

油田化学品与油品添加剂

甜菜碱表面活性剂的合成及对稠化酸性能的影响

梁钰茸¹, 王磊^{1,2}, 王蕊³, 李玉龙⁴, 赖小娟^{1,2*}, 李朋¹, 牛雅妮¹

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 陕西农产品加工技术研究院, 陕西 西安 710021; 3. 西安中汇信质量检测技术有限公司, 陕西 西安 710021; 4. 陕西日新石油化工有限公司, 陕西 西安 710200)

摘要: 以 15-溴-1-十五醇、二甲胺水溶液、环氧氯丙烷和 3-氯-2-羟基丙磺酸钠为原料, 通过季铵化反应和开环反应制备了甜菜碱表面活性剂 (TAC), 采用 FTIR、¹HNMR、¹³CNMR、MS 对其结构进行了表征。将 TAC 添加至稠化酸 (SY) 中制备了 SY-*x*-TAC (*x* 为 TAC 添加量, 以 SY 质量的计, 取值为 0.2%~1.0%, 下同)。通过表面张力仪、电导率仪、黏度计、流变仪、SEM 对其进行了测试, 考察了 TAC 添加量对 SY-*x*-TAC 耐温性和抗剪切性能的影响。结果表明, 298.15 K 下, TAC 最低临界胶束浓度 (CMC) 为 0.116 mmol/L。SY-0.4%-TAC 的耐温、耐剪切性能显著提高, 升温至 180 °C 时其溶液表观黏度和继续剪切 1 h 后溶液的最终表观黏度分别为 80.85 和 75.48 mPa·s, 比 SY (48.01 和 42.52 mPa·s) 分别提高了 68.40% 和 77.52%。在应力扫描范围内, SY-0.4%-TAC 和 SY-0.6%-TAC 存在明显的线性黏弹区, 表现为弹性体, 体系空间结构为更紧密的网状结构。SY 的疏水基团与 TAC 的疏水尾端相互作用, 形成混合胶束。疏水基团被包裹在胶束内部, TAC 的亲水基团代替 SY 的亲水链, 实现分子间缔合, 表现出良好的协同效应。

关键词: 甜菜碱表面活性剂; 稠化酸; 疏水缔合; 耐高温; 耐剪切; 油田化学品

中图分类号: TQ423; TE357.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2025) 04-0895-08

Synthesis of betaine surfactant and its effect on properties of gelled acid

LIANG Yurong¹, WANG Lei^{1,2}, WANG Rui³, LI Yulong⁴, LAI Xiaojuan^{1,2*}, LI Peng¹, NIU Yani¹

(1. Shaanxi Key Laboratory of Light Chemical Auxiliaries for Industry, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. Shaanxi Research Institute of Agricultural Products Processing Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. Xi'an Zhonghuixin Quality Testing Technology Co., Ltd., Xi'an 710021, Shaanxi, China; 4. Shaanxi Active Sun Rise Petrochemical Co., Ltd., Xi'an 710200, Shaanxi, China)

Abstract: Betaine surfactant (TAC) was prepared from quaternization and ring-opening reactions of 15-bromo-1-pentadecanol, dimethylamine aqueous solution, epichlorohydrin and sodium 3-chloro-2-hydroxypropanesulfonate, and characterized by FTIR, ¹HNMR, ¹³CNMR and MS. SY-*x*-TAC (*x* is TAC addition amount, based on the mass to SY, 0.2%~1.0%, the same below) was then obtained by adding TAC to gelled acid (SY). The effect of TAC addition amount on temperature resistance and shear resistance of SY-*x*-TAC was investigated by surface tension meter, conductivity meter, viscometer, rheometer and SEM. The results showed that the low critical micelle concentration (CMC) of TAV was 0.116 mmol/L at 298.15 K. The temperature and shear resistance of SY-0.4%-TAC were significantly improved, and the apparent viscosity of the solution at 180 °C and the final apparent viscosity of the solution after continuous shearing for 1 h were 80.85 and 75.48 mPa·s, which were 68.40% and 77.52% higher than those of SY (48.01 and 42.52 mPa·s). In the range of stress scanning, SY-0.4%-TAC and SY-0.6%-TAC exhibited obvious linear viscoelastic zones, and behaved as elastomers, with the spatial structure of the system being a more compact reticular structure. The hydrophobic groups of SY interacted with the hydrophobic tails of

收稿日期: 2024-04-20; 定用日期: 2024-05-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240323

基金项目: 秦创原“科学家+工程师”队伍建设项目 (2024QCY-KXJ-052); 陕西省重点研发计划项目 (2024GX-YBXM-393); 陕西省教育厅产业化项目 (23JC008); 西安市科技计划项目 (22GXFW0014)

作者简介: 梁钰茸 (2000—), 女, 硕士生, E-mail: 1037603917@qq.com。联系人: 赖小娟 (1984—), 教授, 博士生导师, E-mail: 3578466@163.com。

TAC to form hybrid micelles, with the hydrophobic groups wrapped inside the micelles, and the hydrophilic groups of TAC replacing the hydrophilic chains of SY to achieve the intermolecular bonding, which showed a good synergistic effect.

Key words: betaine surfactant; gelled acid; hydrophobic association; high temperature resistance; shear resistance; oil field chemicals

目前, 中国致力于深井、超深井和低渗、超低渗致密油气方向的大规模勘探开发。酸化压裂是提高油气产量的有效方法之一^[1-4]。而原针对 160 °C 以下储层的交联酸体系已不能满足超过 180 °C 的高温地层^[5-8], 因此, 交联酸体系的应用仍需要深入探究。

