

硅烷季铵盐改性纳米二氧化硅颗粒 表面性质及泡沫能力评价

孙傲¹, 刘庆旺¹, 郭建设^{1*}, 范振忠¹, 王继刚¹, 尉小明²

(1. 东北石油大学石油工程学院, 黑龙江 大庆 163318;

2. 国家能源稠(重)油开采研发中心, 辽宁 盘锦 124000)

摘要:以气相二氧化硅为原料, 利用 3-氯丙基三甲氧基硅烷及其衍生季铵盐对纳米二氧化硅颗粒进行改性, 得到一系列与不同链长硅氧烷偶联的改性纳米二氧化硅颗粒, 并对二氧化硅颗粒的表面性质以及泡沫性质进行研究。结果表明, 经过改性后的纳米二氧化硅颗粒具有更优良的分散性质, 团聚粒径由未改性时的 459 nm 减小至改性后的 255 nm; 纳米二氧化硅颗粒涂层的水接触角实验表明, 硅烷偶联剂的碳链长度与颗粒接触角存在关联, 并且接触角接近 90° 的颗粒对月桂酰胺丙基甜菜碱起泡剂的稳泡效果越好, 降低起泡剂溶液表面张力的能力也越强。

关键词: 纳米二氧化硅; 硅烷季铵盐; 团聚形态; 接触角; 稳泡能力

中图分类号: TE39

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2019)03-0096-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2019.03.021

Evaluation of surface properties and foam capacity of nano silica particles modified by silane quaternary ammonium salt

SUN Ao¹, LIU Qing-wang¹, GUO Jian-she^{1*}, FAN Zhen-zhong¹, WANG Ji-gang¹, WEI Xiao-ming²

(1. School of Petroleum Engineering, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, China;

2. National Energy Research and Development Center of Heavy Oil, Panjin 124000, China)

Abstract: Fumed silica is modified by 3-chloropropyl trimethoxysilane and its derivative quaternary ammonium salt to obtain a series of modified nano silica particles coupling with siloxane with different chain length. The surface properties and foam properties of modified nano silica particles are studied. The results show that the modified nano silica particles have better dispersion properties than before modification. The dynamic light scattering (DLS) results show that the size of agglomeration decreases to 255 nm from 459 nm for unmodified one. The water contact angles experiment discloses that the contact angle is related to the carbon chains length of silane coupling agent. Meanwhile, the particles with a contact angle close to 90° can bring to a better foam stabilization efficiency to lauryl propyl betaine and has a stronger ability to cut down surface tension of foaming agent solution.

Key words: nano silica particles; silane quaternary ammonium salt; agglomeration form; contact angle; foam stabilization ability

泡沫在化妆品、消防、食品、矿物浮选和油田开发等领域具有广泛的应用^[1-5]。20 世纪初, Ramsden^[6]发现具有胶体尺寸的固相颗粒对不相溶相具有稳定作用, 1907 年, Pickering 等^[7]进一步探索了这种现象并研究了固相颗粒对乳液稳定的机理。目前, 人们习惯对胶体尺寸颗粒稳定的不相溶体系称作“Pickering 体系”^[8]。近年来随着对纳米材料研究的深入, Pickering 体系重新成为研究热点。

三相泡沫是指具有固、液、气三相的亚稳定体

系, 由于泡沫稳定性的主要影响因素为受到重力影响的排液作用^[9-10], 对于三相泡沫, 固相颗粒的尺寸使其受到的重力作用更为明显, 所以三相泡沫中固相颗粒的粒径对于泡沫稳定性的影响至关重要。由于纳米二氧化硅的比表面积极大, 所以在液体中以团聚形式存在^[11], 对纳米二氧化硅进行改性可改变纳米二氧化硅在溶剂中的团聚程度, 从而改变纳米二氧化硅在三相泡沫体系中的宏观表现形态。

收稿日期: 2018-06-27; 修回日期: 2019-01-14

基金项目: 国家科技重大专项(2016ZX05002006)

作者简介: 孙傲(1989-), 男, 博士生, 研究方向为油气井工作液化学的研究, sunsunaoao@126.com; 郭建设(1970-), 男, 硕士, 高级工程师, 研究方向为油气田开发, 通讯联系人, shimj08@163.com。

