

# Analysis of Self-Assembly Mechanism for Anticorrosion Typed Gas Drag Reduction Agent Molecules with Hexatomic Ring Structure

Haifeng Guo<sup>1</sup>, Mingchun Lin<sup>2</sup>, Yi Zhang<sup>3</sup>, Yikun Zhang<sup>4</sup>, Bo Liu<sup>4</sup>, Fajie Yang<sup>1</sup>, Weichun Chang<sup>1</sup>

<sup>1</sup>PetroChina Pipeline R&D Center·National Engineering Laboratory of Transportation Safety of Oil & Gas Pipeline, Langfang Hebei

<sup>2</sup>PetroChina Pipeline Company, Production Department, Langfang Hebei

<sup>3</sup>PetroChina Pipeline Company, Operation Preparatory Group of Jingzheng Pipeline, Langfang Hebei

<sup>4</sup>PetroChina Pipeline Company, Changqing Branch Company, Yinchuan Ningxia

Email: [kjguohf@petrochina.com.cn](mailto:kjguohf@petrochina.com.cn)

Received: Apr. 27<sup>th</sup>, 2017; accepted: May 18<sup>th</sup>, 2017; published: May 22<sup>nd</sup>, 2017

## Abstract

Structure analysis of the molecular, small angle X-ray scattering analysis of the solution and atomic force microscopy test for the formed film was carried on upon the anticorrosion typed gas drag reduction agent (DRA) molecules with hexatomic ring structure. The results indicated that: the anticorrosion typed gas drag reduction agent molecules with hexatomic ring structure had a surfactant structure with a packing parameter of 0.98, and could self-assembly into parallel lamellar aggregates with a length of about 3800 nm and a width of about 900 nm; anticorrosion typed gas DRA film was formed after the anticorrosion-DRA solution was coated upon steel surface by atomizing spraying, and the formed film surface had an arranged structure composed of long slices with a length of about 3800 nm and a width of about 900nm. The self-assembly mechanism of the anticorrosion typed gas drag reduction agent molecules with hexatomic ring structure was summarized.

## Keywords

Anticorrosion-DRA of Gas Pipeline, Arranged Structure, Packing Parameter, Self-Assembly Mechanism

# 六元环缓蚀型天然气减阻剂分子自组装成膜过程分析

郭海峰<sup>1</sup>, 林明春<sup>2</sup>, 张一<sup>3</sup>, 张祎坤<sup>4</sup>, 刘波<sup>4</sup>, 杨法杰<sup>1</sup>, 常维纯<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国石油管道科技研究中心·油气管道输送安全国家工程实验室, 河北 廊坊

<sup>2</sup>中国石油管道公司生产处, 河北 廊坊

<sup>3</sup>中国石油管道公司锦郑管道运行筹备组, 河北 廊坊

<sup>4</sup>中国石油管道公司长庆输油气分公司, 宁夏 银川

Email: kjguohf@petrochina.com.cn

收稿日期: 2017年4月27日; 录用日期: 2017年5月18日; 发布日期: 2017年5月22日

## 摘要

对六元环缓蚀型天然气减阻剂进行了分子结构分析、溶液的小角X-射线散射分析、成膜表面的原子力显微镜分析。结果表明: 六元环缓蚀型天然气减阻剂具有类似表面活性剂结构, 分子堆积参数值为0.98, 在溶液中自组装形成长约3800 nm、宽约900 nm的平行层状聚集体; 经雾化喷涂在钢表面形成长约3800 nm、宽约900 nm的长层片状有序结构。本文总结了六元环缓蚀型天然气减阻剂分子自组装成膜机理。

## 关键词

缓蚀型天然气减阻剂, 有序结构减阻, 堆积参数, 自组装机理

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

由于全球油气资源分布不均衡及地区需求量差异, 油气资源从产地到用户之间需要一个庞大的储运系统来连接。天然气因其储量大、绿色环保、经济实惠等特点, 在一次能源中所占比例迅速提高, 天然气管网的负荷日趋加重, 一旦输送受阻, 对油气消费区和生产区均将造成巨大的经济损失。此外, 天然气需求随季节不同而有较大变化, 这就要求输气管网具有一定的调节能力, 尤其是在保障安全的条件下迅速增加输量, 天然气减阻剂[1]-[20]恰恰是为了解决这一问题而发展起来的。然而, 随着天然气管道的投产运行, 内腐蚀问题日渐突出, 尤其是集输管道和气田管网内腐蚀严重, 承压能力下降, 存在严重的安全隐患。因此, 研制了一种兼具缓蚀和减阻功能的化学添加剂——六元环烷基硅氧烷-磷酸酯类天然气管道缓蚀型减阻剂[21], 其分子能在管道内壁自组装成膜, 具有良好的减阻和防腐功能。本文对这种六元环缓蚀型天然气减阻剂分子的自组装成膜过程进行了研究与分析。

