界面张力弛豫法研究不同结构破乳剂油水界面扩张粘弹性*

王宜阳** 张路 孙涛垒 方洪波¹ 赵滢 俞稼镛(中国科学院理化技术研究所, 北京 100101; ¹胜利石油管理局勘探设计研究院, 东营 257026)

摘要 采用界面张力弛豫法研究了支链破乳剂 AE121 和直链破乳剂 SP169 在正癸烷-水界面上的扩张粘弹性, 并与小幅周期振荡法获得的结果进行了比较. 阐述了两种破乳剂的扩张模量随扩张频率和破乳剂浓度的变化规律. 研究发现, 在低频率处, 两种破乳剂的扩张模量均接近于零; 在中间频率范围内, 扩张模量随扩张频率的增加而增大; 在高频率处, 扩张模量的幅度接近于极限扩张弹性. 在中间频率范围内, 扩张模量随破乳剂浓度增大, 在接近临界胶束浓度处出现一个极大值; 同时还发现, 界面上和界面附近的微观弛豫过程的数目随破乳剂浓度增加而增大, 其贡献也呈规律性变化.

关键词: 破乳剂, 扩张模量, 扩张弹性, 界面张力弛豫, 界面扩张粘弹性

中图分类号: O648

扩张粘弹性是界面重要的动态性质, 它的微观基础是发生在界面及其附近的微观弛豫过程^[1-2], 研究扩张粘弹性对阐明乳状液稳定及破乳机理有重要意义. 在前期工作中, 我们采用小幅周期振荡的方法研究了不同结构破乳剂的界面扩张粘弹性, 得到了一些初步的结论^[3], 但其工作频率较低, 范围较窄, 而且小幅周期振荡法无法给出表面活性物质在界面上和界面附近存在的多种弛豫过程的具体信息. 本文采用界面张力弛豫法研究了支链破乳剂 AE121(四亚乙基己胺聚氧丙烯聚氧乙烯醚)和直链破乳剂 SP169(十八醇聚氧丙烯聚氧乙烯醚)在正癸烷-水界面上的扩张粘弹性, 直接获得微观弛豫过程的特征参数, 通过 Fourier 变换计算得到界面扩张粘弹性参数的频率谱, 加深了对界面膜弛豫过程的认识.

1 理论基础^[4-6]

界面张力弛豫实验是通过对瞬间形变后的界面张力衰减曲线进行 Fourier 变换得到界面扩张粘弹性参数的方法. 在理想的非扩散控制的体系中, 当只有一个弛豫过程存在时, 界面张力 γ 对时间 t 的衰减曲线可以用单指数方程表达. 对于一个存在多种弛豫过程的实际体系, 由于弛豫过程具有可加

和性, 因此衰减曲线可用几个指数方程的和来表示

$$\Delta\gamma = \sum_{j=1}^n P_j \exp(-B_j t) \quad (1)$$

其中 B_j 是第 j 个过程的特征频率, P_j 是指界面扩张的振幅, P_j 是第 j 个过程对界面张力趋向平衡值的贡献, n 是总的过程的个数. 因此, 通过对界面张力衰减曲线用公式(1)进行拟合, 可以得到界面上存在的弛豫过程的个数、每个过程的特征频率(或时间)及各过程的贡献等信息.

在理论上, 频率 ω 的周期实验与在时间上 $t = 1/\omega$ 的瞬时实验在性质上是等同的, 二者之间可通过 Fourier 变换将其中一个性质对整个时间范围内积分或对频率从 0 至 ∞ 积分来得到另一个性质. 因此, 也可以将界面张力衰减曲线通过时间域上的 Fourier 变换得到频率域上的界面扩张粘弹性参数. 对于一个幅度为 ΔA 的瞬间界面形变过程, 在形变停止后, 在一定频率下扩张频率模量的数值 $\varepsilon(\omega)$ 可以通过对界面张力衰减曲线的 Fourier 变换得到, 如式(2)所示.

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \frac{\text{FT} \Delta\gamma(t)}{\text{FT} (\Delta A/A)(t)} \\ &= \frac{\int_0^\infty \Delta\gamma(t) \exp(-i\omega t) dt}{\int_0^\infty [\Delta A(t)/A] \exp(-i\omega t) dt} \quad (2) \end{aligned}$$

2002-09-03 收到初稿, 2002-10-29 收到修改稿. 联系人: 赵滢 E-mail: yjy@ipc.ac.cn; Tel: 010-64888161; Fax: 010-64871230.

