

多聚季铵盐阳离子表面活性剂的制备 及降黏、乳化发泡性能

刘雨东¹, 马 驰^{1*}, 龙日升², 邵明睿¹, 王 琦¹, 李 范^{3*}

(1. 沈阳化工大学 材料科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110142; 2. 沈阳化工大学 装备可靠性研究所, 辽宁 沈阳 110142; 3. 中国医科大学 健康管理学院, 辽宁 沈阳 110122)

摘要: 以三聚氰胺、环氧氯丙烷和不同烷基链 (C_{12} 、 C_{14} 、 C_{16}) 长度的 N,N -二甲基烷基胺为原料, 经两步法制备了含刚性三嗪间隔基的多聚季铵盐阳离子表面活性剂 Tz-6C_nQC ($n=12$ 、14、16)。采用 FTIR、¹HNMR 对 Tz-6C_nQC 的化学结构进行了表征, 通过对 Tz-6C_nQC 的表面张力、电导率、Krafft 点及流变性能测试分析了其表面活性, 并考察了其降黏、乳化和发泡性能。结果表明, Tz-6C₁₂QC 的临界胶束浓度 (CMC) 为 0.17 mmol/L, 显著低于疏水烷基链长度相同的十二烷基三甲基溴化铵 (14.00 mmol/L), 并且随着烷基链的增长, CMC 呈规律性降低趋势; 其发泡性能随烷基链的增长而增强, 且发泡量优于十二烷基硫酸钠及十二烷基苯磺酸钠, Tz-6C₁₆QC 溶液的发泡量可达 150 mL; Tz-6C_nQC 对聚丙烯酰胺 (PHIII, 相对分子质量为 $8 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$) 体系具有良好的降黏效果, 降黏效率与烷基链长度呈正相关, 其中, Tz-6C₁₆QC 在高温 (45 °C)、高浓度 (1.00 mmol/L) 下表现出最优性能, Tz-6C₁₆QC/PHIII 水溶液剪切黏度降至 2.42 Pa·s; Tz-6C_nQC 的乳化性能呈现浓度依赖性, 低浓度 (≤ 1.00 mmol/L) 时乳化性能随烷基链增长而显著增强, 高浓度 (3.00~30.00 mmol/L) 时, 随烷基链增长而降低, 其中浓度为 30.00 mmol/L 的 Tz-6C₁₂QC 溶液分离时间为 1527 min。

关键词: 多聚表面活性剂; 阳离子表面活性剂; 季铵盐; 表面活性; 降黏性能; 发泡性能; 乳化性能

中图分类号: TQ423.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2026) 05-1057-10

Preparation and viscosity-reducing, emulsifying and foaming properties of polyquaternary cationic surfactants

LIU Yudong¹, MA Chi^{1*}, LONG Risheng², SHAO Mingrui¹, WANG Qi¹, LI Fan^{3*}

(1. School of Materials Science and Engineering, Shenyang Chemical University, Shenyang 110142, Liaoning, China; 2. Institute of Equipment Reliability, Shenyang Chemical University, Shenyang 110142, Liaoning, China; 3. School of Health Management, China Medical University, Shenyang 110122, Liaoning, China)

Abstract: Polyquaternary ammonium salt cationic surfactants Tz-6C_nQC ($n=12$, 14, 16) containing a rigid triazine spacer group were prepared via a two-step method using N,N -dimethylalkylamine with different alkyl chain lengths (C_{12} , C_{14} , C_{16}), melamine and epichlorohydrin as raw materials. The Tz-6C_nQC were characterized by FTIR and ¹HNMR for chemical structure, and analyzed through tests on surface tension, conductivity, Krafft point, and rheological properties for its surface activity, with its viscosity reduction, emulsification, and foaming performance evaluated. The results showed that the critical micelle concentration (CMC) of Tz-6C₁₂QC was 0.17 mmol/L, significantly lower than that of dodecyltrimethylammonium bromide (14.0 mmol/L) with the same hydrophobic alkyl chain length, and CMC showed a regular decreasing trend with the increase of alkyl chains. The foaming performance of Tz-6C_nQC increased with the growth of alkyl chains, and the foaming volume was better than that of

收稿日期: 2025-03-29; 定用日期: 2025-05-21; DOI: 10.13550/j.jxhg.20250216

基金项目: 辽宁省中国-西班牙材料联合实验室项目 (10700005); 辽宁省“兴辽英才计划”青年拔尖人才项目 (XLYC1807007); 2021 年辽宁省“揭榜挂帅”科技攻关项目 (2021JH1/10400091); 沈阳化工大学“达标立项”项目 (512000001185)

作者简介: 刘雨东 (2000—), 男, 硕士生, E-mail: 1416434077@qq.com. 联系人: 马 驰 (1979—), 男, 副教授, E-mail: lg_365@163.com; 李 范 (1979—), 女, 教授, E-mail: fanli@cmu.edu.cn.

sodium dodecylbenzenesulfonate and sodium dodecylbenzenesulfonate, with the foaming volume reaching up to 150 mL. Tz-6C_nQC had good viscosity reduction effect on polyacrylamide (PHIII, relative molecular mass $8 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$) solution, and the viscosity reduction efficiency was positively correlated with the length of alkyl chain, among which, Tz-6C₁₆QC exhibited the best performance under high temperature (45 °C) and high concentration (1.00 mmol/L) conditions, and the viscosity of Tz-6C₁₆QC/PHIII water-soluble solution reduced to 2.42 Pa·s. The emulsification performance showed concentration dependence. At low concentration (≤ 1.00 mmol/L), the emulsification performance increased significantly with the increase of alkyl chain, and at high concentration (3.00~30.00 mmol/L), it decreased with the increase of alkyl chain, in which the separation time of Tz-6C₁₂QC solution at 30.00 mmol/L was 1527 min.

Key words: polymeric surfactants; cationic surfactants; quaternary ammonium; surface activity; viscosity reduction property; foaming property; emulsifying property

表面活性剂是一种双亲性分子, 主要是由亲水头基和亲油尾基组成^[1-2], 其可以改善两相物质的界面效应, 在日化、纺织、采油和医药等领域有着广泛应用^[3-7]。传统的单聚表面活性剂, 如十二烷基硫酸钠 (SDS)、十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 等, 其分子中只含有 1 个疏水基和 1 个亲水基, 由于两个或多个单聚表面活性剂亲水基 (或疏水基) 之间的静电斥力, 使其在水油界面定向排列时相邻的单聚表面活性剂彼此远离, 造成传统单聚表面活性剂难以具有较高的表面活性。

季铵盐阳离子表面活性剂因含有带正电荷的季铵基团, 能起到清洁和助分散的作用, 被广泛应用于洗涤日化、清洁护肤等领域。与其他传统表面活性剂相同, 单一亲水基和亲油基结构使其表面活性较低, 制约了其在生物医药和采油炼化等高端领域的应用。双子 (Gemini) 表面活性剂具有两个双亲结构, 成为研究热点。XU 等^[8]采用三步反应合成了系列具有不对称结构的 Gemini 阳离子表面活性剂, 发现其拥有较高的表面活性和良好的浸润性, 浸润时间可缩短至 29 s, 显著低于传统 CTAB 的 179 s。近年来, 为了进一步提升传统季铵盐表面活性剂的活性, 人们合成了许多结构特殊的季铵盐表面活性剂以期提升其使用性能。HU 等^[9]合成了一系列不同亲油基结构的 Gemini 型季铵盐表面活性剂。研究表明, Gemini 结构同样可以有效提升季铵盐类表面活性剂的表面活性。受 Gemini 结构双亲油基结构的启发, 具有 3 个或 3 个以上烷基链的表面活性剂受到了人们的广泛关注^[10]。IN 等^[11]合成了三聚体结构的季铵盐溴化物表面活性剂。结果表明, 三聚体的临界胶束浓度 (CMC) 明显低于单体和二聚体, 说明更高的聚合度促进了胶束形成的热力学稳定性。YOSHIMURA 等^[12]设计合成了系列星型三聚季铵盐阳离子表面活性剂 3C_ntrisQ ($n=12$ 、14、16)。结果表明, 3C₁₂trisQ 因星型拓扑增效作用, 其 CMC 低于 CTAB。王奕鹏等^[13]以季戊四醇为联

