

黏弹性低聚阳离子表面活性剂胶束体系流变性研究

武志颖¹, 方波^{1*}, 韩晓阳¹, 田珍瑞¹, 宾钰洁¹, 卢拥军²

(1.上海市多相结构材料化学工程重点实验室,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,北京 100083)

摘要:以环氧氯丙烷、十八胺和芥酸酰胺丙基二甲基叔胺(pKO-E)为原料,合成了四聚十八烷基-芥酸酰胺丙基阳离子叔胺(TCTA)和六聚十八烷基-芥酸酰胺丙基阳离子表面活性剂(HAEE);研究了TCTA、HAEE分别与水杨酸钠(NaSal)和氯化钠(NaCl)形成TCTA/NaSal、HAEE/NaSal和HAEE/NaCl黏弹性胶束新体系的流变性,考察了盐浓度、温度和表面活性剂浓度对胶束体系流变性的影响,优化获得了各黏弹性胶束体系的最佳组成。结果表明,各黏弹性胶束体系流动曲线符合Carreau-Yasuda本构方程;建立四参数流变动力学方程可表征黏度随剪切时间的变化曲线;证实HAEE/NaSal胶束体系具有热增稠和热触变行为。HAEE/NaSal和HAEE/NaCl胶束体系的黏度和黏弹性均随表面活性剂浓度增加而增大。

关键词:低聚阳离子表面活性剂;流变性;黏弹性胶束;压裂液;流变动力学

中图分类号:TE39

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2025)02-0136-10

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2025.02.025

Study on rheology of viscoelastic oligomeric cationic surfactant micelle system

WU Zhi-ying¹, FANG Bo^{1*}, HAN Xiao-yang¹, TIAN Zhen-rui¹, BIN Yu-jie¹, LU Yong-jun²

(1.Shanghai Key Laboratory of Multiphase Structural Materials Chemical Engineering, Lab of Chemical Engineering Rheology, School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2.PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China)

Abstract: Tetraoctadecyl-erucic acid amidopropyl cationic tertiary amine (TCTA) and hexaoctadecyl-erucic acid amidopropyl cationic surfactant (HAEE) are synthesized from epichlorohydrin, octadecylamine, and erucic acid amidopropyl dimethyl tertiary amine (pKO-E). TCTA/NaSal, HAEE/NaSal and HAEE/NaCl viscoelastic micelles new systems are formed between TCTA, HAEE respectively and sodium salicylate (NaSal), sodium chloride (NaCl), respectively, and their rheological properties are investigated. The influences of salt concentration, temperature and surfactant concentration on the rheological properties of the micellar systems are explored, and the best composition of each viscoelastic micellar system is optimized. It is confirmed that the flow curves of all viscoelastic micellar systems conform to Carreau-Yasuda constitutive equation. A four-parameter rheo-kinetics equation is established, which can characterize the viscosity versus shear time curves. It is also verified that the HAEE/NaSal micellar system possesses both thermo-thickening and thermo-thixotropic behaviors. The viscosity and viscoelasticity of both HAEE/NaSal and HAEE/NaCl micellar systems increase with the increasing surfactant concentration.

Key words: oligomeric cationic surfactant; rheology; viscoelastic micelles; fracturing fluid; rheo-kinetics

水力压裂通过向油气藏注入高压流体产生裂缝,以提高水力传导能力和油气采收率^[1]。黏弹性表面活性剂(VES)流体由于对地层伤害较小,已被用于低渗透油气藏增产^[2]。区别于传统的多糖聚合物,VES压裂液破胶后几乎不含不溶物,且其良好的黏弹性可以保证支撑剂的悬浮能力^[3]。近年来,可在高温和稀溶液中稳定的VES引起了人们的广泛关注^[4]。如果表面活性剂浓度超过临界胶束浓度,就会根据分子结构形成各种类型的胶束,形成

球形胶束时,溶液黏度通常较低;形成蠕虫状胶束(WLMs)或囊泡时,溶液黏度会显著增加^[5-6]。与传统共价键聚合物不同,WLMs可以可逆地断裂和重整,从而对结构和流变性能产生影响^[7]。当WLMs生长到特定尺寸时,胶束重叠并纠缠成瞬态网络,其空间位点阻力抑制了个体自由旋转,表现出与链状聚合物溶液相似的流变行为,具有高黏度和优异黏弹性^[8]。这种网络结构的可逆性和WLMs的可控黏度被广泛应用于压裂液^[9]、药物制剂^[10]和特种材

收稿日期:2024-04-12;修回日期:2024-12-06

基金项目:国家科技重大专项课题(2017ZX05023003);中石油科技管理部项目(2020B-4120)

作者简介:武志颖(1999-),女,硕士生,研究方向为低聚表面活性剂流变学、压裂液流变学,y82210020@mail.ecust.edu.cn;方波(1967-),男,博士,教授,研究方向为化工流变学、表面活性剂流变学、油田酸化压裂化学品和过程流变学、光敏胶束和界面流变学,通讯联系人, fangbo@ecust.edu.cn。

料等^[11]。低聚表面活性剂可以在较低盐和表面活性剂浓度下表现出黏弹性^[12]。低聚表面活性剂的研究主要集中在离子表面活性剂,由于离子头基之间的静电排斥,这些表面活性剂需要添加反离子盐或助表面活性剂来刺激胶束生长^[13]。

笔者以环氧氯丙烷为联接物质,芥酸酰胺丙基二甲基叔胺(pKO-E)、十八胺为原料合成了四聚十八烷基-芥酸酰胺丙基阳离子叔胺(TCTA)和六聚十八烷基-芥酸酰胺丙基阳离子表面活性剂(HAEE),并与反离子盐水杨酸钠(NaSal)和氯化钠(NaCl)形成黏弹性胶束新体系,考察盐浓度、温度和表面活性剂浓度对胶束体系流变性的影响。

1 实验部分

1.1 实验材料

芥酸酰胺丙基二甲基叔胺(pKO-E),99.0%,上海银聪新材料科技有限公司;环氧氯丙烷,AR,阿拉丁试剂(上海)有限公司;氢氧化钠(98%)、十八胺(90%)、冰乙酸(99.5%),上海麦克林生化科技有限公司;无水乙醇(99.7%)、氯化钠(99.5%),上海泰坦科技有限公司;甲醇、水杨酸钠,中国国药集团化学试剂有限公司;所有实验试剂均没有进行纯化,实验所用水均为去离子水。

1.2 四聚十八烷基-芥酸酰胺丙基阳离子叔胺(TCTA)和六聚十八烷基-芥酸酰胺丙基阳离子表面活性剂(HAEE)的合成

1.2.1 阳离子表面活性剂氯代羟丙基芥酸酰胺丙基二甲基醋酸铵(EDAA)合成

向三颈烧瓶中加入0.1 mol(42.27 g)pKO-E、34.80 g 甲醇和23.20 g 去离子水,溶解后缓慢加入6.00 g 冰乙酸,并加热至60℃。1 h内均分5次加入9.71 g 环氧氯丙烷,继续反应3 h,得到中间产物EDAA。

1.2.2 二聚十八烷基仲胺合成

向三颈烧瓶中加入0.04 mol(11.98 g)十八胺、12.00 g 无水乙醇。升温至80℃,溶解后将0.025 mol(2.31 g)环氧氯丙烷在30 min内滴入。继续反应10 h,保持体系pH在7.0~8.0,得到二聚十八烷基仲胺。

