

表面活性剂

基于松油烯的表面活性剂的合成及性能

王荣臻, 余 伟, 张丹丹, 汪金萍, 辛思林, 刁开盛*

(广西民族大学 化学化工学院 林产化学与工程国家民委重点实验室 广西林产化学与工程重点实验室 广西林产化学与工程协同创新中心, 广西 南宁 530006)

摘要:以 α -松油烯为原料, 通过 Diels-Alder 反应制得 1-甲基-4-异丙基双环[2.2.2]-5-辛烯-2-甲酸二甲氨基乙酯(叔胺, TA), 再利用产物 TA 制得 1-甲基-4-异丙基双环[2.2.2]-5-辛烯-2-甲酸乙酯-2'-(*N,N*-二甲基)氧化胺(氧化叔胺, TAO)、1-甲基-4-异丙基双环[2.2.2]-5-辛烯-2-甲酸乙酯-2'-(*N,N*-二甲基-*N*-苄基)氯化铵(苄氯季铵盐, TABC)和 1-甲基-4-异丙基双环[2.2.2]-5-辛烯-2-甲酸乙酯-2'-(*N,N,N*-三甲基)碘化铵(碘甲基季铵盐, TAMI) 3 种表面活性剂; 采用 FTIR 及 ^1H NMR 对产物进行了结构表征, 并考察了 3 种表面活性剂的表面性能和抑菌性能。结果发现, TAO、TABC 和 TAMI 的临界胶束浓度(CMC)分别为 3.39×10^{-3} 、 2.46×10^{-3} 和 2.37×10^{-3} mol/L, 临界胶束浓度下的表面张力(γ_{CMC})分别为 33.0、25.2 和 26.4 mN/m, 比商品化表面活性剂十二烷基二甲基苄基氯化铵的 CMC 和 γ_{CMC} 更低; TAO、TABC 和 TAMI 具有良好的乳化能力, 乳化时间分别为 581.0、341.7 和 271.0 s。TABC 和 TAMI 的 0 min 起泡高度可达 76.62 和 82.77 mm, 并且二者稳泡性能可达到 0.85 和 0.87; 此外, TABC 和 TAMI 具有很好的钙硬水稳定性, 而 TAO 的钙硬水稳定性较差。TABC 对金黄色葡萄球菌的抑菌活性最好, 抑菌圈直径为 21 mm, 抑菌率可达 99.99%。

关键词: α -松油烯; 氧化胺; 季铵盐; 表面活性剂; 表面性能; 抑菌性

中图分类号: TQ423 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2023)04-0852-09

Synthesis and properties of terpinene-based surfactants

WANG Rongzhen, YU Wei, ZHANG Dandan, WANG Jinping, XIN Silin, DIAO Kaisheng*

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi Minzu University, Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, State Ethnic Affairs Commission, Guangxi Key Laboratory of Chemistry and Engineering of Forest Products, Guangxi Collaborative Innovation Center for Chemistry and Engineering of Forest Products, Nanning 530006, Guangxi, China)

Abstract: Three surfactants of 4-isopropyl-1-methyl-bicyclo[2.2.2]oct-5-ene-2-carboxylic acid ethyl ester-2'-(*N,N*-dimethyl)amine oxide (tertiary amine *N*-oxide, TAO), 4-isopropyl-1-methyl-bicyclo[2.2.2]oct-5-ene-2-carboxylic acid ethyl ester-2'-(*N,N*-dimethyl-*N*-benzyl)ammonium chloride (tertiary amine *N*-benzyl chloride, TABC), and 4-isopropyl-1-methyl-bicyclo[2.2.2]oct-5-ene-2-carboxylic acid ethyl ester-2'-(*N,N,N*-trimethyl)ammonium iodide (tertiary amine *N*-methyl iodide, TAMI) were derived from 2-(dimethylamino)ethyl 4-isopropyl-1-methylbicyclo[2.2.2]oct-5-ene-2-carboxylate (tertiary amine, TA) which was synthesized from α -terpinene by Diels-Alder reaction. The three surfactants were then characterized by FTIR and ^1H NMR, followed by investigation on their surface properties and bacteriostatic abilities. The results showed that the critical micelle concentration (CMC) of TAO, TABC and TAMI was 3.39×10^{-3} , 2.46×10^{-3} and 2.37×10^{-3} mol/L, and the corresponding surface tension (γ_{CMC}) was 33.0, 25.2 and 26.4 mN/m, respectively, lower than those of commercial analogue dodecyl dimethyl benzyl ammonium chloride (DDBAC). Moreover, TAO, TABC and TAMI exhibited good emulsification property with emulsifying time of 581.0, 341.7 and 271.0 s, respectively, as well as good foaming performance and foam stability with a foaming height of 76.62 and 82.77 mm, and the foaming stability of 0.85 and 0.87, respectively. In addition, TABC and TAMI perform well in calcium hard water stability test, while TAO in calcium hard

收稿日期: 2022-06-28; 定用日期: 2022-11-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220604

基金项目: 国家自然科学基金(22166007)

作者简介: 王荣臻(1996—), 男, 硕士生。联系人: 刁开盛(1967—), 男, 教授, E-mail: dksphd@163.com。

water stability test is unstable. Furthermore, TABC shows the best bacteriostatic effect on *Staphylococcus aureus*, with 21 mm in the diameter of bacteriostatic zone and 99.99% in the bacteriostatic rates.

Key words: α -terpinene; amine oxides; quaternary ammonium salts; surfactants; surface properties; bacteriostatic properties

α -松油烯为单环单萜化合物, 主要存在于各种植物精油中^[1-2], 也是松节油的主要衍生品^[3], 属于可再生的生物质资源, 其环内的共轭双键可与亲双烯体反应得到环加成产物^[4-5]。目前, 松节油在国内多作为廉价的溶剂或稀释剂用于油漆、涂料中, 产品科技含量低, 经济附加值小^[6]。在石化资源日益枯竭的情况下, 开发其高附加值的深加工产品十分必要^[6-7]。被誉为“工业味精”的表面活性剂已广泛应用于日常生活、工农业及高新技术领域, 是当今最重要的工业助剂, 在许多行业中起到画龙点睛的作用, 作为助剂能极大地改进生产工艺和产品性能^[8-9], 其应用已渗透到几乎所有的工业领域。

有关生物基表面活性剂已有很多研究报道。如张敏^[10]以甲壳素为原料合成的氨基葡萄糖类表面活性剂具有很强的亲水性, 在接枝脂肪酸长链增强产品的疏水性后可将水溶液的表面张力降低至 30 mN/m 左右; 吴珂等^[11]将长链吡咯烷酮表面活性剂用柠檬酸修饰后改善了长链吡咯烷酮表面活性剂的水溶性低的问题; LIN 等^[12]以马来松香制得马来松香基功能表面活性剂, 其与天然表面活性剂皂苷进行复配后乳化性能较好; 李娟等^[13]以歧化松香制得在室温酸性条件下可分解的表面活性剂, 由于分子内存在三元菲环刚性结构, 导致产品的 Krafft 点较高。显然, 目前大多数生物基表面活性剂在疏水性和亲水性的平衡上表现不是很理想, 如果从疏水性较小的生物基材料出发, 有望制备出疏水基团和亲水基团比例适中的表面活性剂。生物基原料 α -松油烯是较小的疏水基团, 且鲜见由 α -松油烯制备表面活性剂的报道。