接基, 通过两步反应合成了一种四聚季铵盐型表面活性剂 (4C₁₂teQ)。结果表明, 4C₁₂teQ 的 CMC 为 0.37 mmol/L, 表面活性显著优于传统的十二烷基三甲基溴化铵 (DTAB), 由此可知, 聚合度的增加可以提升其表面活性, 并进一步促进其乳化、发泡和流变性能的改善, 进而扩展其在医药助溶剂、电子化学品分散剂和采油驱油剂等领域的应用。目前, 三聚和四聚表面活性剂的研究较多, 对于更高聚合度季铵盐表面活性剂的研究较少, 并且有关亲油烷基链长度对于表面活性剂性能的影响和作用机理也鲜见报道。

本文拟以刚性三嗪环为间隔基, 将多个脂肪族长链季铵盐表面活性剂连接在一起, 制备多聚季铵盐阳离子表面活性剂 (Tz-6C_nQC)。采用 FTIR、NMR 对其结构进行表征, 通过表面张力和电导率测量对其表面活性进行分析, 并对其流变、乳化和发泡性能进行评价, 以期多聚表面活性剂的制备及其应用研究提供借鉴。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

三聚氰胺 (C₃H₆N₆, 质量分数 99%)、二甲基亚砜 (DMSO, C₂H₆SO, AR)、*N,N*-二甲基十二烷基胺 (C₁₄H₃₁N, 质量分数 96%)、*N,N*-二甲基十四烷基胺 (C₁₆H₃₅N, 质量分数 90%)、*N,N*-二甲基十六烷基胺 (C₁₈H₃₉N, 质量分数 98%)、十二烷基三甲基氯化铵 (DTAC, C₁₅H₃₄ClN, 质量分数 97%)、SDS (C₁₂H₂₅O₄NaS, AR)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS, C₁₈H₂₉NaO₃S, 质量分数 95%)、环氧氯丙烷 (C₃H₅ClO, AR)、浓盐酸 (HCl, 质量分数为 36%)、上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 阴离子型聚丙烯酰胺 [PHIII, 相对分子质量 (M_w) 为 $8 \times 10^6 \sim 1 \times 10^7$]、纳米二氧化硅 [粒径 (30±5) nm, 质量分数 99.5%], 上海麦克林生化科技股份有限公司; 三乙胺 [(C₂H₅)₃N], 天津恒兴化学试剂有限公司; 实验用水

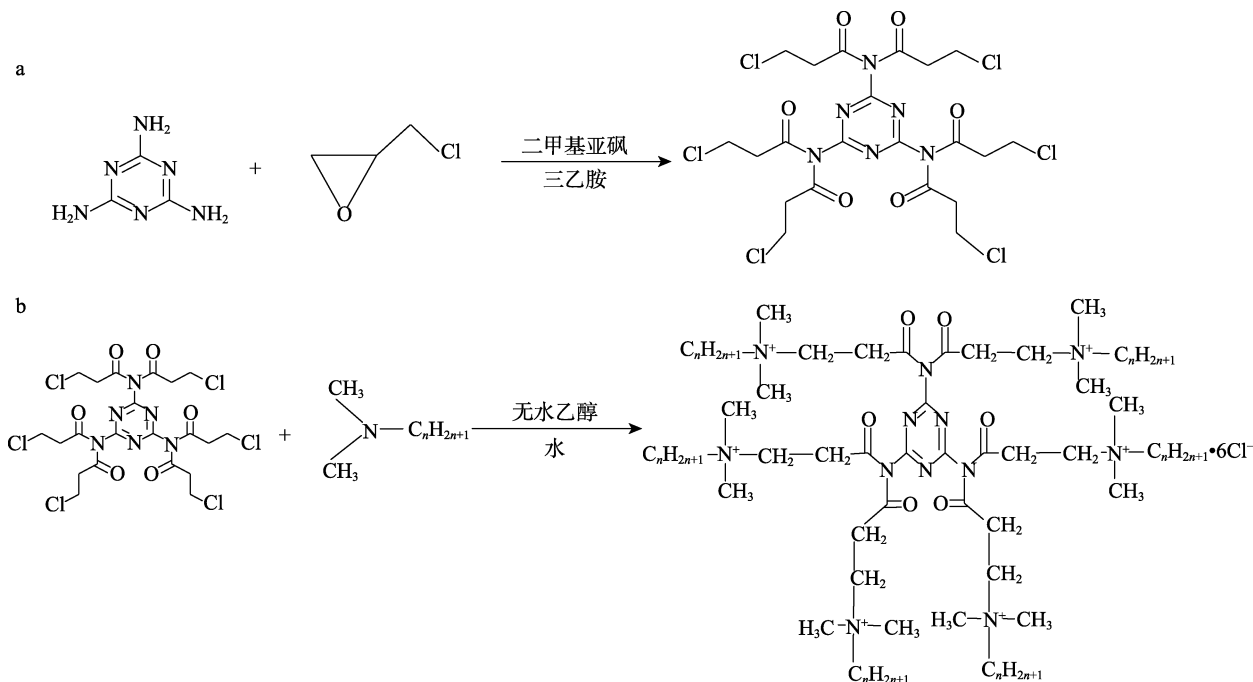
为去离子水,自制;正己烷(C_6H_{14})、无水乙醇(C_2H_6O),AR,国药集团化学试剂北京有限公司。

Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),美国 Thermo Fisher Scientific 公司;AVANCE III HD 500 MHz 型全数字化超导核磁共振波谱仪(NMR),德国 Bruker 公司;SCIENTZ-10N 型冷冻干燥机,宁

波新芝生物科技有限公司;JK99C 型全自动表面张力计,上海中晨数字技术设备有限公司;DDS-11A 型电导率仪,上海 INESA 科学仪器有限公司;Discovery DHR-2 型流变仪,美国 TA Instruments 公司。

1.2 方法

Tz-6C_nQC 的合成路线如下所示:



首先,在室温和氮气保护下,在三口瓶中将三聚氰胺 8 g 和环氧氯丙烷 60 g 溶解于 200 mL 二甲基亚砜中,并加入缚酸剂三乙胺 2~3 mL;然后,将混合物加热到 70~75 °C,反应约 24 h,直至溶液变成红褐色;最后,产物通过丙酮洗涤后,经旋转真空蒸发器提纯,重复此步骤 3 次,将产物溶解于去离子水中,在冷冻干燥机中-60 °C 冷冻干燥 24 h,得到红褐色粉末状中间体[3-氯-N-(3-氯丙酰基)丙酰胺基]-s-三嗪,产率为 82.54%。

首先,将 6.00 g 中间体溶解于装有 45 mL 去离子水、45 mL 无水乙醇和 2 mL 浓盐酸的三口烧瓶中,再将 0.96 g *N,N*-二甲基十二烷基胺加入至混合溶液中,保持中间体与 *N,N*-二甲基十二烷基胺物质的量比为 2 : 1,剧烈搅拌,并升温至回流(75 °C)反应 16 h,直至溶液变为透明黄褐色;然后,产物经正己烷清洗并旋蒸除去溶剂后,得到的固体用去离子水洗涤 3 次,再旋蒸除去溶剂;最后,将固体溶解于 100 mL 去离子水中,在冷冻干燥机中-60 °C 冷冻干燥 24 h,得到淡黄色粉末状 Tz-6C_nQC,记为 Tz-6C₁₂QC,产率为 88.42%。

按照 Tz-6C₁₂QC 的制备方法和步骤,调整 *N,N*-二甲基十二烷基胺为 *N,N*-二甲基十四烷基胺、*N,N*-二甲基十六烷基胺,制备的产物,分别记为 Tz-6C₁₄QC

