

表面活性剂

葡萄糖酰胺季铵盐表面活性剂的合成与性能

智丽飞, 石秀芳, 张二壮, 李泽鑫, 冯政民, 潘瑞丽

(太原科技大学 化学与生物工程学院, 山西 太原 030024)

摘要: 以 D-葡萄糖酸- δ -内酯、*N,N*-二丁基-1,3-丙二胺和溴代烷为原料, 采用先胺酯反应、后季铵化两步法合成了系列葡萄糖酰胺季铵盐表面活性剂 (C_n DGMAPB, $n=8, 10, 12, 14, 16$)。采用 FTIR、 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 对中间体和产物结构进行了鉴定, 并对其表面活性、润湿性能、乳化性能、泡沫性能和产品毒性进行了研究。结果显示, C_n DGMAPB 具有较好的表面活性, 随着碳链长度的增长, 临界胶束浓度 (cmc) 和分子截面积 (A_{min}) 逐渐减小, 表面活性效率 (pC_{20}) 和饱和吸附量 (Γ_{max}) 逐渐增大, 表面张力 (γ_{cmc}) 为 28~32 mN/m。在表面活性剂浓度为 0.01~5 mmol/L 范围内, C_{12} DGMAPB 和 C_{16} DGMAPB 溶液与聚四氟乙烯 (PTFE) 膜的接触角降低到 47°, 此类糖基酰胺季铵盐具有较好的润湿和乳化性能。5 min 时泡沫体积都很小, 属于典型的低泡型产品。此类葡萄糖酰胺季铵盐表面活性剂为低毒产品。当 C_{12} DGMAPB 质量浓度在 0.2 g/L 时, 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率都能达到 100%, 对皮肤无刺激, 具有较好的抗静电性能。

关键词: 糖基酰胺; 季铵盐; 表面活性; 泡沫; 毒性

中图分类号: O647.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 09-1834-12

Synthesis and performance of glucosamide quaternary ammonium salt surfactants

ZHI Lifei, SHI Xiufang, ZHANG Erzhuang, LI Zexin, FENG Zhengmin, PAN Ruili

(College of Chemistry and Biological Engineering, Taiyuan University of Science and Technology, Taiyuan 030024, Shanxi, China)

Abstract: A series of glucosamide quaternary ammonium salt surfactants (C_n DGMAPB, where n represents the carbon chain length of 8, 10, 12, 14 and 16) were successfully synthesized from D-glucose- δ -lactone, *N,N*-dibutyl-1,3-diaminopropane and bromoalkane using a two-step method of amine ester reaction and quaternary ammonium reaction. The intermediates and products obtained were then characterized by FTIR, ^1H NMR and ^{13}C NMR, followed by investigations on the surface activity, wettability, emulsifying and foaming properties, and toxicity of the products. The results showed that C_n DGMAPB had good surface activity. Meanwhile, the increase of carbon chain length led to the reduction of the critical micelle concentration (cmc) and molecular cross-sectional area (A_{min}) and the gradual increase of the surface activity efficiency (pC_{20}) and saturated adsorption capacity (Γ_{max}), while the surface tension (γ_{cmc}) was maintained between 28~32 mN/m. The contact angle between C_{12} DGMAPB/ C_{16} DGMAPB solution and polytetrafluoroethylene (PTFE) membrane was reduced to 47° in the concentration range of 0.01~5 mmol/L. This kind of glycosylamide quaternary ammonium salt showed good wetting and emulsifying properties. The foam volume was very low at 5 min, which indicated that the products were typical low foam products. In addition, the C_n DGMAPB surfactants also exhibited low toxicity. The C_{12} DGMAPB with a mass concentration of 0.2 g/L displayed a 100% antibacterial rate to *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus* with no skin irritation and good antistatic performance.

Key words: glucosamide; quaternary ammonium salt; surface activity; foam; toxicity

收稿日期: 2022-03-12; 定用日期: 2022-07-19; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220218

基金项目: 国家自然科学基金 (22002105); 山西省高等学校科技创新项目 (2020L0355)

作者简介: 智丽飞 (1981—), 女, 副教授, E-mail: lifeizhi@yeah.net.

自2020年全球性新冠疫情蔓延以来,季铵盐表面活性剂产品作为家居及公共清洗消杀产品的主要原料,其生产和市场呈现出爆发式增长态势,且在新品种的开发方面也快速增长^[1-2]。但目前常用的季铵盐大多数都是从石油制备而来,且毒性较大。因此,开发低毒、绿色、环保、多功能的生物基季铵盐表面活性剂迫在眉睫。季铵盐中加入一些生物相容性基团,如糖基、氨基酸、酰胺键或环糊精等可明显降低表面活性剂的细胞毒性^[3]。糖类物质由天然可再生资源淀粉制备而来,具有来源丰富、价格便宜等优点^[4]。表面活性剂中以糖基作为亲水基团具有以下优势:(1)赋予产品低的毒理学性质、温和和无刺激、易于生物降解^[5];(2)具有更强的亲水性和抗硬水能力^[6];(3)具有杀虫除草或抗菌活性等优点^[7]。将糖基引入季铵盐分子结构中,能改善其刺激性、毒性、生物降解性、水溶性和配伍性等问题,由糖基开发出的各种阳离子表面活性剂符合绿色环保、原料可再生、易生物降解、多功能、对人体安全温和等多种优点^[8]。

目前,只有壳聚糖季铵盐已经商品化,此类产品属于阳离子型高分子化合物,具有良好的抗菌性、成膜性、絮凝性、生物相容性和生物降解性等,主要应用在医药、纺织品加工和工业水处理等方面^[9];但作为表面活性剂来说,它的表面活性、润湿、乳化等性能较差,因此在日用化学品方面应用很少,尤其是洗涤剂方面^[10]。其他单糖或双糖制备的糖基阳离子表面活性剂还未见产业化商品。目前报道的糖基阳离子表面活性剂大多数都是由葡萄糖、乳糖或烷基糖苷制备得到糖苷季铵盐^[11]、酯基季铵盐^[12]、吡啶盐型^[13]和铵盐型^[14]的产品。这些糖基阳离子表面活性剂的合成方法主要有4种:(1)一步合成法。直接将糖、叔胺和季铵化试剂混合在一起,这种方法产率低,产品质量差,副产物较多^[15]。(2)先季铵化再糖基化。使用环氧氯丙烷与碳数低的叔胺反应生成季铵化试剂,再与烷基糖苷反应。此方法的缺点是烷基糖苷中的羟基活性差别不大,反应位置不确定,会出现多取代产物^[16]。(3)先糖基化再季铵化。先将环氧氯丙烷与烷基糖苷反应生成氯代醇葡萄糖苷,或者氯代醇与葡萄糖反应生成氯代糖苷,再与长链叔胺季铵化。此法同样有反应位置不确定,长链叔胺和氯代糖苷的相溶性不好,葡萄糖的位阻大,反应不容易进行^[17]。还有一些制备方法中需要使用催化剂或加压设备,存在生产成本低,反应温度高,糖容易炭化等问题^[18]。(4)以葡萄糖酸内酯或乳糖酸为原料先与胺发生胺酯反应,再季铵化的两步法制备工艺。该反应具有反应温度低、反应位置确定、选择性高、产品质量稳定、反应转化率高,

无副反应发生等优点,是具有产业化前景的合成工艺^[19-20]。且该产品结合了糖基和酰胺键二者的生物相容性优势,为开发低毒或无毒型多功能表面活性剂产品的设计提供了思路。

本课题组采用第4种工艺已经开发出了系列单链类 N,N -二甲基- N -[3-(葡萄糖酰胺基)]丙基- N -烷基溴化铵 (C_n DGPB, $n=8\sim 16$)^[19]、双链类 N -{ N' -[3-(葡萄糖酰胺基)]丙基- N' -烷基}丙基- N,N -二甲基- N -烷基溴化铵 (C_n DDGPB, $n=8\sim 16$)^[20]、羟乙基类 N -甲基- N -(2-羟乙基)- N -[3-(葡萄糖酰胺基)]丙基- N -烷基溴化铵 (C_n MHGPPB, $n=8\sim 16$)^[21]、星状类 N -十二烷基- N,N -双[(3-葡萄糖酰胺基)丙基]- N -烷基溴化铵 (C_n DBGB, $n=8\sim 16$)^[22-23]类型的糖基酰胺季铵盐表面活性剂。季铵盐的各种性能与分子结构有着非常密切的关系,比如、不同的阳离子电荷密度(包括取代基的类型、头基的酸碱解离常数和头基数目等)、疏水链长度、烷基链数目、反阴离子的不同等都会对产品的表面活性、润湿、乳化、泡沫、毒性、抗静电性、抑菌和生物降解性等性能有很大影响^[2]。因此,开发不同分子结构的糖基酰胺季铵盐发掘它们在不同领域的应用优势,具有重要的理论意义和实际应用价值。本文采用 D-葡萄糖酸- δ -内酯先与 N,N -二丁基-1,3-丙二胺发生胺酯反应,然后再与长链溴代烷季铵化的制备工艺开发出了系列支链糖基酰胺季铵盐表面活性剂,并对其各种物化性能和应用性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

