

Gemini

表面活性剂的合成 及性能研究

梅 平 赖 璐 郑延成 著



化学工业出版社

Gemini

表面活性剂的合成 及性能研究

梅平 赖璐 郑延成 著



化学工业出版社

· 北京 ·

元 00.00

本书以作者近十多年的科研成果为基础,结合国内外最新研究成果,按照表面活性剂类型,全面、系统地介绍了 Gemini 表面活性剂的结构、分类与特性,对阳离子型、阴离子型及两性 Gemini 表面活性剂的合成方法以及性能的研究成果进行了深入介绍。

本书可供化学、应用化学、化工、生化、油气田开发、医药、农药、染料、颜料、日用化工、助剂、试剂等众多行业的科研、教学、生产、实验室工作者阅读,也可供相关领域大专院校的师生学习。

图书在版编目(CIP)数据

Gemini 表面活性剂的合成及性能研究/梅平, 赖璐, 郑延成著. —北京: 化学工业出版社, 2014. 1
ISBN 978-7-122-19188-5

I. ①G… II. ①梅…②赖…③郑… III. ①表面活性剂-研究 IV. ①TQ423

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2013) 第 286874 号

责任编辑: 王湘民

装帧设计: 张 辉

责任校对: 边 涛

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 北京永鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张 22 字数 403 千字 2014 年 3 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

定 价: 78.00 元

版权所有 违者必究

Gemini

表面活性剂的合成与性能研究

前言

原油是一种不可再生的战略资源，而常规采油技术仅能采出总储量 1/3 左右的原油。为了解决原油产量下降以及中后期开采原油含水量上升等问题，三次采油技术在我国得到了长足的发展。三次采油技术包括表面活性剂驱油、聚合物驱油、二元复合驱油、三元复合驱油等。在三元复合驱油过程中，大量碱的存在，直接导致注采系统结垢、产出液难以处理、储层损害等诸多问题。解决上述问题的根本途径是无碱二元复合驱油。但若没有碱的协调作用，则对表面活性剂的性能提出了更高的要求，因此开展新型高性能表面活性剂的合成以及性能研究具有重要的理论意义和重大的实用价值。

传统的单链表面活性剂通过自发吸附于界面或者自发聚集形成胶束来降低体系的自由能，它的驱动力来自碳氢链间的疏水相互作用。但是，由于离子头基间的电荷斥力或水化作用引起的分离倾向使得它们在界面或分子聚集体中难以紧密排列，造成表面活性偏低。Gemini 表面活性剂的出现，在分子结构上取得了重大突破。Gemini 表面活性剂通过连接基团将两个单链表面活性剂连接起来，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而被大大削弱，因此 Gemini 表面活性剂具有更高的表面活性。

四十多年来，国内外研究者对 Gemini 表面活性剂的合成与性能进行了广泛的研究。目前所报道的 Gemini 表面活性剂主要包括阴离子型、阳离子型、两性型和非离子型四大类；此外，还有一些特殊结构的 Gemini 表面活性剂不断面世，如不对称的 Gemini 表面活性剂、含杂原子的 Gemini 表面活性剂以及含氟 Gemini 表面活性剂、星状 Gemini 表面活性剂等。在此基础上，研究者们对 Gemini 表面活性剂的表面活性、吸附性能、胶束化行为、流变性能以及相行为进行了详细而深入的研究；同时，新型 Gemini 表面活性剂在油气田开采、日用化学工业、生物技术、环

境修复以及材料制备等领域的应用研究也备受关注。

为使 Gemini 表面活性剂方面的研究成果为国内研究者所借鉴，作者在归纳和总结课题组近十年来有关 Gemini 表面活性剂方面最新研究成果的基础上，参考国内外有关文献资料，全面深入系统地综述了 Gemini 表面活性剂的合成、性能以及应用研究进展，本书力图全面反映在 Gemini 表面活性剂研究领域的最新研究成果和发展动态，期望对相关行业的研究工作者和感兴趣的读者有所裨益。