1.2.3 四聚十八烷基-芥酸酰胺丙基阳离子叔胺(TCTA)合成

向上述三颈烧瓶中加入0.048 mol(55.68 g)EDAA,保持温度80℃、体系pH为8.0,反应12 h得到TCTA。

1.2.4 六聚十八烷基-芥酸酰胺丙基阳离子表面活性剂(HAEE)合成

向上述三颈烧瓶中继续加入0.048 mol(55.68 g)EDAA,保持温度为80℃、体系pH为8.0,继续反应12 h得到HAEE。

2 实验方法

2.1 分析方法

利用衰减全反射模式(ATR)傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR)对样品进行分析。利用Bruker Ascend 600 MHz核磁共振(NMR)光谱仪进一步测定产物分子组成,以CDCl₃为溶剂。

2.2 流变学研究方法

用旋转流变仪(Anton Paar MCR302、CC27 SN36647、CC27 SN 36699)进行流变学测量。将样品加入同轴套管中,均匀加热至规定测试温度,并在测试前平衡5 min。

2.2.1 流动曲线

设定剪切速率($\dot{\gamma}$)按对数规律从0.01 s⁻¹变化至1 000 s⁻¹,得到溶液表观黏度(η)随剪切速率的变化曲线。

2.2.2 稳态剪切黏度

设定 $\dot{\gamma}$ 为100 s⁻¹剪切胶束体系200 s,得到胶束体系黏度随剪切时间的变化曲线。

2.2.3 剪切触变性

在(25.0±0.1)℃下,设定 $\dot{\gamma}$ 在200 s内从0 s⁻¹上升到100 s⁻¹,随后在200 s内从100 s⁻¹下降到0 s⁻¹,得到胶束溶液应力随 $\dot{\gamma}$ 变化曲线。

2.2.4 黏弹性测试

黏弹性测试包括应变扫描和频率扫描,设定振荡频率(f)为1 Hz。

应变扫描:角频率(ω)为1 rad/s,剪切应变(γ)按对数规律从0.1%变化到100%,得到黏弹性模量随 γ 的变化规律。

频率扫描: γ 为1%, ω 按对数规律从1 rad/s变化至100 rad/s,得到黏弹性模量随 ω 的变化规律。

2.2.5 温度触变性

温度触变性包括黏温曲线和模温曲线。

黏温曲线: $\dot{\gamma}$ 固定为10 s⁻¹、升温/降温速率为2℃/min,将体系由25℃升至90℃,再由90℃降至25℃,得到黏度随温度变化曲线。

模温曲线: $\dot{\gamma}$ 为1%、 $f=1$ Hz、升温/降温速率为2℃/min,将体系由25℃升至90℃,再由90℃降至25℃,得到黏弹性模量随温度变化曲线。

2.3 Zeta 电位的测定

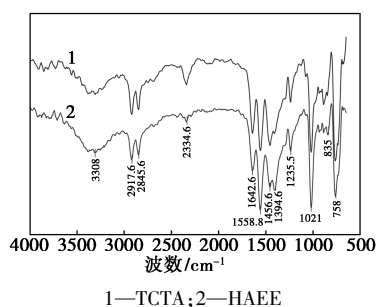
利用 Malvern Nano ZS 型 Zeta 电位仪进行胶束体系溶液 Zeta 电位测定。

将各个表面活性剂质量分数为 5% 的胶束溶液稀释 200 倍并形成均匀溶液待测。用滴管将胶束溶液沿内壁滴入毛细管样品池至铜片浸没(本测试选用 DTS1070 型号毛细管样品池);设置测试温度为 25℃,连续测试每个样品 3 次,记录结果并取平均值。

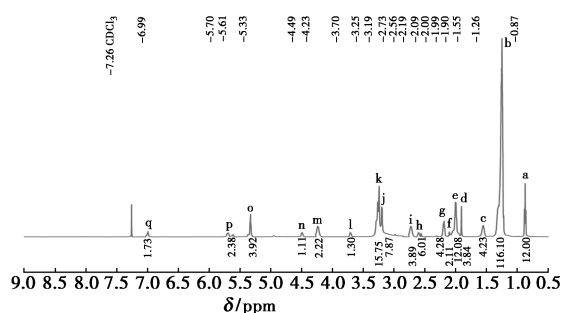
3 结果与讨论

3.1 分子结构

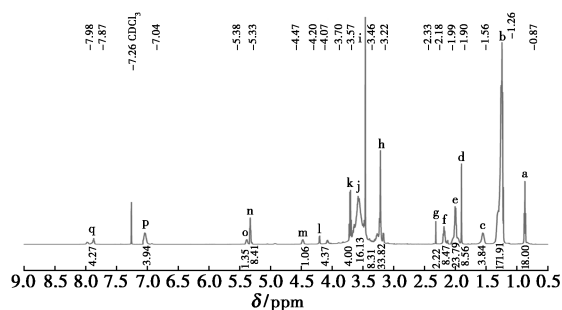
TCTA 和 HAEE 的 FT-IR 及 ¹H-NMR 表征结果如图 1 所示。



(a) 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) 光谱



(b) TCTA 核磁共振氢谱 ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃)



(c) HAEE 核磁共振氢谱 ¹H-NMR (600 MHz, CDCl₃)

图 1 TCTA 和 HAEE 的 FT-IR 及 ¹H-NMR 表征

由图 1(a)可知,3 308、2 917.6 cm^{-1} 和 2 845.6 cm^{-1} 处分别对应醇羟基 ($-\text{OH}$)、甲基 ($-\text{CH}_3$) 和亚甲基 ($-\text{CH}_2$) 伸缩振动吸收峰,2 334.6 cm^{-1} 处对应酰胺

基团中 N—H 伸缩振动吸收峰,1 643.6 cm^{-1} 处为酰胺基团中羰基 ($\text{C}=\text{O}$) 和 $\text{C}=\text{C}$ 伸缩振动吸收峰,1 558.8 cm^{-1} 处为酰胺基团中 N—H 弯曲振动吸收峰,1 456.6、1 394.6 cm^{-1} 和 1 235.5 cm^{-1} 处分别对应 $-\text{CH}_3/-\text{CH}_2$ 箭式弯曲振动吸收峰和 $-\text{CH}_3$ 平面摇摆弯曲振动吸收峰,1 021 cm^{-1} 处为 C—N 伸缩振动吸收峰,835 cm^{-1} 处为季铵盐特征吸收峰,758 cm^{-1} 处为亚甲基链 $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n \geq 4$) 特征吸收峰。FT-IR 分析结果表明,合成产物中含有一 OH、季铵盐、长链烷基等目标官能团。

由图 1(b)可知,0.87 (12H, CH_3), 1.26 (116H, CH_2), 1.55 (4H, $\text{N}^+ \text{CCH}_2$), 1.90 (4H, COCCH_2), 1.99 (12H, $\text{C}=\text{CCH}_2$), 2.09 (2H, OCCH_2), 2.19 (4H, COCH_2), 2.56 ~ 2.60 (4H, CH_2NCO), 2.47 (6H, CH_2N), 3.19 (8H, $\text{N}^+ \text{CH}_2$), 3.25 (16H, $\text{N}^+ \text{CH}_3$), 3.70 (1H, NCOH), 4.23 (2H, COH), 4.49 (1H, NCHO), 5.33 (4H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.61 ~ 5.70 (2H, CHOH), 6.99 (2H, NH)。

