

油田化学品与油品添加剂

# 聚醚改性有机硅表面活性剂构效关系 及压裂助排性能

刘汉斌<sup>1,2</sup>, 石华强<sup>1,2</sup>, 杨帅飞<sup>3</sup>, 侯乐锴<sup>1,2</sup>, 马占国<sup>1,2</sup>,  
李小玲<sup>1,2</sup>, 丁玲<sup>4</sup>, 罗群兴<sup>4\*</sup>

(1. 长庆油田分公司油气工艺研究院, 陕西 西安 710021; 2. 低渗透油气田勘探开发国家工程实验室, 陕西 西安 710021; 3. 西安石油大学 化学化工学院, 陕西 西安 710065; 4. 西北大学 化工学院, 陕西 西安 710127)

**摘要:** 以 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷 (MDHM) 和 3 种烯丙基聚醚 [甲基烯丙基聚氧乙醚 (MAPEG)、烯丙基聚氧乙醚乙酰基醚 (APAE) 和烯丙基聚氧烷基环氧基醚 (APAEE)] 构筑了 3 种聚醚改性有机硅表面活性剂 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS (ATS 代表 3-氨基丙基三硅氧烷)。采用响应面法得到最佳合成条件, 评价了 3 种聚醚改性有机硅表面活性剂的表面张力、界面张力、乳化、润湿和耐水解稳定性, 探究 3 种表面活性剂分子结构与其性能之间的构效关系。以耐水解稳定性最好的双子型有机硅表面活性剂 APAEE-MDHM-ATS 作为压裂用助排剂, 考察了其 与胍胶压裂液的配伍性和破胶后返排性能。结果表明, 烯丙基聚醚封端基团的亲疏水性、界面层表面活性分子堆积体积/横截面积、静电势分布是影响表面张力、界面张力、乳化性能、耐水解稳定性和润湿性的主要因素。添加质量分数为 0.3% 的 APAEE-MDHM-ATS 水溶液时, 胍胶压裂液破胶后黏度为 2.8 mPa·s, 表面张力为 22.4 mN/m, 助排率约为 45%。

**关键词:** 有机硅表面活性剂; 表面张力; 构效关系; 助排剂; 压裂; 油田化学品

中图分类号: TQ630; TE357.12 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 09-2071-11

## Structure-function relationship of polyether-modified siloxane surfactants and clean-up performance as fracturing fluid

LIU Hanbin<sup>1,2</sup>, SHI Huaqiang<sup>1,2</sup>, YANG Shuaifei<sup>3</sup>, HOU Lekai<sup>1,2</sup>, MA Zhanguo<sup>1,2</sup>,  
LI Xiaoling<sup>1,2</sup>, DING Ling<sup>4</sup>, LUO Qunxing<sup>4\*</sup>

(1. Oil & Gas Technology Research Institute, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Engineering Laboratory of Low Permeability Oil and Gas Field Exploration and Development, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, Shaanxi, China; 4. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710127, Shaanxi, China)

**Abstract:** Three polyether-modified silicone surfactants, MAPEG-MDHM, APAE-MDHM and APAEE-MDHM-ATS (ATS represents 3-aminopropyl trisiloxane) were constructed from heptamethyltrisiloxane (MDHM) and three allyl polyethers [methyl allyl polyoxyethylene ether (MAPEG), allyl polyoxyethylene ether (APAE) and allyl polyoxy alkyl epoxy ether (APAEE)], with the optimum synthesis conditions determined by response surface methodology. The surface tension and interfacial tension, emulsification, wettability and hydrolytic stability of three polyether-modified silicone surfactants were evaluated, and the structure-function relationship of three surfactants was elucidated. The compatibility and flowback performance of APEE-MDHM-ATS, a Gemini silicone surfactant with the best hydrolytic stability as a fracturing clean-up additive, on guanidine fracture

收稿日期: 2024-09-25; 定用日期: 2024-12-16; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240734

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司攻关性应用性科技专项“致密砂岩气提高采收率关键技术研究”(2023ZZ25)

作者简介: 刘汉斌(1977—), 男, 高级工程师, E-mail: lhb\_cq@petrochina.com.cn. 联系人: 罗群兴(1987—), 男, 副教授, E-mail: qxluo@nwu.edu.cn.

fluid were further analyzed. The results showed that the hydrophilicity of allyl polyether sealing groups, the molecular volume/cross-sectional area of surfactant stacked at interface, and electrostatic potential distribution were the main factors affecting the surface/interface tension, emulsification and hydrolytic stability, and wettability. When APAEE-MDHM-ATS aqueous solution with a mass fraction of 0.3% was added, the viscosity of guanidine fracture fluid was 2.8 mPa·s, the surface tension was 22.4 mN/m, and the cleanup efficiency about 45%.

**Key words:** organosilicon surfactants; surface tension; structure-function relationship; clean-up additives; fracturing; oil field chemicals

压裂是低渗透油气藏开发、改造和增产的重要措施。压裂作业结束后,需将破胶后的压裂残液及时返排出地层。由于储层存在毛细管阻力、水锁以及贾敏效应等,导致地层驱动压力无法将压裂工作液完全排出,造成储层二次伤害和油气采出率降低。为此,通常向压裂体系中添加氟碳类表面活性剂作为助排剂,以降低残液表界面张力,改善岩石表面润湿性,提高破胶液的疏通性和返排效率<sup>[1-2]</sup>。然而,氟碳类助排剂存在降解困难和持久性生物累积等生态环境问题。因此,开发环境友好型且兼具高效性能的非氟碳助排剂,对油气田开发具有重要意义和应用价值。

有机硅表面活性剂具有优良的表界面活性和配伍性,广泛应用在日用化工、纺织和农业等领域<sup>[3-7]</sup>。由于硅原子半径较大,与烷基可形成较大体积和横截面积,且分子构象能量较低,易于平衡表面分子剩余力,可显著降低水溶液表面张力(20~35 mN/m)<sup>[5,8-9]</sup>,因此,有机硅表面活性剂性能接近氟碳类表面活性剂。另外,有机硅表面活性剂化学结构丰富,表界面和物化性质可调,疏水端通常为硅氧烷(Si—O—Si)、硅烷(Si—Si)和硅碳烷(Si—C—Si)等基团,亲水端为烯丙基聚醚、碳水化合物和多元醇等基团。研究发现,聚醚的化学结构、类型、相对分子质量和封端基团等对表面活性剂的表界面张力、乳化、铺展和耐水解稳定性等均有影响<sup>[10-11]</sup>。李英<sup>[12]</sup>研究了烯丙醇聚醚改性含氢硅油表面活性剂的消泡性能,结果表明,其具有表面活性高、铺展系数大、消泡效力高的优点。ZHANG 等<sup>[13]</sup>发现,氨基葡萄糖改性的硅氧烷表面活性剂具有优异的铺展性能。陈耀彬等<sup>[14]</sup>制备了六亚甲基二氨基甲酸烯丙基聚氧乙烯醇酯改性七甲基三硅氧烷双子型有机硅表面活性剂,发现其双子型结构的空位阻可以提高自身的抗水解性能。

近年来,聚醚改性硅氧烷表面活性剂的研究已经取得较大进展,但依然缺乏对其构效关系在分子水平上的研究。同时,其应用在油气田开发领域的相关报道也较少。

本文拟以 1,1,1,3,5,5,5-七甲基三硅氧烷(MDHM)为疏水端,3 种烯丙基聚醚〔甲基烯丙基聚氧乙烯醚(MAPEG)、烯丙基聚氧烷基乙醚基醚(APAE)和烯

丙基聚氧烷基环氧基醚(APAEE)]为亲水端,利用硅氢加成和环氧胺化反应,实现疏水端和聚醚亲水链的化学嫁接,构筑 3 种有机硅表面活性剂模型分子,通过改变亲水端的聚醚类型、相对分子质量和封端基团,系统研究有机硅表面活性剂的分子结构与表界面张力、乳化、润湿和耐水解稳定性之间的构效关系,并以耐水解稳定性较好的产品作为助排剂主剂,研究其与胍胶压裂液的配伍性和返排性能。以期有机硅表面活性剂的分子设计提供依据,并为环境友好型非氟碳压裂用有机硅助排剂的制备提供参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

