

表面活性剂

多支化阳离子聚氨酯表面活性剂的制备与性能

谭小琴^{1,2}, 黄朝坤^{1,2}, 陈洁^{1,2}, 吴静怡¹, 倪丽杰^{1,2*}, 权衡^{1,3*}

(1. 武汉纺织大学 化学与化工学院, 湖北 武汉 430200; 2. 湖北省高分子纺织化学品企校联合创新中心, 湖北 荆州 434000; 3. 生物质纤维与生态染整湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430200)

摘要: 为研究具有多条烷基长链的多支化阳离子聚氨酯表面活性剂的结构控制方法及其构效关系, 以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、*N*-甲基二乙醇胺、十六醇和溴代烷烃为原料, 制备了一系列多支化长链烷基季铵型聚氨酯表面活性剂 (SC2、SC3、SC4)。产物结构经 FTIR 和 ¹HNMR 进行确证。对其临界表面张力 (γ_{CMC})、Krafft 点、发泡性、乳化性及耐盐性进行了测试。结果表明, 具有 3 支长链烷基的阳离子聚氨酯表面活性剂 SC3 为具有双十六烷基的阳离子聚氨酯表面活性剂 SC2 与具有 4 支十六烷基的阳离子聚氨酯表面活性剂 SC4 的混合物。SC2 和 SC4 的 γ_{CMC} 分别为 23.61 和 30.35 mN/m, 对应的临界胶束浓度 (CMC) 分别为 3.0×10^{-4} 和 2.5×10^{-4} mol/L, Krafft 点分别为 23 和 41 °C, 产物具有较高的表面活性和良好的乳化、发泡、耐盐性能。

关键词: 聚氨酯表面活性剂; 多支化烷基链; 阳离子; 构效关系; 表面活性剂

中图分类号: TQ423.12 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 03-0554-08

Preparation and properties of multi-branched cationic polyurethane surfactants

TAN Xiaojin^{1,2}, HUANG Chaokun^{1,2}, CHEN Jie^{1,2}, WU Jingyi¹, NI Lijie^{1,2*}, QUAN Heng^{1,3*}

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Wuhan Textile University, Wuhan 430200, Hubei, China; 2. Hubei Provincial Enterprise-School Joint Innovation Center for Macromolecule Textile Chemicals, Jingzhou 434000, Hubei, China; 3. Hubei Key Laboratory of Biomass Fibers & Eco-Dyeing & Finishing, Wuhan 430200, Hubei, China)

Abstract: In order to study the structure control method and structure-activity relationship of multi-branched cationic polyurethane surfactants with multiple long alkyl chains, a series of multi-branched long-chain alkyl quaternary ammonium polyurethane surfactants (SC2, SC3 and SC4) were prepared from isophorone diisocyanate (IPDI), *N*-methyldiethanolamine, cetyl alcohol and bromine substituted alkanes. The structure of the product was confirmed by FTIR and ¹HNMR. The critical surface tension (γ_{CMC}), Krafft point, foaming ability, emulsifying ability and salt tolerance were tested. The results showed that cationic polyurethane surfactant SC3 with three-branched long-chain alkyl groups was a mixture of cationic polyurethane surfactants SC2 with dihexadecyl group and cationic polyurethane surfactants SC4 with four hexadecyl groups. The γ_{CMC} values of SC2 and SC4 were 23.61 and 30.35 mN/m, the corresponding critical micelle concentrations (CMC) were 3.0×10^{-4} and 2.5×10^{-4} mol/L, and the corresponding Krafft points were 23 and 41 °C. The products had high surface activity and good emulsification, foaming and salt tolerance.

Key words: polyurethane surfactants; hyperbranched alkyl chains; cationic ions; structure-activity relationship; surfactants

表面活性剂是一类重要的精细化学品, 有“工业味精”之称, 具有润湿、乳化、起泡、增溶及分散等作用, 在纺织、洗涤、医药等领域应用广泛^[1-2]。相较于传统的表面活性剂, 多支化表面活性剂在水

中具有更强的疏水缔合作用, 从而表现出优异的乳化能力^[3]。然而, 传统的小分子表面活性剂结构不够丰富, 具有多个疏水长链结构表面活性剂的合成步骤繁琐, 制约了表面活性剂的发展^[4]。利用异氰

收稿日期: 2021-06-18; 定用日期: 2021-11-01; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210628

基金项目: 湖北省技术创新专项 (2019AEE008); 生物质纤维与生态染整湖北省重点实验室开放课题 (STRZ2021009)

作者简介: 谭小琴 (1995—), 女, 硕士生, E-mail: 269224691@qq.com。联系人: 倪丽杰 (1985—), 男, 实验师, E-mail: 371682159@qq.com; 权衡 (1971—), 男, 教授, E-mail: 296180128@qq.com。

酸根的活性引入亲水和亲油链段, 可制备出一系列结构丰富可调且具有优良性能的聚氨酯表面活性剂; 同时, 制备工艺的简便性更利于其实现工业化生产^[5-6]。目前, 国内外对聚氨酯表面活性剂的研究还不够深入, 相关研究主要集中在对聚氨酯表面活性剂耐酸碱稳定性、环保性和可聚合性等特色性能的应用研究, 对其构效关系的研究报道还较少^[7]。

因此, 本文期望利用聚氨酯合成工艺的便捷性与可控性合成具有多臂结构的阳离子表面活性剂。本文以异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI)、*N*-甲基二乙醇胺 (MDEA)、十六醇、溴代烷烃等为原料, 设计合成了具有 2~4 支长链烷基的聚氨酯表面活性剂, 以探索其结构与性能之间的构效关系。重点研究了表面活性剂支链的缔合作用对其表面张力、泡沫性、乳化性和耐盐性能的影响, 为聚氨酯表面活性剂的设计与制备提供一定的理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI), 工业级, 南通润丰石油化工有限公司; *N*-甲基二乙醇胺 (MDEA)、十六醇 (CA)、2-丁酮、氯化钠、无水硫酸镁、无水氯化钙、冰醋酸, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 溴代正丁烷 (化学纯)、溴代十六烷 (化学

