

脂肪酰基氨基酸表面活性剂亲/疏水基结构对界面性质的影响

李 尤, 张圆圆, 冉朝明, 刘畅瑶, 王 策*, 徐宝财*

(北京工商大学 轻工科学与工程学院, 北京 100048)

摘要: 以月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯分别与丙氨酸、丝氨酸、苏氨酸反应制备了 9 种脂肪酰基氨基酸表面活性剂。通过表/界面张力测试及界面扩张流变实验, 探究了亲/疏水基的协同作用对脂肪酰基氨基酸表面活性剂界面行为的影响。结果表明, 与脂肪酰基丙氨酸相比, 脂肪酰基丝氨酸和脂肪酰基苏氨酸表面活性剂 α 取代基中的羟基有助于增强分子间氢键作用、提高界面活性并促进表面活性剂分子在界面上的紧密排列。同时, 脂肪酰基碳链长度的增长可使氨基酸 α 取代基对表面活性剂界面性质的影响更加显著, 而氨基酸 α 极性取代基有利于长链脂肪酰基表面活性剂的亲水亲油平衡, 改善其界面性能。由于羟基和长链脂肪酰基的协同增效, 棕榈酰基丝氨酸表面活性剂(C16Ser)的临界胶束浓度(CMC)可降至 3.9×10^{-4} mol/L, 该浓度下的表面张力(γ_{CMC})可降至 27.60 mN/m, 分子最小截面积低至 0.87 nm^2 , 界面扩张模量可达 47.60 mN/m。脂肪酰基氨基酸表面活性剂的 α 取代基中的羟基与长脂肪酰基在提高界面性能方面相互配合, 呈现出良好的协同效应。

关键词: 脂肪酰基氨基酸表面活性剂; 丙氨酸; 丝氨酸; 苏氨酸; 界面扩张流变

中图分类号: TQ423 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2024) 11-2448-08

Effect of hydrophilic and hydrophobic groups on interfacial properties of fatty acyl amino acid surfactants

LI You, ZHANG Yuanyuan, RAN Zhaoming, LIU Changyao, WANG Ce*, XU Baocai*

(School of Light Industry Science and Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China)

Abstract: Nine kinds of fatty acyl amino acid surfactants were prepared from the reaction of methyl laurate, methyl myristate and methyl palmitate with alanine, serine and threonine, respectively. The effect of the synergistic interaction between hydrophilic/hydrophobic groups on the interfacial behavior of fatty acyl amino acid surfactants were analyzed by surface/interfacial tension test and interfacial dilatational rheological experiments. The results showed that compared with that of fatty acylalanine, the hydroxyl groups in α -substituents of fatty acylserine and fatty acylthreonine surfactants contributed to the enhancement of intermolecular hydrogen bonding, the improvement of interfacial activity, and the close arrangement of surfactant molecules at the interface. Meanwhile, the increase in the fatty acyl carbon chain length made the influence of amino acid α -substituents on the interfacial properties of surfactants more significant. In turn, the polar α -substituent of amino acid facilitated the hydrophilic-lipophilic balance of long-chain fatty acyl surfactants and improved their interfacial properties. Due to the synergistic effect of hydroxyl group and long chain fatty acyl group, the critical micelle concentration (CMC) of palmitoyl serinate surfactant declined to 3.9×10^{-4} mol/L, the surface tension of aqueous solution at CMC was reduced to 27.60 mN/m, the minimum surface area occupied per surfactant molecule at surface decreased to 0.87 nm^2 , and the interfacial dilatational modulus was enhanced as high as to 47.60 mN/m. Hydroxyl group of amino acid and long fatty acyl group showed a good synergistic interaction in the enhancement of interfacial properties.

收稿日期: 2023-12-07; 定用日期: 2024-01-22; DOI: 10.13550/j.jxhg.20231049

基金项目: 国家自然科学基金项目(22008002); 北京市属高校教师队伍建设支持计划优秀青年人才项目(BPHR202203049); 北京市教委项目(KM202110011001)

作者简介: 李 尤(2000—), 女, 硕士生, E-mail: 2130032057@st.btbu.edu.cn. 联系人: 王 策(1989—), 男, 副教授, E-mail: wangce@btbu.edu.cn; 徐宝财(1963—), 男, 教授, E-mail: xubaoc@btbu.edu.cn.

Key words: fatty acyl amino acid surfactants; alanine; serine; threonine; interfacial dilatational rheology

表面活性剂具有两亲结构^[1], 表现出乳化^[2-4]、起泡^[5-6]、润湿^[7]、去污^[8]等作用, 在诸多领域有着广泛应用。但传统表面活性剂的大量使用和排放也导致了一系列环境问题。近年来, 基于生物质资源制备的绿色安全型表面活性剂越来越受到人们的关注^[9-10]。脂肪酰基氨基酸表面活性剂是利用天然油脂与氨基酸等生物质资源合成的一类绿色安全型表面活性剂, 具有安全、无刺激、易生物降解、环境友好等优点, 因此, 在日用化学品^[10-13]、生物医药^[14-15]、食品加工^[16]、农业^[17]、石油开采^[18-19]等领域得到广泛应用。

目前, 工业上制备脂肪酰基氨基酸表面活性剂的主要方法为肖顿-鲍曼 (Schotten-Baumann) 缩合反应^[19-22]。该法采用脂肪酰氯作为酰基化原料, 存在副产物多、产品色泽差并有异味等缺点, 限制了其在食品、医药和日化用品中的应用。针对这一问题, 本课题组利用天然油脂或脂肪酸甲酯与氨基酸为原料, 制备了一系列脂肪酰基氨基酸盐表面活性剂, 避免了酰氯等刺激性原料的使用, 合成过程简单、绿色^[20-23]。另外, 天然油脂和氨基酸种类繁多, 不同原料的特征结构对于所合成表面活性剂的性质有显著影响。因此, 明确天然油脂、氨基酸的特征结构对衍生的表面活性剂界面自组装行为的影响, 也是脂肪酰基氨基酸表面活性剂开发及应用中亟待解决的关键问题。

本课题组前期分别探究了脂肪酰基结构^[24]以及氨基酸残基结构^[25]对衍生的脂肪酰基氨基酸表面活性剂界面行为的影响。目前, 表面活性剂构效关系研究多集中于单一结构因素的影响, 而亲水基和疏水基的结构变化如何协同作用于表面活性剂性能的研究较少; 此外, 关于脂肪酰基氨基酸表面活性剂界面性能的研究大多集中在表面张力性质上, 且主要集中在平衡吸附状态, 难以充分反映表面活性剂的动态吸附和界面排列行为。

