[J]. Langmuir, 2014, 30(33): 9920-9930.

[25] Zhao Z L, Guo X F, Jia L H, *et al*. Synthesis and properties of quaternary ammonium surfactants containing a methoxy benzyl substitute[J]. RSC Adv, 2014, 4(100): 56918-56925.

[26] Susana S, Omar A. Synthesis and aggregation of benzyl (2-acylaminoethyl) dimethyl ammonium chloride surfactants[J]. Langmuir, 2003, 19(2): 238-243.

[27] Sanjit K, Sadula S, Paidimarla S R, *et al*. Synthesis and evaluation of micellar properties and antimicrobial activities of imidazole-based surfactants[J]. Eur J Lipid Technol, 2009, 111(9): 941-948.

[28] Ⅰshitiaque A, Pankaj P, Charanjeet K, *et al*. Cationic imidazolium monomeric surfactants: Their synthesis and surface active properties[J]. J Surfact Deterg, 2014, 17(2): 269-277.

[29] Rosen, M. J. Surfactants and interfacial phenomena[M]. 2nd ed. Wiley: New York, 1989: 47.

[30] Rosen, M. J. Surfactants and interfacial phenomena[M]. 2nd ed. Wiley: New York, 1989: 228.

[31] Sahar N, Andleeb Z N, Wajid H A, *et al*. Synthesis and investigation of surface active properties of counterion coupled gemini surfactants[J]. J Surfact Deterg, 2014, 17(3): 409-417.

（上接第 940 页）

[2] Kohl M, Kalendová A. Effect of polyaniline salts on the mechanical and corrosion properties of organic protective coatings[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 86: 96-107.

[3] Hao J J (郝建军), Li X (李新), Wang H (王昊). Effect of Zn^{2+} doping on corrosion resistance of poiyaniline film prepared by electrochemical synthesis[J]. Acta Materiae Compositae Sinica(复合材料学报), 2014, 31(4): 1117-1120.

[4] Siva T, Kamaraj K, Sathiyanarayanan S. Epoxy curing by polyaniline (PANI)–Characterization and self-healing evaluation[J]. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(6): 1095-1103.

[5] Yang X G (杨小刚), Wang L (王莉), Jin S Y (金思毅), *et al*. Synthesis and properties of polyaniline nanofibers secondary doped with phosphoric acid[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高校化学工程学报), 2015, 29(3): 664-670.

[6] Perrin F X, Phan T A, Nguyen D L. Preparation and characterization of polyaniline in reversed micelles of decylphosphonic acid for active corrosion protection coatings[J]. European Polymer Journal, 2015, 66: 253-265.

[7] Gao Y Z, Syed J A, Lu H B, *et al*. Anti-corrosive performance of electropolymerized phosphomolybdic acid doped PANI coating on 304SS[J]. Applied Surface Science, 2016, 360: 389-397.

[8] Hernandez-alvarado L A, Hernandez L S, Lomelí M A, et al. Phytic acid coating on Mg-based materials for biodegradable temporary endoprosthetic applications[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2016, 664: 609-618.

[9] Zhou Y, Ding C Y, Qian X R, *et al*. Further improvement of flame retardancy of polyaniline-deposited paper composite through using phytic acid as dopant or co-dopant[J]. Carbohydrate Polymers, 2015, 115: 670-676.

[10] Santos L H E, Branco J S C, Guimarães I S, *et al*. Synthesis in phytic acid medium and application as anticorrosive coatings of polyaniline- based materials[J]. Surface & Coatings Technology, 2015, 275: 26-31.

[11] National Technical Committee on Paints & Pigments of Standardization Administration of China. GB/T 9286-1998 Paints and varnishes — Cross cut test for films [S]. Beijing: Standards Press of China, 1998 (in Chinese).

[12] Sheng X X, Cai W X, Zhong L, *et al*. Synthesis of functionalized graphene/polyaniline nanocomposites with effective synergistic reinforcement on anticorrosion[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2016, 55: 8576-8585.

[13] Yan B, Chen Z H, Cai L, *et al*. Fabrication of polyaniline hydrogel: Synthesis, characterization and adsorption of methylene blue[J]. Applied Surface Science, 2015, 356: 39-47.

[14] Mousavinejad T, Bagherzadeh M R, Akbarinezhad E, et al. A novel water-based epoxy coating using self-doped polyaniline-clay synthesized under supercritical CO_2 condition for the protection of carbon steel against corrosion[J]. Progress in Organic Coatings, 2015, 79: 90-97.

[15] Qiu B, Xu C X, Sun D Z, *et al*. Polyaniline coating with various substrates for hexavalent chromium removal[J]. Applied Surface Science, 2015, 334: 7-14.

[16] Chen S N(陈山南). Factors influencing adhesion of coatings[J]. Paint & Coating Industry(涂料工业), 1983, 13(1): 21-25.

[17] Li Y F, Zhu J J, Gao X H. Preparation and properties of waterborne polyaniline/versatate -fluoro-acrylate composite anticorrosion coatings[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(9): 1859-1867.

[18] Luo Y Z, Sun Y, Lv J L, *et al*. Transition of interface oxide layer from porous $Mg(OH)_2$ to dense MgO induced by polyaniline and corrosion resistance of Mg alloy therefrom[J]. Applied Surface Science, 2015, 328: 247-254.

[19] Gao H F, Zhang S T, Liu C L, *et al*. Phytic acid conversion coating on AZ31B magnesium alloy[J]. Surface Engineering, 2012, 28(5): 387-392.