

# Gemini 型酯基季铵盐的合成与性能

艾浩康, 姜亚洁, 王亚魁, 李俊, 台秀梅, 耿涛\*  
(中国日用化学工业研究院, 山西太原 030001)

**摘要:**以十二酸、十四酸、十六酸、十八酸、*N,N*-二甲基乙醇胺和 1,4-二溴丁烷为原料,通过酯化和季铵化两步反应合成了 4 种 Gemini 型酯基季铵盐表面活性剂分子(EG-*n*, *n* 为碳链长度)。利用红外光谱和核磁共振氢谱对所得中间体的结构进行表征,并对其表面张力、润湿性能、抗静电性能、柔软性能、织物白度进行了测试。结果表明,合成的 4 种 EG-*n* 均表现出较高的表面活性,其中 EG-12 的表面活性最高,其临界胶束浓度(CMC)为  $3.43 \times 10^{-4}$  mol/L,平衡表面张力( $\gamma_{\text{CMC}}$ )为 23.34 mN/m;4 种 EG-*n* 均能将石蜡膜表面润湿,且 EG-12 的润湿性能最好;4 种 EG-*n* 均能达到织物柔顺剂的抗静电性要求,且 EG-12 的抗静电性能最好;长碳链的 EG-18 柔软性能最好,且对棉布白度的影响最小。

**关键词:**双子季铵盐;酯基;合成与表征;柔软性能;表面活性剂

中图分类号:TQ423.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)S1-0135-07

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.S1.028

## Synthesis and properties of Gemini ester-based quaternary ammonium salt

AI Hao-kang, JIANG Ya-jie, WANG Ya-kui, LI Jun, TAI Xiu-mei, GENG Tao\*

(China Research Institute of Daily Chemical Industry, Taiyuan 030001, China)

**Abstract:**Four kinds of Gemini ester-based quaternary ammonium salt surfactant molecules (EG-*n*) are synthesized from dodecanoic acid, tetraceuteic acid, cetanoic acid, octadecanoic acid, *N,N*-dimethylethanolamine and 1,4-dibromobutane by a two-step reaction of esterification and quaternization. The structure of the obtained intermediates is characterized by means of infrared spectroscopy and hydrogen nuclear magnetic resonance spectroscopy. The surface tension, wettability, antistatic property, flexible property and fabric whiteness of the intermediates are tested. Results show that all the four kinds of EG-*n* show high surface activity, among which EG-12 shows the highest surface activity with a critical micellar concentration (CMC) of  $3.43 \times 10^{-4}$  mol·L<sup>-1</sup> and an equilibrium surface tension ( $\gamma_{\text{CMC}}$ ) of 23.34 mN·m<sup>-1</sup>. Each EG-*n* can wet the surface of paraffin film, and EG-12 exhibits the best wettability. All EG-*n* can meet the antistatic requirements of fabric softener, and EG-12 has the best antistatic performance. EG-18 with a long carbon chain has the best softness and the least influence on the whiteness of cotton fabric.

**Key words:** Gemini quaternary ammonium salt; ester group; synthesis and characterization; flexible property; surfactant

季铵盐双子表面活性剂是由两个单链表面活性剂分子的亲水头基通过连接基团相连得到的一类阳离子表面活性剂,相较于传统表面活性剂,季铵盐型双子表面活性剂具有较低临界胶束浓度(CMC)、较低平衡表面张力( $\gamma_{\text{CMC}}$ )和更高的增溶性等优异性能,并广泛应用于织物柔软剂<sup>[1]</sup>、抗菌剂<sup>[2]</sup>、抗静电剂<sup>[3]</sup>等。传统织物柔软剂 D1821 具有优良的柔软性,但生物降解性差、易使织物泛黄且不易配制高浓缩产品,已逐步被禁用,而含酯基的季铵盐因具有优异的生物降解性能<sup>[4]</sup>,成为 D1821 的理想替代品<sup>[5]</sup>。但目前酯基季铵盐合成工艺的局限性不可避免会生成三酯季铵盐副产物,严重影响其水溶性和柔软性能,难以达到 D1821 的柔软效果。因此,

双长链的 Gemini 型酯基季铵盐表面活性剂成为研究的热点和趋势。

基于 Gemini 型酯基季铵盐表面活性剂的研究日益增多。刘佳焯<sup>[6]</sup>用环氧氯丙烷、尼龙酸和长链叔胺为原料通过两步反应生成了一种 Gemini 型酯基季铵盐,并优化了合成的反应条件;姜平均等<sup>[7]</sup>合成了一种具有优良再润湿性和生物降解性的 Gemini 型酯基季铵盐作为织物柔软剂; Tatsumi 等<sup>[8]</sup>合成了一系列酯基位于疏水链的 Gemini 型酯基季铵盐表面活性剂,探究了不同的基团对其相关物化性能及生物可降解度的影响。目前,对于疏水尾链只含酯基的双子季铵盐表面活性剂的柔软、抗静电等性能的研究鲜见报道。

收稿日期:2023-02-16;修回日期:2023-05-24

基金项目:山西省专利转化专项计划(202201027);伽蓝研究基金资助(JALA 2021);中国轻工集团有限公司科技创新基金项目(ZQ2022YY05)

