

表面活性剂

# 含有机反离子的双子季铵盐的合成与性能

丁 慧, 姜亚洁, 王亚魁, 鞠洪斌, 耿 涛\*

(中国日用化学工业研究院, 山西 太原 030001)

**摘要:** 以十二烷基二甲基叔胺、环氧氯丙烷和对甲苯磺酸为原料, 合成了一种反离子含有机酸根的异丙醇基双子季铵盐 GC-S。通过正交实验优化了合成工艺。利用 FTIR、<sup>1</sup>HNMR 和 ESI-MS 对产物结构进行鉴定。在最佳反应时间为 10 h、反应温度 100 °C、*n*(十二烷基二甲基叔胺) : *n*(对甲苯磺酸)=2 : 1.00 的条件下, 合成的 GC-S 具有较高的表面活性, 临界胶束浓度 (CMC) 为  $2.09 \times 10^{-4}$  mol/L, 平衡表面张力 ( $\gamma_{\text{CMC}}$ ) 为 24.06 mN/m。与以氯为反离子的传统双子季铵盐 GC-Cl 和单链季铵盐 1231 相比, GC-S 展现出更优的润湿性、起泡性和稳泡性、乳化性。棉布片在 GC-S 水溶液中的下沉时间最短, 为 175.2 s。GC-S 起始泡沫体积为 390 mL, 5 min 时消泡体积为 20 mL; GC-S 分出定量水层的时间为 317 s。此外, GC-S 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌均表现出优异的抑菌活性。

**关键词:** 双子季铵盐; 异丙醇基; 有机反离子; 抑菌性能; 表面活性剂

中图分类号: TQ423.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 01-0114-07

## Preparation and properties of gemini quaternary ammonium salts with organic counterions

DING Hui, JIANG Yajie, WANG Yakui, JU Hongbin, GENG Tao\*

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, Shanxi, China)

**Abstract:** An isopropanol-based gemini quaternary salt (GC-S) with organic counterion was synthesized from *N,N*-dimethyldodecylamine, epichlorohydrin and *p*-toluenesulfonic acid. The synthesis process was optimized by orthogonal experiment. The product was characterized by FTIR, <sup>1</sup>HNMR and ESI-MS. The results showed that under the optimum conditions of reaction time of 10 h, reaction temperature of 100 °C and *n*(*N,N*-dimethyldodecylamine) : *n*(*p*-toluenesulfonic acid)=2 : 1.00, the synthesized GC-S had a high surface activity with a critical micelle concentration (CMC) of  $2.09 \times 10^{-4}$  mol/L and equilibrium surface tension ( $\gamma_{\text{CMC}}$ ) of 24.06 mN/m. Compared with conventional gemini quaternary ammonium salt with chloride as counterions (GC-Cl) and single-chain quaternary ammonium salt (1231), GC-S had better wettability, foaming and foam stabilization performances, and emulsification performance. The sinking time of cotton piece in GC-S aqueous solution was the shortest (175.2 s). The initial foam volume of GC-S was 390 mL, and the defoaming volume was 20 mL at 5 min. The time of GC-S separating quantitative water layer was 317 s. In addition, GC-S showed excellent antibacterial activity against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*.

**Key words:** gemini quaternary ammonium salts; isopropanol group; organic counterions; antibacterial activity; surfactants

异丙醇基双子季铵盐是以羟丙基为连接基将两个传统单链季铵盐分子连接起来的一类特殊的表面活性剂<sup>[1]</sup>。此类双子季铵盐分子中羟基的存在可极大改善其表/界面活性和水溶性, 比传统单链季铵盐

收稿日期: 2021-07-21; 定用日期: 2021-10-15; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210743

基金项目: 金山区产学研科技成果转化项目(2020-CXY-16); 中轻集团科技创新基金(2020); 中国日用化学工业研究院研究基金(RIDCI 2019)

作者简介: 丁 慧(1997—), 女, 硕士生, E-mail: 1427512720@qq.com。联系人: 耿 涛(1973—), 男, 教授级高工, E-mail: ridcigt@163.com。

表现出更优异的表/界面活性、更好的抑菌杀菌性和独特的聚集行为等<sup>[2-3]</sup>。所以在采油驱油、杀菌消毒、金属缓蚀以及无机材料合成领域应用广泛<sup>[4]</sup>。传统羟丙基双子阳离子表面活性剂的制备技术通常以烷基叔胺、盐酸和环氧氯丙烷为初始原料<sup>[5]</sup>。在制备过程中由于盐酸对设备存在腐蚀性,且含 Cl<sup>-</sup>的季铵盐对不锈钢材料也存在一定的腐蚀性。因此,探索利用有机酸作为原料进行双子季铵盐的合成很有必要。

研究人员已逐步着手探究反离子对季铵盐性质的影响。JU 等<sup>[6]</sup>发现,不同烷基链长反离子的季铵盐界面上的吸附扩散系数随着反离子碳链长度的增加而增加。ZHANG 等<sup>[7-8]</sup>发现,6 种含有不同疏水性反离子的季铵盐有明显不同的聚集和吸附行为。将此系列季铵盐进行抑菌测试后发现,抑菌效果受反离子疏水性的影响很小,这为无耐药性抑菌剂的开发找到了创新之路。以有机酸取代盐酸制备双子季铵盐不仅可以改善产品的性能,还可以减少对设备的腐蚀且可拓展相关产品的种类。从微观角度上来说,有机反离子取代可进一步增强产品的一些应用性能,对此类反离子型双子季铵盐值得进一步深入研究。

