

微观层面浅析表面活性剂与绿色螯合剂的协同作用

陈海涛

(诺力昂化学品(宁波)有限公司, 浙江宁波, 315204)

DOI:10.61369/CDCST.2025040015

摘 要: 清洗剂常常利用组成其配方的表面活性剂和螯合剂等成分有效合作实现对清洁任务的完成。过往的研究鲜少对这两种清洁成分间可能存在的微观相互作用进行较深入的探索, 行业从业者或配方设计师一般仅基于该两类原料的基本功能进行选择 and 组合来形成配方框架, 对于二者之间的相互作用, 人们也多从盐析/盐溶的理解角度和调节方法去管理配方稳定性或粘稠度等方面带来的影响, 并不太涉及到对二者是否有潜在协同作用进而影响配方功能或性能变化等方面。文章试图在螯合剂和表面活性剂微观层面的相互作用方向做进一步的探索, 通过选取代表性的绿色螯合剂如谷氨酸二乙酸钠 (GLDA), 以及两性表面活性氨基酸类表活, 借由核磁共振等表征手段, 证实二者之间存在超越盐析之外的深层次微观作用, 同时为如何更好利用这种微观作用设计和改善清洗剂性能做了初步尝试, 指明了方向。



陈海涛

关键词: 绿色螯合剂; 表面活性剂; 协同作用; 微观分析

作者简介: 陈海涛, 就职于诺力昂化学品(宁波)有限公司。多年从事于日化及工业清洗剂研究领域, 在胶体化学领域国际学术期刊多次发文及发表相关国际专利。目前主要工作方向为表面活性剂, 螯合剂, 聚合物等在日化及工业清洗中的应用。

E-mail: michael.chen1@nouryon.com

在清洗剂的开发过程中, 配方工程师们基本会遵循的一条设计路径是根据问题选择应对的原料。不同的原料完成不同的任务, 例如表面活性剂一般用来应对有机类污垢如油脂的去除, 螯合剂成分则会对无机垢类的清洗更加有效。配方师们主要的任务是将各类原料按照功能上的需求有序集成起来, 使功能依次或叠加稳定输出。在表面活性剂领域, 由于其组成庞杂, 同系物繁多, 在过往的开发历史中, 已经有很多表面活性剂间协同作用进而影响配方或相关胶体溶液性能的例子。常规如非离子表面活性剂与离子表面活性剂之间的复配往往能比单纯非离子或单纯离子表活提供更好的性能。包括阴阳离子表面活性剂之间的复配, 也不鲜见。在一定条件下, 基于阴、阳表面活性剂离子间强烈的静电作用, 在保持体系稳定的前提下, 它们的组合将使体系具有很高的表面活性。在螯合剂领域, 螯合剂本身之间的协同作用多以螯合金属离子效率方向上展开。在关于螯合剂与表面活性剂协同作用方面, 之前的研究则多侧重于如何选择使用螯合剂, 是更偏向具体应用的一些研究, 通常缺乏对这些过程背后化学机制的深入探索。例如 MGDA, GLDA 对油田中的强化采油^[1,2]和水处理过程中的浊点萃取等^[3]。这些研究通常随着实验变量的调整, 考察诸如回收率和表面张力变化等性能指标。

对于二者之间的微观层面相互作用, 其他可能相关的比较直接和可查的案例如: 赵等人研究了氨基多羧酸盐类螯合剂 (EDTA, GLDA, MGDA 皆属于此类), 考察了它们对 Gemini 阳离子表面活性剂的影响。他们的研究结果表明, 螯合剂的羧酸根与表面活性剂中铵基部分之间的静电

结合对表活性质带来直接影响^[4]。Soontravanich 等人的一项研究探索了在高 pH 值下, 将胺氧化物基表面活性剂与螯合剂结合时, 对皂垢溶解度的协同行为, 实现的溶解度水平将比无螯合剂体系高出几个数量级。他们将其归因于硬脂酸阴离子与表面活性剂之间形成了混合胶束, 而螯合剂和螯合的 Ca^{2+} 离子促进了这一过程^[5]。Yunusov 等人^[6]使用分子模拟探索了表面活性剂-螯合剂体系的分子行为。他们的研究表明, 根据密度分布, 螯合剂分子积聚在水-辛烷界面附近, 导致更厚的界面层。在含有表面活性剂和螯合剂的体系中也观察到了这种效应。即螯合剂的加入破坏了水分子之间以及水与表面活性剂分子之间的氢键, 螯合剂起到了盐析剂的作用。此外, 观察到表面活性剂的水合作用降低, 同时根据径向分布函数计算, 由于静电排斥作用, 单层堆积增强, 这些都帮助体系降低界面张力。

可以看到对于跨种类的原料, 对于表面活性剂和螯合剂之间微观作用研究较少。最相关的一些观察和研究也多集中于简单的静电吸附或从盐析作用的角度进行探讨。

本文的研究分为两个部分。

第一部分, 我们发现揭示了一类两性表面活性剂头基与螯合剂之间存在相互作用的现象, 其特征包括几个关键观察结果: 相互作用和非相互作用的物种之间存在平衡; 螯合剂以 GLDA 举例, 既与单体表面活性剂相互作用, 也与胶束化表面活性剂相互作用; 相互作用优先发生在最靠近 GLDA 氮原子的羰基上;

