

一种新型阳离子型双子表面活性剂的合成与性能评价

范振忠 杜全庆*

(东北石油大学石油工程系, 大庆 163318)

摘要 用乙烷和十六烷基二甲基叔胺合成了一种阳离子型双子表面活性剂-乙烷-1,2-二(十六烷基二甲基溴化铵), 记为16-2-16, 并对合成产物进行了表征和理化性能测定。结果表明, 合成产物即为目标产物, 该双子表面活性剂表面张力为 3.4×10^{-4} N/m, 25 °C 下的 cmc 为 2.2×10^{-4} mol/L, 同时也测定了其与普通常用表面活性剂的复配性能, 发现具有优良的复配性能。

关键词 双子表面活性剂 合成 协同效应

中图分类号 TE39; **文献标志码** A

双子表面活性剂, 也称 Gemini 表面活性剂。一般指通过一个连接基团将两个普通表面活性剂分子在其亲水头基或接近亲水头基处连接在一起而形成的一类新型表面活性剂。与普通表面活性剂相比, Gemini 表面活性剂性能优良, 在多个领域都有广泛的应用前景^[1]。Gemini 表面活性剂已成为国内外胶体和界面化学的研究开发热点和重点, 被誉为“新一代表面活性剂”^[2]。本文合成了一种新型的阳离子型 Gemini 表面活性剂, 并在此基础上进行了理化性能测定。

1 实验部分

1.1 药品及仪器

药品: 乙烷 化学纯, 天津市广益化工有限公司。十六烷基二甲基叔胺: 工业级, 江苏飞翔化工股份有限公司。溶剂异丙醇: 化学纯, 扬州市苏美达化工有限公司。丙酮: 化学纯, 天津市广益化工有限公司。仪器: 水浴装置, 球形冷凝管, 电磁搅拌器, 温度计, 具塞三颈烧瓶, 温度控制装置, 旋转蒸发仪, 低温真空烘箱等。

1.2 合成步骤

(1) 将一定比例的乙烷和十六烷基二甲基叔胺加入到三颈烧瓶中, 再加入一定量的异丙醇作为反应溶剂, 用磁力搅拌器搅拌, 使之充分混合后, 利用水浴装置加热混合体系, 利用温度控制装置将水浴温度控制在 85 °C, 同时连接上冷凝回流程反应 24 h 后, 停止加热。

(2) 将反应产物移到旋转蒸发皿中, 将水浴装置的温度控制在一定的温度, 然后抽真空提取异丙醇。

(3) 将抽真空后剩下的部分用丙酮提纯。

(4) 将提纯后的产物置于低温真空烘箱中, 在低温、真空条件下将产物烘干。

1.3 表面性质测定

1.3.1 16-2-16 的表面活性

配制浓度为 2.2×10^{-4} mol/L 的 16-2-16 水溶液, 测定表面张力, 然后用水稀释至不同的浓度, 分别测定这一系列不同浓度下的 16-2-16 水溶液表面张力, 绘制水溶液表面张力与浓度的关系曲线, 并和常用的普通表面活性剂进行了对比, 发现合成的产物有优良的表面活性。

1.3.2 16-2-16 的复配性能

称取一定量的双子表面活性剂 16-2-16 与

DTAB 和 CTAB,分别按摩尔比 1:9、2:8、3:7 的比例配制成混合溶液,测定其在不同浓度下的表面张力,绘制各复配体系的表面张力随表面活性剂总浓度的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 产物表征

阳离子双子型表面活性剂 16-2-16 · 2Br 的红外光谱图如图 1 所示。

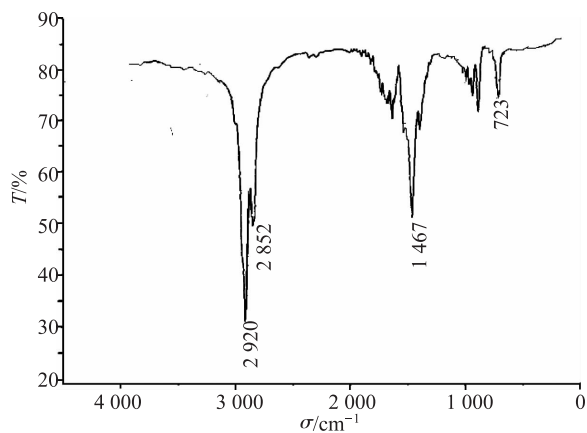


图 1 16-2-16 · 2Br 的红外光谱图

其主要吸收峰为:2 920 cm^{-1} 和 2 850 cm^{-1} 为 C—H 伸缩振动峰,1 468 cm^{-1} 为 C—N(CH₃) 弯曲振动峰,723 cm^{-1} 为 (CH₂)_n 特征吸收峰,由上述分析表明合成物为目标产物。

