



利用AFM探究聚合物和表面活性剂对油滴间稳定性的影响

肖帆, 王 玮, 陈龙鑫, 李 楷, 孙文苑, 葛运通, 李炯昊, 宫 敬

引用本文:

肖帆, 王 玮, 陈龙鑫, 李 楷, 孙文苑, 葛运通, 李炯昊, 宫 敬. 利用AFM探究聚合物和表面活性剂对油滴间稳定性的影响[J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2024, 38(5): 216–223.

相似文献推荐 (请使用火狐或IE浏览器查看文章)

Similar articles recommended (Please use Firefox or IE to view the article)

适于智能变压器绝缘油净化的聚偏二氟乙烯纳米纤维研究

Preparation and Purification Performance of Polyvinylidene Fluoride Nanofibers for Insulating Oil in Smart Transformer

重庆理工大学学报(自然科学). 2021, 35(6): 195–201 [https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-8425\(z\).2021.06.024](https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-8425(z).2021.06.024)

二氧化钼–石墨烯修饰电极对多巴胺、尿酸检测方法研究

Detection of Dopamine and Uric Acid by Molybdenum Dioxide–Graphene Modified Electrode

重庆理工大学学报(自然科学). 2021, 35(6): 122–130,239 [https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-8425\(z\).2021.06.016](https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-8425(z).2021.06.016)

动态价格下含时滞的Logistic渔业模型的Hopf分支

Hopf Bifurcation of Logistic System on Fishery with Time Delay Under Dynamic Price

重庆理工大学学报(自然科学). 2021, 35(10): 273–278 [https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-8425\(z\).2021.10.034](https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-8425(z).2021.10.034)

气液耦合激振下的空化泡动力学特性与试验研究

Dynamic Characteristics and Experimental Study of Cavitation Bubbles Based on Gas–Liquid Coupling Excitation

重庆理工大学学报(自然科学). 2021, 35(1): 89–96 [https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-8425\(z\).2021.01.012](https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-8425(z).2021.01.012)

Bi₂O₃/硅藻土复合催化剂的微波合成及其催化性能研究

Microwave Synthesis and Catalytic Performance of Bi₂O₃/Diatomite Composite Catalyst

重庆理工大学学报(自然科学). 2021, 35(2): 130–135,143 [https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-8425\(z\).2021.02.017](https://doi.org/10.3969/j.issn.1674-8425(z).2021.02.017)

利用 AFM 探究聚合物和表面活性剂对油滴间稳定性的影响

肖帆¹, 王玮¹, 陈龙鑫¹, 李楷², 孙文苑¹,
葛运通¹, 李炯昊¹, 官敬¹

(1. 中国石油大学(北京)机械与储运工程学院, 北京 102249;

2. 兰州理工大学石油化工学院, 兰州 730050)

摘要:采用原子力显微镜(AFM)探究水中油滴之间的相互作用,并考察了聚合物聚(4-苯乙烯磺酸钠)(PSS)和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)对油滴稳定性的影响。采用分子动力学模拟软件模拟了PSS和SDS在水中的相互作用。结果表明:在不含聚合物和表面活性剂的盐溶液中油滴容易聚并;当水溶液中加入100 mg/L的PSS会使油滴稳定,这主要是由于PSS吸附层提供了空间位阻,有效阻止了油滴之间的聚并作用;然而,100 mg/L PSS和0.1 mM/L SDS共存时会导致油滴再次聚并,这是因为PSS和SDS同时存在时,两者易形成团簇,只有少部分PSS吸附到界面,此时PSS无法形成有效的空间位阻,导致油滴在相互靠近时发生聚并,从而影响了水包油体系的稳定性。

关键词:原子力显微镜;聚合物;表面活性剂;废水;油滴;分子模拟

中图分类号:TQ013

文献标识码:A

文章编号:1674-8425(2024)05-0216-08

0 引言

石油作为工业的血液推动了工业领域的快速发展,但在石油开采过程中产生大量含油污水,对环境产生不良影响。因此,需要对含油污水进行处理,分离出污水中悬浮的油滴,以减少对环境的影响。此外,为了提高原油产量,油田进入了强化采油阶段^[1-5],各种方式被用来提高原油采收率,如化学驱^[6]、蒸汽驱^[7]、热力驱油^[8]。这些方法都将产生大量含油污水。其中,化学驱通常利用聚合物与表面活性剂来提高原油采收率。当原油被开采出来后,需要对油水进行分离^[9-12],以降低原油中的含水率后进行管输,而分离出来的污水中将不可避免地含有残留的表面活性剂、聚合物以及原油油滴。这些聚合物与表面活性剂的存在可能会导致污水中悬

浮的油滴更加难以去除。因此,需要了解聚合物与表面活性剂对水中油滴间相互作用的影响,从而给出相应处理措施确保污水处理效果,在提高原油采收率的同时保护自然环境,实现绿色发展^[13]。

油田用到的聚合物与表面活性剂种类繁多,可根据其溶解水中后的带电情况大致分为阴离子型、阳离子型、双离子型和非离子型四种^[14],也可以简单分为离子型和非离子型2种。其中离子型受到水中盐离子的影响较大,而非离子型受到盐离子的影响较小。因此,考虑到其特点不同,通常将其复配而非单独使用^[15-17]。复配后表面活性剂与聚合物在水溶液中可能发生意想不到的相互作用,因此了解聚合物与表面活性剂间的相互作用十分重要。

目前,研究聚合物与表面活性剂相互作用的方法较多,除宏观实验,还可以进行微观实验。其中一种是利用原子力显微

收稿日期:2024-02-26

基金项目:国家自然科学基金项目(52174065,52304071);甘肃省科技厅计划项目(23JRRA774)

作者简介:肖帆,男,博士研究生,主要从事油气管道输送流动安全保障技术理论研究,E-mail:1826974407@qq.com;通信作者王玮,男,博士,教授,主要从事油气管道输送流动安全保障技术理论研究,E-mail:w.wang@cup.edu.cn。

本文引用格式:肖帆,王玮,陈龙鑫,等.利用AFM探究聚合物和表面活性剂对油滴间稳定性的影响[J].重庆理工大学学报(自然科学),2024,38(5):216-223.