第二部分, 上述这种相互作用, 可以理解二者形成了一个类络合物型表面活性剂, 其特征是头基增大, 可带

来一些列体系性能上的变化,最显著的比如这样的类络合物型表活和其他非离子表活混合后,会显著提升混合体系(即配方)的浊点;它将允许增溶更大量的非离子表面活性剂。同时这种相互作用可以直接影响体系增溶非水溶性非离子乙氧基化表面活性剂的能力,以及通过调节这种相互作用的强度,可能可以控制混合的非水溶性非离子乙氧基化表面活性剂的表面性质,这就是前言所提到的二者协同作用有直接影响配方功能或性能变化的潜力。

1. 两性表面活性剂与绿色螯合剂之间的相互作用

在日常的工作中,我们已经发现,如果将绿色螯合剂与常见的表面活性剂放在同一体系,由于选取的螯合剂分子一般为钠盐形式,其势必会对表面活性剂溶液体系带来盐/电解质的影响。下图1中我们设计了一个简单但极端条件的实验来证实这一点。

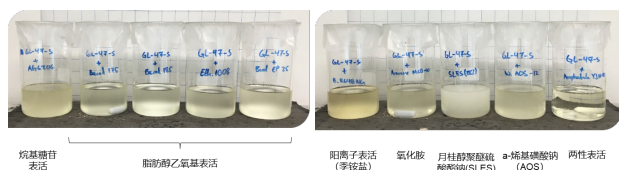


图1 高浓 GLDA 溶液与各种常见表面活性剂混合后外观观察

将100g 商品 Dissolvine GL-47-S(诺力昂提供, GLDA 含量为47%的水溶液产品)与0.5g表面活性剂常温下混合并充分搅拌均匀后静置观察。这里表面活性剂选取了具有代表性的经常在日用化学品行业中使用的大类表活,如烷基糖苷,非离子脂肪醇醚,季铵盐阳离子,氧化胺,阴离子月桂醇醚硫酸酯钠(AES),两性表活等。可以看到:大多数表面活性剂与GLDA的高浓溶液体系无法共存,在高浓电解质环境中很容易析出,导致体系外观浑浊。这一点并不意外。但我们也发现,有一类两性表活展示出了特殊的性能。在实验中我们选择的两性表面活性剂是商品 Ampholak YJH-40(诺力昂提供),其活性物成分为亚氨基二丙酸钠。在图1中可以清楚看到,只有该成分与高浓GLDA溶液混合时展示出了优异的相容性,混合体系澄清透明。尽管体系有巨大的电解质压力,但该物质仍能较好溶解于其中,可以推测有特定的强微观作用发生于该物质和GLDA之间,其结合强度超越了环境的盐析压力。本部分工作即是以此观察现象作为起点,展开了后续进一步的研究。

首先,本研究选择了包括一种基于亚氨基二丙酸盐(IDP)的含氮表面活性剂,以及作为螯合剂的谷氨酸二乙酸四钠(GLDA)(见图2)的二元体系进行深入研究。所研究观测浓度范围包括低于CMC(临界胶束浓度)的体系(在此处更容易地监测两物质间的相互作用),直至远高于CMC的浓度(此范围宏观变化更明显)。

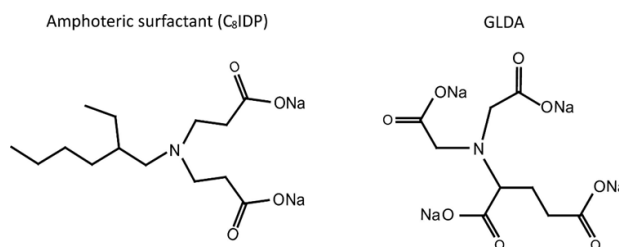


图2 2-乙基己基亚氨基二丙酸盐(C₈IDP)与谷氨酸二乙酸四钠(GLDA)

其次,关于C8IDP和GLDA之间相互作用的细节,我们将使用NMR技术进行研究,主要是包括¹³C化学位移和线形分析。选择碳核进行化学位移和线形分析有几个原因。(较重)原子核本身受电子云影响较大,具有较宽的化学位移范围,也就意味着其所在的表面活性剂分子行为较容易被检测到,因为该类碳核信号会给出更高分辨率的响应。同时该类原子也更容易具有所谓“溶剂效应”,即当分子聚集时,相对多的电子聚集对该原子带来很大的屏蔽作用,会观察到明显的化学位移信号,更容易捕捉到微环境变化带来的影响。更重要的是,由于所选择研究对象的两个分子,其结构上有几个几乎化学等效的局部,这样使用¹³C/NMR,将会非常便利地集中捕捉大量特定原子位产生的“高清”信号,从而允许更细节地评估它们靠近/相互作用时化学微环境的变化。

1.1 实验相关

1.1.1 材料

2-乙基己基亚氨基二丙酸盐(C8IDP),谷氨酸二乙酸四钠(GLDA),二者均由Nouryon公司生产和提供。Milli-Q水,电阻率(25°C)≥18.2 MΩ·cm,总有机碳含量低于400×10⁻⁹。

1.1.2 NMR 光谱测试

(1)使用400 MHz Varian VNMRs光谱仪在(25±0.1)°C下进行。每个5 mm NMR管包含一个装有氘代甲醇(纯度99.6%, Fisher Scientific)的密封玻璃毛细管,作为¹³C化学位移参考。