交联剂、稠化剂和缓蚀剂是交联酸体系的 3 个重要组成部分。交联剂的加入不仅可以降低稠化剂的用量, 还可提高稠化酸的弹性及黏度, 减少对地层的伤害^[9]。因此, 交联剂种类的选择至关重要。金属交联剂是使用较多的传统交联剂, 它通过配位交联增加分子间刚性^[10], 进而影响耐温性能。但是金属交联剂易受 pH 影响, 含有的金属元素对地层污染较大。表面活性剂作为交联剂, 通过与聚合物分子间形成化学共价键实现物理交联^[11], 这种交联具有自修复能力, 因此耐温性能得到改善, 并可大幅降低对地层的污染。在高温油藏环境下, 疏水缔合聚合物由于同时具备良好的耐温抗盐以及抗剪切性能, 而被广泛研究和应用^[12]。甜菜碱表面活性剂的耐温抗盐性能、溶解性及稳定性良好, 是一种优良的驱油剂^[13], 且长链的甜菜碱表面活性剂可形成蠕虫状胶束, 促进分子间缔合, 增加缔合连接数, 从而增大黏度^[14], 增强稠化酸耐温、耐剪切性能。

本文拟以 15-溴-1-十五醇、二甲胺水溶液、环氧氯丙烷、3-氯-2-羟基丙磺酸钠为原料, 通过季铵化反应和开环反应制备了甜菜碱表面活性剂 (TAC)。通过聚合物和表面活性剂分子的疏水单元组成的混合胶束与聚合物主链发生物理交联, 从而产生扩展的聚合物网络, 以期改善稠化酸的耐温、耐剪切性能, 提高 180 °C 高温地层的油气采收率。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

浓盐酸 (质量分数 36%)、15-溴-1-十五醇、二甲胺水溶液 (质量分数 40%)、无水乙醇、环氧氯丙

烷、3-氯-2-羟基丙磺酸钠、异丙醇、NaHCO₃、氯仿, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 酸液稠化剂 SY-2, 自制^[15]。

IRAffinity-1 型傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR), 日本 Shimadzu 公司; AVANCE NEO 600 MHz 型核磁共振波谱仪 (NMR), 德国 Bruker 公司; LN11-ZNN-D6B 型六速黏度计, 北京海富达科技有限公司; SEM 3200 型扫描电子显微镜 (SEM), 国仪量子科技有限公司; HAKKE MARS IV 型流变仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; Sigma 700 型表面张力仪, 大昌华嘉科学仪器有限公司; RT1906A 型电导率仪, 北京磐研科技有限公司。

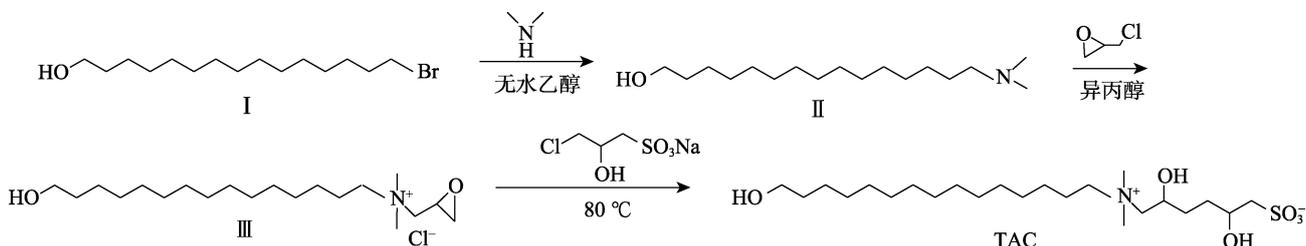
1.2 制备方法

1.2.1 TAC 制备

将 15-溴-1-十五醇 (10.22 g, 39.8 mmol) 溶解于 250 mL 无水乙醇中, 加入二甲胺水溶液 (35 mL, 278.6 mmol), 于 80 °C 回流反应 24 h。反应结束后, 通过真空旋转蒸发除去溶剂, 得到的白色固体溶于 200 mL NaHCO₃ 水溶液 (pH≈9) 中。经氯仿萃取, 合并所有有机层, 在冷冻干燥机中 -20 °C 下干燥 48 h, 得到白色固体, 即中间体 II (10.52 g, 收率为 96%)。

将中间体 II (10.3 g, 100 mmol) 溶于异丙醇 (150 mL) 中, 倒入 500 mL 单颈烧瓶中。将环氧氯丙烷 (18.4 g, 200 mmol) 滴加入烧瓶中, 在 80 °C 下搅拌反应 12 h。在 65 °C 时通过真空旋转蒸发去除异丙醇和残留的环氧氯丙烷, 得到淡黄色油状液体, 即中间体 III (21.88 g, 收率 89%)。

在 500 mL 三颈烧瓶中, 加入磺化剂 3-氯-2-羟基丙磺酸钠 (19.6 g, 100 mmol) 与中间体 III (15 g, 50 mmol), 升温至 80 °C 搅拌反应 12 h。然后, 通过真空旋转蒸发除去溶剂, 并用乙酸乙酯洗涤粗产物, 最终得到 15.58 g 甜菜碱表面活性剂, 记为 TAC, 收率为 71%。其反应式如下所示。



1.2.2 稠化酸 SY 制备

将 SY-2 干粉按添加量(以质量分数 20% 的盐酸质量为基准, 下同) 0.8% 溶于质量分数 20% 的盐酸中, 溶胀 90 min 后制得稠化酸, 记为 SY。在 SY 中分别加入质量分数为 0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1.0% 的 TAC (以稠化酸质量为基准, 下同), 搅拌分散至液面微微凸起得到混合物, 分别记为 SY-0.2%-TAC、SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC、SY-0.8%-TAC、SY-1.0%-TAC。

1.3 表征与测试

1.3.1 结构表征

FTIR 测试: KBr 压片法, 波数范围 4000~400 cm^{-1} 。NMR 测试: 溶剂为 D_2O 。MS 测试: 色谱柱为 15 cm 的 C18 色谱柱, 检测器为 200 nm 紫外检测器, 质谱检测器采用正模式检测, 进样量为 20 μL 。

1.3.2 表面张力测定

配制不同浓度 TAC 水溶液, 测定温度 298.15 K, 绘制溶液的表面张力随浓度的变化曲线。在某一浓度前后, 表面张力-浓度曲线会形成两条斜率不同的直线, 这两条直线的交点即为临界胶束浓度 (CMC)。

