

表面活性剂

脂肪酸-胺反离子耦合表面活性剂的制备及耐盐性

王 樊¹, 方银军², 刘雪峰^{1*}, 方 云¹

(1. 江南大学 化学与材料工程学院 合成与生物胶体教育部重点实验室, 江苏 无锡 214122; 2. 赞宇科技股份有限公司, 浙江 杭州 310030)

摘要: 用十二酸(C₁₂)分别与三甲胺(TMA)、N,N-二甲基乙胺(DMA)、N-甲基二乙胺(MDA)、三乙胺(TEN)、N,N,N,N-四甲基乙二胺(TMEDA)、N,N-二甲基乙醇胺(DMEA)、N-甲基二乙醇胺(MDEA)、三乙醇胺(TEA)反应,得到反离子耦合表面活性剂C₁₂-TMA、C₁₂-DMA、C₁₂-MDA、C₁₂-TEN、C₁₂-TMEDA、C₁₂-DMEA、C₁₂-MDEA和C₁₂-TEA,分别考察Krafft温度(K_T)及其NaCl耐受性。结果表明,C₁₂-TMA、C₁₂-DMA、C₁₂-MDA、C₁₂-TEN、C₁₂-TMEDA和C₁₂-DMEA的K_T均比十二酸钠(C₁₂-Na)低;当NaCl质量浓度为25.0 g/L时,C₁₂-TMA、C₁₂-DMA、C₁₂-MDA、C₁₂-TEN和C₁₂-TMEDA的K_T<46 °C;适量的NaCl能提高C₁₂-Na、C₁₂-TEN和C₁₂-TMEDA水溶液与十二烷形成乳液的稳定性,但过量NaCl则导致表面活性剂析出,C₁₂-TEN和C₁₂-TMEDA析出时NaCl质量浓度为23.0 g/L,比C₁₂-Na(15.0 g/L)提高了约53%。脂肪酸胺比其钠盐具有更好的NaCl耐受性。

关键词: 反离子耦合; 耐盐性能; Krafft温度; 有机胺; 乳液; 表面活性剂

中图分类号: TQ423.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2022)06-1178-06

Synthesis and salt tolerance study of fatty acid-amine counterion coupled surfactants

WANG Fan¹, FANG Yinjun², LIU Xuefeng^{1*}, FANG Yun¹

(1. Key Laboratory of Synthetic and Biological Colloids, Ministry of Education, School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, Jiangsu, China; 2. Zanyu Technology Group Co., Ltd., Hangzhou 310030, Zhejiang, China)

Abstract: A series of counterion coupled surfactants C₁₂-TMA, C₁₂-DMA, C₁₂-MDA, C₁₂-TEN, C₁₂-TMEDA, C₁₂-DMEA, C₁₂-MDEA and C₁₂-TEA were synthesized by reaction of dodecanoic acid (C₁₂) with trimethylamine (TMA), N,N-dimethylethylamine (DMA), N-methyldiethylamine (MDA), triethylamine (TEN), N,N,N,N-tetramethylenediamine (TMEDA), N,N-dimethylethanolamine (DMEA), N-methyldiethanolamine (MDEA) and triethanolamine (TEA) respectively, and its Krafft temperature (K_T) and NaCl tolerability were measured. The results showed that K_T of C₁₂-TMA, C₁₂-DMA, C₁₂-MDA, C₁₂-TEN, C₁₂-TMEDA and C₁₂-DMEA were lower than that of sodium dodecanoate (C₁₂-Na) which is less than 46 °C when the mass concentration (ρ_{NaCl}) of NaCl was 25.0 g/L. Appropriate amount of NaCl could improve the stability of emulsions formed by dodecane with C₁₂-Na, C₁₂-TEN and C₁₂-TMEDA solutions respectively while excessive NaCl led to the precipitation of surfactants. Precipitation of C₁₂-TEN and C₁₂-TMEDA occurred at ρ_{NaCl} of 23.0 g/L, which was improved by about 53% in comparison to C₁₂-Na (15.0 g/L). This suggested that fatty acid coupled with amines had better NaCl tolerance than the ones coupled with sodium salts.

Key words: counter-ion coupling; salt tolerance; Krafft temperature; organic amines; emulsions; surfactants

肥皂作为清洁品具有悠久历史^[1],如今仍有广泛的应用^[2]。长链脂肪酸钠是最常见的洗涤用表面

活性剂之一,可用脂肪酸与无机碱中和制得^[3],但其Krafft温度(K_T)较高^[4],只有当温度高于其K_T

收稿日期: 2022-01-06; 定用日期: 2022-03-14; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220016

基金项目: 国家自然科学基金(21673103); 赞宇科研基金(2021-15)

作者简介: 王 樊(1996—),男,硕士生, E-mail: wangfan_1996@foxmail.com。联系人: 刘雪峰(1973—),男,教授, E-mail: xfliu@jiangnan.edu.cn。

时, 才能在水中最大程度展现其表面活性^[5], 限制了其在低温洗涤产品中的应用。此外, 由于无机盐耐受性较差, 长链脂肪酸钠易在水中发生盐析现象^[6], 限制其在含盐体系中的应用。