(2)在各种浓度下,表面活性剂溶液NMR信号¹³C化

学位移 δ ，在不包括和包括各含量螯合剂的条件下测定。
McOD 信号校准至 49 mg/kg。

1.2 结果与讨论

基于之前关于碳核化学位移的解释，我们可以理解，对于胶束体系的 NMR 化学位移分析将基于这样一个前提：表面活性剂分子如果作为被水分子包围的游离单分子存在的状态和如果作为被其他表面活性剂分子包围的胶束中的一部分存在，二者周围的化学环境是大不相同的。所以我们观察到的共振峰化学位移可以分别表示为游离单分子和胶束化表面活性剂状态的群体平均值。这个化学位移平均值，源自这些状态之间的快速交换动力学（相对于 NMR 检测的时间尺度）。根据拟相转换模型^[7]，这可以表示为方程（1）：

$$\delta_{\text{obs}} = \left(\frac{C_{\text{uni}}}{C_{\text{T}}} \right) \delta_{\text{uni}} + \left(\frac{C_{\text{mic}}}{C_{\text{T}}} \right) \delta_{\text{mic}} \quad \text{方程（1）}$$

其中 δ_{uni} 和 δ_{mic} 分别代表游离 v 单分子和胶束中表面活性剂的化学位移； C_{uni} 和 C_{mic} 分别是游离表面活性剂浓度和胶束中的表面活性剂浓度； $C_{\text{T}} = C_{\text{uni}} + C_{\text{mic}}$ 是总表面活性剂浓度。

图3是 NMR 的检测结果，显示了两性表面活性剂分子 C8IDP 中三个碳原子（不同颜色标出），当 C8IDP 在溶液中浓度增加时，体系中没有 GLDA 时（中空三角形）和存在 GLDA（实心颜色图标）情况下的化学位移变化。首先我们来讨论没有与 GLDA 共存的体系，即 C8IDP 单独体系下，数据图中中空三角形图标代表的曲线走向。

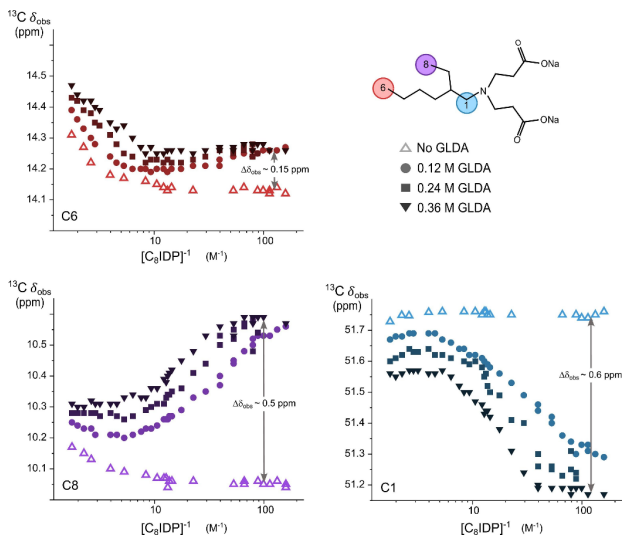


图3 添加和添加不同 GLDA 浓度（0.12 M, 0.24 M 和 0.36 M；实心图标各颜色加深表示 GLDA 浓度增加）体系下，检测到的化学位移信号对表面活性剂（C8IDP）浓度倒数的函数。每个图对应于分子结构中某个碳原子的信号，与指示的颜色相对应。注意 x 轴以表面活性剂浓度的倒数表示。因此，沿该轴从右到左表面活性剂浓度增加。

从中空三角形图标曲线可以看到，表面活性剂分子末端碳原子（图3中的 C6 和 C8）所观察到的化学位移作为表面活性剂浓度倒数的函数遵循方程（1）：在低浓度下，化学位移将随着表面活性剂浓度的增加保持不变（此时 $C_{\text{mic}} = 0$; $C_{\text{T}} = C_{\text{uni}}$ ），体系信号仅反映平均状态为单分子的表面活性剂分子上碳核的化学位移，这基本是不变的，是分子结构本身决定的信号。而在较高的表面活性剂浓度下，化学位移开始明显变化，表明甲基周围的环境由于表面活性剂自身聚集开始胶束化而发生变化。

仍然是中空三角形图标数据，图3中还可以看到靠近氮的亚甲基碳原子 C1 的化学位移。该碳原子由于靠近表面活性剂的头基，从图中数据的主要观察结果是，其化学位移随表面活性剂浓度发生变化的幅度非常微弱；只有当从溶液中的单分子开始过渡到胶束时，才能观察到化学位移有微小的向下的变化。这种稳定的行为说明，即使表面活性剂聚集发生后，对于该位置的 C 原子，影响有限，其微环境变化并不是很大。换句话说，该原子位不会发生太大极性变化，这对于当表面活性剂聚集时，根据其结构，本就倾向于向胶束表面去移动或聚集的碳原子位置是很合理的现象。