1.3.3 电导率测定

在 298.15、308.15、318.15、328.15 K 下, 采用电导率仪测定 TAC 从高到低不同浓度水溶液的电导率, 绘制电导率随 TAC 水溶液浓度的变化曲线。在某一浓度前后, 电导率-浓度曲线会形成两条斜率不同的直线, 这两条直线的交点^[16]即为 CMC。两条直线的斜率比为离子化度 (α), 根据公式 (1) 计算反离子化度 (β)。

$$\beta = 1 - \alpha \quad (1)$$

根据公式 (2)~(4) 计算胶束化过程的吉布斯自由能 (ΔG_m^0 , kJ/mol)^[17]、标准焓变 (ΔH_m^0 , kJ/mol) 和标准熵 [ΔS_m^0 , $\text{kJ}/(\text{mol} \cdot \text{K})$]。

$$\Delta G_m^0 = (0.5 + \beta)RT \ln X_{\text{CMC}} \quad (2)$$

$$\Delta H_m^0 = -RT^2(0.5 + \beta) \left(\frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial T} \right) \quad (3)$$

$$\Delta S_m^0 = (\Delta H_m^0 - \Delta G_m^0) / T \quad (4)$$

式中: R 为气体常数, 8.314 $\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 为温度, K; X_{CMC} 为 CMC 处表面活性剂与水的物质的量之比, 即 $\text{CMC}/55.4$; $\left(\frac{\partial \ln X_{\text{CMC}}}{\partial T} \right)$ 为 $\ln X_{\text{CMC}}-T$ 曲线线性拟合斜率。

1.3.4 增黏性能测试

使用六速黏度计在室温 (25 $^{\circ}\text{C}$) 下分别测定 SY-0.2%-TAC、SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC、SY-

0.8%-TAC、SY-1.0%-TAC 的表观黏度。

1.3.5 耐温性能测试

在升温速率为 0.05 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、剪切速率为 170 s^{-1} 的条件下, 利用流变仪对 SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 升温至 180 $^{\circ}\text{C}$ 时的终点表观黏度进行测试。

1.3.6 耐剪切性能测试

在升温速率 0.05 $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 、剪切速率 170 s^{-1} 的条件下, 利用流变仪对 SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 分别在 120、150、180 $^{\circ}\text{C}$ 下剪切 1 h 后的最终表观黏度进行测试, 并根据公式 (5) 计算剪切提升率 (ω , %)。

$$\omega / \% = \frac{\eta - \eta'}{\eta'} \times 100 \quad (5)$$

式中: η 为加入 TAC 剪切 1 h 后稠化酸的表观黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$; η' 为未加 TAC 剪切 1 h 稠化酸的表观黏度, $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

1.3.7 黏弹性能测试

在 30 $^{\circ}\text{C}$ 下, 利用流变仪测试 SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 在不同应力和频率时弹性模量 (G') 和黏性模量 (G'') 的变化情况。应力扫描范围为 0.1~10.0 Pa; 选定 0.5 Pa 应力的线性平台区对聚合物进行频率扫描, 频率扫描范围为 0.1~10.0 Hz。

1.3.8 SEM 测试

分别取 SY 和 SY-0.4%-TAC 用液氮冷冻为固体, 在室温下干燥成粉末。对样品喷镀金膜后, 使用 SEM 观察其横截面上的微观形貌。低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 0.10 nA, 电子加速电压 2.0 kV。

2 结果与讨论

2.1 结构表征分析

图 1 为 TAC 的 FTIR 谱图。

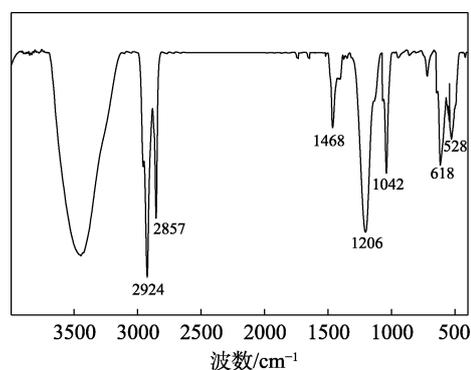


图 1 TAC 的 FTIR 谱图
Fig. 1 FTIR spectrum of TAC

从图 1 可以看出, 2924 cm^{-1} 处为主链甲基的 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 2857 cm^{-1} 处为主链亚甲基 C—H 键的伸缩振动吸收峰; 1468 cm^{-1} 处为甲基和

亚甲基 C—H 键的面内摇摆振动吸收峰；1206 cm^{-1} 为磺酸基团中 C—S 键的不对称伸缩振动吸收峰；1042 cm^{-1} 处为胺基 C—N 键的面内弯曲振动吸收峰，表明 TAC 结构中存在季铵基。618 和 528 cm^{-1} 处为 $-\text{SO}_3^-$ 的中强吸收峰，表明 TAC 结构中存在磺酸基。上述结果表明，TAC 符合预先设计的结构。

图 2 为 TAC 的 ^1H NMR 谱图。

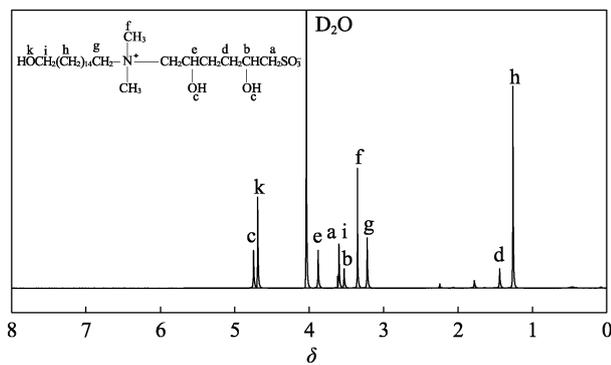


图 2 TAC 的 ^1H NMR 谱图
Fig. 2 ^1H NMR spectrum of TAC

从图 2 可以看出， δ 3.60(a) 为 TAC 中 $-\text{CH}_2\text{SO}_3^-$ 的质子峰， δ 3.50~3.87(b、e) 为 TAC 中 $-\text{CH}-$ 的质子峰， δ 4.70~4.77(c、k) 为 TAC 中 $-\text{OH}$ 的质子峰， δ 1.40(d) 为 TAC 中 $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ 的质子峰， δ 3.30(f) 为 TAC 中 $\text{N}-(\text{CH}_3)_2$ 的质子峰， δ 3.22(g) 为 TAC 中 $\text{N}-\text{CH}_2$ 的质子峰， δ 1.26(h) 为 TAC 中 $-(\text{CH}_2)_{14}-$ 的质子峰， δ 3.62(i) 为 TAC 中 $-\text{CH}_2-$ 的质子峰。