(产率为 86.88%)、Tz-6C₁₆QC (产率为 89.37%)。

1.3 结构表征与性能测试

FTIR 测试:KBr 压片法,波数范围 4000~400 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹,扫描次数 16 次。

NMR 测试:溶剂为氘代二甲基亚砜(DMSO-*d*₆)。

Krafft 点测试:按照文献[14]方法,将质量分数 10% 的表面活性剂水溶液置于-5 °C 的恒温槽中,随后以 1.00 °C/min 升温速率加热,观察表面活性剂溶液由浑浊变为澄清的温度,记为 Krafft 点。

表面张力测试:采用 Du Nouÿ 挂环法测定 Tz-6C_nQC 水溶液表面张力(γ , mN/m)与浓度(c , mmol/L)的关系。采样周期为 150 s,系统温度控制在(25.0±0.5) °C。

电导率测试:通过建立电导率(κ , μ S/cm)与 Tz-6C_nQC 水溶液浓度(c , mmol/L)之间的关系来测试 Tz-6C_nQC 的 CMC 和临界聚集浓度(CAC, mmol/L)。采用 DJS-1D 铂板,电极常数为 0.971。采样周期为 150 s,系统温度控制在(25.0±0.5)、(50.0±0.5)、(75.0±0.5) °C。当电导率仪读数无波动时,记录 κ 。

驱油降黏性能测试:采用流变仪测定 Tz-6C_nQC 水溶液的流变性能,在 0.01~0.5 s⁻¹ 的范围内进行稳定剪切黏度测定,测试温度控制在(25.0±0.5) °C。在 200 mL 不同浓度 Tz-6C_nQC 水溶液中加入总质量

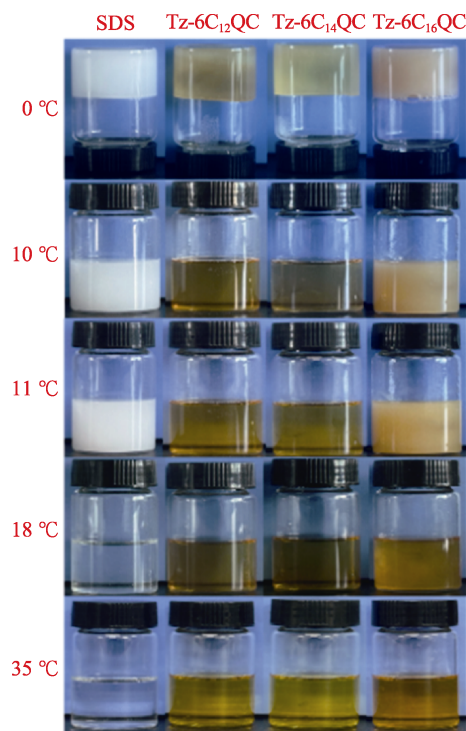


图 2 质量分数10%的表面活性剂水溶液在不同温度下的表观状态

Fig. 2 Apparent states of surfactant aqueous solutions with a mass concentration of 10% at different temperatures

从图 2 还可以看出, 随着烷基链长度的增加, Tz-6C_nQC 的 Krafft 点逐渐升高, Tz-6C₁₆QC 的 Krafft 点为 35 °C。这是因为, 烷基链长度增加会显著增强疏水相互作用。长链烷基通过更强的分子间作用力形成更紧密的分子间堆积, 导致 Tz-6C_nQC 单体在水中的溶解度降低。需更高的温度 (Krafft 点) 破坏疏水链间的相互作用。

2.3 表面张力分析

图 3 为 Tz-6C₁₂QC、Tz-6C₁₄QC 和 Tz-6C₁₆QC 水溶液的表面张力随其浓度的变化曲线。相应的 CMC 列于表 1。

表面活性剂的 CMC 通常被认为是其表面张力与浓度或者电导率与浓度曲线的拐点^[18]。由于采用对数坐标轴所绘制出的表面张力曲线的转折点不直观, 因此, 本文采用线性坐标对表面张力曲线进行绘制。从图 3 可以看出, 随着表面活性剂浓度的增加, 水溶液的表面张力整体呈现下降趋势, 但是表面张力的下降速率不均匀。当浓度小于 CMC 时, 随着浓度的升高, 3 种表面活性剂水溶液的表面张力均大幅降低。这是因为, 当浓度较低时, 气-液界面上有充足的空间可以容纳较多的表面活性剂分子, 随着浓度的增加, 界面上的表面活性剂分子也随之增多, 从而降低了水溶液的表面张力。对于不同烷基链长度的 Tz-6C_nQC, 浓度分别为 0.17、0.15、

0.13 mmol/L 时, 溶液表面张力-浓度曲线上出现明显的拐点, 此时的浓度即为其 CMC。并且, 3 种不同烷基链长度的 Tz-6C_nQC 的 CMC 均低于 DTAB 的 CMC (14.00 mmol/L)^[12]。当浓度大于 CMC 后, 即使表面活性剂的浓度持续增加, 气-液界面上也不能容纳更多的表面活性剂分子, 表面张力也不会继续降低。

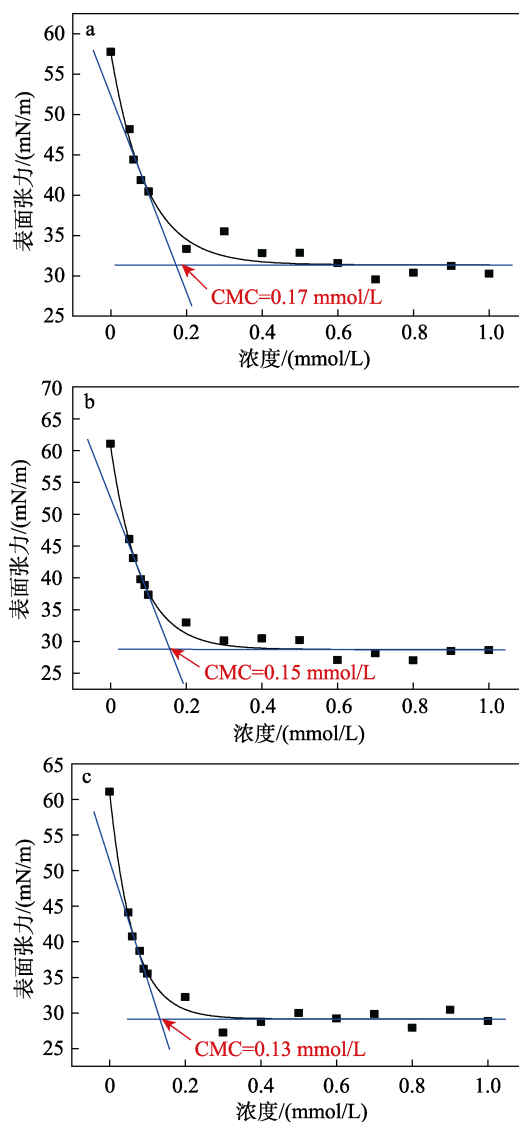


图 3 Tz-6C₁₂QC (a)、Tz-6C₁₄QC (b)、Tz-6C₁₆QC (c) 水溶液的表面张力随其浓度的变化

Fig. 3 Change of surface tension of Tz-6C₁₂QC (a), Tz-6C₁₄QC (b) and Tz-6C₁₆QC (c) aqueous solutions with their concentration

从图 3 还可以看出, 随着烷基链的增长, CMC 值逐渐变小。这是因为, 长烷基链有着更强的疏水性, 疏水基团在水中的聚集趋势更明显。随着疏水基团长度的增加, 它们之间的疏水相互作用增强, 导致表面活性剂分子更容易自聚形成胶束。因此, Tz-6C_nQC 在较低浓度下就能达到形成胶束的条件,