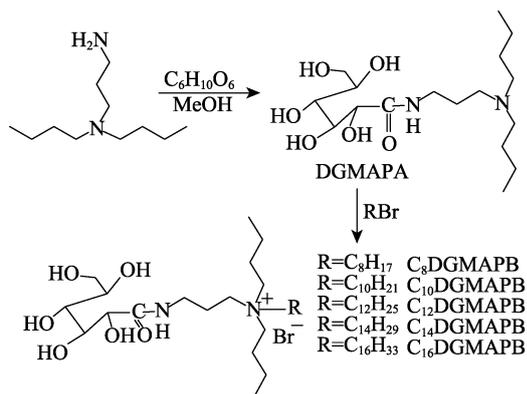
D-葡萄糖酸- δ -内酯($C_6H_{10}O_6$,质量分数 $\geq 99\%$),美国 Sigma-Aldrich 公司;溴代辛烷、溴代癸烷、1-溴代十二烷、1-溴代十四烷、1-溴代十六烷,化学纯,上海博华生化试剂有限公司; N,N -二丁基-1,3-丙二胺(DMAPA,质量分数 $\geq 98\%$),张家港市大伟助剂有限公司;Hela 细胞,上海赛百慷生物技术有限公司;胎牛血清,以色列 Biological Industries (BioInd)公司;MEM 培养基,美国 Mediatech 公司;四甲基偶氮唑盐(MTT,质量分数 $\geq 98\%$),北京索莱宝科技有限公司;磷酸盐缓冲溶液(PBS,灭菌)、二甲基亚砜(DMSO,分析纯),国药集团化学试剂有限公司;无水乙醇、甲醇,分析纯,上海凌峰化学试剂厂;液体石蜡,化学纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;大豆油,食用级,益海嘉里食品营销有限公司;十二烷基二甲基苄基氯化铵(1227,质量分数 $\geq 95\%$)、双癸基甲基羟乙基氯化铵(DEQ,质量分数 $\geq 97\%$),中国日用化学研究院有限公司;十八烷基二甲基羟乙

基季铵硝酸盐 (SN, 质量分数 $\geq 45\%$), 上海麦克林生化试剂有限公司; 超纯水 (软水), 自制。

Nicolet iS50 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermo Fisher 公司; AVANCE III 型 400 MHz 窄腔液体核磁共振波谱仪, 德国 Bruker 公司; K12 表面张力仪, 德国 Krüss 公司; JC2000C 型接触角测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; 改进 Ross-Miles 泡沫仪, 中国日用化学研究院有限公司; SGWX-4A 显微熔点测定仪, 上海精密科学仪器有限公司; WIGGENSWCI-180 CO₂ 恒温培养箱, 北京桑翌实验仪器研究所; TD5 离心机, 上海卢湘仪离心机仪器有限公司; IX73 激光共聚焦显微镜, 日本 Olympus 公司; LHS-150HC 恒温恒湿培养箱, 上海慧泰仪器制造有限公司; 不锈钢手提式压力蒸汽灭菌器, 上海博迅实业有限公司。

1.2 合成

葡萄糖酰胺季铵盐表面活性剂 (C_nDGMAPB, n=8、10、12、14、16) 的合成路线如下所示。



1.2.1 中间体 *N,N*-二丁基-*N*-葡萄糖酰基-1,3-丙二胺 (DGMAPA) 的合成

向 100 mL 甲醇中加入 D-葡萄糖酸- δ -内酯 (30 mmol, 5.34 g)、*N,N*-二丁基-1,3-丙二胺 (31 mmol, 5.77 g), 在回流条件下反应 3 h 后, 用旋转蒸发仪蒸掉溶剂, 对所得产品用乙醚洗涤 3 次, 然后在 40 °C 下真空干燥至恒重, 得到中间体 DGMAPA。

1.2.2 *N,N*-二丁基-*N*-[3-(葡萄糖酰胺基)]丙基-*N*-烷基溴化铵 (C_nDGMAPB) 的合成

向 150 mL 乙醇中加入 DGMAPA (50 mmol, 18.2 g) 和溴代烷 (52 mmol, 溴代辛烷 10.04 g, 溴代癸烷 11.50 g, 溴代十二烷 12.95 g, 溴代十四烷 14.40 g, 溴代十六烷 15.86 g), 在回流条件下反应 12 h。反应完后冷却到室温, 用旋转蒸发仪蒸掉溶剂, 得到粗产品。粗产品用乙醚洗涤 3 次, 然后在 40 °C 下真空干燥直至恒重, 分别得到产物 C₈DGMAPB、C₁₀DGMAPB、C₁₂DGMAPB、C₁₄DGMAPB 和 C₁₆DGMAPB。

1.3 结构表征

采用 KBr 压片法将得到的样品用傅里叶变换红外光谱仪进行表征; 用核磁共振波谱仪测定 ¹H NMR 和 ¹³C NMR, 内标为四甲基硅烷 (TMS), 溶剂为氘代二甲基亚砷 (DMSO-*d*₆)。

1.4 性能测试

1.4.1 表面张力

表面张力测定采用铂金环法^[19], 每次测定前采用超纯水标定仪器, 测定之前样品在 (25±0.1) °C 下恒温 15 min。每个样品重复测定 3 次, 取平均值。

1.4.2 润湿性能

根据国家标准 GB/T 11983—2008《表面活性剂润湿力测定方法》, 采用帆布沉降实验, 记录帆布进入溶液到完全润湿开始下沉的时间, 重复 5 次取平均值。

在 (25.0±0.1) °C 下, 通过接触角测量仪, 采用液滴法^[21]测量所配溶液在聚四氟乙烯膜 (PTFE) 表面的接触角, 每个样品重复测定 3 次, 取平均值。

1.4.3 乳化性能

采用量筒法^[24]对试样的乳化性能进行测定, 取 40 mL 待测液 (1.0 g/L) 和 40 mL 液体石蜡或大豆油置于 500 mL 碘量瓶中, 上下猛烈振动 5 次, 静置 1 min, 重复 5 次后, 立刻将液体倒入 100 mL 量筒中, 立即开启秒表记录水相分出 10 mL 所需要的时间, 重复 5 次, 取平均值。

1.4.4 泡沫性能

根据国家标准 GB/T 7462—1994, 采用改进的 Ross-Miles 法, 对质量浓度为 2.5 g/L 的待测样品溶液的起泡与稳泡性能进行测定。

1.4.5 细胞毒性检测

采用 MTT 法^[25]检测细胞毒性。细胞培养基配制: 按照 MEM 培养基与胎牛血清的体积比为 9 : 1 进行配制。称取 10 mg 样品, 紫外照射 30 min 灭菌后, 加 5 mL 细胞培养基溶解, 配制质量浓度为 2 g/L 的母液。将实验分为对照组和实验组。其中对照组按照 100 μ L/孔加入细胞培养基; 实验组分别加入 100 μ L/孔质量浓度为 5、10、25、50、75 mg/L 的 C_nDGMAPB 样品, 每个浓度设置 3 个复孔。取对数生长期的 Hela 细胞, 进行细胞计数, 调整细胞浓度, 按照 4×10⁴ 个细胞/孔接种到 96 孔板中, 在体积分数为 5% CO₂, 37 °C 恒温培养箱中培养 48 h 后移除培养基。用磷酸盐缓冲液 (PBS) 清洗各孔 3 次, 然后每个孔中都分别加入 100 μ L 质量浓度为 0.5 g/L 的 MTT 溶液 (由 PBS 溶液配制), 在体积分数为 5% CO₂, 37 °C 恒温培养箱中培养 4 h, 弃上清, 接下来向每个孔分别加入 100 μ L DMSO。在摇床上轻摇 10 min 后检测 570 nm 处的吸光度 (OD)。

$$\text{细胞存活率}/\% = \frac{(\text{OD}_{\text{实验组}} - \text{OD}_{\text{空白}})}{(\text{OD}_{\text{对照组}} - \text{OD}_{\text{空白}})} \times 100 \quad (1)$$

1.4.6 急性经口毒性实验

根据《消毒技术规范》2002 版进行急性经口毒性实验。 C_{12} DGMAPB 和样品 1227 分别配制成 3 种不同的质量浓度 (0.15、0.03、0.003 g/mL), 每种浓度的样品 3 次/d 灌胃, 早 7 点 30 分第 1 次灌胃 0.2 mL/只; 中午 12 点 30 分第 2 次灌胃 0.2 mL/只; 下午 17 点 30 分开始第 3 次灌胃 0.3 mL/只。每种浓度的样品染毒剂量分别为 5250、1050、105 mg/(kg·BW) [mg/(kg·BW)指每千克体重给多少毫克药物], 之后不再进样, 观察 14 d。 C_{12} DBGB 和 N -十二烷基- N,N -双[(3-乳糖酰胺基)丙基]- N -烷基溴化胺 (C_{12} DBLB, 参照文献[23]制备得到) 样品只做最大质量浓度 0.15 g/mL, 操作方法同上。

