

表面活性剂

长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱的合成及性能

李润植¹, 张 群², 李书沐³, 沈 刚^{3*}, 许 萍¹, 唐亚林³

(1. 北京建筑大学 环境与能源工程学院, 北京 100044; 2. 中国石油勘探开发研究院 提高石油采收率国家重点实验室, 北京 100083; 3. 中国科学院化学研究所, 北京 100190)

摘要: 为了考察长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱的性能, 以硬脂酸甲酯、油酸甲酯、11-(3,4-二甲基-苯基)-硬脂酸甲酯、3-二甲胺基丙胺、1,3-丙磺酸内酯为原料, 通过两步反应合成了 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱, 并采用 ¹HNMR 及 MS 进行了结构确认。对样品进行了表面张力、耐温耐盐性、泡沫性能、油水界面张力性能测试, 发现 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱均具有良好的表/界面活性、泡沫稳定性、乳化能力、耐盐性及耐温性; 长脂肪链中引入芳烷基增强了 11-(3,4-二甲基-苯基)-十八烷基酰胺丙基-*N,N*-二甲基磺基甜菜碱 (C₁₈DAMSB) 的表面活性, 临界胶束浓度及表面张力分别为 1.57×10^{-5} mol/L、28.89 mN/m, 低于油酸酰胺丙基磺基甜菜碱 (UC₁₈AMP3SB) 及硬脂酸酰胺丙基磺基甜菜碱 (R₁₈DMSA); UC₁₈AMP3SB 疏水链中的双键使其耐盐性优于 C₁₈DAMSB 和 R₁₈DMSA。

关键词: 两性表面活性剂; 磺基甜菜碱; 表/界面活性; 乳化性能; 泡沫性能; 耐盐性

中图分类号: TQ423.3 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2022) 09-1845-06

Synthesis and properties of long aliphatic chain amidopropylsulfobetaine

LI Runzhi¹, ZHANG Qun², LI Shumu³, SHEN Gang^{3*}, XU Ping¹, TANG Yalin³

(1. School of Environment and Energy Engineering, Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China; 2. State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China; 3. Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

Abstract: In order to investigate the properties of long aliphatic chain amidopropylsulfobetaines, three long aliphatic chain amidopropylsulfobetaines were prepared from methyl stearate, methyl oleate, 11-(3,4-dimethylphenyl)-stearic acid methyl ester, 3-dimethylaminopropylamine and 1,3-propane sultone by two-step reaction, then characterized, confirmed and evaluated by ¹HNMR, mass spectrometry and measurements of surface tension, temperature and salt resistance, foaming property, oil-water interfacial tension. It was found that all three long aliphatic chain amidopropylsulfobetaines obtained exhibited good surface/interface activity, foam stability, emulsification ability, as well as salt and temperature resistance. 11-(3,4-Dimethylphenyl)-octadecylamidopropyl-*N,N*-dimethylsulfobetaine (C₁₈DAMSB) displayed enhanced surface activity due to the introduction of aralkyl groups into long aliphatic chains with both the critical micelle concentration (1.57×10^{-5} mol/L) and surface tension (28.89 mN/m) lower than those of oleic acid amidopropylsulfobetaine (UC₁₈AMP3SB) and stearic acid amidopropylsulfobetaine (R₁₈DMSA). Meanwhile, the double bond in the hydrophobic chain of UC₁₈AMP3SB made its salt tolerance better than C₁₈DAMSB and R₁₈DMSA.

Key words: zwitterionic surfactants; sulfobetaine; surface/interfacial activity; emulsifying properties; foaming properties; salt tolerance

磺基甜菜碱分子结构中同时含有阴离子磺酸基团和阳离子季铵基团, 因而具有良好的水溶性和表/

界面活性^[1-3], 并在广泛的 pH 范围内均可以保持电中性, 体现出良好的耐酸碱性和耐盐性^[4-5], 被广泛应

收稿日期: 2022-01-18; 定用日期: 2022-05-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20220067

基金项目: 中石油科学技术院项目 (RIPED.CN-2020-JS-257); 国家水体污染控制与治理科技重大专项 (2018ZX07110-008-006)

作者简介: 李润植 (1995—), 男, 硕士生, E-mail: 773611001@qq.com. 联系人: 沈 刚 (1982—), 男, 博士, 工程师, E-mail: sg2009@iccas.ac.cn.

