

双环氧交联改性黄原胶的制备及流变性能研究

王 刚, 桑欣欣, 张丽萍, 倪才华

江南大学化学与材料工程学院, 江苏 无锡

Email: 1475867203@qq.com

收稿日期: 2021年2月20日; 录用日期: 2021年3月22日; 发布日期: 2021年3月29日

摘要

为了增强黄原胶在油田开采中的使用性能, 本工作以1,4-丁二醇二缩水甘油醚等交联剂分别与黄原胶反应, 制备了交联改性黄原胶; 对产物结构及其流变性能进行了表征, 并对其作为压裂液的基本性能进行了研究。结果表明: 改性后黄原胶样品溶液的各项性能显著提高, 当交联剂占黄原胶质量的7wt%时, 改性后样品溶液的表观粘度增加最大可达6.9倍, 优于目前文献报道; 同时其剪切变稀特性、粘弹性、触变性、耐温耐剪切性、耐盐性和携砂性能等综合性能明显改善。本研究产物在石油开采中具有良好的应用前景。

关键词

黄原胶, 1,4-丁二醇二缩水甘油醚, 流变性能, 石油开采

The Rheological and Thickening Properties of Modified Xanthan Gum Crosslinked by Diepoxides

Gang Wang, Xinxin Sang, Liping Zhang, Caihua Ni

School of Chemistry and Materials Engineering, Jiangnan University, Wuxi Jiangsu
Email: 1475867203@qq.com

Received: Feb. 20th, 2021; accepted: Mar. 22nd, 2021; published: Mar. 29th, 2021

Abstract

To enhance the performance of xanthan gum in oilfield exploitation, the crosslinking modified xanthan gum was prepared through the reaction of 1,4-butanediol diglycidyl ether etc. with xanthan gum. The structure and rheological properties of the product were characterized, and its basic properties as fracturing fluid were investigated. The results showed that the properties of the modified xanthan solution were significantly improved. When the cross-linking agent accounted for 7 wt% of the mass of xanthan, the apparent viscosity of the modified sample solution increased

up to 6.9 times, much better than the current literature reports; and the comprehensive properties such as shear thinning, viscoelasticity, thixotropy, temperature resistance, shear resistance, salt resistance and sand carrying capacity were significantly improved. The product has a good application in the field of oil exploitation.

Keywords

Xanthan Gum, 1,4-Butanediol Diglycidyl Ether, Rheological Properties, Oil Exploitation

Copyright © 2021 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

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



Open Access

1. 引言

黄原胶(XG)是由野油菜黄单胞杆菌产生的一种多阴离子电解质多糖[1]，在三次采油技术中具有重要的用途[2]。但是黄原胶在使用性能上存在诸多问题，例如触变性、耐温耐剪切性、耐盐性不足，增稠效果有待提高，国内外学者尝试通过改性以求解决这些问题。目前黄原胶的常用改性方法包括疏水改性[3][4]、接枝改性[5][6]、与其他材料共混和交联改性等[7]。其中交联改性方法由于容易操作、所需试剂量小、无污染、效果显著等优越性更受人们青睐。无机交联剂主要是多价过渡金属阳离子，交联剂用量少、反应快。但由于重金属有毒、环境污染、易破胶缩水等缺点使应用受到限制。有机交联剂目前主要有戊二醛、三偏磷酸钠[8]和环氧氯丙烷[9]等，但这些试剂也具有一定毒性，改性效果也不尽人意。

为了克服上述缺陷，本工作选用 1,4-丁二醇二缩水甘油醚和聚丙二醇二缩水甘油醚作为交联剂分别对黄原胶改性，制备了改性黄原胶，并进行了表征及流变性能研究，获得一些有意义的结果。所选交联剂具有较高的反应活性、无残留、无毒性污染，反应容易控制，改性产物性能优异，在石油开采领域具有潜在的应用前景。

2. 实验部分

2.1. 材料和仪器

黄原胶(XG，食品级)，山东阜丰发酵有限公司；1,4-丁二醇二缩水甘油醚(BDDE，环氧值 0.63~0.74)，购自无锡惠龙电子材料有限公司；聚丙二醇二缩水甘油醚(PPGDGE，环氧值 0.28~0.36)，购自滁州惠盛电子材料有限公司；无水乙醇(分析纯)，国药化学试剂有限公司。20~40 目支撑剂陶粒，密度 1.67 g/cm³。人工海水的制备方法按以下配比[10]：NaCl 26.7, MgCl₂ 2.2, MgSO₄ 3.2, NaHCO₃ 0.19, KCl 0.72, CaCl₂ 1.15(g/L)。