作者简介:艾浩康(1998-),男,硕士生,研究方向为表面活性剂的合成与应用,18932775808@163.com;耿涛(1973-),男,博士,教授级高工,研究方向为表面活性剂的合成与应用,通讯联系人,ridcigt@163.com。

本文以十二酸、十四酸、十六酸、十八酸、*N,N*-二甲基乙醇胺和 1,4-二溴丁烷为原料,通过两步反应获得 4 种 Gemini 型酯基季铵盐表面活性剂(EG-*n*, *n* 为碳链长度),通过红外光谱和核磁共振氢谱证明了其结构,并对其表面张力、润湿性能、抗静电性能、柔软性能、织物白度进行测量,以探究疏水尾链的长度对其物化性能和应用性能的影响,为今后酯基季铵盐的开发与应用提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

*N,N*-二甲基乙醇胺、乙醇、异丙醇均为分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产;亚磷酸,分析纯,西亚化学科技有限公司生产;十二酸、十四酸、十六酸、十八酸均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;氢氧化钠,分析纯,北京化工厂生产;1,4-二溴丁烷,分析纯,麦克林生化科技有限公司生产;所有实验用水均为去离子水。

Vertex-70 型傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, 日本 Hitachi 公司);DRX300 型 400 MHz 核磁共振波谱仪(德国 Bruker 公司);Sigma 700 型表面张力仪(瑞典 Biolin 公司);DSA25 型接触角测量仪(德国 Kruss 公司);PC68 型数字高阻计(上海第六电表厂有限公司);RHLQ-III 型去污机(中国日用化学研究院有限公司);DRK119R 型柔软度测试仪(山东德瑞克仪器有限公司);WSD-3C 型全自动白度计(北京康光光学仪器有限公司)。

### 1.2 合成

#### 1.2.1 *N,N*-二甲基氨基乙醇酯的合成

通过相同的方法对 4 种 *N,N*-二甲基氨基乙醇酯(AE-*n*)进行制备。在四口圆底烧瓶中加入 0.3 mol 脂肪酸,加热至 80℃ 融化,融化过程中持续以 10 mL/min 的气体流速通入氮气。将冷凝回流水的温度加热至 60℃,待脂肪酸完全融化后加入反应物总质量 0.2% 的亚磷酸,用恒压滴液漏斗缓慢滴加 *N,N*-二甲基乙醇胺 0.45 mol (40.1 g),滴加过程中持续通入氮气,并加热至反应体系沸腾(温度设定 170℃),通过酸值滴定<sup>[9]</sup>,测量剩余脂肪酸含量,10 h 后停止反应,得到中间体 AE-*n*,其中中间体 AE-12 的收率为 98.7%,中间体 AE-14 的收率为 95.9%,中间体 AE-16 的收率为 96.0%,中间体 AE-18 的收率为 97.4%。

#### 1.2.2 EG-*n* 的合成

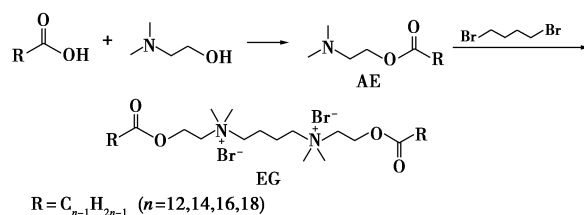
EG-12 的合成:氮气条件下,将 54.3 g

(0.2 mol) 中间体 AE-12 和 21.6 g (0.1 mol) 1,4-二溴丁烷充分混合后加入高压反应釜中,加入 0.10 g 氢氧化钠(用于中和 AE-12 中残留的脂肪酸),加入异丙醇和水作溶剂,使异丙醇和水分别占总体积分数的 45% 和 5%,加热加压,120℃ 反应 6 h,产物经减压蒸馏除去溶剂,40℃ 真空干燥后得到目标产物 EG-12,对反应物游离胺进行测定,目标产物收率约为 99.4%。

EG-14 与 EG-16 的合成方法和反应条件与 EG-12 相同。EG-14 和 EG-16 的收率分别为 98.3%、98.9%。

EG-18 的合成:使用与 EG-12 相同的合成方法,但条件有所改变, $m(\text{AE-18}) : m(1,4\text{-二溴丁烷}) = 36.9 : 11.6$ , $w(\text{反应物}) : w(\text{异丙醇}) : w(\text{水}) = 30 : 60 : 10$ ,收率约为 94.8%。

总合成路线如下所示:



### 1.3 结构表征与性能测试

结构表征:FT-IR 和 <sup>1</sup>HNMR 用于确定中间体 AE-*n* 和 EG-*n* 的化学结构。将 AE-*n* 与 EG-*n* 均使用氘代氯仿溶解进行 <sup>1</sup>HNMR 的测量。

表面张力的测量:4 种表面活性剂(EG-*n*)的平衡表面张力通过表面张力仪使用铂环法测得,温度控制在(25±0.2)℃。通过测量蒸馏水的表面张力[(72.0±0.2) mN/m]对样品皿进行校准,每次测试前用无水乙醇和蒸馏水清洁铂环并烤干。每个样品测量 3 次取平均值。所有溶液配制后均放置 24 h 后进行测试。

润湿性能:使用接触角测量仪在(25±0.2)℃的条件下,测量 4 种 EG-*n* 对石蜡膜的润湿性能,通过对动态接触角的分析,总结出 4 种表面活性剂润湿性能的强弱,每个样品测量 3 次取平均值。

