

氨基甘油 Gemini 表面活性剂的合成与性质研究

贾晨悦¹, 施亮亮¹, 唐红¹, 冯江涛^{1,2,3}, 贺军波^{1,2,3*}, 张维农^{1,2,3}

- (1. 武汉轻工大学食品科学与工程学院, 大宗粮油精深加工教育部重点实验室, 湖北 武汉 430023;
2. 武汉轻工大学, 农产品加工与转化湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430023;
3. 湖北省油脂精细化工工程技术研究中心, 湖北 武汉 430023)

摘要:以脂肪胺、缩水甘油及1,3-二氯-2-丙醇为原料,合成了一系列甘油胺为头基、羟基丙烷为连接基的非离子型 Gemini 表面活性剂。通过核磁共振(¹H NMR、¹³C NMR)、高分辨质谱(HRMS)、傅里叶红外光谱(FT-IR)对产物的结构进行表征,并研究了它们的表面活性、润湿性、乳化性、起泡性和抑菌活性。结果表明,8-3(OH)-8在2.02 mmol/L时有较好的降低表面张力的效果,12-3(OH)-12具有最好的发泡性以及乳化性;8-3(OH)-8和12-3(OH)-12在水溶液中均呈稳定的纳米分散体系;8-3(OH)-8对金黄色葡萄球菌和大肠杆菌都有最好的抑菌效果,在40 μg/mL时抑菌率达90%以上。羟基丙烷为连接基的脂肪氨基甘油 Gemini 表面活性剂具有良好的应用前景。

关键词: Gemini 表面活性剂; 羟基丙烷; 合成; 表面活性

中图分类号: TH3

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)S1-0111-07

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.S1.021

Synthesis and properties of amino-glycerol Gemini surfactant

JIA Chen-yue¹, SHI Liang-liang¹, TANG Hong¹, FENG Jiang-tao^{1,2,3*},
HE Jun-bo^{1,2,3*}, ZHANG Wei-nong^{1,2,3}

- (1. Key Laboratory for Deep Processing of Major Grain and Oil of Ministry of Education, School of Food Science and Engineering, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 2. Hubei Key Laboratory for Processing and Transformation of Agricultural Products, Wuhan Polytechnic University, Wuhan 430023, China; 3. Hubei Engineering Research Center of Lipid-based Fine Chemical Industry, Wuhan 430023, China)

Abstract: A series of nonionic Gemini surfactants with glycerol amine as the head group and hydroxypropane as the spacer are synthesized from aliphatic amine, glycidol, and 1,3-dichloro-2-propanol. The structure of the products is characterized by means of nuclear magnetic resonance (¹H NMR and ¹³C NMR), high-resolution mass spectrometry (HRMS), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). Furthermore, their surface activity, wettability, emulsifying ability, foaming properties, and antibacterial activity are studied too. Study results show that 8-3(OH)-8 product has a good effect on reducing surface tension at 2.02 mmol·L⁻¹, and 12-3(OH)-12 product shows the best foaming and emulsifying properties. Both 8-3(OH)-8 and 12-3(OH)-12 products present stable nano-dispersion system in aqueous solution. The 8-3(OH)-8 product has the best antibacterial effect against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*, with an inhibition rate of over 90% at 40 μg·mL⁻¹. In a sum, the aliphatic amino-glycerol Gemini surfactants with hydroxypropane as the spacer have good application prospects.

Key words: Gemini surfactant; hydroxypropane; synthesis; surface activities

表面活性剂是由极性不同的两个化学部分组成的有机化合物,分别为亲极性相的头基和亲非极性相的尾链^[1],在较低浓度下就可以大大降低溶剂(一般是水)的表面张力(或液-液界面张力)、改变体系表面状态从而产生润湿和反润湿、乳化和破乳、分散和凝聚、起泡和消泡以及增溶等一系列作用。Gemini(双子)表面活性剂是由两条单链表面活性

剂通过连接基在头基处以共价键连接而成^[2],连接基的引入增强了表面活性剂分子间的相互作用,使它们具有相比于单链表面活性剂更优的性质,如更低的临界胶束浓度(CMC)、更高的表面活性、更强的增溶作用和润湿效果等^[3]。因此,Gemini表面活性剂的设计与开发具有广泛的研究价值与应用价值。

收稿日期:2024-01-22;修回日期:2024-04-28

基金项目:国家自然科学基金青年基金(21807084)

作者简介:贾晨悦(1998-),女,硕士生,研究方向为油脂及植物蛋白工程,1677873612@qq.com;贺军波(1984-),男,博士,副教授,研究方向为油脂及植物蛋白工程、油脂化学及绿色表面活性剂合成与应用,通讯联系人,junb112he@whpu.edu.cn。

