

摘 要

表面活性剂在工农业生产和日常生活中具有极其广泛的应用,但是,使用后的表面活性剂大多废弃甚至直接流散至自然环境,由此不仅增加环境负担而且浪费了宝贵的石油基碳资源。因此,高效回收使用后的表面活性剂是表面活性剂领域所面临的亟待解决的共性问题之一。开关表面活性剂为解决上述问题提供了可能。就水溶液体系而言,如果某种开关表面活性剂的“打开”态和“关闭”态分别对应于“溶解”和“固态沉淀”的形式,即沉淀-溶解型开关表面活性剂 (PDSS),必将有助于表面活性剂的回收和再利用。为此,本文选择结构中带有仲胺基团的 3-十二烷基胺基丙磺酸钠 (LMPS) 为考察对象,充分利用仲胺基团的 pH 开关性质,使其在阴离子型表面活性剂 LMPS (打开态、溶解) 和两性离子内盐 3-十二烷基胺基丙磺酸 (LMP, 关闭态、沉淀) 两种状态之间可逆转换;分别以十四烷、多环芳烃菲 (Phe) 污染的石英砂为模型物,考察了 LMPS 水溶液自石英砂表面洗涤清除十四烷或 Phe 的效果;进而考察了自上述洗涤废液中分别回收 LMPS、十四烷和 Phe 以及 LMPS 再利用的可能性。在本文实验研究范围内,主要结果和结论总结如下:

(1) LMPS 的合成及 pH 开关性质

以十二烷基胺和 1,3-丙磺内酯为原料,合成得到 LMPS (收率 76.3%);通过核磁共振 ($^1\text{H NMR}$)、电喷雾质谱 (ESI-MS) 以及傅里叶红外光谱 (FT-IR) 等手段验证了 LMPS 的分子结构;采用两相滴定法,确定所得 LMPS 的纯度约为 98.3%。

通过考察 LMPS 的 Krafft 温度 (K_T)、表面张力 (γ)、界面张力 (IFT) 随 pH 的变化行为,确定了 LMPS 的 pH 开关窗口为 7.5-12.5。当 pH=12.5 时,LMPS 的 K_T 约为 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}$,其临界胶束浓度 (cmc) 约为 $8.7\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (表面张力法)、 γ_{cmc} 约为 $35.8\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 、IFT_{cmc} 约为 $4.9\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 、能够形成胶束、具有良好的起泡性和乳化性能,具有典型表面活性剂的特征;当 pH=7.5 时,LMPS 转换为 LMP,此时 LMP 的 $K_T>95\text{ }^\circ\text{C}$,在水中的溶解度为 $4.89\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, γ 和 IFT 约为 $56.5\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 和 $23.8\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ 、无胶束形成、起泡和乳化能力差,不具备典型表面活性剂的特征。

对于 $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LMPS 水溶液,当 pH 从 12.5 下降到 7.5 时,体系中有白色固体 LMP 析出,表界面性能明显下降;将 pH 升高至 12.5, LMP 再次溶解,表界面性能恢复。循环 9 次后,LMPS 依然具有较低的 K_T ($15.7\text{ }^\circ\text{C}$), γ 、IFT、起泡性能没有发生明显变化,表现出良好的 pH 开关响应。

(2) LMPS 的乳化性质及其乳液的 pH 开关响应

pH=12.5 时, $2\text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 LMPS 可将水-正庚烷混合体系乳化成 O/W 型乳液,乳液粒径呈高斯正态分布,中心值约为 $17.4\text{ }\mu\text{m}$,具有良好的稳定性,可在常温下至少稳定 30 天。

将乳液 pH 从 12.5 降低到 7.5 时,乳液快速破乳至油-水两相分离;LMPS 转变成 LMP, LMP 在水相和正庚烷、十四烷及植物油等多种油相中均不溶解,悬浮于油-水两相界面处。当 pH 从 7.5 再升至 12.5, LMP 再次转变成水溶性的 LMPS,均质后乳液再次形成;如此循环 9 次后,乳液依然保持良好的稳定性,粒径略有增大 (约为 $20.6\text{ }\mu\text{m}$)。

上述乳液破乳 (pH=7.5) 后, 约 94.4% 的 LMP 以固态沉淀悬浮于油水界面处, 约 3.1% 的 LMP 溶解于水相中, 油相中 LMP 含量均低于 2.5%; 若是将破乳后水相的 pH 调回 12.5 但不进行均质处理, 油相中 LMP 的含量进一步减少至 0.7% 以下。

(3) LMPS 强化土壤洗涤及洗脱液中 LMPS 的回收

分别用 150 g ($1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 和 100 g (0.5wt%) LMPS 溶液洗涤十四烷 (15 g/30 g 砂) 和 Phe (3.5 mg/5 g 砂) 污染的石英砂, 石英砂表面的十四烷和 Phe 的去除率均高于 99.5%, 表现出 LMPS 具有良好的洗涤能力。

将洗脱液 pH 从 12.5 降低到 7.5 后, 十四烷的回收率约为 94.8%、LMPS 的回收率约为 99.5%; 回收所得 LMPS 再次使用 4 次之后, 十四烷和 LMPS 的回收率依然有 93.6% 和 98.7%。Phe 可以和 LMP 以共沉淀的方式同时从洗脱液中析出, Phe-LMP 共沉淀经索氏提取实现彼此分离, LMPS 的回收率约为 96.5%。通过向上述含 Phe 的 LMPS 洗脱液中加入少量十四烷 (1 g /100 g 洗脱液), 可以进一步简化操作并提高 LMPS 的回收率到约 99.3%。

上述回收 LMPS 和有机污染物后的废水, 经过阴离子交换树脂和活性炭 (0.25 g/100 g 废水) 处理后, 废水的化学需氧量 (COD) 从 500-1700 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 显著降低至 30 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下, 总有机碳 (TOC) 从 100 - 210 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低至 15 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 以下。

关键词: 沉淀-溶解型表面活性剂; pH 响应; 表面活性剂回收; HOCs 回收

Abstract

Surfactants are widely used in industrial and agricultural production and daily life. However, most of the surfactants after using are discarded or even dispersed directly into the natural environment, which not only increases the environmental burden but also wastes valuable petroleum-based carbon resources. Therefore, highly efficient recovery of surfactants is one of the common problems in the field of surfactants. Switching surfactant provides the possibility to solve the above problems. In the case of aqueous solution system, if the “on” and “off” states of some switching surfactant correspond to the forms of “dissolution” and “solid precipitation”, respectively, called precipitation-solution-type switching surfactant (PDSS), which will certainly contribute to the recovery and reuse of surfactants. Therefore, in this paper, sodium 3-laurylaminopropanesulphonic acid (LMPS) with secondary amine group was selected as the object of investigation, and the pH switching property of secondary amine group was fully utilized to make it reversible between anionic surfactant LMPS (open state, dissolve state) and amphoteric internal salt 3-laurylaminopropanesulphonic acid (LMP, closed state, precipitate state). Using quartz sand contaminated with tetradecane and polycyclic aromatic hydrocarbons (phenanthrene) as models, the removal of tetradecane or phenanthrene (Phe) by LMPS water solution from the surface of quartz sand was investigated. Furthermore, the possibility of recovery of LMPS, tetradecane and Phe and reuse of LMPS were investigated. Within the experimental research scope of this paper, the main results and conclusions are summarized as follows:

(1) Synthesis of LMPS and pH switching properties

LMPS was synthesized by dodecylamine and 1, 3-propyl sulfonolactone (yield 76.3%). The molecular structure of LMPS was verified by ^1H NMR, ESI-MS and FT-IR. The purity of LMPS was determined to be 98.3% by two phase titration.

By investigating the Krafft temperature (K_T), surface tension (γ) and interfacial tension (IFT) of LMPS as a function of pH, the pH switching window of LMPS was determined to be 7.5-12.5. When pH=12.5, K_T of LMPS was about $-0.5\text{ }^\circ\text{C}$, the critical micellar concentration (cmc) was about $8.7\times 10^{-4}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ (surface tension method), γ_{cmc} was about $35.8\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, and IFT_{cmc} was about $4.9\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, which indicated that LMPS is one of the typical water-soluble anionic surfactants at pH=12.5 with the properties of micelles formation, good foaming and emulsification. When pH=7.5, LMPS was converted to LMP. At this time, the K_T of LMP was higher than $95\text{ }^\circ\text{C}$, and the solubility in aqueous solution was $4.89\times 10^{-5}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$. γ was about $56.5\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, IFT was about $23.8\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$. And LMP aqueous hasn't micellar formation, foaming and emulsifying ability were poor, couldn't reduce the surface tension value of water to $20\text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, which did not have the characteristics of typical surfactants.

(2) Emulsification performance of LMPS and pH response of emulsion

When pH=12.5, 2 mmol·L⁻¹ LMPS could emulsify the water-n-heptane mixed system into O/W emulsion. The particle size of the emulsion showed Gaussian normal distribution, and the central value was about 17.4 μm. The emulsion has good stability and could be stable at room temperature for at least 30 days.

When the pH of emulsion was reduced from 12.5 to 7.5, the emulsion was rapidly demulsified to oil-water separation. LMPS were transformed into LMP, which were insoluble in the water phase, n-heptane, tetradecane, vegetable oil and other oil phases, and suspended in the oil-water interface. When pH increased from 7.5 to 12.5, LMP changed into water-soluble LMPS again, and homogenized emulsion was formed again. After nine cycles, the emulsion still maintained good stability and particle size increased slightly (about 20.6 μm).

After the emulsion was demulsified (pH=7.5), about 94.4% of LMP was suspended in solid precipitation at the oil-water interface, and about 3.1% of LMP was dissolved in the water phase, and the content of LMP in the oil phase was lower than 2.5%. If the pH of the water phase was adjusted back to 12.5 after demulsification without homogenization, the content of LMP in the oil phase was further reduced to under 0.7%.

(3) LMPS enhanced soil washing and recovery from eluents

The quartz sand contaminated with n- tetradecane (15 g/30 g sand) and Phe (3.5 mg/5 g sand) was washed with 150 g (1.0×10⁻² mol·L⁻¹) and 100 g (0.5wt%) LMPS solution, respectively. The removal rates of n-tetradecane and Phe on the surface of quartz sand were higher than 99.5%, indicating that LMPS has good washing ability.

When the pH of the eluent was reduced from 12.5 to 7.5, the recoveries of tetradecane and LMPS were about 94.8% and 99.5%, respectively. After four reuses of the recovered LMPS, the recoveries of tetradecane and LMPS were 93.6% and 98.7%. Phe and LMP can be precipitated from the eluent at the same time by co-precipitation. Phe-LMP co-precipitation can be separated by Soxhlet extraction. The recovery rate of LMPS is about 96.5%. By adding a small amount of tetradecane (1 g /100 g eluent) to the above Phe-containing LMPS eluent, the operation was further simplified and the recovery rate of LMPS was increased to approximately 99.3%.

After the treatment with anion exchange resin and activated carbon (0.25g / 100g wastewater), the chemical oxygen demand (COD) of the wastewater after recovering LMPS and organic pollutants significantly decreased from 500-1700 mg·L⁻¹ to less than 30 mg·L⁻¹. Total organic carbon (TOC) decreased from 100-210 mg·L⁻¹ to less than 15 mg·L⁻¹.

Key words: Precipitation-Dissolution surfactant; pH-responsive; Recovery of surfactant; Retrieval of HOCs

目 录

摘 要	I
ABSTRACT	III
第一章 绪论	1
1.1 表面活性剂的应用	1
1.2 开关表面活性剂的潜在应用	1
1.2.1 强化土壤洗涤 (SESW)	2
1.2.2 用于稠油开采与运输	4
1.2.3 作为清洁压裂液	6
1.2.4 作为药物载体	6
1.2.5 制备超分子材料、纳米材料	8
1.3 表面活性剂的回收研究进展	9
1.3.1 有机溶剂萃取回收表面活性剂	10
1.3.2 反离子触发表面活性剂沉淀回收	10
1.3.3 电化学法促进表面活性剂回收	11
1.3.4 CO ₂ /N ₂ 、pH 响应回收表面活性剂	12
1.4 立题依据和研究内容	13
1.4.1 立题依据	13
1.4.2 研究内容	14
第二章 LMPS 的合成及性质研究	15
2.1 实验试剂与仪器	15
2.1.1 实验试剂	15
2.1.2 实验仪器	16
2.2 实验方法	16
2.2.1 LMPS 的合成	16
2.2.2 纯度测定	16
2.2.3 K _T 测定	17
2.2.4 γ 和 IFT 的测定	17
2.2.5 芘荧光探针法测定 cmc	17
2.2.6 乳液制备与类型鉴别	17
2.3 结果与讨论	18
2.3.1 结构表征	18
2.3.2 LMPS 的 K _T	20
2.3.3 表 (界) 面性能	21
2.3.4 乳化性能	23
2.4 本章小结	24

