

羟基脂肪酸水分散性的影响因素探究

李 凯¹, 罗青明^{1,2}, 李 坤¹, 马金菊¹, 孙彦琳³, 张 弘¹

(1. 中国林业科学研究院 资源昆虫研究所, 国家林业和草原局特色森林资源工程技术研究中心, 昆明 650233;

2. 重庆邮电大学 移通学院, 重庆 401520; 3. 昆明理工大学 化学工程学院, 昆明 650500)

摘要:以探究羟基脂肪酸水分散性为目的, 研究了羟基位置、阳离子头基种类、阳离子头基与羟基脂肪酸摩尔比和温度对羟基脂肪酸水分散性的影响。结果表明: 羟基在羟基脂肪酸碳链中部较羟基在末端更容易使羟基脂肪酸聚集, 并且当中部以及末端均存在羟基时会进一步加强羟基脂肪酸之间的相互作用并促使其聚集, 形成较单一羟基脂肪酸更小的粒径; 筛选 13 种阳离子头基对同一种羟基脂肪酸(紫胶桐酸)进行复合后水分散, 发现具有 4 种伯胺基的阳离子头基(乙醇胺、L-赖氨酸、3-氨基-1,2-丙二醇、6-氨基-1-己醇)因其离子体积与紫胶桐酸离子体积相似而得到了具有较小粒径的复合物; 温度会改变羟基脂肪酸组装状态进而影响羟基脂肪酸分散状态; 增加阳离子头基数量不会有效地改变羟基脂肪酸的分散状态。

关键词:羟基脂肪酸; 水分散性; 阳离子头基; 紫胶桐酸; 温度; 羟基位置

中图分类号: TQ460.1; TQ917 文献标识码: A 文章编号: 1003-7969(2021)02-0028-08

Influencing factors of water dispersion of hydroxy fatty acid

LI Kai¹, LUO Qingming^{1,2}, LI Kun¹, MA Jinju¹, SUN Yanlin³, ZHANG Hong¹

(1. Research Center of Engineering and Technology of Characteristic Forest Resources, National Forestry and Grassland Administration, Research Institute of Resources Insects, Chinese Academy of Forestry, Kunming 650233, China; 2. College of Mobile Telecommunications, Chongqing University of Posts and Telecommunications, Chongqing 401520, China; 3. College of Chemical Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

Abstract: With studying the water dispersion of hydroxy fatty acid as the aim, the effects of hydroxy position, types of cationic headgroup, molar ratio of cationic headgroup and hydroxy fatty acid, temperature on the water dispersion of hydroxy fatty acid were studied. The results showed that the hydroxy fatty acid with one hydroxyl on the middle site of fatty acid chain was prone to assemble than the hydroxy fatty acid with one hydroxyl on the end site of fatty acid chain. The hydroxy fatty acid with hydroxyls on the middle and end site of fatty acid chain could further strengthen the interaction between hydroxy fatty acid and promote their aggregation resulting a smaller partical size than single hydroxy fatty acid. Thirteen types of cationic headgroups were selected to combine with the same hydroxy fatty acid aleuritic acid and dispersed in water. It was found that the four cationic headgroups with primary amine (ethanolamine, L-lysine, 3-amino-propanediol and 6-amino-1-hexanol) were suitable to combine with hydroxy fatty acid to fabricate aggregate with smaller size, because their ionic volumes were similar to that of aleuritic acid. Temperature could change the assembly state of hydroxy fatty acid, and

then affect the dispersion of hydroxy fatty acid. Increasing the number of cationic head groups did not change the dispersion state of hydroxy fatty acids effectively.

Key words: hydroxy fatty acid; water dispersion; cationic headgroup; aleuritic acid; temperature; hydroxyl position

收稿日期: 2020-03-14; 修回日期: 2020-10-11

基金项目: 中央级公益性科研院所基本科研业务费专项资助 (CAFYBB2017MA012, CAFYBB2018SY024)

作者简介: 李 凯 (1984), 男, 助理研究员, 博士, 研究方向为高分子物理 (E-mail) kmsdk@foxmail.com。

通信作者: 张 弘, 研究员 (E-mail) kmzhong@163.com。

羟基脂肪酸作为一种广泛分布于动植物体内的长碳链多官能团天然可再生资源^[1],已应用于生物组织工程^[2]、载药^[3]、工业润滑^[4-5]等领域,并且随着“限塑令”以及人们对环境问题的日益关注,作为绿色、可再生资源的羟基脂肪酸的应用前景更加广阔^[6]。目前羟基脂肪酸的应用形式主要集中于基于共价键链接的聚合物即聚羟基脂肪酸^[7],以分子单体的形式进行应用研究的较少,尤其是与纯脂肪酸相比,羟基脂肪酸作为分子单体在绿色水相体系中的应用研究更少。

限制羟基脂肪酸在水相中应用的原因是缺乏羟基脂肪酸在水相中存在状态的相关基础研究。国内目前尚无专门研究羟基脂肪酸水分散性的报道;而国外针对羟基脂肪酸的水分散性研究也主要集中于2014年以前,如 Fameau 等^[8-13]一直致力于羟基脂肪酸水相组装行为的研究。羟基脂肪酸水分散性的研究较纯脂肪酸,会因为分子链中羟基的置入,引入疏水作用和端基亲水基团静电作用之外的其他作用力——羟基之间或羟基与羧基之间的氢键,并且随着置入羟基数量以及羟基位置的不同,可能会导致不同分子聚集状态;另外,在羟基脂肪酸体系中,调整一些经典胶体化学的参数,是否产生像脂肪酸一样的分散效果也不得而知。

