

# 含哌啶环的阳离子双子表面活性剂的合成及性能研究

谢益诚, 许虎君, 刘佳佳, 刘凡

(江南大学化工与材料工程学院, 江苏 无锡 214122)

**摘要:**以苯胺、环氧氯丙烷、哌啶和1-溴癸烷为原料经过三步反应合成了含有哌啶环的阳离子双子表面活性剂  $C_{10}$ -CGP。采用 FT-IR、MS 和  $^1\text{H}$  NMR 对产物进行了结构表征。研究了其 Krafft 点、乳化性能和乳化沥青时的相关性能,并测定了 25~40 °C 的临界胶束浓度 (cmc)、平衡表面张力 ( $\gamma_{\text{cmc}}$ ) 及相应的热力学函数。结果表明,  $C_{10}$ -CGP 的 Krafft 点低于 0 °C, 乳化分水时间为 532 s。25 °C 时, cmc 为  $0.976 \times 10^{-3}$  mol/L,  $\gamma_{\text{cmc}}$  为 28.93 mN/m。随着温度的升高, cmc 增大,  $\gamma_{\text{cmc}}$  减小、饱和吸附量 ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) 减小、极限占有面积 ( $A_{\text{min}}$ ) 增大。乳化沥青测试表明,  $C_{10}$ -CGP 是慢裂型沥青乳化剂, 贮存稳定性好且乳化沥青粒径分布较窄。

**关键词:** 双子表面活性剂; 哌啶环; 表面张力; 合成; 沥青乳化剂

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

文章编号: 1001-1803(2017)04-0181-05

DOI: 10.13218/j.cnki.csdc.2017.04.001

## Synthesis and properties of cationic Gemini surfactant containing bis-piperidinium group

XIE Yi-cheng, XU Hu-jun, LIU Jia-jia, LIU Fan

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract:** A cationic Gemini surfactant containing bis-piperidinium group (hereinafter refers to as  $C_{10}$ -CGP) was synthesized via three steps with aniline, epichlorohydrin, piperidine and 1-bromodecane as starting materials. The product was characterized by FT-IR, MS and  $^1\text{H}$  NMR. The Krafft point and emulsifying power of the product as well as performance of emulsified asphalt prepared with the product were examined. The critical micelle concentration (cmc) and corresponding surface tension ( $\gamma_{\text{cmc}}$ ) of  $C_{10}$ -CGP were measured at temperature range from 25 °C to 40 °C and thermodynamic parameters of the micellization were calculated. Results show that the Krafft point of  $C_{10}$ -CGP is below 0 °C; stable time of emulsified liquid achieves 532 s; the cmc and  $\gamma_{\text{cmc}}$  at 25 °C is  $0.976 \times 10^{-3}$  mol/L and 28.93 mN/m respectively. With the increase of temperature, the cmc increases, while the  $\gamma_{\text{cmc}}$  decreases, the maximum surface adsorption capacity ( $\Gamma_{\text{max}}$ ) decreases and the minimum molecule sectional area ( $A_{\text{min}}$ ) increases. Emulsified asphalt test shows that  $C_{10}$ -CGP is a slow-crack type asphalt emulsifier; storage stability of the emulsified asphalt is good and particle size distribution of the emulsified asphalt is narrow.

**Key words:** Gemini surfactant; bis-piperidinium; surface tension; synthesis; asphalt emulsifier

双子表面活性剂是目前表面活性剂领域中研究的热点之一<sup>[1-3]</sup>。它是通过连接基将2个传统的表面活性剂连接在一起具有双亲水基和双亲油基的表面活性剂。因其特殊的结构使其具有比传统表面活性剂更优良的性能,如更好地降低表面张力能力、更好地润湿性

和特殊的黏弹性等<sup>[4]</sup>。

含杂环的阳离子双子表面活性剂目前研究较少,由于它结构新颖,使其在一些领域具有很好的应用前景,如杀菌剂<sup>[5]</sup>和DNA靶向治疗<sup>[6]</sup>。而对含哌啶环的阳离子双子表面活性剂的研究则更少<sup>[7-9]</sup>。由于哌

收稿日期: 2016-11-15; 修回日期: 2017-04-05

作者简介: 谢益诚(1992-), 男, 硕士研究生, 电话: 15961871275, E-mail: yichengxie92@163.com。

通讯联系人: 许虎君, 副教授, 博士, 电话: 13338103707, E-mail: xu6209@163.com。

啉环的存在,使这类表面活性剂在沥青乳化剂等领域具有潜在的使用价值,对该类表面活性剂的研究具有重要意义。

阳离子型沥青乳化剂由于自身带有的正电荷与石料所带的负电荷能很好地结合,使得其在实际使用过程中与石料具有很好的粘附性和稳定性,已逐渐代替阴离子型乳化剂。而双子型阳离子沥青乳化剂则具有乳化性能好、用量少、贮存稳定性好等优点<sup>[10-12]</sup>,因此对该类表面活性剂的研究具有相当重要的工业价值。