第三章 LMPS 的 pH 触发沉淀-溶解响应	25
3.1 实验试剂与仪器	25
3.1.1 实验试剂.....	25
3.1.2 实验仪器.....	26
3.2 实验方法	26
3.2.1 pH 开关窗口的测量	26
3.2.2 胶束的检测.....	26
3.2.3 pH 循环调控 K_T	26
3.2.4 pH 循环调控 γ 、IFT.....	26
3.2.5 pH 循环调控泡沫高度.....	26
3.2.6 乳液的开关性与循环性.....	27
3.3 实验结果	27
3.3.1 pH 开关窗口的确定	27
3.3.2 胶束的检测.....	29
3.3.3 K_T 循环	29
3.3.4 表面张力、界面张力循环.....	30
3.3.5 泡沫循环.....	31
3.3.6 乳液循环.....	32
3.4 本章小结.....	34
第四章 LMPS 强化土壤洗涤及洗脱液中 LMPS 的回收	35
4.1 实验试剂与仪器.....	35
4.1.1 实验试剂.....	35
4.1.2 实验仪器.....	36
4.2 实验方法	36
4.2.1 摩尔增溶比 (MSR) 的测定.....	36
4.2.2 菲荧光标准曲线的测定.....	36
4.2.3 乳液体系中 LMPS 的回收	36
4.2.4 LMPS 乳液洗油污染的石英砂.....	37
4.2.5 LMPS 胶束增溶洗 Phe 污染的石英砂	37
4.2.6 LMPS 胶束与乳液结合洗 Phe 污染的石英砂.....	38
4.2.7 COD 的测量	38
4.2.8 TOC 的测量	39
4.3 结果与讨论	39
4.3.1 MSR 的测定	39
4.3.2 菲荧光标准曲线的测定.....	40
4.3.3 乳液体系中 LMPS 的回收	41
4.3.4 LMPS 乳液洗油污染的石英砂.....	43

4.3.5 LMPS 胶束增溶洗 Phe 污染的石英砂.....	44
4.3.6 LMPS 胶束与乳液结合洗石英砂中的 Phe.....	45
4.4 本章小结.....	46
第五章 全文总结与展望	47
5.1 全文总结.....	47
5.2 展望	48
致谢	49
参考文献	50
附录：作者在攻读硕士学位期间发表的论文.....	55

第一章 绪论

表面活性剂由亲水头基和亲油尾链组成，具有双亲性，广泛应用于工业生产和日常生活中^[1-3]。然而在石油开采^[4]、药物控制释放^[5]等应用中，在特定的环节下必须将目标物从水溶液中释放出来，此时开关表面活性剂体现了其应用价值，可以实现在“有表面活性(开)”和“无表面活性(关)”之间进行转换。随着环保意识的增强，如何实现表面活性剂的回收吸引人们的注意，目前主要的方法有电化学法^[6]、萃取法^[7]。

1.1 表面活性剂的应用

由于表面活性剂自身能够在界面上吸附排列成各种有序体或者在液相中自组装而衍生出一系列功能性应用^[8]。包括药物^[9]、用于保护腐蚀性金属的腐蚀抑制剂^[10]、洗涤剂^[3, 11]、去乳化剂^[12]、润湿剂^[13]和药物递送^[14]等。正是由于表面活性剂的广泛应用，超过 60% 的表面活性剂在使用后排放到环境中，从而造成环境污染和资源浪费^[15-16]。比如在造纸业中，随着全球纤维原料短缺和环保意识的增强，废纸已成为必不可少的造纸纤维来源，而废纸再次利用需要脱墨，即除去附着在纸纤维上的油墨。表面活性剂作为常用的脱墨剂，具有良好的除墨效果，但是使用之后表面活性剂和油墨会混溶在水中，最终成为废水排放，造成环境污染^[17]。

由此，可降解的绿色表面活性剂吸引了研究者的眼球^[18]。Wang^[19]等人研究了生物基表面活性剂在废纸脱墨工艺中的应用。将可生物降解的氯化聚乙烯 (CPE) 应用于混合办公废纸浮选脱墨中，并与脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO-9) 和脂肪醇聚氧乙烯醚硫酸盐 (AES) 复合表面活性剂进行绿色脱墨研究。发现当 CPE/AEO-9/AES 质量比为 1:1:1 时，复合表面活性剂可用于传统碱法脱墨工艺中，提高了混合办公废纸脱墨浆的质量，其白度可达 90% ISO，油墨脱除率达到 92%。

然而，绿色表面活性剂虽然减少了环境污染，但由于其合成较为复杂，不可再生，依然造成了资源的浪费。如果可以实现表面活性剂的重复利用以及可用资源的回收那将大大减少资源浪费和环境污染，开关表面活性剂很好地解决了这两个问题。开关表面活性剂可以实现在“有表面活性(开)”和“无表面活性(关)”之间进行转换，大大扩大了表面活性剂的用途，并且实现了表面活性剂的重复利用以及资源的回收。

1.2 开关表面活性剂的潜在应用

Jessop 课题组^[20]在 2006 年首次研究发现了一种开关表面活性剂 N'-长链烷基-N,N-二甲基乙基脒。在 CO₂ 的作用下，该物质形成阳离子表面活性剂，具有表面活性，而在 N₂ 或 Ar 作用后，重新变成脒类化合物，失去表面活性。之后，由于其应用前景广阔，开关表面活性剂快速发展，目前已报导的开关手段有 pH^[21-23]、CO₂/N₂^[24-26]、氧化还原^[24, 27-28]、光^[29-31]、温度^[32-34]、酶^[35-36]、磁^[37-38]等，广泛应用于石油开采^[25, 39]、药物输送^[5, 40]、环境污染治

理^[29, 41]等领域。

1.2.1 强化土壤洗涤 (SESW)

表面活性剂强化土壤洗涤 (SESW) 由于其非破坏性的特征, 被认为是修复有机污染物的最通用的技术之一^[2, 39, 42]。由于合成表面活性剂的潜在负面影响和 SESW 工艺的成本效益以及回收有用的资源, 如何有效地回收或重复利用表面活性剂和从乳化或胶束洗脱液中回收疏水性有机污染物 (HOCs) 引起了人们的广泛关注^[43-44]。目前处理洗脱液中的 HOCs 的主要策略是^[45-47]: (i) 通过气提、液-液萃取和吸附从洗脱液中分离 HOCs; (ii) 通过生物处理、选择性氧化等方法从洗脱液中降解 HOCs。然而, 表面活性剂的泡沫、乳化、竞争吸附和胶束化对 HOCs 的选择性和处理效率产生不利影响^[48-49], 开关表面活性剂提供了十分有利的思路, 它们的活性可以根据需要可逆地打开和关闭, 由此在有泡沫和无泡沫、有胶束和无胶束之间进行转换。

通常, 我们采用异位土壤冲洗 (ESW) 的方法来进行土壤修复, 异位土壤冲洗包括两个主要步骤^[50]: (i) 将土壤污染物溶解到洗涤溶液 (包含水、表面活性剂、酸或醇) 中; (ii) 通过高能混合、机械剪切或分散将洗涤流出物的细粒物质 (主要包含淤泥和粘土与砂) 简单分离。基本程序如图 1-1 所示, 在用开关表面活性剂洗涤污染的土壤之后, 关闭流出液中的表面活性剂, 将 HOCs 从乳液状态释放以漂浮在水面上或者和表面活性剂共沉淀。通过简单分液 (过滤) 除去 HOCs, 处理洗涤溶液 (共沉淀物中回收表面活性剂) 可以使用特定的刺激打开表面活性剂而重新使用。

Ceschia^[50]等人将开关阴离子表面活性剂应用于土壤冲洗修复石油污染的沙子, 比较了羧酸盐、苯甲酸盐和酚盐三种阴离子 CO_2 -开关表面活性剂与 TX-100 和十二烷基硫酸钠 (SDS) 的洗涤效果, 发现 CO_2 -开关表面活性剂和 TX-100 能够从污染的砂中去除 90% 以上的石油。此外, 用 CO_2 处理洗涤溶液能够破坏 90% 的乳液并回收 99.5% 的表面活性剂。

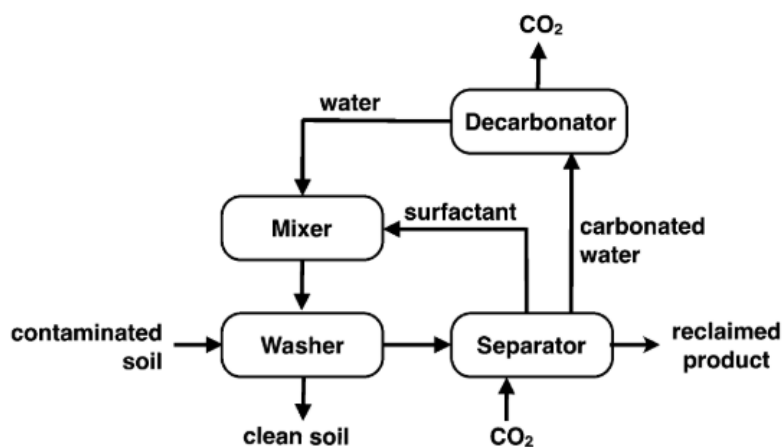


图 1-1 使用开关表面活性剂的土壤洗涤的建议方案^[50]

Fig. 1-1 Proposed scheme for soil washing using switchable surfactants^[50]

刘雪锋^[51]课题组设计了一种新型 CO_2 -开关阴离子表面活性剂, 11-二甲氨基-十一烷基硫酸钠盐 (DUSNa)。在 CO_2 的作用下, DUSNa 变为不溶于油水的 DUS 沉淀; 在通入 N_2 并加热或者加入 NaOH 的条件下, DUS 又转变为 DUSNa 形式, 恢复表面活性 (图 1-2)。

基于这一特性, 将该表面活性剂用于从乳化的 D80-DUSNa-水洗脱液中同时回收矿物油 (D80) 和 DUSNa, 回收了约 92% 的 D80 和约 91% 的 DUSNa。

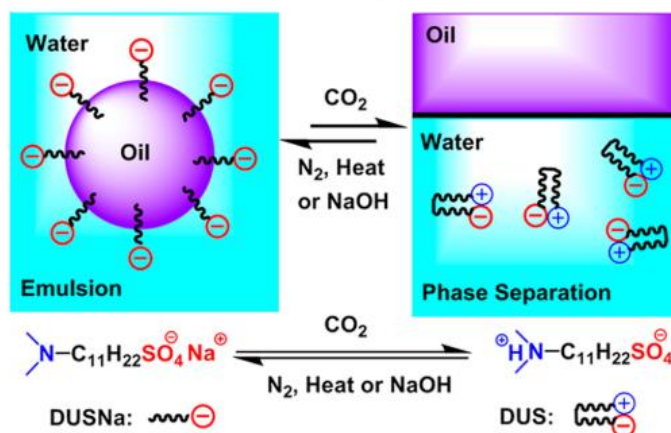


图 1-2 在 CO_2 、 N_2 或 NaOH 刺激下 11-二甲基氨基-十一烷基硫酸钠 (DUSNa) 与其非活性形式 (DUS) 之间的可逆转换^[51]

Fig. 1-2 Reversible switching between 11-Dimethylamino-undecyl Sulfate Sodium (DUSNa) and its inactive form (DUS) under the stimuli of CO_2/N_2 and or NaOH ^[51]

由于 DUSNa 合成成本较高, 刘雪锋^[41]课题组又将市售表面活性剂十二烷基磺酸钠 (C_{12}AS) 通过复配来研究土壤洗涤和表面活性剂回收。

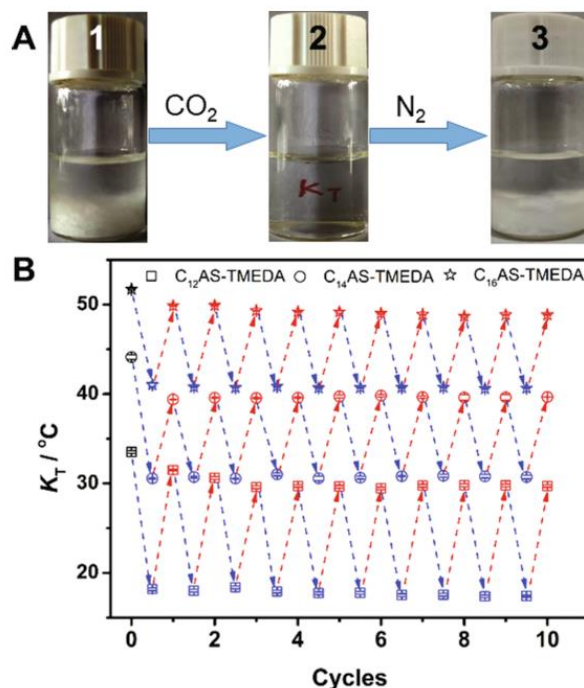


图 1-3 (A) 1 wt% 表面活性剂 C_{12}AS 在 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下的数码照片; (B) 在 TEMDA 存在下, 交替鼓入 CO_2 和 N_2 时, 1 wt% C_{12}AS 、 C_{14}AS 和 0.2 wt% C_{16}AS 的 K_T 变化^[41]

Fig. 1-3 (A) Digital photos of 1 wt% surfactant C_{12}AS at $25\text{ }^{\circ}\text{C}$; (B) reversibility of K_T for 1 wt% C_{12}AS , C_{14}AS and 0.2 wt% C_{16}AS in the presence of TEMDA upon alternate treatments with CO_2 and N_2 bubbling^[41]

C_{12}AS 的 K_T 为 $36.65\text{ }^{\circ}\text{C}$, 高于普遍的环境温度, 限制了其实际应用。受有机季铵盐能有效降低阴离子表面活性剂在水中的 K_T 的启发, 将四甲基乙二胺 (TEMDA) 与 C_{12}AS 相

结合, 通过 CO_2/N_2 鼓泡可以调节 C_{12}AS 的 K_T 来实现在 TEMDA 和 C_{12}AS 水溶液中表面活性剂的开关 (图 1-3)。并且将其模拟应用于土壤洗菲 (Phe) 中, 可以实现从 SESW 废水中共沉淀表面活性剂和 Phe, C_{12}AS 和 Phe 的回收率分别为 92.4% 和 99.4%。

