

表面活性剂

一种 pH 响应性氨基酸酸液起泡剂的合成与应用

刘佩¹, 赖小娟^{1,2}, 王磊^{1,2*}, 汪洁¹, 马少云³, 苗林⁴

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 上海荆马化工有限责任公司, 上海 201700; 4. 西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710021)

摘要: 以十二胺和甲基丙烯酸甲酯为原料, 通过两步反应合成了一种 pH 响应性氨基酸两性表面活性剂——*N*-月桂基-(α -甲基)- β -氨基丙酸钠 (AAS-1)。采用单因素实验进行了反应条件优化, 得出最优工艺条件为: n (十二胺) : n (甲基丙烯酸甲酯) = 1.0 : 1.4, 反应温度为 60 °C, 反应时间为 10 h。以同样的方法合成了表面活性剂 *N*-月桂基- β -氨基丙酸钠 (AAS) 作对比实验。采用 FTIR 和 ¹HNMR 对产物结构进行了表征, 用表面张力仪测定了不同 pH 下 AAS 和 AAS-1 的表面张力, 得出表面张力曲线, 并着重考察了 α -烷基对 AAS-1 表面活性的影响。用 Waring Blender 法对 AAS 和 AAS-1 在不同 pH 下的泡沫性能进行了测定。结果表明: AAS 和 AAS-1 均具有 pH 响应性。受 α -烷基的影响, pH < 7 时, AAS-1 的泡沫体积 (V_0) 最高可达 523 mL, 泡沫半衰期 ($t_{1/2}$) 最高可达 6.25 min; pH > 7 时, AAS-1 的 V_0 < 185 mL, $t_{1/2}$ < 0.58 min, 说明 AAS-1 在酸性水介质中, 起泡能力强, 泡沫稳定性好; 在碱性水介质中却可迅速消泡, 与 AAS 的发泡规律恰好相反, 且能反复起泡消泡, 可用于泡沫酸液体系中充当起泡剂。

关键词: pH 响应性; 泡沫酸; 起泡剂; α -烷基; 泡沫性能; 表面活性剂

中图分类号: TQ423 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2019) 03-0442-07

Synthesis and Application of a pH-Responsive Amino Acid Acidizing Foaming Agent

LIU Pei¹, LAI Xiao-juan^{1,2}, WANG Lei^{1,2*}, WANG Jie¹, MA Shao-yun³, MIAO Lin⁴

(1. Shaanxi Key Laboratory of Chemical Additives for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Shanghai Jingma Chemical Co., Ltd., Shanghai 201700, China; 4. Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: A pH-responsive amino acid amphoteric surfactant, *N*-lauryl-(α -methyl)- β -aminopropionate (AAS-1) was synthesized by two-step reaction using dodecylamine and methyl methacrylate as raw materials. The synthesis conditions were optimized by single factor experiments. The optimal synthesis conditions were obtained as follows: molar ratio of dodecylamine to methyl methacrylate was 1.0 : 1.4, reaction temperature was 60 °C, and reaction time was 10 h. For comparison, *N*-lauryl- β -aminopropionate (AAS) was prepared in the same way. The structures of products were characterized by FTIR and ¹HNMR. The surface tensions of AAS and AAS-1 at different pH were measured by surface tension meter, and the surface tension curves were achieved. Furthermore, the effect of α -alkyl on the surface activity of AAS-1 was investigated. Foam properties of AAS and AAS-1 at different pH were tested by Waring Blender method. The results showed that both AAS and AAS-1 had pH responsiveness. Due to the influence of α -alkyl, when pH < 7, AAS-1 had a foam volume (V_0) of up to 523 mL and a foam half-life ($t_{1/2}$) of up to 6.25 min, but when pH > 7, V_0 < 185 mL, $t_{1/2}$ < 0.58 min. This means that, in the acidic aqueous medium, AAS-1 has good foaming ability and good foam stability but can exhibit quick defoaming ability in alkaline

收稿日期: 2018-07-08; 定用日期: 2018-10-17; DOI: 10.13550/j.jxhg.20180504

基金项目: 陕西省青年科技新星项目(2018KJXX-023); 陕西省教育厅重点实验室项目(17JS012); 西安市科技计划项目(2017068CG)

作者简介: 刘佩(1995—), 女, 硕士生。联系人: 王磊(1981—), 男, 教授, 硕士生导师, 电话: 029-86168830, E-mail: 3578466@163.com。

water medium, which shows the opposite of AAS foaming regularity. Thus, ASS-1 can be used as foaming agent in the foamed acid system and can be repeatedly foamed and defoamed.

Key words: pH-responsiveness; foamed acid; foaming agent; α -alkyl; foam properties; surfactants

Foundation items: Innovative Talents Promotion Plan in Shaanxi Province (2018KJXX-023); Key Laboratory Project of Shaanxi Provincial Department of Education (17JS012); Xi'an Municipal Science and Technology Plan Project (2017068CG)

N-烷基- β -氨基丙酸钠 (AAS) 是两性表面活性剂, 分子式为 $C_{12}H_{25}NH(CH_2)_2COONa$, 其在高 pH 时呈现出阴离子性质, 低 pH 时呈现阳离子性质, 在等电点 $pH \approx 4$ 时, 它以两性离子存在^[1]。其除了具有一般表面活性剂的表面化学性能外, 还具有抗菌灭菌、抗静电、抗硬水性、易溶于强酸、强碱及无机盐电解质溶液中, 与阳、非离子表面活性剂配伍性好的特点^[2-6], 主要应用于化妆品、净洗剂、渗透剂、抗静电剂等领域。

