

文章编号:1673-5005(2006)03-0123-03

# 非离子型 Gemini 表面活性剂的表面活性与固液界面吸附特性研究

杨 颖, 李明远, 林梅钦, 郑晓宇, 吴肇亮

(中国石油大学 提高采收率研究中心, 北京 102249)

**摘要:**利用最大泡压法和静态吸附实验测定了烷基酚聚氧乙烯醚型 Gemini 表面活性剂(GS $m$ n)和壬基酚聚氧乙烯醚(S910)在 40 ℃ 下的表面张力,考察了 Gemini 表面活性剂的分子结构对其表面活性及其在固液界面吸附特性的影响。实验结果表明,在一定温度下,当 GS $m$ n 的亲水基团相同时,其临界胶束浓度和最低表面张力均随烷基链长的增加而降低;疏水基相同时,GS $m$ n 的氧乙烯基数越多,临界胶束浓度越高,最低表面张力越低。S910 与 GS910 的界面活性相近,但后者更易在溶液表面吸附。GS $m$ n 在高岭土上的饱和吸附量随 GS $m$ n 烷基链长度的增加而增加,随氧乙烯基数增加而降低;GS910 在高岭土上的饱和吸附量比 S910 低。

**关键词:** Gemini 表面活性剂; 壬基酚聚氧乙烯醚; 表面张力; 吸附

**中图分类号:** TE 357.46 **文献标识码:** A

## Study on surface property and adsorption of nonionic Gemini surfactants on solid-liquid interface

YANG Ying, LI Ming-yuan, LIN Mei-qin, ZHENG Xiao-yu, WU Zhao-liang

(Enhanced Oil Recovery Research Center in China University of Petroleum, Beijing 102249, China)

**Abstract:** The surface tensions of nonionic alkyl-phenol polyoxyethylene Gemini surfactants (GS $m$ n) and nonyl-phenol polyoxyethylene (S910) were determined at 40 ℃ by bubble pressure tensiometer and static adsorption experiments. The effects of molecular structure of Gemini surfactant on its surface properties and adsorption properties on solid-liquid interface were investigated. The experimental results show that at certain temperature, the critical micelle concentration (CMC) and the minimum surface tension of GS $m$ n with same hydrophilic groups decrease when the alkyl chain length increases. As to GS $m$ n with same hydrophobic groups, their CMC values increase, while the minimum surface tension decreases with the number of ethoxy group on GS $m$ n molecules increasing. Despite some similarities between interfacial properties of S910 and GS910, the latter seems to be more easily adsorbed onto the solution surface. The saturated adsorption amount of GS $m$ n molecules on kaolinite increases with greater alkyl chain length value, and decrease with the number of ethoxy group on GS $m$ n molecules increasing. The amount of GS910 molecule adsorbed on the kaolinite surface was less than that of S910.

**Key words:** Gemini surfactant; nonyl-phenol polyoxyethylene; surface tension; adsorption

Gemini 表面活性剂的分子中一般含有两个疏水基团、两个亲水基团和一个连接基团。由于 Gemini 表面活性剂有着独特的分子结构及许多优良的性质<sup>[1-5]</sup>,它有可能成为一种较好的驱油剂和岩石表面改性剂而用于提高原油采收率。但目前人们对其研究还主要侧重于合成和分子结构表征,对其在液固界面的吸附特性的研究报道较少。笔者对不同结构的非离子 Gemini 表面活性剂的表面活性及其

在固液界面的吸附情况进行考察,以对 Gemini 的进一步研究提供理论依据。

## 1 实验

### 1.1 材料

5种非离子型 Gemini 表面活性剂由中国石油大学重质油国家重点实验室提供,结构式如图 1 所示,记为 GS $m$ n ( $m$  表示烷基碳链长度,  $n$  表示氧乙

收稿日期:2005-11-23

作者简介:杨颖(1977-),女(汉族),辽宁抚顺人,硕士,主要从事油田化学方面的研究。

烯基数)。壬基酚聚氧乙烯(10)醚(S910)由辽阳奥克化学品有限公司生产。吸附剂有石英砂(粒径0.18~0.42 mm)和高岭土(北京化学试剂公司生产,经盐酸浸泡、洗涤、烘干、过0.074 mm筛子后使用)。所有溶液均用二次蒸馏水配制。

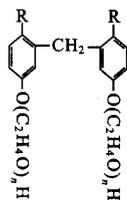


图1 非离子型 Gemini 表面活性剂分子结构(R分别为丁基、辛基、壬基, n 分别为10,20)

