

表面活性剂

# 椰油基丙撑醋酸二胍盐的制备及其复配体系应用性能

王志飞, 姜亚洁\*, 李俊, 张璐, 鞠洪斌, 王亚魁

(中国日用化学研究院有限公司, 山西 太原 030001)

**摘要:** 以 *N*-椰油基-1,3-丙撑二胺 (CPDA)、单氰胺和醋酸为原料, 合成了椰油基丙撑醋酸二胍盐 (CPGA)。利用 FTIR 和基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱 (MALDI-TOF MS) 对产物结构进行了鉴定。考察了 CPGA 与 3 种阴离子表面活性剂 [脂肪醇醚羧酸钠 (AEC<sub>9</sub>-Na)、月桂醇聚氧乙烯(3)醚硫酸钠 (AES)、十二烷基苯磺酸钠 (LAS)] 和两种非离子表面活性剂 [脂肪醇聚氧乙烯(9)醚 (AEO<sub>9</sub>)、C<sub>12-14</sub> 烷基聚葡萄糖苷 (APG<sub>1214</sub>)] 组成的 5 种复配体系的稳定性、润湿性能、乳化性能、泡沫性能、去污性能和抑菌性能。结果表明, AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA 复配体系外观澄清透明, 润湿、乳化、泡沫、去污和抑菌性能良好, 在质量浓度 0.02 g/L 下对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 75.96%, 对大肠杆菌的抑菌率达到 91.49%, 综合性能优于其他 4 种复配体系, 在抑菌洗涤剂方面有很好的应用前景。

**关键词:** 胍基表面活性剂; 椰油基丙撑醋酸二胍盐; 复配体系; 抑菌洗涤剂; 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) 09-1827-08

## Preparation of *N*-coconut-1,3-propylbisguanidine acetate salt and its application performances in compounded systems

WANG Zhifei, JIANG Yajie\*, LI Jun, ZHANG Lu, JU Hongbin, WANG Yakui

(China Research Institute of Daily Chemical Co., Ltd., Taiyuan 030001, Shanxi, China)

**Abstract:** *N*-coconut-1,3-propylbisguanidine acetate salt (CPGA) was synthesized by reaction of *N*-coconut-1,3-propyldiamine (CPDA), cyanamide and acetic acid, and then characterized by FTIR and matrix-assisted laser desorption/ionization time of flight mass spectrometry (MALDI-TOF MS). The stability, wettability, emulsification ability, foaming property, detergency performance and bacteriostatic activity of CPGA compounded with three anionic surfactants [fatty alcohol carboxylate (AEC<sub>9</sub>-Na), sodium lauryl polyoxyethylene (3) ether sulfate (AES), sodium dodecyl benzene sulfonate (LAS)] and two non-ionic surfactants [fatty alcohol polyoxyethylene (9) ether (AEO<sub>9</sub>), C<sub>12-14</sub> alkyl polyglucoside (APG<sub>1214</sub>)] were further investigated. The results showed that AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA compounded system, with a clear and transparent appearance, exhibited excellent wettability, emulsification ability, foaming property, detergency performance and bacteriostatic activity, and displayed best antimicrobial efficacy against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli* of 75.96% and 91.49% respectively at mass concentration of 0.02 g/L compared with those of the other four compounded systems, which suggested the great development potential of AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA compounded system as antibacterial detergents.

**Key words:** guanidine surfactant; *N*-coconut-1,3-propylbisguanidine acetate salt; compounded systems; antibacterial detergents; surfactants

阳离子表面活性剂及其衍生物具有广泛的应用, 如用作柔软剂<sup>[1]</sup>、抗静电剂<sup>[2]</sup>、沥青乳化剂<sup>[3]</sup>、

金属缓蚀剂<sup>[4]</sup>、矿物浮选剂<sup>[5]</sup>和抗菌剂<sup>[6]</sup>等。由于新冠疫情的爆发, 阳离子表面活性剂作为消毒杀菌剂

收稿日期: 2022-01-07; 定用日期: 2022-05-23; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220021

基金项目: 上海市金山区产学研科技成果转化项目 (2020-CXY-13); 中国轻工集团公司科技创新基金一般项目 (2016)

作者简介: 王志飞 (1990—), 男, 硕士, E-mail: wzf19900125@163.com。联系人: 姜亚洁 (1982—), 女, 高级工程师, 博士, E-mail: jiangyajie2004@163.com。

成为了研究的热点。其基本原理是阳离子表面活性剂的正电荷吸附于带负电荷的细菌表面,这会改变细菌细胞壁的通透性,从而杀死细菌<sup>[7]</sup>。相比于其他杀菌剂,阳离子表面活性剂对皮肤刺激性较小,对人体安全无毒,满足绿色、安全和健康消费要求。然而,由于传统季铵盐的长期使用会导致细菌产生耐药性,所以亟待开发更有效的阳离子表面活性剂。

