文章编号:1000-4092(2020)04-642-07

油酸酰胺丙基二甲基叔胺改性羟丙基胍胶耐高温压裂液的交联流变性能*

韦 萍[1],方 波[1],吴本芳[1],卢拥军[2],邱晓惠[2],翟 文[2]

(1. 华东理工大学化工学院流变学研究室,上海 200237;2. 中国石油勘探开发研究院廊坊分院,河北 廊坊 065007)

摘要:为获得耐高温压裂液增稠剂新体系,采用油酸酰胺丙基二甲基叔胺疏水改性羟丙基胍胶(HPG),获得一种新型疏水改性耐高温耐剪切稠化剂(O-HPG)。利用红外光谱FTIR、低核磁共振LF-NMR、热重TGA等分析方法表征结构。利用4-参数振荡剪切交联流变动力学方程描述交联过程。进一步研究O-HPG与HPG溶液与有机锆交联剂交联形成凝胶的耐高温性耐剪切性能。研究表明,4-参数振荡剪切交联流变动力学方程可以很好拟合交联过程并得到最佳交联条件;向质量分数0.6% O-HPG基液中加入0.25%体积比的有机锆交联剂FAC-201(锆离子含量为0.5%),在pH 10.8下交联形成高黏弹凝胶,弹性模量达到178.8 Pa,比相同条件下HPG体系的(58.3 Pa)增加了2倍;O-HPG压裂液在200℃、剪切速率100 s^{-1}的条件下剪切1.5 h后保留黏度大于80 mPa·s,可满足高温压裂液黏度要求(大于50 mPa·s),获得耐温200℃的压裂液体系。改性后O-HPG耐高温耐剪切性能较HPG有显著提高且O-HPG压裂液更易破胶。图9表4参15

关键词:高温压裂液;流变性质;增稠剂;交联凝胶;耐高温耐剪切

中图分类号:TE357 **文献识别码**:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.04.013

0 前言

未来石油开采的趋势向深井、超深井方向发展,为了适应高温开采需求,提高压裂液的耐温耐剪切性能至关重要[1]。胍胶及其衍生物由于具有较好的交联性以及水溶性,是压裂液广泛使用的稠化剂[2-3],但是胍胶本生具有一些局限性,包括溶液的透明度差和耐温耐剪切性差等缺点,胍胶及其衍生物降解温度在177°C左右,其远远低于高温压裂液的180°C甚至更高温度的要求,这限制了胍胶及其衍生物在压裂液稠化剂上的应用发展[4-5]。为了提高胍胶压裂液的流变性质以及耐温耐剪切性能以适应高温压裂的要求,根据胍胶及其衍生物的分子结构特点进行化学改性[6-7],主要改性方法有:官能团衍生、接枝聚合、酶法与金属交联法等[8]。官能团衍生法是常用的改性方法之一,利用胍胶糖单元上羟基在胍胶及其衍生物分子中接入刚性基团、阴离子或阳离子基等,接入的基团可通过氢键形成梯形结构,提高胍胶及其衍生物的热稳定性。根据官能团与胍胶的成键方式可将改性后的胍胶分为:酯化反应胍胶和氧化反应胍胶等[9]。靳剑霞等[5]将2-吡咯烷酮分子接到羟丙基胍胶上对其改性,改性后胍胶的热降解温度提高到220°C。万鹏等[10]对胍胶进行醚化反应改性,接入1, 3-二氯丙醇以及四丁基溴化铵等卤代烃,利用有机锆交联剂TMP-8A交联形成的凝胶具有良好的抗温抗剪切性,在温度140°C、

* 收稿日期:2019-12-09;修回日期:2020-04-20。

基金项目:国家科技重大专项课题"储层改造关键流体研发"(项目编号2017ZX05023003)。

作者简介:韦萍(1993-),女,华东理工大学化学工程工学硕士(2020),研究方向为化工流变学,E-mail:815090898@qq.com。方波(1967-),男,教授,本文通讯联系人,华东理工大学化学工程专业博士(1995),主要从事化工流变学、流变学减阻、油田压裂液流变学等领域的研究,通讯地址:200237 上海市徐汇区梅陇路130号华东理工大学化工学院,电话:021-64253361,E-mail:fangbo@ecust.edu.cn。

剪切速率 170 s^{-1} 下剪切作用 2 h，黏度保持在 50 mPa·s 以上，能满足压裂液要求。刘通义等[11]在胍胶分子上接入十二烷基二甲基叔胺，疏水改性获得的改性胍胶耐温耐剪切性能好，质量分数为 0.35% 的改性胍胶溶液交联后的凝胶在温度 120℃、剪切速率 170 s^{-1} 条件下剪切作用 120 min 后黏度能够维持在 67.4 mPa·s 以上，该改性胍胶具有良好的溶解性能和增稠性能，有利于降低对储层导流能力的伤害。