本书第一篇由赖璐撰写；第二篇由梅平、赖璐撰写；第三篇由赖璐、梅平撰写；第四篇由郑延成撰写；全书由梅平拟定大纲、组织撰写、负责统筹并修改定稿。

在本书撰写过程中，得到了中国石油天然气集团公司、中国石油化工集团公司、中国海洋石油总公司等单位各级领导、专业技术人员、武汉大学化学与分子科学学院博士生导师刘义教授和长江大学化学与环境工程学院的诸多同事以及众多同行专家的大力支持和帮助，同时课题组成员侯聪、吴小梅、段明峰、汪小宇、赵琳、潘登、余丽雯、刘华荣、陈武、艾俊哲、尹先清等也为本书的撰写倾注了大量的心血，作出了重要的贡献；本书还得到了湖北省高等学校优秀中青年创新团队计划项目、湖北省自然科学基金创新群体项目以及中国石油科技创新基金项目的资助和化学工业出版社的支持，在此一并表示衷心的感谢！

由于作者水平有限，书中不足之处在所难免，敬请读者批评指正。

著者

2013 年 10 月

Gemini

表面活性剂的合成与性能研究

目 录

第一篇 绪论

1	表面活性剂基础知识简介	3
1.1	表面吉布斯函数和表面张力	3
1.2	弯曲液面下的附加压力及其后果	6
1.3	固体的表面	8
1.4	液固界面	12
1.5	溶液的表面吸附	14
1.6	表面活性剂	17
1.7	本章小结	20
2	Gemini 表面活性剂的发展历程、结构及分类	21
2.1	Gemini 表面活性剂的发展历程	21
2.2	Gemini 表面活性剂的结构	23
2.3	Gemini 表面活性剂的分类	24
2.4	本章小结	31
3	Gemini 表面活性剂的合成研究进展	32
3.1	Gemini 表面活性剂的合成方法	32
3.2	Gemini 表面活性剂的合成进展	36
3.3	本章小结	53
4	Gemini 表面活性剂的特性	54
4.1	Gemini 表面活性剂的表(界)面性能	54
4.2	Gemini 表面活性剂液固界面吸附性能	56

4.3	Gemini 表面活性剂的胶束化行为	60
4.4	Gemini 表面活性剂溶液流变性能	68
4.5	Gemini 表面活性剂的相行为	78
4.6	本章小结	90
5	Gemini 双子表面活性剂的应用	91
5.1	日用化学领域	91
5.2	油气田开发领域	93
5.3	生物技术领域	96
5.4	纳米材料的制备	98
5.5	环境修复领域	98
5.6	本章小结	99
	参考文献	100

第二篇 阳离子型 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究

6	季铵盐表面活性剂介绍	119
6.1	气/液界面上的吸附	119
6.2	固/液界面上的吸附	120
6.3	杀菌性能	121
6.4	缓蚀性能	122
6.5	本章小结	123
7	双季铵盐 BQ 的合成及性能研究	124
7.1	双季铵盐 BQ 的合成	124
7.2	双季铵盐 BQ 的性能研究	134
7.3	本章小结	144
8	双季铵盐 QAGS 的合成及性能研究	147
8.1	双季铵盐 QAGS 的合成	147
8.2	双季铵盐 QAGS 的性能研究	156
8.3	本章小结	159
9	多头基季铵盐 BDT 的合成及性能研究	161
9.1	多头基季铵盐中间体 BDC 的合成	161
9.2	多头基季铵盐 BDT 的合成及结构表征	165
9.3	多头基季铵盐 BDT 的性能研究	170
9.4	本章小结	176