1.4.7 皮肤刺激性

根据《消毒技术规范》第二部分进行一次完整皮肤刺激实验。受试动物选用新西兰兔, 来源于广州市白云区龙归兴科动物养殖场, 实验动物使用许可证号: SYXK(粤)2021-0156。兔子的规格为成年健康雌性普通级别, 重量范围为 2~3 kg。

1.4.8 抑菌性能

根据国家标准 GB/T2738—2012《日化产品抗菌抑菌效果的评价方法》进行抑菌实验操作。

1.4.9 抗静电性能

根据国家标准 GB/T 16801—2013《织物调理剂抗静电性能的测定》进行抗静电性能测定, 并与市场上常用的抗静电剂 SN 进行对比, 所选布料为聚酯布。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

原料和中间体的 FTIR 谱图如图 1 所示。

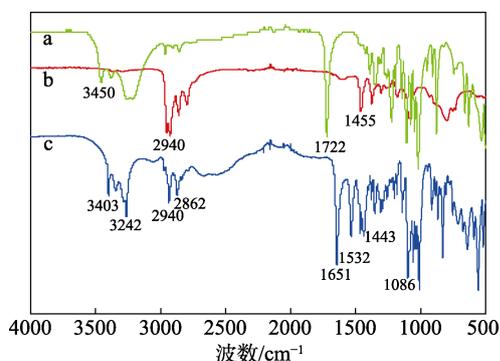


图 1 D-葡萄糖酸- δ -内酯(a)、 N,N -二丁基-1,3-丙二胺(b)、DGMAPA(c)的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of D-glucose- δ -lactone (a), N,N -dibutyl-1, 3-diaminopropane (b) and DGMAPA (c)

由图可见, 曲线 a 中 3450 cm^{-1} 处为 O—H 伸缩振动吸收峰, 1722 cm^{-1} 处强的吸收峰为 D-葡萄糖酸- δ -内酯中 C=O 的伸缩振动吸收峰。曲线 b 和 c 中 2940 、 2862 cm^{-1} 处是—CH₃ 和—CH₂ 伸缩振动吸收峰, 曲线 b 中 1455 cm^{-1} 处是 N,N -二丁基-1,3-丙二胺中—NH₂ 剪式振动特征峰。曲线 c 中 1651 和 1532 cm^{-1} 处两个强的吸收峰分别为酰胺键中 C=O 键的伸缩振动峰和 N—H 的弯曲振动峰, 说明有酰胺键产生, 初步证明成功合成了中间体 DGMAPA。图 2 和图 3 分别是 C_{12} DGMAPB 的核磁共振氢谱和碳谱图。

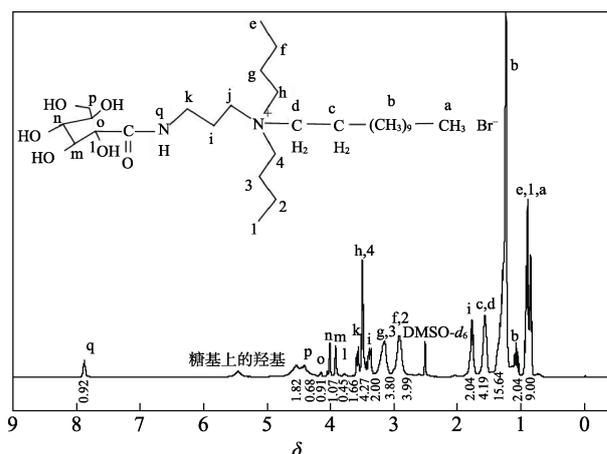


图 2 C_{12} DGMAPB 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2 ^1H NMR spectrum of C_{12} DGMAPB

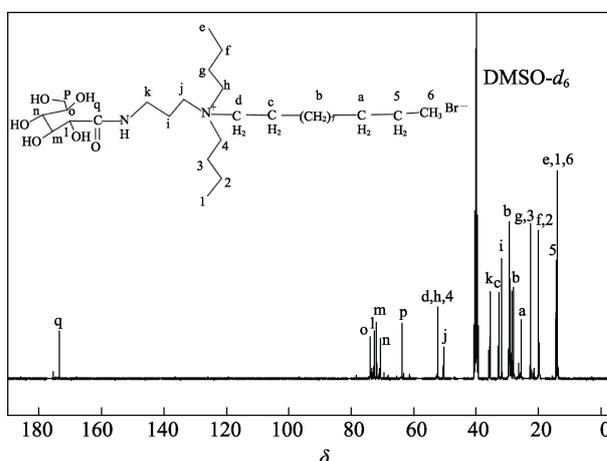


图 3 C_{12} DGMAPB 的 ^{13}C NMR 谱图
Fig. 3 ^{13}C NMR spectrum of C_{12} DGMAPB

DGMAPA: 收率: 96.67% (白色固体)。熔点 $102.7\sim 103.4\text{ }^\circ\text{C}$ 。 ^1H NMR(DMSO- d_6), δ : 0.87 (m, 6H, $2\times\text{CH}_3\text{CH}_2$), 1.27 (m, 4H, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.35 (t, 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1.52 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.31 (m, 4H, NCH_2CH_2), 3.10 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}$), 3.36 (m, 3H, CHOH , CH_2OH), 3.46 (t, 2H, NHCH_2CH_2), 3.56 (m, 1H, CHOH), 3.90 (m, 1H, CHOH), 3.96 (m, 1H, CHOH), 4.38~5.37 (m, 5H, OH 为糖基上的羟基), 7.67 (t, 1H, CONH)。

C_8 DGMAPB: 收率: 90.67% (淡黄色固体)。

熔点 57.5~58.3 °C。¹HNMR(DMSO-*d*₆), δ : 0.90 [m, 9H, CH₃CH₂, CH₃CH₂, (CH₂)₅CH₃], 1.05 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.24 [m, 8H, CH₂(CH₂)₄], 1.57 [m, 4H, CH₂CH₂(CH₂)₅, N⁺CH₂CH₂], 1.77 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.92 (m, 4H, CH₃CH₂, CH₃CH₂), 3.15 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂), 3.38 (t, 2H, CH₂CH₂N⁺), 3.50 (m, 4H, CH₂CH₂N⁺, CH₂CH₂N⁺), 3.56 (m, 2H, NHCH₂), 3.78 (m, 1H, CHOH), 3.92 (m, 1H, CHOH), 4.01 (m, 1H, CHOH), 4.06 (m, 1H, CHOH), 4.16 (m, 2H, CH₂OH), 4.42~5.46 (m, 5H, OH 为糖基上的羟基), 7.88 (t, 1H, CONH)。¹³CNMR(DMSO-*d*₆), δ : 13.93 (CH₃, CH₃, CH₃), 14.37 (CH₂CH₃), 19.93 (CH₃CH₂CH₂, CH₃CH₂CH₂), 22.57 (CH₂CH₂, CH₂CH₂), 25.59 [(CH₂)₃CH₂CH₂], 27.97 [(CH₂)₃], 29.37 [(CH₂)₃], 31.76 (CH₂CH₂CH₂), 32.71 (CH₂CH₂), 35.55 (NHCH₂), 50.40 (CH₂N⁺), 52.25 (N⁺CH₂, N⁺CH₂, N⁺CH₂), 63.74 (CH₂OH), 70.65 (CHOH), 71.92 (CHOH), 72.63 (CHOH), 73.98 (CHOH), 173.55 (CONH)。

C₁₀DGMAPB: 收率: 89.47% (淡黄色固体)。¹HNMR(DMSO-*d*₆), δ : 0.85 [m, 9H, CH₃CH₂, CH₃CH₂, (CH₂)₇CH₃], 1.09 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.24 [m, 12H, CH₂(CH₂)₆], 1.58 [m, 4H, CH₂CH₂(CH₂)₇, N⁺CH₂CH₂], 1.78 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.96 (m, 4H, CH₃CH₂, CH₃CH₂), 3.14 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂), 3.37 (t, 2H, CH₂CH₂N⁺), 3.49 (m, 4H, CH₂CH₂N⁺, CH₂CH₂N⁺), 3.56 (m, 2H, NHCH₂), 3.74 (m, 1H, CHOH), 3.91 (m, 1H, CHOH), 4.01 (m, 1H, CHOH), 4.14 (m, 1H, CHOH), 4.41 (m, 2H, CH₂OH), 4.53~5.42 (m, 5H, OH 为糖基上的羟基), 7.88 (t, 1H, CONH)。¹³CNMR(DMSO-*d*₆), δ : 13.99 (CH₃, CH₃, CH₃), 14.37 (CH₂CH₃), 19.93 (CH₃CH₂CH₂, CH₃CH₂CH₂), 22.57 (CH₂CH₂, CH₂CH₂), 25.59 [(CH₂)₅CH₂CH₂], 27.97 [(CH₂)₅], 29.37 [(CH₂)₅], 31.76 (CH₂CH₂CH₂), 32.71 (CH₂CH₂), 35.55 (NHCH₂), 50.40 (CH₂N⁺), 52.25 (N⁺CH₂, N⁺CH₂, N⁺CH₂), 63.74 (CH₂OH), 70.65 (CHOH), 71.92 (CHOH), 72.63 (CHOH), 73.98 (CHOH), 173.55 (CONH)。

