

表面活性剂

牛磺酸改性 POSS 基巨型表面活性剂的制备及性能

吕 斌^{1,2,4}, 胡家瑞^{1,2,4}, 郑力军³, 杨海恩⁵, 高党鸽^{1,2,4*}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 中国石油长庆油田公司 油气工艺研究院, 陕西 西安 710021; 4. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021; 5. 西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710021)

摘要: 3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷和不同烷基链(甲基、异丁基、正辛基和正十二烷基)的烷基三乙氧基硅烷经水解反应, 合成了具有环氧基和不同烷基链长(n)的双官能团笼型聚倍半硅氧烷(POSS) 7EP-POSS- C_n ($n=1, 4, 8, 12$); 再以牛磺酸(Tau)对其进行改性, 制备了系列 Tau 改性 POSS 基巨型表面活性剂(7Tau-POSS- C_n)。采用 FTIR、NMR、TEM 和 DLS 对其进行了表征, 通过表面张力、接触角、界面张力测试, 考察了烷基链长对 7Tau-POSS- C_n 性能的影响。结果表明, 当 $n=8$ 时, 7Tau-POSS- C_8 具有最优的表面活性、界面活性和润湿性, 其在水溶液中均匀分散呈球状胶束, 平均粒径为 135.5 nm, 多分散指数为 0.405; 7Tau-POSS- C_8 溶液的临界胶束浓度为 0.04 mol/L, 最低表面张力为 29.0 mN/m; 浓度为 0.04 mol/L 的 7Tau-POSS- C_8 可将油水界面张力降至 5.821 mN/m, 其可将油湿性聚四氟乙烯膜的水接触角降至 38.0°。7Tau-POSS- C_n 含有大量的亲水性磺酸基, 具有更大的极性差和分子体积, 在液液界面的界面活性更强、吸附稳定性更高, 从而显著降低油水之间界面张力。

关键词: 巨型表面活性剂; 笼型聚倍半硅氧烷; 牛磺酸; 界面张力; 有机/无机杂化材料

中图分类号: TQ423 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 10-2174-08

Preparation and properties of taurine-modified POSS-based giant surfactants

LYU Bin^{1,2,4}, HU Jiarui^{1,2,4}, ZHENG Lijun³, YANG Haien⁵, GAO Dangge^{1,2,4*}

(1. College of Bioresources Chemical & Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Oil Gas Technology Research Institute, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 5. Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Cage polyhedral oligomeric silsesquioxane (POSS) with epoxy group and different alkyl chain lengths (n) 7EP-POSS- C_n ($n=1, 4, 8, 12$) were synthesized from hydrolysis of 3-glycidyl etheroxypropyltriethoxysilane and alkyl triethoxysilane with different alkyl chain lengths (methyl, isobutyl, n -octyl and dodecyl), and further modified with taurine (Tau) to obtain a series of Tau-modified POSS-based giant surfactants (7Tau-POSS- C_n), which were characterized by FTIR, NMR, TEM, and DLS. The surface activity, wettability, interfacial activity, temperature resistance, and salt resistance of 7Tau-POSS- C_n were analyzed through surface tension tester, contact angle tester, and interfacial tension tester. The results indicated that 7Tau-POSS- C_8 ($n=8$) exhibited the best surface activity, interfacial activity as well as wettability. The surfactant was uniformly dispersed in the aqueous solution in the form of spherical micelles, with an average particle size of 135.5 nm, a polydispersity index of 0.405, critical

收稿日期: 2024-10-21; 定用日期: 2024-12-05; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240805

基金项目: 国家自然科学基金项目(22378250、22478233); 陕西省三秦英才特殊支持计划科技创新领军人才项目

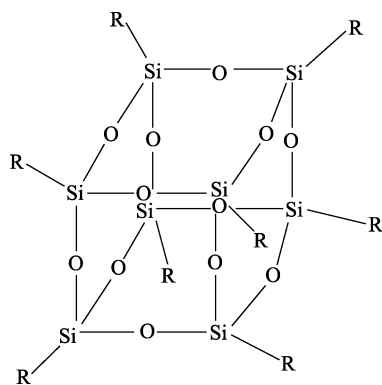
作者简介: 吕 斌(1980—), 男, 教授, E-mail: xianyanglvbin@163.com。联系人: 高党鸽(1982—), 女, 教授, E-mail: dangge2000@126.com。

micelle concentration of 0.04 mol/L, and the lowest surface tension of 29.0 mN/m. The 7Tau-POSS- C_8 at a concentration of 0.04 mol/L could reduce the oil-water interfacial tension to 5.821 mN/m, and reduce the water contact angle of the oil-wet polytetrafluoroethylene film to 38.0°. 7Tau-POSS- C_n had a larger polarity difference and molecular volume, which made it more interfacial active and highly adsorptive stability at the liquid-liquid interface, thus significantly reducing the interfacial tension between oil and water.

Key words: giant surfactants; polyhedral oligomeric silsesquioxane; taurine; interfacial tension; organic/inorganic hybrid materials

巨型表面活性剂是由纳米粒子和长链组合而成^[1], 呈现刚性三维结构, 具有两亲性、高可修饰性等特点^[2-5], 被广泛用于微纳加工^[6]、材料加工^[7]和溶液自组装^[8]等领域。巨型表面活性剂同时具有小分子表面活性剂的两亲性和二嵌段聚合物表面活性剂的较大分子体积和相对分子质量^[9-10]。相比于小分子表面活性剂, 巨型表面活性剂官能团密度更高、极性差更大, 在界面上排布更加紧密, 具有更高的界面活性^[11]; 相比于二嵌段聚合物表面活性剂, 巨型表面活性剂具有更稳定的立体结构, 在液液界面上的吸附稳定性更高^[12]。