胍基表面活性剂由于具有碱性强、稳定性高、生物活性好等优良品质,且毒性低于普通季铵盐,而被广泛应用于食品和医疗等消杀领域<sup>[8]</sup>。其中,市面上应用较多的品种有多果定<sup>[9]</sup>、聚六亚甲基胍盐类<sup>[10]</sup>、洗必泰<sup>[11]</sup>等。近几年来,新冠疫情反复,人们对身体健康有了更多的关注,市场对新型消毒杀菌类表面活性剂的需求也越来越强烈。因此,对新型胍基类表面活性剂的研究也成为热点。椰油基丙撑醋酸二胍盐(CPGA)是以N-椰油基-1,3-丙撑二胺(CPDA)、单氰胺、醋酸为原料合成的一种新型阳离子表面活性剂。相比于单胍类的胍基表面活性剂,CPGA拥有两个胍基活性基团,因而其具有更好的水溶性、更低的Krafft点和更强的抑菌性能<sup>[12]</sup>。

关于CPGA的结构和表面活性,本课题组已进行了初步探索<sup>[13]</sup>,然而其与其他类型表面活性剂形成的复配体系的各项性能还有待进一步探明。之所以考察复配体系,是因为在某些情况下,两种带相反电荷的两亲物质之间能够通过静电吸引作用产生较好的协同增效作用,从而大大提高表面活性剂溶液的性能。所以本文利用FTIR和基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱(MALDI-TOF MS)对合成的CPGA结构进行了鉴定,并着重研究了CPGA与3种阴离子表面活性剂〔脂肪醇醚羧酸钠(AEC<sub>9</sub>-Na)、月桂醇聚氧乙烯(3)醚硫酸钠(AES)、十二烷基苯磺酸钠(LAS)〕和两种非离子表面活性剂〔脂肪醇聚氧乙烯(9)醚(AEO<sub>9</sub>)、C<sub>12-14</sub>烷基聚葡萄糖苷(APG<sub>1214</sub>)〕组成的复配体系的稳定性、润湿性能、乳化性能、泡沫性能、去污性能和抑菌性能等,希望可以开发一种新型的复配抑菌洗涤剂。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

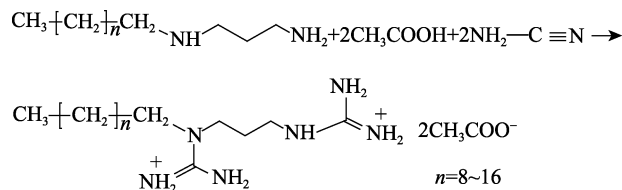
AEC<sub>9</sub>-Na,工业级,太原发凯化工有限公司;AES,工业级,上海发凯化工有限公司;LAS,工业级,中国日用化学研究院有限公司;AEO<sub>9</sub>、APG<sub>1214</sub>,工业级,中轻日化科技有限公司;CPGA,自制<sup>[13]</sup>;液体石蜡、磷酸氢二钠、磷酸二氢钾,AR,天津市科密欧化学试剂有限公司;炭黑污布(JB-01)、蛋白污布(JB-02)、皮脂污布(JB-03),中国日用化学研究院有限公司国家标准化中心;营养琼脂,

化学纯,北京陆桥技术有限责任公司;金黄色葡萄球菌 ATCC 6538 (*Staphylococcus aureus*)、大肠杆菌 ATCC 8099 (*Escherichia coli*),中国科学院微生物研究所。

Vertex-70型傅里叶变换红外光谱仪、Ultraflex extreme 基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱仪,德国Bruker公司;改进罗氏泡沫仪、RHLQ III立式去污测定机,中国日用化学研究院有限公司;WSD-III型白度仪,北京康光光学仪器有限公司;立式压力蒸汽灭菌器,江阴滨江医疗设备有限公司;浊度仪,上海昕瑞仪器仪表有限公司;一次性培养皿,海门市三和兴亚医疗器械厂;生化培养箱,韶关市秦宏医疗器械有限公司。

### 1.2 CPGA的合成

CPGA的合成和提纯参考文献[13],具体过程不再赘述。CPGA的合成路线如下所示。



### 1.3 CPGA复配体系配制

以洗衣液产品中有效活性物含量的最低标准(质量分数15%)为参考,复配体系中3种阴离子表面活性剂(AEC<sub>9</sub>-Na、AES、LAS)和两种非离子表面活性剂(AEO<sub>9</sub>、APG<sub>1214</sub>)的活性物固定质量分数为15%,而CPGA的活性物固定质量分数为3%。以AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA复配体系为例,配制100g溶液(母液),需加入15g AEC<sub>9</sub>-Na、3g CPGA和82g去离子水。测试润湿、乳化、泡沫和去污性能的0.36g/L复配溶液则由上述100g母液取出2g,与去离子水或硬水配制成1L溶液备用。

### 1.4 结构表征与性能测试

FTIR测试:使用傅里叶变换红外光谱仪进行FTIR测试,采用KBr压片法分析原料CPDA和产物CPGA的特征官能团。

MALDI-TOF MS测试:利用MALDI-TOF MS分析原料CPDA和产物CPGA对应的特征离子信号峰,基质为 $\alpha$ -氰基-4-羟基肉桂酸(CHCA)。