从而具有较低的 CMC 值。

由表 1 可知, 所合成的六聚季铵盐阳离子表面活性剂 Tz-6C₁₂QC 的 CMC 值低于部分三聚、二聚表面活性剂, 表明 Tz-6C₁₂QC 具有较高的表面活性, 且表面活性随着烷基链的增长而提高。

表 1 不同表面活性剂的 CMC 值
Table 1 CMC values of different surfactants

样品名	聚合度	CMC/(mmol/L)
Tz-6C ₁₂ QC	六聚	0.17
4C ₁₂ teQ	四聚	0.37 ^[13]
3C ₁₂ estQ	三聚	0.38 ^[19]
py-12-4-12	二聚	0.56 ^[20]
DTAB	单聚	14.00 ^[12]

2.4 电导率分析

电导率法是通过测量溶液电导率变化来研究离子型表面活性剂在水溶液中的胶束化行为的重要方法。因为电导率测试对环境温度变化非常敏感, 且表面活性剂的使用场所往往不只是室温, 因此, 测试 Tz-6C₁₂QC 水溶液在不同温度 (25、50 和 75 °C) 下的电导率随浓度的变化曲线, 结果见图 4。

当表面活性剂达到最大吸附量时, 会在溶液中形成胶束。由于胶束内外离子的迁移率是不同的, 即溶液中胶束的存在会影响溶液中离子的电导率, 当表面活性剂在溶液中的聚集行为一旦发生转变, 电导率曲线上就会出现一个拐点。从图 4 可以看出, 随着表面活性剂浓度的增加, Tz-6C₁₂QC 水溶液的电导率有两个明显的斜率变化, 它们分别对应着 Tz-6C₁₂QC 的 CAC 和 CMC。但表面活性剂在实际应用中的浓度大于 CAC^[18], CAC 值对性能影响较小, 其他因素, 如胶束大小、形状、稳定性等对性能影响较大, 所以在实际应用中, 更关注 CMC。同时, 由于表面活性剂在表面的吸附行为和溶液中的聚集行为存在一定的竞争性, 且表面活性剂在表面的最大吸附浓度和在溶液中的聚集浓度不同, 因此, 会导致表面张力法和电导率法测定的 CMC 值存在差异^[18]。

从图 4 还可以看出, 25 °C 下, Tz-6C₁₂QC 的 CMC 值为 0.23 mmol/L (图 4a), 与具有相同烷基链长度的传统季铵盐表面活性剂 DTAB 相比, Tz-6C₁₂QC 表现出更高的表面活性和更强的胶束形成倾向。这是因为, 三嗪间隔基团增加了亲水头基团的区域电荷密度, 减弱了阳离子基团之间的斥力, 从而促进了 Tz-6C₁₂QC 的胶束化, 降低了其 CMC 值^[18]。当 Tz-6C₁₂QC 水溶液浓度从 0.001 mmol/L 升

至 0.025 mmol/L 时, 其电导率上升较为缓慢; 当浓度从 0.025 mmol/L 升到 0.2 mmol/L 时, 水溶液的电导率开始加速变大; 当浓度 > 0.2 mmol/L 后, 表面活性剂水溶液的电导率急速增大, 最终达到 485 μS/cm。

从图 4 还可以看出, 当温度升高时, 水溶液电导率的最大值逐渐升高, 75 °C 时电导率达到最大值 1325 μS/cm。这是因为, 升高温度后, Tz-6C₁₂QC 水溶液中电离程度增加, 表面活性逐渐增强。

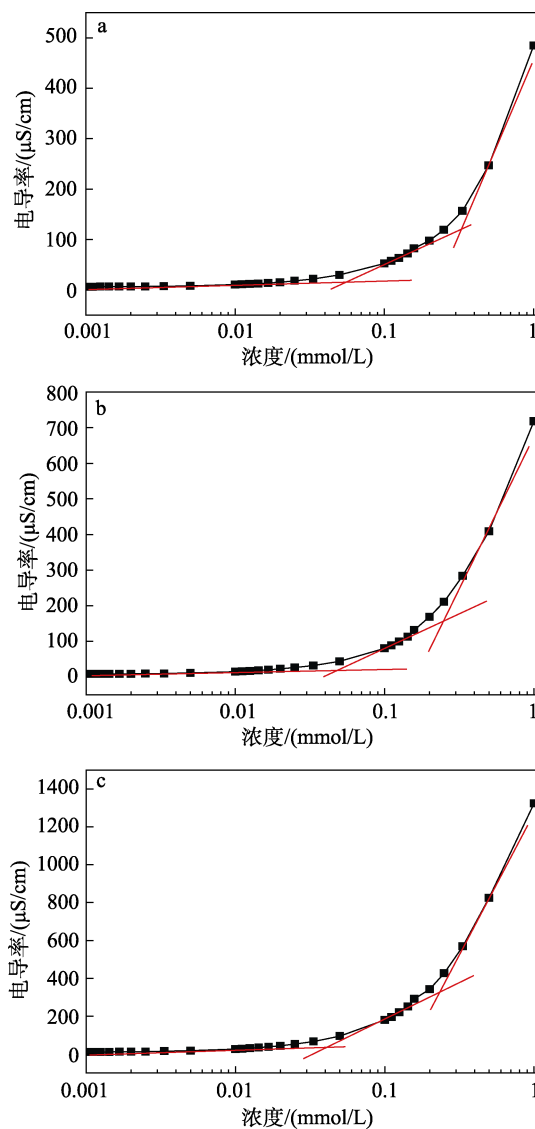
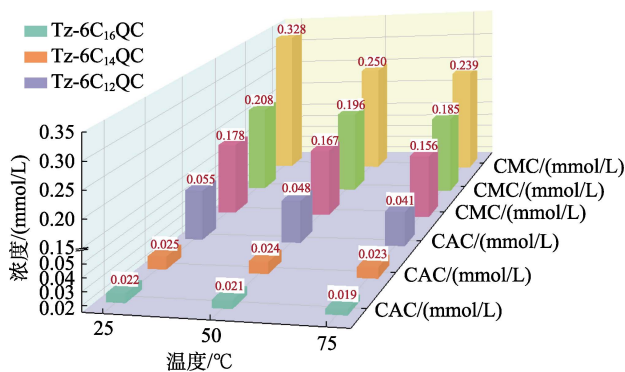


图 4 25 °C (a)、50 °C (b)、75 °C (c) 温度下 Tz-6C₁₂QC 水溶液的电导率随浓度的变化

Fig. 4 Change of electrical conductivity of Tz-6C₁₂QC aqueous solution with concentration at 25 °C (a), 50 °C (b), 75 °C (c)

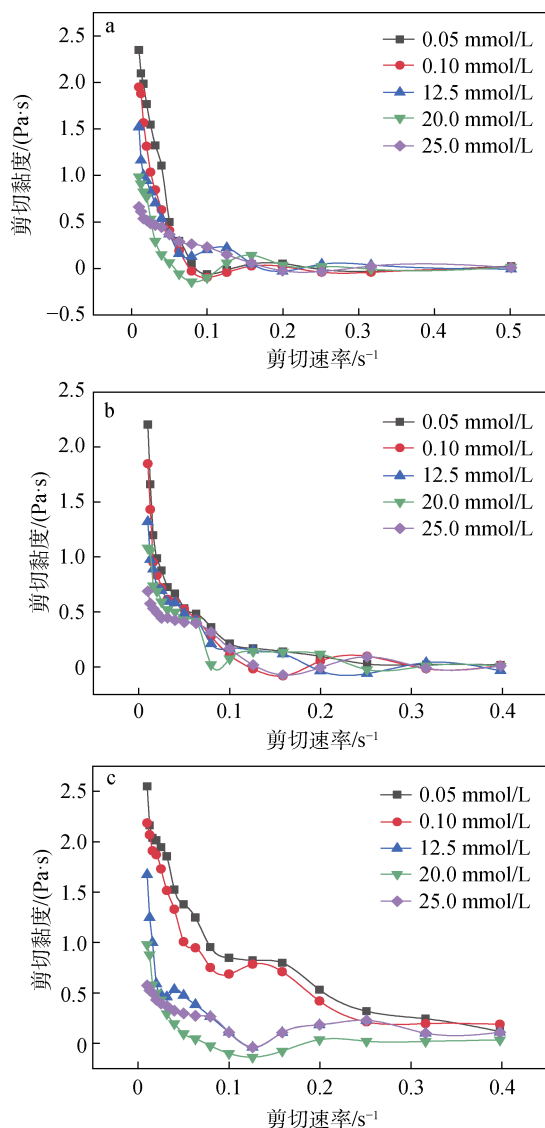
图 5 为 Tz-6C_nQC 的 CMC、CAC。

从图 5 可以看出, Tz-6C_nQC 的 CMC 和 CAC 值随着烷基链长度的增加而逐渐减小, 表明随着烷基链的增长, Tz-6C_nQC 的表面活性逐渐提高, 此结果与表面张力的测试结果吻合。