但是当体系中加入 GLDA，且 GLDA 浓度增加时，这三个位置上的 C 原子的化学位移变化显示出了与上述讨论数据不同的模式。首先，GLDA 属于四钠盐，在研究它与表面活性剂微观作用时，也要考虑普遍的盐析或盐溶作用。相对之前单 C8IDP 的曲线数据，可以想象因为宏观的盐溶或盐析添加剂的加入，当表活开始聚集时，化学位移趋势突变降会发生在不同的浓度值，即曲线出现的拐点位（从单表活到胶束形成，CMC）会移动到更高或更低的浓度，这取决于所添加的盐是促进还是阻止胶束化过程。然而，表面活性剂本身结构的化学位移对表活浓度倒数的总体响应和曲线本身形状应保持不变，即盐分本身不会与表活形成新络合物，不会像生成新表活一样改变本身的碳核化学位移形状。曲线形状如果发生显著变化，那则意味着 GLDA 与两性表面活性剂之间或 GLDA 与胶束之间有显著的微观作用。这里，我们在方程（1）中引入新的项来试图解释。考虑到相互作用的物种，方程（1）现在可以扩展为：

$$\delta_{\text{obs}} = \left(\frac{C_{\text{uni}}}{C_{\text{T}}} \right) \delta_{\text{uni}} + \left(\frac{C_{\text{mic}}}{C_{\text{T}}} \right) \delta_{\text{mic}} + \left(\frac{C_{\text{uni+GLDA}}}{C_{\text{T}}} \right) \delta_{\text{uni+GLDA}} + \left(\frac{C_{\text{mic+GLDA}}}{C_{\text{T}}} \right) \delta_{\text{mic+GLDA}} \quad \text{方程（2）}$$

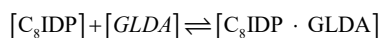
其中两个新项 uni+GLDA 和 mic+GLDA 分别代表作

为单分子或胶束状态与 GLDA 相互作用的表面活性剂络合物。曲线形状的变化将表明 GLDA 不是在表面活性剂溶液中自由移动而是与其相互作用, 我们通过分析这些线型来进一步说明。

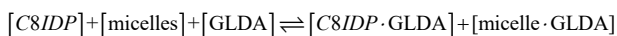
在一个低稀的浓度范围内, 图3中表活与 GLDA 共存体系数据显示, 一开始化学位移的幅度(相对自身)大致保持恒定, 尽管与各自在单表活体系时起始位置非常不同, 如: 与没有 GLDA 的表活体系相比, 化学位移起始位置变化的剧烈程度取决于所监测的原子位置, 对于表活靠近头基的碳原子位移会来得更大, 而对于位于疏水链远端的碳原子则位移更小。图3中观察对比 $\Delta\delta$ 值从 0.15 mg/kg 变化到约 0.6 mg/kg 的箭头所指证实了这一点。这个观察结果对比也表明微环境的变化随表面活性剂分子中不同位置的碳原子会非常不同, 也表明 GLDA 会优先包围在表面活性剂的头基周围, 与其发生作用, 改变其化学位移, 即给头基周围原子带来的化学位移变化更大。

随着表面活性剂浓度的增加, 在浓度约 10 和 40 M^{-1} 附近, 出现了第二个区域。该区域显示出了表活结构上不同位置碳原子的不同行为。对于构成疏水链末端甲基的碳原子, C6 信号出现了一些变化。但与 C6 相比, 相对更靠近表面活性剂头基的 C8 的变化明显更急剧。同时, 靠近表面活性剂亲水头的亚甲基基团 C1 在相同浓度区域也显示显著的变化。显示出新加入的表活也是以其更靠近头基的部分与体系中 GLDA 相互作用, 但同时可以看到, 几乎所有化学位移变化相比其初始稀浓度阶段, 都开始去向没有 GLDA 体系时观察到的化学位移方向移动, 即数据图中实心图标线群向中空三角形数据线方向移动。所对应的场景是不断新增加的表面活性剂持续投入于体系中, 自由状态表活的比例开始有所增加, 统计意义上会有部分表活暂时不与 GLDA 产生显著相互作用, 向其单表活状态靠近, 可以用以下式子描述这其中的动态平衡:

当体系里表活浓度低于 CMC 时, 物种状态:



但是当体系里表活浓度开始高于 CMC 时, 物种状态可能将会以下方式存在:



即在更高浓度下, 第三个区域将开始变得明显。位于疏水链远端的 C6 信号移动幅度开始变得较大, 因为开始受到胶束状态变化即微环境剧变带来的影响更大。而对于靠

近表面活性剂头基的原子(C8和C1)则趋于平稳。对于C6, 与 GLDA 相互作用引起的化学位移变化很小, 这个原子远离与 GLDA 发生相互作用的表面活性剂头基。因此, 由 GLDA 与表面活性剂络合引起的化学位移变化可以忽略。就方程(2)而言, 即可进行以下简化认为 $\delta_{uni} \approx \delta_{uni+GLDA}$ 和 $\delta_{mic} \approx \delta_{mic+GLDA}$, 因此可以说(也可以观察到)在高表面活性剂浓度下, 其化学位移曲线开始近似于最初无 GLDA 的体系。

对于 C1 和 C8, 微环境的描述将更为复杂, 因为这些原子倾向于聚集于胶束表面附近。因此, 它们的微环境将包括胶束的疏水核、水合表面活性剂头基的水分子, 以及与表面活性剂相互作用的相邻 GLDA 分子。因此, 最终的化学位移是所有这些相互作用贡献的组合。

而如果从 GLDA 的角度来研究其与表活间的作用, 分析 GLDA 分子结构上碳核的信号变化, 我们将得到以下观察: 将 GLDA 亚甲基基团中一个碳核的化学位移对表面活性剂浓度倒数的函数呈现在下图图4中。

