

文章编号:1673-5005(2014)01-0143-05

doi:10.3969/j.issn.1673-5005.2014.01.022

# 十二烷基硫酸钠-长链醇体系泡沫性能与表面参数关系研究

蒋平<sup>1</sup>, 郑玉飞<sup>2</sup>, 陈文征<sup>3</sup>, 葛际江<sup>1</sup>, 张贵才<sup>1</sup>, 胡晓东<sup>1</sup>

(1. 中国石油大学石油工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中海油服务股份有限公司, 天津 300457;  
3. 中国石油技术开发公司, 北京 100028)

**摘要:** 使用德国 KRÜSS 公司生产的 DSA100 界面扩张流变仪, 采用小幅周期振荡法在室温下考察十二烷基硫酸钠(SDS)和十二烷基硫酸钠/长链醇体系的泡沫性能(起泡性和稳定性)与表面参数(表面张力和表面扩张流变性)之间的关系。结果表明:向 SDS 溶液中分别加入十二醇、十四醇、十六醇和十八醇, 体系的起泡体积和析液半衰期会随着醇的链长的增加先增大后减小, 表面张力会先减小后增大, 而体系的扩张模量、弹性模量和表面黏度都会先增大后减小; 体系的起泡性由表面张力和表面黏弹性共同决定; 体系的析液半衰期随着扩张模量、弹性模量和黏性模量增大而增大, 并且析液半衰期与弹性模量具有较为明显的线性关系。

**关键词:** 小幅周期振荡法; 泡沫性能; 表面张力; 扩张模量; 弹性模量; 表面黏度

中图分类号: TE 39 文献标志码: A

## Investigation of relationship between foam performance and surface dilatational rheology of sodium dodecyl sulfate/alcohol system

JIANG Ping<sup>1</sup>, ZHENG Yu-fei<sup>2</sup>, CHEN Wen-zheng<sup>3</sup>, GE Ji-jiang<sup>1</sup>, ZHANG Gui-cai<sup>1</sup>, HU Xiao-dong<sup>1</sup>

(1. College of Petroleum Engineering in China University of Petroleum, Qingdao 266580, China;  
2. China Oilfield Services Limited, Tianjin 300457, China;  
3. China Petroleum Technology & Development Corporation, Beijing 100028, China)

**Abstract:** The relationship between foam performance (foamability and stability) of sodium dodecyl sulfate (SDS) and sodium dodecyl sulfate/long chain alcohol systems and surface parameters (surface tension and surface dilatational rheology) was investigated using small periodic oscillation method at room temperature by DSA100 interfacial dilatational rheometer. The results show that foaming volume and drainage half-life of the systems firstly increase and then decrease with addition of laurylalcohol, myristyl alcohol, cetyl alcohol and stearyl alcohol. Surface tension of the systems firstly decreases and then increases, while dilatational modulus, elastic modulus and surface viscosity of the systems firstly increase and then decrease. In addition, the foamability of the systems is determined by surface tension and surface viscoelasticity. Drainage half-life increases with the increase of the dilatational modulus, elastic modulus and viscous modulus of the systems while it has a particularly obvious linear relationship with the elastic modulus.

**Key words:** small periodic oscillation method; foam performance; surface tension; dilatational modulus; elastic modulus; surface viscosity

泡沫在化工、钻井和采油等许多领域都有广泛的应用<sup>[1-3]</sup>, 起泡性和稳定性是泡沫的两个基本性

质, 起泡性可以通过表面张力来评价, 而泡沫的稳定性则属于泡沫体系的动态性质。表面扩张流变技术

收稿日期: 2013-08-11

基金项目: 国家高技术研究发展专项(2006AA06Z227); 国家自然科学基金项目(51104170); 山东省自然科学基金项目(ZR2011EEQ001); 中央高校基本科研业务费专项(13CX02047A); 山东省自然科学基金项目(Y2006F50); 新世纪优秀人才支持计划(NECT-07-0846)

