

表面活性剂

刚性疏水基 Bola 型表面活性剂的合成及性能

贾梦娇¹, 刚洪泽¹, 牟伯中^{1,2}, 杨世忠^{1,2*}

(1. 生物反应器工程国家重点实验室, 华东理工大学 应用化学研究所, 上海 200237; 2. 上海生物制造技术协同创新中心, 上海 200237)

摘要: 以十一烯酸甲酯为原料, 苯或二苯甲烷为连接基, 通过傅克烷基化、酰胺化与季铵化反应, 制备了两种刚性疏水基 Bola 型表面活性剂 (Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB)。采用 HPLC-MS 和 ESI-MS 对产物进行了表征, 探究了不同刚性基团对 Bola 型表面活性剂的表面性能、抗硬水稳定性及去污性能等的影响, 并将 Ph-2UHSB 与十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 复配, 考察了 $m(\text{Ph-2UHSB}) : m(\text{SDBS})$ 对其复配性能的影响。结果表明, Ph-2UHSB 与 DiPh-2UHSB 的溶解温度均 $< 0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 临界胶束浓度 (CMC) 分别为 2.96×10^{-5} 和 1.34×10^{-5} mol/L, 两者抗硬水等级均达到 4 级, 优于 SDBS; DiPh-2UHSB 和 Ph-2UHSB 在 CMC 处的表面张力分别为 37.75 和 34.49 mN/m, 表面过剩量分别为 2.16 和 0.99 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, 分子最小截面积分别为 0.77 和 1.67 nm^2 ; 在硬度为 500 mg/kg 的水中, Ph-2UHSB 对机油去除率比 DiPh-2UHSB 同比高 9.92%, 比 SDBS 和十二烷基硫酸钠分别同比高 18.34% 与 9.02%。Ph-2UHSB 与 SDBS 复配后表现出协同增效作用, 在硬度为 250 mg/kg 的水中, $m(\text{Ph-2UHSB}) : m(\text{SDBS}) = 6 : 4$ 复配的表面活性剂去污率最高, 为 84.86%, 比 Ph-2UHSB 单独使用高 8.68%, 比 SDBS 单独使用高 21.37%。

关键词: 刚性连接基; 两性 Bola 型表面活性剂; 抗硬水性; 去污性能; 合成

中图分类号: TQ423 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 10-2165-09

Synthesis and properties of Bola type surfactants with rigid hydrophobic groups

JIA Mengjiao¹, GANG Hongze¹, MOU Bozhong^{1,2}, YANG Shizhong^{1,2*}

(1. State Key Laboratory of Bioreactor Engineering, Institute of Applied Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Biomanufacturing Technology Collaborative Innovation Center, Shanghai 200237, China)

Abstract: Bola surfactants (Ph-2UHSB, DiPh-2UHSB) with different rigid hydrophobic groups were prepared using methyl undecylenate as raw material and benzene or diphenylmethane as linking group through reactions of Friedel-Crafts alkylation, amination as well as quaternization, and characterized by HPLC-MS and ESI-MS. The influence of rigid groups on the surface properties, stability against hard water and decontamination performance of Bola surfactant were analyzed, while the effects of $m(\text{Ph-2UHSB}) : m(\text{SDBS})$ on the performance of the compounded surfactant between Ph-2UHSB and sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) were evaluated. The results showed that both Ph-2UHSB and DiPh-2UHSB displayed dissolution temperatures of less than $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, with critical micelle concentration (CMC) of 2.96×10^{-5} and 1.34×10^{-5} mol/L, respectively, and hard water resistance reaching 4 level, which was better than SDBS. The surface tension of DiPh-2UHSB and Ph-2UHSB at CMC were 37.75 and 34.49 mN/m, the surface excess were 2.16 and 0.99 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, and the minimum molecular cross-sectional area were 0.77 and 1.67 nm^2 , respectively. In water with hardness of 500 mg/kg, the engine oil removal rate of Ph-2UHSB was 9.92% higher than that of DiPh-2UHSB, 18.34% and 9.02% higher than that of SDBS and sodium dodecyl

收稿日期: 2024-10-15; 定用日期: 2024-11-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240791

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2022YFC2105200); 国家自然科学基金项目 (42061134011, 42173076, 52074129); 上海市自然科学基金项目 (21ZR1417400); 中央高校基本科研业务费专项基金项目 (JKJ01231714)

作者简介: 贾梦娇 (1999—), 女, 硕士生, E-mail: Y30200354@mail.ecust.edu.cn. 联系人: 杨世忠 (1963—), 男, 博士生导师, 教授, E-mail: Meor@ecust.edu.cn.

sulfate, indicating better hard water resistance performance. The mixing of Ph-2UHSB and SDBS exhibited synergistic effect. In water with hardness of 250 mg/kg, the mixture surfactant of Ph-2UHSB and SDBS with $m(\text{Ph-2UHSB}) : m(\text{SDBS}) = 6 : 4$ showed the highest decontaminate rate of 84.86%, 8.68% and 21.37% higher than that of Ph-2UHSB and SDBS, respectively.

Key words: rigid linking groups; amphoteric Bola surfactants; hard water resistance; decontamination performance; synthesis

Bola 型表面活性剂是由疏水基两侧连接两个亲水基组成, 在水溶液中平行伸展排列形成单层类脂膜 (MLM), 进一步弯曲闭合形成单分子层囊泡, 具有较强的自组装能力及热稳定性^[1]。Bola 型表面活性剂在溶液中表现出低临界胶束浓度 (CMC), 具有优异的钙皂分散能力和较好的水溶性, 在催化、生物矿化、自组装、药物输送、工业清洗等领域应用前景广阔, 是当前研究热点之一^[2]。

Bola 型表面活性剂疏水基种类影响其分子胶束的构型与性能。YIN 等^[3]以柔性链隔开偶氮苯为疏水端合成了阳离子 Bola 型表面活性剂 (TMA-Azo), 结果发现, TMA-Azo 在溶液中可自组装成水凝胶, 且在光刺激与化学刺激下可以实现凝胶与溶胶的可逆转变。Bola 型表面活性剂具有独特的胶束行为, 使其在药物运输方面应用较多。SUN 等^[4]以 2,4,8,10-四氧螺环[5,5]癸烷为原料合成了水溶柱芳烃的超分子两性体, 其胶束中空分子囊泡, 对疏水性抗癌药物阿霉素 (DOX) 有良好的装载量 (78.8%) 与装载率 (11.7%)。LIU 等^[5]通过水溶柱芳烃 (WP5) 和萘酰亚胺客体 (G) 络合制备的表面活性剂可自组装为 pH 响应的超分子二元囊泡, 可以在高谷胱甘肽微酸性环境中控制药物释放。

