

一种具有温敏型开关特性的表面活性剂

王涛¹, 王文悦^{2,3}, 王昊¹, 杨明², 付琛¹, 杨惠^{2*}

¹中石化胜利油田分公司石油工程技术研究院, 山东 东营

²中国科学院化学研究所极端环境高分子材料重点实验室, 北京

³烟台哈尔滨工程大学研究院, 山东 烟台

收稿日期: 2022年5月30日; 录用日期: 2022年8月23日; 发布日期: 2022年9月5日

摘要

本研究设计合成了一种具有温敏型开关特性、表面活性的共聚物(THFAA-NIPAM-PEGMA), 是一种可以仅通过改变温度就可以控制其乳化/破乳性质的新型表面活性剂。通过表面张力、界面张力以及乳化性能测试, 表明了其具有良好的表面活性及乳化能力。通过表观温敏性、透光率曲线, 以及不同温度下界面张力的比较, 表明了其具有温度敏感特性, 并阐述了温敏机理。通过乳化/破乳测试, 表明了其具有温敏开关乳化/破乳特性。

关键词

表面活性剂, 温敏, 乳化, 破乳

Synthesis and Research on the Surfactant with Temperature-Sensitive Switching Property

Tao Wang¹, Wenyue Wang^{2,3}, Hao Wang¹, Ming Yang², Chen Fu¹, Hui Yang^{2*}

¹Petroleum Engineering Technology Research Institute of Sinopec Shengli Oilfield Branch, Dongying Shandong

²Key Laboratory of Science and Technology on High-Tech Polymer Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing

³Yantai Research Institute of HEU, Yantai Shandong

Received: May 30th, 2022; accepted: Aug. 23rd, 2022; published: Sep. 5th, 2022

Abstract

A surfactant copolymer (THFAA-NIPAM-PEGMA) with temperature-sensitive switching character-
*通讯作者。

文章引用: 王涛, 王文悦, 王昊, 杨明, 付琛, 杨惠. 一种具有温敏型开关特性的表面活性剂[J]. 石油天然气学报, 2022, 44(3): 172-181. DOI: 10.12677/jogt.2022.443022

ristics was designed and synthesized in the study. It is a new surfactant whose emulsification/demulsification behavior can be controlled only by changing the environment temperature. The results of surface tension, interfacial tension, and emulsifying properties show that it has good surface activity. The apparent temperature sensitivity, transmittance curve, and the comparison of interfacial tension at different temperatures show that it has temperature sensitivity, and the mechanism behind is expounded.

Keywords

Surfactant, Temperature-Sensitive, Emulsification, Demulsification

Copyright © 2022 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

石油作为化石燃料的一种，是能源的主要来源、重要的资源，更是战略储备物资[1]。但是经过长期的开采，原油中胶质、沥青质、蜡等含量增加，这些物质在油水接触面降低了体系的表面张力，形成一层稳定的界面膜，显著提高了乳液的稳定性[2]，因此导致采出液稳定性高破乳困难，往往需要增加破乳剂的加药量实现破乳，使得油水分离工艺难度加大，同时又增加了生产成本。而为了解决这一问题，目前研究工作者们多致力于高效破乳剂的研究[3] [4] [5] [6]。而本研究从表面活性剂的角度，开发了一种可以通过改变温度来控制乳化、破乳的温敏开关型表面活性剂，既能作为乳化剂实现油水乳化、又能通过改变环境温度实现快速破乳。