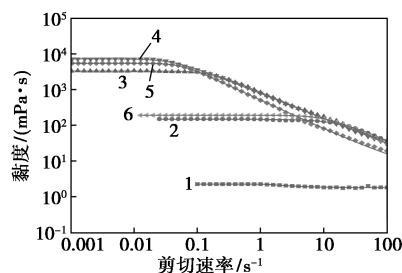
由图 1(c)可知,0.87 (18H, CH_3), 1.26 (172H, CH_2), 1.56 (4H, $\text{N}^+ \text{CCH}_2$), 1.90 (8H, COCCH_2), 1.99 (24H, $\text{C}=\text{CCH}_2$), 2.18 (8H, COCH_2), 2.33 (2H, CH_2CN^+), 3.22 (34H, $\text{N}^+ \text{CH}_3$), 3.46 (8H, $\text{N}^+ \text{CH}_2$), 3.57 (16H, $\text{N}^+ \text{CH}_2\text{CO}$), 3.70 (4H, $\text{N}^+ \text{CH}_2$), 4.07 ~ 4.20 (4H, CHOH), 4.47 (1H, $\text{N}^+ \text{COH}$), 5.33 (8H, $\text{CH}=\text{CH}$), 5.38 (1H, CHOH), 7.04 (4H, NH), 7.87 ~ 7.98 (4H, COH)。

FT-IR 及 ¹H-NMR 分析结果表明,合成了四聚十八烷基-芥酸酰胺丙基阳离子叔胺 TCTA 和六聚十八烷基-芥酸酰胺丙基阳离子表面活性剂 HAEE。

3.2 TCTA 和 HAEE 胶束体系流变性能

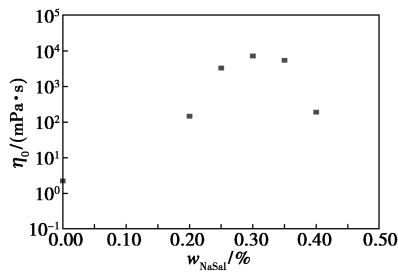
3.2.1 TCTA/NaSal 和 HAEE/NaSal 胶束体系黏度随剪切速率变化

TCTA (5%) / NaSal 胶束体系黏度随剪切速率变化曲线如图 2 所示。



1—0%; 2—0.20%; 3—0.25%; 4—0.30%; 5—0.35%; 6—0.40%

(a) 在不同 w_{NaSal} 下 TCTA (5%) / NaSal 胶束体系黏度随剪切速率变化曲线



(b)不同 w_{NaSal} 下 TCTA(5%)/NaSal 胶束体系零剪切黏度

图 2 TCTA(5%)/NaSal 胶束体系黏度随剪切速率变化曲线

由图 2(a)可知,未加 NaSal 时溶液几乎无剪切变稀行为,胶束溶液接近于牛顿流体;当加入 NaSal 后出现剪切变稀行为,表现出非牛顿流体特性。考察黏度与剪切速率的关系,实验数据可用 Carreau-Yasuda 模型进行拟合^[14]:

$$\eta = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) [1 + (\dot{\gamma}\lambda)^a]^{(n-1)/a} \quad (1)$$

其中: η_0 为零剪切黏度, $mPa \cdot s$; η_{∞} 为剪切速率无穷大时的黏度, $mPa \cdot s$; λ 为特征时间, s ; a 为 Yasuda 指数(无量纲); n 为幂律指数(无量纲); $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, s^{-1} 。

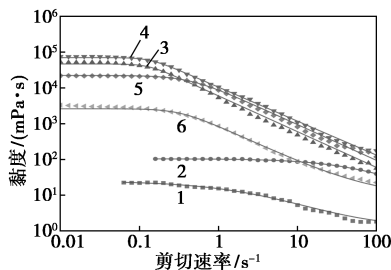
Carreau-Yasuda 模型拟合结果如表 1 所示。

表 1 使用 Carreau-Yasuda 模型表征 TCTA/NaSal 胶束体系流动曲线参数

$w(TCTA)/w(NaSal)$ (%/%)	模型参数					
	$\eta_0/$ ($mPa \cdot s$)	$\eta_{\infty}/$ ($mPa \cdot s$)	λ/s	a	n	R
5.0/0	2.25	1.77	0.73	4.90	0.07	0.979
5.0/0.20	147.46	1.87	0.04	1.50	0.11	0.997
5.0/0.25	3313.43	10.74	6.24	2.41	0.24	0.999
5.0/0.30	7259.01	4.12	24.05	1.97	0.30	0.998
5.0/0.35	5472.31	3.99	18.39	2.92	0.18	0.999
5.0/0.40	191.75	2.00	0.08	1.97	0.11	0.999

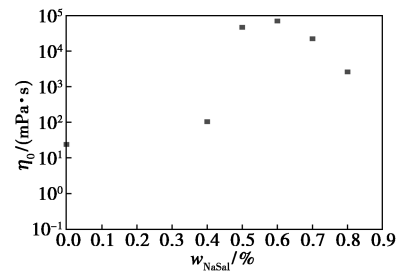
由表 1 可知,随着 w_{NaSal} 增大, η_0 先增大后减小,在 w_{NaSal} 为 0.30% 时 η_0 达到最大,说明此时 TCTA 与 NaSal 分子间相互作用最强^[15]。

HAEE/NaSal 胶束体系黏度随剪切速率变化曲线如图 3 所示。

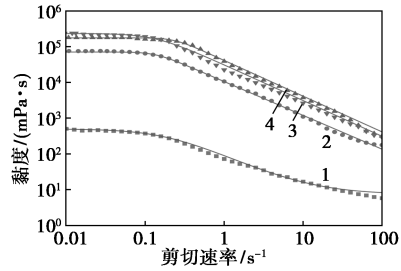


1—0%;2—0.4%;3—0.5%;4—0.6%;5—0.7%;6—0.8%

(a)HAEE(5%)/NaSal 胶束体系在不同 w_{NaSal} 下黏度随剪切速率变化曲线

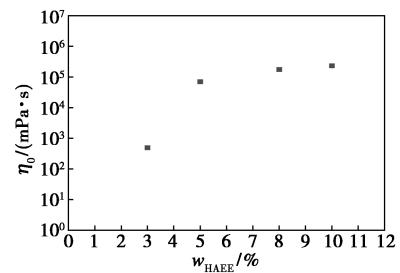


(b)不同 w_{NaSal} 下 HAEE(5%)/NaSal 胶束体系零剪切黏度



1—3%/0.36%;2—5%/0.60%;3—8%/0.96%;4—10%/1.20%

(c)HAEE/NaSal 胶束溶液在不同 w_{HAEE} 下黏度随剪切速率变化曲线



(d)不同 w_{HAEE} 下 HAEE/NaSal 胶束体系零剪切黏度

图 3 HAEE/NaSal 胶束体系黏度随剪切速率变化曲线

Carreau-Yasuda 模型拟合结果如表 2 所示, HAEE/NaSal 胶束体系 η_0 随 w_{NaSal} 的增大先增大后减小,在 w_{NaSal} 为 0.60% 时最大。NaSal 分子不仅能通过静电屏蔽效应影响表面活性剂离子头基之间的静电相互作用,还能插入胶束的栅栏层,促进胶束生长,从而使球形胶束转变为 WLMs^[16]。然而过量 NaSal 会导致胶束表面产生静电排斥, η_0 反而降低。