### 1.2 方法

#### 1.2.1 表面张力的测定

不同分子结构的表面活性剂的表面张力采用南京大学应用物理研究所生产的 DMP-2C 数字式微压测量仪测定,测定温度为 40 ℃。

#### 1.2.2 静态吸附实验

取一定量的吸附剂于 50 mL 磨口锥形瓶中,按照一定固液比将已知浓度的 Gemini 表面活性剂溶液移入瓶中。40 ℃下恒温振荡一定时间后离心分离 20 min,再用日本岛津公司生产的 UV-2201 型紫外分光光度计测定溶液在特征吸收峰 276.5 nm 处的吸光度。利用标准曲线得出吸附平衡后的 Gemini 表面活性剂溶液的浓度,根据吸附前后的 Gemini 表面活性剂溶液的浓度变化计算吸附量。

#### 1.3 固体表面吸附量的计算

通过吸附前后表面活性剂溶液浓度损失来计算固体表面的静态吸附量  $\Gamma$ , 计算式为

$$\Gamma = \frac{(c_0 - c)V}{m}$$

式中,  $c_0$  为吸附质溶液的初始浓度;  $c$  为某瞬时所取溶液样品中吸附质的浓度;  $V$  为吸附质溶液的体积,  $m$  为吸附剂质量。

## 2 结果及其分析

### 2.1 Gemini 表面活性剂与普通表面活性剂的性质对比

图 2 为实验测得 40 ℃ 时非离子型 Gemini 表面活性剂 GS910 与普通表面活性剂 S910 的表面张力随浓度的变化曲线。由图 2 可以看出,随着表面活性剂浓度的增加,烷基链长度为 9、乙氧基数为 10 的 GS910 和相同烷基链长及乙氧基数的 S910 的表面张力开始时都下降,当表面张力分别降到 36.5 和 33.1 mN/m 时,两种表面活性剂的表面张力随表面活性剂浓度的继续增加基本保持不变,测得这两种

表面活性剂的临界胶束浓度 (cmc) 分别为 10.5 和 78.8  $\mu\text{mol/L}$ ,即在 40 ℃ 时,GS910 比 S910 的 cmc 值低 75% 左右,而 GS910 比 S910 的最低表面张力值高 10.3% 左右,说明 GS910 降低水溶液表面张力的效果相当突出。这主要是因为 GS910 分子结构中含有两个疏水基团和两个亲水基团,类似于两个普通表面活性剂 S910 通过连接基团连接起来,两个亲水基团(氧乙烯基)在表面上吸附,使其单个分子在表面上吸附时所占的面积比 S910 大,表面吸附达到饱和时所需的表面活性剂分子数比 S910 少,即 Gemini 表面活性剂的 cmc 值比 S910 低很多。

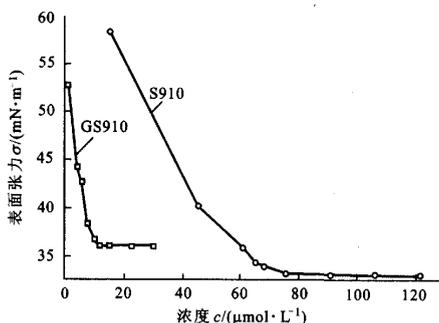


图 2 GS910 与 S910 的表面张力随浓度的变化

### 2.2 GS $m$ n 结构对表面活性的影响

40 ℃ 时测得烷基链相同的 Gemini 表面活性剂 GS410、GS420 及 GS810、GS820 的 cmc 值分别为 50.3, 16.9, 11.5, 4.6  $\mu\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ,即氧乙烯基的数目为 20 的表面活性剂 GS420 和 GS820 的 cmc 值明显比氧乙烯基的数目为 10 的 GS410 和 GS810 的低。出现这种情况的原因与表面活性剂分子结构中氧乙烯基(-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)的数目大有关,该数目大时,其两个亲水基团(-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O)为柔性链,在溶液表面吸附时可能形成弯曲结构,使其在表面吸附时所占面积较大,即其达到表面吸附平衡时所需表面活性剂的分子数较少 (cmc 值低)。而实验测得 GS410, GS810, GS420 和 GS820 的表面张力分别为 43.9, 37.3, 51.9, 48.4 mN/m,即氧乙烯基的数目为 10 的表面活性剂 GS410 与 GS810 的表面张力分别比氧乙烯基的数目为 20 的 GS420 和 GS820 的表面张力低,这主要与 Gemini 表面活性剂结构中氧乙基数增加时,表面活性剂的亲水性增加有关。

另外,在氧乙烯基数相同时, Gemini 表面活性剂分子结构中烷基链长度较长的表面活性剂 GS810 和 GS820 的表面张力均比烷基链较短的表面活性剂 GS410 和 GS420 的低。这是由于实验用的 Gem-

ini 表面活性剂均是水溶性的,即亲水性较强的表面活性剂,随着其亲油基上碳原子数的增加,其亲油性逐渐增强,从而使这些烷基链长度较长的 Gemini 表面活性剂的亲油亲水平衡有所改善,因此界面活性增强,更易在溶液表面吸附。