全反射傅里叶变换红外光谱仪(ATR-FTIR, Nicolet 6700 型，Thermo Inc.美国)；X 射线衍射仪(XRD, D8 型，布鲁克 AXS，德国)；旋转流变仪(DHR-3, TA，美国)。

2.2. 样品的制备

将 2.0 g XG 加入到 100 mL 去离子水中，搅拌溶解，用 1 mol/L 溶液调节 pH 为 11。搅拌下滴加一定量的双环氧缩水甘油醚，升温至 50°C，搅拌反应 4 h，用 80% 乙醇析出产物，用无水乙醇洗涤 3 次，60°C 干燥 24 h，研成粉末备用。改变交联剂与黄原胶的质量比，得到一系列样品。

2.3. 测试与表征

采用 ATR-FTIR 测定样品的结构，测定范围 4000~500 cm⁻¹；采用旋转流变仪测定其表观粘度和流变性

能, 转子为直径 40 mm 的 2°锥板, 间隙 53 μm 。表观粘度测试: 剪切速率 170 s^{-1} , 样品浓度 0.2~0.7 wt%。剪切变稀曲线测试: 溶液浓度 0.5 wt%, 温度 30.0°, 剪切速率从 0.01 增加到 1000 s^{-1} 。振荡测试: 频率为 1.0 Hz, 应变扫描范围为 0.01% 到 100%, 得到线性粘弹性区的上限。粘弹性测试: 角频率变化范围 0.1 至 100 rad/s。触变性测试: 曲线第一段是在 30 s 内剪切速率从 0 升高到 170 s^{-1} , 第二段是在 30 s 内剪切速率从 170 降低到 0 s^{-1} 。耐温耐剪切性能测试: 转子为直径 40 mm 的平板, 间隙 500 μm 。在 170 s^{-1} 恒定剪切速率下测试黏度随测试时间的变化, 温度在 15 min 内由 30°C 升温至 80°C, 然后在 80°C 下恒温 45 min。

配制一系列 XG 和 DXG1 溶液, 加入砂比为 30% 的 20~40 目支撑剂陶粒, 玻璃棒搅拌均匀后, 倒入量筒中静置, 观察并计算支撑剂的沉降速度。

3. 结果与讨论

3.1. 交联比例

交联比例对改性样品表观粘度的影响见表 1。在 0.5 wt% 的浓度下, XG 的表观粘度为 44.4 mPa·s, 当 BDDE 与 XG 的质量比从 1 wt% 增加到 7 wt% 时, 表观粘度由 186.7 mPa·s 增加到 305.7 mPa·s。采用 PPGDGE 交联改性时, 粘度变化趋势相同, 表观粘度从 180.3 mPa·s 增加到 258.5 mPa·s。改性样品的表观粘度随交联率的增加而增大, 即网络结构增强。当双环氧化合物含量进一步增加到 9 wt% 时, 改性样品的表观粘度明显降低。结果表明, 当交联率过高时, 改性样品的网络结构太强, 导致表观粘度和水溶性下降[11]。因此, 在接下来的研究中, 交联比例固定在 7 wt%。

Table 1. Effect of cross-linking ratio on apparent viscosity of modified XG

表 1. 交联比例对改性 XG 表观粘度的影响

样品	交联剂用量(wt%)	XG(g)	BDDE(g)	PPGDGE(g)	表观粘度(mPa·s)
XG	-	-	-	-	44.4
BDDE-cXG-1	1	2.0	0.02	-	186.7
BDDE-cXG-3	3	2.0	0.06	-	210.3
BDDE-cXG-5	5	2.0	0.10	-	243.8
BDDE-cXG-7	7	2.0	0.14	-	305.6
BDDE-cXG-9	9	2.0	0.18	-	91.4
PPGDGE-cXG-1	1	2.0	-	0.02	180.3
PPGDGE-cXG-3	3	2.0	-	0.06	202.4
PPGDGE-cXG-5	5	2.0	-	0.10	226.4
PPGDGE-cXG-7	7	2.0	-	0.14	258.5
PPGDGE-cXG-9	9	2.0	-	0.18	77.6

