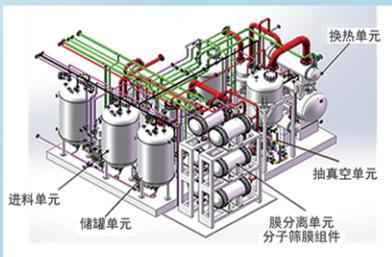




浙江汇甬新材料有限公司

微波合成第二代脱水膜

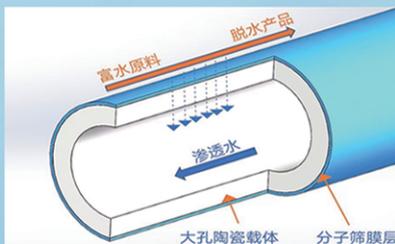


国家自然科学基金二等奖 成果转化

IChemE全球 创新产品冠军

微波分子筛膜 脱水性能遥遥领先

共沸体系、热敏体系、含水有机物脱水精制换代技术



收率高、能耗低、连续脱水、无需再生

在如下领域的有机物脱水精制已有工业化应用

锂电池电解液溶剂及NMP生产、回收
BDO产业链、煤化工、石油化工精细化学品
制药行业、溶媒回收、燃料乙醇、超纯溶剂

广泛适用于醇类、醚类、酯类、酮类、苯系物、卤代烃的脱水精制



网址: www.hymater.com

固定电话: 0574-87648996

电话: 13396592011

地址: 浙江省宁波市江北高新园区庆丰路联东U谷国际港56号楼

阴-非离子型高分子表面活性剂的制备及性能

吕斌^{1,2,4}, 刘煜晨^{1,2,4}, 杨海恩³, 胡家瑞^{1,2,4}, 高党鸽^{1,2,4*}

(1. 陕西科技大学 轻工科学与工程学院, 陕西 西安 710021; 2. 西安市绿色化学品与功能材料重点实验室, 陕西 西安 710021; 3. 西安长庆化工集团有限公司, 陕西 西安 710021; 4. 陕西科技大学 轻化工程国家级实验教学示范中心, 陕西 西安 710021)

摘要: 脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO) 和丙烯酸 (AA) 通过酯化反应合成了脂肪醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯中间体 (AEO-AA), AEO-AA 与苯乙烯磺酸钠、丙烯酸十二酯通过自由基聚合反应制备了阴-非离子型高分子表面活性剂 (P-AASL)。采用 FTIR、¹HNMR、GPC、DLS 和 TEM 对 P-AASL 进行了表征, 通过 DSC、光学接触角测试仪、表面张力仪、旋转滴界面张力仪对其性能进行了测试。考察了 $m(\text{P-AASL}) : m(\text{石油磺酸钠})$ 对复配表面活性剂体系表界活性和洗油效率的影响。结果表明, P-AASL 数均相对分子质量为 12121, 相对分子质量为 14027, 多分散指数为 1.157; P-AASL 在水溶液中为分散均匀的球状胶束, 平均粒径为 141.7 nm, 多分散指数为 0.136; P-AASL 水溶液的临界胶束质量浓度为 0.62 g/L, 最低表面张力为 33.4 mN/m; 质量分数 0.3% 的 P-AASL 水溶液可将油水界面张力降低至 1×10^{-1} mN/m, 将油湿性天然岩心的水接触角降至 40° 以下; 复配表面活性剂体系可将原油和水界面张力降至 1×10^{-3} mN/m, 洗油效率可达 77% 左右。

关键词: 高分子表面活性剂; 阴-非离子型表面活性剂; 脂肪醇聚氧乙烯醚; 界面张力; 复配协同

中图分类号: TQ423

文献标识码: A

文章编号: 1003-5214 (2025) 01-0112-07

开放科学 (资源服务) 标识码 (OSID):



Preparation and properties of anionic-nonionic polymeric surfactant

LYU Bin^{1,2,4}, LIU Yuchen^{1,2,4}, YANG Haien³, HU Jiarui^{1,2,4}, GAO Dangge^{1,2,4*}

(1. College of Bioresources Chemical & Materials Engineering, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Green Chemicals and Functional Materials, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Xi'an Changqing Chemical Group Co., Ltd., Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. National Demonstration Center for Experimental Light Chemistry Engineering Education, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China)

Abstract: Anionic-nonionic polymeric surfactant (P-AASL) was prepared from free radical polymerization of fatty alcohol polyoxyethylene ether acrylate intermediates (AEO-AA), which was obtained from esterification reaction of fatty alcohol polyoxyethylene ether (AEO) and acrylic acid (AA), with sodium styrene sulfonate as well as dodecyl acrylate, and characterized by FTIR, ¹HNMR, GPC, DLS and TEM. The surfactant P-AASL were then evaluated by DSC, optical contact angle tester, surface tension tester and spinning drop interfacial tensiometer, while the influence of $m(\text{P-AASL}) : m(\text{sodium petroleum sulfonate})$ on the interface activity and oil washing efficiency of composite surfactant system were investigated. The results showed that P-AASL displayed a number-average relative molecular mass of 12121, weight-average relative molecular mass of 14027, and a polydispersion index of 1.157. P-AASL presented as a uniformly spheroidal micelle with an average particle size of 141.7 nm and a polydispersion index of 0.136 in aqueous solution. The critical micelle mass concentration of P-AASL aqueous solution was 0.62 g/L, and the lowest