本文以环氧氯丙烷和苯胺反应合成中间体 I,然后中间体 I 与哌啶、碳酸钾反应合成中间体 II,所得中间体 II 再与 1-溴癸烷反应合成含有哌啶环的阳离子双子表面活性剂 C<sub>10</sub>-CGP,并对其表征,测定其 Krafft 点、乳化性能、表面张力以及作为沥青乳化剂的相关工业性能,计算出相应的热力学有关数据。以期含有哌啶环的阳离子双子表面活性剂的应用提供基础数据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要试剂与仪器

环氧氯丙烷、哌啶,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;苯胺,分析纯,中国医药上海化学试剂公司;1-溴癸烷,分析纯,上海阿达玛斯试剂有限公司;碳酸钾,  $w \geq 98\%$ , 常熟化工厂;超纯水,电阻率为  $18.25 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ),实验室自制。乳化沥青制备及应用性能试验所用石料为镇江当地石灰石;90#沥青(针入度  $70 \text{ mm}$ ,延度  $110 \text{ cm}$ ,软化点  $44 \sim 52 \text{ }^\circ\text{C}$ ,闪点  $245 \text{ }^\circ\text{C}$ ),山东滨化滨阳燃化有限公司。

FALA2000104 型傅里叶红外光谱仪,加拿大 Boman 公司;AVANCE III HD 400 MHz 型核磁共振谱仪,瑞士布鲁克公司;MALDI SYNAPT MS 液相色谱四极杆飞行时间串联质谱联用仪,美国 Waters 公司;MD-1 乳化沥青胶体磨,嘉兴市米德机械有限公司;S3500 激光粒度分析仪,美国 Microtrac 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 C<sub>10</sub>-CGP 的合成

以苯胺、环氧氯丙烷、哌啶和 1-溴癸烷为原料经过 3 步反应合成含有哌啶环的阳离子双子表面活性剂 C<sub>10</sub>-CGP。

在  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  下,向单口烧瓶中依次加入  $24.80 \text{ g}$  苯胺、 $8 \text{ mL}$  丙酸和  $100 \text{ mL}$  水,混合液搅拌  $15 \text{ min}$ ,然后加入  $61.68 \text{ g}$  环氧氯丙烷,搅拌反应  $20 \text{ h}$ 。反应停止后静置分层,去除水层,所得有机层经水洗后用乙酸乙

酯和石油醚重结晶,抽滤,真空干燥后得到白色粉末状中间体 I。

在  $65 \text{ }^\circ\text{C}$  下,向三口烧瓶中加入  $19.00 \text{ g}$  碳酸钾、 $20 \text{ mL}$  乙腈和  $11.75 \text{ g}$  哌啶。将  $16 \text{ g}$  中间体 I 溶解在  $50 \text{ mL}$  乙腈中,缓慢滴入三口烧瓶中,搅拌反应,待薄层色谱(TLC)监控无中间体 I 后,继续反应  $2 \text{ h}$ 。过滤,旋蒸掉溶剂后用乙酸乙酯和石油醚进行重结晶,即得中间体 II。

向  $250 \text{ mL}$  圆底烧瓶中加入  $23.65 \text{ g}$  1-溴癸烷,搅拌,将  $16.8 \text{ g}$  中间体 II 溶解在  $100 \text{ mL}$  四氢呋喃(THF)中,逐滴加入烧瓶中回流反应  $48 \text{ h}$ ,反应结束后,旋干溶剂,用乙酸乙酯进行多次清洗得到白色产品 C<sub>10</sub>-CGP,称量,计算其产率。

#### 1.2.2 性能测定

Krafft 点的测定:称取一定量产品配制成质量分数为  $1\%$  的水溶液,倒入大试管内于水浴中加热并搅拌,至溶液澄清透明后于冷水浴搅拌下降温至溶液中有晶体析出为止,重复 3 次,并且平行实验温度偏差不超过  $0.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,记录实验温度。

乳化性能测定:采用分水时间法测定产品的乳化性能。向  $100 \text{ mL}$  具塞量筒中分别加入  $40 \text{ mL}$  液体石蜡和  $40 \text{ mL}$  质量分数为  $1\%$  的 C<sub>10</sub>-CGP 溶液,在  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温水浴中恒温  $5 \text{ min}$  后,上下剧烈振荡 5 次,恒温静置  $1 \text{ min}$ ,重复 6 次后,油水两相逐渐分离,当水相分出至  $10 \text{ mL}$  时,记录分水时间,重复 3 次,取平均值。

cmc 的测定:配制一定梯度浓度( $c$ )的 C<sub>10</sub>-CGP 溶液,其表面张力( $\gamma$ )用滴体积法测定,并绘制出  $\gamma - \lg c$  曲线,通过该曲线得到 cmc 和  $\gamma_{\text{cmc}}$ 。