稳定性测试:溶液分别于45和-5℃放置24h后,观察溶液恢复室温时是否分层来判断复配体系稳定性。

润湿性能测定:室温下,分别配制质量浓度0.36g/L的AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA表面活性剂复配溶液于1000mL烧杯中,根据国家标准GB/T11983—

2008, 采用帆布沉降法测定复配体系的润湿性能<sup>[14]</sup>。

乳化性能测试: 室温下, 分别配制质量浓度 0.36 g/L 的 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 表面活性剂复配溶液。根据参考文献[15], 测定复配体系的乳化性能。

泡沫性能测试: 配制质量浓度 0.36 g/L 的 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 表面活性剂溶液 1000 mL。根据国家标准 GB/T13173.6—1991, 测定复配体系的泡沫性能<sup>[16]</sup>, 读取 30 s、5 min 时的泡沫体积。30 s 时的泡沫体积用来衡量样品的起泡性能, 泡沫体积越大, 起泡性能越强。5 min 时的泡沫体积与 30 s 时的泡沫体积的比值用来衡量样品的稳泡性能, 比值越大, 说明稳泡性能越好。

去污性能测试: 用 250 mg/kg 的硬水配制 1000 mL 0.36 g/L 的表面活性剂溶液。硬水标定按国家标准 GB/T 13174—2003《衣料用洗涤剂去污力及抗污渍再沉积能力的测定》进行, 硬水中钙离子和镁离子物质的量比为 6:4, 配制方法如下: 称取氯化钙 16.7 g 和硫酸镁 24.7 g, 配制 10 L 溶液, 即为 2500 mg/kg 硬水, 使用时取 1 L 的 2500 mg/kg 硬水, 用去离子水配制为 250 mg/kg 硬水。根据国家标准 GB/T 13174—2008《衣料用洗衣液去污力及循环洗涤性能的测定》对复配体系去污性能进行测定<sup>[17]</sup>。洗涤前准备 3 种不同的污布, 分别为炭黑污布、皮脂污布、蛋白污布。测试结束后将污布晾干, 用白度仪读取洗后污布的白度值(%), 然后用洗涤后的白度值( $W_1$ )与洗涤前的白度值( $W_2$ )之差, 来评估不同表面活性剂溶液的去污性能。

抑菌性能测试: 测试复配体系对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌性能, 参照标准 QB/T2738—2012《日化产品抗菌抑菌效果的评价方法》进行测试<sup>[18]</sup>。重复 3 次并取平均值。抑菌率( $B$ , %) 计算公式如下。

$$\text{抑菌率}(B)/\% = \frac{\text{CFUcon} - \text{CFUexp}}{\text{CFUcon}} \times 100$$

式中: CFUcon 为对照组菌落数; CFUexp 为实验组菌落数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

CPGA 与反应物 CPDA 的 FTIR 谱图见图 1。从图 1 可以看出, 两种化合物的曲线基本一致。在 CPGA 谱图中, 3424  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰归属于 N—H 键的伸缩振动, 2926 和 2854  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别归属于 C—H 键的反对称伸缩振动和对称伸缩振动, 1637  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰来自 C—N 键的伸缩振动,

1468  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰由 C—H 键的面内弯曲振动产生。与 CPDA 相比, CPGA 在 1562  $\text{cm}^{-1}$  处产生了一个新的吸收峰, 该峰是 C=N 键的振动吸收峰, 表明胍基的存在以及 CPGA 的合成。

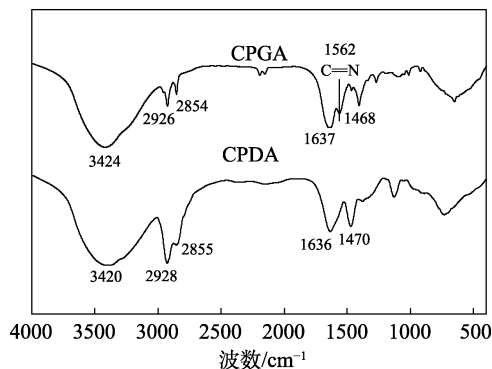


图 1 CPDA 和 CPGA 的 FTIR 谱图  
Fig. 1 FTIR spectra of CPDA and CPGA

CPGA 与 CPDA 的 MALDI-TOF MS 图见图 2。对于 CPDA, 在质荷比 ( $m/z$ ) 215.269、243.299、271.331、299.351、327.207 处有  $[M+H]^+$  的质谱 (MS) 离子峰, 分别与 CPDA 结构式  $\text{CH}_3\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_{11}$  中  $n=8、10、12、14、16$  相对应, 证实了 CPDA 的结构。对于 CPGA,  $[M+H]^+$  的质谱 (MS) 离子峰出现在质荷比 ( $m/z$ ) 299.363、327.290、355.321、383.351、411.018 处, 分别与反应物 CPDA 的质谱 (MS) 离子峰相差约为 84, 差值刚好是两个胍基 ( $M=42$ ) 的相对分子质量, 这证明 CPDA 与单胍胺反应生成了 CPGA 且结构中含有两个胍基基团。

