

• 综述 •

胍胶压裂液体系有机硼交联剂合成研究进展

徐栋^{1,2*}, 朱卫平^{1,2}, 白坤森^{1,2}, 王争凡³, 李兵^{1,2}, 何朋勃^{1,2}, 詹顺^{1,2}

(1. 中石油煤层气有限责任公司工程技术研究院, 西安 710082; 2. 中联煤层气国家工程研究中心有限责任公司, 北京 100089; 3. 西安石油大学化学化工学院, 西安 710065)

摘要: 胍胶压裂液是目前压裂作业中应用最多的工作液, 但存在胍胶用量高、残渣量大、储层伤害严重的问题。有机硼交联剂因交联性能优异、延迟交联易调控、压裂液破胶彻底、可降低胍胶用量、减少胍胶残渣对储层的伤害, 是目前胍胶压裂液体系交联剂的主要研究方向。文章介绍了胍胶压裂液体系有机硼交联剂的研究进展, 探讨了有机硼交联剂的交联作用机理, 重点总结了有机硼交联剂的合成研究情况, 在此基础上对今后发展方向进行了展望。从合成研究情况来看, 有机硼交联剂主要有多种配体复合制备、长链多头极性有机胺硼制备、纳米交联剂制备三种方式, 在降低胍胶用量、提高压裂液携砂性能方面表现优异。今后研究中应以提高交联效率为关键, 长链多头极性结构是主要研究方向, 有机配体的优选和反应设计将是研究的核心问题。

关键词: 胍胶压裂液; 有机硼交联剂; 交联机理; 合成; 纳米结构

Research Progress on Synthesis of Organic Boron Crosslinking Agent in Guar Gum Fracturing Fluid System

XU Dong^{1,2*}, ZHU Wei-ping^{1,2}, BAI Kun-sen^{1,2}, WANG Zheng-fan³, LI Bing^{1,2},
HE Peng-bo^{1,2}, ZHAN Shun^{1,2}

(1. *Institute of Engineering Technology, Petro-China Coalbed Methane Company Limited, Xi'an 710082, China*;
2. *China United Coalbed Methane National Engineering Research Center Company Limited, Beijing 100089, China*;
3. *College of Chemistry and Chemical Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, China*)

Abstract: Guar gum fracturing fluid is the most widely used working fluid in fracturing operation at present, but it has the problems of high dosage of guar gum, large residue and serious reservoir damage. Organic boron crosslinking agent is the main research direction of crosslinking agent of guar gum fracturing fluid system because of its excellent crosslinking performance, easy regulation of delayed crosslinking, complete gel breaking of fracturing fluid, reducing guar gum dosage and reducing reservoir damage caused by guar gum residue. This paper introduces the research progress of organic boron crosslinking agent in guar gum fracturing fluid system, discusses the crosslinking mechanism of organic boron crosslinking agent, focuses on the synthesis of organic boron crosslinking agent, and prospects the development direction. From the synthesis research, the organic boron crosslinking agent mainly has three methods: the composite preparation of various ligands, the preparation of long-chain multi head polar organic amine boron and the preparation of nano crosslinking agent, which has excellent performance in reducing the amount of guar gum and improving the sand carrying performance of fracturing fluid. In the future research, the key is to improve the crosslinking efficiency. The long-chain multi head polar structure is the main research direction. The optimization of organic ligands and reaction design will be the

收稿: 2022-03-31; 修回: 2022-05-04

基金项目: 中国石油天然气股份有限公司前瞻性、基础性技术攻关项目(2021DJ2304、2021DJ2004)

* 通讯联系人: 徐栋(1993-), 男, 硕士, 工程师, 主要从事于储层改造工作液研究。E-mail: xudongmcq@petrochina.com.cn; 747285381@qq.com

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.02.007

core problems.

Keywords:Guar gum fracturing fluid; Organic boron crosslinking agent; Crosslinking mechanism; Synthesis; Nanostructures

胍胶压裂液是目前水力压裂作业中最常应用的压裂液体系,核心组分为胍胶和交联剂,二者对压裂液性能的影响起着举足轻重的作用。为了提高胍胶压裂液的携砂、耐温抗剪切等性能,通常采用两种方式,一种是对胍胶进行改性,例如常见的羟丙基化(HPG)、羧甲基化(CMG)等胍胶衍生物,通过提高胍胶的纯度、水溶解度以及在胍胶分子链上引入新的功能性基因,促进了胍胶分子的有效参与效率^[1,2]。另一种是开发高性能的交联剂,通过优化交联剂结构以提高胍胶分子间交联效率,降低胍胶分子的交联浓度。开发高性能的交联剂更易降低体系成本,是目前胍胶压裂液研究的主要方向,目前研究主要集中在有机硼类交联剂的优化与改进,代表了当前最新研究成果。

胍胶交联剂先后经历了硼酸盐、过渡金属类铈铝钛锆、有机钛和锆、有机硼的发展历程,主要分为硼类、钛类、锆类等。硼类交联剂交联形成的胍胶冻胶黏弹性能、抗剪切性能优异^[3,4],破胶彻底,但耐温性能有限,多用于 120 °C 以下地层,钛、锆类交联剂交联生成的胍胶冻胶耐温性能较好,但存在破胶不够彻底、不易返排、剪切恢复性差等问题,通常只用于硼交联剂不适用的高温地层^[5~7]。硼类交联剂最早使用硼砂,由于存在交联速度较难调控、交联效率较低、耐温性能较差等问题,自上世纪 90 年代初起,发展了有机硼交联剂^[8]。有机硼交联剂的出现解决了过去硼砂交联速度过快、耐温性差等突出问题,并且在延迟交联性能、耐温抗剪切性能、交联效率等方面都具有明显优势。与有机钛、有机锆类交联剂相比^[9],有机硼交联剂具有良好的剪切恢复性能,交联过程可逆,破胶彻底,适应范围广,因此成为了目前主流应用的交联剂。近年来,为了降低胍胶破胶后残渣对储层的堵塞伤害^[10,11],应对胍胶价格上升带来的成本运行压力,低浓度胍胶压裂液体系已逐渐替代传统的胍胶压裂液,取得了较好的生产效果^[12~16]。低浓度胍胶压裂液体系的核心即高交联效率的有机硼交联剂,目前也已成为压裂液体系的一个重点研究方向^[17,18]。

有机硼交联剂的制备最初由硼砂和单一配体如葡萄糖络合制备而成,存在性能不稳定、易结晶

析出等问题,易堵塞液泵管线,严重影响现场应用效果,甚至需要在使用前进行复配以解决析出问题,导致使用工艺较为复杂。随着合成技术的发展和进步,有机硼交联剂由过去的单一配体络合制备发展至多种配体复合制备,再到近年来长链多头极性分子结构、纳米结构的发展,解决了性能不稳定、存放结晶析出的问题,并且在提高交联效率、提升耐温性能、降低胍胶用量等方面取得了突破。目前有机硼交联剂已成为压裂施工中首选的交联剂,研究主要集中在提高交联效率、提高交联冻胶耐温性以及优异的延迟交联调控性能方面。本文介绍了有机硼交联剂的交联作用机理,重点总结了胍胶压裂液体系有机硼交联剂的合成研究情况,为有机硼交联剂的进一步研究发展提供借鉴。

1 有机硼交联剂交联作用机理

1.1 胍胶分子结构特征

胍胶作为一种半乳甘露聚糖,分子结构特征如图 1 所示,主要由甘露糖主链和半乳糖侧基构成,半乳糖侧基由 α -1,6 苷键连接到甘露糖主链上,甘露糖主链则由 β -1,4 苷键连接^[19],二者比例大约为 1 : 2,半乳糖侧基的存在极大提高了胍胶的溶解性能。

胍胶分子中存在大量可供交联的羟基基团,其中邻位顺式羟基与硼酸根离子的反应活性最高^[20]。如图 1 所示,半乳糖和甘露糖结构中都存在可供交联的邻位顺式羟基,相关研究认为交联反应活性高低的次序依次为:半乳糖侧基 3,4 位上的邻位顺式羟基 > 含有半乳糖侧基的甘露糖 2,3 位上的邻位顺式羟基 > 不含半乳糖侧基的甘露糖 2,3 位上的邻位顺式羟基^[21]。

