

# 聚合物类破乳剂的结构设计及破乳机理研究综述

高继红

克拉玛依新科澳石油天然气技术股份有限公司 新疆 克拉玛依 834000

**摘要:** 聚合物类破乳剂作为解决油水乳化难题的关键化学助剂,在石油开采、化工生产和环境治理等领域扮演着不可或缺的角色。其性能优劣直接取决于分子结构的精妙设计,并通过复杂的物理化学过程实现破乳。本文旨在系统性地综述聚合物类破乳剂的研究进展,重点聚焦于其结构-性能关系与核心破乳机理。文章首先阐述了油水乳状液的稳定机制,为理解破乳过程奠定基础;其次,深入剖析了聚合物破乳剂的关键结构参数,包括亲水-亲油平衡(HLB)、分子量、支化度、官能团类型及拓扑结构等,并详细论述了这些参数如何协同调控破乳性能;在此基础上,系统梳理并评述了当前被广泛接受的四大核心破乳机理——“润湿增溶”、“絮凝聚结”、“界面膜击破”及“电荷中和”机理,并探讨了它们在不同类型乳状液中的适用性与协同作用;最后,文章展望了该领域未来的发展趋势,指出智能化响应型破乳剂、生物可降解破乳剂以及基于多尺度模拟的理性设计方法将成为推动该领域创新的重要方向。

**关键词:** 聚合物破乳剂; 结构设计; 破乳机理; 亲水亲油平衡; 界面膜

## 引言

在工业与自然环境中,油水因搅拌、表面活性剂或固体颗粒作用易形成热力学不稳定但动力学稳定的乳状液,主要分为水包油(O/W)和油包水(W/O)型。尽管乳状液在食品、化妆品等领域有应用价值,但在石油开采、含油废水处理及化工生产中却带来严重问题:如增加输送能耗、加剧设备腐蚀、干扰炼化工艺并影响产品质量。因此,高效破乳成为保障流程顺畅、提升效益与环保的关键。化学破乳法因操作简便、效率高而被广泛应用,其中聚合物类破乳剂凭借结构可设计性强、效能高、适用广等优势,已逐步取代传统低分子表面活性剂,成为研发重点。这类高分子表面活性剂通过吸附、置换、增溶等界面行为破坏乳状液稳定性,促使液滴聚并分层。然而,其破乳效果受分子结构、乳液特性及环境条件等多因素耦合影响,并非简单线性关系。深入揭示聚合物破乳剂的结构-性能关系与作用机理,对理性设计新型高效破乳剂具有重要理论与实践意义。

### 1 油水乳状液的稳定机制

要有效破解乳状液,必先洞悉其稳定之源。乳状液的稳定性主要源于两个方面:一是液-液界面上形成的保护性界面膜,二是分散相液滴表面所带的同种电荷。

#### 1.1 界面膜的稳定作用

在油水体系中,天然存在的或人为添加的表面活性物质(如原油中的胶质、沥青质、环烷酸,或废水中的洗涤剂)会自发地吸附在油水界面上。这些分子通常具有两亲性结构,其亲油基团伸入油相,亲水基团伸入

水相,从而显著降低了界面张力<sup>[1]</sup>。更重要的是,当这些分子在界面上达到一定浓度时,会形成一层致密、粘弹且具有一定机械强度的界面膜。这层膜如同一道物理屏障,阻碍了相邻液滴在碰撞时的相互接近和聚并,是维持乳状液稳定的第一道防线。

#### 1.2 双电层的静电排斥作用

对于水包油(O/W)型乳状液,由于油滴表面常吸附有阴离子型表面活性剂或极性组分,使得油滴整体带负电。根据DLVO理论,当两个带电油滴相互靠近时,它们周围扩散的双电层会发生重叠,产生强大的静电排斥力。这种排斥力与范德华吸引力相互抗衡,当排斥力占主导时,油滴便无法克服能垒而发生聚结,从而保持了乳状液的分散稳定性。这是维持O/W型乳状液稳定的第二道防线。

聚合物破乳剂的作用,正是要从上述两个方面入手,瓦解乳状液的稳定基石。

## 2 聚合物破乳剂的结构设计原则

聚合物破乳剂的性能是其分子结构的函数。一个高效的破乳剂分子,其结构必须能够精准匹配目标乳状液的特性。其核心结构参数包括:

### 2.1 亲水-亲油平衡(HLB)值

HLB值是衡量表面活性剂亲水性与亲油性相对强弱的经验参数,对破乳剂的选择至关重要。经典的“相似相溶”和“反向变型”原理指出,要破坏W/O型乳状液,应选用亲油性较强的破乳剂(低HLB值),使其易于进入油相并在油水界面富集;反之,要破坏O/W型乳