有机碱与脂肪酸中和形成的反离子耦合表面活性剂(CC-SAA)能有效降低 K_T ^[7]。CC-SAA可由脂肪酸与氢氧化铵、氢氧化胆碱等中和制得^[8-9], 也可直接与呈碱性的有机胺耦合制得^[10-11]。研究发现, CC-SAA不但提高了脂肪酸盐的溶解性^[6], 其水溶液还展现了丰富的聚集行为^[12]。此外, 有机反离子还可提高表面活性剂的性能^[13], 如脂肪酸与二胺形成的CC-SAA拥有较高的表面活性, 其降低表面张力的能力可与含氟表面活性剂相媲美^[14]。鉴于有机铵盐共存^[15]或者直接以有机胺根离子作为反离子^[7], 有助于降低脂肪酸盐的 K_T 而提高其水溶性, 由此猜想: 与同碳链脂肪酸钠相比, 由脂肪酸和有机胺形成的CC-SAA极有可能具有更好的无机盐耐受性。但当前关于CC-SAA无机盐耐受性的研究报道尚不多见。

为验证上述猜想, 以十二酸(C_{12})分别与8种叔胺(Am)形成CC-SAA(C_{12} -Am), 用FTIR和¹HNMR验证其化学结构。以十二酸钠(C_{12} -Na)为对照, 分别从 C_{12} -Am的 K_T 及其乳化十二烷-水性能两个角度, 考察了 C_{12} -Am对NaCl的耐受性, 为可耐受无机盐的脂肪酸基表面活性剂分子结构设计以及 C_{12} -Am的实际应用积累有益信息。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

C_{12} 、*N*-甲基二乙胺(MDA), 质量分数98%, TCI公司; *N,N*-二甲基乙胺(DMA)、*N,N,N,N*-四甲基乙二胺(TMEDA)、*N,N*-二甲基乙醇胺(DMEA)、*N*-甲基二乙醇胺(MDEA), 质量分数99%, 上海Adamas试剂有限公司; 三甲胺(TMA, 质量分数30%水溶液)、三乙醇胺(TEA, 质量分数99%), 国药集团化学试剂有限公司; 三乙胺(TEN, 质量分数99%), 上海泰坦科技有限公司; 海明1622(质量分数97%), 北京伊诺凯科技有限公司; 浓盐酸和氢氧化钠均为市售化学纯。

K100型全自动表面张力仪, 德国Kruss公司; SVT20N型旋转滴张力仪, 德国Dataphysics公司; VHX-1000C超景深三维显微镜, 香港基恩士有限公司; AVANCE III HD 400 MHz核磁共振波谱仪, 瑞士Bruker公司; Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪, 美国Thermo Fisher Scientific公司。

1.2 合成方法及性能测试

1.2.1 C_{12} -Am的合成

按照文献[14]的方法, 将 C_{12} 溶解在丙酮中, 随

后滴入等物质的量的胺(简称Am, 分别为TMA、DMA、MDA、TEN、TMEDA、DMEA、MDEA和TEA), 25℃下搅拌4h, 减压蒸馏除去丙酮后, 得到 C_{12} -Am。 C_{12} -Na按照文献[16]方法合成。

1.2.2 K_T 测定

K_T 参照GB/T 6730—2012《表面活性剂 阴离子表面活性剂水中溶解度的测定》进行测定。配制质量分数为1%的 C_{12} -Am水溶液, 先高温全部溶解, 再放置于冰箱中冷藏过夜, 使 C_{12} -Am充分结晶沉淀。再在搅拌下以0.2℃/min的速度缓慢升温, 直至溶液澄清所对应的温度, 即为 K_T , 重复实验3次, 取平均值。按照上述步骤, 以不同质量浓度的NaCl水溶液(ρ_{NaCl} , g/L)为溶剂配制质量分数为1%的 C_{12} -Am溶液, 获得不同 ρ_{NaCl} 条件下的 K_T 。

1.2.3 表面张力和界面张力测定

表面活性剂水溶液的表面张力(γ)参照GB/T 38722—2020《表面活性剂界面张力的测定 拉起液膜法》进行测定, 得到 γ 随表面活性剂水溶液浓度(c)的变化曲线(γ -lg c)。按照文献[17]旋转液滴法测定十二烷与表面活性剂水溶液的界面张力(σ), 得到 σ 随 c 变化曲线(σ -lg c)。在NaCl耐受性测试过程中, 当样品中出现絮凝析出时, 则将样品置于离心机中以10000 r/min的转速离心10 min后, 再经0.22 μ m的水性滤膜过滤, 得到清液后再进行测定。

1.2.4 表面张力和界面张力pH循环性能测试

分别用浓HCl和NaOH固体调节表面活性剂水溶液(5.0×10^{-2} mol/L)的pH(pH计监测), 分别测定pH=8.6和2.0时表面活性剂溶液的 γ 和 σ 值, 考察 γ 和 σ 的pH循环性能。

1.2.5 乳液制备及其稳定性测定

以浓度为 5.0×10^{-2} mol/L的表面活性剂水溶液为水相, 与十二烷(油相)体积比1:1, 于12000 r/min均质90 s制备乳液。记录乳液析出1 mL水所需要的时间($t_{1\text{ mL}}$), 以 $t_{1\text{ mL}}$ 来衡量乳液的稳定性, 并通过超景深显微镜统计乳液粒径尺寸(>500个)。

1.2.6 表面活性剂残留率测定

按照文献[18]的方法, 以海明1622为滴定剂, 以溴甲酚绿为指示剂进行两相滴定, 测定样品中表面活性剂的残留浓度(mol/L), 并按式(1)计算残留率。

$$\text{残留率}/\% = \frac{\text{表面活性剂残留浓度}}{\text{表面活性剂初始浓度}} \times 100 \quad (1)$$

