

油/水界面表面活性剂的复配协同机制

谭晶¹, 曹绪龙², 李英¹, 宋新旺², 何秀娟¹, 崔晓红², 李振泉²

(1. 山东大学胶体与界面教育部重点实验室, 济南 250100; 2. 中国石油化学胜利油田地质科学研究所, 东营 257015)

摘要 采用耗散颗粒动力学(DPD)方法模拟了椰油酸二乙醇酰胺(6501)分别与十二烷基- α -烯炔磺酸钠(DAOS)、椰油酰胺丙基二甲基甜菜碱(CAB)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)复配体系中表面活性剂在油/水界面的排布行为, 探讨了盐度及分子结构对单一和复配表面活性剂界面活性的影响, 从界面效率、界面密度和分子排布等角度讨论了油水界面表面活性剂混合体系的复配协同增效机制。

关键词 耗散颗粒动力学模拟; 界面密度; 界面效率; 超低界面张力; 复配增效

中图分类号 O648; O641

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2009)05-0949-05

近年来, 对表面活性剂复配协同增效的研究正在引起越来越多的重视, 不同结构的表面活性剂组成的复配体系不仅可以形成多种多样的体相缔合结构^[1~3], 而且在界面上可以发生协同吸附, 比单一表面活性剂体系降低界面张力的能力更强^[4,5], 利用表面活性剂复配提高界面活性已经成为强化采油等应用领域有效的技术措施之一. 由于从分子水平上研究液/液界面上的分子行为非常困难, 目前只有非线性共振光谱^[6]和 X 射线反射^[7]等技术能提供液/液界面的信息, 因此有关表面活性剂在油水界面的复配协同机制的研究报道很少. 本文采用耗散颗粒动力学(DPD)方法模拟了椰油酸二乙醇酰胺(6501)分别与十二烷基- α -烯炔磺酸钠(DAOS)、椰油酰胺丙基二甲基甜菜碱(CAB)和十二烷基苯磺酸钠(SDBS)复配体系中表面活性剂在油/水界面的排布行为, 探讨了盐度及分子结构对表面活性剂界面效率和效力的影响, 从分子水平上分析了混合表面活性剂在界面上协同吸附产生复配协同效应的机制, 为强化采油中表面活性剂的有效利用提供了指导.

1 研究方法

1.1 分子模拟

采用由 Hoogerbrugge 和 Koelman^[8]提出的 DPD 介观模拟方法, 采用 Espanol and Warren 模型^[9], 以改进的 Velocity-Verlet 算法求解^[10], 噪声震幅选择 $\sigma = 3$. 模拟中粒子的质量、温度和格子的长度都采用 DPD 单位, 能量采用 $k_B T$ 为单位.

模拟中的表面活性剂由亲水头基点 H 和疏水尾基点 T 等几个珠子组成, 具体的珠子划分情况如 Scheme 1 所示. 相连的点点之间采用简单的谐振动弹簧连结, 弹性系数 $C = 4.0$ ^[11]. 水分子和油分子分别用单个珠子 W 和 O 表示. 用相互作用参数 a 描述表面活性剂头基、尾基与水分子和油分子相互作用的大小, 该参数可以通过下式与 Flory-Huggins 参数 χ 相关联^[12,13]:

$$a_{ij} = a_{ii} + \frac{\chi_{ij}(T)}{0.306} = 25 + 3.27\chi_{ij}(T), \quad \rho = 3$$

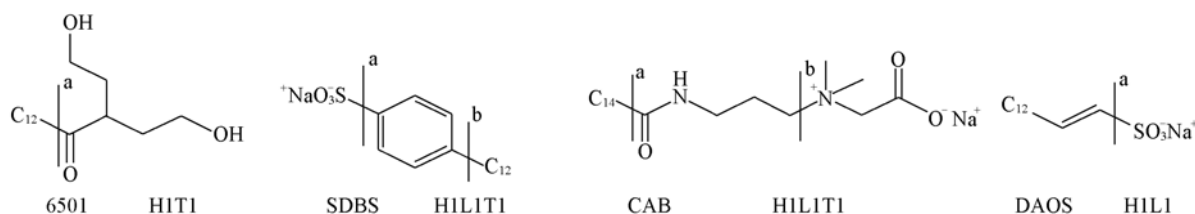
式中, a_{ij} 为 DPD 相互作用参数, ρ 为珠子密度, χ 为 Flory-Huggins 参数, χ 可以通过 Blend 模块进行全原子模拟, 由两者的相互作用混合能计算得到.