作者简介: 蒋平(1982-), 男, 副教授, 博士, 研究方向为油田化学与提高采收率。E-mail: jiangping@upc.edu.cn。

是近年发展起来的研究表面层动态性质的重要方法,通过测定表面扩张流变性可获得泡沫体系表面层的各种信息<sup>[4]</sup>,例如表面扩张模量、表面弹性模量、表面黏性模量和特征弛豫时间等,它们都是评价泡沫体系的稳定性重要依据。根据产生表面和改变面积的方法不同,表面扩张流变性的测量可分为 Langmuir 槽法和振荡滴法两大类<sup>[5]</sup>。Langmuir 槽法适合于分析平展表面的动态特征,而后者则更接近于泡沫的实际情况,笔者采用振荡滴法测量 SDS 以及 SDS-醇体系的表面扩张流变参数。

## 1 实验

### 1.1 实验仪器及药品

实验仪器:界面扩张流变仪, DSA100, 德国 KRUSS 公司;Waring Blender 搅拌机, 7012S, 美国斯伯明公司;天平, PA200, 瑞士 METTLER 公司;秒表, MC396, 深圳市惠波工贸有限公司;定时电动搅拌器,JJ-1,金坛市金城国胜实验仪器厂。此外还有注射器,点胶针,量筒,烧杯等。

实验药品:十二烷基硫酸钠、十二醇、十四醇、十六醇、十八醇,均为分析纯,国药集团;蒸馏水,实验室自制。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 泡沫性能评价

采用搅拌法评价泡沫体系的性能。首先向搅拌杯中加入 200 mL 待测溶液,在室温下以 3 500 r/min 的转速搅拌 60 s,然后将产生的泡沫迅速倒入 1 000 mL 量筒中,记录初始泡沫体积为泡沫体系的起泡体积,然后记录泡沫中析出 100 mL 液体所需要的时间为泡沫体系的析液半衰期。

#### 1.2.2 表面扩张流变性测量

(1) 测量原理。对于表面活性剂溶液表面这样的黏弹性表面,其表面扩张流变性可以通过复数模量  $E$  加以表征,即

$$E = E' + iE'' \quad (1)$$

式中,  $E'$  为弹性模量;  $E''$  为黏性模量。故表面扩张流变性通常也被称为表面黏弹性。根据 Gibbs 给出的弹性模量的定义<sup>[6]</sup>,有

$$|E| = \left| \frac{d\gamma}{dlnA} \right| \quad (2)$$

式中,  $\gamma$  为表面张力;  $A$  为表面面积。

如果对表面施加正弦周期振荡,则

$$E' = |E| \cos \theta, E'' = |E| \sin \theta \quad (3)$$

式中,  $\theta$  为扩张模量的相角,而表面黏度  $\eta_d =$

$(|E| \sin \theta)/\omega$ ,  $\omega$  为正弦变化的角频率<sup>[7]</sup>。

式(1)可以化简为

$$E = |E| \cos \theta + i|E| \sin \theta \quad (4)$$

(2) 测量方法。实验采用表面活性剂溶液作为水相,将光源、注射器针头和照相机排成一排,调节装有水相的注射器形成悬滴,悬滴剖面通过照相机数字转换到电脑上,通过振荡腔使悬滴产生正弦振荡,同步记录悬滴的表面面积,然后采用滴完整液滴轮廓法计算表面张力,最后通过对获得的数据进行 Fourier 分析得到实验结果,实验装置见图 1。

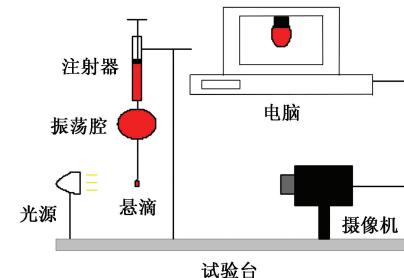


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental installation

## 2 结果分析

图 2 为使用 DSA100 的表面张力测量模块测得的 SDS 表面张力( $\gamma$ )-浓度( $c$ )曲线。从图 2 中可以看出,SDS 的临界胶束浓度约为 0.007 mol/L,与文献[8]所报道的 0.008 6 mol/L 基本一致,表明了测量方法的准确性。