考虑到油酸酰胺丙基二甲基叔胺含有 18 个碳疏水长链，本文利用官能团衍生法中的醚化反应采用油酸酰胺丙基二甲基叔胺疏水改性羟丙基胍胶，以期通过聚合物中引入的疏水长链间的疏水缔合作用形成更强大的内部结构，研究了改性羟丙基胍胶（改性 O-HPG）的稳定性以及交联凝胶的流变性和耐温性能耐剪切性能。

1　实验部分

1.1　材料与仪器

羟丙基胍胶（HPG），工业级，北京宝丰春石油技术有限公司；油酸酰胺丙基二甲基叔胺，分析纯，上海银聪新材料科技有限公司；冰醋酸、环氧氯丙烷、氢氧化钠，分析纯，上海凌峰化学试剂有限公司；无水乙醇，分析纯，国药集团化学试剂有限公司；有机锆交联剂 FAC-201，有效含量 0.5%，工业级，中国石油天然气总公司石油勘探开发研究院廊坊分院；配液用水为去离子水。

MCR 302 型流变仪，奥地利 Anton Paar 公司；MARS60 型流变仪，德国 Haake 公司；Q500 型热重分析仪，美国 TA 公司；Nicolet 16700 型傅里叶变换红外光谱仪，美国 ThermoFisher 公司；NMI20-015V-I 型核磁共振成像分析仪，上海纽迈电子科技有限公司。

1.2　改性 O-HPG 的合成

油酸酰胺中间改性剂合成：将 28.0 g 油酸酰胺丙基二甲基叔胺加至装有 50 g 的 60%的乙醇溶液的 500 毫升三口烧瓶中，搅拌下加入冰醋酸，调节溶液 pH 至 5～6；将三口烧瓶置于温度为 60℃水浴锅中，在 1 h 内分四批间隔 20 min 加入 9.8 g 环氧氯丙烷，继续反应 3 h 结束，得到油酸酰胺中间改性剂。

反应方程式如下：

$$CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CONH_2 + CH_2{-}CH{-}CH_2{-}Cl + CH_3COOH \longrightarrow [CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CON^+H{-}CH_2CH(OH)CH_2Cl]CH_3COO^- \quad (1)$$

将 2 g 的羟丙基胍胶粉分散在 20 g 的乙醇/水溶液中，加入适量的 2% NaOH 溶液，在 25℃下碱化 45 min；调节水浴温度至 80℃，向反应体系中缓慢逐滴加一定量上述自制油酸酰胺中间改性剂，在 80°C 下反应 3 h 结束。分别用无水乙醇、80%乙醇和无水乙醇洗涤反应产物 3 遍，抽滤，置于 50℃的烘箱中烘干 24 h，得到最终产物——白色粉末 O-HPG。

反应方程式如下：

$$[CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CON^+H{-}CH_2CH(OH)CH_2Cl]\ CH_3COO^- + HPG{-}OH \xrightarrow{NaOH} CH_3(CH_2)_7CH{=}CH(CH_2)_7CON^+H{-}CH_2CH(OH)CH_2{-}O^-{-}HPG \quad (2)$$

1.3　改性 O-HPG 的结构表征

1.3.1　FTIR 表征

将改性 O-HPG 与 KBr 混合压片制样，采用红外光谱仪对试样进行红外扫描。

1.3.2　LF-NMR 低核磁共振表征

将改性前后羟丙基胍胶溶液放入核磁共振成像分析仪的色谱瓶中，然后在 35℃恒温槽中放置 15 min，取出放入核磁仪器中放置 5 min 中后进行采样，每个时间点采样 3 次，取平均值。

将恒温后的基液快速交联后转移入核磁仪器中，隔 5 min 测试一个点，然后取该测试点的平均值。一共取 8 个点，测试时间 55 min。

1.3.3　TGA 分析

采用热重分析仪在氮气氛围下对改性 O-HPG 进行热重分析，升温速率为 10℃/min，温度由 30℃升至 250℃。

1.4　流变性测试

1.4.1　小振幅振荡流场凝胶交联过程测试

采用 MCR 302 型流变仪，在小振幅振荡流场中研究油酸酰胺改性羟丙基胍胶交联凝胶流变性。单因素法考察交联剂、调节剂用量对交联凝胶黏弹性的影响，从而确定最佳交联条件。并利用 4-参数振荡剪切交联流变动力学方程描述交联过程[12]。设定测试条件为：在 10 rad/s 的恒定角频率下，应变扫描范围为 0.1%～1000%，温度为 30℃，测试时间