通过化学改性手段可以降低胍胶残渣含量,提升胍胶溶解溶胀速度和耐温、耐盐能力等性能^[22,23],目前羟丙基胍胶(HPG)现场应用最多。羟丙基胍胶的制备机理为在碱性相转移催化剂条件下,胍胶在分散介质中与不对称的环氧化合物(如环氧丙烷)在一定温度下发生 S_N2 反应,分子主链上半乳糖侧基引入羟丙基基团,降低了胍胶分子的氢键作用,从而增强了胍胶在水中的溶解性能^[24]。

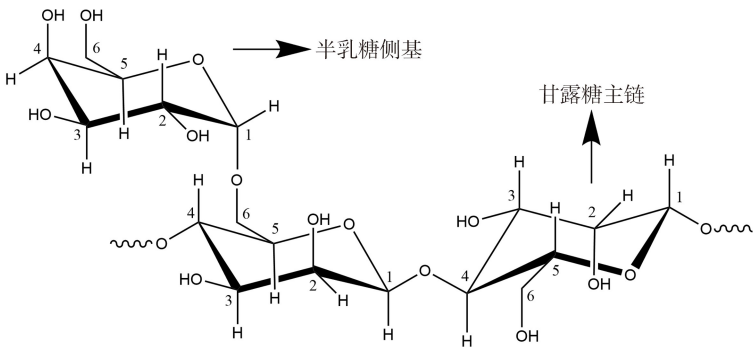


图 1 胍胶分子结构示意图

Figure 1 Molecular structure diagram of guar gum

1.2 有机硼交联作用机理

当胍胶溶液中加入有机硼交联剂时,有机硼交联剂的有机配体在水中逐步解离,暴露出交联活性位点硼酸根离子,硼酸根活性位点易与胍胶分子结构中的邻位顺式羟基发生配位^[25,26],使线性胍胶分子逐步交联成三维网络的冻胶结构^[27],过程如图 2 所示。

选择合适的有机配体,调控络合配体的解离,可以调控交联活性位点的释放速率,这是有机硼

交联剂的延迟交联机理所在。此外调高基液的 pH 值,有利于增强硼酸根离子与有机配体的亲和性,可以进一步延缓有机硼交联剂交联活性位点的释放速率^[28,29]。温度的升高可以促进更多交联活性位点的释放,补充的交联活性位点一定程度上抵消了高温和剪切的解交联作用影响^[30],因此有机硼交联剂的胍胶交联冻胶体系可以具备较好的耐温抗剪切性能。

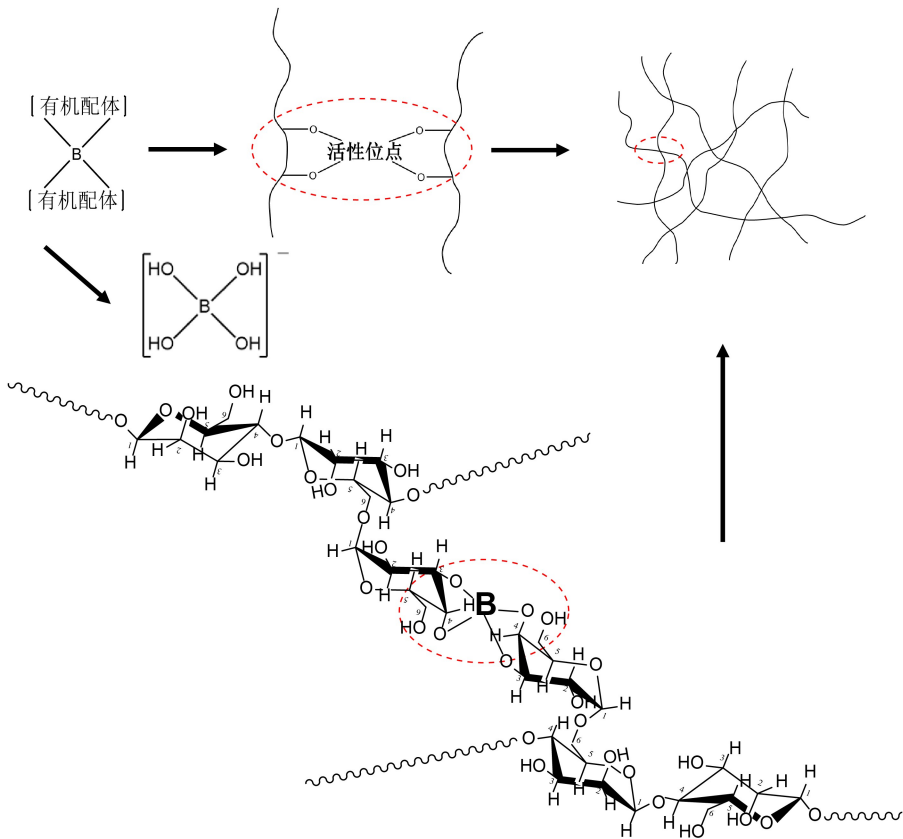


图 2 胍胶-有机硼交联剂交联过程示意图

Figure 2 Schematic diagram of crosslinking process of guar gum and organic boron crosslinker

1.3 新型长链多头极性有机硼交联作用机理

传统的有机硼交联剂同硼砂类似,通过释放的硼酸根离子交联胍胶分子,为了进一步提高交联剂的性能,近年来研发了新型长链多头极性有机硼交联剂。

理论上胍胶-硼交联体系存在最低交联浓度^[31~33],当浓度高于该浓度时,促进胍胶分子链彼此靠近,邻位顺式羟基垂直排列使 4 个氧原子形成四面体配合物,胍胶分子链间的有效交联发生,低于该浓度时胍胶难以发生有效分子间交联,体系黏度难以大幅增加。通过改进交联剂的分子结构可以降低胍胶的最低交联浓度、增强交联效果。在胍

胶与硼交联反应中,胍胶线性分子尺寸远远大于常规交联剂分子。一方面,由于分子间交联概率远低于分子内交联和缠绕,导致交联效率较差,交联剂的有效交联率较低^[21];另一方面,交联剂尺寸小,需要提供较高的胍胶浓度以拉近胍胶分子间的间距,保障交联的发生。如图 3 所示,通过分子优化设计,长链多头极性结构一方面增大有机硼交联剂的作用分子尺寸,可以交联距离相对较远的胍胶分子链,另一方面增多交联活性位点,可以对多条胍胶分子链产生交联作用^[34,35],均有利于提高分子间交联概率,降低分子内交联概率,从而提高整体交联效率,降低胍胶体系的交联浓度。

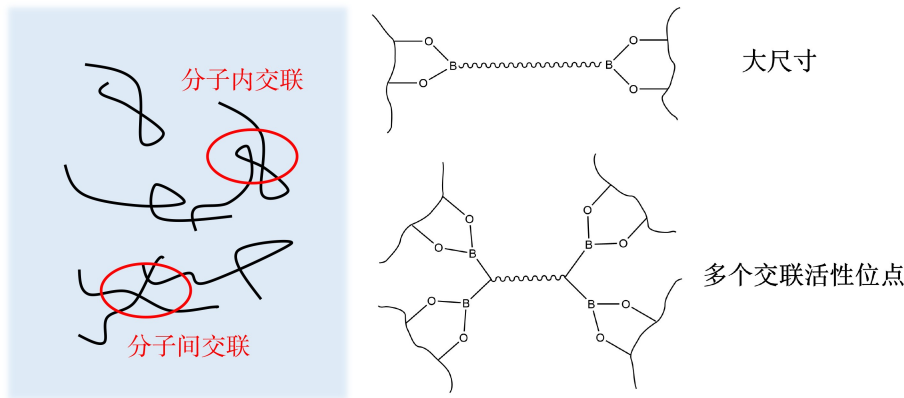


图 3 长链多头极性有机硼交联剂交联机理示意图

Figure 3 Schematic diagram of crosslinking mechanism of long-chain multipole polar organic boron crosslinker

1.4 新型纳米有机硼交联作用机理

同长链多头极性结构交联机理类似,纳米有机硼交联剂具有较大的纳米级空间尺寸,颗粒表面具有较多的硼交联活性位点,如图 4 所示,这种特殊的结构特点可以将空间距离较远的胍胶分子链连接起来,并同时作用多条胍胶分子链,形成更为复杂的网络结构,从而提高交联效率和交联冻胶性能^[36,37]。另一方面,特殊的纳米基体,例如纳米二氧化钛、纳米二氧化锆等,可以同胍胶分子形成氢键作用^[38,39],增强交联效果,同时,纳米颗粒的刚性结构充填网络结构骨架,增强了冻胶的耐温性能。