MDHM(质量分数 ≥ 99%,摩尔质量 222.5 g/mol)、六甲基二硅氧烷(HMDS,质量分数 ≥ 99%),浙江润禾有机硅新材料有限公司;3-氨基丙基二乙氧基甲基硅烷(3-APMS,质量分数 ≥ 99%),湖北东曹化学科技有限公司;四甲基氢氧化铵(TMAH,质量分数 ≥ 99%),上海邦成化工有限公司;四甲基二乙氧基二硅氧烷(DTDS,质量分数 ≥ 99%),武汉克米克生物医药技术有限公司;MAPEG( $M_n = 380$  g/mol,质量分数 ≥ 99%)、APAE( $M_n = 538$  g/mol,质量分数 ≥ 99%)、APAEE( $M_n = 610$  g/mol,质量分数 ≥ 99%),扬州晨化新材料股份有限公司;氯铂酸,AR,上海泽叶生物科技有限公司;无水乙醇、异丙醇、氢氧化钠、盐酸(质量分数 36%~38%)、碳酸氢钠、无水煤油、四氯化碳、甲苯,AR,西安三浦化学试剂有限公司;石油醚,AR,上海泰坦科技股份有限公司;黏土稳定剂(COP-3)、交联剂(JL-9)、破胶剂(过硫酸铵)、杀菌剂(CJSJ-3)、调节剂(TJ-1),长庆油田工艺研究院。

VERTEX 70 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)、AVANCE III HD 500 MHz 型全数字化超导核磁共振波谱仪(NMR),德国 Bruker 公司;SIGMA700 型全自动表面张力仪,瑞典 Biolin Scientific 公司;SITE100 型旋滴界面张力仪,德国 Kruss 公司;JC2000DS 型接触角测量仪,上海中晨数字技术有限公司;BK-RE-1A 型旋转蒸发仪,济南爱来宝仪器设备有限公司;LV-SSR 型黏度计,上海方瑞仪器有限公司。

## 1.2 方法

### 1.2.1 Karstedt 催化剂制备

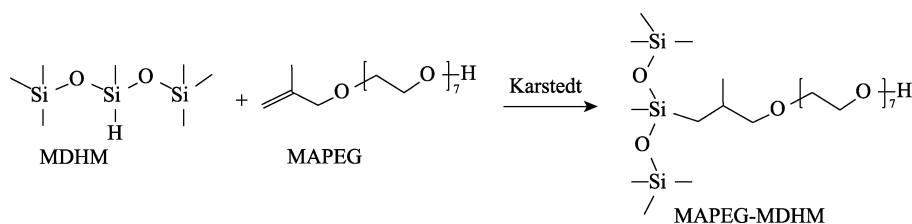
按照文献[15-16]方法制备 Karstedt 催化剂。

将 0.2 g 氯铂酸、0.4 g 碳酸氢钠、1.0 g 的 DTDS 和 2.5 g 无水乙醇混合后, 升温到 60 °C 回流反应 30 min。反应结束后, 静置 15 h, 得黄褐色黏稠液体, 即配合物。将配合物和异丙醇按照质量比 1 : 10 混合溶解, 得到 Karstedt 催化剂, 备用。

### 1.2.2 聚醚改性有机硅表面活性剂制备

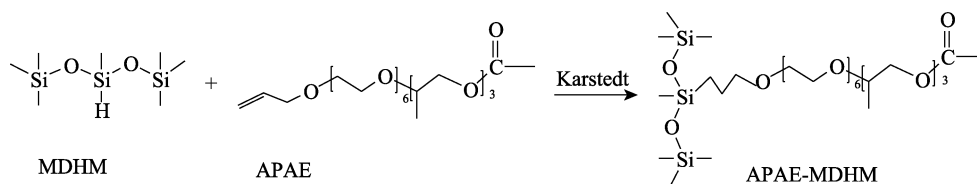
#### 1.2.2.1 MAPEG-MDHM 合成

在 250 mL 干燥三口烧瓶中, 按照  $n(\text{MDHM})$  :



#### 1.2.2.2 APAE-MDHM 合成

采用 MAPEG-MDHM 的制备方法和步骤, 调整



#### 1.2.2.3 APAEE-MDHM-ATS 合成

首先, 按照文献[17-18]方法合成 3-氨基三硅氧烷 (3-ATS)。然后, 根据 MAPEG-MDHM 的制备方法和步骤, 在 250 mL 干燥三口烧瓶中加入 20.00 g 的 APAEE, 通入  $\text{N}_2$  并开启冷凝水, 缓慢加热至 70 °C, 加入用量为 9 mg/L Karstedt 催化剂, 然后升温至 100 °C, 通过滴液漏斗缓慢加入 7.79 g (0.035 mol) MDHM 并恒温反应 4 h。待反应结束后, 通过减压蒸馏除去未反应的 MDHM, 得到油状中间体, 记为 APAEE-MDHM。最后, 在 250 mL 三口烧瓶中, 按照  $n(\text{APAEE-MDHM})$  :  $n(\text{3-ATS})$  (分别为 0.8 : 1.0、0.9 : 1.0、1.0 : 1.0、1.1 : 1.0、1.2 : 1.0) 将两者溶于 100 mL 异丙醇中, 在  $\text{N}_2$  气氛下加热至反应温度 (60~100 °C) 并恒温一定时间 (1.5~3.5 h)。待反应结束后, 得淡黄色油状液体, 通过减压蒸馏除去小分子物质, 即得聚醚改性有机硅表面活性剂, 记为 APAEE-MDHM-ATS, 其反应式如下所示。

#### 1.2.3 胍胶压裂液基液制备

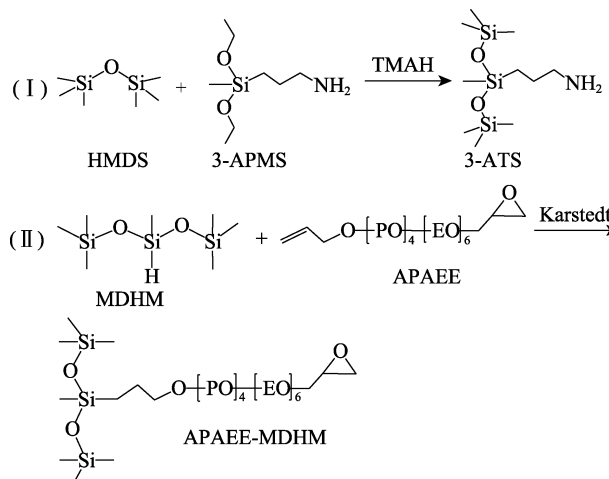
基液制备: 称取 2.1 g 胍胶溶于 500 g 去离子水中, 在 30 °C 下机械搅拌 (700 r/min) 1 h, 然后加

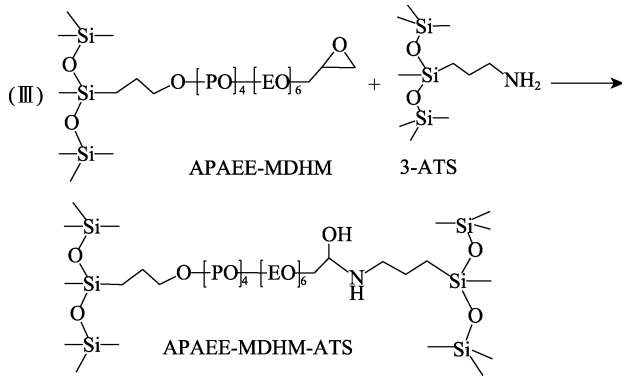
$n(\text{MAPEG})$  (分别为 0.8 : 1.0、0.9 : 1.0、1.0 : 1.0、1.1 : 1.0、1.2 : 1.0) 先加入一定量 MAPEG, 通入  $\text{N}_2$  保护, 开启冷凝水, 缓慢加热至 90 °C 后, 加入一定量 Karstedt 催化剂 (用量分别为 4、8、12 mg/L, 以 MDHM 和 MAPEG 总体积量计, 下同), 然后升温至反应温度 (92、96、100、104、108 °C), 通过滴液漏斗缓慢加入 7.79 g (0.035 mol) MDHM, 并恒温反应 4 h。待反应结束后, 得到无色油状液体, 通过减压蒸馏除去未反应的 MDHM, 即得聚醚改性有机硅表面活性剂, 记为 MAPEG-MDHM, 其反应式如下所示。

MAPEG 为 APAE, 制备的聚醚改性有机硅表面活性剂记为 APAE-MDHM, 其反应式如下所示。

入 1.5 g 黏土稳定剂 (COP-3)、0.5 g 杀菌剂 (CJSJ-3)、1.5 g 调节剂 (TJ-1) 和 1.5 g APAEE-MDHM-ATS, 继续搅拌 4 h, 得到 APAEE-MDHM-ATS 质量分数为 0.3% 的胍胶压裂液基液。

冻胶制备: 30 °C 时, 机械搅拌 (700 r/min) 下将 1.75 g 交联剂 (JL-9) 加入到 500 g 胍胶压裂液基液中, 观察到液面突起即得胍胶压裂液冻胶, 记录此时时间为交联时间。





### 1.3 表征与测试

FTIR 测试: KBr 压片法, 波数范围 4000~500  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。