连接基是 Gemini 表面活性剂与单链表面活性剂相比所特有的部分,引入带亲水基团的连接基会增强 Gemini 表面活性剂的亲水亲油平衡值(*HLB*)及性质变化。Mao 等^[4]研究了连接基中羟基数量对 Gemini 阳离子粘弹性表面活性剂压裂液性能的影响,连接基中羟基数量的增加提高了表面活性剂在压裂液中的性能。Cao 等^[5]研究了 3 种不同连接基的 Gemini 表面活性剂,其中含羟基连接基减缓了表面活性剂界面上的吸附速度,但也使得吸附分子在界面上的排列更加紧密。Pei 等^[6]研究了连接基为直链烷基和含羟基的 Gemini 表面活性剂,与烷基连接基相比,含羟基连接基 Gemini 表面活性剂在气/液界面的分子间氢键使其排列更加紧密,从而产生更低的 CMC 值。此外,分子间氢键作用促进了表面活性剂胶束的生长,并导致聚集体表面反离子的解离。然而,连接基为含羟基的非离子 Gemini 表面活性剂的研究较少。我们前期报道了连接基为丙基和丁基的非离子型 Gemini 表面活性剂^[7],具有优异的表面活性和抑菌活性。为了增强亲水性,含羟基连接基的引入对该结构 Gemini 表面活性剂的性质影响具有很好的研究价值。

为此,本研究以脂肪胺、缩水甘油及 1,3-二氯-2-丙醇为原料合成了甘油胺为头基和羟基丙烷为连接基的非离子型 Gemini 表面活性剂, Gemini 表面活性剂的合成路线见图 1。

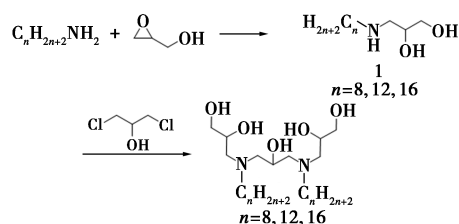


图 1 Gemini 表面活性剂的合成路线

通过核磁共振、高分辨质谱和红外光谱对结构进行了表征,同时对其表面张力、润湿性、乳化性、起泡性、吸湿性、抑菌活性进行了研究,发现了一种性质优异、结构新颖的非离子 Gemini 表面活性剂。

1 材料与方法

1.1 材料

1.1.1 试剂

正辛胺(98%)、十二胺(96%)、十六胺(90%)、缩水甘油(96%)、1,3-二氯-2-丙醇(98%),阿拉丁试剂(上海)有限公司;切片石蜡、液体石蜡、无水乙

醇、三乙胺、乙酸乙酯,国药集团化学试剂有限公司;金黄色葡萄球菌(*S. aureus*, BNCC 186335)和大肠杆菌(*E. coli*, BNCC 336902), Bena Culture Collection (中国北京)。实验用水均为自制去离子水。

1.1.2 仪器

ME204/20 电子天平,梅特勒-托利多仪器有限公司;UV-6100 紫外分光光度计,上海元析仪器有限公司;iS20 傅里叶红外光谱仪, Thermo Scientific;赛默飞 Q Exactive Focus 高分辨质谱仪,赛默飞世尔科技(中国)有限公司;Bruker 400M 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;Zetasizer Nano ZS 纳米粒度分析仪,英国马尔文仪器有限公司;DSA30 界面流变仪,德国 KRÜSS 公司。

1.2 实验方法

1.2.1 Gemini 表面活性剂合成

分别将 30 mmol 的脂肪胺(正辛胺、十二胺、十六胺)溶于 10 mL 乙醇,30℃ 下溶解后缓慢滴加缩水甘油(30 mmol),保持反应温度不超过 40℃,滴加完毕后继续 30℃ 搅拌反应 4 h,减压旋转蒸发除去乙醇后得到 3 种 3-脂肪氨基-1,2-丙二醇(3-辛氨基-1,2-丙二醇、3-十二氨基-1,2-丙二醇和 3-十六氨基-1,2-丙二醇)。

取 3-脂肪氨基-1,2-丙二醇(20 mmol)与 1,3-二氯-2-丙醇(10 mmol)混合于圆底烧瓶,加入三乙胺(24 mmol),于 80℃ 油浴中反应 12 h,反应完毕加入 30 mL 乙酸乙酯,搅拌 30 min,减压抽滤去不溶物,滤液减压旋转蒸发除去乙酸乙酯,得到羟基丙烷为连接基的脂肪氨基甘油 Gemini 表面活性剂。

