

文章编号: 1673-3193(2024)04-0513-09

新型三嗪基 Gemini 表面活性剂的合成与 表面活性研究

王德华¹, 原梦颖¹, 卢烨驰¹, 耿涛², 冯丽¹, 马雪梅¹, 胡志勇¹, 朱海林¹

(1. 中北大学 化学与化工学院, 山西 太原 030051; 2. 中国日用化学研究院有限公司, 山西 太原 030001)

摘要: 本文以三聚氯氰、十二胺、乙二胺、1,4-丁二胺、1,6-己二胺、N,N-二甲基-1,3-丙二胺、溴乙烷为原料, 合成了3种不同连接基长度的三嗪基 Gemini 表面活性剂 $C_{12}-m-C_{12}$ ($m=2, 4, 6$)。通过 FT-IR、¹H NMR、ESI-MS 对其结构进行了表征。利用表面张力法、稳态荧光法、动态光散射法测定了所合成的三嗪基 Gemini 表面活性剂的表面活性。表面张力测试结果表明, 随着连接基亚甲基数从2增加到6, $C_{12}-m-C_{12}$ 的临界胶束浓度(CMC)从0.013 mmol/L 增加到0.050 mmol/L; 动态光散射法测试结果表明, $C_{12}-m-C_{12}$ 的粒径随着连接基长度的增加而增加; 稳态荧光法研究结果表明, 随着连接基长度的增加, 表面活性剂越容易形成较大的胶束, $C_{12}-2-C_{12}$, $C_{12}-4-C_{12}$, $C_{12}-6-C_{12}$ 在水溶液中的临界胶束聚集数分别为105, 76和68。

关键词: 三嗪基 Gemini 表面活性剂; 连接基; 临界胶束浓度; 胶束尺寸及分布; 胶束聚集数

中图分类号: O647.2

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1673-3193.2024.04.013

引用格式: 王德华, 原梦颖, 卢烨驰, 等. 新型三嗪基 Gemini 表面活性剂的合成与表面活性研究[J]. 中北大学学报(自然科学版), 2024, 45(4): 513-521.

WANG Dehua, YUAN Mengying, LU Yechi, et al. Synthesis and surface activity of novel triazinyl gemini surfactants[J]. Journal of North University of China(Natural Science Edition), 2024, 45(4): 513-521.

Synthesis and Surface Activity of Novel Triazinyl Gemini Surfactants

WANG Dehua¹, YUAN Mengying¹, LU Yechi¹, GENG Tao², FENG Li¹,
MA Xuemei¹, HU Zhiyong¹, ZHU Hailin¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. China Research Institute of Daily Chemistry Co. Ltd., Taiyuan 030001, China)

Abstract: Melamine, dodecylamine, ethylenediamine, 1,4-butylenediamine, 1,6-hexamethylenediamine, N,N-dimethyl-1,3-propylenediamine were used as raw materials. Three kinds of triazinyl Gemini surfactants $C_{12}-m-C_{12}$ ($m=2, 4, 6$) were synthesized ($m=2, 4, 6$). The structures were characterized by FT-IR, ¹H NMR and ESI-MS. The surface activity of the different linked methyl-triazinyl Gemini surfactants was determined by surface tension method, steady-state fluorescence method and dynamic light scattering method. The results of surface tension test show that the critical micelle concentration (CMC) of $C_{12}-m-C_{12}$ increases from 0.013 mmol/L to 0.050 mmol/L as the number of connected methylenes increases

收稿日期: 2023-09-11

基金项目: 山西省自然科学研究面上项目(202103021224207)

作者简介: 王德华(1998-), 男, 硕士生, 主要从事表界面功能材料的研究。

通信作者: 朱海林(1982-), 女, 教授, 博士, 主要从事功能性表界面材料的研究。E-mail: zhuhailin@nuc.edu.cn.

from 2 to 6. Through dynamic light scattering method, it is concluded that the particle size of $C_{12}-m-C_{12}$ increases with the increase of bonding group length. It can be seen from the results of steady state fluorescence method that the surfactant is more likely to form larger micelles with the increase of the length of the linking group. The critical micelle aggregation numbers of $C_{12}-2-C_{12}$, $C_{12}-4-C_{12}$ and $C_{12}-6-C_{12}$ in aqueous solution are 105, 76 and 68, respectively.

Key words: triazinyl gemini surfactant; linking group; critical micelle concentration; micelle size and distribution; micelle aggregation number

0 引言

表面活性剂是日常生活和生产工业中的一类极其重要的助剂,它被广泛地应用于化工、能源、矿业、轻纺和医药等行业。因此,开发高效的表面活性剂成为当前研究的热点。

Gemini表面活性剂是一种拥有独特分子结构的表面活性剂,它在一个分子结构中包含了2种或以上的亲水基团和亲油基团,如同两个传统表面活性剂分子聚结在一起,因此也可以称它为二聚表面活性剂^[1]。不同结构的Gemini表面活性剂拥有不同的性质,在日常生活和工业生产中的应用领域亦有差别,开发高效的表面活性剂并研究其构效关系具有很大的研究价值与意义^[2-6]。目前有很多文献对不同类型的Gemini表面活性剂进行研究。Chen等^[7]采用一步酯化法设计合成了MN-2C9F19和EN-2C9F19两种含酯键的非离子Gemini氟碳表面活性剂。尽管结构差异很小,但是它们的润湿性和发泡性能却有很大差异,说明结构对表面活性剂的性能影响很大。Jia^[8]等利用微波法合成了一种季铵盐Gemini表面活性剂,在各极性基团碳原子数相同的条件下,其所合成的阳离子Gemini表面活性剂相比单体表面活性剂均具有更好的表面活性。朱品泓^[9]通过表面活性剂在油水界面的自组装行为的实验结合分子动力学模拟来研究不同疏水链长度对Gemini表面活性剂的影响,结果发现,随着疏水链长度的增加,其表面活性也有所提高。

研究Gemini表面活性剂的表面活性与分子结构之间的构效关系,对于分子的可控自组装^[10-11]和纳米结构的构筑具有重要意义。目前,对于Gemini表面活性剂结构的研究主要集中在疏水链的长度以及其结构方面^[12-13],很少涉及连接基结构对其表面活性的影响。本文以三聚氯氰为基本反应原料,合成3种不同连接基长度的三嗪基季铵盐Gemini表面活性剂,研究连接基长度对其表面活性的影响,以期