所有的模拟采用 NVT 系综. 模拟中采用 $20 \times 10 \times 10$ 的格子, 两界面具有周期性边界条件, 珠子密度为 3.0, 格子中共含有 6000 个珠子, 不同珠子之间的相互作用参数由上述全原子理论模拟得到.

收稿日期: 2008-09-16.

基金项目: 中国石油化工重大先导试验项目(批准号: P03003)和中国石油化工重点项目(批准号: P04049)资助.

联系人简介: 李英, 女, 博士, 教授, 主要从事胶体与界面化学研究. E-mail: yingli@sdu.edu.cn



Scheme 1 Configuration of surfactants and the partition of beads in DPD

H: Surfactant headgroup; L: surfactant spacer; T: surfactant tailgroup; 1: one bead.

DPD 模拟运行 20000 步, 步长 0.05, 弹性常数 4.0, 模拟体系通过 Gibbs 正则系综达到平衡状态. 本文所有的分子模拟计算均采用美国 Accelrys 公司的 Cerius 2 软件完成.

1.2 实验部分

1.2.1 试剂 十二烷基- α -烯基磺酸钠 (DAOS), 西安南风化工研究所提供, 纯度 >95%; 椰油酸二乙醇酰胺 (6501), 四川花语精细化工, 质量分数为 90%; 椰油酰胺丙基二甲基甜菜碱 (CAB), 胜利油田地质科学研究院提供, 质量分数为 35%; 十二烷基苯磺酸钠 (SDBS), 天津四通化工, 质量分数 \geq 90%; 氯化钠、氯化镁、氯化钙和碳酸氢钠均为分析纯.

1.2.2 油水界面张力测定 采用 TEXAS500 悬滴界面张力仪测定油水界面张力, 温度为 (60 ± 0.1) $^{\circ}\text{C}$, 以胜利油田孤岛原油为油相.

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂结构对其界面行为的影响

表面活性剂的分子结构导致其在体相中聚集和界面上吸附的趋势同时存在, 而只有在油水界面吸附的分子对界面张力的降低有直接作用. 区别于体相浓度, 表面活性剂在界面上的浓度称为界面密度 d_{int} ^[14]. 界面密度达到最高点时, 表面活性剂吸附到界面的个数定义为该表面活性剂的饱和吸附点 $d_{\text{int}}^{\text{max}}$. 具有高界面效率并可达到高界面密度的表面活性剂才具有高界面效力, 使界面张力大幅度降低, 因此表面活性剂在界面上吸附行为的研究对指导设计应用十分重要.

图 1 是 DAOS, 6501, CAB 及 SDBS 四种表面活性剂相对界面张力随其界面密度的变化曲线, 曲线的斜率表示表面活性剂的界面效率, 斜率越大界面效率越大^[15]. 饱和吸附点 $d_{\text{int}}^{\text{max}}$ 数据列于表 1. 结合

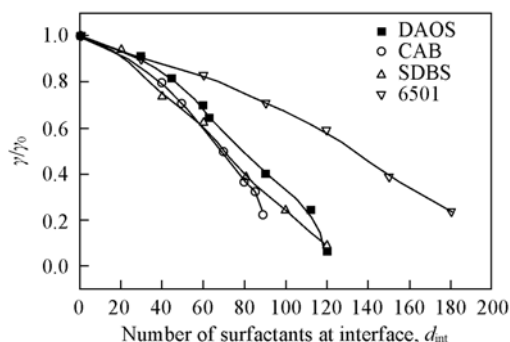


Fig. 1 Interfacial tension reduction (γ/γ_0) vs. the density of surfactants at oil/water interface

图 1 和表 1 可知, 离子型表面活性剂 DAOS 和 SDBS 及两性型表面活性剂 CAB 都具有较高的界面效率, 但它们在较低的界面密度下即可达到饱和吸附, $d_{\text{int}}^{\text{max}}$ 小, 导致界面效力降低. 非离子型表面活性剂 6501 具有较强的界面富集趋势, $d_{\text{int}}^{\text{max}}$ 较大, 但界面效率较低.