*国家重点基础研究规划 (G1999022505)资助项目. **中国科学院研究生院在读博士生

从公式(2)变形得到扩张模量的实数部分(ε_d)和虚数部分(ε_i)的计算公式如下

$$\varepsilon_d(\omega) = \frac{\omega}{\Delta A/A} \int_0^\infty \Delta\gamma(t) \sin(\omega t) dt \quad (3)$$

$$\varepsilon_i(\omega) = \frac{\omega}{\Delta A/A} \int_0^\infty \Delta\gamma(t) \cos(\omega t) dt \quad (4)$$

其中 A 是界面面积, 其它的参数如扩张粘度、粘性相角、扩张模量等都可以从这两个参数得到。

2 实验部分

2.1 实验样品及试剂

直链破乳剂 SP169 和支链破乳剂 AE121 均为山东滨州化工厂生产, 两种破乳剂的临界胶束浓度均略低于 $100 \times 10^{-6}(w)$, 其分子结构见文献[3]。

原油界面活性物质是采用超临界萃取分馏(SFEF)法^[7]对伊朗重质原油的渣油进行分离得到。通过控制分馏柱的柱压, 界面活性物质可以被剪切成任意的窄组分。当柱压随时间线性增加时, 这些组分的平均分子量也随之增加。所得到的样品共 15 个, 按照从分馏柱的流出顺序对其编号, 本文实验所采用的样品为其中的 15 号样品。数均分子量(M_n)为 1114, H/C 原子比为 1.359。正癸烷($C_{10}H_{22}$), 北京金龙化学试剂有限公司, 化学纯; 经过重蒸的去离子水, 电阻率 $\geq 18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$ 。

2.2 实验装置

具体实验装置和结构示意图见文献^[8]。油相和水相装在具有聚四氟乙烯镀层的 Langmuir 槽, 由步进电机控制置于 Langmuir 槽中的一对滑障做相向运动使界面面积产生规律性变化, 界面张力的变化采用 Wilhelmy 吊片法测量, 力传感器为高精度压电陶瓷力传感器, 测量精度在 $0.01 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 以下。系统用循环水恒温, 系统温度由温度传感器监测。实验控制、数据采集和数据处理均通过计算机实现。

2.3 实验方法

用正癸烷和原油活性组分模拟油作为油相进行实验。将溶于煤油的 15#原油活性组分用正癸烷稀释作为模拟油, 浓度为 0.044% (质量分数 w), 煤油与正癸烷的体积比 1:300。水相为不同浓度的破乳剂溶液。首先在 Langmuir 槽中注入水相 90 mL, 再小心地将油相 50 mL 铺在水相之上, 油相的高度要浸没整个吊片。在恒温(30 °C)的情况下预平衡 6 h, 然后在不同的工作频率(0.0033 ~ 0.1 Hz)下进行扩张粘弹性测量实验。

3 结果与讨论

吸附在液液或气液界面上的表面活性物质形成的界面膜具有一定的粘弹性, 当液膜局部形成使膜有破裂危险的薄点时, 局部表面积的增加将导致局部界面张力的增大, 从而形成能够修复此凹陷的界面张力梯度。表面活性物质的这种对抗形变的能力可用界面扩张模量来描述, 其微观作用机理是发生在界面附近和界面上的多种弛豫过程(如界面与体相间的扩散弛豫、分子内弛豫、胶团破裂的弛豫等)导致了界面膜具有一定的粘性。

3.1 频率对破乳剂 AE121 界面扩张性质的影响

图 1 为不同浓度的支链破乳剂 AE121 的 $\varepsilon \sim \lg \omega$ 曲线。由 $\varepsilon \sim \lg \omega$ 曲线可以看出, 在曲线的低频端, 不同浓度的破乳剂 AE121 的扩张模量幅度接近零, 这说明界面形变所造成的界面张力梯度在实验时间内几乎可以消除; 在曲线的高频端, 扩张模量幅度不再随频率增加而变化, 说明此时的工作频率已远大于发生在界面上和界面附近的各种弛豫过程的特征频率, 界面膜表现为不溶膜的特性; 在中间频率范围内 ($10^{-3} \sim 1 \text{ Hz}$), 扩张模量的幅度随破乳剂浓度增大在接近临界胶束浓度处出现一个极大值。一般而言, 破乳剂体相浓度的增大既能增大破乳剂的界面浓度, 同时也会增大从体相向新生成界面通过扩散补充破乳剂分子的能力。破乳剂界面浓度的增大会导致界面形变时更高的界面张力梯度, 膜的弹性增大; 而破乳剂分子从体相向新生成界面的扩散补充, 降低界面张力梯度, 会导致扩张模量幅度和扩张弹性的降低。破乳剂浓度较低时, 界面浓度的增加对弹性的影响占主导地位, 膜弹性随浓度增大而增大。当界面上吸附达到饱