温敏聚合物根据其临界溶解温度分为最低临界溶解温度(LCST)和最高临界溶解温度(UCST)两种类型。临界溶解温度就是溶解度发生突变时对应的一个特殊温度。当聚合物存在某一特殊温度值，当温度高于该特殊值，溶解度降低，表观状态表现为沉淀或不溶；当温度低于该特殊值，溶解度增加，沉淀再次溶解，则该聚合物为 LCST 型聚合物。反之则为 UCST 型聚合物[7]。温敏聚合物的研究最初可以追溯到二十世纪六十年代，Heskins 等[8]发现了聚(N-异丙基丙烯酰胺) (PNIPAM)具有温敏性质，在一个很小的温度范围内，PNIPAM 水溶液的溶解性会发生明显的变化。自此以后，PNIPAM 成为最受关注的温敏聚合物之一。PNIPAM 是典型的 LCST 型聚合物，其 LCST 为 32℃。Hourdet 等[9]制备了以聚丙烯酸钠为主链，PNIPAM 为侧链的温敏聚合物。通过改变 PNIPAM 的含量，可以调节其热响应温度在 40℃到 60℃间。Hourdet 等[10]还制备了一系列以 AM 为主链，PNIPAM 为侧链的温敏聚合物。当聚合物浓度为 3%时，热响应温度在 40℃到 60℃之间。热响应温度随着整个聚合物链分子量的降低或 PNIPAM 侧链分子量的增加而升高，随着接枝密度的增加而下降。周礼等[11]在水溶液中通过自由基聚合制备了温敏性三元共聚物 PAM-PNIPAM-PANA。研究表明，不同共聚单体的比例和单体含量对共聚物溶液的 LCST 影响显著。田晓冬等[12]合成了两种新型温敏性单体甲基四氢呋喃丙烯酰胺(THFAA)和甲基四氢呋喃甲基丙烯酰胺(THFMA)，通过调节不同的单体比例与 NIPAM 形成共聚物，可以调节 LCST 在 32℃到 65℃之间。在温敏聚合物的基础上，可以加入两亲性单体，合成共聚物，使其既具有温敏性也具有表面活性，来实现温敏型开关的表面活性剂，然而到目前为止此方面研究仍未见报道。

本实验选取甲基四氢呋喃丙烯酰胺(THFAA)单体和 N-异丙基丙烯酰胺(NIPAM)单体为温敏结构单元，聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯(平均分子量 400)为表面活性结构单元，通过三者的共聚，合成了具有三段嵌结

构的温敏型开关表面活性剂——THFAA-NIPAM-PEGMA，其结构式如图 1 所示。通过实验证明了该表面活性剂具有温敏性和表面活性，同时具有温敏开关乳化、破乳的功能。并对其界面活性、乳液稳定性等性质进行了研究表征。该温敏型开关表面活性剂的成功合成，为解决目前破乳困难问题提供了一种新的思路，具有一定的实际应用潜力。

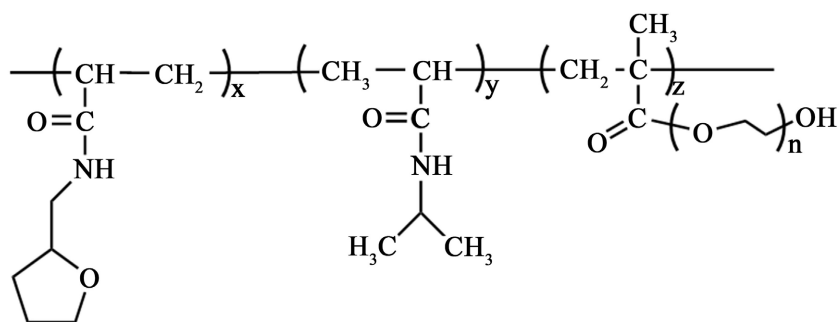


Figure 1. Structural formula of THFAA-NIPAM-PEGMA
图 1. THFAA-NIPAM-PEGMA 的结构式

2. 实验部分

2.1. 材料和仪器

1) 实验药品：甲基四氢呋喃丙烯酰胺，实验室合成[12]。N-异丙基丙烯酰胺，购自安耐吉。聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯，购自麦克林。甲醇，购自康科德。偶氮二异丁腈，购自百灵威。

2) 实验仪器：电子分析天平(AR2140, Ohaus Corp. Pine Brook, NJ, 美国)、恒温加热磁力搅拌器(予华仪器 DF-101, 中国)、LGJ-10 真空冷冻干燥机(北京松源华兴科技发展有限公司, 中国)、浊度计(PC920, Brinkmann, 德国)、全量程界面张力测定仪(TX550A, 美国)、高级扩展表面张力仪(SIGMA 700, 美国)、便携式手持高速匀浆机(上海弗鲁克科技发展有限公司, 中国)。