目前, AAS 的合成方法主要有以下 4 种: 丙烯酸甲酯法、丙烯腈法、丙烯酸法和 β -丙内酯法^[7-8]。赵晓东^[9]等采用丙烯腈法合成并考察了 pH 对 AAS 泡沫性能的影响, 结果表明, AAS 在 pH 2.0~6.5 内发泡性能较差, 在 $pH > 8$ 后泡沫性能较好, 原因在于表面活性剂在等电区内形成内盐结构, 因而难以在水溶液中形成胶束^[10-11], 这也限制了其进一步应用。此外, 丙烯腈法虽成本较低, 但操作复杂, 产品质量差, 而丙烯酸甲酯法^[8]虽成本较高, 但操作简单, 工艺不复杂, 且产品质量稳定。

针对以上问题, 本文以甲醇为溶剂, 采用丙烯酸甲酯法, 合成了含 α -烷基的 *N*-烷基- β -氨基丙酸钠 (AAS-1)。旨在解决 AAS 在酸性水介质中发泡性能差的问题。利用 α -烷基的供电子效应, 提高 AAS-1 在酸性水介质中的发泡性能, 降低其在碱性水介质中的发泡性能, 可提供一种新型的 pH 响应性酸液起泡剂, 以期在泡沫酸领域有潜在应用价值。

1 实验部分

1.1 试剂

十二胺, AR, 上海阿拉丁试剂厂; 丙烯酸甲酯, AR, 天津市大茂化学试剂厂; 甲基丙烯酸甲酯, AR, 天津市福晨化学试剂厂; 浓盐酸 (质量分数为

37.5%), AR, 洛阳昊华化学试剂有限公司; 甲醇、丙酮、乙醇、NaOH 均为 AR, 天津市河东区红岩试剂厂; NaCl, AR, 天津市天力化学试剂有限公司; $CaCl_2$, AR, 天津市百世化工有限公司。实验用水为去离子水。

1.2 合成

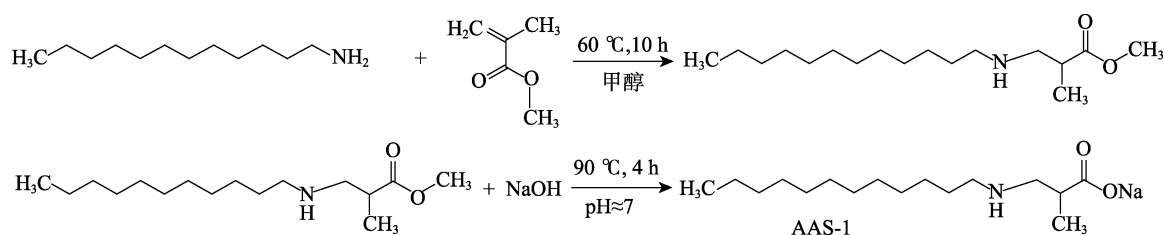
1.2.1 *N*-月桂基-(α -甲基)- β -氨基丙酸甲酯的制备

将 92.675 g (0.5 mol) 十二胺加入到装有机械搅拌器和回流冷凝管的三口烧瓶中, 再加入 40.05 g (1.25 mol) 甲醇, 搅拌至完全溶解; 将三口烧瓶置于冰水浴中, 用恒压滴液漏斗滴加 70.084 g (0.7 mol) 甲基丙烯酸甲酯, 30 min 滴加完毕。撤去冰水浴, 水浴升温至 60 °C, 回流反应 10 h。反应完成后, 将其转入单口圆底烧瓶中, 旋转蒸发除去甲醇和残留的甲基丙烯酸甲酯, 得到白色黏稠状物质即为 *N*-月桂基-(α -甲基)- β -氨基丙酸甲酯, 产率为 96.75%。

1.2.2 *N*-月桂基-(α -甲基)- β -氨基丙酸钠的制备

将 135.5 g (0.5 mol) *N*-月桂基-(α -甲基)- β -氨基丙酸甲酯和 200 g 水加入到装有机械搅拌器和回流冷凝管的三口烧瓶中, 水浴升温至 60 °C, 搅拌均匀。然后称取 20 g (0.5 mol) NaOH 加入到 100 g 水中, 配制 NaOH 溶液, 用恒压滴液漏斗将 NaOH 溶液滴加至上述烧瓶中, 30 min 滴加完毕后, 90 °C 水浴反应 4 h, 直至 pH 约为 7, 必要时补充 NaOH 溶液。反应结束后, 将其放置到烘箱中, 80 °C 烘干, 除去多余水分, 加 150 mL 丙酮溶解, 趁热过滤除去十二胺, 再加 120 mL 乙醇溶解, 趁热过滤除去未反应的 NaOH, 得到提纯后的白色蜡状产物 *N*-月桂基-(α -甲基)- β -氨基丙酸钠 (AAS-1), 产率为 85.5%。为了对比, 按照以上同样方法合成表面活性剂 AAS。

合成路线如下所示。



1.3 表征

采用德国 Bruker 公司 VECTOR-22 型傅里叶变换红外光谱仪进行 FTIR 分析, 采用 KBr 压片法制样。采用德国 Bruker 公司的 Advance III 型核磁共振波谱仪进行 ^1H NMR 分析, 以氘代二甲基亚砜 ($\text{DMSO-}d_6$) 为溶剂。