本文拟设计合成 9 种不同亲/疏水基结构的脂肪酰基氨基酸盐, 基于表/界面张力以及界面扩张流变性质, 探究亲/疏水基团的交互作用调控界面自组装

的规律, 为利用天然原料开发特定功能的表面活性剂提供研究基础。

1 实验部分

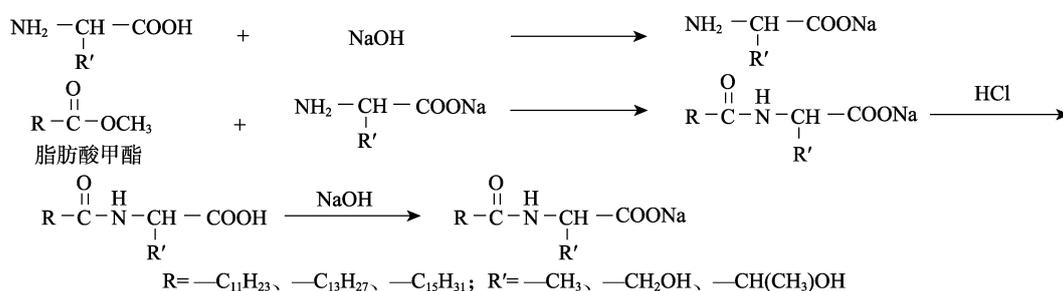
1.1 试剂与仪器

月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯、正癸烷 (质量分数为 98.5%, 使用前用 100~200 目硅胶填充色谱柱进行提纯), AR, 北京百灵威科技有限公司; 丝氨酸、苏氨酸、丙氨酸 (质量分数 ≥ 99%), 生物级, 上海源叶生物科技有限公司; 溴化钾 (质量分数 99%), AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 盐酸、甲醇、NaOH (AR), 聚乙二醇 (PEG200, 平均相对分子质量 200, CP), 国药集团化学试剂有限公司; 超纯水, Milli-Q 超纯水机制得, 电阻率为 18.25 MΩ·cm。

pH 电导一体机, 瑞士 Mettler Toledo 公司; Nicolet iS10 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; API-3200 型串联四极杆质谱联用仪 (MS), 美国 SCIEX 公司; DCAT11 型表面/界面张力仪、OCA25 型界面扩张流变仪, 德国 Dataphysics 公司; Avance NEO 600 MHz 型核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司。

1.2 合成方法

将 0.05 mol 氨基酸 (丙氨酸、丝氨酸、苏氨酸) 与 2 g (0.05 mol) NaOH 溶于 10 mL 超纯水中, 常温搅拌 10 min, 得到氨基酸钠水溶液, 加热除水, 得到氨基酸钠固体。将 0.05 mol 脂肪酸甲酯 (月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯) 与 0.05 mol 氨基酸钠按照物质的量之比 1 : 1 置于有回流装置的四口烧瓶中, 加入 50 mL PEG200, 于 190 °C 下反应 6 h。待反应液冷却至室温后加入超纯水溶解, 得到澄清透明溶液, 缓慢滴加浓度 0.1 mol/L 的盐酸酸化至 pH=1~2, 出现大量白色沉淀, 抽滤、水洗、50 °C 干燥得白色固体脂肪酰基氨基酸, 产率均在 85% 以上。再与 0.05 mol NaOH 溶于 50 mL 无水乙醇中, 减压蒸馏得白色固体脂肪酰基氨基酸钠, 其质谱与核磁共振波谱没有杂峰, 证明纯度高, 合成路线如下所示。



按照此法合成了月桂酰基丙氨酸钠 (C12Ala)、月桂酰基丝氨酸钠 (C12Ser)、月桂酰基苏氨酸钠 (C12Thr)、肉豆蔻酰基丙氨酸钠 (C14Ala)、肉豆蔻酰基丝氨酸钠 (C14Ser)、肉豆蔻酰基苏氨酸钠 (C14Thr)、棕榈酰基丙氨酸钠 (C16Ala)、棕榈酰基丝氨酸钠 (C16Ser)、棕榈酰基苏氨酸钠 (C16Thr)。

9 种脂肪酰基氨基酸表面活性剂的 FTIR 谱图显示, 在 3320~3370 和 1550~1560 cm^{-1} 处出现酰胺基团中的 N—H 键伸缩振动和面内弯曲振动吸收峰, 在 1620~1660 cm^{-1} 处出现酰胺中 C=O 键的典型吸收峰, 证明疏水基 (月桂酸甲酯、肉豆蔻酸甲酯、棕榈酸甲酯) 和氨基酸通过酰胺键连接, 生成了酰基氨基酸表面活性剂^[26]。

各物质的表征数据如下所示。

C12Ala: ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6), δ : 8.05 (d, 1H), 4.17 (m, 1H), 2.08 (t, 2H), 1.47 (m, 2H), 1.24 (m, 19H), 0.86 (t, 3H)。ESI-MS, m/Z : $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{NO}_3[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 270.0, 测试值 269.9。

C14Ala: ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6), δ : 8.05 (d, 1H), 4.18 (m, 1H), 2.08 (t, 2H), 1.47 (m, 2H), 1.24 (m, 23H), 0.86 (t, 3H)。ESI-MS, m/Z : $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{NO}_3[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 298.0, 测试值 297.9。

C16Ala: ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6), δ : 8.05 (d, 1H), 4.18 (m, 1H), 2.08 (t, 2H), 1.47 (m, 2H), 1.24 (m, 27H), 0.86 (t, 3H)。ESI-MS, m/Z : $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{NO}_3[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 326.0, 测试值 325.9。

C12Ser: ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6), δ : 7.47 (s, 1H), 3.90 (s, 1H), 3.56 (dd, 1H), 2.10 (t, 2H), 1.47 (t, 2H), 1.24 (m, 18H), 0.86 (t, 3H)。ESI-MS, m/Z : $\text{C}_{15}\text{H}_{28}\text{NO}_4[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 286.0, 测试值 285.6。

C14Ser: ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6), δ : 7.21 (s, 1H), 3.69 (s, 1H), 3.50 (dd, 1H), 2.09 (t, 2H), 1.45 (t, 2H), 1.24 (m, 22H), 0.86 (t, 3H)。ESI-MS, m/Z : $\text{C}_{17}\text{H}_{32}\text{NO}_4[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 314.0, 测试值 313.7。

C16Ser: ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6), δ : 7.16 (s, 1H), 3.58 (s, 1H), 3.49 (dd, 1H), 2.10 (t, 2H), 1.47 (t, 2H), 1.24 (m, 26H), 0.86 (t, 3H)。ESI-MS, m/Z : $\text{C}_{19}\text{H}_{36}\text{NO}_4[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 342.0, 测试值 341.7。