图 1 破乳剂 AE121 的界面扩张粘弹性的频率依赖性

Fig. 1 Frequency dependency of dilational viscoelasticity for demulsifier AE121

表 1 破乳剂 AE121 的界面张力衰减曲线的拟合结果

Table 1 Fitting effect of interfacial tension decay curve for demulsifier AE121						
10 ⁶ <i>w</i> of demulsifier	<i>P</i> ₁ /mN · m ⁻¹	<i>τ</i> ₂ /s ⁻¹	<i>P</i> ₂ /mN · m ⁻¹	10 ² <i>τ</i> ₂ /s ⁻¹	<i>P</i> ₃ /mN · m ⁻¹	10 ³ <i>τ</i> ₃ /s ⁻¹
1	1.840	1.080	0	0	0	0
5	1.890	0.448	0.0450	1.57	0	0
10	2.000	0.333	0.0526	0.366	0	0
50	0.807	0.222	0.745	3.19	0.215	1.51
100	0.570	0.304	0.846	2.37	0.465	2.99
200	0.421	0.465	0.366	4.98	0.316	6.27
300	0.227	1.480	0.265	33.3	0.166	5.19

*P*₁, *P*₂, *P*₃: contribution of different relaxation process; *τ*₁, *τ*₂, *τ*₃: characteristic frequency

和时,膜弹性达到最大,继续增加浓度只会增加从体相向新生界面扩散补充破乳剂分子的趋势,尤其在临界胶束浓度之后,紧挨着界面的亚层上存在胶束,这种扩散补充增强的幅度更大,因此膜弹性开始明显减弱.上述实验现象与采用小幅低频振荡法得到的结果是一致的.

表 1 示出了不同浓度的支链破乳剂 AE121 的界面张力衰减曲线用方程 (1) 拟合的结果.可以看出,微观弛豫过程还与界面上破乳剂分子的浓度直接相关.随着破乳剂浓度的增加,界面张力衰减曲线的拟合结果表现出规律性的变化.表现在弛豫过程上,随着破乳剂的浓度从 1 × 10⁻⁶ (文中浓度均为质量分数 *w*) 增加到 300 × 10⁻⁶,弛豫过程的个数从一个增加到了三个.长时间的弛豫过程逐渐出现,并且随着较长特征时间过程的出现,较短特征时间过程的贡献逐渐减小.这种结果说明了低浓度破乳剂对应着快的弛豫过程,高浓度破乳剂对应着慢的弛豫过程.在三个弛豫过程中,最快的过程可能对应着破乳剂在体相与界面间的扩散交换过程,而慢过程则可能对应于分子量较高的破乳剂在界面上的重排等过程.当破乳剂界面浓度较低时,体相与界

面间的快扩散过程居于主导地位;界面浓度较高时,大分子的重排等慢弛豫过程可能居于主导地位.上述原因导致了图 1 中频率对粘性部分的影响对于不同浓度破乳剂表现出不同的趋势,这与小幅低频振荡法得到的结论一致.

3.2 频率对破乳剂 SP169 界面扩张性质的影响

图 2 为不同浓度的直链破乳剂 SP169 的 $\varepsilon \sim \lg \omega$ 曲线.表 2 示出了不同浓度的直链破乳剂 SP169 的界面张力衰减曲线用方程 (1) 拟合的结果.比较图 1 和图 2,表 1 和表 2 可以看出,不同浓度的直链破乳剂 SP169 与支链破乳剂 AE121 的扩张模量幅度随频率的变化规律极为相似,这是由于它们均具有较大的分子量和相同的亲水基团 (聚氧丙烯聚氧乙烯醚) 的缘故.这与小幅低频振荡法得到的结论一致.