图 5 Tz-6C_nQC 的 CMC、CACFig. 5 CMC and CAC of Tz-6C_nQC

2.5 流变性能分析

图 6 为 25 °C 时 Tz-6C_nQC 水溶液的剪切黏度随剪切速率的变化曲线。

图 6 Tz-6C₁₂QC (a)、Tz-6C₁₄QC (b) 和 Tz-6C₁₆QC (c) 水溶液剪切黏度随剪切速率的变化Fig. 6 Change of shear viscosity of Tz-6C₁₂QC (a), Tz-6C₁₄QC (b) and Tz-6C₁₆QC (c) aqueous solutions with shear rate

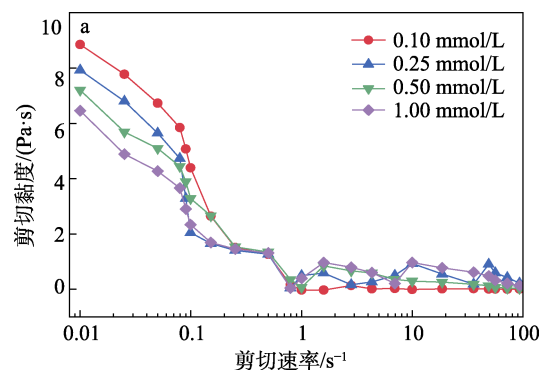
从图 6 可以看出, Tz-6C_nQC 水溶液均表现出剪切黏度随剪切速率的增加而降低的趋势, 这主要是因为, 三嗪基团能够增强胶束间的横向连接, 促进胶束形成刚性网络, 从而使得 Tz-6C_nQC 水溶液在静止或低剪切速率下具有一定的黏度。这种网络结构在静态条件下通过分子间作用力维持稳定, 导致体系在低浓度下具有一定的黏度; 但当外界施加剪切力时, 胶束网络的结构稳定性遭到破坏。剪切速率升高产生的应力会迫使胶束沿流动方向定向排列, 减少胶束间的物理缠结和相互作用位点, 从而降低流动阻力, 表现为黏度下降。同时, 剪切作用会削弱三嗪基团的氢键和极性相互作用, 导致胶束网络发生动态解离, 部分断裂为更短和更松散的胶束单元。这一过程使体系的微观结构从高黏弹性的连续网络向流动性更强的分散胶束状态转变, 宏观上即体现为剪切稀化现象。对于某一种特定烷基链长度的 Tz-6C_nQC 来说, 当浓度升高时, 其初始剪切黏度降低。这是因为, 当浓度升高时, Tz-6C_nQC 分子的疏水基团之间的相互作用增强, 同时亲水基团之间的静电排斥作用也会增强。当这两种作用达到平衡时, 会导致分子间的排列方式发生变化, 从较为紧密的堆积变为更为疏松的结构, 从而使溶液的黏度降低。而且, Tz-6C_nQC 的剪切黏度随剪切速率下降较快, 这主要是因为, 三嗪基团的存在通过增强胶束间连接的强度与方向性, 形成的网络结构较为脆弱, 静态下通过强相互作用维持一定的黏度, 而动态剪切下因局部连接断裂的级联效应加速了结构的崩解。

2.6 驱油降黏性能分析

2.6.1 Tz-6C_nQC 烷基链长度对驱油增稠剂 PHIII 黏度的影响

图 7 为 SDS/PHIII 水溶液、Tz-6C_nQC/PHIII 水溶液在 25 °C 下剪切黏度随表面活性剂浓度的变化曲线。

从图 7 可以看出, 随着表面活性剂浓度的增加, 其初始黏度呈降低趋势, 且均低于质量分数 1% 的 PHIII 水溶液 (14.56 Pa·s)。



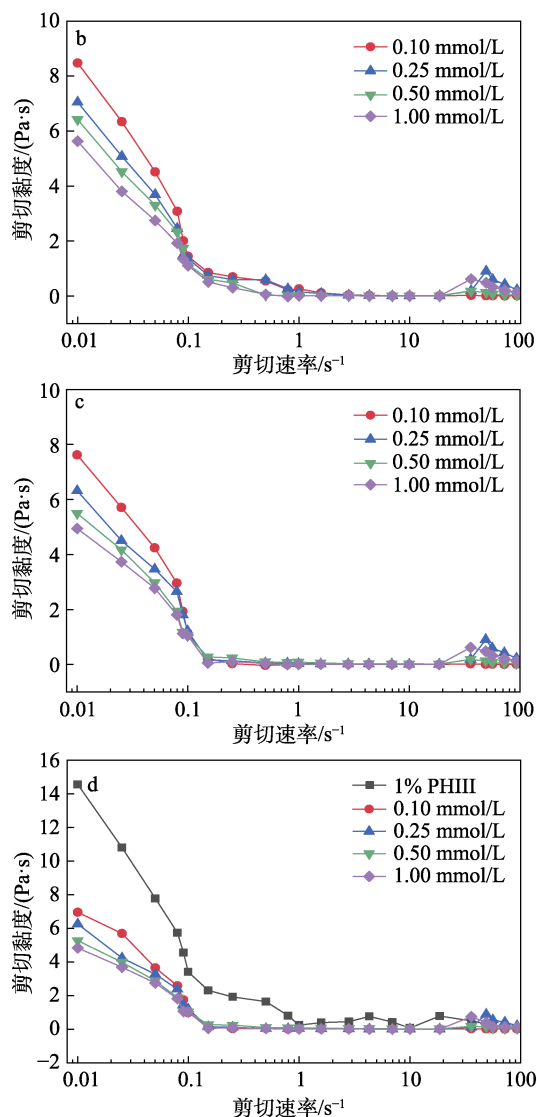


图 7 SDS/PHIII (a)、Tz-6C₁₂QC/PHIII (b)、Tz-6C₁₄QC/PHIII (c) 和 Tz-6C₁₆QC/PHIII (d) 水溶液剪切黏度随其浓度的变化

Fig. 7 Change of shear viscosity SDS/PHIII (a), Tz-6C₁₂QC/PHIII (b), Tz-6C₁₄QC/PHIII (c) and Tz-6C₁₆QC/PHIII (d) aqueous solutions with their concentration

25 °C 时, 当浓度为 1.00 mmol/L 时, Tz-6C₁₂QC/PHIII 水溶液的初始黏度降至 5.63 Pa·s, Tz-6C₁₄QC/PHIII 水溶液降至 4.94 Pa·s, Tz-6C₁₆QC/PHIII 水溶液降至 4.83 Pa·s, 均低于 SDS/PHIII 水溶液的黏度 (6.45 Pa·s)。虽然 Tz-6C₁₂QC 的疏水链长度与 SDS 相同, 但由于 Tz-6C₁₂QC 的三嗪结构具有较好的包覆能力, 对溶液中的 PHIII 分子具有较好的包覆和阻隔作用, 降低了 PHIII 分子间的氢键, 破坏了 PHIII 分子间的物理交联网络^[21], 因此, Tz-6C₁₂QC 比 SDS 具有更优异的降黏效果。