图 3 为 TAC 的 ^{13}C NMR 谱图。

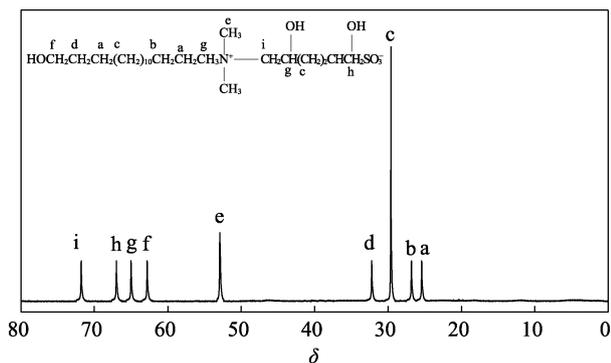


图 3 TAC 的 ^{13}C NMR 谱图
Fig. 3 ^{13}C NMR spectrum of TAC

从图 3 可以看出， δ 25.6(a) 为 $-\text{CH}_2-$ 中 $\text{C } sp^3$ 的共振吸收峰； δ 26.8(b) 为 $-\text{CH}_2-$ 中 $\text{C } sp^3$ 的共振吸收峰； δ 29.6(c) 为 $-(\text{CH}_2)_{10}-$ 中 $\text{C } sp^3$ 的共振吸收峰； δ 32.2(d) 为 $-\text{CH}_2-$ 中 $\text{C } sp^3$ 的共振吸收峰； δ 52.9(e) 为 $\text{CH}_3-\text{N}-\text{CH}_3$ 中 $\text{C } sp^3$ 的共振吸收峰； δ 62.8(f) 为 $-\text{CH}_2-\text{OH}$ 中 $\text{C } sp^3$ 的共振吸收峰； δ 65.0(g) 为 $-\text{N}-\text{CH}_2-$ 中 $\text{C } sp^3$ 的共振吸收峰；

δ 67.0(h) 为 $-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$ 中 $\text{C } sp^3$ 的共振吸收峰； δ 71.8(i) 为 $-\text{N}-\text{CH}_2-$ 中 $\text{C } sp^3$ 的共振吸收峰。

图 4 为 TAC 的 MS 谱图。

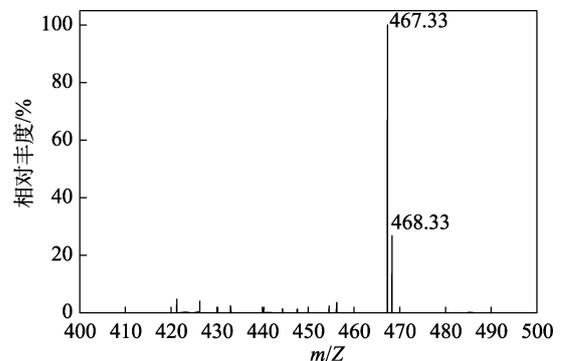


图 4 TAC 的 MS 谱图
Fig. 4 MS spectrum of TAC

从图 4 可以看出，在正离子检测模式下检测到最大丰度的质谱信号为 $m/Z=467.33$ ， $m/Z=468.33$ 为 $[\text{M}+1]$ ，即正峰 MS 信号。TAC 相对分子质量测量值与计算值一致。

综合 TAC 的 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 和 MS 表征，表明成功地合成了目标产物 TAC。

2.2 表面张力分析

图 5 为 TAC 水溶液的表面张力-浓度的关系曲线。

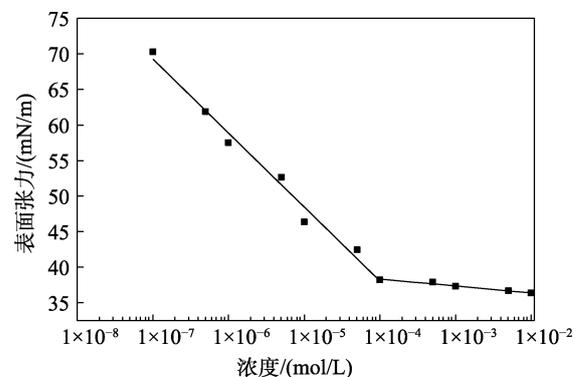


图 5 TAC 水溶液的表面张力-浓度关系曲线
Fig. 5 Surface tension-concentration relationship curve of TAC aqueous solution

从图 5 可以看出，在较低浓度区间 ($1 \times 10^{-8} \sim 1 \times 10^{-4}$ mol/L) 内，随着 TAC 水溶液浓度的增加，表面张力迅速降低；继续增加 TAC 水溶液浓度，表面张力的变化明显变缓，表明 TAC 开始形成胶束，并出现转折点，该转折点即为 CMC。经测定，TAC 的 CMC 约为 0.11 mmol/L。

2.3 电导率分析

图 6 为不同温度下，TAC 水溶液电导率随其浓度的变化曲线。图 7 为 $\ln X_{\text{CMC}}$ 随温度的变化曲线，通过线性拟合得到 $\ln X_{\text{CMC}}-T$ 的斜率。

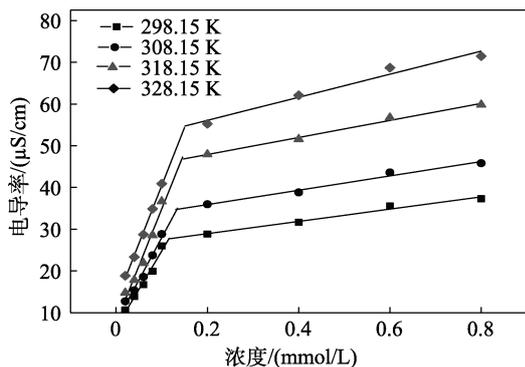


图6 不同温度下 TAC 水溶液的电导率-浓度关系曲线
Fig. 6 Conductivity-concentration relationship curves of TAC aqueous solution