Citation format: XIAO Fan, WANG Wei, CHEN Longxin, et al. Effects of polymers and surfactants on the stability of oil droplets, an AFM study[J]. Journal of Chongqing University of Technology(Natural Science), 2024, 38(5): 216-223.

镜 (AFM) 技术从微观作用力的角度,探究聚合物与表面活性剂对分散油滴稳定性的影响,以模拟污水中的油滴在聚合物与表面活性剂影响下的相互作用。例如,Shi 等^[18]利用 AFM 研究了沥青质对水中油滴间相互作用的影响;Lockie 等^[19]利用 AFM 研究了表面活性剂对水中油滴间相互作用的影响;Jin 等^[20]利用 AFM 测试了嵌段式聚合物 F68 吸附在油水界面上,对水中油滴间相互作用的影响。AFM 还可用于其他领域的研究。利用分子动力学 (MD) 模拟,从分子、原子的层面研究聚合物与表面活性剂的相互作用,能更直观地了解其相互机理。例如,刘庆旺等^[24]利用分子模拟计算不同聚合物在水中的均方根末端距、回旋半径;Dalgakiran 等^[25]利用分子模拟研究了聚合物 F68 和 F127 的胶束特性;Sang 等^[26]利用分子模拟研究了纳米级宽干酪根狭缝中烃类的吸附情况;Jian 等^[27]利用 MD 模拟发现油中多环芳香族化合物的存在可以阻止油中水滴的聚并。Cao 等^[28]利用 MD 模拟探索了液滴在超疏水表面上的沉积情况,同样,分子模拟还被广泛应用于其他领域的研究中^[29-30]。

为了研究水中油滴间的相互作用,采用 AFM 测试水中油滴间的相互作用力。首先探究不含聚合物与表面活性剂时水中油滴的稳定性,接着探究阴离子聚合物聚(4-苯乙烯磺酸钠) (PSS) 和阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS) 对体系稳定性的影响。研究发现,单独使用 PSS 时与 PSS 和 SDS 共用时的体系稳定性存在差异。同时,利用 MD 模拟的方法,从分子层面探究 PSS 和 SDS 在油水体系中的分布情况。研究结果不仅有助于更好地理解聚合物与表面活性剂复配后的性质,也有助于明确复配后对水包油体系的稳定机制,进一步加深对聚合物与表面活性剂复配使用的认识。

1 实验材料和方法

1.1 材料

表面活性剂为阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠 (SDS, 99%), 氯化钠 (99.5%) 均采购自 Sigma-Aldrich; 所使用的聚合物为阴离子聚合物聚(4-苯乙烯磺酸钠) (PSS, Mw ~ 70000) 采购自 Aladdin; 十四烷 (99%, Aladdin) 作为油相、用去离子水 (电阻率为 18.2 MΩ·cm) 作为水相, 并用以配制溶液。实验所用的基底为硅片, 采购自北京青鸟元芯微系统科技有限公司, 其表面有 300 nm 厚的二氧化硅层。表面活性剂 SDS 与聚合物 PSS 分子结构如图 1 所示。

1.2 原子力显微镜 (AFM)

原子力显微镜已被广泛用来测量分散介质间的相互作用, 如测试水中油滴间的相互作用或者油中水滴间的相互作用。本文中采用 AFM 技术, 在室温条件下的水溶液中用镀金探针 (Mikro Masch, CSC38) 拾取二氧化硅基底上的油滴, 使得油滴黏附到探针上, 并将其移动到另一油滴正上方, 然后由压电陶瓷驱动基底, 以 1 μm/s 的速度向上运动, 促使 2 个油滴相互靠近。在此过程中, 信号接收器将接收照射在探针上的激光信号, 并将其转化为油滴间的作用力。当相互作

用力达到设定值, 压电陶瓷将驱动基底以相同速度下降, 使得 2 个油滴相互远离。如此, 测量出 2 个油滴相互靠近而后相互远离过程中的相互作用力。所有实验至少重复 3 次, 每次均重新制样。AFM 测力示意图如图 2。

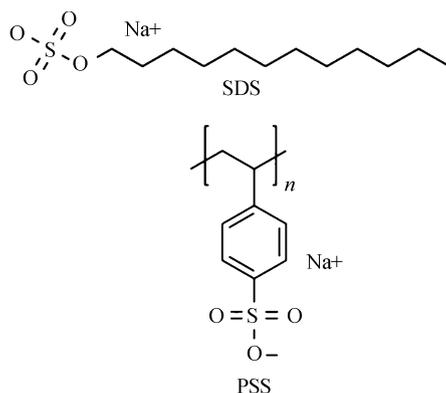


图 1 表面活性剂 SDS 与聚合物 PSS 的分子结构

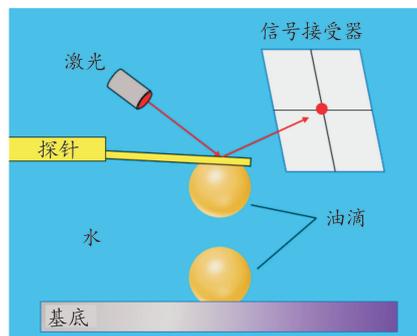


图 2 AFM 测力示意图

1.3 理论模型

利用 SRYL 模型^[31]描述 2 个可变形液滴间的相互作用, 得到 2 个液滴间液膜轮廓变化以及受力情况。本文中利用该模型拟合两油滴相互靠近的过程, 描述油滴间液膜排液以及油滴间相互作用力的相关信息。SRYL 模型如下:

$$\frac{\partial h}{\partial t} = \frac{1}{12\mu r} \frac{\partial}{\partial r} \left(rh^3 \frac{\partial p}{\partial r} \right) \quad (1)$$

$$\frac{1}{2} \frac{\gamma}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial h}{\partial r} \right) = \frac{2\gamma}{R} - [p(r, t) + \Pi(r, t)] \quad (2)$$

$$F(t) = 2\pi \int_0^{\infty} [p(r, t) + \Pi(r, t)] r dr \quad (3)$$

其中: h 为液膜厚度; t 为时间; μ 为连续相黏度; r 为液膜中心点的径向距离; R 为调和半径; p 为动水压力; γ 为界面张力; $F(t)$ 为合力; Π 为总分离压, 包括范德华分离压 Π_{VDW} ^[32], 电双层分离压 Π_{EDL} ^[33], 疏水分离压 Π_{HB} ^[34], 空间位阻分离压 Π_S ^[35]。各部分的分离压计算方式如下:

$$\Pi_{VDW} = \frac{A_H}{6\pi h^3} \quad (4)$$

$$\Pi_{HB} = -\frac{2C}{D} \exp\left(-\frac{h}{D}\right) \quad (5)$$

$$\Pi_{EDL} = 64kT\rho_{\infty} \tanh\left(\frac{ze\phi_1}{4kT}\right) \tanh\left(\frac{ze\phi_2}{4kT}\right) e^{-kh} \quad (6)$$

$$\begin{cases} \Pi_s = \frac{kT}{s^3} \left[\left(\frac{2\delta}{h} \right)^{9/4} - \left(\frac{h}{2\delta} \right)^{3/4} \right], & 0 < 2\delta < h \\ \Pi_s = 0, & 2\delta > h \end{cases} \quad (7)$$

式中: A_H 为 Hamaker 常数; ρ_{∞} 为离子数密度; e 为电子电荷量; φ_1 和 φ_2 为 2 个油滴的表面电势; z 为价电子数; κ^{-1} 为德拜长度; C 和 D 分别为疏水力常数和衰变长度; h 为玻尔兹曼常数; T 为绝对温度; s 为吸附层中聚合物 2 个分子位点之间的平均间距; δ 为聚合物的特征长度。

1.4 分子模拟

GROMACS 作为一款开源 MD 模拟软件,被广泛应用到 MD 模拟中,且以高性能和高效著称^[36-39]。利用 GRO-

MACS 构建油水体系,模拟聚合物 PSS、表面活性剂 SDS 在油水体系中存在的状态,体系初始时刻如图 3。考虑到 PSS 聚合物分子较大且由 4-苯乙烯磺酸钠聚合而成,因此用 4-苯乙烯磺酸钠的三聚体代替实验用到的 PSS。第 1 个体系主要由 5 715 个水分子(红色)、331 个十四烷分子(青色)、15 个 PSS 分子(蓝色)构成,如图 3(a);第 2 个体系主要由 5 373 个水分子(红色)、314 个十四烷分子(青色)、15 个 PSS 分子(蓝色)和 36 个 SDS 分子(绿色)构成,如图 3(b)。构建计算区域尺寸为 5 nm × 5 nm × 13 nm,压力为 1 bar,温度为 298 K,盐浓度为 500 mM/L,使用 gromos 力场与周期性边界条件,模拟时间为 100 ns。