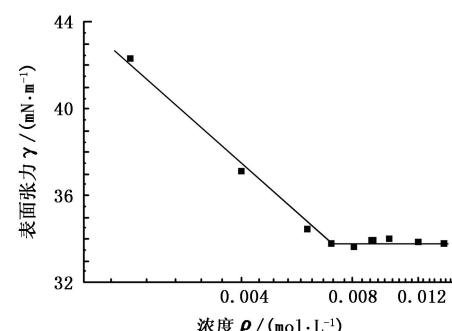


图 2 SDS 的表面张力-浓度曲线

Fig. 2  $\gamma$ - $c$  relation curve of SDS

### 2.1 体系的泡沫性能

分别配制 SDS、SDS-十二醇、SDS-十四醇、SDS-十六醇和 SDS-十八醇 5 种体系,SDS 浓度为 0.01 mol/L,十二醇、十四醇、十六醇和十八醇的浓度均为 0.000 1 mol/L。采用搅拌法分别测量其泡沫性质,主要测量参数为起泡体积和析液半衰期,相关结果

见表1。

由表1看出,向SDS体系中分别加入十二醇、十四醇、十六醇和十八醇后,体系的起泡体积和析液半衰期随着醇中碳数的增加先增大后减小,其中SDS-十四醇体系的起泡性和稳定性最好。

表1 表面活性剂体系的泡沫性能

Table 1 Foam properties of surfactant systems

泡沫体系	起泡体积 V/mL	析液半衰期 $t_{1/2}/\text{s}$
SDS	710	395
SDS-十二醇	790	689
SDS-十四醇	860	1144
SDS-十六醇	720	520
SDS-十八醇	730	388

## 2.2 体系的表面参数

### 2.2.1 表面张力

分别配制SDS、SDS-十二醇、SDS-十四醇、SDS-十六醇和SDS-十八醇5种表面活性剂体系,使用DSA100的表面张力测量模块测量体系的表面张力,结果表明,SDS、SDS-十二醇、SDS-十四醇、SDS-十六醇和SDS-十八醇5种表面活性剂体系的表面张力分别为34.33、33.40、31.70、33.81、35.37  $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。

与体系的起泡体积和析液半衰期变化趋势恰恰相反,向SDS体系中分别加入十二醇、十四醇、十六醇和十八醇后,体系的表面张力随着醇中碳链的增加先减小后增大,其中SDS-十四醇体系的表面张力最小。

### 2.2.2 表面扩张流变性

分别配制SDS、SDS-十二醇、SDS-十四醇、SDS-十六醇、SDS-十八醇5种表面活性剂溶液,使用DSA100的表面扩张流变模块考察体系的表面扩张流变性质,结果见图3~5。

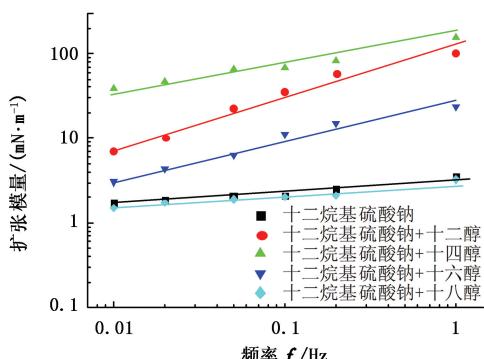


图3 工作频率和长链醇对SDS扩张模量的影响

Fig. 3 Influence of operating frequency and long chain alcohols on dilational modulus of SDS

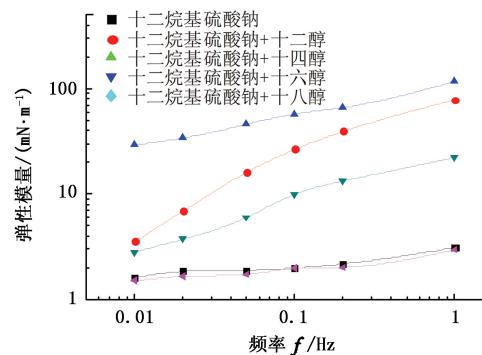


图4 工作频率和长链醇对SDS弹性模量的影响

Fig. 4 Influence of operating frequency and long chain alcohols on elastic modulus of SDS