用于石油开采、清洁杀菌及印刷助染等领域^[6-8]。

鉴于磺基甜菜碱众多的优点,国内外学者对其进行了深入的研究。有学者通过结构优化,将酰胺键、双键、芳基等基团引入到磺基甜菜碱中来进一步提升磺基甜菜碱的表/界面性能。高明等^[9]合成了疏水基团中含有苯环的烷基磺基甜菜碱,苯环的引入使其在较宽的浓度范围内,可与原油形成 0.001 mN/m 的超低界面张力,在低渗透油田具有广阔的应用前景;张佳瑜等^[10]合成了一种具有良好表/界面活性的松香磺基甜菜碱,与重烷基苯磺酸钠组成的复配体系可与大庆原油形成 0.0003 mN/m 超低界面张力。

近年来,还有学者发现,具有长脂肪链的两性离子表面活性剂可以自发组成蠕虫状胶束,同样显示出良好的表/界面性能^[11-12]。FENG 等^[13]合成了疏水碳链长度分别为 18、22、24 的酰胺羧基甜菜碱,性能研究发现,3 种酰胺羧基甜菜碱均具有良好的表面活性,且临界胶束浓度(CMC)随着碳链长度的增加而降低;蔡红岩等^[14]研究了芥酸酰胺丙基二甲胺羧基甜菜碱(EBC)在驱油领域中的应用潜力,结果表明,EBC 可与多种油藏条件原油达到 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$ mN/m 数量级的超低界面张力,具有优异的界面性能。目前,已有大量关于长脂肪链酰胺羧基甜菜碱性能的研究,然而,对于长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱的性能研究鲜有报道。

本文拟合成 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱,通过表面张力、泡沫性能、乳化性能、耐盐性和油水界面张力的研究,旨在为长脂肪链和磺基团对表/界面活性的影响提供理论支持,并试图拓展长脂肪链酰胺磺基甜菜碱的应用领域。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

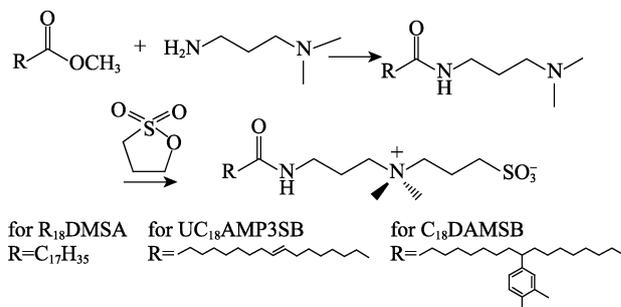
11-(3,4-二甲基-苯基)-硬脂酸甲酯,质量分数>90.0%,自制;3-二甲胺基丙胺,工业级,安耐吉试剂有限公司;乙酸乙酯、甲醇、NaOH、NaCl、无水 CaCl₂、无水 MgSO₄,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;煤油、液体石蜡,化学纯,上海麦克林生化科技有限公司;1,3-丙磺酸内酯、硬脂酸甲酯、油酸甲酯,工业级,阿拉丁试剂(上海)有限公司;GF254 硅胶板、柱层析硅胶粉(200~300 目),青岛海洋化工有限公司;实验用水均为超纯水机制备的超纯水。

RE52CS 旋转蒸发仪,上海亚荣生化仪器厂;Avance III 400 MHz 核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司;Agilent 1100LC/MSD 液相色谱-质谱联用仪,美国 Agilent 公司;Milli-Q 超纯水机,美国 Millipore 公司;TX-500C 旋转滴界面张力仪,美国 CNG 公司。

1.2 实验方法

参考文献[15-16]合成 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱,以 11-(3,4-二甲基-苯基)-十八烷基酰胺丙基-N,N-二甲胺磺基甜菜碱(C₁₈DAMSB)的合成为例,具体方法如下。

将 40.24 g (0.10 mol) 11-(3,4-二甲基-苯基)-硬脂酸甲酯和 18.76 mL (0.15 mol) 3-二甲胺基丙胺加入三口烧瓶中,然后加入 4.00 g (0.10 mol) NaOH,开启搅拌、加热,通 N₂ 保护,升温至 160 °C 回流 8 h。薄层色谱法(TLC)监测反应,展开剂为 V(二氯甲烷):V(甲醇)=10:1 的混合液,碘为显色剂。反应完成后,减压蒸馏去除过量的 3-二甲胺基丙胺和甲醇,冷却至室温,得到 11-(3,4-二甲基-苯基)-十八烷基酰胺二甲胺中间体。将 9.44 g (0.02 mol) 中间体、100 mL 乙酸乙酯加入三口烧瓶中,开启搅拌、加热至 90 °C,缓慢滴加 2.21 mL (0.022 mol) 1,3-丙磺酸内酯,滴加完毕后持续加热回流 12 h。TLC 监测反应,展开剂为 V(二氯甲烷):V(甲醇)=3:1 的混合液,碘为显色剂。反应完成后,自然冷却,抽滤,滤渣用 V(乙酸乙酯):V(甲醇)=5:1 的混合液重结晶 3 次,得到 C₁₈DAMSB 固体 11.17 g,产率 76.44%。油酸酰胺丙基磺基甜菜碱(UC₁₈AMP3SB)及硬脂酸酰胺丙基磺基甜菜碱(R₁₈DMSA)的合成方法同上,产率分别为 72.49%和 75.32%,3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱的合成路线如下所示。