基于以上分析以及我们前期的研究工作发现,羟基脂肪酸水相聚集体与纯脂肪酸的动态稳定的分散胶束不同,羟基脂肪酸水相聚集体因脂肪链中羟基的参与而强化了脂肪链分子之间的相互作用,并使聚集体更为紧密,可以作为稳定的水相载体来使用。由于羟基脂肪酸的种类繁多,不似脂肪酸单纯按碳链长短分布,而且目前羟基脂肪酸主要通过生物发酵得到,其种类繁多,纯化成本较高,所以在研究起始阶段主要是针对可获得、易提纯的羟基脂肪酸来展开,如紫胶桐酸。本研究探究了影响羟基脂肪酸在水相中分散的因素,以期为羟基脂肪酸在水相中的应用奠定理论基础。

1 材料与方法

1.1 试验材料

紫胶桐酸(9,10,16-三羟基十六酸)、16-羟基十六酸、棕榈酸(十六烷酸)、12-羟基硬脂酸(12-羟基-十八酸),阿拉丁试剂有限公司;氢氧化钾、氢氧化钠、乙醇胺、四甲基氯化铵、1,6-己二胺、四丁基溴化铵、戊二醛、L-赖氨酸、四丁基氢氧化铵、盐酸胍、6-氨基-1-己醇、氯化胆碱、3-氨基-1,2-丙二醇、脲,均为分析纯。

B204-S精密型电子天平,梅特勒-托利多(中

国)有限公司;HH-601水浴磁力搅拌器;NanotracerWave II纳米粒度仪,美国麦奇克有限公司;Tensor-27傅里叶变换红外光谱仪,德国Brucker公司;ADSC200F3差示扫描量热仪、STA2500同步热分析仪,德国耐驰科学仪器公司;Tecnai G2 TF30 S-Twin场发射透射电子显微镜,荷兰FEI公司;LS603激光粒度分析仪。

1.2 试验方法

1.2.1 羟基脂肪酸与阳离子头基复合体的制备

所有羟基脂肪酸和阳离子的质量均须精确称量(精度不低于0.1 mg),混合比例按照摩尔比计算,羟基脂肪酸的质量浓度均为10 mg/mL。将配制好的羟基脂肪酸和阳离子混合后在80℃下搅拌30 min,取出、自然冷却至室温并放置24 h进行检测。

1.2.2 羟基脂肪酸与阳离子头基复合体的表征

1.2.2.1 粒度分析

使用纳米粒度仪和激光粒度分析仪检测不同条件下制备的羟基脂肪酸盐胶束溶液的粒度分布。

1.2.2.2 红外光谱分析

采用傅里叶变换红外光谱仪进行红外光谱分析,使用KBr压片,选用4 000~400 cm⁻¹的波数范围。

1.2.2.3 DSC分析

将制备的4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇(摩尔比1:1)的羟基脂肪酸盐胶束溶液,分别取约10 mg装入铝坩埚中,采用差示扫描量热仪进行测量。在高纯氮气作为保护气(50 mL/min)和吹扫气(20 mL/min)下进行试验,利用液氮进行降温,首先在20℃下将温度升到50℃后稳定1 min,再将温度降到-50℃后稳定1 min,最后将温度升到120℃后稳定1 min,在这期间升温速率与降温速率均为10℃/min。以第二次升温阶段的测量结果作为最终数据。

1.2.2.4 热重(TG)分析

将制备的4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇(摩尔比1:1)的羟基脂肪酸盐胶束溶液,经真空冷冻干燥机干燥后进行热重表征。分别称量约6 mg干燥样品于Al₂O₃陶瓷坩埚中,用高纯氮气作为吹扫气和保护气。测量温度从30℃升到800℃,升温速率为10℃/min,在800℃保持1 min。

1.2.2.5 透射电镜分析

采用场发射透射电子显微镜对样品进行观察。

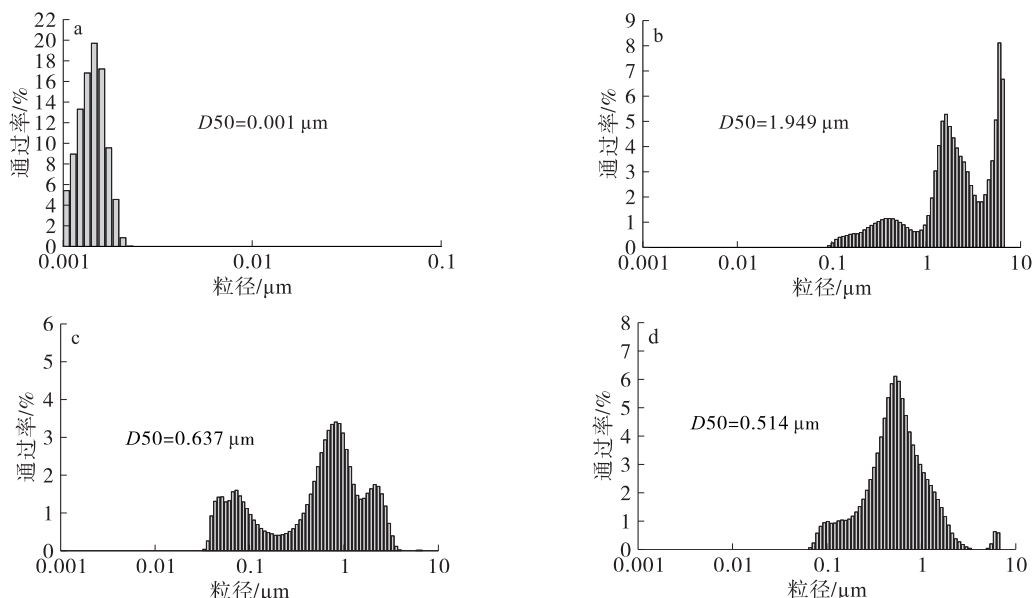
2 结果与讨论

2.1 羟基位置对羟基脂肪酸水分散性的影响

以紫胶桐酸(既有端羟基也有中间羟基)为基

础,分别选取羟基位置不同的长链脂肪酸,包括棕榈酸(无羟基)、16-羟基十六酸(仅有端羟基)、12-羟基硬脂酸(仅有中间羟基),考察羟基位置对羟基

脂肪酸水分散性的影响。在25℃下测定4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇(摩尔比1:1)复合体在水中的粒径分布,结果见图1。