## 2. 实验过程与方法

### 2.1. 六元环缓蚀型减阻剂样品制备

按照文献[21]的制备过程与方法进行六元环缓蚀型天然气减阻剂样品的制备, 使用的溶剂为正辛烷, 溶液浓度为40 wt.%。

### 2.2. 室内成膜过程

将制备的六元环缓蚀型天然气减阻剂样品溶液装在雾化喷枪壶里, 0.4~0.5 MPa压力下将雾化液滴(40

$\mu\text{m}$  左右)喷涂在 20#号钢片试样表面, 形成六元环缓蚀型天然气减阻剂膜试样, 雾化成膜示意图如图 1 所示。

### 2.3. 小角 X-射线散射(SAXS)测试

对六元环缓蚀型天然气减阻剂溶液进行小角 X-射线散射(SAXS)研究。入射 X 光通过反射聚焦后, 用双晶体锗单色仪过滤形成能量为 10.5 keV、波长为 0.1181 nm 光。缓蚀型天然气减阻剂溶液搅拌均匀后装入样品池里, 测试中确保样品池温度与溶液形成温度相一致, 样品与探测器距离为 1571 mm。

### 2.4. 原子力显微镜分析

采用原子力显微镜(安捷伦 5500)分析六元环缓蚀型天然气减阻剂膜试样表面形貌及分子聚集形态。

## 3. 结果与讨论

### 3.1. 分子结构分析

由文献[21]可知, 这种六元环缓蚀型天然气减阻剂具有类似表面活性剂结构, 3 个 18 个 C 组成烷基链组成非极性端, 磷酸酯基团和硅氧基团共同组成六边形极性端, 其分子结构示意图如图 2 所示。

### 3.2. 分子堆积参数分析

表面活性剂有一个重要性质就是自组装性, 当溶液达到一定浓度时表面活性剂能自组装成形态各异的聚集体。目前表面活性剂聚集体结构主要有胶束(球状、棒状等)、囊泡、传统层状相等。

在表面活性剂聚集行为的研究中, Israelachvili 等于 1976 年提出了堆积参数理论[22]。该理论是基于表面活性剂分子几何形状的数据, 组合为一个堆积参数  $g$ , 并根据其值预测它们在空间的堆积形态, 即胶束、层状和囊泡等结构。堆积参数  $g$  如式 1 所示:

$$g = \frac{V}{\alpha_0 l} \quad (1)$$

式中:

$V$ —表面活性剂分子非极性烷基链所占的总体积  $\text{nm}^3$ ;

$\alpha_0$ —表面活性剂分子极性端所占的截面积  $\text{nm}^2$ ;

$l$ —表面活性剂分子非极性烷基链的长度  $\text{nm}$ 。

$$V = (27.4 + 26.9N) \times 10^{-3} \text{ nm}^3 \quad (2)$$

式中:  $N$ —表面活性剂分子非极性烷基链碳原子数。

$$\alpha_0 = \frac{1}{N_A \Gamma_m} \quad (3)$$

式中:

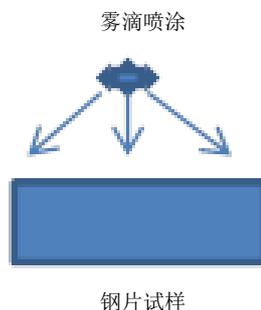
$N_A$ —阿伏加德罗常数( $6.02 \times 10^{23}$ );

