

粘弹性蠕虫状胶束及其应用

胡忠前^{*}, 马喜平, 王 红, 杜 剑

(西南石油大学化学化工学院, 成都 610500)

摘要:介绍了粘弹性蠕虫状胶束的形成、类型、基本性质及其应用情况。粘弹性蠕虫状胶束具有重要的微观结构, 因其特殊的流变性能而在不同领域具有重要应用。最近, 蠕虫状胶束的结构和动态性质的研究已经延伸到不同类型的表面活性剂, 如阴离子、两性离子和聚合物表面活性剂。目前, 其应用领域已经拓展到油田、社区冷热流体的减阻、个人护理和家庭清洁产品的增稠剂等方面。

关键词:蠕虫状胶束; 粘弹性; 油田化学; 减阻剂; 增稠剂

表面活性剂在达到 CMC 时开始形成球状胶束, 在适宜的条件下(如温度、含盐量等), 进一步增加其浓度, 球状胶束就可能沿非轴向增长形成热力学平衡态聚集体——柔性蠕虫状胶束^[1], 其增长受两种因素竞争控制^[2]。一是混合熵; 另一因素就是分离能。针对带电胶束而言, 其剪切能由两部分构成: 表面电荷的排斥能和尾基能(end cap energy)。其中, 排斥能有助于尾基分布于整个圆柱形区域, 而尾基疏水能则促使胶束增长。胶束增长还受头基亲水性和附近反离子熵增的影响^[3]。形成胶束的表面活性剂可以是阳离子型的、阴离子型的、也可以是非离子型的。一般认为, 在粘弹性胶束形成过程中的作用力主要为以下三种: 疏水作用、静电力、阳离子- π 键相互作用。蠕虫状胶束的堆积参数 p 约为 $1/2$, 其中, $p = v/(al)$ 。 v 为疏水基的体积; a 为亲水基横截面积; l 为疏水基长度^[1]。有效头基截面积(a)受溶液中添加剂的影响。

1 蠕虫状胶束的结构与动态特征^[4]

在稀表面活性剂溶液中, 通常只显示极弱的粘弹性效应, 但升高表面活性剂浓度时, 这种现象就变得更加明显。在过去的数年中, 静态和动态光散射、电子双折射、NMR、流变性测试、动力学实验、小角中子散射和电子扫描图谱等实验技术的实验结果都表明在此区域内, 伸长的、线状聚集体的存在, 形成的胶束通常称之为“活性聚合物”(living polymer), 其“聚合物链”易可逆分离和重新结合。这种各相异性的聚集体又称之为假聚合物或蠕虫状胶束。胶束的长度依赖于表活剂的浓度、温度和溶液中的离子强度。其中, 离子表面活性剂体系中影响胶束增大的因素有以下几个方面^[5]:

(1) 胶束增大趋势随烃基链长明显增加, 短的烃链胶束不增大;

(2) 胶束增大与体系温度有很大关系, 降低温度将大大促进胶束增大;

(3) 反离子对胶束增大的影响非常显著;

(4) 胶束尺寸随表面活性剂浓度增加而显著增大;

(5) 相对于小的球型胶束, 大的胶束具有多分散性;

(6) 胶束对体系中的共溶质很敏感, 加大盐将促进胶束增大。非极性增溶分子倾向于制约胶束增大, 而醇或芳香化合物处于胶核外围, 则倾向于强烈诱导胶束增大。

胶束最长可达数微米, 这导致了很低的表活剂缠结门限, 有时, 0.01mol/L 的低浓度表活剂溶液就足以产生胶束交叠。另外, 在亚浓区域内, 存在两种极端情况, 一是由于表面电荷的排斥力的存在, 强聚电

作者简介:胡忠前(1982-), 男, 安徽池州人, 西南石油大学 2004 级硕士研究生, 研究方向为油田开发用水溶性聚合物和表面活性剂的研究与应用。

^{*} 通讯联系人。

解质高度分散在低离子强度的溶剂中,此时,线状胶束表现出刚性粒子的行为;而当存在高的过量盐浓度时,由于胶束表面电荷被周围的反离子所蔽,电荷排斥作用很弱,此时,线状胶束可以象蠕虫一样柔顺。可以用胶束由刚性转变为柔性的临界尺寸-持久长度(persistence length)表示线状胶束的硬度。当胶束长度大于 l_p 时为柔性;小于 l_p 时为刚性棒状。其典型值为 $10\sim 100\text{nm}$ 。其值受到盐浓度、反离子结构等因素的影响^[6]。

