

十二碳炔基非离子 Gemini 表面活性剂的制备及性能

李雅琪^{1#}, 邢攸美^{1,2#}, 马杰文¹, 张之钧^{1,2}, 胡斌¹, 方伟华²,
尹云舰², 吴振¹, 王国杰¹

(1. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 杭州格林达电子材料股份有限公司, 杭州 311228)

摘要 以 2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇和环氧乙烷为原料, 三乙胺为催化剂, 合成了聚氧乙烯重复单元数分别为 2, 4, 5 和 7 的 4 种非离子 Gemini 表面活性剂(P1, P2, P3 和 P4). 通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)和 ¹H 核磁共振波谱(¹H NMR)对 P1~P4 的结构进行了表征, 利用表面张力仪和接触角测量仪等研究了不同聚氧乙烯链长度对表面张力、临界胶束浓度(cmc)、润湿性能、泡沫性能和乳化性能的影响. 研究表明, 随着聚氧乙烯链长度的增加, 表面活性剂的 cmc 逐渐增加, cmc 处的表面张力(γ_{cmc} , mN/m)先减小后增大, P2 的 γ_{cmc} 最小 (27.19 mN/m). 此类非离子 Gemini 表面活性剂均展现出优异的润湿性能, 随着聚氧乙烯链长度增加, 其发泡量和乳化能力逐渐增加. 此类具有低表面张力和出色润湿性能的非离子 Gemini 表面活性剂在半导体显影和工业清洗等领域具有巨大的应用潜力.

关键词 非离子 Gemini 表面活性剂; 聚氧乙烯链; 表面张力; 临界胶束浓度; 润湿性
中图分类号 O647.2 **文献标志码** A **doi**: 10.7503/cjcu20240350

Preparation and Properties of Dodecacarbonyl Alkynyl Nonionic Gemini Surfactants

LI Yaqi^{1#}, XING Youmei^{1,2#}, MA Jiewen¹, ZHANG Zhijun^{1,2}, HU Bin¹,
FANG Weihua², YIN Yunjian^{2*}, WU Zhen^{1*}, WANG Guojie^{1*}

(1. School of Materials Science and Engineering, University of Science and Technology Beijing, Beijing 100083, China;
2. Hangzhou Greenda Electronic Materials Co., Ltd., Hangzhou 311228, China)

Abstract Nonionic Gemini surfactants are a new class of highly efficient surfactants with low surface tension and excellent wettability, which have great potential for application in the field of advanced wet electronic chemicals. Four nonionic Gemini surfactants with different polyoxyethylene chain lengths (n) are synthesized from 2, 5, 8, 11-tetramethyldodec-6-yne-5, 8-diol and ethylene oxide, namely P1 ($n=2$), P2 ($n=4$), P3 ($n=5$) and P4 ($n=7$). The chemical structures of the surfactants are identified by Fourier transform infrared (FTIR) and ¹H nuclear magnetic resonance (NMR) spectra. The alkyl chain of the 2, 5, 8, 11-tetramethyldodec-6-yne-5, 8-diol is hydrophobic and the polyoxyethylene chain is hydrophilic, so the hydrophilic/hydrophobic ratio of the surfactant can be adjusted by

收稿日期: 2024-07-11. 网络首发日期: 2024-10-09.

联系人简介: 尹云舰, 男, 高级工程师, 主要从事湿电子化学品及表面活性剂方面的研究. E-mail: yyj@greendachem.com

吴振, 男, 博士, 讲师, 主要从事光响应型有机材料方面的研究. E-mail: wuzhen@ustb.edu.cn

王国杰, 男, 博士, 教授, 主要从事功能高分子材料和表面材料方面的研究. E-mail: guojie.wang@mater.ustb.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22005021, 51373025)、北京市自然科学基金(批准号: 2242044)和高校新世纪优秀人才计划项目(批准号: NCET-11-0582)资助.

Supported by the the National Natural Science Foundation of China(Nos.22005021, 51373025), the Beijing Natural Science Foundation, China (No.2242044) and the Program for New Century Excellent Talents in University, China(No.NCET-11-0582).

共同第一作者.

adjusting the length of the polyoxyethylene chain. The effects of different polyoxyethylene chain lengths on surface tension, critical micelle concentration (cmc), wetting ability, foam performance, and emulsification capacity are investigated. With increasing the polyoxyethylene chain length, the polarity and hydrophilicity of the surfactant increases, leading to a gradual increase in the cmc. The surface tension at cmc (γ_{cmc} , mN/m) decreases and then increases with increasing polyoxyethylene chain length, among which the γ_{cmc} of P2 is the lowest, 27.19 mN/m, exhibiting excellent surface activity; P2 shows excellent wetting properties with the lowest contact angle of 48° on polytetrafluoroethylene (PTFE) substrate. The foaming and emulsifying properties increase with the length of the polyoxyethylene chain, and P2, P3, and P4 show excellent foaming and emulsifying properties. The excellent emulsifying properties of the surfactants are also illustrated by optical micrographs of droplet size and distribution aggregation. By investigating the effects of different polyoxyethylene chain lengths on the surface tension, cmc, wettability, foaming performance, and emulsifying property of dodecacarbonyl alkynyl nonionic Gemini surfactants, we have provided a theoretical basis for the structure-property relationship of surfactants, which is of great significance in promoting the practical applications in the field of wet electronic chemicals.

Keywords Nonionic Gemini surfactant; Polyoxyethylene chain; Surface tension; Critical micelle concentration; Wettability

常见的表面活性剂由极性的亲水基团和非极性的亲油基团两部分组成^[1,2],能显著降低目标溶液的表面张力^[3,4].根据亲水基团在水溶液中电离状态的不同,分为阴离子表面活性剂、阳离子表面活性剂、两性离子表面活性剂和非离子表面活性剂4类^[5].表面活性剂具有润湿、乳化、分散、增溶、起泡或消泡等优良的性能,广泛应用于洗涤剂、化妆品、药物递送、工业清洗和石油石化等领域^[6-16],成为日常生活和工业生产中必不可少的化学品.