$\Gamma_m$ —表面活性剂在溶液表面的极限吸附量。

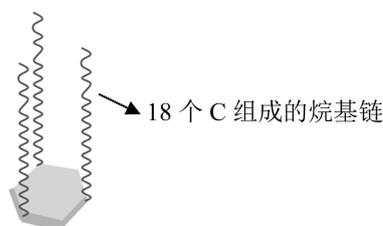
$$l = (0.15 + 0.126N) \text{ nm} \quad (4)$$

式中:  $N$ —表面活性剂分子非极性烷基链碳原子数。

表面活性剂分子的堆积参数决定着其在溶液中自组装形成聚集体的形状特征。根据公式(1)至公式(4), 计算得到六元环缓蚀型天然气减阻剂分子堆积参数如表 1 所示, 其自组装体形状为平行层状聚集体。



**Figure 1.** The schematic diagram of atomization coating process  
**图 1.** 雾化成膜过程示意图



**Figure 2.** The Schematic diagram of the molecular structure of anticorrosion typed gas drag reduction agent with hexatomic ring structure

**图 2.** 六元环缓蚀型天然气减阻剂分子结构示意图[21]

**Table 1.** The packing parameter of anticorrosion typed gas drag reduction agent with hexatomic ring structure

**表 1.** 六元环缓蚀型天然气减阻剂分子堆积参数

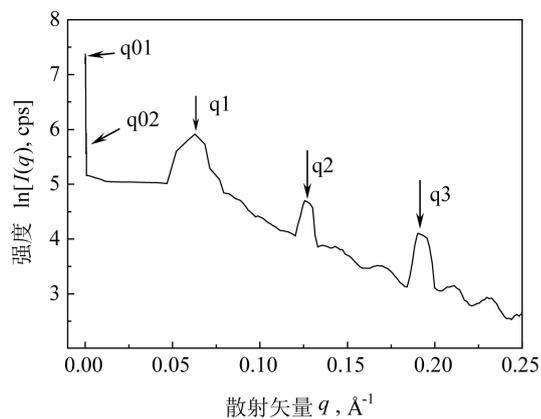
| 堆积参数 $g$                |      | 自组装体形状  |
|-------------------------|------|---------|
| $V = 1.48 \text{ nm}^3$ |      |         |
| $\alpha_0 = 0.6246$     | 0.98 | 平行层状聚集体 |
| $l = 2.418 \text{ nm}$  |      |         |

### 3.3. SAXS 分析

图 3 为六元环缓蚀型天然气减阻剂溶液对应的 SAXS 图。从较大  $q$  值区域，三个明显散射峰  $q_1$  ( $0.06286 \text{ \AA}^{-1}$ )、 $q_2$  ( $0.1254 \text{ \AA}^{-1}$ )和  $q_3$  ( $0.1902 \text{ \AA}^{-1}$ )，其对应的特征尺寸( $2\pi/q$ )分别为 9.98 nm、5.01 nm 和 3.31 nm，三者具有明显的相对比例关系为 1:1/2:1/3，说明溶液中六元环缓蚀型天然气减阻剂分子自组装成了层状的聚集体，层状结构散射周期长度  $d$  等于  $q_1$  对应的散射距离即 9.98 nm。而在小  $q$  值区域(图 4)， $q_{01}$  ( $0.0001636 \text{ \AA}^{-1}$ )和  $q_{02}$  ( $0.0006758 \text{ \AA}^{-1}$ )两散射峰对应的特征尺寸分别为 3838.63 nm 和 929.27 nm，这应该是层状聚集体的长度和宽度方向散射引起的。