2.2. 聚合物合成

称取甲基四氢呋喃丙烯酰胺 4 g, N-异丙基丙烯酰胺 2 g, 聚(乙二醇)甲基丙烯酸酯 0.67 g 于烧杯中, 甲醇作为溶剂, 室温下搅拌 5 min。完全溶解后, 转移到单口瓶中, 搅拌, 通氮气 30 min, 排净空气。称取引发剂偶氮二异丁腈 0.025 g, 加入单口瓶中, 75℃油浴加热。反应 24 h 后, 产物为透明液体, 转移到旋蒸瓶中, 45℃旋蒸, 除去甲醇, 得到白色固体。将所得到的固体进行真空冷冻干燥, 得到的白色固体即为目标产物。

2.3. 浊度测试

配制 10 g/L 的 THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物水溶液进行浊度测试。采用浊度计(PC920, Brinkmann, 德国)在波长 450 nm 处, 测试不同温度下溶液的透光率。溶液在 500 r/min 的转速下不停搅拌以保持溶液的均一性。通过恒温水浴槽来控制温度的变化, 温度范围为 30℃~70℃。每升高 5℃测量一次透光率。得到透光率随温度变化的曲线, 确定其相转变温度。实验前, 浊度计的探头用三次水校正, 使得透光率为 100%。

2.4. 表面张力测试

在室温条件下, 配制 25 g/L 的 THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物水溶液, 采用逐步稀释的方法, 分别

配置浓度为 20 g/L、15 g/L、10 g/L、5 g/L 的水溶液，以测量不同浓度下的表面张力。溶剂是表面张力为 71.6 mN/m 的超纯水。每次稀释后，在室温下以 300 r/min 的速度搅拌 1 h，以保证溶液混合均匀。本实验通过高级扩展表面张力仪采用吊环法测量共聚物水溶液的表面张力。每次实验前，将吊环垂直放置在酒精灯上烧 3~5 min，以保证其上黏附的有机物完全分解，然后用三次水冲净吊环，排除杂质对表面张力测量的干扰。在样品池中倒入 70 ml 共聚物水溶液，把样品池置于样品台上，通过升高或降低吊环位置，调整吊环与共聚物水溶液的距离，当吊环接近共聚物水溶液时开始测量，在表面张力的数值不再随时间变化时停止。测量时样品台的高度保持不变，测量过程中样品台的上升和下降都会影响表面张力值，导致误差的产生。按配制的溶液浓度从低到高依次进行测量，测量温度为 $25.0^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

2.5. 界面张力测试

配置不同浓度的 THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物水溶液。在室温下，通过全量程界面张力测定仪采用旋转液滴法测定不同浓度下共聚物的油水界面张力，测试温度为 25°C ，转速为 5000 r/min。离心管内注满共聚物溶液，通过微量注射器向离心管内注入 0.04~0.05 mL 的煤油。当离心管高速转动时，煤油在离心力的作用下被拉伸为一个椭圆形的液滴，长轴(离心管轴向)直径记作 L ，短轴(离心管径向)直径为 D 。当 $L/D \geq 4$ 时，用式(2-1)计算界面张力；当 $L/D < 4$ 时，用式(2-2)计算界面张力，此时需加校正系数 $f(L/D)$ 对计算结果进行校正，校正系数可以通过查表获得。同理，按照相同的测试步骤与方法，测量 60°C 时不同浓度下的共聚物溶液的界面张力。

$$\gamma = 1.233 \times 10^3 \Delta\rho (Kdsv)^3 T^{-2} \quad (2-1)$$

$$\gamma = f(L/D) 1.233 \times 10^3 \Delta\rho (Kdsv)^3 T^{-2} \quad (2-2)$$

其中， γ 为界面张力， $\Delta\rho$ 为油水两相密度差， T 为仪器面板上显示的旋转周期， dsv 为显微镜中液滴的宽度， K 为放大因子的倒数， L 为长轴(离心管轴向)直径， D 为短轴(离心管径向)直径， $f(L/D)$ 为校正系数。