C₁₈DAMSB 的表征数据如下: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 0.82~0.87 (t, 3H), 1.10~1.24 (m, 22H), 1.54~1.55 (m, 6H), 2.01~2.04 (m, 2H), 2.19 (s, 4H), 2.24~2.27 (s, 7H), 2.71~2.86 (m, 2H), 3.13 (s, 6H), 3.33 (m, 2H), 3.44 (m, 2H), 3.65 (m, 2H), 4.13 (br, 1H), 6.93~7.06 (m, 3H), 7.65 (br, 1H); ESI-MS, m/z: [M+H]⁺理论值为 595.5, 测试值为 595.6。

UC₁₈AMP3SB 的表征数据如下: ¹HNMR (400 MHz, CDCl₃), δ: 0.85~0.92 (t, 3H), 1.20~1.45 (m, 20H), 1.53~1.65 (m, 2H), 1.93~2.12 (m, 6H), 2.15~2.31 (m, 4H), 2.81~2.94 (s, 2H), 3.07~3.25 (s, 6H), 3.27~3.39 (s, 2H), 3.43~3.55 (s, 2H), 3.61~3.81 (m, 2H), 5.28~5.42 (m, 2H), 7.59~7.71 (br, 1H); ESI-MS, m/z: [M+H]⁺理论值为 489.4, 测试值为 489.6。

R₁₈DMSA 的表征数据如下: ¹HNMR (400 MHz,

CDCl₃), δ : 0.84~0.91 (t, 3H), 1.19~1.34 (m, 28H), 1.52~1.66 (m, 2H), 1.98~2.13 (m, 2H), 2.16~2.32 (m, 4H), 2.83~2.97 (s, 2H), 3.06~3.28 (s, 6H), 3.30~3.41 (s, 2H), 3.45~3.58 (s, 2H), 3.62~3.76 (m, 2H), 7.59~7.71 (br, 1H); ESI-MS, m/z : [M+H]⁺理论值为 491.4, 测试值为 491.6。

1.3 性能评价

1.3.1 表面张力及耐温性测试

采用滴体积法^[17]测试 3 种不同浓度的长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱水溶液在 25 °C 下的表面张力, 根据测试结果绘制表面张力 (γ) 与浓度 ($\lg C$) 关系曲线, 由曲线的交点判断 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱的临界胶束浓度及所对应的表面张力 γ_{CMC} 。根据式 (1)、(2) 计算饱和吸附量 Γ_{max} 和平均分子面积 A_{min} :

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

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

式中: Γ_{max} 为饱和吸附量, $\mu\text{mol}/\text{m}^2$; γ 为表面张力, mN/m ; n 为离子类型种类数, 取 2; R 为理想气体常数, $8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; T 为热力学温度, K ; C 为表面活性剂的浓度, mol/L ; $(\partial\gamma/\partial\lg C)_T$ 为表面张力与浓度关系曲线的斜率; A_{min} 为平均分子面积, nm^2 ; N_A 为阿伏伽德罗常量, $6.02 \times 10^{23}/\text{mol}$ 。

在 20~80 °C 时, 分别测试 C₁₈DAMSB 浓度为 $2.0 \times 10^{-5} \text{ mol}/\text{L}$ 、UC₁₈AMP3SB 浓度为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ 及 R₁₈DMSA 浓度为 $5.0 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ 的水溶液表面张力, 判断 3 种表面活性剂的耐温性。

1.3.2 泡沫性能

采用振荡法测试 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱的起泡能力和泡沫稳定性^[18]。配制质量浓度为 1 g/L 的表面活性剂水溶液, 转移至 50 mL 具塞管中, 记录溶液高度 (H_0 , mm), 剧烈振荡 50 次后停止, 记录具塞管中泡沫的高度 (H_1 , mm) 和溶液的高度 (H_2 , mm); 每隔 10 min, 记录试管中泡沫的高度 (H_{3-t} , mm, 其中, t 为记录次数 1、2、3、4、5、6), 记录 6 次。根据式 (3)、(4) 计算表面活性剂的起泡能力与泡沫稳定性:

$$\text{起泡能力}/\% = \frac{H_1 + H_2 - H_0}{H_0} \times 100 \quad (3)$$

$$\text{泡沫稳定性}/\% = \frac{H_{3-t}}{H_1} \times 100 \quad (4)$$

1.3.3 乳化性能

采用量筒法测试 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱的乳化能力^[18]。分别量取 25 mL 液体石蜡和煤油, 加入具塞管中, 再分别加入 25 mL 质量浓度为