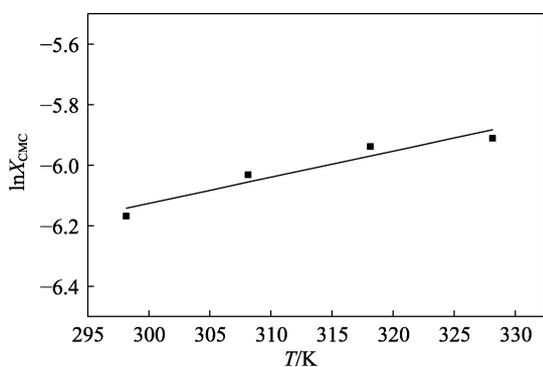


图7 $\ln X_{\text{CMC}}-T$ 线性拟合线
Fig. 7 $\ln X_{\text{CMC}}-T$ linear fitting curve

从图6可以看出,在298.15 K下,经线性拟合可得到两条直线交点,该交点对应的浓度即 CMC,为0.116 mmol/L,这与表面张力法测试的数据基本一致(图5)。

从图6还可以看出,在不同温度下,当TAC水溶液的浓度 $<$ CMC时,随着TAC水溶液浓度的增加,其电导率迅速增大;当TAC水溶液浓度 $>$ CMC后,电导率升高速率减缓;当TAC水溶液浓度相同时,温度升高,电导率增大。这是因为,当TAC水溶液浓度 $<$ CMC时,TAC是以单体的形式存在的,随着TAC水溶液浓度的增加,电荷数也增加;当TAC浓度 $>$ CMC后,溶液中形成了胶束,其中反离子会被束缚在胶束中,中和胶束表面的部分电荷,从而影响其自由运动,导致溶液中的导电离子数减少,溶液的电导率增幅减缓^[17]。而温度的升高,会加剧分子间的热运动,增加溶液形成胶束的难度,因此,电导率增大。

表1为不同温度下TAC的胶束形成热力学参数和CMC。

从表1可以看出,在测试温度范围内, ΔG_m^0 均为负值,因此,TAC的胶束化过程是由熵变驱动自发进行的,使系统达到更稳定的状态;同时,形成

的胶束体系在热力学上也是稳定的^[18],意味着在无外界干扰的条件下,体系的性质和结构不会发生改变。

表1 TAC的热力学参数和CMC
Table 1 Thermodynamic parameters and CMC of TAC

T/K	CMC/(mmol/L)	β	$\Delta G_m^0/(\text{kJ/mol})$	$\Delta H_m^0/(\text{kJ/mol})$	$\Delta S_m^0/[\text{kJ}/(\text{mol}\cdot\text{K})]$
298.15	0.116	0.9202	-21.71	-9.069	12.65
308.15	0.133	0.8402	-20.71	-9.141	11.57
318.15	0.146	0.9250	-22.38	-10.36	12.02
328.15	0.150	0.9007	-22.59	-10.83	11.75

2.4 增黏性能分析

图8为室温下TAC质量分数对SY增黏性能的影响。

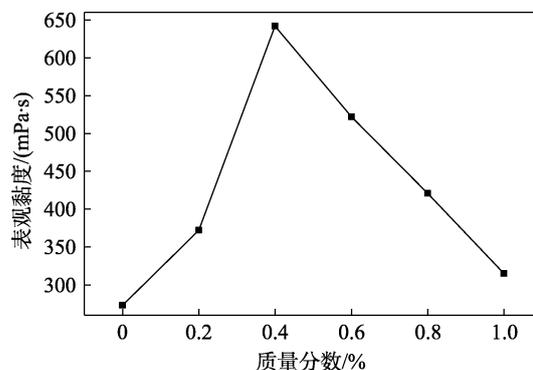


图8 TAC不同添加量对SY表观黏度的影响
Fig. 8 Effect of different TAC dosage on apparent viscosity of SY

从图8可以看出,随着TAC质量分数(0~1.0%)的增加,SY的表观黏度呈现先增加后减小的趋势,当TAC质量分数为0.4%时,增黏性最强,SY-0.4%-TAC的表观黏度为642 mPa·s,比SY的表观黏度(273 mPa·s)提高135.16%。其次是TAC质量分数为0.6%制备的SY-0.6%-TAC的表观黏度为522 mPa·s,比SY提高91.21%。这是因为,在加入TAC前,SY疏水链段之间相互缠绕,疏水基通过缔合形成疏水微区,外部亲水链阻止水分子侵入,这时,大分子链之间相互缠绕卷曲,从而使溶液的黏度来源于分子之间的缔合,但由于没有形成有效的缔合网络,导致溶液黏度较低;加入TAC后,当SY的疏水基团被引入到TAC的自组装胶束中,它们和TAC的疏水尾端相互作用,形成混合胶束,疏水基团被有效地包裹在胶束内部。亲水基团代替SY中的亲水链,在溶液中发生构象伸展,使溶液中出现分子间缔合,从而增大溶液的黏度。而TAC质量分数($>$ 0.4%)过多时,会降低溶液黏度。这是因为,

在过量 TAC 的存在下, 溶液内会形成许多具有各种形貌的自由表面活性剂胶束或是最初由分子间疏水链缠绕产生的表面活性剂聚集体网络被破坏, 聚合物链之间的连接性降低, 最终导致溶液黏度降低^[19]。后续的性能测试实验以表观黏度较高的 SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 为考察对象。