约22 min，基液质量分数为0.6%，交联剂选有机锆交联剂FAC-201，以0.2%NaOH水溶液为碱调节剂。

1.4.2 高温剪切流场凝胶耐温耐剪切性能测试

利用HAAKE MARS60流变仪考察油酸酰胺改性前后羟丙基胍胶凝胶的耐温耐剪切性能。设定测试条件为：剪切速率为100 s^{-1}，在30 min内温度由30℃升至200℃，并在200℃下保持剪切1 h。基液质量分数为0.6%，交联剂选有机锆交联剂FAC-201，抗氧化剂选硫代硫酸钠，以0.2%NaOH溶液为碱调节剂0.6%基液、pH调节剂、FAC-201交联剂（锆离子含量为0.5%）、硫代硫酸钠的质量比为100∶1∶0.25∶1。

1.4.3 破胶流变学实验

使用MCR 302 Anton Paar流变仪在剪切流场（剪切速率为100 s^{-1}）中测定破胶后体系的黏度。单因素法考察不同温度以及不同破胶剂硫酸铵用量下凝胶破胶后黏度随着时间的变化情况。

2 结果与讨论

2.1 改性O-HPG的结构分析

2.1.1 FTIR分析

图1为改性O-HPG和HPG的红外光谱图。由图1可知，改性O-HPG与HPG均在2930 cm^{-1}处出现C−H的伸缩振动峰，在1650 cm^{-1}出现了C—O的伸缩振动峰；在1000～1160 cm^{-1}处出现C—O—C的伸缩振动峰。不同之处在于：改性O-HPG与HPG红外光谱曲线在3430 cm^{-1}都出现了—OH的伸缩振荡峰，但是改性O-HPG的峰比HPG的窄，油酸酰胺利用环氧氯丙烷为中介接入HPG分子中，消耗了HPG分子结构中—OH，从而使改性O-HPG的—OH的伸缩振荡峰变窄；改性O-HPG在1579 cm^{-1}处出现酰胺中C=O特征峰，在1400～1420 cm^{-1}处出现了酰胺中C—N特征峰[12]。由此可见，羟丙基胍胶分子上成功接上了油酸酰胺丙基二甲基叔胺疏水长链。

2.1.2 LF-NMR低核磁共振分析

弛豫时间T_2与凝胶结构孔隙半径r_c的关系可用式(3)表示[13]：

$$T_2=\frac{r_c^n}{F_S\rho_2} \tag{3}$$

式中：ρ_2—横向表面弛豫强度；F_S—孔隙形状因子；n—幂指数。

由式(1)可知，弛豫时间越短则凝胶结构孔隙半径越小，表明凝胶结构越紧密。质量分数0.6%的HPG溶液和改性O-HPG溶液的弛豫时间分别为2685 ms和2553 ms，改性O-HPG溶液的弛豫时间比HPG溶液的短130 ms，即改性O-HPG溶液比HPG溶液弛豫更快，改性O-HPG溶液的结构更为紧密。这是由于改性O-HPG分子中油酸酰胺疏水长链在水溶液发生了疏水缔合作用相互缠绕在一起，形成稳定的网络结构，分子内部结构更紧密，弛豫时间更短。这也证明了羟丙基胍胶成功接上了油酸酰胺丙基二甲基叔胺疏水长链。

2.1.3 热重分析

植物胍胶及其衍生物在高温下容易分解，但由于接入不同官能团，结构不一样，因此分解温度不一致，可以通过测其热重损失温度来证明其结构区别。改性O-HPG与HPG的热重曲线如图2所示。为了方便研究，取温度升高质量损失1%时的温度$T_{1\%}$及3%时的温度$T_{3\%}$作对比。由图2可知，温度低