其中: 表面活性剂初始浓度为 5.0×10^{-2} mol/L。若测试样品出现絮凝析出时, 则用1.2.3节方法, 得到清液后再进行测定。

2 结果与讨论

2.1 ¹HNMR 及 FTIR 分析

25 °C 下, C₁₂-TMA、C₁₂-DMA、C₁₂-MDA、C₁₂-TEN、C₁₂-TMEDA、C₁₂-DMEA、C₁₂-MDEA 均为淡黄色液体, C₁₂-TEA 为淡黄色粉末, 收率均在 95% 以上。分别用 ¹HNMR 和 FTIR 验证所得 C₁₂-Am 的分子结构。

C₁₂-TMA: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.19~1.36 (m, 16H, CH₂), 1.61 (m, 2H, CH₂), 2.26 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 2.52 (s, 9H, N—CH₃)。

C₁₂-DMA: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 0.88 (t, J = 6.5 Hz, 3H, CH₃), 1.20 (t, J = 7.3 Hz, 3H, CH₃), 1.23~1.34(m, 16H, CH₂/CH₃), 1.61 (m, 2H, CH₂), 2.24 (t, J = 7.6 Hz, 2H, CH₂), 2.49 (s, 6H, N—CH₃), 2.75 (q, J = 7.3 Hz, 2H, N—CH₂)。

C₁₂-MDA: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.20 (t, J = 7.3 Hz, 6H, CH₃), 1.24~1.35 (m, 16H, CH₂), 1.61 (m, 2H, CH₂), 2.24 (t, J = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 2.49 (s, 3H, N—CH₃), 2.82 (q, J = 7.3 Hz, 4H, N—CH₂)。

C₁₂-TEN: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H, CH₃), 1.17 (t, J = 7.3 Hz, 9H, CH₃), 1.21~1.43(m, 16H, CH₂), 1.61 (m, 2H, CH₂), 2.23(t, J = 7.7 Hz, 2H, CH₂), 2.81~2.93 (m, 6H, N—CH₂)。

C₁₂-DMEA: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.21~1.36 (m, 16H, CH₂), 1.60 (m, 2H, CH₂), 2.25 (t, J = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 2.55 (s, 6H, N—CH₃), 2.82 (m, 2H, N—CH₂), 3.79 (m, 2H, CH₂)。

C₁₂-MDEA: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H, CH₃), 1.21~1.35 (m, 16H, CH₂), 1.59 (m, 2H, CH₂), 2.25 (t, J = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 2.56 (s, 3H, N—CH₃), 2.96 (m, 4H, N—CH₂), 3.84 (m, 4H, CH₂)。

C₁₂-TEA: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 0.88 (t, J = 6.6 Hz, 3H, CH₃), 1.20~1.34 (m, 16H, CH₂), 1.60 (m, 2H, CH₂), 2.29 (t, J = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 2.83 (m, 6H, N—CH₂), 3.74 (m, 6H, CH₂)。

C₁₂-TMEDA: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 0.88 (t, J = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.18~1.34 (m, 16H, CH₂), 1.61 (m, 2H, CH₂), 2.25 (t, J = 7.4 Hz, 2H, CH₂), 2.35 (s, 12H, N—CH₃), 2.61 (s, 4H, N—CH₂)。

图 1 为 C₁₂、C₁₂-TMEDA 和 C₁₂-TEN 的 FTIR 谱图。与 C₁₂ 相比, 在 2200~2700 cm⁻¹ 处 C₁₂-TMEDA 和 C₁₂-TEN 新增 N—H 的伸缩振动特征峰^[19], 说明有铵根离子 TMEDA⁺ 和 TEN⁺ 的形成; 920 cm⁻¹ 处对应于 C₁₂ 中羧基 O—H 的面外弯曲振动峰^[20], 在 C₁₂-TMEDA 和 C₁₂-TEN 中消失; 1690 cm⁻¹ 处对应羰基 C=O 伸缩振动峰在 C₁₂-TMEDA 和 C₁₂-TEN 中偏移至 1721 cm⁻¹ 附近, 可能是 C₁₂ 与 TMEDA 和

TEN 形成了类酯键结构^[21]。再结合 C₁₂-TMEDA 和 C₁₂-TEN 的 ¹HNMR 结果, 说明 C₁₂-TMEDA 和 C₁₂-TEN 的分子结构与预期相吻合。

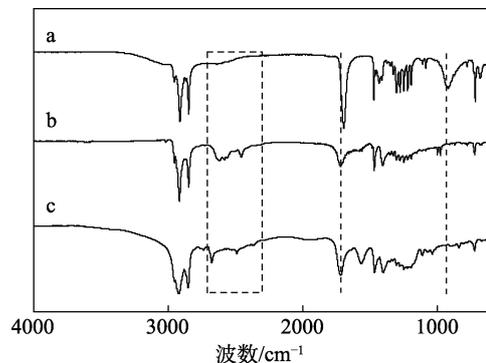


图 1 C₁₂(a)、C₁₂-TMEDA(b) 和 C₁₂-TEN(c) 的 FTIR 谱图

Fig. 1 FTIR spectra of C₁₂(a), C₁₂-TMEDA(b) and C₁₂-TEN(c)