因此, 本研究以 α -松油烯为原料, 经过 Diels-Alder 反应合成中间产物, 最后氧化或烷基化中间产物得到 3 种疏水基团和亲水基团比例适中的表面活性剂, 通过 FTIR、¹HNMR 等表征手段确定了产物的结构, 考察了 3 种表面活性剂的表面性能、抑菌性能, 并探讨了不同官能团修饰对其表面活性的影响。研制基于 α -松油烯的表面活性剂能实现可再生的生物质资源高值化利用, 有助于发展地方特色经济脱贫的精准扶贫政策, 对保障和改善民生、增进民生福祉具有现实意义。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

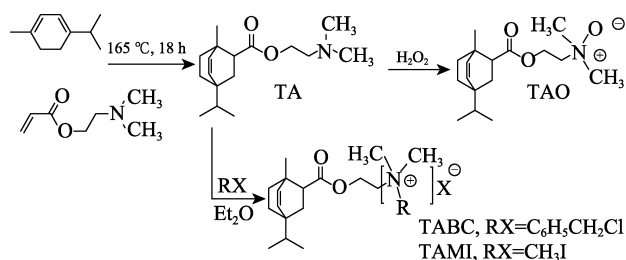
α -松油烯 (质量分数 95%), 上海麦克林生化科

技股份有限公司; 丙烯酸二甲氨基乙酯 (DMAEA)、碘甲烷、氯化苄, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 双氧水 (质量分数 30%)、乙二胺四乙酸二钠 (EDTA 二钠)、异丙醇、二氯甲烷、盐酸、氯化钠、无水硫酸钠、无水氯化钙、淀粉-碘化钾试纸、碳酸氢钠、无水乙醇、石油醚 (PE)、乙酸乙酯 (EA)、无水乙醚 (Et₂O)、1,4-二氧六环, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 薄层色谱板, 青岛谱科分离材料有限公司; 无菌 PBS (磷酸盐缓冲液, pH=7.4)、LB 肉汤培养基、琼脂粉、大肠杆菌 (*E. coli*)、金黄色葡萄球菌 (*S. aureus*), 上海生工生物工程股份有限公司。其他试剂为市售分析纯。实验所用溶液都是用 Advantage A10 Milli-Q 系统 (美国 Millipore 公司) 生产的超纯水配制。

5700 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Nicolet 公司; AV-2600 型核磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司; BZY-Z 型全自动表面张力仪, 上海衡平仪器仪表厂; Hirayama HVE-50 高温高压蒸汽灭菌锅, 日本 Hirayama 公司; SW-CJ-2FD 洁净工作台, 苏净安泰公司; Crystal IS-RDV1 恒温振荡器, 美国精骐公司; ZXDP-B2160 电热恒温培养箱, 上海智城公司; 麦氏比浊管, 湖南比克曼生物科技有限公司; UV-2100 紫外分光光度计, 北京瑞丽分析仪器有限公司。

1.2 合成路线

α -松油烯为不对称的环己二烯, 其双烯环加成产物有两种异构体, 制备出的表面活性剂也是这两种异构体形成的表面活性剂的混合物, 而且它们形成表面活性剂在性能上没有差别。文中以其中一种异构体 1-甲基-4-异丙基双环[2.2.2]-5-辛烯-2-甲酸二甲氨基乙酯 (TA) 为例, 说明其制备过程, 并进行后续产品合成, 合成路线如下所示。



1.2.1 TA 的制备

取 α -松油烯 (5.38 g, 0.04 mol) 和丙烯酸二甲

氨基乙酯 (2.83 g, 0.02 mol) 加入到三口烧瓶中, 升温到 165 °C 反应, 薄层色谱板检测[展开剂 $V(\text{PE}) : V(\text{EA})=1 : 1$] 丙烯酸二甲氨基乙酯反应完全后结束反应, 约 18 h。反应粗产物加入 10 mL 浓度为 2 mol/L 的盐酸使粗产物中的 TA 酸化成盐溶于水中, 分出下层的 TA 盐酸盐溶液, 用饱和碳酸氢钠溶液调节 pH 至 8~9 使 TA 析出, 然后用 EA 将 TA 萃取到有机相, 分出上层有机相并用无水硫酸钠干燥 2 h, 然后滤入圆底烧瓶旋转蒸发除去 EA, 转移至真空干燥箱 45 °C 干燥 24 h 得到 TA 纯品, TA 纯品为棕色液体, 产率 69.83%。

1.2.2 1-甲基-4-异丙基双环[2.2.2]-5-辛烯-2-甲酸乙酯-2'-(*N,N*-二甲基)氧化胺 (TAO) 的制备

取 1.2.1 节制备的 TA (2.794 g, 0.01 mol)、催化剂二胺四乙酸二钠 ($0.023 \text{ g}, 6.8 \times 10^{-5} \text{ mol}$) 和异丙醇 (10 mL) 至三口烧瓶中, 搅拌升温至 53 °C 后, 缓慢滴加双氧水 (1.73 g, 0.015 mol), 然后将温度升至 65 °C 反应 12 h 结束。冷却后的粗品滴加质量分数为 10% 亚硫酸氢钠溶液以除去过量的双氧水, 直至用淀粉-碘化钾试纸检测不显蓝色为止。将粗产物倒入 40 mL 无水乙醇中会析出催化剂和无机盐等固体杂质, 将其过滤除去, 滤液旋转蒸发除去溶剂后再加入 40 mL 无水乙醇溶解, 如出现固体杂质就过滤除去, 重复上述操作直至产品的无水乙醇溶液体系澄清无固体析出为止, 最后旋蒸除去无水乙醇后 45 °C 真空干燥 24 h 得 TAO 纯品, TAO 纯品为淡黄色黏稠状液体, 产率 85.74%。

1.2.3 1-甲基-4-异丙基双环[2.2.2]-5-辛烯-2-甲酸乙酯-2'-(*N,N*-二甲基-*N*-苄基)氯化铵 (TABC) 的制备

将 1.2.1 节制备的 TA (2.794 g, 0.01 mol) 溶解于二氯甲烷 (10 mL), 搅拌升温到 40 °C 后加入氯化苄 (1.899 g, 0.02 mol) 反应 7 h。反应完毕后旋蒸除去二氯甲烷的粗产物加入 50 mL 无水乙醚会有固体析出, 抽滤, 滤饼用无水乙醚洗涤 5~6 次以除去残留的氯化苄, 45 °C 真空干燥 24 h 得纯品 TABC, 为浅棕色固体, 产率 82.93%。固体 TABC 易吸潮成为浅棕色黏稠液体。

1.2.4 1-甲基-4-异丙基双环[2.2.2]-5-辛烯-2-甲酸乙酯-2'-(*N,N,N*-三甲基)碘化铵 (TAMI) 的制备

将 1.2.1 节制备的 TA (2.794 g, 0.01 mol) 用无水乙醚 (10 mL) 溶解后转移到三口烧瓶中, 加入碘甲烷 (2.840 g, 0.02 mol) 搅拌混合均匀后升温至 30 °C 反应 6 h。结束反应冷却后得到粗产物, 抽滤, 用无水乙醚反复洗涤滤饼至浅白色, 45 °C 真空干燥 24 h 得纯品 TAMI, 为浅白色固体, 产率 87.34%。