抗静电性能:根据 GB/T 16801—2013《织物调理剂抗静电性能的测定》<sup>[10]</sup>,与测量标准不同的是配制溶液的浓度,用去离子水分别配制 0.35 g/L 的 4 种 EG-*n* 溶液,每组溶液分别处理 4 块布片,另取 4 块布片做空白对照,使用数字高阻计对布片表面电阻值进行测量,测量结果取平均值,实验所用的布料为聚酯布。

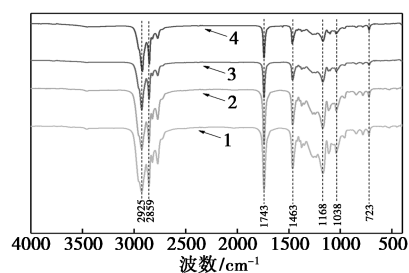
柔软性能:根据文献[11]所提供的柔顺剂测试方法进行柔软度的测试,选用JB-00棉白布,将棉白布裁剪为100 mm×100 mm的正方形布片,每组溶液使用5片布片,并设置空白对照组,使用去污机对布片进行洗涤,将布片平铺晾干后使用柔软度测试仪对布片的柔软度进行测试,测量结果取平均值,数值越小说明样品的柔软性能越好。

织物白度的测试:与柔软性能测试对织物的预处理方法相同,可与柔软性能测试同步进行<sup>[12]</sup>。每次处理后,先进行柔软性能测试,随后使用全自动白度计测量每块布正反两面的白度,测量结果取平均值进行对比。

## 2 结果与讨论

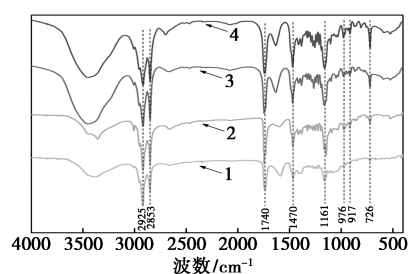
### 2.1 红外光谱表征

对中间体 AE-*n* 和 EG-*n* 的红外光谱进行表征,表征结果如图1和图2所示。



1—AE-12; 2—AE-14; 3—AE-16; 4—AE-18

图1 AE-12、AE-14、AE-16和AE-18的  
红外光谱



1—EG-12; 2—EG-14; 3—EG-16; 4—EG-18

图2 EG-12、EG-14、EG-16和EG-18的  
红外光谱

由图1可知,4种AE-*n*的出峰位置基本相同。2 925和2 859  $\text{cm}^{-1}$ 处的强吸收峰为饱和烷烃链中C—H的伸缩振动峰;1 743  $\text{cm}^{-1}$ 处尖而强的吸收峰为酯基中C=O的伸缩振动峰;1 463  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为甲基中的C—H弯曲振动峰;1 168和1 112  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为酯基中C—O的伸缩振动

峰,进一步证明酯基的存在;1 038  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为C—N的伸缩振动峰;723  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为长链亚甲基的面内振动峰。

由图2可知,4种EG-*n*官能团吸收峰的出峰位置基本一致。大于3 000  $\text{cm}^{-1}$ 处的宽吸收峰应为水中的—OH的伸缩振动峰;2 925和2 853  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰均为甲基和亚甲基的C—H伸缩振动峰;1 740  $\text{cm}^{-1}$ 处的尖峰为酯基的C=O伸缩振动吸收峰;1 470  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为甲基的C—H弯曲振动峰;1 161  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为酯基中C—O的伸缩振动峰和C—N的伸缩振动峰的重合;976  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ 的伸缩振动峰<sup>[13]</sup>;917  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为饱和碳原子的C—H弯曲振动峰;726  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为长链—(CH<sub>2</sub>)<sub>*n*</sub>—的弯曲振动峰。以上FT-IR的数据可以初步证明成功制备了各种AE-*n*和EG-*n*。

### 2.2 核磁共振氢谱表征

对中间体 AE-*n* 和 EG-*n* 的<sup>1</sup>H NMR进行表征,表征结果如图3和图4所示。

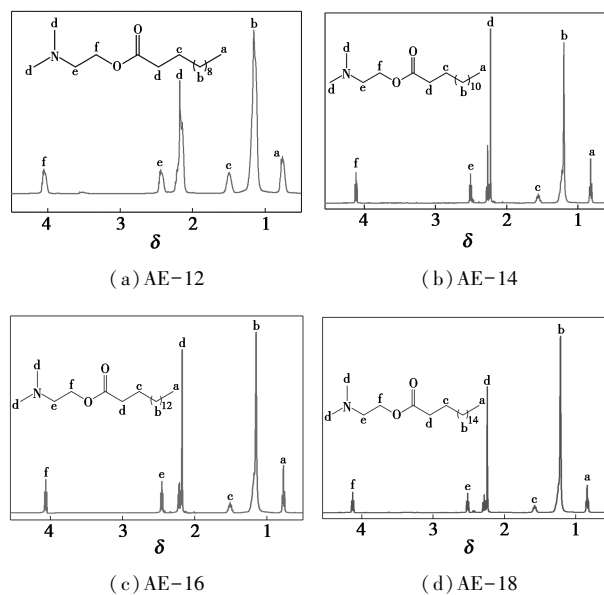
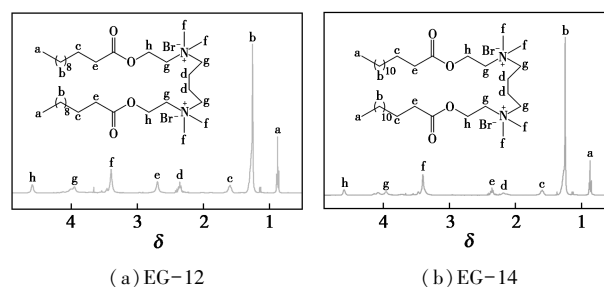