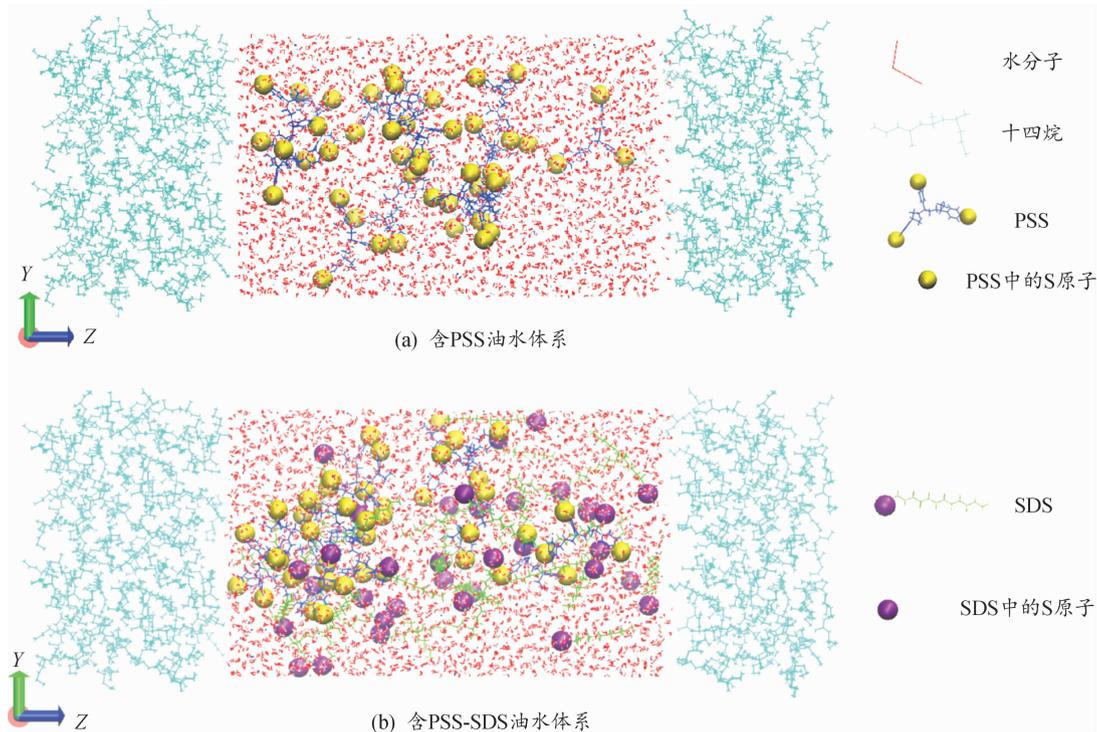


图 3 利用 GROMACS 构建的油水体系

2 AFM 实验结果

2.1 不含聚合物与表活剂时油滴间的相互作用

在室温下,500 mM/L NaCl 溶液中,2 个十四烷油滴以 1 $\mu\text{m/s}$ 的速度相互靠近并最终聚为一个油滴,测量得到的力曲线见图 4(a),计算得到的液膜演化曲线见图 4(b)。力曲线中正值代表斥力,负值表示引力。结果表明,当两油滴相距较远时油滴间几乎没有相互作用力,对应图 4(a)中水平部分。随着油滴相互靠近,2 个油滴在一个微小的排斥力后迅速聚成单个油滴,对应图 4(a)中力曲线的突然断开。同时,油滴之间的液膜逐渐变薄,如图 4(b)所示。这种现象可以用 SRYL 模型来表征,最终 2 个油滴合并。

基于 SRYL 模型进行力的理论计算,结果如图 4 所示,图 4(a)中探针上油滴的半径约为 56 μm ,基底上油滴的半径约

为 57 μm 。在测试过程中,油滴间存在范德华引力、疏水引力,此时盐浓度较高为 500 mM/L,双电层力的影响可以忽略^[33]。根据 Lifshitz 理论^[40],在盐溶液中 2 个十四烷油滴构成的体系计算得到 Hamaker 常数为 5×10^{-21} J。最终,拟合得到疏水引力常数约为 0.11 N/m,衰减长度约为 0.3 nm^[41]时,模型得到油滴间相互作用力与实验结果一致。根据模型的计算结果,2 个油滴在范德华力和疏水引力的共同作用下,在距离约 3.58 nm 处突然发生接触并最终聚合成单个油滴,如图 4(b)所示。

实验结果表明,含盐浓度较高且不含表面活性剂或者聚合物的水包油体系中,分散的油滴是不稳定的,油滴之间易于聚并。

2.2 PSS 对油滴间相互作用的影响

在室温下,向 500 mM/L NaCl 水溶液中加入 PSS,配制

PSS 浓度为 100 mg/L 的溶液。此时水溶液中 2 个油滴再次以 $1 \mu\text{m/s}$ 的速度相互靠近时,不再发生聚并。AFM 测量得到的力曲线见图 5(a),图中基底上油滴半径约为 $60 \mu\text{m}$,探

针上油滴半径约为 $57 \mu\text{m}$ 。拟合得到液膜演化的曲线见图 5(b),拟合得到聚合物 2 个分子位点之间的平均间距约为 11.5 nm ,聚合物毛刷的特征长度约为 5 nm 。