纯)、二月桂酸二丁基锡 (DBTDL, 分析纯), 阿拉丁试剂有限公司; 去离子水, 自制。

Nicolet iS5 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Scientific 公司; Bruker-DRX300 型核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; UV-1601 紫外-可见分光光度计, 北京瑞利分析仪器公司; SFZL-1 型全自动表面张力仪, 上海盈诺精密仪器有限公司。

1.2 制备

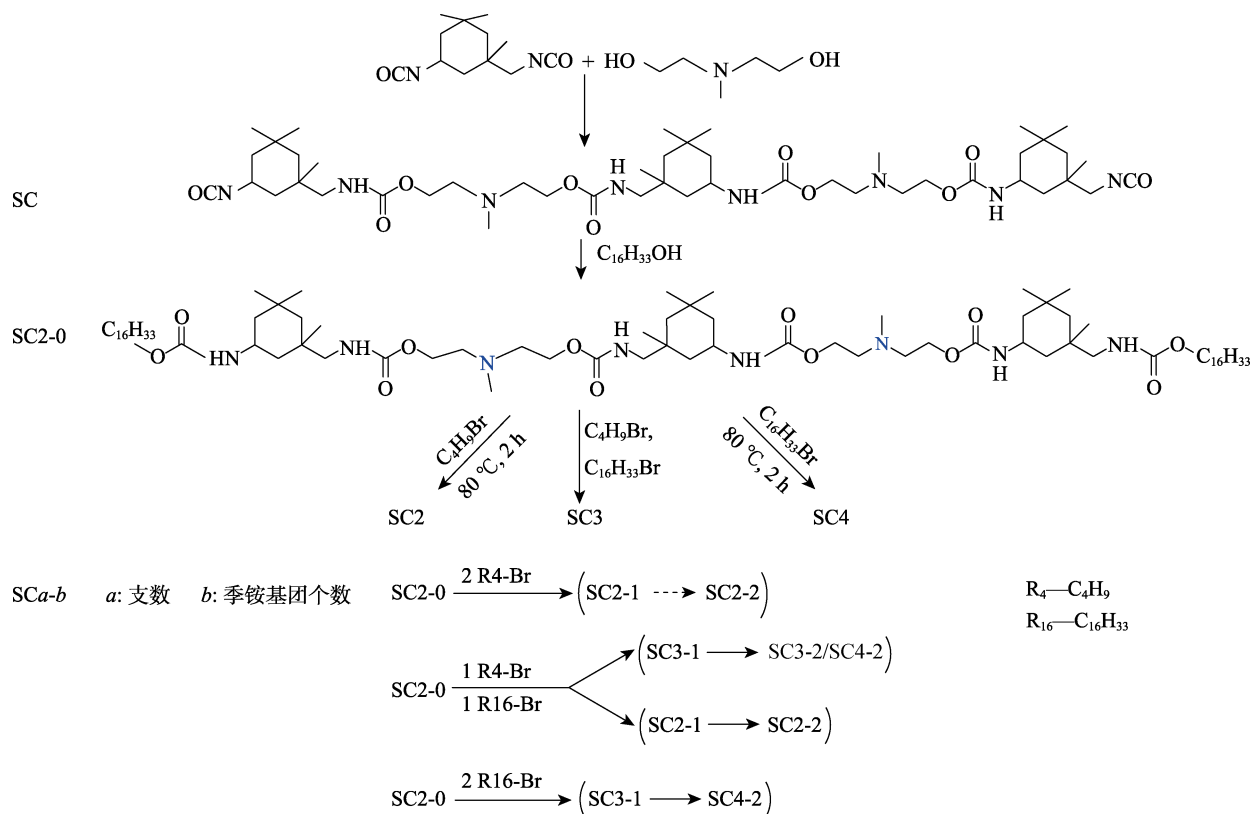
室温下, 将 MDEA (5.96 g, 0.05 mol) 的 10 g 丁酮溶液加入到 IPDI (16.67 g, 0.075 mol) 的 30 g 丁酮溶液中, 并在室温下反应 60 min, 得到核 SC; 升温至 45~50 °C 反应 30 min, 加入十六醇 (12.12 g, 0.05 mol), 得聚氨酯低聚物 SC2-0^[8-9]。之后, 在 SC2-0 的基础上通过季铵化反应制备多支化阳离子聚氨酯表面活性剂, 即:

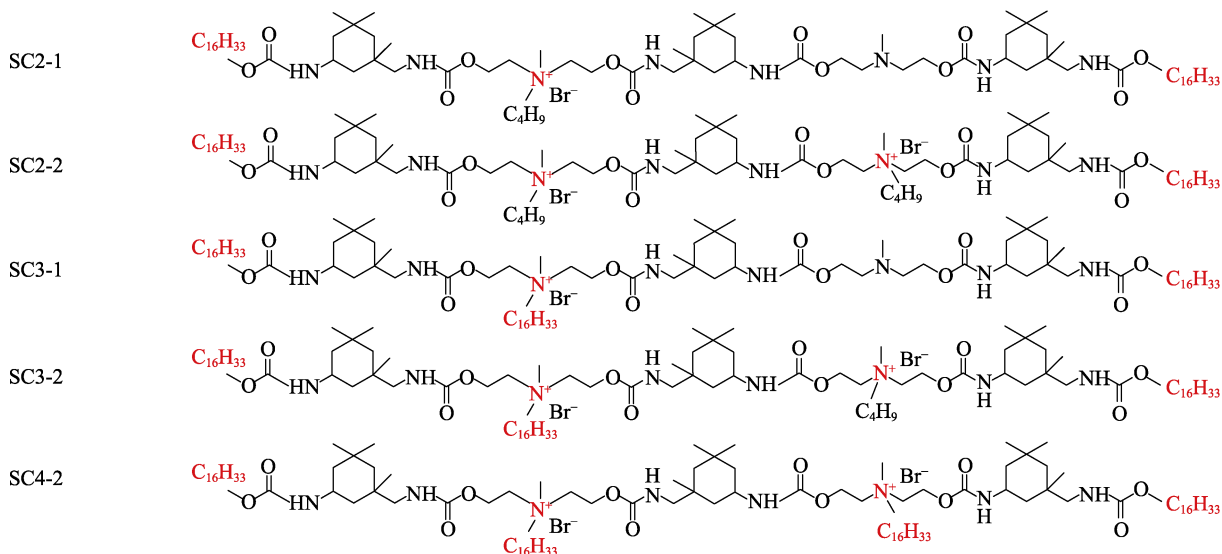
① 升温至 80 °C, 加入 DBTDL (0.02 g) 和溴代正丁烷 (6.85 g, 0.05 mol) 季铵化 2 h, 制得 SC2 (SC2-1/SC2-2)。