图3 AE-12、AE-14、AE-16和AE-18的  
核磁共振氢谱



(a)EG-12

(b)EG-14

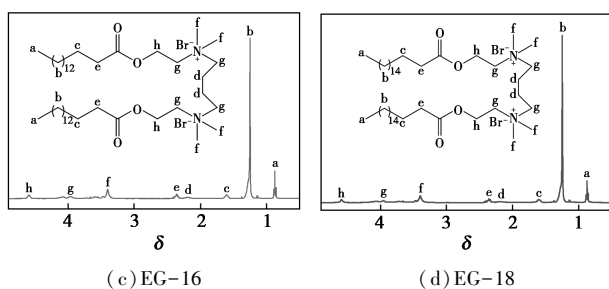


图 4 EG-12、EG-14、EG-16 和 EG-18 的核磁共振氢谱

图 3 (a) AE-12 的  $^1\text{H}$ NMR 数据:  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 0.82 (t, 3H, a-H), 1.36 (m, 16H, b-H), 1.59 (m, 2H, c-H), 2.35 (m, 8H, d-H), 2.57 (t, 2H, e-H), 4.22 (t, 2H, f-H)。

图 3 (b) AE-14 的  $^1\text{H}$ NMR 数据:  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 0.86 (t, 3H, a-H), 1.31 (m, 20H, b-H), 1.61 (m, 2H, c-H), 2.30 (m, 8H, d-H), 2.54 (t, 2H, e-H), 4.16 (t, 2H, f-H)。

图 3 (c) AE-16 的  $^1\text{H}$ NMR 数据:  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 0.80 (t, 3H, a-H), 1.29 (m, 24H, b-H), 1.58 (m, 2H, c-H), 2.25 (m, 8H, d-H), 2.52 (t, 2H, e-H), 4.14 (t, 2H, f-H)。

图 3 (d) AE-18 的  $^1\text{H}$ NMR 数据:  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 0.87 (t, 3H, a-H), 1.35 (m, 28H, b-H), 1.63 (m, 2H, c-H), 2.25 (m, 8H, d-H), 2.55 (t, 2H, e-H), 4.18 (t, 2H, f-H)。

上述 4 种中间体 AE- $n$  核磁共振氢谱的出峰位置和峰面积的积分比与理论预测基本一致, 进一步证明中间体 AE- $n$  成功制备。

图 4 (a) EG-12 的  $^1\text{H}$ NMR 数据:  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 0.90 (t, 6H, a-H), 1.33 (m, 32H, b-H), 1.65 (m, 4H, c-H), 2.42 (m, 4H, d-H), 2.74 (m, 4H, e-H), 3.67 (s, 12H, f-H), 4.22 (m, 8H, g-H), 4.69 (t, 4H, h-H)。

图 4 (b) EG-14 的  $^1\text{H}$ NMR 数据:  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 0.90 (t, 6H, a-H), 1.38 (m, 40H, b-H), 1.66 (m, 4H, c-H), 2.26 (m, 4H, d-H), 2.44 (m, 4H, e-H), 3.48 (s, 12H, f-H), 4.18 (m, 8H, g-H), 4.66 (t, 4H, h-H)。

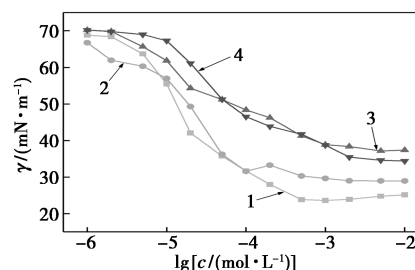
图 4 (c) EG-16 的  $^1\text{H}$ NMR 数据:  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 0.90 (t, 6H, a-H), 1.37 (m, 48H, b-H), 1.65 (m, 4H, c-H), 2.25 (m, 4H, d-H), 2.47 (m, 4H, e-H), 3.59 (s, 12H, f-H), 4.21 (m, 8H, g-H), 4.69 (t, 4H, h-H)。

图 4 (d) EG-18 的  $^1\text{H}$ NMR 数据:  $^1\text{H}$ NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz),  $\delta$ : 0.90 (t, 6H, a-H), 1.51 (m, 56H, b-H), 1.68 (m, 4H, c-H), 2.27 (m, 4H, d-H), 2.48 (m, 4H, e-H), 3.68 (s, 12H, f-H), 4.22 (m, 8H, g-H), 4.74 (t, 4H, h-H)。

4 种 EG- $n$  核磁共振氢谱的出峰位置和峰面积的积分比与理论预测基本一致, 进一步证明 EG- $n$  成功制备。

### 2.3 表面张力

通过表面张力仪对 4 种 EG- $n$  的表面张力进行测量, 表面张力  $\gamma$  与  $\lg c$  的关系曲线如图 5 所示。由图 5 可知, 在表面活性剂浓度较小时, 表面张力随浓度增大而减小, 近似呈线性关系, 当浓度达到 CMC 时, 表面张力基本不再随浓度变化而变化, 此时的表面张力即为  $\gamma_{\text{CMC}}$ <sup>[14]</sup>。



