

羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度行为研究

赵成洋,唐善法*,田磊,薛汶举,周天元,崔琰奇
(长江大学石油工程学院,湖北武汉430100)

摘要:在合成系列羧酸盐双子表面活性剂的基础上,采用MR301界面流变仪考察了质量分数、分子结构(疏水链长度及联结基碳数)、温度、剪切速率、无机盐对羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度的影响,并用扫描电镜(SEM)观察其胶束微观结构。黏度测试结果表明,疏水链碳数($10 \leq m \leq 16$)越多,羧酸盐双子表面活性剂增稠能力越强,溶液黏度突变所需表面活性剂质量分数越小;疏水链碳数($m = 16$)相同,联结基碳数($s = 2, 3, 4$)增加,其增稠能力越强,耐温性越好;随着无机盐质量分数的增加,羧酸盐双子表面活性剂DC 16-2-16溶液黏度先升高后降低,离子强度越强的无机盐其最佳加量越小;微观结构检测的SEM图证实了增长疏水链长度可以促进羧酸盐双子表面活性剂溶液中的胶束从线形向网状转变。

关键词:羧酸盐双子表面活性剂;分子结构;黏度行为

中图分类号:TE39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)02-0125-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2017.02.028

Study on viscosity behavior of carboxylate Gemini surfactant solution

ZHAO Cheng-yang, TANG Shan-fa, TIAN Lei, XUE Wen-ju, ZHOU Tian-yuan, CUI Yan-qi

(College of Petroleum Engineering, Yangtze University, Wuhan 430100, China)

Abstract: Based on the synthesis of a series of carboxylate Gemini surfactant, the effects of molecular structure (length of hydrophobic chain and carbon number of spacer group), concentration, temperature, shear rate and inorganic salt on viscosity behavior of carboxylate Gemini surfactant solution are investigated by the MR301 interfacial rheometer. The micellar microstructure is observed by scanning electron microscopy (SEM). The results show that longer hydrophobic chains ($10 \leq m \leq 16$) result in stronger thickening ability of the carboxylate Gemini surfactants and lower concentration of active agent needed for the solution viscosity mutation. Moreover, with the constant of hydrophobic chain ($m = 16$), more carbon number of spacer group ($s = 2, 3, 4$) leads to better thickening ability and temperature tolerance. The viscosity of DC16-2-16 solution is firstly increased then decreased with the increase of the mass fraction of inorganic salt. Smaller mass fraction is only needed for the inorganic salt with stronger ionic strength. SEM experiments show that the increase of the length of hydrophobic chain can lead to the transition of carboxylate anionic Gemini surfactant micelles from linear structure to network structure.

Key words: carboxylate Gemini surfactant; molecular structure; viscosity behavior

双子表面活性剂含有2条疏水链和2个亲水基团,具有独特的分子结构及多种特殊的性质,相对于单链表面活性剂,其表(界)面活性更高,临界胶束浓度更低^[1-2],同时在水溶液中存在独特的聚集行为,在三次采油和清洁压裂液领域具有广阔的应用前景。

目前,对双子表面活性剂黏度行为的研究主要集中在阳离子型,Han Lijuan等^[3]对阳离子型双子表面活性剂 $m-s-m$ 在稀溶液中的黏度行为进行研

究,结果发现其黏度行为与联结基长度有很大关系, $s = 2, 3, 4$ 时表现出显著的增黏性,且烷基链越长,其增黏能力也越强,而 $s = 6$ 没有明显的黏度行为;Hong Yu等^[4]考察了疏水碳链长度、温度、剪切速率对阳离子型双子表面活性剂GS $m-2-m$ 水溶液黏度行为的影响,发现其增黏能力随烷基链增长而增强,温度升高和剪切时间延长均使其水溶液黏度下降;陈洪等^[5]考察了水杨酸钠对阳离子双子表面活性剂C18-4-C18·2Br溶液黏度的影响,发现随着水杨

收稿日期:2016-08-24

基金项目:国家自然科学基金项目(51474035);非常规油气湖北省协同创新中心创新基金(HBUOG-2014-2);湖北省教育厅科学研究计划指导性项目(B2015451)