1.4 性能测试

1.4.1 电导率的测定

分别配制 $\rho(\text{HCl})=1、5、10 \text{ g/L}$ 和 $\rho(\text{NaOH})=1、5、10 \text{ g/L}$ 的盐酸溶液和氢氧化钠溶液。采用上海精密科学仪器有限公司 DDS-11D 型电导率仪和杭州德为仪器科技有限公司 PHS-25 型酸度计, 通过 pH 滴定法^[12], 测定两种表面活性剂的电导率 (κ) 随 pH 的变化关系, 直至测量值的误差范围为 $\pm 0.2 \mu\text{S/cm}$ 。在 $25 \text{ }^\circ\text{C}$ 下测量并重复测量 2 次, 绘制 κ -pH 曲线。其中, κ 保持恒定的区域即为表面活性剂溶液的等电区。

1.4.2 表面张力的测定

采用德国 Dataphysics 公司 DCAT21 型表面张力仪, 通过吊片法^[13]测定表面活性剂水溶液在不同 pH 下的表面张力 (γ), 测量直至恒定的表面张力值达到 0.2 mN/m 以内的实验误差。以 γ 对产物浓度的对数 ($\lg c$) 作图得到 γ - $\lg c$ 曲线, 对曲线拟合求得临界胶束浓度 (CMC) 及平衡表面张力 (γ_{CMC})^[14]。

1.4.3 泡沫性能测定

在烧杯中加入 0.5 g 表面活性剂, 然后补加蒸馏水至 100 mL , 配制成表面活性剂水溶液。采用青岛百瑞达公司 GJ-3S 型数显高速搅拌机进行泡沫性能分析。将配制好的 100 mL 表面活性剂水溶液倒入量杯中, 在 9000 r/min 的转速下, 高速搅拌 1 min , 然后关闭搅拌器, 迅速将泡沫倒入 1 L 量筒中, 记录泡沫体积 (V_0) 以表征表面活性剂的发泡能力, 同时记录从泡沫中析出 50 mL 液体所需的时间 $t_{1/2}$, 即泡沫的半衰期, 以表征泡沫的稳定性^[15]。

2 结果与讨论

2.1 反应条件的优化

2.1.1 投料比对 AAS-1 产率的影响

固定合成温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 10 h , $n(\text{氢氧化钠}) : n(\text{十二胺}) = 1.0 : 1.0$, 考察了十二胺与甲基丙烯酸甲酯的物质的量比对 AAS-1 产率的影响, 结果见图 1。由图 1 可知, 随着甲基丙烯酸甲酯用量的增大, AAS-1 的产率先增大后减小。当 $n(\text{甲基丙烯酸甲酯}) : n(\text{十二胺}) = 1.4 : 1.0$ 时, 产率达到最大, 说明此时反应进行得最彻底。考虑

到成本因素, 确定甲基丙烯酸甲酯与十二胺物质的量比为 $1.4 : 1.0$ 。

2.1.2 反应温度对 AAS-1 产率的影响

固定 $n(\text{甲基丙烯酸甲酯}) : n(\text{十二胺}) = 1.4 : 1.0$, 反应时间为 10 h , 考察了反应温度对 AAS-1 产率的影响, 结果见图 2。由图 2 可知, 随着反应温度的升高, 产率不断提高。当反应温度达到 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产率达到最大, 继续升高反应温度到 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产率呈下降趋势。这是因为该反应为放热反应, 温度过高不利于反应的进行。综合考虑, 确定反应温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

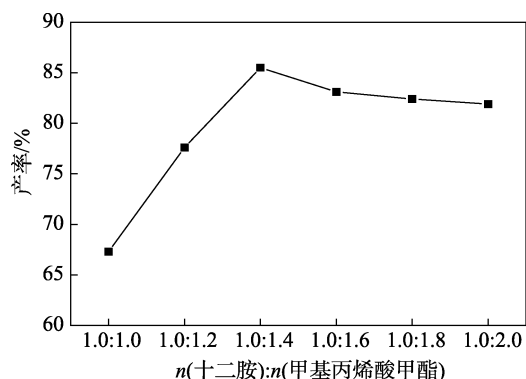


图 1 十二胺与甲基丙烯酸甲酯物质的量比对 AAS-1 产率的影响

Fig. 1 Effect of molar ratio of dodecylamine to methyl methacrylate on the yield of AAS-1

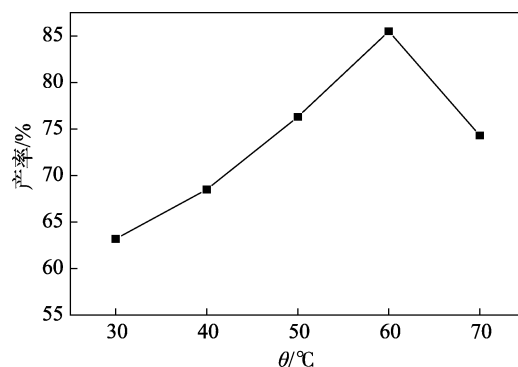


图 2 反应温度对 AAS-1 产率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on the yield of AAS-1

2.1.3 反应时间对 AAS-1 产率的影响

固定 $n(\text{甲基丙烯酸甲酯}) : n(\text{十二胺}) = 1.4 : 1.0$, 反应温度为 $60 \text{ }^\circ\text{C}$, 考察了反应时间对 AAS-1 产率的影响, 结果见图 3。反应时间的长短是决定合成是否进行彻底的一个因素, 从图 3 可以看出, 随着反应时间的延长, 产率呈上升趋势。当达到 10 h 时, 产率达到最大。这是由于 α -烷基的供电子效应使得反应进行得比较缓慢。超过 10 h 时, 产率几乎未变。因此, 确定反应时间为 10 h 。