2.2 Am 结构和 NaCl 质量浓度对 K_T 的影响

采用目视升温法测定在质量分数为 1% 的 C₁₂-Am 水溶液中添加不同质量浓度 NaCl 的 K_T, 结果见图 2。

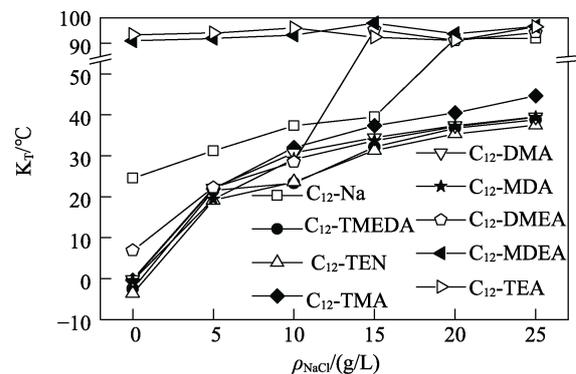


图 2 C₁₂-Am 的 K_T 与 ρ_{NaCl} 的关系

Fig. 2 Relationship between K_T of C₁₂-Am and ρ_{NaCl}

由图 2 可见, 未加盐时 C₁₂-Na 的 K_T 为 (24.5±0.2) °C, 与文献^[22]报道的 25 °C 相近。除 C₁₂-MDEA 和 C₁₂-TEA 外, 其余 6 种 C₁₂-Am 未加盐时的 K_T 均低于 C₁₂-Na。其中, C₁₂-TMA、C₁₂-DMA、C₁₂-MDA、C₁₂-TEN 和 C₁₂-TMEDA 的 K_T 均低于 0 °C, 而 C₁₂-DMEA 的 K_T 为 (6.9±0.3) °C, 与文献^[9,22]报道的胆碱型 CC-SAA 的 K_T 相近。此外, 与 C₁₂-Na 相类似, 8 种 C₁₂-Am 的 K_T 均随着 ρ_{NaCl} 升高而升高, 与文献^[6]所得规律相似。从反离子类别角度看, C₁₂-Na 和 8 种 C₁₂-Am 对 NaCl 的耐受性, 大致按如下顺序排列: TEN⁺>TMEDA⁺>MDA⁺>TMA⁺>Na⁺>DMEA⁺>MEDA⁺≈TEA⁺ (NaCl 质量浓度 ≥ 15.0 g/L)。其原因可能与反离子的尺寸和性质有关。

图 3 是 8 种叔胺阳离子的结构式, 并通过键长及键角计算得到最远原子之间的距离, 以此估算叔胺正离子的尺寸^[23]。由图 3 可见, 有机铵离子的尺寸均比 Na^+ (0.20 nm ^[24]) 大。对 *N*-烷基铵离子而言, 反离子尺寸越大越能有效阻止 $\text{C}_{12}\text{-Am}$ 分子间的堆积, 进而阻碍其水合晶体的形成, 促进水溶性提高、降低 K_T , 图 2 中 $\text{C}_{12}\text{-TMA}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-DMA}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-MDA}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 的 K_T 结果较好地支持上述推测。

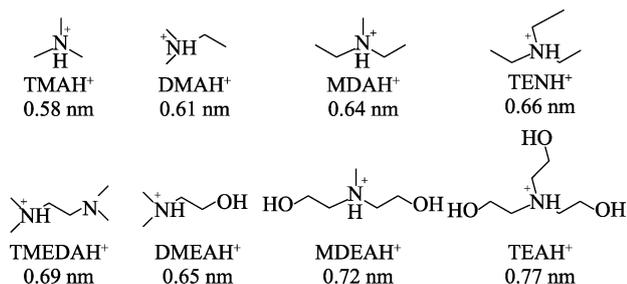


图 3 各种叔胺正离子的结构式及估算尺寸

Fig. 3 Structural formulas and estimated sizes of tertiary amine cations

带有 $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ 基团的 TEA、MDEA 和 DMEA 表现反常 (图 2)。尽管这 3 种铵根离子的尺寸 (图 3) 也比 Na^+ 大, 但与饱和烃基相比, 羟乙基具有明显的吸电子效应, 导致 N 上电子云密度降低, 使其 Lewis 碱性降低, 不利于 N 与 H^+ 结合。因此, 在 TEA、MDEA 和 DMEA 中, DMEA (有 1 个羟乙基) 的碱性最强, 还可以与 C_{12} 耦合, 所得 $\text{C}_{12}\text{-DMEA}$ 的 K_T 最小为 $(6.9 \pm 0.3) ^\circ\text{C}$, 明显低于 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ ($24.5 \pm 0.2) ^\circ\text{C}$, 此时, 反离子的尺寸效应尚能发挥降低 K_T 的功能。随着羟乙基数量增加, MDEA (有 2 个羟乙基) 和 TEA (有 3 个羟乙基) 的 Lewis 碱性显著降低, 在水溶液中无法有效抑制十二酸根的水解, 使得 $\text{C}_{12}\text{-MDEA}$ 与 $\text{C}_{12}\text{-TEA}$ 在加热至 $90 ^\circ\text{C}$ 仍无法完全溶解 (图 2)。