Bola 型表面活性剂可以聚集形成结构简单和高度稳定的单层类脂膜, 有较好的溶解能力^[6], 这种特殊的胶束结构使其在去除污渍方面有较好的效果。高党鸽等^[7]以聚丙烯醚 (N-210) 与苯环为疏水基, 聚乙二醇为亲水基, 合成了 Bola 型聚氨酯表面活性剂, 研究发现, 该表面活性剂对甲苯的增溶能力及乳化能力优于烷基酚聚氧乙烯醚 (OP-10)。LIN 等^[8]以松香酸为原料, 合成了刚性疏水基改性松香酯表面活性剂 (AETAS), 并将其与皂荚复配, 研究表明, 复配体系有协同表面活性作用, 且 AETAS 与皂荚质量比 1 : 1 的复配体系乳化能力最强。

目前, 洗涤领域表面活性剂多来自石化资源, 且高浓度硬水中的去污力较弱, 需与螯合剂复配使用, 而螯合剂难以降解, 对环境造成不利影响^[9]。含刚性基团 Bola 型表面活性剂具有独特的胶束行为以及优异的热稳定性, 受溶液中钙镁离子的影响较小^[10], 且对污渍具有良好的增溶作用。

本文拟以蓖麻油裂解得到的十一烯酸甲酯为原

料, 通过烷基化反应在疏水端引入刚性基团苯与二苯甲烷, 通过酰胺化与季铵化反应将亲水头基修饰为两性离子, 制备两性 Bola 型表面活性剂 (Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB), 并评价其表面性能、润湿性能、起泡性能, 以及与十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 复配后的性能。以期为抗硬水去污表面活性剂的设计和制备提供参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

苯、二苯甲烷、SDBS、液体石蜡, 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司; 十一烯酸甲酯、甲磺酸 (MSA)、十二烷基硫酸钠 (SDS)、无水乙醇, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺、3-氯-2-羟基丙磺酸钠、乙酸乙酯、石油醚、无水碳酸钠、无水氯化钙、无水氯化镁、氯化钾、硫酸镁, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 柱层析硅胶 (200~300 目), 上海迈瑞尔生化科技有限公司。

Xevo G2-XS Qtof 型飞行时间质谱仪 (MS), 美国 Waters 公司; AVANCE III HD 600 MHz 型全数字化超导核磁共振谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; DCAT21 型表面张力仪, 德国 Dataphysics 仪器股份有限公司; JC2000C1 型接触角测量仪, 上海金相环境科技有限公司; UV-2000 型紫外-可见分光光度计 (UV-Vis), 日本 Shimadzu 公司; LCMS-8045 液相色谱-质谱联用仪 (LC-MS), 日本岛津公司。

1.2 两性 Bola 型表面活性剂制备

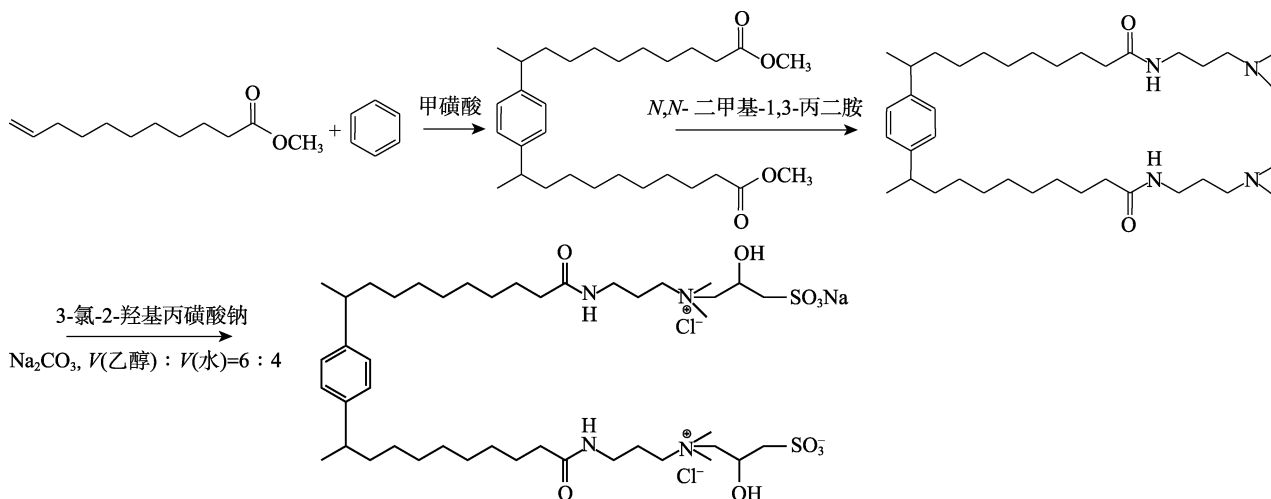
将 3.90 g (0.050 mol) 苯、24.75 g (0.125 mol) 十一烯酸甲酯和 12.00 g (0.125 mol) 甲磺酸置于圆底烧瓶中, 搅拌下升温至 115 °C, 反应 6 h, 反应结束后, 冷却至室温, 有机相经去离子水洗涤至中性, 再经无水硫酸钠干燥, 得到烷基化产物 A。将烷基化产物 A 进行柱层析纯化 [洗脱液为 $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 100 : 1$], 得到 16.3 g 淡黄色油状液体, 即纯化烷基化产物 B。

将 6.12 g (0.060 mol) *N,N*-二甲基-1,3-丙二胺与 14.22 g (0.030 mol) 纯化烷基化产物 B 置于圆底烧瓶中, 搅拌下升温至 155 °C 反应 6 h, 反应结束

后降至室温, 经减压蒸馏除去多余反应物, 得 18.0 g 黄色油状液体, 即酰胺产物。

将 15.90 g (0.025 mol) 酰胺产物、12.30 g (0.0625 mol) 3-氯-2-羟基丙磺酸钠、2.55 g (0.025 mol) 无水碳酸钠和 30.00 mL 混合溶剂 [V(无水乙醇): V(水)=6:4] 加入圆底烧瓶中, 搅

拌下升温至 95 °C 反应 8 h。反应结束后降至室温, 经减压蒸馏除去溶剂, 加入 30 mL 无水甲醇经萃取、离心, 取上层清液减压蒸馏除溶剂后得到 22.8 g 黄棕色半固体, 即季铵产物 A, 记为 Ph-2UHSB, 其制备路线如下所示。DiPh-2UHSB 的合成路线同 Ph-2UHSB, 将苯更换为二苯甲烷。



1.3 表征与测试

1.3.1 表征

HPLC 表征: Hypersil ODS C18 反相分析色谱柱 (4.6 mm × 25 cm), 柱温 30 °C, 流速 1 mL/min, 检测波长 205 nm, 流动相甲醇。

MS 表征: 质荷比 (m/z) 扫描范围为 0~2000。

1.3.2 Krafft 点与表面张力测定

按照文献[11]方法测定 Krafft 点。具体步骤为: 将质量分数 1% 的 Ph-2UHSB 或 DiPh-2UHSB 水溶液置于 -5 °C 冰箱中静置 3 h, 随后以 0.50 °C/min 升温速率加热至 20 °C, 观察表面活性剂溶液由浑浊变为澄清的温度, 记为 Krafft 点。