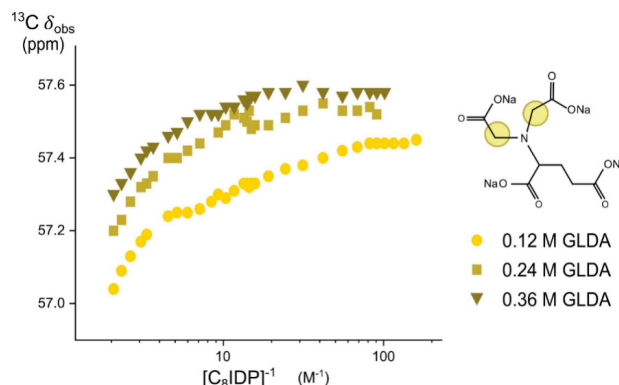


图4 GLDA 中一个碳原子的化学位移对表面活性剂(C8IDP)浓度倒数的函数。数据在不同 GLDA 浓度条件下收集: 0.12 M, 0.24 M 和 0.36 M。注意 x 轴以表面活性剂浓度的倒数表示。因此, 沿该轴从右到左浓度增加。

同时为便于理解, 用以下方程大致描述过程中各“物种”间的相互作用和动态平衡:

$$\delta_{obs} = \left(\frac{C_{GLDAint}}{C_{GLDA}} \right) \delta_{GLDAint} + \left(\frac{C_{GLDAintmic}}{C_{GLDA}} \right) \delta_{GLDAintmic} + \left(\frac{C_{GLDAintuni}}{C_{GLDA}} \right) \delta_{GLDAintuni} \quad \text{方程 (3)}$$

其中, $GLDA_{not int}$ 代表还没有与表活发生相互作用的平均状态, $GLDA_{int uni}$ 和 $GLDA_{int mic}$ 则分别代表 GLDA 与单表活以及表活胶束发生相互作用时的状态统计, 这里 C_{GLDA} 是指总的 GLDA 浓度。

整个作用过程同样可以用三个区域来描述。第一个区域发生在低表面活性剂浓度下, 观察到的化学位移保持恒定, 而且环境中的 GLDA 浓度越大, 这个区域延伸得越长(对比 0.36M 与 0.12M 的数据)。这个区域在低表面活性剂

浓度下, 没有胶束生成, GLDA 没有可能与胶束间作用 ($C_{\text{GLDAint mic}} = 0$), 且未与表面活性剂相互作用的 GLDA 浓度远大于二者开始有些相互作用的浓度 ($C_{\text{GLDAint uni}} \ll C_{\text{GLDAnot int}}$)。因此, 方程中的第二项和第三项可以忽略, 这样一开始的这个阶段的化学位移基本恒定, 该数值基本等同于各 GLDA 给定浓度下不存在表面活性剂在环境中时自身结构的化学位移。

第二个区域, 表面活性剂浓度约在 10~40/M 之间, 化学位移显著向下移动。在这样的表面活性剂浓度条件下, 体系还没有形成胶束, 但与表面活性剂相互作用的 GLDA 分子浓度比例已经显著增加, 已经不能再被忽略。描述此一阶段的方程 (3) 可以表达为:

$$\delta_{\text{ons}} = \left(\frac{C_{\text{GLDAint mic}}}{C_{\text{TGLDA}}} \right) \delta_{\text{GLDAint mic}} + \left(\frac{C_{\text{GLDAint uni}}}{C_{\text{TGLDA}}} \right) \delta_{\text{GLDAint uni}}$$

两者相互作用形成“新物种”浓度的增加导致了观察到的化学位移减小。这个第二区域一直延伸到两性表面活性剂开始自我聚集的临界浓度值。

最终区域发生在高表面活性剂浓度下, 这一阶段曲线显示出更陡的斜率。高浓度下观察到的化学位移剧变反映了体系中存在的另一种可能结构的 GLDA 相关“新物种”的贡献, 即证明了 GLDA 不仅与单表活分子相互作用, 还与形成胶束后的表面活性剂分子聚集体有新的相互作用。

到这里我们可以看到, 无论从我们选择的两性表活结构上碳核的角度还是从 GLDA 结构上碳核的角度, 我们都能明确得到二者在共存体系内各浓度的不同阶段存在相互作用的信号和数据。这些数据的属性表明, 这是一种完全不同于盐析或盐溶的在近似分子结构水平上形成“新络合物种”的相互作用。由于相互作用发生在表面活性剂头基附近, 并且 GLDA 是亲水分子, 总体效果可以近似认为该“新络合物种”是一个具有更大亲水头基的类络合物表面活性剂。理论上, 相比原表活该组合体从形状上推测, 其胶束临界堆积参数将减小, 将更容易形成胶束, 意味着会带来胶体溶液和表面性质的明显变化。

2. 绿色螯合剂和表活微观协同作用对配方性能优化的探索

基于之前的发现, 两性表活 2-乙基己基亚氨基二丙酸盐 (C8IDP) 和谷氨酸二乙酸四钠 (GLDA) 之间具有相互作用, 接着我们将在这两类物质基础之上, 引入第三类