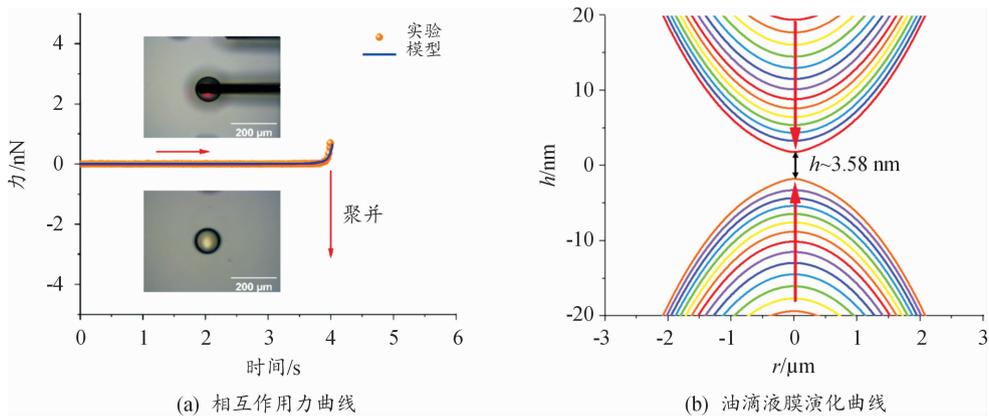


图 4 500 mM/L NaCl 溶液中,2 个十四烷油滴间(a)相互作用力曲线和(b)油滴液膜演化曲线

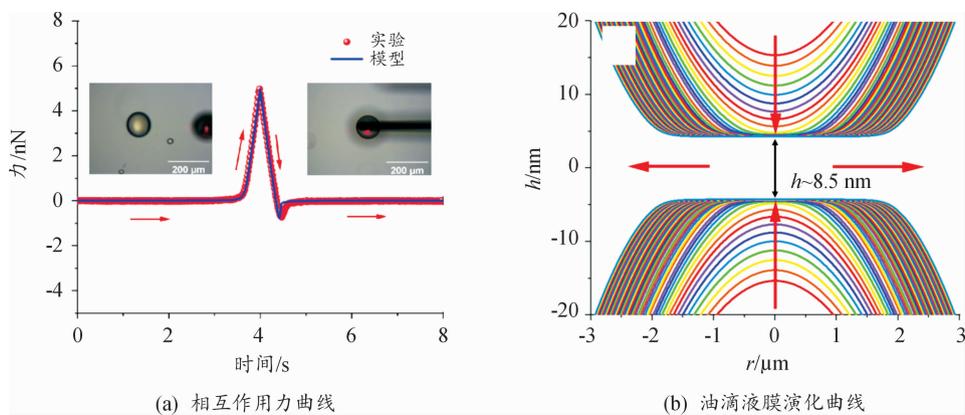


图 5 100 mg/L PSS 水溶液中,2 个十四烷油滴间(a)相互作用力曲线和(b)油滴液膜演化曲线

根据相互作用力曲线可以发现,当 2 个油滴相互靠近后会出现斥力,2 个油滴互相挤压但无法聚并形成一油滴。由此可见,体系中油滴能够稳定存在,聚合物 PSS 起到了稳定油滴,增强乳化的效果。油滴间液膜的演化情况则较为直观地展示出油滴靠近时液膜的变化过程。当 2 个油滴相互靠近时,液膜逐渐变薄,达到一定距离后,液膜厚度不再发生变化。此时 2 个油滴继续靠近,液膜开始从中心向四周扩展而变得平坦,但是厚度基本不再发生变化,如图 5(b)所示,油滴间最终形成了 8.5 nm 厚的液膜,约为 2 倍的特征长度。这是因为水溶液中的 PSS 形成了屏障,阻碍了 2 个油滴继续靠近。因此认为 PSS 提供的空间位阻斥力要大于油滴间范德华引力和疏水引力之和,最终斥力占据主导而阻碍 2 个油滴聚并。

2.3 同时含聚合物与表面活性剂时油滴间的相互作用

在室温下,500 mM/L NaCl 溶液中含有 100 mg/L PSS 与

0.1 mM/L SDS 时,当 2 个油滴再次以 $1 \mu\text{m/s}$ 的速度相互靠近时会发生聚并,得到力曲线如图 6,图中基底上的油滴半径约为 $55 \mu\text{m}$,探针上油滴半径约为 $57 \mu\text{m}$ 。

不含 SDS 时,100 mg/L 浓度下 PSS 能够阻碍油滴聚并,但当加入 0.1 mM/L 的 SDS 后,PSS 显然不再能够阻碍油滴聚并。此时 SDS 起到的作用与 PSS 相反,PSS 起到稳定油滴,类似乳化剂的作用,但 SDS 加入后,油滴再次聚并,起到了破坏油滴稳定的破坏剂作用。这可能是 SDS 与 PSS 之间存在相互作用,导致 PSS 失去了屏障作用,因而无法形成有效的空间位阻。当然,也不排除是因为 SDS 的界面活性更强,SDS 与 PSS 发生竞争吸附,其结果是 SDS 更容易吸附在油水界面而不是 PSS。而根据报道,SDS 在该浓度下又不足以阻碍油滴聚并^[42],因此极有可能是 PSS 与 SDS 在溶液中相互作用,最终导致油滴再次聚并。

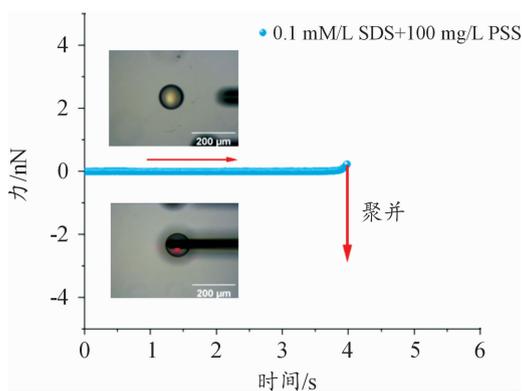


图6 溶液中含有 100 mg/L PSS 和 0.1 mM/L SDS 时正十四烷油滴间的相互作用力曲线

3 分子模拟结果

考虑到可能存在多种原因导致 SDS 与 PSS 共存时油滴能够发生聚并,因此,引入分子模拟,利用 GROMACS 对该体系进行模拟,以期从分子层面解释为何加入 SDS 后 PSS 不再能够阻碍油滴聚并。

3.1 含 PSS 时的模拟结果

当体系中只含有聚合物 PSS 时,模拟 100 ns 后,PSS 在体系中分布如图 7。可以看到,大部分 PSS 聚集到油水界面处,只有少部分存在于水相中,油水界面处几乎都被 PSS 覆盖。并且,PSS 是定向排列的,亲水的硫酸根基团朝向水溶液,疏水的烃基朝向油中。显然,PSS 是有界面活性的,因此才能有序地排列在油水界面上。这也证明了之前的推断,即 PSS 在油水界面处提供的空间位阻作用导致油滴难以聚并。