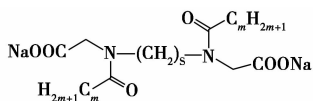
作者简介:赵成洋(1989-),男,硕士研究生,32759576@qq.com;唐善法(1965-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事油田化学方面研究与教学工作,通讯联系人,tangs2005@126.com。

酸钠质量分数的增加, C18-4-C18·2Br 溶液黏度先增加后下降且其抗温性显著增强。然而, 对阴离子型双子表面活性剂黏度行为的研究较少, 皮银银、唐善法等^[6-7]对硫酸酯盐阴离子双子表面活性剂溶液黏度行为研究表明, 增大疏水链长度可有效提高其溶液黏度; XieDanhua 等^[8]合成了一系列羧酸盐双子表面活性剂 $C_m\phi_2C_m$, 并考察了烷基链长度 ($m = 10, 12, 14$) 对其溶液黏度的影响, 发现增长烷基链, 溶液由黏性流体变为黏弹性流体和胶状固体, 25℃ 时 $C_{14}\phi_2C_{14}$ 溶液零剪切黏度高达 $2.20 \times 10^4 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, 但并没有对高剪切速率 (170 s^{-1})、温度和无机盐等对其黏度行为影响进行研究。据此, 笔者合成 DC 系列羧酸盐阴离子双子表面活性剂, 采用测试黏度的方法系统研究表面活性剂质量分数、分子结构 (疏水链长度及联接基碳数)、温度、剪切速率、无机盐对羧酸盐双子表面活性剂黏度行为的影响, 并用扫描电镜观察其胶束微观结构, 探讨其增黏机理, 为羧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参考。

1 实验部分

1.1 羧酸盐双子表面活性剂的合成

参考文献[9]中合成并提纯了一系列羧酸盐双子表面活性剂, 记为 DC $m-s-m$, 其中 m 为烷基链碳原子数, s 为联接基碳数, 其结构通式如下:



其中: $m = 10, 12, 14, 16, 18$; $s = 2, 3, 4$ 。

1.2 实验仪器及方法

1.2.1 仪器和药品

Physica MCR 301 流变仪, 奥地利 Anton Paar 公司生产; 电子天平 (0.001 g), 福州科迪电子有限公司生产; HH-8 数显恒温水浴锅, 常州博远实验分析仪器厂生产; DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器, 上海科尔仪器设备有限公司生产; S4800 场发射扫描电子显微镜, 日本日立株式会社生产; 冷冻干燥机, 上海比昂仪器制造有限公司生产。

KCl、NaCl、 MgCl_2 , 分析纯, 天津市北联精细化工有限公司生产。

1.2.2 溶液配制

准确称取一定量的 DC $m-s-m$ 羧酸盐双子表面活性剂 (已提纯干燥恒重), 加入蒸馏水配制成所

需质量分数的水溶液, 加热搅拌至完全溶解, 溶液静置至无泡备用。

1.2.3 黏度行为测试

采用 Anton Paar Physica MCR 301 流变仪, 利用恒温水浴调控温度, 在不同的温度、剪切条件下测定 DC $m-s-m$ 溶液的黏度。

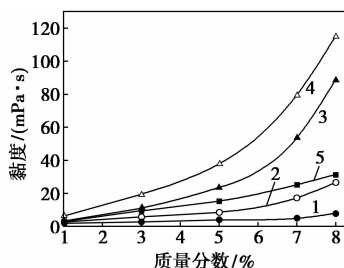
1.2.4 微观结构检测

采用冷冻蚀刻制样的方法, 在一定温度下, 将实验浓度的 DC $m-s-m$ 溶液用液氮快速冷冻干燥后, 喷镀白金, 利用 S4800 场发射扫描电子显微镜进行电镜观察。

2 实验结果及讨论

2.1 质量分数对 DC $m-2-m$ 溶液黏度的影响

在固定温度为 65℃, 剪切速率为 170 s^{-1} 的条件下, 考察联接基碳数 s 为 2 时, 不同碳链长度 (碳数) 羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度随其质量分数变化规律, 结果如图 1 所示。