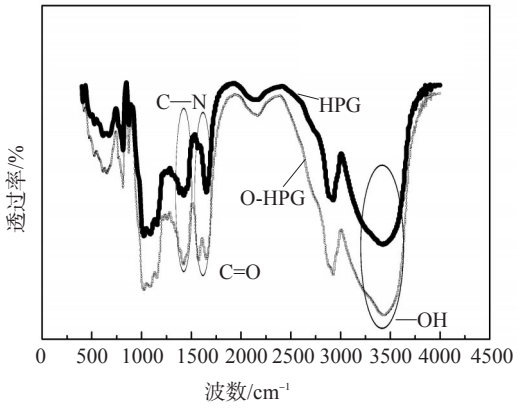


图1 O-HPG与HPG的红外光谱图

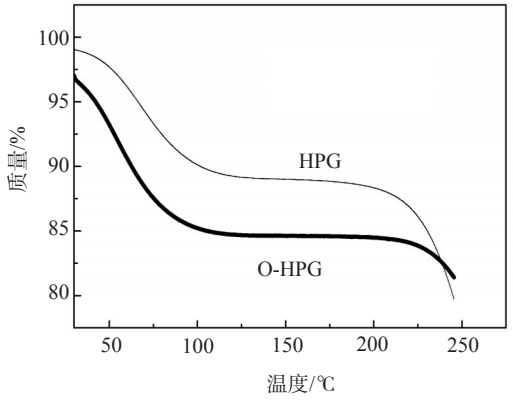


图2 O-HPG与HPG的热重分析曲线

于100℃的失重的原因为自由水蒸发导致的质量损失。随着温度升高,改性O-HPG及HPG中C—H键、C—C键、C—O键逐渐开始断裂。改性O-HPG的$T_{1\%}$、$T_{3\%}$分别为230.6℃和249.0℃,而HPG的$T_{1\%}$、$T_{3\%}$分别为207.7℃和225.8℃,可见改性O-HPG的分解温度明显高于HPG的,接入油酸酰胺长链后胍胶分子结构发生了变化,也证明了羟丙基胍胶成功接上油酸酰胺疏水长链。

2.2　改性O-HPG的交联过程流变学分析

在小振幅振荡流场中探索改性O-HPG交联情况,可以很好地避免在剪切流场中由于凝胶黏度大而在测试过程中出现的爬杆及滑移等现象导致数据波动异常等问题。在小振幅振荡流场可以直观表现溶液交联形成凝胶后的弹性模量。4-参数振荡剪切交联流变动力学方程模型如下:

$$G'(t)-G'_{\max}=\frac{(G'_c-G'_{\max})}{1+(kt)^p} \tag{4}$$

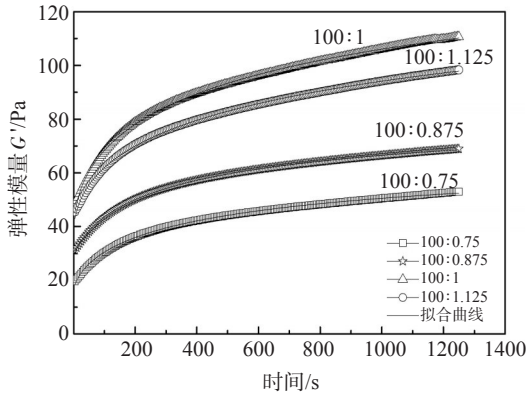
式中:$G'(t)$—t时刻对应的弹性模量,s;G'_c—稠化剂的初始弹性模量,Pa;$G'_{\max}$—交联反应达到平衡时的弹性模量,Pa;k—交联反应的结构速率常数,Pa/s;p—交联反应的依时性参数[12]。

有机锆交联剂在适宜碱性pH环境下释放作用生成羟桥络离子[15],羟桥络离子与胍胶及其衍生物分子上活泼羟基发生交联反应,逐渐形成三维网状结构。为了获得O-HPG溶液交联的最佳交联条件,以下分别探索pH调节剂用量、交联剂用量等主要因素对交联过程的影响。

2.2.1　pH调节剂对改性O-HPG体系交联效果的影响

将质量分数0.6%的改性O-HPG基液与质量分数0.2%的NaOH溶液分别按体积比100∶0.75、100∶0.875、100∶1、100∶1.125混合,再加入锆离子含量为0.5%有机锆交联剂FAC-201(基液与有机锆交联剂体积比100∶0.25),研究pH调节剂用量对交联过程的影响,并采用4-参数振荡剪切交联流变动力学方程拟合不同pH调节剂用量下体系凝胶弹性模量曲线,结果如图3所示,拟合得到模型参数如表1所示。可知4-参数振荡剪切交联流变动力学方程能很好拟合O-HPG在小振幅振荡流场交联过程凝胶弹性变化曲线,拟合相关参数均大于0.99,可为改性羟丙基胍胶在压裂液中应用提供流变基础及指导。