2.5 耐温性能分析

图 9 为 SY、SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 的耐温性能测试。

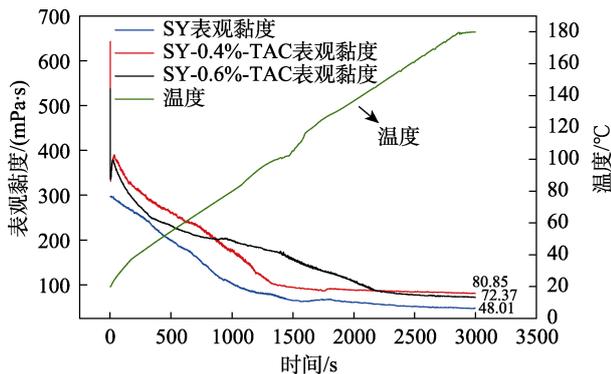


图 9 样品的耐温性能

Fig. 9 Temperature resistance test of samples

从图 9 可以看出, 随着温度的升高, SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 的表观黏度呈先降低后升高再降低的趋势, 而 SY 无此趋势。这是因为, 在一定温度 (30~180 °C) 范围内, TAC 和 SY 的相互作用增强了三维网络结构, TAC 刺激 SY 分子链在一定温度和剪切条件下重新排列组装, 宏观表现为一定程度上提高了体系的耐温性能。SY-0.4%-TAC (80.85 mPa·s)、SY-0.6%-TAC (72.37 mPa·s) 的表观黏度比 SY (48.01 mPa·s) 的表观黏度分别提高了 68.40%、50.74%, 表明质量分数 0.4%、0.6% 的 TAC 均可提高稠化酸 SY 的耐温能力, SY-0.4%-TAC 的耐温效果更为显著。

2.6 耐温耐剪切性能分析

图 10 为 SY、SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 的在 120、150、180 °C 剪切 1 h 的流变曲线。

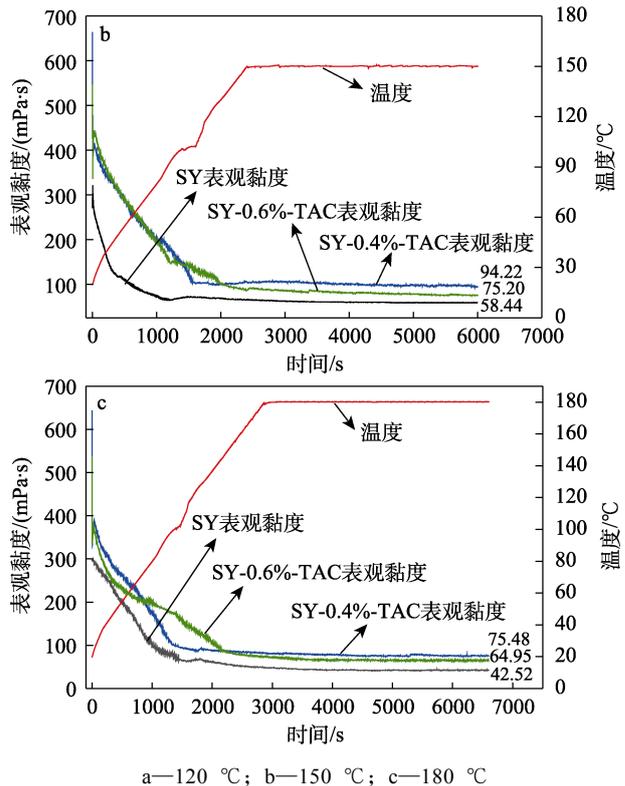
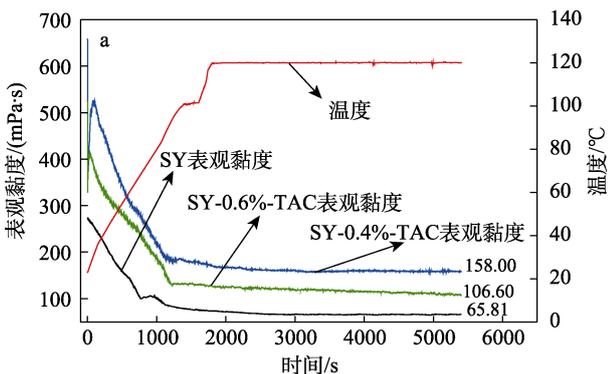


图 10 样品在不同温度下的耐温耐剪切性能

Fig. 10 Temperature and shear resistance of samples at different temperatures

表 2 为 SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 对 SY 的剪切提升率。。

表 2 不同质量分数 TAC 对 SY 的剪切提升率
Table 2 Lifting rates of SY shear induced by TAC with different mass fractions

TAC 质量分数/%	温度/°C	η /(mPa·s)	η' /(mPa·s)	ω /%
0.4	120	158.00	65.81	140.09
	150	94.22	58.44	61.23
	180	75.48	42.52	77.52
0.6	120	106.60	65.81	61.98
	150	75.20	58.44	28.68
	180	64.95	42.52	52.75

从表 2 可以看出, 随着温度 (120、150、180 °C) 的提升, SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 剪切 1 h 后稠化酸黏度均逐渐减小, 在 180 °C 时分别为 75.48、64.95 mPa·s, 与 SY 表观黏度 (42.52 mPa·s) 相比提高了 77.52%、52.75%。SY-0.4%-TAC 对 SY 的剪切提升率更高。这是因为, 加入 TAC 后 SY 的疏水基团与 TAC 形成疏水交联聚集体, TAC 的亲水基团可以代替 SY 的亲水链来保护疏水基团, 将亲水链释放, 聚合物链得以舒展。并且疏水交联聚集体可促进疏水缔合分子间的缔合, 形成更致密的网状结构, 因此提升了复合体系的黏度和耐剪切性能^[20]。

2.7 黏弹性能分析

图 11 为 SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 的 G' 和 G'' 随剪切应力的变化曲线; 图 12 为 SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 的 G' 和 G'' 随频率的变化曲线。

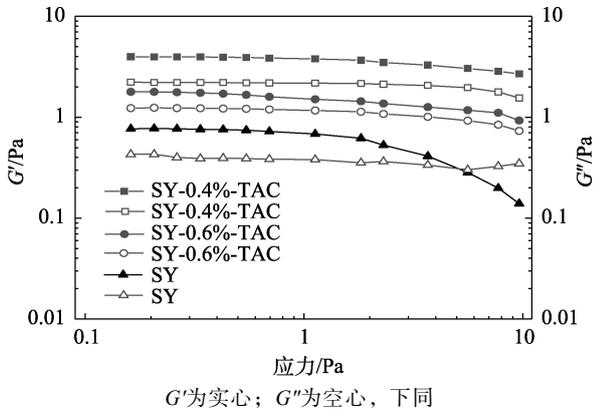


图 11 剪切应力对 SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 黏弹性能的影响

Fig. 11 Effect of shear stress on viscoelastic properties of SY-0.4%-TAC and SY-0.6%-TAC