本文拟以十二烷基二甲基叔胺、环氧氯丙烷和对甲基苯磺酸为原料,合成一种反离子为有机酸根的异丙醇基双子季铵盐 GC-S。采用正交实验考察合成条件,通过 FTIR 和 <sup>1</sup>HNMR 表征其结构。然后,进一步研究其表面活性与润湿、泡沫、乳化和抑菌性能,旨在为双子季铵盐的开发提供一定的理论数据。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

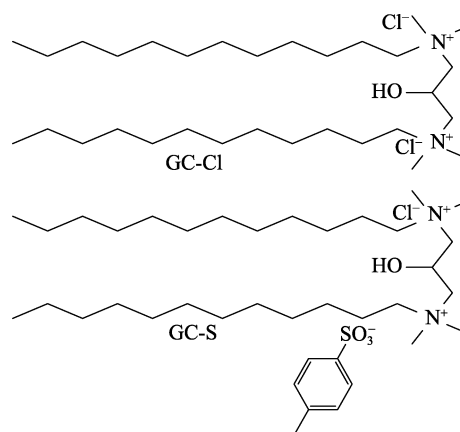
十二烷基二甲基叔胺,化学纯,山东富斯特油脂科技有限公司;环氧氯丙烷、对甲苯磺酸、盐酸(质量分数 36%~38%)、NaOH、1,2-二氯乙烷,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;正丙醇、乙酸乙酯、无水乙醇,AR,国药集团化学试剂有限公司。

Sigma 700 型表面张力仪,瑞典 Biolin 公司;DSA25 型接触角测量仪,德国 Kruss 公司;罗氏泡沫仪,中国日用化学工业研究院;Vertex-70 型傅里叶变换红外光谱仪、Avance III HD 400 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;ZQ2000 电喷雾质谱仪,美国 Waters 公司。

### 1.2 合成

含有机反离子双子季铵盐 GC-S 的合成:在 N<sub>2</sub>

条件下,向封闭反应器中加入 22.2 g (0.10 mol) 十二烷基二甲基叔胺,4.6 g (0.05 mol) 环氧氯丙烷和 9.7 g (0.05 mol) 对甲基苯磺酸,然后加入正丙醇作为溶剂,其在体系中的体积分数为 50%。100 °C 反应约 10 h,减压蒸馏除去溶剂,经乙酸乙酯重结晶 3 次,可加入少量乙醇助溶。抽滤后得到白色固体,即为双子季铵盐 GC-S。此外,根据文献[9]合成了结构类似的以 Cl<sup>-</sup>作为反离子的双子季铵盐 GC-Cl。两种表面活性剂的结构式如下。



### 1.3 表征与测试

FTIR 和 <sup>1</sup>HNMR 测试:利用傅里叶变换红外光谱仪和核磁共振波谱仪来确定样品的化学结构。前者采用 KBr 压片法;后者以氘代氯仿为溶剂,内标为四甲基硅烷(TMS)。

电喷雾质谱:采用电喷雾离子源,单四极杆质量分析器。主要运行参数:干燥气流速 40 L/h,干燥气温度 300 °C,雾化室压力 241.2 kPa,毛细管电压 2.90 kV,源内碰撞诱导解离电压(CID) 30 V。

表面张力(ST)测试:按照文献[10]的方法,将表面活性剂配制成不同浓度的水溶液,采用环单点法,在表面张力仪上获得数据。在(50.0±0.5) °C 恒温下连续测量 3 次平衡表面张力。每次测量前,用乙醇和蒸馏水清洗铂金板,用酒精灯灼烧。每个浓度的测量都有一定的时间间隔。该条件下去离子水的表面张力为 70.0 mN/m。

润湿性能测试:(1)按照文献[11]的方法,将表面活性剂配制成不同浓度的水溶液,在接触角测量仪上获得数据。在室温下,连续测量 3 次表面活性剂水溶液在石蜡膜上的接触角,每次测量前均更换石蜡膜;(2)参照 GB/T 11983—2008,将表面活性剂配制成质量浓度为 0.1 g/L 水溶液,室温下,测量原棉布片在该溶液中的自动下沉时间。

泡沫性能测试:参照 GB/T 7462—1994,将表面活性剂配成质量浓度为 2 g/L 水溶液,在罗氏泡

沫仪上获得数据<sup>[12]</sup>。(50.0±0.5) °C 恒温下, 测量该水溶液在 0、0.5、1、3、5 和 10 min 的泡沫体积。

乳化性能测试: 按照文献[13]的方法, 配成质量浓度为 0.1 g/L 的表面活性剂水溶液, 采用量筒法获得数据。室温下, 在 100 mL 具塞量筒中分别加入 20 mL 表面活性剂水溶液和 20 mL 液体石蜡。盖好塞子, 上下均匀振荡 10 下, 记录分出 10 mL 水相的时间, 每个样品重复 3 次, 取平均值。

抑菌性能测试: 参照 QB/T 2738—2012 的方法, 测试表面活性剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌性能<sup>[14]</sup>。表面活性剂质量分数为 0.01%, 对两种菌的作用时间均为 2 min。