笼型倍半硅氧烷 (POSS) 是一类有机/无机杂化纳米粒子, 内核由 Si—O—Si 组成, 被认为是最小的 SiO_2 杂化结构; 其分子式可由 $(RSiO_{1.5})_n$ ($n=6, 8, 12$ 等) 表示^[13-14], 其中 $n=8$ 的 $(RSiO_{1.5})_8$ (T8) 为 POSS 的典型结构 (图 1)。POSS 由于较高的可设计性以及独特的笼状结构而被广泛研究^[15], 其高官能团密度和笼状结构适宜合成巨型表面活性剂^[16]。目前, POSS 基巨型表面活性剂主要以 T8 结构的 POSS 为基础, 通常由多个亲水基团和一个疏水基团组成。为提高 POSS 基巨型表面活性剂在液液界面上的吸附稳定性, 提升其界面活性^[4,17], 研究者通过硫醇烯点击反应或硅烷水解法向 POSS 中引入亲疏水基团, 调节表面活性剂的界面活性。



R 代表羟基、羧基、巯基或烷基链等

图 1 笼型聚倍半硅氧烷 T8 的结构式^[15]

Fig. 1 Structure of cage sesquioxane T8^[15]

硫醇烯点击反应具备出色的反应效率, 可以通过使用巯基乙醇、巯基丙酸或半胱胺盐酸盐等引入羟基、羧基或氨基亲水基团; 使用烷基硫醇、聚己内酯或聚苯乙烯等引入烷基长链、聚苯乙烯链或聚己内酯链等疏水基团。LI 等^[18]以羟基、羧基和氨基作为亲水基团, 以长链烷基作为疏水基团, 通过硫醇烯点击反应制备了巨型表面活性剂, 以其作为矿物浮选剂, 利用亲水基团与矿物之间的静电相互作用将矿物回收, 矿物的回收率最高可达 90%。

硅烷水解法操作简单, 无需光引发剂、催化剂或外置紫外灯等反应条件, 以 3-氨丙基三乙氧基硅烷、异丁基三乙氧基硅烷为原料, 即可获得含有氨基、异丁基的 POSS。HOU 等^[19]采用硅烷水解法, 将氨基和异丁基分别作为亲水和疏水基团引入 POSS 中, 设计合成了 pH 响应型 POSS 基巨型表面活性剂, 通过调节溶液的 pH 促进氨基去质子化, 增强其亲水性, 能够将水与甲苯之间的界面张力从 36 mN/m 降至 9 mN/m。环氧基作为一种高反应性基团, 也能通过硅烷水解法引入 POSS 中, 并在温和条件下与氨基、羟基和羧基发生开环反应。罗咏梅等^[20]采用硅烷水解法, 使用 3-环氧丙基氧丙基三乙氧基硅烷制备了环氧基 POSS, 并利用环氧基与羟基和羧基的开环反应对碳纤维进行表面处理, 所制备复合材料的拉伸强度和弹性模量分别较处理前提升了 11.1% 和 6.1%。

牛磺酸 (Tau) 是一种生物质材料, 具有良好的生物相容性和可降解性, 其结构中的磺酸基是一种强极性基团, 具有优异的亲水性, 常被用作亲水改性剂^[21]。CHENG 等^[22]通过氨基和环氧基的开环反应, 将 Tau 引入长链硅烷中, 得到了一种不对称 Gemini 表面活性剂, 其表面张力最低可降至 29.02 mN/m。

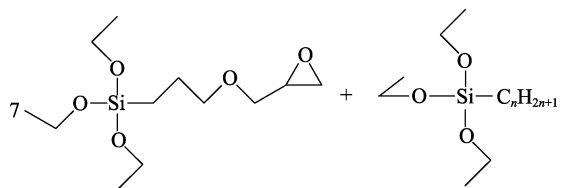
本文拟采用硅烷水解法, 合成具有环氧基和不同链长烷基的双官能团 POSS (7EP-POSS- C_n , $n=1, 4, 8, 12$), 再通过环氧基与氨基的开环反应, 对其进行亲水改性, 制备系列不同烷基链长的牛磺酸 (Tau) 改性 POSS 基巨型表面活性剂 (7Tau-POSS- C_n , $n=1, 4, 8, 12$), 以期进一步提高 POSS 基巨型表面活性剂的界面活性, 为巨型表面活性剂的制备提供一种绿色、简单易行的方法。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

四氢呋喃 (THF)、正己烷, 分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司; 乙腈 (MeCN)、异丙醇 (*i*-PrOH)、乙酸乙酯, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 四乙基氢氧化铵水溶液 (TEAOH 质量分数 25%)、3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷 (GPTEOS)、甲基三乙氧基硅烷 (MTEOS)、异丁基三乙氧基硅烷 (TBTEOS)、正辛基三乙氧基硅烷 (OCTEOS)、正十二烷基三乙氧基硅烷 (DOTEOS)、Tau, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 氯化钠、氯化钙, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR)、AVANCE NEO 600 MHz 型核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度与 Zeta 电位分析仪 (DLS), 英国 Malvern 公司; Tecnai G2 F20 S-Twin 型透射电子显微镜 (TEM), 美国 FEI 公司; Attension OCA20 型光学接触角测试仪, 芬兰 Biolin Scientific 公司; TX-500 型旋转滴界面张力仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; QBZY-1 型表面张力仪, 上海方瑞仪器有限公司。

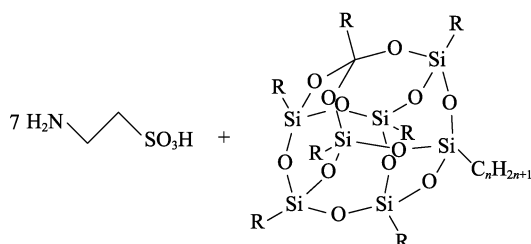


$$\text{产率}/\% = m(7\text{EP-POSS-}C_n) / m[\text{RSi}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3] \times 100 = m_2 / m_1 \times 100 \quad (1)$$

式中: m_1 为 GPTEOS 和 MTEOS 的质量, g; m_2 为 7EP-POSS- C_n ($n=1, 4, 8, 12$) 的质量, g。

1.2.2 7Tau-POSS- C_n 合成

首先, 在装有回流冷凝管和搅拌器的 150 mL 三口烧瓶中, 加入 11.5 g (0.091 mol) 的 Tau; 然后, 将 15.3 g (0.013 mol) 的 7EP-POSS- C_1 溶解在 75 mL 的 THF 中, 缓慢地加入到上述三口烧瓶内搅拌的混合液中; 滴加完毕, 在 60 °C 下恒温反应 8 h; 反应结束后, 过滤, 将滤饼用正己烷洗涤两次后, 再用乙酸乙酯洗