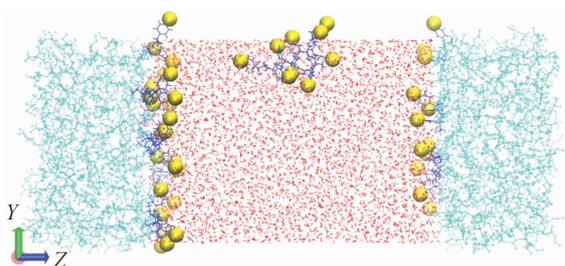


图7 100 ns 时体系中 PSS 的位置分布情况

同时,根据 GROMACS 的模拟结果,得到了 10、40、70、100 ns 时刻 PSS 沿 Z 轴的密度分布(如图 8)。可以发现,在整个模拟过程中,界面处 PSS 的密度是最大的,约 450 kg/m^3 ,密度分布基本不随时间改变,整体来看 PSS 是比较稳定地吸附在界面处。而处于水相中的 PSS 由于碳链的疏水作用聚集在一起形成团簇,在整个模拟过程中受到布朗运动的影响而做规则运动,导致其在不同时刻可能处于不同位置,因此不同时刻得到水相区域的 PSS 密度有所不同。

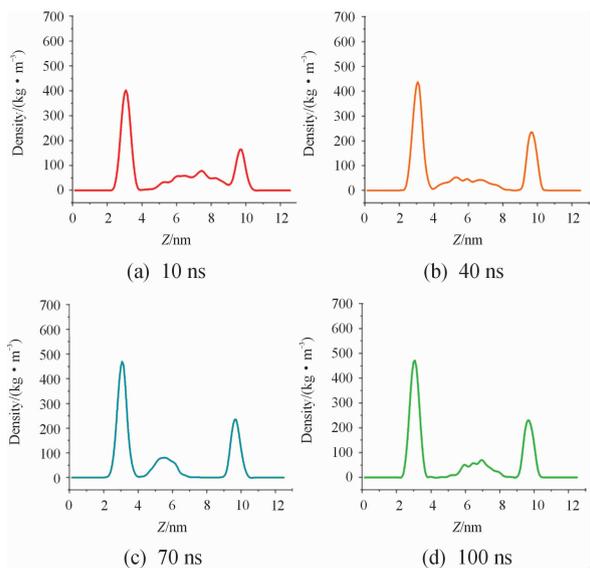


图8 不同时刻体系中 PSS 的密度分布情况

3.2 含 PSS 与 SDS 时的模拟结果

当体系中同时存在 PSS 与 SDS 时,模拟 100 ns 后,此时大部分 PSS 不再聚集在油水界面处,而是存在于水相中,且 PSS 倾向于与 SDS 在水相中形成聚集体,而油水界面处变得比较稀疏(图 9)。当 PSS 与 SDS 在水中聚集后,只有少部分 PSS 与 SDS 吸附在油水界面处,导致 PSS 在界面吸附量不足,无法在油水界面处形成有效的空间位阻,因此 2 个油滴在 PSS 与 SDS 共存时,油滴依然会发生聚并。同时,模拟结果也表明,当 PSS 大量的存在于水相中时,没有起到阻碍油滴聚并的作用,只有 PSS 大量吸附在油水界面处才能稳定油滴。

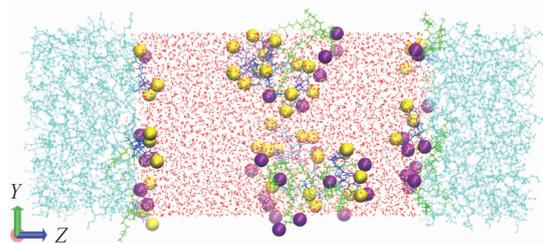


图9 100 ns 时体系中 PSS 与 SDS 的位置分布情况

PSS 与 SDS 共存时,模拟得到 10、40、70、100 ns 时刻 PSS 沿 Z 轴的密度分布,如图 10。与只含 PSS 的情况相比,界面处 PSS 密度由原来的最大 450 kg/m^3 降低到 170 kg/m^3 ,降低超过 60%。而水相中 PSS 的密度由原来的最大 100 kg/m^3 增大到 150 kg/m^3 ,增加了 50%。从密度来看,的确有大部分 PSS 存在于水相中,而不是油水界面处。

根据实验与分子模拟得到的结果发现,聚合物与表面活性剂两者共存时,可能导致油水体系稳定性发生改变,因此在实际的油水分离和污水处理过程中,可以利用两者间的相互作用达到控制油水体系稳定性的目的,从而实现油水分离。但

是,想要完成这一目标仍然面临挑战,因为实际的油水体系中,可能不仅存在一种表面活性剂和聚合物,通常会存在多种表面活性剂,此时体系将变得更加复杂。因此,要在复杂的情况下利用聚合物与表面活性剂间的相互作用实现调控油水体系的稳定性,还需要进一步研究物质间的微观作用本质,掌握其运动规律以达到完成油水分离的目的。

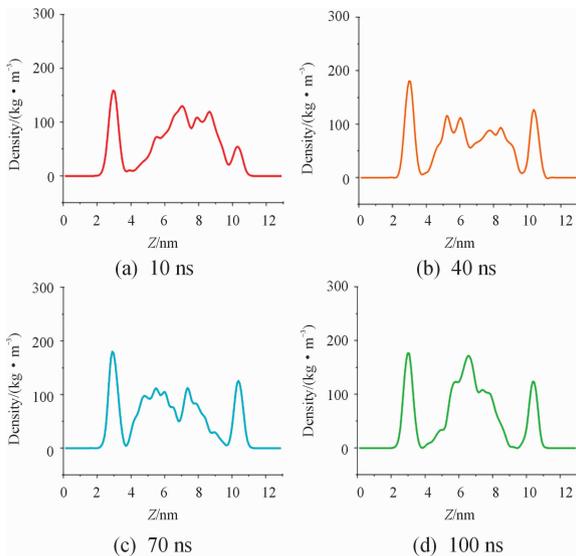


图 10 不同时刻体系中 PSS 与 SDS 的密度分布情况

4 结论

1) 在高盐浓度下,水包油型乳状液中的油滴表现出不稳定性。范德华力和疏水引力有助于油滴的聚并,2 种作用力的结果将使得油水体系不稳定,有利于水中油滴脱离。

2) 当高盐浓度的水溶液含有 100 mg/L PSS 时,油滴稳定性发生了明显变化。PSS 的引入导致油滴间产生空间位阻,阻止了油滴在水相中的聚并。PSS 提供的空间位阻对稳定高盐条件下的水包油型乳状液起到至关重要的作用。