2.6. 乳液稳定性及温敏开关乳化/破乳测试

在室温下，配置不同浓度的 THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物水溶液，在 10 mL 的玻璃样品瓶中加入 7 mL 共聚物溶液、3 mL 煤油，使用便携式手持高速匀浆机进行乳化，转速为 5000 rpm，乳化时间为 1 min，制取油水比为 3:7 的乳液。在室温下放置，每隔 0.5 h、12 h、36 h 拍照记录观察，若上层没有煤油析出，则说明乳液保持稳定；若上层析出煤油，则乳液变为不稳定状态。温敏开关乳化/破乳测试是通过在室温下配置好乳液，然后将其放置在高于浊点温度的水浴锅内，观察其乳液稳定性来判断的。若乳液在相应温度下，能够在短时间内析出煤油破乳，说明该聚合物具有温敏开关乳化/破乳的性质。

3. 结果和讨论

3.1. 表面活性

分别配置了浓度为 5 g/L、10 g/L、15 g/L、20 g/L、25 g/L 的 THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物水溶液，并对其室温下的表面张力进行了测量，实验结果如图 2 所示。从图中可以明显看出，与纯水相比，表面活性剂的加入使得表面张力大幅度下降，实验中所测量浓度下的共聚物水溶液，都可以使得表面张力降低到 40 mN/m 以下，说明该表面活性剂具有较高的表面活性，且随着 THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物浓度的增加，表面张力进一步降低，表面活性进一步增强。

在室温下，原油作为油相，水溶液作为水相，分别对浓度为 5~25 g/L 的 THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物水溶液进行了油水界面张力的测量，结果如图 3 所示。从图中可以明显看出，与原油/纯水的界面张

力相比较,表面活性剂的加入明显降低了油水界面张力,且随着表面活性剂浓度的增加,界面张力进一步下降,浓度为 25 g/L 时,界面张力可以达到 4.28 mN/m,说明该表面活性剂具有一定的界面活性,利于将原油乳化成为乳状液、聚并形成油带、同时改变原油流动性。

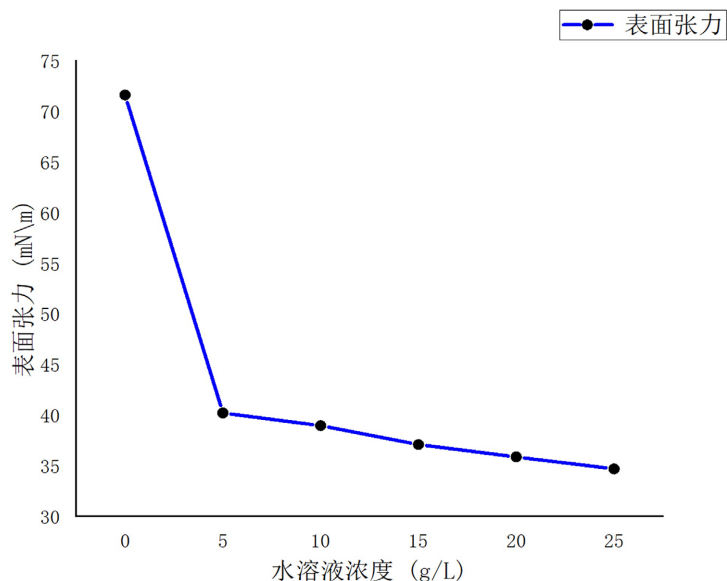


Figure 2. Surface tension of copolymer solution at different concentrations
图 2. 不同浓度共聚物溶液表面张力