油田采油作业中通过注入泡沫流体提高采收率的方式早在20世纪50年代就已在美国进行了现场试验,泡沫流体具有选择封堵性,可以提高驱油效率和地层中的波及体积。但是泡沫流体在高温条件下的稳定性欠缺使得泡沫驱的应用受到限制,直到Espinosa等^[12]率先提出了将纳米颗粒稳定的泡沫应用于油田开采。李兆敏等^[13]对纳米颗粒稳定的二氧化碳泡沫的稳定机理进行了总结,并研究了纳米颗粒性质对驱油效率封堵性能的影响^[14-15]。

笔者对气相纳米二氧化硅颗粒进行了不同链长的接枝改性,使二氧化硅颗粒具有不同的亲疏水性,并对改性后的纳米二氧化硅颗粒进行表征以及表面性能、起泡能力的评价。

1 纳米二氧化硅颗粒的改性原理

气相法制备的纳米二氧化硅颗粒表面具有大量羟基,在水溶液中表现出较强的亲水性,改变纳米二氧化硅颗粒表面接触角最常用的方式就是利用硅烷偶联剂取代纳米二氧化硅颗粒表面的羟基,使之形成具有疏水基团的颗粒^[16]。笔者利用3-氯丙基三甲氧基硅烷(CTS)对纳米二氧化硅颗粒进行改性,向纳米二氧化硅颗粒表面引入氯丙基,然后选择不同结构的叔胺进行季铵化反应,分别得到表面接枝有3-(三甲氧基硅烷基)丙基二甲基十二烷基氯化铵(C_{12} QAS)、3-(三甲氧基硅烷基)丙基二甲基十六烷基氯化铵(C_{16} QAS)、3-(三甲氧基硅烷基)丙基二甲基月桂酰胺丙基氯化铵(C_{12} AAQAS)的纳米二氧化硅颗粒。具体反应原理如图1所示。

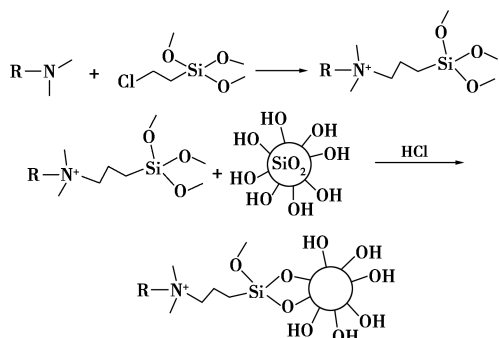


图1 硅烷季铵盐改性 SiO_2 反应机理

2 实验部分

2.1 实验材料

气相纳米二氧化硅($D=7\sim 40$ nm,比表面积为 $150\text{ m}^2/\text{g}$)、3-氯丙基三甲氧基硅烷(AR)、十二烷

基二甲基叔胺(AR)、十六烷基二甲基叔胺(AR), Aladdin生产;月桂酰胺丙基二甲基叔胺(质量分数为97%),百灵威科技有限公司生产。

2.2 实验步骤

2.2.1 硅烷改性季铵盐的合成

称取一定量的叔胺放入三口烧瓶中,加入无水乙醇并置于油浴锅中加热搅拌,按摩尔比1:1.05的比例向其中滴加3-氯丙基三甲氧基硅烷,80℃条件下回流反应36 h。

2.2.2 改性纳米二氧化硅颗粒的合成

称取一定量的气相纳米二氧化硅颗粒,置于无水乙醇中,超声分散15 min后加入相应的硅烷季铵盐的无水乙醇溶液中,将盐酸配置成3%的溶液,然后向其中滴加一定量的盐酸溶液,80℃条件下反应4~6 h。以13 000 r/min的速度对纳米二氧化硅进行离心,洗涤5次后干燥。

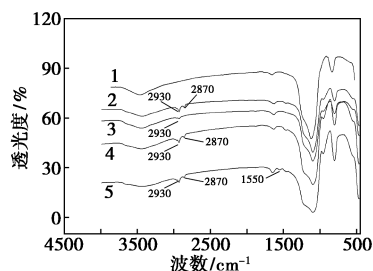
2.2.3 表征与性能评价

利用北京北分瑞丽公司生产的WQF-410型Fourier变换红外光谱仪(扫描范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$)检测颗粒表面化学修饰情况。利用英国马尔文公司生产的ZetasizerNano S90型动态激光散射仪分析纳米颗粒的粒径分布。利用承德优特检测仪器有限公司生产的JY-PHB型光学接触角测量仪分析纳米颗粒涂层的接触角^[17]。利用荷兰FEI公司生产的Sirion-200型场发射扫描电子显微镜观察改性颗粒的聚集形态。利用德国KRUSS公司生产的DFA-100型泡沫分析仪分析改性后纳米颗粒的稳泡效果。