采用表面张力仪, 通过 Wilhelmy 悬挂法测定不同浓度 (c) 表面活性剂溶液的表面张力 (γ , mN/m)。根据所测数据绘制 γ -lg c 曲线, 通过线性拟合得到转折点对应的浓度, 即 CMC。根据吉布斯等温吸附方程[式(1)]计算最大表面过剩量 (Γ_{\max} , $\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 根据式(2)计算分子最小吸附面积 (A_{\min} , nm^2)。

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

$$A_{\min} = (N_A \Gamma_{\max})^{-1} \times 10^{16} \quad (2)$$

式中: T 为热力学温度, K; c 为表面活性剂溶液浓度, mol/L; n 为与表面活性剂种类相关的常数, 阴离子表面活性剂取值为 2, 两性表面活性剂取值为 1; R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K); N_A 为阿伏伽德罗常数, $6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 。

根据式(3)计算表面活性剂降低表面张力效率 (pc_{20})。

$$pc_{20} = \frac{\gamma_0 - \gamma_{\text{CMC}} - 20}{2.303nRT\Gamma_{\max}} - \lg \text{CMC} \quad (3)$$

式中: γ_0 为 25 °C 时水的表面张力, 为 (71.9 ± 0.5) mN/m。

1.3.3 润湿性、泡沫性和乳化性测试

润湿性测试: 采用接触角测量仪测定质量浓度为 1 g/L 的表面活性剂溶液在 30 °C 下玻璃 (亲水) 和塑料 (疏水) 表面的水接触角, 重复测定 3 次, 取算数平均值。

乳化性测试: 参照文献[12]方法, 采用乳化指数 (EI_{24}) 来评价表面活性剂对大豆油、橄榄油等的乳化能力。具体步骤为: 将 6 mL 油相和 4 mL 质量浓度为 1 g/L 的表面活性剂水溶液加入到 25 mL 试管中, 在 25 °C 下旋转振荡 2 min, 静置 24 h, 记录乳化层高度 ($H_{\text{乳化层}}$) 和水洗脱层高度 ($H_{\text{水洗脱层}}$), 根据式(4)计算 EI_{24} 。采用分水法测定液体石蜡与表面活性剂的乳化作用^[13]。

$$EI_{24} / \% = \frac{H_{\text{乳化层}}}{H_{\text{水洗脱层}} + H_{\text{乳化层}}} \times 100 \quad (4)$$

泡沫性测试: 采用振荡法测定质量浓度 1 g/L 的表面活性剂水溶液的发泡性与稳泡性^[14]。

1.3.4 钙皂分散性、耐硬水性及去污性测试

按照 GB/T6367—2012 配制硬水。

钙皂分散性测试: 将 5 mL 质量浓度 5 g/L 的氢氧化钠水溶液、10 mL 250 mg/kg 硬水和适量质量浓度 2.5 g/L 的表面活性剂水溶液加入 100 mL 瓶塞中, 再继续加入蒸馏水至总体积 30 mL, 密闭瓶塞, 振荡 20 次, 静置 30 s 观察溶液的状态。并记录溶液呈均匀透明时表面活性剂的最小体积。根据式(5)

计算钙皂分散指数 (LSDR, %)。

$$\text{LSDR}/\% = \frac{V_1 \times \rho_1}{V_2 \times \rho_2} \times 100 \quad (5)$$

式中: V_1 为表面活性剂水溶液体积, mL; ρ_1 为表面活性剂水溶液质量浓度, g/L; V_2 为油酸钠水溶液体积, mL; ρ_2 为油酸钠水溶液质量浓度, g/L。

耐硬水性测试: 根据 GB/T 7381—2010《表面活性剂在硬水中稳定性的测定方法》^[15]进行评价。

去污性测试: 采用恒温搅拌装置模拟洗涤过程, 评价表面活性剂的去污效果^[16]。首先, 取多块 6 cm × 6 cm 的 JB-00 型标准白布, 分别均匀地涂覆 5 mL 机油(美孚速霸 5W40 合成机油)、大豆油(金龙鱼)、油墨(英雄黑墨水)、番茄酱(亨氏番茄调味酱)、酸奶(光明浓缩风味酸牛奶), 随后, 置于 37 °C 烘箱中干燥至质量恒定, 制备得到污布。将制备的污布放入 200 mL 质量浓度 1 g/L 的表面活性剂水溶液中, 于 30 °C 下, 200 r/min 搅拌 30 min。洗涤后, 将污布取出于 37 °C 烘箱中干燥至质量不变。根据式(6)计算去污率(%)。

$$\text{去污率}/\% = \frac{m_C - m_A}{m_B - m_A} \times 100 \quad (6)$$

式中: m_A 为标准白布初始质量, g; m_B 为清洗前污布质量, g; m_C 为清洗后污布质量, g。

分别测试表面活性剂在自来水、250 mg/kg 及 500 mg/kg 硬水中对机油去污率的影响, 并评价表面活性剂在不同硬水中的稳定性。抗硬水总评分为 75 时, 抗硬水稳定性为 5 级; 抗硬水总评分为 57~74 时, 抗硬水稳定性为 4 级; 抗硬水总评分为 38~56 时, 抗硬水稳定性为 3 级; 抗硬水总评分为 19~37 时, 抗硬水稳定性为 2 级。

1.4 复配表面活性剂性能评价

耐硬水溶解性测试: 首先, 按 GB/T 6367—2012《表面活性剂 已知钙硬度水的制备》制备不同硬度(250、375、500、625、750 mg/kg)的硬水。然后, 将 1 mL 质量浓度 10 g/L 的按不同质量比复配的 Ph-2UHSB/SDBS (2:8、4:6、5:5、6:4、8:2) 水溶液加入 10 mL 试管中, 再向试管中加入 9 mL 硬水, 保持试管中 Ph-2UHSB/SDBS 或 DiPh-2UHSB/SDBS 质量浓度为 1 g/L, 在 25 °C 下静置 1 h 后, 用 UV-Vis 测定其在 500 nm 处的吸光度, 根据朗伯-比尔定律计算得到透光率, 测量 3 次, 取算数平均值。

2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

图 1 为 Ph-2UHSB 正离子扫描 HPLC 谱图, 图

2 为保留时间 14.76 min 对应化合物的 MS 谱图。

从图 1 可以看出, 保留时间 11.79~15.11 min 内均观察到特征离子峰, 即目标产物峰, 根据峰面积计算得到产物的质量分数为 92.57%。Ph-2UHSB 分子式为 $C_{44}H_{82}O_{10}N_4S_2$ ($C_{44}H_{82}O_{10}N_4S_2 + Na^+$, $m/Z=913.53$; $C_{44}H_{82}O_{10}N_4S_2 + 2Na^+$ 由于分子带有两个电荷, 其 $m/Z=468.27$)。从图 2 可以看出, 目标产物特征离子峰 $m/Z=913.50$ 和 446.40。