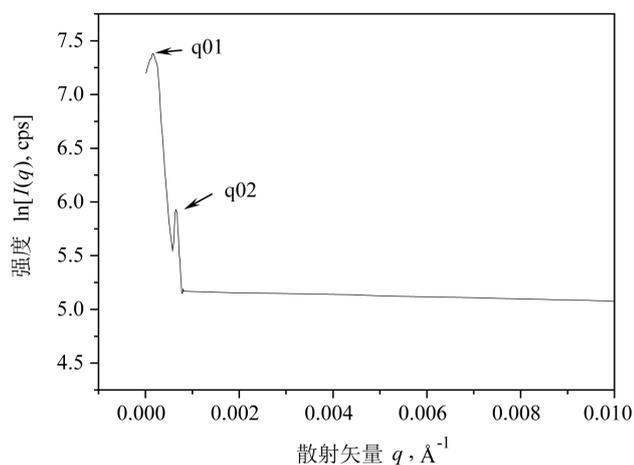
### 3.4. 原子力显微镜表面分析

图 5 为六元环缓蚀型天然气减阻剂膜原子力 3D 显微图。由图可看到，六元环缓蚀型天然气减阻剂在钢表面形成了长层片状有序结构，长约 3800 nm、宽约 900 nm，这与图 3 小角 X-射线散射得到的层片状聚集体尺寸相符。图 6 为组成长层片状的六元环缓蚀型天然气减阻剂分子形态及组成分子的原子形态的原子力显微图。由图 6 可看到，组成长层片状的六元环缓蚀型天然气减阻剂分子的烷基链间排列非常紧密，极性端对极性端、烷基链对烷基链，层层有序排列。这应该是由于六元环缓蚀型天然气减阻剂分



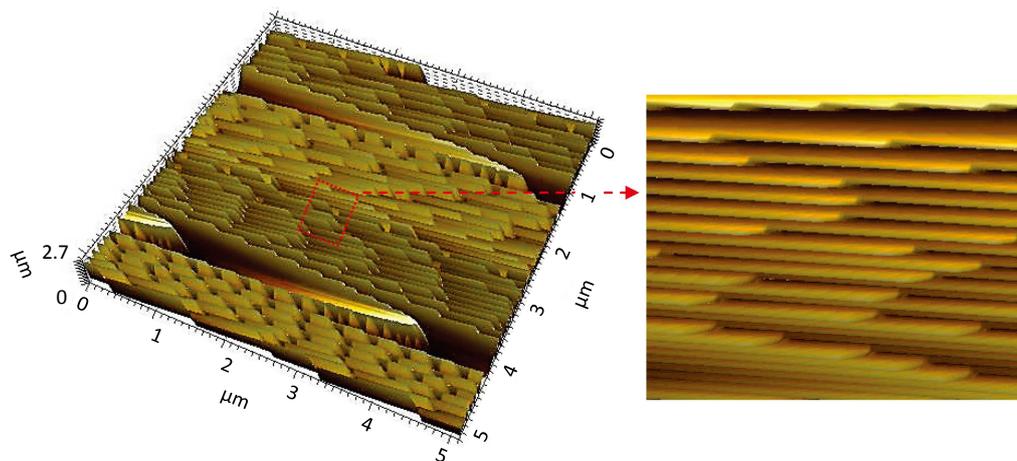
**Figure 3.** SAXS pattern of the solution for anticorrosion typed gas drag reduction agent with hexatomic ring structure

**图 3.** 六元环缓蚀型天然气减阻剂溶液对应的 SAXS 图



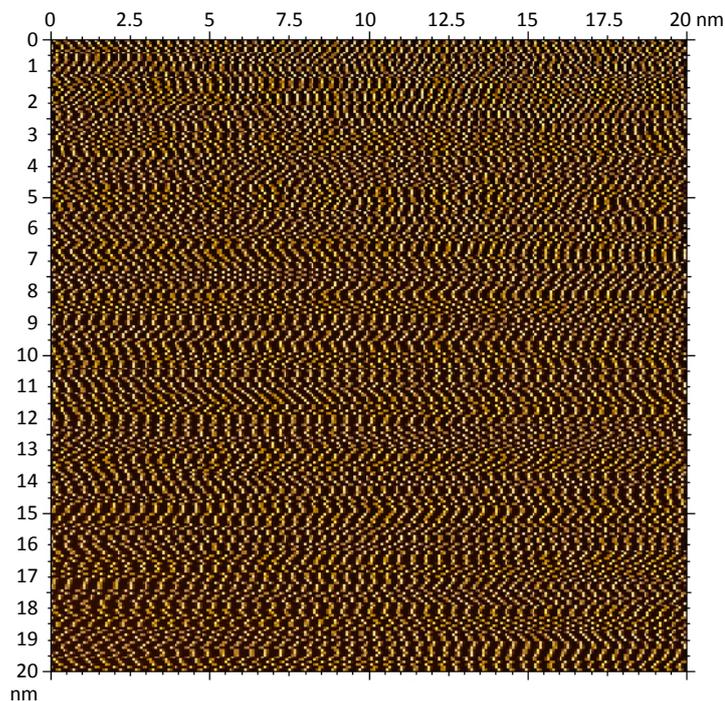
**Figure 4.** SAXS pattern in low  $q$  value region of the solution for anticorrosion typed gas drag reduction agent with hexatomic ring structure