2.2 表面活性

在 25 °C 下测定合成产物的临界胶束浓度和表面张力,如图 2 所示。由图中可以看出,随着浓度升高,溶液表面张力急剧下降,当达到一定浓度时,基本趋于稳定。由此转折点即可以得出该产物的临界胶束浓度 CMC 为 $2.2 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 和对应的表面张力 γ 为 34.1 mN/m。

同时为了更加直观地评价 16-2-16 的表面活性,在 25 °C 下将产物的 CMC 和临界胶束浓度下的 γ 与常用的表面活性剂进行了对比,结果如表 1 所示。

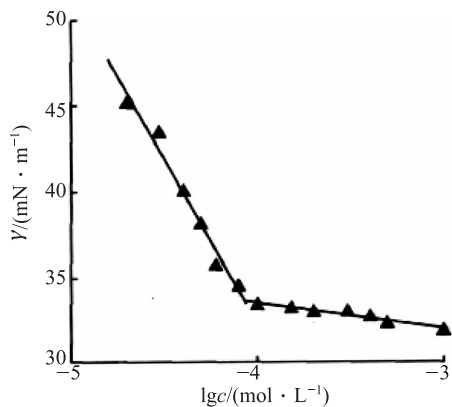


图 2 16-2-16 的 γ -lgc 曲线

表 1 16-2-16 与常用表面活性剂的表面活性比较

名称	CMC/(mol · L ⁻¹)	$\gamma_{\text{CMC}}/(\text{mN} \cdot \text{m}^{-1})$
16-2-16 · 2Br	2.2×10^{-4}	34.1
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	8.0×10^{-3}	38
C ₁₂ H ₂₅ N(CH ₃) ₃ Br	1.6×10^{-2}	40
C ₁₂ H ₂₅ SO ₃ Na	9.8×10^{-3}	39

从表 1 可以看出,和常用的普通表面活性剂相比,合成的表面活性剂的临界胶束浓度更低,对应的表面张力更低,说明该双子表面活性剂具有更优良的表面活性。这是因为普通离子表面活性剂由于同种电荷斥力大,在溶液表面吸附层中排列不紧密,导致表面活性不高;普通非离子表面活性剂分子间无静电斥力,排列较为紧密,但极性头大小影响了其排列紧密程度;16-2-16 的两个离子头基是靠联接基团通过化学键联接的,由此造成了两个表面活性剂离子头基的紧密联接,致使其碳氢链间更容易产生强相互作用,即加强了碳氢链间的疏水结合力,而且离子头基间的排斥倾向受制于化学键力而被大大削弱,这是双子表面活性剂与单链单头基普通表面活性剂相比具有高表面活性的根本原因^[3]。

2.3 复配性能

称取一定量的 16-2-16 双子表面活性剂与 LDS 和 TCN,分别按摩尔比 1:9、2:8、3:7 的比例配制成表面活性剂溶液,测定其在不同浓度下的表面张力,得出各复配体系的表面张力随表面活性剂总浓度的变化曲线^[4],见图 3 和图 4。