1.2.2 亲水亲油平衡值(*HLB*)和水溶性

HLB 是表面活性剂使用的最广泛指标之一,Griffin 将其定义为表面活性剂的亲疏水性的比值。非离子表面活性剂的 *HLB* 值一般在 0~20 之间,*HLB* 值高则亲水性强,反之则亲水性差。根据 Griffin 的方法,非离子表面活性剂的 *HLB* 的计算公式^[8]为:

$$HLB = (20 \times M_h) / M_w \quad (1)$$

式中, M_h 为亲水部分的分子质量; M_w 为整个分子的分子质量。

称取一定量 Gemini 表面活性剂溶于超纯水中,配成 100 mg/mL 的水溶液,经超声分散 30 min 得到混合均匀的水溶液,随后静置 24 h^[9]。

1.2.3 表面活性

使用界面流变仪采用滴重法在 (25.0±0.1)℃

下测定 Gemini 表面活性剂在 0.1~10 mg/mL 浓度范围内的表面张力。通过表面张力的拐点和浓度曲线对数确定了 CMC 值和 CMC 处的表面张力(γ_{cmc})。使用 Gibbs 吸附公式计算空气/溶液界面处的最大表面过剩(Γ_{max})以及气液界面吸附分子的平均最小面积(A_{min})。^[7,10-11]

$$\Gamma_{max} = [-1/(2.303nRT)] \times [d\gamma/(d \lg c)]_T \quad (2)$$

式中, γ 为平衡表面张力,mN/m; R 为气体常数, $R=8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为绝对温度, $T=298.15 \text{ K}$; C 为表面活性剂浓度, $(d\gamma/d \lg C)$ 为浓度在 CMC 附近时表面张力等温线的斜率。 n 是一个与体系相关的参数,对于非离子型表面活性剂或含有过量电解质或体系中能保持离子强度恒定的离子型表面活性剂溶液, $n=1$ 。

$$A_{min} = 1/(N_A \Gamma_{max}) \quad (3)$$

式中, N_A 为阿伏伽德罗常数。

1.2.4 疏水表面润湿能力

配制 1 mg/mL 的 Gemini 表面活性剂水溶液,在 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 下测定水溶液在石蜡膜^[12]上的接触角。

1.2.5 乳化性能

配制质量浓度为 2 mg/mL 的 Gemini 表面活性剂水溶液(25°C),取 20 mL 的上述溶液倒入 100 mL 带塞的量筒中,加入 20 mL 的油(菜籽油、中链甘油三酯、液体石蜡)^[7,13-14],上下剧烈摇动具塞量筒 60 s 使水溶液与油混合完全。量筒静置 1 h 后分别记录所得油相、水相、乳液相的相应体积^[15]。乳化相体积的大小是用来评估其乳化能力。平行测定 3 次,取平均值。

1.2.6 起泡能力

在 25°C 条件下,将 20 mL 质量浓度为 1 mg/mL 的 Gemini 表面活性剂水溶液倒入 100 mL 的具塞量筒中。剧烈震动 1 min 后立即记录初始泡沫的体积(V_0)。放置 5 min 后重新记录泡沫体积(V_5),根据公式(4)计算泡沫消失速率(ν)。其水溶液的初始泡沫体积被用来评估其发泡能力,泡沫的消失速率越大表明形成的泡沫越不稳定^[16]。平行测定 3 次,取平均值。

$$\nu = (V_0 - V_5)/t \quad (4)$$

1.2.7 Gemini 表面活性剂水溶液的粒径、PDI 和 Zeta 电势

配置 1 mg/mL 的 Gemini 表面活性剂水溶液,使用 Zetasizer Nano ZS 纳米粒度分析仪测定水溶液的粒径、聚集体分散指数(PDI)和 Zeta 电势。

1.2.8 吸湿性

测量前,将 Gemini 表面活性剂置于 45°C 干燥箱中干燥 24 h。精确称重 0.500 0 g 的样品置于玻璃干燥器中,环境相对湿度(RH)分别为 43% 和 81%^[17]。在 25°C 条件下,每 2 h 称重一次,12 h 后每天称重一次,通过公式(5)计算吸湿率。平行测定 3 次,取平均值。

$$MAR = [(W_1 - W_0)/W_1] \times 100 \quad (5)$$

1.2.9 抑菌活性

用大肠杆菌和金黄色葡萄球菌作为目标菌种,用光密度(Optical Density, OD)法测定 Gemini 表面活性剂的抑菌活性^[7],用 Enspire 多功能酶标仪测定 595 nm 处的 OD 值,计算其抑菌率。