$^1\text{H}$ NMR 测试: 溶剂氘代氯仿 ( $\text{CDCl}_3$ )。

表面张力测定: 按照 SY/T 5370—2018《表面及界面张力测定方法》, 采用吊环法测量表面张力。测量前用水对表面张力仪参数校准, 将有机硅表面活性剂配制成一系列不同质量浓度水溶液, 每个样品测量 3 次取算数平均值。

界面张力测定: 按照 SY/T 5370—2018《表面及界面张力测定方法》, 采用旋滴法测量有机硅表面活性剂水溶液与无水煤油之间的界面张力。用微量取样器取 0.3~1.0  $\mu\text{L}$  煤油注入测量管中部, 调整旋转管转速为 5000~8000  $\text{r}/\text{min}$ , 待油滴由球形变为椭圆且满足煤油滴长度/煤油滴直径 ( $L/D$ )  $\geq 4$  时, 用界面张力仪测定界面张力, 每个样品测量 3 次取算数平均值。

乳化性能测定: 将 25 mL 一系列梯度质量浓度的有机硅表面活性剂水溶液加入到 50 mL 具塞量筒中, 然后加入 25 mL 无水煤油, 塞紧后上下振荡 30 次, 静置 0.5 min, 再重复振荡并静置操作共 5 次, 最后将具塞量筒放置在 50  $^{\circ}\text{C}$  恒温箱中, 观察分出 10 mL 水相所需时间。

接触角测定: 按照 GB/T 24368—2009《玻璃表面疏水污染物检测 接触角测量法》对载玻片表面进行处理。将载玻片放置在接触角测量仪的平台上, 用注射器将一系列梯度质量浓度有机硅表面活性剂水溶液滴加到载玻片上, 通过接触角测量仪的高速摄像机记录液滴的变化情况, 而后采用量角法测量接触角。

水解稳定性评价: 在  $\text{pH} = 3, 5, 7, 9, 11$  的水溶液中配制质量浓度为临界胶束浓度 (CMC) 的有机硅表面活性剂溶液, 放置在  $(25.0 \pm 0.1)$   $^{\circ}\text{C}$  恒温箱中, 测量 120 d 后表面张力与初始值的变化。

黏度测定: 采用黏度计测定压裂液基液和破胶液的黏度。调节仪器支腿下方旋钮使其保持水平状态, 将适量 (7~11 mL) 待测样品倒入样品筒中, 选配合适的转子 (本实验中压裂液基液和压裂液破胶液均选配 18# 转子) 倾斜放入样品中, 调节转速 (压

裂液基液适配转速为 16  $\text{r}/\text{min}$ , 压裂液破胶液适配转速为 100  $\text{r}/\text{min}$ ), 待屏幕上黏度值示数稳定后即可读取。

### 1.4 压裂用助排剂性能评价

#### 1.4.1 配伍性测试

记录胍胶压裂液冻胶制备过程中, 液面凸起时间, 记为交联时间。在胍胶压裂液基液中加入 0.15 g 破胶剂 (过硫酸铵) 后, 再加入 1.75 g 交联剂 (JL-9), 于 90  $^{\circ}\text{C}$  下静置 2 h 实现破胶, 待其降至室温, 测量其表面张力和黏度。

#### 1.4.2 助排率测试

配制 KCl 质量分数 2%、APAEE-MDHM-ATS 质量分数分别为 0.03%、0.1%、0.2%、0.3%、0.4% 的水溶液, 按照 SY/T 5755—2016《压裂酸化用助排剂性能评价方法》测定聚醚改性有机硅表面活性剂的助排率。

### 1.5 理论计算

采用 Gaussian 16 软件进行理论计算, 基组为 B3LYP/6-31G(d), 通过密度泛函理论 (DFT) 计算对表面活性剂分子结构优化, 计算分子能量, 绘制静电势分布图。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚醚改性有机硅表面活性剂合成工艺优化

以表面张力为响应指标, 采用响应面分析法优化硅氢加成和环氧胺化反应合成聚醚改性有机硅表面活性剂的最佳工艺条件。利用 Plackett-Burman 和最陡爬坡实验分别确定 3 种聚醚改性有机硅表面活性剂合成的显著因素及其变化步长。其中, MAPEG-MDHM 合成的显著因素为:  $n(\text{MDHM}) : n(\text{MAPEG})$  ( $A_1$ )、反应温度 ( $B_1$ ) 和催化剂用量 ( $C_1$ ); APAE-MDHM 合成的显著因素为:  $n(\text{MDHM}) : n(\text{APAE})$  ( $A_2$ )、反应温度 ( $B_2$ ) 和催化剂用量 ( $C_2$ ); APAEE-MDHM-ATS 合成的显著因素为  $n(\text{APAEE-MDHM}) : n(\text{3-ATS})$  ( $A_3$ )、反应温度 ( $B_3$ ) 和反应时间 ( $C_3$ )。

根据 Box-Behnken 实验, 得到 MAPEG-MDHM 合成工艺的二次回归方程为:

$$Y = 21.4333 - 0.7625A_1 + 0.2000B_1 + 0.0375C_1 + 0.6250A_1B_1 - 0.2000A_1C_1 + 0.1250B_1C_1 + 1.1083A_1^2 + 1.4333B_1^2 + 0.3583C_1^2 \quad (P < 0.0001, R^2 = 0.9840)$$

据此绘制出显著因素之间交互作用的响应曲面和等高线 (图 1A)。从图 1A 可以看出, 响应面具有明显的弧度和凹陷, 而等高线 (底面投影) 呈明显的椭圆形, 说明  $n(\text{MDHM}) : n(\text{MAPEG})$  ( $A_1$ )、反应温度 ( $B_1$ ) 和催化剂用量 ( $C_1$ ) 3 种显著因素之间具有明显的交互作用。结合实际过程操作, 经修正可确定 MAPEG-MDHM 的最佳合成条件为:

$n(\text{MDHM}) : n(\text{MAPEG}) = 0.97 : 1$ , 反应温度  $99\text{ }^\circ\text{C}$ , 催化剂用量  $6\text{ mg/L}$ , 在此条件下合成 MAPEG-MDHM 的表面张力为  $21.4\text{ mN/m}$ 。

根据 Box-Behnken 实验, 得到 APAE-MDHM 合成工艺的二次回归方程为:

$$Y = 24.6667 - 2.4500A_2 - 0.9250B_2 - 0.2750C_2 + 0.3750B_2C_2 + 1.8040A_2^2 + 1.2542B_2^2 + 0.5042C_2^2$$

( $P < 0.0001$ ,  $R^2 = 0.9661$ )

据此绘制出显著因素之间交互作用的响应曲面和等高线(图 1B)。从图 1B 可以看出,  $n(\text{MDHM}) : n(\text{APAE}) (A_2)$ 、反应温度 ( $B_2$ ) 和催化剂用量 ( $C_2$ ) 3 种因素对 APAE-MDHM 的合成性能也具有显著性影响, 其最佳合成条件为:  $n(\text{MDHM}) : n(\text{APAE}) = 1.07 : 1$ , 反应温度  $105\text{ }^\circ\text{C}$ , 催化剂用量  $7\text{ mg/L}$ , 在此条件下合

成 APAE-MDHM 的表面张力为  $23.9\text{ mN/m}$ 。

根据 Box-Behnken 实验, 得到 APAEE-MDHM-ATS 合成工艺的二次回归方程为:

$$Y = 24.200 - 1.300A_3 - 0.675B_3 - 0.425C_3 - 0.750A_3C_3 + 0.400B_3C_3 + 0.525A_3^2 + 0.775B_3^2 + 1.125C_3^2$$

( $P < 0.0002$ ,  $R^2 = 0.9364$ )

据此绘制出显著因素之间交互作用的响应曲面和等高线(图 1C)。从图 1C 可以看出,  $n(\text{APAEE-MDHM}) : n(3\text{-ATS}) (A_3)$ 、反应温度 ( $B_3$ ) 和反应时间 ( $C_3$ ) 3 种因素对 APAEE-MDHM-ATS 的合成性能也具有显著性影响, 其最佳合成条件为:  $n(\text{APAEE-MDHM}) : n(3\text{-ATS}) = 1 : 1$ , 反应温度  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , 反应时间  $3\text{ h}$ , 在此条件下合成的 APAEE-MDHM-ATS 的表面张力为  $23.3\text{ mN/m}$ 。