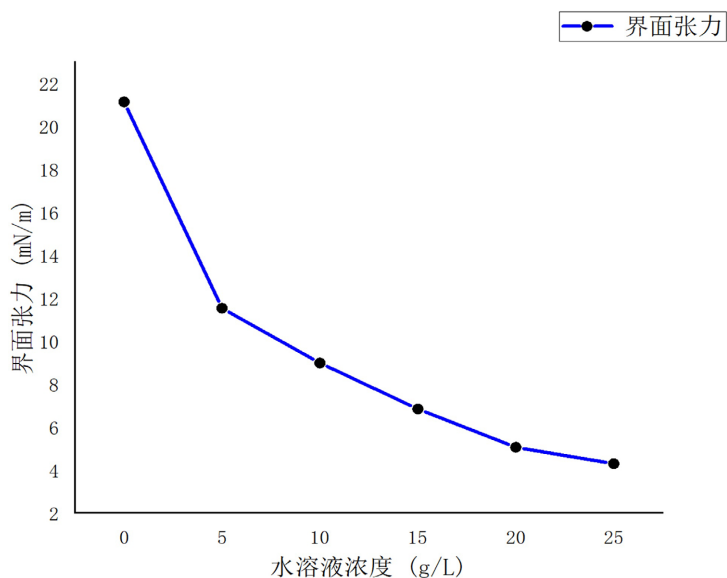


Figure 3. Oil water interfacial tension of copolymer solution at different concentrations
图 3. 不同浓度共聚物溶液油水界面张力

对该表面活性剂溶液进行了乳化性能测试,分别取浓度为 5~25 g/L 的 THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物水溶液 7 mL 于样品瓶中,再加入 3 mL 煤油,对其进行乳化,观察其乳化效果。结果如图 4 所示,不同浓度的聚合物溶液都可以将煤油乳化为稳定乳液,进一步说明该表面活性剂具有良好的表/界面活性。

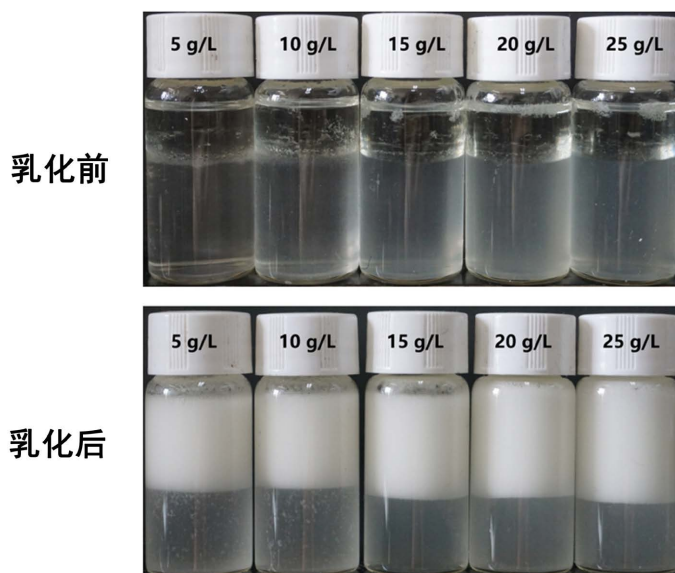


Figure 4. Emulsifying properties of copolymer solutions at different concentrations

图 4. 不同浓度共聚物溶液乳化性能

3.2. 温敏性

从表观上观察了 THFAA-NIPAM-PEGMA 表面活性剂的温敏性, 如图 5 所示。图 5(a)为 25℃下配置的浓度为 20 g/L 的 THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物水溶液, 表观上为澄清透明溶液。图 5(b)是温度加热到 60℃时, 浓度为 20 g/L 的 THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物水溶液, 可以很明显的观察到, 有不溶物析出, 溶液变为浑浊不透明状态。通过二者表观上的溶解现象进行对比, 确定该表面活性剂具有温敏性。

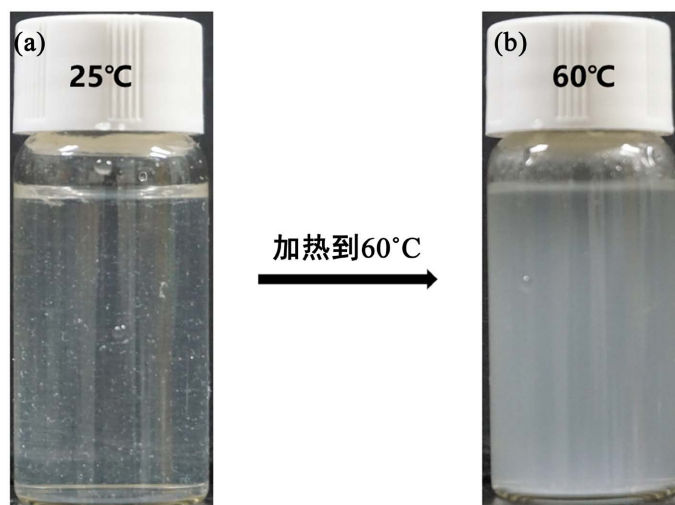


Figure 5. Apparent temperature-sensitivity of copolymer aqueous solution: (a) solution at 25°C; (b) solution at 60°C