为此类表面活性剂的应用提供理论支持。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1.1.1 实验试剂

三聚氯氰,工业级,上海麦克林生化科技有限公司;丙酮、1,6-己二胺、溴乙烷、1,4-丁二胺、氢氧化钠、无水硫酸钠、乙二胺、甲苯、碳酸钠,均为AR,上海麦克林生化科技有限公司;N,N-二甲基-1,3-丙二胺、十二胺,均为AR,阿拉丁(上海)生化科技股份有限公司;苾,西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司,使用前以无水甲醇纯化2次;二苯甲酮,天津光复精细化工研究所,使用前以无水甲醇纯化2次。

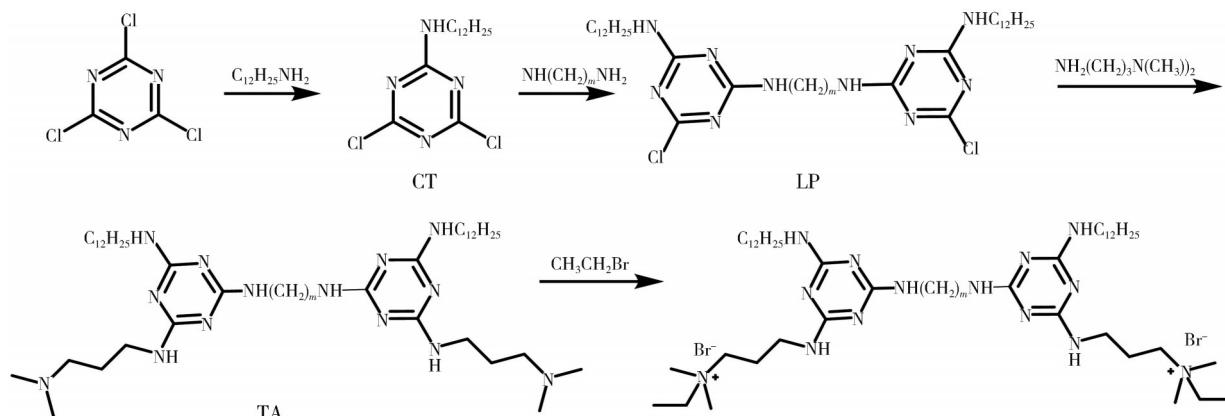
1.1.2 实验仪器

SB-2A型薄层色谱仪,天津市天分分析仪器厂;TJ270-200B型红外光谱仪,中国天津市化学仪器厂;DRX-600型超导核磁共振波谱仪,瑞士Bruker公司;90Plus型粒度分布和Zeta电位分析仪,美国Brookhaven公司;K100型表面张力仪,德国KRUSS公司;F-7000型荧光光谱仪,日本日立有限公司;AXLM1820-2超纯水机,阿修罗科技发展有限公司;APEXIV型电喷雾质谱分析仪,瑞士Bruker公司。

1.2 三嗪基季铵盐Gemini表面活性剂的合成

以三聚氯氰、十二胺、乙二胺、溴乙烷等为原料,合成3种不同连接基长度的三嗪基季铵盐Gemini表面活性剂,合成路线如图1所示。

将0.1 mol三聚氯氰和100 mL甲苯加入500 mL三口瓶,−5~0 °C下搅拌使其溶解完全。将溶有0.12 mol十二胺的50 mL甲苯溶液缓慢滴加至三口瓶。用1 mmol/L的 Na_2CO_3 水溶液维持pH=8~9。薄层色谱监测,反应结束后,对反应液进行抽滤,再用盐酸溶液和碳酸氢钠溶液洗涤滤液至中性,无水 Na_2SO_4 除水,脱除溶剂得CT。



$m=2,4,6$ 时缩写为 C_{12} -2- C_{12} , C_{12} -4- C_{12} , C_{12} -6- C_{12}

图 1 三嗪基季铵盐 Gemini 表面活性剂的合成路线

Fig. 1 Synthesis of triazinyl Gemini surfactant

将 0.1 mol 乙二胺/1,4-丁二胺/1,6-己二胺溶于 50 mL 丙酮, 然后慢慢地滴至溶有 0.22 mol CT 的丙酮溶液中, 反应温度在 30~35 °C 之间, 用 1 mmol/L NaOH 水溶液将反应的 pH 值调控在 8~9 之间。薄层色谱监测, 待反应结束后, 对反应液进行抽滤分离, 同时用丙酮和去离子水洗涤滤饼, 放入烘箱烘干, 最终得到 LP。

将 0.1 mol LP 少量多次地添加到 1.2 mol N,N-二甲基-1,3-丙二胺中, 反应时温度控制在 99~106 °C 之间。薄层色谱监测反应过程。直至反应结束后, 过滤, 接着再以甲苯溶液萃取滤液, 以 NaCl 饱和溶液洗涤滤液至中性。无水 Na_2SO_4 除水, 脱离溶剂得到 TA。

将 0.25 mol 溴乙烷添加到溶有 0.1 mol TA 的 50 mL 丙酮溶液中, 反应温度为 50~55 °C。薄层色谱法对反应进程进行监测。反应结束后, 除去反应液中的有机溶剂, 最后用乙酸乙酯纯化, 得到三嗪基 Gemini 表面活性剂(分别记作 C_{12} -2- C_{12} 、 C_{12} -4- C_{12} 、 C_{12} -6- C_{12})。

1.4 结构表征

采用 ESI-MS、 1H NMR(DMSO- d_6)和 FT-IR (KBr 压片法)对合成的 C_{12} -2- C_{12} 、 C_{12} -4- C_{12} 、 C_{12} -6- C_{12} 进行结构鉴定。

1.5 性能测试

1.5.1 表面张力 (γ)

使用超纯水配置一系列不同浓度的三嗪基 Gemini 表面活性剂溶液, 在 (30 ± 0.1) °C 下使用 Wilhelmy 板法测量溶液的表面张力, 并绘制表面张力-浓度对数曲线(γ -logC)。