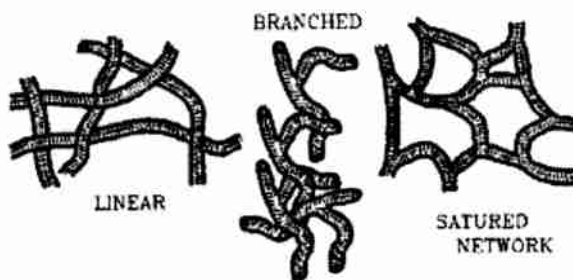


图1 缠结和分叉胶束网络示意图

Figure 1 Sketch map of entangled and branched micelles network

如图1所示,在亚浓区域,伸长胶束发生重叠,其粘弹性行为和柔性聚合物类似,然而,一个重要区别就是前者能够分离并能重新恢复,其松弛时间取决于体系组成及其物化条件。在CMC以上形成的胶束是波动的动态粒子,它们不断地改变着尺寸和形状,这种动态性质可用两种不同的松弛机理描述:(1)胶束间的表面活性剂单体分子的交换;(2)胶束的聚结与分离。前者在稀浓度区域占优,后者在高浓度区域是引起胶束结构破坏的主要因素。与表面活性剂单体分子简单扩散不同,后者涉及到复杂的分子重排,所需时间较长。

胶束溶液的流动导致各相异性棒状胶束取向并减少了缠结密度,此时,其流变行为类似于高分子亚浓溶液,这是粘弹性胶束减阻的根本原因。除此之外,表活剂溶液在流动时还能改变聚集结构,形成了一种只有在速度梯度下才能稳定的新的结构——剪切诱导结构(SIS),如胶囊、线性相、凝胶结构、液晶和片环。当搅拌停止时,新结构衰退并重新恢复静态。剪切诱导现象只有在胶束获得足量能量足以克服排斥力时才会出现,根据正聚结动力学理论(orthokinetic coagulation theory),流动时,碰撞粒子数目增加,当胶束接触时,它们可能聚结和粘附在一起,这个过程导致了超分子结构的形成,当停止搅拌时,大的聚集体分离并恢复其原先状态。在此过程中,布朗运动和速度梯度是形成伸长粒子的主要机理。而热力学原理则认为,在特殊条件下,长胶束上的表活剂单体分子的自由能比短胶束上的低,所以流动取向过程最终促使胶束增长。而Cates的新理论则认为剪切增稠现象是由于大的、胶束环的形成所致。另外,SIS导致速度梯度的差异,形成了所谓的“剪切带”(shear banding)。总之,剪切诱导结构的产生是非线性粘弹性产生的主要原因。另外,反离子与表活剂比例的变化也可以导致非线性粘弹性的形成^[7]。

2 粘弹性表面活性剂分类

在室温条件下,16个碳的脂肪链阳离子表面活性剂(如CTAB和CPBr)能够形成蠕虫状胶束。前面提到,由于静电作用,从胶束体系从球状胶束向圆柱状胶束的转变只有在较高浓度下才能实现。为了降低表活剂浓度可以向溶液中加入助表面活性剂或其它低分子量添加剂。如短链醇、强键接反离子、带相反电荷的表面活性剂等。表面活性剂和简单盐^[8]向离子表面活性剂体系中加入盐如NaCl、KBr等,屏蔽了胶束表面所带电荷,进而促使胶束增长。典型的离子就是CTAB和KBr^[9,10]、SDS和单价^[11]或多价反离子^[12]。随着盐含量的增加,体系粘度有一峰值,然后开始下降。这是因为在盐浓度升高到一定程度时,不仅能形成缠结结构,而且能形成交叉或胶束间相互联结的网络结构,其联结方式与典型的聚合物溶液中观察到的结合点不同,分叉胶束和泡沫类似,表面活性剂分子可以沿着连接点流动,结果导致剪切模量的降低;另外,流动时,分叉胶束中的结合点也可能沿着聚集体流动。从组成来看,常见的粘弹性表面活

性剂体系有以下几类:

(1)表面活性剂和助表面活性剂 助表面活性剂是一种短链醇,典型的离子是十二烷基磺酸钠-十二醇-水体系^[13]和十六烷基氯化吡啶-十二醇-盐体系^[14]。

(2)表面活性剂和强键接反离子^[15~19] 强键接反离子是与表面活性剂带相反电荷的小分子,常见的如水杨酸根离子、对甲苯磺酸根离子等。它与表活剂分子组成的体系能够显著提高其粘度。

(3)两性表面活性剂^[20,21] 这类表面活性剂如甜菜碱,在低的表活剂浓度下就可以缔合,其水溶液表现出很强的凝胶性质,这是由于形成缠接胶束网络的结果。

(4)Gemini 表面活性剂和表面活性剂低聚体^[22~24] Gemini 表面活性剂和表面活性剂低聚体在水溶液中显示出多种聚集形态,其中, Gemini 表面活性剂形成的胶束链端由于具有较大的自由能,所以往往形成环状胶束结构。

(5)阳离子和阴离子表面活性剂混合物^[25~28] 带相反电荷的表面活性剂因其协同效应(形成蠕虫状胶束)而改善了混合溶液的流变性质,胶束的增长是形成表面电势的电荷中和[如(3)]和离子强度增加[如(1)]所共同引起的。典型的例子是十二烷基磺酸钠和十二烷基三甲基溴化铵混合物与十六烷基三甲基对甲苯磺酸铵和十二烷基苯磺酸钠的混合物。另外向阳离子表面活性剂中添加非离子表面活性剂可以显著提高其粘度^[29]。

(6)非离子表面活性剂^[30] 将短链聚氧乙烯十二烷基醚与聚氧乙烯胆甾醇醚复配可获得高零剪切粘度的胶束体系。

(7)含氟表面活性剂 Gene·D 等^[31]介绍了几种含氟表面活性剂(由含氟疏水脂肪链和阳离子亲水头基构成)体系用于抗雾剂。该体系包括含氟表面活性剂(如 $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_r\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_s\text{N}^+\text{R}''_3$, $\text{R}_f\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}^+\text{R}''_3$, $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_r\text{CONH}(\text{CH}_2)_s\text{N}^+\text{R}''_3$ 表示 C_1-C_4 的短烷基链; $r=2\sim15$, $s=2\sim5$)和过量的芳烃反离子(如水杨酸钠)。

(8)有机溶剂中的可逆胶束^[32] 卵磷脂是生物膜的脂质基质的主要成分,当其溶解在非极性溶剂中(如烷烃)时,可形成可逆球状胶束,添加少量的水有利于胶束的增长。溶液的流变性质类似于蠕虫状胶束。

(9)表面活性剂与聚合物混合体系^[33] 在表面活性剂中添加适当的疏水缔合聚合物,可以改善流体体系的流变性能。

(10)嵌段共聚物 有报道^[34,35]说低分子量的嵌段共聚物在水溶液中可以形成圆柱状胶束,如聚氧乙烯-聚丁二烯嵌段共聚物(聚氧乙烯链段约占 50%),实验已证实了“巨大”胶束的存在。

3 粘弹性表面活性剂的应用

3.1 在油田上的应用

1997 年斯伦贝谢公司成功地将粘弹性表面活性剂应用于压裂液,这种压裂液是由 EHAC、异丙醇和氯化钾、氯化铵组成^[36]。之后,粘弹性表面活性剂因其独特的清洁性能而得到广泛研究应用。这类压裂液与胍胶和羟乙基纤维素不同,它是由粘弹性表面活性剂和其它添加剂构成的,属于新一代压裂液,通常称之为“粘弹性表面活性剂”(VES)压裂液体系或“清洁压裂液”。这类压裂液施工和现场混配简单,不需要聚合物预水化工序,也不需要交联剂和破胶剂,遇地层流体转变成球状胶束或乳状液;另外,相对于聚合物体系而言,对地层伤害小或无伤害。为了解决粘弹性表面活性剂价格过高的问题,相应的粘弹性表面活性剂与疏水缔合聚合物的复合体系也被考虑用做压裂液和堵水。而向其中添加聚合物,也可以改善其抗温和抗压性能^[37]。为了提高粘弹性流体在高矿化度下的稳定性能。Schlumberger 技术公司的 Lungwitz、Bernhard 等^[38]开发了一种由盐(有机盐或无机盐或它们的复合物)、助表面活性剂和两性离子表面活性剂组成的复合体系。