由表1可知,交联过程凝胶的弹性模量以及交联反应的结构速率常数k随着NaOH(pH调节剂)用量的增加先增大后减小,当质量分数0.6%的改性O-HPG基液与质量分数0.2%的NaOH溶液的体积比为100∶1时,k最大,为0.00094 s^{-1},且改性O-HPG凝胶的弹性模量最大,此时有机锆交联剂释放羟桥离子活性最大,有利于交联反应的进行。当NaOH用量过高时,过多的碱会破坏凝胶形成结构使其降解从而影响交联反应,k与$G'_{\max}$减小。因此质量分数0.6%的改性O-HPG基液与质量分数0.2%的NaOH溶液的最佳体积比为100∶1,此时溶液的pH值为10.8。



曲线参数为质量分数0.6%的改性O-HPG基液与质量分数0.2%的NaOH溶液体积比

图3　不同pH调节剂用量下改性O-HPG体系4-参数振荡剪切交联流变动力学曲线

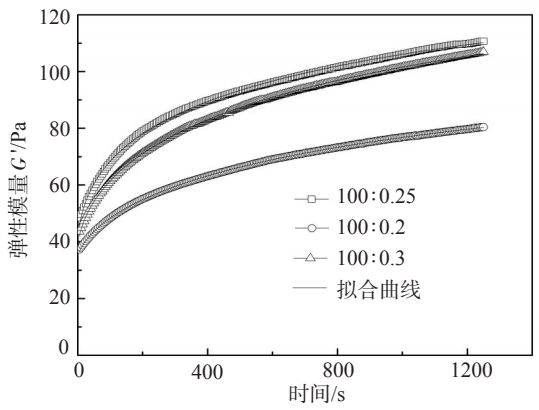
表1　不同pH调节剂用量下改性O-HPG体系4-参数振荡剪切交联流变动力学的模型参数

0.6%的基液与0.2%的NaOH溶液体积比	k/s^{-1}	G'_c/Pa	$G'_{\max}$/Pa	R
100∶0.750	0.00037	15.6	73.0	0.99
100∶0.875	0.00052	27.6	86.4	0.99
100∶1.000	0.00094	38.1	178.8	0.99
100∶1.125	0.00073	36.2	174.5	0.99

2.2.2　交联剂用量对改性O-HPG体系交联效果的影响

将质量分数0.6%的改性O-HPG基液的pH值调至10.8,分别按基液与有机锆交联剂FAC-201的体积比100∶0.2、100∶0.25、100∶0.3加入有机锆交联剂FAC-201。同样采用4-参数振荡剪切交联流变动力学方程描述不同交联剂用量下体系凝胶弹性模量曲线,具体如图4所示。拟合相关参数均大于0.99,如表2所示。表明4-参数振荡剪切交联流变动力学方程能很好地拟合该交联过程,且具有明确意义。当基液与有机锆交联剂FAC-201的体积比

为100∶0.25时，交联反应的结构速率常数k最大且凝胶的弹性模量最大。这是由于随着机锆交联剂用量的增大，交联剂释放羟桥离子增多，交联位点增多，k随着增大。但有机锆交联剂用量超过一定量时，过多的交联剂产生的空间位阻大，阻碍了胍胶分子间羟基的交联反应及长链的疏水缔合作用，导致k下降，凝胶弹性模量变小。因此质量分数0.6%的基液与有机锆交联剂FAC-201的最佳体积比为100∶0.25。



曲线参数为质量分数0.6%的改性O-HPG基液与有机锆交联剂FAC-201体积比

图4 不同交联剂用量下改性O-HPG体系4-参数振荡剪切交联流变动力学曲线

表2 不同交联剂用量下O-HPG体系4-参数振荡剪切交联流变动力学的模型参数

0.6%基液与有机锆交联剂FAC-201体积比	k/ s^{-1}	G'_c /Pa	G'_{max} /Pa	R
100∶0.2	0.0074	37.3	176.4	0.99
100∶0.25	0.0094	38.1	178.8	0.99
100∶0.3	0.0067	34.2	132.1	0.99

2.2.3 改性O-HPG体系的交联性能

在相同最佳交联条件（0.6%基液、0.2% pH调节剂溶液、FAC-201交联剂体积比100∶1∶0.25）下探究改性O-HPG与HPG体系在小振幅振荡流场中的交联情况，结果如图5所示。在低核磁场中探究两体系交联过程内部结构变化情况，结果如图6所示。由图5可知，改性O-HPG体系在测试范围内的弹性模量G'始终大于HPG体系的，改性O-HPG体系的弹性模量最大为178.8 Pa，比HPG体系的（58.3 Pa）增加了2倍。由图6可知，两体系凝胶随着交联反应的进行内部结构均不断变紧密，弛豫时间变短。但是改性O-HPG体系的交联速率快，前期弛豫时间远小于HPG体系的，且在整个测试交联过程中，在相同测试时间下的弛豫时间均低于HPG的。这是因为改性O-HPG的羟丙基胍胶分子引入的油酸酰胺疏水长链在水溶液中相互缠绕产生疏水缔合作用，形成的网状结构更为紧密，弛豫时间短，凝胶具有更强的弹性。油酸酰胺改性后羟丙基胍胶交联效果得到大大改善。