C₁₂DGMAPB: 收率: 89.67% (淡黄色固体)。熔点 66.6~67.3 °C。¹HNMR(DMSO-*d*₆), δ : 0.85 [m, 9H, CH₃CH₂, CH₃CH₂, (CH₂)₉CH₃], 1.08 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.24 [m, 16H, CH₂(CH₂)₈], 1.57 [m, 4H, CH₂CH₂(CH₂)₉, N⁺CH₂CH₂], 1.75 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.92 (m, 4H, CH₃CH₂, CH₃CH₂), 3.17 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂), 3.38 (t, 2H, CH₂CH₂N⁺), 3.48 (m, 4H, CH₂CH₂N⁺, CH₂CH₂N⁺), 3.56 (m, 2H, NHCH₂), 3.78 (m, 1H, CHOH), 3.92 (m, 1H, CHOH), 4.01 (m, 1H, CHOH), 4.18 (m, 1H, CHOH), 4.39 (m, 2H, CH₂OH), 4.54~5.51 (m, 5H, OH 为糖基上的羟基), 7.86 (t, 1H, CONH)。¹³CNMR(DMSO-*d*₆), δ : 13.20 (CH₃, CH₃, CH₃), 14.37 (CH₂CH₃), 19.93 (CH₃CH₂CH₂, CH₃CH₂CH₂), 22.57 (CH₂CH₂, CH₂CH₂), 25.59

[(CH₂)₇CH₂CH₂], 27.97 [(CH₂)₇], 29.37 [(CH₂)₇], 31.76 (CH₂CH₂CH₂), 32.71 (CH₂CH₂), 35.55 (NHCH₂), 50.40 (CH₂N⁺), 52.25 (N⁺CH₂, N⁺CH₂, N⁺CH₂), 63.74 (CH₂OH), 70.65 (CHOH), 71.92 (CHOH), 72.63 (CHOH), 73.98 (CHOH), 173.55 (CONH)。

C₁₄DGMAPB: 收率: 87.97% (淡黄色固体)。熔点 67.5~69.3 °C。¹HNMR(DMSO-*d*₆), δ : 0.91 [m, 9H, CH₃CH₂, CH₃CH₂, (CH₂)₁₁CH₃], 1.06 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.25 [m, 22H, CH₂(CH₂)₁₁], 1.59 [m, 4H, CH₂CH₂(CH₂)₁₁, N⁺CH₂CH₂], 1.82 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.96 (m, 4H, CH₃CH₂, CH₃CH₂), 3.15 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂), 3.38 (t, 2H, CH₂CH₂N⁺), 3.51 (m, 4H, CH₂CH₂N⁺, CH₂CH₂N⁺), 3.60 (m, 2H, NHCH₂), 3.72 (m, 1H, CHOH), 3.93 (m, 1H, CHOH), 4.03 (m, 1H, CHOH), 4.17 (m, 1H, CHOH), 4.42 (m, 2H, CH₂OH), 4.55~5.50 (m, 5H, OH 为糖基上的羟基), 7.90 (t, 1H, CONH)。¹³CNMR(DMSO-*d*₆), δ : 13.99 (CH₃, CH₃, CH₃), 14.37 (CH₂CH₃), 19.93 (CH₃CH₂CH₂, CH₃CH₂CH₂), 22.57 (CH₂CH₂, CH₂CH₂), 25.59 [(CH₂)₉CH₂CH₂], 27.97 [(CH₂)₉], 29.37 [(CH₂)₉], 31.76 (CH₂CH₂CH₂), 32.71 (CH₂CH₂), 35.55 (NHCH₂), 50.40 (CH₂N⁺), 52.25 (N⁺CH₂, N⁺CH₂, N⁺CH₂), 63.74 (CH₂OH), 70.65 (CHOH), 71.92 (CHOH), 72.63 (CHOH), 73.98 (CHOH), 173.55 (CONH)。

C₁₆DGMAPB: 收率: 86.87% (淡黄色固体)。熔点 69.3~70.9 °C。¹HNMR(DMSO-*d*₆), δ : 0.86 [m, 9H, CH₃CH₂, CH₃CH₂, (CH₂)₁₁CH₃], 1.06 (m, 2H, CH₂CH₃), 1.25 [m, 24H, CH₂(CH₂)₁₂], 1.58 [m, 4H, CH₂CH₂(CH₂)₁₃, N⁺CH₂CH₂], 1.82 (t, 2H, CH₂CH₂CH₂), 2.96 (m, 4H, CH₃CH₂, CH₃CH₂), 3.16 (m, 4H, CH₂CH₂CH₂, CH₂CH₂CH₂), 3.38 (t, 2H, CH₂CH₂N⁺), 3.51 (m, 4H, CH₂CH₂N⁺, CH₂CH₂N⁺), 3.58 (m, 2H, NHCH₂), 3.77 (m, 1H, CHOH), 3.93 (m, 1H, CHOH), 4.03 (m, 1H, CHOH), 4.18 (m, 1H, CHOH), 4.42 (m, 2H, CH₂OH), 4.50~5.51 (m, 5H, OH 为糖基上的羟基), 7.90 (t, 1H, CONH)。¹³CNMR (DMSO-*d*₆), δ : 14.19 (CH₃, CH₃, CH₃), 14.37 (CH₂CH₃), 19.93 (CH₃CH₂CH₂, CH₃CH₂CH₂), 22.57 (CH₂CH₂, CH₂CH₂), 25.59 [(CH₂)₁₁CH₂CH₂], 27.97 [(CH₂)₁₁], 29.37 [(CH₂)₁₁], 31.76 (CH₂CH₂CH₂), 32.71 (CH₂CH₂), 35.55 (NHCH₂), 50.40 (CH₂N⁺), 52.25 (N⁺CH₂, N⁺CH₂, N⁺CH₂), 63.74 (CH₂OH), 70.65 (CHOH), 71.92 (CHOH), 72.63 (CHOH), 73.98 (CHOH), 173.55 (CONH)。

综合以上分析结果可知, 已经成功制备出 DGMAPA 和 C_nDGMAPB。

2.2 表面张力分析

C_nDGMAPB 水溶液的表面张力如图 4 所示。由图 4 可知, 当浓度小于 0.3 mmol/L 时表面活性剂溶液的表面张力随浓度的增加而急剧下降, 并呈线性关系, 当浓度达到一定值时出现转折点, 此点所对应的浓度为临界胶束浓度 (cmc), 也意味着胶束

开始形成。之后表面张力不再随溶液浓度变化而改变。根据公式 (2) ~ (4) [26] 能得到在空气/水界面的饱和吸附量 (Γ_{\max} , mol/cm²)、分子截面积 (A_{\min} , nm²) 和表面活性效率 (pC₂₀):

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

$$A_{\min} = \frac{10^{16}}{N_A \Gamma_{\max}} \quad (3)$$

$$pC_{20} = -\lg C_{20} \quad (4)$$

式中: γ 为表面张力, mN/m; T 为绝对温度, K; R 为气体常数, 8.314 J/(mol·K); c 为浓度, mol/L; 单头基阳离子表面活性剂 n 值取 2^[27]; N_A 为阿伏伽德罗常数, 一般取值为 6.02×10^{23} mol⁻¹; C_{20} 是将水表面张力降低 20 mN/m 所需表面活性剂的浓度, mmol/L。

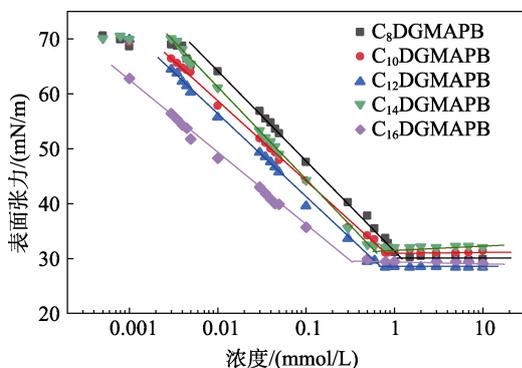


图 4 表面张力随浓度的变化曲线

Fig. 4 Variation curves of surface tension with concentration

C_nDGMAPB 在气液界面上的吸附参数见表 1。

表 1 C_nDGMAPB 在气液界面上的吸附参数

Table 1 Adsorption parameters of C_nDGMAPB at air-liquid interface

	cmc/ (mmol/L)	γ_{cmc} / (mN/m)	pC ₂₀	Γ_{\max} / (mol/cm ²)	A_{\min} / nm ²
C ₈ DGMAPB	1.128	29.65	3.985	1.839×10^{-10}	0.903
C ₁₀ DGMAPB	0.789	31.07	4.142	2.961×10^{-10}	0.561
C ₁₂ DGMAPB	0.704	28.34	4.196	3.827×10^{-10}	0.434
C ₁₄ DGMAPB	0.618	32.14	4.272	4.526×10^{-10}	0.367
C ₁₆ DGMAPB	0.332	29.40	4.284	5.329×10^{-10}	0.311
C ₁₂ DGPB ^[21]	4.75	28.36	3.69	1.449×10^{-10}	1.146
C ₁₂ DDGPB ^[22]	0.142	29.36	4.563	1.284×10^{-10}	1.297
C ₁₂ MHGFB ^[23]	1.67	29.60	3.69	2.132×10^{-10}	0.719
C ₁₂ DBGB ^[24]	0.71	27.61	4.64	1.226×10^{-10}	1.350