表 2 使用 Carreau-Yasuda 模型表征 HAEE/NaSal 胶束体系流动曲线的参数

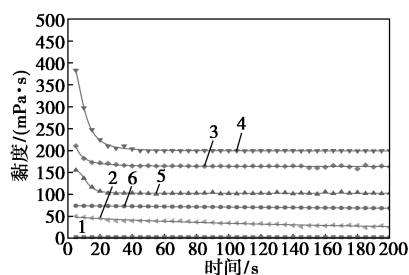
$w(HAEE)/w(NaSal)$ (%/%)	模型参数					
	$\eta_0/$ ($mPa \cdot s$)	$\eta_{\infty}/$ ($mPa \cdot s$)	λ/s	a	n	R
5.0/0.0	25.12	1.32	0.33	0.71	0.38	0.998
5.0/0.4	105.12	1.56	0.02	0.91	0.06	0.999
5.0/0.5	46887.25	1.74	7.92	4.05	0.01	0.961
5.0/0.6	70656.98	2.31	7.46	3.67	0.05	0.984
5.0/0.7	22486.83	2.07	2.05	1.89	0.08	0.997
5.0/0.8	2625.58	10.10	3.09	2.40	1.22	0.997
3.0/0.36	496.84	7.35	5.51	1.29	0.14	0.997
8.0/0.96	178210.87	1.98	4.00	2.50	0.01	0.998
10.0/1.20	232949.15	2.54	7.91	2.08	0.01	0.998

在相同表面活性剂质量分数(5%)下,HAEE 与 NaSal 之间相互作用优于 TCTA。这是因为 HAEE 相较于 TCTA 增加了 2 条较长的疏水尾链,从而增强了分子间作用力,包括范德华力和疏水相互作用力^[15],从而形成更稳定、更紧凑的自组装结构。因此对 HAEE 形成黏弹性胶束的体系流变性进行进一步研究。

固定 HAEE/NaSal 组成为 5.0%/0.6%,研究 w_{HAEE} 对胶束体系黏度影响。由图 3(c)可知,当 w_{HAEE} 较低(3.0%)时,胶束溶液黏度处于较低水平,增大 w_{HAEE} 后黏度增大。这是因为由稀释状态过渡到半稀释状态时,WLMs 开始相互缠结^[17]。证明 HAEE/NaSal 胶束体系在 5.0%/0.6% 下, η_0 随 w_{HAEE} 增大而增大。

3.2.2 HAEE/NaSal 胶束体系黏度随剪切时间变化

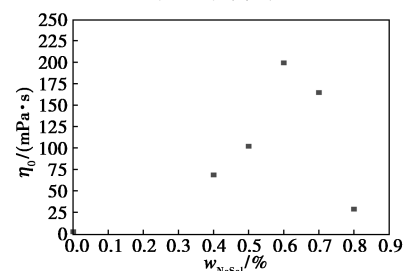
HAEE/NaSal 胶束体系黏度随剪切时间变化曲线如图 4 所示。



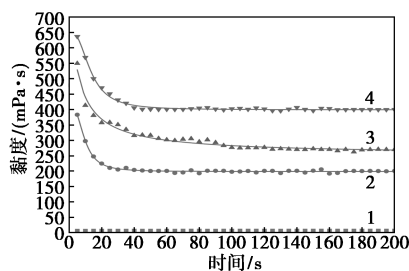
1—0%; 2—0.4%; 3—0.5%; 4—0.6%; 5—0.7%; 6—0.8%

(a) 不同 w_{NaSal} 下 HAEE(5%)/NaSal 胶束体系黏度随剪切

时间变化曲线



(b) HAEE(5%)/NaSal 胶束体系平衡黏度随 w_{NaSal} 变化



1—3%/0.36%; 2—5%/0.60%; 3—8%/0.96%; 4—10%/1.20%

(c) 不同 w_{HAEE} 下 HAEE/NaSal 胶束体系黏度随剪切时间变化曲线

图 4 HAEE/NaSal 溶液黏度随剪切时间变化曲线

HAEE(5%)/NaSal 胶束体系在不同 w_{NaSal} 下黏度随剪切时间变化曲线如图 4(a) 所示,当 w_{NaSal} 为 0.5%、0.6% 和 0.7% 时,体系的黏度在剪切开始时较大,随着剪切时间增长逐渐降低,之后趋于稳定。考察黏度与剪切时间的关系,实验数据可用四参数流变动力学模型进行拟合:

$$\eta = \eta_e + (\eta_0 - \eta_e) / [1 + (kt)^m] \quad (2)$$

其中: η_0 为初始黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$; η_e 为剪切平衡黏度, $\text{mPa}\cdot\text{s}$; k 为结构变化速率常数, s^{-1} ; m 为黏度与系统结构变化程度的关系常数(无量纲); t 为剪切时间, s 。

四参数流变动力学模型拟合结果如表 3 所示。由图 4(b) 和表 3 可知,体系 η_e 随 w_{NaSal} 增大先增大后减小,在 w_{NaSal} 为 0.6% 时最大。研究 w_{HAEE} 对 HAEE/NaSal(5%/0.6%) 胶束体系黏度影响,不同 w_{HAEE} 下胶束体系黏度随剪切时间变化曲线如图 4(c) 所示。由图 4(c) 可知,增大 w_{HAEE} 后胶束体系稳态黏度增大,且出现剪切变稀行为。

表 3 使用四参数流变动力学方程表征 HAEE/NaSal 胶束体系稳态黏度曲线参数

$w(\text{HAEE})/$ $w(\text{NaSal})$ (%/%)	模型参数				R
	$\eta_0/$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	$\eta_e/$ ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)	k/s^{-1}	m	
5.0/0.0	2.51	2.41	—	—	—
5.0/0.4	49.42	24.07	0.01	0.92	0.964
5.0/0.5	291.91	163.49	0.28	1.65	0.997
5.0/0.6	414.83	199.11	0.11	2.75	0.998
5.0/0.7	156.56	102.69	0.09	4.28	0.993
5.0/0.8	74.13	57.13	0.01	1.12	0.999
3.0/0.36	6.37	6.80	—	—	—
8.0/0.96	519.47	251.62	0.21	0.93	0.987
10.0/1.20	656.98	398.88	0.07	2.51	0.996

3.2.3 HAEE/NaSal 胶束体系触变性

触变性是重要的非牛顿流体特性,滞后环面积是消除流动行为中时间影响所需能量的指标,因此可以反映触变性强弱。滞后环面积越大,破坏体系结构所需能量越大,结构恢复所需时间越长,表明体系结构越稳定^[18-19]。HAEE/NaSal 胶束体系的触变性曲线如图 5 所示。

由图 5(a)~图 5(c) 可知,当 w_{NaSal} 较低时上行线和下行线几乎重合,说明此时体系内部结构较弱。随着 w_{NaSal} 增大到 0.6% 时,体系具有最大滞后环面积,并且出现应力过冲现象,这是因为随着剪切速率增加,剪切应力处于快速上升阶段,应力过冲值反映了胶束体系强度,应力过冲值越高,表明所形成胶束