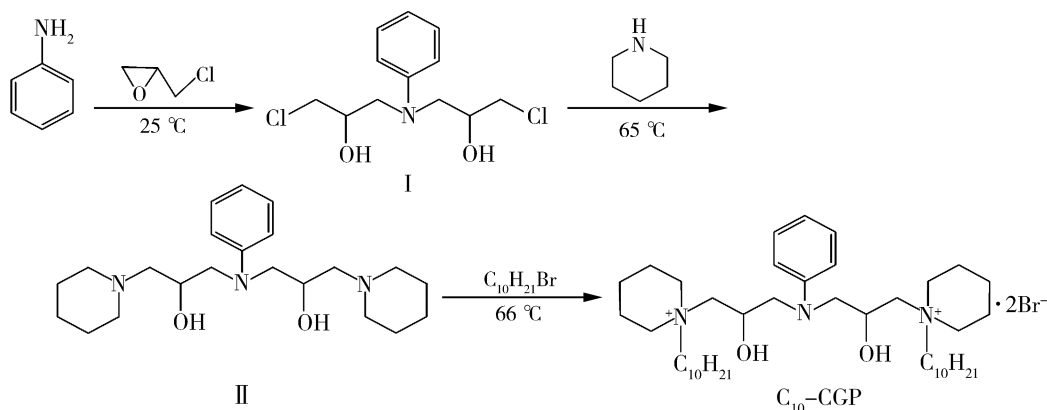
热力学参数计算:配制一系列不同浓度的 C<sub>10</sub>-CGP 溶液,利用滴体积法分别测定其在  $25, 30, 35$  和  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  下的表面张力,通过得到的 cmc 计算相关热力学参数。

乳化沥青的制备:称取一定量的沥青乳化剂于  $500 \text{ mL}$  烧杯中,加入  $200 \text{ mL}$  自来水,适当加热至完全溶解,配制成沥青乳化剂溶液,亦称皂液,将皂液温度升至  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ ,备用。将约  $300 \text{ g}$  沥青加热至  $130 \sim 140 \text{ }^\circ\text{C}$  成黑色液体状,备用。将胶体磨预热后加入配制好的沥青乳化剂溶液,再缓慢加入熔化的沥青液体,在胶体磨中乳化  $1 \text{ min}$ ,即得乳化沥青。

拌和时间的测定:取  $100 \text{ g}$  石料加入拌和锅中,加入约  $15 \text{ mL}$  自来水拌匀,继续加入  $15 \text{ g}$  沥青乳液并开始计时。在刚开始的  $3 \sim 8 \text{ s}$  用力快速拌和,接着将拌和匙沿锅壁顺时针拌和,控制速度为  $60 \sim 70 \text{ r/min}$ ,注意观察沥青乳液与石料混合物的拌和状态。随着拌和进行部分沥青破乳,破乳的沥青相互连接将矿料粘在

一起,此时沥青混合物变稠,手开始感到有力,记下此时的时间,即为可拌和时间。

乳化沥青粒径分布的测定:采用激光粒度分析仪测定乳化沥青的粒径分布,测定时取适量放置5 d后的乳化沥青试样,将试样通过1.18 mm滤筛后测定,测试温度为25℃。



### 2.1.1 中间体 I 的合成条件

由于伯胺反应性强,伯胺与环氧氯丙烷的开环加成反应在室温下就能进行。合成过程中主要生成的副产物为由水和环氧氯丙烷生成的3-氯-1,2-丙二醇,但由于伯胺的亲核性远大于水,因此在反应中,其反应程度远不如伯胺与环氧氯丙烷的反应程度。所以环氧氯丙烷稍过量即可。

### 2.1.2 中间体 II 的合成条件

固定反应温度为75℃,反应时间由TLC监控,对哌啶与中间体 I 的配比进行优化,结果见表1。由表1可知,随着哌啶用量的增加,中间体 II 的产率先升高后趋于稳定。考虑到继续增大哌啶的用量会导致原料成本和产物中杂质的量的增加,故选择 $n(\text{哌啶}):n(\text{中间体 I})=2.4:1$ 。

表1 投料摩尔比对中间体 II 产率的影响

Tab. 1 Effect of ratio of the starting materials on yield of intermediate II

产率/%	$n(\text{哌啶}):n(\text{中间体 I})$				
	2:1	2.2:1	2.4:1	2.6:1	2.8:1
	63.6	70.5	71.9	72.3	72.5