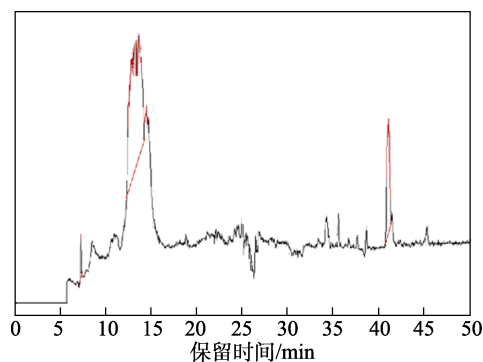


图 1 Ph-2UHSB 的 HPLC 谱图
Fig. 1 HPLC spectrum of Ph-2UHSB

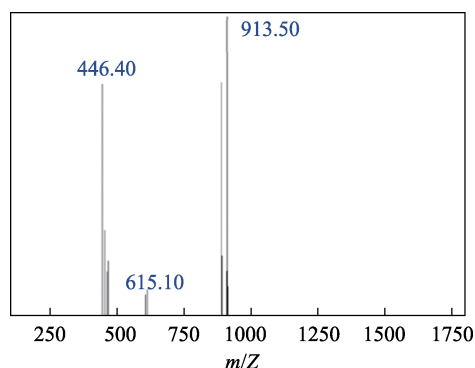


图 2 Ph-2UHSB 在保留时间 14.76 min 处 MS 谱图
Fig. 2 MS spectrum of Ph-2UHSB at 14.76 min retention time

图 3 为 DiPh-2UHSB 正离子扫描 HPLC 谱图, 图 4 为保留时间 30.09 min 所对应化合物的 MS 谱图。

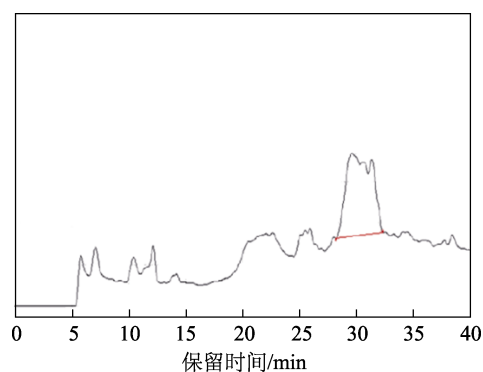


图 3 DiPh-2UHSB 的 HPLC 谱图
Fig. 3 HPLC spectrum of DiPh-2UHSB

从图 3 可以看出, 保留时间 5~10 min 处为酰胺化产物峰, 10~15 min 处为烷基化产物峰, 28~33 min 内均观察到特征离子峰, 即目标产物峰, 根据峰面积计算产物质量分数为 86.81%。DiPh-2UHSB 分子式为 $C_{51}H_{88}O_{10}N_4S_2$ ($C_{51}H_{88}O_{10}N_4S_2+Na^+$, $m/Z=1003.58$; $C_{51}H_{88}O_{10}N_4S_2+2Na^+$ 由于分子带有两个电荷, 其 $m/Z=513.29$; $C_{51}H_{88}O_{10}N_4S_2+2H^+$ 由于分子带有两个电荷, 其 $m/Z=491.29$)。从图 4 可以看出, 目标产物特征离子峰 1003.60 和 491.40。

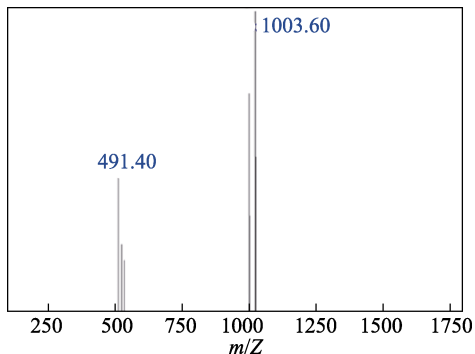


图 4 DiPh-2UHSB 在保留时间 30.09 min 处 MS 谱图
Fig. 4 MS spectrum of DiPh-2UHSB at 30.09 min retention time

图 5 和图 6 分别为 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 的 ESI-MS 谱图。

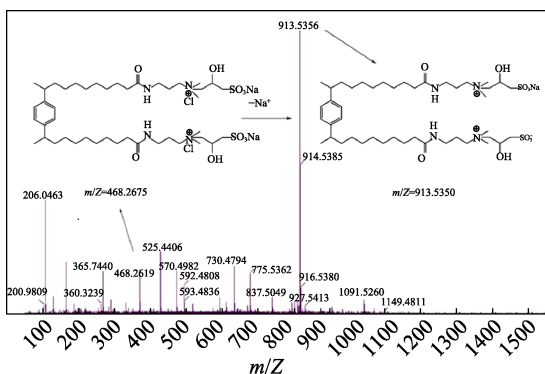


图 5 Ph-2UHSB 的 ESI-MS 谱图
Fig. 5 ESI-MS spectrum of Ph-2UHSB

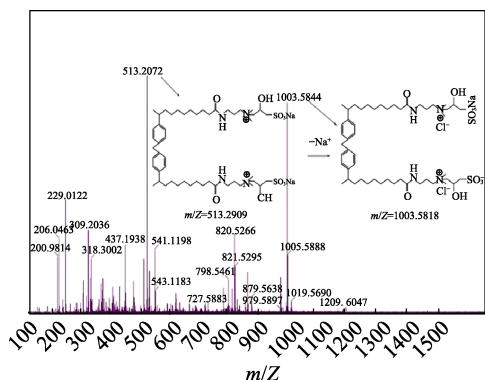
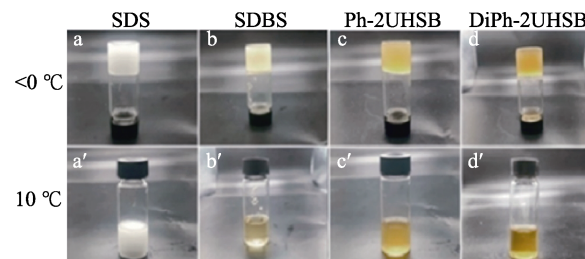


图 6 DiPh-2UHSB 的 ESI-MS 谱图
Fig. 6 ESI-MS spectrum of DiPh-2UHSB

从图 5 可以看出, Ph-2UHSB 的特征离子峰 $m/Z=913.5350$ 和 468.2675 与目标产物相对分子质量一致; 从图 6 可以看出, DiPh-2UHSB 的特征离子峰 $m/Z=1003.5818$ 和 513.2909 与目标产物相对分子质量一致。

2.2 Krafft 点与表面性质分析

图 7 为质量分数 1% 的 SDS、SDBS、Ph-2UHSB 及 DiPh-2UHSB 水溶液在 0 和 10 °C 时的外观状态。



a、a'—SDS; b、b'—SDBS; c、c'—Ph-2UHSB; d、d'—DiPh-2UHSB
图 7 质量分数 1% 的表面活性剂水溶液在 $<0\text{ }^\circ\text{C}$ (a~d) 和 $10\text{ }^\circ\text{C}$ (a'~d') 时的外观状态
Fig. 7 Apparent state of mass fraction 1% surfactant solutions at $<0\text{ }^\circ\text{C}$ (a~d) and $10\text{ }^\circ\text{C}$ (a'~d')