3 实验结果与讨论

3.1 红外光谱

未改性与不同季铵盐改性后纳米颗粒的红外光谱如图2所示。由图2可以看出,经过改性的二氧



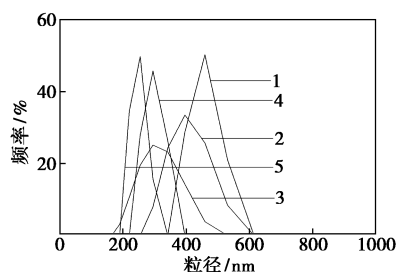
1—未改性;2— C_{16} QAS;3—CTS;4— C_{12} QAS;5— C_{12} AAQAS

图2 未改性与不同季铵盐改性后纳米颗粒的红外光谱

化硅颗粒在 $2\ 930\ \text{cm}^{-1}$ 处均出现亚甲基的吸收峰,这是由于改性所用的 3-氯丙基三甲氧基硅烷以及其衍生物中均具有亚甲基;而经过硅烷季铵盐改性的二氧化硅颗粒在 $2\ 870\ \text{cm}^{-1}$ 处则会出现甲基的特征峰;经月桂酰胺丙基二甲基季铵盐改性的二氧化硅颗粒在 $1\ 550\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了酰胺键的特征吸收峰;而在 $720\sim 780\ \text{cm}^{-1}$ 处则出现了十六与十二烷基长链形成的亚甲基平面摇摆振动吸收峰。因此,经过改性的纳米二氧化硅颗粒在表面接枝了不同基团的硅烷季铵盐。

3.2 粒径分析

不同硅烷季铵盐改性后 SiO_2 的粒径分布曲线如图 3 所示。



1— SiO_2 ; 2—CTS; 3— C_{12} AAQAS; 4— C_{12} QAS; 5— C_{16} QAS

图 3 不同硅烷季铵盐改性后 SiO_2 的粒径分布曲线

由图 3 可以看出,纳米二氧化硅颗粒在乙醇溶剂中的粒径呈现正态分布,说明颗粒在溶剂中已经达到较好的分散,平均粒径中值可有效反映纳米颗粒在溶剂中的聚集情况。未改性的纳米二氧化硅颗粒平均粒径最大,而根据纳米二氧化硅颗粒的改性情况不同,其在乙醇溶剂中的平均粒径均会出现减小。通过详细比较几种不同季铵盐改性的二氧化硅颗粒之间的粒径发现,其平均粒径大小与改性后二氧化硅表面的润湿性也具有相关性。由于未改性二氧化硅颗粒表面的羟基密度较高,颗粒之间的范德华力与氢键作用的存在会出现较为严重的团聚现象,但是此种团聚形态相对疏松、内部孔隙较多,也被称为“软团聚”^[18-19]。而改性之后的二氧化硅颗粒表面的羟基则被与硅氧烷反应接入的疏水基团所取代,所以经过改性之后的二氧化硅颗粒相互之间的作用力会减弱,团聚体的结构会出现更加松散的状态、表现出的粒径更小。从热力学角度分析,经过改性的纳米二氧化硅颗粒的表面能更低,比未改性的颗粒更容易分散。

不同硅烷季铵盐改性 SiO_2 的 SEM 图如图 4 所

示。由图 4 可以看出,纳米二氧化硅颗粒以团聚形态存在,未改性的二氧化硅颗粒由于颗粒之间的作用力较强,所以团聚体的颗粒表面并不明显,随着表面改性之后的疏水链长的增加,纳米颗粒相互之间的斥力增加,形成的颗粒表面更加清晰。

