

油酰二乙醇胺在丙三醇/水混合溶剂中的自组装及流变性能

李嘉明, 王丹, 冯玉军, 殷鸿尧

(四川大学高分子研究所, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要 两亲分子自组装是创造新材料的重要方法, 此前的研究主要聚焦于室温及以上温度, 对零下低温环境中的自组装研究较少. 本文研究了非离子表面活性剂油酰二乙醇胺在丙三醇/水混合溶剂中的溶解性、体系冰点、组装行为及流变性能, 考察了溶剂组成、油酰二乙醇胺含量及温度对组装行为和流变性能的影响. 研究发现, 油酰二乙醇胺可在丙三醇/水混合溶剂中组装形成层状胶束及层状液晶, 这些组装体的形成可显著提升体系的黏度和弹性性能. 混合溶剂中丙三醇含量越高, 越不利于层状液晶的形成. 油酰二乙醇胺含量越高, 越有利于层状液晶的形成. 当6.0%(质量分数)油酰二乙醇胺溶于丙三醇/水(体积比50:50)混合溶剂中时, 体系的冰点可降低至 $-33.4\text{ }^{\circ}\text{C}$. 温度降低会促进组装、增强体系黏度和弹性性能. 对于相同体系, 温度越低, 越容易形成层状液晶.

关键词 两亲分子; 自组装; 零下低温; 溶致液晶

中图分类号 O648

文献标志码 A

doi: 10.7503/cjcu20240528

Self-assembly and Rheological Properties of *N,N*-diethanololeamide in Glycerol/Water Cosolvent

LI Jiaming, WANG Dan, FENG Yujun, YIN Hongyao*

(Polymer Research Institute, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract The self-assembly of amphiphilic molecules is a crucial approach for the development of novel materials. Previous studies have primarily focused on room and above room temperatures, while limited attention has been given to self-assembly at sub-zero temperatures. In this study, the solubility, freezing point, assembly behavior, and rheological properties of the non-ionic surfactant *N,N*-diethanololeamide in glycerol/water mixed solvent were investigated. The effects of solvent composition, *N,N*-diethanololeamide concentration, and temperature on assembly behavior and rheological properties were examined. It is observed that *N,N*-diethanololeamide can form lamellar micelles and lamellar liquid crystals in the glycerol/water mixed solvent, thereby imparting favorable rheological properties to the system. A higher proportion of glycerol in the mixed solvent inhibits the formation of lamellar liquid crystals. Moreover, increasing the concentration of *N,N*-diethanololeamide promotes the generation of lamellar liquid crystals. By dissolving 6.0% (mass ratio) *N,N*-diethanololeamide in a glycerol/water (50/50, volume ratio) mixed solvent, it is possible to lower the freezing point of the system to $-33.4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Interestingly, decreasing temperature enhances the self-assembly capability and improves rheological properties, and within this system as lower temperatures facilitate easier formation of lamellar liquid crystals.

收稿日期: 2024-12-02. 网络首发日期: 2025-01-12.

联系人简介: 殷鸿尧, 男, 博士, 副教授, 主要从事智能软物质材料研究. E-mail: hyin@scu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 22172108, U22A20395)资助.

Supported by the National Natural Science Foundation of China(Nos. 22172108, U22A20395).

Keywords Amphiphilic molecule; Self-assembly; Sub-zero temperature; Lyotropic liquid crystal