注:a.十六烷酸与6-氨基-1-己醇复合体;b.16-羟基十六酸与6-氨基-1-己醇复合体;c.12-羟基硬脂酸与6-氨基-1-己醇复合体;d.紫胶桐酸与6-氨基-1-己醇复合体。下同

图1 羟基位置对4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体粒径的影响

由图1可知:十六烷酸与6-氨基-1-己醇复合体在水相中达到了纳米级分散,效果最好,粒径中位数(D_{50})为1 nm;但碳链末端带羟基的16-羟基十六酸与6-氨基-1-己醇复合体粒径分布较大,粒径分布多在微米级, D_{50} 为1.949 μm ;12-羟基硬脂酸与6-氨基-1-己醇复合体在水相中的粒径分布也较大,但较末端带羟基的分散效果小, D_{50} 为0.637 μm ;对于紫胶桐酸,由于碳链中间带有2个羟基且碳链末端带有1个羟基,其与6-氨基-1-己醇形成的复合体较12-羟基硬脂酸的略小,且粒径更趋近于正态分布, D_{50} 为0.514 μm 。由以上结果可知,纯脂肪酸保持了类似于经典表面活性剂的表现,能够实现分子级分散^[14];在相同脂肪酸碳链上存在1个羟基会导致脂肪酸的缠结,形成体积较大的复合体,并且羟基在末端比在中部对羟基脂肪酸的分散性影响更大;而当脂肪链上中部以及末端均具有羟基脂肪酸时,比具有单个羟基时的复合体粒径更小,这可归因于羟基数增多以后使得羟基脂肪酸分子间相互作用增大,从而构建成一个致密结构的复合体。如在羟基脂肪酸本体分子聚集行为研究中发现,中间位置的仲羟基可以加强单分子层在二维方向上的平行增长排列的趋势,具有二维锚定作用,有利于羟基脂肪酸分子在固体平面上的平行覆盖率^[15],并且在羟基脂肪酸本体聚集性行为

中,在脂肪酸烷烃链上存在多个羟基,即给予多个作用位点,分子聚集易在三维方向上扩展^[16]。

4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体的红外光谱图见图2。

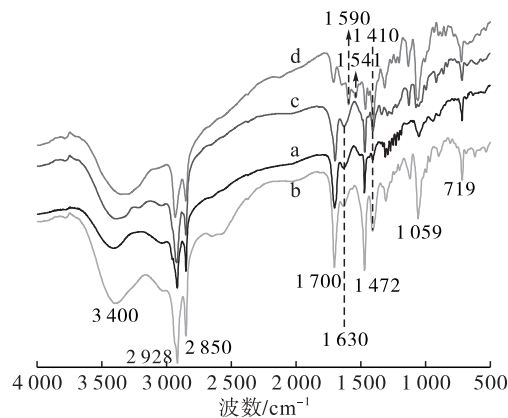


图2 4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体的红外光谱图

由图2可知,4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体的红外光谱的特征吸收峰基本一致。719 cm^{-1} 是 $-\text{CH}_2-$ 的($-\text{CH}_2-$ 连续不少于4个)面内摇摆吸收峰,1410 cm^{-1} 处是碳氮键的伸缩吸收带,1059 cm^{-1} 是C—O伸缩振动的吸收峰,1472 cm^{-1} 是甲基的反对称变形振动和亚甲基的变形振动的叠加,1541 cm^{-1} 处是酰胺的弯曲振动吸收峰,1700 cm^{-1} 是羧基的伸缩振动吸收峰,2928 cm^{-1} 和

2850 cm^{-1} 是甲基和亚甲基的伸缩振动峰, 3400 cm^{-1} 是羟基和氨基的伸缩振动峰。紫胶桐酸与6-氨基-1-己醇复合体在 1590 cm^{-1} 处有伯酰胺的面内变形振动吸收峰,但是十六烷酸、16-羟基十六酸以及12-羟基硬脂酸与6-氨基-1-己醇复合体则在 1630 cm^{-1} 处有吸收峰,这是氮原子上共用电子对与羰基的 $p-\pi$ 共轭,使羰基的伸缩振动频率降低,说明紫胶桐酸的羧基与6-氨基-1-己醇在水相中和另外3种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇在水相中自组装行为不同。

4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体的DSC曲线见图3。

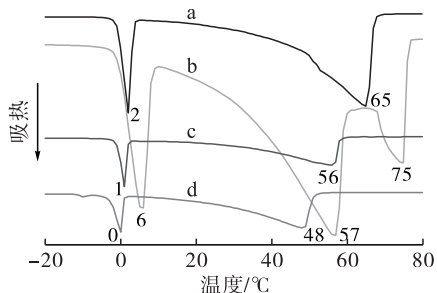


图3 4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体的DSC曲线

由图3可知,4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体都有一个在 $40\sim 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内的熔融吸热峰。以十六烷酸的熔融吸热峰 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为参考,在碳链的末端上增加羟基(16-羟基十六酸)会使熔融吸热峰的温度($75\text{ }^{\circ}\text{C}$)升高,而在碳链中间的羟基(12-羟基硬脂酸)则会使熔融吸热峰温度($56\text{ }^{\circ}\text{C}$)降低,对于紫胶桐酸,由于在碳链中间增加了2个羟基,而只在碳链末端增加了1个羟基,其熔融吸热峰则降低为 $48\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。基于以上的现象,可以看出在羧基被胺基头基屏蔽的情况下,复合体的羟基越多,熔融峰越低,说明多羟基会阻碍羟基脂肪酸的本体有序组装、结晶行为,这种对脂肪酸本体组装行为的干扰同样可以推演到水相组装行为中。