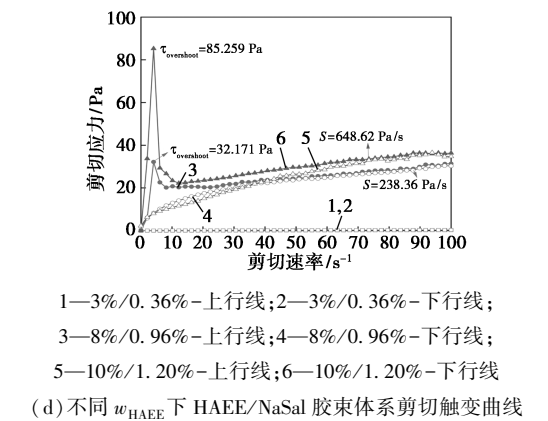
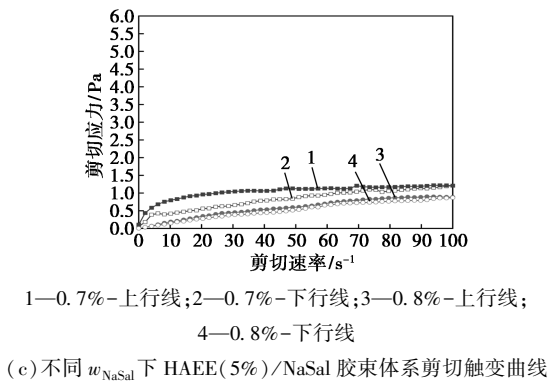
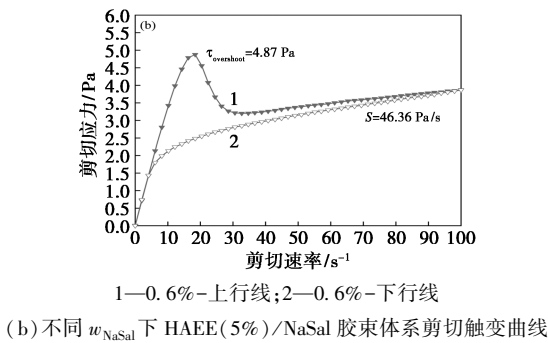
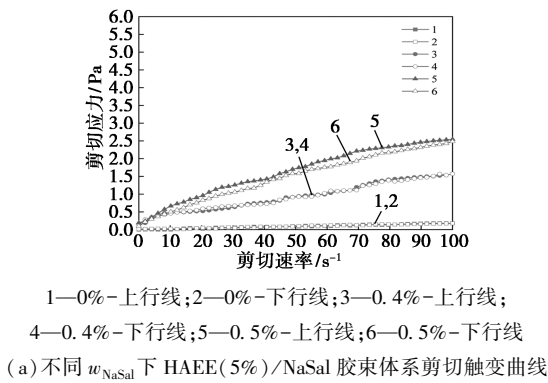
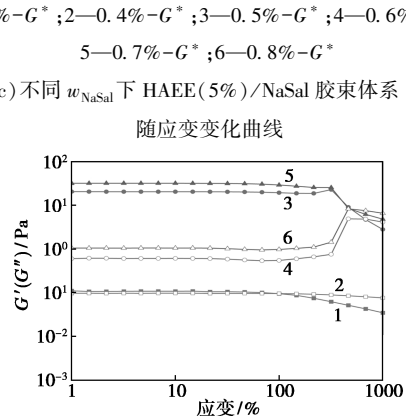
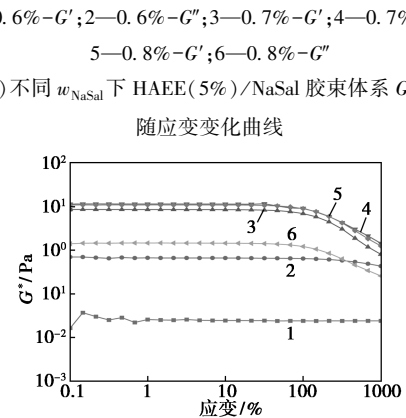
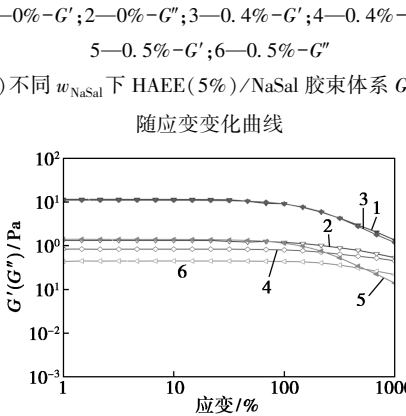
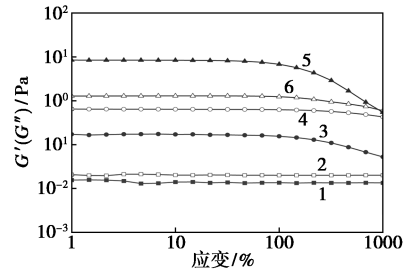


图 5 HAEE/NaSal 胶束体系剪切触变曲线
(S 为触变环面积, $\tau_{\text{overshoot}}$ 为应力过冲值)

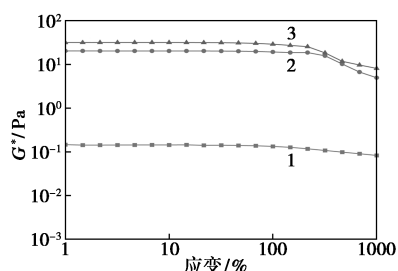
体系网络结构越牢固^[20], 因此 HAEE/NaSal(5.0%/0.6%) 胶束体系触变性最强。由图 5(d) 可知, w_{HAEE} 由 3.0% 升高至 10.0% 过程中, 胶束体系滞后环面积和应力过冲值均随 w_{HAEE} 增加而增大。

3.2.4 HAEE/NaSal 胶束体系黏弹性

HAEE/NaSal 胶束体系黏弹性测试结果如图 6 和图 7 所示。



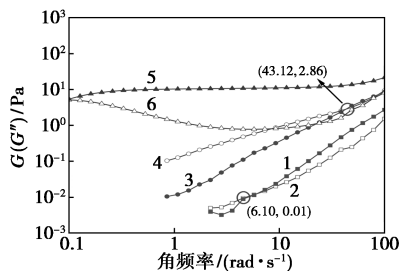
(d) 不同 w_{HAEE} 下 HAEE/NaSal 胶束体系 G' 、 G'' 随应变变化曲线



1—3%/0.36%— G^* ; 2—8%/0.96%— G^* ; 3—10%/1.20%— G^*
(e) 不同 w_{HAEE} 下 HAEE/NaSal 胶束体系 G^* 随应变变化曲线

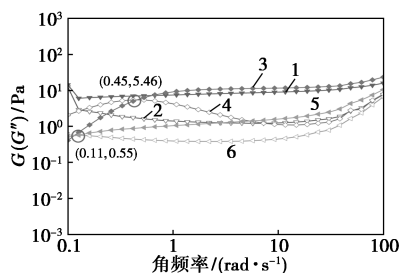
图 6 HAEE/NaSal 胶束体系 G' 、 G'' 和 G^* 随应变变化曲线