C12Thr: ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6), δ : 7.67 (d, 1H), 4.21 (dd, 1H), 4.11 (m, 1H), 1.49 (t, 2H), 1.24 (m, 18H), 1.04 (d, 3H), 0.86 (t, 3H)。ESI-MS, m/Z : $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{NO}_4[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 300.0, 测试值 300.0。

C14Thr: ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6), δ : 7.67 (d, 1H), 4.22 (dd, 1H), 4.11 (m, 1H), 1.49 (t, 2H), 1.24 (m, 22H), 1.04 (d, 3H), 0.86 (t, 3H)。ESI-MS, m/Z : $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{NO}_4[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 328.0, 测试值 328.1。

C16Thr: ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6), δ : 7.67 (d, 1H), 4.82 (d, 1H), 4.22 (dd, 1H), 4.11 (m, 1H), 1.49 (t, 2H), 1.24 (m, 26H), 1.04 (d, 3H), 0.86 (t, 3H)。

ESI-MS, m/Z : $\text{C}_{20}\text{H}_{38}\text{NO}_4[\text{M}+\text{H}]^+$ 理论值 356.0, 测试值 356.2。

1.3 表征与测试

1.3.1 FTIR 表征

采用 KBr 压片法, 波数范围 4000~400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1} , 信号扫描累加 16 次, 开放光圈, 透过率模式。

1.3.2 MS 表征

电喷雾离子化源 (ESI); 离子喷射电压 4.5 kV, 温度 450 $^{\circ}\text{C}$; 气体 (N_2) 压力 35 kPa; 一个采集周期时间为 2.5 s; 扫描 m/Z 范围 50~1200; 扫描模式为阴离子 Q1 全扫描。

1.3.3 ^1H NMR 表征

将待测样品溶于 DMSO- d_6 溶剂, 装于核磁管中, 进行 ^1H NMR 分析。

1.3.4 表面张力测定

配制不同浓度的脂肪酰基氨基酸表面活性剂水溶液, 用盐酸或氢氧化钠溶液调节 pH 至 9.5, 采用 Wilhelmy 吊片法在表面张力仪上测定溶液的表面张力, 温度恒定为 25 $^{\circ}\text{C}$, 每个溶液测量 3 次取算数平均值。

1.3.5 界面扩张流变实验

当界面受到周期性的扩张和压缩时, 界面张力会随界面面积的变化发生周期性变化。扩张模量 (ε , mN/m) 为界面张力 (γ , mN/m) 与相应的界面面积 (A , m^2) 变化的比值, 即 $\varepsilon = d\gamma/d(\ln A)$ ^[27]。界面扩张模量可反映出界面阻碍发生形变的能力。对于一个黏弹性界面, 界面扩张模量可写成复数形式: $\varepsilon = \varepsilon_d + i\varepsilon_\eta$, 式中: 实部 (ε_d) 为储存模量, 表示界面面积发生变化的过程中界面所储存的能量, 也称为弹性模量, mN/m; 虚部 (ε_η) 为耗散模量, 表示界面分子通过弛豫过程所消耗掉的能量, 也称为黏性模量, mN/m。

通常, 界面张力与界面面积的正弦周期曲线之间存在相位差, 称为相角 (θ), 反映了黏性和弹性对界面贡献的比值^[28], 可表示为: $\tan\theta = \varepsilon_\eta/\varepsilon_d$ 。

采用界面扩张流变仪, 通过进样注射器在石英玻璃槽中的正癸烷中打出表面活性剂水溶液液滴, 形成油水界面, 温度恒定为 30 $^{\circ}\text{C}$, 以 0.1 Hz 的工作频率进行正弦周期扰动直至界面吸附平衡, 测得相应的动态界面张力和扩张模量 (ε); 再将振荡频率改为 0.005~0.1 Hz, 测定不同频率下的界面扩张流变参数, 探究界面黏弹性。

2 结果与讨论

2.1 脂肪酰基氨基酸表面活性剂的表面活性

图 1 为 9 种脂肪酰基氨基酸表面活性剂水溶液

的表面张力 (γ) 随表面活性剂浓度对数 ($\lg c$) 的变化曲线 (γ - $\lg c$)。

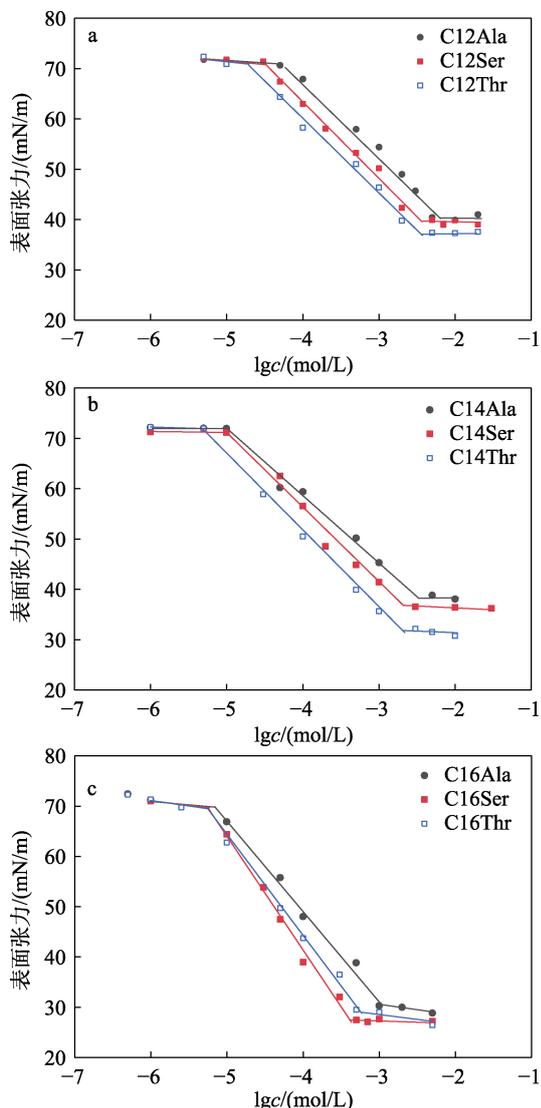


图 1 脂肪酰基氨基酸表面活性剂水溶液表面张力随其浓度的变化

Fig. 1 Surface tensions of fatty acyl amino acid surfactant aqueous solutions as a function of surfactant concentration

基于 γ - $\lg c$ 曲线, 可以得到不同结构脂肪酰基氨基酸表面活性剂的临界胶束浓度 (CMC) 与该浓度下的表面张力 (γ_{CMC} , mN/m)。进一步地, 根据 γ - $\lg c$ 曲线可以分别计算各表面活性剂在溶液表面的饱和吸附量 (Γ_{max} , mol/cm²) 和分子最小截面积 (A_{min} , nm²) [29-30]。表 1 为各表面活性剂的表面活性参数。