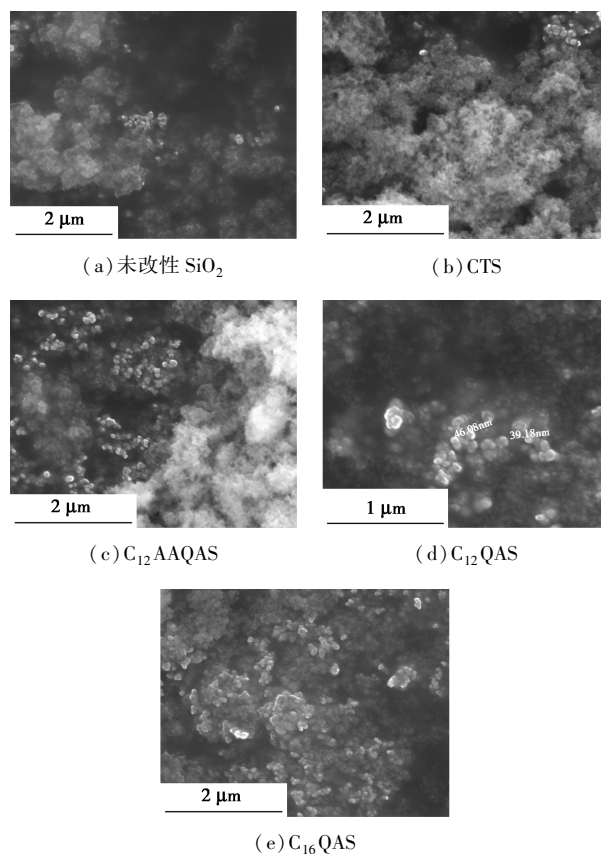


图 4 不同硅烷季铵盐改性 SiO_2 的 SEM 图

3.3 接触角测定

不同纳米二氧化硅颗粒改性后涂层的静态水接触角如表 1 所示。

表 1 不同纳米二氧化硅颗粒改性后涂层静态水接触角

改性物质	CTS	C_{12} AAQAS	C_{12} QAS	C_{16} QAS	玻璃表面
接触角/ $^\circ$	31.2	84.7	127.4	142.6	53.9

由表 1 可以看出,不同链长的季铵盐硅烷对纳米二氧化硅颗粒进行改性之后,其接触角出现较为明显的不同,其中月桂酰胺丙基二甲基丙基季铵盐由于带有亲水性较强的酰胺基团,其接触角小于 90° ,表现出亲水性;而长链烷基二甲基季铵盐改性的二氧化硅颗粒的接触角则会随着改性季铵盐链长的增加而增大。这与预期结果相符合,说明硅烷季铵盐与二氧化硅颗粒通过硅氧键连接在一起,使二氧化硅的表面润湿性由强亲水变为疏水状态,且随

着链长的增大表现出越强的疏水性。而通过 3-氯丙基三甲氧基硅烷改性后的二氧化硅由于在二氧化硅颗粒的端位增加了强极性的氯丙基,所以使得经其改性后的二氧化硅颗粒依旧保持了强亲水的状态。经过不同纳米二氧化硅颗粒改性后的玻璃表面与纯水的接触角如图 5 所示。

3.4 表面张力与泡沫性能分析

改性后纳米二氧化硅颗粒的泡沫实验结果如表 2 所示。

表 2 不同改性纳米二氧化硅颗粒的稳泡能力

	表面张力/(mN·m ⁻¹)	泡沫高度/mm	半衰期/s
未改性二氧化硅	35.63	104.7	1296.3
C ₁₂ AAQAS	33.56	108.1	1553.7
C ₁₂ QAS	34.52	105.2	1398.8
C ₁₆ QAS	34.10	108.4	1458.6
CTS	34.15	103.2	1327.5
无纳米颗粒	36.06	96.4	946.3

由表 2 可以看出,加入纳米颗粒的甜菜碱溶液的表面张力由 36.06 mN/m 下降至 33~34 mN/m,发泡与稳泡性能也得到相应地提高。对比纳米颗粒的接触角与发泡及表面张力之间的关系可以看出,其中稳泡效果最好的纳米颗粒为月桂酰胺丙基二甲基丙基季铵盐改性的纳米二氧化硅颗粒,其接触角接近 90°,这一结果与前人对于 pickering 体系中固相颗粒接触角与对体系稳定性的影响结论一致^[19]。