表面活性剂 Krafft 点越低, 在水中耐低温溶解度越好^[11]。从图 7 可以看出, SDS 在 $10\text{ }^\circ\text{C}$ 时变浑浊, 而 Ph-2UHSB、DiPh-2UHSB 和 SDBS 在 $<0\text{ }^\circ\text{C}$ 仍保持透明, 表明 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 溶解温度均 $<0\text{ }^\circ\text{C}$ ^[17], 两者具有较好的耐低温溶解性, 可在低温下应用。

图 8 为 Ph-2UHSB、DiPh-2UHSB 的 γ -lg c 关系图^[18]。

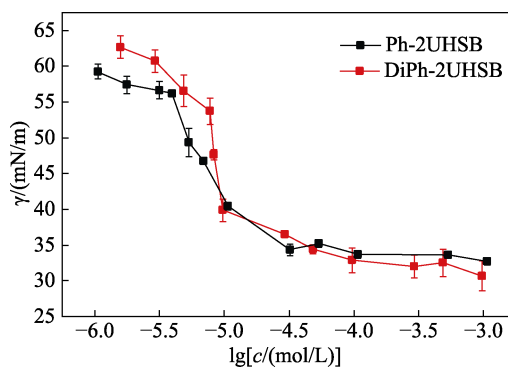


图 8 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 的 γ -lg c 关系
Fig. 8 γ -lg c relationship of Ph-2UHSB and DiPh-2UHSB

从图 8 可以看出, Ph-2UHSB、DiPh-2UHSB 均存在两个线性拟合转折点, 即都具有两个 CMC。这是因为, Bola 型表面活性剂形成胶束时, 首先聚合成预胶束, 出现第 1 个 CMC, 随着表面活性剂浓度的继续增加, 又聚集成胶束基团, 此时出现第 2 个 CMC^[19]。后文中, 除非特别说明, Ph-2UHSB、DiPh-2UHSB 的 CMC 指的是其第 2 个 CMC。

表 1 为 Ph-2UHSB、DiPh-2UHSB 与 SDBS^[18] 的表面活性参数数据对比。

表 1 表面活性剂的表面参数
Table 1 Surface parameters of surfactants

参数	Ph-2UHSB	DiPh-2UHSB	SDBS
CMC/(mol/L)	2.96×10^{-5}	1.34×10^{-5}	1.36×10^{-3}
γ_{CMC} /(mN/m)	34.49	37.75	36.11
Γ_{max} /($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	0.99	2.16	1.09
A_{min}/nm^2	1.67	0.77	1.53
pc_{20}	5.56	5.20	—

注：“—”表示文献无此数据。

从表 1 可以看出, Bola 型表面活性剂 Ph-2UHSB、DiPh-2UHSB 的 CMC (2.96×10^{-5} 、 1.34×10^{-5} mol/L) 比 SDBS (1.36×10^{-3} mol/L) 低两个数量级, 表明 Ph-2UHSB、DiPh-2UHSB 在溶液中更容易聚集成胶束。DiPh-2UHSB 的 CMC 低于 Ph-2UHSB, 这是因为, 前者疏水基含二苯甲基, 相比 Ph-2UHSB 分子间疏水相互作用更强, 因此在水溶液中更易聚集^[20]。

从表 1 还可以看出, DiPh-2UHSB 的 γ_{CMC} (37.75 mN/m) 高于 Ph-2UHSB (34.49 mN/m), 且 Γ_{max} ($2.16 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) 更大 (Ph-2UHSB 为 $0.99 \mu\text{mol}/\text{m}^2$), A_{min} (0.77nm^2) 更小 (Ph-2UHSB 为 1.67nm^2)。这可能与表面活性剂分子的界面排布有关。DiPh-2UHSB 连接基疏水相互作用更强, 表面活性剂分子在界面上排列更紧密^[21]; 此外, DiPh-2UHSB 连接基团含有亚甲基, 二苯甲烷中两个苯环可沿亚甲基折叠^[22], 因此, DiPh-2UHSB 单个分子面积更小; 此外, 由于二苯甲烷中存在较强的 $\pi-\pi$ 共轭作用^[23], 导致 DiPh-2UHSB 分子在液体表面相互作用更大, 因此, 其降低表面张力的能力不如 Ph-2UHSB。

从表 1 还可以看出, Ph-2UHSB 的 pc_{20} 大于 DiPh-2UHSB, 这是因为, Ph-2UHSB 的疏水端连接较短, 而 pc_{20} 越大, 表明表面活性剂在空气/水界面吸附倾向越大^[13]。因此, 疏水端连接基较长的 DiPh-2UHSB 的界面吸附效率低于 Ph-2UHSB。

2.3 润湿性、发泡性及乳化性分析

图 9 为 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 的泡沫性能。

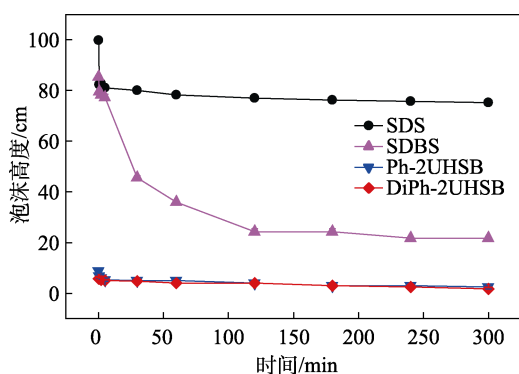


图 9 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 的泡沫性能

Fig. 9 Foam properties of Ph-2UHSB and DiPh-2UHSB

Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 初始发泡量分别为 9、6 mL, 均 < 10 mL, 属于低泡型表面活性剂。这可能是因为, Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 具有刚性连接基, 使其表面活性剂分子在界面上形成双电层难度增加^[24]。

图 10 为 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 在亲水界面和疏水界面的接触角。

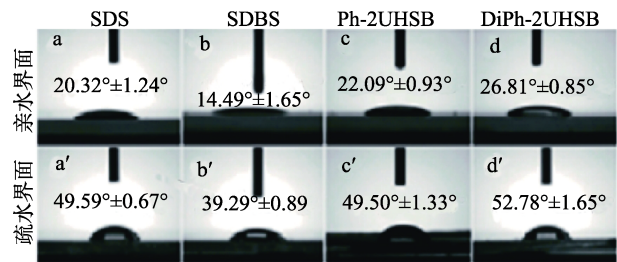


图 10 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 在亲水界面 (a~d) 和疏水界面 (a'~d') 的接触角

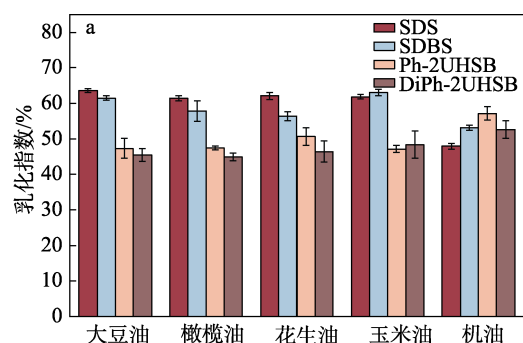
Fig. 10 Contact angle of Ph-2UHSB and DiPh-2UHSB at hydrophilic interface (a~d) and hydrophobic interface (a'~d')