表面活性剂是一类典型的两亲分子,其分子结构上同时拥有亲水基团和疏水基团.这种两亲特性使其可在水中通过疏水作用组装形成胶束、囊泡和液晶等多种聚集体^[1-3].这些聚集体可赋予体系多种功能,如药物传递、流变改性、润滑等,因而被广泛应用于化妆品、食品、生物医药和油气开采等领域^[4-8].目前,表面活性剂组装行为的研究大多聚焦于室温及以上温度范围的水体系,而在低温,特别是零下低温环境中的研究较少^[9-11].近年来,随着表面活性剂组装体系应用范围的扩展,零下低温环境中的应用需求不断增加^[12,13],如低温环境中的各类油田化学流体材料、飞机除防冰液等.因此,有必要开展表面活性剂在零下低温极端环境中的组装研究.为了大幅降低水的冰点,构建零下低温组装介质,通常需要在水中加入醇类冰点抑制剂^[14,15].本课题组^[16,17]研究了两性离子表面活性剂*N*-(顺-二十二碳-13-烯酸酰胺基丙基)-*N,N*-二甲基羧酸甜菜碱在系列醇/水环境中的组装行为,在-20 °C环境中成功构建了蠕虫状胶束.但离子型表面活性剂在水溶液中具有 Krafft 温度,即表面活性剂的溶解度突然增大的温度.因此离子型表面活性剂需要在 Krafft 温度及以上才能较好地溶解,然而多数离子型表面活性剂的 Krafft 温度在 0 °C 以上^[18-20].尽管引入醇类冰点抑制剂可能会在一定程度上提升其溶解性,但仍然不可避免该问题,这限制了离子型表面活性剂在极端低温环境中的组装研究.非离子表面活性剂则不存在这一问题,其低温溶解性更好^[15].为此,本文选择非离子表面活性剂油酰二乙醇胺(图 1)作为对象,研究了其在丙三醇/水混合溶剂中的溶解性、体系冰点、低温组装行为及体系流变性能.

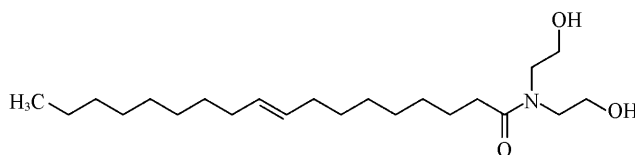


Fig. 1 Chemical structure of *N,N*-diethanololeamide

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

油酰二乙醇胺(ODEA),试剂级,Adamas公司;丙三醇(纯度99.0%),天津博迪化工股份有限公司.实验用水均为去离子水,电阻为18.25 MΩ·cm.

MCR 302e型流变仪,奥地利Anton-Paar公司;XY-117型冰点、浊点、结晶点多功能测试仪,大连友谊自动化仪表有限公司;SAXSpace小角X射线散射仪(SAXS),奥地利Anton-Paar公司.

1.2 实验方法

1.2.1 溶液的配制 按照设定的体积比例,将丙三醇与去离子水均匀混合,配制醇水混合溶剂(丙三醇与水体积比分别为0:100,10:90,20:80,30:70,40:60,50:50,60:40,70:30,80:20,90:10,100:0).再将一定量的ODEA加入到一定质量的混合溶剂中,在室温下充分搅拌溶解,配制ODEA质量分数分别为1.0%,3.0%,6.0%,8.0%和9.0%的溶液,然后静置24 h待用.

1.2.2 冰点测试 根据SH/T 0090-91(2000)《发动机冷却液冰点测定法》,使用冰点、浊点、结晶点多功能测试仪测定1.0% ODEA 溶液的冰点.将溶液以60次/min的速率进行持续搅拌并降温,期间降温的速率维持低于0.3 °C/min.取冷却过程中所记录的冷却曲线和结晶曲线的交点值作为溶液的冰点.每个样品测试两次,当每次测试值与平均值相差不超过0.3 °C时为有效测试,取平均值为最终冰点.

1.2.3 组装形貌分析 使用SAXS对ODEA组装结构形貌进行表征.SAXS测试在配备了Kratky block-collimation系统和Mythen2 R 1K探测器的SAXSpace谱仪上进行.样品池为直径1 mm的石英毛细管,样品由半导体进行精确控温.在测试中,首先记录溶剂在毛细管中的散射数据作为背景,再从样品溶液的数据中扣除背景后校正为最终数据,并使用Anton-Paar公司开发的SAXSquant软件对测试数据进行分析.

1.2.4 流变性能测试 使用流变仪测试 ODEA 溶液的稳态和动态流变性能. 所用测量系统为 CC27 同轴圆筒. 稳态流变测试的剪切速率采用对数模式, 范围为 10^{-3} ~ 10^3 s^{-1} . 动态流变测试的角频率采用对数模式, 范围为 0.01~10 rad/s. 样品在设定温度下恒定至少 30 min 以确保达到平衡后再开始测试.