随着体系中 ρ_{NaCl} 的升高, 图 2 中所有样品的 K_T 都相应增大, 这是因为 Na^+ 的尺寸更小, 容易进入胶束的斯特恩双电层^[25], 迫使铵根离子外迁^[26], 降低羧酸根离子间的同电性排斥作用。此时, *N*-烷基叔胺阳离子表现出比 *N*-羟乙基叔胺阳离子更好的抗 Na^+ 性质, 当 $\rho_{\text{NaCl}} = 25.0 \text{ g/L}$ 时, $\text{C}_{12}\text{-TMA}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-DMA}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-MDA}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 的 K_T 分别为 (44.6 ± 0.3) 、 (39.5 ± 0.4) 、 (39.4 ± 0.2) 、 (38.8 ± 0.4) 和 $(37.5 \pm 0.3) ^\circ\text{C}$, 均低于 $46 ^\circ\text{C}$; 当 $\rho_{\text{NaCl}} = 20.0 \text{ g/L}$ 时, $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 的 K_T 大于 $90 ^\circ\text{C}$; 当 $\rho_{\text{NaCl}} = 15.0 \text{ g/L}$ 时, $\text{C}_{12}\text{-DMEA}$ 的 K_T 大于 $90 ^\circ\text{C}$ (图 2)。

2.3 $\text{C}_{12}\text{-Am}$ 的表面张力和界面张力分析

选择 K_T 较低且耐 NaCl 较好的 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 和

$\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 作为 $\text{C}_{12}\text{-Am}$ 的代表, 以 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 为对照, 通过 $\gamma\text{-lgc}$ 和 $\sigma\text{-lgc}$ 曲线 (图 4) 考察 $\text{C}_{12}\text{-Am}$ 降低表 (界) 面张力的性质。

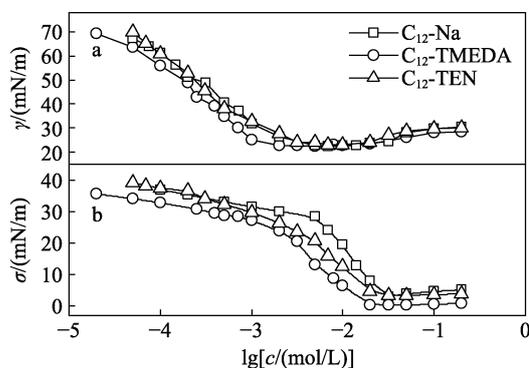


图 4 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 的 $\gamma\text{-lgc}$ (a) 和 $\sigma\text{-lgc}$ (b) 曲线

Fig. 4 $\gamma\text{-lgc}$ (a) and $\sigma\text{-lgc}$ (b) plots of $\text{C}_{12}\text{-Na}$, $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ and $\text{C}_{12}\text{-TEN}$

由图 4 可见, 随着 $\text{C}_{12}\text{-Am}$ 浓度的增加, γ 和 σ 逐渐降低, $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 都表现出良好的降低 γ 和 σ 的能力, 且三者的 γ_{min} 都较为接近, 分别为 $\gamma_{\text{min}}(\text{C}_{12}\text{-Na}) = 22.35 \text{ mN/m}$ 与文献^[27]报道值相近, $\gamma_{\text{min}}(\text{C}_{12}\text{-TMEDA}) = 22.23 \text{ mN/m}$, $\gamma_{\text{min}}(\text{C}_{12}\text{-TEN}) = 22.88 \text{ mN/m}$ 。

与 γ_{min} 相比, σ_{min} 的数值更小 (图 4), 其中, $\sigma_{\text{min}}(\text{C}_{12}\text{-TMEDA})$ 低至 0.21 mN/m , 比 $\sigma_{\text{min}}(\text{C}_{12}\text{-Na})$ (2.83 mN/m) 和 $\sigma_{\text{min}}(\text{C}_{12}\text{-TEN})$ (3.38 mN/m) 小 1 个数量级。可能的原因: 一是, TMEDA 属于二胺, 在水溶液中除了有 +1 价 TMEDAH^+ 之外, 还有少量的 +2 价 TMEDAH_2^{2+} 共存; 二是, 在所研究的 5 种 *N*-烷基叔胺中, TMEDA 的尺寸最大 (图 3)。这两种因素均有利于 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 在油-水界面上形成相对致密的吸附层。

值得注意的是, 图 4 中 $\gamma\text{-lgc}$ 和 $\sigma\text{-lgc}$ 曲线在临界胶束浓度 (CMC) 附近均未出现明显的拐点, 而是存在最低点现象。其原因是 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 属于强碱弱酸盐, 而 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 均是弱酸弱碱盐, 在水溶液中 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 均会发生明显的水解现象。通过测定溶液的 pH 发现, 三者水溶液的 pH 均随其浓度的改变而变化。当表面活性剂溶液浓度为 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 时, 三者 pH 约为 7.5; 而当表面活性剂溶液浓度为 $5.0 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 时, 三者 pH 升至 8.5~9.0。因此, 在图 4 所测浓度范围内, $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 水溶液中均有水解形成的表面活性物质 C_{12} ^[27-28] 共存。由此导致图 4 中 $\gamma\text{-lgc}$ 和 $\sigma\text{-lgc}$ 曲线在 CMC 附近均未出现明显的拐点。在恒定 $\text{pH}=10.5$ 时, $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 的 $\gamma\text{-lgc}$ (或 $\sigma\text{-lgc}$) 曲线均在 CMC 处