从表 1 可以看出, 5 种葡萄糖酰胺季铵盐 (C_nDGMAPB) 的 cmc 随疏水碳链的增长而变小。这是因为碳链越长, 碳氢链的疏水作用越强, 即抑制了亲水头基之间由于静电斥力所引起的分离作

用, 使表面活性剂更容易聚集形成胶团, 从而提高了表面活性^[22]。且 C₁₂DGMAPB 的 cmc 接近于星状 C₁₂DBGB, 双链 C₁₂DDGPB 的 cmc 最低, 单链 C₁₂DGPB 的 cmc 最大。C_nDGMAPB 的表面张力 (γ_{cmc}) 在 28~32 mN/m 之间, 且十二碳的支链 (C₁₂DGMAPB)、单链 (C₁₂DGPB)、双链 (C₁₂DDGPB)、羟乙基 (C₁₂MHGFB) 和星状 (C₁₂DBGB) 类糖基酰胺季铵盐的 γ_{cmc} 都在 28 mN/m 左右, 要低于常见季铵盐表面活性剂的表面张力 (>35 mN/m)^[27-28]。说明此类糖基酰胺季铵盐都具有较好的降低水表面张力的能力。表面活性效率是指降低溶液表面张力至一定值时所需表面活性剂的浓度, 可以用 pC₂₀ 定义, pC₂₀ 值越大, 表示该表面活性剂降低表面张力的效率越大, 表面活性剂越好, pC₂₀ 增加一个单位, 表面活性剂的效率就提高 10 倍。由表 1 可以看出, 随着疏水碳链的增加, pC₂₀ 也随之增大, 目标产物在界面上的吸附效率越高, 降低水溶液表面张力的效率也越高。

由表 1 还可以看出, Γ_{\max} 随着碳链的增大而增大, A_{\min} 随着碳链的增大而减小。这个现象与一般离子型表面活性剂的吸附规律一致。在碳原子数为 8~16 的范围内, 碳原子数增加, 极限吸附量增加, 分子吸附截面积减小^[29]。不同结构十二碳糖基季铵盐相比可知, Γ_{\max} 从大到小顺序为: C₁₂DGMAPB > C₁₂MHGFB > C₁₂DGPB > C₁₂DDGPB > C₁₂DBGB; A_{\min} 从小到大顺序为: C₁₂DGMAPB < C₁₂MHGFB < C₁₂DGPB < C₁₂DDGPB < C₁₂DBGB。

课题组制备的系列不同结构十二碳糖基季铵盐的分子结构与界面排布如图 5 所示, 羟乙基表面活性剂 (C₁₂MHGFB) 的分子结构与单链表面活性剂 (C₁₂DGPB) 相比, 将 N 上的一个甲基换成了羟乙基; 而支链表面活性剂 (C₁₂DGMAPB) 将 N 上的两个甲基换成了两个丁基。在 N 上多一条短链, 可能在水/气表面产生更高的表面压, 相应地界面上的分子浓度更高; C₁₂DGMAPB 产生的表面压更大^[19], 因此支链糖基酰胺季铵盐 (C₁₂DGMAPB) 的 Γ_{\max} 最大, A_{\min} 最小。双链表面活性剂 (C₁₂DDGPB) 有两条长疏水链, 结构类似于 Gemini 型表面活性剂, 两条长碳链会发生排斥, 排斥力增大, 使单个分子在界面占有最小表面积比单链表面活性剂 (C₁₂DGPB) 的大, 从而导致饱和和吸附量比单链 (C₁₂DGPB) 的小^[20]。星状表面活性剂 (C₁₂DBGB) 有以 N 原子为中心的两条长疏水碳链和两个亲水头基, 结构类似于球形, 分子结构比较复杂, 空间位阻较大, 疏水基-水分子之间的排斥力较大, 导致 C₁₂DBGB 分子在界面上的数量较少, 使得每个分子的有效面积最大^[22]。

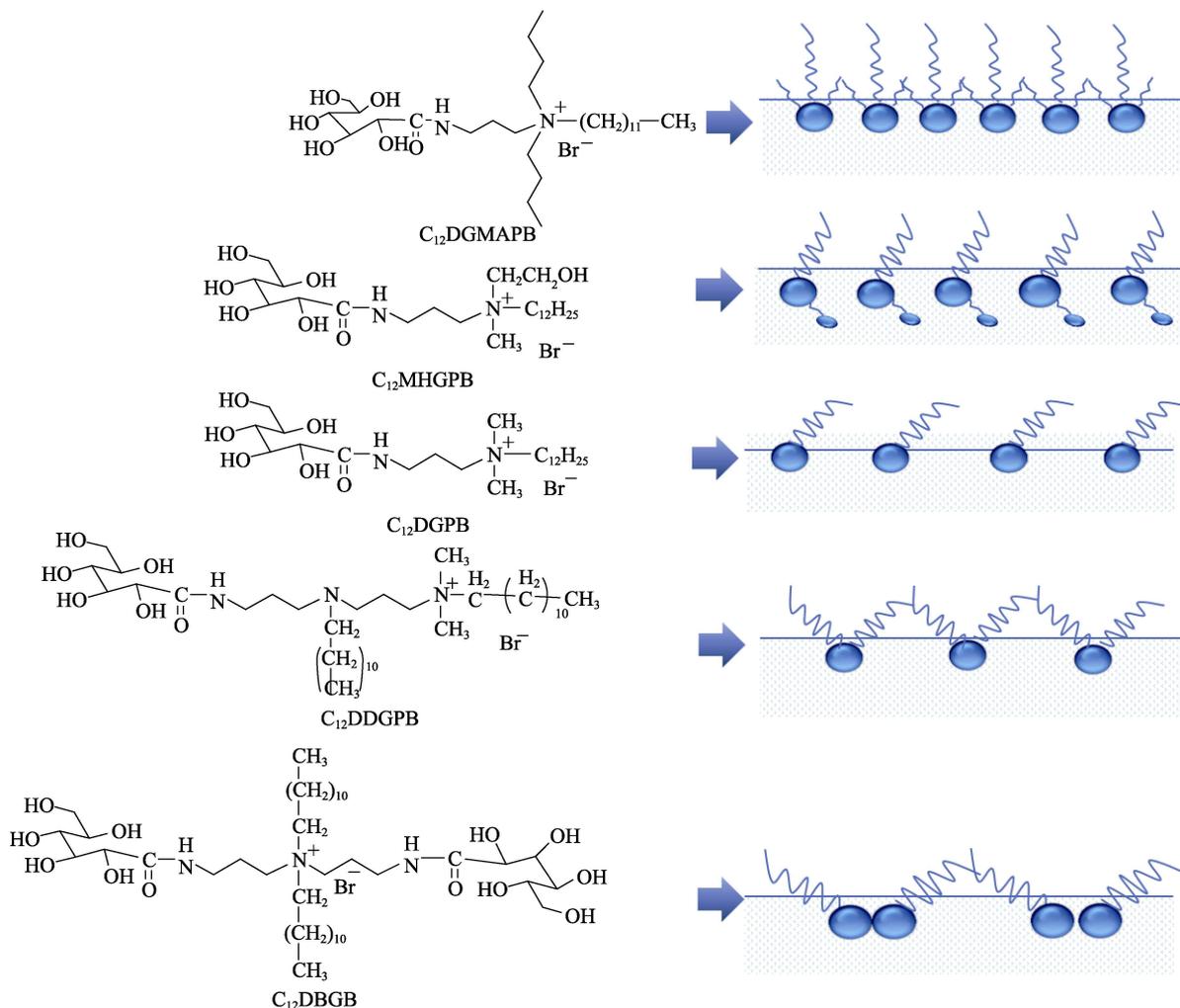


图 5 分子结构与界面排布示意图

Fig. 5 Molecular structure and interface arrangement

2.3 润湿性能分析

测定了不同碳链 C_n DGMAPB、1227 和 DEQ 的润湿性能, 结果如图 6 所示。由图 6 可知, 表面活性剂的润湿性能与疏水链长度有很大关系, 当疏水链长度都适中时润湿性最好, 疏水链长度过长或过短时润湿能力都会变弱^[30]。

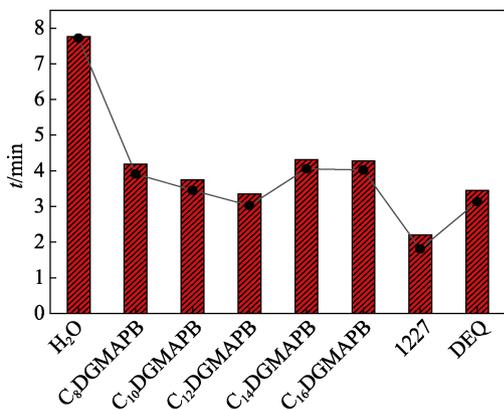


图 6 C_n DGMAPB、1227 和 DEQ 的润湿性能对比图
Fig. 6 Wetting performance comparison diagram of