收稿日期: 2024-01-03; 定用日期: 2024-02-20; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240007

基金项目: 陕西省重点研发计划项目 (2023YBGY-483); 陕西省创新能力支撑计划项目 (2021TD-16)

作者简介: 吕斌 (1980—), 男, 教授, E-mail: xianyanglvbin@163.com. 联系人: 高党鸽 (1982—), 女, 教授, E-mail: dangge2000@126.com.

surface tension was 33.4 mN/m. P-AASL aqueous solution with 0.3% mass fraction could reduce the oil-water interfacial tension to 1×10^{-1} mN/m, and the water-contact angle of oil-wet natural core to less than 40° . The compound surfactant system could reduce the interfacial tension between crude oil and water to 1×10^{-3} mN/m, with an oil washing efficiency of about 77%.

Key words: polymeric surfactants; anionic-nonionic surfactants; fatty alcohol polyoxyethylene ethers; interfacial tension; compound coordination

高分子表面活性剂^[1-2]是通过自由基共聚或嵌段接枝改性, 在聚合物骨架上引入表面活性基团, 或由多个活性单体共聚合成的多功能活性高分子材料^[3-6]。在聚合物链段上引入特定的功能性基团能够使高分子表面活性剂具备降低表界面张力、润湿反转和乳化增溶等多重功能^[7-12], 通过驱动地层中剩余的油, 进而显著提高采收率, 是一种极具发展前景和研究价值的新型化学驱^[9-12]。现有的大部分高分子表面活性剂对温度和无机盐较为敏感^[7-8], 在高温高盐油藏中的各项性能明显下降。

非离子表面活性剂的亲水基通常包含醚基和羟基, 具有良好的耐盐、耐酸碱、耐电解质及较好的配伍性, 已被广泛应用于石油化工等行业^[13]。阴离子表面活性剂具有成本低、界面活性高、在砂岩表面上吸附量少、耐温性能好等特点, 在化学驱油中具有重要应用, 但其耐盐性较差、临界胶束浓度(CMC)较高^[14]。阴-非离子型表面活性剂兼具阴离子与非离子表面活性剂的众多优点, 如良好的水溶性和配伍性, 耐高温高盐和抗分解等^[15-17], 具有重要的研究意义。然而, 阴-非离子结构在表面活性剂中的应用仍然较少, 此类结构与性能之间的关系尚未清晰。

本文拟以脂肪醇聚氧乙烯醚(AEO)、丙烯酸(AA)、对苯乙烯磺酸钠(SSS)和丙烯酸十二酯(LA)等为原料, 设计合成一种阴-非离子型高分子表面活性剂(P-AASL), 通过 FTIR、¹HNMR、DLS 及 TEM 对其结构进行表征, 考察其表面活性、热稳定性、润湿性、耐盐性及乳化原油和洗油性能, 以期阴-非离子结构在表面活性剂中的应用以及结构与性能之间的关系研究提供参考。

1 实验部分

1.1 材料、试剂与仪器

原油, 天然岩心, 石英砂, 长庆油田长 12 井。AEO, 工业级, 河北永泰化工集团; AA, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 对苯二酚、对甲苯磺酸, 分析纯, 天津市大茂化学试剂有限公司;

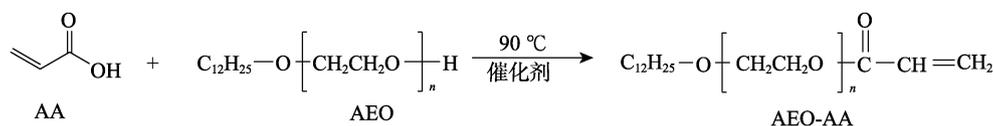
SSS、LA, 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 过硫酸铵(APS)、异丙醇, 分析纯, 天津市天力化学试剂有限公司; 石油磺酸钠, 工业级, 四川绿聘生物有限公司。

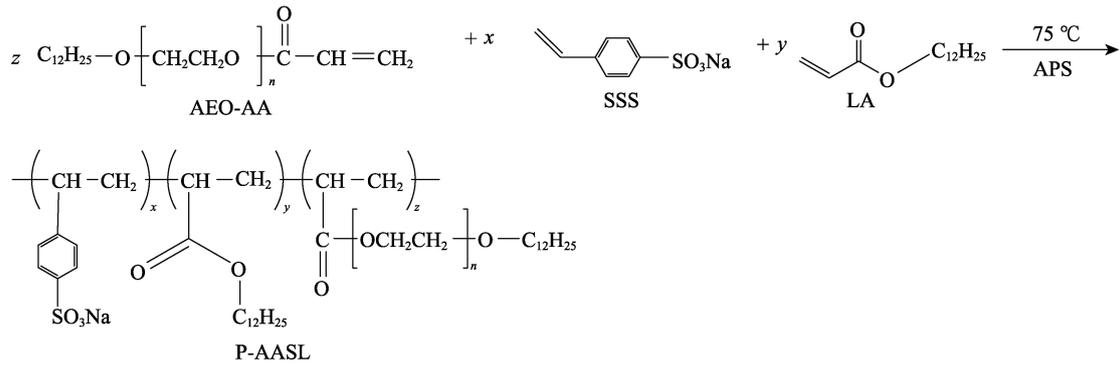
VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、AVANCE NEO 600 MHz 型核磁共振波谱仪(NMR), 德国 Bruker 公司; E2695 型凝胶渗透色谱仪(GPC), 美国 Waters 公司; Zetasizer Nano ZS90 型纳米粒度及 Zeta 电位分析仪(DLS), 英国马尔文仪器有限公司; Tecnai G2 F20 S-Twin 型透射电子显微镜(TEM), 美国 FEI 公司; STA449F3-1053M 型同步热分析仪(DSC), 德国 Netzsch 公司; Attension 20 型光学接触角测试仪, 芬兰 Biolin 科技公司; TX-500C 型旋转滴界面张力仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; QBZY-1 型表面张力仪, 上海方瑞仪器有限公司。