1—EG-12; 2—EG-14; 3—EG-16; 4—EG-18

图 5 EG-12、EG-14、EG-16 和 EG-18 的表面张力随浓度变化曲线

表面活性剂分子在气液界面的堆积密度大小可由不同的吸附参数对比说明<sup>[15]</sup>。CMC 和  $\gamma_{\text{CMC}}$  均可在图 5 中直接获得。通过公式 (1) 计算饱和吸附量  $\Gamma_{\text{max}}$  ( $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ ); 公式 (2) 计算单分子吸附最小截面积  $A_{\text{min}}$  ( $\text{nm}^2$ ); 公式 (3) 计算表面活性效率  $pC_{20}$ 。

$$\Gamma_{\text{max}} = -1/(2.303nRT) \times [\partial\gamma/(\partial \lg c)]_T \quad (1)$$

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

$$pC_{20} = -\lg C_{20} \quad (3)$$

式中:  $n$  为常数, 对于非离子单体表面活性剂一般取 1, 离子单体表面活性剂取 2, 而对于强电离的阳离子 Gemini 型表面活性剂,  $n$  一般取 3, 因此本文合成的 Gemini 表面活性剂  $n$  取值为 3<sup>[16-18]</sup>;  $R$  为摩尔气体常数, 取值 8.314 J/(mol·K);  $T$  为热力学温度, K;  $(\partial\gamma/\partial \lg c)_T$  为浓度低于 CMC 时, 表面张力曲线中曲线的斜率;  $N_A$  为阿伏伽德罗常数, 取值为  $6.022 \times 10^{23}$ ;  $C_{20}$  为降低水表面张力 20 mN/m 时所需表面活性剂的浓度, mol/L。所有计算结果见表 1 所示。

表1 EG-12、EG-14、EG-16和EG-18的表面活性参数

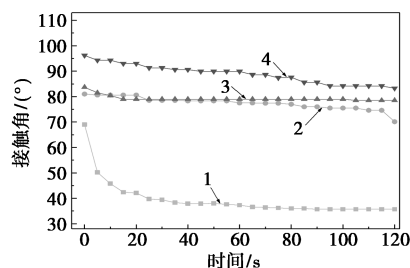
样品	CMC/ (mol·L <sup>-1</sup> )	$\gamma_{\text{CMC}}/$ (mN·m <sup>-1</sup> )	$\Gamma_{\text{max}}/$ ( $\mu\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$ )	$A_{\text{min}}/$ nm <sup>2</sup>	$pC_{20}$
EG-12	$3.43\times 10^{-4}$	23.34	1.16	1.43	4.91
EG-14	$1.30\times 10^{-4}$	31.97	1.04	1.59	5.01
EG-16	$6.27\times 10^{-4}$	39.18	0.71	2.36	4.26
EG-18	$1.32\times 10^{-3}$	35.68	0.77	2.16	4.12

由表1可知,EG-12、EG-14、EG-16、EG-18的CMC分别为 $3.43\times 10^{-4}$ 、 $1.30\times 10^{-4}$ 、 $6.27\times 10^{-4}$ 、 $1.32\times 10^{-3}$  mol/L。Gemini型表面活性剂相较传统单链阳离子表面活性剂的CMC值要低1~2个数量级<sup>[19]</sup>,这是由于处于亲水头基的连接基团的存在,降低了表面活性剂亲水头基的静电斥力并增强了疏水尾链的疏水性,使Gemini型表面活性剂分子更易形成胶束,进而导致CMC相对更低。通过对4种EG-*n*对比发现随着碳链增长,CMC总体呈上升趋势,可能的原因是随着疏水尾链的增长,表面活性剂分子体积变大,不利于胶束的形成,使CMC值升高。表面活性剂通过在水表面形成定向吸附层来降低水的表面张力,因此降低表面张力的能力取决于EG-*n*在吸附层中的密度。随着碳链的增长,表面活性剂的疏水尾链在吸附层中呈卷曲状态<sup>[20]</sup>,疏水尾链越长,暴露在吸附层最外层中高表面能的CH<sub>2</sub>越多,低表面能的CH<sub>3</sub>越少<sup>[21]</sup>,表面张力呈升高的趋势。EG-*n*的疏水尾链越长,表面活性剂分子的体积越大,饱和吸附量 $\Gamma_{\text{max}}$ 越小,单分子吸附最小截面积 $A_{\text{min}}$ 越大, $pC_{20}$ 值越大,降低表面张力的效率和能力越强。从表1可以看出,随EG-*n*疏水尾链的增长, $pC_{20}$ 呈减小趋势,即效率降低。