C_n DGMAPB, 1227 and DEQ

从图 6 可以看出, C_{12} DGMAPB 的润湿时间最短, C_{14} DGMAPB 和 C_{16} DGMAPB 润湿时间接近, 都比较长, 说明此类表面活性剂碳链为 12 的润湿效果最好。这可能是因为当碳链为 12 时, 分子中的亲水基和疏水链之间达到了对帆布最佳润湿效果的亲憎平衡值^[31]。与市场常见的季铵盐杀菌剂 (1227) 和双链季铵盐 (DEQ) 进行比较, C_{12} DGMAPB 的润湿性能接近 DEQ, 低于 1227。

帆布沉降法测定的是表面活性剂溶液与棉布的润湿效果, 表面活性剂的应用领域非常广泛, 会与不同材质的材料接触, 为了更全面测定此类表面活性剂的润湿性能, 本文又采用接触角法测定了 C_n DGMAPB 与聚四氟乙烯的润湿性能。图 7 显示了系列葡萄糖酰胺季铵盐表面活性剂与 PTFE 接触 60 s 时接触角随表面活性剂浓度的变化趋势。从图 7 可以看出, 当浓度 < 0.03 mmol/L 时, 产品在 PTFE 表面的接触角下降缓慢; 当浓度 > 0.03 mmol/L 时, 接触角快速降低, 直到大于 cmc 以后, 接触角基本不变, 说明此

时表面活性剂分子在水溶液表面吸附达到饱和, 不在固体表面继续吸附。在考察的浓度范围(0.01~5 mmol/L)内 C_{16} DGMAPB 的接触角最小。当浓度达到 5 mmol/L 时, C_{16} DGMAPB 和 C_{12} DGMAPB 的接触角接近, 能降低到 47° , 润湿效果最好; C_8 DGMAPB、 C_{10} DGMAPB 和 C_{14} DGMAPB 表面活性剂也能将接触角降低到 56° 左右。而其他类型季铵盐表面活性剂与 PTFE 的接触角一般都 $>70^\circ$ ^[12]。表明此类糖基酰胺季铵盐表面活性剂具有较好的润湿性能。

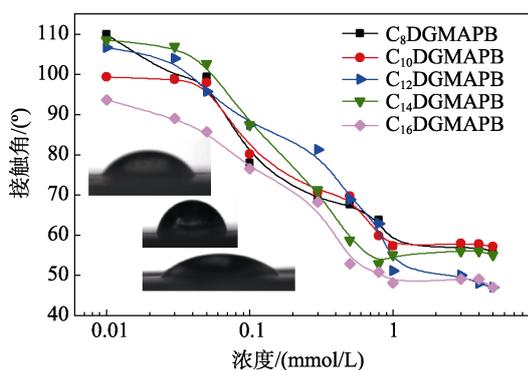


图7 C_n DGMAPB 浓度与 PTFE 表面接触角的关系
Fig. 7 Relationship between concentration of C_n DGMAPB and surface contact angle of PTFE

2.4 乳化性能分析

大豆油是植物油的典型代表, 液体石蜡是矿物油的典型代表。为了评估 C_n DGMAPB、1227 和 DEQ 产品对不同油品的乳化效果, 采用量筒法^[24]测定了样品对食用大豆油和液体石蜡的乳化能力。记录不同样品从乳液中分离出 10 mL 水所需要的时间, 时间越长, 乳化性能越好。

C_n DGMAPB、1227 和 DEQ 的乳化性能如图 8 所示。从图 8 可以观察到, 表面活性剂 C_n DGMAPB、1227 和 DEQ 对于大豆油的乳化能力明显强于液体石蜡。这可能与它们的分子结构和分子间的相互作用有关, 液体石蜡的主要成分为烷烃, 而大豆油的主要成分为脂肪酸, 脂肪酸与表面活性剂的结构类似, 相容性较好^[32]。随着碳链的增长, C_n DGMAPB 对于液体石蜡和 大豆油的乳化能力都呈现出先增大后减小的趋势。其中, C_{12} DGMAPB 的乳化性能最好, 且高于 DEQ, 低于 1227。乳化性能的强弱与分子结构、亲水亲油平衡值 (HLB) 及形成吸附膜的界面电荷等因素有关。发生此现象的原因可能是 1227 分子结构中只有阳离子头基为亲水基, 其他基团都是亲油基团; DEQ 分子结构中含有一个羟乙基, 亲水性比 1227 强, 导致乳化性能较弱; C_n DGMAPB 分子结构中糖基上的羟基更多, 但整个分子支链化

更强, 含有一条长链, 两条丁基链, 从整个分子结构来看, 比 DEQ 的亲油性更强, 乳化能力更大。这为糖基季铵盐表面活性剂用作乳化剂的实际应用提供了一定的理论依据。

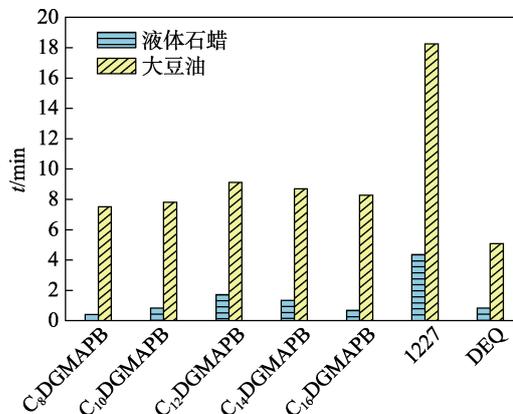


图8 C_n DGMAPB、1227 和 DEQ 的乳化性能对比
Fig. 8 Emulsifying properties comparison of C_n DGMAPB, 1227 and DEQ

2.5 泡沫性能分析

全封闭型的自动化洗涤设备只能通过玻璃视镜观察洗涤情况, 需要控制洗涤过程中的泡沫量^[33]。因此, 低泡、低温、节能、节水、多功能、对人体安全、绿色环保型产品成为洗涤行业的一个发展趋势^[34]。

采用改进的 Ross-Miles 法^[1], 测定了 C_n DGMAPB、1227 和 DEQ 表面活性剂在软水中的泡沫性能, 结果见图 9。30 s 时的泡沫体积为起泡力, 5 min 时泡沫体积与 30 s 时泡沫体积比值为泡沫的稳定性。

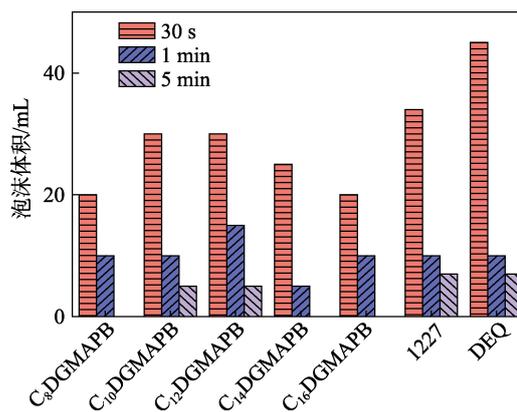


图9 C_n DGMAPB、1227 和 DEQ 的泡沫性能对比
Fig. 9 Foam performance comparison of C_n DGMAPB, 1227 and DEQ

从图 9 可以看出, DEQ 的起泡力最强, 其次是 1227, C_n DGMAPB 最低。这可能是因为 C_n DGMAPB 产品中含有酰胺键, 酰胺类产品本身就可以作为防泡剂^[31]。合成的 5 种产品中 C_{12} DGMAPB 和 C_{10} DGMAPB 在 30 s 时的泡沫体积为 30 mL, 5 min 时这两种产品

的泡沫体积为 5 mL，其他 3 种产品都没有泡沫。其他报道的季铵盐类表面活性剂的起泡能力在 200 mL 以上，5 min 时泡沫体积也在 100 mL 以上^[35]。因此，本文合成季铵盐表面活性剂属于典型的低泡型产品，符合国家提出落实节约资源和保护环境的基本国策，该类表面活性剂有望作为低泡产品应用于工业洗涤、食品安全、除尘剂、团聚剂等领域中。

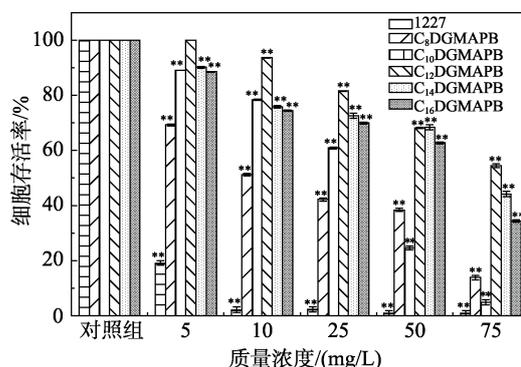
2.6 细胞毒性分析

大多数表面活性剂均有一定的细胞毒性，表面活性剂的广泛应用对人体、动物、生态等都有一定的影响。胡大裕等^[36]发现，阳离子表面活性剂毒性最大，其次是阴离子表面活性剂，非离子表面活性剂毒性最小。尤其是阳离子表面活性剂很强的细胞毒性，使其在很多应用领域受到限制，特别是生物医学方面。因此，降低阳离子表面活性剂的细胞毒性对其应用具有重要意义^[3]。采用 MTT 法研究了 C_nDGMAPB 表面活性剂对 HeLa 细胞的毒性。