1.2 方法

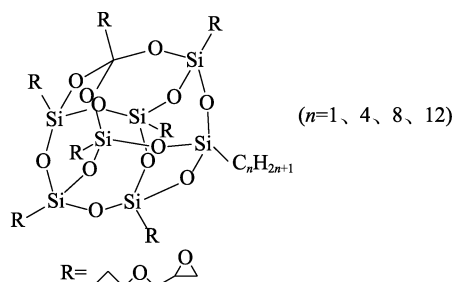
1.2.1 7EP-POSS- C_n 合成

首先, 在装有搅拌器和回流冷凝管的三口烧瓶中, 依次加入 75 mL 的 THF, 9 mL 的去离子水, 2 mL 的 MeCN, 4 mL 的 *i*-PrOH, 0.5 mL 的 TEAOH 水溶液; 然后, 将 24.6 g (0.0875 mol) 的 GPTEOS 和 2.3 g (0.013 mol) 的 MTEOS 加入到恒压滴液漏斗中, 缓慢滴加入三口烧瓶内搅拌的混合液中; 滴加完毕, 于 50 °C 恒温反应 40 h。反应结束后, 用正己烷萃取产物, 收集下层溶液, 并于 40 °C 下真空干燥 6 h^[18], 得到 15.3 g 黄色黏稠液体, 记为 7EP-POSS- C_1 , 产率为 56.2%^[23]。

采用合成 7EP-POSS- C_1 相同的方法和步骤, 调整 MTEOS 为 TBTEOS、OCTEOS、DOTEOS, 分别得到 15.7 g 的 7EP-POSS- C_4 、16.1 g 的 7EP-POSS- C_8 、16.6 g 的 7EP-POSS- C_{12} , 均为黄色黏稠液体, 产率分别为 56.4%、56.5%、56.3%。

后文中, 7EP-POSS- C_1 、7EP-POSS- C_4 、7Tau-POSS- C_8 、7EP-POSS- C_{12} 统称为 7EP-POSS- C_n 。

7EP-POSS- C_n 合成反应式如下所示。按式 (1) 计算产率。

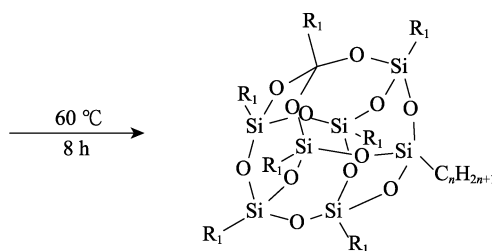


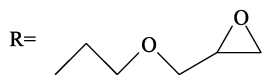
涤两次, 在 60 °C 下真空干燥 4 h, 得到 25.5 g 黄色固体粉末, 记为 7Tau-POSS- C_1 , 产率为 95.6%^[24]。

采用合成 7Tau-POSS- C_1 相同的方法和步骤, 调整 7EP-POSS- C_1 为 7EP-POSS- C_4 、7EP-POSS- C_8 、7EP-POSS- C_{12} , 分别得到 26.0 g 的 7Tau-POSS- C_4 、26.8 g 的 7Tau-POSS- C_8 、27.5 g 的 7Tau-POSS- C_{12} , 均为黄色固体粉末, 产率分别为 95.8%、96.0%、96.0%。

后文中, 7Tau-POSS- C_1 、7Tau-POSS- C_4 、7Tau-POSS- C_8 、7Tau-POSS- C_{12} 统称为 7Tau-POSS- C_n 。

7Tau-POSS- C_n 合成反应式如下所示。按式 (2) 计算产率。





$$\text{产率}/\% = m_1 / (m_2 + m_3) \times 100 \quad (2)$$

式中: m_3 为 Tau 的质量, g; m_4 为 7Tau-POSS- C_n ($n=1、4、8、12$) 的质量, g。

1.3 表征与测试

1.3.1 FTIR 测试

采用 KBr 压片法 (105 °C, 烘干 4 h), 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 1 cm^{-1} , 扫描次数 32 次。

1.3.2 NMR 测试

溶剂 DMSO- d_6 或氘代水, 射频 600 MHz, 磁场强度 14.1 T。

1.3.3 TEM 测试

用去离子水配制 7Tau-POSS- C_n 质量分数 0.01% 的巨型表面活性剂溶液, 然后将其滴加于铜网上, 放置 2 h 后滴加磷酸水溶液进行染色处理, 在 60 °C 干燥箱中干燥 24 h 后进行 TEM 测试, 加速电压 200 kV, 分辨率 0.24 nm。

1.3.4 DLS 测试

用去离子水配制 7Tau-POSS- C_n 质量分数 0.01% 的巨型表面活性剂溶液, 然后进行粒径及分散性测试, 折光系数 1.468, 吸光指数 0.001。

1.3.5 表面张力测试

参照 GB/T 22237—2008《表面活性剂 表面张力的测定》,采用表面张力仪测定表面张力和临界胶束浓度(CMC)^[25]。

1.3.6 界面张力测试

配制浓度为 0.01 mol/L 的 7Tau-POSS- C_n 水溶液, 室温下采用旋转滴界面张力仪测试巨型表面活性剂溶液与煤油的界面张力。

1.3.7 耐盐性测试

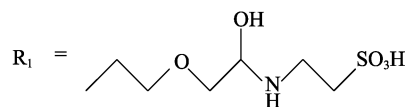
分别配制矿化度为 10000~140000 mg/L 的 NaCl 水溶液和矿化度为 1000~8000 mg/L 的 CaCl_2 水溶液,然后使用两种矿化水分别配制浓度为 0.01 mol/L 的 7Tau-POSS- C_n 溶液,采用旋转滴界面张力仪测试不同矿化度下巨型表面活性剂水溶液与煤油的界面张力。