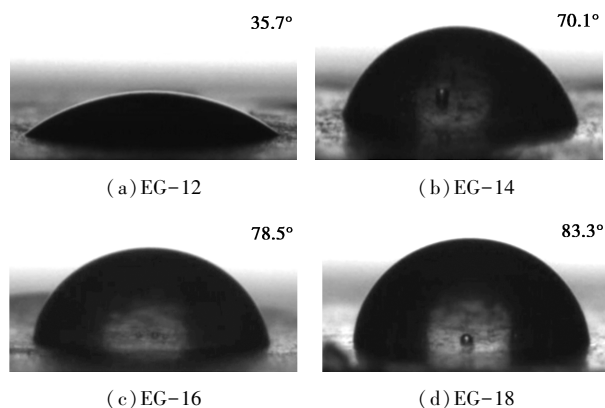
## 2.4 润湿性能

表面活性剂的润湿性能可由动态接触角的大小测定。当接触角基本不再随时间发生变化时,达到平衡接触角,通常将平衡接触角是否大于90°作为依据,当平衡接触角大于90°时,说明固体表面未被润湿,小于90°时说明固体表面被润湿。图6为浓度为 $5\times 10^{-3}$  mol/L的4种EG-*n*溶液在石蜡膜上的动态接触角随时间变化曲线,图7为4种EG-*n*溶液120 s时的平衡接触角示意图。去离子水在石蜡膜表面的接触角约为110°。由图6和图7可知4种EG-*n*的平衡接触角均小于90°,均可将石蜡膜润湿,说明4种EG-*n*均对石蜡膜具有较高的润湿性,其中EG-12的润湿性最好,10 s前EG-12接触角

快速下降的原因可能是当液滴与石蜡膜开始接触时,表面活性剂迅速附着在界面处,使接触角快速下降,待表面活性剂分子几乎占满了整个界面时,接触角不再随时间变化。



1—EG-12;2—EG-14;3—EG-16;4—EG-18

图6 浓度为 $5\times 10^{-3}$  mol/L的4种EG-*n*溶液在石蜡膜/空气/水界面的动态接触角随时间变化曲线图7 浓度为 $5\times 10^{-3}$  mol/L的4种EG-*n*溶液在石蜡膜/空气/水界面的平衡接触角示意图

## 2.5 抗静电性能

对4组EG-*n*和空白对照组的织物表面电阻( $R_s$ )进行测量,将每组样品的4片试片的测量结果取平均值得到平均表面电阻,按公式(4)计算织物表面比电阻对数值降低( $\Delta\lg\rho_s$ )。

$$\Delta\lg\rho_s = \lg R_{sB} - \lg R_{sC} \quad (4)$$

式中: $\lg R_{sB}$ 为4片空白试片的平均表面电阻对数; $\lg R_{sC}$ 为经EG-*n*溶液处理后的试片的平均表面电阻对数。计算结果与测量结果对比见表2。

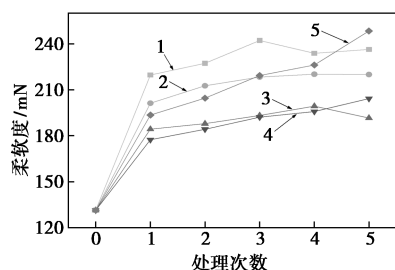
表2 EG-12、EG-14、EG-16和EG-18的抗静电性能

样品	质量浓度/(g·L <sup>-1</sup> )	$R_s/\Omega$	$\lg(R_s/\Omega)$	$\Delta\lg\rho_s$
空白	—	$4.90\times 10^{14}$	14.69	0
EG-12	0.35	$4.13\times 10^{10}$	10.62	4.07
EG-14	0.35	$1.17\times 10^{12}$	12.07	2.62
EG-16	0.35	$1.13\times 10^{11}$	11.05	3.64
EG-18	0.35	$1.28\times 10^{11}$	11.11	3.58

通过  $\Delta \lg \rho_s$  来评价样品的抗静电性能,  $\Delta \lg \rho_s$  越大, 样品对织物的抗静电性能越好。由表 2 可知, EG-12、EG-14、EG-16 和 EG-18 的  $\Delta \lg \rho_s$  分别为 4.07、2.62、3.64、3.58, 根据国家标准 GB/T 4535—2013 中对织物柔顺剂的抗静电性要求 ( $\Delta \lg \rho_s \geq 2.5$ ) 可知, 4 种 EG-*n* 均达到抗静电性的要求。表面活性剂抗静电的作用机理是将表面活性剂分子的疏水尾链吸附在织物表面, 亲水头基指向空气, 形成极性表面, 亲水头基吸附水分子, 加快电荷的分散, 从而提高织物的抗静电性, 因此抗静电性与表面活性剂的亲水性有密切的关系, 亲水性越强, 抗静电性也越好<sup>[22]</sup>。4 种 EG-*n* 抗静电性最好的为 EG-12, 原因为 EG-12 的疏水尾链相对较短, 阳离子的亲水头基吸附水分子能力最强。但是 EG-14 的抗静电性较弱可能的原因是, EG-14 相对于其他 EG-*n* 分子的对称性更强, 导致分子极性弱于其他 3 种 EG-*n*, 对水的吸附能力较弱使得抗静电性较差。

## 2.6 柔软性能

将 4 种 EG-*n* 用 250 mg/kg 的硬水配制成为 1.0 g/L 的 4 组溶液, 并设置空白对照组, 对每组溶液处理后的棉布进行测试, 测量结果如图 8 所示, 柔软度的数值越小, 说明样品的柔软性能越好。由图 8 可知, 长碳链的 EG-16 和 EG-18 的柔软性能较好, 低碳链的 EG-12 和 EG-14 的柔软性能不够理想, 但 4 种 EG-*n* 均可降低洗涤次数对棉布柔软度的影响, 对棉布柔软度的升高均有抑制作用。在相同浓度下, 长碳链的 EG-*n* 对织物纤维表面的吸附面积更大, 更有效地降低了纤维间的摩擦, 使处理后棉布的柔软度降低, 柔软性能增强, 使用 EG-18 溶液处理后的棉布柔软度最低, EG-18 的柔软性能最好。