为了结果的准确性, 必要时所有实验均重复 3 次以上。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工艺优化

#### 2.1.1 反应条件选择

在进行正交实验之前, 选择合适的条件范围是必不可少的过程。保持反应温度和物质的量比相同, 考察反应时间对产物收率的影响。同理, 分别考察反应温度和反应物物质的量比对产物收率的影响。结果均列于图 1。

由图 1a 可知, 在固定反应温度为 100 °C,  $n$ (十二烷基二甲基叔胺): $n$ (对甲苯磺酸)=2:1.00, 十二烷基二甲基叔胺和对甲苯磺酸质量分别为 22.2 和 9.7 g 的条件下, 随着反应时间的延长, 产物收率在前期呈现出增加的趋势, 10 h 后提高不再明显。另外, 在实验过程中发现, 仅改变十二烷基二甲基叔胺与对甲苯磺酸的物质的量比可使产品收率达到较高水平, 因此不再考虑其他物料的变化。有机酸投入量太多可能会导致大量单链季铵盐的生成, 不利于提高收率, 而投入量太少会导致产物颜色过深。因此, 在  $n$ (十二烷基二甲基叔胺): $n$ (对甲苯磺酸)=2:0.90~2:1.25 内考察反应物物质的量比对产物收率的影响。由图 1b 可知, 固定反应温度为 100 °C, 反应时间为 10 h, 产物收率在物质的量比为 2:1.05 时达到最大。由图 1c 可知, 固定  $n$ (十二烷基二甲基叔胺): $n$ (对甲苯磺酸)=2:1.00, 反应时间为 10 h, 产物收率在 100 °C 时达到最大, 继续提高温度, 收率略有降低。

综上所述, 同时结合绿色经济的原则, 选取反应时间 ( $C$ ) (8、10、12 h)、反应温度 ( $A$ ) (80、90、100 °C) 和  $n$ (十二烷基二甲基叔胺): $n$ (对甲苯磺酸) ( $B$ ) =2:1.00、2:1.05、2:1.10 为实验因素, 以产物收率为参考标准做三因素三水平的正交实

验。正交实验因素水平如表 1 所示。

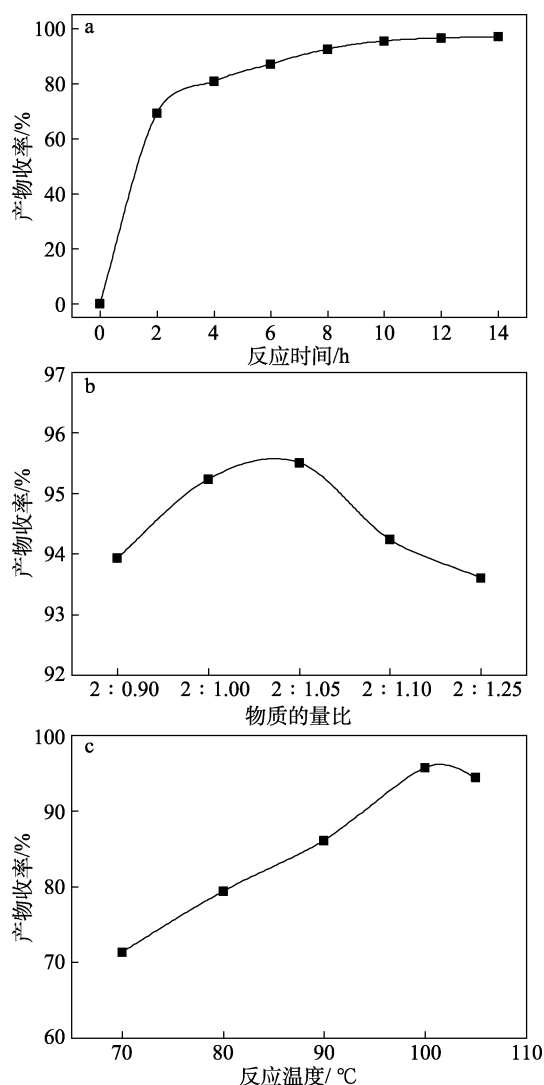


图 1 反应时间 (a)、 $n$ (十二烷基二甲基叔胺): $n$ (对甲苯磺酸) (b) 和反应温度 (c) 对产物收率的影响

Fig. 1 Effects of reaction time (a), molar ratio of dodecyl dimethyl tertiary amine to *p*-toluenesulfonic acid (b) and reaction temperature (c) on yield of product

表 1 正交实验因素水平表  
Table 1 Orthogonal experiment factor level table

水平	A/°C	B	C/h
1	80	2:1.00	8
2	90	2:1.05	10
3	100	2:1.10	12

#### 2.1.2 正交实验

正交实验所得的参数均列于表 2。极差  $R^2$  反映了所对应的因素变化时, 产物收率的变化幅度<sup>[15]</sup>。 $R^2$  越大说明该因素对实验结果影响越大。3 个实验条件所对应的极差大小为  $A > B > C$ , 由此可知这三者的重要性次序为温度  $>$   $n$ (十二烷基二甲基叔胺): $n$ (对甲苯磺酸)  $>$  反应时间。为了得到较高的产物收