物质, 目的是探索这些相互作用如何影响常见清洗成分非离子脂肪醇乙氧基化物的潜在清洁能力。作为代表, 我们选择了常温下水溶性较差, HLB 值较低的, 具有四个乙氧基的乙氧基化癸醇 (C10E4)。同时这部分工作对之前研究的两性表活和绿色螯合剂对象, 也进一步进行了扩展, 增加了更多表活和螯合剂选项。从研究提升配方能力的角度, 比较了更广泛的含氮表面活性剂和聚羧酸型螯合剂矩阵中结构-性质关系。涉及到的物料的化学结构及其相应的缩写见下图 5 具体有表面活性剂: 椰油酰丙撑二胺三丙酸钠 (LC12Amph)、椰油二甲胺氧化物 (LC12AO)、十二烷基三甲基氯化铵 (LC12Quat) 和 2-乙基己基亚氨基二丙酸盐 (BC8Amph, 即上文提到的 C8IDP, 换名称以类比 LC12Amph)。螯合剂: 甲基甘氨酸二乙酸三钠 (MGDA)、谷氨酸二乙酸四钠 (GLDA) 和柠檬酸钠 (NaCitrate)

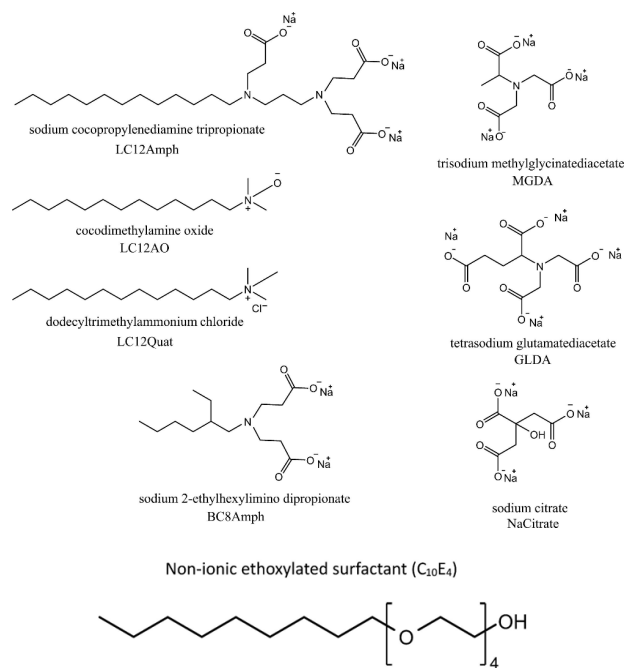


图 5 涉及评估的螯合剂和表面活性剂的化学结构及缩写

我们着重评估了这些相互作用对配方的体相性质 (如浊点) 和表面性质 (如接触角) 的影响, 来反映清洗剂配方性能的变化。

3. 实验相关

3.1 浊点测试设计

浊点测量的对象配方溶液组成为 6% w/w 的 C10E4 水分散液为基础, 同时加入作为增溶剂的亲水性表面活性剂

来制备。从图5中的物质选项中选择增溶剂，其添加将确保溶液体系的大多数浊点值保持在室温和85℃之间。

具体选择的物质和使用的浓度为：BC8Amph和LC12AO为6% w/w，LC12Amph为2%，LC12Quat为1.3%。同时制备了螯合剂浓度范围从0到0.4 M的体系。全程监测pH值，当偏离MGDA或GLDA体系的典型pH值（约为9.5）超过一个单位时进行调整，确保对比体系在相同酸碱条件下。

浊点测量时，将配方溶液加入含有温度计的玻璃试管中，并在水浴中加热直至观察到完全浑浊。然后缓慢冷却样品，直到出现澄清溶液。体系澄清时的温度记录为浊点。重复三次。位减少实际困难并减少在水的沸点附近测量相关的误差，此实验浊点测量上限定为80℃。

3.2 接触角测试设计

沿用浊点测量时的配方，对比具有相似浊点值和pH的配方。

测量时，使用Attension Theta测角仪（Biolin Scientific AB）进行接触角测量。将5 μL样品滴放在石蜡膜表面，并捕获液滴图像。通过几何拟合液滴轮廓来确定液-气-固三相边界处的静态接触角。

4. 结果与讨论

首先观察体系浊点的变化来探究由绿色螯合剂和两性表面活性剂形成的新络合物会否对体系溶解疏水性表面活性剂提升。

从图6中上半部分数据可以轻易看出，如研究对象为LC12AO与螯合剂组合或LC12Quat与螯合剂组合，当使用这种没有相互作用的物质组合来做增溶剂去增溶难溶性非离子表面活性剂如C10E4时，增加螯合剂的浓度会直接导致盐析效应，几乎呈线性地随螯合剂浓度增加，这些体系的浊点在不断降低。这里螯合剂对于表面活性剂溶液体系的增溶能力起到负面作用。

但是当难溶性表面活性剂C10E4被两性表面活性剂（如BC8Amph或LC12Amph）与绿色螯合剂MGDA体系联合增溶时，体系的浊点会随着螯合剂浓度的增加开始升高，直至达到最大值，这意味着两性表面活性剂-绿色螯合剂体系大大提升了原单表面活性剂体系的增溶能力，这种能力的变化当然源于本文之前讨论的二者间的微观相互作用下的新络合物物种的形成。这里我们试着通过临界堆积参数（CPP）模型