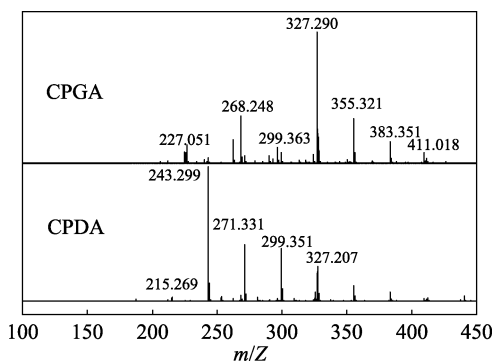
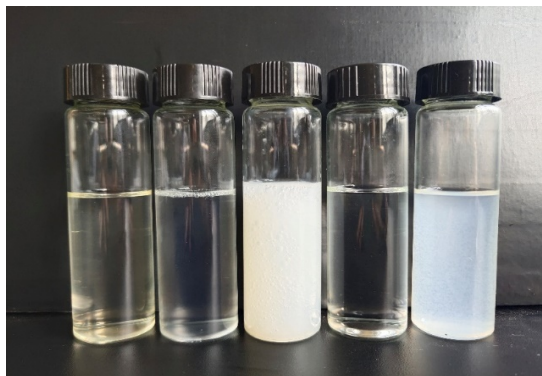


图 2 CPDA 和 CPGA 的 MALDI-TOF MS 谱图  
Fig. 2 MALDI-TOF MS spectra of CPDA and CPGA

### 2.2 CPGA 二元复配体系的稳定性

CPGA 二元复配体系的稳定性结果如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在 25  $^{\circ}\text{C}$  下, AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA 3 种复配体系均为澄清透明的溶液, 且在 45 和 -5  $^{\circ}\text{C}$  分别放置 24 h 后, 溶液依然保持澄清透明, 没有出现沉淀。而对于 LAS/CPGA 复配体系来说, 当向 LAS 中加入 CPGA 时,

混合体系变成乳白色悬浊液，经过高温和低温处理后，恢复到室温时，还会出现沉淀。对于 APG<sub>1214</sub>/CPGA 复配体系来说，常温下混合体系中微小的絮状沉淀悬浮于溶液中，高低温处理后溶液也呈现悬浊液状态。



注：从左到右依次为 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA

图 3 5 种 CPGA 二元复配体系透明度对比照片

Fig. 3 Transparency contrast photos of five CPGA binary compounded systems

5 种复配体系的稳定性之所以会出现不同的现象，推测应与其结构有关。崔正刚<sup>[19]</sup>发现，在阴离子表面活性剂分子中引入聚氧乙烯醚亲水基团可有效抑制阴/阳离子复配体系中沉淀的产生。李学刚等<sup>[20]</sup>通过分析阴/阳离子表面活性剂复配后在胶团中的相互作用参数 ( $\beta_m$ ) 发现，当阴离子表面活性剂含有足够量的聚氧乙烯醚结构时，它可以与阳离子表面活性剂复配，形成均相混合表面活性剂胶团水溶液。AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA 3 种复配体系中均含有聚氧乙烯醚结构，此特殊的亲水基结构可以显著改善阴非离子与阳离子的配伍性，从而提高复配体系的相容性。而 LAS/CPGA 复配体系中阴/阳离子发生反应而形成沉淀，其过程不可逆。在 APG<sub>1214</sub>/CPGA 复配体系中，浓度较高的 APG<sub>1214</sub> 会结合水中电离出的氢离子，导致其与 CPGA 之间的静电斥力增加，从而发生拮抗作用，由于这种作用相对较弱，溶液中并没有生成沉淀，使得复配体系一直维持悬浊液状态。

### 2.3 CPGA 二元复配体系的润湿性能

表面活性剂可以改善水溶液在固体表面的润湿性。因此，它们被广泛应用于洗衣液、餐具洗涤剂、食品添加剂和杀虫剂等家用和工业领域。室温下分别测定了相同浓度的 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 表面活性剂溶液对帆布片的润湿时间，结果如图 4 所示。润湿时间越短，润湿性能越好。

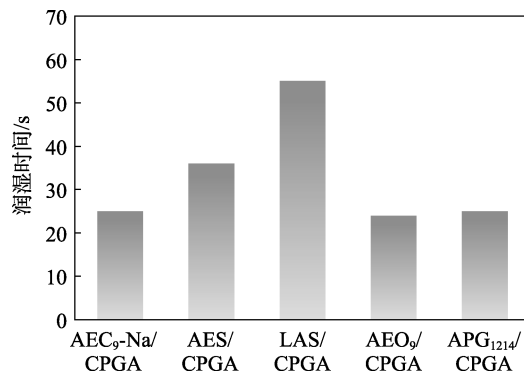


图 4 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 的润湿时间

Fig. 4 Wetting time of AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA, AES/CPGA, LAS/CPGA, AEO<sub>9</sub>/CPGA, APG<sub>1214</sub>/CPGA