率, 温度应选择 100 °C,  $n$ (十二烷基二甲基叔胺):  
 $n$ (对甲苯磺酸)=2:1.00。而反应时间对产物收率影响较小, 考虑到成本消耗, 最优反应时间应为 10 h。为检验此最优工艺条件的可靠性, 进行了 3 次重复性实验, 所得产物的平均收率为 95.34%。

表 2 正交实验相关参数  
Table 2 Related parameters to orthogonal experiment

	A/°C	B	C/h	误差	产物收率/%
1	80	2:1.00	8	1	79.36
2	80	2:1.05	10	2	70.20
3	80	2:1.10	12	3	74.66
4	90	2:1.00	10	3	90.02
5	90	2:1.05	12	1	94.10
6	90	2:1.10	8	2	72.26
7	100	2:1.00	12	2	95.50
8	100	2:1.05	8	3	95.54
9	100	2:1.10	10	1	80.86
$K_1$	224.22	264.88	247.16	254.32	
$K_2$	256.38	259.84	241.08	237.96	
$K_3$	271.90	227.78	264.26	260.22	
$k_1$	74.74	88.29	82.39	84.77	
$k_2$	85.46	86.61	80.36	79.32	
$k_3$	90.63	75.93	88.09	86.74	
$K_1+K_2+K_3$	752.50	752.50	752.50	752.50	
极差 $R^2$	15.89	12.37	7.73	7.42	
因素主→次	$A > B > C$				
最优方案	$A$ 为 100 °C、 $B$ 为 2:1.00、 $C$ 为 10 h				
重复实验	产物平均收率为 95.34%				

## 2.2 结构表征

GC-Cl 和 GC-S 的 FTIR 谱图见图 2。

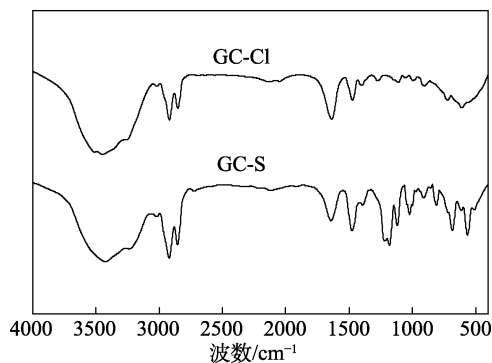


图 2 GC-Cl 和 GC-S 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of GC-Cl and GC-S

GC-Cl 中, 3448  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 O—H 键的伸缩振动, 2923、2858 和 1467  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动, 1110  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C—O

键的伸缩振动, 而 721  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为亚甲基上 C—H 键的弯曲振动。GC-S 中, 3435  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 O—H 键的伸缩振动, 2925、2852、1475  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C—H 键的伸缩振动, 1118  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 C—O 键的伸缩振动, 721  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于亚甲基上 C—H 键的弯曲振动, 1182  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 S=O 键的伸缩振动, 1022  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰为 S—O 键的伸缩振动, 800~600  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于苯环的骨架振动。

可以注意到, GC-S 中的 C—H 键的峰位置与 GC-Cl 相比大致相同。O—H 和 C—O 键特征峰的存在证明这两种结构均含有羟基。而仅在 GC-S 中发现了苯环、S=O 和 S—O 键特征吸收峰的存在, 这证明了含有对甲苯磺酸根反离子的双子季铵盐的合成。

GC-Cl 和 GC-S 的  $^1\text{H}$ NMR 谱图如图 3 所示, 各峰的归属如下<sup>[16]</sup>:

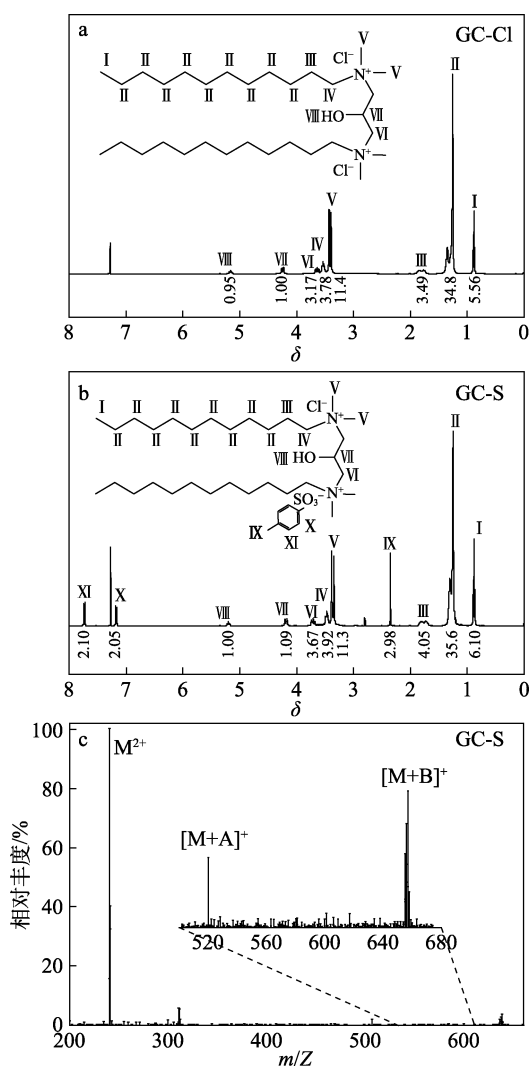


图 3 GC-Cl (a) 和 GC-S (b) 的  $^1\text{H}$ NMR 谱图; GC-S 的电喷雾质谱图 (c)