Li^[52]等人制备了电化学可逆的二茂铁表面活性剂 $\text{FcCH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ (Fc12), 研究了其还原态 (活性态) 和氧化态 (非活性态) 的起泡能力和泡沫稳定性, 探讨了还原态 Fc12 泡沫对多环芳烃 (PAHs) 污染土壤的冲洗效果和洗脱液的回收效果。结果表明还原态 Fc12 的发泡能力和泡沫稳定性均明显高于氧化态 Fc12, 具有良好的可逆转换特性 (图 1-4)。还原态 Fc12 对 Phe 和芘污染土壤的淋洗效率约为 65% 和 46%。通过电化学氧化控制计算, 从收集的洗脱液中 Phe 和芘的解吸效率分别约为 75% 和 73%, 表明通过简单的电化学控制可以很好地回收 Fc12。

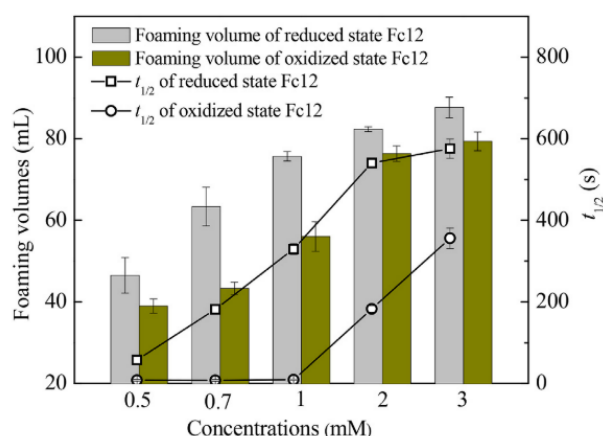


图 1-4 不同浓度下 Fc12 的起泡体积和泡沫稳定性^[52]

Fig. 1-4 Foaming volume and foam stability of Fc12 at different concentrations^[52]

1.2.2 用于稠油开采与运输

稠油开采的主要目的是从石油储层中开采出更多的稠油。在此过程中主要有两个阶段, 如图 1-5 所示^[4]。首先, 通过表面活性剂洗涤将重油从寄主岩石 (固体) 中分离出来, 其次, 将重油从乳液中分离出来。第一阶段中普通的表面活性剂也能完成, 而第二阶段要达到油水分离的效果, 就需要借助开关表面活性剂的功能, 实现稠油的收集和表面活性剂的重复利用。

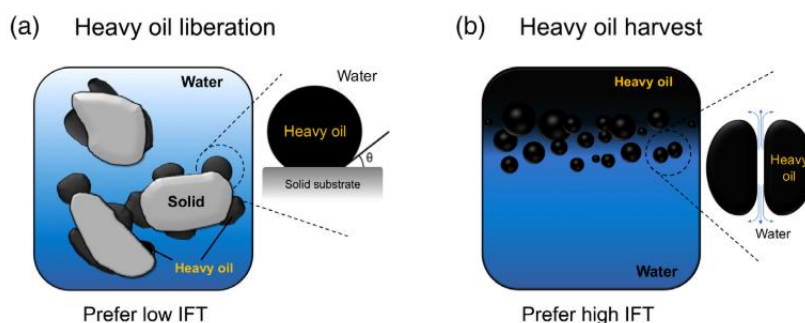


图 1-5 重油开采过程中两个主要阶段的示意图: (a)重油释放; (b)重油收获^[4]

Fig. 1-5 Schematic diagram of two major stages in a heavy oil recovery process: (a) Heavy oil liberation; and (b) Heavy oil harvest^[4]

Lu^[4]等人研究了单乙醇胺-月桂酸 (MEA-LA) 和单乙醇胺-油酸 (MEA-OA) 两种 CO₂-开关表面活性剂对稠油开采的效果 (图 1-6)。结果表明这两种表面活性剂都有良好的效果。但在第二阶段油水分离的过程中, 脂肪酸作为 CO₂ 响应性表面活性剂的组分之一, 在油相中发生了分配, 而另一组分 (MEA) 则留在水相中, 需要通过另外添加脂肪酸才能实现在水相中重复利用。该团队^[25]在 2022 年又研究了这两种 CO₂ 响应型表面活性剂 (MEA-LA 和 MEA-OA) 对沥青活化和曝气子过程的影响, 证实了其在实验室规模的实践中提高了油砂抽提中的沥青回收率。

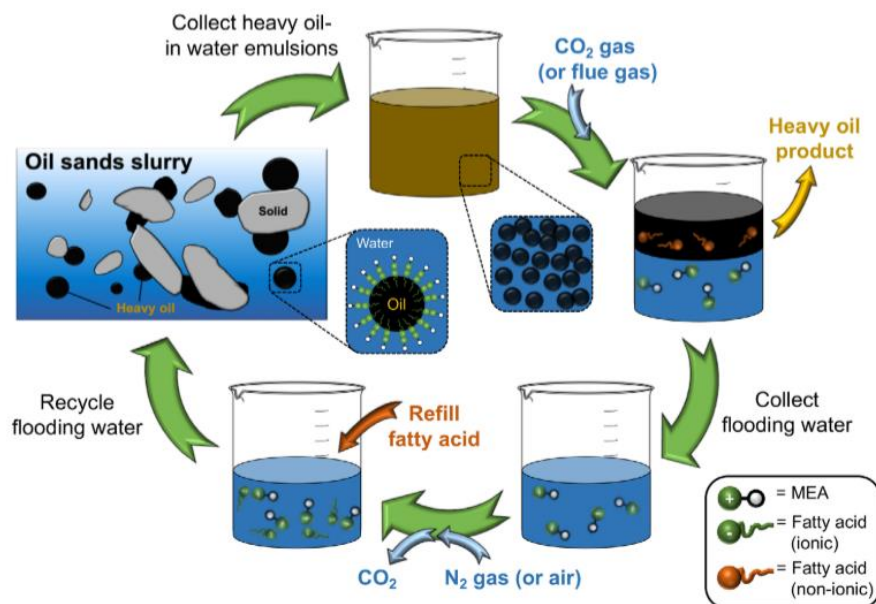


图 1-6 CO₂ 响应性表面活性剂在稠油开采中的应用^[4]

Fig. 1-6 CO₂-responsive surfactants in the heavy oil recovery process^[4]

Liu^[53]等人利用原油中存在酸性物质 (环烷酸), 能与 N,N-二甲基环己胺 (DMCHA) 通过非共价键活化形成表面活性剂, 可用于形成低粘度水包油乳状液的原油管道输送。而后, 通过 CO₂ 或有机酸来进行破乳, 回收原油 (图 1-7)。

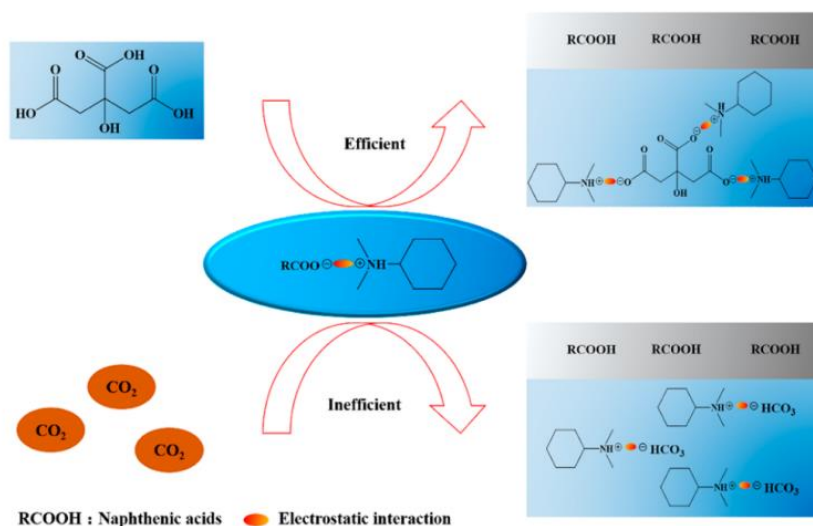


图 1-7 柠檬酸和 CO₂ 作为破乳剂的破乳效率示意图^[53]

Fig. 1-7 Schematic diagram of the demulsification efficiency of Citric Acid and CO₂ as demulsifier^[53]

结果发现 CO_2 在原油含量较低的乳状液中具有较高的破乳效率；对于原油含量较高的乳状液，由于 CO_2 所提供的酸性不够强， CO_2 不能完全破乳。而柠檬酸作为破乳剂时，在低、高原油含量乳状液中均具有优异的破乳性能。当原油含油量为 70% 时，采用浓度约为 17% 的柠檬酸溶液作为破乳剂，破乳率可达 90% 以上。而且在破乳后的下层水溶液中加入 NaOH，DMCHA 可以循环使用。当原油乳状液破乳后含油量为 70% 时，DMCHA 的回收率可达 80% 以上。

1.2.3 作为清洁压裂液

随着世界经济发展对油气需求的不断增加和常规油气资源的日益枯竭，低渗、致密、页岩等非常规油气藏日益受到重视^[54]。由表面活性剂和添加剂组成的粘弹性表面活性剂 (VES) 压裂液在水溶液中通过自组装形成蠕虫状胶束而具有高粘度，蠕虫状胶束相互重叠缠绕形成的三维网络结构增强了 VES 压裂液的粘度和粘弹性^[55]。地层中的原油和其他烃类能快速破胶 VES 压裂液，破胶后的压裂液粘度低、易返排、无残渣、不会引起裂缝堵塞。

Yin^[56]等人基于油酸酰胺丙基二甲基叔胺 (DOAPA) 与丙三羧酸 (TBA) 在特定 pH 条件下形成蠕虫状胶束和假三聚表面活性剂的机理，构建了一种表观相态和流变性 pH 可调的 pH 响应型清洁压裂液 (图 1-8)。结果表明，该压裂液的零剪切粘度可达 $111.2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 以上，通过调节 pH 值可实现 4 次以上的高粘度凝胶态和低粘度水溶液态的切换，适用于中低温油气藏。在 60°C 、 170 s^{-1} 条件下剪切 60 min 后，压裂液的黏度仍大于 $500 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，在 1 h 内可完全破胶，破胶液黏度低，无残渣。

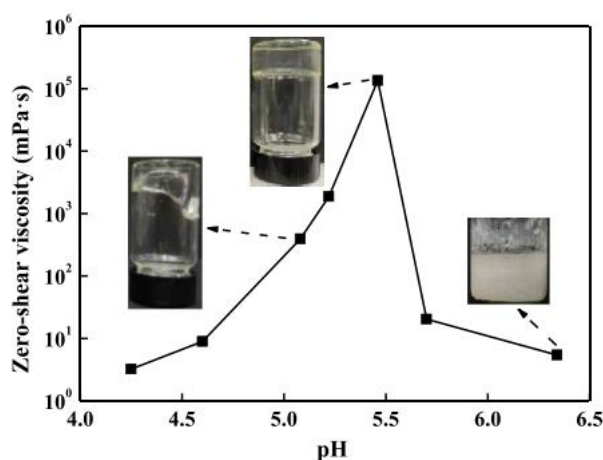


图 1-8 25 °C 时 pH 对 240 mM DOAPA/ 80 mM TBA 压裂液零剪切粘度的影响^[56]

Fig. 1-8 Effect of pH on the zero-shear viscosity of 240 mM DOAPA/ 80 mM TBA fracturing fluid at 25 °C^[56]

1.2.4 作为药物载体

药物的疏水性会导致人体吸收不良，并且药物聚集增加会导致静脉内肺栓塞，或者药物随着 pH 值变化而降解，导致不能达到预期效果等问题^[57]。由于静电或构象原因，DNA 无法独立穿过细胞膜^[58]。因此，基因治疗的主要挑战之一是找到合适的工具或载体，用于有效地将功能性 DNA 片段转运至靶细胞，并实现在细胞中的有效基因递送。为了克服这种影响，磁响应离子液体表面活性剂可用作药物递送载体。顺磁性 $[\text{FeCl}_3\text{Br}]^-$ 离子可以成功

地用作磁开关^[59], 以允许表面活性剂在磁场周围达到有效浓度, 这种表面活性剂能以较低的剂量使 DNA 致密化, 并在存在外部磁场的情况下提高压缩效率^[60]。

Akshay^[5]等人以溴代三氯高铁酸盐为不对称阴离子, 成功合成了磁响应脯氨酸基表面活性离子液体 $[\text{ProC}_{10}][\text{FeCl}_3\text{Br}]$, 并将制备的囊泡对作为疏水模型药物的客体分子芘和作为疏水抗生素药物的环丙沙星的体外药物递送进行研究 (图 1-9)。首先, 利用圆二色谱 (CD)、荧光、zeta 电位和凝胶电泳研究了 $[\text{ProC}_{10}][\text{FeCl}_3\text{Br}]$ 与动物 DNA 的物理化学相互作用, 证明了在低浓度的 $[\text{ProC}_{10}][\text{FeCl}_3\text{Br}]$ 下, DNA 保持其天然形式, 体现了其生物相容性。之后将 $[\text{ProC}_{10}][\text{FeCl}_3\text{Br}]$ 成功地用于捕获作为客体分子的疏水芘, 以及在水中呈聚集态的环丙沙星抗生素药物。在囊泡溶液中, 环丙沙星的最大载药量可达到约 84.2%。作为生物相容性化合物, $[\text{ProC}_{10}][\text{FeCl}_3\text{Br}]$ 的这种应用可以扩展到用于体内研究的其它药物分子, 并且由于其磁性性质可以用于靶向递送。