分别将4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体进行热重分析,结果见图4。

由图4可知,4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体几乎都在 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始热分解,而在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 基本热分解完全,十六烷酸与6-氨基-1-己醇复合体的最大热分解温度在 $401\text{ }^{\circ}\text{C}$,远低于其他羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体。从整个一阶微分(DTG)趋势发现,十六烷酸与6-氨基-1-己醇复合体较另外3种羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体提前热分解,而紫胶桐酸与

6-氨基-1-己醇复合体发生热分解的温度则相对较高。高温下羟基会与羧基酯化,从而提高复合体的热分解温度。

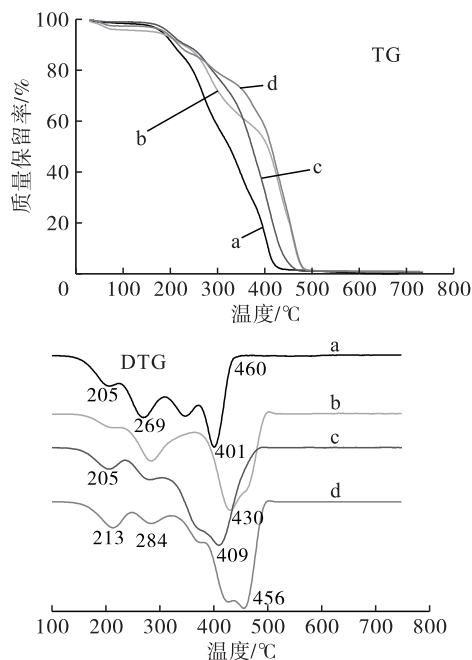


图4 4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体的TG曲线和DTG曲线

4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体的TEM图见图5。

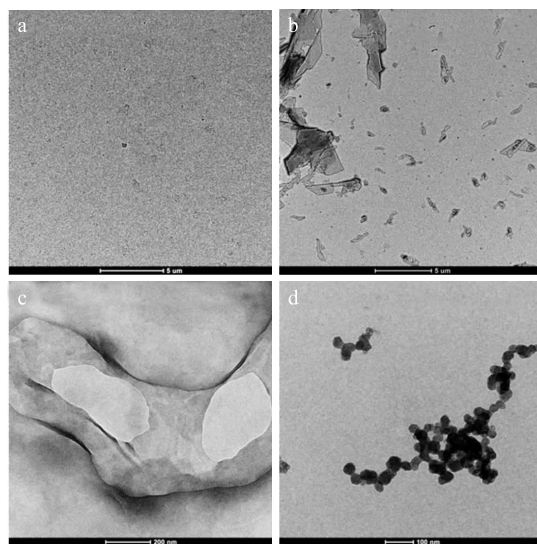


图5 4种不同羟基脂肪酸与6-氨基-1-己醇复合体的TEM图

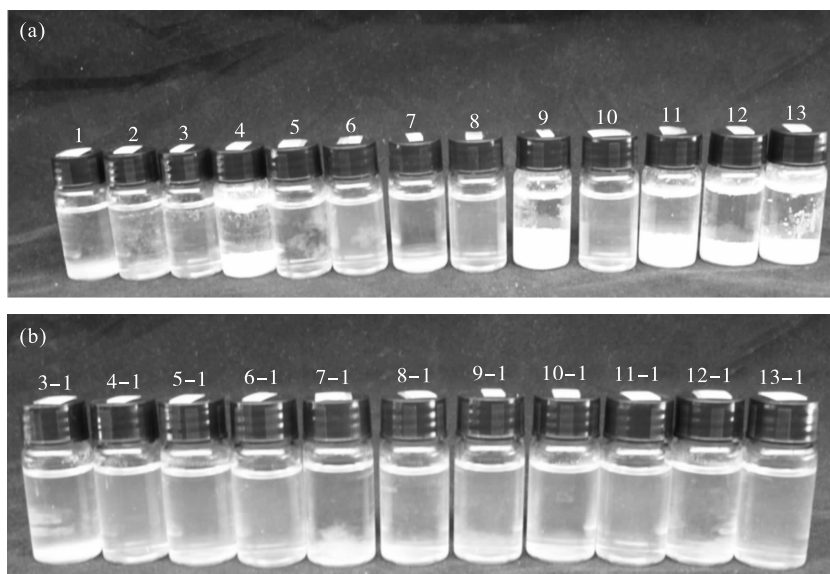
由图5可知,在十六烷酸与6-氨基-1-己醇复合体的透射电镜中观察不到任何微粒存在,这与粒度分析检测结果相符,微粒的粒径基本在 $1\sim 2\text{ nm}$,说明十六烷酸和6-氨基-1-己醇复合体在水相中基本达到了分子级的分散。16-羟基十六酸形成了不规则的片状结构,12-羟基硬脂酸形成了不整齐的“囊泡”,而紫胶桐酸则形成了纳米级的微球,微

球之间有相互重叠或吸引,这也验证了粒度分析中16-羟基十六酸与6-氨基-1-己醇复合体的粒径最大,而紫胶桐酸与6-氨基-1-己醇复合体的粒径居中且分布更趋向于正态分布。所以碳链中间的羟基有助于羟基脂肪酸在与阳离子自组装过程中形成较紧密的“球”形态,而不是分散不规则的片状形态。

2.2 阳离子头基种类对羟基脂肪酸水分散性的影响

根据关于长链饱和羟基脂肪酸与阳离子在水相

中研究的相关文献选取阳离子种类^[11-13]。考察阳离子头基种类对羟基脂肪酸水分散性的影响。紫胶桐酸与13种阳离子头基(阳离子与紫胶桐酸的摩尔比为1:1)复合体在水中的分散性见图6(a),粒径分析结果见表1。对3~13号加入等摩尔量的氢氧化钠,观察分散性,结果见图6(b),粒径分析结果见表2。