从图 7 还可以看出, 随着烷基链的增长, Tz-6C_nQC 的降黏效果逐渐提高。这是因为, 一方面从疏水作用强度上分析, 长链烷基具有较强的疏水性, 能够增强表面活性剂分子间的疏水缔合作用, 促进

胶束的形成。这些胶束可通过包裹 PHIII 分子链或与其形成疏水复合物, 限制分子链的伸展, 从而显著降低黏度; 另一方面从胶束稳定性上分析, 由于烷基链的增长导致表面活性剂形成的胶束更稳定且尺寸更大, 更能有效地包裹 PHIII 分子链, 并通过疏水-疏水相互作用与 PHIII 的疏水基团结合, 进一步压缩分子链的构象; 除此之外, 从电荷密度上来分析, 虽然烷基链的增长会导致表面活性剂的电荷密度因烷基链占据空间而略低, 但由于烷基链增长, 疏水作用提高, 可以增强复合物的稳定性, 形成更紧密的离子对, 协同提升降黏效果。因此, 选择降黏效果好的 Tz-6C₁₆QC 用于研究温度对降黏效果的影响。

2.6.2 温度对驱油增稠剂 PHIII 黏度的影响

图 8 为不同浓度 Tz-6C₁₆QC/PHIII 水溶液剪切黏度随温度的变化曲线。

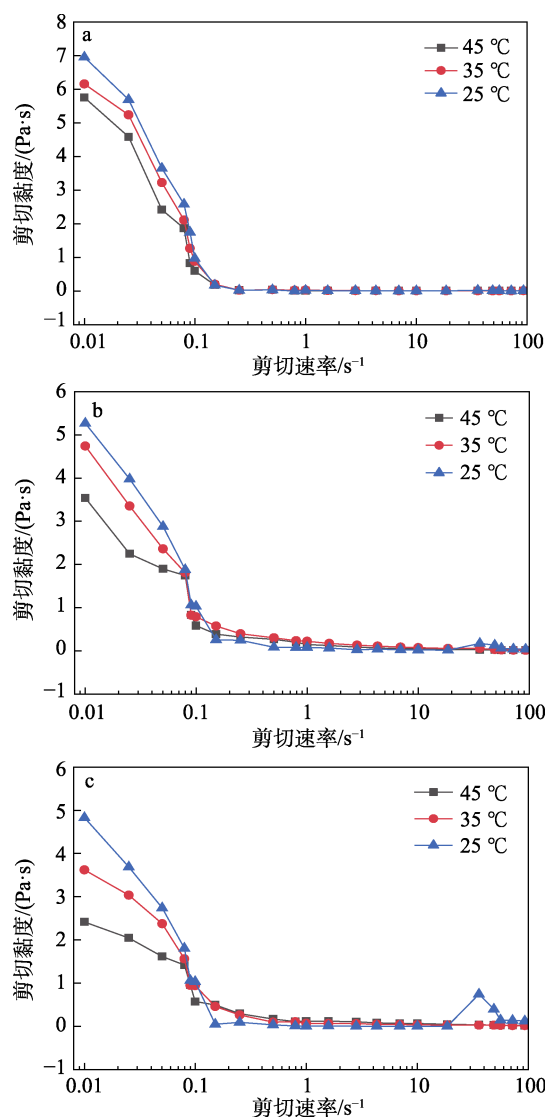


图 8 浓度分别为 0.1 (a)、0.5 (b) 和 1.0 mmol/L (c) Tz-6C₁₆QC/PHIII 水溶液剪切黏度随温度的变化

Fig. 8 Change of shear viscosity of 0.1 mmol/L (a), 0.5 mmol/L (b) and 1.0 mmol/L (c) Tz-6C₁₆QC/PHIII aqueous solutions with temperature

从图 8 可以看出, 随着温度的升高, 体系的初始剪切黏度逐渐下降。45 °C 下, Tz-6C₁₆QC 的浓度为 1.0 mmol/L 时, Tz-6C₁₆QC/PHIII 水溶液的初始黏度降至最低值 2.42 Pa·s。从吸附动力学上分析, 温度升高会加速 Tz-6C₁₆QC 分子的扩散和吸附速率, 使 Tz-6C₁₆QC 更易与 PHIII 分子链上的负电基团结合, 形成疏水层, 抑制分子链的伸展和缠结。同时, 温度升高会促进化学吸附, 从而增强 Tz-6C₁₆QC 与 PHIII 的稳定结合。由于 PHIII 溶液的黏度主要依赖于其分子链形成的三维网状结构, 所以当温度升高时会导致界面张力下降, 使 Tz-6C₁₆QC 更易渗透到 PHIII 分子链间隙, 破坏原有结构, 导致黏度下降。从分子层面分析, 三嗪基团作为刚性环状结构, 与季铵盐的阳离子头部通过共价键结合, 形成兼具刚性与极性的复合分子构型。在低温下, 三嗪基团的强极性可通过氢键和偶极相互作用促进分子间有序排列, 形成致密稳定的胶束结构; 而在高温下, 分子热运动的加剧与三嗪环的刚性限制形成矛盾, 导致胶束的动态平衡被打破, 从而降低了胶束间的物理缠结作用, 显著减少流体流动时的内摩擦能耗。

2.7 乳化性能分析

图 9 为不同浓度 DTAC、SDS、Tz-6C_nQC 溶液的乳化时间。

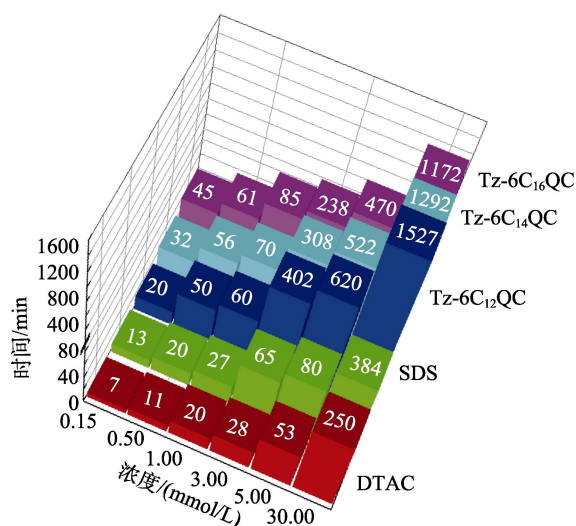


图 9 不同浓度 DTAC、SDS、Tz-6C_nQC 溶液的分离时间
Fig. 9 Separation time of DTAC, SDS, Tz-6C_nQC with different concentrations

从图 9 可以看出, 具有相同疏水烷基链长度的 Tz-6C₁₂QC 的乳化效果要明显优于 SDS, 这主要是因为, 三嗪基团的引入改变了传统季铵盐阳离子表面活性剂的极性头部特性。三嗪环是由 3 个氮原子构成的六元杂环结构, 具有高度的对称性和刚性。相较于 SDS 的硫酸根基团, 三嗪基团不仅具有更大的平面延展性, 其极性头部的电荷密度较大并且水合能力较强, 从而使三嗪基团能够结合更多的水分

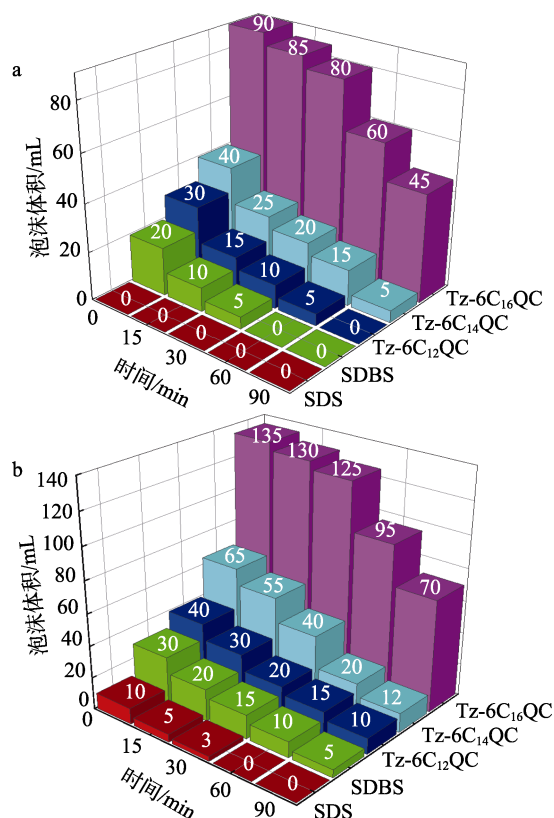
子, 形成比硫酸根基团更厚的水合层, 进而在油水界面处产生更强的空间位阻效应, 阻碍液滴聚集, 从而使 Tz-6C₁₂QC 的乳化性能优于 SDS 和 DTAC。