3.2. 结构表征

对改性黄原胶的 X 射线衍射分析表明: 在 $2\theta = 21.7^\circ$ 处具有宽衍射峰, 反映了材料的非晶态性质, 对应于晶面间距等于 4.08 nm。BDDE-cXG 和 PPGDGE-cXG 在 $2\theta = 20.3^\circ$ 和 22.1° 处有明显的宽峰, 晶面间距分别为 4.3 nm 和 4.0 nm, 由于引入了双环氧化合物, 改性 XG 与 XG 的结构略有不同(图 1(a))。

改性黄原胶的红外光谱(图 1(b))显示: 在 3000~3700 cm^{-1} 的宽吸收峰是由-OH 基团的伸缩振动引起的, 2889 cm^{-1} 的特征峰是由 C-H 键的对称和不对称伸缩振动引起的, 在 1721 cm^{-1} 和 1605 cm^{-1} 处出现的峰值分别是由 XG 中 C=O 键的拉伸和不对称拉伸引起的。由于双环氧交联剂与黄原胶的基团相似, 导

致交联后的样品与 XG 的红外光谱基本一致。在 1022 cm^{-1} 处的吸收峰是 C-O-C 酰键的特征吸收峰[12][13]，XG、BDDE-cXG-7 和 PPGDGE-cXG-7 在此处吸收峰的强度不同，改性后黄原胶在 1022 cm^{-1} 处的吸收峰强度显著增强，说明改性后酰键基团含量增加，这表明双环氧化合物与 XG 反应成功。

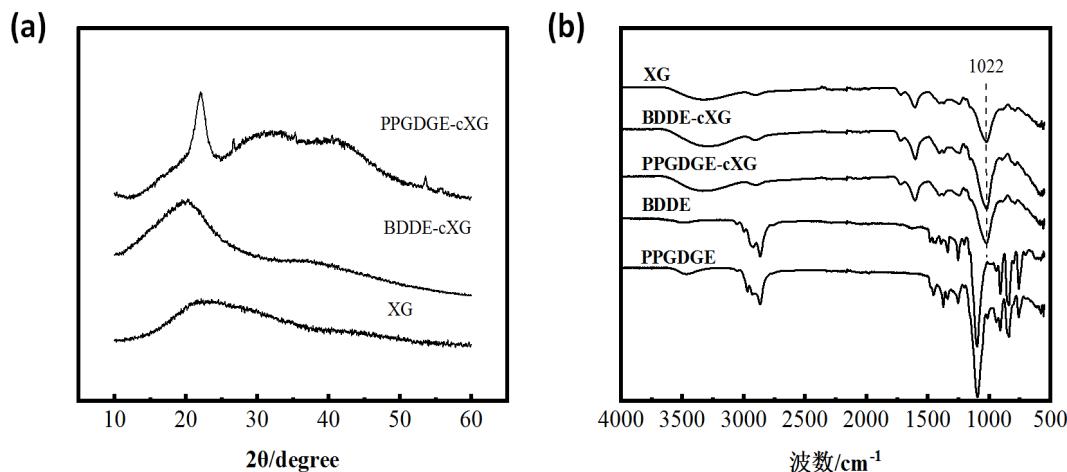


Figure 1. XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of XG and modified XG
图 1. XG 和改性 XG 的 XRD 图谱(a)和红外光谱图(b)

3.3. 流变性能

3.3.1. 表观粘度

改性黄原胶溶液的表观粘度随浓度的变化见图 2。整体上表观粘度随浓度的增加而增加，其中 BDDE-cXG-7 和 PPGDGE-cXG-7 增加速度更为明显。在 0.5 wt% 的样品浓度下，XG、BDDE-cXG-7 和 PPGDGE-cXG-7 的表观粘度分别为 44.4、305.7 和 225.9 mPa·s，BDDE-cXG-7 和 PPGDGE-cXG-7 的粘度分别是 XG 的 6.9 倍和 5.1 倍。而文献报道采用环氧氯丙烷交联改性黄原胶溶液的表观粘度仅提高 2.6 倍[9]，本研究中双环氧化合物改性黄原胶的增稠性能优异，表观粘度显著增加。由于采用了双环氧化合物，分子链的长度和链段间的链结点增加，因而溶液的表观粘度显著增大。优异的增稠效果对于减少黄原胶的用量、降低成本、提高使用性能具有十分重要的意义。

