

磺酸盐 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究

王嘉欣^{1,2}, 唐善法^{1,2*}, 赵成洋^{1,2}, 蒲明政^{1,2}, 樊英凯^{1,2}, 郑雅慧^{1,2}

(1. 长江大学石油工程学院, 湖北 武汉 430100;
2. 长江大学非常规油气湖北省协同创新中心, 湖北 武汉 430100)

摘要:以硬脂酸、2-氯乙基磺酸钠、1,3-丙二胺为主要原料,经磺化、酰胺化等反应合成了一种磺酸盐型阴离子双子表面活性剂 *N,N'*-双硬脂酰基-1,3-丙二胺二乙磺酸钠(简称 DS18-3-18)。用 FT-IR、¹H-NMR 对产物进行结构表征,考察了质量分数、剪切速率、温度对磺酸盐双子表面活性剂 DS18-3-18 溶液黏度的影响,并用扫描电镜(SEM)观察了其微观结构。结果表明,DS18-3-18 溶液质量分数越大,其增黏能力越强,DS18-3-18 溶液质量分数为 4% 时经济性最高;增大剪切速率和升高温度,DS18-3-18 双子表面活性剂溶液黏度均呈先下降后趋于稳定的状态,表现出较好的耐温抗剪切性能。对 DS18-3-18 进行微观结构观察发现,DS18-3-18 在溶液中自组装形成非常浓密的层状胶束,且胶束之间相互缠结形成类似于网状结构,促进了溶液黏度的增大。

关键词:磺酸盐双子表面活性剂;黏度;微观结构

中图分类号:TE39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)08-0117-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.08.025

Synthesis and properties of sulfonate Gemini surfactants

WANG Jia-xin^{1,2}, TANG Shan-fa^{1,2*}, ZHAO Cheng-yang^{1,2}, PU Ming-zheng^{1,2},
FAN Ying-kai^{1,2}, ZHENG Ya-hui^{1,2}

(1. College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, China;
2. Hubei Cooperative Innovation Center of Unconventional Oil and Gas, Yangtze University, Wuhan 430100, China)

Abstract: Using stearic acid, sodium 2-chloroethyl sulfonate and 1,3-propanediamine as main raw materials, a sulfonate-type anion gemini surfactant sodium *N,N'*-bis-stearoyl 1,3-propanediamine sulfonate (DS18-3-18) is synthesized by sulfonation, amidation and other reactions. The structure of the product is characterized by FT-IR and ¹H-NMR and its microstructure is observed through scanning electron microscopy (SEM). The effects of mass fraction, shear rate and temperature on the viscosity of DS18-3-18 solution are investigated. The results show that the higher the mass fraction of DS18-3-18 solution, the stronger the tackifying ability of it; The highest economic efficiency can be achieved when DS18-3-18 solution is 4%; Increasing either shear rate or temperature always cause the viscosity of DS18-3-18 to decline firstly and then tend to be stable, showing a good temperature shear resistance. The microstructure observation for DS18-3-18 reveals that DS18-3-18 can form very dense wormlike micelles in solution through assembling by itself and the micelles entangles with each other to form a net-like structure, which promotes the increase of solution viscosity.

Key words: sulfonate gemini surfactant; viscosity; microstructure

双子表面活性剂是由联接基团通过化学键将 2 个单体表面活性剂连接在一起形成的一种新型结构^[1]。相对于传统单链表面活性剂,双子表面活性剂具有较低的 Krafft 点、低的油水界面张力及临界胶束浓度(CMC)、高的溶液黏度等特点,在三次采油以及清洁压裂液等领域有潜在的应用价值,成为国内外学者的研究热点^[2-5]。王晨等^[6]以芥酸酰胺丙基二甲胺和环氧氯丙烷为原料制备了阳离子双子表面活性剂(Gemini-AH),该产物在相同质量分数下黏度大于其单链表面活性剂黏度,质量分数大于

2.5%时,满足清洁压裂液的黏度要求。岳泉等^[7]研制了硫酸酯盐阴离子双子表面活性剂 CA-6,结果发现 1% CA-6 溶液黏度高达 100 mPa·s。李小芳等^[8]以马来酸酐、正辛醇和乙二醇为主要原料,经过单酯化反应、双酯化反应和磺化反应合成了乙二醇双琥珀酸正辛酸双酯磺酸钠,确定其最优工艺条件,并对其性能进行测试。Du Xigang 等^[9]合成了系列磺酸盐阴离子双子表面活性剂,该表面活性剂在中低温条件下可保持较高的黏度。Hong Yu^[10]等考察了剪切时间、温度对阳离子双子表面活性剂