Table 1 Maximum interfacial density ($d_{\text{int}}^{\text{max}}$) of surfactant at saturated adsorption

Surfactant	6501	DAOS	CAB	SDBS
$d_{\text{int}}^{\text{max}}$	180	120	86	120

2.2 盐度对表面活性剂界面行为的影响

加入无机电解质会压缩离子型表面活性剂极性头周围的双电子层^[16], 并因电解质反离子插入离子型表面活性剂极性头之间, 部分屏蔽极性头之间产生电性排斥力^[17], 从而影响离子型表面活性剂在界面的吸附. 本文通过降低离子型表面活性剂头基之间的排斥参数 a_{HH} , 模拟溶液中无机盐浓度的增大^[18]. 图 2 为不同排斥参数 a_{HH} 下, SDBS 的极性头基在界面吸附层中的密度分布图. 由图 2 可见, 随着 SDBS 头基与头基之间的排斥参数由 35 (不外加无机盐) 减小到 25, SDBS 的界面密度增大, 界面效力提高, 与实验结果符合得很好. 图 3 为 SDBS 体系油水界面张力随盐度变化的实验结果, 少量 NaCl

的加入便引起界面张力的明显下降,但界面张力下降了一个数量级后基本保持不变,说明虽然盐度增大可以使离子型表面活性剂的界面密度增大,但增加幅度有限,界面效力仍然不能令人满意。

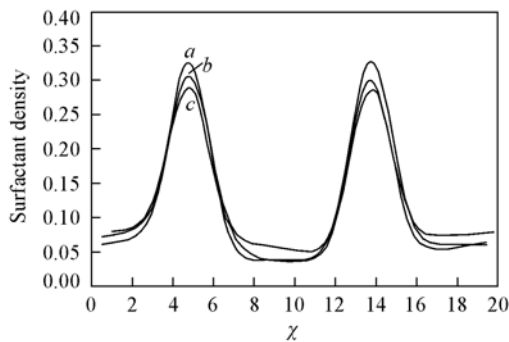


Fig. 2 Effect of the repulsion parameter a_{HH} (*a.* 25; *b.* 30; *c.* 35) on the distribution of SDBS

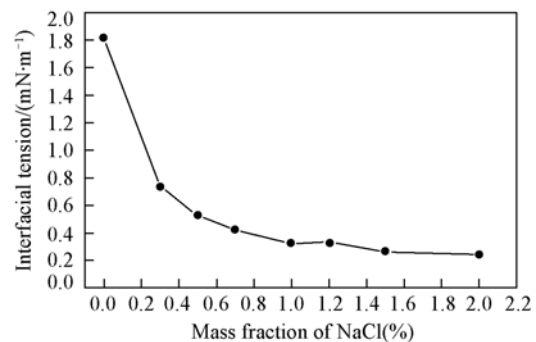


Fig. 3 Effect of salinity on interfacial tension in SDBS systems

对于非离子或两性型表面活性剂,无机盐通过与溶剂的相互作用影响溶液的有效浓度,从而进一步影响它们在界面上的吸附量,但影响程度比较小。

2.3 混合表面活性剂在油水界面的协同吸附和复配增效

上面的分析表明,离子型和两性型表面活性剂界面效率高但界面密度低,非离子表面活性剂界面密度高但界面效率低,使得单一表面活性剂的界面效力不高.盐度增大使离子型表面活性剂界面密度有所提高,但是提高程度有限.在表面活性剂混合及盐度改变的情况下,不同混合体系中表面活性剂的界面吸附行为大不相同,结果如图4所示.各混合体系的体相总浓度均为0.14% DPD浓度单位,混合体系中二组分的复配比例分别为0:10,1:9,10:0.