图 5. 共聚物水溶液表观温敏性: (a) 25℃时溶液; (b) 60℃时溶液

配置浓度为 20 g/L 的 THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物水溶液, 用浊度计测量其在不同温度下的透光率, 获得其透光率随温度变化曲线, 来确定其相转变温度, 测量结果如图 6 所示, 当温度低于 50℃时,

THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物水溶液的透光率随温度变化较为平缓,而当温度上升到 50℃后,共聚物水溶液的透光率急剧下降,直至 60℃后溶液的透光率趋于平缓,相转变温度大约在 55℃左右。这与先前报道的文献[12]中相转变温度降低了 10℃左右,推测可能是由于在共聚物中添加了一段两亲性单体,从而对其相转变温度产生了一定的影响。

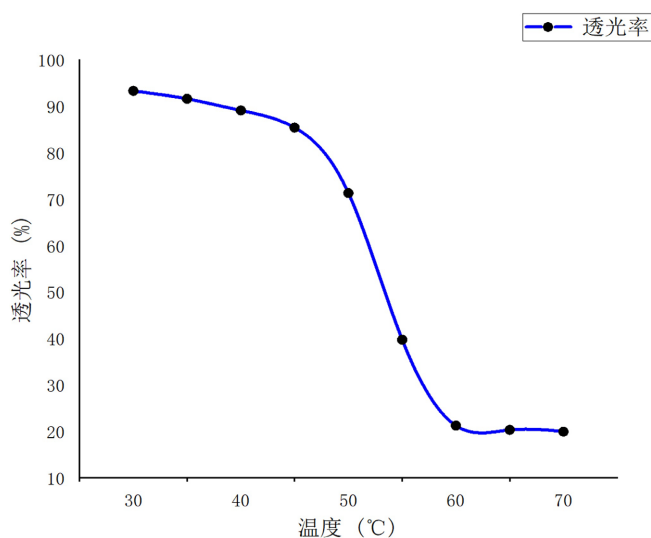


Figure 6. Curve of absorbance vs. temperature

图 6. 吸光率随温度变化曲线

为了进一步研究 THFAA-NIPAM-PEGMA 共聚物的温敏性,测量了其在 60℃下的油水界面张力,并于 25℃时的油水界面张力进行了比较,结果如图 7 所示。60℃时,各个浓度下的表面活性剂溶液的界面张力都与原油/纯水体系相接近,与 25℃时各自浓度下的界面张力相差很大,几乎失去表面活性。油水界面张力在高温与低温时相差巨大,说明该表面活性剂的表面活性随温度而变化,具有温敏性。