② 升温至 80 °C, 加入 DBTDL (0.02 g) 和溴代十六烷 (15.27 g, 0.05 mol) 季铵化 2 h, 制得 SC4。

③ 升温至 80 °C, 加入 DBTDL (0.02 g)、溴代正丁烷 (3.43 g, 0.025 mol) 和溴代十六烷 (7.63 g, 0.025 mol) 季铵化 2 h, 制得 SC3 (SC3-1/SC3-2)。

文中的结构表征及性能评价分别采用 SC2、SC3、SC4 代表各步骤反应结束的混合产物。





1.3 结构表征

采用 KBr 压片法将合成的产物用傅里叶变换红外光谱仪进行红外表征；采用核磁共振波谱仪测定产物的核磁共振氢谱，溶剂为氘代氯仿。

1.4 性能测试

1.4.1 Krafft 点测试

配制 5 g/L 表面活性剂溶液，以紫外-可见分光光度计在 190~700 nm 下测定各个表面活性剂在不同温度下的吸光度，选择在区分度高且吸收曲线相对平缓的位点（600 nm），对不同温度所对应的吸光度进行求导，可得各表面活性剂的 Krafft 点^[10]。

1.4.2 表面张力测试

配制表面活性剂质量浓度依次为 0.05、0.1、0.2、0.5、0.8、1.0、2、4 g/L。在测试温度下，通过铂环法使用全自动表面张力仪在各产物 Krafft 点以上测量产物的表面张力^[11]。

1.4.3 发泡性能测试

量取 20 mL 质量分数为 1% 的表面活性剂溶液置于 100 mL 具塞量筒内，在 25 °C 下超声 30 min，后剧烈振荡 20 次，记录起始泡沫高度（ H_1 , cm）和静置 5 min 后的泡沫高度（ H_2 , cm）^[12]。稳泡性计算公式见式(1)：

$$\text{稳泡性}/\% = \frac{H_2}{H_1} \times 100 \quad (1)$$

1.4.4 乳化性能测试

采用量筒法，用移液管取 20 mL 质量分数为 1% 的表面活性剂溶液到具塞量筒内，再取 20 mL 煤油加入到具塞量筒内，剧烈振动 50 次后静置，用秒表记录分出 10 mL 水相的时间（分离时间），每个样品重复 3 次，取平均值^[13]。

1.4.5 耐盐性能测试

参照 GB/T 7381—2010 《表面活性剂在硬水中

稳定性的测定方法》^[14]，规定表面活性剂在溶液中质量浓度为 0.1 g/L。将一系列不同质量浓度的无机盐（NaCl、CaCl₂ 和 MgSO₄）分别加入至 50 mL 平底磨口比色管中并通过表面活性剂溶液定容，混合液均匀混合并在室温下静置 2 h，观察液体外观，评判表面活性剂耐盐性能。溶液澄清度可分为：清晰、混浊、少量沉淀或凝聚物（沉淀或凝聚物厚度 ≤ 0.5 cm）、大量沉淀或凝聚物（沉淀或凝聚物厚度 > 0.5 cm）。清晰代表耐盐稳定性好，有沉淀或凝聚物代表耐盐稳定性差。

用 CaCl₂ 配制 Ca²⁺ 溶液，测定表面活性剂溶液（2.5 g/L）在不同 Ca²⁺ 浓度下的水-气界面张力。根据界面张力的变化来考察表面活性剂的耐盐性能^[15]。

2 结果与讨论

2.1 红外表征

图 1 为反应不同阶段所获产物的 FTIR 谱图。

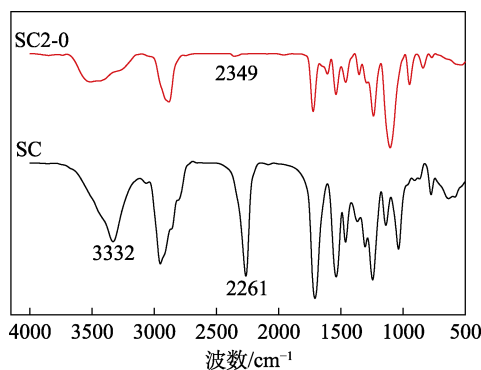


图 1 SC、SC2-0 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of SC and SC2-0

由于—NCO 的特征吸收峰在 2260~2280 cm⁻¹ 之间^[16]，所以由图 1 可以看出，在反应过程中—NCO

峰由强到弱, SC2-0 的 FTIR 谱图中—NCO 峰完全消失, 说明 IPDI 完全反应。同时, 图 1 中未见—OH 峰, 说明成功合成了 SC2-0。

图 2 为多支化长链烷基季铵型聚氨酯表面活性剂 SC2、SC3、SC4 的 FTIR 谱图。

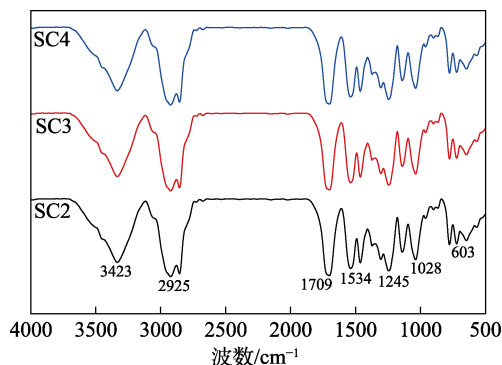


图 2 SC2、SC3、SC4 的 FTIR 谱图
Fig. 2 FTIR spectra of SC2, SC3 and SC4

从图 2 可以看出, 3423 cm^{-1} 处为 N—H 伸缩振动吸收峰, 1534 cm^{-1} 处为 N—H 的弯曲振动吸收峰, 1709 cm^{-1} 处为 C=O 的特征吸收峰, 表明在产物中有一 NHCO—基团生成。在 $2260\sim 2280\text{ cm}^{-1}$ 处无吸收峰, 说明产物中无游离的—NCO 存在, 即反应物中的—NCO 完全反应, 初步证明合成了 3 种多支化长链烷基季铵型聚氨酯表面活性剂 SC2、SC3、SC4。