2 结果与讨论

2.1 合成与表征

所合成 Gemini 表面活性剂用 m-3(OH)-m 表示,m 表示脂肪胺的链长,3(OH)表示羟基丙烷连接基。采用两步法高效率合成目标化合物,首先脂肪胺与缩水甘油室温下发生开环反应,可 100% 的转化为脂肪氨基甘油单链表面活性剂,随后与 1,3-二氯-2-丙醇发生亲核取代反应而合成 Gemini 表面活性剂。通过 ¹HNMR、¹³CNMR、HRMS 和 FT-IR 对 Gemini 表面活性剂的结构进行表征。

8-3(OH)-8: 淡黄色油状液体,收率 91.6%; $HLB=8.44$ 。

¹HNMR(400 MHz, DMSO- d_6), δ : 4.01 (q, 1H, CH), 3.74~3.45 (m, 4H, CH₂), 2.65~2.16 (m, 8H, CH₂), 1.44~1.31 (m, 4H, CH₂), 1.23 (s, 24H, CH₂), 0.84 (t, $J=6.6 \text{ Hz}$, 6H, CH₃)。

¹³CNMR (100 MHz, DMSO- d_6), δ : 69.48, 66.68, 65.01, 64.85, 60.47, 58.53, 31.80, 29.30, 28.97, 27.32, 22.57, 14.34。

HRMS (ESI): 化合物高分辨质谱离子峰为 463.410 40 [M+1]⁺, 实际分子量为 462.403 27 (C₂₅H₅₄N₂O₅)。

FT-IR (KBr): 3 336, 2 923, 2 854, 1 465, 1 377, 1 297, 1 041, 722 cm^{-1} 。

12-3(OH)-12: 黄色油状液体,收率 87.7%; $HLB=6.79$ 。

¹HNMR (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 4.18~3.83 (m, 1H), 3.75~3.41 (m, 4H, CH₂), 2.74~2.17 (m, 8H, CH₂), 1.54~1.33 (m, 4H, CH₂), 1.24 (s, 40H, CH₂), 0.85 (t, $J=6.6 \text{ Hz}$, 6H, CH₃)。

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6), δ : 69.44, 69.09, 65.02, 60.11, 58.47, 31.90, 29.62, 29.32, 29.18, 27.33, 22.69, 14.49。

HRMS (ESI): 化合物高分辨质谱离子峰为 575.535 89 $[\text{M} + 1]^+$, 实际分子量为 574.528 47 ($\text{C}_{33}\text{H}_{70}\text{N}_2\text{O}_5$)。

FT-IR (KBr): 3347, 2921, 2852, 1465, 1376, 1241, 1044, 720 cm^{-1} 。

16-3(OH)-16: 白色固体, 收率 78.2%; $HLB = 5.69$ 。

^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6), δ : 4.00 (d, 1H, CH), 3.56~3.49 (m, 4H, CH_2), 2.64~2.13 (m, 8H, CH_2), 46 (d, 4H, CH_2), 1.24 (s, 56H, CH_2), 0.85 (d, $J = 7.4$ Hz, 6H, CH_3)。

^{13}C NMR (100 MHz, DMSO- d_6), δ : 69.25, 67.98, 64.47, 61.82, 58.24, 31.26, 29.07, 29.01, 28.60, 26.80, 22.04, 13.84。

HRMS (ESI): 化合物高分辨质谱离子峰为 687.660 89 $[\text{M} + 1]^+$, 实际分子量为 686.653 67 ($\text{C}_{41}\text{H}_{86}\text{N}_2\text{O}_5$)。

FT-IR (KBr): 3 335, 2 920, 2 851, 1 464, 1 375, 1 240, 1 044, 720 cm^{-1} 。

2.2 亲水亲油平衡值 (HLB) 和水溶性

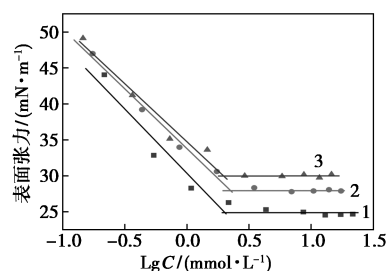
Gemini 表面活性剂 8-3(OH)-8、12-3(OH)-12、16-3(OH)-16 经计算得到的理论 HLB 值分别为 10.21、8.61 和 6.88, 与文献报道的 8-3-8 (连接基为丙基, $HLB = 7.97$) 和 12-3-12 ($HLB = 6.37$) 相比^[7], 羟基丙烷连接基的 Gemini 表面活性剂亲水性更强。

通过外观观察可以看出, 8-3-8 的水分散液中有明显的黄色油滴生成, 12-3-12 为微黄黏稠胶体。与之相比, 8-3(OH)-8 与 12-3(OH)-12 具有更好的水溶性, 16-3(OH)-16 水分散液因疏水链较长呈现为不流动性的黏稠体。实验结果表明, 羟基丙烷连接基确实有助于提升 Gemini 表面活性剂的水溶性。