一般而言, 随着表面活性剂疏水链长的增长, 表面活性剂的界面活性逐渐增强 [24,31]。从图 1 和表 1 中可以看出, 脂肪酰基丙氨酸、脂肪酰基丝氨酸、脂肪酰基苏氨酸表面活性剂随着脂肪酰基碳链长度增加, CMC 减小, γ_{CMC} 降低, 表明表面活性剂的界面活性增强, 符合一般规律。此外, 随着脂肪酰基

碳链长度的增长, 表面活性剂在溶液表面的 Γ_{max} 呈现出增大的趋势, 相应地, A_{min} 呈现出降低的趋势, 如 C16Ser 的 CMC 可降至 3.9×10^{-4} mol/L, 水溶液的 γ_{CMC} 可降至 27.60 mN/m, A_{min} 低至 0.87 nm²。这一现象表明, 随着碳链长度的增长, 表面活性剂分子在界面上的排列更加紧密。另一方面, 相比于丙氨酸, 丝氨酸和苏氨酸的 α 取代基中均含有极性的羟基, 有利于增强亲水基之间的氢键作用。因此, 脂肪酰基丝氨酸和脂肪酰基苏氨酸表面活性剂相较于具有相同脂肪酰基的丙氨酸表面活性剂具有更低的 CMC 及 γ_{CMC} , 即呈现出更高的表面活性 [25]。值得注意的是, 尽管丝氨酸、苏氨酸相比于丙氨酸具有更大的 α 取代基, 但脂肪酰基丝氨酸和脂肪酰基苏氨酸表面活性剂的 A_{min} 明显小于具有相同脂肪酰基的丙氨酸表面活性剂, 这进一步表明, 脂肪酰基丝氨酸和脂肪酰基苏氨酸表面活性剂氨基酸残基中的羟基有助于表面活性剂分子紧密排列。并且, 随着脂肪酰基碳链长度的增长, 氨基酸 α 取代基对表面活性剂表面性质的影响也更加明显, 表明脂肪酰基与氨基酸 α 取代基中的羟基对表面活性剂表面性质的影响相互促进, 呈现出良好的协同效应。

表 1 脂肪酰基氨基酸表面活性剂表面活性参数

Table 1 Parameters of surface activity of fatty acyl amino acid surfactants

表面活性剂	CMC/(mol/L)	γ_{CMC} /(mN/m)	Γ_{max} /(mol/cm ²)	A_{min} /nm ²
C12Ala	6.5×10^{-3}	40.29	1.27×10^{-10}	1.31
C12Ser	3.2×10^{-3}	39.36	1.41×10^{-10}	1.18
C12Thr	3.7×10^{-3}	37.07	1.27×10^{-10}	1.26
C14Ala	2.5×10^{-3}	38.22	1.28×10^{-10}	1.30
C14Ser	2.3×10^{-3}	36.50	1.43×10^{-10}	1.16
C14Thr	2.3×10^{-3}	31.79	1.31×10^{-10}	1.27
C16Ala	1.0×10^{-3}	30.56	1.58×10^{-10}	1.05
C16Ser	3.9×10^{-4}	27.60	1.90×10^{-10}	0.87
C16Thr	5.8×10^{-4}	29.02	1.74×10^{-10}	0.95

2.2 脂肪酰基氨基酸表面活性剂的动态界面性质

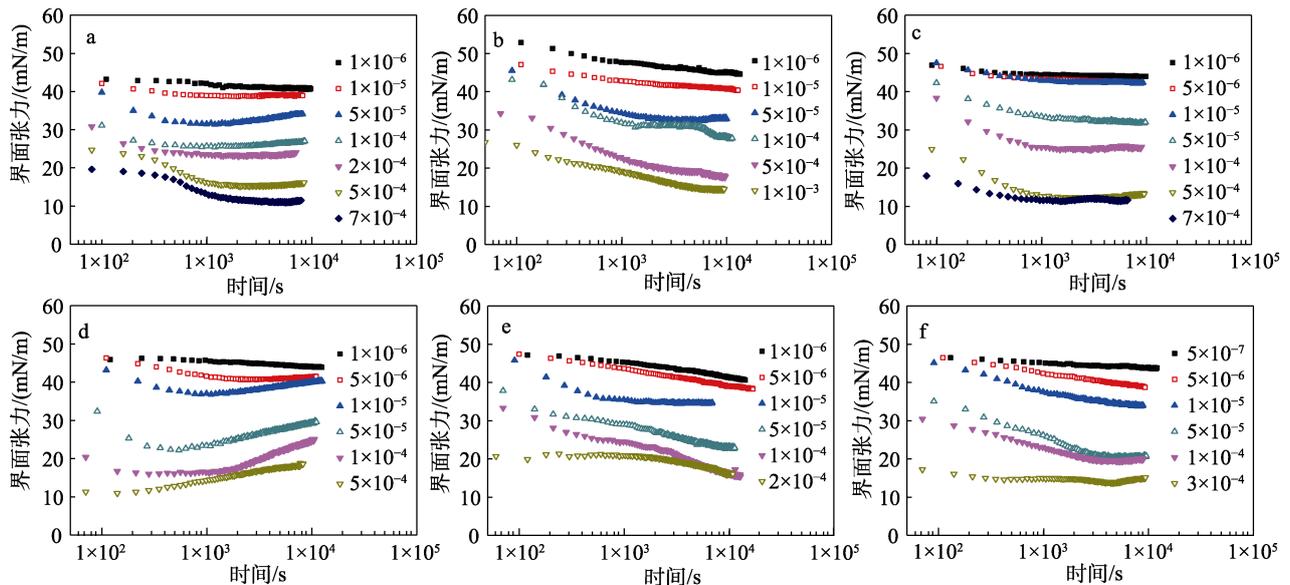
图 2、图 3 分别为不同浓度 C14Ala、C14Ser、C14Thr、C16Ala、C16Ser、C16Thr 水溶液与正癸烷之间的 γ 以及界面吸附层的 ε 测定结果。

随着表面活性剂在油水界面吸附, 油水 γ 逐渐降低, 直至表面活性剂在界面吸附达到平衡, γ 达到平台值。相应地, 随着表面活性剂在界面上吸附量升高, 分子间相互作用增强, ε 也逐渐升高直至平衡。

从图 2 可以看出, 脂肪酰基丙氨酸表面活性剂的 γ 随着时间的增加呈现出先降低后缓慢升高的趋势。特别是当脂肪酰基碳链长度较长时, 如 C16Ala, γ 经过一个极小值后升高的趋势更为显著, ε 明显地