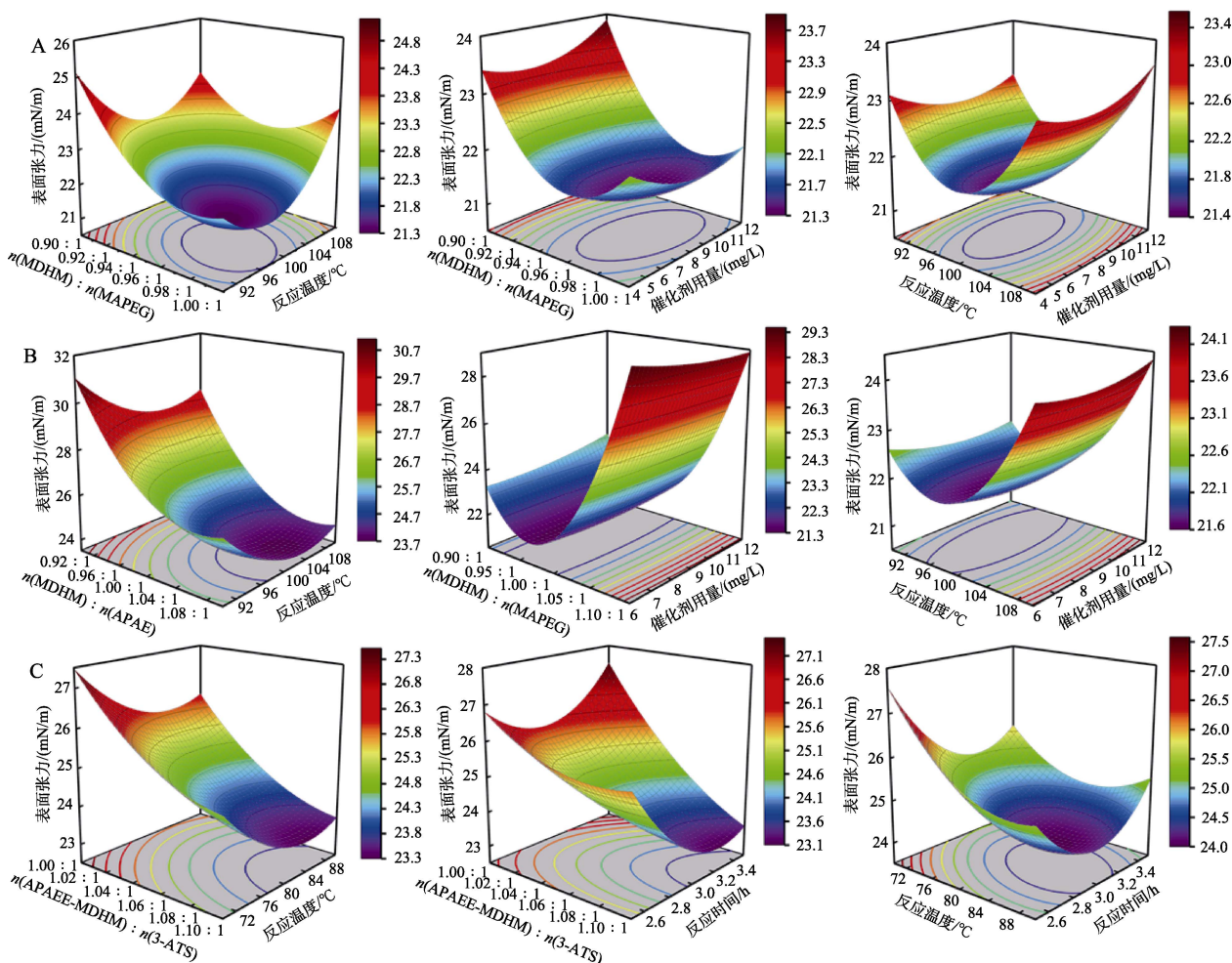


图 1 MAPEG-MDHM (A)、APAE-MDHM (B)、APAEE-MDHM-ATS (C) 合成工艺条件的响应曲面和等高线

Fig. 1 Response surface plots and contour lines of synthetic conditions of MAPEG-MDHM (A), APAE-MDHM (B), APAEE-MDHM-ATS (C)

## 2.2 表征结果分析

### 2.2.1 FTIR

图 2 为 MDHM、MAPEG-MDHM、APAE-MDHM、APAEE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 的 FTIR 谱图。

从图 2 可以看出, 在 MAPEG-MDHM 的 FTIR

谱图中(图 2A), 反应后 MDHM 中 Si—H 键伸缩振动峰 ( $2142\text{ cm}^{-1}$ ) 消失<sup>[19]</sup>, 产物中没有观察到  $3000\text{ cm}^{-1}$  以上的不饱和碳氢键伸缩振动,  $2800\sim 3000\text{ cm}^{-1}$  的吸收峰归属于饱和碳氢键伸缩振动, 表明烯丙基聚醚的 C=C 键与七甲基三硅氧烷

的 Si—H 键发生硅氢催化加成反应。APAE-MDHM 的 FTIR 谱图 (图 2B) 也呈现出相同的变化特征, 并在 1680 cm<sup>-1</sup> 处出现羰基 (C=O) 的伸缩振动峰, 这是由于聚醚结构中存在乙酰基封端。

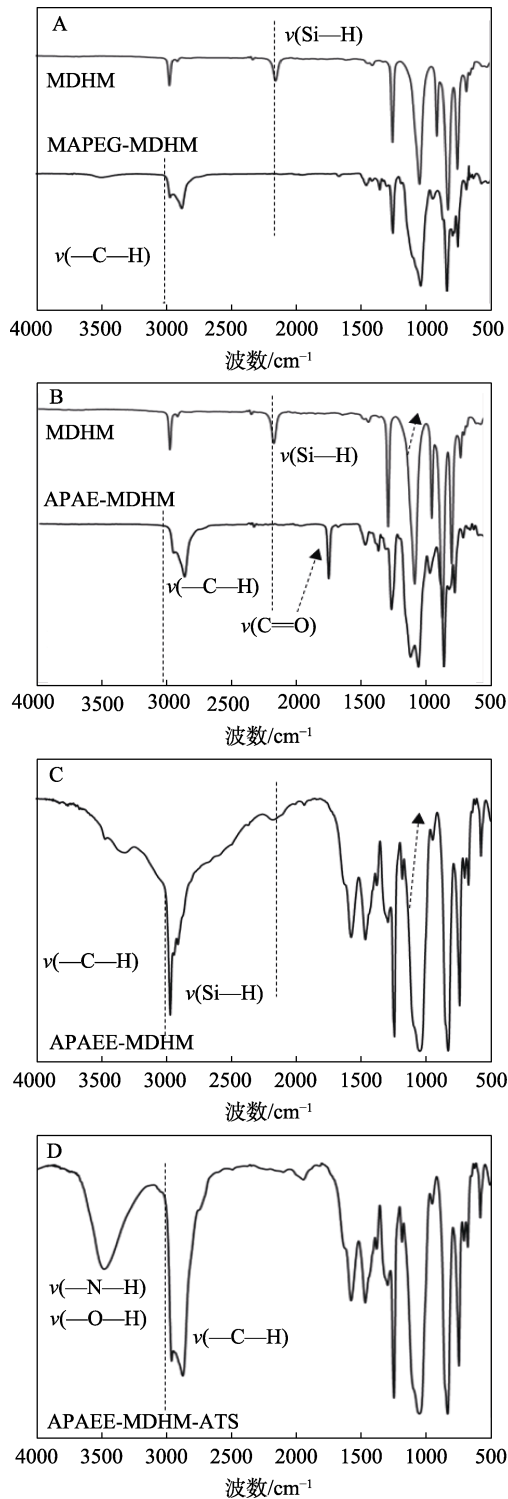


图 2 MAPEG-MDHM (A)、APAE-MDHM (B)、APAE-MDHM (C) 和 APAEE-MDHM-ATS (D) 的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of MAPEG-MDHM (A), APAE-MDHM (B), APAEE-MDHM (C) and APAEE-MDHM-ATS (D)

除上述特征峰外, MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 均可观察到硅氧烷主链的 Si—O—Si 伸缩振动 (1030 cm<sup>-1</sup>) 和 Si—C (837 cm<sup>-1</sup>)、聚醚链 C—O—C 伸缩振动 (1105 cm<sup>-1</sup>) 和聚环氧烷单元 (1347 cm<sup>-1</sup>) 的特征峰。在 APAEE-MDHM-ATS 的前驱体 APAEE-MDHM 的 FTIR 谱图中 (图 2C), 由于其也是由聚醚与硅氧烷硅氢加成的产物, 因此与 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 具有相同的 FTIR 特征, 但依然能观察到微弱的 Si—H 键特征峰 (2142 cm<sup>-1</sup>), 这可能是由于减压蒸馏尚未完全除去未反应的 MDHM。在 APAEE-MDHM-ATS 的 FTIR 谱图中 (图 2D), 当环氧基与胺基开环反应后, 在 3500 cm<sup>-1</sup> 处出现一个宽峰, 其归属于产物中的羟基 (—OH) 和仲胺 (N—H) 伸缩振动的重叠, 表明 3-ATS 与 APAEE-MDHM 发生开环反应, 生成最终产物 APAEE-MDHM-ATS。

### 2.2.2 <sup>1</sup>HNMR

图 3 为 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 的 <sup>1</sup>HNMR 谱图。