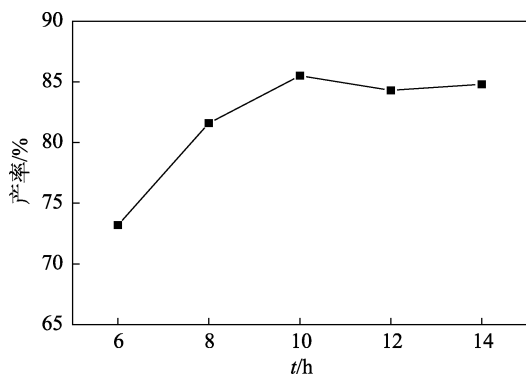


图3 反应时间对AAS-1产率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the yield of AAS-1

根据以上的实验结果得出,最佳合成条件为: n (甲基丙烯酸甲酯): n (十二胺)=1.4:1.0,反应温度为 $60\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间为 10 h ,AAS-1产率为85.5%。

2.2 结构分析

AAS和AAS-1的FTIR谱图如图4A所示。从AAS的红外谱图看出,2927 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的反对称伸缩振动吸收峰,719 cm^{-1} 处为 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的面内摇摆振动吸收峰,3334 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}-$ 的对称伸缩吸收峰,1410 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{N}$ 的面内弯曲振动吸收峰,2852 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的反对称伸缩振动吸收峰,1741 cm^{-1} 处为 $-\text{CO}-$ 的对称伸缩特征吸收峰。从AAS-1的红外谱图看出,1460 cm^{-1} 处为 $-\text{C}-\text{CH}_3$ 的伸缩振动吸收峰,2933 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 的反对称伸缩振动吸收峰,682 cm^{-1} 处为 $-(\text{CH}_2)_n-$ 的面内摇摆振动吸收峰,3433 cm^{-1} 处为 $-\text{NH}-$ 的对称伸缩振动峰,1408 cm^{-1} 处为 $\text{C}-\text{N}$ 的面内弯曲振动吸收峰,2850 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_2-$ 的反对称伸缩振动吸收峰,1565 cm^{-1} 处为 $-\text{CO}-$ 的对称伸缩特征吸收峰。对比两种表面活性剂的FTIR图,AAS-1多出一 $-\text{C}-\text{CH}_3$ 的伸缩振动吸收峰。其中,受供电子基团 α -烷基的影响,AAS-1的 $-\text{CO}-$ 吸收峰向低波数移动,2368 cm^{-1} 处为大气中 CO_2 引起的吸收峰。初步证明产物结构与预期结果一致。

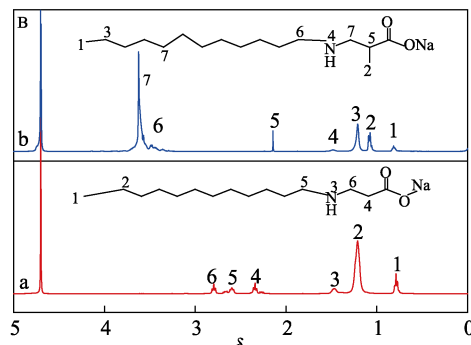
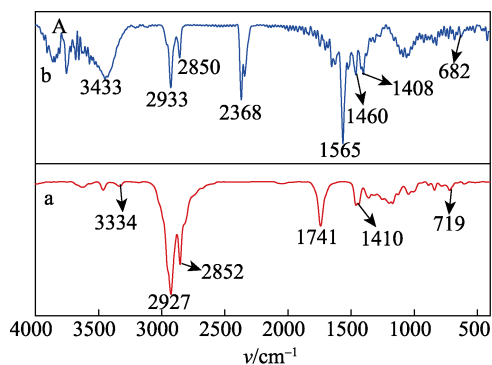


图4 AAS(a)和AAS-1(b)的红外光谱(A)和核磁共振氢谱(B)

Fig. 4 FTIR(A) and ^1H NMR(B) spectra of AAS (a) and AAS-1 (b)

AAS和AAS-1的 ^1H NMR谱图见图4B。由图4B可以看出, $\delta 4.69$ 处为二甲基亚砜的溶剂峰。从AAS的 ^1H NMR谱图看出, $\delta 0.88$ 处为甲基(H1)的质子峰, $\delta 1.26$ 处为 $-(\text{CH}_2)_n-$ (H2)的质子峰, $\delta 1.5$ 为 $-\text{NH}-$ (H3)的质子峰, $\delta 2.53$ 处为 $-\text{CH}_2-\text{N}-$ (H5)的质子峰, $\delta 2.63\sim 2.88$ 处为 $-\text{N}-\text{CH}_2-$ (H6)的质子峰, $\delta 2.34$ 处为与羧酸根相连的 $-\text{CH}_2-$ (H4)的质子峰。从AAS-1的 ^1H NMR谱图看出, $\delta 0.82$ 处为甲基(H1)的质子峰, $\delta 1.08$ 处为 $-\text{C}-\text{CH}_3$ (H2)的质子峰, $\delta 1.21$ 处为 $-(\text{CH}_2)_n-$ (H3)的质子峰, $\delta 1.51$ 处为 $-\text{NH}-$ (H4)的质子峰, $\delta 2.15$ 处为 $-\text{CH}-$ (H5)的质子峰, $\delta 3.49$ 处为 $-\text{CH}_2-\text{N}-$ (H6)的质子峰, $\delta 3.62$ 处为 $-\text{N}-\text{CH}_2-$ (H7)的质子峰。对比两种表面活性剂的 ^1H NMR谱图,不同之处在于AAS存在与羧酸根离子相连的 $-\text{CH}_2-$ 的质子峰,AAS-1存在 $-\text{CH}-$ 的质子峰和 $-\text{C}-\text{CH}_3$ 的质子峰。其中,受供电子基团 α -烷基的影响,AAS-1中与氮原子直接相连的亚甲基的化学位移增大,向低场移动。以上分析说明,目标产物被成功合成。