1.2 制备方法

将 116.56 g (200 mmol) AEO、15.84 g (220 mmol) AA 加入到 500 mL 三口烧瓶中并搅拌均匀, 再加入 4.46 g (27 mmol) 对甲苯磺酸和 0.0864 g (0.78 mmol) 对苯二酚, 密封装置并持续通 N₂ 除氧, 在 90 °C 油浴下反应 7 h, 得到棕黄色产物。将产物用饱和 NaCl 溶液清洗 3 次, 在去离子水中低温重结晶去除残余 NaCl, 得到 114.51 g 金黄色黏稠状液体, 即纯化后的脂肪醇聚氧乙烯醚丙烯酸酯中间体(AEO-AA)。

将 6.00 g AEO-AA 溶解在 15 mL 去离子水中, 然后加入到三口烧瓶中, 用质量分数 10% 的 NaOH 溶液调体系 pH=7, 待搅拌温度升至 75 °C 时开始缓慢滴加 10 mL (0.08 mol/L) APS 水溶液、15 mL (1.2 mol/L) SSS 水溶液、3 mL (4 mol/L) LA 异丙醇溶液, 75 °C 恒温反应 5 h, 得到淡黄色黏稠状液体, 即为目标产物高分子表面活性剂。最后, 用丙酮重复洗涤 3 次, 将洗涤后的样品置于烘箱中, 在 105 °C 下烘干, 得 9.00 g 浅黄色粉末, 记为 P-AASL。其反应式如下所示。





1.3 结构表征

1.3.1 FTIR 测试

将 AEO-AA 和 P-AASL 分别与 KBr 混合后在 105 °C 下干燥 4 h, 分别压片, 进行 FTIR 测试, 分辨率为 1 cm⁻¹。

1.3.2 ¹HNMR 测试

将 AEO-AA 和 P-AASL 分别溶于 D₂O 中, 进行 ¹HNMR 表征, 射频 600 MHz, 磁场强度 14.1 T。

1.3.3 GPC 测试

将 P-AASL 用 0.1 mol/L 的亚硝酸钠缓冲液配制成质量浓度为 3 g/L 的待测液, 进行 GPC 测定, 流速设置为 1.5 mL/min。

1.3.4 DLS 测试

将 P-AASL 用去离子水配制成质量分数为 0.1% 的水溶液, 进行粒径及分散性测试, 折光系数 1.468, 吸光指数 0.001。

1.3.5 TEM 测试

将 P-AASL 用去离子水配制成质量分数为 0.1% 的水溶液, 将其滴加在铜网上, 放置 2 h 后滴加质量分数 1% 的磷钨酸水溶液进行染色处理, 在干燥箱中干燥 24 h 后进行 TEM 表征, 加速电压 200 kV, 分辨率 0.24 nm。

1.4 性能测试

1.4.1 表面张力测试

配制不同质量浓度梯度 (1×10⁻⁴~10 g/L) 的样品水溶液, 于 25 °C 下采用吊片法测定样品水溶液的表面张力, 绘制表面张力-质量浓度关系曲线。对得到的数据进行线性拟合, 两条拟合线交点纵坐标值为 CMC。

1.4.2 界面张力测试

配制不同质量分数 (0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%) P-AASL 水溶液, 于 25 °C 下使用旋转界面张力仪进行测试。

1.4.3 润湿性测试

将天然油岩切片打磨光滑烘干, 在 25 °C 下测试质量分数为 0.3% 的 P-AASL 水溶液与岩心片之间的动态水接触角。

1.4.4 乳化性测试

将 P-AASL 配制成质量分数为 0.3% 的水溶液, 取 50 mL 加入到 100 mL 具塞式量筒中, 再加入 50 mL 原油, 上下振动 5 次后静止 1 min, 重复操作 5 次, 最后 1 次开始计时, 记录下层分出 10 mL 水所需要的时间。

1.4.5 热稳定性测试

称取约 5.0 mg P-AASL 粉末于 Al₂O₃ 坩埚中, 并将其置于同步热分析仪中, 在 N₂ 下, 从 30 °C 加热到 700 °C, 以升温速率 10 °C/min 进行测试。对 TG 结果进行一阶微分后得到 DTG 数据。