呈现出先升高后降低的趋势(图 3d)。一般而言,油相界面上吸附的表面活性剂有进入水相、进入油相以及停留在界面上 3 种趋势^[32]。由于丙氨酸 α 位为非极性的甲基,导致其制备的表面活性剂亲水基的极性较弱;同时,疏水尾链增长进一步增强了表面活性剂的亲油性。因此,当 C14Ala、C16Ala 吸附到界面后,有较强的进入油相的趋势,导致界面上的表面活性剂浓度下降,因而,在吸附过程中出现了 γ 升高的现象。而丝氨酸、苏氨酸 α 取代基含

有极性较强的羟基,因此,即使与肉豆蔻酰基、棕榈酰基等长疏水尾链相连时,亲水基中的极性取代基仍有助于实现表面活性剂的亲水亲油平衡,一定程度上阻止了表面活性剂分子进入油相,在界面上保持平衡吸附。表面活性剂的亲水亲油平衡是决定乳化、增溶等性能的重要参数^[33-34]。氨基酸种类与结构多样,在表面活性剂设计中可根据应用需求选择含有不同极性 α 取代基的氨基酸作为亲水基,并与脂肪酰基进行匹配,从而有效调控界面性能。



a—C14Ala; b—C14Ser; c—C14Thr; d—C16Ala; e—C16Ser; f—C16Thr; 图中浓度单位均为 mol/L, 图 3 同

图 2 不同浓度脂肪酰基氨基酸表面活性剂水溶液与正癸烷的动态界面张力

Fig. 2 Dynamic interfacial tensions between aqueous solutions with different concentrations of fatty acyl amino acid surfactants *n*-decane

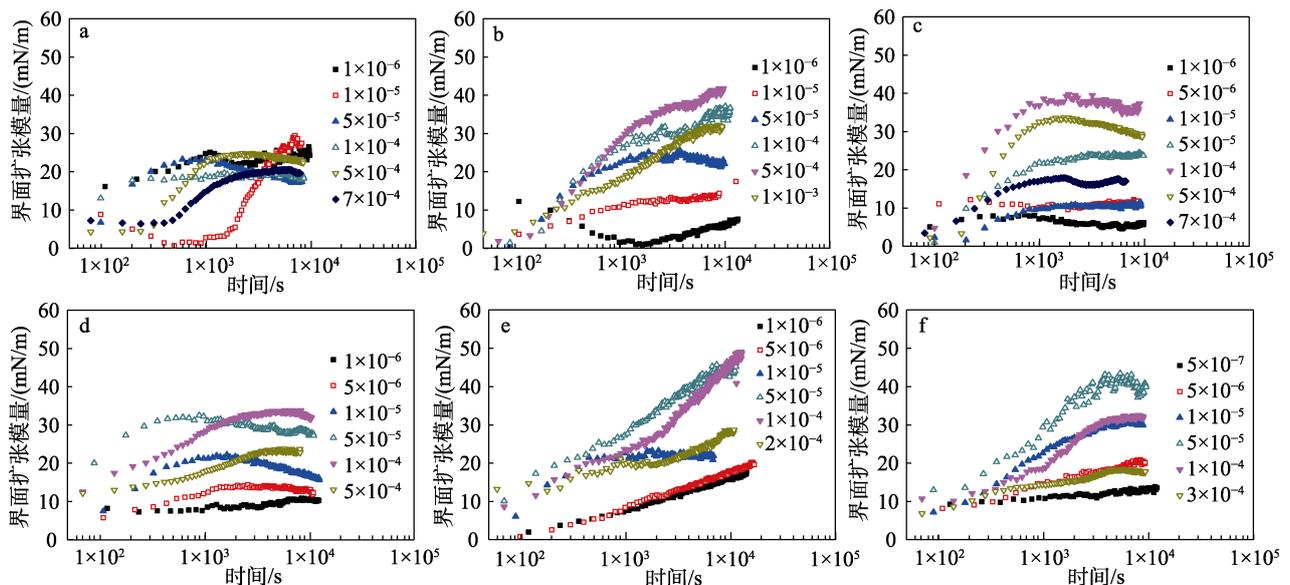


图 3 不同浓度脂肪酰基氨基酸表面活性剂水溶液与正癸烷的动态界面扩张模量

Fig. 3 Dynamic interfacial dilatational moduli between aqueous solutions of fatty acyl amino acid surfactants and *n*-decane

2.3 表面活性剂浓度对界面扩张流变性质的影响

图 4 为 C14Ala、C14Ser、C14Thr、C16Ala、C16Ser、C16Thr 的平衡扩张模量随表面活性剂浓度

的变化。

从图 4 可以看出,除了 C14Ala, ε 随着表面活性剂浓度的升高呈现先升高后下降的趋势。这是因

为, 随着表面活性剂体相浓度的升高, 表面活性剂在界面上的吸附量增大, 分子间相互作用增强, 因此, ε 随着表面活性剂浓度的升高而增大; 同时, 表面活性剂浓度升高也会加快表面活性剂分子在体相与界面之间的扩散交换。因此, 在高浓度条件下, 当界面发生形变时, 表面活性剂分子能够通过快速扩散进行交换, 消除界面形变导致张力变化, 从而降低 ε 。因此, 表面活性剂的 ε 随着表面活性剂浓度的升高往往呈现出先升高后下降的趋势^[35-37]。

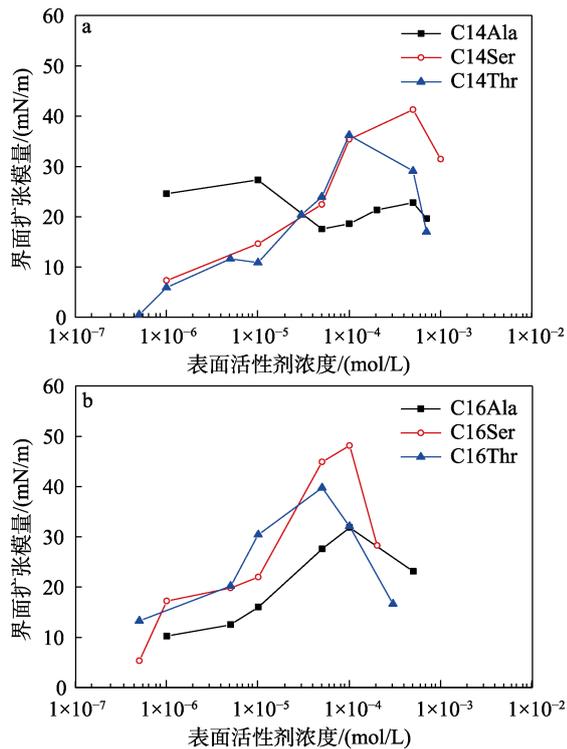


图 4 脂肪酰基氨基酸表面活性剂界面扩张模量随表面活性剂浓度的变化

Fig. 4 Interfacial dilatational moduli of fatty acyl amino acid surfactants as a function of surfactant concentration