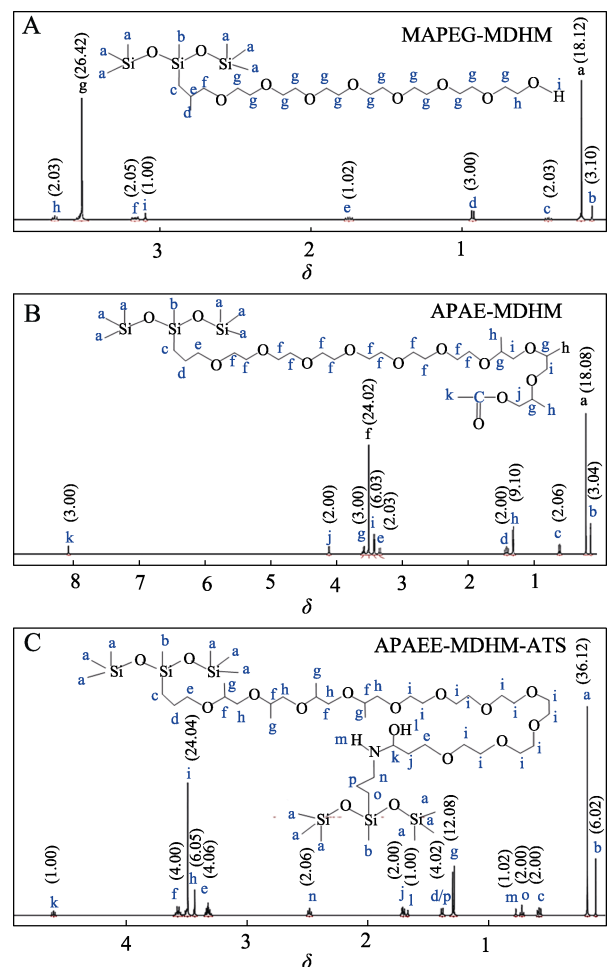


图 3 MAPEG-MDHM (A)、APAE-MDHM (B) 和 APAEE-MDHM-ATS (C) 的 <sup>1</sup>HNMR 谱图

Fig. 3 <sup>1</sup>HNMR spectra of MAPEG-MDHM (A), APAE-MDHM (B) and APAEE-MDHM-ATS (C)

MAPEG-MDHM (图 3A):  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.14(s, 3H, b,  $-\text{CH}_3$ ), 0.21(s, 18H, a,  $-\text{CH}_3$ ), 0.38~0.43(多重峰, 2H, c,  $-\text{CH}_2$ ), 0.93(d, 3H, d,  $-\text{CH}_3$ ), 1.75(多重峰, 1H, e,  $-\text{CH}$ ), 3.10(s, 1H, i,  $-\text{OH}$ ), 3.17~3.22(多重峰, 2H, f,  $-\text{CH}_2$ ), 3.54(多重峰, 26H, g,  $-\text{CH}_2$ ), 3.70(t, 2H, h,  $-\text{CH}_2$ )。上述核磁信息与理论结果一致, 但 c 位  $-\text{CH}_2$  ( $\delta$  0.38~0.43) 和 f 位  $-\text{CH}_2$  ( $\delta$  3.17~3.22) 均出现多重峰, 表明产品含有微量杂质。

APAE-MDHM (图 3B):  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.14(s, 3H, b,  $-\text{CH}_3$ ), 0.21(s, 18H, a,  $-\text{CH}_3$ ), 0.61(t, 2H, c,  $-\text{CH}_2$ ), 1.32(d, 9H, h,  $-\text{CH}_3$ ), 1.42(五重峰, 2H, d,  $-\text{CH}_2$ ), 3.35(d, 2H, e,  $-\text{CH}_2$ ), 3.45(d, 6H, i,  $-\text{CH}_2$ ), 3.52(多重峰, 24H, f,  $-\text{CH}_2$ ), 3.60(多重峰, 3H, g,  $-\text{CH}$ ), 4.14(d, 2H, j,  $-\text{CH}_2$ ), 8.10(s, 3H, k,  $-\text{CH}_3$ )。上述核磁信息与理论结果一致, 但 i 位  $-\text{CH}_2$  ( $\delta$  3.45) 积分面积 6.03 大于理论值 4, 表明产品含有微量杂质。

APAEE-MDHM-ATS (图 3B):  $^1\text{H}$ NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 0.14(s, 6H, b,  $-\text{CH}_3$ ), 0.21(s, 36H, a,  $-\text{CH}_3$ ), 0.61(t, 2H, c,  $-\text{CH}_2$ ), 0.75(t, 2H, o,  $-\text{CH}_2$ ), 0.80(s, 1H, m,  $-\text{NH}$ ), 1.32(d, 12H, g,  $-\text{CH}_3$ ), 1.42(多重峰, 4H, d/p,  $-\text{CH}_2$ ), 1.70(s, 1H, l,  $-\text{OH}$ ), 1.73(多重峰, 2H, j,  $-\text{CH}_2$ ), 2.51(t, 2H, n,  $-\text{CH}_2$ ), 3.35(多重峰, 4H, e,  $-\text{CH}_2$ ), 3.44(多重峰, 6H, h,  $-\text{CH}_2$ ), 3.52(多重峰, 24H, i,  $-\text{CH}_2$ ), 3.60~3.65(多重峰, 4H, f,  $-\text{CH}$ ), 4.62(三重峰, 1H, k,  $-\text{CH}$ )。上述核磁信息与理论结果一致, 但 h 位  $-\text{CH}_2$  ( $\delta$  3.44) 和 i 位  $-\text{CH}_2$  ( $\delta$  3.52) 出现的多重峰不对称, 这可能是由于含有微量杂质。

## 2.3 性能分析

### 2.3.1 表界面张力分析

图 4 为 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 的表面张力、界面张力随其质量浓度的变化曲线。

从图 4 可以看出, 随着质量浓度的增加, MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 的表面张力(图 4A)、界面张力(图 4B)均呈现先显著降低, 然后趋于稳定的趋势。通过表面张力曲线拐点线性拟合可得, MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 的 CMC 分别为 0.158、0.425 和 0.285 g/L, CMC 时的表面张力 ( $\gamma_{\text{CMC}}$ ) 分别为 21.2、23.2 和 23.0 mN/m。

相比而言, 3 种表面活性剂降低表面张力的能力大小排序为: MAPEG-MDHM>APAEE-MDHM-ATS>APAE-MDHM。其中, MAPEG-MDHM 和 APAE-MDHM 具有相同的疏水链端(七甲基三硅氧

烷), 但前者所用的聚醚为羟基封端, 极性和亲水性能更强; 后者为乙酰基封端, 尾端甲基的存在导致聚醚链末端疏水性能较强。APAEE-MDHM-ATS 为双子型结构表面活性剂, 其具有两个七甲基三硅氧烷疏水端, 尽管聚醚端的疏水性也增强, 但在表面或界面暴露的横截面积和体积更大, 同时其聚醚亲水链更长, 使其综合表面活性介于 MAPEG-MDHM 和 APAE-MDHM 之间。

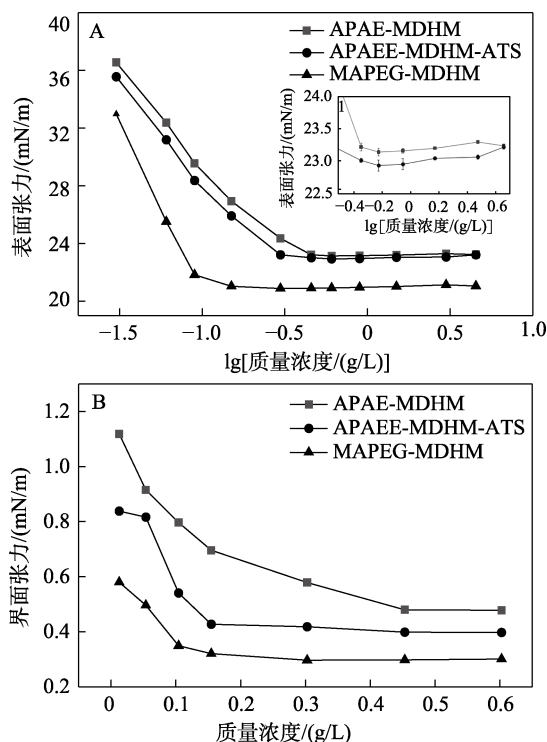


图 4 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 的表面张力 (A)、界面张力 (B) 随其质量浓度的变化曲线

Fig. 4 Change curves of surface tension (A) and interfacial tension (B) of MAPEG-MDHM, APAE-MDHM and APAEE-MDHM-ATS with their mass concentration