注:1~13 阳离子种类分别为 NaOH(Na⁺)、KOH(K⁺)、乙醇胺、四甲基氯化铵、1,6-己二胺、L-赖氨酸、四丁基氢氧化铵、6-氨基-1-己醇、氯化胆碱、3-氨基-1,2-丙二醇、脲、盐酸胍、四丁基溴化铵;3-1~13-1 分别为3~13号加入等摩尔量的氢氧化钠。下表同

图6 紫胶桐酸与不同阳离子头基复合体在水中分散性的表现

表1 紫胶桐酸与不同阳离子头基复合体的粒径

| 编号 | 阳离子种类 | D50/ μm | 粒径分布/ μm |
|----|------------------------|--------------------|---------------------|
| 1 | NaOH(Na ⁺) | 23.21 | 0.28~77.10 |
| 2 | KOH(K ⁺) | 4.47 | 2.78~6.37 |
| 3 | 乙醇胺 | 0.40 | 0.06~6.54 |
| 4 | 四甲基氯化铵 | 未溶解完 | |
| 5 | 1,6-己二胺 | 16.80 | 7.85~33.60 |
| 6 | L-赖氨酸 | 0.51 | 0.11~6.54 |
| 7 | 四丁基氢氧化铵 | 16.60 | 11.89~33.60 |
| 8 | 6-氨基-1-己醇 | 0.79 | 0.09~6.54 |
| 9 | 氯化胆碱 | 未溶解完 | |
| 10 | 3-氨基-1,2-丙二醇 | 0.59 | 0.08~6.54 |
| 11 | 脲 | 未溶解完 | |
| 12 | 盐酸胍 | 未溶解完 | |
| 13 | 四丁基溴化铵 | 未溶解完 | |

表2 加入等摩尔量氢氧化钠的紫胶桐酸与不同阳离子头基复合体的粒径

| 编号 | D50/ μm | 粒径分布/ μm |
|------|--------------------|---------------------|
| 3-1 | 7.29 | 4.21~11.89 |
| 4-1 | 0.50 | 0.09~6.54 |
| 5-1 | 31.01 | 11.89~62.60 |
| 6-1 | 0.90 | 0.13~6.54 |
| 7-1 | 6.79 | 4.21~11.89 |
| 8-1 | 9.36 | 5.18~14.63 |
| 9-1 | 0.79 | 0.13~6.54 |
| 10-1 | 0.64 | 0.06~6.54 |
| 11-1 | 0.57 | 0.08~6.54 |
| 12-1 | 11.41 | 7.85~27.28 |
| 13-1 | 0.81 | 0.13~6.54 |

由图6(a)和表1可知:四甲基氯化铵(4号)、氯化胆碱(9号)、脲(11号)、盐酸胍(12号)和四丁基溴化铵(13号)5种阳离子对紫胶桐酸在水相中的分散效果不理想,可观察到还有相当一部分紫胶桐酸未分散于水相中;Na⁺(1号)、K⁺(2号)、1,6-

己二胺(5号)和四丁基氢氧化铵溶液(7号)4种阳离子对紫胶桐酸在水相中的分散作用比较明显,制备得到的胶束溶液虽然未观察到白色的紫胶桐酸,但是用纳米粒度仪无法检测其(测定温度20℃)粒径分布(除2号),超出其粒径的最大检测限,说明

其粒径在微米级范围,改用激光粒度分析仪能够检测出;乙醇胺(3号)、L-赖氨酸(6号)、6-氨基-1-己醇(8号)和3-氨基-1,2-丙二醇(10号)4种阳离子对紫胶桐酸在水相中的分散效果十分明显,用纳米粒度仪在20℃即可检测。

由图6(b)和表2可知,加入等摩尔Na⁺(NaOH)之后,Na⁺对乙醇胺(3-1号)、1,6-己二胺(5-1号)、L-赖氨酸(6-1号)和6-氨基-1-己醇(8-1号)4种阳离子与紫胶桐酸在水相中的分散具有阻碍作用,且对乙醇胺和6-氨基-1-己醇的影响更大;对四甲基氯化铵(4-1号)、四丁基氢氧化铵(7-1号)、氯化胆碱(9-1号)、脲(11-1号)、盐酸胍(12-1号)和四丁基溴化铵(13-1号)6种阳离子与紫胶桐酸在水相中的分散有促进作用,但对四丁基氢氧化铵溶液的促进较小;对3-氨基-1,2-丙二醇(10-1号)的影响较小。

Na⁺与K⁺是常见的碱金属阳离子,但是K⁺要比Na⁺对紫胶桐酸在水相中的分散效果好很多;从3~13号11种阳离子的化学结构发现,在水溶液中3号、5号、6号、8号和10号属于长链的末端带阳离子,11号和12号属于短链的末端带阳离子,4号、7号、9号和13号属于链中带阳离子。试验结果发现,短链的末端带阳离子和链中带阳离子的6种阳离子对紫胶桐酸在水相中的分散效果均很差。