HeLa 细胞与 C_nDGMAPB（质量浓度范围 5~75 mg/L）共同培养 48 h 的 MTT 测试结果如图 10 所示。可以看出，与各自的对照组相比，随着浓度的升高，毒性越大，细胞存活率呈下降趋势。同一浓度下，随着碳链的增大，细胞存活率大多呈现出先升高后下降的趋势。C₁₂DGMAPB 的毒性最小，当质量浓度达到 75 mg/L 时，细胞存活率还有 56.16%。然而，双链表面活性剂（C₁₂DDGPB）的细胞存活率只有 3.71%^[20]，说明支链型糖基酰胺季铵盐的细胞毒性比双链型低。众所周知，1227 是一种常用的阳离子表面活性剂，从图 10 可以看出，当 1227 的

质量浓度在 5 mg/L 时，细胞存活率只有 20%，浓度继续增大，细胞几乎全部死亡。

由图 10 还可以看出，C_nDGMAPB 的细胞毒性大大低于 1227，且 C_nDBLB 和 C_nDDGPB 的细胞毒性也明显低于 1227^[20,23]。说明在分子结构中加入生物相容性基团糖基和酰胺键能大大降低分子的细胞毒性。季铵盐的细胞毒性主要取决于阳离子电荷密度和疏水性^[3]，而 C₁₂DGMAPB 产品在阳离子电荷密度和疏水性之间可能达到了一个最佳的平衡值，因此毒性最低。所以，在日化、食品、医药、水处理、纺织印染等应用领域中，此类葡萄糖酰胺季铵盐表面活性剂比传统阳离子表面活性剂更加安全。



注：与各自的对照组相比，*P<0.05；**P<0.01

图 10 HeLa 细胞活力与 C_nDGMAPB 浓度的关系

Fig. 10 Relationship between HeLa cell viability and C_nDGMAPB concentration

2.7 急性经口毒性分析

依据消毒产品毒理学实验技术规范来评估产品毒性大小，结果见表 2。

表 2 急性经口毒性实验结果
Table 2 Results of acute oral toxicity test

组别	性别	>染毒剂量/ [mg/(kg·BW)]	动物数/只	体重/g			死亡动物数/只	死亡率/%
				D0 ^③	D7 ^④	D14 ^⑤		
C ₁₂ DGMAPB	♂ ^①	5000	10	20.2±0.7	27.9±1.2	34.0±1.7	10	100
	♀ ^②		10	19.2±0.8	27.1±1.2	33.4±1.8	10	100
	♂	1000	10	20.2±0.7	25.9±1.7	33.0±1.7	0	0
	♀		10	19.0±0.7	25.4±1.3	32.5±1.6	0	0
	♂	100	10	20.2±0.7	24.5±1.5	32.8±1.4	0	0
	♀		10	19.2±0.6	24.4±1.4	31.4±1.2	0	0
C ₁₂ DBGB	♂	5000	10	20.3±0.6	26.5±1.2	33.0±1.3	0	0
	♀		10	19.5±0.7	26.0±1.0	32.8±1.4	0	0
C ₁₂ DBLB	♂	5000	10	20.5±0.8	24.9±1.5	30.0±0.9	0	0
	♀		10	20.1±0.9	25.1±1.4	30.1±1.1	0	0
1227	♂	5000	10	20.5±0.7	27.8±1.2	34.1±1.5	10	100
	♀		10	19.2±0.8	27.2±1.2	33.2±1.2	10	100
	♂	1000	10	20.3±0.7	25.2±1.7	33.1±1.6	10	100
	♀		10	19.1±0.7	25.1±1.3	32.4±1.6	10	100
	♂	100	10	20.1±0.7	24.2±1.5	32.7±1.4	1	10
	♀		10	19.0±0.6	24.3±1.4	31.1±1.2	0	0

①雄性；②雌性；③0 d 体重均值；④7 d 体重均值；⑤14 d 体重均值。

从表 2 可以看出, C_{12} DGMAPB 实验组小鼠的染毒剂量 ≤ 1000 mg/(kg·BW) 时, 死亡率为 0。当染毒剂量为 5000 mg/(kg·BW) 时实验老鼠死亡, 在 14 d 观察期内, 所有受试动物身体未见明显发黑及腹泻等不良现象, 此现象与 C_n DDGPB 一致^[20]。从表 2 还可以看出, 星状类糖基季铵盐 (C_{12} DBGB 和 C_{12} DBLB) 在染毒剂量为 5000 mg/(kg·BW) 时, 小鼠死亡率为 0, 说明星状类产品的半数致死量 (LD_{50}) 大于 5000 mg/(kg·BW), 属于无毒级。1227 实验组的小老鼠在染毒剂量为 100 mg/(kg·BW) 时也有个别老鼠死亡, 染毒剂量 ≥ 1000 mg/(kg·BW) 时, 所有受试动物全部死亡, 而且在观察过程中发现老鼠都有腹泻现象, 身上粘有排泄物等状况, 说明 1227 的毒性较大。由此说明, C_n DGMAPB 和 C_n DDGPB 的毒性要低于 1227, 属于低毒产品, 表明在分子结构中加入生物相容性基团糖基和酰胺键能降低产品的毒性, 使用更安全, 尤其是星状类产品 (C_{12} DBGB 和 C_{12} DBLB) 有望成为一种具有应用前景的无毒级环保型产品。

2.8 抑菌性能分析

开发低毒甚至无毒、绿色环保的消杀产品是未来发展的趋势。 C_n DGMAPB 对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制效果如图 11 所示。

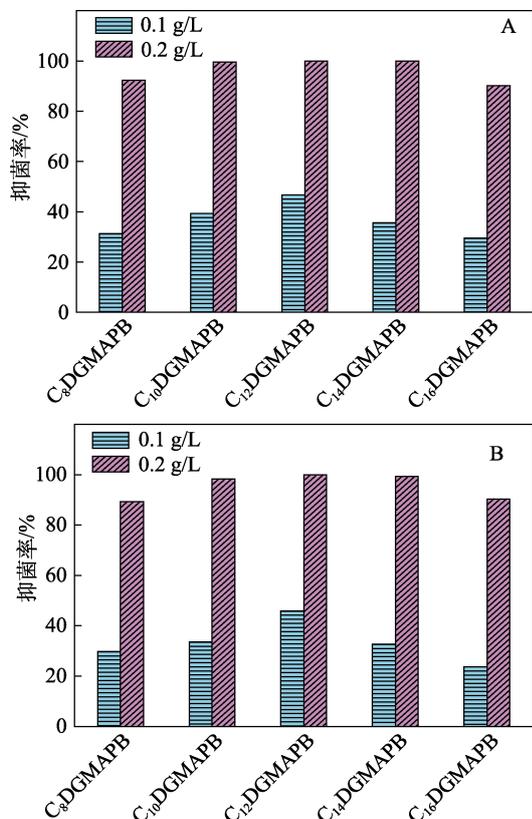


图 11 C_n DGMAPB 对大肠杆菌 (A) 和金黄色葡萄球菌 (B) 的抑制效果

Fig. 11 Inhibitory effect of C_n DGMAPB on *Escherichia coli* (A) and *Staphylococcus aureus* (B)

由图 11 可知, C_{12} DGMAPB 的抑菌效果最好, 当质量浓度在 0.2 g/L 时, 其对两种菌的抑菌率都能达到 100%, C_{10} DGMAPB 和 C_{14} DGMAPB 的抑菌率也能达到 90% 以上。此现象与本课题组之前制备的单链 (C_n DGPB)^[19]、双链 (C_n DDGPB)^[20]、星状 (C_n DBGB)^[22] 和羟乙基 (C_n MHGFB)^[21] 类的糖基酰胺季铵盐的抑菌性能一致, 都是碳链为 12 的抑菌效果较好。其中, C_{12} DBGB 的抑菌效果最好, 0.05 g/L 时对两种菌的抑菌率达到 100%; 当质量浓度为 0.1 g/L 时, 其他产品的抑菌率为: C_{12} DGPB > 98%, C_{12} MHGFB > 95%, C_{12} DDGPB > 85%。与其他几种类型的季铵盐相比, C_{12} DGMAPB 的抑菌率虽然最低, 在 0.2 g/L 时也能达到 100%, 但它的细胞毒性也是最低的。在一般的洗护用品中添加的量都要大于此浓度, 因此, C_{12} DGMAPB 在正常使用条件下能够达到抑菌效果。 C_{12} DBGB 抑菌效果最好, 可能是由于其分子结构对称性最强 (见图 5), 可以在插入细菌膜和在膜中产生自由体积的能力之间达到平衡, 最终在细菌膜中产生最大的总自由体积, 从而发挥最佳的抗菌活性^[3]。