2 结果与讨论

2.1 溶解性及冰点

图 2 是 1.0% ODEA 溶于不同丙三醇/水体积比混合溶剂中的照片. 可以看到, ODEA 溶液的外观随溶剂中丙三醇含量的变化而不同. 在 20 °C 时, 当 ODEA 仅溶于去离子水中时, 溶液外观较为浑浊, 呈乳白色. 随着溶剂中丙三醇含量的增加, 溶液外观变得越来越澄清透明. 当丙三醇含量为 100% 时, 溶液变为完全澄清透明状. 尽管使用混合溶剂溶解 ODEA 得到的溶液透光性较差, 但长时间静置后未观察到不溶物, 表明其为均一稳定体系. 结合我们的研究^[15], 认为这可能是 ODEA 在混合溶剂中形成了有序的组装结构.

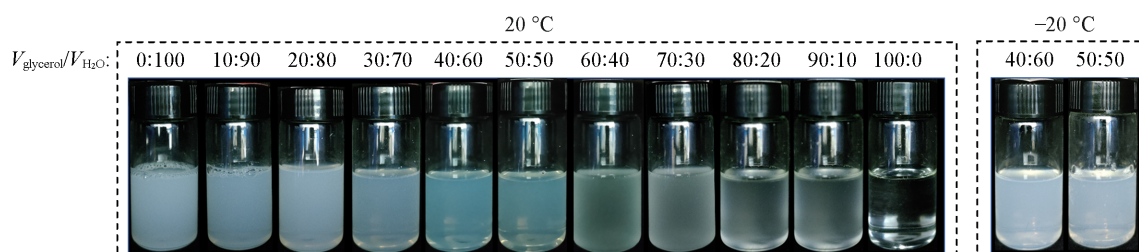


Fig. 2 Appearance of 1.0%(mass fraction) ODEA dissolved in different glycerol /water cosolvents

据文献[14]报道, 丙三醇/水混合溶剂的冰点随着丙三醇含量的增加出现先增加后降低的情况. 当丙三醇在混合溶剂中的质量分数为 66.5% 时, 混合溶剂的冰点达到最低值(-46.5 °C). 测试了丙三醇/水体积比分别为 30:70, 40:60 和 50:50 溶液的冰点, 3 个溶液的冰点分别为 -14.1, -22.5 和 -33.4 °C, 相比对应的纯混合溶剂均有所降低^[14]. 这可能是因为 ODEA 的亲水头基拥有可与水分子形成氢键作用的多个位点, 进一步阻碍了水分子在低温时的结晶. 当温度降低至 -20.0 °C 时, 丙三醇/水体积比分别为 40:60 和 50:50 溶液的外观透光性虽然较差, 但长时间静置仍未观察到不溶物, 表明 ODEA 在混合溶剂中在零下低温时仍然具有良好的溶解性.

2.2 自组装形貌

使用 SAXS 对 ODEA 在丙三醇/水混合溶剂中的组装形貌进行了表征. 图 3 是 20 °C 时 6.0% ODEA 溶于不同丙三醇/水混合溶剂中的 SAXS 结果, 图中 $I(q)$ 为散射强度. 可以看到, 混合溶剂中丙三醇含量对组装形貌具有较明显的影响. 当混合溶剂中丙三醇/水体积比分别为 30:70, 40:60 和 50:50 时, SAXS 曲线在低 q 区域的斜率接近 -2, 且丙三醇含量越低, 斜率越接近 -2. 这表明 ODEA 此时在溶液中组装为层状胶束^[21], 且丙三醇含量越低, 层状结构越规整. 当丙三醇/水体积比为 10:90 时, SAXS 曲线在散射因子 $q=0.1$ nm^{-1} 和 $q=0.2$ nm^{-1} 处出现了两个明显的 Bragg 峰, 且二者对应的散射因子之比正好为 1:2, 表明此时组装结构为层状液晶^[22]. 该结果表明随着丙三醇含量的降低, 层状胶束发生了远程有序的组装, 形成层状液晶. 根据第一级峰散射因子(q_1)可计算得到丙三醇/水体积比为 10:90 时的层状液晶层间距离(d)为

$$d = 2\pi/q_1$$

计算结果表明, 此时的液晶层间距离为 63 nm.