根据离子特异性^[17](也叫Hofmeister效应)理论,能引起水分子有序排列的组分称为结构构造者(Kosmotropes)^[17],破坏水分子原有排列的称为结构破坏者(Chaotropes)^[17-18]。生活中常见的酒精、糖类和甘油均是Kosmotrope^[17-18],而尿素和盐酸胍是Chaotrope^[17],Chaotrope分子结构中极性部分优先与水分子作用,属于助水溶物,其另一部分会疏水,进而促使它们在水中发生聚集。Collins等^[19]提出的水亲和力匹配(Water Affinities Matching)理论:离子可以被看成球心带电荷的球体,当离子的粒径较小,在其周围的水分子会被紧紧地束缚(即结构构造者或“包含水化层的离子是硬的”),反之当离子粒径较大时,在其周围的水化层相对松散(即结构破坏者或“含水化层的离子为软的”)。这二者的本质区别在于离子-水分子作用和水分子-水分子作用的强度大小^[17]不同。根据Collins等^[19]的解释,当且仅当两种相反电荷的小离子(或大离子),在它们形成离子对时静电引力才可以将水化层的结合水排除;如果是一大一小两种相反电荷离子,大离子的静电引力无法让覆盖在小离子周围的水化层(结合水较紧密)排开,故大-小离子对无法形成强的稳定

离子对^[17]。

根据Collins理论,Na⁺比K⁺的离子半径小和电荷密度大,3次平行试验结果均为K⁺比Na⁺与紫胶桐酸在水相中的分散效果好,可知K⁺离子与紫胶桐酸的离子半径和电荷密度可能更相近。对于有机阳离子体系对紫胶桐酸分散性的影响,结合上文中提到的两种分散机理分析,首先铵盐(4号、7号、9号和13号)、胍盐(12号)和脲(11号)由于属于结构破坏者,应具有很好的分散效果,但是只有四丁基氢氧化铵(7号)效果相对另外5种有机阳离子较好,需要注意的是7号与13号属于同种阳离子主体,只是配体分子一个是—OH另外一个是Br⁻,—OH可以首先与紫胶桐酸的羧基上H⁺反应,释放出羧基负离子,进行配合才得到了好的结果。基于此作者又调整了策略,首先添加氢氧根后,进行配合分散发现铵盐在加入氢氧化钠后(4-1号、9-1号和13-1号较4号、9号和13号)与紫胶桐酸在水相中的自组装作用显著增强,加—OH对脲和盐酸胍也有很好的效果,所以加入适量的碱对铵盐、胍盐和脲与紫胶桐酸在水相中的自组装有增强效果,在同样的条件下,从化学结构上看,11号和12号是短链末端带阳离子且带有多个正电子头基,其离子电荷密度较大,4号、7号、9号和13号是链中带阳离子,由于周围都是碳,其离子电荷密度适中,按电荷密度大小排序依次为胍>四甲基铵>四丁基铵,所以适中的有机离子才可以配合紫胶桐酸而达到好的分散效果。

对于3号(乙醇胺)、5号(1,6-己二胺)、6号(L-赖氨酸)、8号(6-氨基-1-己醇)和10号(3-氨基-1,2-丙二醇),比较带有1个胺(或是带有2个胺,但同时自身带有1个羧基)的伯胺类阳离子头基与紫胶桐酸在水相中的分散效果要比两端都带胺的1,6-己二胺分散效果要好,这是因为两端同时带有胺的分子在水相中分散时分子两端都是带正电的离子,相当于一个体积很大的离子团,故二者在水相中自组装形成的离子对不稳定。L-赖氨酸由于自身多余的1个胺能够与相邻碳上的羧基稳定存在,所以相当于是一个离子粒径较小的头基,且还相当于减少了碳链的长度,这与L-赖氨酸粒径分布检测结果恰好介于乙醇胺和6-氨基-1-己醇的粒径分布之间相符。