### 2.3 GS910 与 S910 在高岭土上的饱和吸附量对比

图3为40℃时 Gemini 表面活性剂 GS910 与普通表面活性剂 S910 在高岭土上的吸附量随溶液平衡浓度的变化曲线。由图3可知,S910 在高岭土上的饱和摩尔吸附量是 GS910 的 2.6 倍,说明 S910 分子在高岭土表面所占平均面积比 GS910 要小得多。对于饱和质量吸附量(S910 为 205.0  $\mu\text{g/g}$ , GS910 为 156.5  $\mu\text{g/g}$ ),GS910 也明显低些。因此使用 Gemini 表面活性剂做驱油剂,可减少吸附滞留损失。这与 Gemini 表面活性剂分子在固体表面吸附时所占的横截面积比普通表面活性剂 S910 大有关。

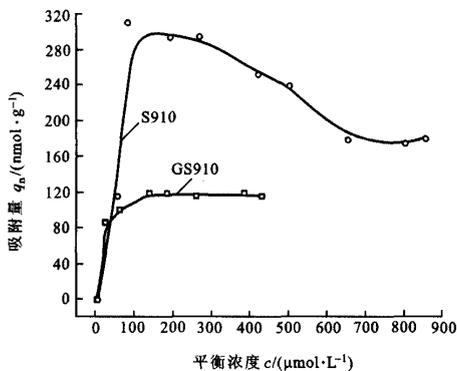


图3 GS910 与 S910 在高岭土上的吸附等温线

### 2.4 Gemini 表面活性剂的结构对饱和吸附量的影响

实验测得不同分子结构的 Gemini 表面活性剂 GS410, GS420 及 GS810 在高岭土上的饱和吸附量分别为 120.0, 32.5, 35.2  $\text{nmol/g}$ , 即当 Gemini 表面活性剂中烷基链相同时, 氧乙烯基的数目为 20 的表面活性剂 GS420 在高岭土表面的吸附量比 GS410 的低; 当氧乙烯基数相同时, Gemini 表面活性剂分子结构中烷基链长度较长的表面活性剂 GS810 在高岭土上的饱和吸附量比烷基链较短的表面活性剂 GS410 的低。这与前面所提及的这些表面活性剂的结构对其 cmc 及表面活性的影响是相同的。

### 2.5 吸附剂对吸附量的影响

实验测得 GS410 在高岭土上的吸附量为 120  $\text{nmol/g}$ , 是在石英砂上的吸附量 (19.2  $\text{nmol/g}$ ) 的 6.5 倍, 说明非离子型 Gemini 表面活性剂在石英砂上的吸附较少。导致这一结果的原因一方面可能是石英砂颗粒 (0.18~0.42 mm) 比高岭土颗粒 (0.074 mm) 大, 使得石英砂的比表面积较高岭土小, Gemini 表面活性剂在石英砂的吸附量也较小; 另一方面, 石英砂的主要成分是  $\text{SiO}_2$ , 而高岭土属粘土矿物, 主要成分为硅铝酸盐, 这也会使 Gemini 表面活性剂在石英砂和高岭土上的吸附量不同。因此 Gemini 表面活性剂在高岭土上的吸附量要比在石英砂上的吸附量大。

## 3 结论

(1) 非离子型 Gemini 表面活性剂与对应的普通表面活性剂相比, 具有较低的临界胶束浓度值, 且在固体表面的饱和吸附量低。

(2) 使用非离子型 Gemini 表面活性剂做驱油剂, 尽管其表面活性与普通表面活性剂相似, 但可明显减少地层吸附滞留所引起的表面活性剂损失。

### 参考文献:

- [1] MENDER F M, LITTAU C A. Gemini surfactants: synthesis and properties[J]. J Am Chem Soc, 1991, 113 (4): 1451-1452.
- [2] PHILIPPE RENOUEF, CHARLES MIOSKOWSKI, LUC LEBEAU. Dimeric surfactants: first synthesis of an asymmetrical Gemini compound[J]. Tetrahedron Letters, 1998, 39: 1357-1360.
- [3] SONG L D, MILTON J R. Surface properties, micellization, and premicellar aggregation of Gemini surfactants with rigid and flexible spacers[J]. Langmuir, 1996 (12): 1149-1153.
- [4] MENDER F M, LITTAU C A. Gemini surfactants: a new class of self-assembling molecules[J]. J Am Chem Soc, 1993, 115(22): 10083-10090.
- [5] VAN ZON A, BOUMAN J T, DEAULING H H. The synthesis and performance of anionic Gemini surfactants [J]. Tenside Surf Det, 1999, 36(2): 84-86.

(编辑 刘为清)