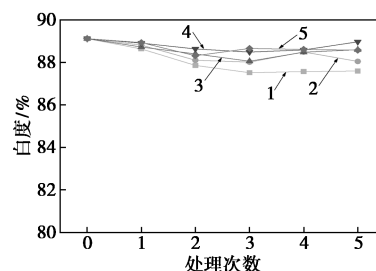
1—EG-12; 2—EG-14; 3—EG-16; 4—EG-18; 5—空白

图 8 EG-12、EG-14、EG-16 和 EG-18 溶液处理棉布次数与棉布柔软度的变化曲线

## 2.7 织物白度的测量

4 种 EG-*n* 溶液处理后棉布的白度测试结果如图 9 所示。由图 9 可知, 随着 EG-*n* 尾链的增长, 处

理后的棉布白度呈增加的趋势, 但总体无显著差异, 均在 87%~90% 之间, 由于阳离子型表面活性剂易引起织物黄变<sup>[23]</sup>, 所有 EG-*n* 溶液对棉布的前 3 次处理后, 棉布白度均持续下降, 3 次之后棉布白度基本稳定。处理后的棉布表面会附着部分表面活性剂, 加热或光照时会延缓纤维降解, 从而延缓织物变黄, 随着处理次数的增加, 纤维表面的表面活性剂分子不再增多, 白度基本不变, 长疏水尾链的 EG-*n* 在纤维表面附着面积更大, 对织物的保护作用更强, 因此 EG-18 对棉布白度的影响最小。



1—EG-12; 2—EG-14; 3—EG-16; 4—EG-18; 5—空白

图 9 EG-12、EG-14、EG-16 和 EG-18 溶液处理棉布次数与棉布白度的变化曲线

## 3 结论

(1) 以十二酸、十四酸、十六酸、十八酸、*N,N*-二甲基乙醇胺和 1,4-二溴丁烷为原料, 制备了 4 种 Gemini 型酯基季铵盐表面活性剂 EG-*n*, 并通过红外光谱和核磁共振氢谱对其进行了结构表征。

(2) 通过对 4 种 EG-*n* 表面活性参数的对比发现, CMC、 $\gamma_{\text{CMC}}$ 、 $\Gamma_{\text{max}}$ 、 $A_{\text{min}}$  和  $pC_{20}$  均体现出一定的规律性。随着碳链增长, CMC 总体呈上升趋势,  $\gamma_{\text{CMC}}$  呈上升趋势, 分子体积越大,  $\Gamma_{\text{max}}$  越小,  $A_{\text{min}}$  越大。

(3)  $5 \times 10^{-3}$  mol/L 的 4 种 EG-*n* 溶液均可将石蜡膜表面润湿, 随碳链增长, EG-*n* 溶液对石蜡膜的润湿性降低, 其中 EG-12 对石蜡膜的润湿性最好。

(4) 4 种 EG-*n* 均能达到织物柔顺剂的抗静电性要求, 其中 EG-12 的抗静电性能最好; 4 种 EG-*n* 对棉布的柔软度升高均具有抑制作用, 其中柔软性能最好的是 EG-18; 4 种 EG-*n* 对织物白度的影响差别不大, EG-18 对棉布白度的影响最小。

## 参考文献

- [1] Liu D, Yang X, Liu P, *et al.* Synthesis and characterization of gemini ester surfactant and its application in efficient fabric softening[J]. Journal of Molecular Liquids, 2020, 299: 112236.
- [2] Tan H, Xiao H. Synthesis and antimicrobial characterization of novel