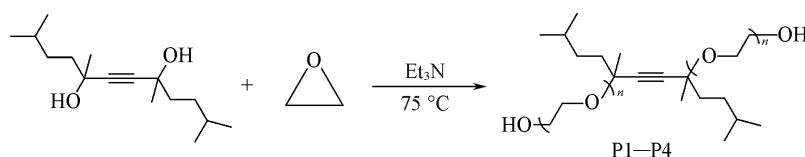
临界胶束浓度(cmc)及在该浓度下的表面张力(γ_{cmc} , mN/m)是表征表面活性剂性能的重要参数.cmc小意味着在实际应用中较小的表面活性剂添加量就可以有效降低目标溶液的表面张力^[17-19].因此,探究cmc和 γ_{cmc} 与分子结构之间的关系,可以为实现表面活性剂用量的精准调控提供理论依据,对于表面活性剂的实际应用具有重要的指导意义.

非离子表面活性剂具有在水溶液中不电离、耐酸碱和稳定性高的优点^[20,21].然而,传统的非离子表面活性剂分子在界面处的排布不够紧密,疏水作用较小,不利于在低浓度下形成胶束,导致其较差的表面活性,这极大地限制了传统非离子表面活性剂的应用^[22].在光刻胶显影领域,由于曝光后光刻胶表面形成微结构,添加传统非离子表面活性剂的显影液由于过大的表面张力和较弱的润湿性能,使得显影液与光刻胶之间接触不充分,在显影过程中出现弱显或不显,导致芯片生产的良率低等问题^[23].在能源采集领域,传统表面活性剂无法实现超低界面张力及快速改善岩石基质亲水性能,从而造成了油藏资源的浪费^[24].在工业清洗领域,表面活性剂的低润湿性会阻碍清洗剂与基质表面的污染物之间的接触,从而影响产品的清洁效率.

Gemini表面活性剂是由两个亲水基团和两个疏水基团经联接基共价连接在一起的表面活性剂^[25,26].双亲水双疏水的结构特点使Gemini表面活性剂比传统的单链表面活性剂具有更高的降低表面张力的能力、极低的cmc及优异的润湿性能等^[27,28].Gan等^[29]通过D-葡萄糖、环氧氯丙烷和长链脂肪醇合成了不同烷基链长的新型葡萄糖基Gemini表面活性剂,并利用其组装出载有白藜芦醇的囊泡,展现出在药物递送领域的应用潜力.Zhu等^[30]使用非离子Gemini表面活性剂Surfynol® 485成功制备了微乳液捕获剂,该捕获剂在煤泥浮选中的效率高达69.70%.Shaban等^[31]成功合成了3种聚乙二醇基非离子Gemini表面活性剂,可有效调控银纳米粒子的制备及催化活性.尽管非离子Gemini表面活性剂的研究已经取得较大进展,然而其类型依然较少,结构与性能之间的关系仍尚不明确.因此,探究非离子Gemini表面活性剂结构与cmc和 γ_{cmc} 之间的关系,对于推进表面活性剂在半导体显影、能源采集和工业清洗等领域的实际应用有重要意义.

本文以2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇为母体,在三乙胺的催化作用下与环氧乙烷(EO)通过

开环反应合成出4种具有不同聚氧乙烯链长度的非离子Gemini表面活性剂P1, P2, P3和P4[聚氧乙烯重复单元数(n)分别为2, 4, 5和7], 合成路线如Scheme 1所示, 2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇的烷基链为疏水基团, 聚氧乙烯链为亲水基团, 通过调节聚氧乙烯链长度来调控表面活性剂的亲/疏水性能. 结果表明, 在相同浓度下, 随着聚氧乙烯链长度的增加, 表面活性剂的亲水性增加, 导致cmc逐渐增大; γ_{cmc} 随聚氧乙烯链长度的增加先减小后增大, 其中P2的 γ_{cmc} 最低(27.19 mN/m), 具有优异的表面活性. 此外, 随着聚氧乙烯链长度的增加, 表面活性剂的接触角和发泡量逐渐增加, 乳化能力逐渐增强. 在10 mmol/L的浓度下, 表面活性剂在疏水聚四氟乙烯(PTFE)表面上的接触角最低为48°, 展现了出色的润湿性. 因此, 本文合成的Gemini表面活性剂在降低表面张力的同时具有优异的润湿性能, 在半导体显影和工业清洗等领域具有巨大的应用潜力.



Scheme 1 Synthetic route of dodecacarbonyl alkynyl nonionic Gemini surfactants
P1, $n=2$; P2, $n=4$; P3, $n=5$; P4, $n=7$.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇(G. C. 级, 纯度98%), 湖北广奥生物科技有限公司; 环氧乙烷(A. R. 级, 纯度99%), 杭州电化助剂有限公司; 三乙胺(A. R. 级, 纯度99.5%), 萨恩化学技术(上海)有限公司; 液体石蜡(A. R. 级), 国药集团化学试剂有限公司; 去离子水(电阻率18 M Ω ·cm), 由上海和泰仪器有限公司Master-S15超纯水机制备.

GSH-5型高压反应釜, 威海汇鑫化工机械有限公司; Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR), 美国赛默飞世尔科技公司; Bruker Avance IIIHD 500 MHz型核磁共振波谱仪(NMR), 德国Bruker公司; Waters 1515型凝胶色谱仪(GPC), 美国沃特世有限公司; F-280型荧光分光光度计, 日本Hitachi公司; OCA-15EC型接触角测量仪, 德国DataPhysics Instruments公司; JZ-10T型台式均质机, 杭州齐威仪器有限公司; Olympus BX51型光学显微镜, 日本Olympus公司.

1.2 实验过程

1.2.1 表面活性剂的合成 4种表面活性剂的合成条件相同, 以P1的合成作为例. 首先将450 g(1.77 mol)2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇加入到高压反应釜中, 用高纯氮气置换釜内气体3次; 随后加入3.65 g(0.036 mol)三乙胺, 升温至75 °C后匀速通入316 g(7.18 mol)环氧乙烷, 并持续反应3.5 h; 反应完成后, 将反应釜冷却至室温, 打开反应釜阀门将残余的环氧乙烷排放至尾气吸收装置, 收集粗产物; 通过旋转蒸发器除去粗产物中的三乙胺, 得到739 g淡黄色液体, 产率为96.5%. P2, P3和P4的合成步骤与表征见本文支持信息图S1~S4.

1.2.2 表面张力和临界胶束浓度的测试 利用接触角测量仪, 采用液滴体积法测试表面活性剂溶液的表面张力. 通过恒温水浴控制温度为(25 \pm 1) °C, 每个样品溶液的表面张力重复测试3次, 结果取平均值. γ -lgc曲线上拐点处对应的浓度即为表面活性剂的cmc.