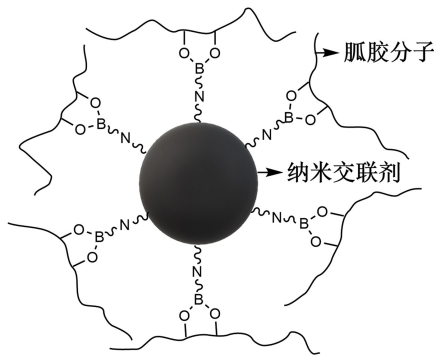


图 4 纳米有机硼交联剂交联机理示意图

Figure 4 Schematic diagram of crosslinking mechanism of nano organic boron crosslinker

2 有机硼交联剂合成制备方法

2.1 复合有机配体有机硼交联剂

有机硼交联剂早期由硼砂和单一配体络合制备而成,该种制备方法的产品普遍存在着耐温性能不足、存放稳定性差等问题,已逐渐被淘汰。随着研究的发展,硼类化合物目前选用硼砂或硼酸,

而更多类型的配体也被引入到合成中,目前常见的有醇类化合物、胺类化合物、糖类化合物、醛类化合物等,常用的有机硼交联剂合成反应原料见表 1。选用合适的多种有机配体复合,加强配体之间的协同作用,是有机硼交联剂合成的关键。

2.1.1 基本反应机理

无论是硼砂还是硼酸,主流观点认为基本反

表 1 常用的有机硼交联剂合成反应原料

Table 1 Common synthesis reaction raw materials for organic boron crosslinking agent

类别	常用合成反应原料
硼类化合物	硼砂、硼酸
醇类化合物	乙二醇、丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、正丁醇、异丙醇、甘露醇、山梨醇、甘油、聚乙烯醇
胺类化合物	三乙醇胺、乙醇胺、二乙烯三胺、三乙烯四胺、四乙烯五胺、多乙烯多胺、聚乙烯亚胺
糖类化合物	葡萄糖、葡萄糖酸钠、果糖、甘露糖
醛类化合物	乙二醛、戊二醛、甘油醛

应机理都是硼酸根的络合反应。单一配体与硼酸根络合已有较多研究揭示了反应机理。以主流配体多羟基化合物为例,首先羟基进攻硼原子,引发 B—O 键断裂,然后邻位的羟基继续进攻硼,释放出 H⁺,形成配位比 1 : 1 的络合物,硼的另一端可继续进行该反应,进一步形成 1 : 2 络合物^[40]。反应液相的 pH 值,多羟基化合物中羟基的相对位置影响着络合物的构型和稳定性,当取向有利于四面体构型络合物形成时,更易形成络合物。李鑫等^[41]研究表明,在酸性和弱碱性条件,硼酸与甘露醇络合物配位比为 1 : 2,在强碱性条件,硼酸与甘露醇络合物配位比为 1 : 1,而硼酸与葡萄糖络合物配位比在酸性和碱性条件下恒定为 1 : 1。目前,复合配体制备有机硼交联剂已成为主要合成方式,配体的种类越来越多样化,数量也在增多,相比单一配体反应,多个配体与硼酸根的相互作用过程显然更为复杂,不同配体如何作用、如何竞争、如何协同,合成条件如何影响复合配体的作用,是否可以设计形成长链多头极性的分子结构,不同复合配体交联剂的具体交联作用机理,都是需要深入研究的问题。

2.1.2 复合配体制备组合方式与性能优势

相比单一的有机配体,多种有机配体复合可以发挥配体间的协同增效作用^[42],制备的交联剂性能较为稳定,不易析出,更易提高交联冻胶性能,同时兼具多种性能优势。常见的复合配体组合方式有葡萄糖酸钠+多元醇、长链多元醇+分支链多元醇、多元醇+醛类化合物、多元醇+胺类化合物等,表现出较好的应用效果。刘洪升等^[43]研究了不同类型配体对有机硼交联剂性能的影响,实验结果表明乙二醛、戊二醛配体可以显著提升体系延迟交联性能,但耐温性能一般,葡萄糖酸

钠配体延迟交联性能、耐温性能均较好,而将葡萄糖酸钠与多元醇复合后,制备的交联剂延迟交联性能和耐温性能都获得了明显提升。谭佳等^[44]研究发现采用葡萄糖与乙二醇的复合配体组合方式,比各自单一配体的方式具备更好的延缓交联能力。李小玲等^[45]选用两种络合剂,一种用作提升体系耐温抗剪切性能,一种用作延迟交联时间,制备了有机硼交联剂 JL-9,实验结果表明,JL-9 交联的 0.33%浓度的羟丙基胍胶,耐温可达 130 ℃,在 100 ℃剪切条件下黏度保持在 200 mPa·s 以上,并成功应用于长庆油田,降低现场胍胶用量 40%(现场用量 0.55%)。

复合有机配体有机硼交联剂由于过量配体对交联活性位点的包裹屏蔽作用,在延迟交联性能方面表现得更为突出,通过调节溶液的 pH 值,可以调节配体与硼酸根离子的亲和力,从而调节交联活性位点的释放速率。张颖等^[46]以硼砂、葡萄糖酸钠、多元醇为反应原料,在碱催化条件下制备了有机硼交联剂 SQ,研究了 pH 对交联时间的影响,实验结果表明随 pH 值升高交联剂交联时间延长,交联时间最长可达 310 s。交联剂 SQ 具有较好的交联性能,交联的 0.2%浓度的胍胶(超级胍胶 CHPG),在 60 ℃剪切条件下黏度可保持在 240 mPa·s 左右,同时具有自动破胶的性能。

2.1.3 硼砂制备方式

复合有机配体有机硼交联剂合成目前多以硼砂为反应原料,主要反应机理为硼砂水解反应生成硼酸根离子,硼酸根离子与有机配体发生配位反应生成有机硼交联剂,反应过程如图 5 所示。

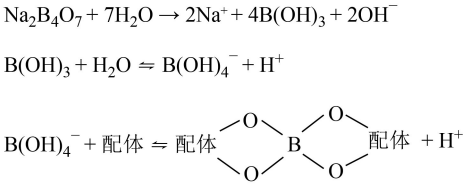


图 5 有机硼交联剂合成反应过程示意图

Figure 5 Schematic diagram of synthetic reaction process of organic boron crosslinker

从以上反应可知,pH 值对反应有正向影响,提高 pH 值一方面可以中和硼酸水解反应生成的 H⁺,生成更多的游离硼酸根离子,从而推动硼砂的水解反应过程进行,另一方面可以中和硼酸根离子与配体反应生成的 H⁺,促使反应平衡向生成配合物的方向移动^[47],因此合成中常添加 NaOH

作为催化剂。祝纶宇等^[48]以氢氧化钠为催化剂,选用硼砂、乙醇胺、多元醇(钠盐)为反应原料,制备了耐高温有机硼交联剂,最佳反应条件为:130 ℃、配位体醇胺比 4 : 2,交联剂可以适用于 90~120 ℃中高温储层。

硼砂在水中的溶解度不高,早期制备的有机硼交联剂以水为溶剂,由于有机配体与硼酸根离子的络合不充分或络合强度较低,在存放过程中易析出沉淀,这是早期有机硼交联剂外观发生变化、性能不稳定的主要原因。有机硼交联剂的合成属于液相反应,醇类可以增加硼砂在水中的溶解度,常用的有甲醇、二乙二醇、乙二醇、丙三醇等,其中以丙三醇和乙二醇毒性最小、溶解效果较好。将醇与水复配作为溶剂并参与反应,可以促进反应的进行,使制备的交联剂性能更稳定。张林等^[49]以丙三醇和水为溶剂溶解硼砂,加入葡萄糖、乙二醇复合配体,制备了有机硼交联剂 YJ-P,实际结果表明,仅使用丙三醇作为纯溶剂会导致交联剂体系黏度过高,需要配以适量的水降低体系黏度,最终确定溶剂丙三醇与水的最佳质量比为 6 : 1。李景娜等^[50]以丙三醇和水为溶剂溶解硼砂(丙三醇与水质量比为 1 : 4),以氢氧化钠为催化剂,以葡萄糖酸钠为配体,制备了有机硼交联剂,实验结果表明,硼砂与葡萄糖酸钠配体的比例影响交联剂性能,配体比例较低,络合反应不充分,导致延迟交联时间较短,冻胶的耐温性也较差,而配体比例过高,会导致延迟交联时间较长,过量的配体也降低了冻胶的耐温性。董景锋等^[51]选择醚类溶剂 CS-1 与水复配溶剂硼砂,以直链多元醇 PA-1、分支链多元醇 PA-2 为复合配体,氢氧化钠为催化剂,制备了有机硼交联剂 DY-1。实验结果表明交联剂 DY-1 可使羟丙基胍胶交联的有效浓度降低至 0.135%,0.22%浓度胍胶的交联体系在 80 ℃剪切条件下黏度可保持在 150 mPa·s 以上,0.4%浓度在 140 ℃剪切条件下黏度可保持在 130 mPa·s 以上,交联剂在新疆油田现场取得成功应用。