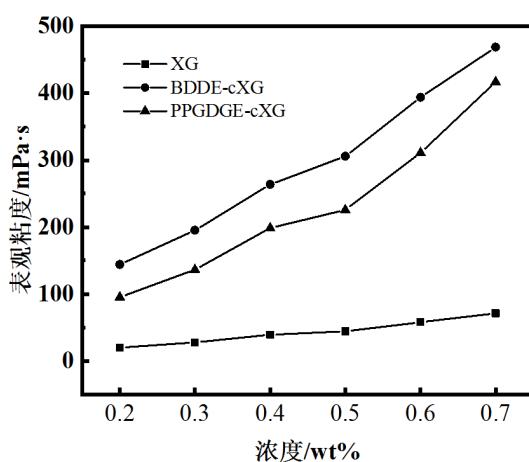


Figure 2. Relationship between apparent viscosity and solution concentration of XG and modified XG
图 2. XG 和改性 XG 的表观粘度与溶液浓度的关系

3.3.2. 剪切变稀行为

如图 3 所示, XG 和改性样品的粘度随着剪切速率的增加而降低, 由于多糖链在高速剪切下的取向, 呈现出假塑性流体的剪切变稀行为。Cross 模型可以用来描述溶液的流变特性[14] [15]。

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + (k\dot{\gamma})^m}$$

其中 $\dot{\gamma}$ 是剪切速率, η_∞ 是高剪切速率下的极限粘度, η_0 是零剪切速率下的极限粘度, k 是与物理键断裂有关的常数, m 是幂指数。 η_0 、 η_∞ 、 k 和 m 的值见表 2。零剪切粘度 η_0 随浓度的增加而增大, 在一定程度上反映了溶液的网络结构强度和悬浮能力。交联改性后, η_0 的值显著提高, 在相同浓度下, BDDE-cXG-7 比 PPGDGE-cXG-7 的值高, 说明改性样品具有更好的增稠能力, 网络结构强度明显增强。在高剪切速率区域, 所有测试溶液的流动曲线都收敛到与极限粘度 η_∞ 非常相似的趋势。高相关系数($R^2 > 0.99$)表明, 流动曲线的实验数据与拟合结果吻合良好。

3.3.3. 粘弹性

粘弹性反映了流体随时间的流变特性, 如图 4 所示, 弹性模量 G' 在整个角频率上占主导地位, XG 和改性样品溶液呈现出弱凝胶行为。在相同浓度下, 改性样品溶液的弹性模量 G' 和粘性模量 G'' 均高于 XG 溶液, BDDE-cXG-7 溶液略高于 PPGDGE-cXG-7 溶液。由于交联后分子链段缠结度增加, 网络结构增强, 改性样品溶液的粘弹性优于原黄原胶溶液。