润湿性能与表面活性剂的分子结构有关，在 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA 3 种阴/阳离子复配体系中，阴/阳离子之间发生了静电相互作用。崔正刚<sup>[19]</sup>发现，在阴/阳离子复配体系中，阴离子表面活性剂分子引入聚氧乙烯链有利于降低分子电荷密度，从而减弱与阳离子表面活性剂的静电作用。当引入的聚氧乙烯链数较多时，则可在相当高的浓度范围内不发生沉淀。AES 含有的聚氧乙烯醚结构少于 AEC<sub>9</sub>-Na，LAS 中没有聚氧乙烯醚结构，所以从分子结构分析，阴/阳离子之间的静电相互作用强度大小顺序为：LAS/CPGA>AES/CPGA>AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA。因此，阴/阳离子相容性更好的 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA 复配体系有更多的疏水链被吸附在气液界面上，使得其润湿时间更短，润湿性能更好。而对于 AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 两种阳/非离子复配体系，CPGA 与非离子表面活性剂没有发生静电相互作用，复配体系的润湿性能是由含量更高的非离子表面活性剂的润湿性能体现的，因而其润湿时间很短，润湿性能很好。

### 2.4 CPGA 二元复配体系的乳化性能

乳化能力是评价表面活性剂的一个重要参数。室温下分别测定了相同浓度的 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 表面活性剂溶液对液体石蜡的乳化时间，结果如图 5 所示。乳化时间越长，乳化性能越好。

乳化性能与表面活性剂形成的界面膜的强度有关，在 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA 3 种阴/阳离子复配体系中，AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA 复配体系的阴阳离子相容性较好，有一定的协同效应，这使得吸附的表面活性剂分子紧密排列在界面膜上，排列在界面膜上的分子越多，界面膜强度越大，从而使乳化时间较长。对于 AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 两种阳/非离子复配体系，乳化性能较好的原因与其润湿性能较好的原因类似。

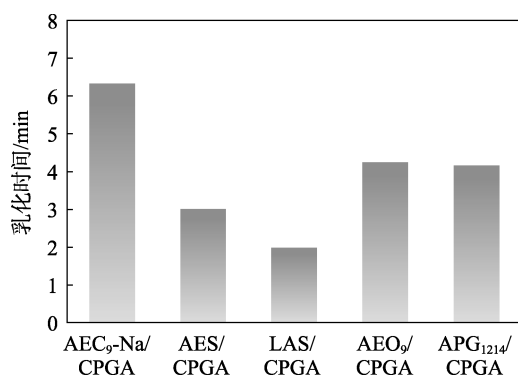


图5 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 的乳化时间

Fig. 5 Emulsification time of AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA, AES/CPGA, LAS/CPGA, AEO<sub>9</sub>/CPGA, APG<sub>1214</sub>/CPGA

## 2.5 CPGA 二元复配体系的泡沫性能

泡沫是分散在液体中的气体,其在热力学上是不稳定的系统。表面活性剂应用于不同领域,对泡沫性能的要求各不相同。例如,在清洁产品中人们偏爱高泡沫产品,如洗衣粉和沐浴露;而工业清洁和印刷行业却追求低泡产品。表面活性剂的发泡性能通常通过发泡性能和泡沫稳定性来评价。在 50 °C 分别测定了相同浓度的 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 表面活性剂溶液在 30 s 和 5 min 的泡沫体积,结果如表 1 所示。30 s 的泡沫体积用来衡量样品的起泡性能,泡沫体积越大,起泡性能越强。5 min 的泡沫体积 ( $V_{5 \text{ min}}$ ) 与 30 s 的泡沫体积 ( $V_{30 \text{ s}}$ ) 的比值 ( $V_{5 \text{ min}}/V_{30 \text{ s}}$ ) 用来衡量样品的稳泡性能,泡沫体积的比值越大,稳泡性能越强。

表1 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 的泡沫性能

Table 1 Foam properties of AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA, AES/CPGA, LAS/CPGA, AEO<sub>9</sub>/CPGA, APG<sub>1214</sub>/CPGA

洗涤剂	泡沫体积/mL		$V_{5 \text{ min}}/V_{30 \text{ s}}$
	30 s	5 min	
AEC <sub>9</sub> -Na/CPGA	180	160	0.89
AES/CPGA	160	130	0.81
LAS/CPGA	180	20	0.11
AEO <sub>9</sub> /CPGA	270	170	0.63
APG <sub>1214</sub> /CPGA	340	310	0.91

泡沫性能与表面吸附膜的强度有关,表面吸附膜的强度与吸附分子间的相互作用有关,吸附分子间相互作用越大,表面吸附膜强度越大,泡沫稳定性越好。在 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA 3 种阴/阳离子复配体系中, AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA 复配体系的阴/阳离子相容性更好,使得吸附的表面活性剂分子相互作用力较强,从而吸附膜强度增大,泡沫