2.1.4 硼酸制备方式

硼酸根离子空间构型为四面体,与多羟基化合物形成四面体构型络合物,键角基本上不需要发生太大改变,而硼酸为平面三角形,形成四面体构型络合物,键角、键长就必须发生较大改变,因此主流研究认为硼酸倾向于转化为硼酸根离子,

再与多羟基化合物反应^[52,53]。

相比硼砂,硼酸在水中溶解度更高,跳过了硼砂在水中转化为硼酸的步骤,等效加量下更容易制备性能稳定的产品。近年来,醇胺类化合物配体也被引入到交联剂制备中,增强了产品的稳定性和耐温性能,多以硼酸制备方式为主,取得了良好的应用效果。醇胺类化合物主要采用三乙醇胺,通过复配其他配体,以硼酸为反应原料,在碱催化条件下合成有机硼交联剂。陈静等^[54]选用硼酸、乙二醇、三乙醇胺为反应原料,氢氧化钠为催化剂,制备了有机硼交联剂 BX-Y,最佳反应条件为:硼酸 21.4%,乙二醇 17.2%,三乙醇胺 53.4%,氢氧化钠 1.7%,反应时间 4 h,反应温度 120 ℃。沈燕宾等^[55]以硼酸、三乙醇胺、乙二醇、果糖、四氯化锆为反应原料,制备了有机硼交联剂,交联 0.2%浓度的胍胶,在 80 ℃剪切条件下黏度保持在 120 mPa·s 以上。邵宁等^[56]以氢氧化钠为催化剂促进硼酸水解,然后依次加入乙二醇、多羟基醇、三乙醇胺反应制备了有机硼交联剂 JS2-6,交联的羟丙基胍胶压裂液体系(0.3%~0.35%)适用于 40~140 ℃,0.35%浓度的压裂液在 140 ℃剪切条件下黏度保持在 200 mPa·s 以上。乔红军等^[57]以硼酸、丙三醇、乙二醇、葡萄糖酸钠、三乙醇胺为反应原料,氢氧化钠为催化剂,制备了有机硼交联剂 JS-8,交联 0.2%浓度的低残渣羟丙基胍胶(HPG-1),在 80 ℃剪切条件下黏度保持在 218 mPa·s 左右。

2.2 长链多头极性有机胺硼交联剂

有机硼交联剂的长链多头极性分子结构可以显著提高交联效率,降低胍胶的交联浓度。Sun 等^[58]在研究中通过硼酸、噻吩二硼酸、苯二硼酸、联苯二硼酸的交联实验,证明了增大交联剂尺寸可以有效降低胍胶的交联浓度,并提出了增长交联剂的尺寸来提高交联效率。Williams 等^[59]研究表明,长链多头极性结构的有机硼交联剂降低了胍胶的使用浓度,提升了胍胶压裂液的黏度和悬砂性。Holtsclaw 等^[60]和 Legemah 等^[61,62]研究发现,长链多头极性结构的有机硼交联剂不仅可以降低胍胶的交联浓度,还可以改善交联体系的高温高压耐受性。

2.2.1 长链多头极性结构设计

为了实现长链多头极性结构,目前在合成设计中引入了硼氮成键机理。N 原子价电子层结构

为 $2s^2 2p^3$, 最外层 3 个电子参与形成 σ 共价键外, 还具有 1 对孤对电子, B 原子价电子层结构 $2s^2 2p^1$, 最外层 3 个电子参与形成 σ 共价键外, 剩余一个空 p 轨道, 具有缺电子性, N 原子的孤对电子可以占据 B 原子外层空 p 轨道, 可通过 sp^3 杂化轨道形成硼氮配位键或通过 sp^2 杂化轨道形成硼氮共价键^[63~65]。

硼氮键的稳定性要大于硼氧键, 那么在水相中, 硼与醇类配体的羟基官能团形成的络合结构易于解离, 释放出可交联的硼活性位点, 硼活性位点的另一半通过硼氮键连接在分子骨架, 较为牢固, 从而实现长链多头极性结构。反应设计目前以硼酸酯和胺类骨架化合物反应为主。硼酸酯中

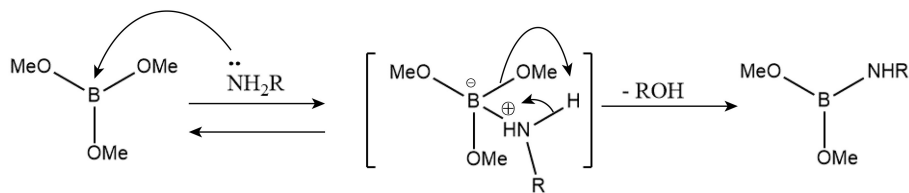


图 6 硼酸三甲酯和胺类化合物反应示意图

Figure 6 Schematic diagram of reaction between trimethyl borate and amine compounds

关于胺类化合物的选择, Sun 等^[58] 研究了三(2-氨基乙基)胺、聚乙烯亚胺与硼酸三甲酯的合成效果, 实验结果表明, 合成的新型交联剂对比常规交联剂, 具备更好的交联性能, 聚乙烯亚胺(PEI)存在着最佳的尺寸范围, 其最佳平均分子量为 800。崔佳等^[67] 以甲醇为溶剂, 选择硼酸三甲酯和三(2-氨基乙基)胺反应制备了有机硼交联剂 ABE-30, 实验结果表明 ABE-30 可以使较低浓度(0.13%)的胍胶溶液交联, 初始黏度为 270 mPa·s, 0.18% 浓度的胍胶压裂液在 80 °C 剪切条件下黏度保持在 150 mPa·s 左右, 0.25% 浓度的胍胶压裂液在 120 °C 剪切条件下黏度保持在 150 mPa·s 左右。

为了有效制备出较大的交联剂分子结构, Loveless 等^[68] 设计了一种自由基聚合的反应方式, 以 3-(丙烯酰胺基)苯基硼酸分别和 *N,N*-二甲基丙烯酰胺、丙烯酰胺为反应原料制备了聚合型有机胺硼交联剂, 合成的交联剂与常规硼酸盐交联剂对比, 交联性能更好, 胍胶用量可降低 30%~50%, 并且具备有效交联短链聚合物分子的能力。

2.2.3 两步法制备方式

硼酸三甲酯以及三(2-氨基乙基)胺原料价格

加入胺类化合物反应, 一方面可以引入氮原子形成硼氮键, 改善硼酸酯水解稳定性差的问题^[66], 另一方面可以引入胺类分子骨架, 有利于灵活进行大尺寸多头极性交联剂分子结构的设计。

2.2.2 一锅法制备方式

长链多头极性有机胺硼交联剂的合成反应设计, 最初选择硼酸三甲酯和胺类化合物进行一步反应直接合成。如图 6 所示, Sun 等^[58] 研究认为胺可通过亲核进攻硼酸三甲酯的硼原子, 形成不稳定的四面体中间体, 随后中间体脱去醇分子, 促进形成具有一定的 π 共轭性质的硼氮共价键(B—N), 反应可将多个硼原子引入胺类骨架化合物中, 以提供多个潜在的交联活性位点。