从图 10 可以看出, 无论是亲水界面, 还是疏水界面, 接触角大小顺序大致为: DiPh-2UHSB > Ph-2UHSB > SDS > SDBS。相比水在亲水界面的接触角 (48.01°)^[25], Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 这两种 Bola 型表面活性剂在亲水性表面的接触角 ($22.09^\circ \pm 0.93^\circ$ 和 $26.81^\circ \pm 0.85^\circ$) 远小于水, 表明其具有良好润湿性。且连接基为苯的 Ph-2UHSB 表面活性剂润湿性较低。

图 11a 为 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 对不同油脂的乳化指数。

从图 11a 可以看出, Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 对大豆油、橄榄油和花生油和玉米油这 4 种植物油的乳化指数均低于 SDB 和 SDBS, 但对机油的乳化指数高于 SDB 和 SDBS。表明 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 在去除机油方面具有优势。

图 11b 为 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 与液体石蜡乳化效果。



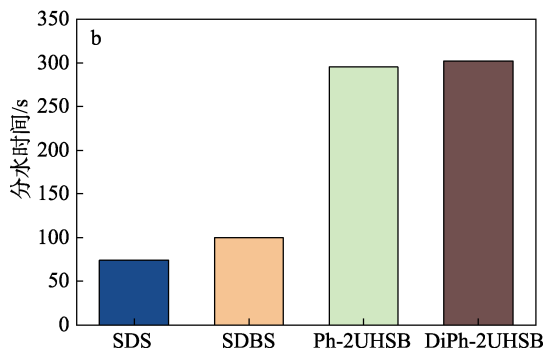


图 11 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 的乳化指数 (a) 及其与液体石蜡的乳化性 (b)

Fig. 11 Emulsification index of Ph-2UHSB and DiPh-2UHSB (a) and their emulsification with liquid paraffin (b)

从图 11b 可以看出,分水时间大小顺序为 DiPh-2UHSB>Ph-2UHSB>SDBS>SDS, 表明 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 对液体石蜡乳化性优于 SDS 和 SDBS。

综上所述, DiPh-2UHSB 和 Ph-2UHSB 对机油和液体石蜡这样的矿物油具有较好的乳化效果。这可能与疏水部分有关,疏水链越长,其分子与矿物油滴相互作用越强,形成的乳液越稳定^[26-27]。

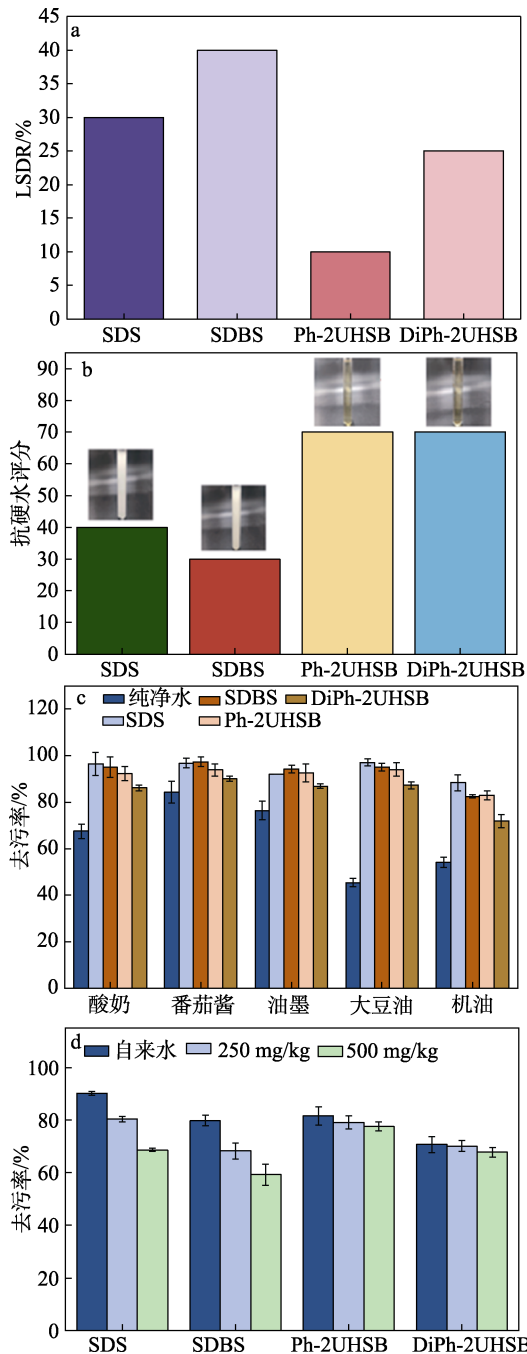
2.4 钙皂分散性、抗硬水性及去污性分析

图 12a 为 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 的 LSDR。表面活性剂的 LSDR 越小,钙皂分散性越好^[27]。从图 12a 可以看出,相比于单链表面活性剂 SDS 和 SDBS 的钙皂指数 (30%和 40%), Bola 型表面活性剂 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 的钙皂指数 (10%和 25%) 更小,表明后者的钙皂分散性更好。因为 Ph-2UHSB 的连接基是苯, DiPh-2UHSB 的连接基是二苯甲烷, Ph-2UHSB 的亲水性更强,钙皂分散性优于 DiPh-2UHSB,这与表面活性剂亲水性越好,钙皂分散性一致^[28]。

图 12b 为 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 的抗硬水评分。

从图 12b 可以看出,在一定钙离子浓度下, Bola 型表面活性剂 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 的溶液仍保持清澈透明 (插图),而单链表面活性剂 SDS 和 SDBS 的溶液为浑浊状态,表明 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 比 SDBS 和 SDS 有更好的耐硬水性, Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 抗硬水总评分达到 70,抗硬水等级达到 4 级, SDS 与 SDBS 抗硬水总评分为 40 和 30,抗硬水等级分别达到 3 级和 2 级。这可能是因为,两性离子表面活性剂亲水头基是由两个不同电荷极性基团组成,可与溶液中 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} 螯合^[29];此外, Bola 型表面活性剂易在溶液中形成胶束,且热稳定性好,因此具有较好的耐硬水溶解性。

图 12c 和 d 为 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 对不同污水的去污率。



b 中插图为 45 mL 浓度为 12 mmol/L 的 CaCl_2 水溶液与 5 mL 质量浓度为 50 g/L 的表面活性剂水溶液混合后外观照片

图 12 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 的 LSDR (a)、抗硬水评分 (b)、对不同污渍的去污率 (c) 和在不同硬水中的去污率 (d)

Fig. 12 LSDR (a), hard water resistance score (b), decontamination rate for different stains (c) and decontamination rate in different hard water (d) of Ph-2UHSB and DiPh-2UHSB

从图 12c 可以看出,除机油外, Ph-2UHSB 对污渍去污率略低于 SDBS, 优于 DiPh-2UHSB。Ph-2UHSB 对机油去污率优于 SDBS。从图 12d 可见,随着水硬度的提高, SDBS 去污率显著降低, Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB 仍保持较好的去污率。当水硬度为 500 mg/kg 时, Ph-2UHSB 加入量为 1 g/L