2.2 核磁共振氢谱

由于 SC2、SC3、SC4 的主体结构一样, 所以以 SC2 的核磁数据为例来验证结构, 其 ^1H NMR 谱图见图 3。

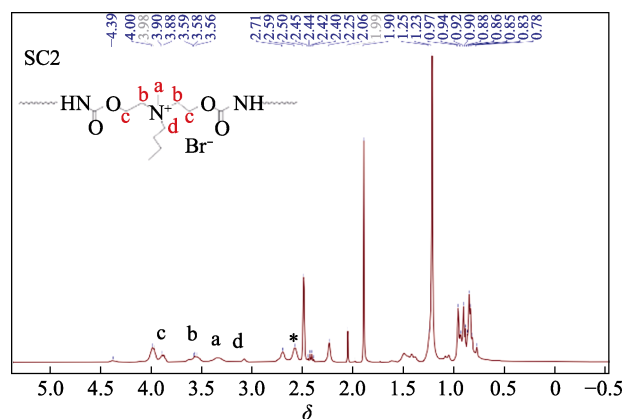


图 3 SC2 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 3 ^1H NMR spectrum of SC2

从图 3 可以看出, $\delta 0.8\sim 0.9$ 处为 IPDI 上—CH₃ 的 H 化学位移; $\delta 1.23$ 处为 IPDI 上—CH₂ 的 H 化学位移。此外, 反应前叔胺旁甲基和亚甲基的 H 化学位移在 2~3 之间, 但经过季铵化反应后与 N 相邻的甲基、亚甲基的化学位移均发生了变化, 如 $\delta 3.42$

处为与 N 相连的—CH₃ 上 H (a) 的化学位移, $\delta 3.58$ 处为与 N 相连的聚氨酯主链上—CH₂ 的 H (b) 的化学位移, $\delta 3.85\sim 4.00$ 处为与 O 相连—CH₂ 的 H (c) 的化学位移, $\delta 3.13$ 处为与 N 相连的溴代烷烃上—CH₂ 的 H (d) 化学位移。证实了本研究对多支化长链烷基季铵型聚氨酯表面活性剂的合成方法和工艺条件是可行的。

2.3 Krafft 点测试

2.3.1 双长链烷基的阳离子聚氨酯表面活性剂

在不同温度下, 产物 SC2 溶液的紫外-可见吸收光谱见图 4a; 图 4b 为 600 nm 下 SC2 溶液的吸光度曲线。

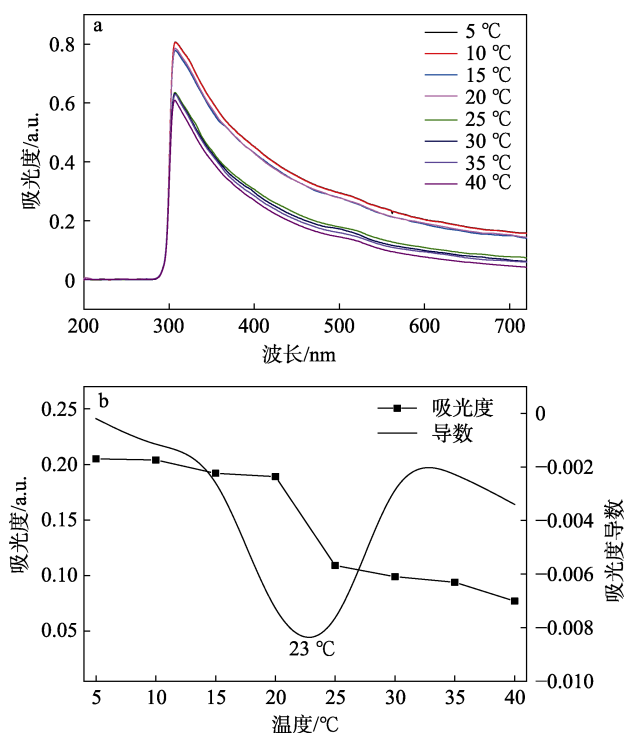


图 4 SC2 溶液在不同温度下的 UV-Vis 吸收光谱 (a) 和 Krafft 点 (b)

Fig. 4 UV-Vis absorption spectra (a) and Krafft points (b) of SC2 solution at different temperatures

由于图 4a 中的 SC2 呈现单峰, 因此可以认为产物中几乎都是 SC2-2 结构, 极少有单季铵结构 (SC2-1), 溴代正丁烷反应程度较高。从图 4b 可以看出, SC2 溶液的吸光度在 23 °C 处发生了突变, 说明 SC2 (溴代正丁烷链长很短) 的 Krafft 点是 23 °C。对于离子型表面活性剂, 其亲水结构发生变化时, 其 Krafft 点会发生明显变化^[17]。

2.3.2 4 支长链烷基的阳离子聚氨酯表面活性剂

不同温度下, 产物 SC4 溶液的紫外-可见吸收光谱见图 5a; 图 5b 为 600 nm 下 SC4 溶液的吸光度曲线。

由图 5 可知, SC4 溶液的吸光度在 22 和 41 °C 处发生了突变, 说明体系中存在两种不同结构的表面活性剂。22 °C 处的转变峰对应的是双支结构的产物 (SC2), 而 41 °C 的转变峰对应的是 4 支结构的产物 (SC4)。具体分析如下:

在制备 4 支结构的方案中, 溴代十六烷与十六醇封端产物 (SC2-0) 的物质的量比为 2 : 1, 由于空间位阻效应, 在反应过程中, SC2-0 应优先与溴代十六烷反应形成 SC3-1 结构, 待绝大部分 SC2-0 转化为 SC3-1 后, 由 SC3-1 向 SC4 的转化才开始大量进行。