按下式计算表面活性剂在空气/水界面处的饱和吸附量(Γ_{max} , $\mu\text{mol}/\text{m}^2$)、最小分子吸附面积(A_{min} , nm^2)、表面活性效率(pc_{20})、标准胶束化自由能(ΔG_{mic}^0 , kJ/mol)和标准吸附自由能(ΔG_{ads}^0 , kJ/mol):

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

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

$$pc_{20} = -\lg c_{20} \quad (3)$$

$$\Delta G_{mic}^0 = RT \ln \frac{cmc}{55.5} \quad (4)$$

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta G_{mic}^0 - \left(\frac{\gamma_0 - \gamma_{cmc}}{\Gamma_{max}} \right) \quad (5)$$

式中： γ (mN/m) 为表面张力； T 为绝对温度，本文为 298.15 K； R [8.314 J/(mol·K)] 为气体常数； c (mol/L) 为表面活性剂的浓度；非离子 Gemini 表面活性剂 n 值取 1； N_A 为阿伏伽德罗常数，一般取值为 $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ； $d\gamma/d\lg c$ 为在 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 下 cmc 前 γ 随表面活性剂浓度对数的变化率（表面张力曲线的斜率）； c_{20} (mol/L) 为将水表面张力降低 20 mN/m 所需表面活性剂的浓度； γ_0 (mN/m) 为纯水表面张力； γ_{cmc} (mN/m) 为表面活性剂水溶液最低表面张力。

1.2.3 荧光法测定临界胶束浓度 配制浓度为 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 的芘甲醇溶液，将 5 μL 芘甲醇溶液加入玻璃瓶中，自然挥发掉溶剂后加入 5 mL 不同浓度的表面活性剂水溶液，超声 24 h 得到相同芘含量的不同浓度表面活性剂溶液，测试其在 350~500 nm 范围内的荧光发射光谱。记录第 1 个峰 (373 nm) 和第 3 个峰 (384 nm) 处的峰强度，并计算比值 (I_1/I_3)。将 I_1/I_3 对水溶液的浓度对数作图，突变点为对应的临界胶束浓度。

1.2.4 润湿性能测试 采用座滴法测量 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ 时表面活性剂溶液在 PTFE 表面的接触角，每个样品重复测定 3 次，结果取平均值。

1.2.5 泡沫性能测试 采用具塞量筒振荡法分别测定不同浓度下表面活性剂 P1, P2, P3 和 P4 的泡沫性能。将 5 mL 表面活性剂溶液加入 25 mL 具塞量筒中，塞紧塞子后上下振荡 20 次，记录 0 s 时泡沫体积和静置 5 min 后的泡沫体积，每个样品平行测试 3 次，结果取平均值。用 0 s 时初始泡沫的体积衡量表面活性剂的发泡能力，用 5 min 后泡沫的体积与 0 s 时初始的泡沫体积的比值衡量表面活性剂泡沫的稳定性。

1.2.6 乳化性能测试 采用 JZ-10T 型台式均质机测定 0.1, 1.0, 2.0 和 3.0 g/L 浓度下 P1, P2, P3 和 P4 的乳化性能。将混合在玻璃瓶中的 10 mL 表面活性剂水溶液与 10 mL 液态石蜡以 13000 r/min 的转速均质 2 min。静置 1 h 后记录油相、乳化相以及水相的体积。用乳化相的体积大小评价表面活性剂的乳化能力^[32]。采用 Olympus BX51 型光学显微镜观察乳液的形貌。

1.2.7 去污性能测试 取两个相同规格的样品瓶，分别在内壁均匀涂抹等量的硅油并称重。随后各加 10 mL 去离子水和 10 mL 3 g/L 表面活性剂水溶液，超声 5 min 清洗去除油污，倒置样品瓶直至液体不再流出后烘干称重。利用清洗掉硅油的质量与清洗前硅油的质量比衡量表面活性剂的去污性能。

2 结果与讨论

2.1 非离子 Gemini 表面活性剂的合成与结构表征

图 1 为 2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇、P1、P2、P3 和 P4 的 FTIR 谱图。4 种 Gemini 表面活性剂均在 1098 cm^{-1} 处出现 C—O—C 的伸缩振动峰，而 2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇与环氧乙烷^[33,34]在 1098 cm^{-1} 处未出现伸缩振动峰，表明环氧乙烷成功聚合^[35,36]。采用 3 种方法对表面活性剂环氧乙烷的聚合度 (DP_m) 进行表征：(1) 通过将产物质量与 2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇质量的差值除以环氧乙烷的摩尔质量，得到聚合的环氧乙烷的摩尔数。根据环氧乙烷的摩尔数与 2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇的摩尔数的比值确定环氧乙烷的聚合度；(2) 利用 ^1H NMR 谱图上聚氧乙烯链上亚甲基氢的积分面积来计算环氧乙烷的聚合

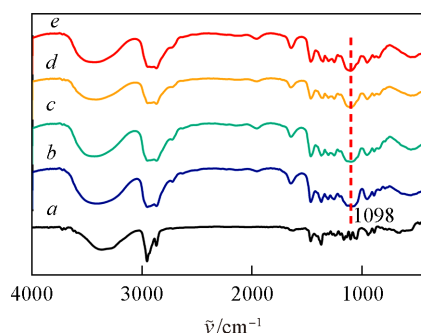


Fig. 1 FTIR spectra of 2,5,8,11-tetramethyldodec-6-yne-5,8-diol(a), P1(b), P2(c), P3(d) and P4(e)

度; (3) 利用凝胶渗透色谱(GPC)技术测定样品的数均分子量(M_n), 用 M_n 与2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇的摩尔质量的差值除以环氧乙烷的摩尔质量, 计算出环氧乙烷的聚合度. 利用方法(1), 计算得到P1, P2, P3和P4的环氧乙烷的聚合度分别为3.7, 7.4, 10.6和14.4; 利用方法(2), 从 ^1H NMR谱图(图S1~S4)上可以看出4个产物分别在 δ 3.45~3.86, 3.42~3.99, 3.47~3.89和3.48~3.92处出现聚氧乙烯链上亚甲基的氢, 通过积分面积计算得到P1, P2, P3和P4的环氧乙烷的聚合度分别为4, 8, 10和14; 利用方法(3), 通过GPC对4种表面活性剂的分子量表征结果(表S1, 见本文支持信息)计算得到P1, P2, P3和P4的环氧乙烷的聚合度分别为4.8, 9.2, 10.3和14.3. 3种分析方法得到环氧乙烷聚合度的结果显示出高度的一致性.