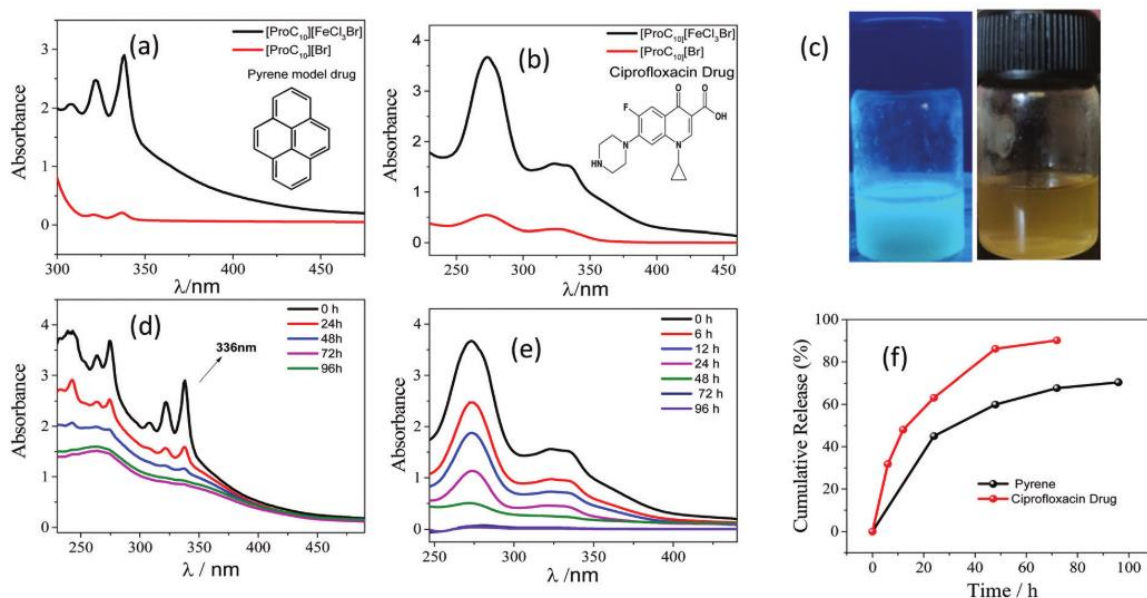


图 1-9 (a) 和 (b) 代表金属对负载率的影响; (c) 显示负载芘的囊泡溶液在 UV 辐射下的照片; (d) 和 (e) 分别表示芘和环丙沙星的释放研究; (f) 显示客体分子的累积释放%^[5]。

Fig. 1-9 (a) and (b) represent the effect of a metal on the loading efficiency; (c) shows photographs of the pyrene-loaded vesicle solution under UV radiation; and (d) and (e) show the release study for pyrene and ciprofloxacin, respectively; (f) Shows the cumulative release % of the guest molecules^[5].

Xu^[37]等人设计并合成了一种具有光响应和磁响应的阳离子表面活性剂 4-乙氧基-4'-(三甲基氨基乙氧基)偶氮苯三氯单溴高铁酸盐 (azoTAFe)。

如图 1-10 所示, 该阳离子表面活性剂以光和磁场作为开关引发剂, 有效地控制捕获和释放 DNA。偶氮基团在交替暴露于紫外线和可见光时的顺式-反式相互转换可用于控制 azoTAFe 胶束的形成, 从而使其作为一种分子开关, 通过调节光源有效调控 DNA 的捕获和压缩。顺磁性 $[\text{FeCl}_3\text{Br}]^-$ 离子可以成功地用作磁开关, 以允许表面活性剂在磁场周围达到有效浓度, 使得这种表面活性剂能够以较低的剂量压缩 DNA, 并在外部磁场的情况下提高压缩效率, DNA 与 azoTAFe 的结合导致磁聚集体, 其能够被磁力控制, 并提供有效的基于磁场的 DNA 靶向运输。光开关具有自互补性, 仅需 5 min 的光照时间就能解决磁触发 DNA 运输和捕获的不可逆性问题。这可能使 azoTAFe 提供了一种前所未有的双重可切换的 DNA

捕获和释放策略，其被设想在基因治疗和生物技术中找到潜在的应用。

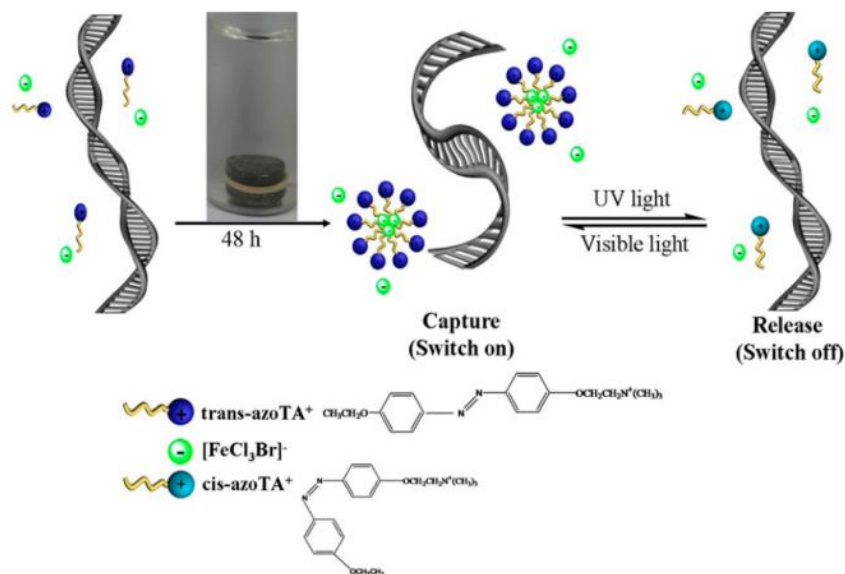


图 1-10 光源和弱磁场调控的 DNA 双开关捕获和释放示意图^[37]

Fig. 1-10 Schematic diagram of the dual-switchable capture and release of DNA regulated with light sources and a weak magnetic field^[37]

1.2.5 制备超分子材料、纳米材料

多功能材料可以很容易地通过非共价力的超分子自组装来制造，如静电、氢键、 $\pi-\pi$ 堆积和主客体相互作用^[61]。构建单元的合理组合可能会产生具有多刺激响应型的智能纳米结构 (pH 值、光、磁、温度和其他外部刺激)。Lei 等人^[62]选用一种 pH 可调的两性表面活性剂十四烷基二甲基氧化胺 (C_{14}DMAO) 与含镧系元素的 POM $[\text{Na}_9(\text{EuW}_{10}\text{O}_{36}) \cdot 32\text{H}_2\text{O}]$, 简称 EuW_{10} 在水中进行共组装 (图 1-11)。当 $\text{C}_{14}\text{DMAO}/\text{EuW}_{10}$ 摩尔比 (R) 为 20 时，制备出了性能显著提高的红光纳米带，与 EuW_{10} 水溶液相比，其发光寿命更长，量子产率更高。

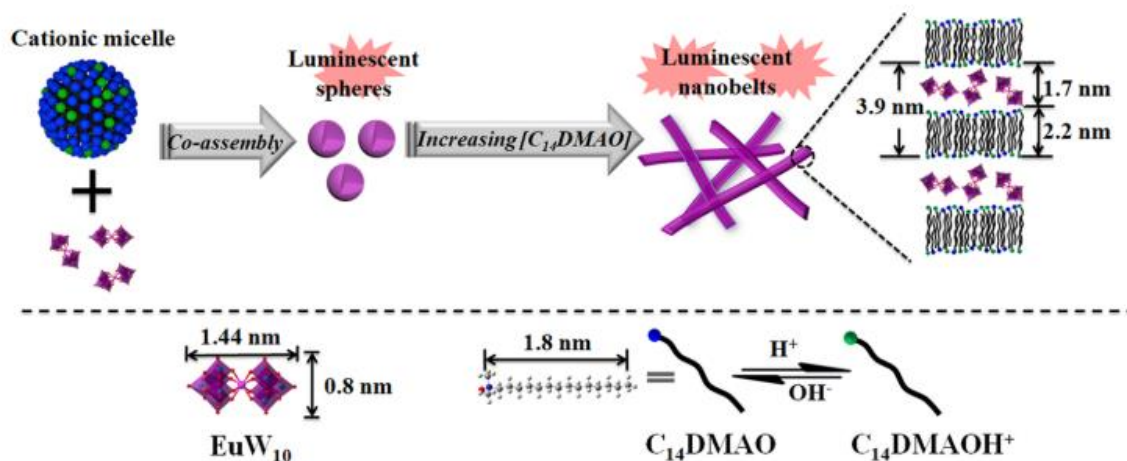


图 1-11 由 EuW_{10} 和 C_{14}DMAO 阳离子胶束在水溶液中共组装的发光超分子球和纳米带的图示^[62]

Fig. 1-11 Illustration on the luminescent supramolecular spheres and nanobelts coassembled from EuW_{10} and C_{14}DMAO cationic micelles in aqueous solution, with their respective chemical structure information at the bottom^[62]

并通过对纳米带的形貌和结构进行表征，提出了一种特殊的轴向片层聚集排列机制。 C_{14} DMAO 在 pH 值约为 6.5 时发生部分质子化，形成带正电荷的胶束，在静电、氢键和疏水相互作用的协同作用下，胶束被阴离子 EuW_{10} 团簇桥接并聚集成这种新型的纳米带。所得的 pH 响应型发光纳米带及其聚集模型为制备智能光学超分子材料提供了参考。

氧化石墨烯 (GO) 由于其高分散性、稳定性和大表面积，已在广泛的应用中得到深入研究，包括水处理^[63]、光学^[64]和界面稳定^[65]。此外，在一些研究中，GO 已经被磁性纳米复合物修饰和功能性。例如，改性 GO 可以去除水污染物，如砷、硒、铬和汞^[63]。然而所有上述方法都需要多步制备，这无疑影响了 GO 的结构。为了克服这一问题，Thomas 等人^[66]开发了一种新方法，用磁性离子液体表面活性剂 1-癸基-3-甲基咪唑鎓四氯高铁酸盐 (mim) 和十二烷基三甲基铵三氯一溴高铁酸盐 (DTA) 通过非共价作用形成了磁性 GO 材料，提供了一种使用外部磁场回收 GO 的简单而经济的方法。结果表明，GO 水溶液独特的表面充电行为可以很容易地被利用和操纵，以可逆地控制 GO 与各种磁性材料的组装 (图 1-12)。通过从水中加入和去除 GO 的可再循环的胶体技术，克服了产生高能量和化学复杂的共价磁性 GO 复合物的需要，使得其在大规模水处理中的使用成本更加低廉、更加有效和实用。

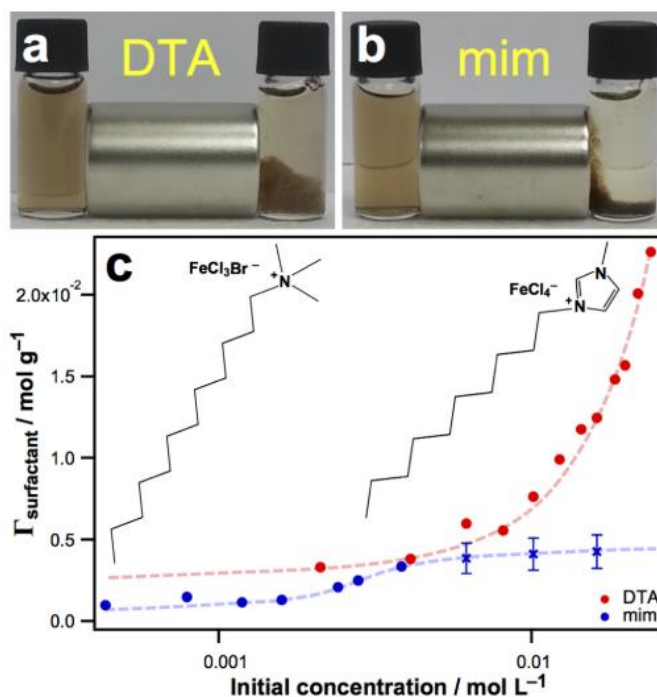


图 1-12 (a) 和 (b) 磁性表面活性剂-GO 系统的磁响应; (c) 每种表面活性剂在 GO 上的吸附等温线^[66]
Fig. 1-12 (a) and (b) Magnetic response of magnetic surfactant-GO systems; (c) Adsorption isotherms for each surfactant on GO^[66]

1.3 表面活性剂的回收研究进展

随着环境污染问题越来越突出，如何减少污染物的排放逐渐引起人们的关注。其中表面活性剂作为大量使用的一类化学品，过度的使用会加剧环境的污染，如果能够实现表面活性剂的回收不仅可以节省资源，而且可以减少废水中有机物的排放。目前处理表面活性

剂回收的方法主要分为有机溶剂萃取^[7, 67]、膜超滤^[68]、沉淀法^[69-70]、电化学法^[6]。

1.3.1 有机溶剂萃取回收表面活性剂

表面活性剂沉淀法应用于蛋白质初级回收被认为是一种行之有效的新方法。该方法需要将表面活性剂直接加入到含有目标蛋白质的复杂溶液 (例如发酵液) 中, 且需要控制表面活性剂浓度低于其临界胶束浓度 (cmc), 以确保表面活性剂单体-蛋白质相互作用不形成胶束, 进一步通过两者之间的静电和疏水相互作用, 形成不溶性 (疏水性) 蛋白质-表面活性剂复合物。随后, 进行固液分离 (例如过滤或离心) 以获得蛋白质沉淀。最后将目标蛋白质从沉淀物释放到新的水相中, 同时回收目标表面活性剂。流程如图 1-13 所示^[71]。