图4中横坐标表示体系中两种表面活性剂的总量之比,纵坐标表示界面上不同表面活性剂的吸附比例.图4谱线*a*表示体相与界面组成相同.对于离子型表面活性剂DAOS与6501的混合体系,在未加盐的情况下[图4(A)谱线*c*],谱线处于谱线*a*的下方,表明界面上DAOS的比例小于体相中的比例,即DAOS在界面上吸附的趋势低于6501.加入无机盐后,在混合溶液中DAOS含量较低的情况下[图4(A)谱线*b*],曲线处于曲线*a*的上方,表明盐度增加使得DAOS的界面吸附趋势大大增强,高于6501.随着溶液中DAOS浓度增大,分子在界面上达到饱和吸附,继续增大DAOS的体相浓度,再增加的DAOS将在水中形成胶束,界面吸附量不再增加,而6501可继续吸附直至两混合体系界面层达到饱和[图4(A)谱线*b*],图4(A)谱线与谱线*a*的交点即为界面层中DAOS的界面密度最大的点,此时DAOS与6501在界面协同吸附,既保持了DAOS的高界面效率和最大界面密度,又由于6501的协同吸附增大总界面密度,因此界面效力必然高于任何单一表面活性剂并且达到最高.另外,此点还表明此时表面活性剂复配体系在体相中与界面上两个组分的比例相同,可避免因吸附导致的色谱分离现象,对实际应用非常有利.两表面活性剂都达到饱和吸附的点即代表复配体系的最佳配比,对于DAOS与6501复配体系,该最佳配比是DAOS和6501质量比为3:7.

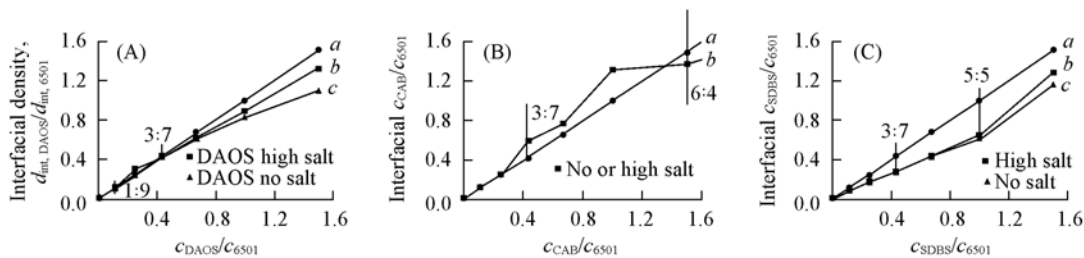


Fig. 4 Ratio of interfacial concentration vs. the ratio of systematic concentration

a. The ratio of interfacial concentration amount to the ratio of systematic concentration; dot below dotted line denotes the absorptive velocity of 6501 is faster than the other, vice versa. (A) DAOS-6501; (B) CAB-6501; (C) SDBS-6501.

对于两性表面活性剂CAB,即使在未加盐的情况下,界面吸附能力也较6501强[见(图4(B))],在界面上CAB达最大值后,再增加的CAB在溶液中形成胶束.与上述结果相似,CAB与6501混合体

系的最佳配比是 CAB, 6501 质量比为 6:4.

在 SDBS 与 6501 混合体系中, 无论在未加盐和加盐情况下, SDBS 的界面吸附趋势均低于 6501 [见图 4(C)], 界面上始终以 6501 分子的吸附占主导, 虽然有较高的界面密度但界面效率低, 因此混合体系的界面效力也不高.

对不同体系的三维界面分子排布图(图 5)进行对比观察, CAB, DAOS 和 SDBS 的单一体系达吸附饱和后, 界面上仍然存在很多空隙, 界面密度较低. DAOS-6501 和 CAB-6501 体系中, 6501 以分子簇形式插入到 DAOS 和 CAB 分子之间的空穴中, 界面层排布紧密, 既提高了界面效率也增大了界面密度, 界面效力必然显著提高. 对于 SDBS-6501 体系, 低界面效率的 6501 占据了吸附位, 高界面效率的 SDBS 吸附量小, 界面上分子排布错乱无章, 依然存在着很多空隙.