4 结论

(1) 3-氯丙基三甲氧基硅烷经过不同叔胺的季铵化改性后与二氧化硅颗粒接枝可形成不同疏水性的二氧化硅颗粒。

(2) 经过疏水改性的纳米二氧化硅颗粒在乙醇中的分散性更好,改性剂的疏水链长对纳米二氧化硅的团聚形态有影响。

(3) 改性纳米二氧化硅颗粒的疏水性能主要由接枝改性的硅烷季铵盐的亲疏水性能决定,接触角接近 90°的颗粒对月桂酰胺丙基甜菜碱的稳泡性能较好。

参考文献

[1] Arzhavina A, Steckel H. Foams for pharmaceutical and cosmetic application[J]. International Journal of Pharmaceutics, 2010, 394(1): 1-17.
[2] Kärman A, Elgh-Dalgren K, Lafossas C, et al. Environmental levels

and distribution of structural isomers of perfluoroalkyl acids after aqueous fire-fighting foam (AFF) contamination [J]. Environmental Chemistry, 2013, 8(4): 372-380.

- [3] Cassanelli M, Prosapio V, Norton I, et al. Acidified/basified gellan gum gels: The role of the structure in drying/rehydration mechanisms[J]. Food Hydrocolloids, 2018, 82: 346-354.
[4] Rodrigo A Grau, Janusz S Laskowski. Role of frothers in bubble generation and coalescence in a mechanical flotation cell[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2006, 84(2): 170-182.
[5] Li R F, Yan W, Liu S, et al. Foam mobility control for surfactant enhanced oil recovery[J]. SPE Journal, 2010, 15(4): 928-942.
[6] Ramsden W. Separation of solids in the surface-layers of solutions and 'suspensions' [J]. Proc R Soc London, 1903, 72: 156-164.
[7] Pickering S U. CXCVI.—Emulsion [J]. Journal of Chemistry Science, 1907, 91: 2001-2021.
[8] 陈洪龄, 吴玮. 颗粒稳定乳液和泡沫体系的原理和应用 (I)——Pickering 乳液的稳定机制和影响因素[J]. 日用化学工业, 2013, 43(1): 10-15.
[9] Horozov T S, Aveyard R, Clint J H, et al. Particle zips: Vertical emulsion films with particle monolayers at their surfaces [J]. Langmuir, 2005, 21(6): 2330-2341.
[10] Horozov T S. Foams and foam films stabilised by solid particles [J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2008, 13(3): 134-140.
[11] Hariz T R. Nanoparticle-stabilized CO₂ foams for potential mobility control applications [D]. Austin: The University of Texas, 2012.
[12] Espinosa D, Caldelas F, Johnston K, et al. Nanoparticle-stabilized supercritical CO₂ foams for potential mobility control applications [R]. SPE 129925, 2010.
[13] 李兆敏, 王鹏, 李松岩, 等. 纳米颗粒提高二氧化碳泡沫稳定性的研究进展[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2014, 36(4): 155-161.
[14] 孙乾, 李兆敏, 李松岩, 等. 添加纳米 SiO₂ 颗粒的泡沫表面性质及调剖性能[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2016, 40(6): 101-108.
[15] 孙乾, 李兆敏, 李松岩, 等. SiO₂ 纳米颗粒稳定的泡沫体系驱油性能研究[J]. 中国石油大学学报(自然科学版), 2014, 38(4): 124-131.
[16] 王刚, 王克亮, 逯春晶, 等. Janus 颗粒的制备及泡沫性能[J]. 高等学校化学学报, 2018, 39(5): 990-995.
[17] 杨辉, 陈飞. 乙烯基三甲氧基硅烷对二氧化硅的超疏水改性研究[J]. 人工晶体学报, 2015, 44(9): 2597-2605.
[18] 袁文俊, 周勇敏. 纳米颗粒团聚的原因及解决措施[J]. 材料导报, 2008, 22(S3): 59-61.
[19] Katherine Kho, Kunn Hadinoto. Aqueous re-dispersibility characterization of spray-dried hollow spherical silica nano-aggregates [J]. Powder Technology, 2009, 198(3): 354-363.
[20] Aroonsri A, Worthen A J, Hariz T, et al. Conditions for generating nanoparticle-stabilized CO₂ foams in fracture and matrix flow [C]. SPE 166319, 2013. ■