参考文献	178
------------	-----

第三篇 阴离子型 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究

10 羧酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究	183
10.1 不同碳链长度羧酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成	183
10.2 羧酸盐型 Gemini 表面活性剂的结构表征	184
10.3 羧酸盐型 Gemini 表面活性剂的性能研究	190
10.4 本章小结	200
11 磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究	202
11.1 不同碳链长度磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的合成	202
11.2 磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的结构表征	203
11.3 磺酸盐型 Gemini 表面活性剂的性能研究	209
11.4 本章小结	212
12 阴离子型 Gemini 表面活性剂与聚丙烯酰胺的相互作用研究	214
12.1 相互作用研究方法	215
12.2 相互作用规律及模型	219
12.3 羧酸盐型 Gemini 表面活性剂与聚丙烯酰胺的相互作用研究	222
12.4 磺酸盐型 Gemini 表面活性剂与聚丙烯酰胺的相互作用研究	224
12.5 本章小结	229
13 正-负离子表面活性剂的复配性能研究	230
13.1 实验方法	231
13.2 纯表面活性剂的界面性能研究	231
13.3 阴离子型 Gemini 与单链阳离子混合体系油水界面性能研究	233
13.4 正-负 Gemini 表面活性剂混合体系油水界面性能研究	236
13.5 正-负离子表面活性剂的协同效应	239
13.6 混合胶束的特性	244
13.7 Gemini 表面活性剂与传统表面活性剂混合体系的微观结构	248
13.8 本章小结	250
参考文献	252

第四篇 两性 Gemini 表面活性剂的合成及性能研究

14 两性 Gemini 表面活性剂介绍	261
14.1 两性表面活性剂发展概述	261

14.2	石油工业的需求促进了两性表面活性剂的发展	262
14.3	两性离子型表面活性剂分类	264
14.4	本章小结	268
15	两性 Gemini 表面活性剂的合成	270
15.1	氨基酸型两性离子型 Gemini 表面活性剂的合成	270
15.2	甜菜碱型表面活性剂的合成	273
15.3	咪唑啉型两性离子型 Gemini 表面活性剂的合成	278
15.4	其他类型两性表面活性剂的合成	278
15.5	本章小结	280
16	两性 Gemini 表面活性剂的特征性质	281
16.1	烷烃碳链长度对表面活性的影响	281
16.2	连接基长度对表面活性的影响	286
16.3	盐对表面性能的影响	286
16.4	表面活性剂溶液的黏度	287
16.5	钙皂分散力	289
16.6	吸附性能	289
16.7	润湿性能	290
16.8	不同类型 Gemini 表面活性剂的表面性质	291
16.9	本章小结	293
17	两性 Gemini 表面活性剂的胶团物化性能及胶团热力学解释	295
17.1	实验原理	295
17.2	荧光法探针法测定 CMC	297
17.3	两性 Gemini 表面活性的微极性	298
17.4	两性 Gemini 表面活性剂的胶团聚集数	300
17.5	两性 Gemini 表面活性剂胶团模型对表面性质的理论解释	301
17.6	本章小结	308
18	两性 Gemini 表面活性剂的等电性及界面性质	310
18.1	实验材料及方法	311
18.2	两性表面活性剂的中和曲线及等电点	312
18.3	pH 值对 Gemini 两性表面活性剂的界面活性影响	313
18.4	Gemini 两性表面活性剂 C_m - C_{12} 与烷烃界面张力的关系	315
18.5	本章小结	324

19	混合表面活性剂体系的相互作用	326
19.1	相互作用参数描述	326
19.2	两性 Gemini 表面活性剂与其他表面活性剂的相互作用	328
19.3	本章小结	337
	参考文献	338