收稿日期:2017-12-22;修回日期:2018-06-07

基金项目:国家自然科学基金资助项目(51474035)

作者简介:王嘉欣(1993-),男,硕士研究生,研究方向为油气田应用化学,81075897@qq.com;唐善法(1963-),男,博士,教授,研究方向为油气田应用化学,通讯联系人,tangsf2005@126.com。

GSm-2-m 溶液黏度行为的影响,结果发现,随着温度的升高和剪切时间的延长,阳离子双子表面活性剂 GSm-2-m 溶液黏度均下降。

目前国内外对于双子表面活性剂的研究主要集中在阳离子双子表面活性剂的制备上^[11-13],对于磺酸盐型阴离子双子表面活性剂合成路线及性能研究报道较少。为此,笔者以硬脂酸、2-氯乙基磺酸钠、1,3-丙二胺为主要原料,经磺化、酰胺化等反应合成了一种磺酸盐型阴离子双子表面活性剂 *N,N'*-双硬脂酰基 1,3-丙二胺二乙磺酸钠(简称 DS18-3-18),并对其进行了结构表征。研究了双子表面活性剂质量分数、剪切速率、温度对磺酸盐双子表面活性剂 DS18-3-18 溶液黏度的影响,并用扫描电镜观察其胶束微观结构,探讨其微观结构与黏度的关系,为磺酸盐双子表面活性剂在三次采油以及清洁压裂液中的应用提供实验依据。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

硬脂酸,分析纯,北京益利精细化学品有限公司生产;2-氯乙基磺酸钠,质量分数为 98%,济南润鑫鹏浩化工有限公司生产;1,3-丙二胺,质量分数为 98%,阿拉丁化学试剂有限公司生产;氯化亚砷,分析纯,天津市天力化学试剂有限公司生产;氢氧化钠、丙酮,均为分析纯,天津市北联精细化学品开发有限公司生产。

Vector-33 型红外光谱仪,德国布鲁克仪器公司;Avance 500 MHz 型核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司;DF101S 型集热式恒温磁力搅拌器,上海科尔仪器设备有限公司;Physica MCR-301 流变仪(0.005~50 N),奥地利 Anton Paar 公司;电子天平(0.001 g),福州科迪电子公司;HH-8 数显恒温水浴锅,常州博远实验分析仪器厂;S4800 场发射扫描电子显微镜,日本日立株式会社;冷冻干燥机,上海比昂仪器制造有限公司。

1.2 样品的合成

1.2.1 1,3-丙二胺的 *N,N'*-双磺酸钠取代反应

在反应釜中加入氢氧化钠水溶液,再分别加入 2.1 g 1,3-丙二胺和 9.8 g 2-氯乙基磺酸钠,回流,搅拌。在 80℃ 恒温水浴中反应 8 h,反应完后冷却至室温。

1.2.2 硬脂酰氯的合成

在烧瓶中加入 17.87 g 硬脂酸,磁力搅拌,冷却回流,并将反应温度升至 90℃,用恒压滴液漏斗滴

加 16.9 mL 二氯亚砷。滴毕,继续反应 3 h。停止反应,待物料冷却后,减压蒸馏出多余的二氯亚砷,即为硬脂酰氯。

1.2.3 1,3-丙二胺二乙磺酸钠的酰化反应

在反应釜中补加适量的丙酮并置于冰水中,机械快速搅拌下缓慢滴加适量上述制备的十八酰氯,保持 pH 为 8~10,滴加完毕后于室温下反应 12 h,将得到的膏体进行分离提纯,干燥后为该磺酸盐双子表面活性剂 *N,N'*-双硬脂酰基 1,3-丙二胺二乙磺酸钠,收率约为 65.68%。

1.3 溶液黏度及微观结构检测

1.3.1 溶液黏度测试

根据石油天然气行业标准 SY/T 5107—2005,利用 Physica MCR-301 流变仪对 DS18-3-18 溶液黏度进行测试。测试温度为 60~90℃,黏度测试误差为(1+0.005) mPa·s。

1.3.2 溶液微观结构扫描电镜检测

取适量待测液,将其放置于液氮罐中进行快速冷冻,待冷冻完全后快速将样品放在冷冻干燥机中进行干燥,24 h 后取出样品;利用导电胶将适量冷冻干燥样品粘贴在扫描电镜观测台,并用离子溅射镀膜仪对样品喷镀白金,最后利用 S4800 场发射扫描电镜对样品进行观察。