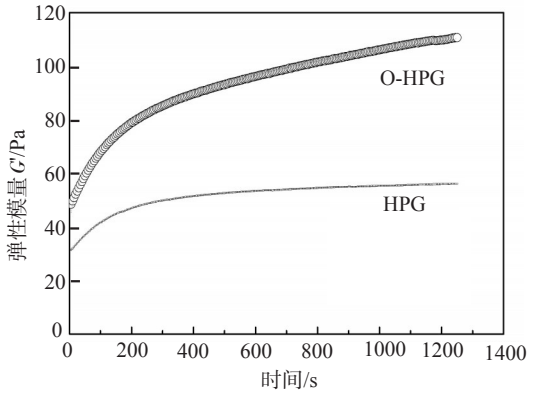


图5 O-HPG与HPG凝胶在小振幅振荡流场中交联弹性模量对比曲线

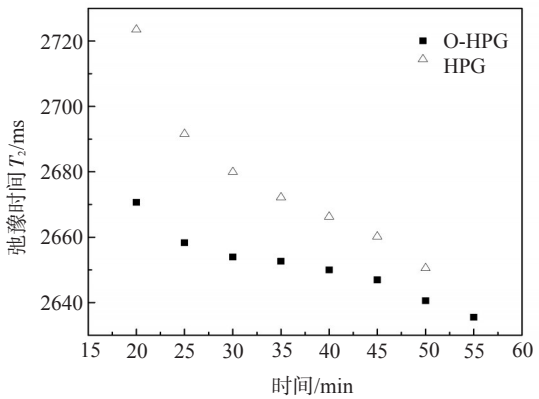


图6 改性O-HPG与HPG体系在低核磁场中弛豫时间

2.3 改性O-HPG的耐温耐剪切性能

采用硫代硫酸钠作为抗氧化剂，在相同最佳交联条件（0.6%基液、0.2% pH调节剂、FAC-201交联剂、硫代硫酸钠体积比为100∶1∶0.25∶1）下探究改性O-HPG体系与HPG体系的耐高温耐剪切性能，并用4参数非等温耐剪切流变动力学方程（5）拟合其耐温曲线。

$$\frac{\eta-\eta_{min}}{\eta_0-\eta_{min}}=\frac{1}{1+(kt)^c} \quad (5)$$

其中，η—t时刻的黏度，mPa·s；η_0—初始黏度，mPa·

s；η_{min}—最小黏度，mPa·s；k—耐温剪切过程中结构变化速率常数，s^{-1}；c—黏度随交联过程结构变化的相关系数。

改性前后羟丙基胍胶凝胶黏度随温度时间变化曲线以及恒温过程的放大如图7和图8所示，拟合参数如表3所示。改性O-HPG凝胶的初始黏度远高于HPG凝胶的，凝胶可挑挂。两体系黏度均随着剪切作用而下降，大约在20 min内温度达到100°C左右时，自由水蒸发，封闭测试筒压力剧增，导致黏度出现波动。初始黏度η_0、最小黏度η_{min}以及结构变化速率常数k为反映体系在耐温剪切过程中的性能参数指标，参数越大说明体系的耐温耐剪切性能越佳。由表3可知，改性O-HPG体系拟合参数η_0、k均大于HPG体系的，η_{min}（101.1 mPa·s）比HPG体系的（43.42 mPa·s）大57.7 mPa·s，相关系数为0.98，说明改性O-HPG凝胶结构更强，具有更优的耐温耐剪切性能，且4-参数非等温耐剪切流变学动力学方程可以很好拟合O-HPG以及HPG耐温耐剪切流变过程。改性O-HPG凝胶在高温（200°C）条件下以剪切速率100 s^{-1}剪切1.5 h后保留黏度大于80 mPa·s，可满足高温压裂液的黏度要求（大于50 mPa·s）。然而在相同条件下，HPG凝胶的黏度逐渐下降，最终保留黏度仅在1 mPa·s左右，由此可见，疏水改性的O-HPG由于疏水作用显著提高了羟丙基胍胶的耐高温耐剪切性能。