1 g/L 的表面活性剂水溶液。剧烈振动具塞管 50 次, 静置 1 min, 记录乳浊液分出 10 mL 溶液需要的时间, 重复 5 次, 结果取平均值。

1.3.4 耐盐性

分别取一系列不同质量的 NaCl、CaCl₂ 及 MgSO₄ 于 50 mL 平底磨口比色管中, 用 $5 \times 10^{-4} \text{ mol}/\text{L}$ 的长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱水溶液定容, 静置 2 h 后观察溶液的澄清度, 参照 GT/B 7381—2010《表面活性剂在硬水中稳定性的测定方法》中溶液澄清度的描述判断表面活性剂的耐盐性。溶液澄清度分为: 清晰、乳色、混浊、少量沉淀或凝聚物 (沉淀或凝聚物厚度 $\leq 0.5 \text{ cm}$)、大量沉淀及凝聚物 (沉淀或凝聚物厚度 $> 0.5 \text{ cm}$)。

1.3.5 油水界面张力

参照文献[19]采用旋转滴界面张力仪测定油水动态界面张力。以长庆马岭北 3 区原油 (黏度为 $2.3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 、密度为 $0.85 \text{ g}/\text{cm}^3$) 为评价样品, 设定温度 50 °C, 转速 5000 r/min, 测试质量浓度分别为 0.2、0.5、1.0 及 2.0 g/L 的长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱地层水溶液 (矿化度为 $15000 \text{ mg}/\text{L}$) 在不同时间的油水界面张力。

2 结果与讨论

2.1 表面张力测试

在 25 °C 时, 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱表面活性剂水溶液的表面张力随浓度变化曲线如图 1 所示。

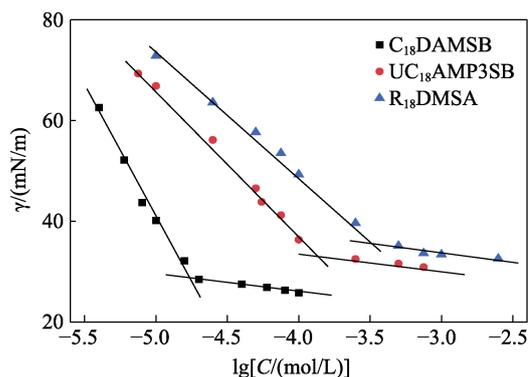


图 1 C₁₈DAMSB、UC₁₈AMP3SB 和 R₁₈DMSA 表面张力随浓度变化曲线

Fig. 1 Change curves of surface tension of C₁₈DAMSB, UC₁₈AMP3SB and R₁₈DMSA with their concentration

从图 1 可以看出, 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱水溶液的表面张力随着表面活性剂浓度的增大而下降, 当浓度增大至临界胶束浓度后, 表面张力下降的速率变缓, 由曲线的拐点确定其临界胶束浓度及对应的表面张力 γ_{CMC} , 并由式 (1)、(2) 计

算饱和吸附量 Γ_{\max} 及平均分子面积 A_{\min} , 结果如表 1 所示。

表 1 25 °C 时 C_{18} DAMSB、 UC_{18} AMP3SB 及 R_{18} DMSA 的表面性质

Table 1 Surface properties of C_{18} DAMSB, UC_{18} AMP3SB and R_{18} DMSA at 25 °C

样品	CMC/ (mol/L)	γ_{CMC} / (mN/m)	Γ_{\max} / ($\mu\text{mol}/\text{m}^2$)	A_{\min} / nm^2
C_{18} DAMSB	1.57×10^{-5}	28.89	3.02	0.54
UC_{18} AMP3SB	1.29×10^{-4}	31.51	3.42	0.49
R_{18} DMSA	4.14×10^{-4}	33.23	3.86	0.43

从表 1 可以看出, C_{18} DAMSB 的临界胶束浓度、 γ_{CMC} 和 Γ_{\max} 分别为 1.57×10^{-5} mol/L、28.89 mN/m 和 $3.02 \mu\text{mol}/\text{m}^2$, 表面性质优于 UC_{18} AMP3SB (1.29×10^{-4} mol/L、31.51 mN/m 和 $3.42 \mu\text{mol}/\text{m}^2$) 和 R_{18} DMSA (4.14×10^{-4} mol/L、33.23 mN/m 和 $3.86 \mu\text{mol}/\text{m}^2$), 这可能是由于长脂肪链中的芳烷基增大了 C_{18} DAMSB 分子的体积, 使其在气/液界面的饱和吸附量减小, 当 C_{18} DAMSB 的浓度逐渐增大并达到饱和时, 过量的表面活性剂逐渐脱附, 并在溶液中聚集形成胶束。而 UC_{18} AMP3SB 在气/液界面吸附排列时, 疏水基中的双键使疏水基团发生弯曲折叠, 分子间的间距增大, 相较于 R_{18} DMSA 更易达到饱和吸附量, 并随着浓度的进一步增大而形成胶束, 因而 C_{18} DAMSB 和 UC_{18} AMP3SB 表现出更好的表面性能。