Fig. 3  $^1\text{H}$ NMR spectra of GC-Cl (a) and GC-S (b); Electrospray mass spectrum of GC-S (c)

GC-Cl: <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 0.88 (t, 6H, I -H), 1.26 (m, 36H, II -H), 1.81 (m, 4H, III -H), 3.53 (t, 4H, IV -H), 3.41 (d, 12H, V -H), 3.63 (m, 4H, VI -H), 4.24 (m, 1H, VII -H), 5.16 (d, 1H, VIII -H)。

GC-S: <sup>1</sup>HNMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 0.89 (t, 6H, I -H), 1.25 (m, 36H, II -H), 1.76 (m, 4H, III -H), 3.47 (t, 4H, IV -H), 3.36 (d, 12H, V -H), 3.71 (m, 4H, VI -H), 4.19 (m, 1H, VII -H), 5.20 (d, 1H, VIII -H), 2.35 (s, 3H, IX -H), 7.17 (d, 2H, X -H), 7.73 (d, 2H, XI -H)。

另外, 如图 3b 所示, GC-S 的 I -H、II -H、V -H、IX -H、X -H、XI -H 的氢原子个数之比为 6 : 36 : 12 : 3 : 2 : 2。<sup>1</sup>HNMR 谱图中相对应峰的峰面积比约为 6.1 : 35.6 : 11.3 : 2.9 : 2.1 : 2.1, 这与 GC-S 的 H 原子个数之比基本一致, 符合对甲苯磺酸根在 GC-S 中的比例, 证明产物 GC-S 上只引入一个对甲苯磺酸根。以 M<sup>2+</sup>表示双子季铵盐的阳离子部分, 以 A<sup>-</sup>表示氯反离子, 以 B<sup>-</sup>表示对甲苯磺酸根反离子。由 GC-S 的电喷雾质谱图 (图 3c) 可得其对应的质荷比, m/Z: [M<sup>2+</sup>] 242; [M+A]<sup>+</sup> 520; [M+B]<sup>+</sup> 655, 与理论值基本一致。该结果同样证明 GC-S 含有一个对甲苯磺酸根。

综上所述, 成功合成了含一个有机反离子的 GC-S。

### 2.3 表面张力

图 4 为 GC-Cl 和 GC-S 在不同浓度下的表面张力 (γ) 曲线。由图 4 可知, GC-Cl 和 GC-S 表现出类似的趋势, 低浓度时, 表面张力随着浓度的增加而持续下降, 并呈现一定的线性关系。在达到一定浓度后, 表面张力不再随溶液的浓度而变化。这时, 表面张力曲线上出现了一个明显的拐点。该点对应的溶液浓度即为临界胶束浓度 (CMC), 而相对应的表面张力即为平衡表面张力 (γ<sub>CMC</sub>)<sup>[17]</sup>。

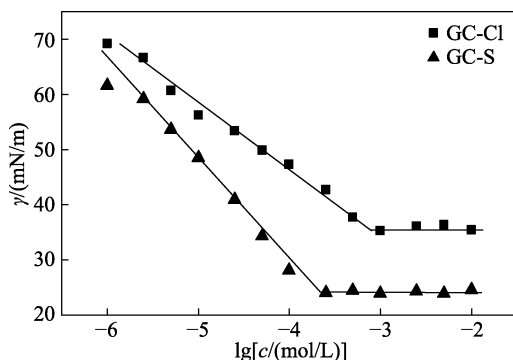


图 4 GC-Cl 和 GC-S 的表面张力曲线  
Fig. 4 Surface tension curves of GC-Cl and GC-S

根据式 (1) ~ (3)<sup>[17]</sup>求得表面活性效率 pC<sub>20</sub>、表面活性剂分子在气/液界面上的饱和吸附能力 Γ<sub>max</sub> (μmol/m<sup>2</sup>) 和每个分子的横截面积 A<sub>min</sub> (nm<sup>2</sup>)。

$$pC_{20} = -\lg C_{20} \quad (1)$$

$$\Gamma_{\max} = -\frac{1}{2.303nRT} \times \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \lg C} \right)_T \quad (2)$$

$$A_{\min} = \frac{1}{\Gamma_{\max} N_A} \quad (3)$$

式中: C<sub>20</sub> 为将溶液的表面张力降低 20 mN/m 所需的表面活性剂浓度, mol/L; 对于阳离子双子表面活性剂, n 通常为 2<sup>[18]</sup>; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); T 为绝对温度, K; (∂γ/∂lgC)<sub>T</sub> 为表面张力曲线中 CMC 以下部分的斜率; N<sub>A</sub> 为阿伏伽德罗常量, 6.02×10<sup>23</sup>/mol, 所得参数均列于表 3。

表 3 GC-Cl 和 GC-S 的表面活性参数

Table 3	Surface activity parameters of GC-Cl and GC-S				
	CMC/ (mol/L)	γ <sub>CMC</sub> / (mN/m)	Γ <sub>max</sub> / (μmol/m <sup>2</sup> )	A <sub>min</sub> / nm <sup>2</sup>	pC <sub>20</sub>
GC-Cl	8.91×10 <sup>-4</sup>	35.60	0.62	2.69	1.69
GC-S	2.09×10 <sup>-4</sup>	24.06	0.94	1.77	3.45