1.3 结构表征

采用傅里叶变换红外光谱仪对产物进行表征, 采用 KBr 压片法制样, 扫描波数范围 $4000 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率为 2 cm^{-1} ; 以氘代氯仿为溶剂, 在核磁共振波谱仪上记录核磁共振氢谱 ($^1\text{H NMR}$)。

1.4 表面活性测试

1.4.1 临界胶束浓度 (CMC) 及该浓度下表面张力 (γ_{CMC}) 的测定

配制不同浓度的样品水溶液, 于 25 °C 下采用 Wilhelmy 吊片测试法^[14]测定样品水溶液的表面张力, 绘制表面张力 (γ)-浓度对数 ($\lg c$) 关系曲线图, 每个样品重复 3 次, 取其平均值。

1.4.2 泡沫性能测试

在 25 °C 下, 配制 20 mL 质量分数为 0.5% 的产品水溶液, 倒入 100 mL 带磨口塞的量筒中再加入 10 mL 的 40 °C 温水, 用力上下振摇 25 次, 记录此时的泡沫高度及静置 5 min 后的泡沫高度^[15], 每个样品重复 3 次, 取其平均值。

1.5 应用性能表征

1.5.1 乳化力 (EP) 分析

取 40 mL 质量分数 0.1% 的样品水溶液加入到 100 mL 量筒中, 加入 40 mL 液体石蜡, 上下振动 5 次后静置 1 min, 重复操作 5 次, 第 5 次操作结束后立即计时, 记录分出 10 mL 水的时间, 用来表征表面活性剂水溶液的乳化力^[16], 每个样品重复 3 次, 取其平均值。

1.5.2 亲水亲油平衡值 (HLB) 测定

本文共有两大类表面活性剂, 一类是非离子型表面活性剂, 一类是离子型表面活性剂。两者测定的方法基于自身的特殊的性质也有所不同。对于非离子型表面活性剂采用的方法为: 称取 0.2 g 待测表面活性剂产品, 加入 20 mL 1,4-二氧六环-苯 [$V(\text{二噁烷}) : V(\text{苯})=9 : 4$] 溶液使其溶解, 再用蒸馏水滴定至出现明显浑浊, 记录下所用蒸馏水的体积 (V , mL), 然后按照式(1)计算 HLB^[17]:

$$\text{HLB} = 23.64 \lg V - 10.16 \quad (1)$$

对于离子型表面活性剂, 分子结构式中的非极性部分称为有机性基, 分子结构中的极性部分称为无机性基, 并用式(2)计算 HLB^[18]值, 其中无机性基值和有机性基值具体数值参考文献^[18-20]。

$$\text{HLB} = 10 \times \frac{\sum \text{无机性基值}}{\sum \text{有机性基值}} \quad (2)$$

1.5.3 抗硬水能力测定

参考 GB/T 7381—2010《表面活性剂在硬水中稳定性的测定方法》。配制质量分数 5% 的表面活性剂水溶液, 静置 4~6 h 备用。使用无水氯化钙配制钙硬

度分别为 12 mmol/L (S_1)、18 mmol/L (S_2) 和 24 mmol/L (S_3) 的溶液, 备用。取 15 支比色管平均分为 3 组, 每组 5 支, 用移液管分别移取 5.0、2.5、1.2、0.6、0.3 mL 待测表面活性剂样品水溶液于每组的各个比色管中。用 S_1 、 S_2 和 S_3 已知浓度的硬水溶液分别稀释至 50 mL, 将各比色管慢慢上下翻转 10~15 次, 注意不要产生泡沫, 在室温下静置 2 h, 观察其外观, 清晰为 5 分、乳色为 4 分、浑浊为 3 分、少量沉淀或凝聚物为 2 分、大量沉淀或凝聚物为 1 分。最后将 15 支试管得分值相加, 算出平均稳定性。

1.5.4 增溶能力测定

配制 1.6 mmol/L 的表面活性剂水溶液, 取 10 个 100 mL 容量瓶各移入 50 mL 表面活性剂溶液, 再分别加入 0、5、8、10、15、20、25、30、35、50 μ L 苯, 摇匀并放置过夜 (12 h), 使体系平衡。然后在每个容量瓶中加入 30 mL 水, 在恒温水浴锅中 50 $^{\circ}$ C 下恒温 0.5 h。在此过程中, 要不时振荡容量瓶。恒温后将容量瓶取出, 冷却至室温用超纯水稀释至刻度线, 摇匀待用。用分光光度计以溶液中没有苯的为空白对照, 在 560 nm 波长处测定溶液的吸光度, 根据吸光度-苯含量标准曲线, 找出增溶极限 (A), 按式 (3) 计算其增溶能力 X (mL/mol)。

$$X = \frac{A \times 1000}{V \times c} \quad (3)$$

式中: A —开始有吸光度值时苯的含量, 即增溶极限, mL; V —表面活性剂溶液的用量, mL; c —表面活性剂的浓度, mol/L。

1.5.5 抑菌性能测试

本文采用抑菌圈法^[21]和平板计数法^[22]测试 3 种表面活性剂水溶液对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌性能。

LB 液体培养基制备: 用量筒量取 100 mL 无菌纯水 (将去离子水在高温高压蒸汽灭菌锅中 121 $^{\circ}$ C 下灭菌 15 min) 倒入 250 mL 试剂瓶中, 用分析天平分别称取 2.5 g LB 肉汤培养基加入混匀后, 于高温高压蒸汽灭菌锅中 121 $^{\circ}$ C、15 min 灭菌后待用。

LB 固体培养基制备: 用量筒量取 100 mL 无菌纯水倒入 250 mL 试剂瓶中, 用分析天平分别称取 2.5 g LB 肉汤培养基和 1.5 g 琼脂粉, 将以上称取试剂加入混匀后, 于高温高压蒸汽灭菌锅中 121 $^{\circ}$ C、15 min 灭菌。待培养基冷却至 40~50 $^{\circ}$ C, 用移液器吸取 15 mL 培养基倒入一次性无菌平皿中, 备用。

细菌悬液制备: 取 3 支 12 mL 细菌培养管, 各加入 3 mL LB 液体培养基, 分别挑取单菌落中的大肠杆菌、金黄色葡萄球菌加入液体培养基中, 另一支作为空白对照。放于恒温振荡器 (37 $^{\circ}$ C, 200 r/min) 振荡培养过夜 (15 h), 以 0.5 号麦氏比浊管为参照,