粘弹性表面活性剂同样应用于自转向酸化技术,酸进入地层与其中的碳酸岩反应生成钙离子,导致流体 pH 值升高,结果导致体系自动胶凝,使得酸转向进入未酸化地层。其破胶机理与压裂液类似。

目前,粘弹性表面活性剂在油田上遇到的主要问题是抗温性和在高速剪切条件下,蠕虫状结构的快速恢复能力。除了阳离子表面活性剂外,阴离子表面活性剂^[39]和两性离子表面活性剂^[40]也可被用于油田工作液的增稠剂。

3.2 在流体减阻中的应用

在日本,粘弹性表面活性剂成功地用于社区冷热流体输送的减阻剂^[41,42],蠕虫状胶束的柔性,伸长结构使其在流动过程中能减少湍流的产生。传统的聚合物减阻剂容易降解从而导致减阻效果的降低。而蠕虫状胶束拥有动态缔合结构。因此,它可以象“活性聚合物”一样分离和重组^[43]。

3.3 清洁产品^[44]

在许多清洁产品中考虑使用粘弹性表面活性剂,它与其它添加剂复配可以获得良好的稠化效果和清洁能力。和聚合物、层状微观结构的表活剂相比,蠕虫状胶束具有明显的优势。这种清洁剂是一种低粘自由流动流体。遇水稀释后,显示出粘弹性。它由叔胺氧表面活性剂、非离子表面活性剂和溶剂组成。

3.4 护肤品^[45]

常用阴离子、非离子和两性离子表面活性剂的混合物用做个人洗涤产品。其中,使用的最多的是Cocamidopropylbetaine 和 cocamphoacetate,它们能够生物降解,并且对皮肤无害。通常通过添加盐类来增加护理产品的粘度。蠕虫状胶束和分叉蠕虫状胶束的形成导致胶束体系微观结构的变化。成环凝胶的流变性质也可以应用于洗发露等个人洗涤产品当中,如用于悬浮其中的活性粒子成分-包裹维他命E等。另外,剪切增稠性能在该领域具有应用潜力。

4 结 论

(1)蠕虫状胶束是表面活性剂分子在一定条件(如温度、反离子等)下形成的处于热力学平衡状态的聚集体。聚集体的形态对粘弹性胶束的相行为和流变性起到重要作用。

(2)圆柱状胶束溶液表现出很强的粘弹性。线性粘弹性符合 Maxwellian 规律,而非线性流变性则表现出剪切带(shear banding)。

(3)对粘弹性蠕虫状胶束微观结构和宏观流变性能认识的进一步深入,其可能的应用领域必将进一步拓宽。

参考文献:

- [1] Hoffmann H, Herb C, Prudhomme R (Eds.). Structure and Flow in Surfactant Solutions. ACS Symposium Series, No. 578, Washington, D C; The American Chemical Society, 1994, Chapter 1.
- [2] Candau S J, Oda R. Colloids and Surfaces A, 2001, 5(14): 183~185.
- [3] Bijma K. Langmuir, 1998, 14: 79~83.
- [4] Zana R. Dynamics of surfactant self-Assemblies micelles, microemulsions, vesicles and lyotropic phases. surfactant science series volume 125. America: CRC press, 2005, 419~460.
- [5] K. 霍姆博格, B. 琼森等. 水溶液中的表面活性剂和聚合物. 韩丙勇, 张学军译(原著第二版). 北京: 化学工业出版社, 2005, 57~58
- [6] Arleth L. Langmuir, 2002, 18 (14): 5343~5353.
- [7] Lina Z, Zheng Y J. Non-Newtonian Fluid Mech, 2000, 93: 363~373.
- [8] Schmitt V J. Phys II France, 1995, 5: 193~197.
- [9] Candau S J, Merikhi F, Waton G, et al. J Phys France, 1990, 51: 977~989.
- [10] 张为灿, 李干佐, 等. 科学通报, 2000, 45(11): 1138~1141.
- [11] Magid L J, Li Z, Butler P D. Langmuir, 2000, 16: 10028~10036.
- [12] Mu J H, Li G Z, Jia X L, et al. J Phys Chem. B, 2002, 106: 11685~11693.
- [13] Thiele T, Berret J F, Muller S, et al. J Rheol, 2001, 45: 29~48.
- [14] Nastishin Y A. Langmuir, 1996, 11: 5011~5015.
- [15] Clausen T M, Vinson P K, Minter J R, et al. J Phys Chem, 1992, 96: 474~484.
- [16] Bijma K, Engberts J B F N. Langmuir, 1997, 13: 4843~4849.
- [17] Bijma K, Bandemer M J, Engberts J B F N. Langmuir, 1998, 14: 79~83.