Gemini

表面活性剂的合成及性能研究

第一篇 绪论

Gemini

表面活性剂的合成与性能研究

1 表面活性剂基础知识简介

1.1 表面吉布斯函数和表面张力

一般而言，人们在研究中总是将系统中相的表面与相的本体完全等同，未单独讨论系统表面层的特殊物理化学性质。事实上，作为一个相，分布于表面层上的分子和处于相内的分子，无论是组成、能量状态、受力情况等方面都是有差异的。通常的系统，表面积不大，表面层上的分子数比较少，忽略表面性质对系统的影响不至于妨碍一般结论的正确性。但是在某些情况下，特别是当物质形成高度分散系统时，因为表面积大大增加，表面性质的作用显得十分突出，这时就不可忽略。表面现象是普遍存在的，从工农业生产一直到日常生活，几乎到处涉及表面现象。比如：人工降雨、过冷水、过饱和蒸气、过饱和溶液等，都与表面现象有关。

1.1.1 界面现象及其本质

不同相态之间两相紧密接触、约有几个分子厚度的过渡区，称为两相的界面(interface)。若其中一相为气相，则称为表面。常见的界面有：气-液界面（也称液体表面）、气-固界面（固体表面）、液-液界面、液-固界面、固-固界面。但没有气-气界面，不同气体接触总是很快就混合均匀的。界面不是纯粹的几何平面，而是有一定的厚度，所以也称为界面相、界面层。

以液体与其蒸气接触的界面为例来讨论表面层的特殊性质。体相内部分子所受四周邻近相同分子的作用力是对称的，各个方向的力彼此抵消，受力总和为零。因此在液体内部的分子可以任意移动，移动时不需要消耗外功。表面层分子与内部分子相比，它们所处的环境不同，受力不等。原因是处在表面层的分子，两相密度不等，下面液体分子比较密集，而上方气体分子比较稀疏，这样液体分子对其引力远远大于气

体分子对它的引力，所以其受力是不均匀的，表面层分子相当于受到内部分子一个向内的拉力，因此在没有其他作用力存在时，所有的液体都有缩小表面积的趋势。

1.1.2 表面功及表面吉布斯函数

在温度、压力和组成恒定时，可逆地使表面积增加 dA ，环境所需要对系统做的功，称为表面功，为非体积功，如式(1-1)所示。

$$\delta W'_r = \gamma dA_s \quad (1-1)$$

式中， γ 为比例系数，其表示为使液体增加单位表面积时，环境所需做的可逆功，单位 J/m^2 。

又因为在恒温、恒压的可逆过程中，环境对系统所做的非体积功等于系统吉布斯函数增量

$$\delta W'_r = dG_{T,P} \quad (1-2)$$

$$\text{两式相比} \quad dG_{T,P} = \gamma dA_s \quad (1-3)$$

$$\text{或} \quad \gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A_s} \right)_{T,P} \quad (1-4)$$

所以 γ 也被称为表面吉布斯函数。单位为 J/m^2 。 γ 的物理意义是：在恒温恒压条件下，增加单位表面积所引起系统吉布斯函数之增量。又因为 $1J = 1N \cdot m$ ，所以 γ 的单位又可化作 N/m （牛顿/米）。由于牛顿是力的单位，所以 γ 在物理学上又被称为“表面张力”。

1.1.3 表面张力

在一定温度和压力下，在两相（特别是气-液）界面上，处处存在着一种张力，这种力垂直于单位长度的边界，指向液体方向并与表面相切。表面张力就是表面层的分子作用于单位长度线段上的表面收缩力。表面张力的单位为 N/m 。在表面上，表面张力无处不在。例如，将一条线圈系在铁丝环上，然后将它伸进肥皂水中再取出，铁环上就有一层肥皂膜。由于以线圈为边界的两边表面张力大小相等、方向相反，故线圈成任意形状可在液膜上移动。拿针将肥皂膜（线圈中间）捅破，线圈内侧张力消失，外侧表面张力立即将线圈绷成一个圆形。上例显示出表面张力的存在，并把表面积缩小至最小。