2.9 皮肤刺激性分析

由于系列产品中 C_{12} DGMAPB 的抑菌性能最好, 因此对此产品的皮肤刺激性能进行了评价。在观察的 48 h 内发现, C_{12} DGMAPB 对新西兰兔的皮肤刺激指数为 0, 且在测试观察时间内未见红斑或水肿等现象, 且每只受试动物未见不良反应及身体异常现象, 皮肤刺激强度为无刺激性。因此, 此类产品在洗护用品、医药、化妆品、农业、材料、皮革、造纸等领域中应用会更安全。

2.10 抗静电性能分析

C_n DGMAPB 与市场上常用抗静电剂 SN 的抗静电性能对比见表 3。

表 3 C_n DGMAPB 的抗静电性能
Table 3 Antistatic properties of C_n DGMAPB

样品	质量浓度/(g/L)	$R_s^{①}/\Omega$	$\lg R_s$	$\Delta \lg \rho_s$
空白		2.82×10^{13}	13.45	0
C_8 DGMAPB	0.1	1.35×10^{10}	10.13	3.32
C_{10} DGMAPB	0.1	2.57×10^{10}	10.41	3.05
C_{12} DGMAPB	0.1	5.75×10^{10}	10.76	2.69
C_{14} DGMAPB	0.1	2.88×10^{11}	11.46	1.99
C_{16} DGMAPB	0.1	1.17×10^{12}	12.07	1.38
SN	0.1	7.07×10^9	9.79	3.66

① 织物表面电阻。

从表 3 可以看出, 在合成的系列产品中, 随着碳链的减小抗静电性能增强。国家标准 GB/T 16801—2013 中规定织物柔顺剂的抗静电指标为表面比电阻

(ρ_s) 对数降低值 ($\Delta \lg \rho_s$) ≥ 2.5 , C_8 DGMAPB、 C_{10} DGMAPB 和 C_{12} DGMAPB 产品在质量浓度仅为 0.1 g/L 时就达到了织物抗静电性的要求。其中, C_8 DGMAPB 的 $\Delta \lg \rho_s$ 值与 SN 接近, 具有较好的抗静电性能。 C_{14} DGMAPB 和 C_{16} DGMAPB 的抗静电性能较差, 这可能是由于碳链越长, 疏水性和分子的空间位阻越大, 季铵盐的正电性变弱, 在织物表面的吸附能力也会变弱, 从而导致抗静电性能降低。

3 结论

(1) 以 D-葡萄糖酸- δ -内酯和 N,N -二丁基-1,3-丙二胺为原料, 先胺酯反应, 再与溴代烷发生季铵化的两步法制备了系列葡萄糖酰胺季铵盐表面活性剂 C_n DGMAPB。通过红外光谱、核磁共振氢谱和碳谱对产品结构进行鉴定, 证明合成的产品即为目标产物。

(2) 随着碳链的增长, C_n DGMAPB 表面活性剂 cmc 和 A_{\min} 逐渐减小, pC_{20} 和 Γ_{\max} 增大, γ_{cmc} 在 28~32 mN/m 之间, 低于常见季铵盐表面活性剂的 γ_{cmc} (>35 mN/m), 说明此类季铵盐具有较好的降低水表面张力的能力。

(3) 通过帆布沉降法证明了 C_{12} DGMAPB 对棉布的润湿性能最好。在考察浓度范围(0.01~5 mmol/L)内, C_{12} DGMAPB 和 C_{16} DGMAPB 能使季铵盐溶液与 PTFE 的接触角降低到 47° , 表明此类糖基酰胺季铵盐具有较好的润湿性能。随着碳链的增长, C_n DGMAPB 对于液体石蜡和大豆油的乳化能力呈现先增大后减小的趋势, 其中, C_{12} DGMAPB 的乳化性能最好。 C_n DGMAPB 属于典型的低泡型产品。

(4) 细胞毒性和急性经口毒性实验均显示, C_n DGMAPB 为低毒产品, 对皮肤无刺激, 且具有较高的抑菌活性和抗静电性能。 C_{12} DBGB 为高抑菌活性的无毒型产品。此类糖基酰胺季铵盐表面活性剂有望成为一种具有产业化前景的低泡、低毒、抑菌、抗静电环保型产品。

参考文献:

- [1] DING H (丁慧), JIANG Y J (姜亚洁), WANG Y K (王亚魁), *et al.* Preparation and properties of gemini quaternary ammonium salts with organic counterions[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 114-121.
- [2] TAN X Q (谭小琴), HUANG C K (黄朝坤), QUAN H (权衡), *et al.* Preparation and performance of multi-branched cationic polyurethane surfactants[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(3): 554-561.
- [3] ZHOU C C, WANG Y L. Structure-activity relationship of cationic surfactants as antimicrobial agents[J]. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2020, 45(2): 28-43.
- [4] LI H L, ISABELLE P, THEOPHILE G, *et al.* Non-equilibrium micelles formed by sugar-based surfactants under their Krafft temperature[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 540(5): 167-176.
- [5] LEE S M, LEE J Y, YU H P, *et al.* Synthesis of environment friendly nonionic surfactants from sugar base and characterization of interfacial properties for detergent application[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2016, 38(25): 157-166.
- [6] SHI C Y (时憧宇), SU Y (苏毅). Advance in synthesis of non-ionic surfactant alkyl polyglycoside[J]. *Chemical Research (化学研究)*, 2005, 16(3): 104-109.
- [7] BIAO L, MURIEL V, YONG M, *et al.* Physico-chemical properties and cytotoxic effects of sugar-based surfactants: Impact of structural variations[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2016, 145(1): 79-86.
- [8] WANG X L, HAO J C. Ionogels of sugar surfactant in ethylammonium nitrate: Phase transition from closely packed bilayers to right-handed twisted ribbons[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2015, 119(42): 13321-13329.
- [9] LIU C K (刘长坤), ZHUANG S L (庄少玲), WU Y G (吴奕光). Research progress of application of chitosan and its quaternary ammonium salt[J]. *China Food Additives (中国食品添加剂)*, 2015, 6: 167-172.
- [10] ZHOU J R (周景润), XIN M H (辛梅华), LI M C (李明春). Research progress of preparation of chitosan quaternary ammonium salt and its application[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2008, 27(8): 679-687.
- [11] WANG J (王军), YANG X Z (杨许招), CHEN Y F (陈玉菲), *et al.* Bactericidal properties of glycosyl Gemini cationic surfactants[J]. *Daily Chemical Industry (日用化学工业)*, 2019, 49(2): 83-86.
- [12] NIU H (牛华), LOU P J (娄平均), DING H (丁徽), *et al.* Preparation and properties of novel alkyl glycoside quaternary ammonium salts[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2010, 39(11): 1628-1631.
- [13] VISCARDI G, QUAGLIOTTO P, BAROLO C, *et al.* Synthesis and surface and antimicrobial properties of novel cationic surfactants[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2000, 65(24): 8197-8203.
- [14] THEODORE L M, MURIEL B, LAURENT L, *et al.* Synthesis and physicochemical study of new surfactants derived from carboxylic acid sugars[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2001, 22(2/3): 167-176.
- [15] SI X Q (司西强), WANG Z H (王中华), WEI J (魏军), *et al.* Synthesis and application of cationic alkyl polyglucoside[J]. *Advances in Fine Petrochemicals (精细石油化工进展)*, 2011, 12: 27-31.
- [16] KENNETH B M, LARSON B D, JAMES C S. Substituted glycoside compositions: US4968785[P]. 1990-11-16.
- [17] MANFRED W, JOERG K, HERNANN H. Cationic sugar surfactant: US5773595 [P]. 1998-06-30.
- [18] WANG J T (王金涛), WANG F S (王丰收), WANG W X (王万绪), *et al.* Synthesis and properties of glucoside quaternary[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2009, 26(3): 235-240.
- [19] ZHI L F, LI Q X, LI Y L, *et al.* Synthesis, adsorption and aggregation properties of new saccharide-cationic surfactants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436(5): 684-692.
- [20] ZHI L F, SHI X F, ZHANG E Z, *et al.* Synthesis and performance of double-chain quaternary ammonium salt glucosamide surfactants[J]. *Molecules*, 2022, 27(7): 2149-2162.
- [21] ZHI L F, LI Q X, LI Y L, *et al.* Self-aggregation and antimicrobial activity of saccharide-cationic surfactants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2014, 456(20): 231-237.
- [22] ZHI L F, LI Q X, LI Y L, *et al.* Adsorption and aggregation properties of novel star-shaped gluconamide-type cationic surfactants in aqueous solution[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2014, 292(5): 1041-1050.
- [23] ZHI L F, SHI X F, ZHANG E Z, *et al.* Synthesis and properties of stellate lactosamide quaternary ammonium surfactants[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 628(5): 127317-127332.
- [24] 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): 335-341.
- [25] ZHANG W G (张伟国), LYU H (吕慧), ZHOU Z L (周兆丽). Volatile components and cytotoxicity of sambucus williamsii seed oil[J]. *Journal of University of Jinan: Science and Technology (济南大学学报: 自然科学版)*, 2022, 36(1): 116-120.