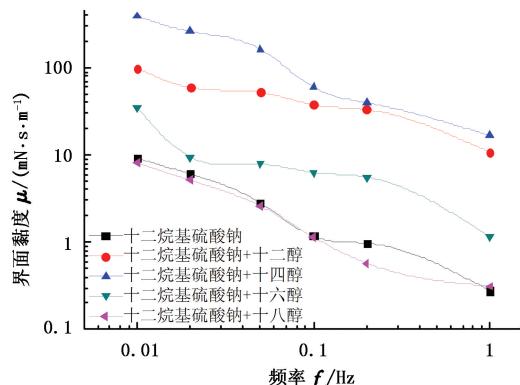


图5 工作频率和长链醇对SDS表面黏度的影响

Fig. 5 Influence of operating frequency and long chain alcohols on surface viscosity of SDS

工作频率是影响扩张黏弹参数的重要因素,通过研究表面扩张流变参数随频率的变化规律可以获得表面膜的许多性质。当工作频率比弛豫过程的特征频率小到一定程度时,扩张模量对频率的双对数曲线近似为线性关系,而且不同的弛豫过程曲线的斜率范围不同(扩散弛豫过程的斜率小于0.5)。图3表明,5条线都近似为直线,并且斜率都小于0.5,说明体系中均存在扩散弛豫过程;5种体系的表面扩张模量都随工作频率的增大而增大,这是因为工作频率越大,给予被扰动的表面膜通过扩散交换等弛豫过程重新恢复平衡的时间就越短,表面膜上产生的表面张力梯度就越大,因而扩张模量就越大。

从图3还可看出,在相同的工作频率下,向SDS体系中分别添加少量的十二醇、十四醇、十六醇和十八醇,体系的表面扩张模量会先增大后减小,这是由于SDS分子与长链醇分子之间的匹配性<sup>[9]</sup>不同导致的。阴离子表面活性剂SDS本身由于存在同性电荷的相斥作用,使得在表面吸附膜上的排列不能十分紧密,加入十二醇、十四醇和十六醇之后,由于

它们与 SDS 的疏水链长比较匹配,不带电的长链醇分子会通过疏水效应以及可能产生的离子-偶极子相互作用使得表面上的分子排列紧密程度增强,因此表面膜受到扰动时产生的表面张力梯度会增大,即表面扩张模量增大;而十八醇分子的疏水链过长,导致其与 SDS 分子匹配性很差,由此增加了分子在表面上的占有面积,从而降低了吸附膜分子排列的紧密度和膜强度,所以吸附膜受到扰动时产生的界面张力梯度会减小,其表面扩张模量也随之减小。4 种醇与 SDS 分子的匹配性顺序为:十四醇>十二醇>十六醇>十八醇。

在图 4 中,SDS 的弹性模量随着工作频率的增加而增大。弹性模量又称储能模量,其来源是界面分子因扰动偏离平衡状态导致的能量改变,与分子间相互作用密切相关,工作频率越大,给予被扰动的表面吸附膜重新恢复平衡的时间越短,体系储存的能量也越多,因而弹性模量会增大。

向 SDS 体系中加入十二醇、十四醇、十六醇和十八醇后的,弹性模量呈现先增大后降低的趋势,说明配伍性作用不但影响表面膜上的分子密度(扩张模量),而且对于分子间的相互作用也有影响。十二醇、十四醇和十六醇与 SDS 的匹配性较好,使得表面膜上的分子间相互缠绕等作用增强,而 SDS 与十八醇分子间的匹配性较差,导致表面膜上的分子间的相互作用减弱。