将样品的浊度调整到与其一致时, 此时菌液浓度约为 1.0×10^8 CFU/mL。

抑菌圈法: 用无菌纯水将样品稀释为质量浓度为 5 g/L 的样品溶液, 备用。用无菌 PBS 分别将大肠杆菌、金黄色葡萄球菌菌液稀释至 1.0×10^6 CFU/mL, 取 100 μ L 稀释液均匀涂布于 LB 固体培养基上, 然后用已灭菌的 9 mm 打孔器在培养基中央打 1 个孔, 将样品混匀, 分为空白对照 (无菌水代替样品溶液)、TAO、TABC 和 TAMI 4 组, 按照分组加入孔中, 每孔 100 μ L, 每组设置 3 次平行。将培养皿放在 37 $^{\circ}$ C 恒温培养箱中培养 24 h, 取出拍照并用游标卡尺测量抑菌圈直径。测定试样周围由于实验菌的生长被阻止而形成的透明带宽度。抑菌圈宽度按式 (4) 计算。

$$b = (d - D) / 2 \quad (4)$$

式中: b —抑菌圈宽度, mm; d —试样和透明带的总直径, mm; D —试样圆片的直径, mm。

平板计数法: 用 LB 液体培养基分别将大肠杆菌、金黄色葡萄球菌菌液稀释至 1.0×10^6 CFU/mL, 备用。向 100 mg 样品中加入 1 mL 的 LB 液体培养基, 超声溶解样品, 得到质量浓度为 100 g/L 的样品-培养基溶液, 分为 TAO、TABC、TAMI 3 组, 备用。按照分组分别向细菌培养管中加入 100 μ L 样品-培养基溶液, 然后分别加入 1.9 mL 稀释后菌液 (此时样品的质量浓度为 5 g/L)。另取细菌培养管, 加入 100 μ L 的 LB 液体培养基, 然后加入 1.9 mL 稀释后菌液, 作为空白对照。放于 37 $^{\circ}$ C 恒温振荡器中振荡培养 6 h。培养完成后, 用无菌 PBS 将菌液连续 10 倍稀释, 取 100 μ L 稀释液均匀涂布于 LB 固体培养基上。菌液稀释到相同的倍数后放于 37 $^{\circ}$ C 恒温培养箱中培养 18 h, 取出拍照并记录菌落数, 实验重复 3 次取平均值。抑菌率按式 (5) 进行计算。

$$\text{抑菌率}/\% = \frac{A - B}{A} \times 100 \quad (5)$$

式中: A —空白对照组平均菌落数, 个; B —实验组平均菌落数, 个。

若实验样品抑菌率与空白对照样品抑菌率的差值大于 26%, 可认定该样品具有抗菌作用^[23]。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 FTIR 分析

TA、TAO、TABC 和 TAMI 的红外光谱图见图 1。从图 1 可知, 4 种产品相同的结构有: 1734 cm^{-1} 处酯键 C=O 的伸缩振动吸收峰; 3007~3042 cm^{-1} 处=C-H 的变形振动吸收峰; 1619~1633 cm^{-1} 处

C=C 的骨架伸缩振动吸收峰; 1371~1389 和 1435~1473 cm^{-1} 处—CH₃ 的弯曲振动吸收峰。TAO 的 C—N 伸缩振动吸收峰位置受 N—O 键诱导效应的影响, 由 TA 的 1023 cm^{-1} 蓝移到 1039 cm^{-1} , 而且在 1151 cm^{-1} 处出现明显的 N—O 伸缩振动吸收峰^[24]。TABC 谱图中, 710~806 cm^{-1} 处出现明显的苯环单取代特征峰。TAMI 和 TABC 的季铵离子产生的诱导效应要强于 TA 的叔胺氮, 因而 TAMI 和 TABC 结构中 C—N 的伸缩振动吸收峰相对于 TA 中的 C—N 结构分别蓝移到 1044 和 1061 cm^{-1} 。3 个产物中官能团所产生的诱导效应强弱关系为: 苄基>N—I>N—O, 与文献[25]报道的官能团效应一致。所以, 初步判断 TA、TAO、TABC 和 TAMI 成功合成。

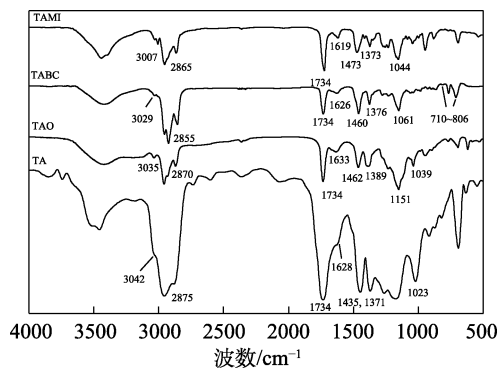


图 1 TA、TAO、TABC 和 TAMI 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of TA, TAO, TABC and TAMI

2.1.2 ¹HNMR 分析

TA、TAO、TABC 和 TAMI 的 ¹HNMR 谱图见图 2。图 2 中各个物质的表征数据如下所示。

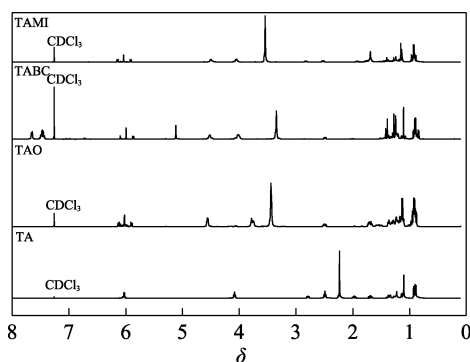


图 2 TA、TAO、TABC 和 TAMI 的 ¹HNMR 谱图
Fig. 2 ¹HNMR spectra of TA, TAO, TABC and TAMI

TA: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 6.03 (q, $J = 8.5$ Hz, 2H, —CH=CH—), 4.08 (td, $J = 6.0$ 、1.8 Hz, 2H, —OCH₂—), 2.79 (dd, $J = 9.9$ 、5.6 Hz, 1H, —CHC=O), 2.49 (t, $J = 6.0$ Hz, 2H, —NCH₂—), 2.24 [m, 6H, —N(CH₃)₂], 1.95 (m, 1H, —CH—), 1.36 (m, 2H, —CH₂—), 1.26 (m, 2H, —CH₂—), 1.14

(m, 2H, —CH₂—), 1.10 (s, 3H, —CH₃), 0.91 [dd, $J = 11.3$ 、6.8 Hz, 6H, —C(CH₃)₂]

TAO: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 6.08 (m, 1H, —CH=), 5.96 (m, 1H, =CH—), 4.56 (dd, $J = 6.8$ 、3.9 Hz, 2H, —OCH₂—), 3.76 (dd, $J = 11.1$ 、6.6 Hz, 2H, —NCH₂—), 3.45 [t, $J = 6.5$ Hz, 6H, —N(CH₃)₂], 2.49 (m, 1H, —CHC=O), 1.70 (m, 2H, —CH₂—), 1.54 (m, 1H, —CH—), 1.29 (m, 4H, —CH₂CH₂—), 1.13 (m, 3H, —CH₃), 0.92 [m, 6H, —C(CH₃)₂]

TABC: ¹HNMR(400 MHz, CDCl₃), δ : 7.65~7.45 (m, 5H, —C₆H₅), 5.99 (m, 2H, —CH=CH—), 5.11 (s, 2H, —NCH₂Ph), 4.53 (td, $J = 14.6$ 、7.6 Hz, 2H, —OCH₂—), 4.02 (m, 2H, —NCH₂—), 3.35 [m, 6H, —N(CH₃)₂], 2.49 (dd, $J = 9.9$ 、5.8 Hz, 1H, —CHC=O), 1.46 (m, 1H, —CH—), 1.40 (dt, $J = 9.4$ 、3.0 Hz, 2H, —CH₂—), 1.27 (t, $J = 8.8$ Hz, 4H, —CH₂CH₂—), 1.10 (m, 3H, —CH₃), 0.91 [m, 6H, —C(CH₃)₂]