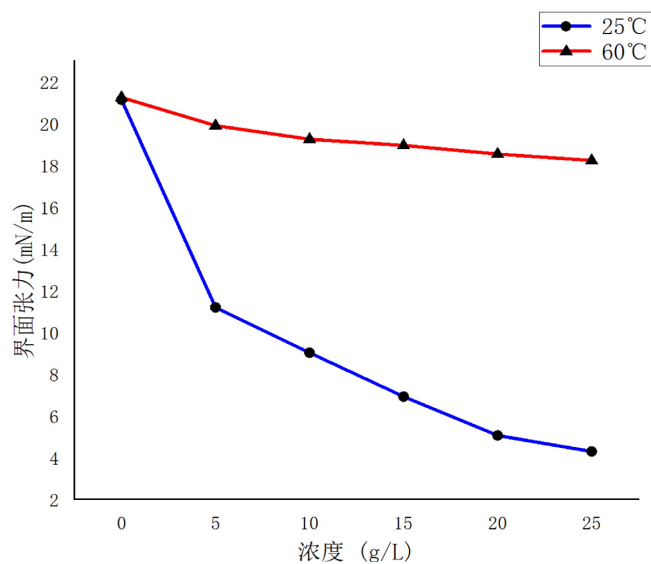


Figure 7. Comparison of oil-water interfacial tension at 25°C and 60°C

图 7. 25℃与 60℃下油水界面张力比较

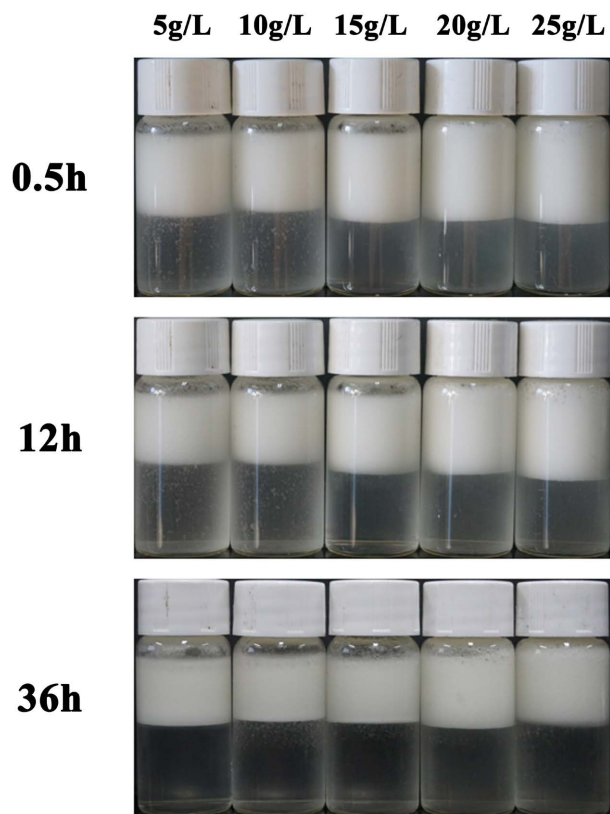


Figure 9. Emulsification stability at different concentrations
图 9. 不同浓度下的乳液稳定性

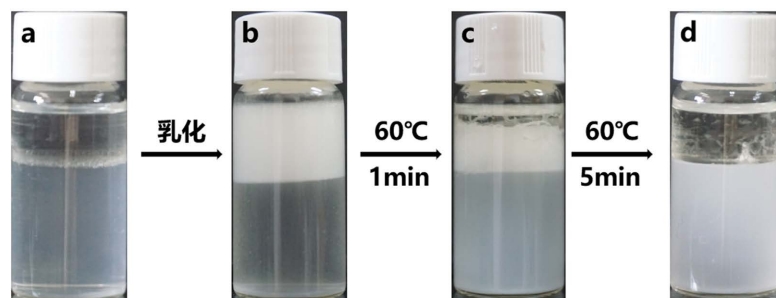


Figure 10. Temperature-sensitive emulsification/demulsification performance test
图 10. 温敏乳化/破乳性能测试

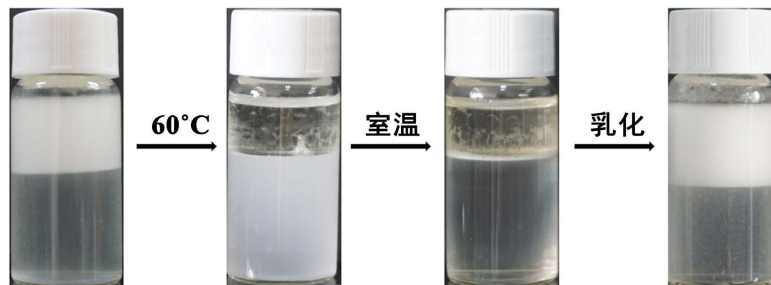


Figure 11. Reversible cycle process
图 11. 可逆循环过程

4. 结论

本文合成了一种具有温敏结构单元和两亲性结构单元的三嵌段聚合物 THFAA-NIPAM-PEGMA, 是一种具有温敏型开关特性的表面活性剂。先前的研究报道集中在温敏凝胶材料, 温敏型表面活性剂及温敏型两亲聚合物的研究未见报道。本文在温敏功能单元的基础上, 引入了两亲性单体, 使其同时具有温敏特性和表面活性, 是一种创新性尝试。通过表面张力和界面张力测试证明其具有良好的表面活性, 通过浊点测试和乳液稳定性及温敏开关乳化/破乳测试实验, 证明其具有温敏性和温敏型开关乳化/破乳的性能, 并阐述了其温敏开关机制。研究结果也表明该表面活性剂的作用效果具有温度可逆性, 可以循环再利用, 具有实际应用前景。