2.2 表面张力性能

为研究4种非离子Gemini表面活性剂的表面活性, 采用液滴体积法测定了不同浓度下的表面张力. 图2示出P1, P2, P3和P4的溶液表面张力与浓度对数的关系. 溶液的表面张力随浓度的增加而降低, 当溶液的浓度高于cmc后, 表面张力达到最低值并基本趋于稳定. 这是由于随着表面活性剂浓度的升高, 在气/液界面上吸附的表面活性剂分子数量增多, 界面上的分子排列越来越紧密, 表面张力持续下降; 当表面活性剂浓度达到cmc后, 溶液内部的分子开始聚集形成胶束聚集体, 表面活性剂分子在界面上达到饱和吸附, 因此cmc之后表面张力趋于稳定. 由图2可知, P1, P2, P3和P4的cmc分别为 8.51×10^{-4} , 1.44×10^{-3} , 2.27×10^{-3} 和 2.72×10^{-3} mol/L; γ_{cmc} 分别为27.97, 27.19, 27.49和31.19 mN/m. 可见, 随着聚氧乙烯链长度的增加, 4种非离子Gemini表面活性剂的cmc逐渐增加, 这是由于随着聚氧乙烯链长度的增加, 表面活性剂的疏水作用减弱, 不利于胶束的形成. γ_{cmc} 随着聚氧乙烯链长度的增加先减小后增加, 其中P2的 γ_{cmc} 最低, 为27.19 mN/m, 这可能是由于P2分子内部的亲水性和疏水性达到了平衡, 能稳定排列在气/液界面上^[37], 降低表面张力的能力最强. P2, P3和P4的 γ_{cmc} 随着聚氧乙烯链长度的增加逐渐升高, 这是由于亲水性聚氧乙烯链长度的增加使得表面活性剂分子在水溶液中卷曲程度增大, 在界面处占据的空间增大, 降低了分子在界面上的铺展紧密度, 从而导致 γ_{cmc} 升高^[38,39].

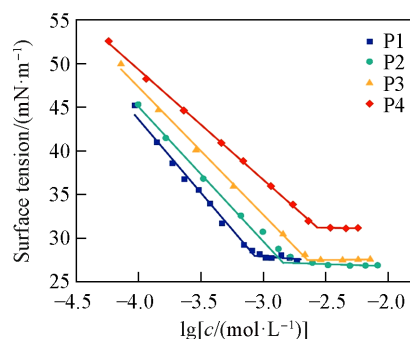


Fig. 2 Surface tension curves of P1, P2, P3 and P4 with the surfactant concentration

为进一步研究表面活性剂在空气/水界面处的聚集和吸附状态, 通过数据拟合^[40,41]计算得出 Γ_{max} , A_{min} , pc_{20} , ΔG_{mic}^0 和 ΔG_{ads}^0 等表面特性参数. 由表1可见, 随着聚氧乙烯链长度的增加, Γ_{max} 逐渐降低, A_{min} 逐渐增加, 这是由于亲水链较长的表面活性剂分子可能会发生缠绕或者折叠, 导致每个分子在气/液界面上所占据的面积增大, 从而降低了表面活性剂分子在界面处的吸附量.

Table 1 Aggregation and adsorption parameters for P1, P2, P3 and P4 at 25 °C

Surfactant	$10^3 \text{ cmc}/$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\gamma_{\text{cmc}}/$ ($\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$)	$10^6 \Gamma_{\text{max}}/$ ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)	$A_{\text{min}}/$ nm^2	pc_{20}	cmc/c_{20}	$\Delta G_{\text{mic}}^0/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$\Delta G_{\text{ads}}^0/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
P1	0.85	27.97	2.94	0.56	4.22	13.97	-27.47	-42.44
P2	1.44	27.19	2.70	0.62	4.46	41.09	-26.16	-42.75
P3	2.27	27.49	2.56	0.65	4.21	37.06	-25.03	-42.43
P4	2.72	31.19	2.21	0.75	4.20	43.25	-24.59	-43.05

pc_{20} 是水表面张力降低20 mN/m时所需要的表面活性剂浓度的负对数, 用于表征表面活性剂分子的吸附效率. 通常, 表面活性剂的 pc_{20} 越大, 降低水表面张力的效率越高. 4种非离子Gemini表面活性剂中P2的 pc_{20} 最大, 表明P2降低水表面张力的效率最强. 用 cmc/c_{20} 表征表面活性剂胶束化和界面吸附的相对趋势: cmc/c_{20} 值越大, 说明表面活性剂分子越倾向于在界面处发生吸附, 而不是在溶液内部形成胶束. 与表面活性剂P2, P3和P4相比, P1的 cmc/c_{20} 值最小, 更倾向于在溶液内部形成胶束, 这与P1

的 cmc 值最低相一致。

利用 ΔG_{ads}^0 和 ΔG_{mic}^0 表征表面活性剂的热力学性质。P1, P2, P3 和 P4 的 ΔG_{ads}^0 和 ΔG_{mic}^0 均小于 0, 说明表面活性剂在气/液界面层上的吸附行为以及在水溶液中形成胶束的行为是自发进行的。4 种表面活性剂的 ΔG_{ads}^0 均小于 ΔG_{mic}^0 , 表明表面活性剂分子在溶液中会先形成吸附层, 当气/液界面吸附达到饱和状态后才开始在溶液内部形成胶束聚集。

2.3 荧光法测定 cmc

为进一步研究表面活性剂在水溶液中的聚集行为, 利用芘分子稳态荧光光谱法测定 cmc。用芘分子的第一发射峰(373 nm)和第三发射峰(384 nm)的荧光强度比(I_1/I_3)对表面活性剂芘饱和水溶液的浓度对数作图, 突变点即为表面活性剂的临界胶束浓度^[42]。由图 3 可见, 当表面活性剂的浓度较低时, I_1/I_3 在 1.70~1.80 之间波动; 当表面活性剂浓度逐渐增加至 cmc 时, I_1/I_3 值急剧下降, 说明表面活性剂分子开始形成胶束, 使得芘分子转移至疏水胶束内, 芘分子所处的环境极性发生突变; 在较高表面活性剂浓度下, I_1/I_3 值趋于稳定, 这是由于芘分子已经完全处于胶束中, 所处的环境极性不再发生变化(图 S5, 见本文支持信息)。通过 Boltzmann 方程^[42]拟合得到表面活性剂 P1, P2, P3 和 P4 的 cmc 值分别为 7.96×10^{-4} , 1.39×10^{-3} , 2.57×10^{-3} 和 2.85×10^{-3} mol/L (图 S6, 见本文支持信息)。结果表明, 随着聚氧乙烯链长度的增加, cmc 逐渐增大。采用荧光法测得的 cmc 与采用表面张力法测得的 cmc 数值接近且变化趋势一致。