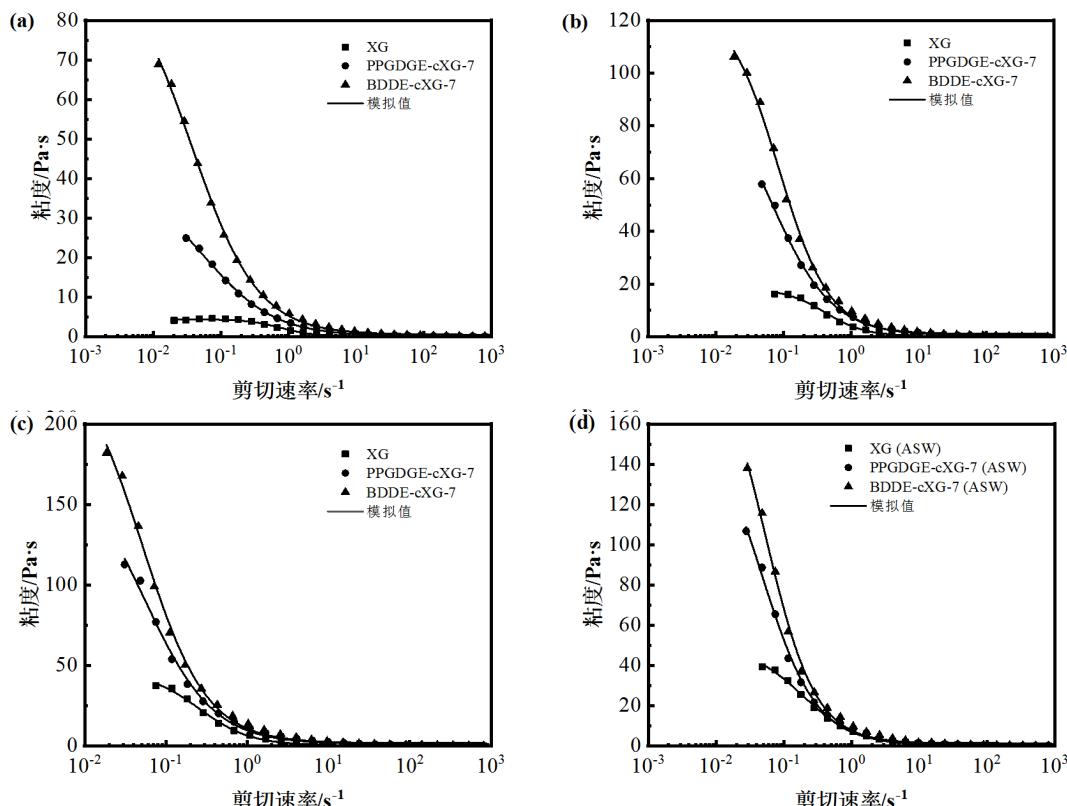


Figure 3. The relationship between viscosity and shear rate of xanthan gum and modified XG solution: 0.3 wt% (a), 0.5 wt% (b), 0.7 wt% (c) and 0.5 wt% modified XG solution in artificial seawater (d)

图 3. 标黄原胶和改性 XG 溶液的粘度与剪切速率的关系 0.3 wt% (a), 0.5 wt% (b), 0.7 wt% (c) 和人工海水中 0.5 wt% 的改性 XG 溶液(d)

Table 2. The results of cross model fitting XG and modified XG flow curves
表 2. Cross 模型拟合 XG 和改性 XG 的流动曲线结果

样品	浓度(wt%)	模型参数				R^2
		η_0 (Pa·s)	η_∞ (Pa·s)	k(s)	m	
XG	0.3	4.6087	0.1098	1.3828	1.6236	0.9943
XG	0.5	18.2519	0.2257	2.4068	1.4498	0.9963
XG	0.7	46.0437	0.3923	3.9068	1.3670	0.9968
BBDE-cXG-7	0.3	39.9145	0.1901	16.9332	0.8446	0.9992
BBDE-cXG-7	0.5	126.6120	1.4343	11.6607	1.1631	0.9981
BBDE-cXG-7	0.7	248.0619	1.8350	19.6330	1.0994	0.9977
PPGDGE-cXG-7	0.3	96.7132	0.5373	26.7752	0.8927	0.9991
PPGDGE-cXG-7	0.5	104.8373	0.4388	16.0535	0.9474	0.9987
PPGDGE-cXG-7	0.7	179.7440	1.2565	18.1076	1.0373	0.9965
XG(人工海水)	0.5	49.2173	0.3158	5.1484	1.1016	0.9979
BBDE-cXG-7(人工海水)	0.5	208.1972	1.3828	18.6987	1.1776	0.9965
PPGDGE-cXG-7(人工海水)	0.5	170.9668	0.9042	21.4732	1.0758	0.9969

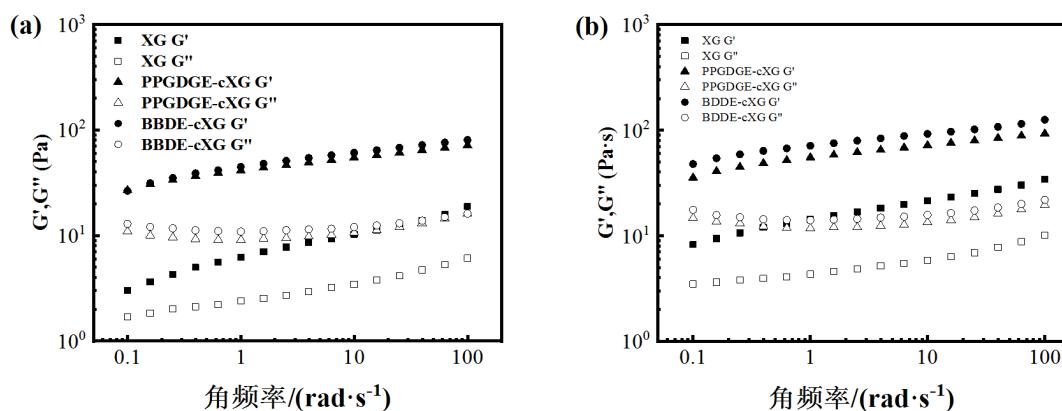


Figure 4. Viscoelasticity of XG and modified samples at 0.5 wt% (a) and 0.7 wt% (b)
图 4. XG 和改性样品在 0.5 wt% (a) 和 0.7 wt% (b) 浓度下的粘弹性