SP169 和 AE121 结构上的差异也造成了两种破乳剂形成的界面膜在性质上有所不同.表 3 示出了浓度对两种破乳剂不同弛豫过程贡献的影响.可以看出,支链破乳剂 AE121 快弛豫过程的贡献在低浓度时接近 100%,随浓度增大而减小,当浓度大于临界胶束浓度后,此过程的贡献变化不大;同时较慢

表 2 破乳剂 SP169 的界面张力衰减曲线的拟合结果

Table 2 Fitting effect of interfacial tension decay curve for demulsifier SP169						
10 ⁶ <i>w</i> of demulsifier	<i>P</i> ₁ /mN · m ⁻¹	<i>τ</i> ₁ /s ⁻¹	<i>P</i> ₂ /mN · m ⁻¹	10 ³ <i>τ</i> ₂ /s ⁻¹	<i>P</i> ₃ /mN · m ⁻¹	10 ³ <i>τ</i> ₃ /s ⁻¹
1	1.760	59.8	0.0646	2.7	0	0
5	2.350	34.5	0.0455	32.8	0	0
10	2.270	17.6	0.5070	41.5	0	0
50	0.560	15.2	0.8030	13.3	0.171	1.98
100	0.272	74.9	0.3990	5.0	0.853	0.36
200	0.517	43.9	0.3370	41.7	0.211	3.26
300	0.373	36.5	0.1300	21.1	0.067	1.08
12000	0.088	59.6	0.0448	66.3	0.384	0.66

图 2 破乳剂 SP169 的界面扩张粘弹性质的频率依赖性

Fig. 2 Frequency dependency of dilational viscoelasticity for demulsifier SP169

的弛豫过程则随浓度增大而贡献增加，但同样在接近临界胶束浓度后变化不大。而直链破乳剂 SP169 的快弛豫过程的贡献随浓度增大在接近临界胶束浓度处出现一个极小值，较慢的弛豫过程则随浓度增大在接近临界胶束浓度处出现一个极大值。造成上述差异的具体微观机理还有待进一步研究。

3.3 破乳剂的极限扩张弹性

公式 $\varepsilon = d\gamma/d\ln A$ 可变形为 $\varepsilon = \frac{d\gamma}{d\ln A} = \frac{d\gamma}{d\ln \Gamma}$ 。

$\frac{d\ln \Gamma}{d\ln A}$ ，式中 γ 是指界面张力， A 为界面面积， Γ 为吸附量。包括分子重排取向、分子的平动和转动，分子的弯曲等膜内的单分子过程影响上式右边第一项 $d\gamma/d\ln \Gamma$ ，而第二项 $d\ln \Gamma/d\ln A$ 主要与发生在界面与体相间的表面活性剂交换有关。一般来说，影响第一项的单分子弛豫过程都是高频的过程，因此在一般研究的频率范围（小于 10 Hz）之内，这一项可以认为是与频率无关的。当表面层内的重排能够在实验时间内完成，而界面与体相间的扩散交换又可以忽略时，界面扩张弹性趋于它的极限值 ε_0 。极限扩张弹性 ε_0 与单分子层的平衡界面张力与界面吸

图 3 破乳剂 AE121 及 SP169 的极限扩张弹性的浓度依赖性

Fig. 3 Concentration dependency of terminal dilational viscoelasticity for demulsifier AE121 and SP169

附量的关系有关，它等于足够高频率下的扩张模量或扩张弹性的数值。

通过 Fourier 变换，界面张力弛豫法可以方便地得到不同频率下的扩张粘弹性参数，因此可以用于极限扩张弹性的计算。从图 1 和图 2 扩张弹性频率谱可看到，当扩张频率足够高时，扩张频率趋于一个恒定值，这个恒定值就是极限扩张弹性。取一个足够高的扩张频率值，就可以求得极限扩张弹性 ε_0 。

图 3 为支链破乳剂 AE121 和直链破乳剂 SP169 的极限扩张弹性随浓度的变化关系图。根据极限扩张弹性的定义，它实际上反映了界面面积变化非常快的情况下界面吸附量的变化导致的界面张力的变化。从图中可以看出，直链破乳剂 SP169 极限扩张弹性随浓度增大在 10×10^{-6} 处出现一个明显的极大值，而支链破乳剂 AE121 的极限扩张弹性在同一浓度处出现的极大值不明显。

4 结 论

采用界面张力弛豫法研究了支链破乳剂 AE121 和直链破乳剂 SP169 在正癸烷 - 水界面上的

表 3 破乳剂 AE121 和 SP169 不同弛豫过程贡献的比较

Table 3 Contribution comparison of different relaxation process for demulsifier AE121 and SP169