1.1.4 表面张力的影响因素

(1) 表面张力数值与温度有关

温度升高，液体内部分子间引力减弱，而共存蒸气相密度加大，所以表面层分

子受到向内的拉力减小, γ 下降。液体的表面张力受温度的影响较大, 且表面张力随温度的升高近似呈线形下降。纯液体表面张力 γ 随温度 T 的变化关系可用经验式表示:

$$\gamma = \gamma_0 (1 - T/T_c)^n \quad (1-5)$$

式中, T_c 为液体的临界温度, γ_0 、 n 为经验常数, 与液体性质有关。绝大多数液体 n 大于 1。当温度趋于临界温度, 饱和液体与饱和蒸气的性质趋于一致, 相界面趋于消失, 此时液体的表面张力趋于零。

(2) 表面张力的数值与物质的种类有关

分子间相互作用力的影响: 对纯液体或纯固体, 表面张力取决于分子间形成的化学键能的大小, 一般化学键越强, 表面张力越大。

$$\gamma(\text{金属键}) > \gamma(\text{离子键}) > \gamma(\text{极性共价键}) > \gamma(\text{非极性共价键})$$

两种液体间的界面张力, 介于两种液体表面张力之间。

(3) 表面张力的数值与压力有关

表面张力一般随压力的增加而下降, 原因比较复杂: a. 因为压力增加, 气相密度增加, 表面分子受力不均匀性略有好转; b. 若是气相中有其他物质, 则压力增加, 促使表面吸附增加; c. 气体溶解度增加, 也使表面张力下降。

1.1.5 表面张力与系统热力学性质

若存在相界面时, 则相应的热力学公式为 (只考虑系统存在一个相界面)

$$dU = TdS - PdV + \sum_a \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) + \gamma dA_S$$

$$dH = TdS + VdP + \sum_a \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) + \gamma dA_S$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_a \sum_B \mu_B(\alpha) dn_B(\alpha) + \gamma dA_S$$

在相应特征变量恒定的条件下, 可得到:

$$\gamma = \left(\frac{\partial U}{\partial A_S} \right)_{S, V, n_B(\alpha)} = \left(\frac{\partial H}{\partial A_S} \right)_{S, P, n_B(\alpha)} = \left(\frac{\partial A}{\partial A_S} \right)_{T, V, n_B(\alpha)}$$

所以 γ 也是在某指定条件下, 增加单位表面积所引起的热力学内能, 焓和亥姆霍兹函数增量。广义上也叫表面张力, 但通常情况所说的表面张力是指

$$\left(\frac{\partial G}{\partial A_S} \right)_{T, P, n_B(\alpha)} = \gamma。$$

在恒温恒压下: $dG = \gamma dA$ 或 $\Delta G = \gamma \Delta A$

由上式可见, 吉布斯函数减少是很多界面现象产生的热力学原因。

1.2 弯曲液面下的附加压力及其后果

1.2.1 弯曲液面下的附加压力

由于表面张力的作用，将会引起一些很有趣的现象。取一根带有活塞的玻璃管，实验时先在两边管端吹上两个肥皂泡，一个大泡一个小泡，关闭活塞，然后再将连接两个气泡的活塞打开，这时会发现小泡越来越小，大泡越来越大，这说明小泡的气体流向了大泡，也就是说小泡里边的压力比大泡大，这是为什么呢？其原因是由于表面张力的存在，弯曲液面下要产生附加压力，并且附加压力的大小与弯曲液面的曲率半径有关系。

设在液体表面上，取一小块面积 A ，沿着 A 的四周都存在表面张力，表面张力的方向与周界作用点处垂直，而且沿着周界处与液面相切。

(1) 水平液面

在水平液面，表面张力也是水平，平衡时，沿周界的表面张力相互抵消，此时液体内外压力相等。液面下方受力应是大气压 P_g 。

(2) 凸液面

在液滴球面上 ABC 小圈周围的受力情况，由于每点两边的表面张力都与液面相切，大小相等，但不在同一平面上，不能抵消，会产生一个向下的合力，其方向如图 1-1 所示。此时弯曲液面下方受力应是 $p_g + \Delta p$ 。