状液，则需选用亲水性较强的破乳剂（高HLB值）。对于聚合物破乳剂而言，其HLB值可通过调节主链/侧链的化学组成来精确调控。例如，在聚醚型破乳剂中，通过改变环氧乙烷（EO，亲水）与环氧丙烷（PO，亲油）的嵌段比例和序列，可以合成出覆盖宽泛HLB值范围的系列产品，以适应不同原油的破乳需求。

### 2.2 分子量及其分布

分子量直接影响破乳剂的扩散速率、界面吸附能力和桥联絮凝效应。低分子量的破乳剂扩散速度快，能迅速到达界面，但其单个分子的界面活性可能不足，且不易形成有效的桥联。高分子量的破乳剂虽然扩散较慢，但一旦吸附在界面上，其长链结构能更有效地降低界面张力，并能同时吸附在多个液滴表面，产生强大的“桥联絮凝”作用，加速液滴聚集<sup>[2]</sup>。然而，分子量过大可能导致溶解性变差、粘度增加，反而不利于其在体系中的均匀分散。因此，存在一个最优的分子量范围，需要根据具体应用场景进行优化。

### 2.3 支化度与拓扑结构

传统的线性聚合物破乳剂正逐渐被具有复杂拓扑结构的聚合物所补充甚至替代。高度支化的超支化聚合物（Hyperbranched Polymers）或树枝状大分子（Dendrimers）因其独特的三维球状结构、大量的末端官能团和内部空腔而备受关注。这种结构赋予了它们极高的官能团密度，能更高效地与界面膜相互作用；其内部空腔则可作为“纳米容器”，对油相或水相中的小分子进行增溶；此外，其紧凑的构型也使其具有较低的溶液粘度，利于扩散。研究表明，通过调控支化度，可以精细调节破乳剂的渗透能力、吸附强度和絮凝效率。

### 2.4 官能团的类型与功能化

破乳剂分子中的官能团决定了其与乳状液中各组分的相互作用方式。除了基本的亲水（如羟基-OH、羧基-COOH、胺基-NH<sub>2</sub>）和亲油（如长链烷基、芳香环）基团外，引入特定的功能基团可以赋予破乳剂额外的“智能”或协同效应。例如：（1）芳香环结构：能与原油中的芳香族化合物（如胶质、沥青质）通过 $\pi-\pi$ 堆积作用产生强亲和力，有助于破乳剂锚定在油水界面。（2）阳离子基团（如季铵盐）对于处理带负电的O/W型乳状液，阳离子基团可以通过静电吸引作用，有效中和油滴表面电荷，削弱双电层排斥力。（3）温敏/PH敏基团：如聚（N-异丙基丙烯酰胺）（PNIPAM）或聚丙烯酸（PAA），可使破乳剂具备环境响应性，实现按需破乳和回收利用。

## 3 聚合物破乳剂的核心破乳机理

聚合物破乳剂发挥作用是一个多机理协同的过程，而非单一机理的简单体现。目前，学术界普遍认同以下四种核心机理：

### 3.1 润湿增溶机理（Wetting and Solubilization Mechanism）

该机理认为，破乳剂首先通过其亲油部分溶解或渗透进入油相，或通过亲水部分与水相结合。对于W/O型乳状液，亲油性破乳剂进入油相后，会将原本包裹在水滴周围的界面膜中的亲油基团“拉”入油相深处，同时其亲水基团则倾向于与水滴接触。这种作用改变了界面膜的曲率，使其由稳定W/O型的凹形（向油相凸出）转变为不稳定的状态，甚至反转为O/W型，导致水滴相互聚并<sup>[3]</sup>。此外，破乳剂的增溶作用还能将界面膜中的某些关键稳定组分（如小分子表面活性剂）溶解到其自身的胶束或分子内部，从而削弱界面膜的完整性。

### 3.2 絮凝-聚结机理（Flocculation-Coalescence Mechanism）

这是高分子量聚合物破乳剂，特别是具有长链或支化结构的破乳剂发挥效能的主要途径。破乳剂分子首先吸附在多个分散相液滴的表面，像一座座“桥梁”将它们连接起来，形成松散的絮凝体（Flocculation）。这个过程并未破坏液滴本身，只是增加了它们的有效尺寸和碰撞几率。随后，在絮凝体内部，由于液滴间距被大大缩短，界面膜间的排斥力减弱，液滴在布朗运动或外力作用下发生碰撞，其间的界面膜被挤压、变薄直至破裂，最终融合成更大的液滴，即聚结（Coalescence）。聚结后的液滴因重力作用加速沉降或上浮，完成油水分离。