**图 4.** 六元环缓蚀型天然气减阻剂溶液对应的小  $q$  值区域 SAXS 图



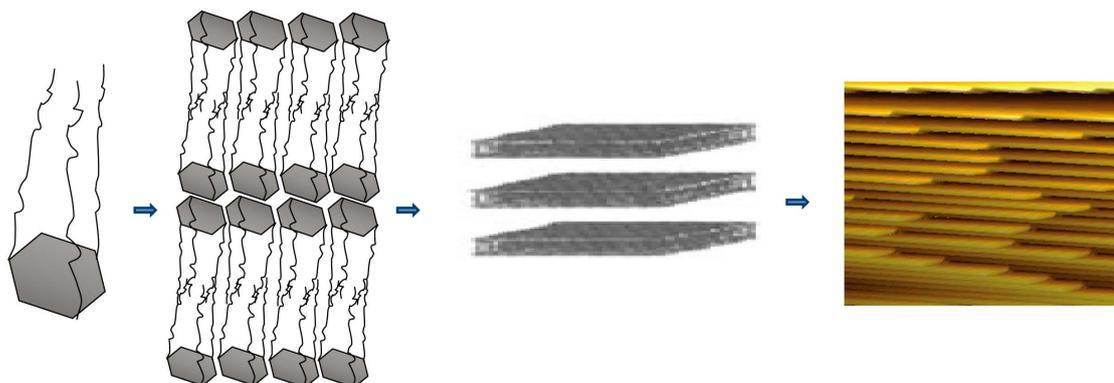
**Figure 5.** AFM 3d micrograph of the film for anticorrosion typed gas drag reduction agent with hexatomic ring structure

**图 5.** 六元环缓蚀型天然气减阻剂膜原子力 3D 显微图



**Figure 6.** AFM micrograph of the molecules and atoms status for hexatomic ring structured anticorrosion typed gas drag reduction agent which formed long slices

**图 6.** 组成长层片状的六元环缓蚀型天然气减阻剂分子形态及组成分子的原子形态的原子力显微图



**Figure 7.** The schematic diagram of the self-assembly mechanism of the anticorrosion typed gas drag reduction agent molecules into arranged structure composed of long slices

**图 7.** 六元环缓蚀型减阻剂分子形成长层片状有序结构的过程示意图

子极性端为六边形和具有三个烷基链的结构特征引起的。具有有序表面结构的膜，可以降低壁表面的湍流波动，起到良好的减阻作用[23]。

### 3.5. 分子自组装成膜机理

根据堆积参数  $g$ 、SAXS 及原子力显微镜分析结果可知，六元环缓蚀型减阻剂分子在溶液中首先自组成长层状聚集体，通过雾化注入后，雾化液滴中的聚集体吸附在钢表面随着溶剂分子的挥发进一步自组成长有序结构膜，这就是六元环缓蚀型减阻剂分子自组装成膜的机理，其过程示意图如图 7 所示。

## 4. 结论

1) 六元环缓蚀型天然气减阻剂具有类似表面活性剂结构, 其分子堆积参数值为 0.98, 在溶液中自组装形成长约 3800 nm、宽约 900 nm 的平行层状聚集体。

2) 六元环缓蚀型天然气减阻剂经雾化喷涂在钢表面形成了长约 3800 nm、宽约 900 nm 的长层片状有序结构。

3) 六元环缓蚀型减阻剂分子自组装成膜的机理为: 六元环缓蚀型减阻剂分子在溶液中首先自组装成层状聚集体, 通过雾化注入后, 雾化液滴中的聚集体吸附在钢表面随着溶剂分子的挥发进一步自组装成有序结构膜。

## 基金项目

中国石油天然气集团公司重点实验室课题“油气管道输送实(试)验新方法和新技术开发”之专题 1“缓蚀型天然气减阻剂分子自组装成膜过程研究与分析”, 项目编号 2015D-5008-39(GF)。