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 产物的红外光谱分析

磺酸盐产物的 FT-IR 谱图如图 1 所示。由图 1 中可以看出,2 914、2 848、1 473、1 366 cm^{-1} 分别为饱和碳链— CH_3 和— CH_2 —的不对称伸缩振动、对称伸缩振动和面内弯曲振动吸收峰;1 201、1 051、628 cm^{-1} 分别磺酸基— $\text{S}=\text{O}$ 和— SO 的反对称与对称伸缩振动吸收峰;1 446 cm^{-1} 是羰基— $\text{C}=\text{O}$ 的对称伸缩振动;3 421 cm^{-1} 是酰胺基— $\text{CO}-\text{N}$ —的伸缩振动吸收峰。在 $\text{N}-\text{C}$ 键和磺酸基— SO_3 的基础上多了饱和碳链— CH_3 、— CH_2 —和酰胺基— $\text{CO}-\text{N}$ —,并且仲胺 $\text{N}-\text{H}$ 消失,与目标产物一致。

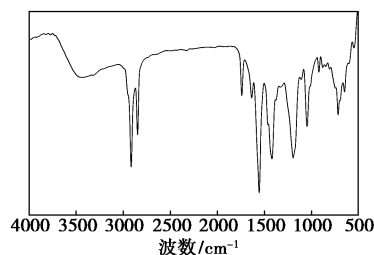


图 1 磺酸盐产物的 FT-IR 图谱

2.1.2 产物的核磁氢谱分析

磺酸盐产物 DS18-3-18 的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱如图 2 所示。由图 2 可以看出, $\delta = 0.871 \sim 0.846$ ppm (t, 6H, 2CH_3-), $\delta = 1.256$ ppm (m, 2OH, 2CH_3- (CH_2)₁₆-), $\delta = 1.42 \sim 1.46$ ppm (d, 4H, 2CH_3- (CH_2)), $\delta = 2.452 \sim 2.46$ ppm (d, 4H, $2\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$), $\delta = 2.72 \sim 2.68$ ppm (m, 4H, $2\text{CH}_3-\text{CON}$), $\delta = 3.42 \sim 3.46$ ppm (m, 4H, $\text{NCH}_3-\text{CH}_2\text{N}$), $\delta = 3.52 \sim 3.36$ ppm (m, 8H, $2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{SO}_3$)。 $^1\text{H-NMR}$ 谱图分析证明了目标产物中乙二胺联接基、疏水碳链及氨基磺酸亲水基团的存在及位置。

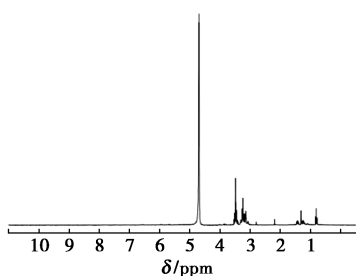


图 2 磺酸盐产物的 $^1\text{H-NMR}$ 图谱

2.2 质量分数对 DS18-3-18 溶液黏度的影响

固定温度为 60°C , 剪切速率为 170 s^{-1} 的条件下, 考察 DS18-3-18 溶液黏度随其质量分数的变化规律, 结果如图 3 所示。由图 3 可以看出, DS18-3-18 磺酸盐双子表面活性剂溶液黏度随质量分数的增大而增大, 当溶液质量分数超过 3% 后, 溶液黏度急剧上升, 有明显的拐点; 但溶液质量分数大于 4% 后, 黏度随质量分数增加的趋势变缓, 即增黏能力变弱。其原因是随着质量分数的增大, 磺酸盐双子表面活性剂在溶液中胶束结构发生改变, 即线状胶束之间缠绕紧密, 更易形成空间网状胶束结构, 从而使溶液黏度增大^[14], 但随着质量分数继续增大, 胶束结构自卷曲达到稳定状态使得黏度变化不大。