2.3 电导率测定

氨基酸表面活性剂的分子中同时含有不可分离的正、负电荷中心,因而在溶液中显示出独特的等电点性质,这是两性表面活性剂与其他类型表面活性剂最大和最根本的区别^[16]。采用pH滴定法测定了不同pH下AAS和AAS-1的电导率,其在各pH内的分子结构特征如图5所示。由图5可知,AAS的等电区是pH 4.0~7.0,AAS-1的等电区是pH 3.0~4.6,此范围内羧基倾向于提供质子使氨基质子化而带正电^[17],整个表面活性剂分子达到电荷平衡,因而电导率较低。随着pH的增大,AAS的电导率逐渐增大,说明AAS表现出较强的离子性质,但AAS-1的电导率先增大后基本不变,说明AAS-1的可电离性在pH>6后慢慢减弱。

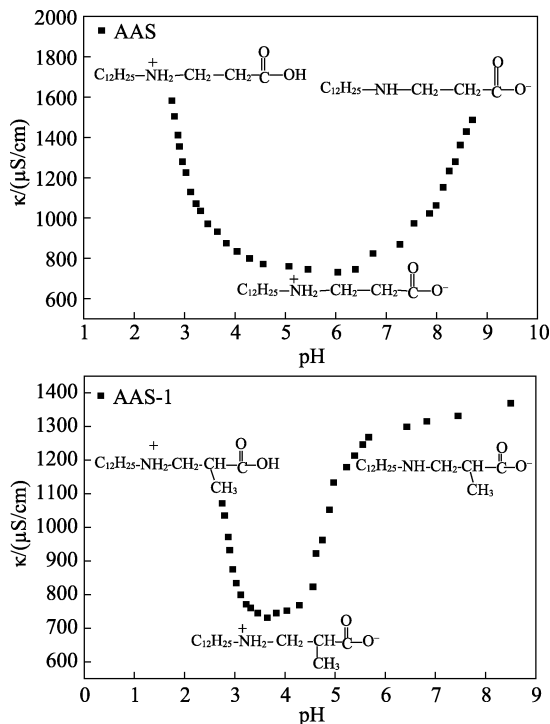


图 5 25 °C下, AAS 和 AAS-1 的电导率随 pH 的变化曲线
Fig. 5 Variation of electric conductivity of AAS and AAS-1 with pH at 25 °C

2.4 表面张力测定

2.4.1 CMC 和 γ_{CMC} 的测定

在 25 °C时, AAS 和 AAS-1 的表面张力测试结果如图 6 所示。

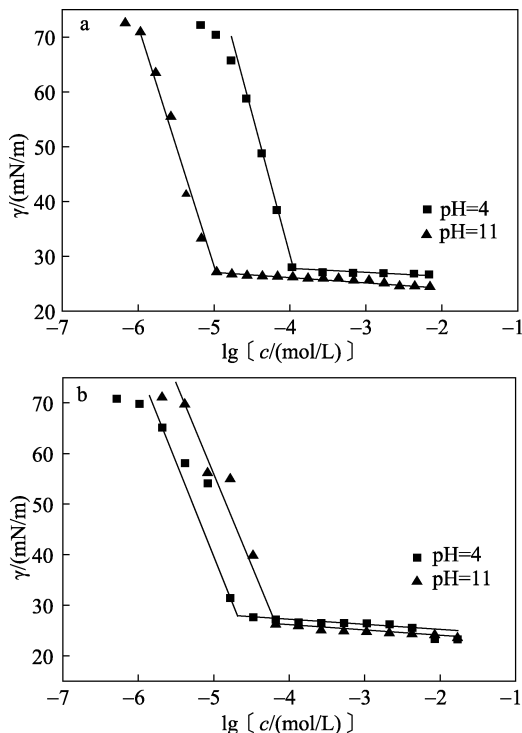


图 6 25 °C下, AAS (a)和 AAS-1 (b)的表面张力随浓度的变化曲线
Fig.6 Variation of surface tensions of AAS (a) and AAS-1 (b)with concentration at 25 °C

可以看出, 两种表面活性剂溶液的表面张力随着表面活性剂浓度的增加均急剧下降, 当浓度到达 CMC 附近时, 表面张力不再随表面活性剂浓度的增加而下降, 而是趋于一个稳定值。从曲线的对比中可以看出 pH 对 AAS 和 AAS-1 CMC 的影响, AAS 在碱性条件下的 CMC 较小, 这是因为随着 pH 的增大, AAS 水溶液中的负离子数目增多, 表面活性剂分子之间的静电排斥作用减小, 容易聚集形成胶束。而 AAS-1 在酸性条件下的 CMC 较小, 与 AAS 的恰好相反。这可能是因为碱性条件下, 表面活性剂呈现阴离子性质, 亲水基团为 COO^- , 此时 α -烷基产生空间位阻效应, 因而使表面活性剂分子不易聚集形成胶束。

通过吉布斯吸附等温线方程^[18-19] [式 (1)] 计算 AAS 和 AAS-1 在空气-水界面的饱和吸附量(Γ_{max}):