时, 去污率为 77.56%, DiPh-2UHSB 的去污率为 67.64%, SDBS 的去污率为 59.22%, SDS 的去污率为 68.54%。其中, Ph-2UHSB 的去污率比 SDBS 同比高 18.34%, 比 SDS 同比高 9.02%, 比 DiPh-2UHSB 同比高 9.92%。表明, Ph-2UHSB 在较高硬度水条件下比传统表面活性剂 SDS 和 SDBS 有更好的去污能力。

2.5 复配表面活性剂协同去污性分析

图 13a 为复配表面活性剂 Ph-2UHSB/SDBS 与液体石蜡乳化效果。从图 13a 可以看到, 随着 $m(\text{Ph-2UHSB}) : m(\text{SDBS})$ 的增大, 复配表面活性剂 Ph-2UHSB/SDBS 对液体石蜡乳化性逐渐增加。

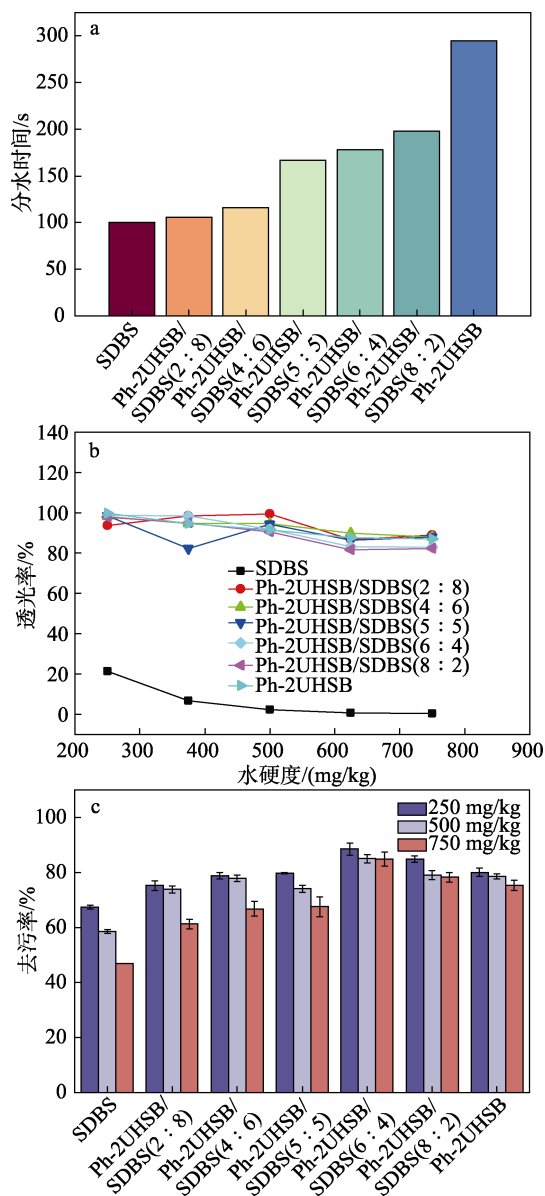


图 13 复配表面活性剂 Ph-2UHSB/SDBS 与液体石蜡乳化效果 (a) 及其在不同硬水条件下的透光率 (b) 和去污率 (c)

Fig. 13 Emulsification effect of mixed surfactant Ph-2UHSB/SDBS with liquid paraffin (a) and their light transmission (b) and decontamination rate (c) under different hard water conditions

图 13b 为复配表面活性剂 Ph-2UHSB/SDBS 在不同硬水条件下的透光率。从图 13b 可以看出, SDBS 在硬水中透光率较低, 容易析出; Ph-2UHSB/SDBS(2 : 8) 的透光率提高, 表明加入少量 Ph-2UHSB 可有效提高 SDBS 在硬水中的溶解度。

图 13c 为复配表面活性剂 Ph-2UHSB/SDBS 在不同硬水条件下的去污率。

从图 13c 可以看到, 随着水硬度的增加, SDBS 去污率明显下降, 而 Ph-2UHSB 去污率变化较小。当 $m(\text{Ph-2UHSB}) : m(\text{SDBS})=6 : 4$ 和 $8 : 2$ 时, 复配体系的去污率均高于单一表面活性剂, 在水的硬度为 250 mg/kg , Ph-2UHSB/SDBS(6 : 4) 的去污率为 84.86%, 比 Ph-2UHSB 单独使用高 8.68%, 比 SDBS 单独使用高 21.37%, 说明 Ph-2UHSB 与 SDBS 表现出协同去污效果。

3 结论

以十一烯酸甲酯为原料, 苯或二苯甲烷为连接基, 通过傅克烷基化、酰胺化与季铵化反应, 制备了 Ph-2UHSB 和 DiPh-2UHSB。

(1) Ph-2UHSB 与 DiPh-2UHSB 的溶解温度均 $< 0 \text{ }^\circ\text{C}$, CMC 分别为 2.96×10^{-5} 和 $1.34 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$, 两者抗硬水等级均达到 4 级, 均优于 SDBS。

(2) DiPh-2UHSB 的 γ_{CMC} (37.75 mN/m) 高于 Ph-2UHSB (34.49 mN/m), 且 Γ_{max} ($2.16 \text{ } \mu\text{mol/m}^2$) 更大, A_{min} (0.77 nm^2) 更小。这可能与表面活性剂分子的界面排布有关。

(3) 在 500 mg/kg 硬度的水中, Ph-2UHSB 对机油去除率比 DiPh-2UHSB 同比高 9.92%, 比 SDBS 和 SDS 分别同比高 18.34% 与 9.02%。

(4) Ph-2UHSB 与 SDBS 复配后的表面活性剂表现出协同增效作用, 在 250 mg/kg 硬度的水中, Ph-2UHSB/SDBS(6 : 4) 的去污率最高, 为 84.86%, 比 Ph-2UHSB 单独使用高 8.68%, 比 SDBS 单独使用高 21.37%。

本文合成的两性 Bola 型表面活性剂有望用于工业清洗和无螯合剂织物洗涤。

参考文献:

- LIU R (刘蕊), WANG X M (王香梅), HU Y P (胡亚鹏). Research progress of bola type surfactant self-assembly vesicles[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2014, 44(10): 584-589.
- CHENG P (陈鹏), ZHENG C (郑成), MAO T Y (毛桃嫣), et al. Recent progress in research work with respect to bolaform surfactants [J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2014, 44(5): 285-291.
- YIN C Y, JIANG F R, LI B, et al. Multiple modulations for supramolecular hydrogels of bola-form surfactants bearing rigid and flexible groups[J]. Soft Matter, 2019, 15(25): 5034-5041.