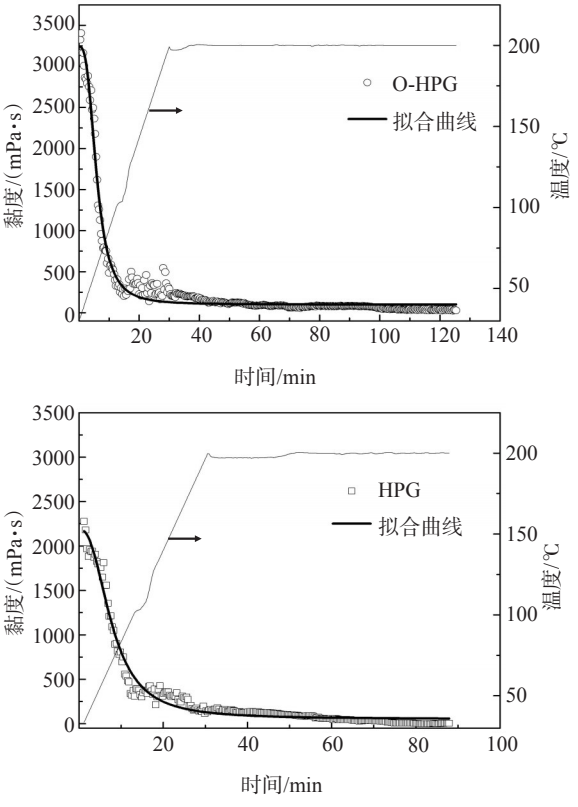


图7　O-HPG与HPG凝胶黏度在100 s^{-1}剪切作用下随着温度时间变化曲线

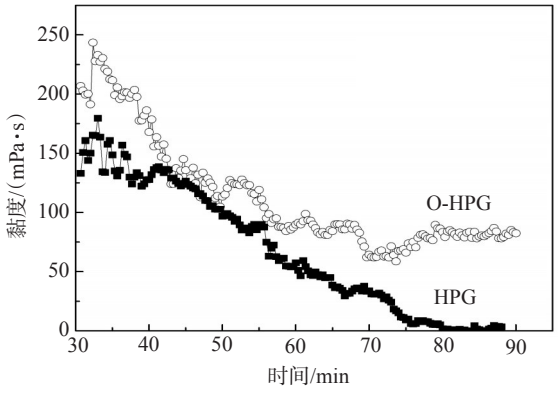


图8　O-HPG与HPG凝胶黏度随着时间变化局部放大曲线（100 s^{-1}、200°C）

表3　4-参数非等温耐剪切流变动力学拟合O-HPG和HPG耐温耐剪切性能模型参数

胍胶体系	η_0/(mPa·s)	η_{min}/(mPa·s)	k/s^{-1}	R
O-HPG	3236.93	101.10	0.169	0.98
HPG	2190.03	43.42	0.128	0.98

2.4　O-HPG体系的破胶流变性能

施工要求压裂液交联形成的凝胶易破胶成水，利于返排，从而减少残留物对地层的伤害。本研究采用过硫酸铵为破胶剂，使用MCR 302流变仪研究不同破胶剂用量、破胶温度下凝胶破胶1 h后的黏度，结果如表4所示，剪切速率为100 s^{-1}。由表4可知，当破胶剂用量增多时，释放游离氧含量增多，有利于破胶，但是当破胶剂用量为0.25%时已经能满足要求。在破胶剂加量为0.25%时，改性O-HPG凝胶在90℃时能快速破胶且破胶彻底，黏度只有1.24 mPa·s。研究结果表明改性O-HPG凝胶体系易破胶，具有实际使用意义。

表4　破胶剂用量、破胶温度对O-HPG凝胶破胶性能的影响

破胶剂加量/%	破胶温度/℃	黏度/(mPa·s)
0.25	30	32.88
0.50	30	15.31
0.25	90	1.24

3 结论

以环氧氯丙烷为中间载体把油酸酰胺长链接到羟丙基胍胶分子活性羟基中，获得新型耐高温疏水改性羟丙基胍胶O-HPG，改性后O-HPG交联形成的凝胶由于可通过疏水长链相互缔合作用，凝胶具有更强的弹性、更紧密的结构。0.6% O-HPG基液形成的凝胶在200°C、剪切速率100 s^{-1}条件下剪切1.5 h后保留黏度大于80 mPa·s，而羟丙基胍胶HPG在相同条件下剪切保留黏度急剧下降到1 mPa·s。改性O-HPG具有更优的耐高温耐剪切性能，且体系容易破胶。

参考文献：

[1] 郭建春，王世彬，伍林. 超高温改性胍胶压裂液性能研究与应用[J]. 油田化学，2011，28(2)：201–205.