1.4.6 耐盐性测试

分别配制矿化度为 20~140 g/L 的 NaCl 溶液和矿化度为 2~10 g/L 的 CaCl₂ 溶液, 然后使用两种矿化水分别配制质量浓度为 0.3% 的 P-AASL 溶液, 静置 2 h 后, 观察是否有沉淀、絮状物等新相产生, 以测试表面活性剂的溶解性及耐盐性。

1.4.7 洗油效率测试

准备 40~60 目石英砂, 用筛网筛去细小杂质组分后用去离子水清洗 3 次, 置于 105 °C 烘箱中烘干; 将烘干后的石英砂与原油按照质量比 4:1 混合搅拌均匀, 置于 80 °C 烘箱中老化 48 h 以上, 得到油砂; 将 2.00 g (m₁) 油砂和一定量质量分数为 0.3% 的表面活性剂溶液 (没过油砂) 加入到洗油瓶 (m₀) 中, 并振荡混合, 再密封置于 80 °C 烘箱中 24 h; 用去离子水冲洗油砂数次后, 将洗油瓶和油砂放入 80 °C 烘箱中至恒重, 质量记为 m₂ (g), 根据式 (1) 计算洗油效率 (η, %) [18-19], 其中, 40% 为油砂含油量:

$$\eta/\% = [m_1 - (m_2 - m_0)] / 40\% \times 100 \quad (1)$$

1.5 协同复配性实验

协同复配作用是指表面活性剂混合物的性能优于其组分性质的一种效应^[20]。小分子表面活性剂石油磺酸钠因其配伍性好、原料易得以及拥有较低成本等原因在油田开采中被广泛应用^[20-21]。因此, 将石油磺酸钠与 P-AASL 进行复配, 考察质量分数为 0.3% 时, 不同复配比例下体系与原油之间的界面活性、乳化性能和洗油性能。

将 P-AASL 与石油磺酸钠按不同质量比 (0 : 10、1 : 9、2 : 8、3 : 7、4 : 6、5 : 5) 混合, 进而配制成质量分数 0.3% 的表面活性剂溶液进行性能测试。

2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

2.1.1 FTIR 分析

图 1 为 AEO-AA 和 P-AASL 的 FTIR 谱图。

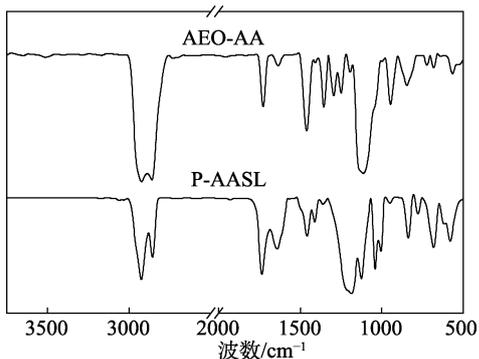


图 1 AEO-AA 和 P-AASL 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectra of AEO-AA and P-AASL

由图 1 可知, 对于 AEO-AA 来说, 1728 cm^{-1} 处对应羰基 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰; 2930 与 2852 cm^{-1} 处对应饱和脂肪烃 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰; 1408 cm^{-1} 处对应含有一个取代基的 $\text{C}=\text{C}$ 键的面内剪切形变振动吸收峰; 1630 cm^{-1} 处对应 $\text{C}=\text{C}$ 键的的振动收缩吸收峰; 1120 cm^{-1} 处对应 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动吸收峰。对于 P-AASL 来说, 1463 cm^{-1} 处对应 $-\text{CH}_3$ 的弯曲振动吸收峰; 1724 cm^{-1} 处对应 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动吸收峰; 1186 cm^{-1} 处对应 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 的不对称伸缩振动吸收峰; 2935 和 777 cm^{-1} 处对应苯环上不饱和 $\text{C}=\text{H}$ 的伸缩振动吸收峰和面外弯曲振动吸收峰; 1004 和 1039 cm^{-1} 处分别对应 SO_3^- 的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰。结果初步表明, P-AASL 已成功合成。

2.1.2 ^1H NMR 分析

图 2 为 AEO-AA 和 P-AASL 的 ^1H NMR 谱图。

由图 2 可知, 在 AEO-AA 的 ^1H NMR 谱图中, $\delta=3.62$ 对应分子链上聚醚结构中 $-\text{CH}_2-$ 的质子信号峰, $\delta=5.89$ 、 6.15 和 6.36 处对应双键 $-\text{HC}=\text{CH}_2$ 上的 3 种质子信号峰。在 P-AASL 的 ^1H NMR 谱图中, $\delta=2.38$ 对应主链上 $-\text{CH}_2-$ 的质子信号峰; $\delta=3.62$ 处为 $(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n$ 中 $-\text{CH}_2-$ 的质子信号峰, $\delta=7.58$ 对应 P-AASL 主链上苯环 $\text{C}=\text{H}$ 的质子信号峰。结合 FTIR 谱图, 结果表明, 成功合成了 P-AASL。