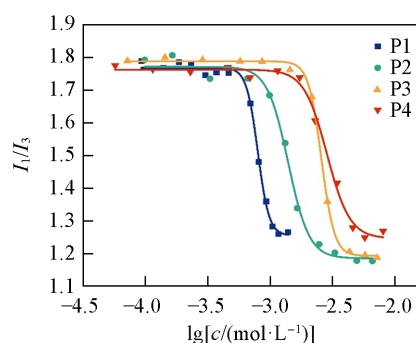


Fig. 3 Variation of the fluorescence intensity ratio (I_1/I_3) versus the $\lg c$ of P1, P2, P3 and P4

2.4 润湿性能

为研究表面活性剂在疏水表面上的润湿行为, 利用接触角测量仪测定了其在 PTFE 上的接触角。图 4 给出不同浓度下 4 种非离子 Gemini 表面活性剂与 PTFE 的接触角。随着表面活性剂浓度的增加, 4 种表面活性剂与 PTFE 的接触角逐渐降低。P1 的接触角从 96° 降低到 60° ; P2 的接触角从 97° 降低到 48° ; P3 的接触角从 97° 降低到 55° ; P4 的接触角从 106° 降低到 64° 。这是由于在较低浓度条件下, 随着浓度的增加, 更多的表面活性剂分子吸附在固/液界面上, 分子以烷基链朝向表面, 亲水基团朝向水溶液, 界面张力降低, 接触角变小。随着浓度继续升高, 由于 P1 已不能完全溶解, 因此以 P2, P3 和 P4 作为研究对象研究其接触角随浓度的变化。当浓度超过 cmc 之后, P2, P3 和 P4 的接触角基本不再发生变化, 这是由于界面上表面活性剂分子吸附达到饱和状态, 溶液的表面张力不再变化。进一步通过杨氏方程阐释高浓度下接触角不再发生变化的原因:

$$\gamma_{\text{sg}} = \gamma_{\text{lg}} \cos \theta + \gamma_{\text{sl}} \quad (6)$$

式中: γ_{sg} , γ_{lg} 和 γ_{sl} 分别为固/气、液/气和固/液的界面张力; 当使用 PTFE 作为基底时, 通常认为 γ_{sg} 是一

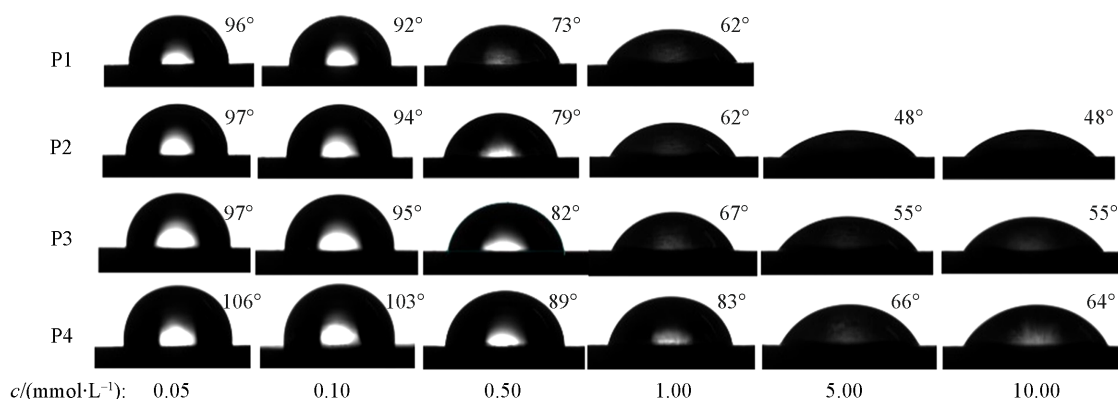


Fig. 4 Photographs of the variation of the contact angles versus the concentrations of P1—P4

个常数. 随着浓度超过 cmc , γ_{lg} 和 γ_{sl} 基本不再改变, 因此接触角 θ 也基本保持不变^[33]. 纯去离子水与 PTFE 的接触角为 112° , 传统非离子表面活性剂与 PTFE 的接触角通常在 $80^\circ \sim 110^\circ$ 之间^[43,44], 因此 4 种非离子 Gemini 表面活性剂展现出优异的润湿性能, 有望在工业清洗中有效促进表面活性剂与污染物的有效接触, 增强清洁效果; 同时有望增强显影液对光刻胶的浸润性, 进而提高产品良率.

另一方面, 在相同浓度下, 随着聚氧乙烯链长度的增加, 表面活性剂与 PTFE 的接触角逐渐变大. 这是由于聚氧乙烯链增长提高了分子的亲水性, 减弱了与疏水 PTFE 表面的相互作用, 使接触角增大.

2.5 泡沫性能

为研究 4 种表面活性剂的泡沫性能, 利用振荡法对其发泡性和稳泡性进行测试(图 S7, 见本文支持信息). 图 5 给出 4 种表面活性剂的初始发泡量随浓度的变化趋势. 表面活性剂的初始发泡量随浓度的增加而增加, 浓度超过 cmc 后发泡量趋于稳定. 在相同浓度条件下, 随着聚氧乙烯链的增长, 表面活性剂的初始发泡量逐渐增加. 这是因为聚氧乙烯链在一定程度上的增长使得表面活性剂的亲水性增强, 表面活性剂分子从溶液内部到水/空气界面的吸附速率加快, 从而提升了发泡能力^[45,46].