3) 在高盐浓度条件下,当体系中同时存在 100 mg/L PSS 和 0.1 mM/L SDS 时,PSS 和 SDS 在水相中发生团聚,导致油水界面处 PSS 含量降低。PSS 在油水界面上的吸附量减少,导致其提供的空间位阻不足。因此,水相中的油滴再次发生聚并,造成整个系统不稳定。

参考文献:

[1] RAD M J, ALIZADEH O, TAKASSI M A, et al. Green surfactant in oil recovery: Synthesis of a biocompatible surfactant and feasibility study of its application in foam-based enhanced oil recovery[J]. *Fuel*, 2023, 341: 127646.

[2] PARYOTO S, ROMDONI Y, KURNIA I, et al. Synergy of surfactant mixtures and Fe_3O_4 nanoparticles for enhanced

oil recovery (EOR) [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 155: 111125.

- [3] LI Z, LIU J, SU Y, et al. Influences of diffusion and advection on dynamic oil- CO_2 mixing during CO_2 EOR and storage process: Experimental study and numerical modeling at pore-scales [J]. *Energy*, 2023, 267: 126567.
- [4] GAO W, LI Y, ZHANG J, et al. Effect of surfactant on pore-scale mobilization characteristics in various pore structure conglomerate for enhanced oil recovery [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 627: 127150.
- [5] XIE D, HOU J, DODA A, et al. Application of organic alkali for heavy-oil enhanced oil recovery (eor), in comparison with inorganic alkali [J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30 (6): 4583 – 4595.
- [6] XU L, LIU X, LIU Z, et al. Extensional rheology of hydrophobically associating polyacrylamide solution used in chemical flooding: Effects of temperature, NaCl and surfactant [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 273: 118644.
- [7] YAO Y, SUN D, XU J, et al. Evaluation of enhanced oil recovery methods for mature continental heavy oil fields in China based on geology, technology and sustainability criteria [J]. *Energy*, 2023, 278: 127962.
- [8] CHEN S, MOU C, MA W, et al. Magnetic core-shell microparticles for oil removing with thermal driving regeneration property [J]. *Petroleum Science*, 2023, 20(4): 2531 – 2544.
- [9] SAULAT H, YANG J, YAN T, et al. Tungsten incorporated mobil-type eleven zeolite membranes: Facile synthesis and tuneable wettability for highly efficient separation of oil/water mixtures [J]. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2023, 60: 242 – 252.
- [10] MAO X, WANG F, LU B, et al. Novel polymer nanoparticles with core-shell structure for breaking asphaltene-stabilized W/O and O/W emulsions [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2023, 640: 296 – 308.
- [11] CAI Q, ZHU Z, CHEN B, et al. Oil-in-water emulsion breaking marine bacteria for demulsifying oily wastewater [J]. *Water Research*, 2019, 149: 292 – 301.
- [12] ZHAO W, WANG Y. Development of surfactant application in wastewater treatment [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2019, 77 (8): 717 – 728.
- [13] DAI P, LIU Y, LU H, et al. Produced-water treatment: application and research of combined fiber coalescence technique in offshore oilfield [J]. *Petroleum Science*, 2023, 20(1): 569 – 576.
- [14] YANLI X. *Functions of Surfactants* [M]. Beijing: Chemical