稳定性较好。对于 AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 两种阳/非离子复配体系, APG<sub>1214</sub>/CPGA 复配体系中表面活性剂分子相互作用力强于 AEO<sub>9</sub>/CPGA 复配体系,所以 APG<sub>1214</sub>/CPGA 泡沫稳定性更好。

## 2.6 CPGA 二元复配体系的去污性能

表面活性剂的去污性能是润湿、乳化、泡沫、增溶、分散等应用性能的综合体现,也是表面活性剂最重要且应用最广泛的性能。为了测定 5 种复配体系的去污性能,用 250 mg/kg 的硬水配制了 1000 mL 0.36 g/L 的 5 种复配体系的表面活性剂溶液,并与标准洗衣液〔配方: LAS (质量分数 8%)、AES (质量分数 3%)、AEO<sub>9</sub> (质量分数 4%)、柠檬酸钠 (质量分数 0.5%) 和三乙醇胺 (质量分数 0.5%)〕进行去污效果对比。去污效果通过洗涤前后的白度变化 ( $\Delta W=W_1-W_2$ ) 的平均值来衡量,结果如表 2 所示。

表2 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 与标准洗衣液的去污效果  
Table 2 Detergency effect of AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA, AES/CPGA, LAS/CPGA, AEO<sub>9</sub>/CPGA, APG<sub>1214</sub>/CPGA and standard detergent

洗涤剂	$\Delta W/\%$		
	JB-01	JB-02	JB-03
AEC <sub>9</sub> -Na/CPGA	17.85	2.04	9.1
AES/CPGA	17.92	2.82	10.28
LAS/CPGA	13.58	1.14	0.57
AEO <sub>9</sub> /CPGA	2.5	0.11	2.49
APG <sub>1214</sub> /CPGA	8.35	0.23	1.95
标准洗衣液	17.02	1.94	6.94

注: JB-01 为炭黑污布; JB-02 为蛋白污布; JB-03 为皮脂污布。

为了更加直观地展示 5 种 CPGA 二元复配体系与标准洗衣液的去污效果,将 5 种 CPGA 二元复配体系洗涤前后白度差值 ( $\Delta W$ ) 与标准洗衣液的白度差值作对比,得到 5 种 CPGA 二元复配体系的去污效果的相对比值,结果如图 6 所示(去污相对比值指将五种 CPGA 二元复配体系的洗涤前后白度差值与标准洗衣液的白度差值作比得出的比值)。

结合表 2 和图 6 可以看出,对于炭黑污布 (JB-01), AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA 两种复配体系和标准洗衣液的去污效果接近, LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA 和 APG<sub>1214</sub>/CPGA 3 种复配体系则相对很差。对于蛋白污布 (JB-02), AES/CPGA 复配体系强于 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA 和标准洗衣液, LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA 和 APG<sub>1214</sub>/CPGA 3 种复配体系则依然相对较差。对于皮脂污布 (JB-03), AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA 和 AES/CPGA 两种复配体系的去污效果明显强于标

准洗衣液, LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA 和 APG<sub>1214</sub>/CPGA 3 种复配体系则依然相对很差。

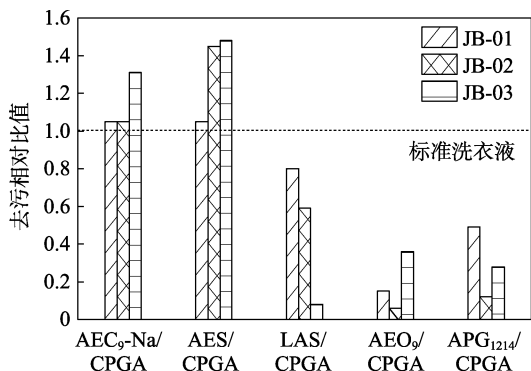


图 6 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA 与标准洗衣液的去污效果对比图

Fig. 6 Contrast diagram of decontamination effect of AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA, AES/CPGA, LAS/CPGA, AEO<sub>9</sub>/CPGA, APG<sub>1214</sub>/CPGA and standard detergent

总体来说,在 5 种复配体系中,AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA 和 AES/CPGA 两种复配体系对 3 种污布的去污效果

最好。分析原因可能是 AEC<sub>9</sub>-Na 和 AES 都是含有聚氧乙烯醚结构的阴离子表面活性剂,二者与 CPGA 复配后形成协同效应,增强了复配体系的去污效果。而 LAS/CPGA 复配体系中 LAS 与 CPGA 之间发生强烈静电相互作用,消耗了具有洗涤作用的 LAS,从而使得复配体系去污性能变差。对于 AEO<sub>9</sub>/CPGA 和 APG<sub>1214</sub>/CPGA 两种阳/非离子复配体系,加入的 CPGA 影响了原来 AEO<sub>9</sub> 和 APG<sub>1214</sub> 的去污性能,从而使去污性能变差。