1.3.8 耐温性测试

配制浓度为 0.01 mol/L 的 7Tau-POSS- C_n 溶液, 使用旋转滴界面张力仪测试不同温度 (30~90 °C) 下巨型表面活性剂水溶液与煤油的界面张力。

1.3.9 润湿性测试

25 ℃下,采用光学接触角测试仪测试一定浓度的 7Tau-POSS- C_n 溶液与聚四氟乙烯膜之间的接触角。



2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

2.1.1 FTIR 分析

图 2 为 7EP-POSS- C_n 和 7Tau-POSS- C_n 的 FTIR 谱图。

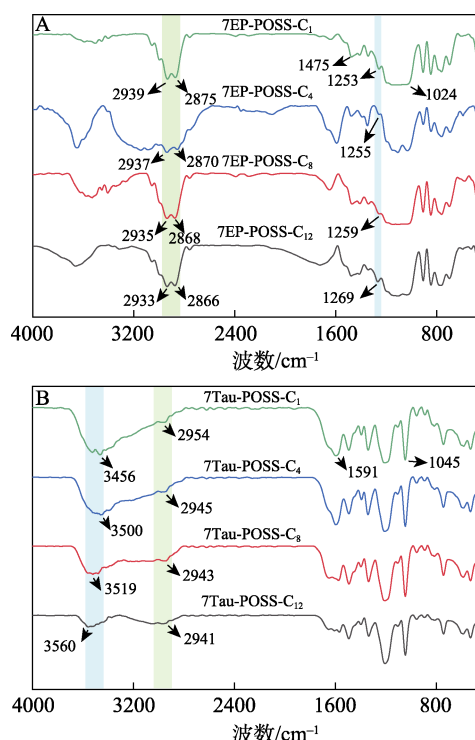


图 2 7EP-POSS- C_n (A) 和 7Tau-POSS- C_n (B) 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of 7EP-POSS- C_n (A) and 7Tau-POSS- C_n (B)

从图 2A 可以看出, 在 7EP-POSS-C₁ 的 FTIR 谱图中, 1024 cm⁻¹ 处为 POSS 中 Si—O—Si 键的伸缩振动峰; 1475 cm⁻¹ 处为 Si—C 键的伸缩振动峰^[26]; 1253 cm⁻¹ 处是环氧基中 C—O 键的伸缩振动峰^[27]; 2875、2939 cm⁻¹ 处为烷基链甲基的 C—H 伸缩振动峰。7EP-POSS-C_n 均有 Si—O—Si、Si—C 和环氧基 C—O 特征吸收峰, 表明其具有类似的结构。但相较于 7EP-POSS-C₁, 随着烷基链长的增加, 环氧基中 C—O 键的伸缩振动峰从 1253 cm⁻¹ 红移至 1255、1259、1269 cm⁻¹。这是由于, 烷基链具有给电子能力, 使环氧基的 C—O 键伸缩振动峰发生偏移。随着烷基链的增长, 烷基链的 C—H 键伸缩振动峰从 2939~2875 cm⁻¹ 蓝移至 2937~2870、2935~2868、2933~2866 cm⁻¹。上述表征表明, 7EP-POSS-C_n 成功合成。

从图 2B 可以看出, 7Tau-POSS-C₁ 的 FTIR 谱图中, 1591 cm⁻¹ 处为胺基中 N—H 键的弯曲振动峰; 3456 cm⁻¹ 处为环氧基团开环后产生羟基的 O—H 键的伸缩振动峰, 这是由于, 7EP-POSS-C₁ 与牛磺酸通过环氧基与氨基的开环反应引起的^[28]。同时, 1045 cm⁻¹ 处 Si—O—Si 键的伸缩振动峰仍然存在, 证明其笼型结构仍然保留。7Tau-POSS-C_n 均有胺基中 N—H 键的弯曲振动峰、羟基中 O—H 键的伸缩振动峰和 Si—O—Si 键的特征吸收峰, 表明其具有类似的结构。相较于 7Tau-POSS-C₁, 随着烷基链长的增加, 羟基中 O—H 键的伸缩振动峰从 3456 cm⁻¹ 红移至 3500、3519、3560 cm⁻¹。这是由于, 烷基链具有给电子能力, 使羟基的 O—H 伸缩振动峰发生偏移。随着烷基链的增长, 烷基链的 C—H 键伸缩振动峰从 2954 cm⁻¹ 蓝移至 2945、2943、2941 cm⁻¹。上述表征表明, 7Tau-POSS-C_n 已成功合成。

2.1.2 NMR 分析

图 3 为 7EP-POSS-C_n 和 7Tau-POSS-C_n 的 ¹HNMR 谱图。

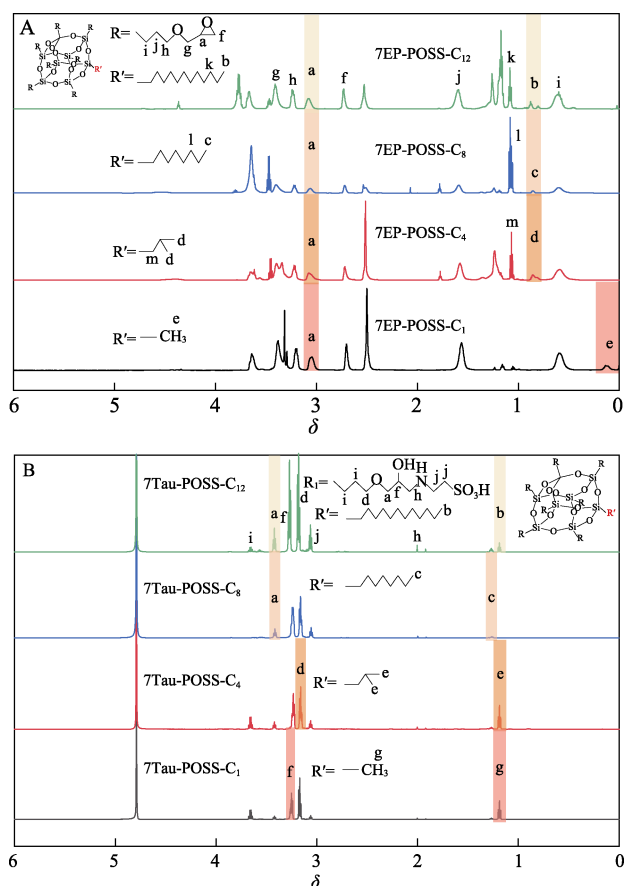


图 3 7EP-POSS-C_n (A) 和 7Tau-POSS-C_n (B) 的 ¹HNMR 谱图

Fig. 3 ¹HNMR spectra of 7EP-POSS-C_n (A) and 7Tau-POSS-C_n (B)