[2] CHUDZIKOWSKI R J. Guar Gum and Its Applications [J]. Soc Cosmet Chem，1971，22 (1)：43–60.

[3] 罗炎生，方波，卢拥军，等. 耐高温压裂液研究进展[J]. 油田化学，2018，35(3)：545–549.

[4] 刘付臣，杨振周，宋璐璐，等. 国外超高温压裂液添加剂的研发进展与分析[J].化工管理，2018 (31)：107–109.

[5] 靳剑霞，谭锐，王红科，等. 新型改性羟丙基胍胶及其在超高温压裂液中的应[J]. 钻井液与完井液，2018，35(2)：126–130.

[6] 王梓民，吕雷，张淑侠. 制备接枝共聚羟丙基胍胶的新工艺[J]. 应用化工，2016，45(10)：1922–1925.

[7] 田跃儒，宋爱莉，周际永，等. C-GG型改性胍胶的制备[J]. 应用化工，2012，41(11)：1970–1972.

[8] 谈笑，费学宁，张宝莲，等. 超高温水基压裂液增稠剂的改性及性能研究[J]. 天津城建大学学报，2018，24(5)：52–56.

[9] 吉毅，李宗石，乔卫红. 瓜尔胶的化学改性[J]. 日用化学工业，2005，35(2)：111–114.

[10] 万鹏，熊青山. 改性胍胶压裂液的合成与性能评价[J]. 当代化工，2017，46(12)：2471–2473.

[11] 刘通义，唐璜，陈光杰，等. 一种压裂液用疏水阳离子改性胍胶的制备与评价[J]. 钻井液与完井液，2018，35(1)：114–118.

[12] 马明. 改性纤维素压裂液交联流变动力学研究[D]. 上海：华东理工大学，2016：26.

[13] 李爱芬，任晓霞，王桂娟，等. 核磁共振研究致密砂岩孔隙结构的方法及应用[J]. 中国石油大学学报，2015，39(6)：92–98.

[14] QIU Liewei，SHEN Yiding，WANG Tao，et al. Rheological and fracturing characteristics of a novel sulfonated hydroxypropyl guar gum [J]. Int J Biol Macromol，2018，117：974–982

[15] 严芳芳，方波，卢拥军，等. 有机锆交联AM/DMAM/AMPS三元聚合物流变动力学[J]. 化工学报，2014，65(11)：4376–4382.

Cross-linking Rheological Properties of Oleic Acid Amidopropyl Dimethyl Tertiary Amine Modified Hydroxypropyl Guar Gum Fracturing Fluid

WEI Ping[1]，FANG Bo[1]，WU Benfang[1]，LU Yongjun[2]，QIU Xiaohui[2]，ZHAI Wen[2]

(*1. Rheology Laboratory，School of Chemical Engineering，East China University of Science and Technology，Shanghai 200237，P R of China*；*2. Langfang Branch of PetroChina Exploration and Development Research Institute，Langfang，Hebei 065007，P R of China*)

Abstract: In order to obtain a high temperature resistant fracturing fluid thickener，hydroxypropyl guar gum (HPG) was modified with (Z) -9-octadecenoic acid amide (oleic acid amide). The structure was characterized by FTIR，LF-NMR，TGA. the cross-linking process was fitted by 4-parameter oscillatory shear cross-linking rheological kinetic equation. Furthermore，the high temperature and shear resistance performance of the gels of O-HPG and HPG was studied. The results showed the equation could fit the process well and obtain the best cross-linking conditions. The G'_{max} of the O-HPG gel，formed through adding 0.25% (volume ratio) zirconium organic crosslinker into 0.6% O-HPG solution at pH 10.8，was 178.8 Pa，which was three time of that of HPG gel formed at the same condition，being of 58.3 Pa；the residue viscosity of O-HPG gel was about 80 mPa·s after sheared for 1.5 hours at the temperature of 200℃ and the shear rate of 100 s^{-1}，satisfying the demands of viscosity (more than 50 mPa·s for 60 min) for high temperature fracturing fluids. Compared with the HPG gel，the O-HPG gel had better temperature-tolerate and shear-tolerate properties，could be broken more easily. This work provides a rheological basis and a new thickener for ultra-high temperature fracturing fluids.

Keywords: *ultra-high temperature fracturing fluid*；*rheological property*；*thickener for fracturing fluids*；*cross-linking gelation*；*high temperatvre and shear resistance*