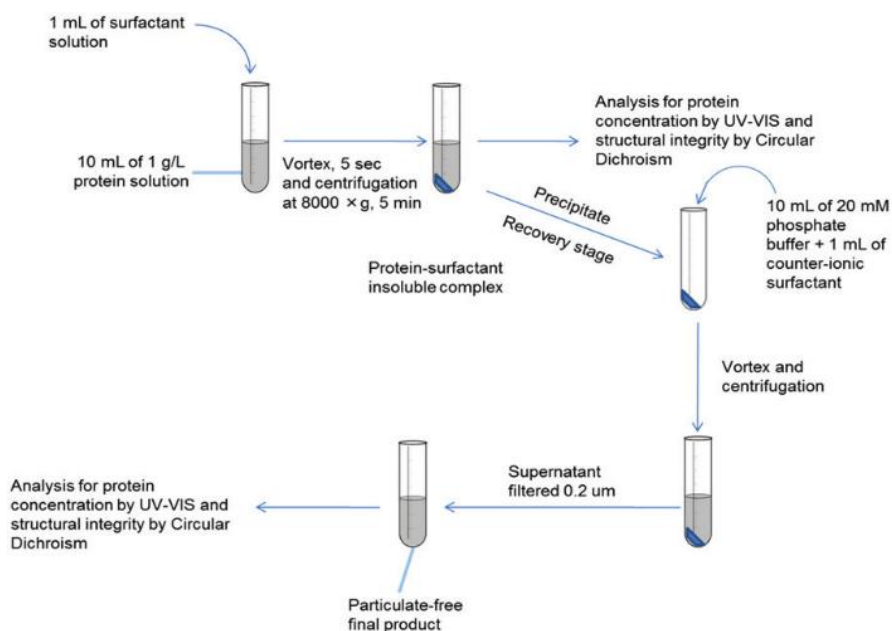


图 1-13 用反离子表面活性剂处理目标蛋白质沉淀的表面活性剂沉淀回收蛋白质分离的示意图^[71]

Fig. 1-13 Schematic of protein separation by surfactant precipitation recovery is based here on treating the target protein pre-precipitate with a counter-ionic surfactant^[71]

Cheng 等人^[7]利用表面活性剂与蛋白质共沉淀的方法成功高效地回收了蛋白质和表面活性剂 (图 1-13)。并进一步研究了使用两种溶剂和反离子表面活性剂从含有溶菌酶-AOT 复合物的水溶液中回收溶菌酶的效果, 所述复合物通过将二- (2-乙基己基) 磺基琥珀酸钠 (AOT) 直接加入到溶菌酶溶液中形成。最后使用乙醇、甲醇和溶剂混合物溶解表面活性剂沉淀, 回收固体溶菌酶和表面活性剂。其中回收效率和蛋白质稳定性随所用溶剂的类型而变化。此外, 该研究还使用反离子表面活性剂评价了完全不同的回收方法: 三辛基甲基氯化铵 (TOMAC), 其与 AOT 结合, 将溶菌酶释放到溶液中。当 TOMAC:AOT 摩尔比为 2:1 时, 溶菌酶完全回收 (100%), 且在最后的水相中仍保持原有的蛋白活性。在圆二色性 (CD) 光谱中所观察到, 回收的溶菌酶依然保留了二级结构且后续研究表明该溶菌酶的活性未发生改变。

1.3.2 反离子触发表面活性剂沉淀回收

由于表面活性剂大多为离子型表面活性剂, 可通过加入适当的反离子, 使得阴阳离子

形成缔合物而沉淀。胶束强化超滤 (MEUF) 常用于去除水溶液中的一些物质^[68], 为了使 MEUF 方法成为一种经济、环保的工艺, 常辅以沉淀法从渗透液和渗余液中回收表面活性剂, 其流程示意图如图 1-14 所示。

M.K. Purkait 等人^[72]以十六烷基氯化吡啶 (CPC) 为阳离子表面活性剂, 曙红为酸性染料, 研究了进料中表面活性剂与染料的浓度比和跨膜压降对渗透通量和染料保留率的影响。在 $10 \times 10^{-3} \text{ kg/m}^3$ 的典型染料浓度下, 不使用表面活性剂的染料保留率仅为 10%。而在相同操作压力 (276 kPa) 下, 表面活性剂胶束可使截留率提高到 73.4%。然后通过两步化学处理可回收渗透物中存在的游离表面活性剂分子。在第一步中, 用碘化钾作为表面活性剂沉淀剂, 可以使得约 90% 的表面活性剂沉淀; 在第二步中, 通过加入氯化铜从沉淀物中回收表面活性剂, 可以回收约 90% 的表面活性剂。之后, 该课题组^[73]又用 CPC 作为表面活性剂, 研究了胶束强化超滤 (MEUF) 对水溶液中硝基苯酚 (PNP)、梅塔硝基苯酚 (MNP)、苯酚 (P)、邻苯二酚 (CC)、 β -萘酚 (BN) 和邻氯苯酚 (OCP) 等单一芳香醇的去除效果。不使用表面活性剂时, 不同的酚类化合物观察到在结束后的截留率在 2-15%。而使用表面活性剂后, 酚类化合物的截留率显著增加到 57-97%, 增加了 66-95%。该结果证明了 MEUF 工艺可以有效地用于芳香醇的分离, 并确定了化学处理中 KI 与 CPC 的最佳配比为 1.5, CuCl_2 与 CPI 的最佳配比为 3.5。

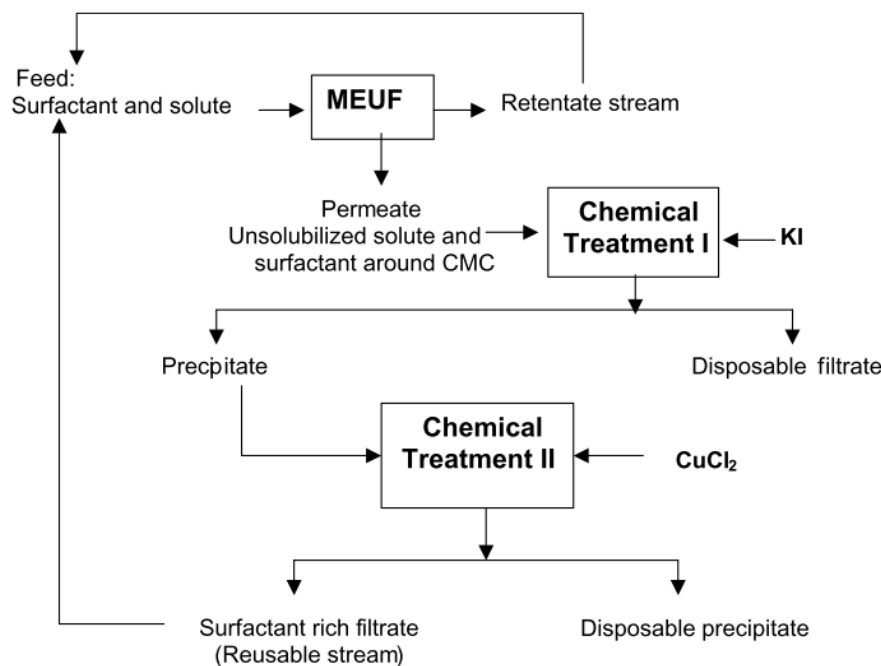


图 1-14 MEUF 和表面活性剂回收示意图^[73]

Fig. 1-14 Schematic of MEUF and recovery of surfactant^[73]

1.3.3 电化学法促进表面活性剂回收

电化学法利用施加在两个电极上的电流来产生电场, 该电场通过电渗 (电渗流) 促进液相的移动, 通过电泳促进带电胶体颗粒的移动, 以及通过电迁移促进带电离子的移动^[74]。当与电解质接触的容器表面通过表面官能团的解离或缔合或容器表面上的离子的吸收获

得净表面电荷时, 发生液相的移动^[75], 且表面吸引优选的抗衡离子并排斥类似电荷的离子以产生双电层^[76]。然后, 在电场的影响下, 双电层的扩散层中的过量反离子经历净非零电动势。而由于离子的溶剂化性质, 当它们移动到相反电荷的电极时, 它们会拖动水分子带动液相流动^[77]。另一方面, 在电场的影响下, 胶体颗粒的运动可进一步促进离子型表面活性剂的回收。

Brian 等人^[6]探讨了电动系统萃取回收生物表面活性剂的可能性 (图 1-15)。结果表明, 电动系统可以有效地从培养液中提取和回收生物表面活性剂。生物表面活性剂朝向阳极室电迁移, 在阳极室中它们聚集成细固体回收。在 30 V 的最高电压下实现了约 69.3% 的最高提取和回收率, 20 V 和 10 V 时, 只有约 9.6% 和约 4.9% 的表面活性剂得到回收。且使用电动系统提取的生物表面活性剂比酸沉淀回收的提取物具有更少的杂质。

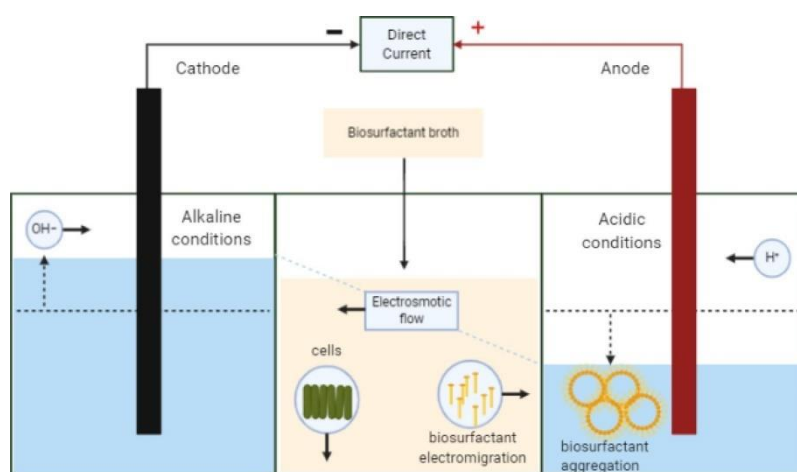


图 1-15 电化学法回收表面活性剂示意图^[6]

Fig. 1-15 Schematic of electrochemical recovery of surfactant^[6]

然而, 上述的方法回收表面活性剂都需要消耗大量能量或者加入有机溶剂, 操作麻烦且费时, 因此需要一种快速、简便的方法来进行表面活性剂的回收。开关表面活性剂提供了很好的思路, 如果在“关”之后为沉淀形式存在, 便可以通过简单过滤回收表面活性剂。

1.3.4 CO₂/N₂、pH 响应回收表面活性剂

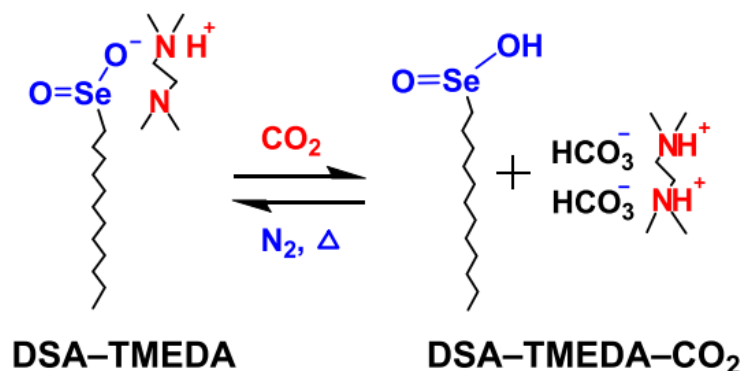


图 1-16 DSA-TMEDA 表面活性剂的开关机理^[69]

Fig. 1-16 Illustration of the switching mechanism of the DSA-TMEDA surfactant^[69]

Liu 课题组^[78]合成了十二烷基亚硒酸钾 ($C_{12}SeO_2K$), 并将其与石油醚均质成乳液。发现乳液的 pH 从 7 到 8 变化时, 乳液能够实现开关, 其中 pH 调到 7 时, 乳液破乳, 伴有白色固体产生, 为十二烷基亚硒酸 ($C_{12}SeO_2H$), 可通过简单过滤回收。再将 pH 调到 8, $C_{12}SeO_2H$ 转换为 $C_{12}SeO_2K$, 通过均质可以实现乳液的再次稳定。

同年, 课题组^[69]将 $C_{12}SeO_2K$ (DSA) 与 N,N,N',N'-四甲基-1,2-乙二胺 (TMEDA) 制成了 CO_2/N_2 开关表面活性剂 (DSA-TMEDA), 证明了 DSA-TMEDA 在相应的 CO_2/N_2 开关乳液中的回收和再循环 (图 1-16)。通入 CO_2 后, DSA-TMEDA 关闭, 得到了 DSA 沉淀和水溶性 TMEDA 碳酸氢盐。然后通过 N_2 鼓泡和加热, DSA-TMEDA- CO_2 状态可再次恢复到 DSA-TMEDA。