从图 3A 可以看出, δ 2.50 处为 DMSO-d₆ 峰。在

7EP-POSS-C₁₂ 谱图中, δ 0.59 (i) 为 Si 旁—CH₂—的质子峰, δ 0.88 (b) 处为正十二烷基上—CH₃的质子峰, δ 1.17 (k) 处为烷基链上—CH₂—的质子峰, δ 2.72 (f) 和 3.08 (a) 处为环氧基上—CH₂—和—CH—的质子峰, δ 3.23 (h) 和 3.40 (g) 处为醚基旁—CH₂—的质子峰, 其中, a 峰和 b 峰的峰面积积分之比为 7.08 : 3.00, 与理论值 7 : 3 相近, 表明 7EP-POSS-C₁₂ 成功合成。峰 (c)、(d) 和 (e) 分别为 7EP-POSS-C₈ 的正辛基、7EP-POSS-C₄ 的异丁基和 7EP-POSS-C₁ 的甲基上—CH₃的质子峰。峰 (c)、(d) 和 (e) 与 峰 (a) 的峰面积积分之比分别为 3.00 : 7.02、6.00 : 7.36 和 3.00 : 7.32, 分别与理论值 3 : 7、6 : 7、3 : 7 接近。表明, 7EP-POSS-C_n 成功合成。

从图 3B 可以看出, δ 4.80 处为氘代水峰。在 7Tau-POSS-C₁₂ 谱图中, δ 1.18 (b) 处为烷基链上—CH₃的质子峰; δ 2.00 (h) 为仲胺基的质子峰; δ 3.28 (f) 为羟基连接—CH—的质子峰; δ 3.19 (d) 和 3.42 (a) 为醚基旁—CH₂—的质子峰。峰 (a) 和 (b) 的峰面积积分之比为 13.5 : 3.0, 与理论值 14 : 3 相近, 表明 7Tau-POSS-C₁₂ 成功合成。峰 (c)、(e) 和 (g) 分别为 7Tau-POSS-C₈ 的正辛基、7Tau-POSS-C₄ 的异丁基和 7Tau-POSS-C₁ 的甲基上—CH₃的质子峰。峰 (c) 和 (a)、峰 (e) 和 (d)、峰 (g) 和 (f) 的峰面积积分之比分别为 3.00 : 13.14、6.00 : 14.64 和 3.00 : 7.29, 分别与理论值 3 : 14、6 : 14、3 : 7 接近^[29]。表明, 7Tau-POSS-C_n 成功合成。

2.1.3 DLS 分析

图 4 为 7Tau-POSS-C_n 在水溶液中形成胶束的粒径分布曲线, 表 1 为其平均粒径和分散指数 (PDI)。

从图 4 和表 1 可以看出, 7Tau-POSS-C₁ 具有较宽的粒径分布 (PDI=0.536), 这是因为, 7Tau-POSS-C₁ 的疏水基团甲基的疏水性较弱, 导致其胶束成核稳定性较差, 胶束尺寸分布大。

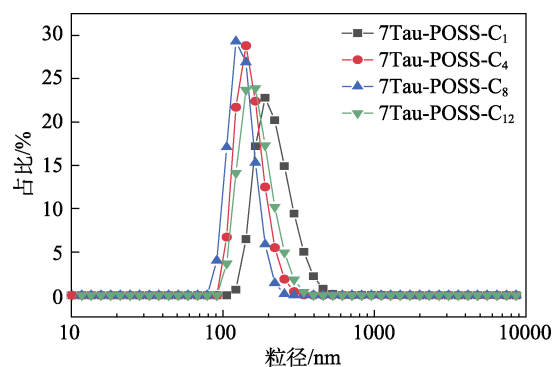


图 4 7Tau-POSS-C_n 在水溶液中形成胶束的粒径分布曲线
Fig. 4 Particle size distribution curves of 7Tau-POSS-C_n formed micelles in aqueous solution

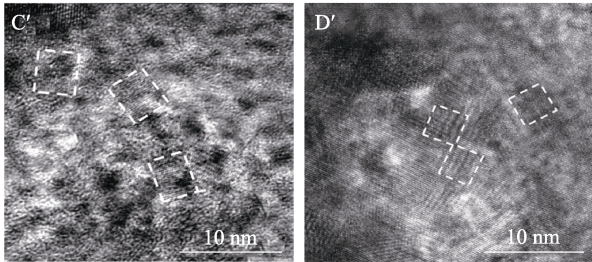
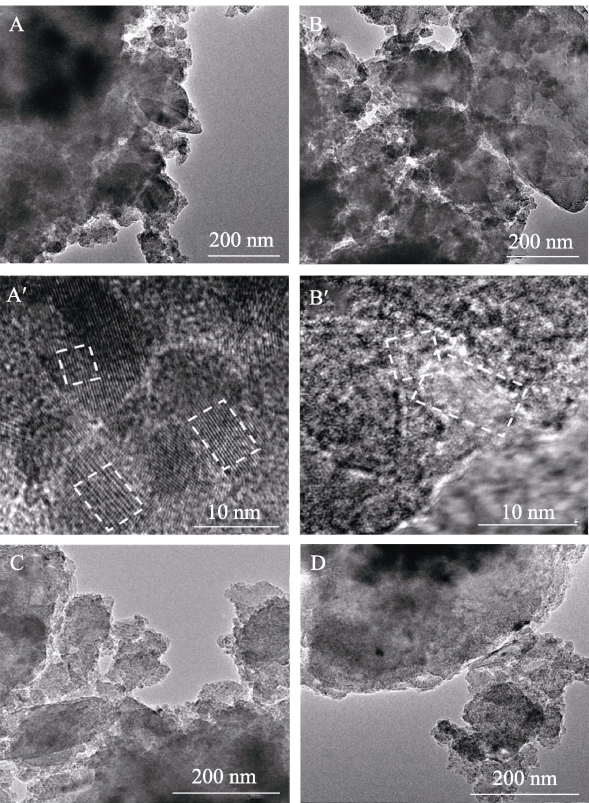
表 1 7Tau-POSS- C_n 的平均粒径和 PDI
Table 1 Average particle size and PDI of 7Tau-POSS- C_n