2.1.3 GPC 分析

图 3 和表 1 为 P-AASL 的 GPC 测试结果。

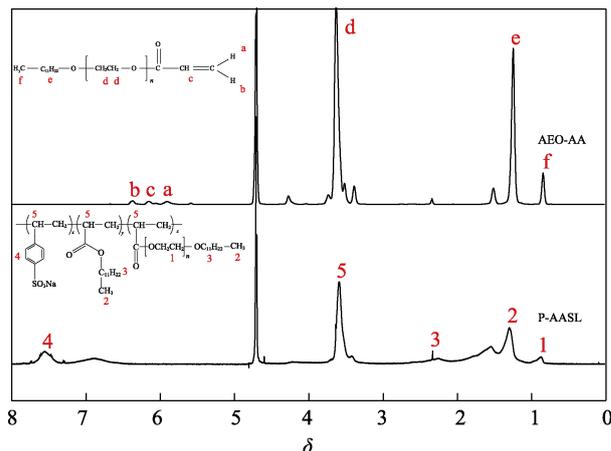


图 2 AEO-AA 和 P-AASL 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2 ^1H NMR spectra of AEO-AA and P-AASL

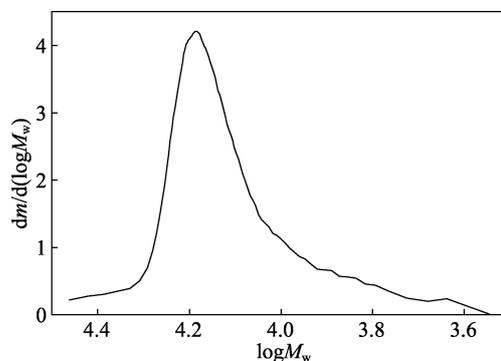


图 3 P-AASL 的 GPC 曲线
Fig. 3 GPC curve of P-AASL

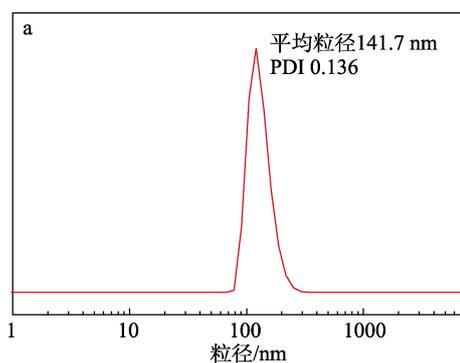
表 1 P-AASL 的 GPC 测试数据
Table 1 GPC test data for P-AASL

M_n	M_w	PDI
12121	14027	1.157

由图 3 和表 1 可知, P-AASL 的数均相对分子质量 (M_n) 为 12121, 重均相对分子质量 (M_w) 为 14027, 表明 P-AASL 属于高分子表面活性剂; 多分散指数 (PDI) 为 1.157, 表明产物相对分子质量的分布较集中, 说明聚合反应稳定性较好。

2.1.4 DLS 和 TEM 分析

图 4 为 P-AASL 在水中形成胶束的粒径分布 (DLS) 和 TEM 图。



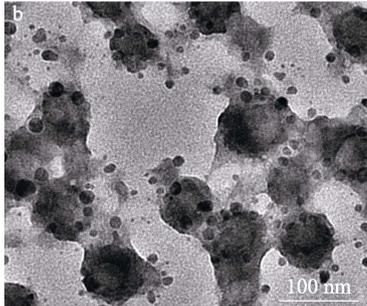


图 4 P-AASL 的粒径分布曲线 (a) 和 TEM 图 (b)
Fig. 4 Particle size distribution curve (a) and TEM image (b) of P-AASL

由图 4a 可知, P-AASL 胶束粒径集中分布在 80~200 nm, 且为单峰分布, 平均粒径为 141.7 nm, PDI 为 0.136, 表明 P-AASL 在水溶液中形成的胶束粒径较小, 分散性良好。

由图 4b 可知, P-AASL 在水中形成了较为规整的球状胶束, 其粒径在 80~110 nm。由于 P-AASL 含有较长的疏水烷基链, 成胶束能力较强, 且疏水链之间发生了分子内缔合, 柔性的聚醚长链易折叠, 使得表面活性剂聚集形成的球形胶束曲率更大, 因此形成的胶束粒径较小, 分布较集中^[21]。TEM 的粒径结果(80~110 nm)略小于 DLS 结果(80~200 nm), 这是由于, TEM 测试的是高分子表面活性剂的干样, 而 DLS 是在水溶液中得到的结果, 而表面活性剂胶束在水中会吸水膨胀, 所以 DLS 测试粒径数据一般会略大。

2.2 应用性能分析

2.2.1 表面张力及 CMC 分析

图 5 为 25 °C 时 P-AASL 表面张力随着其水溶液质量浓度的变化曲线。

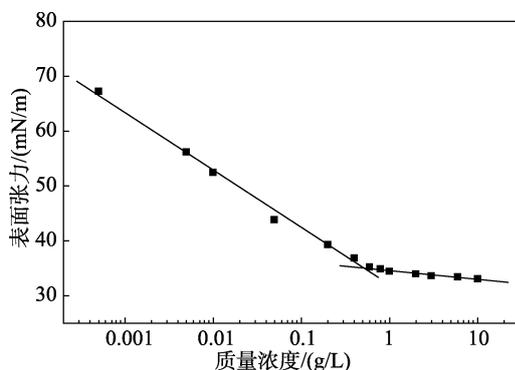


图 5 P-AASL 的表面张力与质量浓度的关系
Fig. 5 Relationship between surface tension and mass concentration of P-AASL

由图 5 可知, P-AASL 的表面张力随着其质量浓度的增大而逐渐降低, 在快速降低到一定值后, 水溶液的表面张力随着质量浓度的增大逐渐趋于平稳。对测试得到的数据点进行线性拟合求交点, 得