1—DC 10-2-10; 2—DC 12-2-12; 3—DC 14-2-14;
4—DC 16-2-16; 5—DC 18-2-18

图 1 DC $m-2-m$ 溶液黏度随其质量分数的变化

从图 1 可以看出, DC $m-2-m$ 羧酸盐双子表面活性剂溶液黏度随其质量分数增加而不断增大, 并且在一定范围内 ($10 \leq m \leq 16$), 疏水链越长, 黏度增加越快, 溶液黏度突变升高时对应溶液质量分数越小, 表面活性剂的增黏能力越强; 但 $m > 16$ 后, 溶液黏度随质量分数的增加趋势又变缓, 增黏能力减弱。原因是随着表面活性剂质量分数的增大, 表面活性剂分子在水溶液中的聚集体结构发生显著改变, 线性胶束相互缠绕形成了网状结构, 从而大幅增加了溶液黏度, 适当增大疏水链碳数更有助于网状结构的形成^[10]。

2.2 分子结构对 DC $m-s-m$ 溶液黏度的影响

固定联接基碳数 ($s = 2$), 考察疏水链碳数 (m) 对 DC $m-2-m$ 溶液 (5%) 黏度的影响, 结果如图 2 (a) 所示。由图 2 (a) 可以看出, $10 \leq m \leq 16$ 时, 溶液

黏度随疏水链碳数的增加而增大; $m > 16$ 后溶液黏度开始下降。这是因为随着疏水链碳数的增加,溶液中聚集体曲率半径减小,线形胶束更易相互缠绕形成网状结构;而 m 为18的溶液黏度反而降低,这是因为疏水链过长,表面活性剂分子长链发生蜷曲,导致溶液中有效的疏水基团减少,黏度下降^[11]。

固定疏水链碳数($m = 16$),考察联结基碳数变化($s = 2, 3, 4$)对DC 16- s -16溶液(5%)黏度的影响,结果如图2(b)所示。由图2(b)可以看出,联结基碳数对DC系列羧酸盐阴离子双子表面活性剂溶液黏度有较大影响,在一定范围内($s = 2, 3, 4$)增大联结基碳数,溶液增黏效果明显,几乎成倍递增;其原因是当联结基团为2个亚甲基时,联结基团碳氢链将被完全拉直以削弱亲水离子头基间的静电斥力,此时联结基团暴露在胶团表面,不利于胶束形成;联结基较长时,离子头基间距离增大,静电斥力减小,联接基团柔性增大,较容易弯曲并插入胶团内部,易生成胶束^[12]。

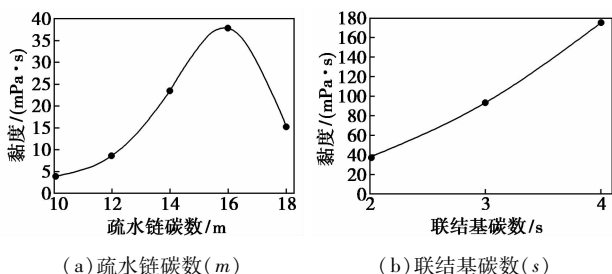
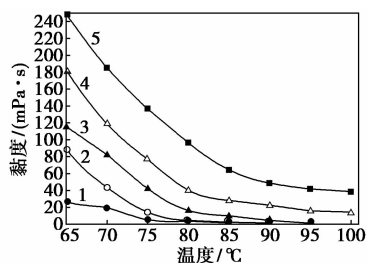


图2 分子结构对DC $m-s-m$ 溶液黏度的影响

2.3 温度对DC $m-s-m$ 溶液黏度的影响

温度是影响黏弹表面活性剂溶液黏度大小的的重要因素,溶液中的胶束结构会随着温度的升高而在一定程度上遭到破坏^[6]。不同疏水链碳数及联结基碳数的羧酸盐双子表面活性剂DC $m-s-m$ 溶液(8%)黏度随温度变化情况如图3所示。