更多的 CO_2/N_2 触发表面活性剂沉淀的例子在 1.2.1 已有具体描述并用于模拟土壤洗涤, 在这不多赘述。

1.4 立题依据和研究内容

1.4.1 立题依据

在土壤洗涤中, 表面活性剂通过降低 HOCs 和土壤之间的吸引力从土壤中释放 HOCs。在后续处理中, 常规的表面活性剂不能使 HOCs 从表面活性剂水溶液中分离, 而开关表面活性剂提供了可行的方法, 可通过外部刺激, 使表面活性剂失去活性, 从而分离 HOCs。在各类刺激手段中, CO_2-N_2 ^[41, 50-51]是常用的刺激手段, 但是通过使用 N_2 鼓泡转换表面活性剂的“关-开”状态相当耗时, 且有显著泡沫影响, 造成活性物质浪费。pH 开关表面活性剂通常具有可离子化基团, 例如胺基基团^[79]、羧酸基团^[80]等, 当体系的酸碱环境发生变化时, 体系会通过得失电子导致表面活性剂发生亲水/疏水的变化。与其他开关表面活性剂相比, pH 开关表面活性剂由于响应速度快, 操作简便等特点受到越来越多的关注^[80-81]。

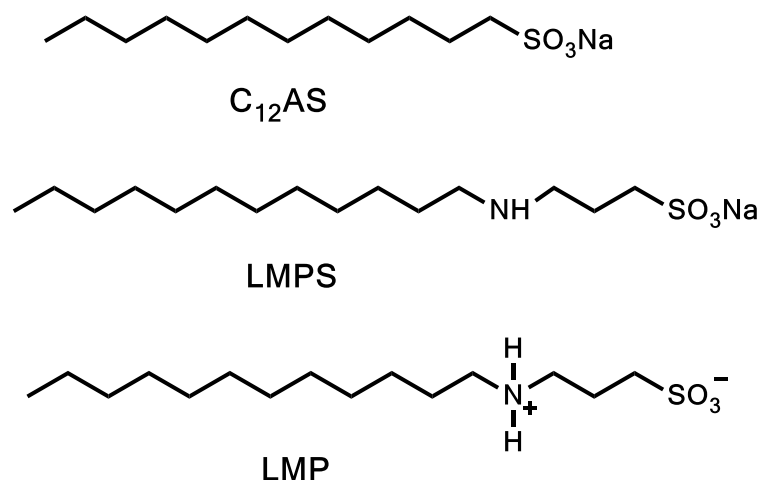


图 1-17 $C_{12}AS$ 、LMPS 和 LMP 的结构式

Fig. 1-17 The structural formula of $C_{12}AS$, LMPS and LMP

磺酸盐型表面活性剂由于良好的实用性^[1]具有广泛的用途, 但普通的烷基磺酸盐如十二烷基磺酸钠 ($C_{12}AS$), 较高的 K_T (38 °C) 限制了其在实际生活中的应用^[41]。胺基作为典

型的 pH 响应基团同时具有亲水性。本文试图在徐岩杰^[51]的基础上,借助胺基的 pH 响应性,通过加入 HCl 使得阴阳离子相互作用形成油水不溶的沉淀;在王淑钰^[41]的基础上,通过改变磺酸盐的分子结构来降低 K_T 。因此设想将胺基内置于烷基磺酸盐中以实现 pH 开关响应,并利用胺基的亲水性降低 K_T 以实现其实际应用价值。

上个世纪六十年代, Suga 等人^[82]首先报道合成了 3-十二烷基胺基丙磺酸钠 (LMPS), 并研究其作为抗静电剂对聚氯乙烯 (PVC) 材料抗静电能力的影响, 但之后几十年来, 对其性质应用的研究鲜见报道。LMPS 的结构如图 1-17 所示, 符合上述设想, 在酸性条件下可能会以 3-十二烷基胺基丙磺酸 (LMP) 的形式存在, 因此本文将通过研究 LMPS 与 LMP 的水溶性、表面张力 (γ)、界面张力 (IFT) 等性质, 考察其是否具有 pH 响应性, 能否应用于实际生活中。

1.4.2 研究内容

基于以上分析, 本论文拟合成 LMPS, 研究其基本性质、溶解条件、pH 响应行为和循环能力, 并将 LMPS 模拟应用于土壤洗涤中。具体研究内容如下:

(1) 以十二烷基胺和 1,3-丙磺内酯为原料合成 LMPS, 通过核磁共振 ($^1\text{H NMR}$)、电喷雾质谱 (ESI-MS) 以及傅里叶红外光谱 (FT-IR) 等手段进行结构表征, 两相滴定确定纯度。

(2) 通过考察不同 pH 下 LMPS 水溶液 K_T 、 γ 、IFT 的变化行为确定 LMPS 的 pH 开关窗口。通过目视法、表面张力法、界面张力法、PC 染色法考察 LMPS (开) 和 LMP (关) 状态下 K_T 及表界面性能的差异。通过调节 pH, 探究 LMPS/LMP 在循环过程中 K_T 、 γ 、IFT、泡沫性能和乳化性能的变化。

(3) 考察 LMPS 的乳化性能。通过调节 pH, 观察乳液破乳状态, 通过两相滴定法分别确定 LMP 在油相、水相的残留情况。

(4) 分别以十四烷和 Phe 作为污染物, 探究 LMPS 在模拟强化土壤污染洗涤方面的作用。在考察 LMPS 对石英砂中十四烷和 Phe 的去除率的同时, 探究洗脱液中回收 LMPS、十四烷和 Phe 以及 LMPS 再利用的可能性。

第二章 LMPS 的合成及性质研究

如绪论所述, Suga 等人^[82]首先报道了 LMPS, 并将其作为抗静电剂研究了对 PVC 材料抗静电能力的影响; Sakai 等人^[83]测试了 LMPS 水溶液在 pH=13 时的临界胶束浓度 (cmc)。LMPS 带有仲胺基团, 可能具有 pH 响应性, 能在阴离子表面活性剂 LMPS 与两性离子表面活性剂 LMP 之间进行转换 (图 2-1)。但文献中都没有涉及 LMPS 的 pH 响应, 因此为了验证 LMPS 具有 pH 响应性, 本章参照文献^[82]合成了 LMPS, 进而验证其结构的正确性, 再进一步考察其溶解条件、 K_T 随 pH 的变化, 以及在溶解状态下 LMPS 的 γ 、IFT、乳化能力等基本性能。

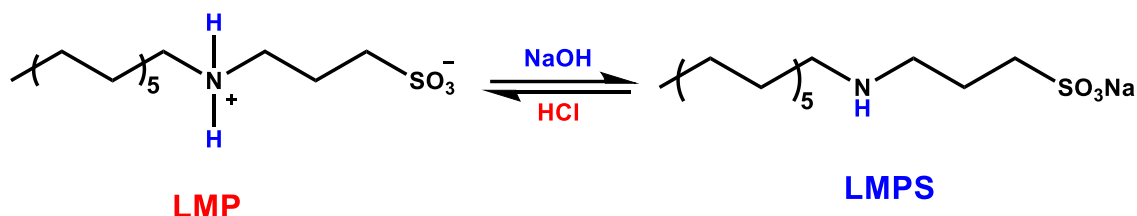


图 2-1 LMP 与 LMPS 之间的可逆转换

Fig. 2-1 The reversible conversion between LMP and LMPS

2.1 实验试剂与仪器

2.1.1 实验试剂

表 2-1 实验试剂

Tab. 2-1 The agents used in the experiments

试剂名称	规格	生产商
十二胺	99%	阿达玛斯试剂有限公司
1,3-丙基磺酸内酯	99%	阿达玛斯试剂有限公司
正庚烷	AR	阿达玛斯试剂有限公司
氢氧化胆碱	AR	阿达玛斯试剂有限公司
DBU	AR	阿达玛斯试剂有限公司
十二烷基二甲基磺基甜菜碱	30%水溶液	麦克林试剂有限公司
氯化频哪醇	RG	TCI 试剂有限公司
尼罗红	AR	TCI 试剂有限公司
氢氧化钠	AR	国药集团化学试剂有限公司
丙酮	AR	国药集团化学试剂有限公司

2.1.2 实验仪器

表 2-2 实验仪器
Tab. 2-2 The instruments used in the experiments

仪器	型号	生产商
恒温水浴锅	HWS12	上海一恒科学仪器有限公司
真空干燥箱	DZF-6020	博讯医疗设备厂
磁力搅拌器	DF-101S	金坛市城东新瑞仪器厂
核磁共振仪	AVAVCE III	瑞士布鲁克公司
质谱仪	MALDI SYNAPT MS	美国沃特世公司
全自动表面张力仪	K100	德国 KRUSS 公司
旋转滴界面张力仪	SVT20N	德国德菲仪器有限公司
荧光分光光度计	CARY Eclipse	美国瓦里安有限公司

2.2 实验方法

2.2.1 LMPS 的合成

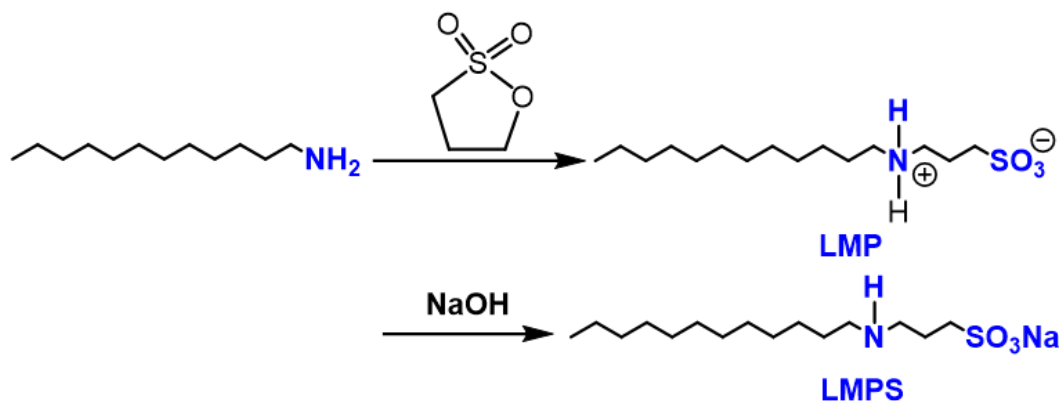


图 2-2 LMPS 的合成路线
Fig. 2-2 The synthesis route of LMPS

将 18.5 g 十二胺置于三口烧瓶中，加入 100 mL 丙酮作为溶剂，在搅拌条件下升温至 35 °C，逐滴加入 12.2 g 1,3-丙磺内酯。反应 12 h，全程通 N₂ 保护，反应过程中可以发现大量固体产生。反应结束后，冷却至室温，抽滤后得棕褐色固体，用乙醇、丙酮反复洗涤滤饼至白色，真空干燥得白色固体 23.5 g，即为 LMP，收率为 76.3%。

LMPS 通过将 LMP 溶于 NaOH 水溶液中制得。

2.2.2 纯度测定

以海明为滴定剂、溴甲酚绿为指示剂，进行两相滴定分析^[84]。具体操作如下：

- (1) 配制 100 mL LMPS 溶液 ($c=2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=12.5$) 试样，然后移取 10 mL 试样溶液于 100 mL 具塞量筒中，再加入 15 mL 三氯甲烷、25 mL 溴甲酚绿指示剂；
- (2) 缓慢滴加 $0.08 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的滴定剂，每次滴加滴定剂后，上下剧烈振摇具塞量筒，

使得上下两层溶液充分混合，静置分相，观察上下两层颜色变化：

(3) 滴定至下相出现蓝色时记录所需滴定剂体积为 V_1 ；

(4) 滴定空白样，即将试样溶液换成 pH=12.5 的去离子水，重复上述操作，记录滴定至下相出现蓝色时所需滴定剂体积为 V_0 。

则表面活性剂的纯度 ($x\%$) 为：

$$x = \frac{c_1(V_1 - V_0)}{c_2 \times V_i} \times 100\% \quad (2-1)$$

其中 c_1 为滴定剂的浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)； c_2 为试样溶液的浓度 ($\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$)； V_1 为滴定试样溶液时所需滴定剂的体积 (mL)； V_0 为空白试验样所消耗的滴定剂体积 (mL)； V_i 为具塞量筒中加入试样溶液的体积 (mL)。滴定三次，取平均值。

2.2.3 K_T 测定

本文采用目测法^[85]测定了 LMPS 的 K_T 。首先，制备了一系列 0.5 wt% LMPS 水溶液。然后加热至完全溶解，放入冰箱 (4 °C) 12 h，使其沉淀完全。对于在 4 °C 冰箱中没有固体析出的溶液，通过冷阱冷却使其冻结。将 0.1 °C 的水银温度计插入夹套烧杯中。在搅拌条件下，以 0.3 °C/min 的速率缓慢升高温度，直至溶液完全澄清透明，记录此时温度。以上测量均至少重复三次，并计算平均值。

2.2.4 γ 和 IFT 的测定

测定 γ 和 IFT 之前，溶液需在 25 °C 水浴锅中稳定 12 h。 γ 用 Du Noüy 法测定，设置水浴温度为 25 °C；IFT 在 25 °C 下用旋转滴界面张力仪测定，油相液滴选择正庚烷，测量时设置样品管转速为 5000 rpm。以上测量均至少重复三次，并计算平均值。