由表 3 可知, GC-S 的临界胶束浓度和平衡表面张力 γ<sub>CMC</sub> 分别为 24.06 mN/m 和 2.09×10<sup>-4</sup> mol/L, 均小于 GC-Cl, 且表面活性效率 pC<sub>20</sub> 为 3.45, 大于 GC-Cl。因此, 其降低表面张力的能力较高。另外, GC-S 饱和吸附量较大, 但分子横截面积较小。这显然是由反离子的不同引起。离子型表面活性剂分子由于其疏水作用被吸附在表面上, 形成一个定向排列的带电吸附层, 此时表面上产生了一个电场。在这种作用下, 部分反离子会被吸引到吸附层中<sup>[19]</sup>。然而, 反离子的半径越大, 电荷密度就越小, 这使得水合作用变弱, 反离子更容易进入吸附层。反离子的增多就削弱了阳离子头基在吸附层中的排斥作用, 导致吸附分子的排列更加紧密, 饱和吸附容量增加。离子头基的水化半径减小使表面活性剂分子的横截面积减小, 也增加了饱和吸附能力<sup>[20]</sup>。综上所述, 水化半径越小的反离子被更多地吸附在吸附层中, 其排列更加紧密, 从而使吸附容量更大, 降低表面张力的能力更强。

### 2.4 润湿性能

表面活性剂水溶液在石蜡膜上的接触角变化曲线如图 5 所示。由图 5 可知, 纯水溶液在石蜡膜上的接触角在 110°左右, 而 GC-Cl 和 GC-S 水溶液在实验浓度下的接触角均 < 110°, 说明表面活性剂使溶液的接触角降低。另外, 随着浓度的增加, 两者的起始接触角均有明显的减小, 这主要与表面活性剂分子在水/空气界面上的快速吸附有关<sup>[21]</sup>。但当浓度为 1×10<sup>-4</sup> mol/L 时, 随着时间的增加, GC-Cl 水溶液的接触角均 > 90°, 而 GC-S 水溶液的接触角从 90°降到 64°, 表现出较高的润湿性。造成这种差异的原因可能是由于有机反离子使吸附在界面上的表面活性剂分子数增加, 从而使接触角降低。另外, 随

着时间的增加,对于  $1 \times 10^{-4}$  mol/L 的 GC-Cl 水溶液,其接触角降低了约  $3^\circ$ ,而同样浓度的 GC-S 水溶液的接触角降低了约  $24^\circ$ 。也就是说,GC-Cl 的接触角变化不大,而 GC-S 表现出明显的先降低后不变的趋势。这种稳定的状态主要是由于表面活性剂分子在界面上的饱和吸附。综上所述,实验浓度下的 GC-S 在石蜡膜上的接触角  $< 90^\circ$ , 展现出良好的润湿性能。

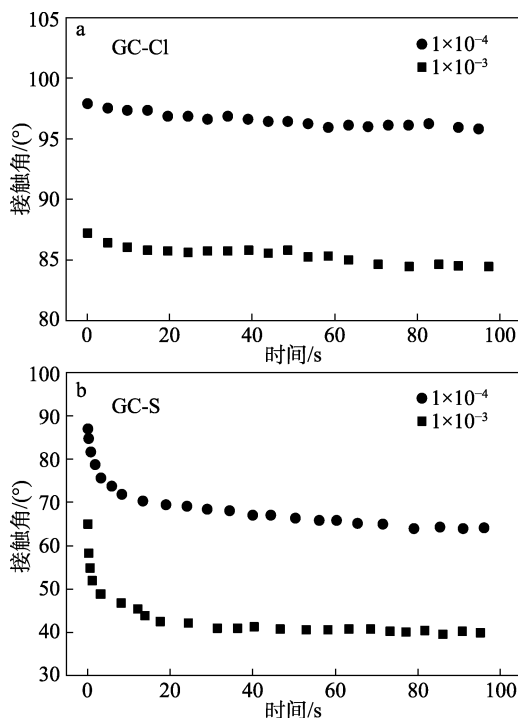


图 5 GC-Cl (a) 和 GC-S (b) 接触角随时间的变化  
Fig. 5 Change of contact angle of GC-Cl (a) and GC-S (b) with time

GC-Cl 和 GC-S 对原棉布片的润湿结果列于表 4。棉布片中包裹着空气,趋向于浮于水溶液表面。将其浸没在表面活性剂水溶液后,水溶液渗透进棉布,空气被取代,棉布片开始自动下沉。棉布片自动下沉的时间越短,则说明对应的表面活性剂水溶液对原棉布的润湿效果越好。

表 4 棉布片平均自动下沉时间

Table 4 Average automatic sinking time of cotton fabric piece

	平均自动下沉时间/s
1231	313.8
GC-Cl	223.6
GC-S	175.2

由表 4 可得,棉布片在传统的单链季铵盐 1231 水溶液中的自动下沉时间较长 (313.8 s),而在双子季铵盐水溶液中下沉时间较短 ( $< 230$  s),其中,在 GC-S 水溶液中下沉时间为 175.2 s,说明两种双子季铵盐的润湿性优于单链的 1231。另外,棉布片在 GC-S 水溶液中的自动下沉时间小于在 GC-Cl 水溶