参考文献

- [1] 董凌云. 石油资源的全球战略地位与中国石油安全问题[J]. 对外经贸实务, 2013(6): 18-21.
- [2] 任广欣, 周诗杰, 李堆, 张鹏, 马有龙. 重质原油抗乳化破乳剂的研制及联合应用研究[J]. 化工时刊, 2021, 35(7): 20-25,54.
- [3] 张临, 晁萌, 魏立新, 宋洋, 李哲. 改性含氟聚醚稠油破乳剂的合成与性能评价[J]. 化学工程师, 2021, 35(7): 1-6.
- [4] 李杰, 李小玲, 吴玉国. 原油破乳剂研究进展与发展趋势[J]. 应用化工, 2021, 50(6): 1712-1716.
- [5] Wang, F., Shen, L., Zhu, H. and Han, K. (2011) The Preparation of a Polyether Demulsifier Modified by Nano-SiO₂ and the Effect on Asphaltenes and Resins. *Petroleum Science and Technology*, **29**, 2521-2529. <https://doi.org/10.1080/10916460903393997>
- [6] Chen, Y., Lin, X., Liu, N., Cao, Y., Lu, F., Xu, L. and Feng, L. (2015) Magnetically Recoverable Efficient Demulsifier for Water-in-Oil Emulsions. *Chemphyschem*, **16**, 595-600. <https://doi.org/10.1002/cphc.201402761>
- [7] Ward, M.A. and Georgious, T.K. (2011) Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. *Polymers*, **3**, 1215-1242. <https://doi.org/10.3390/polym3031215>
- [8] Heskins, M. and Guillet, J.E. (1968) Solution Properties of Poly(N-isopropylacrylamide). *Journal of Macromolecular Science: Part A-Chemistry*, **2**, 1441-1455. <https://doi.org/10.1080/10601326808051910>
- [9] Durand, A. and Hourdet, D. (2000) Thermoassociative Graft Copolymers Based on Poly(N-isopropylacrylamide): Relation Between the Chemical Structure and the Rheological Properties. *Macromolecular Chemistry and Physics*, **201**, 858-868. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3935\(20000501\)201:8<858::AID-MACP858>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3935(20000501)201:8<858::AID-MACP858>3.0.CO;2-6)
- [10] Sudor, J., Barbier, V., Thiro, S., et al. (2001) New Block-Copolymer Thermoassociating Matrices for DNA Sequencing: Effect of Molecular Structure on Rheology and Resolution. *Electrophoresis*, **22**, 720-728. [https://doi.org/10.1002/1522-2683\(200102\)22:4<720::AID-ELPS720>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1522-2683(200102)22:4<720::AID-ELPS720>3.0.CO;2-N)
- [11] 周礼, 鲁智勇, 张熙, 等. N-异丙基丙烯酰胺共聚物的温敏性[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(2): 165-168.
- [12] 田晓冬, 前田宁. N-异丙基丙烯酰胺共聚物的合成及温敏性[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(4): 29-32.
- [13] Maeda, Y., Nakamura, T. and Ikeda, I. (2002) Change in Solvation of Poly(N,N-diethylacrylamide) during Phase Transition in Aqueous Solutions as Observed by IR Spectroscopy. *Macromolecules*, **35**, 10172-10177. <https://doi.org/10.1021/ma020945w>
- [14] 王伟吉, 邱正松, 钟汉毅, 等. 页岩储层温敏型 P(NIPAm-co-AA)/nano-SiO₂ 复合封堵剂的制备及特性[J]. 石油学报, 2015, 36(3): 378-384.