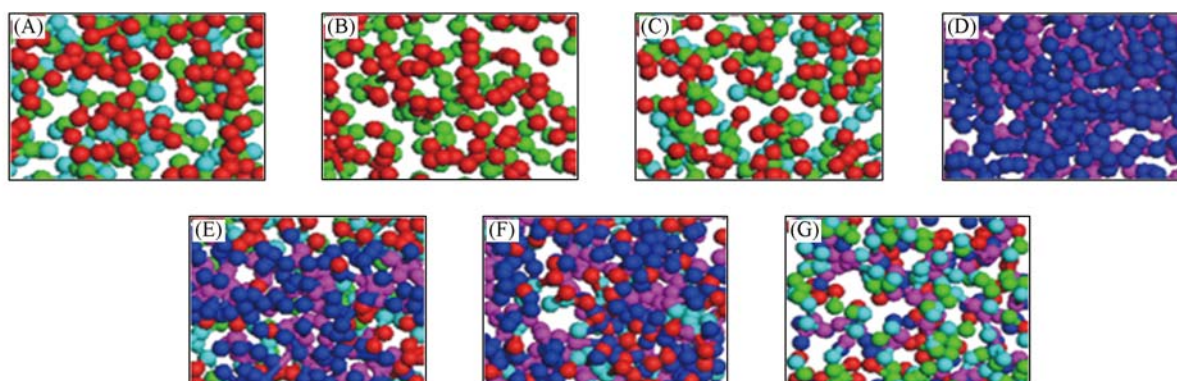


Fig. 5 Snapshot of interfacial layer

Purplish red beads: tailgroup of 6501; blue beads: headgroup of 6501; green beads: tailgroup; red beads: headgroup; light blue beads: spacer. (A) CAB; (B) DAOS; (C) SDBS; (D) 6501; (E) CAB-6501; (F) DAOS-6501; (G) SDBS-6501.

2.4 表面活性剂复配增效驱油体系的界面活性

表 2 所示是在 60 °C, 矿化水 (NaCl 1.346 g/L, NaHCO₃ 0.374 g/L, CaCl₂ 1.259 g/L 和 MgCl₂ 0.108 g/L) 中表面活性剂混合体系与原油的界面张力. DAOS 与 6501, CAB 与 6501 复配体系分别在质量比为 3:7, 6:4 时界面张力降到很低. 而 SDBS 与 6501 复配体系界面张力较大. 这与分子模拟给出的机制分析非常吻合. 根据前述的分析, 在该最佳配比情况下, 在体相浓度很低时即可使油水界面张力降至很低, 并且驱油体系的体相浓度不会随着驱油过程中吸附的发生而改变, 始终保持在最佳配比状态, 这有利于现场应用.

Table 2 Interfacial tension of mixed surfactants system

Mass ratio of two surfactants	$\gamma / (\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$		
	DAOS-6501	CAB-6501	SDBS-6501
7:3	>0.1	0.0898	>0.1
6:4	0.1606	0.00580	>0.1
4:6	0.0199	>0.01	0.1129
3:7	0.000223	>0.01	0.2017

3 结 论

分子结构对表面活性剂油/水界面行为有很重要的影响. 在油水界面, 离子型和两性表面活性剂具有高的界面效率, 而非离子型表面活性剂具有高的界面密度. 无机电解质会压缩离子性表面活性剂周围的双电子层, 部分屏蔽分子极性头基之间的电性排斥力, 使离子型表面活性剂的界面吸附趋势随盐度增大而提高. 通过研究 6501 与 DAOS, CAB, SDBS 复配体系中表面活性剂分子在界面的吸附行为发现, 在具有高界面效率的离子或两性表面活性剂的界面吸附趋势大于非离子表面活性剂的情况下, 界面层中非离子表面活性剂以分子簇形式插入到离子型或两性型表面活性剂分子吸附形成的空穴中时, 界面上分子排列紧密, 既具有高界面效率又具有高界面密度, 产生复配协同增效. 在最佳配比条件下, 离子型表面活性剂具有最大界面吸附密度, 体系具有最高界面效力, 在极低浓度下大幅度即可降低界面张力. 若离子型表面活性剂吸附趋势远低于非离子表面活性剂, 在这种情况下, 界面上分子排列比较散乱, 不能产生协同效应, 界面张力比较大. DPD 方法从分子水平上给出的油/水界面表面活性剂复配体系的信息, 为强化采油中驱油用表面活性剂的筛选和应用提供有效地指导.