- [4] SUN G P, HE Z M, HAO M, *et al.* Dual acid-responsive bola-type supramolecular vesicles for efficient intracellular anticancer drug delivery[J]. *Journal of Materials Chemistry B*, 2019, 7(25): 3944-3949.
- [5] LIU X, JIA K K, WANG Y C, *et al.* Dual-responsive bola-type supra-amphiphile constructed from water-soluble pillar[5]arene and naphthalimide-containing amphiphile for intracellular drug delivery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(5): 4843-4850.
- [6] HUA C L (花昌林), ZHANG R (张锐), RAO X Q (饶信权). Study on synthesis and performance of PEG-Bola nonionic surfactant[J]. *Chinese Journal of New Drugs (中国新药杂志)*, 2021, 30(8): 754-759.
- [7] GAO D G (高党鸽), LI P Y (李鹏宇), YU S Z (于淑珍), *et al.* Synthesis and washing aid properties of a polycarboxylate copolymer [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业)*, 2023, 53(3): 271-278.
- [8] 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.
- [9] MA Y P (马业萍), YAN H (闫菡). Development trends of detergent products and research progress of related surfactants in China[J]. *China Cleaning Industry (中国洗涤用品工业)*, 2018(6): 69-74.
- [10] LIU P P (刘萍萍). Synthesis and application of bolaform surfactants [D]. Suzhou: Soochow University (苏州大学), 2011.
- [11] SHINODA K, MINEGISHI Y, ARAI H. Correlation between melting points of alkanic acids and Krafft points of their sodium salts[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1976, 80(18): 1987-1988.
- [12] ANCELIN M L, VIAL H J. Quaternary ammonium compounds efficiently inhibit *Plasmodium falciparum* growth *in vitro* by impairment of choline transport[J]. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 1986, 29(5): 814-820.
- [13] ZHANG Q H, LI Y L, SONG Y B, *et al.* Properties of branched alcohol polyoxyethylene ether carboxylates[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 258: 34-39.
- [14] CHEN C L, LIAO Y F, LU F, *et al.* Facile synthesis, surface activity, wettability and ultrahigh foaming properties of novel nonionic Gemini fluorocarbon surfactants[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 302: 112469.
- [15] General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Method for determination of the stability of surfactants in hard water: GB/T 7381—2010[S]. Beijing: China Standard Press (中国标准出版社), 2011.
- [16] PUKALE D D, BANSON A S, PINJARI D V, *et al.* Application of silicone surfactant along with hydrocarbon surfactants to textile washing for the removal of different complex stains[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2016, 20(1): 287-295.
- [17] SCHOTT H. Krafft points and cloud points of polyoxyethylated nonionic surfactants[J]. *Tenside Surfactants Detergents*, 2005, 42(6): 356-367.
- [18] NIU R X, WANG C, SUN Z G, *et al.* A novel alkyl sulphobetaine Gemini surfactant based on *S*-triazine: Synthesis and properties[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2017, 20(6): 1255-1262.
- [19] ZHANG S (张帅), WU Y M (武玉民). Properties of itaconic acid based monoester carboxylate bolaform surfactant[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(10): 1126-1131, 1147.
- [20] ZHOU M, ZHANG Z, XU D Y, *et al.* Synthesis of three Gemini betaine surfactants and their surface active properties[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2017, 74: 7-13.
- [21] FOGANG L T, KAMAL M S, HUSSAIN S M S, *et al.* Oil/water interfacial tension in the presence of novel polyoxyethylene cationic Gemini surfactants: Impact of spacer length, unsaturation, and aromaticity[J]. *Energy & Fuels*, 2020, 34(5): 5545-5552.
- [22] FEIGEL M. Phenyl rotation in diphenylether and diphenylmethane calculated with ab initio methods[J]. *Journal of Molecular Structure*, 1996, 366: 83-88
- [23] MARTÍNEZ A G, BARCINA J O, CERESO A D F, *et al.* Hindered rotation in diphenylmethane derivatives. Electrostatic vs charge-transfer and homoconjugative aryl-aryl interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1998, 120(4): 673-679.
- [24] KALAM S, KAMAL M S, PATIL S, *et al.* Role of counterions and nature of spacer on foaming properties of novel polyoxyethylene cationic gemini surfactants[J]. *Processes*, 2019, 7(8): 502.
- [25] FEI D, ZHOU G W, YU Z Q, *et al.* Low-toxic and nonirritant biosurfactant surfactin and its performances in detergent formulations [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2019, 23(1): 109-118.
- [26] XU D Q, QI B H, FANG D, *et al.* Preparation, characterization and properties of novel cationic gemini surfactants with rigid amido spacer groups[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2015, 19(1): 91-99.
- [27] GU Y, ZHOU M, TU H J. Effect of linking groups and hydrophobic groups on properties of sulfate Gemini surfactants[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 367: 120346.
- [28] TAI S X, GAO Z N, LIU X G, *et al.* Synthesis and properties of novel alkyl sulfate Gemini surfactants[J]. *European Journal of Lipid Science and Technology*, 2012, 114(9): 1062-1069.
- [29] LIU J H, LIU Z, YUAN T J, *et al.* Synthesis and properties of zwitterionic Gemini surfactants for enhancing oil recovery[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 311: 113179.

(上接第 2164 页)

- [22] TSIOPSIAS C, FOUKAS G P, PAPAIOANNOU S, *et al.* On the thermochemical transition depression of cellulose acetate composite Membranes[J]. *Polymers*, 2022, 14(16): 3434.
- [23] XU Y G (许耀光), ZHANG H (张慧), HUANG L L (黄六莲), *et al.* Modification and preparation of acrylic acid/cellulose acetate ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Forestry Engineering (林业工程学报)*, 2017, 2(1): 90-96.
- [24] CHOI O, INGOLE P G, PARK C H. Precision-aiming tuning of membranes prepared by NIPS and its performance enhancement[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2022, 365: 132858.
- [25] LIU P, NIU W Y, WANG L H, *et al.* Influence of casting solution formula on the performance of novel polyacrylonitrile/polysulfone blend ultrafiltration membrane[J]. *Journal of Polymer Research*, 2020, 27(8): 1-10.
- [26] CHEN X D (陈晓丹), WANG B C (王炳春), ZHANG L (张莉), *et al.* Treatment of traditional chinese medicine extract wastewater by membrane integration method[J]. *Shandong Chemical (山东化工)*, 2021, 50(18): 289-290, 292.
- [27] LIANG T (梁桐). Study on preparation and properties of self-emulsifying polyurethane sizing agent modified by carbon nanotubes[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology (北京化工大学), 2023.
- [28] IRSHAD K, LAI Z P. Next-generation ultrafiltration membranes: A review of material design, properties, recent progress, and challenges[J]. *Chemosphere*, 2023, 316: 137669.
- [29] VAHID V, SAYED S M, ROSTAM M, *et al.* Fabrication and characterization of novel antifouling nanofiltration membrane prepared from oxidized multiwalled carbon nanotube/ polyethersulfone nanocomposite[J]. *Journal of Membrane Science*, 2011, 375(1): 284-294.
- [30] SIRUS Z, ALI A Z, MASOUD R, *et al.* Preparation of a novel antifouling mixed matrix PES membrane by embedding graphene oxide nanoplates[J]. *Journal of Membrane Science*, 2014, 453: 292-301.
- [31] XIE Y S, WANG X N, LI H L, *et al.* PAN/TiO₂ ultrafiltration membrane for enhanced BSA removal and antifouling performance [J]. *Catalysts*, 2023, 13(10): 1320.