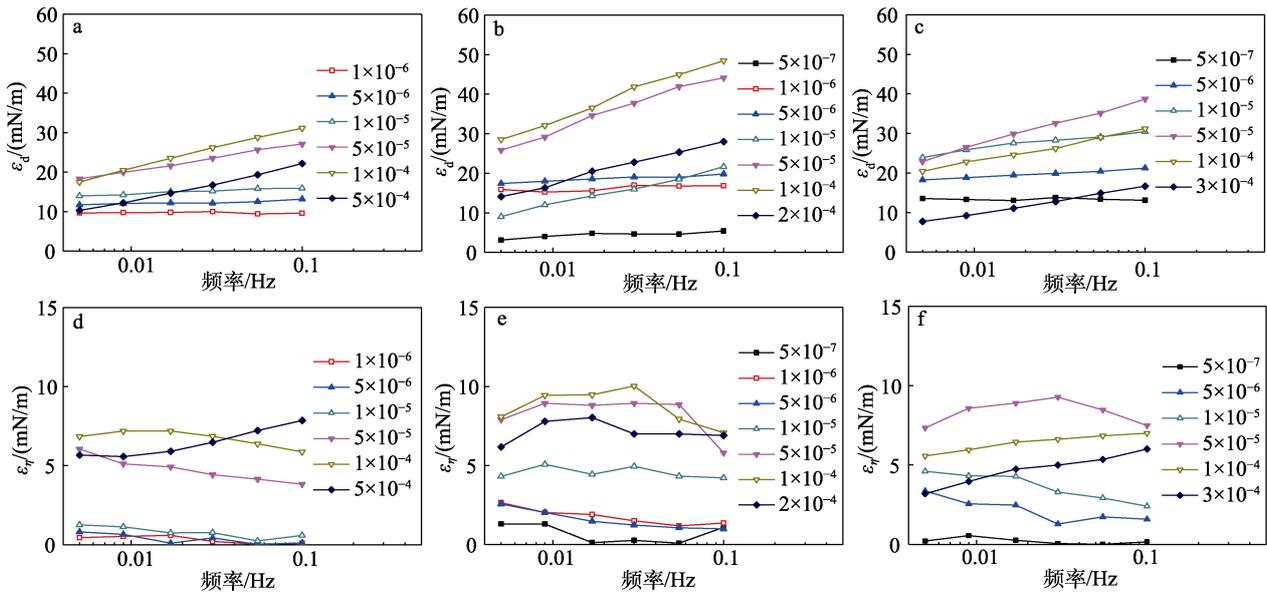
从图 4 还可以看出, 脂肪酰基丝氨酸、脂肪酰基苏氨酸表面活性剂的 ε 极大值均高于具有相同链长的脂肪酰基丙氨酸表面活性剂。由分子结构可知, 脂肪酰基丝氨酸、脂肪酰基苏氨酸表面活性剂 α 取代基中均含有羟基, 当表面活性剂在界面上逐渐形成紧密排列时, 羟基可以提供更多的氢键位点, 因而有利于增强亲水基之间的氢键作用, 进而增大其界面吸附层的 ε 。值得注意的是, 前期工作^[25]中测定了一系列月桂酰基氨基酸表面活性剂的界面扩张流变性质, C12Ala、C12Ser、C12Thr 的 ε 极大值分别为 12.73、15.23 和 15.23 mN/m, 可以看出, 疏水基碳链长度较短时, 脂肪酰基丝氨酸和脂肪酰基苏氨酸表面活性剂的 ε 比脂肪酰基丙氨酸表面活性剂略高, 在数值上差别并不明显。而当疏水基碳链长

度增加时, 分子间范德华力增强, 进一步促进表面活性剂分子的紧密排列, 更有利于丝氨酸和苏氨酸的羟基通过形成氢键进一步增强分子间相互作用。因此, 对于棕榈酰基氨基酸表面活性剂, C16Ala 的 ε 最大值为 31.80 mN/m, 而 C16Ser 和 C16Thr 的 ε 极大值可达 47.60 和 40.30 mN/m, 显然疏水基碳链长度的增长有助于进一步强化亲水基之间的氢键作用, 两种基团呈现出协同效应。另外, 脂肪酰基苏氨酸表面活性剂的 ε 低于脂肪酰基丝氨酸表面活性剂, 可能是因为苏氨酸相比于丝氨酸在 α 取代基上有额外的甲基, 在一定程度上为羟基之间形成氢键造成了空间位阻, 因而不利于其在界面上紧密排列, 导致 ε 比脂肪酰基丝氨酸表面活性剂略微下降。

2.4 振荡频率对界面扩张流变性质的影响

通过测定不同振荡频率下的界面扩张流变性质^[38-39], 可以验证亲水/疏水基团对脂肪酰基氨基酸表面活性剂界面黏弹性的影响。 ε_d 源于界面分子因扰动偏离平衡状态导致的能量改变, 与分子间相互作用密切相关^[40]。图 5 为 C16Ala、C16Ser、C16Thr 的界面扩张 ε_d 和 ε_η 随振荡频率的变化结果。

从图 5a~c 可以看出, 在低浓度条件下, C16Ala、C16Ser、C16Thr 的 ε_d 随频率的变化很小。随着表面活性剂浓度升高, 表面活性剂分子的扩散交换和界面重排等弛豫过程增强, ε_d 的频率依赖性也逐渐显著, 随着频率升高呈现明显升高的趋势。这是因为, 对于表面活性剂的界面吸附层, 在极低的振荡频率下, 表面活性剂有足够的时间通过在界面和体相进行扩散交换, 改变界面分子排布方式等弛豫过程, 消除界面扰动造成的张力梯度。因此, 在低振荡频率下, ε_d 数值较小。随着振荡频率的增加, 界面变形速度加快, 发生弛豫过程的时间缩短, 界面弛豫过程难以完全消除形变导致的张力变化。因此, 随着振荡频率的增加, ε_d 逐渐升高。当振荡频率足够高时, 界面形变速度过快, 弛豫过程几乎来不及发生, 界面膜呈现出不溶膜的特点, 界面 ε_d 达到较高的平台值^[41]。在低浓度下, 界面上吸附的表面活性剂分子很少, 且界面弛豫过程几乎可以忽略。另外, C16Ala、C16Ser 和 C16Thr 的界面 ε_d 大小顺序为 C16Ser>C16Thr>C16Ala。这是因为, C16Ser、C16Thr 氨基酸残基中的羟基有助于增强亲水基之间的氢键作用, 因此, C16Ser、C16Thr 的界面吸附层相比 C16Ala 具有更高的 ε_d ; 相比 C16Ser, C16Thr 在羟基所在位置增加了一个甲基, 为氢键的形成造成了一定空间位阻, 因而 ε_d 也略有下降。此外, C16Ser 的 ε_d 随频率变化幅度相比于 C16Thr、C16Ala 也更为明显, 表明其具有较高的界面黏弹性。