从图 9 还可以看出, 表面活性剂浓度 ≤ 1.0 mmol/L 时, 随着烷基链的增长, 分离时间逐渐增长, 乳化效果逐渐提高。这是因为, 表面活性剂浓度较小时, 烷基链长度增加更易降低水油两相的界面张力, 且在界面的吸附更加稳定, 形成稳定的分子层。但当表面活性剂浓度为 3.00~30.00 mmol/L 时, 随着烷基链的增长, 分离时间逐渐减小, 乳化效果逐渐减弱。烷基链长度较短的 Tz-6C₁₂QC 水溶液浓度为 30.00 mmol/L 时, 分离时间达到 1527 min。这是由于, 烷基链的增长会增加疏水性, 导致表面活性剂分子在水中的溶解度降低。而且, 浓度过高时, 过度聚集, 相互挤压, 从而导致吸附层变薄或不稳定, 影响表面活性剂的乳化效果。

2.8 发泡性能分析

图 10 为不同浓度的表面活性剂水溶液泡沫体积随时间的变化, 以及浓度为 1.00 mmol/L 的表面活性剂水溶液的泡沫体积随时间变化的实物图片。

从图 10 可以看出, 相同 (浓度、温度) 条件下, 3 种季铵盐阳离子表面活性剂 (Tz-6C₁₂QC、Tz-6C₁₄QC、Tz-6C₁₆QC) 的发泡量明显优于市面上的常见表面活性剂 SDS 以及 SDBS, 且泡沫具有更高的稳定性, 表明 Tz-6C_nQC 较 SDS、SDBS 具有更能显著降低水的表面张力的效果。



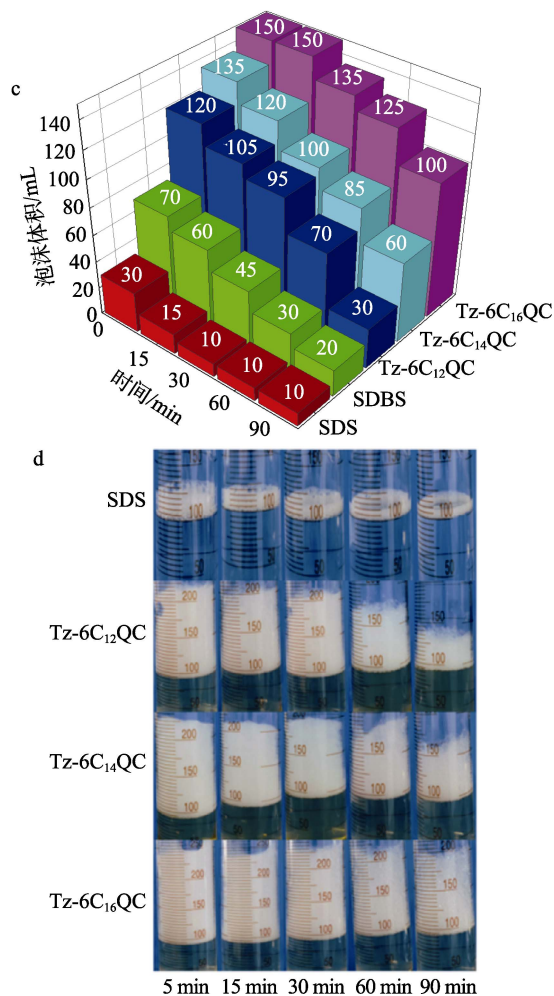


图 10 浓度分别为 0.25 mmol/L (a)、0.50 mmol/L (b) 和 1.00 mmol/L (c) 的表面活性剂水溶液泡沫体积随时间的变化和浓度为 1.00 mmol/L 的表面活性剂溶液泡沫体积随时间变化的实物照片 (d)

Fig. 10 Change of foam volume of 0.25 mmol/L (a), 0.50 mmol/L (b), 1.00 mmol (c) surfactant aqueous solutions with time and images of foam volume of a surfactant solution with a concentration of 1.00 mmol/L varying over time (d)

这是因为, Tz-6C_nQC 可显著降低水的表面张力, 更易在膜表面形成双电子层包围空气, 形成更稳定的气泡, 这些气泡进一步组成泡沫, 产生更好的发泡效果。随着烷基链的增长, Tz-6C_nQC 的表面活性逐渐增强, 结果与表面张力测试结果一致。浓度为 1.00 mmol/L 的 Tz-6C₁₆QC 发泡量可达 150 mL。

3 结论

以不同烷基链长度的 *N,N*-二甲基烷基胺、三聚氰胺和环氧氯丙烷为原料, 经两步法合成含三嗪间隔基的多聚季铵盐阳离子表面活性剂 Tz-6C_nQC。

(1) Tz-6C₁₂QC 的 CMC (0.17 mmol/L, 25 °C)

显著低于疏水烷基链长度相同的表面活性剂 DTAB, 并且随烷基链的增长, CMC 呈规律性降低趋势。

(2) Tz-6C_nQC 对 PHIII 有优异降黏效果, 其中, Tz-6C₁₆QC 在高温 (45 °C)、高浓度 (1.00 mmol/L) 条件下表现出最优性能, Tz-6C₁₆QC/PHIII 水溶液黏度降至 2.42 Pa·s。

(3) Tz-6C_nQC 乳化性能呈现浓度依赖性特征, 低浓度时烷基链增长有利于乳化稳定性提升, 而高浓度 (30.00 mmol/L) 时 Tz-6C₁₂QC 水溶液的分选时间达到 1527 min。

(4) Tz-6C_nQC 的发泡性能与烷基链长度呈正相关, 浓度为 1.00 mmol/L 的 Tz-6C₁₆QC 水溶液发泡量达 150 mL。

参考文献:

- [1] HIDAKA H, OYAMA T, HORIUCHI T, *et al.* Photo-induced oxidative synergistic degradation of mixed anionic/cationic surfactant systems in aqueous dispersions. A detailed study of the DBS/HTAB system[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2010, 99(3/4): 485-489.
- [2] SIYAL A A, SHAMSUDDIN M R, RABAT N E, *et al.* Fly ash based geopolymer for the adsorption of anionic surfactant from aqueous solution[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2019, 229: 232-243.
- [3] BERA A, OJHA K, MANDAL A, *et al.* Interfacial tension and phase behavior of surfactant-brine-oil system[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2011, 383(1/2/3): 114-119.
- [4] BERA A, OJHA K, MANDAL A. Synergistic effect of mixed surfactant systems on foam behavior and surface tension[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2013, 16: 621-630.
- [5] UPADHYAYA A, ACOSTA E J, SCAMEHORN J F, *et al.* Adsorption of anionic-cationic surfactant mixtures on metal oxide surfaces[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2007, 10: 269-277.
- [6] BAO Y Z (包永照). Progresses in quaternary ammonium salt research[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2002, 19(S1): 14-16.
- [7] AN Y J (安英杰), LI T T (李田田), WANG R L (王若琳), *et al.* Preparation of dodecyl succinate cyclodextrin ester and its emulsifying properties[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(1): 97-102.
- [8] XU Q, WANG L Y, XING F L. Synthesis and properties of dissymmetric gemini surfactants[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2011, 14: 85-90.
- [9] HU D H, GUO X F, JIA L H. Synthesis, surface active properties of novel gemini surfactants with amide groups and rigid spacers[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2013, 16(6): 913-919.
- [10] GAO T X, MA C, WANG N, *et al.* Synthesis and aggregation behavior of jellyfish-shaped triazine hexamer quaternary ammonium chloride surfactant[J]. *Journal of Oleo Science*, 2020, 69(9): 1021-1030.
- [11] IN M, BEC V, AGUERRE-CHARIOL O, *et al.* Quaternary ammonium bromide surfactant oligomers in aqueous solution: Self-association and microstructure[J]. *Langmuir*, 2000, 16(1): 141-148.
- [12] YOSHIMURA T, KUSANO T, IWASE H, *et al.* Star-shaped trimeric quaternary ammonium bromide surfactants: Adsorption and aggregation properties[J]. *Langmuir*, 2012, 28(25): 9322-9331.
- [13] WANG Y P (王奕鹏), LI J (李杰), WANG C X (王晨旭), *et al.* Synthesis and performance of quaternary-ammonium-type tetrameric surfactant linked by pentaerythritol[J]. *Science & Technology in Chemical Industry (化工科技)*, 2021, 29(4): 1-5.