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

式中: γ 是表面张力, mN/m; Γ_{max} 是饱和吸附量, mmol/m²; R 是气体常数, 8.314 J/(mol · K); T 是绝对温度, K; c 是表面活性剂浓度, mol/L; ($d\gamma/d\lg c$) 是浓度接近 CMC 时表面张力等温线的斜率; n 取值为 2^[12]。当空气-水界面吸附饱和时, 通过式(2)计算每个表面活性剂分子的最小横截面积(A_{min})^[20]:

$$A_{min} = \frac{10^{14}}{N_A \Gamma_{max}} \quad (2)$$

式中: N_A 是阿伏加德罗常数; 当 Γ_{max} 的单位取 mol/cm²时, A_{min} 的单位取 nm²。

2.4.2 效率因子 (pc_{20}) 和最小横截面积 (A_{min}) 测定

表 1 列出了 AAS 和 AAS-1 的 CMC、 γ_{CMC} 、 pc_{20} 、 Γ_{max} 、 A_{min} 数据。表面活性剂降低表(界)面张力的效率可以用溶液表面张力降低 20 mN/m 时表面活性剂浓度的负对数表示, 即 $pc_{20}(-\lg c_{20})$ 表示表面活性剂在气水界面的吸附效率。 pc_{20} 越大, 表面活性剂吸附在空气-水界面的趋势相对于其形成胶束的趋势越大^[21]。从表 1 可以看出, AAS-1 在酸性条件下的 pc_{20} 比在碱性条件下的大, 说明酸性条件下表面活性剂分子更趋向于吸附在气-水界面, 改变界面性

表 1 AAS 和 AAS-1 的表面活性参数
Table 1 Surface activity parameters of AAS and AAS-1

	pH	CMC / (mmol/L)	γ_{CMC} / (mN/m)	pc_{20}	Γ_{max} / ($\times 10^{-10}$ mol / cm ²)	A_{min} / (nm ²)
AAS	4.0	0.0350	27.8550	0.6385	0.274	6.06
	11.0	0.0011	27.1320	0.6020	0.255	6.51
AAS-1	4.0	0.0207	27.8513	0.5535	0.327	5.08
	11.0	0.0667	26.1902	0.5358	0.316	5.26

质。由表1还可知,酸性条件下,AAS-1的 A_{\min} 相对较小,这可能是因为碱性条件下, α -烷基的空间位阻效应使得亲水基(COO⁻)在溶液表面或分子聚集体中难以紧密排列,因而 A_{\min} 较大,吸附量也因此变小。

2.5 泡沫体积(V_0)和半衰期($t_{1/2}$)测定

对表面活性剂AAS和AAS-1进行pH刺激-响应性测试,其在不同pH下的 V_0 和 $t_{1/2}$ 如图7所示。结果说明,在pH 4~7内(等电点附近),AAS的泡沫性能较差;在pH<3和pH>7时,AAS的起泡能力强,泡沫半衰期也长。这可能是因为等电点附近时,氨基酸表面活性剂因形成内盐结构而变得不稳定,较大的聚集体之间容易借静电引力迅速结合,溶解度降低,沉淀析出,从而导致其泡沫性能降低。

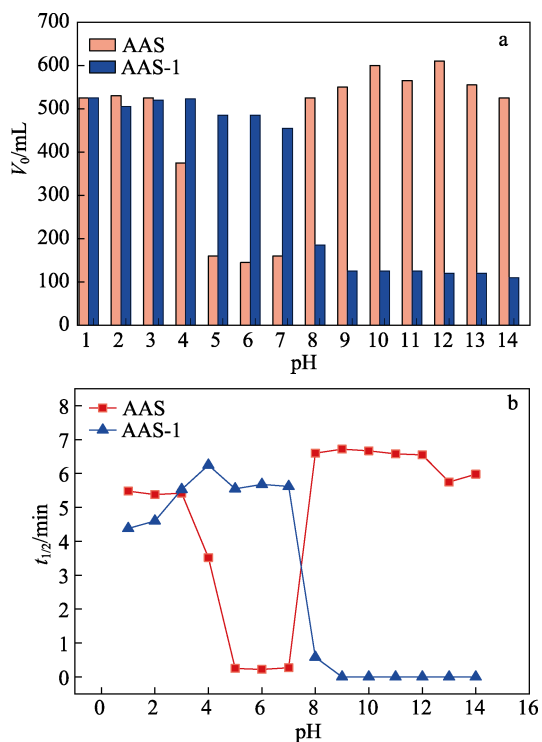


图7 25℃下,AAS和AAS-1的 V_0 (a)和 $t_{1/2}$ (b)随pH的变化图
Fig. 7 V_0 (a) and $t_{1/2}$ (b) of AAS and AAS-1 with pH at 25℃

从图7还可见,当pH>7时,AAS-1的泡沫性能很差,但当pH<7时,AAS-1的起泡能力强,泡沫半衰期长,与AAS的现象恰好相反。这可能是由 α -甲基对胺基和羧基的影响所致, α -甲基是供电子基,它的存在使得羧基对胺基的吸电子效应减弱,从而胺基的可电离性变强,在弱酸条件下即可显示出强阳离子性,水溶性得到增强,最终表现为表面活性剂的表面活性增强,起泡性增强。同时, α -甲基的供电子效应又会使得羧基的电离能力下降,因

此,pH较高时羧基的可电离性变弱,羧基中和量少,最终导致起泡性能减弱,这点与AAS-1的电导率变化趋势相一致。

对AAS-1的泡沫性能进行多次循环测试,以确定其泡沫性能的可重复性,采取随机选择pH实验点的方法,具体操作如下:按照1.4.3节的方法配制表面活性剂水溶液并测试其泡沫性能,记录实验数据,待泡沫消完,按照1.4.1节的方法将表面活性剂水溶液的pH随机调至酸性,再次按照1.4.3节的方法测试其泡沫性能,记录实验数据,待泡沫消完,按照1.4.1节的方法将表面活性剂水溶液的pH随机调至碱性,以此循环,测试结果如图8所示。