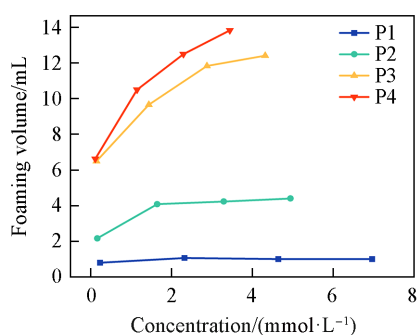


Fig. 5 Variation of the foaming volume versus the concentrations of P1, P2, P3 and P4

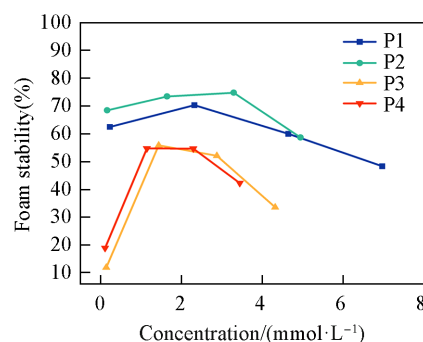


Fig. 6 Variation of the foaming stability versus the concentrations of P1, P2, P3 and P4

泡沫稳定性是由表面活性剂形成的液膜强度决定的, 而浓度、体系界面张力、表观黏度及液膜表面电荷等是影响液膜强度的重要因素^[47,48]. 图 6 示出 4 种表面活性剂泡沫稳定性随浓度的变化情况. 泡沫稳定性随着浓度的增加先升高至最大值后又降低. 这是因为表面活性剂的吸附导致了 Gibbs-Marangoni 效应. 当液膜受到冲击局部变薄时, 产生表面张力梯度, 导致邻近区域吸附的表面活性剂携带水化层向薄膜处迁移, 以恢复原来的表面张力并修复液膜. 在较低浓度时, 表面活性剂浓度的增加使得 Gibbs-Marangoni 效应随之加强, 进而有效阻止液膜变薄, 增加泡沫的稳定性. 当浓度大于 cmc 后, 溶液中的表面活性剂分子能够快速吸附在界面处, 使得 Gibbs-Marangoni 效应减弱, 泡沫稳定性降低^[49]. 在 4 种表面活性剂中, P2 的泡沫稳定性最强, 这可能是由于分子在空气/水界面上排列最紧密, 形成的液膜强度更大, 因此泡沫不易发生破裂^[50].

2.6 乳化性能

为研究表面活性剂的乳化性能, 测定了不同浓度下表面活性剂乳化油相液体石蜡的能力(图 S8, 见本文支持信息). 图 7 示出 4 种表面活性剂对液体石蜡的乳化能力随浓度的变化关系. P1 由于较短的聚氧乙烯链段导致较差的亲水性和乳化能力. 随着浓度的增加, P2, P3 和 P4 的乳化性能逐渐提升, 这是由于吸附在油/水界面上的表面活性剂分子数量随着浓度的增加而增多, 使分子形成的聚集体在界面处排列得更紧密, 生成更致密、更刚性的油/水界面膜, 从而使乳状液也更加稳定^[51,52]. 具有长聚氧

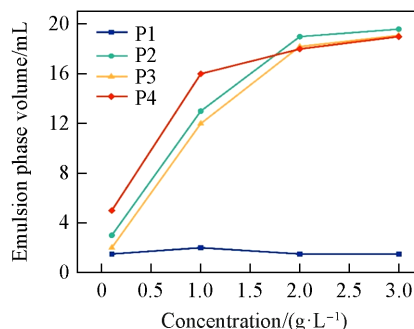


Fig. 7 Variation of the emulsifying property versus the concentrations of P1, P2, P3, and P4

乙烯链的表面活性剂乳化性能更好,这是因为聚氧乙烯链的空间排斥作用可以防止乳液液滴聚并,有利于稳定液滴.

图8示出4种表面活性剂不同浓度下的乳液显微图像.与P2,P3和P4相比,P1的乳液液滴分散度更低,乳液液滴更不均匀,说明P1对液体石蜡的乳化能力较差.随着浓度的增加,P2,P3和P4的乳液液滴粒径逐渐变小,液滴分散更均匀,排布更密集,表明表面活性剂的乳化性能随着浓度的增大而增强.在浓度为0.1和1.0 g/L时,与其它表面活性剂相比,P4的乳液液滴尺寸最小,液滴分布最密集,表明其乳化性能最好;在浓度为2.0和3.0 g/L时,P2,P3和P4的乳液液滴尺寸大小和分布情况相似,这与图7展示的乳化性能一致.

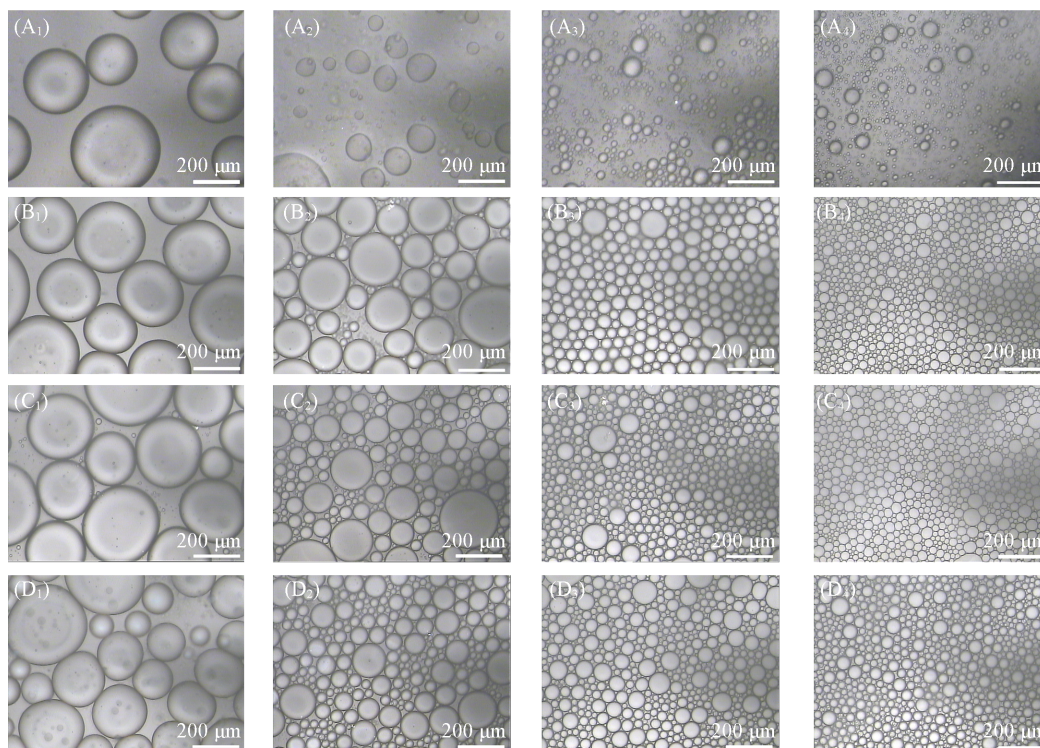


Fig. 8 Micrographs of emulsion drops of P1(A₁—A₄), P2(B₁—B₄), P3(C₁—C₄) and P4(D₁—D₄) with the concentration of 0.1 g/L(A₁—D₁), 1.0 g/L(A₂—D₂), 2.0 g/L(A₃—D₃) and 3.0 g/L(A₄—D₄)