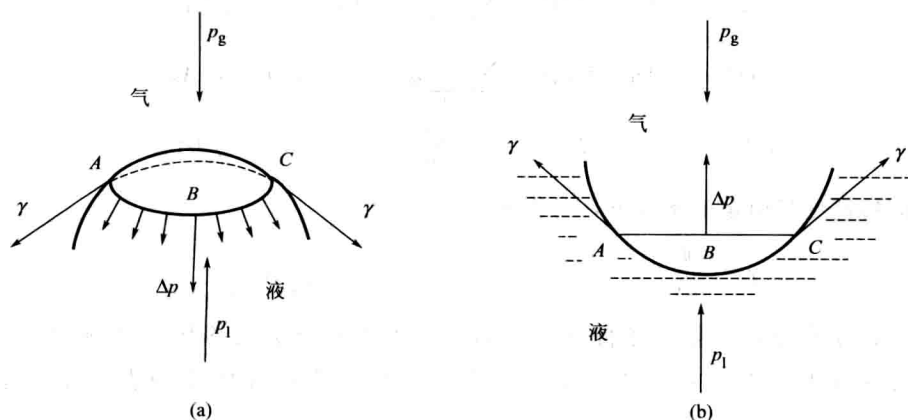


图 1-1 弯曲液面的附加压力

(3) 凹液面

在气泡内壁上 ABC 小圈周围的受力情况，由于每点两边的表面张力都与内壁

相切，大小相等，但不在同一平面上，不能相消，会产生一个向球心的合力，所有点产生的合力之和为 Δp ，这合力称为附加压力，指向球心。气泡内壁受的总压力为 $p_g - \Delta p$ 。

总之，由于表面张力的作用，在弯曲表面下的液体和平液面的液体不同，它受到附加压力。我们将任何弯曲液面凹面一侧的压力以 $p_{\text{内}}$ 表示，凸面一侧的压力以 $p_{\text{外}}$ 表示，将 $p_{\text{内}}$ 和 $p_{\text{外}}$ 的压力差称为附加压力。从定义可以看出附加压力总是正值，其方向总是指向凹面曲率半径中心的。

1.2.2 Laplace 方程

1805 年 Young-Laplace 导出了附加压力与弯曲液面曲率半径之间的关系式：

$$\text{一般式 } \Delta p = \gamma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

$$\text{特殊式(对球面)} \quad \Delta p = \frac{2\gamma}{r}$$

对于球面，附加压力与弯曲液面曲率半径之间的关系式的推导如下：如图 1-2，将球缺底面圆周上与圆周垂直的表面张力分成水平分力与垂直分力，水平分力互相抵消，垂直分力指向液体内部。

垂直分力的合力为 $F = 2\pi r_1 \gamma \cos \alpha$

因为 $\cos \alpha = r_1 / r$ ，且球缺底面面积为 πr_1^2 ，故附加压力为

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \quad (1-6)$$

式中， γ 为表面张力； r 为弯曲液面的曲率半径。

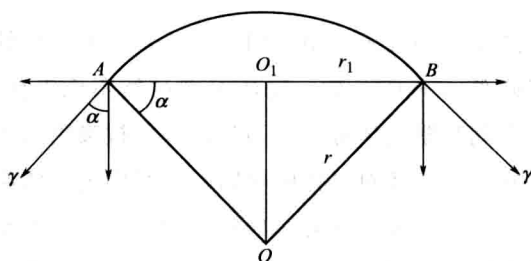


图 1-2 弯曲液面的附加压力与曲率半径的关系

在了解了弯曲表面上具有附加压力以及其大小与表面形状有关后，可以解释一些常见的现象。例如：自由液滴或气泡（在不受外力场影响下）通常都呈球形。因为假若液滴具有不规则的形状，则在表面上的不同部位曲面弯曲方向及其曲率半径不同，所具有的附加压力也不同。这种不平衡的力，必将迫使液滴呈现球形，因为