来理解这种能力的变化，该模型通过考虑表面活性剂几何形状和环境因素来预测表面活性剂混合物的结构和性质。具体来说，浊点的升高事实上反映了胶束尺寸的变化，结构表现上是由于亲水头基占据的面积增加，这里当然归因于螯合剂与表面活性剂头基之间形成了络合物的贡献。换句话说，微观作用下新络合物的形成对比原表面活性剂降低了CPP，有利于快速形成胶束。例如，BC8Amph的浊点变化是显著的，在低螯合剂浓度体系的浊点（相当于表面活性剂原始能力）与测量到的最大浊点水平之间至少提升了有40℃的幅度。相比之下，LC12Amph的变化较为温和，约为30℃。对LC12Amph和BC8Amph疏水链的体积-长度比的比较可以理解这种差异。由于疏水链的长短不同，可以知道二者的疏水链体积-长度比会有较大的差异并带来胶束尺寸变化的差异。而亲水头基面积的变化（由于螯合剂靠近）导致BC8Amph的CPP发生更大偏移，与LC12Amph相比，导致胶束尺寸发生更显著的变化，进而影响浊点值。当然随着螯合剂浓度的继续增加，后续的螯合剂分子已经没有空间与体系中的两性表面活性剂络合，以较自由态存在于体系之中，随着浓度增加开始呈现对体系的盐析压力，导致浊点开始从最高值向下发展。

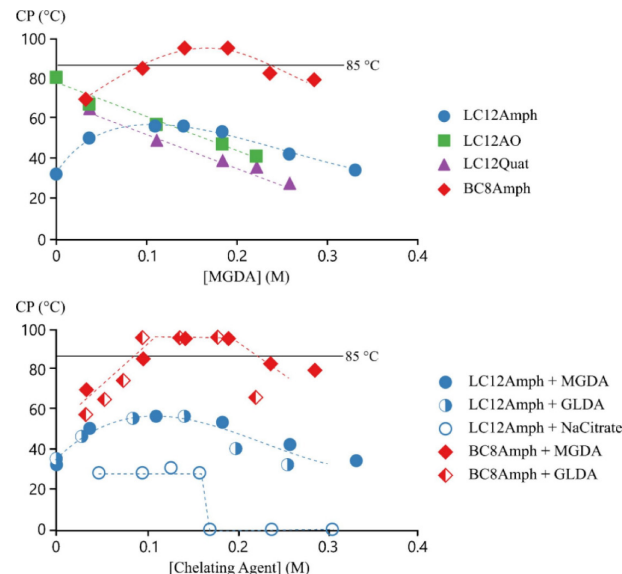


图6 螯合剂不同浓度下体系浊点的演变。配方包含6% C10E4以及一种增溶剂：6% BC8Amph、6% LC12AO、2% LC12Amph或1.3% LC12Quat。上图：在MGDA存在下，不同表面活性剂做增溶剂的体系的浊点变化。下图：两性表面活性剂和不同绿色螯合剂的体系的浊点变化。85℃线以上的数据仅供参考，因为测量上限为80℃。虚线作为视觉辅助。

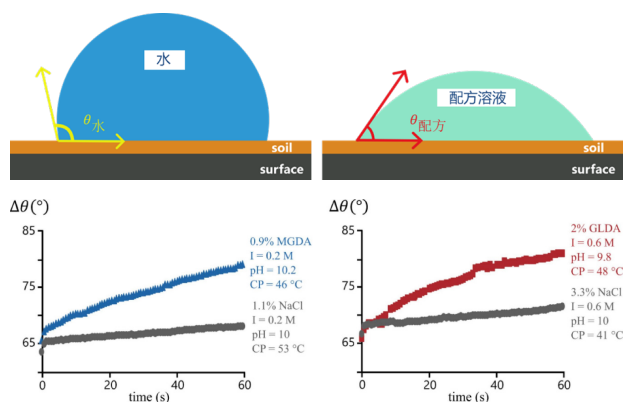
从图6中下半部分可以看出，选择MGDA还是GLDA对体系浊点的影响虽略有些区别，但总体是非常近似的。而如果选择柠檬酸钠这种螯合剂，由于其不会和两性表

活有微观强相互作用，其添加结果仍将只单纯带来盐析作用。

如果说浊点的考察更关注配方溶液的体相性质变化，关心的是溶解或增溶的能力（与清洗能力很相关），那接下来我们会关注该配方体系溶液的表面能力，即清洗剂的润湿铺展能力，这也是清洗剂清洗能力中非常重要的方面。这里我们选择接触角变化作为表征手段。实验中对比的体系皆具有可比的浊点、离子强度和 pH 水平。

如图7所示，用疏水性材料作为被浸润表面的接触角测量中，各体系显示出明显差异。图7通过从每种配方的测量接触角中减去水的接触角来计算 $\Delta\theta$ 。增加的 $\Delta\theta$ 反映了对污染表面的润湿性改善。在含有 LC12Amph 与螯合剂的体系中，接触角的变化随时间增加，比使用 NaCl 和 NaOH 而非绿色螯合剂调整至相同离子强度、pH 和浊点的体系带来更大的变化。可以看到由于单纯盐析或没有绿色螯合剂的影响，单纯表面活性剂体系的润湿力变化有限，而当投入绿色螯合剂后，在大致相同的盐析压力下（相似离子强度），两性表面活性剂-绿色螯合剂相互作用可以使得体系内的表面活性剂 (C10E4) 协同高效工作，更容易在接触疏水表面时发挥在表面/界面的迅速聚集能力，润湿力将大大提高，理论上，去污能力也将明显加强。或者换个说法，该混合表面活性剂体系可以在污垢/溶液界面吸引更多的水分子，从而增强污垢润湿和去除效率。

$$\Delta\theta = \theta_{\text{水}} - \theta_{\text{配方}}$$



注：黑色曲线为不含螯合剂，彩色曲线为含有绿色螯合剂。使用 NaCl 和 NaOH 调整溶液至相同离子强度（相同盐析压力）、pH 和相似浊点的体系进行比较。接触角变化值 $\Delta\theta$ 通过从每种配方的测量接触角中减去水的接触角来记录， $\Delta\theta$ 的增加表明对污染表面的润湿性增强。