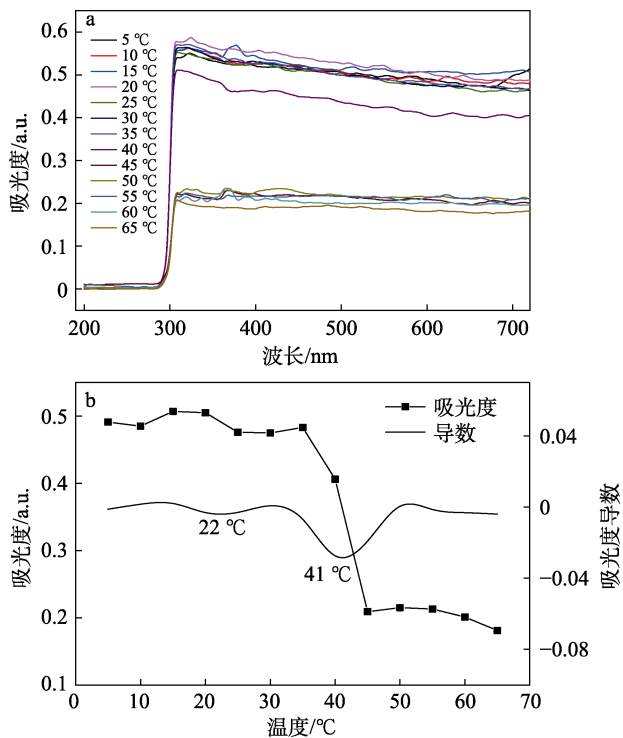


图 5 SC4 溶液在不同温度下的 UV-Vis 吸收光谱 (a) 和 Krafft 点 (b)
Fig. 5 UV-Vis absorption spectra (a) and Krafft points (b) of SC4 solution at different temperatures

需要强调的是, SC4 具有显著弱于 SC2 及 SC3 的亲水性 (即其极性较弱), 因此, 在反应过程中生成的 SC4 不能有效溶于极性较强的丁酮溶剂中, 导致反应可高效地由 SC3-1 持续转化为 SC4^[18]; 随着反应的进行, 当反应体系中存在较多的 SC4 时, 其可能基于缔合机理形成外亲水内亲油的“团簇”胶束 (如图 6a 所示), 并通过极性结构与体系中的 SC2-0 相结合 (如图 6b 所示), 而使 SC2-0 不能全部转化为 SC3-1。由于这种结合是基于分子间的极性引力, 因此这种结构应是可逆的。基于以上分析可知, 在反应结束时, 体系中应为少量 SC2-0 和大量 SC4, 且 SC3-1 含量极少。

2.3.3 3 支长链烷基的阳离子聚氨酯表面活性剂

不同温度下, SC3 溶液的紫外-可见吸收光谱见图 7a; 图 7b 为 600 nm 下 SC3 溶液的吸光度曲线。

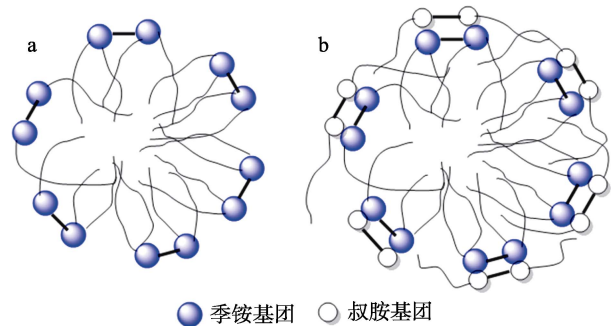


图 6 SC4 (a) 与 SC2-0 (b) 在丁酮中的聚集状态
Fig. 6 State of SC4 (a) and SC2-0 (b) in butanone

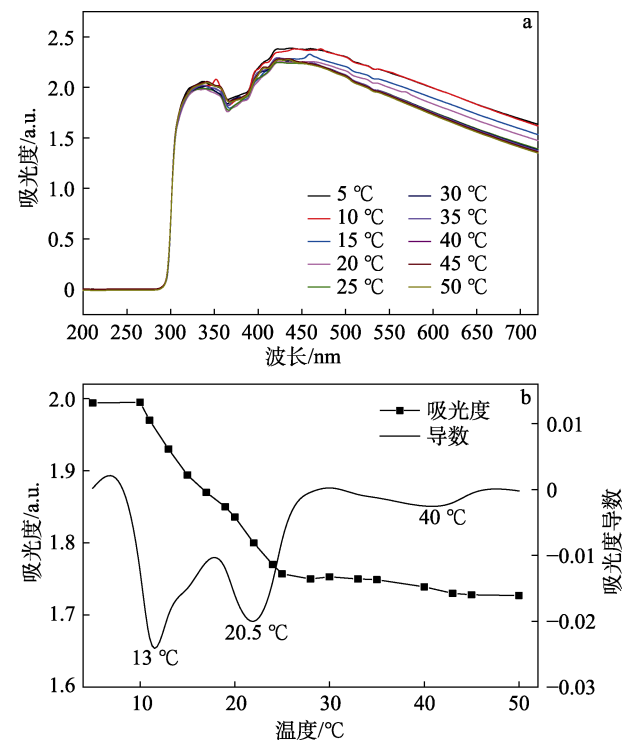


图 7 SC3 溶液在不同温度下的 UV-Vis 吸收光谱 (a) 和 Krafft 点 (b)
Fig. 7 UV-Vis absorption spectra (a) and Krafft points (b) of SC3 solution at different temperatures

根据前述 (图 4、5、6) 相关分析, 3 支结构产物的 Krafft 点理应在 23~41 °C 之间。然而, 混合产物中并未发现有 SC3 的存在。对这一实验结果解释如下: 在反应介质丁酮溶剂中, 溴代十六烷的溶解性优于溴代正丁烷^[19]。因此, 尽管溴代正丁烷具有更强的反应性, 但是相较于溴代正丁烷, SC2-0 与溴代十六烷之间的季铵化反应却由于溴代十六烷在丁酮中具有显著的溶解优势, 首先形成 SC3-1, 并进一步转化为 SC4-2。随着反应体系中溴代十六烷浓度的不断下降, 体系中溴代正丁烷与 SC2-0 的反应开始变得越来越频繁。在反应的中后期, 体系中