TAMI: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ : 6.13 (dt, $J = 35.8$ 、17.9 Hz, 1H, —CH=), 5.91 (m, 1H, =CH—), 4.50 (dd, $J = 4.9$ 、0.5 Hz, 2H, —OCH₂—), 4.05 (m, 2H, —NCH₂—), 3.54 [m, 9H, —N(CH₃)₃], 2.53 (m, 1H, —CHC=O), 1.75 (m, 1H, —CH—), 1.39 (m, 2H, —CH₂—), 1.25 (m, 4H, —CH₂CH₂—), 1.15 (t, $J = 2.6$ Hz, 3H, —CH₃), 0.92 [m, 6H, —C(CH₃)₂]

TA 的 ¹HNMR 谱图中 N 原子连接的—CH₂—和两个—CH₃的特征峰分别在 δ 2.49 和 δ 2.24, 形成 TAO、TABC、TAMI 后, 接枝的基团增强了氮原子的屏蔽效应, 使 N 原子连接的—CH₂—和—CH₃特征峰出现在更低场, TAO 在 δ 3.76 和 δ 3.45 处、TABC 在 δ 4.02 和 δ 3.35 处、TAMI 在 δ 4.05 和 δ 3.54 处。而且, 产物 TABC 在 δ 7.65~7.45 (5H) 处出现苄基单取代苯的典型特征峰, 在 δ 5.11 (s, 2H) 处出现 N-苄基的亚甲基质子峰; 产物 TAMI 在 δ 3.54 (m, 9H) 出现—N(CH₃)₃ 的 3 个甲基质子峰。由于 Diels-Alder 反应产物存在同分异构体致使某些峰的积分分数没有严格遵从 $n+1$ 规律, 而难以除去的微量溶剂杂质使 δ 0.8~1.8 范围的烃基质子峰受到干扰, 但是其他特征峰的化学位移都符合产物官能团的结构特点。结合 FTIR 和 ¹HNMR 表征分析, 证明 TA、TAO、TABC 和 TAMI 产物成功合成。

2.2 表面性能

2.2.1 CMC 及 γ_{CMC}

CMC 即表面活性剂聚集形成胶束的最小浓度, CMC 越小的表面活性剂表面活性越强。 γ_{CMC} 是表面

表面活性剂浓度增加至 CMC 时溶液的表面张力, 具体从表面张力对表面活性剂浓度的曲线求得^[26], γ_{CMC} 越小的表面活性剂降低溶液表面张力越多。TAO、TABC、TAMI 的表面张力和浓度对数的关系如图 3 所示, 表面活性剂的 CMC 和 γ_{CMC} 见表 1; 为了方便比较, 表 1 也列出了商品化表面活性剂十八烷基二甲基氧化胺 (OA-18) 和十二烷基二甲基苄基氯化铵 (DDBAC) 的参数。由图 3、表 1 可知, TAO、TABC、TAMI 的 CMC 分别为 3.39×10^{-3} 、 2.46×10^{-3} 、 2.37×10^{-3} mol/L, γ_{CMC} 分别是 33.0、25.2、26.4 mN/m。TAO 的 CMC 比 TABC 和 TAMI 的 CMC 大, 是因为 TAO 表面活性剂 N—O 中的 O 与溶剂水分子形成氢键, 屏蔽了 TAO 表面活性剂 N—O 键在溶液中的作用, 导致 TAO 不易自聚形成胶束^[27]。TABC 的 CMC 和 γ_{CMC} 与 TAMI 的相差不大, 但都比商品化 DDBAC 的小, 其中 CMC 小了 1 个数量级, 而 γ_{CMC} 小约 10 mN/m, 说明 TABC 和 TAMI 的表面活性相当且都优于 DDBAC。虽然 TAO 的 CMC 大于 OA-18 的 CMC (1.9×10^{-3} mol/L), 但 TAO 的 γ_{CMC} 要略小于 OA-18 的 γ_{CMC} (34.3 mN/m), 说明 TAO 比 OA-18 更能降低水溶液的表面张力。

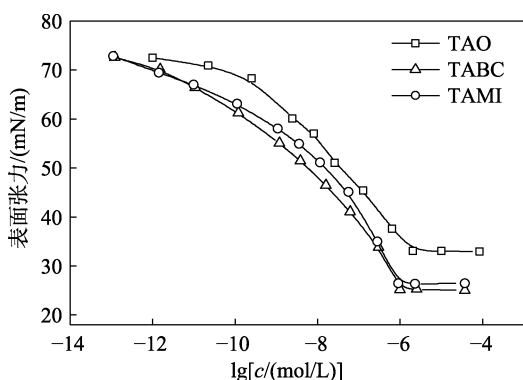


图 3 TAO、TABC、TAMI 的 γ -lgc 曲线
Fig. 3 γ -lgc curves of TAO, TABC and TAMI

表 1 在 25 °C 下不同表面活性剂的性能参数
Table 1 Surface active parameters of different surfactants at 25 °C

样品	TAO	TABC	TAMI	OA-18 ^[28]	DDBAC ^[29]
CMC/(mol/L)	3.39×10^{-3}	2.46×10^{-3}	2.37×10^{-3}	1.9×10^{-3}	5×10^{-2}
$\gamma_{\text{CMC}}/(\text{mN/m})$	33.0	25.2	26.4	34.3	35.9

2.2.2 泡沫性能

液态泡沫是一个非平衡系统, 表现为其结构随时间发生演变^[27]。表面活性剂起泡能力受表面张力影响, 而泡沫稳定性主要与排液速度和液膜强度有关^[27]。实验以初始 0 min 时的泡沫高度 (H_0) 表征

表面活性剂的起泡性能 (FA), FA 值越大则起泡性能越好; 以静置 5 min 后的泡沫高度 (H_5) 与 H_0 的比值表征表面活性剂的稳泡性能 (FS), FS 值越接近 1 则稳泡性能越好。图 4 为 TAO、TABC 和 TAMI 的起泡性和稳泡性实验结果。图 4 表明, TABC 和 TAMI 的 H_0 可达 76.62 和 82.77 mm, 并且二者稳泡性能可达到 0.85 和 0.87。TABC、TAMI 起泡性和泡沫稳定性均好于 TAO。一方面, TABC 和 TAMI 有较小的表面张力, 体系只需较少的表面功就可以形成泡沫, 而且吸附在界面的表面活性剂分子较多, 提高了泡沫液膜的黏度和弹性^[30], 所以具有更优的起泡性和泡沫稳定性。另一方面, TABC 和 TAMI 泡沫液膜表面受电荷影响形成双电层结构, 可以防止液膜逐渐变薄进而破裂, 增强了液膜的稳定性。上述结果说明, TABC 和 TAMI 可用于中/高泡表面活性剂领域, 而 TAO 适合无泡/低泡型表面活性剂领域。