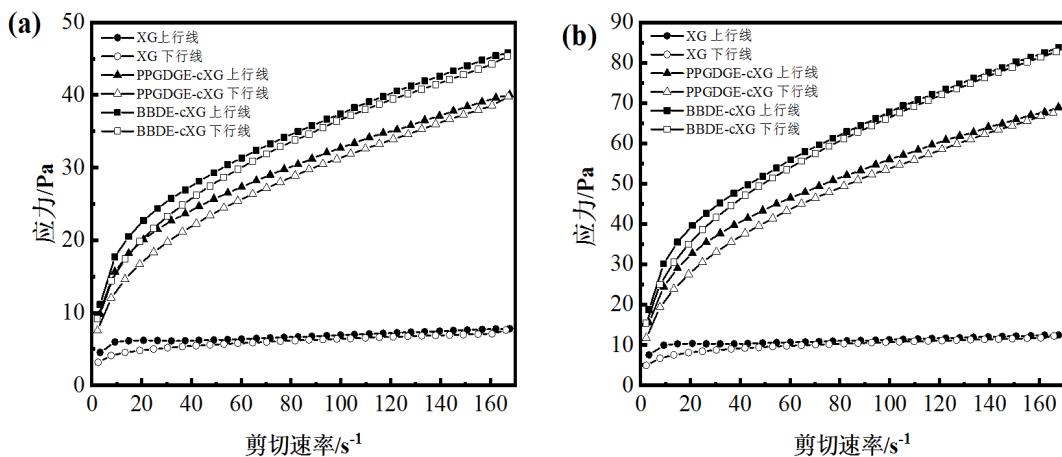


Figure 5. C The thixotropy of XG and its modified samples is 0.5 wt% (a), 0.7 wt% (b)
图 5. XG 及其改性样品的触变性 0.5 wt% (a), 0.7 wt% (b)

3.3.4. 触变性

触变效应是由于在外力作用下液体内部的结构遭到破坏，破坏速率大于其恢复速率，导致滞后环的生成，滞后环的面积表征触变性。XG 和改性样品的触变性见图 5，上行应力线大于下行应力线，表明滞后环的形成。在相同浓度下，改性样品溶液的滞回线明显大于 XG 溶液，且随着浓度的增加，滞回线面积增大。结果表明，改性样品溶液的网络结构比 XG 强，BDDE-cXG-7 溶液略高于 PPGDGE-cXG-7 溶液。

3.3.5. 耐温耐剪切性能

XG 和改性样品的耐温耐剪切性能见图 6。结果表明，黄原胶改性后耐热性显著提高。在 15 min 内升热到 80°C 后恒温，XG、BDDE-cXG-7 和 PPGDGE-cXG-7 溶液的保留粘度分别为 62.5 mPa·s、161.1 mPa·s 和 231.7 mPa·s，改性样品的粘度分别比 XG 提高了 3.7 倍和 2.6 倍。而文献报道在同样条件下，阳离子改性黄原胶的保留粘度提高 1.2 倍[16]；环氧氯丙烷交联改性黄原胶的保留粘度提高 1.9 倍[9]，说明本工作结果优于文献报道。这是因为通过双环氧交联改性，破坏了黄原胶的部分双螺旋结构，增加了纠缠密度和缠结点，提供了更高的保留粘度。