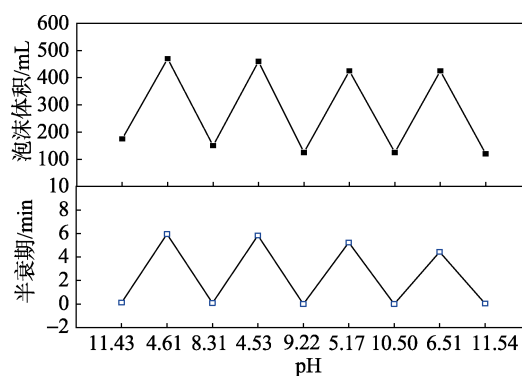


图8 25℃下,AAS-1泡沫性能的响应性测试
Fig. 8 Foam operty AAS-1 response test at 25℃

结果表明,当再次降低表面活性剂溶液的pH时,亲水基团吸附量恢复,表面活性剂恢复发泡性能,可以反复起泡消泡,且多次酸碱加入中和产生的盐(NaCl)对其泡沫性能几乎无影响,短期循环内反而能提高其泡沫性能。这说明以pH为触发机制的刺激-响应性表面活性剂AAS-1,可以在“有表面活性”和“无表面活性”以及“发泡”和“消泡”之间多次循环。应用于泡沫酸液体系,可实现工艺技术与设备的有机结合,做到泡沫酸返排液“不落地”循环处理,既节约资源,又能降低成本,对返排液不能进行环保处理的行业难题^[22-24]具有指导意义,也使得相关技术更具实用性。

3 结论

以十二胺和甲基丙烯酸甲酯为原料合成了pH响应性两性表面活性剂AAS-1。结果表明:AAS-1在界面处的吸附行为对溶液pH敏感,在酸性条件下表现出更优的表面活性。AAS-1水溶液的泡沫性能随体系pH的变化而变化,当pH>7时,泡沫性能差,pH<7时起泡能力强,泡沫稳定性好,且受体系NaCl含量的影响小,能反复起泡消泡,可用作酸液起泡剂制备泡沫酸液体系。

参考文献:

- [1] Xu Hujun (许虎君), Liu Xuemin (刘学民), Cao Hongxia (曹红霞), *et al.* Synthesis and properties of *N*-alkyl- β -aminopropionate[J]. Detergent & Cosmetics (日用化学品科学), 1999, 21(S1): 47-49.
- [2] Liu Junhai (刘军海). Synthesis and application of *N*-dodecyl- β -aminopropionic acid surfactant[J]. China Cleaning Industry (中国洗涤用品工业), 2008, 8(3): 45-46.
- [3] Yu Xuejun (余学军), Xu Danlu (徐丹鲁), Zheng Quan (郑全). Synthesis and performance testing of *N*-dodecyl- β -aminopropionate [J]. Fine Chemicals (精细化工), 1996, 13(6): 16-17.
- [4] Wang Jie (王杰), Bo Chunling (薄纯玲), Wang Shuyu (王淑钰), *et al.* Progress of amino acid surfactants[J]. China Cleaning Industry (中国洗涤用品工业), 2018, 18(6): 61-68.
- [5] Shi Yingying (石莹莹). Research progress in the properties and application of *N*-acylamino acid surfactants[J]. Henan Chemical Industry (河南化工), 2016, 33(2): 16-18.
- [6] Kong Yuming (孔玉明), Luo Yue (罗跃), Ren Zhaohua (任朝华), *et al.* Progress in the synthesis of amino acid amphoteric surfactants[J]. Chemistry & Bioengineering (化学与生物工程), 2012, 29(3): 9-12.
- [7] Du Yongfeng (杜永峰), Lü Fang (吕方). Synthesis of *N*-dodecyl alanine[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2000, 30(5): 65-66.
- [8] Lan Yunjun (兰云军), Bao Lihong (鲍利红). Synthesis of *N*-alkyl- β -aminopropionic acid[J]. Leather and Chemical Industry (皮革与化工), 2002, 19(2): 21-23.
- [9] Zhao Xiaodong (赵晓东), Li Jufeng (李巨峰). Synthesis and foaming properties of *N*-alkyl- β -aminopropionic acid amphoteric surfactants[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 1998, 28(6): 9-13.
- [10] Shui Lingling (水玲玲), Zheng Liqiang (郑利强), Zhao Jianxi (赵剑曦), *et al.* Study on the interfacial activity of Gemini surfactant system[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2001, 18(2): 67-69.
- [11] Yu Xuexing (俞雪兴), Wu Jingfeng (吴京峰), Tan Longmei (谈龙妹), *et al.* Synthesis and application of amino acid fluorocarbon surfactants[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2008, 25(6): 569-572.
- [12] Jiang Z, Li X, Yang G, *et al.* pH-responsive surface activity and solubilization with novel pyrrolidone-based Gemini surfactants[J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids, 2012, 28(18): 7174.
- [13] Wang Jun (王军), Chen Yufei (陈玉菲), Li Nini (李妮妮), *et al.* Surface activity of glycosyl Gemini cationic surfactants[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2015, 45(10): 541-545.
- [14] Li P, Chen Q, Zhao J, *et al.* Synthesis and properties of *x*-type alkyl sulfonate Gemini surfactants derived from cyanuric chloride[J]. Journal of Surfactants & Detergents, 2012, 15(4): 449-456.
- [15] Lai Xiaojuan (赖小娟), Wang Jie (汪洁), Wang Lei (王磊), *et al.* Synthesis of novel sulfonic acid-based Gemini surfactants and their application in oil and gas wells[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2018, 37(5): 1956-1961.
- [16] Fang Yun(方云), Xia Yongmei(夏咏梅). Amphoteric surfactants: (I) overview of amphoteric surfactants[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2000, 30(3): 53-55.
- [17] Du Li (杜丽). Synthesis and study of mesoporous materials with special morphology [D]. Guangzhou: South China University of Technology (华南理工大学), 2009.
- [18] Zhou Long (周龙). Design, synthesis and properties of carboxylate Gemini surfactants[D]. Dalian: Liaoning Normal University (辽宁师范大学), 2012.
- [19] Wang Ruijuan (王瑞娟), Li Gangsen (李刚森), Yan Haitao (闫海涛), *et al.* Synthesis and properties of sulfonate Gemini surfactants[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2017, 34(2): 166-171.
- [20] Li Pan (李盼), Xu Hong (徐红), Xie Hongyu (解鸿宇), *et al.* Synthesis and properties of sodium itaconate diester sulfonate type Gemini surfactant[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2017, 36(8): 3047-3052.
- [21] Hou Lu (侯璐), Hu Zhiyong (胡志勇), Jiang Xinxin (姜欣欣), *et al.* Synthesis and surface activity of asymmetric surfactants containing hydroxyl-sulfonic acid groups[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2014, 44(3): 121-125, 130.
- [22] Deng Honglin (邓红琳), Zhao Wenbin (赵文彬), Yuan Lihe (袁立鹤). Application of drilling fluid non-landing technology in daniudi gas field[J]. Fault Block Oil & Gas Field (断块油气田), 2014, 21(1): 97-99.
- [23] Ji Zhonglun (冀忠伦), Ren Xiaorong (任小荣), Yang Qin (杨琴), *et al.* Discussion on the technology and mode of non-dumping treatment of waste drilling fluid[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields (油气田环境保护), 2016, 26(2): 30-32.
- [24] Xiao Chunxue (肖春学), Wang Yong (王勇). Research on drilling fluid dumping technology in sulige gas field[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields (油气田环境保护), 2017, 27(6): 36-38.
- [9] Wang Jun (王军), Li Junjian (李军舰), Chu Hongtao (初红涛), *et al.* Green synthesis of 2-substituted benzimidazoles by microwave irradiation[J]. Chemical Research and Application(化学研究与应用), 2013, (3): 423-426.
- [10] Su Yuhui (苏玉辉), Xu Xingzhi (许兴志), Song Jiying (宋吉英), *et al.* Microwave-assisted synthesis of *o*-hydroxybutyrophenone[J]. Chemical Research and Application (化学研究与应用), 2011, (4): 483-485.
- [11] Qin Wenlong (秦文龙), Liu Xuan (刘旋), Xiao Zengli (肖曾利), *et al.* Synthesis and properties of long-chain amido sulfonate type gemini surfactants[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2014, (1): 6-9.
- [12] Wang Jian (王健), Wu Yihui (吴一慧), Yan Zhanghong (严章宏), *et al.* Study on the determination of anionic active substances in fatty alcohol ether sulfate by two-phase titration [J]. Contemporary Chemical Industry (当代化工), 2018, 47(2): 282-285.
- [13] Wang Liyan (王丽艳), He Xianyou (何显优), Bai Liming (白丽明), *et al.* Synthesis and properties of surfactants containing amine bond[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(6): 941-948.
- [14] Song Qi (宋奇), Zhao Xiutai (赵修太), Wang Yanling (王彦玲), *et al.* Study on the effect of hydrophobic chain on gemini surfactants[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化
- 工), 2011, (3): 266-270.
- [15] Ma Xiping (马喜平), Jiao Wencho (焦文超), Wang Xiaolei (王晓磊), *et al.* Synthesis and properties of anionic gemini surfactant GMAS-14[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2015, (3): 376-380.
- [16] Li Gangsen (李刚森), Zhao Linxiu (赵林秀), Wang Peiyi (王培义), *et al.* Synthesis and surface activity of cationic gemini surfactant *N,N'*-bis(octadecyl/tetradecyl dimethyl)-1, 2-dichloro-1, 4-benzene dimethyl ammonium salt[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(5): 519-523.
- [17] Kang Wanli (康万利), Meng Lingwei (孟令伟), Gao Huimei(高慧梅). Study on the interfacial tensions of the surfactants used for bi-component combination flooding[J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer (胶体与聚合物), 2005, (4): 23-25.
- [18] Fan Yaxun (范雅珣), Han Yuchun (韩玉淳), Wang Yilin (王毅琳). Effects of molecular structures on aggregation behavior of gemini surfactants in aqueous solutions[J]. Acta Physico-Chimica Sinica (物理化学学报), 2016, 32(1): 214-226.
- [19] Zhu Lili (祝丽丽), Kang Baoan (康保安), Yang Huiyan (杨卉艳), *et al.* Surface activity of sodium nonylphenol polyoxyethylenated propyl sulfonate and its application performance[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2012, 29(12): 1176-1180.
- [20] Sahar N, Andleeb Z N, Wajid H A, *et al.* Synthesis and investigation of surface active properties of counterion coupled gemini surfactants[J]. Surfact Deterg, 2014, 17(3): 409-417.

(上接第 441 页)