1.5.2 尺寸分布

配制一定浓度的 C_{12} -2- C_{12} 、 C_{12} -4- C_{12} 、 C_{12} -6- C_{12} 的水溶液, 使用粒度分布和 Zeta 电位分析仪测定胶束的平均流体力学直径, 通过算法计算对表面活性剂形成的胶束的粒径分布进行了分析。激光波长为 660 nm, 固定散射角为 90°。

1.5.3 胶束聚集数

由于表面活性剂本身没有荧光性, 使用芘的饱和水溶液配置 C_{12} -2- C_{12} 、 C_{12} -4- C_{12} 和 C_{12} -6- C_{12} 表面活性剂溶液, 选择了 3 倍, 5 倍, 10 倍和 15 倍 CMC 的 4 个浓度。

在石英比色皿中加入一定量的二苯甲酮的甲醇溶液, 以抽真空的方式使甲醇快速挥发, 然后加入上述用芘的饱和水溶液配置的表面活性剂溶液, 使二苯甲酮在表面活性剂溶液的浓度为 0.2 mmol/L, 超声分散 3 h, 在 298 K 水浴中恒温静置 13 h, 以 335 nm 为激发波长, 对待测溶液进行荧光光谱测试。根据式(1)求得临界胶束聚集数(N)^[14]。

$$\ln(I_0/I_{373}) = c_q N / (c - CMC), \quad (1)$$

式中: c_q 为二苯甲酮浓度; I_0 , I_{373} 分别为未添加和添加二苯甲酮时 373 nm 处的荧光强度; c 为三嗪基 Gemini 表面活性剂溶液浓度; CMC 为三嗪基 Gemini 表面活性剂的临界胶束浓度。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

采用 ESI-MS、 1H NMR(DMSO- d_6)和 FT-IR (KBr 压片法)对合成的三嗪基 Gemini 表面活性剂进行结构表征。

2.1.1 ESI-MS

图 2 为 3 种合成化合物的 ESI-MS 谱图。

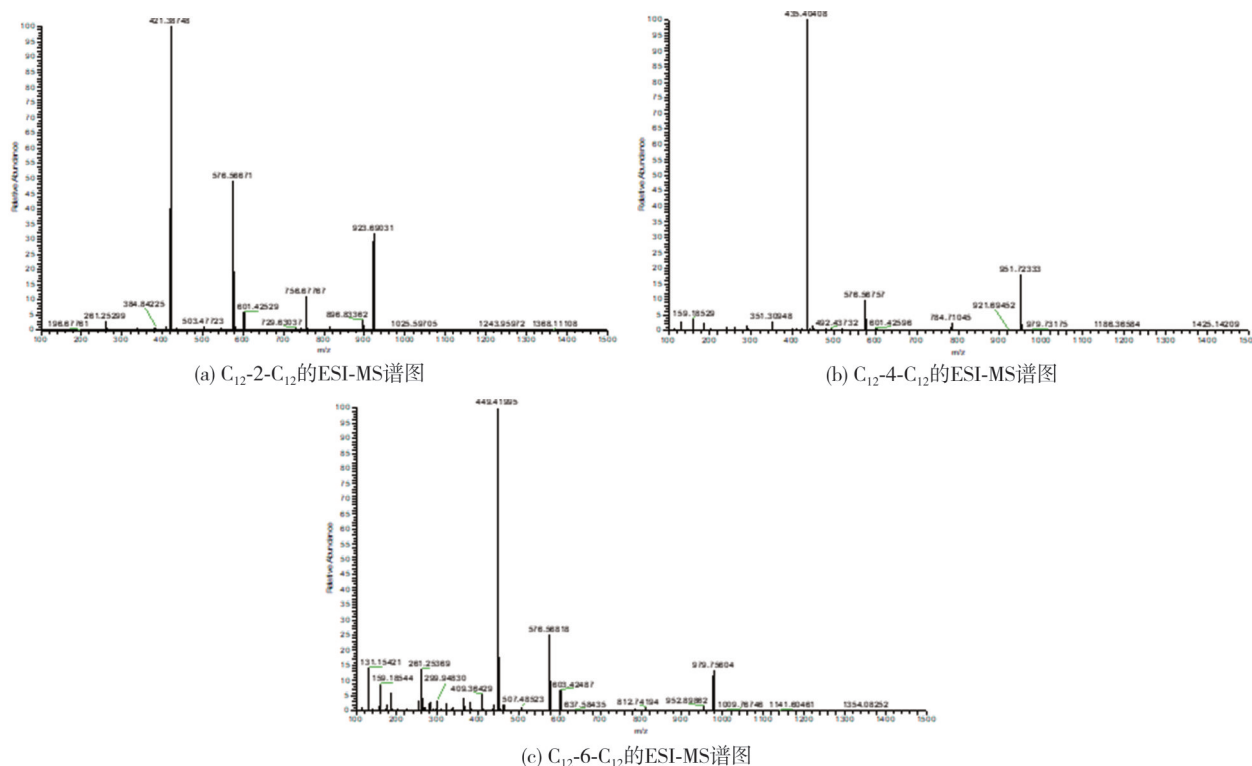


图2 目标表面活性剂的ESI-MS谱图

Fig. 2 ESI-MS spectra of target surfactants

图2中所示的3种化合物的 m/z 为923.69031, 951.72333和979.75604, 与3种目标 Gemini 表面活性剂 $C_{12}-2-C_{12}$, $C_{12}-4-C_{12}$, $C_{12}-6-C_{12}$ 的 $[M-Br]^{+}$ 一致, m/z 为421.38748, 435.40408和449.41995, 与3种目标 Gemini 表面活性剂 $C_{12}-2-C_{12}$, $C_{12}-4-C_{12}$, $C_{12}-6-C_{12}$ 的 $[M-2Br]^{2+}/2$ 一致, 其中M为分子量。

ESI-MS 分析结果表明, 所合成的3种化合物的碎片离子峰为 $C_{12}-2-C_{12}$, $C_{12}-4-C_{12}$, $C_{12}-6-C_{12}$ 的碎片离子峰。