2.2.5 荧光探针法测定 cmc

用稳态荧光法测定 cmc^[86]，在 500 mL 去离子水中加入过量的固体芘 (Py)，置于 45 °C 水浴锅中搅拌 48 h 后在 25 °C 下继续搅拌 24 h，全程用锡纸包裹避光。搅拌结束后用 0.1 μm 的滤膜除去多余的 Py 固体，滤液即为 Py 的饱和水溶液。以 Py 的饱和水溶液为溶剂，配制一系列不同浓度的表面活性剂溶液，并置于 25 °C 水浴锅中稳定 12 h。设定激发波长为 335 nm，激发狭缝宽度为 2.5 nm，发射狭缝宽度为 5 nm，测定波长在 350~450 nm 间稳态荧光光谱。以上测量均至少重复三次，并计算平均值。

2.2.6 乳液制备与类型鉴别

将 pH=12.5 浓度为 2 $\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 LMPS 水溶液和正庚烷按所需体积比混合，用均质机在 12000 rpm 下均质 1 min。所有乳液在 25 °C 下观察其稳定性，通过数码相机拍摄制备 24 h 后乳液外观，用稀释法确定乳液类型^[87]，乳液粒径通过测定至少 250 个乳液液滴来确定。

2.3 结果与讨论

2.3.1 结构表征

在实验过程中发现 LMP 难溶于水、甲醇、氯仿、二甲基亚砜 (DMSO) 等常见溶剂, 难以进行结构表征, 而 LMP 易溶于碱性水溶液中, 因此, 将 LMP 溶于碱性水溶液中, 得到 LMPS, 并对其进行结构表征。

(1) ^1H NMR 图谱表征及分析

以碱性 D_2O ($\delta=4.79$) 为溶剂, 进行 ^1H NMR 表征, 结果如下图所示。以溶剂峰 (D_2O) 定标, 结合图 2-3 和表 2-3 可以得出, LMPS 的核磁结果氢个数与理论相符, 且不同氢的化学位移与预测氢的化学归属相符。

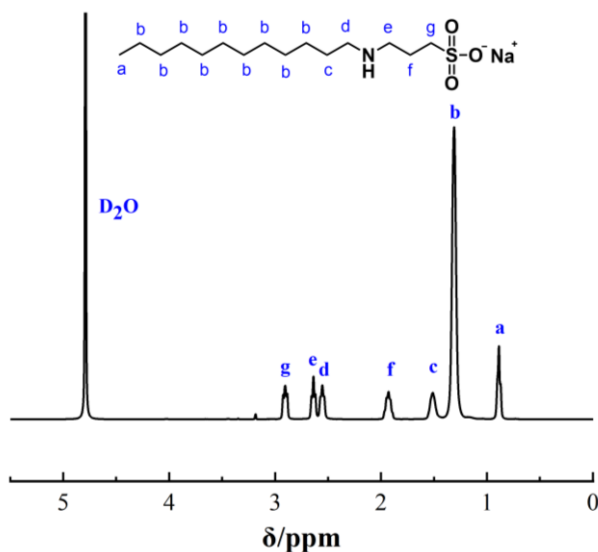


图 2-3 LMPS 的 ^1H NMR

Fig. 2-3 The ^1H NMR of LMPS

表 2-3 LMPS 的 ^1H NMR 解析结果

Tab. 2-3 The ^1H NMR analysis of LMPS

$\delta(\text{ppm})$	氢个数	峰型	氢归属
2.91	2	三重峰	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
2.54	2	多重峰	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
2.64	2	多重峰	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
1.93	2	多重峰	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
1.51	2	多重峰	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
1.31	18	多重峰	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$
0.89	3	三重峰	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_9\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

(2) ESI-MS 图谱表征及分析

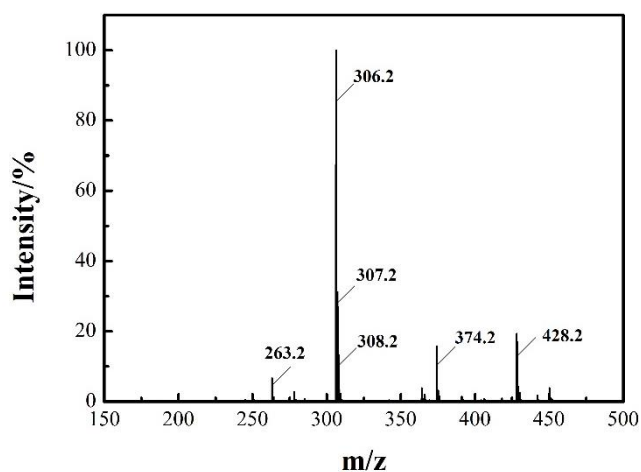
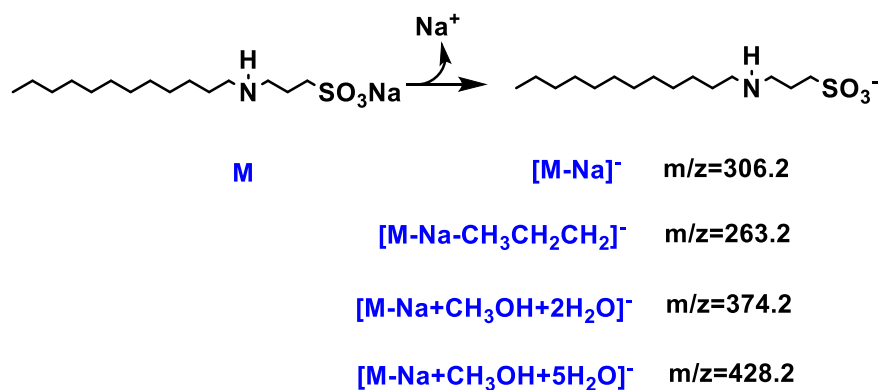


图 2-4 LMPS 的 ESI-MS 图谱(负离子模式)

Fig. 2-4 The ESI-MS of LMPS (negative ion Model)

LMPS 的质谱图谱解析如下:



对图 2-4 进行解析,发现最高峰的质荷比 $m/z=306.2$,这与 $[\text{LMPS}-\text{Na}]^-$ 的理论计算值相符。

(2) FT-IR 图谱表征及分析

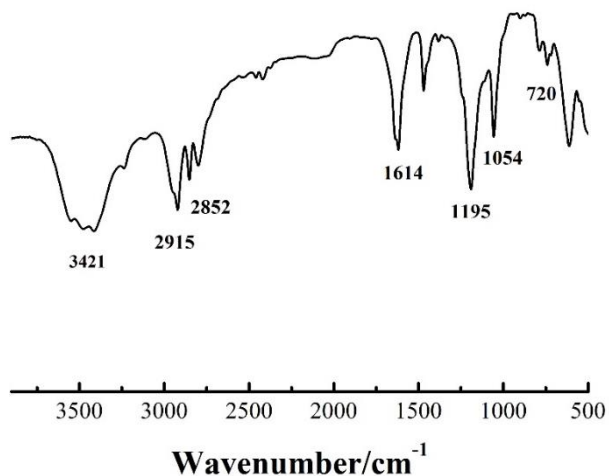


图 2-5 LMPS 的 FT-IR 光谱

Fig. 2-5 FT-IR spectra of LMPS

图中 3412 cm^{-1} 处是 N-H 伸缩振动吸收峰, 2917 cm^{-1} 和 2846 cm^{-1} 处是 CH_2 的对称和反对称伸缩振动吸收峰, 1606 cm^{-1} 是 N-H 变形振动, 1466 cm^{-1} 和 1396 cm^{-1} 处为 CH_2 变形振动和 CH_3 变形振动吸收峰。 1185 cm^{-1} 和 1052 cm^{-1} 是 S=O 不对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰, 720 cm^{-1} 处观察到 $(\text{CH}_2)_n (n>4)$ 摇摆振动吸收峰, 说明该结构中含有长链烷烃。结果表明该产物具有目标化合物官能团的特征吸收谱带。

综合 $^1\text{H NMR}$ 、ESI-MS 和 FT-IR 的结果可得, 所得产物即为 LMPS。通过两相滴定确定 LMPS 的纯度为 $98.27\pm 0.33\%$, 直接用于后续研究。

2.3.2 LMPS 的 K_T

离子型表面活性剂在水中的溶解度主要与温度有关, 其在水中的胶束化行为只能在高于 K_T 下发生。Shinoda 和 Hutchinson^[88]将 K_T 解释为表面活性剂在水中形成的胶束与水中的单体达到平衡的温度。因此, K_T 值反映了离子型表面活性剂在某温度时的水溶性是更好还是更差。具有高 K_T 的离子型表面活性剂在水中难以完全溶解, 影响其正常功能的使用。

如图 2-6 所示, 从 K_T 方面估计 LMP 和 LMPS 的水溶性差异。LMP 的 K_T 高于 $95\text{ }^\circ\text{C}$ (图 2-6 A), 表明 LMP 在常温下难溶于水。随着摩尔比($n_{\text{NaOH}}/n_{\text{LMP}}$)从 0 增加至 1.6, K_T 从高于 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 降低至 $-0.5\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。随后, K_T 保持稳定, 不再变化。结果表明, LMP 可以很好地溶解在碱性水溶液中。

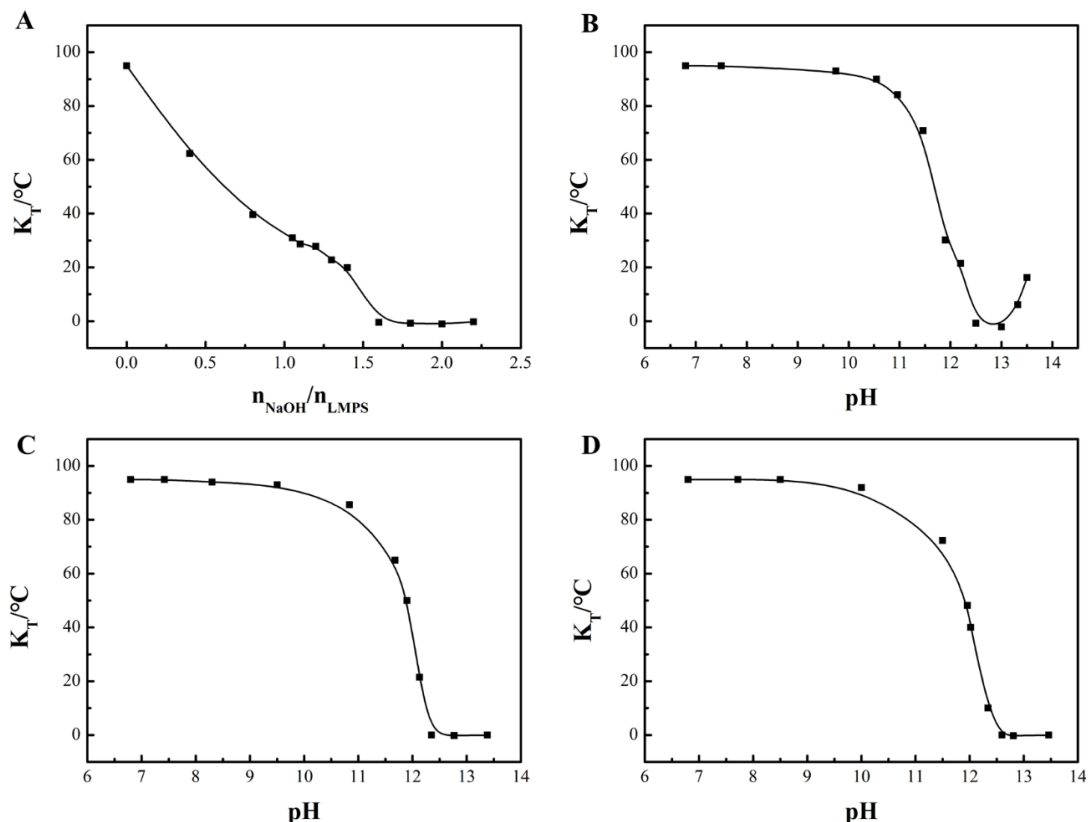


图 2-6 (A) $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{LMP}}$ 的摩尔比对 LMP 的 K_T ($^\circ\text{C}$) 的影响; pH 对 LMP K_T ($^\circ\text{C}$) 的影响 (B) NaOH; (C) 氢氧化胆碱 (ChOH); (D) 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯 (DBU)。LMP 的浓度固定为 0.5 wt%

Fig. 2-6 (A) The effect of molar ratio of $n_{\text{NaOH}}/n_{\text{LMP}}$ on K_T ($^\circ\text{C}$) of LMP; The effect of pH on K_T ($^\circ\text{C}$) of LMP (B) NaOH; (C) Choline hydroxide (ChOH); (D) 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene (DBU). The concentration of LMP was fixed at 0.5 wt%

如图 2-6 B、C 和 D 所示, 为了研究 LMP 水溶性对 pH 的依赖性, 进一步测定了 pH 对 LMP K_T 的影响。以三种不同类型的碱: NaOH、氢氧化胆碱 (ChOH) 和 1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯 (DBU) 来调节 LMP 溶液的 pH, 考察不同类型的碱对 K_T 的影响。结果发现, 三种类型碱对 LMP 的 K_T 变化趋势基本一致, 但当 LMP 的 $\text{pH} > 13$ 时, 发现 NaOH 作为碱时 K_T 明显上升 (图 2-6 B), 这是由于此时 LMP 已经完全转化为 LMPS, pH 进一步升高, 水溶液中 Na^+ 含量增加, 而无机盐的增加会导致阴离子表面活性剂 K_T 的升高, 这与文献^[89] 结果相似。