- L-lysine gemini surfactants pended with reactive groups[J].Tetrahedron Letters,2008,49(11):1759-1761.
- [3] 王跃虎.阳离子柔软剂的合成及抑制黄变的开发和应用[D].西安:西安工程大学,2011.
- [4] 徐慧杰,姜亚洁,耿涛,等.阳离子表面活性剂合成研究进展[J].日用化学品科学,2020,43(6):48-54.
- [5] 徐浩,耿二欢,许佳斌,等.不同饱和度酯基季铵盐的合成及性能研究[J].中国洗涤用品工业,2021,(11):60-66.
- [6] 刘佳焯.双酯基季铵盐表面活性剂的合成及性能研究[J].河南化工,2011,28(23):37-39,50.
- [7] 姜平均,朱红军,丁徽,等.双酯基 Gemini 季铵盐织物柔软剂的制备与性能研究[J].印染助剂,2011,28(5):27-29.
- [8] Tatsumi T,Zhang W,Kida T,*et al.*Novel hydrolyzable and biodegradable cationic gemini surfactants:1,3-bis[(acyloxyalkyl)dimethylammonio]-2-hydroxypropane dichloride [J]. Journal of Surfactants and Detergent,2000,3:167-172.
- [9] 全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会.GB/T 9104—2008 工业硬脂酸试验方法[S].北京:中国标准出版社,2008:3-4.
- [10] 全国表面活性剂和洗涤用品标准化技术委员会.GB/T 16801—2013 织物调理剂抗静电性能的测定[S].北京:中国标准出版社,2013:3-4.
- [11] 王杰,姚晨之.织物洗涤剂柔软性能测试方法的研究[J].日用化学工业,2021,51(3):190-194,207.
- [12] 温朋鹏,孙永强,孙晋源,等.乙氧基化三酯基季铵盐的性能研究[J].日用化学品科学,2014,37(9):69-71.
- [13] 杨伟光,曹玉朋,鞠洪斌,等.油酸酰胺基季铵盐 Gemini 表面活性剂的制备及性能[J].应用化学,2021,38(2):220-227.
- [14] Hussain S M S,Kamal M S,Murtaza M.Synthesis of novel ethoxylated quaternary ammonium gemini surfactants for enhanced oil recovery application[J].Energies,2019,12(9):1733.
- [15] 马江涛,王万绪,王丰收,等.N-酰基苯丙氨酸钠表面活性剂的合成和性能研究[J].应用化工,2020,49(3):592-596.
- [16] Abo-Riya M, Tantawy A H, El-Dougdoug W. Synthesis and evaluation of novel cationic gemini surfactants based on guava crude fat as petroleum-collecting and dispersing agents[J].Journal of Molecular Liquids,2016,221:642-650.
- [17] Xu D, Ni X, Zhang C, *et al.* Synthesis and properties of biodegradable cationic gemini surfactants with diester and flexible spacers[J].Journal of Molecular Liquids,2017,240:542-548.
- [18] Zhou M,Zhang Z,Xu D,*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.
- [19] Hoque J,Akkapeddi P,Yarlagadda V,*et al.*Cleavable cationic antibacterial amphiphiles:Synthesis,mechanism of action,and cytotoxicities[J].Langmuir,2012,28(33):12225-12234.
- [20] Jin X,Zu Z,Gong Q,*et al.*Synthesis and properties of anionic surfactants containing oxyethylene group or/and branched tail [J]. Journal of Dispersion Science and Technology,2011,32(6):898-902.
- [21] 赵国玺,朱德民.十二烷基聚氧乙烯醚硫酸钠的表面活性研究[J].日用化学工业,1996,(3):1-3.
- [22] 李文静,孙永强,史修启,等.乙氧基化酯基季铵盐的性能研究[J].印染助剂,2012,29(11):11-14.
- [23] 郭珊,付博敏,范汉明.纺织品黄变机理及改善方案[J].纺织科技进展,2019,(6):7-9. ■

(上接第134页)

- [7] Guo X,Chen G,Liu F,*et al.*Promoting air gasification of corn straw through biological pretreatment by biogas slurry:An initiative experimental study[J].Fuel Processing Technology,2019,191:60-70.
- [8] Guan R,Li X,Wachemo A C,*et al.*Enhancing anaerobic digestion performance and degradation of lignocellulosic components of rice straw by combined biological and chemical pretreatment [J]. Science of the Total Environment,2018,637:9-17.
- [9] Zhao X, Luo K, Zhang Y, *et al.* Improving the methane yield of maize straw: Focus on the effects of pretreatment with fungi and their secreted enzymes combined with sodium hydroxide [J]. Biore-source Technology,2018,250:204-213.
- [10] Guan R, Yuan H, Zhang L, *et al.* Combined pretreatment using CaO and liquid fraction of digestate of rice straw: Anaerobic digestion performance and electron transfer [J]. Chinese Journal of Chemical Engineering,2021,36:223-232.
- [11] 王远飞,韩若冰,刘雨,等.垃圾焚烧厂渗滤液厌氧系统防堵塞的工程实践[J].广东化工,2021,48(15):171-173.
- [12] Lisitsin D,Hasson D,Semiati R.The potential of CO<sub>2</sub> stripping for pretreating brackish and wastewater desalination feeds [J]. Desalination,2008,222(1-3):50-58.
- [13] Zhao Q B, Ma J, Zeb I, *et al.* Ammonia recovery from anaerobic digester effluent through direct aeration [J]. Chemical Engineering Journal,2015,279:31-37.
- [14] Kumar V, Rawat J, Patil R C, *et al.* Exploring the functional significance of novel cellulolytic bacteria for the anaerobic digestion of rice straw [J]. Renewable Energy,2021,169:485-497.
- [15] Zhang R H, Zhang Z Q. Biogasification of rice straw with an anaerobic-phased solids digester system [J]. Bioresource Technology, 1999,68(3):235-245.
- [16] Lei Z, Chen J, Zhang Z, *et al.* Methane production from rice straw with acclimated anaerobic sludge: Effect of phosphate supplementation [J]. Bioresource Technology,2010,101(12):4343-4348.
- [17] Deng Y, Qiu Y, Yao Y, *et al.* Weak-base pretreatment to increase biomethane production from wheat straw [J]. Environmental Science and Pollution Research,2020,27(30):37989-38003.
- [18] Torres M L, Llorens M D E. Effect of alkaline pretreatment on anaerobic digestion of solid wastes [J]. Waste Management,2008,28(11):2229-2234.
- [19] Gu Y, Zhang Y, Zhou X. Effect of Ca(OH)<sub>2</sub> pretreatment on extruded rice straw anaerobic digestion [J]. Bioresource Technology, 2015,196:116-122. ■