较为昂贵, 且硼酸三甲酯高度易燃, 安全性差, 工业化推广前景较差。为了使合成工艺便于工业化应用推广, 开发了先合成硼酸酯, 再与胺类化合物反应的两步法合成工艺。第一步通常选择硼酸与相应的醇反应生成硼酸酯, 该反应为可逆反应, 需要除去产物水以推动反应进行以生成硼酸酯产物, 第二步选择合适的胺类化合物与硼酸酯反应生成最终交联剂产物, 反应过程如图 7 所示。

硼酸三甲酯与胺类化合物制备出的多核有机胺硼交联剂包含多个硼交联活性位点, 这些交联活性位点直接与胍胶分子链接触会导致延迟交联时间不足。Legemah 等^[69] 提出了在反应中加入具有延时交联作用的配体来改善交联剂的延迟性能, 反应的设计以硼酸和乙二醇缩合反应生成的中间体来替代硼酸三甲酯, 以解决硼酸三甲酯的原料问题, 首先以硼酸、正丁醇、乙二醇反应生成中间产物, 然后将硼酸酯与四乙烯五胺反应, 最后通过延时配体对胺类分子骨架上的硼位点进行掩蔽。研究中评价了不同配体的效果, 包括山梨糖醇、季戊四醇、二季戊四醇、*N*-葡萄糖胺、乙二醛, 实验结果表明除 *N*-葡萄糖胺外, 山梨糖醇、季戊四醇、二季戊四醇配体合成的交联剂均满足延迟交联性能要求, 加入乙二醛配体可使延迟交联时

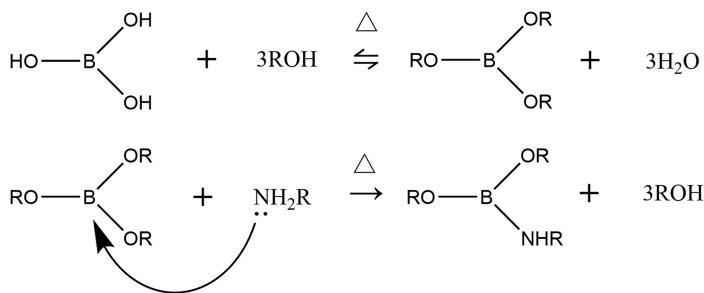


图7 长链多头极性有机胺硼交联剂两步法合成过程示意图

Figure 7 Schematic diagram of two-step synthesis process of long-chain multi head polar organic amine boron crosslinker

间更长,在反应中实现延迟交联性能的关键在于提前用 NaOH 打开硼酸和乙二醇的螯合点,以使延迟配体与硼位点发生反应。

胺类化合物作为反应设计的分子结构骨架,对多核有机胺硼交联剂的性能有着显著影响。此外,反应原料的配比、反应温度、反应时间等也影响着合成产物的性能。白海涛等^[70]选用四乙烯五胺,首先以硼酸、乙二醇、正丁醇反应合成中间体,再加入四乙烯五胺、季戊四醇、NaOH 制备了交联剂 AB-1,重点研究了合成工艺对产物性能的影响,实验结果表明,适当增加硼酸和正丁醇的加量以及反应温度和时间,可以提升合成产物的性能,过量的 NaOH 会导致胍胶形成的空间网状结构不稳定,合成交联剂的最佳合成工艺为:15 g 硼酸+35 g 乙二醇+25 g 正丁醇+10 g 四乙烯五胺+5 g 季戊四醇+5~10 g NaOH,第一步反应温度 120 ℃、时间 1 h,第二步反应温度为 150 ℃、2 h。罗攀登等^[35]研究了不同胺类化合物对产物性能的影响,实验以硼酸、乙二醇、乙醇反应生成中间体,然后与不同的胺类化合物(多乙烯多胺、聚乙烯亚胺、四乙烯五胺、二乙烯三胺)反应合成交联剂。实验结果表明多乙烯多胺制备的交联剂 BNX-1 性能最佳,多乙烯多胺与硼酸酯的质量比过高或过低都会导致交联体系耐温能力降低,多乙烯多胺与硼酸酯的最佳质量比为 2:3,反应温度最佳为 150 ℃,反应时间最佳为 4 h,BNX-1 交联的 0.35% 浓度羟丙基胍胶压裂液体系在 140 ℃ 剪切条件下黏度大于 120 mPa·s,优于常规压裂液体系,胍胶用量降低 30%(常规体系浓度 0.5%)。

树枝状大分子是一种具有高度枝化结构的单分散聚合物,这种特殊的分子结构是一种理想的交联剂分子结构骨架。贾文峰等^[71]提出了选用树枝状大分子(聚酰胺-胺型)制备树枝状有机硼交联剂,以硼酸、乙二醇、正丁醇反应生成中间体,通过

引入具有纳米级尺寸多胺基团结构特点的树枝状骨架,使交联剂具备这种树枝状大尺寸多活性位点的特点,实验结果表明交联剂交联的 0.25% 浓度羟丙基胍胶压裂液在 90~120 ℃ 温度下耐温抗剪切性能优异,90 ℃ 剪切条件下黏度保持在 120 mPa·s 以上,耐温最高可达 150 ℃。

2.3 纳米有机硼交联剂

纳米材料作为一种新兴材料技术,近年来愈来愈多地引入到油气领域,例如纳米驱油、纳米钻井液、纳米压裂液^[72]等。纳米材料具有纳米级尺寸、表面多种基团、高表面活性的特点,受此启发可将交联剂与纳米材料相结合,为研发新型有机硼交联剂提供了一种新思路。

2.3.1 微乳液聚合法

微乳液聚合法成本较高,合成反应较为复杂,设备和反应条件也要求较高。Lafitte 等^[73]提出了使用硼酸功能化纳米粒子交联胍胶压裂液的思路,并设计了一种微乳液聚合法合成纳米乳胶交联剂,通过微乳液聚合法制备带有反应性苄基卤表面端基的纳米粒子,然后与 3-氨基苯硼酸反应来引入硼活性位点,实验表明这种特殊结构的纳米有机硼交联剂可以有效降低胍胶浓度,同等胍胶浓度下交联冻胶性能比硼酸盐交联体系更好,另外,通过最佳交联比测算硼含量,纳米有机硼交联剂体系所用的硼含量也远低于硼酸盐交联体系,验证了纳米有机硼交联剂具有良好的研究与应用前景。

2.3.2 表面修饰改性法

表面修饰改性法是目前主流的合成方法,相比微乳液聚合法制备工艺较为简单。硅烷偶联剂是一种兼具亲有机和亲无机官能团的特殊结构有机硅化合物,常见的有 KH550、KH560 和 KH570。硅烷偶联剂可通过在有机官能团和无机官能团间

的桥连作用,将有机物质和无机物质结合,受此启发,硅烷偶联剂被用来对纳米粒子进行表面改性,以实现表面硼活性位点的接入。具体制备过程一般分两步,如图 8 所示,第一步可选择硅烷偶联剂为表面修饰剂,目前主要选用 KH550(3-氨基丙基三乙氧基硅烷)对纳米粒子行表面修饰,硅烷偶联

剂通过自身烷氧基团的水解生成硅羟基,硅羟基再与纳米粒子表面的羟基缩合成硅氧键使颗粒表面有机化;第二步将有机硼与改性纳米粒子反应,通过颗粒表面有机化的官能团与有机硼作用结合,例如硼氮键的生成,从而制备得到纳米有机硼交联剂^[74]。

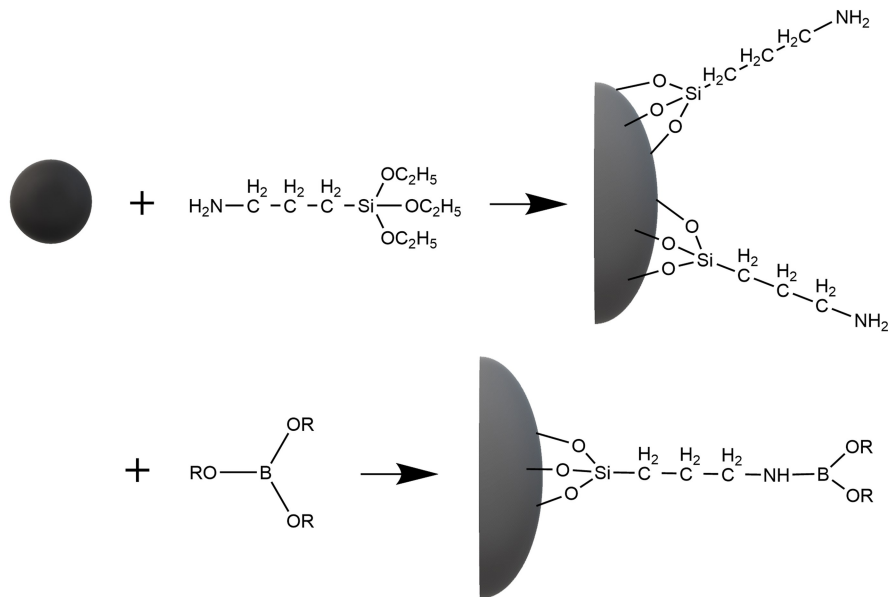


图 8 纳米有机硼交联剂合成过程示意图

Figure 8 Schematic diagram of synthesis process of nano organic boron crosslinker