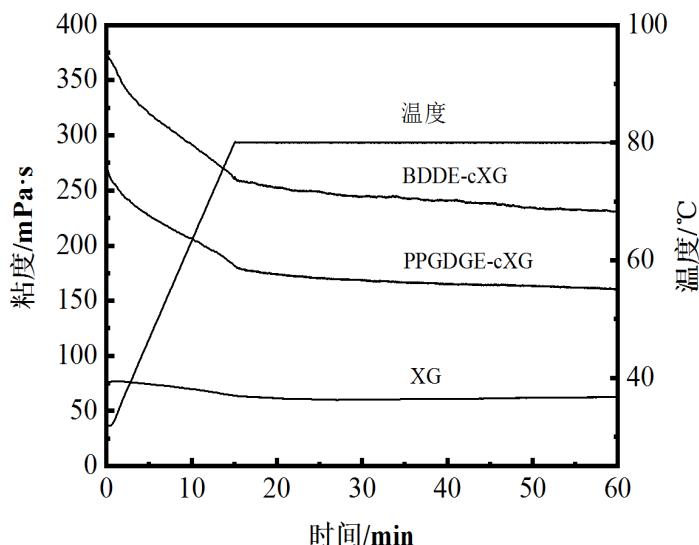


Figure 6. Heat resistance performance of XG and modified XG

图 6. XG 和改性 XG 的耐温耐剪切性能

3.4. 盐的影响

以氯化钠溶液和人工海水为溶剂，研究了盐对交联改性样品溶液的影响。如图 7(a)所示，随着 Na^+ 浓度的增加，改性样品溶液的表观粘度降低，当进一步增加 Na^+ 浓度时，表观粘度变化不大[17]。在人工海水溶液中，剪切稀化行为没有明显变化(图 3(d))，但由于海水溶液中多价金属离子破坏了黄原胶的双螺旋结构，使网络强度降低(图 7(b))。

3.5. 携砂性能

陶粒在不同浓度的 XG 和改性 XG 溶液中的沉降速度见表 3。由表可知，改性 XG 携砂溶液的陶粒沉降速度远小于 XG 携砂溶液；并且经过 48 h 后，6 g/L 改性 XG 溶液中的陶粒仍无明显沉降，表明改性 XG 溶液的携砂性能明显优于 XG 溶液。

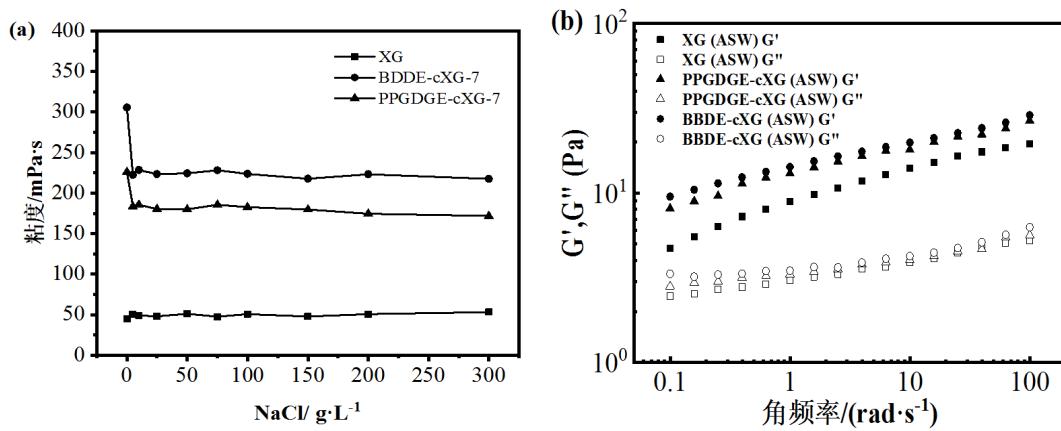


Figure 7. The effect of NaCl on the apparent viscosity of the modified sample (a); the viscoelasticity of the modified sample in Artificial seawater (b)

图 7. NaCl 对改性样品表现粘度的影响(a); 人工海水溶液中改性样品的粘弹性(b)

Table 3. Settling velocity of ceramsite in XG and modified XG solutions with different concentrations
表 3. 陶粒在不同浓度 XG 和改性 XG 溶液中的沉降速度

浓度/(g·L ⁻¹)	沉降速度/(mm·min ⁻¹)		
	XG	BDDE-cXG-7	PPGDGE-cXG-7
4	1.9658	0.0917	0.1468
5	0.4013	0.0324	0.0612
6	0.1332	0	0

4. 结论

用双环氧合物分别对黄原胶进行交联改性，交联剂最佳用量为 7 wt%，改性后 XG 溶液的表现粘度提高可达 6.9 倍，优于目前文献的报道。改性 XG 溶液比改性前具有更好的弹性模量 G'、粘性模量 G'' 和触变性能。在 80 °C 和 170 s⁻¹ 恒剪切速率下 45 min 后，改性 XG 溶液的保留粘度分别提高了 3.7 倍和 2.6 倍，超过文献报道值。改性样品具有良好的耐盐性，在石油开采等领域具有潜在的应用前景。