固定 $n(\text{哌啶}):n(\text{中间体 I})=2.4:1$ ,反应时间由TLC监控,考察反应温度对中间体 II 产率的影响,结果见表2。由表2可知,随着反应温度升高,中间体 II 的产率先升高后基本保持不变,确定反应温度为65℃。

表2 反应温度对中间体 II 产率的影响

Tab. 2 Effect of reaction temperature on yield of intermediate II

产率/%	$\theta/^\circ\text{C}$				
	45	55	65	75	85
	35.7	64.5	72.2	71.9	72.1

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物合成条件的确定

含有哌啶环的阳离子双子表面活性剂 $\text{C}_{10}\text{-CGP}$ 通过3步反应合成,反应流程如下:

### 2.1.3 $\text{C}_{10}\text{-CGP}$ 的合成条件

当反应温度为66℃,反应时间为24 h时,考察1-溴癸烷与中间体 II 的摩尔比对 $\text{C}_{10}\text{-CGP}$ 产率的影响,结果见表3。由表3可知,随着1-溴癸烷用量的增加, $\text{C}_{10}\text{-CGP}$ 的产率不断升高。这是因为1-溴癸烷过量时有利于反应向正方向进行,但是过量的1-溴癸烷会造成原料的浪费,也会带来较多杂质影响 $\text{C}_{10}\text{-CGP}$ 的纯度,综合考虑,确定 $n(1\text{-溴癸烷}):n(\text{中间体 II})=2.4:1$ 。

表3 1-溴癸烷与中间体 II 的摩尔比对 $\text{C}_{10}\text{-CGP}$ 产率的影响

Tab. 3 Effect of mole ratio of 1-bromodecane and intermediate II on yield of  $\text{C}_{10}\text{-CGP}$

产率/%	$n(1\text{-溴癸烷}):n(\text{中间体 II})$				
	2:1	2.2:1	2.4:1	2.6:1	2.8:1
	14.6	18.1	20.4	20.9	21.4

固定 $n(1\text{-溴癸烷}):n(\text{中间体 II})=2.4:1$ ,反应温度为66℃。由于哌啶环的季铵化较难进行<sup>[8]</sup>,所以反应时间相对较长。考察反应时间对 $\text{C}_{10}\text{-CGP}$ 产率的影响,结果见表4。由表4可知,在反应的初始阶段,随着反应时间的延长, $\text{C}_{10}\text{-CGP}$ 的产率升高较快,当反应时间超过48 h后,随着时间的延长, $\text{C}_{10}\text{-CGP}$ 产率趋于平缓且反应时间过长副产物也会增多,故确定反应时间为48 h。

表4 反应时间对 $\text{C}_{10}\text{-CGP}$ 产率的影响

Tab. 4 Effect of reaction time on yield of  $\text{C}_{10}\text{-CGP}$

产率/%	$t/\text{h}$				
	12	24	36	48	60
	14.8	20.4	23.2	25.1	26.1

## 2.2 产物的结构表征

C<sub>10</sub>-CGP 的 FT-IR 谱图如图 1 所示。由图 1 可知, 3 287 cm<sup>-1</sup> 处为羟基伸缩振动吸收峰; 2 926 和 2 846 cm<sup>-1</sup> 处为哌啶环的特征吸收峰; 1 603 cm<sup>-1</sup> 处为苯环的特征峰; 2 846 cm<sup>-1</sup> 处为亚甲基(碳数大于 4)的面外弯曲峰。

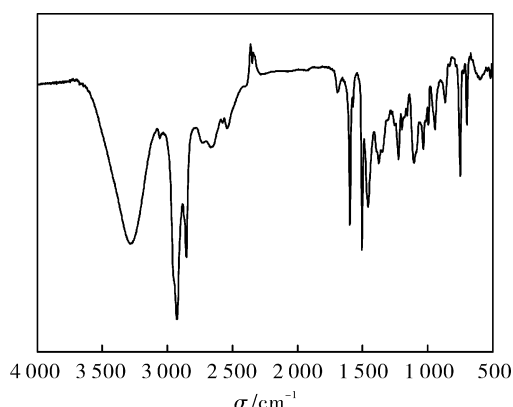


图 1 C<sub>10</sub>-CGP 的 FT-IR 谱图

Fig. 1 FT-IR spectrum of C<sub>10</sub>-CGP

C<sub>10</sub>-CGP 的 MS 如图 2 所示。由图 2 可知, 其中 m/z = 329.2, [M - 2Br<sup>-</sup>] 峰; m/z = 188.6, [M - 2Br<sup>-</sup> - 2C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>] 峰。