纳米有机硼交联剂的制备目前主要选用纳米 SiO_2 为载体,利用 SiO_2 颗粒表面大量的羟基,对颗粒进行表面修饰硼改性,硼活性位点的引入有选择硼酸酯中间体,也有直接使用有机硼交联剂或硼酸。贾文峰等^[75]采用 Stöber 法制备纳米 SiO_2 颗粒,选择硼酸、正丁醇、乙二醇合成硼酸酯中间体,同 KH550 表面修饰的纳米 SiO_2 颗粒反应,制备的交联剂交联的 0.25% 浓度的羟丙基胍胶溶液,耐温可达 120 °C,100 °C 剪切条件下压裂液黏度在 100 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 左右。Xu 等^[36]直接选用有机硼交联剂成品 KB-2 与 KH550 表面修饰的纳米 SiO_2 颗粒反应,制备的交联剂交联 0.2% 浓度羟丙基胍胶基液,150 °C 剪切条件下黏度保持在 70 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。刘通义等^[76]研究了有机硼交联剂和其制备的纳米有机硼交联剂的性能,选择先以硼砂、有机配体制备有机硼交联剂 OS-150,再同 KH550 表面修饰的纳米 SiO_2 颗粒反应制备了纳米交联剂 BC-27,BC-27 交联 0.35% 浓度羟丙基胍胶溶液,在 pH 值为 11、130 °C 剪切条件下,黏度大于 440 $\text{mPa}\cdot\text{s}$,优于 OS-150 (280 $\text{mPa}\cdot\text{s}$)。

硼酸是一种廉价容易获得的硼供体原料,与硼酸酯和有机硼相比,其成本更低,制备更方便,也被尝试直接与 KH550 表面修饰的纳米 SiO_2 颗粒反应。Zhang 等^[77]以 KH550 表面修饰的纳米 SiO_2 与硼酸反应制备了纳米交联剂,ESEM 分析表明纳米交联剂可以促进胍胶冻胶形成更为致密的空间网状结构,认为纳米交联剂的大尺寸多活性位点结构以及纳米 SiO_2 表面羟基与胍胶羟基之间的氢键作用提高了纳米交联剂的交联作用。熊俊杰等^[78]研究了 KH550 表面修饰的纳米 SiO_2 与硼酸质量比、反应温度、反应时间对合成产物的影响,实验结果表明,随着表面修饰的纳米 SiO_2 与硼酸质量比、反应温度、反应时间的增大,交联剂的交联性能均先增后减,制备的交联剂交联 0.2% 浓度羟丙基胍胶基液,在 80 °C 剪切条件下黏度保持在 50 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上。

除了纳米 SiO_2 ,纳米二氧化钛、纳米纤维素等其他类型的纳米材料也被尝试作为纳米结构基体,制备纳米有机硼交联剂。锆、钛等过渡金属离子可以交联胍胶分子,交联结构的耐温性比硼交

联更好,研究表明,锆、钛类纳米粒子也具备交联作用^[79],可作为一种理想的纳米结构基体。王彦玲等^[80]选用纳米 TiO_2 ,以硼酸酯、正丁醇、乙二醇生成的硼酸酯中间体同 KH550 表面修饰的纳米 TiO_2 反应合成了纳米有机硼交联剂 NCC,实验表明,NCC 交联 0.3% 羟丙基胍胶溶液,100 °C 条件下随 pH 增加,冻胶耐温抗剪切性能先增强后削弱,黏度最高可达 150 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 左右 ($\text{pH}=12$)。Zhang 等^[81]利用纳米纤维素表面存在大量的羟基,选用 KH550 改性纤维素纳米颗粒,并与制备的有机硼交联剂反应成功合成了纳米交联剂,研究表明这种纳米交联剂基体为特殊纳米棒状结构,同样具有优异的交联性能。Wang 等^[82]采用酸水解法制备了棒状纳米纤维素颗粒,选用 KH550 为纳米纤维素颗粒改性剂,与制备的有机硼交联剂 OBC 反应合成了纳米交联剂 NBC,研究表明 NBC 比 OBC 具有更好的交联效率和耐温能力。

目前研究表明,纳米颗粒与有机硼交联剂结合,对有机硼交联剂的交联性能有明显提升。纳米有机硼交联剂的性能优劣不仅与改性纳米颗粒的性质有关,也与参与反应的硼供体性质密切相关,选择合适的改性手段和硼供体可能是合成制备的关键。

纳米有机硼交联剂目前也存在着一些问题,一方面纳米交联剂制备方法较为繁琐且成本较高,研究阶段仍处于实验室研究。另一方面,尽管纳米颗粒纳米级的尺度有利于提高交联剂的交联效率,但对非常规油气而言,储层孔隙较小、渗透率低,考虑到纳米颗粒易团聚的特点以及架桥封堵理论,研究纳米有机硼交联剂对非常规储层的潜在伤害性很有必要。

3 结语与展望

有机硼交联剂发展至今,已取代传统无机硼交联剂,成为胍胶压裂液交联剂的发展趋势。目前,利用多种有机配体复合,制备成本可控、性能优异的有机硼交联剂已经成熟应用于现场。结合当前交联剂的研究情况以及现场应用经验,建议有机硼交联剂应关注以下几个方面。

(1)有机硼交联剂应关注长链多头极性分子结构的设计,建议以研究低成本有机配体和反应原料为方向,深入研究反应合成路线,设计大尺寸、多交联活性位点的交联核心结构,研发交联效

率更为高效的交联剂以提高胍胶冻胶性能,进一步降低胍胶用量,从而减少储层伤害,降低应用成本。

(2)长链多头极性结构可以提升交联效率,但相关机理仍需要进一步深入研究,例如长链多头极性结构的具体形成机理、交联剂尺寸的大小和活性位点的空间结构对交联剂性能的影响机理研究较少,建议开展深入研究。

(3)有机硼交联剂研究目前主要集中在合成产物性能评价上,不同有机配体的分子结构以及官能团特征对合成反应的影响缺乏深入研究,不同有机配体对合成交联剂的性能影响也研究较少,建议开展研究以指导有机硼交联剂的合成。

(4)纳米有机硼交联剂目前制备方法较为繁琐且成本较高,应继续研究并优化合成方法,重点把握成本和性能的平衡。此外,建议关注纳米交联剂对低渗透储层的潜在伤害影响,深入研究纳米颗粒骨架尺寸大小对交联效率以及储层伤害的相关性影响。

参考文献:

- [1] 谢璇,张强,陈刚,张洁. 胍胶基压裂液体系研究进展及其在长庆油田的应用. 精细石油化工进展, **2014**, 15(5), 35-38.
- [2] 孙孟莹,潘一,王瞳煜,杨双春,Abubakar Rana M,李敏. GTA-GG 改性胍胶应用于压裂液及相关性能研究. 应用化工, **2020**, 49(8), 2004-2008.
- [3] Hodge, R. M.; Cawiezel, K. E. Performance of borate-crosslinked fracturing fluid compromised by shear-induced phase separation. SPE 134266, **2010**.
- [4] Bjornen, K. H.; Hodge, R. M.; Cawiezel, K. E.; England, K. W. Shear sensitivity of borate fracturing fluids. SPE 143962, **2011**.
- [5] 李景娜,张金生,李丽华,王海荣. 水基压裂液有机硼交联剂的合成. 精细石油化工, **2013**, 30(5), 33-36.
- [6] 刘通义,史群妮,陈光杰,唐文越,唐璐. 一种抗高温的有机硼交联剂的研究及应用. 现代化工, **2016**, 36(10), 96-99.
- [7] 韩玉婷. 有机硼锆交联剂的制备及其在抗高温压裂液体系中的应用. 成都:西南石油大学, **2014**.
- [8] 赵秀波,李小瑞,薛小佳,吕海燕. 有机硼交联剂的制备及室内评价. 陕西科技大学学报(自然科学版), **2010**, 28(5), 24-27.
- [9] 张传保,王彦玲,陈孟鑫,梁诗南,史文静. 耐高