基金项目

江苏省自然科学基金(BK20161128), MOE & SAEA for the 111 Project (B13025)。

参考文献

- [1] 郭瑞, 丁恩勇. 黄原胶的结构、性能与应用[J]. 日用化学工业, 2006, 36(1): 42-45.
- [2] 王斌, 周迅. 三次采油技术在中原油田的应用进展[J]. 油田化学, 2020: 37(3): 552-556.
- [3] Quan, H., Hu, Y., Huang, Z. and Duan, W. (2019) Preparation and Property Evaluation of a Hydrophobically Modified Xanthan Gum XG-C16. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **41**, 656-666. <https://doi.org/10.1080/01932691.2019.1610425>
- [4] Roy, A., Comesse, S., Grisel, M., Hucher, N., Souguir, Z. and Renou, F. (2014) Hydrophobically Modified Xanthan: An Amphiphilic but Not Associative Polymer. *Biomacromolecules*, **15**, 1160-1170. <https://doi.org/10.1021/bm4017034>
- [5] Zheng, M., Lian, F., Zhu, Y., et al. (2019) pH-Responsive Poly (Xanthan Gum-g-Acrylamide-g-Acrylic Acid) Hydrogel: Preparation, Characterization, and Application. *Carbohydrate Polymers*, **210**, 38-46. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.01.052>
- [6] 胡静璇, 周爱军, 管政, 等. 黄原胶改性三元共聚高吸水树脂的制备及其生物降解性能[J]. 化工新型材料, 2016,

- 44(4): 143-145.
- [7] Petri, D.F.S. (2015) Xanthan Gum: A Versatile Biopolymer for Biomedical and Technological Applications. *Journal of Applied Polymer Science*, **132**, 42035. <https://doi.org/10.1002/app.42035>
- [8] 刘茹, 李海平, 侯万国. 三偏磷酸钠交联黄原胶的制备及其溶液流变性[J]. 应用化学, 2015, 32(9): 1061-1069.
- [9] Zhang, H., Fang, B., Lu, Y., et al. (2017) Rheological Properties of Water-Soluble Cross-Linked Xanthan Gum. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **38**, 361-366. <https://doi.org/10.1080/01932691.2016.1169929>
- [10] Pi, G., Li, Y., Bao, M., et al. (2016) Novel and Environmentally Friendly Oil Spill Dispersant Based on the Synergy of Biopolymer Xanthan Gum and Silica Nanoparticles. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, **4**, 3095-3102. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b00063>
- [11] Milas, M., Rinaudo, M., Duplessix, R., Borsali, R. and Lindner, P. (1995) Small Angle Neutron Scattering from Polyelectrolyte Solutions: From Disordered to Ordered Xanthan Chain Conformation. *Macromolecules*, **28**, 3119-3124. <https://doi.org/10.1021/ma00113a014>
- [12] 张华. 现代有机波谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社教材出版中心, 2005: 265-267.
- [13] Yahoum, M.M., Moulaï-Mostefa, N. and Le Cerf, D. (2016) Synthesis, Physicochemical, Structural and Rheological Characterizations of Carboxymethyl Xanthan Derivatives. *Carbohydrate Polymers*, **154**, 267-275. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.080>
- [14] Reinoso, D., Martín-Alfonso, M.J., Luckham, P.F. and Martínez-Boza, F.J. (2019) Rheological Characterisation of Xanthan Gum in Brine Solutions at High Temperature. *Carbohydrate Polymers*, **203**, 103-109. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.09.034>
- [15] Cross, M.M. (1965) Rheology of Non-Newtonian Fluids: A New Flow Equation for Pseudoplastic Systems. *Journal of Colloid Science*, **20**, 417-437. [https://doi.org/10.1016/0095-8522\(65\)90022-X](https://doi.org/10.1016/0095-8522(65)90022-X)
- [16] 张洪, 卢拥军, 方波. 阳离子黄原胶的合成及性能评价[J]. 油田化学, 2017, 34(1): 33-37.
- [17] Liang, K., Han, P., Chen, Q., Su, X. and Feng, Y. (2019) Comparative Study on Enhancing Oil Recovery under High Temperature and High Salinity: Polysaccharides Versus Synthetic Polymer. *ACS Omega*, **4**, 10620-10628. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b00717>