## 参考文献 (References)

- [1] 黄志强, 马亚超, 李琴, 王楠, 常维纯. 天然气管输减阻剂减阻效果现场评价方法研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2016, 38(4): 157-165.
- [2] 王剑波, 王晓霖, 陈建磊, 赵巍. 天然气减阻剂研究进展[J]. 表面技术, 2016(2): 40-49.
- [3] 赵珂珂. 天然气管道减阻剂加注数值模拟与工艺研究[D]: [硕士学位论文]. 山东: 中国石油大学(华东), 2014.
- [4] 赵珂珂, 李传宪, 杨飞, 张钦. 管道入口段雾化加注天然气减阻剂的数值模拟[J]. 油气储运, 2014(1): 50-55.
- [5] 牛凤科. 天然气减阻剂性能评价及雾化加注系统研究[D]: [硕士学位论文]. 山东: 中国石油大学(华东), 2013.
- [6] 徐吉展, 王娜, 刘丽, 李鸿, 叶天旭. 天然气减阻剂减阻机理探讨[J]. 应用化工, 2012, 41(8): 1417-1421.
- [7] 张梦. 天然气减阻剂的开发及其减阻性能评价[D]: [硕士学位论文]. 山东: 中国石油大学, 2011.
- [8] 曹云. 天然气减阻剂室内性能评价及现场应用试验[D]: [硕士学位论文]. 山东: 中国石油大学, 2011.
- [9] 李峰, 邢文国, 张金岭, 鲍旭晨, 魏云鹤. 基于巯基三唑化合物的复配天然气减阻剂性能研究[J]. 天然气工业, 2010, 30(11): 87-91+125.
- [10] 张秀杰, 张金岭, 张志恒, 鲍旭晨, 常维纯, 李国平. 天然气减阻剂对管道运行安全的影响[J]. 油气储运, 2010, 29(10): 749-751+716-717.
- [11] 张金岭, 张秀杰, 鲍旭晨, 张志恒, 杨晓琳. 天然气减阻剂及其减阻机理的研究进展[J]. 油气储运, 2010, 29(7): 481-486+473.
- [12] 李峰. 复配型天然气减阻剂的合成及减阻性能研究[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2010.
- [13] 邢文国. 天然气减阻剂的研制及其减阻性能的研究[D]: [博士学位论文]. 济南: 山东大学, 2010.
- [14] 王铭浩. 天然气管输减阻剂的开发与评价[D]: [硕士学位论文]. 山东: 中国石油大学, 2010.
- [15] 鲍旭晨, 张金岭, 张秀杰, 张志恒, 李国平, 常维纯. BIB 天然气减阻剂研制与应用[J]. 油气储运, 2010, 29(2): 113-117+126+75.
- [16] 常维纯, 王雯娟, 鲍旭晨, 张志恒, 刘兵, 朱勇军, 邢双友. 天然气减阻剂性能测试环道[J]. 油气储运, 2010, 29(2): 121-123+75-76.
- [17] 张雷. 天然气减阻剂的研制及减阻性能测试[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2009.
- [18] 许超. 天然气减阻剂的合成及减阻性能测试装置的改进与应用[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2008.
- [19] 李国平, 刘兵, 鲍旭晨, 李春漫, 刘天佑. 天然气管道的减阻与天然气减阻剂[J]. 油气储运, 2008, 27(3): 15-21+62+66.
- [20] 申丽霞. 天然气减阻剂的合成及减阻性能测试装置的设计[D]: [硕士学位论文]. 济南: 山东大学, 2006.
- [21] 郭海峰, 王月琴, 徐新河, 等. 六元环烷基硅氧烷-磷酸酯类天然气管道缓蚀型减阻剂的研制[J]. 油气储运, 2013, 32(8): 868-871.

- [22] Israelachvili, J.N., Mitchell, D.J. and Ninham, B.W. (1976) Theory of Self-Assembly of Hydrocarbon Amphiphiles into Micelles and Bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, **72**, 1525-1568.
- [23] Maurizio, Q., Pierre, R. and Claudio, V. (2009) Streamwise-Travelling Waves of Spanwise Wall Velocity for Turbulent Drag Reduction. *Journal of Fluid Mechanics*, **627**, 161-178. <https://doi.org/10.1017/S0022112009006077>

**期刊投稿者将享受如下服务：**

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击：<http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱：[aac@hanspub.org](mailto:aac@hanspub.org)