- 温胍胶压裂液及其对储层的伤害机理研究进展. 化工进展, **2022**, (4), 1-16.
- [10] 李杨, 郭建春, 王世彬, 赵峰, 贺艳艳. 低伤害压裂液研究现状及发展趋势. 现代化工, **2018**, 38(9), 20-22.
- [11] 余翠涛, 张滨海, 李紫晗, 黄晶, 董子标, 岳前升. 临兴区块致密气储层压裂损害影响因素. 特种油气藏, **2022**, 29(1), 141-146.
- [12] Cramer, D. D.; Woo, G. T.; Dawson, J. C. Development and implementation of a low-polymer-concentration crosslinked fracturing fluid for low-temperature applications. SPE 91418, **2004**.
- [13] 彭继, 张成娟, 周平, 王俊明, 熊廷松, 张力, 王国庆. 青海油田低浓度胍胶压裂液的性能研究与现场应用. 天然气勘探与开发, **2014**, 37(1), 79-82.
- [14] 徐坤, 王玲, 郭丽梅, 管保山, 梁利, 刘萍. 超低浓度羟丙基瓜胶压裂液在煤层气储层改造中的应用. 钻采工艺, **2016**, 39(1), 111-114.
- [15] 王佳, 朱杰, 李丛妮, 李俊华, 张军. 微弱伤害胍胶清洁压裂液性能评价及应用. 应用化工, **2017**, 46(5), 948-950.
- [16] 杨发, 卢震, 张海峰. 低浓度胍胶压裂液体系在致密砂岩气藏的研究与应用. 石油化工应用, **2018**, 37(9), 55-58.
- [17] Vengosh, A.; Jackson, R. B.; Warner, N.; Darrah, T. H.; Kondash, A. A critical review of the risks to water resources from unconventional shale gas development and hydraulic fracturing in the United States. *Environ. Sci. Technol.*, **2014**, 48(15), 8334-8348.
- [18] 潘一, 夏晨, 杨双春, 马欣, Abubakar Rona M., 苏占全. 耐高温水基压裂液研究进展. 化工进展, **2019**, 38(4), 1913-1920.
- [19] Labeau, M. P. Guar and guar derivatives. *Polymer Science: A Comprehensive Reference*. Amsterdam: Elsevier, **2012**, 10(8), 195-203.
- [20] Noble, O.; Tavel, F. R. Nuclear magnetic resonance evidence of the guarborate interaction. *Carbohydr. Res.*, **1987**, 166(1), 1-11.
- [21] Bishop, M.; Shahid, N.; Yang, J. Z.; Barron, A. R. Determination of the mode and efficacy of the cross-linking of guar by borate using MAS ^{11}B NMR of borate cross-linked guar in combination with solution ^{11}B NMR of model systems. *Dalton Trans.*, **2004**, (17), 2621-2634.
- [22] 包兴, 常建忠, 相兴华, 翟志伟, 季长江. 超低浓度多元改性胍胶压裂液在煤层气井中的应用. 煤矿安全, **2021**, 52(3), 101-105.
- [23] 孟磊, 李树生, 刘利锋, 王历历, 祖凯, 谢贵琪. 抗温 155 $^{\circ}\text{C}$ 的胍胶压裂液体系研制及性能评价. 钻采工艺, **2022**, 45(1), 133-138.
- [24] 刘洪升, 王俊英, 张红. 油田压裂用低残渣羟丙基胍胶合成工艺与性能研究. 断块油气田, **2000**, 7(1), 54-56.
- [25] Berlangieri, C.; Poggi, G.; Murgia, S.; Monduzzi, M.; Dei, L.; Carretti, E. Structural, rheological and dynamics insights of hydroxypropyl guar gel-like systems. *Colloids Surf. B Biointerfaces*, **2018**, 168, 178-186.
- [26] Springsteen, G.; Wang, B. H. A detailed examination of boronic acid-diol complexation. *Tetrahedron*, **2002**, 58(26), 5291-5300.
- [27] 王佳, 怡宝安, 杨文, 韩飞鹏. 压裂液用硼交联剂作用机理分析. 精细石油化工进展, **2009**, 10(8), 23-26.
- [28] 卢拥军, 杜长虹. 压裂用有机硼络合交联剂. 钻井液与完井液, **1995**, 12(1), 50-56.
- [29] 关中原. 硼交联水基冻胶压裂液的研究发展现状. 西安石油学院学报(自然科学版), **1997**, 12(1), 53-56.
- [30] 王丽伟, 翟文, 卢拥军, 杜长虹. 超低浓度羟丙基瓜胶压裂液技术及其流变性研究. 第十二届全国流变学学术会议论文集. 广州, **2014**, 409-414.
- [31] Lei, C. Y.; Clark, P. E. Crosslinking of guar and guar derivatives. *SPE J.*, **2007**, 12(3), 316-321.
- [32] Lie, C.; Clark, P. E. Fracturing-fluid crosslinking at low polymer concentration. SPE 96937, **2005**.
- [33] 吕乃欣, 高燕, 尹成先, 宁治军, 马云. 超低浓度胍胶压裂液在姬塬油田的应用. 特种油气藏, **2013**, 20(6), 133-136.
- [34] Gao, Y.; Shi, Y.; Zhou, F.; Xu, M.; Yang, X.; Xiong, C.; Han, X. Development and application of continuously mixing seawater-based fracturing fluid system. SPE/IATMI 176494, **2015**.
- [35] 罗攀登, 宋志峰, 张建贝, 曹杰. 多氨基硼交联剂的制备与性能评价. 精细化工, **2019**, 36(9), 1930-1935.
- [36] Xu, K.; Guan, B. S.; Xu, M. J.; Liu, P.; Wang, H. Y. Study on synthesis and properties of nano-organic boron crosslinked agent. *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **2018**, 423, 012189.
- [37] Liang, F.; Al-Muntasheri, G.; Ow, H.; Cox, J. Reduced polymer loading, high temperature fracturing fluids using nano-crosslinkers. SPE 177469, **2015**.
- [38] Hurnaus, T.; Plank, J. Behavior of titania nanop-