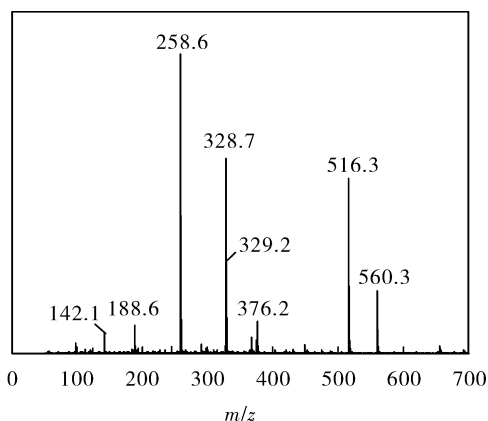


图 2 C<sub>10</sub>-CGP 的质谱图

Fig. 2 Mass spectrum of C<sub>10</sub>-CGP

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO, δ): 0.75 ~ 0.93 (t, 6H), 0.94 ~ 2.03 (d, 44H), 3.11 ~ 3.80 (d, 20H), 4.07 ~ 4.38 (m, 2H), 5.49 ~ 5.89 (s, 2H), 6.54 ~ 6.73 (q, 2H), 6.75 ~ 7.05 (d, 2H), 7.08 ~ 7.39 (s, 1H)。2.47 ~ 2.57 氘代试剂 DMSO 的溶剂峰<sup>[13]</sup>。

由 FT-IR、MS 和 <sup>1</sup>H NMR 综合分析可以确定所合成的物质为 C<sub>10</sub>-CGP。

## 2.3 性能

### 2.3.1 Krafft 点

实验测得 C<sub>10</sub>-CGP 的 Krafft 点低于 0 °C, 原因可

能是因为 C<sub>10</sub>-CGP 分子结构中含有 2 个羟基和 3 个氨基, 而羟基和氨基都是极强的亲水基团, 导致 C<sub>10</sub>-CGP 在冷水中更易溶解, 使得该表面活性剂在冷水中能正常使用。

### 2.3.2 乳化性能

测定了 C<sub>10</sub>-CGP 的乳化性能, 分水时间为 532 s, 表明合成的含哌啶环的阳离子双子表面活性剂具有优良的乳化性能, 原因可能是双子表面活性剂带有更多的离子电荷, 可形成更厚的扩散双电层和更强的静电斥力, 使得乳液更加稳定。

### 2.3.3 表面活性

采用滴体积法测定不同温度下 C<sub>10</sub>-CGP 的 γ - lg c 曲线, 结果见图 3。cmc 和 γ<sub>cmc</sub> 可通过 γ - lg c 曲线得到。

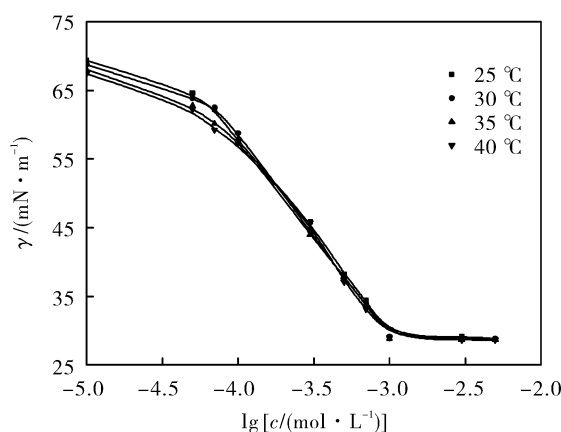


图 3 不同温度下 C<sub>10</sub>-CGP 的 γ - lg c 曲线

Fig. 3 γ - lg c Plots of C<sub>10</sub>-CGP at 25, 30, 35 and 40 °C

C<sub>10</sub>-CGP 在界面的饱和吸附量 (Γ<sub>max</sub>) 和极限占有面积 (A<sub>min</sub>) 等表面活性参数可以通过 Gibbs 吸附方程<sup>[14,15]</sup> 进行计算:

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

$$A_{\min} = \frac{1}{N_A \Gamma_{\max}} \quad (2)$$

式中, R 为气体常数, 8.314 J/(mol · K); γ 为表面张力, mN/m, N<sub>A</sub> 为阿伏加德罗常数, 6.022 × 10<sup>23</sup>; n = 3; T 为热力学温度, K;  $\frac{\partial \gamma}{\partial \lg c}$  为 γ - lg c 曲线的斜率。