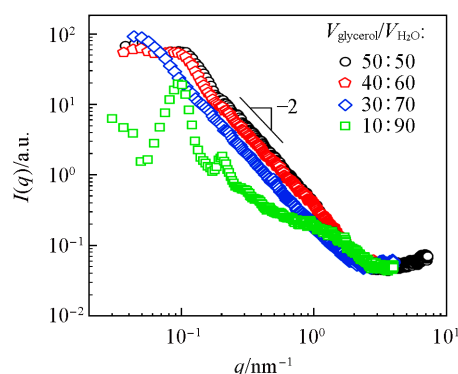


Fig. 3 SAXS profiles of 6.0% ODEA dissolved in different glycerol/water cosolvents at 20 °C

相对于水而言,醇的极性较小,内聚能密度较低,因此,随着混合溶剂中丙三醇含量的增加,会削弱 ODEA 的组装能力^[23,24].这也解释了随着混合溶剂中丙三醇含量的增加,溶液透光性越来越好.但混合溶剂中丙三醇含量对体系的冰点具有重要影响,由前面的冰点测试数据可知,当丙三醇/水体积比为 30:70 时,1.0% ODEA 溶液的冰点仅为-14.1 °C.当丙三醇/水体积比为 50:50 时,1.0% ODEA 溶液的冰点降低至-33.4 °C. SAXS 结果表明,当丙三醇/水体积比 50:50 时,ODEA 也可组装形成层状胶束,这为研究更低温度的组装行为创造了条件.因此,进一步考察了丙三醇/水体积比 50:50 体系的组装形貌.

图 4 是 3.0%, 6.0% 和 9.0% ODEA 在丙三醇/水(体积比 50:50)中的 SAXS 测试结果.可以看到,所有样品在低 q 区域的斜率均接近-2,表明此时 ODEA 均形成了层状胶束.当 ODEA 浓度增加至 9.0% 时,SAXS 曲线在 $q=0.14 \text{ nm}^{-1}$ 处出现了明显的 Bragg 峰,说明随着 ODEA 浓度的增加,层状胶束也会逐步生长,有序排列形成层状液晶.此时的层状液晶层间距离为 45 nm.

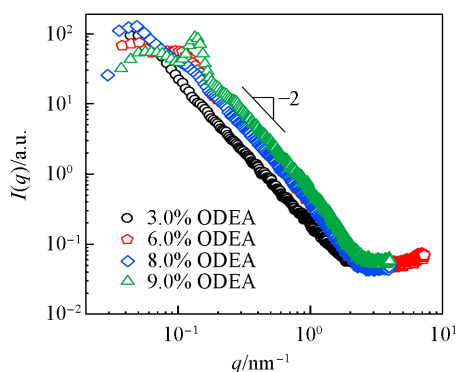


Fig. 4 SAXS profiles of glycerol/water(50/50, volume ratio) cosolvents with different concentration of ODEA at 20 °C

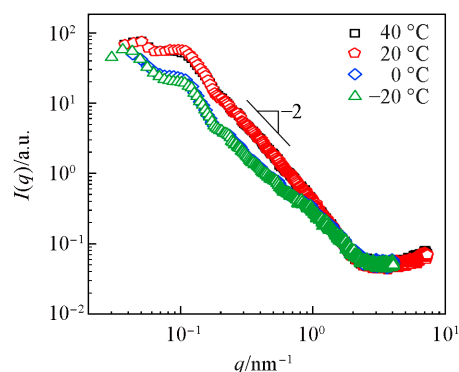


Fig. 5 SAXS profiles of glycerol/water(50/50, volume ratio) cosolvent with 6.0% ODEA at different temperatures

随后探讨了温度对组装形貌的影响.图 5 是 6.0% ODEA 溶于丙三醇/水(体积比 50:50)在 40, 20, 0, -20 °C 时的 SAXS 曲线.从图 5 中可明显地看到,温度越低,Bragg 峰越明显,且第一级峰的 q 值随温度降低而略微增大.尤其是当温度从 20 °C 降低至 0 °C 时,第一级峰和第二级峰都变得较为明显.该结果表明,温度降低有利于 ODEA 组装形成层状液晶,当温度低于 0 °C 时,层状液晶结构变得更为致密且有序.