2.3 阳离子头基与羟基脂肪酸摩尔比对羟基脂肪酸水分散性的影响

图7、图8为阳离子头基与紫胶桐酸摩尔比对两者复合体粒径的影响。

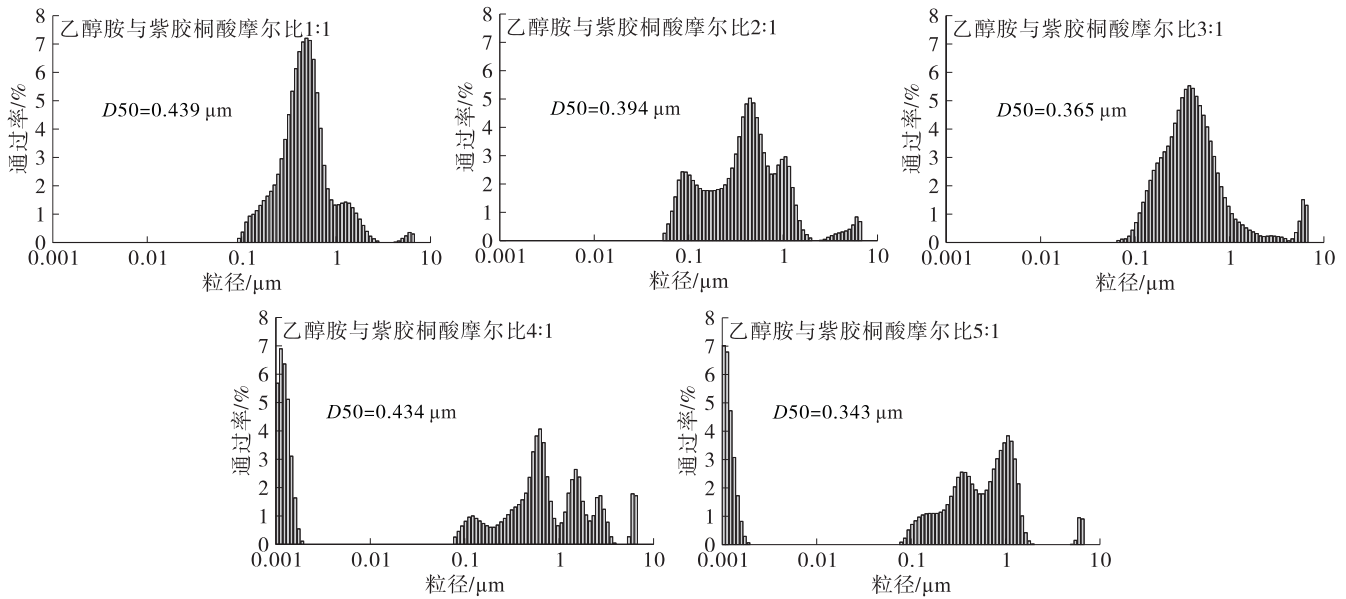


图7 乙醇胺与紫胶桐酸摩尔比对两者复合体粒径的影响

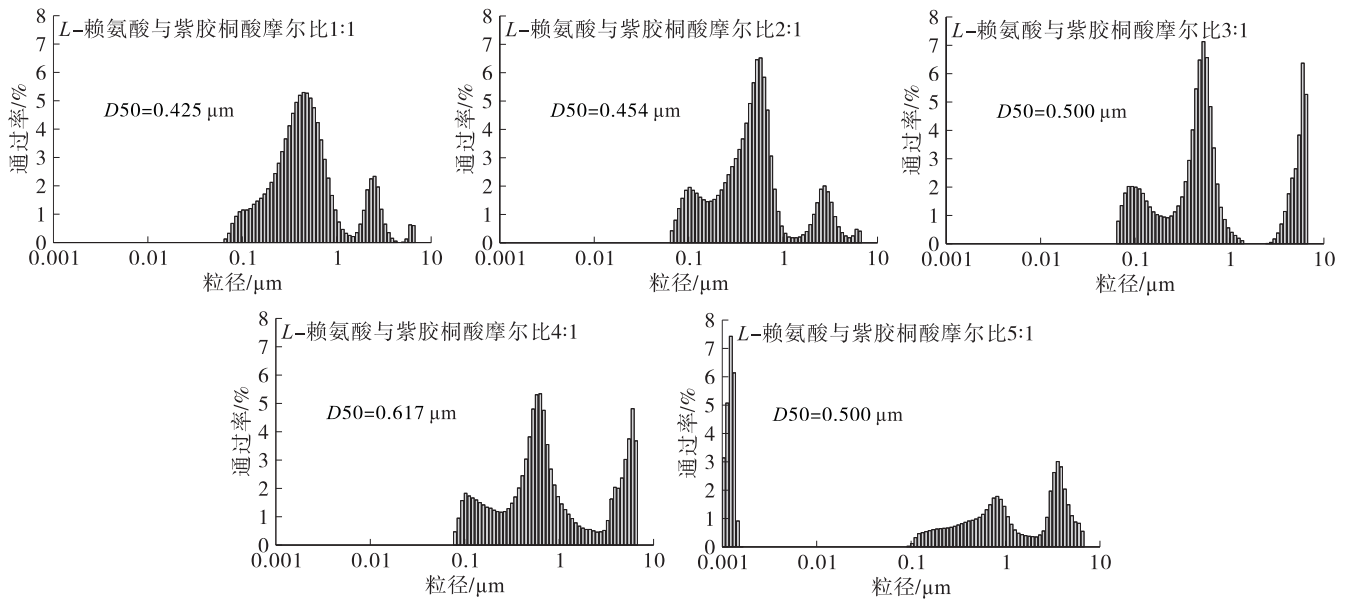


图8 L-赖氨酸与紫胶桐酸摩尔比对两者复合体粒径的影响

由图7、图8可知,当阳离子量增加到一定程度(乙醇胺与紫胶桐酸摩尔比为4:1, L-赖氨酸与紫胶桐酸摩尔比为5:1)时,与紫胶桐酸自组装的微粒会有一小部分变为纳米级,但是从整体粒径分布及D50对比发现,阳离子量的增加对紫胶桐酸在水相中的分散增强效果却并不明显。由此,可以初步认为阳离子量对紫胶桐酸在水相中的自组装行为有一定的影响,但却不是关键因素,这是因为阳离子量再多,其可以作用的阴离子紫胶桐酸羧基的电离数目是不变的,所以并不能改善其分散性。

2.4 温度对羟基脂肪酸水分散性的影响

在阳离子头基与羟基脂肪酸摩尔比1:1条件下,考察温度对阳离子头基与羟基脂肪酸复合体粒径的影响,结果如表3所示。

表3 温度对阳离子头基与羟基脂肪酸复合体粒径(D50)的影响

| 温度/℃ | D50/μm | | |
|------|------------|--------------|--------------------|
| | 乙醇胺 - 紫胶桐酸 | L-赖氨酸 - 紫胶桐酸 | L-赖氨酸 - 12 - 羟基硬脂酸 |
| 10 | 1.872 | 0.417 | 5.360 |
| 20 | 1.330 | 0.386 | 0.511 |
| 30 | 0.320 | 0.344 | 0.244 |
| 40 | 0.002 | 0.355 | 0.210 |
| 50 | 0.316 | 0.028 | 0.062 |
| 60 | 0.268 | 0.352 | 0.434 |
| 70 | 0.207 | 0.370 | 0.135 |
| 80 | 0.003 | 0.231 | 5.360 |

由表3可知:紫胶桐酸与乙醇胺复合体在水中分散状态受温度的影响很大,随着温度的升高,其平

均粒径先减小后增大再减小, D_{50} 在 40 °C 和 80 °C 时分别达到最小, 为 0.002 μm 和 0.003 μm ; 紫胶桐酸与 *L*-赖氨酸复合体则在 50 °C 粒径降至 0.028 μm , 80 °C 升高到 0.231 μm ; 12-羟基硬脂酸与 *L*-赖氨酸复合体在 50 °C 粒径降至 0.062 μm , 70 °C 升高到 0.135 μm 。粒径变化规律可以归结于, 阳离子头基与羟基脂肪酸在水相中自组装的形态发生变化, 在 10 ~ 80 °C 范围内的中间温度区域均存在一个最小粒径, 这也是紫胶桐酸(熔点 90 °C 左右)与不同阳离子头基之间能够组装形成的最小聚集体即最优聚集体, 温度继续升高分子间无序运动增加, 动能变大, 熵增加, 紫胶桐酸相互间以及配体与紫胶桐酸之间弱相互作用力已不能让复合体处于稳定状态, 进而粒径变大; 同理, 低于该温度, 配体与紫胶桐酸之间弱相互作用力打不开紫胶桐酸之间的相互作用力, 致使粒径也变大^[12]。