- Industry Press,2000:252.
- [15] AZAMIFARD A, BASHIRI G, GERAMI S, et al. On the evaluation of alkaline-surfactant-polymer flooding in a field scale: Screening, modelling, and optimization [J]. Canadian Journal of Chemical Engineering, 2017, 95(8): 11.
- [16] WANG Y, LIU H, WANG J, et al. Formulation development and visualized investigation of temperature-resistant and salt-tolerant surfactant-polymer flooding to enhance oil recovery [J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2019, 174: 584 – 598.
- [17] OLAJIRE A A. Review of ASP EOR (alkaline surfactant polymer enhanced oil recovery) technology in the petroleum industry: Prospects and challenges [J]. Energy, 2014, 77: 963 – 982.
- [18] SHI C, ZHANG L, XIE L, et al. Interaction mechanism of oil-in-water emulsions with asphaltenes determined using droplet probe AFM [J]. Langmuir, 2016, 32(10): 2302 – 2310.
- [19] LOCKIE H J, MANICA R, STEVENS G W, et al. Precision AFM measurements of dynamic interactions between deformable drops in aqueous surfactant and surfactant-free solutions [J]. Langmuir, 2011, 27(6): 2676 – 2685.
- [20] JIN H, WANG W, CHANG H, et al. Effects of salt-controlled self-assembly of triblock copolymers f68 on interaction forces between oil drops in aqueous solution [J]. Langmuir, 2017, 33(51): 14548 – 14555.
- [21] 葛运通, 王伟, 李楷, 等. 多相分散体系中微油滴与改性二氧化硅表面间作用力的 AFM 研究 [J]. 化工学报, 2023, 74(4): 1651 – 1659.
- [22] 杨统林, 邱祖民, 肖建军, 等. 有机硅改性核壳型丙烯酸酯乳液的制备与性能 [J]. 现代化工, 2018, 38(11): 87 – 91.
- [23] 周平, 任霄钰, 苑进社. MBE 生长 GaN 纳米柱 XRD 和 AFM 分析 [J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2014, 28(4): 104 – 107.
- [24] 刘庆旺, 郭昊, 范振忠, 等. 疏水缔合减阻剂的分子模拟 [J]. 现代化工, 2019, 39(5): 220 – 223.
- [25] DALGAKIRAN E A, ERGIN A D, KACAR G. Properties of pluronic F68 and F127 micelles interacting furosemide from coarse-grained molecular simulations as validated by experiments [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 666: 131352.
- [26] SANG Q, ZHAO X, LIU H, et al. Analysis of imbibition of n-alkanes in kerogen slits by molecular dynamics simulation for characterization of shale oil rocks [J]. Petroleum Science, 2022, 19(3): 1236 – 1249.
- [27] JIAN C, LIU Q, ZENG H, et al. Effect of model polycyclic aromatic compounds on the coalescence of water-in-oil emulsion droplets [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(19): 10382 – 10391.
- [28] CAO C, ZHANG P, CAO L, et al. Experimental and molecular dynamic simulation of droplet deposition on superhydrophobic plant leaf surfaces [J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2022, 38(12): 197 – 205.
- [29] 林治华, 全学军, 周跃钢. 分子模拟用于 HLA-A2.1 限制性 CTL 表位的高通量筛选 [J]. 重庆工学院学报, 2003(2): 6 – 9.
- [30] 曹宇, 褚衍运, 祁建敏, 等. Be 与 CH 混合材料物理性质分子模拟研究 [J]. 重庆理工大学学报(自然科学), 2022, 36(4): 291 – 298.
- [31] CHAN D Y C, KLASEBOER E, MANICA R. Theory of non-equilibrium force measurements involving deformable drops and bubbles [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2011, 165(2): 70 – 90.
- [32] LI K, WANG W, YU Z, et al. Probing surface interactions of underwater oleophobic polyelectrolyte multilayers [J]. Petroleum Science, 2021, 18(1): 307 – 321.
- [33] CHEN S, LEI X, LING Z, et al. Probing the interaction mechanism between oil droplets with asphaltenes and solid surfaces using AFM [J]. Journal of Colloid And Interface Science, 2020, 558.
- [34] BOYSON T K, PASHLEY R M. A study of oil droplet coalescence [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2007, 316(1): 7.
- [35] WANG J, LU Q, HARBOTTLE D, et al. Molecular interactions of a polyaromatic surfactant C5Pe in aqueous solutions studied by a surface forces apparatus [J]. Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(36): 10.
- [36] RAUT V P, AGASHE M A, STUART S J, et al. Molecular dynamics simulations of peptide-surface interactions [J]. Langmuir, 2005, 21(4): 1629 – 1639.
- [37] MAKAREWICZ T, KAŻMIERKIEWICZ R. Molecular dynamics simulation by gromacs using GUI plugin for PyMOL [J]. Journal of Chemical Information and Modeling, 2013, 53(5): 1229 – 1234.
- [38] REINHARDT M, GRUBMÜLLER H. GROMACS implementation of free energy calculations with non-pairwise variationally derived intermediates [J]. Computer Physics Communications, 2021, 264: 107931.
- [39] LOSCHWITZ J, JÄCKERING A, KEUTMANN M, et al. Dataset of AMBER force field parameters of drugs, natural products and steroids for simulations using GROMACS [J].

Data in Brief,2021,35:106948.

[40] ISRAELACHVILI J N. Intermolecular and surface forces: Revised third edition [M]. USA: Elsevier Science & Technology,2011.

[41] DONALDSON S H, ROYNE A, KRISTIANSEN K, et al. Developing a general interaction potential for hydrophobic and

hydrophilic interactions [J]. Langmuir, 2015, 31 (7): 2051-2064.

[42] YANG D, XIE L, MAO X, et al. Probing hydrophobic interactions between polymer surfaces and air bubbles or oil droplets: effects of molecular weight and surfactants [J]. Langmuir, 2022, 38 (17): 12.

Effects of polymers and surfactants on the stability of oil droplets, an AFM study

XIAO Fan¹, WANG Wei¹, CHEN Longxin¹, LI Kai²,
SUN Wenyuan¹, GE Yuntong¹, LI Jionghao¹, GONG Jing¹

(1. College of Mechanical and Transportation Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China;

2. School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: This paper investigates the interplay among oil droplets in aqueous media by utilizing atomic force microscopy (AFM) and explores the impacts of the polymer poly (sodium 4-styrenesulfonate) (PSS) and the anionic surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) on the stability of oil droplets. Furthermore, the interaction between PSS and SDS in aqueous environments is simulated by employing molecular dynamics simulation software. Our findings reveal oil droplets tend to readily coalesce in salt solutions devoid of polymer and surfactant. Upon the addition of 100 mg/L PSS to the aqueous solution, the oil droplets exhibit enhanced stability, primarily attributed to the steric hindrance imparted by the adsorption layer of PSS. This layer effectively impedes the coalescence of oil droplets. However, the coexistence of 100 mg/L PSS and 0.1 mM/L SDS induces the re-coalescence of oil droplets. This phenomenon primarily arises from the propensity of PSS and SDS to form clusters when present concurrently. At this juncture, only a fraction of PSS is absorbed at the interface, rendering ineffective steric hindrance. Consequently, oil droplets coalesce when in close proximity, thereby compromising the stability of the oil-in-water system.

Key words: atomic force microscope; polymers; surfactants; waste water; oil droplets; molecular simulation

(责任编辑 杨黎丽)