1—DC 12-2-12; 2—DC 14-2-14; 3—DC 16-2-16;
4—DC 16-3-16; 5—DC 16-4-16

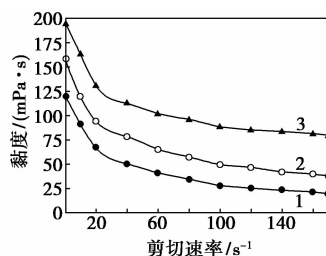
图3 DC $m-s-m$ 溶液黏度随温度的变化

从图3可看出,羧酸盐阴离子双子表面活性剂

DC $m-s-m$ 溶液在65~80°C间随温度的升高黏度下降迅速;80°C后, m 为12和14的2种活性剂溶液黏度趋于0, m 为16的3种活性剂溶液黏度下降缓慢,且 s 为3和4的2种活性剂耐温性更好。因此,羧酸盐阴离子双子表面活性剂DC $m-s-m$ 耐温性能受联结基碳数的影响更大,联结基碳数($s = 2, 3, 4$)越多,高温(80~100°C)稳定性越好。

2.4 剪切速率对DC 16-2-16 溶液黏度的影响

不同质量分数的DC 16-2-16溶液在65°C下黏度与剪切速率的关系如图4所示。



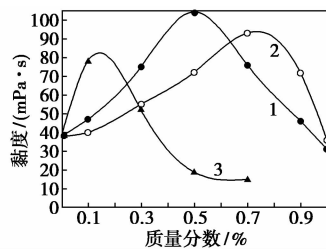
1—DC 16-2-16(3%); 2—DC 16-2-16(5%);
3—DC 16-2-16(7%)

图4 DC 16-2-16 溶液黏度随剪切速率的变化

由图4可以看出,随着剪切速率的增加,DC 16-2-16 溶液黏度逐渐降低,呈现假塑性流体特征;在剪切速率达到20 s⁻¹后黏度下降趋势变缓,具有较好的抗剪切性能,剪切速率为170 s⁻¹时,质量分数为5%的溶液黏度为37.8 mPa·s。DC 16-2-16 溶液的剪切变稀现象是因为剪切作用改变了溶液中的胶束形态和排列状态,胶束形态从线性胶束向球状胶束转变,排列状态由相互缠绕变为按流动方向的整齐排列^[4]。

2.5 无机盐对DC 16-2-16 溶液黏度的影响

固定温度为60°C,剪切速率为170 s⁻¹,考察不同质量分数无机盐对DC 16-2-16 溶液(5%)黏度的影响,结果如图5所示。



1—KCl; 2—NaCl; 3—MgCl₂

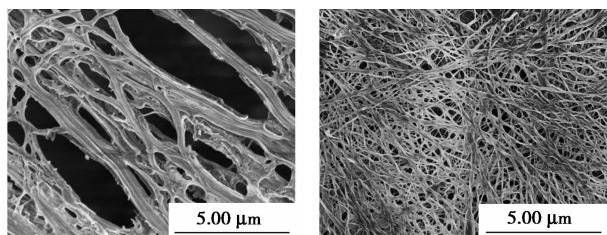
图5 无机盐对DC 16-2-16 溶液黏度的影响

由图5可以看出,随着无机盐质量分数的增加,DC 16-2-16 溶液黏度先增加后减小,不同无机盐存

在不同的最佳质量分数范围, KCl 和 NaCl 最佳质量分数范围分别为 0.3% ~ 0.7% 和 0.5% ~ 0.9%, 而 $MgCl_2$ 的质量分数在 0.3% 以内有增加溶液黏度的效果。无机盐的加入增强了聚集体表面的离子强度, 降低亲水头基间的静电斥力, 使胶束间的相互缠绕更为紧密, 溶液黏度增大; 离子强度过大时, 会使活性剂分子长链发生蜷曲, 阻碍胶束间的相互缠绕, 囊泡或球形胶束增多, 溶液黏度降低。因此, 无机盐对 DC $m-s-m$ 溶液黏度的影响与其离子强度有关, 离子强度越大的无机盐其最佳质量分数越小。

2.6 DC $m-2-m$ 溶液微观结构探讨

温度 50℃ 时, DC 10-2-10 溶液(1%) 和 DC 12-2-12 溶液(1%) 的扫描电镜图如图 6 所示。



(a) DC 10-2-10 溶液
结构(10 K)

(b) DC 12-2-12 溶液
结构(10 K)