不同 w_{NaSal} 下 HAEE/NaSal 胶束体系弹性模量 (G')、黏性模量 (G'') 和复模量 (G^*) 随应变变化曲线如图 6(a)~图 6(c) 所示,黏弹性模量在低应变范围(1~100%)下几乎保持不变,当应变超过 100% 时,黏弹性模量均发生不同程度的降低。当 w_{NaSal} 较低时 G'' 大于 G' , 胶束体系以黏性为主;增大 w_{NaSal} 至 0.50% 后 G' 均大于 G'' , 胶束体系以弹性为主。HAEE/NaSal 胶束体系 G^* 随着 w_{NaSal} 增大先增大后减小,在 w_{NaSal} 为 0.6% 时达到最大值。不同 w_{HAEE} 下胶束体系 G' 、 G'' 和 G^* 随应变变化曲线如图 6(d)~图 6(e) 所示。由图 6(d)~图 6(e) 可知,HAEE/NaSal 胶束体系模量随 w_{HAEE} 增大而增大。



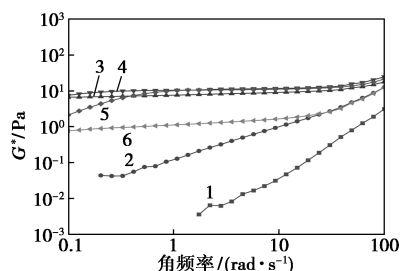
1—0%— G' ; 2—0%— G'' ; 3—0.4%— G' ; 4—0.4%— G'' ;
5—0.5%— G' ; 6—0.5%— G''

(a) 不同 w_{NaSal} 下 HAEE(5%)/NaSal 胶束体系 G' 、 G'' 随角频率变化曲线



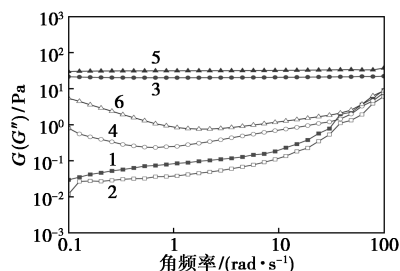
1—0.6%— G' ; 2—0.6%— G'' ; 3—0.7%— G' ; 4—0.7%— G'' ;
5—0.8%— G' ; 6—0.8%— G''

(b) 不同 w_{NaSal} 下 HAEE(5%)/NaSal 胶束体系 G' 、 G'' 随角频率变化曲线



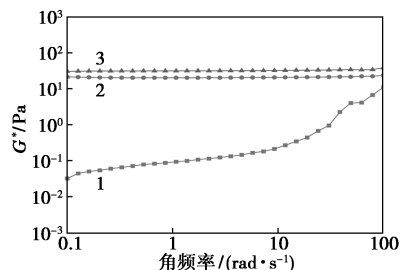
1—0%— G^* ; 2—0.4%— G^* ; 3—0.5%— G^* ; 4—0.6%— G^* ;
5—0.7%— G^* ; 6—0.8%— G^*

(c) 不同 w_{NaSal} 下 HAEE(5%)/NaSal 胶束体系 G^* 随角频率变化曲线

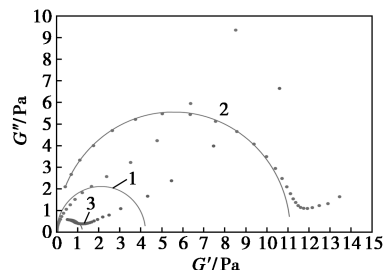


1—3%/0.36%— G' ; 2—3%/0.36%— G'' ; 3—8%/0.96%— G' ;
4—8%/0.96%— G'' ; 5—10%/1.20%— G' ; 6—10%/1.20%— G''

(d) 不同 w_{HAEE} 下 HAEE/NaSal 胶束体系 G' 、 G'' 随角频率变化曲线



1—3%/0.36%— G^* ; 2—8%/0.96%— G^* ; 3—10%/1.20%— G^*
(e) 不同 w_{HAEE} 下 HAEE/NaSal 胶束体系 G^* 随角频率变化曲线



1—5%/0.4%; 2—5%/0.7%; 3—5%/0.8%
(f) HAEE/NaSal 胶束体系 Cole-Cole 图

图 7 HAEE/NaSal 胶束体系 G' 、 G'' 和 G^* 随角频率变化曲线

在线性黏弹区内,以 1% 应变值对体系进行频率扫描,不同 w_{NaSal} 下胶束体系 G' 、 G'' 和 G^* 随角频率变化曲线如图 7(a)~图 7(c) 所示,当 w_{NaSal} 为

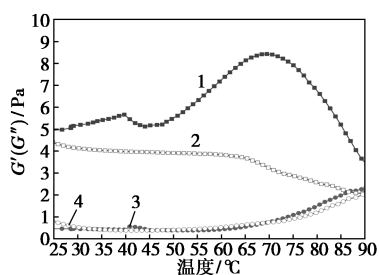
0.0%、0.4%、0.7%和0.8%时,低频时 G'' 大于 G' ,在较高频率时 G' 大于 G'' 。当 w_{NaSal} 为0.5%和0.6%时,胶束溶液 G' 始终大于 G'' ,其中HAEE/NaSal(5.0%/0.6%)胶束体系的 G' 、 G'' 和 G^* 最大,说明此时胶束体系表现出更好的弹性凝胶状态。不同 w_{HAEE} 下胶束体系 G' 、 G'' 和 G^* 随角频率变化曲线如图7(c)~图7(e)所示,胶束体系在整个振荡范围内均表现为凝胶状态。HAEE/NaSal(5.0%/0.4%、5.0%/0.7%、5.0%/0.8%)胶束体系 Cole-Cole 图如图7(f)所示。对于具有 Maxwell 行为的黏弹性材料,用 Cole-Cole 图可以更好地说明实验数据与 Maxwell 模型的对应程度, Cole-Cole 图是以 G'' 作为 G' 的函数,其表达式如下:

$$G''^2 + (G' - G_0/2)^2 = (G_0/2)^2 \quad (3)$$

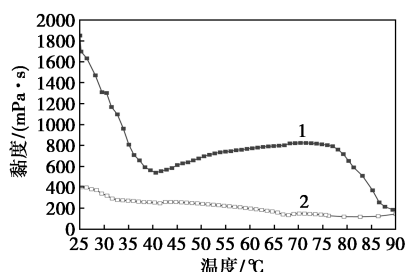
由图7(f)可知,在中低频率下实验值与半圆吻合程度较好,符合 Maxwell 模型;在高频率下实验值偏离了半圆,高频振荡加快了胶束的破裂与重组过程,因此 G'' 呈现上升趋势,偏离半圆^[21]。

3.2.5 温度对 HAEE/NaSal 胶束体系模量和黏度的影响

温度对 HAEE/NaSal 胶束体系模量和黏度的影响如图8所示。



1— G' -上行线;2— G' -下行线;3— G'' -上行线;4— G'' -下行线
(a) HAEE/NaSal(5.0%/0.6%)胶束体系模量随温度的变化曲线