2.1.2 1H NMR

图3为三种合成化合物的 1H NMR谱图, 表1为 1H NMR数据。

表1 目标表面活性剂的结构表征分析结果

Tab. 1 Results of 1H NMR and ESI-MS analysis of target surfactants

表面活性剂	1H NMR 化学位移及归属
$C_{12}-2-C_{12}$	0.84~0.86(t, $CH_3-CH_2-CH_2-$, 6H), 1.20~1.27(s, $CH_3-(CH_2)_9-CH_2-$, 36H) & (s, $-N-CH_2-CH_3$, 6H), 1.39~1.51(s, $-NH-CH_2-CH_2-$, 4H), 1.81~1.99(s, $(CH_3)_2-N-CH_2-CH_2-$, 4H), 2.97~3.03(d, $(CH_3)_2-N-CH_2-$, 12H), 3.24~3.33(m, $-CH_2-NH-$, 20H), 6.26~6.58(m, C-NH, 6H)。
$C_{12}-4-C_{12}$	0.81~0.88(t, $CH_3-CH_2-CH_2-$, 6H), 1.16~1.25(s, $CH_3-(CH_2)_9-CH_2-$, 36H) & (s, $-N-CH_2-CH_3$, 6H), 1.38~1.48(s, $-NH-CH_2-CH_2-$, 8H), 1.81~1.90(s, $(CH_3)_2-N-CH_2-CH_2-$, 4H), 2.95~3.00(s, $(CH_3)_2-N-CH_2-$, 12H), 3.08~3.34(m, $-CH_2-NH-$, 20H), 6.12~6.91(m, C-NH, 6H)。
$C_{12}-6-C_{12}$	0.80~0.92(t, $CH_3-CH_2-CH_2-$, 6H), 1.17~1.28(s, $CH_3-(CH_2)_9-CH_2-$, 36H) & (s, $-N-CH_2-CH_3$, 6H) & (s, $-NH-CH_2-CH_2-$, 4H), 1.37~1.55(s, $-NH-CH_2-CH_2-$, 8H), 1.74~1.94(s, $(CH_3)_2-N-CH_2-CH_2-$, 4H), 2.95~3.02(t, $(CH_3)_2-N-CH_2-$, 12H), 3.09~3.34(m, $-CH_2-NH-$, 20H), 6.00~6.96(m, C-NH, 6H)。

1H NMR 谱图与目标 Gemini 表面活性剂 $C_{12}-2-C_{12}$, $C_{12}-4-C_{12}$, $C_{12}-6-C_{12}$ 的分子中氢原子类型和数量一致, 且没有其他杂质峰, 说明所合成的化合物纯度较高。

2.1.3 FT-IR

图4为3种合成化合物的FT-IR谱图, 表2为其数据。

表2 目标表面活性剂的FT-IR分析结果

Tab. 2 Results of FT-IR

表面活性剂	FT-IR/ cm^{-1}
$C_{12}-2-C_{12}$	3334, 2921, 2853, 1575, 1507, 1354, 810, 714
$C_{12}-4-C_{12}$	3413, 2923, 2853, 1573, 1520, 1351, 812, 720
$C_{12}-6-C_{12}$	3412, 2923, 2849, 1568, 1522, 1354, 812, 722