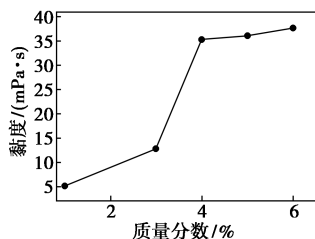


图 3 DS18-3-18 溶液黏度随其质量分数的变化

2.3 剪切速率对 DS18-3-18 溶液黏度的影响

选取质量分数为 4% 的 DS18-3-18 双子表面活性剂溶液考察剪切速率对其溶液黏度的影响, 结果如图 4 所示。由图 4 可以看出, 随着剪切速率的增

大, DS18-3-18 双子表面活性剂溶液黏度逐渐下降, 呈假塑性流体特征, 剪切速率在 40 s^{-1} 之前溶液黏度下降幅度较大。出现这种现象的原因是因为在网状胶束结构外层, 胶束之间相互作用力较弱, 空间结构不太稳定, 随着剪切速率的增大, 外层网状结构遭到破坏, 从而导致溶液黏度下降, 出现剪切变稀现象^[15]。但在 40 s^{-1} 之后黏度下降趋势减缓, 剪切速率在 170 s^{-1} 时溶液黏度仍保持在 $35\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上, 其原因是因为网状胶束结构内部相互作用力较大, 不易对其造成破坏, 从而在 40 s^{-1} 之后黏度下降趋势变缓, 表现出较好的抗剪切性能。

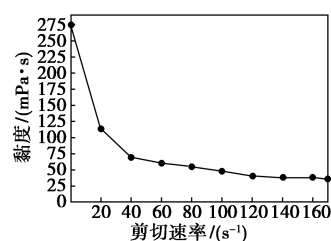


图 4 DS18-3-18 溶液黏度随剪切速率的变化

2.4 温度对 DS18-3-18 溶液黏度的影响

温度对双子表面活性剂溶液黏度的影响如图 5 所示。

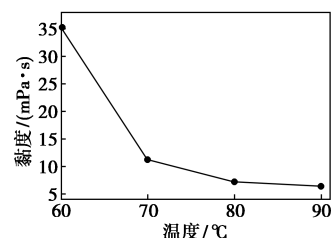


图 5 DS18-3-18 溶液黏度随温度的变化

从图 5 中可以看出, 随着温度的升高, DS18-3-18 双子表面活性剂溶液黏度呈下降趋势, 原因是温度升高导致分子间运动加剧, 使得形成的空间网状胶束结构部分解体, 从而使黏度下降^[10]。但在 70°C 之后溶液黏度下降趋势变缓, 在 90°C 时溶液黏度仍保持在 $6\text{ mPa}\cdot\text{s}$ 以上, 因此 DS18-3-18 具有较好的耐温增黏效果。

2.5 DS18-3-18 溶液微观增黏机理

双子表面活性剂溶液黏度易受到其内部胶束结构形态的影响, 层状胶束、网状胶束以及蠕虫状胶束会促进双子表面活性剂溶液黏度增大^[16]。为了进一步考察 DS18-3-18 溶液增黏机理, 通过扫描电镜对 DS18-3-18 溶液胶束的自组装形态进行表征, 结果如图 6、图 7 所示。

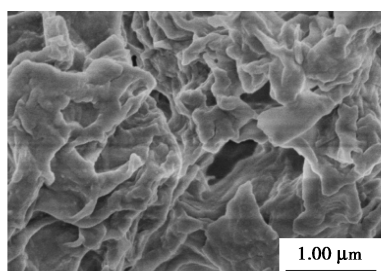


图 6 DS18-3-18 溶液的 SEM 图

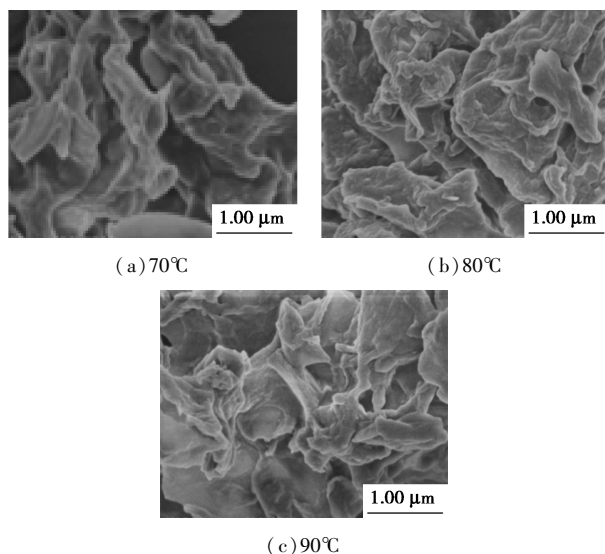


图 7 不同温度下 DS18-3-18 溶液的 SEM 图

从图 6 可以看出,DS18-3-18 在溶液中自组装形成非常浓密的层状胶束,各层状胶束之间相互交叉形成类似于空间网状结构。从图 7 可以看出,在 70、80、90℃ 条件下,DS18-3-18 溶液胶束结构相似,呈片状缠绕胶束形态,但其胶束数量及胶束致密程度呈减少趋势,这与 DS18-3-18 溶液在 70℃ 后溶液黏度下降趋势变缓相符。综上所述,空间网状结构有利于溶液黏度的增大,各网状胶束结构之间相互作用力较强,不易破坏,这也是 DS18-3-18 双子表面活性剂溶液表现出较高黏度以及耐温性较好的原因。