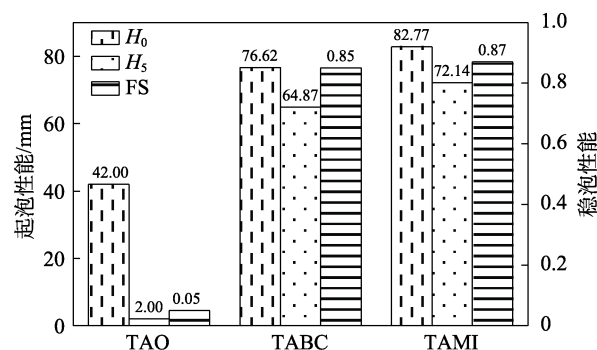


图 4 在 25 °C 下 TAO、TABC、TAMI 的泡沫性能
Fig. 4 Foam ability of TAO, TABC and TAMI at 25 °C

2.3 应用性能

2.3.1 乳化性能

表面活性剂能降低水/油界面张力, 也影响形成的界面膜强度, 因而乳液的稳定性与表面活性剂的性质密切相关。表面活性剂形成的乳液越稳定, 则其乳化能力越强^[31], 相应从乳液分出水的时间就越长。TAO、TABC、TAMI 表面活性剂的乳液分水时间见表 2。表 2 表明, TAO、TABC 和 TAMI 具有良好的乳化能力, 乳化时间分别为 581.0、341.7 和 271.0 s。界面张力更小的 TABC 和 TAMI 的乳化能力要远低于 TAO, 而一般情况是界面张力小的乳液体系稳定性高, 显然, 较低的界面张力不是乳液稳定性的必然因素。由于 TABC 和 TAMI 的亲水基处于相对中间位置, 不利于与水形成疏水基朝里、亲水基朝外的乳状液滴, 使表面活性剂分子排列紧密程度降低, 从而影响了界面膜的强度, 故难以维持其乳化液滴的稳定; 相反, 非离子型的 TAO 亲水基在链端, 更有利于形成排列紧密的界面膜, 进而提

升了其界面膜的强度，所以 TAO 的乳化能力最强；而同为离子型的 TABC 乳化能力又大于 TAMI，是因为 TABC 的苜基苯环特有的 π - π 作用^[32]比 TAMI 的甲基更能提升界面膜的强度。结果表明，虽然乳液体系的界面张力与其热力学稳定性正相关，但不能决定乳化液滴的稳定性，形成较牢固的界面膜，而合适的表面活性剂分子结构同样是影响乳状液稳定性的重要因素。

表 2 25 °C 下 TAO、TABC 和 TAMI 的表面活性参数
Table 2 Parameters of surface activity of TAO, TABC and TAMI at 25 °C

样品	乳化能力/s	HLB	硬水中的稳定性
TAO	581.0	10.7	4 级
TABC	341.7	8.2	5 级
TAMI	271.0	11.5	5 级

2.3.2 HLB

表面活性剂上的亲水基团和疏水基团之间必须保持一定平衡才能呈现出其独有的界面性能，而 HLB 值可以反映这种平衡的程度^[29]。根据式 (1) 和 (2)，分别计算得到 TAO、TABC、TAMI 的 HLB 值分别是 10.7、8.2、11.5 (表 2)。对于 TAO 和 TAMI，根据表面活性剂 HLB 值与性质的对应关系^[17]可知，二者可用于 O/W 型乳化剂，TABC 的 HLB 值介于 7~9 之间，适合用于润湿剂。一般情况下，亲水基处于末端的表面活性剂洗净作用强而润湿性差；亲水基处于中间则是洗净作用弱而润湿性强。TABC 的亲水基两端连着强亲油基 α -松油烯片段和苜基片段，属于洗净作用弱而润湿性强的情况，适合用于润湿剂，此结论与 HLB 结果一致。三者对比之下，TAO 和 TAMI 亲水性好于 TABC，即 TABC 亲油性要好于 TAO 和 TAMI。这是因为 TABC 中的苜基是较好的亲油基团，从而提升了其亲油性。

2.3.3 抗硬水能力

由于水中含有的二价阳离子如 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等会降低表面活性剂的去污、清洁等效率^[33-34]。故测试了表面活性剂在 Ca^{2+} 溶液中的稳定性。由表 2 可知，TAO 在硬水中稳定性为 4 级，TABC 和 TAMI 为 5 级，说明产品具有良好的抗硬水能力。一方面因为 TAO 分子上的 O 的孤电子对容易与 Ca^{2+} 发生强配位作用，相应的结合能较大，从而导致 TAO 在硬水中稳定性较差^[35]；另一方面是因为阳离子型表面活性剂 TABC 和 TAMI 溶于水后，分子周围会形成离子层，该离子层能降低 Ca^{2+} 与表面活性剂分子的结合作用^[36]，从而使其在硬水溶液中保持良好的稳定性。

2.3.4 增溶能力

通过式 (3) 计算产品增溶能力，实验结果见图 5。由图 5 可知，非离子型的 TAO 增溶能力为 100 mL/mol，而阳离子型的 TABC 和 TAMI 的增溶能力变大，均为 125 mL/mol。TABC 和 TAMI 的增溶能力都大于 TAO 有以下原因：(1) 只有表面活性剂的浓度超过 CMC 才具有增溶作用^[37]，从表 1 可知，TABC 和 TAMI 的 CMC 十分接近，二者都小于 TAO；(2) 增溶能力也受胶束大小和离子基团的影响^[25,38-39]，溶液中，表面活性剂形成的胶束越大，其内空间也越大，相应的增溶能力就越强，而离子基团电荷的相互排斥作用会扩大分子之间的空间，从而使其增溶能力增强，TABC 的体积大于 TAO，形成的胶束之间的空间也更大，因而具有更大的增溶能力，TAMI 形成胶束后，胶束之间存在的静电斥力扩大了相互之间的空间，有利于提高其增溶能力；(3) 苜是小极性有机物，当苜进入表面活性剂胶束中后提高了体系的热力学稳定性^[40-41]，TABC 比 TAO 多了疏水基团苜基，TAMI 比 TAO 多了疏水基团甲基，从而导致 TABC 和 TAMI 与苜更容易结合，形成的体系也更稳定，所以 TABC 和 TAMI 的增溶能力要大于 TAO。

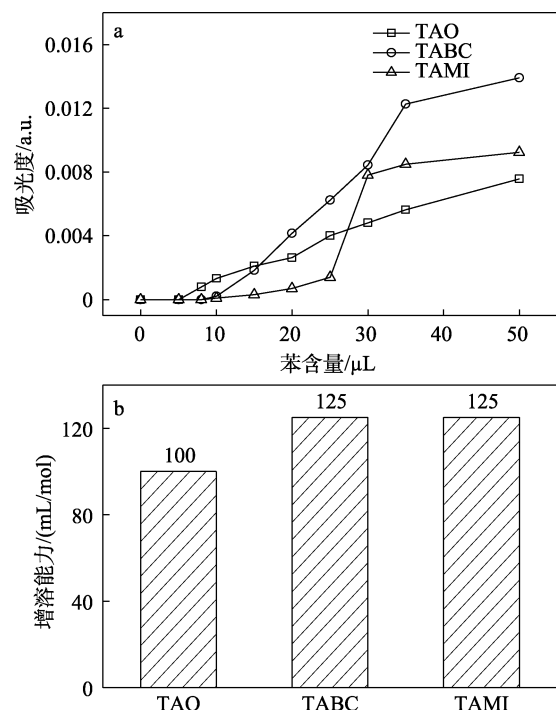


图 5 吸光度与苯含量关系 (a) 及 TAO、TABC 和 TAMI 的增溶能力 (b)