对比文献报道中几种磺基甜菜碱的临界胶束浓度与表面张力, 结果如表 2 所示。

表 2 系列磺基甜菜碱临界胶束浓度及表面张力的比较
Table 2 Comparison of CMC and surface tension of series of sulfobetaines

样品	CMC/(mol/L)	γ_{CMC} /(mN/m)	参考文献
Sb16-3	2.9×10^{-5}	30.46	[20]
U22-DAS ^①	9.3×10^{-6}	25.50	[21]
EASB	1.78×10^{-5}	40.10	[22]
C_{18} DAMSB	1.57×10^{-5}	28.89	本文
UC_{18} AMP3SB	1.29×10^{-4}	31.51	
R_{18} DMSA	4.14×10^{-4}	33.23	

① 测试温度为 80 °C。

由表 2 可以发现, 长烷基链磺基甜菜碱均具有良好的表面活性, 且随着烷基链的增长, 表面活性也进一步提升。如疏水基中碳链长度为 16 的十六烷基磺基甜菜碱 (Sb16-3) 的临界胶束浓度及对应的表面张力均大于碳链长度为 22 的芥酸酰胺磺基甜菜碱 (U22-DAS)。这主要是由于烷基链的长度越长, 表面活性剂的亲水性越差, 不利于在气/液界面吸附, 且饱和吸附量降低, 更容易形成胶束。实验中

还发现, 引入芳烷基也可以通过类似的作用达到提升表面活性的目的。然而, 过长的烷基链会导致表面活性剂的水溶性变差^[15], 对实际应用产生限制, 因而通常引入亲水基团增强表面活性剂的水溶性。增强水溶性会增加表面活性剂在气/液界面的饱和吸附量, 进而降低表面活性。例如: R_{18} DMSA 的烷基链比 Sb16-3 更长, 但酰胺键的引入增强了其水溶性, 进而表面活性变差。同样, 芥酸酰胺羟基磺基甜菜碱 (EASB) 中的羟基提供了良好的水溶性, 但表面活性比 U22-DAS 更差。

C_{18} DAMSB、 UC_{18} AMP3SB 和 R_{18} DMSA 水溶液表面张力随温度变化结果如表 3 所示。

表 3 不同温度时 C_{18} DAMSB、 UC_{18} AMP3SB 和 R_{18} DMSA 水溶液的表面张力

Table 3 Surface tension of C_{18} DAMSB, UC_{18} AMP3SB and R_{18} DMSA at different temperatures

温度/°C	表面张力/(mN/m)		
	C_{18} DAMSB	UC_{18} AMP3SB	R_{18} DMSA
20	28.50	31.79	33.97
40	26.90	30.28	32.31
60	25.60	29.77	30.95
80	24.70	28.91	28.43

从表 3 可以看出, C_{18} DAMSB 浓度为 2.0×10^{-5} mol/L、 UC_{18} AMP3SB 浓度为 1.5×10^{-4} mol/L 及 R_{18} DMSA 浓度为 5.0×10^{-4} mol/L 的水溶液表面张力随着温度升高而降低, 并在 20~80 °C 范围内均保持较低的表面张力和良好的稳定性, 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱均具有良好的耐温性能。

2.2 泡沫性能

在 25 °C 时, 测试 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱的起泡性和泡沫稳定性, 结果如表 4 和图 2 所示。

表 4 C_{18} DAMSB、 UC_{18} AMP3SB 和 R_{18} DMSA 的起泡能力
Table 4 Foaming ability of C_{18} DAMSB, UC_{18} AMP3SB and R_{18} DMSA

样品	起泡能力/%
C_{18} DAMSB	127.3
UC_{18} AMP3SB	102.9
R_{18} DMSA	97.6

从表 4 可以看出, 在 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱中, C_{18} DAMSB 的起泡能力最优。由图 2 可知, 但 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱的泡沫稳定性近似。这可能是由于 C_{18} DAMSB 达到临界胶束浓度时, 表面张力最低, 更有利于泡沫的产生, 而 C_{18} DAMSB、 UC_{18} AMP3SB 和 R_{18} DMSA 的亲水头基结构相同^[23], 使溶液的黏度增大的能力相同, 因而泡沫的稳定性近似。