### 2.3.2 乳化稳定性分析

图 5 为 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 对水和煤油的乳化稳定性测试结果。

从图 5 可以看出, 随其质量浓度(0.05~0.45 g/L)的增加, 3 种表面活性剂对乳状液的稳定性均增强。当质量浓度=0.45 g/L, MAPEG-MDHM 对水和煤油乳液的稳定时间为 180 s, 而 APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 对应的乳液稳定时间分别增加到 262 和 286 s。通常, 界面张力的高低决定乳液形成的难易程度, 界面张力越小, 越易乳化, 但低的界面张力并不是决定乳液稳定性的衡量标准。虽然 3 种表面活性剂降低表面张力的能力大小排序为: MAPEG-MDHM>APAEE-MDHM-ATS>APAE-MDHM,

但总体而言，聚醚末端分子体积和横截面积增加，疏水性增强，有助于强化表面活性剂分子的乳化性能。

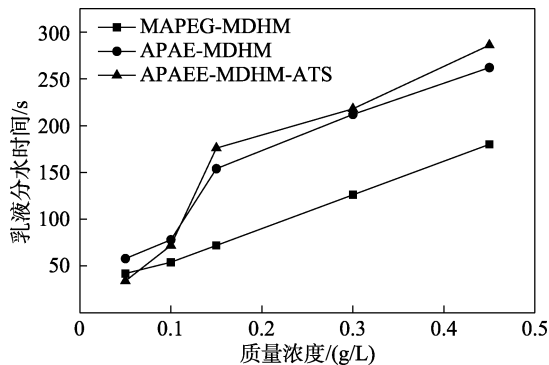


图 5 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 对水和煤油的乳化稳定性

Fig. 5 Emulsion stability of MAPEG-MDHM, APAE-MDHM and APAEE-MDHM-ATS for water and kerosene

2.3.3 润湿性能分析

图 6 为 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 的质量浓度对其水接触角的影响结果。

从图 6 可以看出,随其质量浓度(0.05~0.60 g/L)的增加,MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 的水接触角均呈现先缓慢降低,然后稳定的趋势,表明表面活性剂分子在液-固界面吸附饱和并形成单层排列。对比 3 种产品,在相同的质量浓度(0.05~0.60 g/L)下,水接触角大小排序为 APAEE-MDHM-ATS > APAE-MDHM > MAPEG-MDHM,而表面活性剂的润湿性能高低顺序与水接触角大小相反,因此,羟基封端表面活性剂 MAPEG-MDHM 的润湿性能最好。

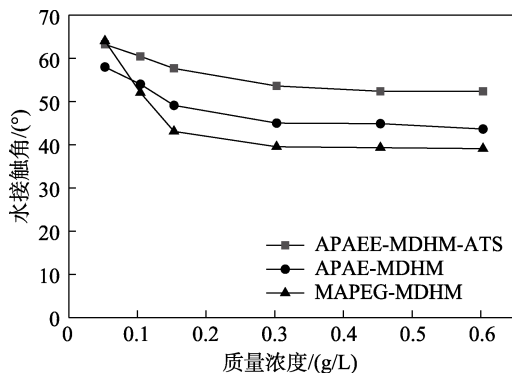


图 6 不同表面活性剂水溶液的水接触角随其质量浓度的变化曲线

Fig. 6 Change curves of water contact angle of different surfactant solutions with mass concentration

2.3.4 耐水解稳定性分析

表 1 为 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 水溶液在不同 pH 下 120 d 后表面张力

的变化。

表 1 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 的表面张力的变化

Table 1 Changes in surface tension of MAPEG-MDHM, APAE-MDHM and APAE-MDHM-ATS

聚醚改性有机硅 表面活性剂	表面张力增加量/(mN/m)				
	pH=3	pH=5	pH=7	pH=9	pH=11
MAPEG-MDHM	39.0	4.6	3.4	3.6	30.4
APAE-MDHM	32.2	2.8	1.2	1.5	29.3
APAEE-MDHM-ATS	14.9	1.2	0.7	1.2	9.6

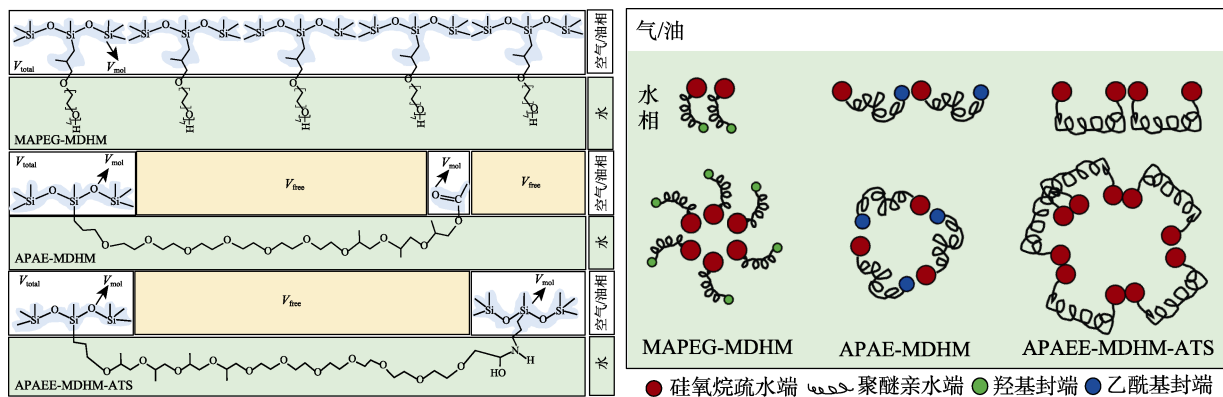
有机硅表面活性剂在实际应用过程中的最主要问题是其在水溶液中的水解<sup>[20]</sup>。从表 1 可以看出,MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 水溶液在不同 pH 下 120 d 后表面张力均有所增加,表明 3 种聚醚改性有机硅表面活性剂都发生不同程度的水解,并呈现酸性或碱性越强,水解程度越大的趋势;当 pH=7 时表面张力增加量(0.7~3.4 mN/m)均较小。相比而言,3 种聚醚改性有机硅表面活性剂分子在相同 pH 下的表面张力增加量大小排序为: MAPEG-MDHM > APAE-MDHM > APAEE-MDHM-ATS,表明双子型结构表面活性剂 APAEE-MDHM-ATS 具有最好的耐水解稳定性。

2.4 构效关系分析

3 种聚醚改性有机硅表面活性剂 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 疏水端均为七甲基三硅氧烷,亲水端均为聚醚,其主要差异在于:MAPEG-MDHM 的聚醚为羟基封端的环氧乙烷单元,摩尔质量(380 g/mol)较小;APAE-MDHM 的聚醚为乙酰基封端的环氧乙烷和环氧丙烷共聚单元,摩尔质量(538 g/mol)有所增加;APAEE-MDHM-ATS 含有两个硅氧烷疏水端,其中一个硅氧烷可看作是聚醚的封端基团,摩尔质量最高,为 610 g/mol。

图 7 为 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 分子作用机制示意图。

如图 7 所示,MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 分子结构上的差异导致其在气/油-水界面处的排列/堆积形式不同,进而在表面张力、界面张力、乳化、润湿和耐水解稳定性方面表现出差异。一般来讲,表面活性剂分子的表面活性与疏水性、分子在气-水界面处排列/堆积的体积、横截面积和分子层厚度相关<sup>[3,6]</sup>。CZAJKA 等<sup>[8]</sup>提出,气-水界面处表活分子自身的物理体积( $V_{mol}$ )与界面处占据空间的总体积( $V_{total}$ )的比值( $\Phi_{CMC}$ )是影响表活分子极限表面张力的关键参数〔式(1)〕。



左图为 3 种分子在界面处的排列/堆积形式; 右图为 3 种分子在水相体系中的存在状态;  $V_{total}$ —界面处表活分子占据空间的总体积;  $V_{mol}$ —界面处表活分子自身的物理体积;  $V_{free}$ —界面处剩余的自由空间体积

图 7 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 分子作用机制示意图

Fig. 7 Schematic diagram of molecular action mechanism of MAPEG-MDHM, APAE-MDHM and APAEE-MDHM-ATS