表面黏度是一种表面分子向液体相扩散的阻力。从图 5 看出,在相同温度下表面黏度随工作频率的增大而减小,这是由于扩张频率越大,压缩速度越快,表面分子向体相扩散的速度也就越快,也就意味着表面分子向体相扩散的阻力就越小,所以扩张黏度随着扩张频率的增大而减少。

随着十二醇、十四醇、十六醇和十八醇的加入,表面黏度会先增大后减小,这是因为 SDS 与十二醇、十四醇和十六醇的匹配性较好,使得表面膜上的分子密度增大,相互之间作用力增强,这就阻碍了它们与体相分子之间的扩散弛豫,从而使得表面黏度增大;而十八醇分子与 SDS 分子的匹配性较差,导致表面膜上的分子密度和分子间作用力减小,有助于表面膜上的分子与体相分子之间的扩散,故而表面黏度降低。

## 2.3 表面参数与泡沫性能的关系

### 2.3.1 表面张力与起泡性

以 5 种表面活性剂体系的表面张力为横坐标,起泡体积为纵坐标作图,考察二者之间的关系,结果

见图 6。

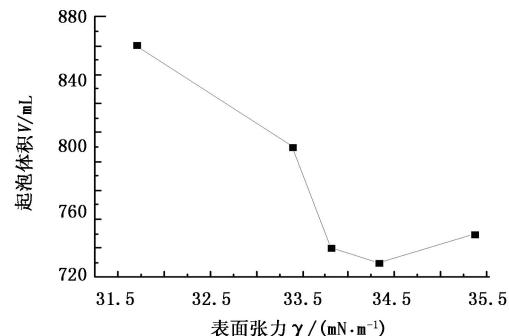


图 6 起泡体积与表面张力的关系

Fig. 6 Relationship between foaming volume and surface tension

图 6 表明,起泡体积的总体变化趋势是随着表面张力的增大而减小,但是二者并没有明显的线性关系。这是因为表面活性剂泡沫产生的过程是一个液体总面积增加、体系总表面能增大的过程,溶液的表面张力越低,产生同样泡沫所需做的功就越少,溶液越容易起泡。然而,如果表面活性剂表面张力较低,产生的泡沫不稳定,易于破裂,那么实验测得的起泡体积与表面张力就没有明显的线性关系。只有表面黏弹性比较大,泡沫稳定性足够大时表面张力才与起泡体积有明显的线性关系。

### 2.3.2 表面扩张流变性与稳定性

分别以表面活性剂体系的扩张模量、弹性模量和黏性模量为横坐标,以析液半衰期为纵坐标作图,考察它们之间的关系,结果见图 7。

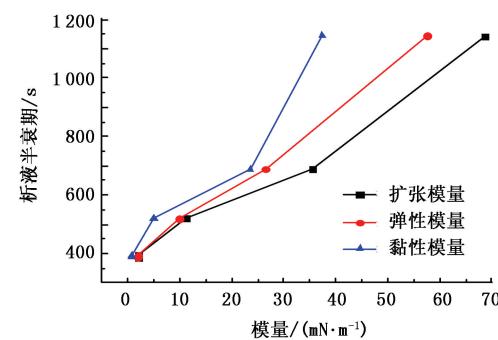


图 7 表面模量与析液半衰期的关系

Fig. 7 Relationship between drainage half-life and surface modulus

图 7 表明,泡沫驱体系的析液半衰期随着扩张模量、弹性模量和黏性模量的增大而增大,而且析液半衰期与弹性模量之间具有明显的线性关系。这主要是因为决定泡沫稳定性的关键因素是液膜的强度,而液膜的强度主要取决于表面吸附膜上的分子间的相互作用力,弹性模量主要由界面分子间的相