液中的,说明其对棉布片的润湿性优于以  $\text{Cl}^-$  为反离子的传统季铵盐。以上结论证明,引入有机反离子后的双子季铵盐具有更好的润湿性。

## 2.5 泡沫性能

一般泡沫性能主要是对稳定性和起泡性进行研究。图 6 为同浓度的传统单链季铵盐 1231 与双子季铵盐 GC-Cl 和 GC-S 水溶液的泡沫体积随时间的变化。首先,可以通过比较水溶液的起始泡沫体积来鉴别起泡性能。GC-Cl 和 GC-S 水溶液的起始泡沫体积分别为 340 和 390 mL,而 1231 仅为 320 mL。GC-Cl 和 GC-S 均大于 1231,说明这两种双子季铵盐的发泡性能均优于单链季铵盐 1231。而 GC-Cl 水溶液的起始泡沫体积小于 GC-S,则说明以对甲苯磺酸根为反离子的双子季铵盐的起泡性能优于以  $\text{Cl}^-$  为反离子的传统双子季铵盐。

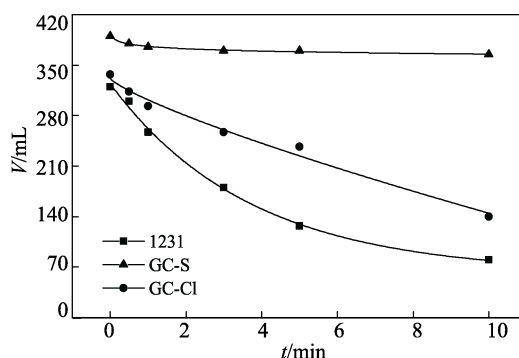


图 6 泡沫体积随时间的变化  
Fig. 6 Variation of foam volume with time

另外,随着时间的增加,泡沫体积出现了不同程度的降低,以一半测试时间 (5 min) 时的消泡体积来表示稳泡性。消泡体积越大,则说明稳泡性越差。由图 6 可以看出,GC-S、GC-Cl 和 1231 的消泡体积依次增大,分别为 20、100 和 190 mL,说明两种双子季铵盐的发泡性能均优于单链季铵盐,且含对甲苯磺酸根反离子的 GC-S 具有更好的稳泡性。以上结论证明,在双子季铵盐引入有机反离子可使其具有良好的发泡性和稳泡性。

## 2.6 乳化性能

当加入乳化剂 (即表面活性剂) 时,油水界面上的表面活性剂会在油水界面定向排列形成薄膜来阻止油滴的聚结,同时降低了界面张力,使油在水面上铺展,有利于乳液的稳定。一般用油水分离所需的时间来衡量表面活性剂的乳化能力,所需时间越长,说明乳化能力越好,反之则越差<sup>[22]</sup>。表 5 展示了 3 种表面活性剂水溶液乳化液体石蜡后分出 10 mL 水层所用时间 ( $t$ )。

由表 5 可知,两种双子季铵盐的乳化性能均优于单链 1231。另外,GC-S 分出水层所需时间最长 (317 s),说明其乳化性能优于以  $\text{Cl}^-$  为反离子的传

统双子季铵盐。结果表明,引入有机反离子使双子季铵盐具有了良好的乳化能力。

表 5 表面活性剂对液体石蜡的乳化作用

Table 5 Emulsifying effect of the surfactants on liquid paraffin

	<i>t/s</i>
1231	35
GC-Cl	190
GC-S	317

## 2.7 抑菌性能

季铵盐类阳离子表面活性剂其中一个重要的应用就是作为抑菌剂。表 6 给出了 GC-Cl 和 GC-S 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌效果。由表 6 可知,两者的抑菌率均达到了 99.999%,说明两种双子季铵盐均展现出优秀的抑菌效果。反离子的改变并没有降低抑菌效果,这为未来无耐药性的抑菌剂开发提供了思路。

表 6 GC-Cl 和 GC-S 的抑菌效果

Table 6 Antibacterial effect of GC-Cl and GC-S

	样品	质量分数/%	抑菌率/%
大肠杆菌	GC-Cl	0.01	99.999
	GC-S	0.01	99.999
金黄色葡萄球菌	GC-Cl	0.01	99.999
	GC-S	0.01	99.999

## 3 结论

(1) 以十二烷基二甲基叔胺、环氧氯丙烷和对甲苯磺酸为原料,合成了一种反离子为有机酸根的双子季铵盐 GC-S。最佳合成条件为反应温度 100 °C,  $n$ (十二烷基二甲基叔胺): $n$ (对甲苯磺酸)=2:1.00,反应时间为 10 h。FTIR、<sup>1</sup>HNMR 和 ESI-MS 表征证明合成了预期结构的化合物。

(2) 与结构相似的 GC-Cl 相比,GC-S 具有较高的降低表面张力的能力,其平衡表面张力为 24.06 mN/m,临界胶束浓度为  $2.09 \times 10^{-4}$  mol/L。