2.3 表面活性

表面活性剂水溶液的表面张力是其表面活性的一个重要指标, 由分子结构决定, 其中最重要的因素是疏水链的长度, 但亲水基团的种类和数量也起着一定的作用^[18]。3 种 Gemini 表面活性剂在不同浓度下的表面张力见图 2。

由图 2 可知, 随着浓度增加表面张力急剧下降,



1—8-3(OH)-8; 2—12-3(OH)-12; 3—16-3(OH)-16

图 2 3 种 Gemini 表面活性剂在不同浓度下的表面张力

达到一定浓度后, γ 值几乎不受 Gemini 表面活性剂浓度的影响, 表面活性剂在水溶液中形成胶束。通过 $\gamma - \lg C$ 的切线交点确定了 CMC 以及 CMC 对应的表面张力。

Gemini 表面活性剂的 CMC、CMC 下表面张力、表面过剩浓度和最小分子占有面积等指标如表 1 所示。

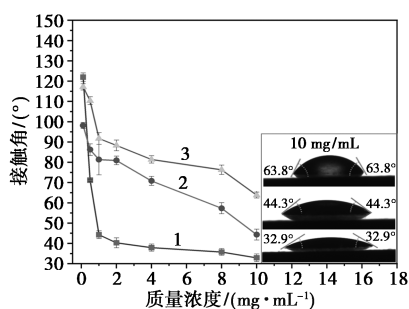
表 1 3 种 Gemini 表面活性剂在气/液界面的表面吸附参数

样品	$C_{\text{cmc}} /$ ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\gamma_{\text{cmc}} /$ ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	$\Gamma_{\text{max}} /$ ($10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	$A_{\text{min}} /$ \AA^2
8-3(OH)-8	2.02	24.87	3.45	48.13
12-3(OH)-12	2.20	27.95	3.83	43.33
16-3(OH)-16	1.99	30.01	3.80	43.66

8-3(OH)-8、12-3(OH)-12 和 16-3(OH)-16 的 CMC 分别为 2.02、2.20 mmol/L 和 1.99 mmol/L, CMC 对应的表面张力则分别为 24.87、27.95 mN/m 和 30.01 mN/m, 表明 3 种脂肪链链长对临界胶束浓度的影响小, 8-3(OH)-8 更有利于降低临界胶束浓度的表面张力。与之前的研究相比^[7], 相对于单链表面活性剂, Gemini 表面活性剂的 CMC 值降低了 5 倍以上, 表明 Gemini 表面活性剂在降低 CMC 方面远优于单链表面活性剂。表面过剩浓度 (Γ_{max}) 表示表面活性剂在气/水界面处的吸附量, 12-3(OH)-12 和 16-3(OH)-16 更大的 Γ_{max} 说明在界面处分布更紧密。8-3(OH)-8 的最小分子占有面积 (A_{min}) 最大, 说明其在气/水界面处堆积疏松, 导致更大的单分子占据面积。

2.4 疏水表面润湿能力

接触角常用来评估液体在表面的铺展/润湿程度^[19]。3 种 Gemini 表面活性剂水溶液在石蜡膜表面的接触角见图 3。



1—8-3(OH)-8; 2—12-3(OH)-12; 3—16-3(OH)-16

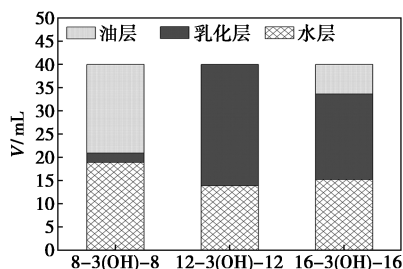
图3 3种 Gemini 表面活性剂水溶液在石蜡膜表面的接触角

由图3可知,3种不同链长的 Gemini 表面活性剂水溶液在石蜡膜表面的接触角随着浓度的增加而显著减小,8-3(OH)-8降低接触角的能力最强,10 mg/mL 浓度下的接触角为 32.8°,表明其润湿性能最好。8-3(OH)-8的浓度增至 2 mg/mL 后,水溶液在石蜡膜表面的接触角基本保持稳定,对应的接触角约为 40.29°,具有很好的润湿性。

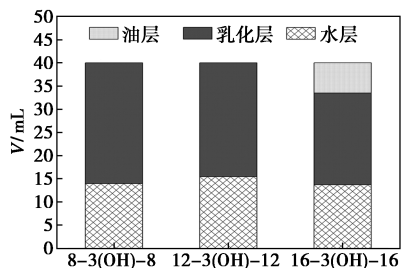
2.5 乳化性能

表面活性剂的乳化能力与油-水体系的油相结构密切相关,为了表征合成的 Gemini 表面活性剂的乳化性能,选择3种油性材料(菜籽油、液体石蜡和中链甘油三酯)制备乳液,3种 Gemini 表面活性剂的乳化性能如图4所示。