2.7 去污性能

为探究表面活性剂在清洗领域的应用,测试了4种表面活性剂对油污的去除能力.在超声清洗之前,油污的质量为41 mg.超声清洗后,去离子水除去10 mg油污,去污效率为24.4%;P1由于溶解性差,在水溶液中大部分都不能溶解,导致去污效率很差,仅为4.9%;P2,P3和P4分别除去34,27和33 mg油污,去污效率分别达到82.9%,65.8%和80.5%,远远高于去离子水的去污效率(图9).因此,P2,P3和P4表面活性剂有着良好的去污性能,进一步说明其在清洗领域有巨大的应用潜力.

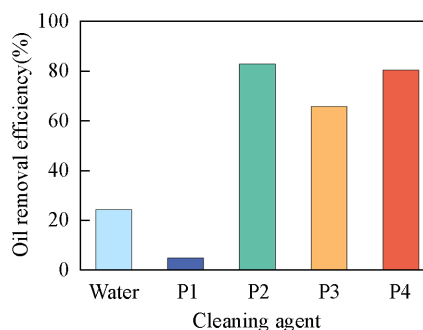


Fig. 9 Oil removal efficiency of deionized water, P1, P2, P3 and P4

3 结 论

以2,5,8,11-四甲基-6-十二炔-5,8-二醇和环氧乙烷为原料设计合成了4种具有不同聚氧乙烯链长

度的非离子 Gemini 表面活性剂。随着聚氧乙烯链长度的增加, 4 种表面活性剂的 cmc 和 A_{min} 逐渐增加, Γ_{max} 逐渐减小, γ_{cmc} 先减小后增加。其中, P2 的 γ_{cmc} 为 27.19 mN/m, pc_{20} 为 4.46, 降低表面张力的效率和能力最强, 具有优异的表面活性。4 种表面活性剂的接触角均随着浓度的增大而变小, 当浓度超过 cmc 之后接触角不再发生变化。P2 溶液的接触角最低可降为 48° , 展现出优异的润湿性能。表面活性剂的发泡量与乳化相体积随着浓度的增大而增加, 展现了优良的泡沫性和乳化性。可见, 4 种不同聚氧乙烯链长度的非离子 Gemini 表面活性剂在降低表面张力的同时具有出色的润湿性能, 综合性能优异, 有望在工业清洗中有效促进表面活性剂与污染物的有效接触, 增强清洁效果。同时, P1, P2, P3 和 P4 作为非离子表面活性剂, 在水溶液中不发生电离, 具有较高的稳定性, 有望适配湿电子化学品如半导体显影液、剥离液等多种应用场景, 推动该领域的技术进步和产品质量提升。