(3) 与 GC-Cl 和 1231 相比,GC-S 对石蜡膜和原棉布片均展现出更好的润湿性;具有更好的起泡性和稳泡性;对液体石蜡具有更优异的乳化性能。

(4) 抑菌实验表明,反离子的改变没有对 GC-S 的抑菌性能造成影响,抑菌率仍达 99.999%。

综上所述,含对甲苯磺酸根反离子的双子季铵盐 GC-S 具有更高的表面活性,在润湿、乳化、泡沫和抑菌性能方面具有更优异的表现。在如今对表面活性剂提出更高要求的大环境下,GC-S 的成功合成进一步丰富了双子季铵盐种类,扩大了双子季铵盐的研究范围,为具有优异性能的表面活性剂开发提供了一定的理论支撑。

## 参考文献

- [1] DHANUSKODI S, JEYAKUMARI A P, MANIVANNAN S, *et al.* Semioorganic nonlinear optical material for frequency doubling: Preparation and properties of sodium *p*-nitrophenolate dihydrate (SPNP)[J]. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, 2007, 66 (2): 318-322.
- [2] PEREIRA A T. Antigenic structure of staphylococci[J]. *Ann Ist Super Sanita*, 1965, 1(7): 487-499.
- [3] CHANG H H, WANG Y, CUI Y, *et al.* Equilibrium and dynamic surface tension properties of gemini quaternary ammonium salt surfactants with hydroxyl[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 500: 230-238.
- [4] ZHAO T H, DONG Z M, PENG G F, *et al.* Synthesis and properties of quaternary ammonium gemini surfactants with hydroxyl groups[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2016, 89(4): 650-662.
- [5] PAWLIKOWSKI M, KARASEK M, KOLASZYNSKI J. Ultrastructure of the adenohipophysis of white rats in normal conditions and after adrenalectomy[J]. *Endokrynologia Polska*, 1968, 19(6): 671-685.
- [6] JU H B, JIANG Y J, GENG T, *et al.* Equilibrium and dynamic surface tension of quaternary ammonium salts with different hydrocarbon chain length of counterions[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 225: 606-612.
- [7] ZHANG C Q, JIANG Y J, JU H B, *et al.* Lipophilic counterion effect on aggregation and adsorption behavior of quaternary ammonium surfactants[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2017, 38(12): 1817-1823.
- [8] ZHANG C Q, JIANG Y J, JU H B, *et al.* "Organic counterion" modified quaternary ammonium salt: Impact on antibacterial activity & application properties[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2017, 241: 638-645.
- [9] CAO Y P, YANG W G, JIANG Y J, *et al.* Studies on physicochemical properties of three gemini surfactants with different spacer groups[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 325: 115039.
- [10] GENG X F, HU X Q, XIA J J, *et al.* Synthesis and surface activities of a novel di-hydroxyl-sulfate-betaine-type zwitterionic gemini surfactants[J]. *Applied Surface Science*, 2013, 271: 284-290.
- [11] MICHOCKA K, STASZAK K, GWIAZDOWSKA D, *et al.* Synthesis, surface and antimicrobial activity of new lactose-based surfactants[J]. *Molecules*, 2019, 24(21): 1-14.
- [12] National Center for Standardization of Surfactant Detergents. Surface active agents—Measurement of foaming power—Modified Ross-Miles method: GB/T 7462—1994[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 1994: 90-94.
- [13] DENG R (邓茹), KONG D H (孔德煊), LI B Y (李蓓遥), *et al.* Microwave synthesis technique and properties of C<sub>m</sub>-C<sub>n</sub>-C<sub>m</sub> type quaternary ammonium gemini surfactant[J]. *Guangdong Chemical Industry (广东化工)*, 2020, 47(12): 17-19.
- [14] WU J Y, GAO H M, SHI D D, *et al.* Cationic gemini surfactants containing both amide and ester groups: Synthesis, surface properties and antibacterial activity[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 299: 112248.
- [15] CHEN W J (程文静), YU L (余林), CHEN 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): 1-21.
- [16] XU Q, WANG L Y, XING F L. Synthesis and properties of dissymmetric gemini surfactants[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2011, 14(1): 85-90.
- [17] HUSSAIN S M S, KAMAL M S, MURTAZA M. Synthesis of novel ethoxylated quaternary ammonium gemini surfactants for enhanced oil recovery application[J]. *Energies*, 2019, 12(9): 1-16.
- [18] ZHOU M, ZHANG Z, XU D Y, *et al.* Synthesis of three gemini betaine surfactants and their surface active properties[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 74: 7-13.
- [19] ZANAR. Alkanediyl- $\alpha$ ,  $\omega$ -bis(dimethylalkylammonium bromide) surfactants 10. Behavior in aqueous solution at concentrations below the critical micellization concentration: An electrical conductivity study[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2002, 246(1): 182-190.
- [20] ZHOU X Q, HU S Q, WANG Y, *et al.* The surface adsorption, aggregate structure and antibacterial activity of gemini quaternary ammonium surfactants with carboxylic counterion[J]. *Royal Society Open Science*, 2019, 6(8): 190378.
- [21] CAO Y P (曹玉朋), YANG W G (杨伟光), JIANG Y (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.
- [22] WANG L Y (王丽艳), DUAN S Y (段松言), WANG X (王旭), *et al.* Study on structural modification and performance of dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride[J]. *Chemical Research and Applications (化学研究与应用)*, 2021, 33(8): 1552-1559.