1—上行线;2—下行线
(b) HAEE/NaSal(5.0%/0.6%)胶束体系黏度随温度变化曲线

图8 温度对 HAEE/NaSal 胶束体系模量和黏度的影响

由图8(a)可知, w_{NaSal} 为0.6%时 G' 分别在25~40℃和45~70℃出现了上升现象,当温度进一步升

高,氢键发生断裂,反离子解离程度也随着温度升高而增加,导致表面活性剂有效头基面积增加,最终形成球状胶束, G' 下降^[22];在冷却过程中体系内部结构重组。 G' 上行线与下行线不重合,体系具有热触变性。

由图8(b)可知,当 w_{NaSal} 为0.6%时,在升温过程中胶束体系的黏度在25~40℃持续下降,在45~80℃区间缓慢上升,表现出热增稠行为。在降温过程中,下行线与上行线不重合,体系具有热触变性。

3.2.6 HAEE/NaSal 胶束体系 Zeta 电位

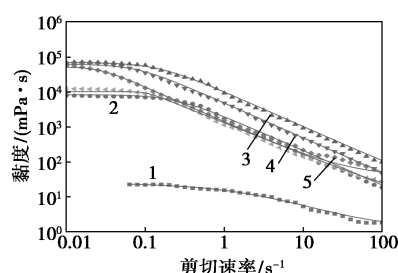
反离子盐有助于屏蔽胶束表面静电排斥力,促进胶束伸长和支化^[23]。HAEE(5%)水溶液和加入 NaSal 后 Zeta 电位数据如表4所示,加入 NaSal 后体系 Zeta 电位降低。未加入 NaSal 时体系中大量带正电荷的 HAEE 分子之间相互排斥;加入 NaSal 后 HAEE 阳离子头基与 COO^- 之间的静电相互作用降低了胶束的表面电荷^[24],促进了 WLMs 的形成。

表4 加入 NaSal 前后 HAEE(5%)/NaSal 胶束体系 Zeta 电位

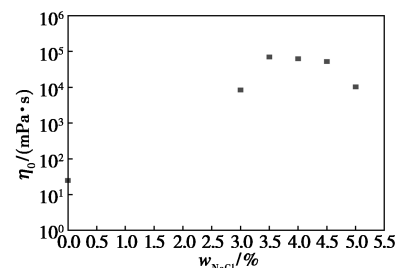
$w_{\text{NaSal}}/\%$	Zeta 电位/mV
0.0	58.9
0.6	46.6

3.2.7 HAEE/NaCl 胶束体系黏度随剪切速率变化

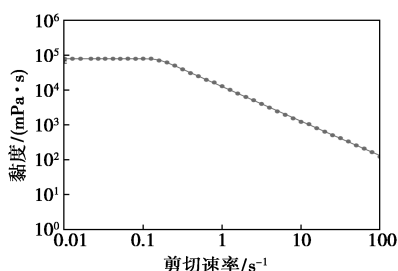
HAEE/NaCl 胶束体系黏度随剪切速率变化曲线如图9所示。



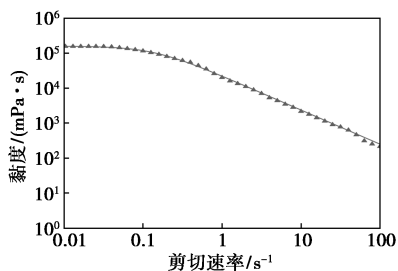
1—%;2—3.0%;3—3.5%;4—4.0%;5—4.5%;6—5.0%
(a) HAEE(5%)/NaCl 胶束体系在不同 w_{NaCl} 下黏度随剪切速率变化曲线



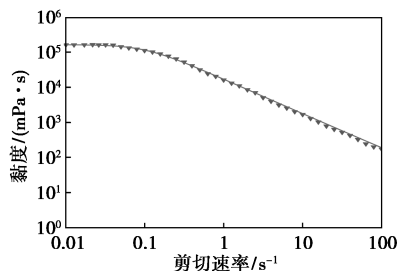
(b) HAEE(5%)/NaCl 胶束体系零剪切黏度随 w_{NaCl} 的变化



(c) HAEE/NaCl(8%/5.6%) 胶束体系黏度随剪切速率变化曲线



(d) HAEE/NaCl(10%/7.0%) 胶束体系黏度随剪切速率变化曲线



(e) HAEE/NaCl(12%/8.4%) 胶束体系黏度随剪切速率变化曲线

图 9 HAEE/NaCl 胶束体系黏度随剪切速率变化曲线

表 5 使用 Carreau-Yasuda 模型表征 HAEE/NaCl 胶束体系流动曲线的参数

$w(\text{HAEE})/$ $w(\text{NaCl})$ (%/%)	模型参数					R
	$\eta_0/$ (mPa·s)	$\eta_\infty/$ (mPa·s)	λ/s	a	n	
5.0/0	25.12	1.32	0.32	0.71	0.38	0.996
5.0/3.0	8430.81	1.89	4.21	1.75	0.02	0.991
5.0/3.5	70685.99	7.08	6.83	1.65	0.12	0.993
5.0/4.0	63069.50	1.67	12.53	1.87	0.17	0.984
5.0/4.5	52700.71	37.47	37.77	2.89	0.27	0.960
5.0/5.0	10294.46	5.46	9.65	5.93	0.09	0.959
8.0/5.6	80678.61	2.66	6.35	7.72	0.01	0.999
10.0/7.0	157953.38	1.45	7.36	1.59	0.03	0.999
12.0/8.4	164430.36	5.92	10.00	1.92	0.03	0.998

Carreau-Yasuda 模型拟合结果如表 5 所示。由图 9(b)可知,HAEE/NaCl 胶束体系的 η_0 随着 w_{NaCl}

的增大先增大后减小。当 w_{NaCl} 为 3.5% 时体系 η_0 达到最大,此时相互作用最强。由图 9(c)可知,随着 w_{HAEE} 的增大,胶束体系 η_0 增大,与 HAEE/NaSal 随 w_{HAEE} 变化有相同趋势。实验结果表明,HAEE/NaCl 黏弹性胶束体系也具有触变性、黏弹性和热触变性。

4 结论

(1)流变学结果表明,HAEE/NaSal 胶束体系流变性能明显优于 TCTA/NaSal 胶束体系。TCTA/NaSal、HAEE/NaSal、HAEE/NaCl 胶束体系流动曲线均符合 Carreau-Yasuda 本构方程。HAEE/NaSal 体系黏度随剪切时间变化曲线符合四参数流变动力学方程。

(2)明确了反离子盐质量分数对 TCTA/NaSal、HAEE/NaSal 和 HAEE/NaCl 胶束体系流变性影响,优化获得各黏弹性胶束体系最佳组成为 TCTA/NaSal(5.0%/0.3%)、HAEE/NaSal(5.0%/0.6%)、HAEE/NaCl(5.0%/3.5%);明确了表面活性剂质量分数对 HAEE/NaSal 和 HAEE/NaCl 胶束体系流变性影响。

(3)HAEE/NaSal 胶束体系具有较好黏弹性和剪切触变性。模温和黏温关系的研究结果表明,HAEE/NaSal(5.0%/0.6%)胶束体系具有热触变性和热增稠行为。