3 结 论

(1) 考察了碳链长度相同的 4 种不同羟基脂肪酸(无羟基、末端带 1 个羟基、中部带 1 个羟基、中部及末端均带有羟基)与同种阳离子头基之间的相互作用异同, 以及其在水相中分散状态的异同。结果表明, 脂肪酸羟基的增加能够增强脂肪酸之间的相互作用, 在水相中能够形成聚集体, 其中羟基在脂肪酸链中部时更有利于羟基脂肪酸的聚集, 而当羟基脂肪酸同时拥有中部及末端的羟基时, 能够使羟基脂肪酸聚集体更加紧密聚集成一个粒径更小的水复合体。

(2) 选取了紫胶桐酸作为模型羟基脂肪酸, 考查了 13 种阳离子头基对紫胶桐酸水分散性的影响, 研究发现, 羟基脂肪酸的分散性遵循水亲和力匹配(Water Affinities Matching)理论, 要实现良好的分散, 羟基脂肪酸与阳离子头基离子对的体积要相似, 由此筛选出伯胺类的阳离子头基可以很好地匹配紫胶桐酸从而实现其良好的分散。

(3) 温度对羟基脂肪酸与阳离子头基复合体在水相中分散性的影响很大, 随着温度的升高, 所考察的 3 种复合体平均粒径总体表现出先减小后增大再减小的趋势。这种粒径的变化可以归因于阳离子头基与羟基脂肪酸之间的组装形态发生变化。

参考文献:

[1] 川岛正毅. 羟基脂肪酸的开发和应用[J]. 日用化学工业译丛, 1992(4): 23-26.
 [2] 陈国强, 罗容聪, 徐军, 等. 聚羟基脂肪酸酯生态产业链: 生产与应用技术指南[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008.
 [3] 陈国强, 曹骞, 章隽宇. 3-羟基脂肪酸甲酯及其类似物

的药物新用途: CN201210234855.1[P]. 2012-07-06.
 [4] 张信刚, 王大璞, 杨生荣. 二羟基脂肪酸的极压抗磨性能研究[J]. 摩擦学学报, 1998, 18(2): 175-178.
 [5] 张信刚, 乌学东, 王大璞, 等. 羟基脂肪酸在酯类油中的极压、抗磨性能[J]. 上海交通大学学报, 1999, 33(10): 1237-1239.
 [6] 车雪梅, 魏岱旭, 陈国强. 仿生超疏水聚羟基脂肪酸酯表面的细胞粘附行为研究[C]//中国化学会 2017 年全国高分子学术论文集报告会. 北京: 中国化学会高分子学科委员会, 2017.
 [7] 俞昊. 新型聚羟基脂肪酸类生物材料的结晶行为及纤维成形研究[D]. 上海: 东华大学, 2004.
 [8] FAMEAU A L, ARNOULD A, SAINT-JALMES A. Responsive self-assemblies based on fatty acids[J]. Curr Opin Colloid In, 2014, 19(5): 471-479.
 [9] FAMEAU A L, GAILLARD C, MARION D, et al. Interfacial properties of functionalized assemblies of hydroxy-fatty acid salts isolated from fruit tomato peels[J]. Green Chem, 2013, 15(2): 341-346.
 [10] FAMEAU A L, VENTUREIRA J, NOVALES B, et al. Foaming and emulsifying properties of fatty acids neutralized by tetrabutylammonium hydroxide[J]. Colloid Surface A, 2012, 403(11): 87-95.
 [11] FAMEAU A L, HOUINSOU-HOUSSOU B, VENTUREIRA J, et al. Self-assembly, foaming, and emulsifying properties of sodium alkyl carboxylate/guanidine hydrochloride aqueous mixtures[J]. Langmuir, 2011, 27(8): 4505-4513.
 [12] FAMEAU A L, COUSIN F, NAVAILLES L, et al. Multiscale structural characterizations of fatty acid multilayered tubes with a temperature-tunable diameter[J]. J Phys Chem B, 2011, 115(29): 9033-9039.
 [13] FAMEAU A L, SAINT-JALMES A, COUSIN F, et al. Smart foams: switching reversibly between ultrastable and unstable foams[J]. Angew Chem Int Ed, 2011, 50(36): 8264-8269.
 [14] 罗青明. 紫胶树脂功能泡沫材料的制备及机理研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2017.
 [15] BENÍTEZ J J, HEREDIA-GUERRERO J A, HEREDIA A. Self-assembly of carboxylic acids and hydroxyl derivatives on mica. A qualitative AFM study[J]. J Phys Chem C, 2007, 111(26): 9465-9470.
 [16] HEREDIA-GUERRERO J A, SAN-MIGUEL M A, SANSOM M S P, et al. Aleuritic (9, 10, 16-trihydroxypalmitic) acid self-assembly on mica[J]. Phys Chem Chem Phys, 2010, 12(35): 10423-10428.
 [17] 敖卓. 胶体间相互作用的研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2011.
 [18] LIN Y, SKAFF H, EMRICK T S, et al. Nanoparticle assembly and transport at liquid-liquid interfaces[J]. Science, 2003, 299(5604): 226-229.
 [19] COLLINS K D. Ions from the Hofmeister series and osmolytes: effects on proteins in solution and in the crystallization process[J]. Methods, 2004, 34(3): 300-311.