$\Phi_{CMC}$  越大, 分子疏水端自身体积越大或分子在界面占据的总体积越小, 对应的有效占有截面积 ( $A_{CMC}$ ) 和分子层厚度 ( $\tau$ ) 应该越小, 也就是说分子在表面层吸附排列/堆积越紧密 (利用率越高), 则降低表面张力的能力越强。

$$\Phi_{CMC} = V_{mol}/V_{total} \quad (1)$$

$$V_{total} = A_{CMC} \times \tau \quad (2)$$

$$V_{free} = V_{total} - V_{mol} \quad (3)$$

MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 的亲水链均为聚醚, 疏水端为七甲基三硅氧烷, 但 MAPEG-MDHM 分子只含有一个疏水端和亲水端, APAE-MDHM 含有一个亲水端和两个疏水端, 双子型 APAEE-MDHM-ATS 含有一个亲水端和两个硅氧烷疏水端, 因此, 它们在气/油-水界面处的排列形式不同。从图 7 可以看出, MAPEG-MDHM 表活分子在气-水界面处的排列最紧密,  $\Phi_{CMC}$  应该最大, 因此, 其表界面活性最好 (图 4)。APAE-MDHM 分子在聚醚端引入一个相对疏水、暴露于界面处的乙酰基, 导致其与硅氧烷疏水端之间产生更多的自由体积空间 ( $V_{free}$ ), 导致疏水端分子在界面层排列不够紧密, 表面活性下降和 CMC 增加。同理, 双子型 APAEE-MDHM-ATS 存在两个硅氧烷疏水端暴露在界面处, 但硅氧烷的堆积体积大于乙酰基, 导致两个疏水端之间的自由体积空间小于 APAE-MDHM 分子, 故表界面活性介于三者中间。

根据乳化性能测试结果可知 (图 5): 3 种聚醚改性有机硅表面活性剂 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 分子对水-油乳状液稳定性能主要取决于表活分子在油-水界面吸附形成的界面膜强度、分子体积、有效截面积和乳液滴大小等。当封端基团疏水性增强, 其在水-油界面会同时暴露出两个疏水端, 增加其在界面层上吸附

膜的面积和体积, 从而提高水油乳液的稳定性能。同理, 根据耐水解稳定性结果可知 (表 1), 在水溶液的体相中, 表面活性剂分子形成胶束后暴露出的疏水端体积和横截面积越大, 形成空间位阻效应越强 (图 7), 能够缓解水分子对 Si—O—Si 键中硅原子的亲核取代。此外, 双子型有机硅表面活性剂 APAEE-MDHM-ATS 含有两个硅氧烷疏水端, 即使发生部分水解, 依然保留表面活性剂疏水和亲水端的基本结构, 从而可维持初始表界面活性。

采用密度泛函理论计算对 3 种聚醚改性有机硅表面活性剂 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 分子的结构进行优化, 并描绘其静电势分布, 结果如图 8 所示。

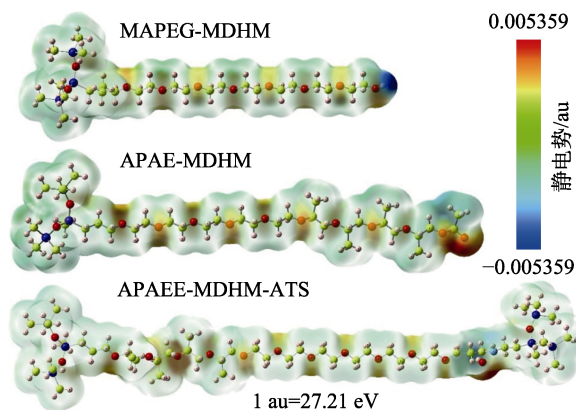


图 8 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 分子结构优化和静电势分布

Fig. 8 Molecular structure optimization and electrostatic potential distribution of MAPEG-MDHM, APAE-MDHM and APAEE-MDHM-ATS

从图 8 可以看出, MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 分子的硅氧烷疏水端静电势分布基本一致且较为均匀, 聚醚链静电势分布不均, 末端封端基团的静电势分布差异较大。

其中,MAPEG-MDHM 分子中羟基周围静电势最低, APAE-MDHM 分子内乙酰基上静电势有所增高, APAEE-MDHM-ATS 分子内环氧开环后的羟基和胺基静电势较高, 但末端硅氧烷静电势分布均匀。静电势的差异决定其与载玻片之间的相互作用, 影响其液体的接触角和润湿性能。

表 2 为 3 种聚醚改性有机硅表面活性剂、载玻片以及两者相互作用后的能量数据结果。

表 2 聚醚改性硅氧烷表面活性剂吸附在载玻片表面体系的能量

Table 2 Adsorption energy of polyether-modified siloxane surfactants adsorbed on glass slide

体系	体系总能量/(kJ/mol)	表面活性剂能量/(kJ/mol)	载玻片能量/(kJ/mol)	吸附能/(kJ/mol)
MAPEG-MDHM/载玻片	$-6.02 \times 10^5$	$5.51 \times 10^2$	$-6.00 \times 10^5$	$-1.74 \times 10^3$
APAE-MDHM/载玻片	$-6.01 \times 10^5$	$7.64 \times 10^2$	$-6.00 \times 10^5$	$-1.15 \times 10^3$
APAEE-MDHM-ATS/载玻片	$-6.00 \times 10^5$	$14.44 \times 10^2$	$-6.00 \times 10^5$	$-0.79 \times 10^3$

从表 2 可以看出, MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 在载玻片表面的体系总能量 ( $-6.02 \times 10^5 \sim -6.00 \times 10^5$  kJ/mol) 均为负值, 说明吸附润湿过程为自发过程。此外, 吸附能绝对值大小排序为: APAEE-MDHM-ATS < APAE-MDHM < MAPEG-MDHM, 说明羟基封端的表面活性剂 MAPEG-MDHM 在载玻片表面的吸附最强, 润湿性能最好。

### 2.5 压裂用助排剂性能分析

#### 2.5.1 配伍性

图 9A 和 B 为质量分数 0.3% 的 APAEE-MDHM-ATS 助排剂 (记为 0.3% APAEE-MDHM-ATS) 与胍胶压裂液配伍性能。

3 种聚醚改性有机硅表面活性剂 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS 均表现出优异的表面活性, 且表面张力均满足 Q/SY 17376—2017《酸化压裂助排剂技术规范》中低于 26 mN/m 的标准要求。由于胍胶压裂液体系呈碱性 (pH=9~10), 故选择耐水解稳定性最好的双子型 APAEE-MDHM-ATS 作为压裂用助排剂的主剂。从图 9 可以看出, 胍胶压裂液中加入该助排剂对压裂液基液黏度 (图 9A)、外观和形成冻胶的交联时间 (图 9B) 均无影响, 表明 APAEE-MDHM-ATS 作为压裂用助排剂的主剂具有良好的配伍性。

#### 2.5.2 破胶及返排性能

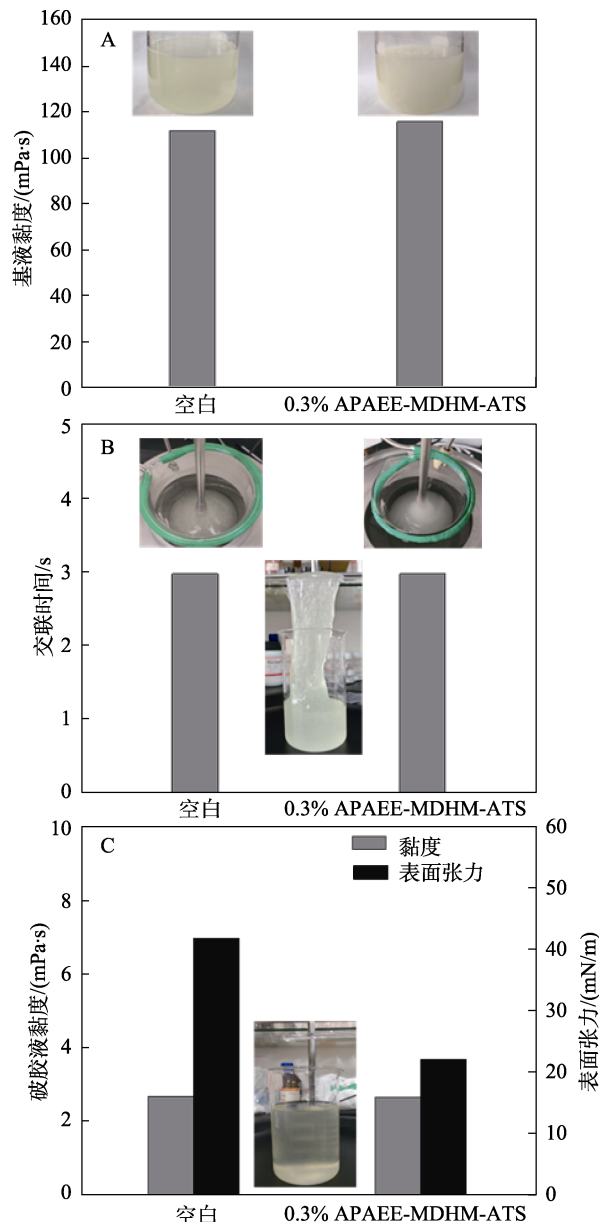
图 9C 为破胶后空白胍胶压裂液与加入 APAEE-MDHM-ATS 助排剂压裂液的黏度和表面张