从图 11 可以看出,在应力扫描范围(0.1~10.0 Pa)内,在低应力下,SY 的 G' 与 G'' 基本保持平稳, $G' > G''$, 说明出现了线性黏弹区; 随着应力增大平台区逐渐消失, $G' < G''$, 体系由线性黏弹区转变为非线性黏弹区, 说明剪切应力增大能破坏 SY 因缔合作用所形成的不稳定网络结构, 表现为黏性体。加入 TAC 的 SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 在实验所设置的应力扫描范围内存在明显的线性黏弹区, 且 $G' > G''$, 表现为弹性体。因此, 加入 TAC 后, 分子间的缔合作用得到增强, 形成的网络结构更加稳定并且难以被破坏。

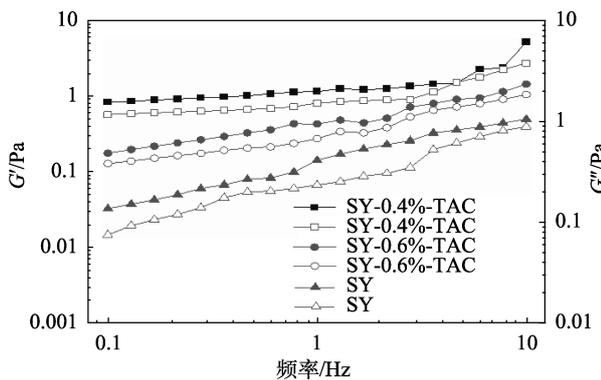


图 12 扫描频率对 SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 黏弹性能的影响

Fig. 12 Effect of scanning frequency on viscoelastic properties of SY-0.4%-TAC and SY-0.6%-TAC

从图 12 可以看出, 随着扫描频率的增加, SY、SY-0.4%-TAC、SY-0.6%-TAC 溶液的 G' 与 G'' 都增加, 并且 $G' > G''$, 说明三者均为弹性体。相同条件下, 加入质量分数为 0.4% 的 SY-0.4%-TAC 的 G' 、 G'' 最

大。这是因为, SY 和 TAC 分子的疏水单元组成的混合胶束与 SY 主链发生物理交联, 形成更紧密的网状结构, 表现出更强的黏弹性。

2.8 SEM 分析

图 13 为 SY-0.4%-TAC 和 SY 的 SEM 图。

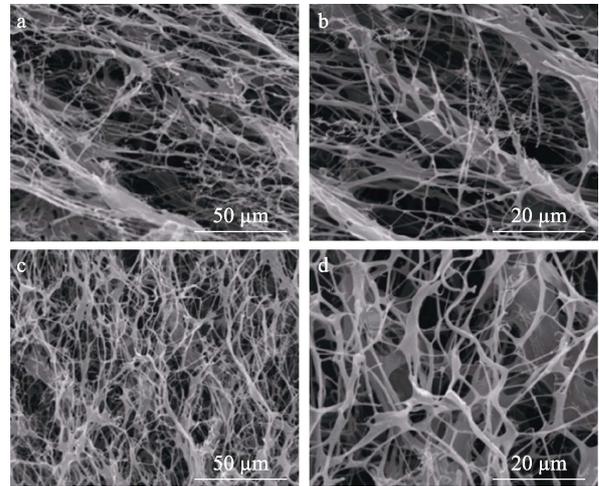


图 13 SY (a、b) 和 SY-0.4%-TAC (c、d) 在不同放大倍数下的 SEM 图

Fig. 13 SEM images of SY (a, b) and SY-0.4%-TAC (c, d) at different magnifications

从图 13 可以看出, SY 能够发生疏水缔合, 聚合物疏水链相互缠绕, 疏水基团通过缔合作用形成疏水微区, 宏观性能表现为具有一定黏度, 但是网状结构比较混乱(图 13a、b)。在加入 TAC 后, SY-0.4%-TAC 与 SY 相比, 网状结构更加整齐和致密(图 13c、d)。从微观角度看, TAC 的加入改变了 SY 的分子内部结构, 加强了分子间的缔合作用。

3 结论

(1) 本文以 15-溴-1-十五醇、二甲胺水溶液、环氧氯丙烷和 3-氯-2-羟基丙磺酸钠为原料, 通过季铵化反应和开环反应合成了一种甜菜碱表面活性剂 TAC, 用于代替传统金属交联剂, 以提升稠化酸 SY 的耐温耐剪切性能。SY-0.4%-TAC 升温至 180 °C 时表观黏度为 (80.85 mPa·s), 与 SY (48.01 mPa·s) 相比提高了 68.40%。

(2) SY 的疏水基团与 TAC 的疏水尾端相互作用, 形成混合胶束。疏水基团被包裹在胶束内部, TAC 的亲水基团代替 SY 的亲水链, 实现分子间缔合, 表现出良好的协同效应, 因此, 有效提高了 SY 的耐温耐剪切性能。本文制备的 SY-0.4%-TAC 有望应用于 180 °C 高温地层。

参考文献:

[1] LIU J K (刘建坤), JIANG T X (蒋廷学), WU C F (吴春方), et al. Alternate acid injection fracturing technology for tight sandstone