图7 C10E4溶液由 LC12Amph 与绿色螯合剂（MGDA（左）和 GLDA（右））组合做增溶体系的接触角变化。

5. 总结

为了研究化学结构与两性表面活性剂-螯合剂相互作用之间的关系，我们首先考察了含氮两性表面活性剂 2-乙基己基亚氨基二丙酸盐 (C8IDP) 和聚羧酸型绿色螯合剂谷氨酸二乙酸四钠 (GLDA) 这个组合。通过 NMR 光谱作为监测工具，细致的对比研究，证实了两类物质间的微观相互作用。进一步，为了解这种微观作用对清洗剂配方设计和改善的意义，我们选取了更多的两类物质组别中的其他选项以及其他一些化合物，通过观察体系体相浊点的变化以及体系表面性能如接触角的变化，为探索这种相互作用的实际应用意义提供了见解。

关于绿色螯合剂与两性表面活性剂之间相互作用及其对配方性质的影响，总结为如下几个关键发现。文中所研究的两性表面活性剂和绿色螯合剂中带相反电荷的部分对于促进分子间相互作用至关重要，作用主要集中于表面活性剂的亲水头基与螯合剂靠近氮原子的羧基之间。这种相互作用通过扩大亲水头基的面积来改变胶束形态，这种变化在具有高体积-长度比疏水链的表面活性剂中最为明显。这些结构特征增强了相互作用的强度及其对配方性质的影响。这使得由它们搭建的增溶体系会为配方溶液带来更强的增溶能力，进而提高清洗力，同时在引入其他非离子表面活性剂后，这些相互作用能够帮助改善整体体系在疏水表面的润湿行为。两性表面活性剂-绿色螯合剂体系放大了非离子表面活性剂的界面效应，这对于表面润湿和稳定至关重要的应用来说可能具有很高的实用价值和意义。

本研究强调了理解两性表面活性剂-绿色螯合剂相互作用及其对体系清洗能力影响的重要性。进一步研究这些效应背后的机制将是宝贵的，包括关注更多表面活性剂、螯合剂和各类型非离子表面活性剂之间的分子相互作用如何影响配方的溶液，界面和表面性质。更深入和多元的研究有待进行，开展这项工作将不仅为清洗剂配方性质改善提供策略，同时也会为跨不同应用改进表面活性系统设计提供前瞻指导。

参考文献

- [1]Deng X , Patil S , Kamal M S ,et al.Wettability Alteration of Carbonate Rock by Chelating Agents and Viscoelastic Surfactants: Synergetic Impact[J].Energy & Fuels, 2022.
- [2]Hassan A , Mahmoud M , Bageri B S ,et al.Applications of Chelating Agents in the Upstream Oil and Gas Industry: A Review[J].Energy & Fuels, 2020.
- [3]Hazrina H Z , Noorashikin M S , Beh S Y ,et al.Formulation of chelating agent with surfactant in cloud point extraction of methylphenol in water[J].Royal Society Open Science, 2018, 5(7):180070..
- [4]Zhao W , Song K , Chen Y ,et al.Aggregation of a Cationic Gemini Surfactant with a Chelating Molecule and Effects from Calcium Ion[J]. Langmuir, 2017:acs.langmuir.7b03137.
- [5]Soontravanich S , Lopez H E , Scamehorn J F ,et al.Dissolution Study of Salt of Long Chain Fatty Acids (Soap Scum) in Surfactant Solutions. Part I: Equilibrium Dissolution[J].Journal of Surfactants & Detergents, 2010, 13(4):367–372.
- [6]Yunusov, T. I., Davletshina, L. F., Magadova, L. A., et al. Study of Chelating Agent –Surfactant Interactions on the Interphase as Possibly Useful for the Well Stimulation[J]. Energies (Basel) ,2023(16).
- [7]Wennerström, H. & Lindman, B. Micelles, Physical Chemistry of Surfactant Association[J]. Physics Reports (Review Section of Physics Letters), 1979 (52): 1–86 .

A Microscopic Perspective on the Synergistic Interplay Between Surfactants and Green Chelators

Chen Hai-tao

(Nouryon Chemical (Ningbo) Ltd. ,Ningbo,Zhejiang,315204)

Abstract : Cleaner high performance comes from powerful ingredients it contained like chelates, surfactants and the effective synergy among them. Previous studies have rarely explored the potential microscopic interactions between chelates and surfactants. Formulation designers typically select and combine these two types of raw materials based on their basic functions independently. Regarding their interactions, the focus has largely been on managing the impact on formulation stability or viscosity from the perspectives of salting-out/salting-in mechanism, without delving into whether there are potential synergistic effects that influence formulation functionality. This paper aims to further investigate the microscopic interactions between chelating agents and surfactants. By selecting representative green chelating agents such as GLDA, along with amino acid-based surfactants, and employing NMR, we confirm the existence of profound microscopic interactions. Additionally, we make preliminary attempts to better utilize these microscopic interactions in designing cleaner with an improved performance and provide direction for future related research.

Keywords : green chelating agent; surfactants; synergistic effect; microscopic analysis