2.3 流变性能

溶液内部的微观组装形貌对溶液宏观流变性能有很大影响^[25],因此考察了不同组装体系的稳态流变性能.图 6 是 20 °C 时 6.0% ODEA 溶于不同体积比丙三醇/水混合溶剂的稳态流变曲线.可以看到,在极低剪切速率时,溶液的黏度(η)相对稳定,出现了平台区,此时的黏度可以视为零剪切黏度(η_0).整体上,丙三醇含量越高,溶液黏度越低.如,当丙三醇/水体积比为 10:90 时, η_0 为 $6.7 \times 10^5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$;当丙三醇/水体积比 50:50 时, η_0 仅为 $2.5 \times 10^3 \text{ mPa}\cdot\text{s}$.结合组装形貌的变化可知,这是由于丙三醇含量较高时,液晶有序性降低导致的.当剪切速率增加到临界值后,黏度快速下降,出现明显的剪切变稀现象.该结果表明,在较高剪切速率时,层状液晶的排列可能受到影响,会沿着剪切作用力方向重新排列^[16].

固定混合溶剂中的丙三醇/水体积比为 50:50,改变 ODEA 的浓度也会改变体系的流变性能.如图 7 所示,当 ODEA 浓度仅为 3.0% 时,溶液黏度仅为 60 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右,剪切变稀现象并不明显.当 ODEA 浓度增加到 6.0% 时,可明显观察到稳态流变曲线的剪切变稀现象.当 ODEA 浓度增加到 8.0% 和 9.0% 时,稳态流变曲线剪切变稀现象更为明显,且黏度大幅度增加.这是因为高浓度时,ODEA 层状胶束排列更为有序,组装成为层状液晶,结构更为稳定.

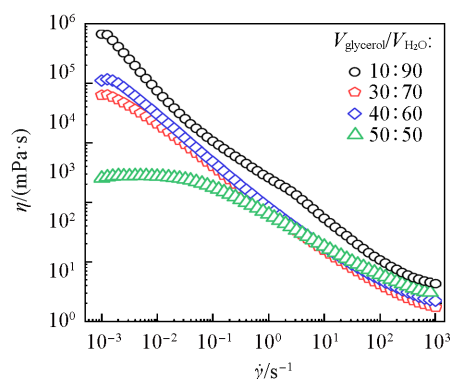


Fig. 6 Steady-shear flow curves of 6.0% ODEA in different glycerol/water cosolvents at 20 °C

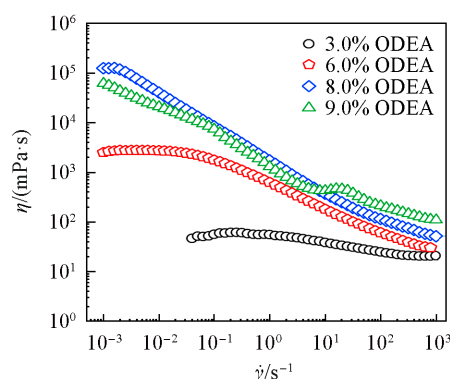


Fig. 7 Steady-shear flow curves of different concentrations of ODEA dissolved in glycerol/water (50:50, volume ratio) cosolvent at 20 °C

温度对体系流变性能的影响见图8. 从图8(A)中可明显看到, 温度降低, 黏度显著提高, 但剪切变稀现象有减弱的趋势. 随着温度从40 °C逐渐降低至20, 0和-20 °C, 6.0% ODEA溶液的黏度从600 mPa·s逐渐增加至 2.5×10^3 , 11×10^3 和 15.5×10^3 mPa·s. 这也印证了温度降低促进层状液晶的有序排列, 增强了组装体结构. 此外, 还观察到温度降至0 °C及以下时, 溶液在高剪切速率(1000 s^{-1})时的黏度要远高于20和40 °C的黏度. 一方面, 这可能是由于零下低温促使形成了稳定的层状液晶结构; 另一方面, 可能是由于混合溶剂本身在低温时具有较高黏度的原因.