C<sub>10</sub>-CGP 的表面活性参数见表 5。

表 5 C<sub>10</sub>-CGP 的表面活性参数

Tab. 5 Surface active parameters of C<sub>10</sub>-CGP

t/°C	cmc/(mmol · L <sup>-1</sup> )	γ <sub>cmc</sub> /(mN · m <sup>-1</sup> )	Γ <sub>max</sub> /(μmol · m <sup>-2</sup> )	A <sub>min</sub> /nm <sup>2</sup>	pc <sub>20</sub>
25	0.976	28.93	1.696	0.979	3.797
30	0.991	28.82	1.668	0.995	3.750
35	1.003	28.71	1.641	1.012	3.743
40	1.017	28.57	1.615	1.028	3.732

由表5可知,随着温度升高,cmc增大、 $\gamma_{cmc}$ 减小、 $\Gamma_{max}$ 减小、 $A_{min}$ 增大。这是由于随着温度的升高,表面活性剂分子的运动速率加快,这不利于离子型表面活性剂分子聚集成胶束,减少了胶束的稳定性而更难形成胶束,导致cmc增大;另外,随着温度的升高,破坏了水分子包裹的疏水基团,导致停止形成胶束,因此cmc增大。同时随着温度升高,溶液表面的表面活性剂分子间距增大,所以表面 $\Gamma_{max}$ 减小,平均分子面积增大,分子间作用力降低,相对应的 $\gamma_{cmc}$ 也降低。

### 2.3.4 乳化沥青的性能

取处理过的纯 $C_{10}$ -CGP,质量分数为0.5%时,制得的乳化沥青呈浓咖啡色,一般乳化沥青呈咖啡色说明乳化效果较好。乳化沥青拌和时间为178 s,说明 $C_{10}$ -CGP为慢裂型乳化剂。在室温下1和5 d的稳定性分别为0.4%和2.0%(技术要求<sup>[16]</sup>:1 d贮存稳定性小于1.0%,5 d贮存稳定性小于5.0%),说明制得的乳化沥青稳定性较好。测试发现 $C_{10}$ -CGP制备的沥青乳液低温储存稳定性好,没有出现结块、浮油或粗颗粒剩余物。上述结果表明, $C_{10}$ -CGP沥青乳化剂是一种良好的慢裂型沥青乳化剂产品。

采用激光粒度分析仪对放置5 d的乳化沥青的粒径分布进行测定,结果见图4。

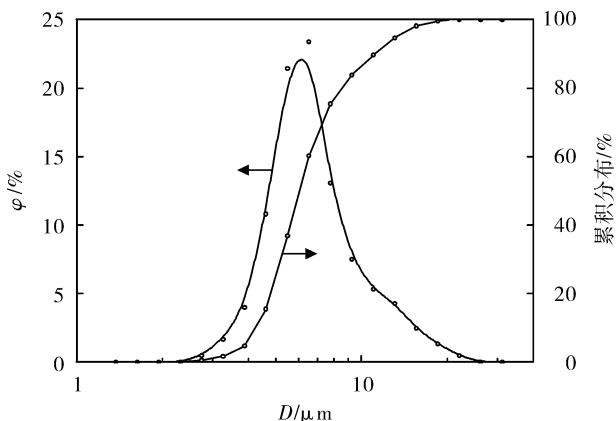


图4 乳化沥青粒径分布图

Fig. 4 Particle size distribution of emulsified asphalt

由图4可以看出,乳化沥青的粒径分布为2.75~22.00  $\mu\text{m}$ ,体积分数95%以上的乳化沥青颗粒粒径小于13.58  $\mu\text{m}$ ,平均粒径为6.07  $\mu\text{m}$ 。以上结果说明乳化沥青粒径分布较窄,大颗粒乳化沥青较少。乳化稳定性与乳液颗粒粒径分布相关性较大,粒径分布越窄,稳定性越高,这也从侧面说明 $C_{10}$ -CGP乳化沥青稳定性较好。

## 2.4 热力学函数的计算

对于双子表面活性剂,可以计算出胶束的热力学函数,包括吉布斯自由能( $\Delta G_m^0$ )、焓( $\Delta H_m^0$ )和熵

( $\Delta S_m^0$ ),见下式:

$$\Delta G_m^0 = 3RT \ln \text{cmc} + 2RT \ln 2 \quad (3)$$

$$\Delta H_m^0 = -3RT^2 \left( \frac{\partial \ln \text{cmc}}{\partial T} \right)_p \quad (4)$$

$$\Delta S_m^0 = (\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0) / T \quad (5)$$