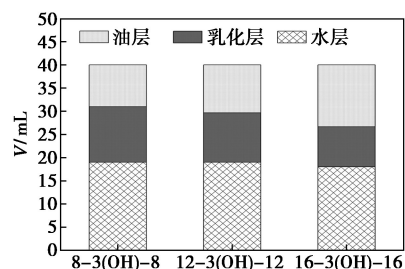
对于菜籽油-水乳化体系来说,随着 Gemini 表面活性剂疏水链长的增加,乳化能力先增加后降低,12-3(OH)-12的乳化能力最强,乳化层体积为 26 mL,且没有油层出现,水相体积为 14 mL;液体石蜡-水体系中,3种 Gemini 表面活性剂乳化液体石



(a) 菜籽油



(b) 中链甘油三酯



(c) 液体石蜡

1—油层; 2—乳化层; 3—水层

图4 3种 Gemini 表面活性剂的乳化性能

蜡的能力均较差,可能是液体石蜡分子与表面活性剂之间相互作用弱,难以形成有效乳化结合;中链甘油三酯-水体系中,8-3(OH)-8和12-3(OH)-12均表现出很强的乳化能力,乳化层体积分别为 26 mL 和 24.5 mL,可能中碳链甘油三酯的烷基链长度与 8-3(OH)-8和12-3(OH)-12接近,分子间作用力更强而显示出较强乳化能力。3种油水乳液体系均有水相存在,根据计算的理论 HLB 值可知形成的乳液属于油包水乳液。综上所述,12-3(OH)-12可作为乳化能力较强的亲油性表面活性剂使用。

2.6 起泡能力

在 25°C 下测定了 3 种 Gemini 表面活性剂的起泡能力和泡沫稳定性,结果如图5所示。

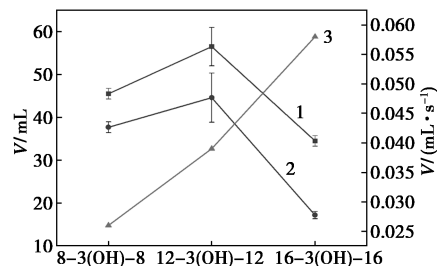
1— V_0 ; 2— V_5 ; 3—泡沫消失速率

图5 3种 Gemini 表面活性剂的起泡能力与消泡速率

由图5可知,12-3(OH)-12的起泡能力最强($V_0 = 56.5$ mL),5 min 后 $V_5 = 44.6$ mL,泡沫消失速率为 0.039 mL/s,而 16-3(OH)-16的起泡能力和泡沫稳定性均最差。泡沫消失速率随着疏水链的延长呈逐渐增加的趋势。虽然 8-3(OH)-8的起泡能力居中,但其泡沫稳定性最好,泡沫消失率最低($\nu = 0.026$ mL/s)。

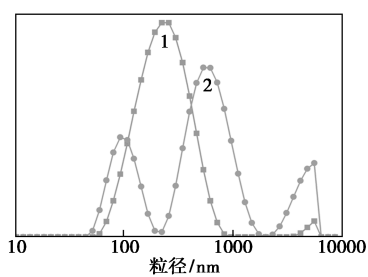
2.7 Gemini 表面活性剂水溶液的粒径、PDI 和 Zeta 电势

Gemini 表面活性剂溶液的粒径、PDI 和 Zeta 电

势见表 2。8-3(OH)-8 和 12-3(OH)-12 水分散液粒径图见图 6。

表 2 8-3(OH)-8 和 12-3(OH)-12 水溶液的粒径、多分散系数(PDI)和 Zeta 电势

样品	粒径/nm	PDI	Zeta 电势/mV
8-3(OH)-8	204.10±2.00	0.25±0.01	82.10±1.53
12-3(OH)-12	285.77±21.44	0.83±0.07	79.80±2.77



1—8-3(OH)-8; 2—12-3(OH)-12

图 6 8-3(OH)-8 和 12-3(OH)-12 水分散液粒径图

由于 16-3(OH)-16 的粒径大于 1 000 nm, 不属于纳米分散体系, 所以只分析 8-3(OH)-8 和 12-3(OH)-12。从粒径来看, Gemini 表面活性剂 8-3(OH)-8、12-3(OH)-12 聚集体呈纳米级分散, 分别为 204.10±2.00 nm 和 285.77±21.44 nm。