参 考 文 献

- [1] Chen Z. X. , Deng S. P. , Li X. K. , *et al.* . J. Colloid Interface Sci. [J] , 2008 , **318** : 389—396
- [2] Amir Abbas Rafati , Hamed Maleki. Molecular Liquids[J] , 2007 , **135** : 128—134
- [3] WANG Zhong-Ni(王仲妮) , LI Gan-Zuo(李干佐) , ZHANG Gao-Yong(张高勇) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2006 , **27**(2) : 314—318
- [4] Aijaz A. Dar , Bedachanda Chatterjee , Ghulam M. Rather , *et al.* . J. Colloid Interface Sci. [J] , 2006 , **298** : 395—405
- [5] Shiloach A. , Blankschtein D. . Langmuir[J] , 1998 , **14** : 1618—1636
- [6] Richmond G. L. . Chem. Rev. [J] , 2002 , **102** : 2693—2724
- [7] Aleksey M. Tikhonov. J. Phys. Chem. B[J] , 2005 , **109** : 1210—1225
- [8] Hoogerbrugge P. J. . Europhys. Lett. [J] , 1992 , **19**(3) : 155—160
- [9] Sun H. Y. , Xu G. Y. , Li Y. M. , *et al.* . Fluorine Chemistry[J] , 2006 , **127** : 187—192
- [10] Komeiji Y. . Molecular Structure[J] , 2000 , **530** : 237—243
- [11] Groot R. D. . Rabone K. L. . Biophys. J. [J] , 2001 , **81**(2) : 725—736
- [12] Lu J. R. , Hromadova M. , Simister E. A. , *et al.* . J. Phys. Chem. [J] , 1994 , **98** : 11519—11526
- [13] YUAN Shi-Ling(苑士领) , LIU Cheng-Pu(刘成卜) , XU Gui-Ying(徐桂英) , *et al.* . Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J] , 2003 , **24**(6) : 1048—1051
- [14] Li Y. , He X. J. , Gao X. L. , *et al.* . J. Colloid Interface Sci. [J] , 2007 , **307** : 215—220
- [15] Li Y. , Zhang P. , Dong F. L. , *et al.* . J. Colloid Interface Sci. [J] , 2005 , **290** : 275—280
- [16] TENG Hong-Ni(滕弘霓) , WANG Fei(王飞) , SUN Mei-Juan(孙美娟) , *et al.* . Acta Chimica Sinica(化学学报)[J] , 2005 , **63**(17) : 1570—1574
- [17] Cefelia Leal , Elham Moniri , Luis Pegado , *et al.* . P. B. J. Chem. Phys. [J] , 2007 , **111** : 5999—6005
- [18] Rekvig L. , Kranenburg M. V. . Langmuir[J] , 2003 , **19** : 8195—8205

Investigate of Synergistic Effects Mechanism of Mixed Surfactants at the Oil/Water Interface

TAN Jing¹ , CAO Xu-Long² , LI Ying^{1*} , SONG Xin-Wang² , HE Xiu-Juan¹ ,
CUI Xiao-Hong² , LI Zhen-Quan²

(1. Key Laboratory for Colloid & Interface Chemistry of State Ministry of Education ,
Shandong University , Jinan 250100 , China ;

2. Geological Scientific Research Institute , Shengli Oilfield , Dongying 257015 , China)

Abstract The method of dissipative particle dynamics was adopted to simulate the interfacial orientation of mixed systems between coconut diethanol amide(6501) and dodecyl alpha olefin sulfonate(DAOS) , cocoanut amide propyl betaine(CAB) , sodium dodecyl benzene sulfonate(SDBS) respectively at the oil/water interface. The effect of salt and molecular structure on the interfacial activity of pure and mixed surfactant systems were investigated. The mechanism of synergistic effects of mixed surfactants is analyzed from the aspects of interfacial efficiency, interfacial density, the array shape of molecules and so on. It was observed that nonionic surfactants have high absorption tendency but low interfacial efficiency, while ionic surfactants have high interfacial efficiency which can be increased with the increase of salinity but low absorption tendency. In the case that ionic or zwitterionic surfactants with higher interface adsorption tendency coexisting with nonionic surfactants, the cavities at the interface layer formed by ionic or zwitterionic surfactants are filled with nonionic surfactant clusters, synergistic effects could be introduced and interface tension could be decreased to ultra low value at low surfactant concentration because of high interfacial efficiency coursed by high interfacial density and high interfacial effectiveness of the mixed surfactants.

Keywords Dissipative particle dynamics; Interfacial density; Interfacial efficiency; Ultra low interfacial tension; Synergistic effect

(Ed. : V , I)