名称	平均粒径/nm	PDI
7Tau-POSS- C_1	222.7	0.536
7Tau-POSS- C_4	153.4	0.456
7Tau-POSS- C_8	135.5	0.405
7Tau-POSS- C_{12}	168.6	0.531

随着烷基链长度的增加, 7Tau-POSS- C_n 水溶液的平均粒径呈先减小后增大趋势。这是因为, 随着烷基链长的增加, 疏水性也增强, 7Tau-POSS- C_n 形成胶束的能力增强, 平均粒径随之减小; 但是, 烷基链之间存在一定的空间位阻, 烷基链过长导致空间位阻增大。当烷基链长 $n=12$ 时, 7Tau-POSS- C_{12} 形成的胶束的曲率减小, 形成的胶束变大, 导致平均粒径变大。PDI 是衡量溶液中颗粒分布均匀性的参数, PDI 越小, 代表颗粒分布越均匀、体系越稳定。一般认为, $PDI<0.7$ 为分布均匀的状态^[30]。从表 1 还可以看出, 7Tau-POSS- C_n 的 PDI 均 <0.6 , 表明 7Tau-POSS- C_n 的胶束均具有较好的分散均匀性。当烷基链长 $n=8$ 时, 7Tau-POSS- C_{12} 的平均粒径为 135.5 nm, PDI 为 0.405。

2.1.4 TEM 分析

图 5 为 7Tau-POSS- C_n 的 TEM 图。



A、A'—7Tau-POSS- C_1 ; B、B'—7Tau-POSS- C_4 ; C、C'—7Tau-POSS- C_8 ; D、D'—7Tau-POSS- C_{12}

图 5 7Tau-POSS- C_n 在不同放大倍数下的 TEM 图
Fig. 5 TEM images of 7Tau-POSS- C_n at different magnifications

从图 5 可以看出, 7Tau-POSS- C_n 粒子大小均 <10 nm, 且可观察到立方体笼型结构。结合 FTIR (图 2B) 和 ^1H NMR (图 3B) 结果, 进一步证实 7Tau-POSS- C_n 成功合成。

2.1.5 表面张力及 CMC 分析

图 6 为 7Tau-POSS- C_n 的表面张力随其浓度的变化曲线。

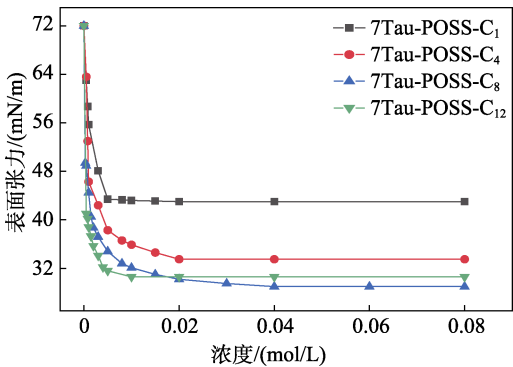


图 6 7Tau-POSS- C_n 溶液表面张力与其浓度的关系曲线
Fig. 6 7Tau-POSS- C_n surface tension-concentration curves

从图 6 可以看出, 随着烷基链长 ($n=1、4、8、12$) 的增长, 7Tau-POSS- C_n 的最低表面张力呈现先减小后增大的趋势; 当 $n=8$ 时, 7Tau-POSS- C_8 浓度为 0.04 mol/L 的表面张力最小, 为 29.0 mN/m。这是因为, 烷基链增长提高了 7Tau-POSS- C_n 的疏水性, 使其在空气与水的界面处吸附得更加稳定, 表面张力降低; 但当烷基链进一步增大时, 表面活性剂的疏水性过强, 破坏了两亲性平衡, 削弱了其降低表面张力的能力。

2.1.6 界面张力分析

图 7 为 7Tau-POSS- C_n 的油水界面张力随其浓度的变化曲线。

从图 7 可以看出, 7Tau-POSS- C_n 溶液的界面张力均随其浓度的升高而不断降低, 最终趋于稳定。随着烷基链长 ($n=1、4、8、12$) 的增加, 7Tau-POSS- C_n 的界面张力大致呈先降低后升高的趋势; 当 $n=8$

时, 7Tau-POSS-C₈ 在界面上排布最为紧密, 浓度为 0.04 mol/L 的 7Tau-POSS-C₈ 可将油水界面张力降至 5.821 mN/m; 当 $n=12$ 时, 巨型表面活性剂分子之间的空间位阻过大, 削弱了其降低油水界面张力的能力。

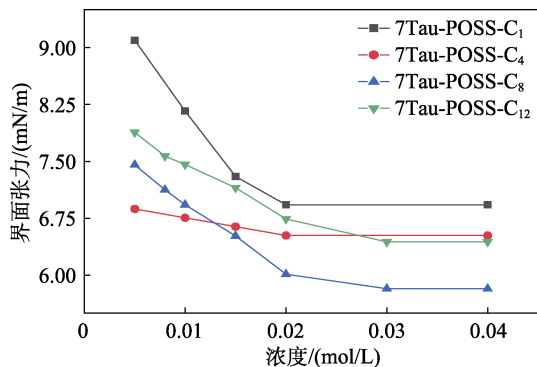


图 7 7Tau-POSS-C_n 溶液界面张力与其浓度的关系曲线
Fig. 7 7Tau-POSS-C_n interfacial tension-concentration curves