FT-IR 测试结果表明, 所合成的3种化合物与目标 Gemini 表面活性剂 $C_{12}-2-C_{12}$, $C_{12}-4-C_{12}$,

C₁₂-6-C₁₂的官能团和化学键一致。

已成功制备出3种三嗪基 Gemini 表面活性剂。

ESI-MS、¹H NMR 和 FT-IR 测试结果表明，

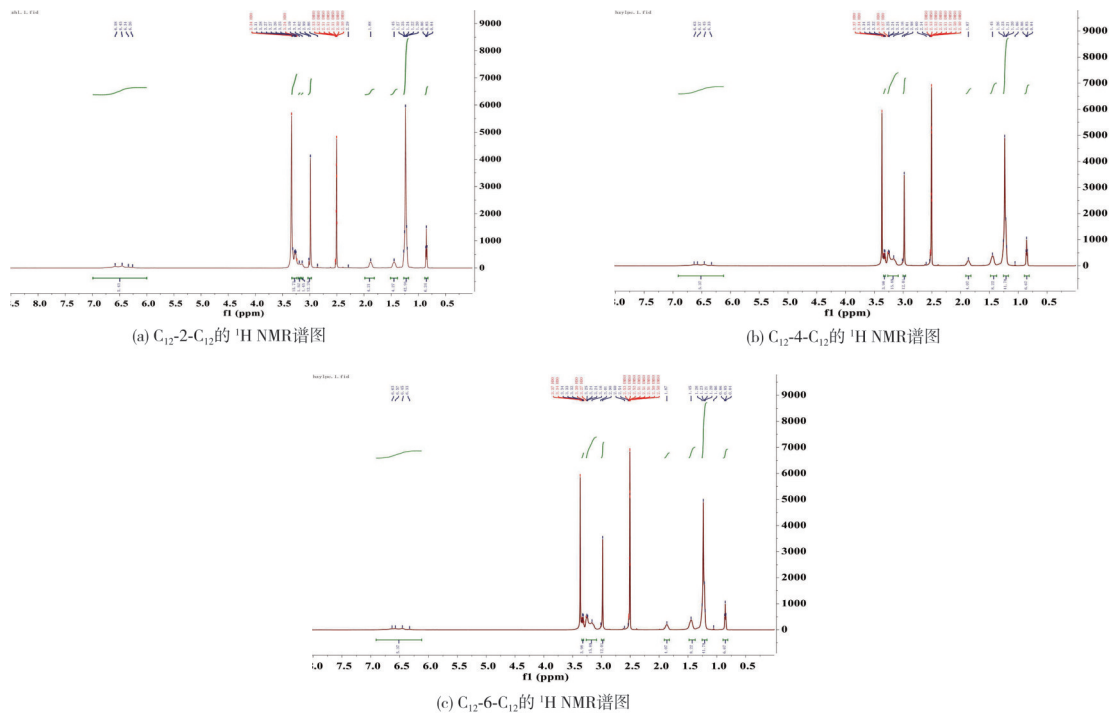


图 3 目标表面活性剂的 ¹H NMR 谱图

Fig. 3 ¹H NMR spectra of target surfactants

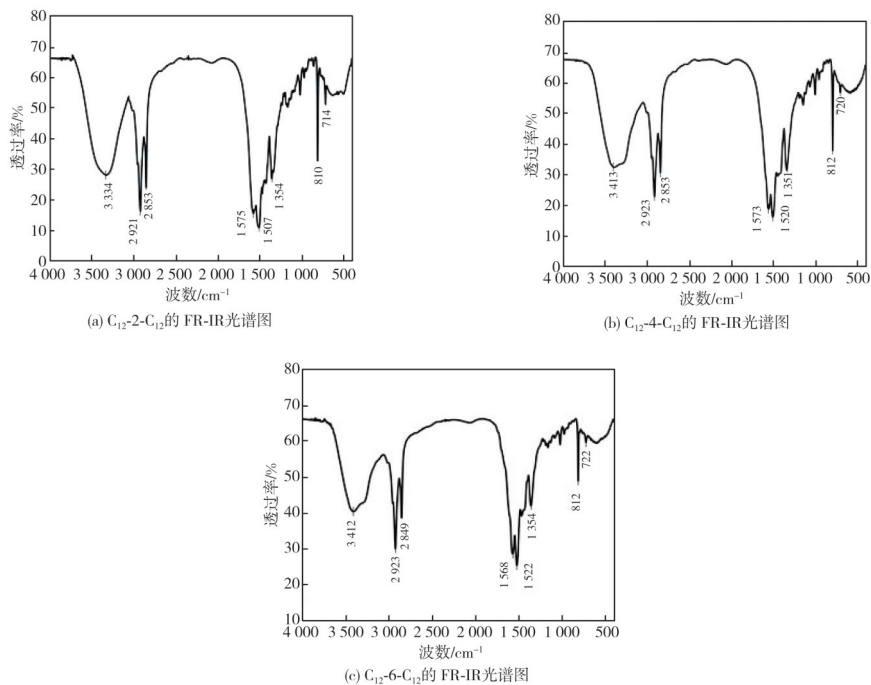


图 4 目标表面活性剂的 FT-IR 光谱图

Fig. 4 FT-IR spectra of target surfactants

2.2 三嗪基 Gemini 表面活性剂的表面活性

如图 5 所示为表面张力法测定的表面张力与

浓度对数的变化曲线。根据图 5，可以得到3种三嗪基 Gemini 表面活性剂的 CMC 与最低表面张力 (γ_{cmc})，表面活性数据列于表 3。

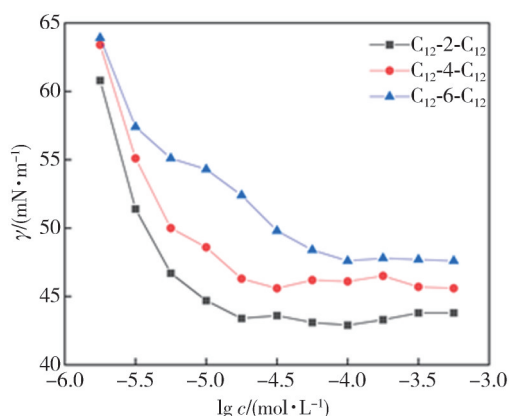
图5 3种三嗪基Gemini表面活性剂的 γ -lg c 曲线Fig. 5 γ -lg c curves of three triazinyl Gemini surfactants

表3 3种三嗪基Gemini表面活性剂的表面活性数据

Tab. 3 Surface activity data of synthesized Gemini surfactants

表面活性剂	CML/ (mmol·L ⁻¹)	γ_{cmc} / (mN·m ⁻¹)	Γ_{max} / (μ mol·cm ⁻²)	A_{min} /nm ²
C ₁₂ -2-C ₁₂	0.013	43.09	0.286	0.58×10^3
C ₁₂ -4-C ₁₂	0.019	46.10	0.230	0.72×10^3
C ₁₂ -6-C ₁₂	0.050	48.03	0.159	1.04×10^3

由图5可知,对于固定的三嗪基Gemini表面活性剂,随着表面活性剂浓度的增加,表面张力急剧减小直至某一浓度,该浓度后,表面张力基本不再变化,此浓度即为临界胶束浓度(CMC)。CMC可以很好地用来衡量表面活性剂的表面活性,CMC越小,表明表面活性越高^[14]。由表2可知,随着连接基亚甲基数从2增加到6,表面活性剂的CMC从0.013 mmol/L增大至0.050 mmol/L,这是因为当表面活性剂溶解在水中时,亲水基团与水分子形成氢键,使得疏水基团聚集在一起形成胶束。连接基越短,疏水相互作用越强,胶束的形成越容易,即形成胶束所需的最低浓度越低。此外,表面活性剂的连接基越短,其分子结构越紧凑,饱和吸附时界面上的分子最小占有面积越小,饱和吸附量越大。对于同样疏水基的表面活性剂而言,其表面吸附量越大,所形成的吸附膜越紧密,降低水表面张力的能力越强^[15],所能达到的最低表面张力就越低。

由吉布斯吸附等温式(2)和式(3)可分别计算出饱和吸附量 Γ_{max} 及饱和吸附时在溶液表面每个吸附分子所占的最小面积 A_{min} 。

$$\Gamma_{max} = \left(-\frac{1}{2.303iRT} \right) \left(\frac{d\gamma}{d\log C} \right)_T, \quad (2)$$