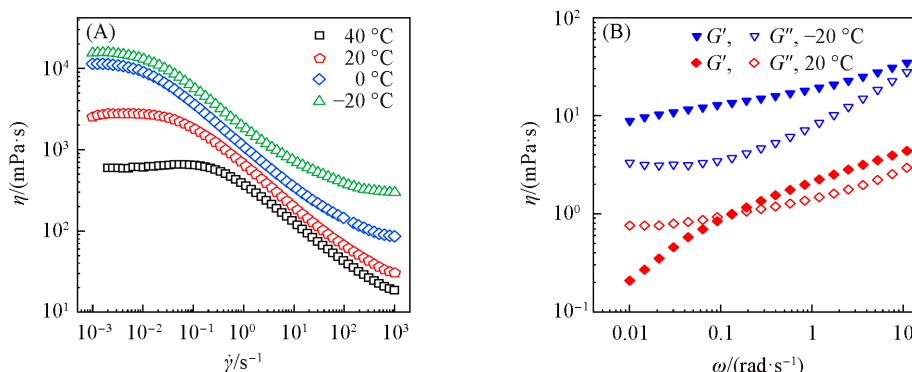


Fig. 8 Steady-shear flow curves of 6.0% ODEA(A) and dynamic frequency spectra of 8.0% ODEA(B) dissolved in glycerol/water(50:50, volume ratio) cosolvent at different temperatures

图8(B)是8.0% ODEA溶液在20和-20 °C时的动态流变曲线. 可以看到, 在20 °C时溶液表现出典型的黏弹性. 在低频区域, 储能模量(G')小于损耗模量(G''). 随着频率(ω)增加, G' 与 G'' 相交. 在高频区域, G' 大于 G'' , 即弹性能占据主导. 当温度降低至-20 °C时, 在测试范围内 G' 均大于 G'' , 说明温度降低后, 体系弹性性能显著提升.

由上述结果可知, ODEA在丙三醇/水混合溶剂中可组装形成层状液晶, 显著提升了体系的黏度和弹性性能. 温度越低, 越有利于形成层状液晶, 体系的黏度更大, 弹性性能更好. 这种可耐零下低温的黏弹性流体, 有望用作适用于极端低温环境下的防冻清洁压裂液及非牛顿型飞机除防冰液等材料.

3 结 论

考察了油酰二乙醇胺在丙三醇/水混合溶剂中的溶解性、三元体系的冰点, 通过SAXS表征了油酰二乙醇胺的组装行为, 通过流变仪分析了体系的流变性能. 发现油酰二乙醇胺可在丙三醇/水混合溶剂中组装形成层状胶束及层状液晶, 赋予体系良好的流变性能. 研究发现, 在混合溶剂中, 丙三醇不利于组装体的形成. 混合溶剂中丙三醇含量越低, 越有利于层状胶束进一步组装形成层状液晶. 6.0%油

酰二乙醇胺在丙三醇/水体积比为 10:90 的混合溶剂中形成的层状液晶层间距为 63 nm; 油酰二乙醇胺含量增加有利于层状液晶的形成. 9.0% 油酰二乙醇胺溶于丙三醇/水(50:50, 体积比)中可形成层间距为 45 nm 的层状液晶; 油酰二乙醇胺的加入可进一步降低丙三醇/水混合溶剂的冰点. 当 6.0% 油酰二乙醇胺溶于丙三醇/水(50:50, 体积比)混合溶剂时, 体系的冰点可降低至 -33.4 °C; 温度降低会促进组装、增强流变性能. 相同体系温度越低越容易形成层状液晶, 成功构建了零下低温溶致液晶和黏弹性流体.