Fig. 5 Relationship between absorbance and benzene content (a) and solubilization capacity (b) of TAO, TABC and TAMI

2.3.5 抑菌性能

抑菌圈法可以从定性的角度评价材料的抑菌

活性。一般地, 抑菌圈越大说明抑菌性能越好。抑菌圈法测定了质量浓度为 5 g/L 的 TAO、TABC 和 TAMI 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌性能 (图 6, 表 3), 并与市售的表面活性剂月桂酰谷氨酸 ($C_{12}G$) 进行对照 (表 3)。

由图 6 和表 3 可知, TAO 对两种细菌的抑菌圈为 0, TAMI 对金黄色葡萄球菌抑菌圈直径为 8 mm; TABC 的抑菌活性最好, 对金黄色葡萄球菌的抑菌圈直径为 21 mm。而质量浓度是 TABC 2 倍的 $C_{12}G$ 表面活性剂对金黄色葡萄球菌抑菌圈直径仅为 13.5 mm (表 3), 显然 TABC 对金黄色葡萄球菌的抑菌性能要比 $C_{12}G$ 好很多; 本研究进一步确证了引入 *N*-苄基会增强表面活性剂对革兰氏阳性菌的抑菌活性^[43]。

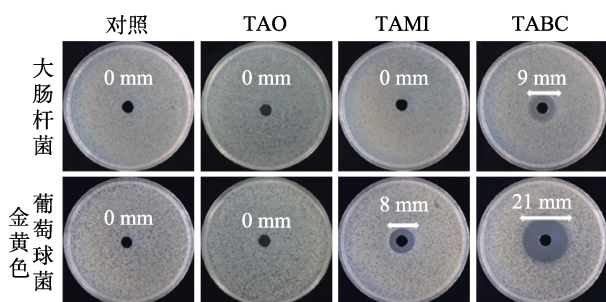


图 6 TAO、TAMI 和 TABC 对细菌 (大肠杆菌和金黄色葡萄球菌) 的抑菌活性

Fig. 6 Bacteriostatic activity of the synthesized TAO, TAMI and TABC against bacteria (*Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*)

表 3 不同表面活性剂的抑菌圈结果

Table 3 Inhibition zone results of different surfactants

表面活性剂种类及质量浓度	抑菌圈直径/mm	
	<i>E. coli</i>	<i>S. aureus</i>
TAO (5 g/L)	0	0
TAMI (5 g/L)	0	8
TABC (5 g/L)	9	21
$C_{12}G$ ^[42] (10 g/L)	11	13.5

进一步采用平板计数法从定量的角度分析了 3 种表面活性剂在质量浓度为 5 g/L 时的抑菌率, 结果如图 7 所示。

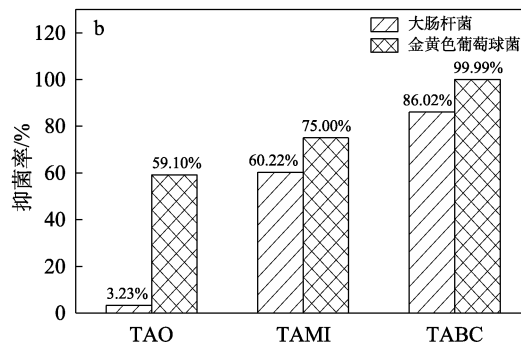
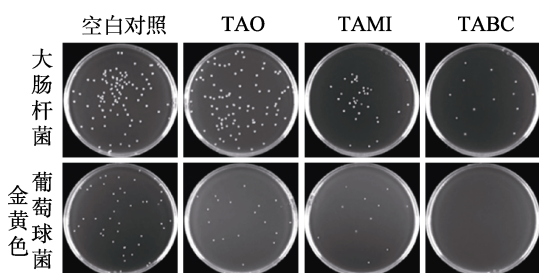


图 7 TAO、TAMI 和 TABC 对细菌 (大肠杆菌和金黄色葡萄球菌) 的抑菌活性 (a) 和抑菌率 (b)

Fig. 7 Bacteriostatic activity (a) and antibacterial rate (b) of TAO, TAMI and TABC against bacteria (*Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*)

一般来说, 化合物对某细菌的抑菌率小于 26% 则表明基本无抑菌活性^[23]。如图 7 所示, TAO 对大肠杆菌没有抑菌活性 (抑菌率为 3.23%), 对金黄色葡萄球菌有一定的抑菌活性; TAMI 和 TABC 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率都超过 60%。其中, TABC 对金黄色葡萄球菌抑菌率最高, 达到 99.99%。

季铵盐的抑菌活性与季铵盐的 *N*-烷基链长有关。一般情况下, 烷基链长小于 4 或者大于 18 的季铵盐型表面活性剂的抑菌活性都较差^[44], 而 TABC 和 TAMI 的 *N*-烷基链长介于 4~18 之间, 加上革兰氏阴性菌 (大肠杆菌) 和革兰氏阳性菌 (金黄色葡萄球菌) 结构的差异^[45-46], 使得革兰氏阳性菌更容易将带正电荷的 TABC 和 TAMI 吸附至表面, 从而导致二者对革兰氏阳性菌有更好的抑菌活性; TABC 的抑菌效果要好于 TAMI 是由于 TABC 的 N 原子电子密度比 TAMI 的更大, 而季铵盐型表面活性剂抑菌杀毒效果会随着 N 原子电子密度增大而增加^[44]。另外, 在抑菌圈实验中 TAO 对金黄色葡萄球菌、TAMI 对大肠杆菌没有抑菌活性 (图 6), 但是在平板涂布实验组却有较高的抑菌率 (图 7)。这是因为在打孔法的抑菌圈实验中样品是由孔内向周围缓慢扩散进而抑制菌落的生长, 而平板涂布实验组中样品与菌液完全混合进行振荡共培养, 二者的接触方式不同, 产生的效果也会有差异。

3 结论

(1) 以 α -松油烯为原料合成了非离子型表面活性剂 TAO、阳离子型表面活性剂 TABC 和 TAMI, 通过 FTIR 和 ¹HNMR 对产物结构进行了确证。

(2) 表面活性测试结果表明, TAO、TABC 和 TAMI 的 CMC 分别是 3.39×10^{-3} 、 2.46×10^{-3} 和 2.37×10^{-3} mol/L, γ_{CMC} 分别是 33.0、25.2 和 26.4 mN/m。同为季铵盐型的表面活性剂, TABC 和 TAMI 的 CMC

比商品化的 DDBAC 小了一个数量级, γ_{CMC} 小约 10 mN/m。TABC 和 TAMI 的 0 min 泡沫高度分别为 76.62 和 82.77 mm, 稳泡性能为 0.85 和 0.87, 说明二者泡沫性能和稳泡性能良好; 而 TAO 的泡沫性能不佳。