图中浓度单位均为 mol/L

图 5 不同浓度 C16Ala (a、d)、C16Ser (b、e)、C16Thr (c、f) 水溶液的界面扩张弹性模量和黏性模量随振荡频率的变化
Fig. 5 Interfacial dilational elastic moduli and viscous moduli of C16Ala (a, d), C16Ser (b, e), C16Thr (c, f) aqueous solutions with different concentrations as a function of oscillation frequency

ϵ_{η} 与表面活性剂分子在界面与体相间的交换、界面分子排布方式的改变等弛豫过程相关^[42]。从图 5d~f 可以看出,不同浓度的 C16Ala、C16Ser、C16Thr 水溶液的 ϵ_{η} 随频率的增加变化不大,但随着表面活性剂浓度的增加而先增大后降低。这是因为,当表面活性剂浓度较低时,各个弛豫过程较弱, ϵ_{η} 较小。随着表面活性剂浓度的升高,弛豫过程的数量及各弛豫过程对 ϵ_{η} 的贡献增大, ϵ_{η} 也逐渐增大。当表面活性剂体相浓度达到一定值后,扩散交换作用逐渐显著,快速的扩散交换作用导致了界面形变产生的界面张力梯度降低,因而降低了 ϵ_d 和 ϵ_{η} 。另外,在相同浓度下,C16Ser、C16Thr 的 ϵ_{η} 略高于 C16Ala。这是因为,C16Ser、C16Thr 氨基酸残基体积更大并且含有的羟基可提供更多的氢键位点,当界面发生形变时会通过分子重新排布的方式来耗散能量,对黏性部分贡献较大。总体而言,3 种表面活性剂界面吸附层的 ϵ_{η} 相差较小,并且远低于 ϵ_d ,说明当脂肪酰基碳链长度为 C16 时,氨基酸残基的羟基取代对界面弛豫过程的影响较小。

3 结论

利用脂肪酸甲酯与氨基酸合成了 9 种脂肪酰基氨基酸表面活性剂,通过表/界面张力测定及界面扩张流变实验探究了亲/疏水基的协同作用规律,结论如下:

(1) 相比于脂肪酰基丙氨酸,脂肪酰基丝氨酸、脂肪酰基苏氨酸表面活性剂 α 取代基中的羟基可增

强亲水基的极性,有助于长链脂肪酰基氨基酸表面活性剂的亲水亲油平衡,从而改善其界面性能。

(2) 丝氨酸、苏氨酸 α 取代基中的羟基提供了更多的氢键位点,有助于提高表面活性剂的界面活性,增强分子间相互作用,并促进表面活性剂分子在界面上的紧密排列。脂肪酰基链长的增长可使氨基酸 α 取代基对表面活性剂界面性质的影响更加明显。两种结构因素在提高界面性能方面相互配合,呈现出良好的协同效应。

(3) 相比丝氨酸,苏氨酸 α 取代基中多 1 个甲基,为羟基形成氢键造成空间阻碍,导致脂肪酰基苏氨酸表面活性剂分子间相互作用和界面活性略有下降。

本文可为脂肪酰基氨基酸表面活性剂的分子设计与应用开发提供研究基础。

参考文献:

- [1] SANTOS D K F, RUFINO R D, LUNA J M, *et al.* Biosurfactants: Multifunctional biomolecules of the 21st century[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2016, 17(3): 401.
- [2] HU K, ZHAO M M, PENG Z Y. Effects of surfactants and polysaccharides on protein-stabilized emulsions[J]. Food & Fermentation Industries, 2002, 28(6): 61-65.
- [3] ZHU Z B, WEN Y, YI J H, *et al.* Comparison of natural and synthetic surfactants at forming and stabilizing nanoemulsions: Tea saponin, quillaja saponin, and Tween 80[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 536: 80-87.
- [4] AHMED T, EMAN A, AMR I, *et al.* Ultrasonic emulsification: An overview on the preparation of different emulsifiers-stabilized emulsions[J]. Trends in Food Science & Technology, 2020, 105: 363-377.
- [5] BOIS R, PEZRON I, ROTUREAU P, *et al.* Foaming behavior of sugar-based surfactants: Influence of molecular structure and anticipation from surface properties[J]. Journal of Dispersion Science