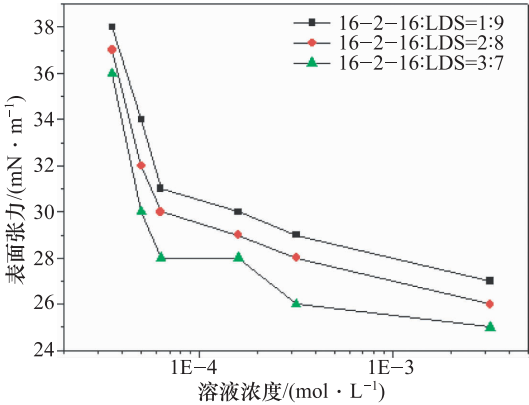


图3 不同浓度下 16-2-16 与 LDS 复配的表面张力

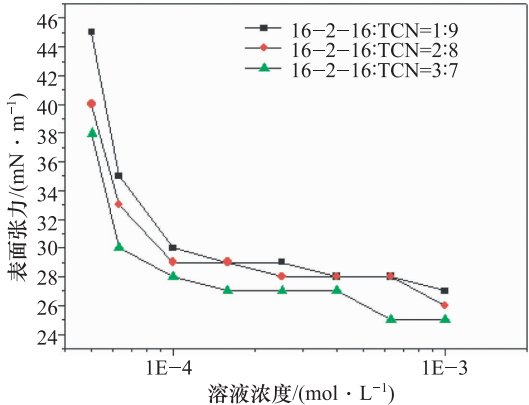


图4 不同浓度下 16-2-16 与 TCN 复配的表面张力

从图3与图4中我们可以看到双子表面活性剂16-2-16与LDS和TCN的复配体系都能表现出一定的协同效应,复配体系都比单独使用时的表面活性要高。复配体系水溶液的表面张力较单独使用时有所降低,而临界胶束浓度CMC和单独的16-2-16双子表面活性剂相比略低。

同时,16-2-16双子表面活性剂与LDS和TCN的复配体系在不同的摩尔配比情况下,所表现出来的表面性能也有差异,但差异不是很大,其中以16-

2-16/LDS、TCN = 3:7时,表面张力和临界胶束浓度最低,显示出最好的表面活性。16-2-16与LDS和TCN按摩尔比3:7的复配体系与单一的16-2-16双子表面活性剂表面活性的比较见表2。

表2 16-2-16/LDS、TCN = 3/7复配体系表
与双子表面性能比较

表面活性剂体系	CMC/(mmol · L ⁻¹)	γ _{CMC} /(mN · m ⁻¹)
16-2-16	0.22	34.1
16-2-16/LDS = 3:7	0.06	28.2
16-2-16/TCN = 3:7	0.05	28.3

3 结论

(1) 以乙烷和十六烷基二甲基叔胺为原料合成了一种新的阳离子双子表面活性剂,并对其进行了表征,结果表明,合成的产物即为目标产物。

(2) 16-2-16水溶液在25℃时的表面活性数据为: CMC = 2.2 × 10⁻⁴ mol/L, γ_{CMC} = 34.1 mN/m,通过比较发现产物比其它常见的表面活性剂具有更加优良的表面活性。

(3) 双子表面活性剂16-2-16与LDS和TCN的复配体系都能表现出一定的协同效应,其中以16-2-16/LDS、TCN = 3:7时,表面张力和临界胶束浓度最低,显示出最好的表面活性。

参 考 文 献

1 赵剑曦. 新一代表面活性剂: Gemini. 化学进展, 1999; 11 (4): 348—357

2 赵振国. 界面化学基础. 北京: 化学工业出版社, 1996

3 赵国玺, 朱步瑶. 表面活性剂作用原理. 北京: 中国轻工业出版社, 2003

4 朱步瑶. 表面活性剂复配规律. 日用化学工业, 1988; 16 (10): 32—36

Synthesis and Evaluation of a New Type of Cationi Gemini Surfactant

FAN Zhen-zhong, DU Quan-qing *

(Department of Petroleum Engineerin Northeast University of Petroleum, Daqing 163318, P. R. China)

[**Abstract**] An cationi gemini surfactant ethane-1, 2-bis(Cetyl dimethyl brominated ammonium) , denoted 16-2-16 was synthesized from ethane and hexadecyl dimethyl amine. The properties of the product were characterized, and the physical and chemical properties were determined. The results show that the synthetic product is the target product, and its surface tension is 3.4×10^{-4} N/m, and the cmc is 2.2×10^{-4} mol/L at 25 °C. At the same time, its synergistic effect with common surfactants is studied, the results show that the synthetic product had good synergic effect.

[**Key words**] gemini surfactant synthesis synergistic effect

(上接第 6709 页)

With the Elaborate Division to Microfacieses Study the Regularity of Residual Distribution

LIU Wei, LUO Xiao-gang

(School of Petroleum Professor Technology of Liaohe, Panjing 124010, P. R. China)

[**Abstract**] With the elaborate division to microfacieses, it reveals that different sedimentary microfacies of sand body has obvious difference in some sectors, such as stratigraphy, reservoir physical properties, sedimentary structure and heterogeneity characteristics. Ma 19 well of Dongying formation in Xinglongtai oil field is typical fluvial to swamp facies. It contains many microfacieses, makes reservoir construction very complicated. With the study on microfacieses, it knows that distribution of reservoir sand bodies and accumulation of hydrocarbon, determines the regularity of residual distribution, thereby, adopt effective measures to potential tapped, lay the foundation for further exploitation of old filed and enhanced ultimate recovery.

[**Key words**] microfacieses reservoir heterogeneity Dongying formation residual oil
ultimate recovery