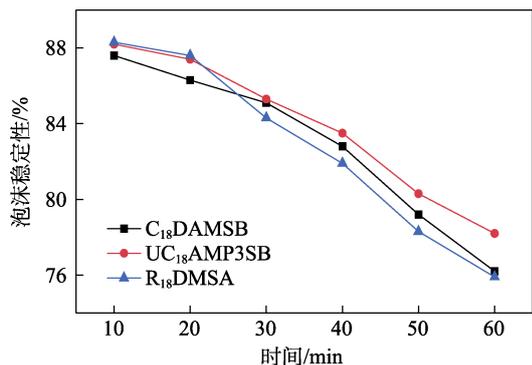


图 2 C₁₈DAMSB、UC₁₈AMP3SB 及 R₁₈DMSA 泡沫稳定性随时间的变化曲线

Fig. 2 Change curves of foam stability of C₁₈DAMSB, UC₁₈AMP3SB and R₁₈DMSA with time

2.3 乳化能力

在 25 °C 时, 测试 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱对煤油和液体石蜡的乳化能力, 结果如表 5 所示。

表 5 C₁₈DAMSB、UC₁₈AMP3SB 及 R₁₈DMSA 对煤油和液体石蜡的乳化能力

Table 5 Emulsifying capacity of C₁₈DAMSB, UC₁₈AMP3SB and R₁₈DMSA on kerosene and liquid paraffin

样品	不同油相乳化时间 ^① /s	
	煤油	液体石蜡
C ₁₈ DAMSB	249	513
UC ₁₈ AMP3SB	412	254
R ₁₈ DMSA	353	373

①从不同乳液中分出 10 mL 水所需时间。

从表 5 可以看出, 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱对于煤油和液体石蜡的乳化能力有所区别。C₁₈DAMSB 从煤油和液体石蜡中分离出 10 mL 水所需的时间分别为 249 和 513 s, 其对液体石蜡的乳化性能优于煤油, 而 UC₁₈AMP3SB 则呈相反趋势。相较于疏水基为饱和脂肪链的 R₁₈DMSA, C₁₈DAMSB 疏水基中的芳烷基改变了其亲水-亲油平衡, 增强了其亲油性, 而 UC₁₈AMP3SB 疏水基中的双键增强了其亲水性, 导致 3 者对液体石蜡和煤油的乳化性能不同。

2.4 耐盐性

在 25 °C 时, 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱的耐盐性如表 6 所示。从表 6 可以看出, 3 种脂肪酸酰胺丙基甜菜碱均具有良好的耐盐性, 且对 Mg²⁺ 的耐受性优于对 Na⁺ 和 Ca²⁺。这是由于磺基甜菜碱分子中同时具有阴、阳两种离子, 在水中形成更稳定的双电层, 可以更好地抗拒无机阳离子的压缩^[24]。其中, UC₁₈AMP3SB 对 3 种无机盐的耐受性最佳, 这可能是由于其疏水基团中的双键增强了水溶性及

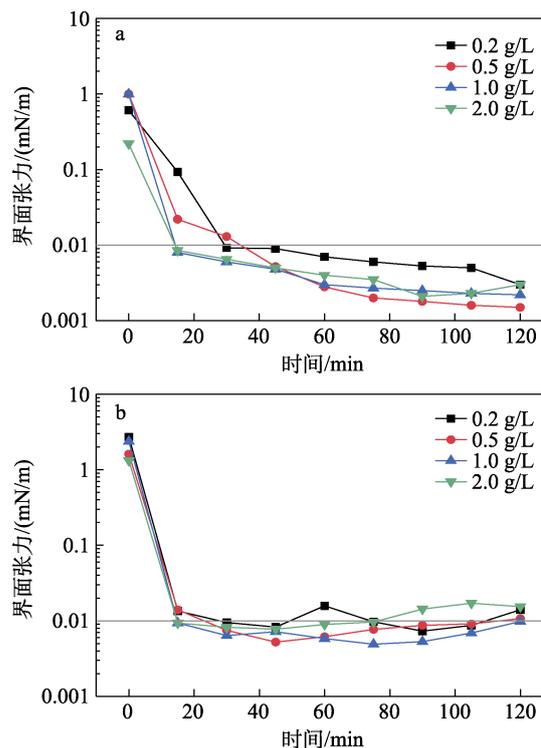
在水溶液中的水合作用, 无机阳离子需要更大的浓度才能压缩双电层, 破坏水合结构, 导致表面活性剂盐析^[25]。而 C₁₈DAMSB 疏水基中的芳烷基则使其水溶性变差, 在耐盐性能上表现出相反的效果。

表 6 C₁₈DAMSB、UC₁₈AMP3SB 及 R₁₈DMSA 的耐盐性
Table 6 Salt tolerance of C₁₈DAMSB, UC₁₈AMP3SB and R₁₈DMSA