不同温度下 $C_{10}$ -CGP胶束的热力学函数如表6所示。由表6可以看出, $\Delta G_m^0 < 0$ ,这表明该表面活性剂形成胶束的过程是自发的; $\Delta H_m^0 < 0$ ,表明胶束形成的过程是放热的; $\Delta S_m^0$ 反映了胶束形成的混乱度, $\Delta S_m^0 > 0$ ,反映了表面活性剂分子很容易进入到胶束中。当表面活性剂溶于水后,水分子之间的一些氢键将重新排列,与表面活性剂分子(或离子)形成一种有序的新结构,即为“冰山结构”。当胶束形成后,表面活性剂分子周围的“冰山结构”开始瓦解,混乱度就会增加。

表6  $C_{10}$ -CGP胶束的热力学函数

Tab. 6 Thermodynamic functions of  $C_{10}$ -CGP micelle

$t/^\circ\text{C}$	$\Delta G_m^0 /$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta H_m^0 /$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S_m^0 /$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$T\Delta S_m^0 /$ ( $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
25	-44.639	-5.774	0.130	38.865
30	-45.281	-5.969	0.130	39.312
35	-45.739	-6.168	0.128	39.571
40	-46.581	-6.370	0.128	40.211

## 3 结论

以苯胺、环氧氯丙烷、哌啶和1-溴癸烷为原料合成了含有哌啶环的阳离子双子表面活性剂 $C_{10}$ -CGP。采用FT-IR、MS和 $^1\text{H}$  NMR对产物的结构进行表征,确定为目标产物; $C_{10}$ -CGP的Krafft点低于 $0^\circ\text{C}$ ,在低温下具有良好的溶解性;乳化分水时间为532 s,具有良好的乳化性;采用滴体积法测定 $C_{10}$ -CGP的表面张力,得出cmc在25,30,35和 $40^\circ\text{C}$ 时分别为0.976,0.991,1.003和1.017 mmol/L。随着温度升高,cmc增大、 $\gamma_{cmc}$ 减小、 $\Gamma_{max}$ 减小、 $A_{min}$ 增大,通过计算热力学函数,得出 $C_{10}$ -CGP形成胶束的过程是自发的、放热的。 $C_{10}$ -CGP作为沥青乳化剂,测试发现其对沥青乳化效果好,是慢裂型沥青乳化剂。

### 参考文献:

- [1] Zhao J X, Liu F, Xie D H. Alkyltrimethylammonium bromide - induced aggregate transition of carboxylate Gemini surfactant with a *p*-dibenzenediol spacer from networks to thread-like micelles to vesicles [J]. Colloid and Polymer Science, 2015, 293(12): 3545 - 3554.
- [2] Feng Y J, Chu Z L. pH - Tunable wormlike micelles based on an ultra-long-chain "pseudo" Gemini surfactant [J]. Soft Matter, 2015, 11(23): 4614 - 4620.

(下转第196页)

根据各实验组合对白色念珠菌的杀菌效果,在同水平下,通过比较极差  $R$  的大小,可以判断各个因素对杀菌效果的影响程度。因此,在质量浓度为 75, 150 和 300 mg/L 三个水平条件下,  $\text{AEO}_9$  对阳离子复合杀菌剂杀菌性能的影响小于  $\text{AE}_9\text{C}$ ; 同理,  $\text{APG0810}$  的影响小于  $\text{NOE-P}_9$ 。这是因为  $\text{AE}_9\text{C}$  的极性头基  $-\text{COOH}$  部分水解形成的  $-\text{COO}^-$  显阴离子的特性,与阳离子表面活性剂的作用强于  $\text{AEO}_9$ , 从而对阳离子杀菌剂的影响较大;  $\text{APG0810}$  的链长短于  $\text{NOE-P}_9$ , 因此与阳离子表面活性剂所形成的胶束排列疏松<sup>[9]</sup>, 对其杀菌性能影响也较小。

由此可以得出:提高阳离子复合杀菌剂质量浓度至 180 mg/L 与延长作用时间至 1 h 的杀菌效果做对比,结果发现后者对杀菌效果的提升作用明显。这是因为杀菌剂作用于菌体的时间足够长时,季铵盐阳离子分子被菌体吸附的概率增大,从而进一步破坏细菌内部结构致其死亡;相反,如果作用时间较短,阳离子分子难以从聚集的胶束中挣脱被吸附到菌体表面,从而影响其杀菌效果。因此,当体系中非离子表面活性剂和  $\text{AE}_9\text{C}$  所占比例较高时,单纯的增大阳离子复合杀菌剂的质量浓度对杀菌效果影响不大,而延长作用时间在一定程度上有助于杀菌效果的提高。

### 3 结论

1) 在质量浓度为 50 mg/L 时,5 种棕榈油乙氧基化物中  $\text{NOE-P}_9$  对阳离子复合杀菌剂的杀菌性能影

响最小,与  $\text{AEO}_9$  基本一致。

2) 在非离子表面活性剂质量浓度不变的情况下,当增大阳离子复合杀菌剂的质量浓度到 180 mg/L 时,整体的杀菌性能有所提升,但仍未达到消毒剂水平。当保持各个组分质量浓度不变,杀菌时间从 20 min 延长至 1 h,整体的杀菌性能明显提升,部分实验组合达到消毒剂水平。