- reservoirs[J]. *Special Oil & Gas Reservoirs (特种油气藏)*, 2017, 24(5): 150-155.
- [2] GUO Y J, SUN Y, SHEN K, *et al.* Research and exploration on acidizing fracturing technology in oilfield[J]. *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, 2021, 859(1): 012065.
- [3] QIU X Q (邱小庆). The optimized research of the working fluid system about the composite acid fracturing for carbonate reservoir in Daniudi gas field[J]. *Xinjiang Oil & Gas (新疆石油天然气)*, 2019, 15(3): 69-73, 8.
- [4] WANG M (王萌), CHE M G (车明光), ZHOU C L (周长林), *et al.* A novel gelled acid for the acid fracturing of the high-temperature carbonates and its application[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液)*, 2020, 37(5): 670-676.
- [5] WANG Q (王勤), WEN J Q (温建强), YANG Z C (杨振策). Application effect analysis of acid fracturing technology in low permeability oilfield development[J]. *Chemical Engineering Design Communications (化工设计通讯)*, 2022, 48(10): 32-34, 51.
- [6] XIONG L J (熊利军), WANG L (王犁), WU Y (吴洋), *et al.* Preparation and performance evaluation of high temperature resistant clean fracturing fluid[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(1): 204-211.
- [7] WANG Y H (王永辉), LI Y P (李永平), CHENG X S (程兴生), *et al.* A new acid fracturing technique for carbonate reservoir with high-temperature and deep layer[J]. *Acta Petrolei Sinica (石油学报)*, 2012, 33(S2): 166-173.
- [8] XU K (许可), HOU Z F (侯宗锋), WENG D W (翁定为), *et al.* Research progress of high temperature resistant fracturing fluid system and additives[J]. *Contemporary Chemical Industry (当代化工)*, 2022, 51(4): 936-940, 974.
- [9] DAI C L (戴彩丽), HUANG Y P (黄永平), LIU C L (刘长龙), *et al.* Progress and prospect of fracturing fluid system for deep/ultra-deep reservoir reconstruction[J]. *Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science) (中国石油大学学报: 自然科学版)*, 2023, 47(4): 77-92.
- [10] YANG B (杨波). The development of hydrophobically associating polymer fracturing with high temperature resistance and exploration of its temperature resistance mechanism[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University (西南石油大学), 2023.
- [11] CHEN S J (陈士佳), HOU Y (侯岳), FANG Y Y (方月月), *et al.* Study on the performance of a worm-like micelle system constructed by anionic and cationic surfactant[J]. *Advances in Fine Petrochemicals (精细石油化工进展)*, 2021, 22(4): 35-39.
- [12] PAN Y P (潘逸平). Study on the interaction between hydrophobic associated polymers and surfactants for oil displacement[D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China) [中国石油大学(华东)], 2023.
- [13] KELLRPPAN V T, MOORE J E, MCCOY T M, *et al.* Self-assembly of long-chain betaine surfactants: Effect of tailgroup structure on wormlike Micelle formation[J]. *Langmuir the ACS Journal of Surfaces & Colloids*, 2018, 34(3): 970-977.
- [14] GE J J, ZHANG T C, PAN Y P, *et al.* The effect of betaine surfactants on the association behavior of associating polymer[J]. *Petroleum Science*, 2021, 18(5): 1441-1449.
- [15] LI P (李朋), LAI X J (赖小娟), WANG L (王磊), *et al.* Synthesis and properties of high-temperature resistant acid thickener[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(2): 411-416, 432.
- [16] ZHANG H M (张红梅), ZHANG Y M (张永民). Synthesis and properties of a choline-fatty-acid-based ionic liquid surfactant[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics (日用化学工业)*, 2024, 54(2): 149-155.
- [17] GARCIA M T, RIBOSA I, PEREZ L, *et al.* Aggregation behavior and antimicrobial activity of ester functionalized imidazolium and pyridinium-based ionic liquids in aqueous solution[J]. *Langmuir*, 2013, 29(3): 2536-2545.
- [18] LIANG W P (梁维平), ZHAO X H (赵晓辉), AN D (安东), *et al.* Synthesis and surface properties of siloxane Gemini imidazolium surfactant[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2015, 36(10): 2009-2015.
- [19] TIAN H Y, QUAN H P, HUANG Z Y, *et al.* Effects of two kinds of viscoelastic surfactants on thickening and rheological properties of a self-thickening acid[J]. *Journal of Petroleum Science & Engineering*, 2021, 197(9): 107962.
- [20] LI P, WANG L, LAI X J, *et al.* Two-level self-thickening mechanism of a novel acid thickener with a hydrophobic-associated structure during high-temperature acidification processes[J]. *Polymer*, 2024, 16(5): 679.
- [39] CHEN S Y (陈赛艳), ZHAO Z H (赵正禾), XU X Q (胥小清), *et al.* Preparation of intelligent indicator film based on purple cabbage anthocyanidin for monitoring milk freshness[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (农业工程学报)*, 2022, 38(24): 228-236.
- [40] EZATI P, RHIM J W. pH-responsive chitosan-based film incorporated with alizarin for intelligent packaging applications[J]. *Food Hydrocolloids*, 2020, 102: 105629.
- [41] YONG H M, LIU J, KAN J, *et al.* Active/intelligent packaging films developed by immobilizing anthocyanins from purple sweet potato and purple cabbage in locust bean gum, chitosan and κ -carrageenan-based matrices[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 211: 238-248.
- [42] LIU D F, ZHONG Y F, LI X X, *et al.* Indicator films based on anthocyanins loaded on metal-organic framework carriers and BP neural network for monitoring meat freshness[J]. *Food Hydrocolloids*, 2023, 145: 109106.
- [43] XIANG H X, CHEN X, GAO X M, *et al.* Fabrication of ammonia and acetic acid-responsive intelligent films based on grape skin anthocyanin *via* adjusting the pH of film-forming solution[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 258: 128787.
- [44] HUANG X P, WANG F F, HU W K, *et al.* Smart packaging films based on corn starch/polyvinyl alcohol containing nano SIM-1 for monitoring food freshness[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2024, 256(1): 128373.
- [45] MARQUES C S, SILVA R R A, ARRUDA T R, *et al.* Degradation in soil of active cellulose acetate and zein blend films incorporated with different plasticizers and garlic essential oil[J]. *Food Packaging and Shelf Life*, 2024, 42: 101254.
- [46] ZOUNGRANAN Y, LYND A E, DOBI-BRICE K K, *et al.* Influence of natural factors on the biodegradation of simple and composite bioplastics based on cassava starch and corn starch[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2020, 8(5): 104396.

(上接第 894 页)