支持信息见 <http://www.cjcu.jlu.edu.cn/CN/10.7503/20240350>。

参 考 文 献

- [1] Li C. J., Yang W. H., He W., Zhang X. D., Zhu J. F., *Energy Stor. Mater.*, **2021**, *43*, 1—19
- [2] Mukherjee S., Shanmugam G., *Small*, **2023**, *19*(19), 2206906
- [3] Sorrenti A., Illa O., Ortuño R. M., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*(21), 8200—8219
- [4] Hosseinpour S., Götz V., Peukert W., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2021**, *60*(47), 25143—25150
- [5] Zhao W. W., Wang Y. L., *Acta Chim. Sin.*, **2019**, *77*(8), 717—728(赵微微, 王毅琳. 化学学报, **2019**, *77*(8), 717—728)
- [6] Bi X., Li M. G., Lu M., You J. G., Xue J., Yu H. H., Jiang Z. W., Tang T., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, *39*(5), 782—789
- [7] Jiménez-Peñalver P., Castillejos M., Koh A., Gross R., Sánchez A., Font X., Gea T., *J. Cleaner Prod.*, **2018**, *172*, 2735—2747
- [8] Luengo G. S., Fameau A. L., Léonforte F., Greaves A. J., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2021**, *290*, 102383
- [9] Soussan E., Cassel S., Blanzat M., Rico-Lattes I., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, *48*(2), 274—288
- [10] Sahoo B. N., Han S. Y., Kim H., Ando K., Kim T., Kang B., Klipp A., Yerriboina N. P., Park J., *Ultrason. Sonochem.*, **2022**, *82*, 105859
- [11] Moharram K. A., Abd-Elhady M. S., Kandil H. A., El-Sherif H., *Energy Convers. Manage.*, **2013**, *68*, 266—272
- [12] Pan Y. Q., Ge B. Q., Zhang Y. L., Li P., Guo B. G., Zeng X. Y., Pan J. G., Lin S., Yuan P., Hou L. X., *J. Mol. Liq.*, **2021**, *336*, 116222
- [13] Liu Z. L., Zhao G., Brewer M., Lv Q., Sudhölter E., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2021**, *294*, 102467
- [14] Kiani S., Rogers S. E., Sagisaka M., Alexander S., Barron A. R., *Energy Fuels*, **2019**, *33*(4), 3162—3175
- [15] Liu M. H., *Acta Phys.-Chim. Sin.*, **2020**, *36*(10), 15—16(刘鸣华. 物理化学学报, **2020**, *36*(10), 15—16)
- [16] Ren W. H., Shi Y. T., Chen L. L., Yang S., Zhang S. T., Liu X. H., Ren X. L., Li H. R., *Chem. Res. Chinese Universities*, **2023**, *39*(5), 845—856
- [17] Brycki B., Szulc A., *J. Mol. Liq.*, **2021**, *344*, 117686
- [18] Gaudin T., Rotureau P., Pezron I., Fayet G., *J. Colloid Interface Sci.*, **2018**, *516*, 162—171
- [19] Turchi M., Karcz A. P., Andersson M. P., *J. Colloid Interface Sci.*, **2022**, *606*, 618—627
- [20] Das S., Nguyen Q., Patil P. D., Yu W. L., Bonnezace R. T., *Langmuir*, **2018**, *34*(36), 10650—10658
- [21] Leite A. C., Ferreira A. M., Morais E. S., Khan I., Freire M. G., Coutinho J., *ACS Sustainable. Chem. Eng.*, **2018**, *6*(1), 590—599
- [22] Zhao W. W., Wang Y. L., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2017**, *239*, 199—212
- [23] Ni Y. L., Xing Y. M., Hu T., Yin Y. J., Li X. Y., Zhang Z. J., Wang X. D., Yu H. G., *Tianjin Chem. Ind.*, **2021**, *35*(5), 87—90(倪芸岚, 邢筱美, 胡涛, 尹云舰, 李潇逸, 张之钧, 王小栋, 余红刚. 天津化工, **2021**, *35*(5), 87—90)
- [24] Pal N., Hoteit H., Mandal A., *J. Mol. Liq.*, **2021**, *339*, 116811
- [25] Menger F. M., Mbadugha B. N. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, *123*(5), 875—885
- [26] Ao M. Q., Xu G. Y., Zhu Y. Y., Bai Y., *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *326*(2), 490—495
- [27] Zhou H. T., Wu H. Y., Yang Y. P., Leng X., Liang Y. P., Lian P., Song Y. L., Yi Z. W., Liu J. P., Jia H., *RSC Adv.*, **2017**, *7*(51), 32413—32418
- [28] Sharma R., Kamal A., Abdinejad M., Mahajan R. K., Kraatz H. B., *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2017**, *248*, 35—68
- [29] Gan C. S., Cai K. L., Qu X. L., Li H., Wei L. G., Cheng R., *J. Mol. Liq.*, **2019**, *283*, 781—787
- [30] Zhu X. C., He M., Zhang W., Wei H. B., Lyu X. J., Wang Q. B., You X. F., Li L., *J. Cleaner Prod.*, **2020**, *257*, 120496
- [31] Shaban S. M., Ismael E. H. I., Elsharif A. M., Elged A. H., El Basiony N. M., *J. Mol. Liq.*, **2022**, *367*, 120416
- [32] Liao R. F., Shi L. L., Zhou Y., Jia C. Y., Feng J. T., Zhang W. N., He, J. B., *Arabian J. Chem.*, **2023**, *16*(10), 105111
- [33] Hudson R. L., Gerakines P. A., Yarnall Y. Y., *Icarus*, **2023**, *396*, 115499
- [34] Schriver A., Coanga J. M., Schriver-Mazzuoli L., Ehrenfreund P., *Chem. Phys.*, **2004**, *303*(1/2), 13—25
- [35] Wang X., Qian J. F., Sun Z. H., Zhang Z. H., He M. Y., *RSC Adv.*, **2021**, *11*(60), 38054—38059

- [36] Dong Q. W., Li X., Dong J. X., *Colloids Surf., A*, **2022**, 649, 129419
- [37] Dong Q. W., Li X., Dong J. X., *Chem. Eng. Sci.*, **2022**, 258, 117747
- [38] Hua C. L., Zhang R., Zuo X. C., Liu R. Q., *Fine Chem.*, **2020**, 37(12), 2504—2509(花昌林, 张锐, 左星成, 刘芮祺. 精细化工, **2020**, 37(12), 2504—2509)
- [39] Li Y. X., Sun Y. Q., Zhou J. J., Di Serio M., Zhang Y., Sun J. Y., Liang H. B., Liu Y. Q., *J. Mol. Liq.*, **2022**, 355, 118985
- [40] Gao S. F., *Synthesis, Physicochemical Properties and Application of Novel Phenyl-containing Betaine Surfactants*, China University of Petroleum, Beijing, **2020**(高世峰. 新型芳基甜菜碱表面活性剂的合成、理化性质及应用研究, 北京: 中国石油大学, **2020**)
- [41] Negm N. A., El Farargy A. F. M., Mohammed D. E., Mohamad H. N., *J. Surfactants Deterg.*, **2012**, 15(4), 433—443
- [42] Zhang S. N., Zhang J., Song X. Q., Jing X. L., *Chin. J. Spectrosc. Lab.*, **2010**, 27(4), 1231—1236(章苏宁, 张健, 宋晓秋, 经晓兰. 光谱实验室, **2010**, 27(4), 1231—1236)
- [43] Biswal N. R., Paria S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2011**, 50(10), 6138—6145
- [44] Paria S., Biswal N. R., Chaudhuri R. G., *AIChE J.*, **2015**, 61(2), 655—663
- [45] Ravazzano C., Ferreira G. A., *Colloids Surf., A*, **2024**, 687, 133531
- [46] Kanokkarn P., Shiina T., Santikunaporn M., Chavadej S., *Colloids Surf., A*, **2017**, 524, 135—142
- [47] Mustan F., Politova-Brinkova N., Rossetti D., Rayment P., Tcholakova S., *Colloids Surf., A*, **2022**, 633, 127874
- [48] Matsubara H., Kimura T., Miyao R., Shin Y., Ikeda N., *Colloids Surf., A*, **2021**, 625, 126915
- [49] Cui Z. G., *Fundamentals of Surfactants, Colloids, and Interface Chemistry*, Chemical Industry Press, Beijing, **2019**, 289—290(崔正刚. 表面活性剂、胶体与界面化学基础, 北京: 化学工业出版社, **2019**, 289—290)
- [50] Chen Y. W., *Synthesis and Surface Aggregation Performance Research of Carboxyl-based Amphoteric Surfactants*, Shandong University, Jinan, **2021**(陈雅雯. 含羧基两性型表面活性剂的合成及表面聚集性能研究, 济南: 山东大学, **2021**)
- [51] Xu Z. W., Cheng Q. Q., Zhou X. D., *Color. Technol.*, **2022**, 138(5), 565—578
- [52] Zhang Q. H., Li Y. L., Song Y. B., Li Y., Wang Z. F., *J. Mol. Liq.*, **2018**, 258, 34—39

(Ed.: W, K, M)