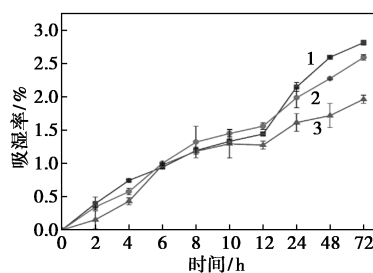
图 6 的粒径分布图表明, 8-3(OH)-8 的粒径集中分布且只有一个主峰, 主要在 200 nm 左右聚集形成胶束, 而 12-3(OH)-12 为三重峰。

表 2 中, 8-3(OH)-8 和 12-3(OH)-12 的 PDI 分别是 0.25±0.01 和 0.83±0.07, 与粒径分布图结果一致, 表明 8-3(OH)-8 形成的胶束体系均一。所有的 Gemini 表面活性剂溶液的 Zeta 电位值均大于 +50 mV, 表明其具有优异的物理稳定性。

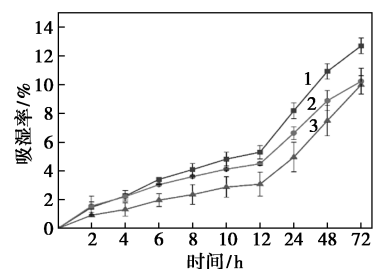
2.8 吸湿性

在 25℃、RH = 43% 和 RH = 81% 的条件下测定

了 3 种 Gemini 表面活性剂的吸湿性, 其吸湿曲线见图 7。



(a) 43% 湿度



(b) 81% 湿度

1—8-3(OH)-8; 2—12-3(OH)-12; 3—16-3(OH)-16

图 7 3 种 Gemini 表面活性剂在不同湿度时的吸湿曲线

由图 7 可知, 在高湿度环境 (RH = 81%) 和低湿度环境 (RH = 43%) 下, Gemini 表面活性剂的吸湿率都随着疏水链的延长而降低, 可能是因为烷基链是疏水的, 疏水链的长度会影响整个分子的亲水性, 从而降低吸湿率^[20]。随着时间的增加, 吸湿率逐渐增大, 但当疏水链相同时, 43% 的吸湿率值要远小于 81% 的吸湿率, 如 8-3(OH)-8 在 RH = 43% 条件下的吸湿率为 2.81%, 在 RH = 81% 条件下的吸湿率为 12.70%。

2.9 抑菌活性

表面活性剂的抑菌活性受疏水链长度、表面性质和浓度的影响^[21]。3 种 Gemini 表面活性剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌率见表 3。

表 3 3 种 Gemini 表面活性剂对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑制率

%

菌种	样品	Gemini 表面活性剂的浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)					
		5	10	20	40	80	100
大肠杆菌	8-3(OH)-8	10.9±2.25	7.0±3.09	44.8±2.53	92.4±0.32	91.4±0.09	90.4±0.20
	12-3(OH)-12	4.2±1.64	5.6±1.35	9.1±3.27	20.6±2.18	38.5±5.98	53.8±3.66
	16-3(OH)-16	1.9±1.08	2.5±2.00	10.6±1.77	12.8±2.82	27.0±1.41	28.7±2.06
金黄色葡萄球菌	8-3(OH)-8	3.9±1.38	24.3±4.10	86.8±0.69	92.8±0.10	91.3±0.0	90.1±0.15
	12-3(OH)-12	11.8±5.96	9.7±3.95	48.2±4.94	72.8±2.03	87.6±0.44	85.8±0.52
	16-3(OH)-16	3.5±1.51	3.8±3.07	48.0±2.80	61.3±1.63	49.1±4.01	55.5±7.99

由表3可知,8-3(OH)-8在较低的浓度下即表现出对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌优异的抑菌性能,20 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度下对金黄色葡萄球菌的抑制率为86.8%,40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度下对大肠杆菌的抑制率达92.4%,说明对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌的抑菌活性具有一定的选择性。12-3(OH)-12则对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌表现出更强的抑菌选择性,对金黄色葡萄球菌在高浓度下具有较强抑制活性,而大肠杆菌基本无活性,可能原因是格兰氏阳性菌的外膜对两性化合物的渗透性更强。16-3(OH)-16对2种细菌均不具备抑制活性,与文献^[21-22]规律一致。

3 结论

以脂肪胺、缩水甘油和1,3-二氯-2-丙醇为原料,较高收率地合成了3种羟基丙烷连接基的脂肪氨基甘油 Gemini 表面活性剂,并对其理化性质和抑菌活性进行了评价。Gemini 表面活性剂在羟基丙烷为连接基时具有更好的水溶性,8-3(OH)-8和12-3(OH)-12在降低表面张力、润湿性、乳化活性、起泡性方面表现更优,且它们在水溶液中呈稳定的纳米级分散,可作为潜在纳米递送载体。8-3(OH)-8对大肠杆菌和金黄色葡萄球菌在40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的浓度下即达到极好的抑菌效果。因此,设计合成的 Gemini 表面活性剂可作为具有良好抑菌效果的乳化剂、发泡剂以及纳米载体进行应用。