样品	无机盐	无机盐质量浓度/(g/L)			
		1	5	10	20
C ₁₈ DAMSB	NaCl	清晰	乳色	少量沉淀	少量沉淀
	CaCl ₂	清晰	乳色	少量沉淀	少量沉淀
	MgSO ₄	清晰	清晰	乳色	乳色
UC ₁₈ AMP3SB	NaCl	清晰	清晰	清晰	乳色
	CaCl ₂	清晰	清晰	乳色	少量沉淀
	MgSO ₄	清晰	清晰	清晰	乳色
R ₁₈ DMSA	NaCl	清晰	清晰	乳色	少量沉淀
	CaCl ₂	清晰	乳色	少量沉淀	少量沉淀
	MgSO ₄	清晰	清晰	清晰	乳色

2.5 油水界面张力

在 50 °C 时, 不同质量浓度的 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱地层水溶液与原油间的界面张力随时间变化曲线如图 3 所示。从图 3 可以看出, 在 30 min 时, 质量浓度范围为 0.2~2.0 g/L 的 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱地层水溶液均可与原油达到 $1 \times 10^{-3} \sim 1 \times 10^{-4}$ mN/m 数量级超低界面张力。超低的油水界面张力有利于发生反向润湿, 从而削弱储层岩石中的毛细作用力并增强油的流动性, 提高采油效率^[26]。



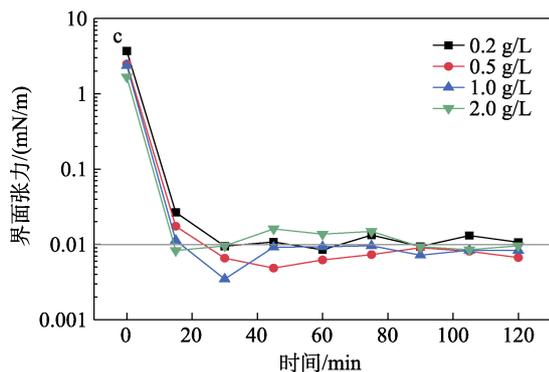


图 3 C_{18} DAMSB (a)、 UC_{18} AMP3SB (b) 及 R_{18} DMSA (c) 与长庆原油间界面张力随时间的变化

Fig. 3 Change of interfacial tension between C_{18} DAMSB (a), UC_{18} AMP3SB (b) and R_{18} DMSA (c) and Changqing crude oil with time

3 结论

(1) 以 11-(3,4-二甲基-苯基)-硬脂酸甲酯、油酸甲酯、硬脂酸甲酯、3-二甲氨基丙胺、1,3-丙磺酸内酯为原料, 通过两步反应合成了 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱。通过 ^1H NMR 及 MS 表征, 确认合成产物分子结构正确。

(2) 对 C_{18} DAMSB、 UC_{18} AMP3SB 及 R_{18} DMSA 性能测试发现, 3 种长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱均具有良好的表/界面活性, 临界胶束浓度在 $1.57 \times 10^{-5} \sim 4.14 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 对应的表面张力分别为 28.89、31.51 及 33.23 mN/m。同时, 具有良好的耐盐耐温性/乳化性能和泡沫性能。

(3) 相较于 R_{18} DMSA 疏水基中的饱和脂肪链, C_{18} DAMSB 疏水链中的芳烷基和 UC_{18} AMP3SB 疏水链中的双键的引入可以使磺基甜菜碱的临界胶束浓度分别降低至 1.57×10^{-5} 及 $1.29 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$, 对应的表面张力分别降低至 28.89 及 31.35 mN/m, 有效地提升磺基甜菜碱的表/界面活性, 其中芳烷基的提升作用更加显著; 而对于乳化能力而言, 芳烷基增强了 C_{18} DAMSB 的亲油性, 双键增强了 UC_{18} AMP3SB 的亲水性。

总而言之, 制备的长脂肪链酰胺丙基磺基甜菜碱均具有良好的表/界面活性、耐盐性、乳化性能和泡沫性能。因此, 具有良好的应用前景。相比较而言, C_{18} DAMSB 的表/界面活性最佳, 在石油开采等领域的应用潜力更大。然而目前的合成成本较高, 需要通过工艺优化降低成本, 以大规模推广应用。

参考文献:

[1] WU A L, GAO Y N, ZHENG L Q. Zwitterionic amphiphiles: Their aggregation behavior and applications[J]. *Green Chem*, 2019, 21(16): 4290-4312.
[2] WANG H F, HU Y, LYNCH D, et al. Zwitterionic polyurethanes with tunable surface and bulk properties[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*,