的溴代十六烷较少。因此, 基于 SC2-0 与溴代正丁烷的反应主要生成双链单季铵 (SC2-1) 与双链双季铵 (SC2-2) 两种结构, 并伴有少量 SC3-2 结构的产生。根据 2.3.2 节的分析, 体系中还伴有少量 SC2-0。可见, 在反应结束时, 体系中存在 SC4、SC2-1、SC2-2、极少量的 SC3-2 和 SC2-0。根据图 7 可知, 40 °C 对应的是 SC4 的 Krafft 点, 20.5 °C 对应的则是 SC2-1、SC2-2、少量 SC3-2 混合物的 Krafft 点。由于溴代正丁烷不能在丁酮中充分溶解, 加之其与 SC2-0 的反应相对滞后, 因此在混合产物中残余有少量的溴代正丁烷, 图 7 中 13 °C 对应的是溴代正丁烷的有效溶解温度。

2.4 表面活性分析

2.4.1 多支化阳离子表面活性剂的表面张力

温度为 45 °C 时, 3 种表面活性剂的 γ - ρ 曲线见图 8。通过分段线性拟合并由两条直线的交点求出表面活性剂的 CMC 和临界表面张力^[20]。

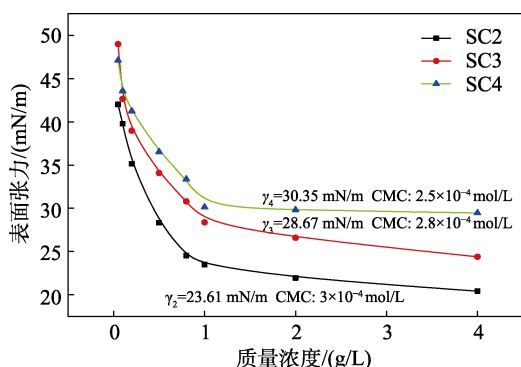


图 8 45 °C 下不同质量浓度表面活性剂的表面张力

Fig. 8 Surface tension of different mass concentrations of surfactants at 45 °C

相对分子质量越大、支数越多在水溶液表面完成铺展所需要的分子数就越少, 即 CMC 会越小^[21]。SC2、SC3、SC4 的理论相对分子质量分别为: 1663.96、1832.28、2000.6。3 种表面活性剂的 CMC 也呈递减趋势, 分别为 0.30、0.28 和 0.25 mmol/L。

然而, 具有更多烷基长链的 SC4 却没有表现出更低的表面张力。SC2 和 SC4 的 γ_{CMC} 分别为 23.61 和 30.35 mN/m, 很显然, SC4 的多长链结构一定基于某种原因导致其在界面上的分布出现了“缺陷”, 从而导致其表面张力不降反升。因此, 利用 Chem3D 软件, 根据能量最低原理生成的产物分子空间构型图, 对分子在水表面吸附状态进行分析 (见图 9)。

由图 9a 可知, 对于 SC2, 其两支长链烷基虽有一定夹角, 但基本分布在分子平面的同一侧 (180° 以内), 有利于其分子疏水长链规整地分布在界面上, 表现出优异的表面活性。由图 9b 可以看到, 具有较多长链烷基的 SC4, 由于空间位阻及分子内能

的影响, 其 4 支长链烷基在 360° 范围内几乎以对称的角度伸向 4 个方向。这种空间构型使表面活性剂分子难以以规整、有效的方式分布于界面^[22], 导致其表面张力和 CMC 均表现为较差的水平。由此可见, 当表面活性剂分子结构不够大时, 过多的长链烷基并不能改善其表面活性, 反而会导致水溶性下降和表面活性下降的问题。

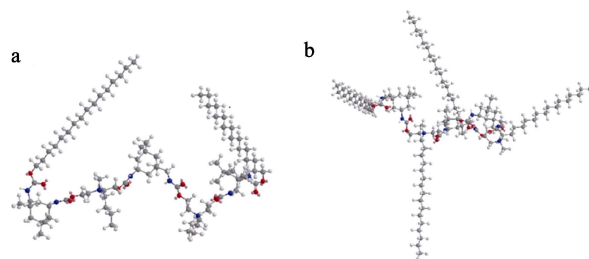


图 9 SC2 (a) 和 SC4 (b) 的空间构型示意图

Fig. 9 Schematic diagram of the spatial configuration of SC2 (a) and SC4 (b)

2.4.2 多支化阳离子表面活性剂表面活性

在相同条件下测定 SC2、SC3、SC4 表面活性剂的起泡性和稳泡性, 结果见表 1。从表 1 可以看出, SC2、SC3、SC4 表面活性剂的起始泡沫高度分别为 25.0、26.0、25.8 cm; 5 min 后的泡沫高度分别为 22.0、25.0、25.2 cm; 表面活性剂 SC2、SC3、SC4 的稳泡性分别为 88.0%、96.2% 和 97.7%。此外, SC2、SC3、SC4 稳泡性均优于传统表面活性剂十四烷基三甲基溴化铵 (C₁₄TAB) (87.26%)^[23]。

表 1 质量分数 1% 的 SC2、SC3、SC4 乳液的发泡性能
Table 1 Foaming properties of SC2, SC3 and SC4 emulsions with a mass fraction of 1%

样品	起始泡沫高度/cm	5 min 后泡沫高度/cm	稳泡性/%
SC2	25.0	22.0	88.0
SC3	26.0	25.0	96.2
SC4	25.8	25.2	97.7

在相同条件下测定 SC2、SC3、SC4 表面活性剂对煤油的乳化能力。表 2 中记录了样品从不同的乳液中分离出 10 mL 水所需的时间。

表 2 从 SC2、SC3、SC4 乳液中分出 10 mL 水所需时间
Table 2 Time required to separate 10 mL water from SC2, SC3 and SC4 emulsions