互作用决定,相互作用越大,弹性越大,因而弹性模量与析液半衰期之间会有良好的线性关系,这与汪庐山等<sup>[10]</sup>的研究结果相吻合。

### 3 结 论

(1)与单纯 SDS 体系相比,向体系中加入十二醇、十四醇、十六醇和十八醇后,体系的起泡体积和析液半衰期都会先增大后减小,即体系的泡沫性能先变好后变差。

(2)与单纯 SDS 体系相比,向体系中加入十二醇、十四醇、十六醇和十八醇后,体系的表面张力会先减小后增大。

(3)5 种体系中均存在扩散弛豫过程,并且随着工作频率的增大,体系的扩张模量和弹性模量都在增大,而表面黏度则逐渐减小;由于长链醇与 SDS 分子间的匹配性不同,向 SDS 体系中分别加入十二醇、十四醇、十六醇和十八醇后,体系的扩张模量、弹性模量和黏性模量都会先增大后减小。

(4)泡沫的起泡性由表面张力和表面黏弹性共同决定,只有当体系的表面黏弹性较大,泡沫稳定性较强时,泡沫的起泡体积才和表面张力有明显的线性关系;析液半衰期随着泡沫体系扩张模量、弹性模量和黏性模量的增大而增大,而且析液半衰期与弹性模量之间具有明显的线性关系。

### 参考文献:

- [1] 王成文,王瑞和,陈二丁,等. 新型抗高温耐盐起泡剂 AGS 合成与性能研究[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2008,32(4):55-59.  
WANG Cheng-wen, WANG Rui-he, CHEN Er-ding, et al. Synthesis and properties of novel alkyl glyceryl ether sulfonate with thermal stability and brine tolerance [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2008,32(4):55-59.
- [2] 李宾飞,李兆敏,刘祖鹏,等. 多相泡沫体系调驱试验[J]. 中国石油大学学报:自然科学版,2010,34(4):93-98.  
LI Bin-fei, LI Zhao-min, LIU Zu-peng, et al. Experiment on profile control and flooding by multiphase foam

system[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2010,34(4):93-98.

- [3] 王增林,王其伟. 强化泡沫驱油体系性能研究[J]. 石油大学学报:自然科学版,2004,28(3):49-55.  
WANG Zeng-lin, WANG Qi-wei. Performance of foam in the forced foam flooding system [J]. Journal of the University of Petroleum, China (Edition of Natural Science), 2004,28(3):49-55.
- [4] TAYLOR D J F, THOMAS R K, PENFOLD J. Dilational viscoelasticity of surfactant monolayers[J]. Adv Colloid Interface Sci, 2007,132:69.
- [5] MONROY F, KAHN J G, LANGEVIN D. Dilational viscoelasticity of surfactant monolayers[J]. Colloids Surf A, 1998,143:251.
- [6] DHUKIN S, KRETZSCHMAR G, MILLER R. Dynamics of adsorption at liquid interfaces[M]. Elsevier: Amsterdam, 1995.
- [7] FRANCESCA R, GIUSEPPE L, VOLODYMIR I K. Interfacial dilational rheology by oscillating bubble/drop methods[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2010,15:221.
- [8] 方奕文,王镜和,郑子乔. 十二烷基硫酸钠的纯化[J]. 汕头大学学报:自然科学版,1996,11(1):18-23.  
FANG Yi-wen, WANG Jing-he, ZHENG Zi-qiao. Purification of sodium dodecyl sulphate[J]. Journal of Shantou University (Natural Science Edition), 1996,11(1):18-23.
- [9] 张春荣. 泡沫复合驱模拟体系界面扩张粘弹与泡沫性质研究[D]. 北京:中国科学院研究生院,2007.  
ZHANG Chun-rong. A study of interfacial dilational properties and foam properties of foam combination flooding model systems[D]. Beijing: Graduate School of Chinese Academy of Sciences, 2007.
- [10] 汪庐山,于田田,曹秋芳. 泡沫驱用起泡剂 BS-12 的界面特性及泡沫性能[J]. 油田化学,2007,24(1):70-74.  
WANG Lu-shan, YU Tian-tian, CAO Qiu-fang. Interfacial viscoelasticity and performance properties of BS-12 foam for EOR [J]. Oilfield Chemistry, 2007,24(1):70-74.

(编辑 刘为清)