参 考 文 献

- [1] Kelleppan V. T., King J. P., Butler C. S. G., Williams A. P., Tuck K. L., Tabor R. F., *Adv. Colloid. Interface Sci.*, **2021**, *297*, 102528
- [2] Heinz H., *Adv. Mat.*, **1994**, *6*, 116—129
- [3] Dreiss C. A., *Soft Matter*, **2007**, *3*, 956—970
- [4] Chu Z. L., Dreiss C. A., Feng Y. J., *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 7174—7203
- [5] Gonçalves R. A., Holmberg K., Lindman B., *J. Mol. Liq.*, **2023**, *375*, 121335
- [6] Kang W., Mushi S. J., Yang H., Wang P., *J. Petrol. Sci. Eng.*, **2020**, *190*, 107107
- [7] Davoodi S., Al-Shargabi M., Wood D. A., *Fuel*, **2023**, *338*, 127228
- [8] Al-Shargabi M., Davoodi S., Wood D. A., Ali M., Rukavishnikov V. S., *Petrol. Sci.*, **2023**, *20*, 922—950
- [9] Han Y. X., Wu D. G., Li H. P., Yin H. Y., Mei Y. J., Feng Y. J., Zhong Z. J., *Chem. J. Chinese Universities*, **2021**, *42*(6), 20562064 (韩一秀, 吴殿国, 李宏谱, 殷鸿尧, 梅拥军, 冯玉军, 钟祖杰. 高等学校化学学报, **2021**, *42*(6), 20562064)
- [10] Agrawal N. R., Yue X., Raghavan S. R., *Langmuir*, **2020**, *36*, 6370—6377
- [11] Zhou H., Han Y., Wei Y., Wang H., Mei Y., *J. Mol. Liq.*, **2016**, *221*, 603—607
- [12] Wang X. M., Chen Z. L., Zeng K., Huang L. G., Guo G. J., Guo F. J., *J. Oil. Gas. Technol.*, **2013**, *35*, 138—141 (王晓明, 陈宗利, 曾科, 黄磊光, 郭广军, 郭付君. 石油天然气学报, **2013**, *35*, 138—141)
- [13] Lu L. J., *Sci. Technol. Innov. Appl.*, **2020**, *16*, 136—138 (陆林杰, 科技创新与应用, **2020**, *16*, 136—138)
- [14] Lane L. B., *Ind. Eng. Chem.*, **1925**, *17*, 924
- [15] Yin H. Y., Guo W. L., Wang R. X., Douth J., Li P. X., Tian Q., Zheng Z., Xie L., Feng Y. J., *Adv. Sci.*, **2024**, *11*, 2309020
- [16] Yin H. Y., Feng Y. J., Li P. X., Douth J., Han Y. X., Mei Y. J., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2019**, *551*, 89—100
- [17] Yin H. Y., Feng Y. J., Li P. X., Douth J., Han Y. X., Mei Y. J., *Soft Matter*, **2019**, *15*, 2511—2516
- [18] Chu Z. L., Feng Y. J., *Langmuir*, **2012**, *28*, 1175—1181
- [19] Feng D., Zhang Y. M., Chen Q. S., Wang J. Y., Li B., Feng Y. J., *J. Surfactants. Deterg.*, **2012**, *15*, 657—661
- [20] Cao X. Q., Guo W. L., Zhu Q., Ge H. J., Yang H., Ke Y. B., Shi X. H., Lu X. Y., Feng Y. J., Yin H. Y., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2023**, *649*, 403—415
- [21] Zemb T., Dubois M., Demé B., Gulik-Krzywicki T., *Science*, **1999**, *283*, 816—819
- [22] Zhang G., Chen X., Xie Y., Zhao Y., Qiu H., *J. Colloid. Interf. Sci.*, **2007**, *315*, 601—606
- [23] Guo W. L., Wang R. X., Liu L. L., Xie L. Z., Feng Y. J., Yin H. Y., *J. Mol. Liq.*, **2024**, *405*, 124954
- [24] Xi Q., Yan Y. L., Zhang Y., *China Surf. Deterg. Cosmet.*, **2019**, *49*, 817—823 (奚琪, 燕永利, 张阳, 日用化学工业, **2019**, *49*, 817—823)
- [25] Wang J., Qi N., Yin H. Y., Feng Y. J., *Pet. Sci.*, **2024**, *21*, 1865—1874

(Ed.: F, K, S)