2018, 10(43): 37609-37617.
[3] LI Z Q (李振泉), YAN H (延辉), SONG X W (宋新旺), et al. Structural properties of zwitterionic surfactants sulfobetaine[J]. *Acta Chimica Sinica (化学学报)*, 2011, 69(8): 49-55.
[4] KELLEPPAN V T, KING J P, BUTLER C S G, et al. Heads or tails? The synthesis, self-assembly, properties and uses of betaine and betaine-like surfactants[J]. *Adv Colloid Interface Sci*, 2021, 297: 102528.
[5] QI H, BAI Z G, ZHANG Q Z, et al. Synthesis of a gemini betaine surfactant and its properties as foam drainage agent[J]. *Tenside Surfact Det*, 2018, 55(2): 142-147.
[6] GUO S F, WANG H Y, SHI J, et al. Synthesis and properties of a novel alkylhydroxyl-sulfobetaine zwitterionic surfactant for enhanced oil recovery[J]. *J Pet Explor Prod Technol*, 2015, 5(3): 321-326.
[7] DONG S J, LI Y L, SONG Y B, et al. Synthesis, characterization and performance of unsaturated long-chain carboxybetaine and hydroxy sulfobetaine[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2013, 16(4): 523-529.
[8] SHI J J (石晶晶), LI J (李杰), XU J T (许锦涛), et al. The effect of dodecyl hydroxypropyl sulfobetaine in biofilm of *Staphylococcus epidermidis*[J]. *Journal of Biology (生物学杂志)*, 2021, 38(2): 46-50, 83.
[9] GAO M (高明), SONG K P (宋考平), CHEN T P (陈涛平), et al. A new sulphobetaine as surfactant for EOR in low permeability sandstone reservoirs[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2008, (3): 265-267, 244.
[10] ZHANG J Y (张佳瑜), YAN T T (闫婷婷), ZHANG S (张盛), et al. Synthesis and properties of a novel rosin-based sulfonyl betaine zwitterionic surfactant[J]. *Petrochemical Technology (石油化工)*, 2020, 49(2): 166-169.
[11] KUMAR R, KALUR G C, ZISERMAN L, et al. Wormlike micelles of a C22-tailed zwitterionic betaine surfactant: From viscoelastic solutions to elastic gels[J]. *Langmuir*, 2007, 23(26): 12849-12856.
[12] CHU Z L, FENG Y J, SU X, et al. Wormlike micelles and solution properties of a C22-tailed amidosulfobetaine surfactant[J]. *Langmuir*, 2010, 26(11): 7783-7791.
[13] FENG D, ZHANG Y M, CHEN Q S, et al. Synthesis and surface activities of amidobetaine surfactants with ultra-long unsaturated hydrophobic chains[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2012, 15(5): 657-661.
[14] CAI H Y (蔡红岩), WANG Q (王强), WANG H Z (王红庄), et al. Preparation and activities of erucylamidopropyl carboxyl betaine[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2014, 31(5): 638-642, 680.
[15] CHU Z L, FENG Y J. A facile route towards the preparation of ultra-long-chain amidosulfobetaine surfactants[J]. *Synlett*, 2009, (16): 2655-2658.
[16] TSUJII K, MINO J. Krafft point depression of some zwitterionic surfactants by inorganic salts[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1978, 82(14): 1610-1614.
[17] LIU Y Y (刘玉莹), PAN Z W (潘忠稳), LI K B (李凯波), et al. Synthesis and properties of Gemini surfactant with phthalate[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2011, 28(6): 535-538.
[18] 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.
[19] YANG J S (杨继生), CHEN S B (陈生碧), FANG Y (方云). Effect of surfactants on the shear viscosity of dilute aqueous solutions of sodium alginate[J]. *Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报)*, 2009, 25(4): 752-756.
[20] QU G M, CHENG J H, WEI J J, et al. Synthesis, characterization and surface properties of series sulfobetaine surfactants[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2011, 14(1): 31-35.
[21] FENG Y J, CHU Z L. Correlating surface activity with structural and environmental parameters for alkylamidosulfobetaine surfactants[J]. *Colloid Polym Sci*, 2016, 294(6): 957-963.
[22] YU H J (于洪江), LIU Y (刘玉), XIAO Z H (肖志海). Synthesis and properties of erucylamidopropyl hydroxysulfobetaine[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业)*, 2014, 44(1): 19-22, 30.
[23] WEERS J G, RATHMAN J F, AXE F U, et al. Effect of the intramolecular charge separation distance on the solution properties of betaines and sulfobetaines[J]. *Langmuir*, 1991, 7(5): 854-867.
[24] ZHAO T T (赵涛涛), GONG H J (宫厚健), XU G Y (徐桂英), et al. Investigation of salts tolerance of anionic surfactants in aqueous solutions[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2010, 27(1): 112-118.
[25] GUO S F (郭淑凤). Synthesis of temperature-resistant and salt-resistant modified betaine surfactant MBS16 and indoor performance evaluation [J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2016, 33(3): 477-480, 486.
[26] LIU X C (刘笑春), WANG D W (王大伟), ZHOU J (周进), et al. Preparation and performance evaluation of low interfacial tension oil displacing agent HW-2[J]. *Applied Chemical Industry (应用化工)*, 2019, 48(12): 2886-2889.