### 3.3 界面膜击破机理（Interfacial Film Disruption Mechanism）

此机理强调破乳剂对原有稳定界面膜的直接破坏作用。高效的破乳剂分子具有比原乳化剂更强的界面活性，能够快速扩散至油水界面，并凭借其优势竞争性地吸附、排替掉原有的天然乳化剂分子。由于破乳剂分子的结构、尺寸或相互作用力与原乳化剂不同，新形成的混合界面膜在机械强度、粘弹性和致密性上远不如原来的纯乳化剂膜，变得脆弱、易破裂。一旦界面膜出现缺陷或孔洞，相邻液滴便能通过这些薄弱点直接接触并迅速聚结。

### 3.4 电荷中和机理（Charge Neutralization Mechanism）

该机理主要适用于O/W型乳状液。如前所述，O/W乳状液的稳定性很大程度上依赖于油滴表面的负电荷所产生的静电排斥力。阳离子型聚合物破乳剂（如聚季铵盐类）带有大量正电荷，当其加入体系后，会通过强烈的

静电引力吸附在带负电的油滴表面,中和其表面电荷<sup>[4]</sup>。随着Zeta电位绝对值的降低,油滴间的静电排斥势垒也随之减小。当排斥力不足以抵抗范德华吸引力时,油滴便会自发聚并,实现破乳。此机理常与其他机理(如絮凝)协同作用,效果更为显著。

在实际破乳过程中,上述机理往往不是孤立发生的,而是相互交织、协同作用。例如,一个兼具阳离子基团和长疏水链的聚合物破乳剂,在处理O/W乳状液时,可能首先通过电荷中和作用消除静电排斥,然后通过疏水链的桥联作用引发絮凝,最终在絮凝体内部完成聚结。

#### 4 发展趋势与展望

尽管聚合物破乳剂研究已取得丰硕成果,但面对日益复杂的乳化体系和更高的环保要求,未来的研究将朝着以下几个方向深化:

##### 4.1 智能化与响应型破乳剂

开发能够对外界刺激(如温度、pH、光、磁场)做出响应的智能破乳剂。这类破乳剂可以在特定条件下激活其破乳功能,实现精准、可控的破乳,并能在任务完成后通过改变环境条件使其失活或回收,减少化学品残留,提高过程的绿色化水平。

##### 4.2 绿色与生物可降解破乳剂

随着可持续发展理念的深入人心,来源于生物质(如淀粉、纤维素、木质素、壳聚糖)的可生物降解聚合物破乳剂将成为重要发展方向。这不仅能有效解决传统石化基破乳剂带来的潜在环境风险,也符合循环经济的要求。

##### 4.3 基于多尺度模拟的理性设计

传统的破乳剂开发多依赖于“试错法”,周期长、成本高。未来,将更多地借助分子动力学(MD)模拟、耗散粒子动力学(DPD)模拟等计算工具,从原子、分子到介观尺度,深入揭示破乳剂在油水界面的吸附构型、动态行为及其与界面的相互作用细节,从而为破

乳剂的分子结构提供精准的理论指导,实现从“经验设计”到“理性设计”的跨越。

#### 4.4 多功能集成破乳剂

针对成分极其复杂的工业乳状液(如油田三次采油产生的聚合物驱、三元复合驱采出液),单一机理的破乳剂往往难以奏效。因此,设计集多种功能于一体的“全能型”破乳剂,例如同时具备优异的界面活性、强絮凝能力、电荷中和能力以及抗盐、抗剪切性能的聚合物,将是应对复杂工况的必然选择。

#### 5 结语

聚合物类破乳剂的效能是其精巧分子结构与复杂破乳机理共同作用的结果。通过对亲水-亲油平衡、分子量、拓扑结构及官能团等关键结构参数的系统调控,可以设计出针对特定乳状液体系的高效破乳剂。其破乳过程本质上是通过润湿增溶、絮凝聚结、界面膜击破和电荷中和等多种机理的协同作用,瓦解乳状液的界面膜稳定性和电荷稳定性的综合体现。未来的研究将更加注重破乳剂的智能化、绿色化、精准化和多功能化,以满足工业发展和环境保护的双重需求。深入的基础研究与创新的应用探索相结合,必将推动聚合物破乳剂技术迈向新的高度,为解决全球性的油水分离难题提供更加强有力的技术支撑。

#### 参考文献

- [1]程立,刘晓娜,苏煜彬,等.含聚合物老化油磁性复合纳米破乳剂研制及破乳机理[J].长江大学学报(自然科学版),2026,23(01):59-67+104.
- [2]周伟强,郑继龙,张宁.聚合物对海上油田破乳剂和清水剂的影响[J].精细石油化工进展,2021,22(02):9-12.
- [3]张红艳.破乳剂存在下两亲聚合物对乳状液的影响研究[J].当代化工,2024,53(10):2441-2444.
- [4]黄晨,连宇博,韩韩,等.超支化聚合物破乳剂的合成及其破乳性能研究[J].化学与生物工程,2025,42(07):45-50.