$$A_{min} = \frac{10^{16}}{N_A \Gamma_{max}}, \quad (3)$$

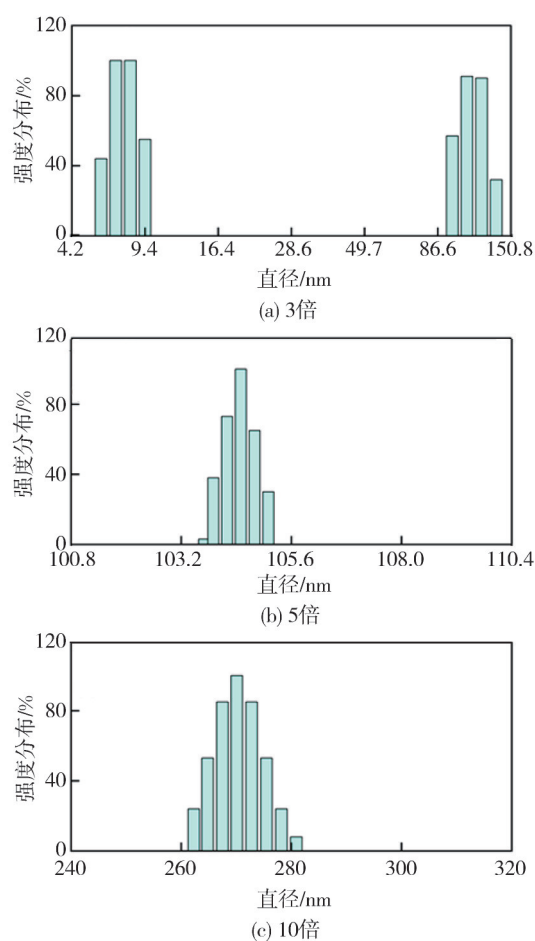
式中: R 为气体常数,8.314 J/(mol·K); T 为绝对

温度, K; $\left(\frac{d\gamma}{d\log C} \right)_T$ 为表面张力与浓度对数曲线

的斜率; N_A 为阿伏加德罗常数; i 为指前因子,在本体系中 $i=3$ ^[16]。计算结果列于表2。从表2可以看出,随着连接基亚甲基数从2增加到6, Γ_{max} 由2.86 mol/cm²减小至1.59 mol/cm², A_{min} 则由0.58 nm²增加至1.04 nm²,这是由于连接基的长度增加使得分子体积增加所致。 A_{min} 值越低,说明表面活性剂分子在气-水界面的排列密度大^[17]。

2.3 胶束尺寸及分布

光散射法可研究三嗪基Gemini表面活性剂溶液中胶束大小以及形状,并且不破坏其形态^[18]。本文采用动态光散法研究浓度、连接基长度以及无机盐对所合成的三嗪基Gemini表面活性剂胶束尺寸的影响。图6为3倍、5倍、10倍CMC的C₁₂-2-C₁₂胶束尺寸大小和分布。

图6 不同倍数CMC时C₁₂-2-C₁₂的DLS图Fig. 6 DLS of C₁₂-2-C₁₂ at different CMC multiples

从图6可以看出,在3倍CMC时,C₁₂-2-C₁₂胶束粒径分布在9.4 nm左右和120 nm左右两个

区域。随着浓度的增大,在 5 倍 CMC 和 10 倍 CMC 时,胶束粒径分布只有一个大尺寸分布峰。这说明 C₁₂-2-C₁₂ 表面活性剂溶液在形成胶束以后,继续增加其浓度,伴随有胶束体积的增大。另外,还可能有胶束形状的改变^[19]。

图 7 为 5 倍 CMC 时, C₁₂-2-C₁₂, C₁₂-4-C₁₂, C₁₂-6-C₁₂ 的胶束尺寸分布图。由图 7 可知,随着连接基长度的增加,胶束的体积逐渐增大,随着连接基的亚甲基数从 2 增加到 6,胶团粒径由 100 nm 左右增加到 350 nm,这是由于连接基变长,两头的亲水离子基团距离变远。

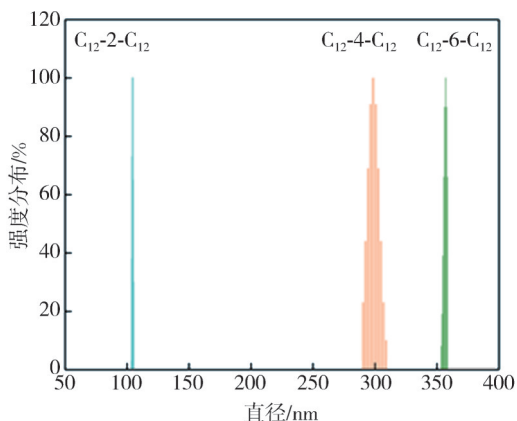


图 7 5 倍 CMC 时 3 种表面活性剂的 DLS 图
Fig. 7 DLS of three surfactants at 5 times CMC

在 5 倍 CMC 条件下,添加 3.5% NaCl, C₁₂-2-C₁₂ 的胶束粒度分布如图 8 所示。由图 8 可知, NaCl 的加入显著减小胶束尺寸分布,在 C₁₂-2-C₁₂ 水溶液中,胶束的平均流体力学直径在 100~110 nm,而在 C₁₂-2-C₁₂ 的 NaCl 溶液中,胶束的平均流体力学直径集中在 50~60 nm 之间,这是因为 NaCl 溶液中离子浓度大,使得离子头基间距离缩短。

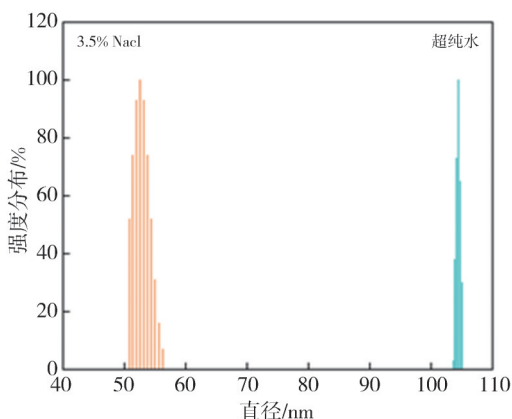


图 8 未添加和添加 3.5% NaCl 时 C₁₂-2-C₁₂ 的 DLS 图
Fig. 8 DLS of C₁₂-2-C₁₂ with and without 3.5% NaCl

2.4 胶束聚集数 (N)

当 $c_{\text{苾}}/c_{\text{猝灭剂}} \leq 1$ 时,可以确保每个胶束中加溶 1 个苾分子,以苾的饱和水溶液作为溶剂配制表面活性剂溶液^[20-23]。图 9 为不同浓度 C₁₂-m-C₁₂ (m=2,4,6) 的荧光发射光谱图。