10 ⁶ w of demulsifier	AE121			SP169		
	P ₁ %	P ₂ %	P ₃ %	P ₁ %	P ₂ %	P ₃ %
1	100	0	0	97	3	0
5	98	2	0	98	2	0
10	97	3	0	82	18	0
50	46	42	12	37	52	11
100	30	45	25	18	26	56
200	38	33	29	49	32	19

扩张粘弹性质,考察了两种破乳剂对原油活性组分界面扩张性质的影响.结果表明,在低频率处,两种破乳剂的扩张模量均接近于零;在中间频率范围内,扩张模量随扩张频率的增加而增大;在高频率处,扩张模量的幅度均接近于极限扩张弹性.在中间频率范围内,扩张模量随破乳剂浓度增大在接近临界胶束浓度处出现一个极大值;在高频端,极限扩张弹性随破乳剂浓度增大在 10×10^{-6} 处出现一个极大值.同时还发现,界面上和界面附近的微观弛豫过程的数目随破乳剂浓度增加而增加,其贡献也呈规律性变化.本文实验结果与文献 [3] 采用小幅低频振荡法研究得到的实验结果是一致的,这说明用弛豫法进行油水界面的扩张粘弹性的研究是完全可行的.

致谢: 石油大学彭勃、李明远老师提供原油活性组分.

References

- 1 Han, G. B.; Wu, J. T.; Xu, X. M. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2000**, **16**(6): 507 [韩国彬, 吴金添, 许晓明. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2000**, **16**(6): 507]
- 2 Sauer, B. B.; Yu, H. *Macromolecules*, **1989**, **22**: 786
- 3 Wang, Y. Y.; Zhang, L.; Sun, T. L.; Fang, H. B.; Zhao, S.; Yu, J. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2003**, **19**(4): [王宜阳, 张路, 孙涛垒, 方洪波, 赵 滢, 俞稼镛. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2003**, **19**(4):]
- 4 Cardenas-Valera, A. E.; Bailey, A. I. *Colloids Surf. A*, **1993**, **79**: 115
- 5 David, E. T.; Mukul, M. S. *J. Colloid Interface Sci.*, **1995**, **171**: 456
- 6 Murray, B. S.; Ventura, A.; Lallemand, C. *Colloids Surf. A*, **1998**, **143**: 211
- 7 Wang, R. A.; Hu, Y. X.; Xu, Z. M.; Su, T. *Acta Petroleisica (Petroleum Processing Section)*, **1997**, **13**(1): 53 [王仁安, 胡云翔, 许志明, 苏 桐. 石油学报(石油加工) (*Shiyou Xuebao (Shiyou Jiaogong)*), **1997**, **13**(1): 53]
- 8 Sun, T. L.; Peng, B.; Xu, Z. M.; Zhang, L.; Zhao, S.; Li, M. Y.; Yu, J. Y. *Acta Phys. -Chim. Sin.*, **2002**, **18**(2): 161 [孙涛垒, 彭 勃, 许志明, 张 路, 赵 滢, 李明远, 俞稼镛. 物理化学学报 (*Wuli Huaxue Xuebao*), **2002**, **18**(2): 161]

Influences of Demulsifiers with Different Structures on Dilational Properties of Decane-Water Interface by Interfacial Tension Relaxation Methods*

Wang Yi-Yang** Zhang Lu Sun Tao-Lei Fang Hong-Bo¹ Zhao Sui Yu Jia-Yong

(Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101; ¹Prospecting and Designing Research Institute, Shengli Petroleum Administrative Bureau, Dongying 257026)

Abstract The dilational viscoelasticity properties of decane-water interface containing two demulsifiers with straight chain (SP169, octadecanol polyoxypropylene-polyoxyethylene ether) and branch chain (AE121, tetraethylenhexamine polyoxypropylene-polyoxyethylene ether) respectively were investigated by interfacial tension relaxation method. The dependence of dilational modulus on dilational frequency was expounded. Our results show that when the dilational frequency is lower, the dilational modulus of the two demulsifiers approaches zero; the dilational modulus of the two demulsifiers increases when the dilational frequency becomes higher in the range of medial frequency; and when the dilational frequency is much higher, the dilational modulus of the two demulsifiers reaches to a limiting dilational viscoelasticity. It is also shown that dilational modulus of the two demulsifiers approaches a maximum value near the critical micelle concentration. Along with the increase of demulsifier concentration, the number of relaxation processes gradually increases and the contribution of them also changes regularly.

Keywords: Demulsifier, Dilational modulus, Dilational elasticity, Interfacial tension relaxation, Interfacial dilational viscoelasticity