- cosmetics[J]. *Flavour Fragrance Cosmetics* (香料香精化妆品), 2023(4): 66-71.
- [27] GUPTA S, CHAKRABORTY A, SEN P. Elucidation of intriguing methanol-dichloromethane binary solvent mixture: Synergistic effect, analytical modeling, NMR and photo-induced electron transfer studies[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2016, 223: 274-282.
- [28] HAO S L (郝少莉), QIU N X (仇农学). Applications of precipitation separation technologies in handling protein[J]. *Cereal & Food Industry* (粮食与食品工业), 2007, 14(1): 20-22.
- [29] NICKERSON J L, BAGHALABADI V, DANG Z H, *et al.* Organic solvent-based protein precipitation for robust proteome purification ahead of mass spectrometry[J]. *Journal of Visualized Experiments*, 2022, 180: e63503.
- [30] CHANG Z G (常振刚), LIU Y J (刘彦君), PAN L (潘丽), *et al.* Optimization of preparation process of liposomes co-encapsulating phytosterol oleate and astaxanthin[J]. *China Oils and Fats* (中国油脂), 2023, 48(6): 108-113, 144.
- [31] RAMKAR S, SAH A K, BHUWANE N, *et al.* Nano-lipidic carriers as a tool for drug targeting to the pilosebaceous units[J]. *Current Pharmaceutical Design*, 2020, 26(27): 3251-3268.

(上接第 997 页)

- [13] NGUYEN D K, BACH Q V, KIM B, *et al.* Synthesis of Cr-doped Al_2O_3 by Pechini sol-gel method and its application for reversible thermochromic sensors[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2019, 223: 708-714.
- [14] YU C F (禹崇菲). Preparation, characterization and photocatalytic properties of a novel nano- BiVO_4 [D]. Xinxiang: Henan Normal University (河南师范大学), 2013.
- [15] GAO S M (高善民), QIAO Q A (乔青安), ZHAO P P (赵培培), *et al.* Synthesis of different morphologies and structures of nano-sized BiVO_4 by precipitation method[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry* (无机化学学报), 2007, 23(7): 1153-1158.
- [16] LIU H H (刘欢欢), YUAN L (袁龙), LIU J H (刘景海), *et al.* Preparation and thermochromic property of Fe^{3+} -doped $\text{Sm}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities* (高等学校化学学报), 2019, 40(4): 652-658.
- [17] WANG J L (王捷琳), LIAO R (廖蕊), LI Y L (李园利), *et al.* Structural, morphological and spectral properties of BiVO_4 nanocrystals fabricated by a chemical protocol[J]. *Journal of Sichuan University: Natural Science Edition* (四川大学学报: 自然科学版), 2020, 57(2): 341-347.
- [18] SUN Y F, WU C Z, LONG R, *et al.* Synthetic loosely packed monoclinic BiVO_4 nanoellipsoids with novel multiresponses to visible light, trace gas and temperature[J]. *Chemical Communications*, 2009, 30: 4542-4544.

(上接第 1007 页)

- [25] GUO Y N (郭雅妮), LI J C (李金成), HUI F (惠璠), *et al.* Preparation of humic acid-acrylic acid absorbent resin from weathered coal by ultrasonic-assisted method[J]. *Journal of Functional Materials* (功能材料), 2020, 51(4): 4164-4169.
- [26] ZHANG X P (张笑培), CHANG X (常晓), YANG S J (杨慎骄), *et al.* Effects of water and straw mulching on soil respiration and carbon balance in summer maize farmland[J]. *Journal of Irrigation and Drainage*, 2024, 43(1): 1-8.
- [27] LIU Y (刘颖), GENG D D (耿丹丹), HAN Y S (韩永胜), *et al.* Environment-friendly superabsorbent: Development, property and application[J]. *Chinese Agricultural Science Bulletin* (中国农学通报), 2022, 38(7): 86-90.
- [28] ZHAI C Y (翟车宇), LUO J M (骆静梅), LIU C J (刘昌杰), *et al.* Effects of long-term manure fertilizer on saline-sodic properties and stoichiometric ratio of saline-sodic soil in songnen plain[J]. *Journal of Agricultural Science and Technology* (中国农业科技导报), 2024, 26(2): 153-161.
- [29] XU C Z (徐长忠), YU J H (於金浩), LI Y L (李义连). Research progress of pretreatment and comprehensive utilization of phosphogypsum[J]. *Safety and Environmental Engineering* (安全与环境工程), 2024, 31(1): 260-270.
- [30] ZHANG Y F, TIAN X Y, ZHANG Q Y, *et al.* Hydrochar-embedded carboxymethyl cellulose-g-poly(acrylic acid) hydrogel as stable soil water retention and nutrient release agent for plant growth[J]. *Journal of Bioresources and Bioproducts*. 2022, 7(2): 116-127.

(上接第 1066 页)

- [14] SHINODA K, MINEGISHI Y, ARAI H. Correlation between melting points of alkanolic acids and Krafft points of their sodium salts[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1976, 80(18): 1987-1988.
- [15] DUAN S F, JIANG Y J, GENG T, *et al.* Wetting, foaming, and emulsification properties of novel methyltriphenylphosphonium carboxylate ionic liquid surfactants[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2020, 41(1): 47-53.
- [16] BAI Y, PU C S, HUANG F F, *et al.* Effect of the hydroxymethyl groups of quaternary ammonium salt cationic surfactants on surface activity and corrosion[J]. *Desalination and Water Treatment*, 2020, 194: 143-151.
- [17] SIMMONS R N. Comparison of transport effects of perfluorinated and hydrocarbon surfactants on environmental co-contaminants[M]. East Lansing: Michigan State University, 2011.
- [18] JIAO J J, MA C, ZHANG L L, *et al.* Synthesis and aggregation behavior of hexameric quaternary ammonium salt surfactant Tz-6C₁₂QC[J]. *Polymers*, 2023, 15(22): 4396.
- [19] DU Y (杜瑞), LI J (李杰), BAI L (白璐), *et al.* Synthesis and physicochemical properties of a branched quaternary ammonium salt trimeric surfactant[J]. *Science & Technology in Chemical Industry* (化工科技), 2023(4): 1-6.
- [20] ZHOU L M, JIANG X H, LI Y T, *et al.* Synthesis and properties of a novel class of gemini pyridinium surfactants[J]. *Langmuir*, 2007, 23(23): 11404-11408.
- [21] BENHUR A M, DIAZ J, AMIN S. Impact of polyelectrolyte surfactant interactions on the rheology and wet lubrication performance of conditioning shampoo[J]. *International Journal of Cosmetic Science*, 2021, 43(2): 246-253.