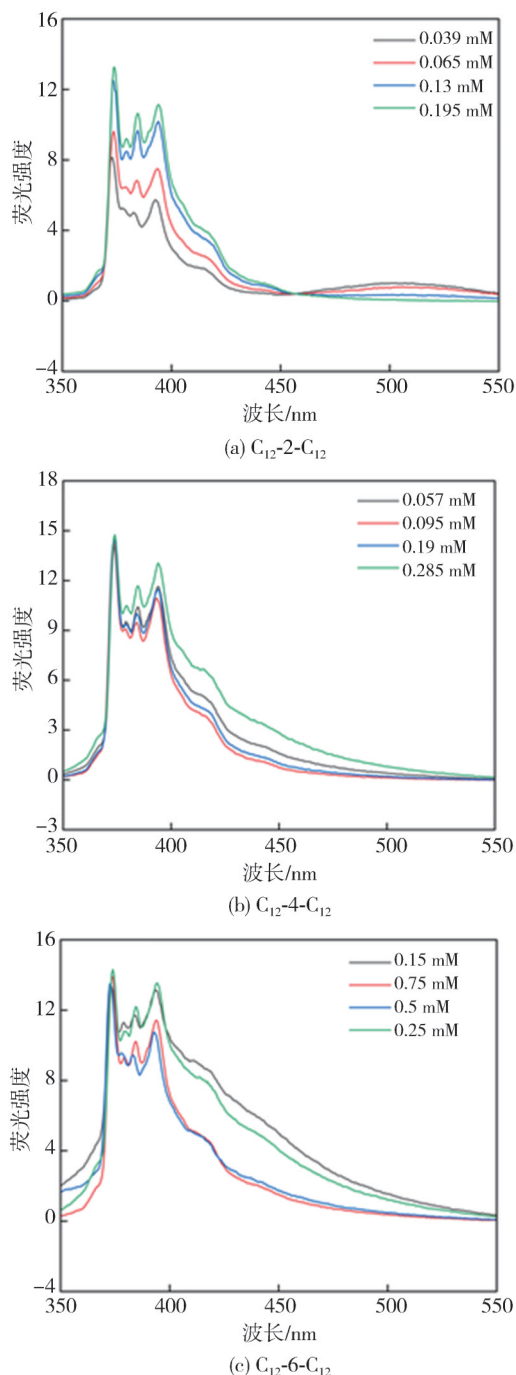


图 9 不同浓度的 C₁₂-m-C₁₂ (m=2,4,6) 的荧光光谱图
Fig. 9 Fluorescence spectra of C₁₂-m-C₁₂ (m=2,4,6) with different concentrations

由图 9 可看出,所合成的 3 种三嗪基 Gemini 表面活性剂苾溶液的荧光强度在波长为 373 nm 的

峰值随着表面活性剂浓度的增加也逐渐增大。通过式(1)计算各浓度下所合成的3种三嗪基 Gemini 表面活性剂胶束聚集数 N_{agg} 。将 N_{agg} 与表面活性剂浓度进行曲线拟合,拟合曲线见图 10,拟合结果列于表 4。

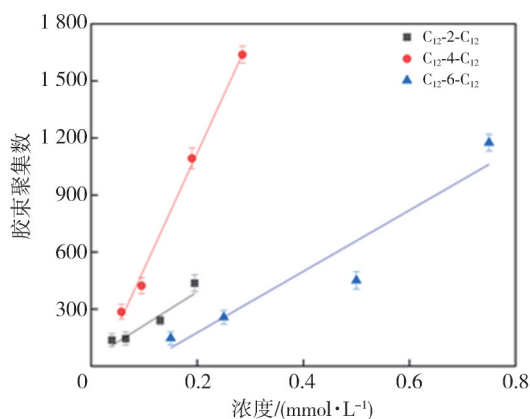


图 10 3种三嗪基 Gemini 表面活性剂的 N_{agg} - c 图

Fig. 10 N_{agg} - c curves of three triazinyl Gemini surfactants

表 4 3种三嗪基 Gemini 表面活性剂的 N_{agg} - c 图拟合结果

Tab. 4 N_{agg} - c curves fitting results of three triazinyl Gemini surfactants

表面活性剂	拟合方程	R^2	临界胶束聚集数
C_{12} -2- C_{12}	$N_{agg}=2\ 282.09c+75.69$	0.969	105
C_{12} -4- C_{12}	$N_{agg}=6\ 426.05c-46.03$	0.993	76
C_{12} -6- C_{12}	$N_{agg}=1\ 273.27c+4.95$	0.954	68

由图 10 和表 4 可知, R^2 为线性回归线决定系数, 是反映模型拟合优度的重要的统计量, 所合成的 3 种三嗪基 Gemini 表面活性剂的 R^2 都非常接近 1, 证明拟合效果很好, 3 种 Gemini 表面活性剂的浓度和胶束聚集数有良好的线性关系。由回归线方程可知, 对于固定的表面活性剂, 胶束聚集数随浓度的增加而线性增加。将各表面活性剂的 CMC 代入各拟合方程计算 3 种表面活性剂的临界胶束聚集数, 由此可得到 C_{12} -2- C_{12} , C_{12} -4- C_{12} , C_{12} -6- C_{12} 的临界胶束聚集数分别为 105, 76 和 68。由计算结果可以发现, 随着连接基长度增加, 临界胶束聚集数减少, 说明形成胶束所需要的表面活性剂分子数减少。

3 结 论

1) 合成了 3 种不同连接基长度的三嗪基 Gemini 表面活性剂 C_{12} - m - C_{12} ($m=2, 4, 6$), 并采用 FT-IR、 1H NMR、ESI-MS 对其结构进行表征。

2) 所合成的 3 种 Gemini 表面活性剂具有较高的表面活性, C_{12} -2- C_{12} 的临界胶束浓度为 0.013 mmol/L, 最小分子占有面积为 $0.58 \times$

10^{-3} nm^2 。

3) 所合成三嗪基 Gemini 表面活性剂的胶束粒径会随着其浓度的增加而增加; 无机盐的进入, 使得胶束粒径变小; 随着连接基长度的增长, 胶束粒径也会增大。

4) C_{12} -2- C_{12} , C_{12} -4- C_{12} , C_{12} -6- C_{12} 的临界胶束聚集数分别为 105, 76 和 68。

参考文献:

- [1] 葛秀娟. 乙二醇基 Gemini 表面活性剂合成、性能及应用研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2019.
- [2] ZHAO W, WANG Y. Coacervation with surfactants: From single-chain surfactants to gemini surfactants [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2017, 239: 199-212.
- [3] LIU H, HU J, ZHOU X, et al. Synthesis, corrosion inhibition performance and biodegradability of novel alkyl hydroxyethyl imidazoline salts [J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2015, 18(6): 1025-1031.
- [4] 寇燕如, 刘平, 王友启, 等. 驱油用阴离子型双表面活性剂的合成及其性能[J]. 石油化工, 2018, 47(4): 374-379.
KOU Yanru, LIU Ping, WANG Youqi, et al. Synthesis and properties of anionic Gemini surfactant for oil displacement and properties [J]. Petrochemical Technology, 2018, 47(4): 374-379. (in Chinese)
- [5] 王一夫, 万贺廷, 王丹, 等. Gemini 型碱性离子液体的制备及其在吡啶功能化 PVA 阴离子膜中的应用 [J]. 高分子学报, 2018, 62(4): 541-552.
WANG Yifu, WAN Heting, WANG Dan, et al. Synthesis of Gemini basic ionic liquids and its application for anion exchange membranes based on pyridine functionalized poly(vinyl alcohol) [J]. Acta Polymerica Sinica, 2018, 62(4): 541-552. (in Chinese)
- [6] 郭乃妮. 季铵盐型 Gemini 表面活性剂的合成应用研究进展[J]. 石油化工, 2019, 48(1): 82-87.
GUO Naini. Research progress on synthesis and application of quaternary ammonium Gemini surfactants [J]. Petrochemical Technology, 2019, 48(1): 82-87. (in Chinese)
- [7] 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.
- [8] JIA W H, RAO X P, SONG Z Q, et al. Microwave-assisted synthesis and properties of a novel cationic

- Gemini surfactant with the hydrophenanthrene structure [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2009, 12(3): 261-267.
- [9] 朱品泓. 不同疏水尾链双阳离子表面活性剂与 SDBS 在油水界面自组装行为分析[D]. 大庆: 东北石油大学, 2023.
- [10] 邓发强. 氟表面活性剂在油田领域的应用[J]. *化工设计通讯*, 2018, 44(1): 19.
DENG Faqiang. Application of fluorine surfactant in oilfield [J]. *Chemical Engineering Design Communications*, 2018, 44(1): 19. (in Chinese)
- [11] 王丽艳, 段松言, 王爱琦, 等. 含功能基双季铵盐 Gemini 表面活性剂的合成[J]. *精细石油化工*, 2020, 37(5): 59-66.
WANG Liyan, DUAN Songyan, WANG Aiqi, et al. Research on synthesis of double quaternary ammonium salt Gemini surfactants containing functional groups [J]. *Speciality Petrochemicals*, 2020, 37(5): 59-66. (in Chinese)
- [12] HAN T, GUO J, ZHAO A, et al. Enhanced corrosion inhibition of carbon steel by pyridyl Gemini surfactants with different alkyl chains [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020(240): 122156-122165.
- [13] MOBIN M, ASLAM R, ASLAM J. Synergistic effect of cationic Gemini surfactants and butanol on the corrosion inhibition performance of mild steel in acid solution [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019(223): 623-633.
- [14] 蒋福宾, 曾华辉, 杨正业, 等. 稳态荧光探针法测定松香基季铵盐 Gemini 表面活性剂胶束聚集数[J]. *应用化学*, 2008, 25(10): 1166-1170.
JIANG Fubin, ZENG Huahui, YANG Zhengye, et al. Determination of critical micellar aggregation numbers of quaternary ammonium Gemini surfactants containing modified rosin by steady-state fluorescence probe method [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(10): 1166-1170. (in Chinese)
- [15] 赵国玺, 朱王步瑶. 表面活性剂作用原理[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2003.
- [16] 张华. 现代有机波谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
- [17] 薛转茹, 胡志勇, 朱海林, 等. 可断键均三嗪脂肪磺酸盐表面活性剂的合成与表面活性 [J]. *日用化学工业*, 2008, 38(3): 151-155.
- XUE Zhuanru, HU Zhiyong, ZHU Hailin, et al. Synthesis and surface active properties of cleavable s-triazine fatty sulfonate surfactants [J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2008, 38(3): 151-155. (in Chinese)
- [18] 岳可芬, 王小芳, 史真. 阳离子表面活性剂的合成及性能测定[J]. *西北大学学报(自然科学版)*, 1999, 29(6): 531-534.
YUE Kefen, WANG Xiaofang, SHI Zhen. Syntheses of cationic surfactants and determination of physical chemical properties [J]. *Journal of Northwest University (Natural Science Edition)*, 1999, 29(6): 531-534. (in Chinese)
- [19] 卢星宇, 蒋艳, 崔晓红, 等. 表面活性剂胶束形状随浓度转变的核磁共振研究(英文)[J]. *物理化学学报*, 2009, 25(7): 1357-1361.
LU Xingyu, JIANG Yan, CUI Xiaohong, et al. Nuclear magnetic resonance (NMR) study on the change of surfactant micelle shape transformation with concentration [J]. *Acta Physico Chimica Sinica*, 2009, 25(7): 1357-1361. (in Chinese)
- [20] ZANA R, JIDING X. Gemini surfactants: synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications [M]. New York: Marcel Dekker, 2004.
- [21] ROSEN M J, KUNJAPPU J T. Surfactants and Interfacial Phenomena [M]. Hoboken: Wiley, 2012.
- [22] 朱海林, 胡志勇, 王建龙, 等. 烷基二苄醚双季铵盐的杀菌性能研究[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2016, 37(1): 39-43.
ZHU Hailin, HU Zhiyong, WANG Jianlong, et al. Antimicrobial activities research of alkyl dibenzyl ether biquaternary ammonium [J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2016, 37(1): 39-43. (in Chinese)
- [23] YOSHIMURA T, SAKATO A, TSUCHIYA K, et al. Adsorption and aggregation properties of amino acid-based N-alkyl cysteine monomeric and N, N'-dialkyl cysteine gemini surfactants [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 308(2): 466-473.