- [18] Harwigsson I, Söderman O, Regev O. *Langmuir*, 1994, 10, 4731~4734.
- [19] Imae T. *J Phys Chem*, 1990, 94, 5953~5959.
- [20] Fischer P, Rehage H, Gröning B. *Tenside Surf Det*, 1994, 31, 99~108.
- [21] Fischer P, Rehage H, Gröning B. *J Phys Chem*, B, 2002, 106, 11041~11046.
- [22] Buhler E, Mendes E, Boltenhagen P, et al. *Langmuir*, 1997, 13, 3096~3102.
- [23] Oda R, Panizza P, Schmutz M, et al. *Langmuir*, 1997, 13, 6407~6412.
- [24] Oda R, Huc I, Homo J C, et al. *Langmuir*, 1998, 15, 2383~2390.
- [25] Bergström M, Pedersen J S. *Langmuir*, 1999, 15, 2250~2253.
- [26] Yin H, Mao M, Huang J, et al. *Langmuir*, 2002, 18, 9198~9203.
- [27] Kaler E W, Herrington K L, Murthy A K, et al. *J Phys Chem*, 1992, 96, 6698~6707.
- [28] Koehler R D, Raghavan S R, Kaler E W. *J Phys Chem*, B 2000, 104, 11035~11044.
- [29] Kunieda H. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2004, 38, 127~130.
- [30] Durga P, Hironobu K. *Phys Chem B*, 2003, 107 (37), 10168~10175.
- [31] Rose G D, Teot A S, Seymour K G, et al. *USP*, 4880565. 1985.
- [32] Shchipunov Y A, Hoffmann H. *Langmuir*, 1998, 14, 6350~6360.
- [33] Couillet I, Hughes T, Maitland G, et al. *Macromolecules*, 2005, 38, 5271~5282.
- [34] Won Y Y, Paso K, Davis H T, et al. *J Phys Chem*, B 2001, 105, 8302~8311.
- [35] Hamley I W, Pedersen J S, Booth C, et al. *Langmuir*, 2001, 17, 6386~6388.
- [36] Chase B, Chmiloński W, Dang Y. *Oilfield Review*, 1997, 20~33.
- [37] Horton R L, Prasek B. *USP* 20040063587. 2003.
- [38] Lungwitz B, Brady M E. *USP* 6762154. 2001.
- [39] Hartshorne, Robert S, Hughes, et al. *US*, 20050124525. 2004.
- [40] Berger P D, Berger C H. *USP* 20060084579. 2005.
- [41] Rose G D. *USP* 4534875. 1984.
- [42] Teot A S, Rose G D, Stevens G A, et al. *USP* 4615825. 1981.
- [43] Lina Z, Zheng Y, J. *Non-Newtonian Fluid Mech*, 2000, 93, 363~373.
- [44] Choy C K, Argo B P. *USP* 5728665. 1998.
- [45] Balzer D. *USP* 5965502. 1996.

Viscoelastic Wormlike Micelles and their Use

HU Zhong-qian, MA Xi-ping, WANG Hong, DU Jian

(*The Chemistry and Chemical Engineering College of Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China*)

Abstract: This paper reviews the formation, types, basic properties and applications of viscoelastic wormlike micelles. Viscoelastic wormlike micelles are important microstructures that relate to rheological properties of fluid in different applications. Recently, studies of structure and dynamic properties of wormlike micelle have extended to different surfactant type such as anionic, zwitterionic and polymeric surfactants. Applications have been found in oil fields, drag-reducing agents for district heating and cooling and thickeners for personal and home care products.

Key words: Viscoelastic surfactant; Wormlike micelles; Oil fields; Drag-reducing agents; Thickeners