### 2.7 CPGA 二元复配体系的抑菌性能

杀菌抑菌性能是阳离子表面活性剂的一个重要性能。为了测定 5 种复配体系的抑菌性能,选取了两种最常用的革兰氏阳性细菌(金黄色葡萄球菌)和革兰氏阴性细菌(大肠杆菌)作为测试对象,并按照抗菌抑菌实验标准配制了 5 种复配体系抗菌剂。以 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA 复配体系抗菌剂为例,取 1 g 母液和去离子水配制成 100 mL 溶液即为 0.1 g/L 抗菌剂,并依次稀释配制 0.05 和 0.02 g/L 的抗菌剂,抑菌实验性能直观图如图 7 所示,抑菌实验结果如表 3 所示。

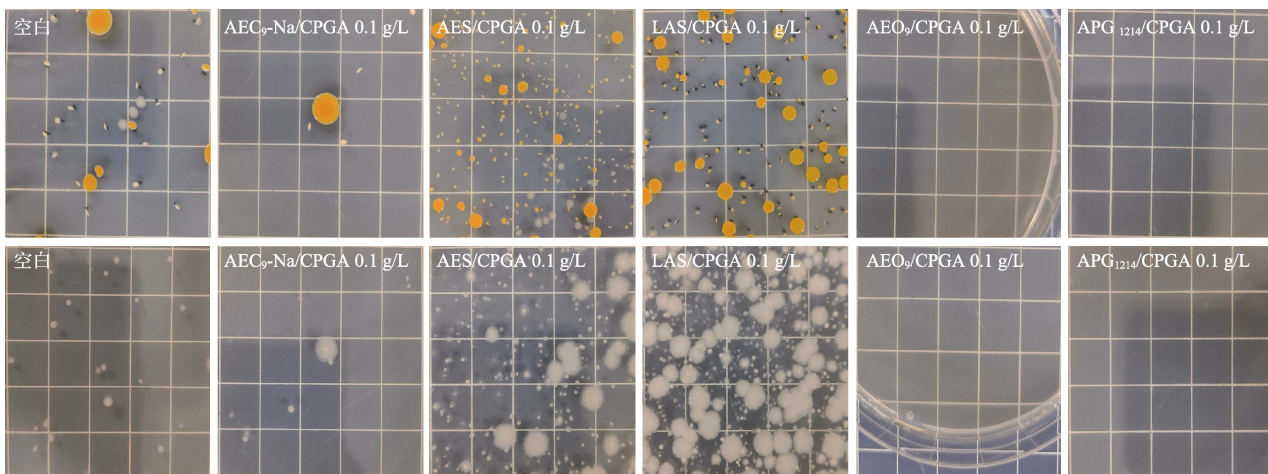


图 7 以菌落数 CFU 代表的空白对照组和 5 种复配体系对金黄色葡萄球菌(上排)和大肠杆菌(下排)抑菌性能图  
Fig. 7 Images of bacteriostatic performance of blank control group represented by colony number CFU and 5 compound systems against *Staphylococcus aureus* (upper row) and *Escherichia coli* (lower row)

从图 7 和表 3 可以看出,在 5 种复配体系中,只有 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA 阴/阳离子复配体系和两种阳/非离子复配体系有较强的抑菌能力,其余两种阴/阳离子复配体系则没有抑菌能力。原因为,在 3 种阴/阳离子复配体系中,阴/阳离子之间总会有静电相互作用,不同的阴离子表面活性剂作用强度也各不相同,因静电相互作用消耗的具有抑菌能力的 CPGA 的量也各不相同。从结果可以分析出,阴/阳离子之间的静电相互作用强度大小顺序为: LAS/CPGA>AES/CPGA>AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA。因此,具有较弱静电相互作用的 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA 复配体系中依然保留着

一定量的 CPGA,从而使得 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA 复配体系保持着较强的抑菌能力。对于两种阳/非离子复配体系,含量较多的非离子表面活性剂对 CPGA 的正电性并不会有任何影响,所以,AEO<sub>9</sub>/CPGA 和 APG<sub>1214</sub>/CPGA 复配体系依然保持着很强的抑菌能力。在质量浓度 0.02 g/L 下对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到 75.96%,对大肠杆菌的抑菌率达到 91.49%。

为了进一步揭示 AEO<sub>9</sub>/CPGA 和 APG<sub>1214</sub>/CPGA 复配体系的抑菌规律,又测试了 AEO<sub>9</sub>/CPGA 和 APG<sub>1214</sub>/CPGA 复配体系在 0.01 g/L 质量浓度时的抑菌效果,然后分别与 AEO<sub>9</sub>、APG<sub>1214</sub> 和 CPGA 的抑

菌数据进行了对比, 结果如表4所示。

表3 AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA、AES/CPGA、LAS/CPGA、AEO<sub>9</sub>/CPGA、APG<sub>1214</sub>/CPGA对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌性能

Table 3 Bacteriostatic activities of AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA, AES/CPGA, LAS/CPGA, AEO<sub>9</sub>/CPGA, APG<sub>1214</sub>/CPGA against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*