有尖锐的拐点，且彼此间无明显差异。

进一步从 γ 和 σ 角度定量考察了浓度均为 5.0×10^{-2} mol/L 的 C_{12} -Na、 C_{12} -TEN 和 C_{12} -TMEDA 溶液的 pH 开关响应性，以 C_{12} -TEN 为例(图 5)。用 HCl 将 pH 调整至 2.0，十二酸根离子转变为 C_{12} 而析出， γ 和 σ 分别增大至 54.5 和 39.0 mN/m；再用 NaOH 调整 pH 至原来的 8.6 时， γ 和 σ 又可回落至初始值（30.0 和 4.5 mN/m）附近。在 HCl 和 NaOH 交替作用下，可实现 C_{12} -TEN 的 pH 开关响应(图 5)。但是， C_{12} -Na 开关循环 1 次后就出现了絮凝析出， C_{12} -TMEDA 在出现絮凝析出前可循环 3 次，而 C_{12} -TEN 可循环 5 次(图 5)。

C_{12} -Na、 C_{12} -TEN 和 C_{12} -TMEDA 溶液 pH 开关循环次数的差异，亦源自于三者 NaCl 耐受性的不同。由 HCl 和 NaOH 交替作用下的 pH 开关循环，会有副产物 NaCl 的形成和累积。而 C_{12} -TEN 和 C_{12} -TMEDA 对 NaCl 耐受性优于 C_{12} -Na(图 2)，因此， C_{12} -TEN(5 次)和 C_{12} -TMEDA(3 次)溶液的 pH 开关循环次数比 C_{12} -Na(1 次)多。而 C_{12} -TEN 与 C_{12} -TMEDA 溶液的 pH 开关循环次数差异则是由 TMEDA 为双胺而 TEN 为单胺导致的。与 C_{12} -TEN 相比， C_{12} -TMEDA 一次 pH 开关循环所产生 NaCl 的量是 C_{12} -TEN 的两倍。因此，在同等条件下， C_{12} -TMEDA 溶液的 pH 开关循环次数比 C_{12} -TEN 的少。

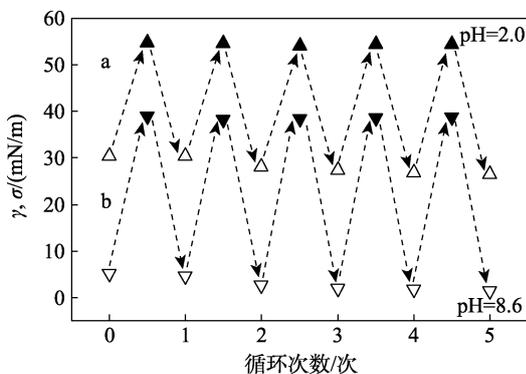


图 5 HCl-NaOH 交替作用下 C_{12} -TEN 水溶液的 γ (a) 和 σ (b) 的开关响应
Fig. 5 γ (a) and σ (b) switching response of C_{12} -TEN aqueous solution alternating by HCl-NaOH

2.4 C_{12} -Am 乳化十二烷-水乳液的耐盐性

分别以浓度为 5.0×10^{-2} mol/L 的 C_{12} -Na、 C_{12} -TEN 和 C_{12} -TMEDA 水溶液作为水相，与等体积十二烷(油相)均质 90 s 后形成乳液，考察 ρ_{NaCl} 对乳液稳定性(图 6)和乳液粒径尺寸的影响。

从图 6 可见， $\rho_{NaCl} = 0$ 时， C_{12} -TMEDA 乳液比 C_{12} -Na 和 C_{12} -TEN 更稳定，其 $t_{1\text{ mL}}$ 约 200 min，分别比 C_{12} -Na 和 C_{12} -TEN 的长约 3 倍。这可能是 C_{12} -TMEDA 乳液粒径为 (4.33 ± 1.31) μm 比 C_{12} -Na

的 (8.73 ± 3.37) μm 和 C_{12} -TEN 的 (8.13 ± 3.22) μm 更小的缘故。 $t_{1\text{ mL}}$ 数值的大小与乳液粒径尺寸密切相关，乳液粒径越大，在浮力作用下乳液液滴上浮的速度越快， $t_{1\text{ mL}}$ 数值越小。此外， C_{12} -TMEDA 的 σ 比 C_{12} -Na 和 C_{12} -TEN 更低(图 4)也有利于其乳液稳定性增加。

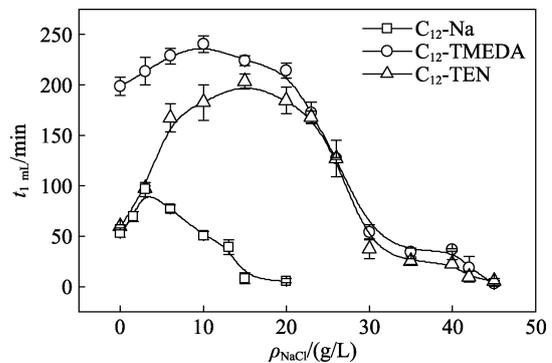
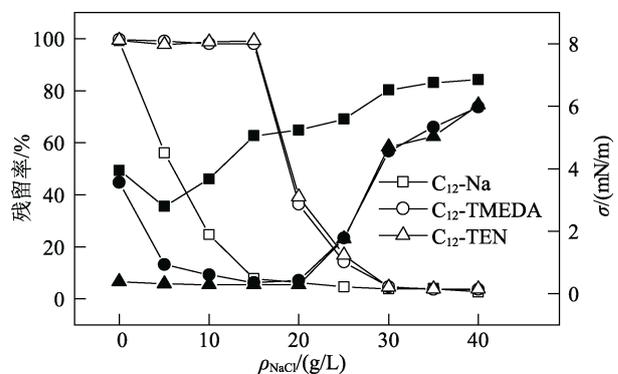