参考文献

- [1] Liu Y, Zheng X, Peng X, *et al.* Influence of natural fractures on propagation of hydraulic fractures in tight reservoirs during hydraulic fracturing [J]. *Marine and Petroleum Geology*, 2022, 138:105505.
- [2] Yang X, Mao J, Mao J, *et al.* The role of KCl in cationic Gemini viscoelastic surfactant based clean fracturing fluids [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 606:125510.
- [3] Yang J, Cui W, Lu Y, *et al.* Instant gel formation of viscoelastic surfactant fracturing fluids by diluting through lamellar liquid crystal [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2015, 125:90-94.
- [4] Wu X, Song Z, Zhen J, *et al.* A smart recyclable VES fluid for high temperature and high pressure fracturing [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, 190:107097.
- [5] Peterson J D, Zou W, Larson R G, *et al.* Wormlike micelles revisited: A comparison of models for linear rheology [J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 2023, 322:105149.
- [6] Candau S J, Khatory A, Lequeux F, *et al.* Rheological behaviour of wormlike micelles: Effect of salt content [J]. *Le Journal de Physique*

- IV, 1993, 03(C1): C1-197-C1-209.
- [7] Gaudino D, Costanzo S, Ianniruberto G, *et al.* Linear wormlike micelles behave similarly to entangled linear polymers in fast shear flows[J]. *Journal of Rheology*, 2020, 64(4): 879-888.
- [8] Cates M E. Reptation of living polymers; Dynamics of entangled polymers in the presence of reversible chain_scission reactions[J]. *Macromolecules*, 1987, 20(9): 2289-2296.
- [9] Chen J, Tan X, Fang B, *et al.* Rheological behavior of a novel fracturing fluid formed from amine oxide surfactants[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2022, 25(5): 601-612.
- [10] Maswal M, Dar A A. Mixed micelles of sodium cholate and Brij30; Their rheological behaviour and capability towards solubilization and stabilization of rifampicin[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2013, 436: 704-713.
- [11] Zhang J, Li H, Xue L, *et al.* Rheological behavior of thread_like fiber solutions formed from a rosin_based surfactant with two head groups[J]. *Soft Matter*, 2022, 18(35): 6694-6702.
- [12] Kusano T, Akutsu K, Iwase H, *et al.* Structural study on aggregation behavior of star_type trimeric surfactant in the presence of sodium salicylate[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, 497: 109-116.
- [13] Chen J, Fang B, Yu L, *et al.* Interfacial rheological property and rheokinetics of a novel photoreversible micellar system[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2016, 37(2): 183-189.
- [14] Yasuda K, Armstrong R C, Cohen R E. Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes [J]. *Rheologica Acta*, 1981, 20(2): 163-178.
- [15] Xu W, Han X, Fang B, *et al.* Rheology on novel viscoelastic trimeric octadecyl zwitterionic surfactant micelle solutions [J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2023, 26(5): 667-681.
- [16] Kusano T, Iwase H, Yoshimura T, *et al.* Structural and rheological studies on growth of salt_free wormlike micelles formed by star_type trimeric surfactants[J]. *Langmuir*, 2012, 28(49): 16798-16806.
- [17] He Z, Yue L, Li M, *et al.* Rheological behavior of mixed system of ionic liquid [C8mim]Br and sodium oleate in water[J]. *Frontiers of Chemical Science and Engineering*, 2015, 9(2): 232-241.
- [18] Guo L, Wang Y, Shi S, *et al.* Study on thixotropic properties of waxy crude oil based on hysteresis loop area[J]. *Engineering*, 2015, 7(7): 469-476.
- [19] Wang Y, Huang Q. Evaluation of measurement methods of waxy crude oil thixotropy[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2014, 35(9): 1255-1263.
- [20] Venkatalaxmi A, Padmavathi B S, Amaranath T. A general solution of unsteady Stokes equations[J]. *Fluid Dynamics Research*, 2004, 35(3): 229-236.
- [21] Aryanpanah S, Nasr_El_Din H. Rheological properties of an amine oxide viscoelastic surfactant with application in well stimulation [C]. *Maracaibo, Venezuela: SPE*, 2014.
- [22] Sharma S C, Shrestha L K, Tsuchiya K, *et al.* Viscoelastic wormlike micelles of long polyoxyethylene chain phytosterol with lipophilic nonionic surfactant in aqueous solution[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2009, 113(10): 3043-3050.
- [23] Kwiatkowski A L, Molchanov V S, Orekhov A S, *et al.* Impact of salt co_ and counterions on rheological properties and structure of wormlike micellar solutions[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2016, 120(49): 12547-12556.
- [24] Geng X F, Hu X Q, Jia X C, *et al.* Effects of sodium salicylate on the microstructure of a novel zwitterionic gemini surfactant and its rheological responses[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2014, 292(4): 915-921. ■
-
- (上接第 135 页)
- [33] Dewan A I, Koushik B, Himadri A, *et al.* Synthesis of ultrasmall and monodisperse sulfur nanoparticle intercalated CoAl layered double hydroxide and its electro-catalytic water oxidation reaction at neutral pH[J]. *Nanoscale*, 2019, 11(16): 7560-7566.
- [34] Wen L, Junling S, Peng Z, *et al.* Construction of CoO/Co-Cu-S Hierarchical Tubular Heterostructures for Hybrid Supercapacitors[J]. *Angewandte Chemie*, 2019, 58(43): 15441-15447.
- [35] Wang X, Huang F, Rong F, *et al.* Unique MOF-derived hierarchical MnO₂ nanotubes @ NiCo-LDH/CoS₂ nanocage materials as high performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 42(2): 266-271.
- [36] Dan G, Zhiling L, Changhong L, *et al.* A survey of hybrid energy devices based on supercapacitors[J]. *Green Energy & Environment*, 2023, 8(4): 972-988.
- [37] Chen H, Wang M Q, Yu Y, *et al.* Assembling hollow cobalt sulfide nanocages array on graphene-like manganese dioxide nanosheets for superior electrochemical capacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 40(9): 35040-35047.
- [38] Sing K S W, Everett D H, RAW Haul, *et al.* Reporting physisorption data for gas solid systems with special reference to the determination of surface-area and porosity [J]. *Pure and Applied Chemistry*, 1985, 57(4): 603-619.
- [39] Yu R, Kongjun Z, Guoliang Z, *et al.* Interfacial engineering of MoS₂/V₂O₅@C-rGO composites with pseudocapacitance-enhanced li/na-ion storage kinetics[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(48): 55734-55744.
- [40] Hao C, Qiang W M, Yanan Y, *et al.* Assembling hollow cobalt sulfide nanocages array on graphene-like manganese dioxide nanosheets for superior electrochemical capacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9(40): 35040-35047.
- [41] Bibekananda D, Kuila T, Nam H K, *et al.* Carbon dot stabilized copper sulphide nanoparticles decorated graphene oxide hydrogel for high performance asymmetric supercapacitor[J]. *Carbon*, 2017, 122(10): 247-257.
- [42] Mingzhao L, Jiawei W, Fumin W, *et al.* Construction of internal and external defect electrode materials based on hollow manganese-cobalt-nickel sulfide nanotube arrays[J]. *Applied Surface Science*, 2021, 568(1): 1-11.
- [43] Xiong T, Tan T L, Lu L, *et al.* Harmonizing energy and power density toward 2.7 V asymmetric aqueous supercapacitor[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(14): 1614-1624. ■