- and Technology, 2023, 44(5): 840-851.
- [6] MORTADA N, PHELIPOT-MARDELE A, LANOS C. Effects of surfactants on aqueous foams properties: A step towards mineral foams[J]. European Journal of Environmental and Civil Engineering, 2022, 26(14): 7307-7318.
- [7] NIU W J, NIE W, YUAN M Y, *et al.* Study of the microscopic mechanism of lauryl glucoside wetting coal dust: Environmental pollution prevention and control[J]. Journal of Hazardous Materials, 2021, 412: 125223.
- [8] WANG N (王楠), ZHANG P P (张平平), CHEN Z H (陈政宏), *et al.* Green synthesis and properties evaluation of coconut oil acyl aromatic amino acid salts[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2021, 38(11): 2305-2311.
- [9] FARIAS C B B, ALMEIDA F C G, SILVA I A, *et al.* Production of green surfactants: Market prospects[J]. Electronic Journal of Biotechnology, 2021, 51: 28-39.
- [10] ANANTHAPADMANABHAN K P. Amino-acid surfactants in personal cleansing (review)[J]. Tenside Surfactants Detergents, 2019, 56(5): 378-386.
- [11] JOONDAN N, ANGUNDHOOA H D, BHOWON M G, *et al.* Detergent properties of coconut oil derived *N*-acyl proline surfactant and the *in silico* studies on its effectiveness against SARS-CoV-2 (COVID-19)[J]. Tenside Surfactants Detergents, 2020, 57(5): 361-374.
- [12] WANG Z, YAO S, SONG K, *et al.* A bio-based benzoxazine surfactant from amino acids[J]. Green Chemistry, 2020, 22(11): 3481-3488.
- [13] MANYALA D L, VARADE D. Formation and characterization of microemulsion with novel anionic sodium *N*-lauroylsarcosinate for personal care[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 343: 117657.
- [14] ZHANG M, ZHAO S X, DING B, *et al.* Sodium *N*-lauryl amino acids derived from silk protein can form catanionic aggregates with cytarabine as novel anti-tumor drug delivery systems[J]. Drug Delivery, 2020, 27(1): 482-490.
- [15] PRAKASH S A, KAMLEKAR R K. Function and therapeutic potential of *N*-acyl amino acids[J]. Chemistry and Physics of Lipids, 2021, 239: 105114.
- [16] ZHANG T, DING M D, TAO N P, *et al.* Effects of surfactant type and preparation pH on the droplets and emulsion forms of fish oil-loaded gelatin/surfactant-stabilized emulsions[J]. LWT-Food Science and Technology, 2020, 117: 108654.
- [17] SAZALEE S N F, RUSLAN N A A A, NORDIN N, *et al.* Synthesis of *N*-acyl glycine surfactant from palm oil as green repellent and toxicant to termite (*Microcerotermes diversus*)[J]. Anais da Academia Brasileira de Ciencias, 2022, 94(3): e20201601.
- [18] TACKIE-OTOO B N, MOHAMMED M A A, TZE J Y S, *et al.* Experimental investigation of *N*-lauroyl sarcosine and *N*-lauroyl-L-glutamic acid as green surfactants for enhanced oil recovery application[J]. Journal of Molecular Liquids, 2022, 362: 119738.
- [19] DELJOEUI M, ZARGAR G, NOORIPOOR V, *et al.* Novel green surfactant made from L-aspartic acid as enhancer of oil production from sandstone reservoirs: Wettability, IFT, microfluidic, and core flooding assessments[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 323: 115037.
- [20] WANG N, YAO K X, WANG Y Z, *et al.* Green synthesis, characterization, and properties of acyl lysine, serine, threonine, and methionine derived from three types of natural oils[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2020, 23(2): 239-250.
- [21] CHEN Z H, ZHANG P P, LIU Y, *et al.* Interfacial rheological behavior of *N*-acyl amino acid surfactants derived from vegetable oils[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 592: 124600.
- [22] XU B C (徐宝财), LI D (李东), ZHANG H P (张慧萍), *et al.* Study on preparative technology of *N*-acyl glutamic acid from fatty acid methyl ester[J]. Surfactant Industry (表面活性剂工业), 1994(4): 43-45, 37.
- [23] YANG J, ZHOU Y W, YANG B, *et al.* Comparative study on the syntheses and properties of three *N*-lauroyl aromatic amino acid surfactants[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2020, 23(4): 687-695.
- [24] WANG C, ZHANG P P, CHEN Z H, *et al.* Effects of fatty acyl chains on the interfacial rheological behaviors of amino acid surfactants[J]. Journal of Molecular Liquids, 2021, 325: 114823.
- [25] ZHANG Y Y, LI Y, RAN Z M, *et al.* Interfacial dilational rheological behaviors of *N*-acyl amino acid surfactants: Effects of amino acid residues[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 672: 131742.
- [26] SONG X W, ZHANG L, CAO X L, *et al.* Surface dilational rheological and lamella properties of branched alkyl benzene sulfonate solutions[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2012, 412: 64-71.
- [27] WANG C, FANG H B, GONG Q T, *et al.* Roles of catanionic surfactant mixtures on the stability of foams in the presence of oil[J]. Energy & Fuels, 2016, 30(8): 6355-6364.
- [28] IWAMOTO R, MURASE H. Infrared spectroscopic study of the interactions of nylon-6 with water[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2003, 41(14): 1722-1729.
- [29] DU X G (杜西刚), LU Y (路遥), LI L (李玲), *et al.* Structures and interfacial properties of alkylbenzenesulfonate gemini surfactants[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2007, 24(4): 328-331.
- [30] GONG Q T (宫清涛), WANG L (王琳), WANG D X (王东贤), *et al.* Synthesis of sodium di-*n*-alkylbenzenesulfonates and study of their interfacial activities[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2005, 22(3): 189-191.
- [31] ZHANG Y Y, LI Y, RAN Z M, *et al.* Effect of fatty acyl structure on the foam properties of *N*-acyl serinate surfactants[J]. Journal of Oleo Science, 2023, 72(7): 715-723.
- [32] ZHAO R H, ZHANG L, ZHANG L, *et al.* Effect of the hydrophilic-lipophilic ability on dynamic interfacial tensions of alkylbenzene sulfonates[J]. Energy & Fuels, 2010, 24(9): 5048-5052.
- [33] PARK Y H, KIM H J. Formulation and stability of horse oil-in-water emulsion by HLB system[J]. Food Science and Biotechnology, 2021, 30(7): 931-938.
- [34] LIAN H, PENG Y, SHI J J, *et al.* Effect of emulsifier hydrophilic-lipophilic balance (HLB) on the release of thyme essential oil from chitosan films[J]. Food Hydrocolloids, 2019, 97: 105213.
- [35] RAVERA F, FERRARI M, SANTINI E, *et al.* Influence of surface processes on the dilational visco-elasticity of surfactant solutions[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2005, 117(1/2/3): 75-100.
- [36] ZHANG H X, XU G Y, WU D, *et al.* Aggregation of cetyltrimethylammonium bromide with hydrolyzed polyacrylamide at the paraffin oil/water interface: Interfacial rheological behavior study[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2008, 317(1/2/3): 289-296.
- [37] ZHANG L (张磊), WANG X C (王晓春), GONG Q T (宫清涛), *et al.* Dynamic dilational properties of 2,5-dipropyl-4-undecylbenzene sulfonate at the air/water interface[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2007, 23(10): 1652-1656.
- [38] KOVALCHUK V I, AKSENENKO E V, MAKIEVSKI A V, *et al.* Dilational interfacial rheology of tridecyl dimethyl phosphine oxide adsorption layers at the water/hexane interface[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2019, 539: 30-37.
- [39] LIU K X, YIN H J, ZHANG L, *et al.* Interfacial dilational rheology of fatty acid methyl ester and alkyl benzene sulfonate mixed solutions[J]. Journal of Molecular Liquids, 2018, 269: 335-343.
- [40] LI X L (李秀兰), ZHANG L (张磊), GONG Q T (宫清涛), *et al.* Interfacial dilational properties of tri-substituted alkyl benzene sulfonates[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2010, 26(3): 631-637.
- [41] JIANG Q, XU L P, WANG L L, *et al.* Dilational rheological properties of 2,5-dialkyl benzene sulfonates at air-water and decane-water interfaces[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2022, 653: 130035.
- [42] ZHANG L, WANG X C, YAN F, *et al.* Interfacial dilational properties of partly hydrolyzed polyacrylamide and gemini surfactant at the decane-water interface[J]. Colloid and Polymer Science, 2008, 286(11): 1291-1297.