- articles in cross-linking hydroxypropyl guar used in hydraulic fracturing fluids for oil recovery. *Energy Fuels*, **2015**, 29(6), 3601-3608.
- [39] 赵博, 崔荣龙, 张来喜, 刘文博, 冯广正, 赵海龙. 低渗透层胍胶压裂液交联性能的影响因素及机理探讨. *应用化工*, **2021**, 50(3), 654-659.
- [40] Kustin, K.; Pizer, R. Temperature-jump study of the rate and mechanism of the boric acid-tartaric acid complexation. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91(2), 317-322.
- [41] 李鑫, 刘茹, 李保华, 黄晓霞, 许启泰, 陈东升. 电导率法测定水溶液中硼酸和多羟基化合物的配位比. *河南大学学报(医学版)*, **2011**, 30(4), 264-267.
- [42] 何青, 姚昌宇, 袁胥, 付娜, 赵静. 水基压裂液体系中交联剂的应用进展. *油田化学*, **2017**, 34(1), 184-190.
- [43] 刘洪升, 王俊英, 王稳桃, 王栋, 郎学军, 张晓瑛, 李国锋. 高温延缓型有机硼交联剂 OB-200 合成研究. *油田化学*, **2003**, 20(2), 121-124.
- [44] 谭佳, 江朝天, 孙勇, 黄贵存, 李莎莎, 刘徐慧. 压裂用有机硼交联剂 GCY-1 的研究. *石油与天然气化工*, **2010**, 39(6), 518-520.
- [45] 李小玲, 丁里, 石华强, 尹晓宏, 吕小明. 超低浓度羟丙基胍胶压裂液体系的研制及在苏里格气田的应用. *石油与天然气化工*, **2013**, 42(3), 274-278.
- [46] 张颖, 陈大钧, 刘彦锋, 李俊莉, 刘世川, 任海晶. 低浓度胍胶压裂液体系的室内研究. *应用化工*, **2013**, 42(10), 1836-1838.
- [47] 谭明文, 景泉源, 张朝举, 甘其清, 冯玉生. 有机硼交联剂 DY2-1 的改性研究与应用. *天然气工业*, **2005**, 25(1), 106-107.
- [48] 祝纶宇, 伊卓, 张文龙. 有机硼高温延迟交联剂的制备及其性能. *石油化工*, **2017**, 46(11), 1413-1418.
- [49] 张林, 沈一丁, 隋明炜, 杨晓武. 低浓度胍胶压裂液有机硼交联剂 YJ-P 的合成与应用. *精细化工*, **2013**, 30(1), 104-107.
- [50] 李景娜, 李丽华, 张金生, 王海荣. 有机硼交联剂的合成及性能研究. *应用化工*, **2015**, 44(1), 122-124.
- [51] 董景锋, 汪志臣, 怡宝安, 李晓艳, 翟怀建. 低浓度胍胶压裂液体系的研究与应用. *油田化学*, **2017**, 34(1), 43-47.
- [52] Babcock, L.; Pizer, R. Dynamics of boron acid complexation reactions. Formation of 1 : 1 boron acid-ligand complexes. *Inorg. Chem.*, **1980**, 19(1), 56-61.
- [53] 柏春, 刘海宁, 刘忠, 叶秀深, 张慧芳, 李军, 吴志坚. 硼酸/硼砂与多羟基化合物在水溶液中的反应: pH、电导率、Raman 光谱研究. *盐湖研究*, **2020**, 28(2), 56-64.
- [54] 陈静, 马政生, 田义, 王芳, 朱瑞龙. 延长油田压裂液用有机硼交联剂的研究. *油田化学*, **2012**, 29(3), 267-270.
- [55] 沈燕宾, 王佳, 李俊华, 冯虎强. 一种低用量胍胶交联剂的合成及性能研究. *石油化工应用*, **2017**, 36(5), 34-37.
- [56] 邵宁, 闫永生, 于培志. 一种低浓度压裂液有机硼交联剂的合成与性能评价. *油田化学*, **2019**, 36(3), 388-393.
- [57] 乔红军, 马春晓, 高志亮, 刘安邦. 适用于低渗透储层的有机硼胍胶压裂液体系的制备与性能评价. *油田化学*, **2020**, 37(2), 204-207.
- [58] Sun, H.; Qu, Q. High-efficiency boron crosslinkers for low-polymer fracturing fluids. *SPE 140817*, **2011**.
- [59] Williams, N. J.; Kelly, P. A.; Berard, K. G.; Dore, E. L.; Emery, N. L.; Williams, C. F.; Mukhopadhyay, S. Fracturing fluid with low-polymer loading using a new set of boron crosslinkers: laboratory and field studies. *SPE 151715*, **2012**.
- [60] Holtsclaw, J.; Galindo, G. R.; Chopade, P. Next-generation boron-crosslinked fracturing fluids: breaking the lower limits on polymer loadings. *SPE Prod. Oper.*, **2017**, 32(4), 440-448.
- [61] Legemah, M.; de Benedictis, F.; Workneh, N.; Smith, D.; Le, H.; Sun, H.; Qu, Q.; Moulton, M. Pushing the limit on guar loading: treatment of a green river sandstone formation by use of a novel low-polymer crosslinked fluid. *SPE Prod. Oper.*, **2015**, 30(1), 59-68.
- [62] Legemah, M.; Qu, Q.; Sun, H.; Vo, M.; Li, L.; Carman, P. Unusual high-pressure tolerance of polyboronic crosslinked gel under high-temperature rheology condition. *SPE 173708*, **2015**.
- [63] Dou, C. D.; Liu, J.; Wang, L. X. Conjugated polymers containing B←N unit as electron acceptors for all-polymer solar cells. *Sci. China Chem.*, **2017**, 60(4), 450-459.
- [64] 白国强, 李晓峰, 陈洛亮. 硼酸酯类键合剂研究进展. *化学推进剂与高分子材料*, **2006**, 4(6), 17-19.
- [65] 刘俊, 王利祥. 含硼氮配位键的高分子电子受体材料. *高分子学报*, **2017**, (12), 1856-1869.

- [66] 胡晓兰, 梁国正. 硼酸酯水解稳定性研究与应用. 材料导报, **2002**, 16(1), 58-60.
- [67] 崔佳, 张汝生, 赵梦云, 刘松, 张锁兵, 苏长明. 新型压裂液用有机硼交联剂的合成、表征与性能评价. 应用化工, **2017**, 46(6), 1055-1057.
- [68] Loveless, D.; Holtsclaw, J.; Weaver, J. D.; Ogle, J. W.; Saini, R. K. Multifunctional boronic acid crosslinker for fracturing fluids. IPTC 17404, **2014**.
- [69] Legemah, M.; Guerin, M.; Sun, H.; Qu, Q. Novel high-efficiency boron crosslinkers for low-polymer-loading fracturing fluids. *SPE J.*, **2014**, 19(4), 737-743.
- [70] 白海涛, 赵建平, 田培蓉, 王永清, 张宁生. 有机胺硼交联剂 AB-1 的合成及应用. 精细化工, **2015**, 32(10), 1157-1161.
- [71] 贾文峰, 蒋廷学, 陈作, 姚奕明, 武俊文, 王宝峰, 魏娟明, 睦世元. 新型树枝状交联剂的合成及其交联压裂液的研究. 现代化工, **2016**, 36(6), 117-120.
- [72] Yekeen, N.; Padmanabhan, E.; Idris, A. K.; Chauhan, P. S. Nanoparticles applications for hydraulic fracturing of unconventional reservoirs: a comprehensive review of recent advances and prospects. *J. Petroleum Sci. Eng.*, **2019**, 178, 41-73.
- [73] Lafitte, V.; Tustin, G.; Drochon, B.; Parris, M. Nanomaterials in fracturing applications. *SPE* 155533, **2012**.
- [74] 王彦玲, 张传保, 戎旭峰, 李强, 李永飞. 压裂用纳米交联剂的研究进展. 科学技术与工程, **2020**, 20(3), 874-882.
- [75] 贾文峰, 陈作, 姚奕明, 蒋廷学, 王宝峰, 张旭东, 魏娟明, 杜涛. 纳米二氧化硅交联剂的合成及其交联形成羟丙基胍胶压裂液的性能研究. 精细石油化工, **2015**, 32(5), 15-18.
- [76] 刘通义, 唐文越, 陈光杰, 唐璐, 戴秀兰. 纳米交联剂 BC-27 的制备及性能. 精细化工, **2018**, 35(4), 683-688.
- [77] Zhang, Z. F.; Pan, H.; Liu, P. S.; Zhao, M. Y.; Li, X. H.; Zhang, Z. J. Boric acid incorporated on the surface of reactive nanosilica providing a nano-crosslinker with potential in guar gum fracturing fluid. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2017**, 134(27), 45037.
- [78] 熊俊杰, 李春, 杨生文, 安琦, 于吉, 王世华. 硼修饰纳米二氧化硅交联剂研发及性能评价. 钻井液与完井液, **2019**, 36(2), 245-249.
- [79] Hurnaus, T.; Plank, J. Crosslinking of guar and HPg based fracturing fluids using ZrO_2 nanoparticles. *SPE* 173778, **2015**.
- [80] 王彦玲, 王坤, 陈凯, 尹子辰, 张悦. pH 对于表面硼改性纳米二氧化钛交联剂交联性能的影响. 科学技术与工程, **2017**, 17(28), 68-71.
- [81] Zhang, C.; Wang, Y.; Forson, K.; Yin, Z.; Guo, B.; Liu, J. Highly efficient nanocrystalline cellulose cross-linker for fracturing fluid system. *SPE/IATMI* 196276, **2019**.
- [82] Wang, Y. L.; Zhang, C. B.; Xu, N.; Lan, J. C.; Jiang, B. Y.; Meng, L. T. Synthesis and properties of organoboron functionalized nanocellulose for crosslinking low polymer fracturing fluid system. *RSC Adv.*, **2021**, 11(22), 13466-13474.