3 结论

(1) 以硬脂酸、2-氯乙基磺酸钠、1,3-丙二胺为主要原料,合成了磺酸盐型双子表面活性剂 DS18-3-18,利用红外光谱、核磁氢谱对产物结构进行了表征,其产物收率约为 65.68%。

(2) DS18-3-18 双子表面活性剂具有较好的黏度特性,当溶液质量分数为 3% 时,黏度急剧上升,有明显的转折点;溶液质量分数超过 4% 后,增黏能力变弱。考虑增黏性与经济性,确定溶液最佳质量

分数为 4%。

(3) DS18-3-18 双子表面活性剂具有较好的耐温抗剪切性能,在 90℃、170 s⁻¹ 的实验条件下,溶液黏度保持在 6 mPa·s 以上,满足作为清洁压裂液的实验要求。

(4) DS18-3-18 在溶液中自组装形成非常浓密的层状胶束,且胶束之间相互交叉形成类似于网状结构,在 70℃ 之后 DS18-3-18 溶液微观结构呈片状胶束,从而使 DS18-3-18 双子表面活性剂溶液表现出较高的黏度以及较好的耐温性。

参考文献

- [1] 刘建峰.磺酸盐双子表面活性剂的制备与物化性能研究[D].大庆:东北石油大学,2013.
- [2] 许琳.双子表面活性剂的合成与评价[D].大庆:大庆石油学院,2010.
- [3] 周萍萍.新型三聚阴离子表面活性剂的合成及溶液粘弹性研究[D].无锡:江南大学,2016.
- [4] 李刚森,赵林秀,王培义,等.季铵盐双子表面活性剂 *N,N'*-双(十二/十四烷基二甲基)-1,4-对苯二甲基氯化铵盐的合成及性能[J].精细化工,2016,33(5):519-523.
- [5] 曹云丽,徐伏,王莉,等.双子表面活性剂的应用研究进展[J].日用化学工业,2011,41(1):46-49.
- [6] 王晨,谢宁,秋列维,等.含酰胺基阳离子双子表面活性剂的合成及性能[J].陕西科技大学学报,2017,35(3):106-110.
- [7] 岳泉,唐善法,朱洲,等.油气开采用新型硫酸盐型 Gemini 表面活性剂[J].断块油气田,2008,15(2):52-53.
- [8] 李小芳,陈爱明,姚志刚,等.Gemini 表面活性剂——乙二醇双琥珀酸正辛醇双酯磺酸钠的合成与性能研究[J].化学世界,2007,7(11):421-424.
- [9] Du Xigang, Li Ling, Lu Yao, et al. Unusual viscosity behavior of a kind of anionic Gemini surfactant [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2007, 308(1-3): 147-149.
- [10] Hong Yu, Shen Yiding, Yang Xiaowu, et al. Interfacial activity and rheological behavior of *N,N'*-bis(hexadecyldimethyl)-1,2-dibromide-ethanediyl ammonium salt [J]. Acta Petrolei Sinica, 2014, 30(3): 542-547.
- [11] 谢建波.十八烷基双子表面活性剂的合成与性能测定[J].精细石油化工进展,2016,17(4):12-14.
- [12] 刘鑫.阳离子双子表面活性剂的合成及性能研究[D].大庆:东北石油大学,2013.
- [13] 杨珍,秦文龙,杨江,等.一种阳离子双子表面活性剂压裂液的研究及应用[J].钻井液与完井液,2013,30(6):64-67.
- [14] 韩丽娟,陈洪,罗平亚.双子表面活性剂的黏度行为[J].物理化学学报,2004,20(7):763-766.
- [15] 洪玉,沈一丁,杨晓武,等.*N,N'*-双(十六烷基二甲基)-1,2-二溴化乙二铵盐的合成及黏度行为[J].精细化工,2013,309(4):433-438.
- [16] 李高峰,任铁成,王勇,等.季铵盐双子表面活性剂自组装增黏机制研究[J].中国石油大学学报,2016,40(6):163-169. ■