图 6 乳液析出 1 mL 水所需时间 ($t_{1\text{ mL}}$) 与 ρ_{NaCl} 的关系
Fig. 6 Relationship between the time required for emulsion to separate out 1 mL water ($t_{1\text{ mL}}$) and ρ_{NaCl}

随着 ρ_{NaCl} 增加，3 种乳液的 $t_{1\text{ mL}}$ 均先增大后减小(图 6)。可见，适量的 NaCl 存在，有利于离子型表面活性剂乳液的稳定。 C_{12} -Na、 C_{12} -TMEDA 和 C_{12} -TEN 乳液 $t_{1\text{ mL}}$ 峰值对应的 ρ_{NaCl} 分别为 3.0、10.0 和 15.0 g/L。此后，随着 ρ_{NaCl} 进一步增加，乳液 $t_{1\text{ mL}}$ 均呈减小趋势，直至出现絮凝甚至是凝胶现象。当 $\rho_{NaCl} = 15.0$ g/L 时， C_{12} -Na 开始絮凝；而对于 C_{12} -TEN 与 C_{12} -TMEDA 而言， $\rho_{NaCl} = 23.0$ g/L 才出现絮凝，相比于 C_{12} -Na 絮凝时的 ρ_{NaCl} 提高了约 53%。

产生絮凝现象可能会降低乳化剂的有效浓度，进而改变油-水界面张力。为此，考察了在不同 ρ_{NaCl} 时 C_{12} -Na、 C_{12} -TMEDA 和 C_{12} -TEN 水溶液中表面活性剂的残留率(图 7，样品出现絮凝时，取其清液测试)。



空心代表残留率；实心代表界面张力
图 7 C_{12} -Na、 C_{12} -TMEDA 和 C_{12} -TEN 水溶液中表面活性剂的残留率和 σ 与 ρ_{NaCl} 的关系
Fig. 7 Relationship between the residues of surfactant and σ of C_{12} -Na, C_{12} -TMEDA and C_{12} -TEN aqueous solution and ρ_{NaCl}

随着 ρ_{NaCl} 增加, $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 在水溶液中的残留率明显降低, 直至 $\rho_{\text{NaCl}} = 15.0 \text{ g/L}$ 后几乎不变, 此时 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 在水溶液中的残留率为 7.8%, 相应 σ 为 5.05 mN/m; 对 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 而言, ρ_{NaCl} 在 0~15.0 g/L 范围内时, 水溶液中 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 的浓度几乎没有改变, 随着 ρ_{NaCl} 进一步增加, 水溶液中 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 浓度开始显著下降。由此可见, $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 对 NaCl 的耐受性明显弱于 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$, 即 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 更易受 NaCl 影响而絮凝, 降低了其乳化作用的有效浓度。脂肪酸胺比其钠盐具有更好的 NaCl 耐受性。

3 结论

(1) 与 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 相比, 由短链 N -烷基叔胺与 C_{12} 耦合形成的 CC-SAA ($\text{C}_{12}\text{-Am}$) 具有较低的 K_T 和较好的水溶性。

(2) Am 的结构对 $\text{C}_{12}\text{-Am}$ 的 K_T 有明显的影响。对 N -烷基类 Am 而言, Am 尺寸越大, 所得 $\text{C}_{12}\text{-Am}$ 的 K_T 就越低, 相应地, 对 NaCl 的耐受性越好; 对 N -羟乙基类 Am 而言, Am 中羟乙基数目越多, 所得 $\text{C}_{12}\text{-Am}$ 的 K_T 就越大, 相应地, 对 NaCl 的耐受性越差。

(3) 对 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 水溶液而言, $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 可将十二烷-水的 σ 降低至 0.21 mN/m, 比 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 的小 1 个数量级。在 HCl-NaOH 交替作用下, $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 可分别循环 3 次和 5 次, 而 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 只能循环 1 次。

(4) 对 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 分别乳化的十二烷-水乳液, 适量 NaCl 存在可以促进乳液稳定性增加, 其最适 ρ_{NaCl} 分别为 3.0、10.0 和 15.0 g/L; 但过量 NaCl 存在均会导致 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 、 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 絮凝析出, 析出 $\text{C}_{12}\text{-TEN}$ 和 $\text{C}_{12}\text{-TMEDA}$ 的 ρ_{NaCl} 均为 23.0 g/L, 比 $\text{C}_{12}\text{-Na}$ 的 15.0 g/L 提高了约 53%。

可见, 基于短链 N -烷基叔胺与脂肪酸耦合形成的 CC-SAA 比同等脂肪酸 Na 盐具有更好的 NaCl 耐受性, 有望为耐无机盐表面活性剂的设计提供有益参考。

参考文献:

- [1] QIN H (秦卉), LIU W Y (刘伟毅). The history of soaps and detergents[J]. *Detergent & Cosmetics* (日用化学品科学), 2016, 39(1): 44-49.
- [2] MAAG H. Fatty acid derivatives: Important surfactants for household, cosmetic and industrial purposes[J]. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 1984, 61(2): 259-267.
- [3] MU R H (穆瑞花), LIU J G (刘节根), ZHU L (朱雷), et al. Current situation of china's soap industry and optimization of soap formula technology[J]. *China Cleaning Industry* (中国洗涤用品工业), 2006, (6): 43-48.
- [4] XIAO J X (肖进新). How to make clear and stable solutions of soaps at neutral pH and room temperature[J]. *Detergent & Cosmetics* (日用化学品科学), 2018, 41(4): 10-16.
- [5] HU Z Y (胡征宇). An important factor in hard water resistance of anionic surfactants-Krafft temperature[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics* (日用化学工业), 1990, (4): 26-30.
- [6] LIN B, MCCORMICK A V, DAVIS H T, et al. Solubility of sodium soaps in aqueous salt solutions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2005, 291(2): 543-549.
- [7] FAY H, MEEKER S, CAYER-BARRIOZ J, et al. Polymorphism of natural fatty acid liquid crystalline phases[J]. *Langmuir*, 2012, 28(1): 272-282.
- [8] LI H G, WIECZOREK S A, XIN X, et al. Phase transition in salt-free cationic surfactant mixtures induced by temperature[J]. *Langmuir*, 2010, 26(1): 34-40.
- [9] YANG Z (杨哲). Synthesis and properties of erucic acid based ionic liquid surfactant[D]. Wuxi: Jiangnan University (江南大学), 2021.
- [10] DOULIEZ J P. Self-assembly of hollow cones in a bola-amphiphile/hexadamine salt solution[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(45): 15694-15695.
- [11] SAKAI K, NOMURA K, SHRESTHA R G, et al. Wormlike micelle formation by acylglutamic acid with alkylamines[J]. *Langmuir*, 2012, 28(51): 17617-17622.
- [12] SHEN Y W, HAO J C, HOFFMANN H. Reversible phase transition between salt-free cationic vesicles and high-salinity cationic vesicles[J]. *Soft Matter*, 2007, 3(11): 1407-1412.
- [13] DING H (丁慧), JIANG Y J (姜亚洁), WANG Y K (王亚魁), et al. Preparation and properties of gemini quaternary ammonium salts with organic counterions[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2022, 39(1): 114-120.
- [14] HASANOV E E, RAHIMOV R A, ABDULLAYEV Y, et al. Counterion-coupled gemini surfactants based on propoxylated hexamethylenediamine and fatty acids: Theory and application[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 318(15): 114050.
- [15] WANG S Y, CAI S, LIU X F, et al. Reversible CO_2/N_2 -tuning Krafft temperature of sodium alkyl sulphonates and a proof-of-concept usage in surfactant-enhanced soil washing[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 417(1): 129316.
- [16] HAN Y X (韩一秀), ZHANG J C (张继超), WANG H Y (王红艳), et al. The effect of tail length of anionic surfactant on rheological behaviors of wormlike micellar solutions[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry* (合成化学), 2011, 19(4): 450-454.
- [17] WU Y T (吴有庭), MEI L H (梅乐和), ZHU Z Q (朱自强), et al. Construction of spinning drop tensiometer and determination of liquid-liquid interfacial tension[J]. *CIESC Journal* (化工学报), 1996, 47(4): 510-514.
- [18] ZHONG L (钟雷), DING Y D (丁悠丹). Analysis of surfactants and their auxiliaries[M]. Hangzhou: Zhejiang Science and Technology Press (浙江科学技术出版社), 1986.
- [19] LEE J J, CHEN C H, SHIMON D, et al. Effect of humidity on the CO_2 adsorption of tertiary amine grafted SBA-15[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(42): 23480-23487.
- [20] FILOPOULOU A, VLACHOU S, BOYATZIS S C. Fatty acids and their metal salts: A review of their infrared spectra in light of their presence in cultural heritage[J]. *Molecules*, 2021, 26(19): 6005.
- [21] ALAM M S, SIDDIQ A M, NATARAJAN D, et al. Physicochemical properties and bioactivity studies of synthesized counterion coupled (COCO) gemini surfactant, 1, 6-bis (N , N -hexadecyl dimethyl ammonium) adipate[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 273: 16-26.
- [22] KLEIN R, TOURAUD D, KUNZ W. Choline carboxylate surfactants: Biocompatible and highly soluble in water[J]. *Green Chemistry*, 2008, 10(4): 433-435.
- [23] PROFETA S, ALLINGER N L. Molecular mechanics calculations on aliphatic amines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124(7): 1907-1918.
- [24] SHANNON R D. Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides[J]. *Acta Crystallographica Section A*, 1976, 32(5): 751-767.
- [25] VOLKOV A G, PAULA S, DEAMER D W. Two mechanisms of permeation of small neutral molecules and hydrated ions across phospholipid bilayers[J]. *Bioelectrochemistry and Bioenergetics*, 1997, 42(2): 153-160.
- [26] KLEIN R, KELLERMEIER M, DRECHSLER M, et al. Solubilisation of stearic acid by the organic base choline hydroxide[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2009, 338(1/2/3): 129-134.
- [27] YANG X F (杨新富), ZHAO J X (赵剑曦). Surface activity of sodium carboxylate gemini surfactant aqueous and pH effect[J]. *Fine Chemicals* (精细化工), 2005, 22(6): 436-439.
- [28] LI Y H (李勇慧), HUANG J B (黄建滨), WANG C Z (王传忠), et al. Surface and micellar properties of easily hydrolyzable surfactants[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica* (物理化学学报), 2001, 17(11): 972-977.