图 6 DC $m-2-m$ 溶液的 SEM 图

从图 6 可以看出, DC 10-2-10 在溶液中的胶束呈线形, DC 12-2-12 在溶液中的胶束相互缠绕形成更为紧密的网状结构。结果表明, 增长疏水链长度可以促进羧酸盐双子表面活性剂溶液中的胶束从线形向网状转变。

3 结论

(1) 羧酸盐双子表面活性剂 DC $m-s-m$ 具有显著的黏度特性, 联结基碳数 ($s = 2$) 一定, 疏水链 ($10 \leq m \leq 16$) 越长, 其增稠能力越强, 溶液黏度突变所需活性剂质量分数越小, 溶液黏度越大; 疏水链碳数 ($m = 16$) 相同, 联结基碳数 ($s = 2, 3, 4$) 增多, 其增稠能力越强。

(2) 羧酸盐双子表面活性剂 DC $m-s-m$ 具有良好的耐温抗剪切性能, 其耐温性能受联结基碳数的影响更大, 联结基碳数 ($s = 2, 3, 4$) 越多, 高温 (80 ~ 100℃) 稳定性越好; 剪切速率越大, 黏度越小, 在剪切速率达到 20 s^{-1} 后黏度下降趋势变缓, 170 s^{-1} 时质量分数为 5% 的溶液黏度为 $37.8 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。

(3) 随着无机盐质量分数的增加, 羧酸盐双子

表面活性剂 DC 16-2-16 溶液黏度先升高后降低, 离子强度越大的无机盐其最佳质量分数越小。

(4) 微观结构检测的扫描电镜图证实了增长疏水链长度可以促进羧酸盐双子表面活性剂溶液中的胶束从线形向网状转变。

参考文献

- [1] Pei Xiaomei, Zhao Jianxi, Ye Yizhang, *et al.* Wormlike micelles and gels reinforced by hydrogen bonding in aqueous cationic gemini surfactant systems [J]. Royal Society of Chemistry, 2011, 7 (6): 2953 - 2960.
- [2] 赵剑曦. Gemini 表面活性剂的研究与发展方向 [J]. 精细与专用化学品, 2008, 16(2): 14 - 19.
- [3] Han Lijuan, Chen Hong, Luo Pingya. Viscosity behavior of cationic gemini surfactants with long alkyl chains [J]. Surface Science, 2004, 564(1/2/3): 141 - 148.
- [4] 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 (Petroleum Processing Section), 2014, 30(3): 542 - 547.
- [5] 陈洪, 叶仲斌, 韩丽娟, 等. 阳离子双子表面活性剂 C18-4-C18-2Br 的流变性能研究 [J]. 精细化工, 2011, 28(11): 1081 - 1085.
- [6] 皮银银, 张磊, 刘忠运, 等. 硫酸酯盐双子表面活性剂溶液流变性能研究 [J]. 石油天然气学报, 2011, 33(6): 135 - 138.
- [7] Tang Shanfa, Liu Zhongyun, Liu Shuang, *et al.* Research on rheological behavior of anion gemini surfactant solution [J]. Advanced Materials Research, 2010, 10(146/147): 536 - 541.
- [8] Xie Danhua, Zhao Jianxi, You Yi. The strong influence of alkyl tail length on the aggregation and viscoelasticity of carboxylate gemini surfactants with a *p*-dibenzenediol spacer in aqueous solution [J]. Colloid & Polymer Science, 2014, 292(11): 2785 - 2793.
- [9] 黄智, 李成海, 梁宇宁, 等. *N, N'*-双月桂酰基乙二胺二乙酸钠合成方法的改进 [J]. 精细化工, 2002, 19(1): 1 - 3.
- [10] 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.
- [11] 褚奇. 新型双子 (Gemini) 表面活性剂的合成、性能测试及其在三次采油 (EOR) 中的应用研究 [D]. 成都: 成都理工大学, 2009.
- [12] 廖辉, 唐善法, 雷小洋, 等. 联结基团对双子表面活性剂性能的影响研究进展 [J]. 精细与专用化学用品, 2013, 21(8): 39 - 42.
- [13] 秦安国, 张新民, 冯茹森, 等. 无机盐对磺酸盐型双子表面活性剂溶液表面性能的影响 [J]. 精细化工, 2012, 29(2): 122 - 125. ■