#### 参考文献:

[1] 陶永铨,张辉,李秋小. 椰子油乙氧基化物与阴离子表面活性剂协同效应[J]. 精细化工,2015,32(3):272-276.  
 [2] 唐晓红,吴崇珍,李成未,等. 脂肪醇聚氧乙烯醚的特性及应用[J]. 日用化学品科学,2012,35(2):22-24.  
 [3] Kamiyuki T, Monde T, Omae K, et al. Simultaneous separation of nonionic surfactants and polyethylene glycols by reversed phase high performance liquid chromatography [J]. Chromatographia, 2000, 51(7):390-396.  
 [4] 李文斌,张辉,李秋小. 非离子表面活性剂与季铵盐复合对致病菌的杀菌性能研究[J]. 日用化学工业,2013,43(4):263-267.  
 [5] 张跃军,赵晓蕾. 季铵盐杀生剂杀生性能与机理研究进展[J]. 精细化工,2010,27(12):1145-1151.  
 [6] 孙记夫. 双癸基甲基羟乙基氯化铵的合成与性能研究[D]. 太原:中国日用化学工业研究院,2008.  
 [7] 赵刘晨,张辉,王万绪. 几种阳离子表面活性剂单一组分及复合体系对致病菌杀菌性能的研究[J]. 印染助剂,2017.  
 [8] 卜林涛,邵青,戴乐蓉. 阳离子与非离子混合表面活性剂模板合成介孔  $\text{SiO}_2$  [J]. 高等学校化学学报,2000,21(6):852-854.  
 [9] 郑幅,肖长发. 聚醚系非离子表面活性剂结构与性能关系的研究[J]. 天津工业大学学报,2007,26(4):19-24.

(编辑:李保林)



(上接第 185 页)

[3] 郝俊生,王攀,张越,等. 一种新型吡啶 Gemini 表面活性剂的合成及表面活性[J]. 日用化学工业,2016,46(4):195-199.  
 [4] 赵剑曦. Gemini 表面活性剂的研究与发展方向[J]. 精细与专用化学品,2008,16(2):14-19.  
 [5] Caillier L, Givenchy Etd, Levy R. Polymerizable semi-fluorinated Gemini surfactants designed for antimicrobial materials [J]. J Colloid Interface Sci,2009,332(1):201-207.  
 [6] Bhadani A, Singh S. Synthesis and properties of thioether spacer containing Gemini imidazolium surfactants [J]. Langmuir,2011,27(23):14033-14044.  
 [7] 邵霜霜,叶志文. 含杂环的阳离子双子表面活性剂合成研究进展[J]. 日用化学工业,2012,42(1):62-67.  
 [8] Menger F M, Keiper J S, Azov V. Gemini surfactants with acetylenic spacers[J]. Langmuir,2000,16:2062-2067.  
 [9] Saif M J, Anwar J, Munawar M A, et al. Novel bis-piperidinium and bis-pyrrolidinium compounds as versatile phase-transfer catalysts [J]. Arkivoc Online Journal of Organic Chemistry, 2010, 43(3):133-145.  
 [10] 施来顺,赵亚峰,张庆立. Gemini 型阳离子沥青乳化剂的合成与性

能测试[J]. 石油沥青,2010(6):66-71.  
 [11] 王月欣,翟赫,张倩. Gemini 型阳离子沥青乳化剂的合成及其应用[J]. 河北工业大学学报,2011,40(5):53-56.  
 [12] 石航. 新型 Gemini 型阳离子沥青乳化剂的合成及表征[J]. 化工中间体,2012(11):58-60.  
 [13] Nudelman A. NMR chemical shifts of common laboratory solvents as trace impurities [J]. Journal of Organic Chemistry, 1997, 62(21):7512-7515.  
 [14] Zheng Y Y, Jiang L Q, Zhao J X, et al. Solubilization of polycyclic aromatic hydrocarbons in F127 and P123 aqueous micellar solutions [J]. Chem J Chin Univ,2001,22(4):617-621.  
 [15] Xu H J, Chen D D, Cui Z G. Study on the synthesis and surface active properties of a novel surfactant with triple quaternary ammonium groups and triple dodecyl chains derived from glycerin [J]. Journal of Surfactants and Detergents,2011,14(2):167-172.  
 [16] 交通部公路科学研究院. 微表处和稀浆封层技术指南[M]. 北京:人民交通出版社,2006.

(编辑:杨旭)