2.2 性能分析

2.2.1 耐温性

图 8 为浓度为 0.01 mol/L 的 7Tau-POSS-C_n 溶液的界面张力随温度的变化曲线。

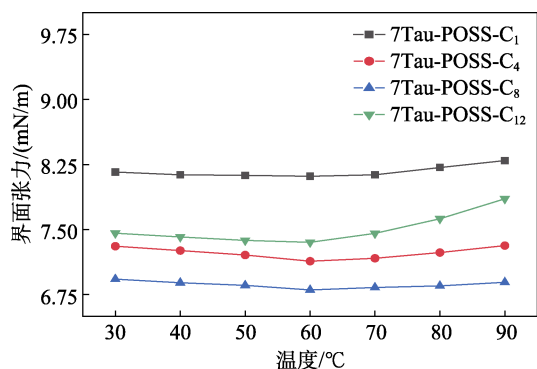


图 8 7Tau-POSS-C_n 溶液界面张力与温度的关系曲线
Fig. 8 7Tau-POSS-C_n interfacial tension-temperature curves

从图 8 可以看出, 随着烷基链长 ($n=1、4、8、12$) 的增长, 7Tau-POSS-C_n 的界面张力没有明显变化; 当 $n=8$ 时, 7Tau-POSS-C₈ 在界面上排布最紧密, 界面张力最低为 6.804 mN/m, 但当 $n=12$ 时, 烷基链之间空间位阻增强, 使 7Tau-POSS-C₁₂ 在界面上排布紧密度下降, 界面张力上升。这是因为, 在 7Tau-POSS-C_n 结构中连接了 7 个磺酸基。磺酸基是一种强极性基团, 能与水形成氢键, 具有良好的亲水性, 即使在较高的温度下也具有良好的亲水性。大量磺酸基提高了巨型表面活性剂的极性, 即使在较高的温度下也具有良好的界面活性。

2.2.2 耐盐性

图 9 为浓度为 0.01 mol/L 的 7Tau-POSS-C_n 溶液的界面张力随 NaCl 和 CaCl₂ 质量浓度的变化曲线。

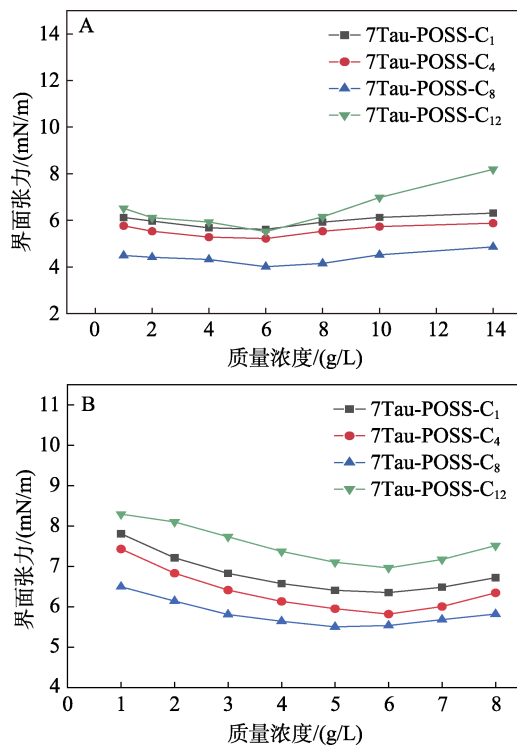


图 9 NaCl (A) 和 CaCl₂ (B) 质量浓度对 7Tau-POSS-C_n 溶液耐盐性的影响

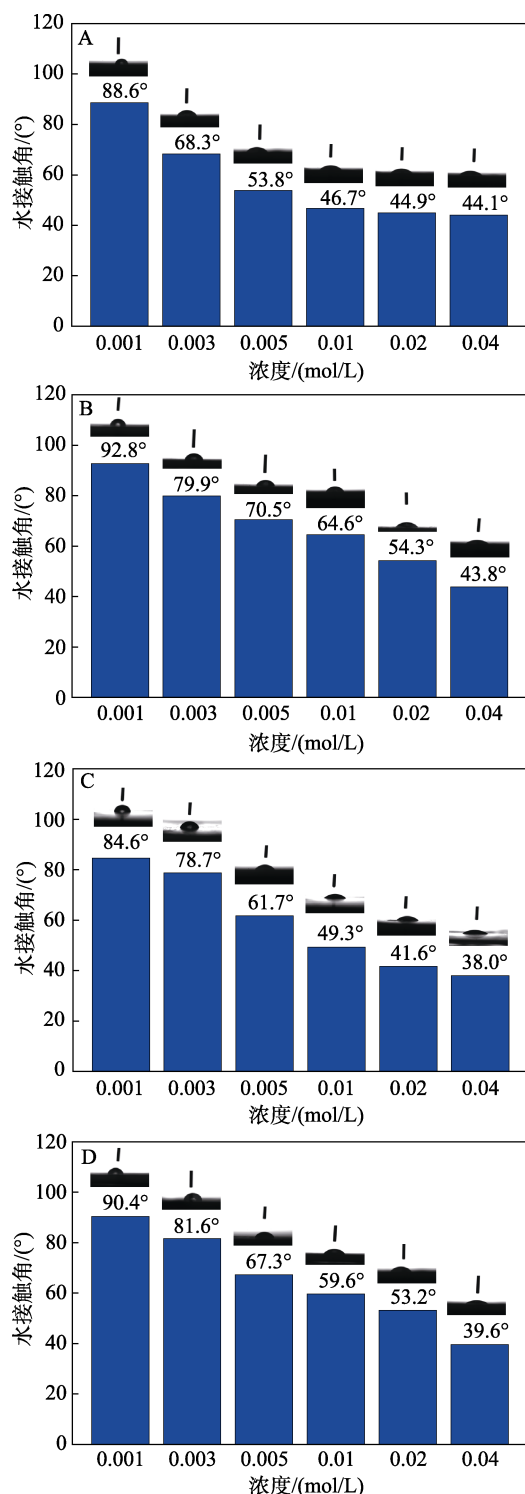
Fig. 9 Effect of NaCl (A) and CaCl₂ (B) mass concentrations on salt tolerance of 7Tau-POSS-C_n