油相	SC2 中分离时间/s	SC3 中分离时间/s	SC4 中分离时间/s	C ₁₄ TAB 中分离时间/s
煤油	565	1692	1940	1253

气泡及乳状液稳定性的主要影响因素是气液界面表面活性剂吸附层是否稳定、坚固。多支化阳离

子表面活性剂乳化气体时,会在气泡上发生双层吸附(图 10a),其亲水头基以“多点锚定”的形式固定在气泡的内外层;同时表面活性剂在空气中的疏水长链相互缔合,使得表面活性剂吸附膜机械强度提高。多支化阳离子表面活性剂乳化油相时,其在油水界面发生单层吸附(图 10b),同样会在界面膜发生“多点锚定”和疏水长链的缔合现象,进而提高乳液的乳化性能。

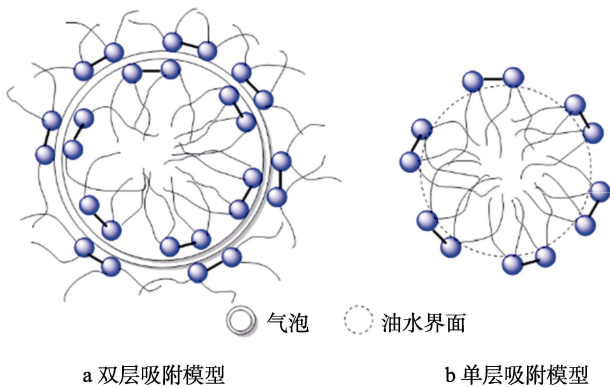


图 10 多支化阳离子表面活性剂乳化时的吸附模型图
Fig. 10 Adsorption model diagrams of multi-branched cationic surfactants during emulsification

根据 2.4.1 节的分析,虽然具有更多长链烷基的 SC4 表现出相对较差的表面活性,但 SC4 对气体和油的稳定作用却是最强的。可以认为两相界面的稳定性虽取决于两相间的表面张力,但表面活性剂界面吸附层的机械稳定性却具有更为重要的意义。

2.5 耐盐性分析

在 45 °C 下配制质量浓度为 0.1 和 4 g/L 的表面活性剂乳液,在 0.1 g/L 乳液中分别加入不同质量浓度的 NaCl、CaCl₂、MgSO₄,测试其乳液稳定性;在 4 g/L 乳液中加入不同质量浓度 Ca²⁺,测试其表面张力,结果见表 3 和图 11。

表 3 SC2、SC3、SC4 的耐盐性能
Table 3 Salt tolerance of SC2, SC3 and SC4

无机盐	无机盐质量浓度/(g/L)				
	30	40	50	80	
SC2	NaCl	微浊	微浊	少量沉淀	少量沉淀
	CaCl ₂	微浊	微浊	混浊	少量沉淀
	MgSO ₄	清晰	清晰	清晰	清晰
SC3	NaCl	微浊	微浊	混浊	少量沉淀
	CaCl ₂	清晰	清晰	混浊	少量沉淀
	MgSO ₄	清晰	清晰	清晰	少量沉淀
SC4	NaCl	清晰	清晰	清晰	混浊
	CaCl ₂	清晰	清晰	清晰	混浊
	MgSO ₄	清晰	清晰	清晰	清晰

从图 11 可知,随着 Ca²⁺质量浓度的增加,SC4 的表面张力仅略微增加;SC3 的表面张力有所增加;SC2 的表面张力显著增大。从表 3 可知,随着 MgSO₄ 质量浓度的增加,乳液大多澄清透明;而在加入较高浓度的 NaCl、CaCl₂ 时,乳液会有沉淀产生。综上可知,SC4 的耐盐性最好,SC3 次之,SC2 较差;MgSO₄ 对乳液稳定性的影响最小,CaCl₂ 次之,NaCl 的影响较大。

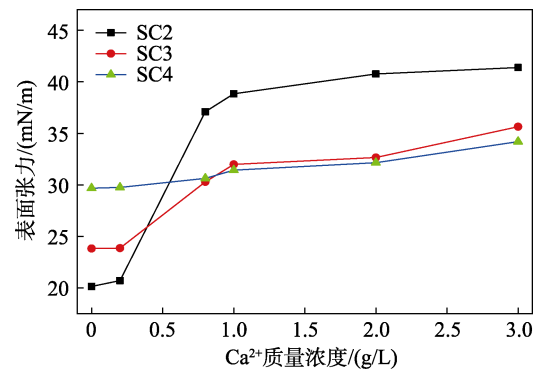


图 11 不同 Ca²⁺质量浓度下的表面张力
Fig. 11 Surface tension under different Ca²⁺ mass concentrations

SC4 的耐盐性最好可能是由于 SC4 在水中会发生疏水缔合以团簇形式存在,导致部分阳离子基团被屏蔽,无机盐不能有效改变 SC4 原始状态的水化膜和扩散双电层,所以表现出耐盐性好、表面张力变化最小。SC2 在水中以较为规整的形式排布,其自身阳离子基团充分暴露在水中,很容易被无机盐破坏,所以表现出耐盐性较差。结合前面的分析可知,SC3 是 SC2 与 SC4 的混合物,则耐盐性表现为 SC4>SC3>SC2。

另一方面,由于 Cl⁻的半径小于 SO₄²⁻,Cl⁻更容易在阳离子表面活性剂表面双电层聚集,从而压缩界面双电层,破坏表面活性剂周围的水化层,导致表面活性剂溶解度下降。所以表现出 NaCl 和 CaCl₂ 对乳液稳定性的影响较大,MgSO₄ 对乳液稳定性的影响较小。

3 结论

具有双长链烷基的阳离子聚氨酯表面活性剂(SC2) Krafft 点为 23 °C、表面张力为 23.61 mN/m,其乳化时间、稳泡性分别达 565 s、88.0%;具有 4 支长链烷基的阳离子聚氨酯表面活性剂(SC4) Krafft 点为 41 °C、表面张力为 30.35 mN/m,其乳化时间、稳泡性能较好,分别为 1940 s、97.7%。