到 P-AASL 的 CMC 为 0.62 g/L, 最低表面张力为 33.4 mN/m, 表明 P-AASL 具有较好的表面活性, 能将水溶液的表面张力降低至较低水平。

2.2.2 界面张力分析

图 6 为 25 °C 下 P-AASL 的油水界面张力随着其质量分数的变化曲线。

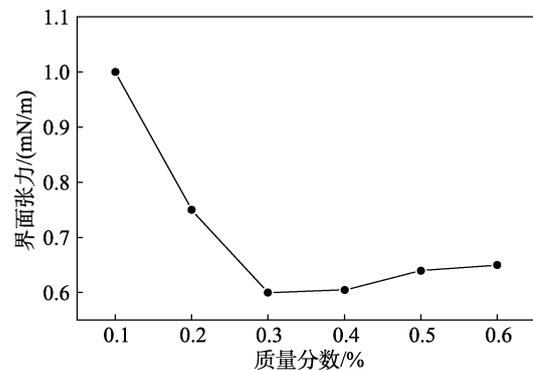


图 6 P-AASL 的界面张力与质量分数的关系
Fig. 6 Relationship between interfacial tension and mass fraction of P-AASL

由图 6 可知, P-AASL 溶液的界面张力随着质量分数的升高快速降低, 在质量分数>0.3%后略有上升, 但界面张力均能达到 1×10^{-1} mN/m 数量级, 表明 P-AASL 具有较好的界面活性, 与小分子表面活性剂配合使用具有降低至超低界面张力的潜力。

2.2.3 润湿性分析

图 7 为 P-AASL 水溶液与天然岩心的水接触角随着时间的变化曲线。

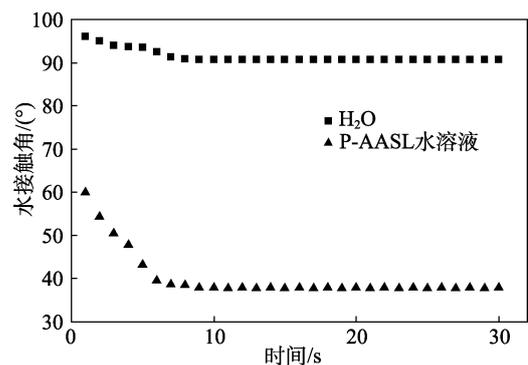


图 7 P-AASL 水溶液与岩心的水接触角随着时间的变化曲线
Fig. 7 Change curve of water contact angle of P-AASL aqueous solution with time

由图 7 可知, 在水润湿过程中, 天然岩心的水接触角均在 90° 以上, 表明岩石为油湿性; 而 P-AASL 水溶液与岩心的水接触角在润湿 10 s 后降至 40° 以下, 表明其具有优异的润湿反转性。油藏储层岩石多为油湿或混合润湿, 不利于原油从岩石喉孔中剥离驱出, P-AASL 能够显著减小岩石表面的水接触

角, 可以使油滴在岩石表面的黏附力下降, 易于剥离乳化。

2.2.4 耐盐性分析

油藏储层中含有的一价或二价电解质能压缩表面活性剂上阴离子基团的扩散双电子层, 并减小离子基团间的电斥力, 使表面活性剂在水中的溶解度降低^[20,22], 随着溶液中盐含量的增加, 表面活性剂最终会从水溶液中析出, 形成新相^[20-21]。表 2 为 P-AASL 耐盐性测试结果。

表 2 NaCl 和 CaCl₂ 矿化度对 P-AASL 溶解性的影响
Table 2 Effects of degree of mineralization of NaCl and CaCl₂ on solubility of P-AASL

盐	NaCl 质量浓度/(g/L)					CaCl ₂ 质量浓度/(g/L)				
	20	50	80	110	140	2	4	6	8	10
溶解情况	N	N	N	N	N	N	N	N	N	Y

注: “N” 表示无新相出现; “Y” 表示有新相出现。

从表 2 可以看出, P-AASL 在矿化度为 140 g/L 的 NaCl 溶液和矿化度为 8 g/L 的 CaCl₂ 溶液中均能快速溶解, 并且无沉淀、絮状物等新相产生, 静置 2 h 后仍没有变化, 表明 P-AASL 耐盐性较好, 在中高盐和高高盐^[20]储层具备一定的适用性。