(3) 应用性能实验结果表明, 在石蜡-水体系中 TAO 的乳化时间为 581.0 s, 乳化性能良好; 低泡型的 TAO 具有更强的乳化能力, 这一特点使其在实际应用上具有很大潜力。表面活性剂 TAO、TAMI 的 HLB 值分别是 10.7 和 11.5, 可以用于 O/W 型乳化剂, TABC 的 HLB 值是 8.2, 可以用于润湿剂。TAO、TABC 和 TAMI 的抗硬水稳定性分别为 4 级、5 级和 5 级。TAO、TABC 和 TAMI 的增溶能力分别是 100、125 和 125 mL/mol。

(4) 抑菌实验表明, 抑菌活性从小到大顺序为 TAO < TAMI < TABC。抑菌活性最高的 TABC 对金黄色葡萄球菌的抑菌率为 99.99%, 说明 TABC 在抑菌方面的应用值得进一步深入研究。

参考文献:

- MARZEC K M, REVA I, FAUSTO R, *et al.* Conformational space and photochemistry of α -terpinene[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(17): 5526-5536.
- YIN T Y Y (印藤元一). Practical knowledge of spices[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1987: 9-12.
- THOMSETT M R, MOORE J C, BUCHARD A, *et al.* New renewably-sourced polyesters from limonene-derived monomers[J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(1): 149-156.
- NIE Y M, CHAI K G, SHI Z W, *et al.* Investigation on the synthesis of α -terpinene and maleic anhydride adduct catalyzed by heteropolyacid[C]// *Natural Resources and Sustainable Development. Part I*. Trans Tech Publications, 2011: 1040-1042.
- LI J (李健), LU Z G (陆占国), LIU N (刘宁), *et al.* Study on cycloaddition between terpinene and maleic anhydride[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业)*, 2006, 26(3): 93-96.
- LIU K (刘坤), WANG T X (王柘薪), JIANG L H (蒋丽红). *et al.* Research progress on application of turpentine[J]. *Science & Technology in Chemical Industry (化工科技)*, 2013, 21(5): 64-68.
- KOLICHESKI M B, COCCO L C, MITCHELL D A, *et al.* Synthesis of myrcene by pyrolysis of β -pinene: Analysis of decomposition reactions[J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2007, 80(1): 92-100.
- HOU Y (侯悦). Application and development of surfactant[J]. *Science and Technology (科技展望)*. 2016, 26(5): 128-130.
- SAR P, GHOSH A, SCARSO A. *et al.* Surfactant for better tomorrow: Applied aspect of surfactant aggregates from laboratory to industry[J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2019, 45(12): 6021-6041.
- ZHANG M (张敏). Studies on synthesis and properties of chitosamine surfactants[D]. Qingdao: Qingdao University of Science & Technology (青岛科技大学), 2012.
- WU K (吴珂), LU Z W (鹿正为), GE X (葛新), *et al.* Pyrrolidone citrate used for thickening of amino acid surfactants[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2021, 38(8): 1582-1589, 1620.
- LIN H X, YANG M S, LI J, *et al.* A novel bola-type rosin-based functional surfactant and its synergistic effect with natural surfactant saponin[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2017, 20(5): 1205-1212.
- LI J (李娟), YANG M S (杨明生), TIAN C (田超), *et al.* Synthesis and properties of rosin-based decomposable surfactants[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(6): 964-969.
- WANG N (王楠), ZHANG P P (张平平), CHEN Z H (陈郑宏), *et al.* Green synthesis and properties evaluation of coconut oil acyl aromatic amino acid salts[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(11): 2305-2311.
- SONG B L (宋冰蕾), YU X N (余小娜), CHEN Y (陈燕), *et al.* Synthesis and properties of rosin-based gemini surfactants with amide group[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业)*, 2015, 35(6): 39-46.
- FENG G Z (冯光柱), CUI Y D (崔英德), LU K (卢奎), *et al.* Preparation and properties of dimeric fatty acid/polyethylene glycol polyester terminated with rosin acid[J]. *Chemistry and Industry of Forest Products (林产化学与工业)*, 2006, 26(2): 7-12.
- MAO P K (毛培坤). Industrial analysis of surfactant products[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2003: 430-433, 447-450.
- LI Y X (李远喜). Calculation and application of hydrophile-lipophile balance for ionic surfactants by configuration fragment method[D]. Xiangtan: Xiangtan University (湘潭大学), 2008.
- WU J, YAN F, JIA Q, *et al.* QSPR for predicting the hydrophile-lipophile balance (HLB) of non-ionic surfactants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 611: 125812.
- SHI Y J, YAN F Y, JIA Q Z, *et al.* Norm descriptors for predicting the hydrophile-lipophile balance (HLB) and critical micelle concentration (CMC) of anionic surfactants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 583: 123967.
- BAO Y (鲍艳), LIU P (刘盼), GUO J J (郭佳佳). Physicochemical and antibacterial properties of quaternary ammonium organic silicon Gemini surfactants[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2018, 35(8): 1306-1312.
- LI M C (李明春), ZHOU S Q (周全盛), XIN M H (辛梅华), *et al.* Synthesis and antimicrobial activity of *N*-long chitosan quaternary ammonium salt[J]. *Functional Materials (功能材料)*. 2012, 17(43): 2338-2342.
- LIN Q Y (林秋云), DU G W (杜光文). Experimental study on antimicrobial effect of nano antibacterial disk[J]. *Chinese Journal of Health Laboratory Technology (中国卫生检验杂志)*, 2005, 15(2): 211-212.
- LIU S G, DING Y Q, LI P F, *et al.* Adsorption of the anionic dye congo red from aqueous solution onto natural zeolites modified with *N,N*-dimethyl dehydroabietylamine oxide[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2014, 248: 135-144.
- JANG M Q (蒋明谦), DAI C C (戴萃辰). A quantitative relationship between molecular structure and chemical reactivity—I. Inductive effect in non-conjugated systems[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 1962, 28(5): 275-332.
- XIAO J X (肖进新), ZHAO Z G (赵振国). Principle of surfactant application[M]. 2th. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2015: 309-315.
- CHEN R Q (陈荣圻). Surfactant chemistry and application[M]. Beijing: China Textile & Apparel Press (纺织工业出版社), 1990: 216-220, 210-212, 224-236.
- AI L L (艾立玲), LIU M (刘明), NIE Z G (聂志国), *et al.* Preparation and properties of *N,N*-diethyl octadecyl amine oxide[J]. *Chemical Research and Application (化学研究与应用)*, 2020, 32(10): 1789-1794.
- CHEN Y J (陈贻阶), GUO Q H (郭庆华). Effect of alcohol on the surface properties of lauryl benzalkonium chloride[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业)*, 1997, 2(2): 54-55.
- CAO Y P (曹玉朋), YANG W G (杨伟光), JIANG Y J (姜亚洁), *et al.* Synthesis and properties of zwitterionic Gemini surfactants[J]. *Fine Chemicals(精细化工)*, 2021, 38(2): 335-340.
- ZHAO G X (赵国玺). Principle of surfactant action[M]. Beijing: China Light Industry Press (中国轻工业出版社), 2003: 199-203, 535-537.