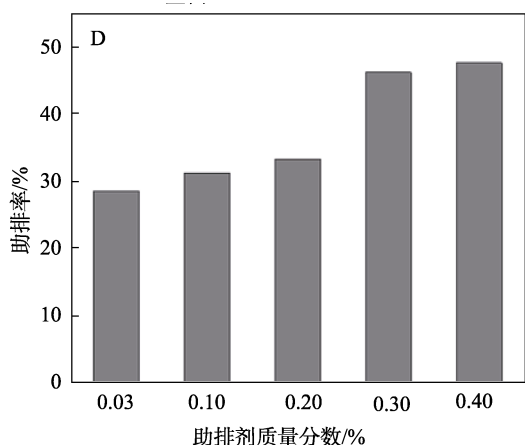
力对比结果。图 9D 为 APAEE-MDHM-ATS 不同质量分数下助排率评价结果。

从图 9C 可以看出, 破胶后两者黏度为 2.8 mPa·s, 但含有 APAEE-MDHM-ATS 助排剂的破胶液表面张力为 22.4 mN/m, 远小于空白破胶液表面张力 (42.2 mN/m) 和 SY/T 7627—2021《水基压裂液技术要求》中  $\leq 32$  mN/m 的标准要求, 说明 APAEE-MDHM-ATS 压裂用助排剂可以显著降低破胶液的表面张力, 可以为提高压裂残液返排提供有利条件。

从图 9D 可以看出, 随着助排剂 APAEE-MDHM-ATS 质量分数的增加, 助排率逐渐增加; 当助排剂质量分数为 0.3%, 助排率约为 45%, 且满足 Q/SY 17376—2017《酸化压裂助排剂技术规范》中  $\geq 35\%$  的标准要求。

综上所述, 聚醚改性有机硅表面活性剂 APAEE-MDHM-ATS 可以作为一种非氟碳类助排剂。





A—对压裂液基液黏度的影响 (插图为加与不加助排剂压裂液基液外观图); B—对交联时间的影响 (插图为加入交联剂液面突起和可以挑挂说明形成冻胶); C—破胶后黏度和表面张力 (插图为压裂液破胶液外观); D—助排率

图 9 APAEE-MDHM-ATS 与胍胶压裂液的配伍性及破胶后助排性能

Fig. 9 Compatibility of APAEE-MDHM-ATS with guanidine fracturing fluid and cleanup performance of drainage after gel breaking

### 3 结论

设计并合成了 3 种聚醚改性有机硅表面活性剂 MAPEG-MDHM、APAE-MDHM 和 APAEE-MDHM-ATS, 优化了其合成条件, 考察其表界面张力、乳化、润湿和耐水解稳定性。评价了 APAEE-MDHM-ATS 作为压裂用助排剂的性能。

(1) MAPEG-MDHM 的最佳合成条件为:  $n(\text{MDHM}) : n(\text{MAPEG}) = 0.97 : 1$ , 反应温度  $99\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 催化剂用量  $6\text{ mg/L}$ , 对应的最佳表面张力为  $21.4\text{ mN/m}$ ; APAE-MDHM 的最佳合成条件为:  $n(\text{MDHM}) : n(\text{APAE}) = 1.07 : 1$ , 反应温度  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 催化剂用量  $7\text{ mg/L}$ , 对应的最佳表面张力为  $23.9\text{ mN/m}$ ; APAEE-MDHM-ATS 的最佳合成条件为:  $n(\text{APAEE-MDHM}) : n(3\text{-ATS}) = 1 : 1$ , 反应温度  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 反应时间  $3\text{ h}$ , 对应的最佳表面张力为  $23.3\text{ mN/m}$ 。

(2) MAPEG-MDHM 润湿性能最好, 且表界面活性最高, CMC 为  $0.158\text{ g/L}$ , 对应表面张力  $\gamma_{\text{CMC}}$  为  $21.2\text{ mN/m}$ ; APAEE-MDHM-ATS 乳化和耐水解稳定性最好, 在  $\text{pH}=7$  下,  $120\text{ d}$  后表面张力增加量为  $0.7\text{ mN/m}$ 。

(3) 双子型聚醚改性有机硅表面活性剂 APAEE-MDHM-ATS 可作为一种压裂用有机硅助排剂, 质量分数  $0.3\%$  的胍胶压裂液破胶后黏度为  $2.8\text{ mPa}\cdot\text{s}$ , 表面张力为  $22.4\text{ mN/m}$ , 助排率约为  $45\%$ 。

本文阐明了聚醚改性有机硅表面活性剂分子结构与表界面活性、乳化、润湿和耐水解稳定性之间的构效关系, 可以为有机硅表面活性剂的分子设计

和定向应用提供依据。

### 参考文献:

- [1] GAO J B (高建波), WANG Q Y R (王乔怡如). Preparation and effect assessment of new microemulsion cleanup agent AO-4 with high interface activity[J]. Chemical Engineering of Oil & Gas (石油与天然气化工), 2016, 45(3): 67-71.
- [2] CHEN Y L (陈亚联), ZHAO Y (赵勇), LIAO L J (廖乐军). Preparation and application of a composite super ultra-low surface tension cleanup additive[J]. Petroleum Geology and Engineering (石油地质与工程), 2020, 34(4): 90-94.
- [3] YU L (于丽), WANG C G (王春光), ZHANG P L (张培龙), et al. Research progress on synthesis of hydrolysis resistant organosilicon surfactant in pesticide[J]. Agrochemicals (农药), 2012, 51(9): 634-637, 641.
- [4] JIANG Y R (姜宇嵘), WANG H J (王浩军), SAN Z X (伞振鑫), et al. Synthesis and development of silicone surfactant[J]. Silicone Material (有机硅材料), 2017, 31(1): 56-59.
- [5] KOVALCHUK N M, TRYBALA A, STAROV V, et al. Fluoro- vs hydrocarbon surfactants: Why do they differ in wetting performance? [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014, 210: 65-71.
- [6] QI L (齐磊), JIAO J Q (焦金庆), XIONG J (熊靖), et al. Research status of environmental foam extinguishing agent for liquid fire[J]. Materials Reports (材料导报), 2022, 36(20): 33-39.
- [7] HILL R M. Silicone surfactants-new developments[J]. Current Opinion in Colloid & Interface Science, 2002, 7(5): 255-261.
- [8] CZAJKA A, HAZELL G, EASTOE J. Surfactants at the design limit[J]. Langmuir, 2015, 31(30): 8205-8217.
- [9] KRAFFT M P, RIESS J G. Chemistry, physical chemistry, and uses of molecular fluorocarbon-hydrocarbon diblocks, triblocks, and related compounds-unique "Apolar" components for self-assembled colloid and interface engineering[J]. Chemical Reviews, 2009, 109(5): 1714-1792.
- [10] GAUDIN T, LU H, FAYET G, et al. Impact of the chemical structure on amphiphilic properties of sugar-based surfactants: A literature overview[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2019, 270: 87-100.
- [11] WANG G Y, LI P, DU Z, et al. Surface activity and aggregation behavior of siloxane-based ionic liquids in aqueous solution[J]. Langmuir, 2015, 31(30): 8235-8242.
- [12] LI Y (李英). Synthesis of polyether-organic silicon surfactant and antifoaming agents[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology (兰州理工大学), 2011.
- [13] ZHANG Y, ZHANG G Y, HAN F. The spreading and superspreading behavior of new glucosamide-based trisiloxane surfactants on hydrophobic foliage[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2006, 276(1): 100-106.
- [14] CHEN Y B (陈耀彬), LUO R X (罗儒显), JIANG S H (姜少华), et al. Synthesis and properties of gemini polyoxyethylene ether trisiloxane surfactant[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2014, 31(9): 1070-1074.
- [15] KARSTEDT B. Platinum complexes of unsaturated siloxanes and platinum containing organopolysiloxanes: US3775452A[P]. 1937-11-27.
- [16] MEISTER T K, RIENER K, GIGLER P, et al. Platinum catalysis revisited-unraveling principles of catalytic olefin hydrosilylation[J]. ACS Catalysis, 2016, 6(2): 1274-1284.
- [17] XING F L (邢凤兰), WANG C (王超), GAO Y Y (高跃岳). Synthesis of  $\gamma$ -aminopropyl trisiloxane[J]. Silicone Material (有机硅材料), 2014, 28(2): 87-89.
- [18] ZHANG G D (张国栋), HAN F (韩富), ZHANG G Y (张高勇). Synthesis of (3-aminopropyl)trisiloxane[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2005(10): 52-54.
- [19] HOU Z S, YANG B, ZHANG D M, et al. Polysiloxanes with quaternary ammonium and polyether groups for silyl-terminated polypropylene oxide waterborne emulsions[J]. Journal of Surfactants and Detergents, 2016, 19(4): 739-745.
- [20] LAUBIE B, BONNAFOUS E, DESJARDIN V, et al. Silicone-based surfactant degradation in aqueous media[J]. Science of the Total Environment, 2013, 454/455: 199-205.