从图 9 可以看出, 7Tau-POSS-C_n 水溶液与煤油之间的界面张力没有明显变化。随着烷基链长 ($n=1、4、8、12$) 的增加, 界面张力呈现先降低后升高的趋势。这是因为, 盐离子会挤压表面活性剂的双电层结构, 破坏水化膜, 使表面活性剂溶解度下降、失活产生沉淀或絮凝。盐离子降低了 7Tau-POSS-C_n 阴离子基团之间的电斥力, 使其界面活性降低。当 $n=8$ 时, 7Tau-POSS-C₈ 在界面上排布最紧密, 其双电层结构最稳定, 受盐离子影响最小。表明在 25 °C 下, 7Tau-POSS-C_n 对盐离子具有良好的耐受性。这主要是因为, 磺酸基是一种强极性基团, 具有强亲水性、静电排斥力以及抗盐离子结合的能力。

2.2.3 润湿性

图 10 为不同浓度的 7Tau-POSS-C_n 水溶液与聚四氟乙烯膜的接触角。表 2 为浓度为 0.04 mol/L 的 7Tau-POSS-C_n 水溶液与聚四氟乙烯膜的接触角。

从图 10 可以看出, 随着 7Tau-POSS-C_n 溶液浓度的升高, 聚四氟乙烯膜表面的水接触角均逐渐降低; 当 7Tau-POSS-C_n 溶液浓度为 0.04 mol/L 时, 水接触角均 $<50^\circ$, 表明 7Tau-POSS-C_n 具有良好的润湿性。从表 2 可以看出, 7Tau-POSS-C₁、7Tau-POSS-C₄、7Tau-POSS-C₈、7Tau-POSS-C₁₂ 的接触角分别为 44.1° 、 43.8° 、 38.0° 、 39.6° , 结果表明, 随着烷基链长 ($n=1、4、8、12$) 的增加, 7Tau-POSS-C_n 的接触角先减小后增大。



A—7Tau-POSS-C₁; B—7Tau-POSS-C₄; C—7Tau-POSS-C₈; D—7Tau-POSS-C₁₂

图 10 不同浓度的 7Tau-POSS-C_n 溶液与聚四氟乙烯膜的水接触角

Fig. 10 Water contact angle between 7Tau-POSS-C_n solutions with different concentrations and polytetrafluoroethylene film

当 $n=8$ 时, 7Tau-POSS-C₈ 降低水在聚四氟乙烯膜表面接触角的能力最佳, 可以将接触角由水与聚四氟乙烯膜的 102.0° 降低至 38.0°。当 $n=12$ 时, 7Tau-POSS-C₁₂ 的最低水接触角有所增大, 这表明疏

水烷基链长度在一定范围内, 有利于改善 7Tau-POSS-C_n 的润湿性, 但是疏水烷基链过长时, 不利于降低油性表面的水接触角。

表 2 浓度 0.04 mol/L 的 7Tau-POSS-C_n 溶液与聚四氟乙烯膜的水接触角

Table 2 Water contact angle of 0.04 mol/L 7Tau-POSS-C_n solution and polytetrafluoroethylene film

名称	水接触角/(°)
7Tau-POSS-C ₁	44.1
7Tau-POSS-C ₄	43.8
7Tau-POSS-C ₈	38.0
7Tau-POSS-C ₁₂	39.6

3 结论

以 3-缩水甘油醚氧基丙基三乙氧基硅烷和不同烷基链 (甲基、异丁基、正辛基和正十二烷基) 的烷基三乙氧基硅烷为原料, 采用硅烷水解法, 合成了系列烷基链长分别为 1、4、8 和 12 的含磺酸基 POSS 基巨型表面活性剂 7Tau-POSS-C_n ($n=1, 4, 8, 12$), 采用 FTIR、NMR、TEM 和 DLS 对其进行了表征, 考察了烷基链长对表面张力、界面张力和水接触角的影响。

(1) 当 $n=8$ 时, 7Tau-POSS-C₈ 在水溶液中能形成球形胶束, 平均粒径 135.5 nm, PDI=0.405。

(2) 7Tau-POSS-C₈ 的最低表面张力为 29.0 mN/m, 临界胶束浓度为 0.04 mol/L。

(3) 浓度为 0.04 mol/L 的 7Tau-POSS-C₈ 可将油水界面张力降低至 5.821 mN/m, 与聚四氟乙烯膜的水接触角为 38.0°, 具有良好的耐温性和耐盐性。

本文通过 Tau 改性 POSS 基巨型表面活性剂提高了其界面活性, 可以为巨型表面活性剂的制备提供参考。

参考文献:

- [1] QIAN Q Y, XU J, ZHANG M Z, *et al.* Versatile construction of single-tailed giant surfactants with hydrophobic poly(ϵ -caprolactone) tail and hydrophilic POSS head[J]. *Polymers*, 2019, 11(2): 311.
- [2] CHEN J, SUN S Y, WANG Y K, *et al.* All-oil constructs stabilized by cellulose nanocrystal surfactants[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(22): 27391-27398.
- [3] XU X, SHAO Y, WANG W, *et al.* Phase behaviors of giant surfactants with different numbers of fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxane "heads" and one poly(ethylene oxide) "tail" at the air-water interface[J]. *Langmuir*, 2021, 37(37): 11084-11092.
- [4] BAI Y Q, HE S Q, LIAN Y, *et al.* Giant surfactant-stabilized N₂-foam for enhanced oil recovery after water flooding[J]. *RSC Advances*, 2019, 9(54): 31551-31562.
- [5] WANG Y Y, CUI J, HAN Y Y, *et al.* Effect of chain architecture on phase behavior of giant surfactant constructed from nanoparticle monotethered by single diblock copolymer chain[J]. *Langmuir*, 2018, 35(2): 468-477.

(下转第 2306 页)