产物 SC4 在丁酮溶剂中的分子间缔合及其与聚氨酯低聚物 SC2-0 之间的极性引力作用,使得两者之间可能因出现团簇结构而导致 SC2-0 不能全部转

化为 SC3-1, 但 SC3-1 向 SC4 转化的效率却较高。在丁酮溶剂中, 溴代十六烷与 SC2-0 的季铵化反应明显优于溴代正丁烷与 SC2-0 的反应, 导致不能有效获得产物 SC3, 而只能获得 SC2 (SC2-1/SC2-2) 为主并混有少量 SC4 的混合产物。

此外, 具有较多长链烷基的表面活性剂因其长链烷基之间的位阻而使其不能在液气界面上规整排布, 导致其表面活性降低, 但其“多点锚定”能力却对乳化、分散及耐盐性有积极作用。需要注意的是, 对于具有较多长链烷基的表面活性剂, 其疏水链在油相及水相中的舒展状态会显著不同, 可能导致其在不同的乳化体系中表现出极大差异化性能, 应引起相关科技人员的重视。

参考文献:

- [1] CHENG W J (程文静), YU L (余林), CHENG G (程高), *et al.* Synthesis characterization and application of bola silicone quaternary ammonium salt[J]. CIESC Journal (化工学报), 2021, 72(5): 2837-2848.
- [2] WANG L Y (王丽艳), DUAN S Y (段松言), WANG A Q (王爱琦), *et al.* Research on synthesis of double quaternary ammonium salt Gemini surfactants containing functional groups[J]. Speciality Petrochemicals (精细石油化工), 2020, 37(5): 59-66.
- [3] GUO N N (郭乃妮), WANG X R (王小荣), GU Y Z (古元梓), *et al.* Research on synthesis and application of quaternary ammonium salt amphoteric Gemini surfactants[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2021, 50(6): 608-615.
- [4] DENG R (邓茹), KONG D H (孔德焕), LI B Y (李蓓遥), *et al.* Microwave synthesis technique and properties of $C_m-C_n-C_m$ type quaternary ammonium Gemini surfactant[J]. Guangdong Chemical Industry (广东化工), 2020, 47(12): 17-19.
- [5] ZHAO X C (赵学萃). Surface chemical properties of Gemini esterquaternary ammonium surfactant compound system Gemini[J]. Chemical Enterprise Management (化工管理), 2020, (18): 125-126.
- [6] GONG X D (巩雪笛). Synthesis and surface aggregation performance research of amide-based amphoteric surfactants[D]. Jinan: Shandong University (山东大学), 2020.
- [7] LU X B (卢先博), WANG X C (王学川), YUAN S Y (袁绍彦), *et al.* Advances in polymeric surfactant research[J]. China Cleaning Industry (中国洗涤用品工业), 2016, (8): 87-91.
- [8] YANG M X (杨明星), SACHIN C H, QUAN H (权衡), *et al.* Preparation and application of anionic and cationic waterborne polyurethanes and graphene-cellulose nanocrystal as an antistatic agent for cashmere[J]. Graphene, 2019, 8: 19-31.
- [9] WANG J (王佳). Structure design, preparation and performance evaluation of polyurethane thickener[D]. Wuhan: Wuhan Textile University (武汉纺织大学), 2021.
- [10] CAO Y P (曹玉朋), YANG W G (杨伟光), JIANG Y J (姜亚洁), *et al.* Synthesis and properties of a zwitterionic Gemini surfactant[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(2): 335-340.
- [11] LIU D T (刘丹彤). Design, synthesis and application of Gemini ester quaternary ammonium surfactants[D]. Guangzhou: Guangzhou University (广州大学), 2020.
- [12] LIU S (刘帅). Preparation and properties of solvent-free polyurethane with epoxy terminated[D]. Xi'an: Shaanxi University of Science and Technology (陕西科技大学), 2020.
- [13] NIU D (牛迪), LI J (李杰), SUN T (孙彤), *et al.* Synthesis and performance evaluation of quaternary ammonium salt trimeric surfactants containing hydroxyl groups[J]. Science & Technology in Chemical Industry (化工科技), 2020, 28(1): 1-7.
- [14] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Surface active agents- Determination of stability in hard water: GB/T 7381—2010[S]. Beijing: China National Standardization Administration Press (中国标准出版社), 2011: 1-8.
- [15] WANG Y K (王亚魁), JIANG Y J (姜亚洁), GENG T (耿涛), *et al.* Title synthesis and application properties of a Gemini cationic surfactant with diamide groups[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2019, 36(1): 44-50.
- [16] LUO J X (罗建新), ZHANG C Y (张春燕), LIU M K (刘沐魁), *et al.* Synthesis and adsorption of polyurethane anionic surfactant for lead ion[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2016, 44(12): 235-237.
- [17] GE H T (葛华亭). The influence of K_{12} solubility on the appearance of toothpaste at low temperature[J]. Oral Care Industry (口腔护理用品工业), 2019, 29(5): 22-25.
- [18] WANG Y X (王英雄), DENG M L (邓曼丽), TANG Y Q (唐永强), *et al.* Aggregation of biodegradable cationic Gemini surfactants with amide or ester groups[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2020, 36(10): 99-111.
- [19] CHENG N L (程能林). Solvents handbook[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2015.
- [20] WANG L Y (王丽艳), HE X Y (何显优), BAI L M (白丽明), *et al.* Synthesis and properties of surfactants containing amide bond[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(6): 941-948.
- [21] OUYANG X N (欧阳向南), TANG S F (唐善法), LIU S (刘霜), *et al.* Advance in regularity research on critical micelle concentration of Gemini surfactants[J]. Fault-Block Oil and Gas Field (断块油气田), 2012, 19(5): 654-657.
- [22] LIU X M (刘晓敏). Molecular dynamics simulation for ionic liquids[D]. Beijing: Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences (中国科学院过程工程研究所), 2008.
- [23] HUA C L (花昌林), ZHANG R (张锐), ZUO X C (左星成), *et al.* Synthesis and application of PEG-Gemini non-ionic surfactants[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2020, 37(12): 2504-2509.