抑菌剂	质量浓度/ (g/L)	<i>Staphylococcus aureus</i> 抑菌率/%	<i>Escherichia coli</i> 抑菌率/%
AEC <sub>9</sub> -Na/CPGA	0.1	96.21	97.87
	0.05	83.48	96.47
	0.02	75.96	91.49
AES/CPGA	0.1	*	*
	0.05	*	*
	0.02	*	*
LAS/CPGA	0.1	*	*
	0.05	*	*
	0.02	*	*
AEO <sub>9</sub> /CPGA	0.1	100	100
	0.05	100	100
	0.02	100	100
APG <sub>1214</sub> /CPGA	0.1	100	100
	0.05	100	100
	0.02	100	100

注：“\*”表示生长的菌落数高于对照组。下同。

表4 AEO<sub>9</sub>/CPGA复配体系、APG<sub>1214</sub>/CPGA复配体系、AEO<sub>9</sub>、APG<sub>1214</sub>和CPGA对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌的抑菌性能

Table 4 Bacteriostatic activities of AEO<sub>9</sub>/CPGA, APG<sub>1214</sub>/CPGA, AEO<sub>9</sub>, APG<sub>1214</sub>, CPGA against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*

抑菌剂	质量浓度/ (g/L)	<i>Staphylococcus aureus</i> 抑菌率/%	<i>Escherichia coli</i> 抑菌率/%
AEO <sub>9</sub> /CPGA	0.1	100	100
	0.05	100	100
	0.02	100	100
	0.01	85.23	91.58
APG <sub>1214</sub> /CPGA	0.1	100	100
	0.05	100	100
	0.02	100	100
	0.01	92.47	95.27
AEO <sub>9</sub>	0.1	*	*
	0.05	*	*
	0.02	*	*
APG <sub>1214</sub>	0.1	85.89	72.79
	0.05	*	*
	0.02	*	*
CPGA	0.1	100	100
	0.05	100	100
	0.02	100	100

从表4可以看出, 两种阳/非离子复配体系在质量浓度0.01 g/L时依然具有较强的抑菌能力; 而单独的AEO<sub>9</sub>没有抑菌能力; 单独的CPGA具有很强的抑菌性能; 单独的APG<sub>1214</sub>在较高浓度下有一定的抑菌能力, 而在较低浓度下则没有抑菌能力。该实验结果与文献[21]结论一致。

### 3 结论

以CPDA、单氰胺和醋酸为原料合成了CPGA, 通过FTIR和MALDI-TOF MS对产物结构进行了表征, 证明了CPGA的合成。然后CPGA与3种阴离子表面活性剂(AEC<sub>9</sub>-Na、AES、LAS)和两种非离子表面活性剂(AEO<sub>9</sub>、APG<sub>1214</sub>)组成5种复配体系, 研究了这5种复配体系的稳定性、润湿性能、乳化性能、泡沫性能、去污性能和抑菌性能。结果表明, AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA复配体系在各个方面均表现良好。高低温下性质稳定, 外观澄清透明; 润湿性能良好, 润湿时间短; 乳化性能优异, 乳化时间长; 稳泡性能突出; 去污能力优良, 对炭黑污布的去污效果与标准洗衣液相近, 对皮脂污布的去污效果强于标准洗衣液; 抑菌能力出众, 质量浓度0.02 g/L下对金黄色葡萄球菌的抑菌率达到75.96%, 对大肠杆菌的抑菌率达到91.49%, 达到了QB/T 2850—2007《抗菌抑菌型洗涤剂》中抑菌率不低于50%的要求。综上所述, AEC<sub>9</sub>-Na/CPGA复配体系前景广阔, 有望成为一种新型液体抑菌洗涤剂。

### 参考文献:

- [1] MIAO Z C, YANG J Z, WANG L, *et al.* Synthesis of biodegradable lauric acid ester quaternary ammonium salt cationic surfactant and its utilization as calico softener[J]. *Materials Letters*, 2008, 62(19): 3450-3452.
- [2] PIETKA-OTTLIK M, FRACKOWIAK R, MALISZEWSKA I, *et al.* Ecotoxicity and biodegradability of antielectrostatic dicephalic cationic surfactants[J]. *Chemosphere*, 2012, 89(9): 1103-1111.
- [3] XU Q, BAI Y, ZHAO X, *et al.* Synthesis and characterization of an amphiphilic lignin-based cationic surfactant[J]. *Industrial Crops and Products*, 2021, 164: 113376.
- [4] SHABAN S M, AIAD I, EI-SUKKARY M M, *et al.* Evaluation of some cationic surfactants based on dimethylaminopropylamine as corrosion inhibitors[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015, 21: 1029-1038.
- [5] LIU W B, LIU W G, ZHAO Q, *et al.* Design and flotation performance of a novel hydroxy polyamine surfactant based on hematite reverse flotation desilication system[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 301: 112428.
- [6] ZHOU C C, WANG H, BAI H T, *et al.* Tuning antibacterial activity of cyclodextrin-attached cationic ammonium surfactants by a supramolecular approach[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(37): 31657-31666.
- [7] ZHANG Y J (张跃军), ZHAO X L (赵晓蕾). Research progress in the biocidal performance and mechanism of quaternary ammonium salt biocide[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2010, 27(12): 1145-1151.

(下转第1865页)