2.2.5 热稳定性分析

图 8 为 P-AASL 的 TG 和 DTG 曲线。

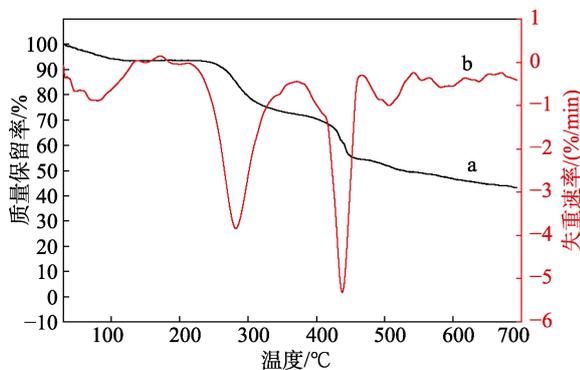


图 8 P-AASL 的 TG (a) 和 DTG (b) 曲线
Fig. 8 TG (a) and DTG (b) curves of P-AASL

由图 8 可知, P-AASL 的热失重共分为 4 个阶段, 首先, 25~200 °C 的热失重是由 P-AASL 中的少量吸附水和结合水蒸发所致; 其次, 200~370 °C 的热失重是由 P-AASL 链上柔性聚醚链热分解所致; 然后, 在 370~470 °C 范围内的失重是由 P-AASL 主链、长烷基链和磺酸基分解导致^[20]; 最后, 在 470~550 °C 范围内的热失重主要是由 P-AASL 炭化分解后的残渣再进一步分解导致。700 °C 时, P-AASL 的残炭量为 43.28%, 表明 P-AASL 具有较好的热稳定性。由图 8 还可知, P-AASL 在 284 和 440 °C 处有两个较大的分解峰, 前者是侧链聚醚链

分解所致, 后者是聚合物主链、长烷基链和磺酸基分解所致, 这与 TG 测试结果吻合。最大分解速率温度 (T_{max}) 为 440 °C, 最大分解速率为 5.31%/min。上述结果表明, P-AASL 主链上的表面活性基团在 300 °C 以上才发生大量热分解, 证明其具有较好的热稳定性。

2.3 协同复配性分析

2.3.1 动态界面张力分析

图 9 为 P-AASL 与石油磺酸钠不同质量比复配表面活性剂体系的动态界面张力。

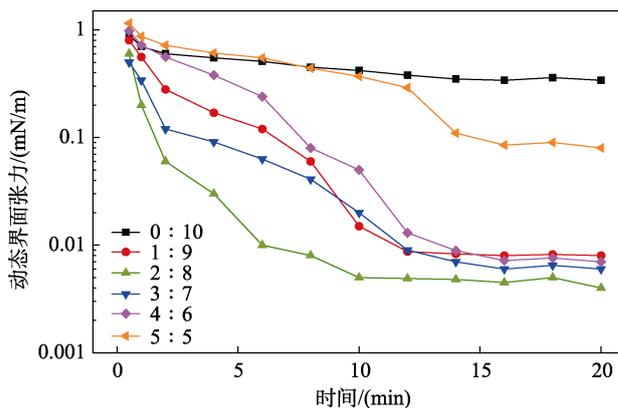


图 9 P-AASL 与石油磺酸钠不同质量比复配表面活性剂体系的动态界面张力

Fig. 9 Dynamic interfacial tension of surfactant systems of P-AASL and sodium petroleum sulfonate mixed surfactant systems with different mass ratio

由图 9 可以发现, 当 $m(\text{P-AASL}) : m(\text{石油磺酸钠}) = 0 : 10$ 时, 单一石油磺酸钠只能将界面张力最低降至 0.34 mN/m; 随着 $m(\text{P-AASL}) : m(\text{石油磺酸钠})$ 的增大, 复配体系的界面张力降至 1×10^{-3} mN/m 数量级; 当 $m(\text{P-AASL}) : m(\text{石油磺酸钠}) = 2 : 8$ 时, 油水界面张力在 20 min 时降至 4×10^{-3} mN/m 的超低水平。这是由于, P-AASL 上含有两亲性基团, 能在水油两相的界面产生一定的有序排列, 降低界面张力, 但是聚合物较大的相对分子质量和溶液中复杂的拓扑结构使其无法像小分子一样密集排列在油水界面, 因此, 无法将界面张力降至超低水平。当 P-AASL 与石油磺酸钠复配时, 小分子表面活性剂石油磺酸钠分子紧密吸附排列在 P-AASL 分子四周, 增强了表面活性剂在油水界面的规律性排列, 使油水界面张力达到超低水平。

2.3.2 乳化力分析

图 10 为 P-AASL 与石油磺酸钠不同质量比复配表面活性剂体系对原油乳化性的影响。

由图 10 可知, 单一石油磺酸钠 ($m(\text{P-AASL}) : m(\text{石油磺酸钠}) = 0 : 10$) 分出 10 mL 水的时间只有 3 min, 乳化性较差; 随着 $m(\text{P-AASL}) : m(\text{石油磺酸钠})$ 的增

大, 分水时间显著增长; 当 $m(\text{P-AASL}) : m(\text{石油磺酸钠})=5 : 5$ 时, 表面活性剂体系分出 10 mL 水的时间 $>50 \text{ min}$, 表明 P-AASL 具有对原油优异的乳化性和较好的乳液稳定性。

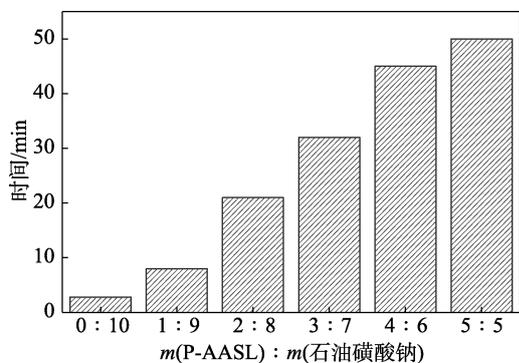


图 10 P-AASL 与石油磺酸钠不同质量比复配表面活性剂体系对原油乳化性的影响

Fig. 10 Effect of P-AASL and sodium petroleum sulfonate mixed surfactant systems with different mass ratio on emulsification of crude oil