以 NaOH 调节 pH 为例, 详细分析 pH 对 LMP K_T 的影响。当 $\text{pH} < 7.5$ 时, $K_T > 95^\circ\text{C}$, 然后随着 pH 值从 7.5 升高到 12.5, K_T 从 $> 95^\circ\text{C}$ 下降到 -0.5°C 左右; 随后, K_T 变化趋于平缓; 最后当 $\text{pH} > 13$ 时, K_T 又逐渐升高。综合以上结果可得, 在强碱条件下, LMP 转化为水溶性好、低 K_T 的 LMPS; 当 $\text{pH} < 7.5$ 时, LMP 是具有高 K_T 、水溶性差的内盐。结合图 2-6, 在后续对 LMPS 的研究中, 固定 LMPS 水溶液 pH 为 12.5。从图 2-6 也可以得出, LMPS 的 K_T 具有 pH 依赖性, 在酸、中性条件下 K_T 高, 表现出沉淀态; 碱性条件下 K_T 低, 表现为溶解态。因此我们提出猜想: LMPS 可能是沉淀-溶解型开关表面活性剂 (PDSS)。

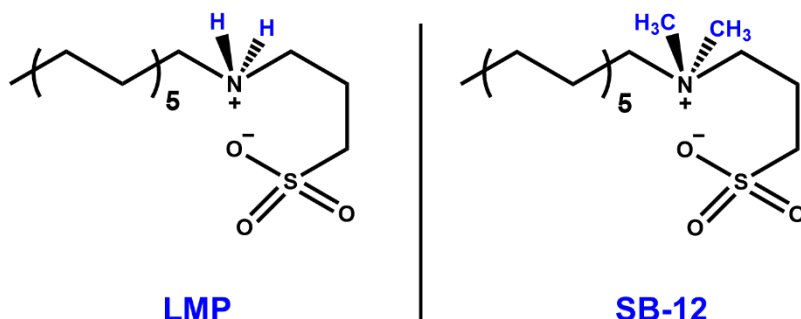


图 2-7 LMP 和 N,N-二甲基十二烷基磺基甜菜碱 (SB-12) 的结构式

Fig. 2-7 Molecule structural of LMP and N, N-dimethyldodecylamine-(3-sulfopropyl)-betaine (SB-12)

为了探究 LMP 高 $K_T (> 95^\circ\text{C})$ 的原因, 我们从分子结构角度进行分析。LMP 的分子结构类似于 BS-12 (图 2-7), 但 SB-12 的 $K_T < 0^\circ\text{C}$ ^[90]。因此猜想 LMP 和 SB-12 之间 K_T 的显著差异可能归因于其分子结构的变化。

对于内盐形式的 LMP 和 SB-12, 由于静电相互作用, 正负电荷会相互吸引^[91]。首先, 与 -H 相比, -CH₃ 基团是更好的电子供体。由于供电子基团 -CH₃ 的诱导作用, -N(CH₃)₂⁺ 中 N 原子的电子云密度可能比 -NH²⁺ 中的电子云密度大, 使得 LMP 中 -NH²⁺ 的正电性比 SB-12 中 -N(CH₃)₂⁺ 的正电性更大, 导致 -NH²⁺-SO₃⁻ 的静电相互作用比 -N(CH₃)₂⁺-SO₃⁻ 的静电相互作用更强。其次, -CH₃ 基团的空间位阻比 -H 大。相比于 -H, -CH₃ 减弱 -N(CH₃)₂⁺-SO₃⁻ 之间的静电相互作用更大。因此, -H 和 -CH₃ 之间给电子和体积的差异导致了静电相互作用的大小, 继而导致了 LMP 和 SB-12 之间水溶性的差异。

2.3.3 表 (界) 面性能

pH=12.5 时 (图 2-8 A), γ 随着 LMPS 水溶液浓度的增加先缓慢下降, 后呈直线迅速降低, 最后在水相中形成胶束到达平衡, 不再变化, γ_{cmc} 为 $35.8 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$, 通过拟合计算可得,

LMPS 水溶液的 cmc 为 $8.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ；界面张力图 (图 2-8 B) 也呈现了类似的趋势， IFT_{cmc} 为 $4.9 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。通过图 2-8 A，也可以得知 LMPS 的饱和吸附量 (Γ_{max})、分子最小截面积 (A_{min}) 等信息，具体结果如表 2-4 所示。

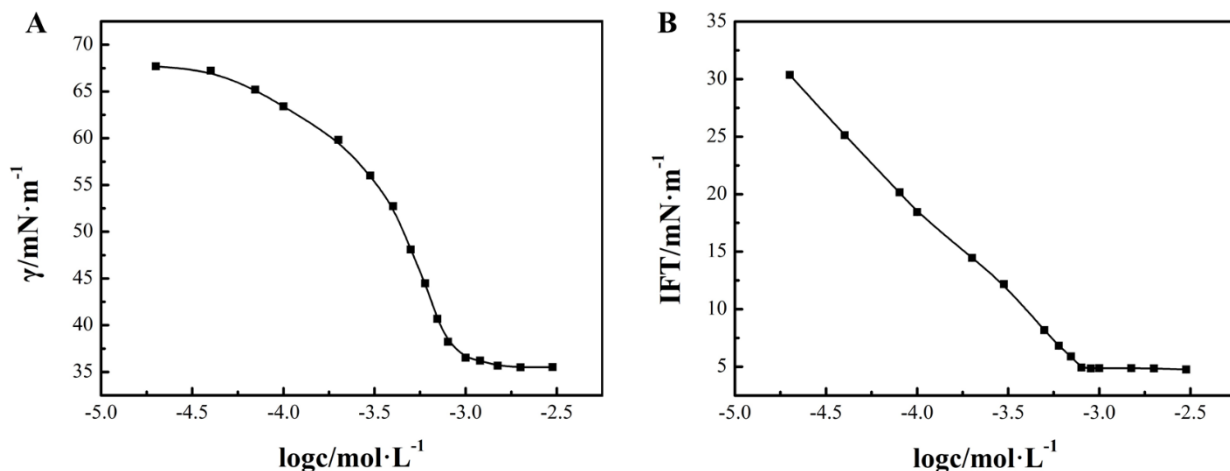


图 2-8 25 °C 下，LMPS 的(A) γ -logc 曲线；(B) IFT-logc 曲线

Fig. 2-8 (A) γ -logc curves of LMPS at 25 °C; (B) IFT-logc curves of LMPS at 25 °C

表 2-4 LMPS 的表面活性参数

Tab. 2-4 Surface activity parameters of LMPS

	$\text{cmc}(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$\gamma_{\text{cmc}}(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$	$\Gamma_{\text{max}}(10^{-10} \text{mol} \cdot \text{cm}^{-2})$	$A_{\text{min}}(\text{\AA}^2)$
LMPS	8.7×10^{-4}	35.8	3.7	44.9

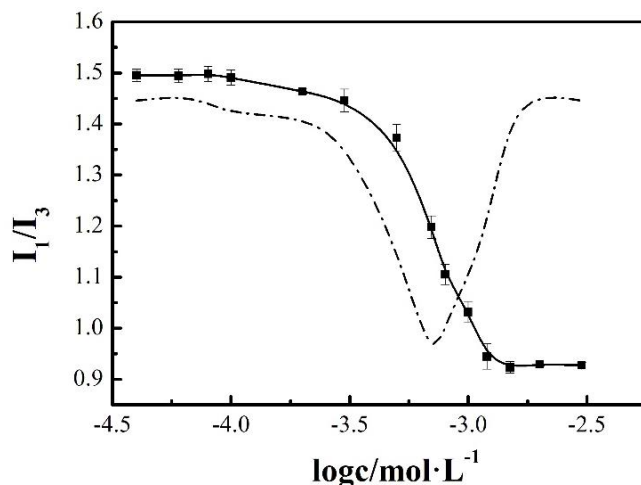


图 2-9 在 25 °C 时，LMPS 水溶液 I_1/I_3 与 logc 的关系

Fig. 2-9 The relationship between the I_1/I_3 and logc for LMPS at 25 °C

Py 荧光探针法也可以测得表面活性剂的 cmc。Py 在水中的溶解度虽然很小，但是极易增溶于胶束的疏水微结构中。通过对不同浓度的 LMPS Py 溶液的第一峰 (373nm) 和第三峰 (384nm) 的峰强比 (I_1/I_3) 作图并求一阶导，取一阶导函数极大值处即为 LMPS 的 cmc (图 2-9)，由图可以得出 pH=12.5 时的 LMPS 的 cmc 约为 $7.2 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。与表面张力法和界面张力法测得的 cmc (约 $8.7 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) 基本相符。上述三种方法测得的 cmc 值接近

文献^[83]报道的 $5.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ($\text{pH}=13$, NaBr 浓度为 $1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 具有可信度。

2.3.4 乳化性能

从正庚烷-水乳液的形成和稳定性方面进一步研究了 LMPS 的界面活性, 如图 2-10 所示。不同体积比 ($V_{\text{O}}/V_{\text{W}}$) 的 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ LMPS 水溶液 (W) 可与庚烷 (O) 乳化形成乳液 (图 2-10 A)。随着 $V_{\text{O}}/V_{\text{W}}$ 的增加, 水相析出逐渐减少, 在 $V_{\text{O}}/V_{\text{W}}=7:3$ 时 (图 2-10 A7), 水相析出体积达到最少, 当 $V_{\text{O}}/V_{\text{W}} > 7:3$ 时, 有油相析出。图 2-10 B 通过从乳液中分离出 1 mL 庚烷所需的时间 (t_{st} , 天) 对它们的稳定性进行了评价。在 $V_{\text{O}}/V_{\text{W}}$ 为 1:9-7:3 范围内, t_{st} 长达至少 30 天, 而当 $V_{\text{O}}/V_{\text{W}} > 7:3$ 时, t_{st} 小于 24 h。因此, 选择 $V_{\text{O}}/V_{\text{W}}=7:3$ 的乳液用作后续研究。上述结果表明, LMPS 可以有效乳化正庚烷-水体系。

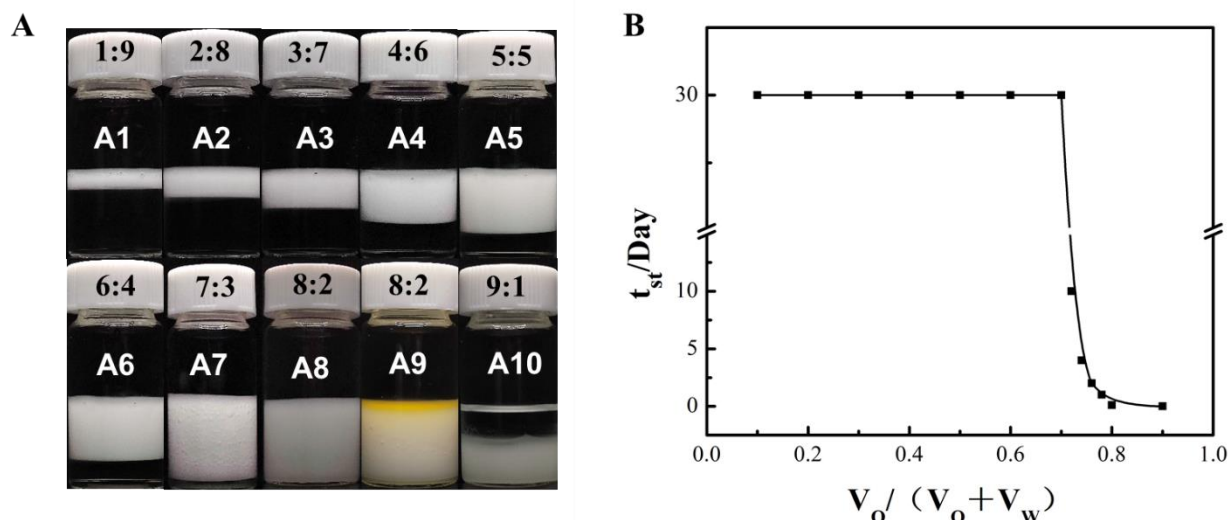


图 2-10 (A) 25 °C 下, 乳液制备 24 h 后, 不同正庚烷与水体积比 ($V_{\text{O}}/V_{\text{W}}$) (1:9 - 9:1) 的正庚烷-水乳液的数码照片, 其中 c_{LMPS} 为 $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ 、 $\text{pH}=12.5$; A9 油相通过油溶性染料尼罗红染色, 便于观察;

(B) 在 25 °C 下, 从乳液中分离 1 mL 正庚烷所需的时间与 $V_{\text{O}}/(V_{\text{W}}+V_{\text{O}})$ 的关系

Fig. 2-10 (A) Digital photos of heptane-water emulsions with different volume ratio of n-heptane to water ($V_{\text{O}}/V_{\text{W}}$) from 1:9 to 9:1, c_{LMPS} was fixed at $2 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}$ and $\text{pH}=12.5$, the photos were taken 24 h after the emulsion was prepared at 25 °C. A9 is a sample of A8 dyed with a trace amount of Neli Red for visual guide; (B) The relationship between the time required for separation 1 mL n-heptane out from the emulsion (day) and $V_{\text{O}} / (V_{\text{W}} + V_{\text{O}})$ at 25 °C

通过将乳液滴入正庚烷 (图 2-11 A a) 和水 (图 2-11 A b) 中可以发现, 液滴在正庚烷中还保持液滴形式, 而在水溶液中立即分散。再用正庚烷或水稀释水溶性染料亚甲基蓝染色的乳液 (图 2-11 B b) 和 (图 2-11 B a), 发现乳液可以很好的分散在水中而不易分散在正庚烷中。综上两种方式证明了 LMPS 乳液为水包油型 (O/W)。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/778010075003006042>