参考文献

- [1] Shaban S M, Kang J, Kim D H. Surfactants: Recent advances and their applications [J]. *Composites Communications*, 2020, 22:100537.
- [2] 蔡京荣,吕佳佳. 双子表面活性剂研究概况[J]. *中国洗涤用品工业*, 2021, 9:42-49.
- [3] Guerrero-Hernández L, Meléndez-Ortiz H I, Cortez-Mazatan G Y, et al. Gemini and bicephalous surfactants: A review on their synthesis, micelle formation, and uses [J]. *International Journal of Molecular Sciences*, 2022, 23(3):1798.
- [4] Mao J, Huang Z, Cun M, et al. Effect of spacer hydroxyl number on the performance of Gemini cationic viscoelastic surfactant for fracturing fluids [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, 346:117889.
- [5] Cao Y, Yang W, Jiang Y, et al. Studies on physicochemical properties of three Gemini surfactants with different spacer groups [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 325:115039.
- [6] Pei X, You Y, Zhao J, et al. Adsorption and aggregation of 2-hydroxyl-propanediyl- α , ω -bis (dimethyldodecyl ammonium bromide) in aqueous solution; Effect of intermolecular hydrogen-bonding [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2010, 351(2):457-465.
- [7] Liao R, Shi L, Zhou Y, et al. Synthesis, physicochemical property, and antibacterial activity of novel nonionic 1-alkylaminoglycerol Gemini surfactants [J]. *Arabian Journal of Chemistry*, 2023, 16(10):105111.
- [8] Wu J, Yan F, Jia Q, et al. QSPR for predicting the hydrophile-lipophile balance (HLB) of non-ionic surfactants [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 611:125812.
- [9] De Paula F H M, De Freitas F A, Nunes D G, et al. Alkyl glyceryl ethers as water-based lubricant additives in mixtures with xanthan gum [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 634:127881.
- [10] Nakahara H, Nishino A, Tanaka A, et al. Interfacial behavior of gemini surfactants with different spacer lengths in aqueous medium [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2019, 297(2):183-189.
- [11] Shi L, Ji T, Gong X, et al. Synthesis and surface properties of amide-based amphoteric surfactants with different hydrophobic carbon chain length [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2022, 19(3):847-860.
- [12] Chang H, Cui Y, Wang Y, et al. Wettability and adsorption of PTFE and paraffin surfaces by aqueous solutions of biquaternary ammonium salt Gemini surfactants with hydroxyl [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 506:416-424.
- [13] 曹玉朋,杨伟光,姜亚洁,等.两性离子双子表面活性剂的合成与性能[J]. *精细化工*, 2021, 38(2):335-340.
- [14] 李贞操,陈国勇,陈朗秋,等. 烷基- α -D-吡喃葡萄糖苷的合成与性能[J]. *应用化学*, 2016, 33(11):1265-1273.
- [15] Fan Y, Fu F, Chen L, et al. Surface activity of alkoxy ethoxyethyl β -D-glucopyranosides [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(9):2684-2695.
- [16] Li J, Zhang J, Chen L, et al. Surface properties and liquid crystal properties of alkyltetra (oxyethyl) β -D-glucopyranoside [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2021, 69(36):10617-10629.
- [17] Fu F, Fan Y, Chen L, et al. Surface properties of alkyldi (oxyethylene) β -D-maltoside [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2022, 70(8):2643-2655.
- [18] Chlebicki J, Majtyka P. Effect of oxypropylene chain length on the surface properties of dialkyl glycerol ether nonionic surfactants [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1999, 220(1):57-62.
- [19] Zhao R, Yu M, Sun Z, et al. Effect of hydrophilic chain length on the impact and wetting behavior of nonionic surfactants regulating droplets on hydrophobic surfaces [J]. *Surfaces and Interfaces*, 2023, 41:103260.
- [20] Fu F, Fan Y, Chen L, et al. Water solubility and surface activity of alkoxyethyl β -D-maltosides [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2020, 68(31):8330-8340.
- [21] Gawali I T, Usmani G A. Novel non-ionic Gemini surfactants from fatty acid and diethanolamine: Synthesis, surface-active properties and anticorrosion study [J]. *Chemistry Africa*, 2020, 3(1):75-88.
- [22] Fatma N, Panda M, Kabir-ud-Din, et al. Ester-bonded cationic gemini surfactants: Assessment of their cytotoxicity and antimicrobial activity [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 222:390-394. ■