这是因为, 高分子表面活性剂 P-AASL 与原油混合搅拌后, 其分子链上较长的烷基链更容易通过吸附插入油相, 柔性的聚醚链可以挤压折叠, 使其更容易形成胶束, 有利于更多的小油滴增溶到表面活性剂溶液中, 因此, 能够快速形成稳定的水包油乳液。

2.3.3 洗油效率分析

图 11 为 P-AASL 与石油磺酸钠不同质量比复配表面活性剂体系对洗油效率的影响。

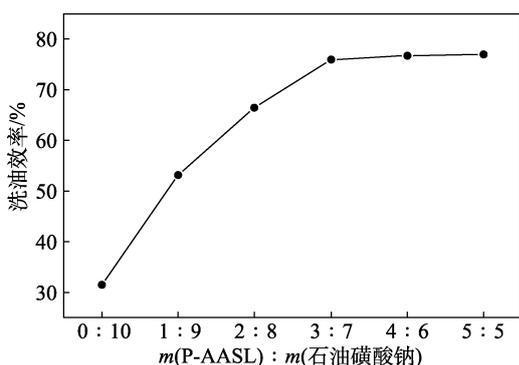


图 11 P-AASL 与石油磺酸钠不同质量比复配表面活性剂体系对洗油效率的影响

Fig. 11 Effect of P-AASL and sodium petroleum sulfonate mixed surfactant systems with different mass ratio on oil washing efficiency

由图 11 可知, 随着 $m(\text{P-AASL}) : m(\text{石油磺酸钠})$ 的增大, 体系的洗油效率逐渐增大, 当 $m(\text{P-AASL}) : m(\text{石油磺酸钠}) > 3 : 7$ 时, 洗油效率趋于稳定, 保持在 77% 左右。由于在复配协同作用下, 体

系具有超低的界面张力 ($4 \times 10^{-3} \text{ mN/m}$) 和较强的润湿反转能力, P-AASL 较长的疏水烷基链能够插入原油液滴中, 可以降低原油与砂子之间的黏滞力, 更容易将油砂表面的吸附原油剥离下来, 显著提高洗油效率。

复配表面活性剂体系的动态界面张力、乳化性和洗油效率测试表明, 高分子表面活性剂 P-AASL 与小分子表面活性剂石油磺酸钠复配后表现出显著的协同效应, 当 $m(\text{P-AASL}) : m(\text{石油磺酸钠})=1 : 9 \sim 3 : 7$ 时, 复配体系既能达到超低油水界面张力, 又能对原油保持良好的乳化稳定性, 还具有优异的洗油效果。

3 结论

以 AEO 和 AA 为原料通过酯化反应合成了 AEO-AA, AEO-AA 再与 SSS 和 LA 通过自由基聚合制备了一种阴-非离子型高分子表面活性剂 P-AASL, 通过 FTIR 和 $^1\text{H NMR}$ 确认了产物结构。

(1) P-AASL 的 $M_n = 12121$ 、 $M_w = 14027$, 表明 P-AASL 属于高分子表面活性剂。P-AASL 在水溶液中能形成球状胶束, 平均粒径 141.7 nm, PDI=0.136。

(2) P-AASL 的最低表面张力为 33.4 mN/m, CMC 为 0.62 g/L, 可将油水界面张力降至 $1 \times 10^{-1} \text{ mN/m}$; 具有良好的润湿性、耐盐性和热稳定性, 能够使天然油岩表面发生润湿反转, 对于 Na^+ 和 Ca^{2+} 均具有优异的耐受性。

(3) P-AASL 与石油磺酸钠复配后界面张力可以达到 $1 \times 10^{-3} \text{ mN/m}$ 的超低水平, 对原油具有较强的乳化作用, 洗油率可达 77% 左右。

本文制备的阴-非离子型高分子表面活性剂为油田提高采收率提供了新的研究方向。

参考文献:

- [1] YU Q N, LIU Y K, LIANG S, *et al.* Characteristics of increasing displacement efficiency by surface-active polymer flooding for enhancing oil recovery[J]. Journal of Petroleum Exploration and Production, 2021, 11: 1403-1414.
- [2] LYU B (吕斌), LIU H H (刘慧慧), LI P F (李鹏飞), *et al.* Research progress of reactive polymer surfactants[J]. China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业), 2019, 49(9): 601-608.
- [3] XIAO J X (肖进新), ZHAO Z G (赵振国). Principles of surfactant application[M]. Beijing: Chemical Industry Press (化学工业出版社), 2003.
- [4] ZHAO J (赵冀), FANG J C (方吉超), ZHOU D Y (周代余), *et al.* Surfactant flooding in Tazhong 402C III high-temperature and high-salinity reservoir[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2014, 31(3): 405-409.
- [5] HE Y M (赫英明), GONG M Y (巩明月). Research progress of surface-active polymers in oilfield chemistry[J]. Liaoning Chemical Industry (辽宁化工), 2022, 51(1): 64-67.
- [6] WANG C J (王成俊). Applied basic research and adaptability evaluation of surfactant flooding in ultra-low permeability reservoirs [D]. Xi'an: Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学), 2018.