

文章编号: 1000-0747(2020)05-0000-07 DOI: 10.11698/PED.2020.05.00

盐响应聚合物刺激响应机理及在饱和盐水钻井液中的应用

贺垠博^{1,2}, 蒋官澄^{1,2}, 董腾飞^{1,2}, 杨丽丽^{1,2}, 李小庆^{1,2}

(1. 中国石油大学(北京)油气资源与探测国家重点实验室, 北京 102249;

2. 中国石油大学(北京)石油工程教育部重点实验室, 北京 102249)

基金项目: 国家自然科学基金创新研究群体项目(51821092); 国家自然科学基金(51991361、51874329); 国家“十三五”科技重大专项(2017ZX05009-003, 2016ZX05020-004, 2016ZX05040-005); 中国石油大学(北京)科研基金(ZX20200050)

摘要: 以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)与3-丙烯酰胺丙基-三甲基氯化铵(TAC)为单体, 通过改变投料比例, 采用水溶液聚合法合成了一系列电荷分布不同的AM-AMPS-TAC聚合物, 通过室内实验研究聚合物的盐响应行为、盐响应性成因以及聚合物分子结构对盐响应性的影响, 并进行应用分析。采用分步剪切模式进行流变性测试的结果证明AM-AMPS-TAC聚合物具有盐响应特性, 且AMPS与TAC投料量越接近盐响应性越显著。通过浊度测试与微观形貌分析研究了聚合物分子链构象随盐刺激的变化规律, 并结合特性黏度测试与共聚物组成分析研究了盐响应机理, 结果表明, 聚合物的盐响应行为源于分子链构象在盐刺激下发生了由蜷曲到伸展的转变, 这种转变是聚合物分子内离子键被盐的电荷屏蔽作用削弱所致。将AM₉₀-AMPS₅-TAC₅与降滤失剂PAC-Lv复配应用于饱和盐水钻井液体系中, 抗盐与耐温效果最优, 钻井液在150℃、饱和NaCl条件下长时间维持稳定黏度和良好分散, 且滤失量小。图7表3参16

关键词: 刺激响应聚合物; 构象; 聚合物处理剂; 抗盐; 饱和盐水钻井液

中图分类号: TE254 文献标识码: A

Stimulus-responsive mechanism of salt-responsive polymer and its application in saturated saltwater drilling fluid

HE Yinbo^{1,2}, JIANG Guancheng^{1,2}, DONG Tengfei^{1,2}, YANG Lili^{1,2}, LI Xiaoqing^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Petroleum Resources and Prospecting, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China;

2. MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum (Beijing), Beijing 102249, China)

Abstract: AM-AMPS-TAC polymers with different charge distribution are synthesized using acrylamide (AM), 2-acrylamido-2-methylpropanesulfonate (AMPS) and 3-acrylamidopropyl trimethylammonium (TAC) at different feed ratios. The salt-responsive behavior, reasons leading to salt-responsiveness, and effects of polymers molecular structure on salt-responsiveness are studied by laboratory experiments to find out the adaptability of the polymers. Rheology test under stepwise shear mode shows that the AM-AMPS-TAC polymers has salt responsiveness, and the closer the feeds of AMPS and ATC, the more significant the salt responsiveness will be. Conformation change of polymers chain under salt stimulus is studied by turbidity test and micro-morphology analysis, and the responsive mechanism is further investigated by intrinsic viscosity test and copolymer composition analysis. Results indicate that the salt-responsive behavior of AM-AMPS-TAC polymers derives from the “curled to expanded” transition of chain conformation under salt stimulus, and this transition is led by the “screening effect” of salt which weakens polymers intramolecular ionic bond. Application in saturated saltwater drilling fluid shows that the AM₉₀-AMPS₅-TAC₅ polymer has the best salt-tolerance and temperature-tolerance when used together with fluid loss controller PAC-Lv. The drilling fluid saturated with NaCl can maintain stable viscosity, good dispersion and low fluid loss for long time under 150 °C.

Key words: stimulus-responsive polymer; conformation; polymer additive; salt-tolerance; saturated saltwater drilling fluid

引用: 贺垠博, 蒋官澄, 董腾飞, 等. 盐响应聚合物刺激响应机理及在饱和盐水钻井液中的应用[J]. 石油勘探与开发, 2020, 47(5): 1-7.

HE Yinbo, JIANG Guancheng, DONG Tengfei, et al. Stimulus-responsive mechanism of salt-responsive polymer and its application in saturated saltwater drilling fluid[J]. Petroleum Exploration and Development, 2020, 47(5): 1-7.

0 引言

刺激响应聚合物是能“感知”外界环境刺激(如温度、电、磁、机械力、pH值、离子强度等),并能随刺激的变化改变自身结构的一类材料^[1]。可改变的结构既包括化学组成、分子构型等近程结构,也包括分子链构象、分子链尺寸等远程结构以及织态、结晶态等聚集态结构。刺激响应聚合物的刺激响应性涵盖了“识别”和“执行”两方面能力,符合对材料自适应环境变化及自控发挥功能的需求,在压裂液、钻井液、防漏堵漏、固井、提高采收率^[2-8]等领域有广阔的应用前景,是发展智能化油气技术的重要机制^[9]。

聚合物是水基钻井液的关键处理剂,对流变性与滤失造壁性有不可替代的调控作用,但聚电解质效应普遍存在抗盐性和耐温性不佳的问题。在浓盐水环境中,绝大多数聚合物处理剂的分子链呈蜷曲而非伸展构象,使聚合物的空间排斥、多点吸附等作用大幅减弱甚至完全丧失,导致功能失效。另一方面,盐水是这些聚合物的不良溶剂,共同形成的分散体系稳定性差,高温下尤其明显。在聚合物中引入强亲水单元、芳杂环单元是改善其抗盐性、耐温性的有效方法^[10-11],但不能改变与盐不相容的本质,在高盐且高温的环境中效果不够理想,大量引入还会衍生聚合物易发泡、柔顺性差、成本高等问题。

前期使用丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)、3-丙烯酰胺丙基-三甲基氯化铵(TAC)3种单体研发了盐响应聚合物^[12]。研究表明,聚合物独特的盐刺激响应性使之能够适应盐环境,是其具有突出抗盐与耐温能力的关键,但对刺激响应机理未进行深入研究。本文合成了一系列离子度相同、电荷分布不同的AM-AMPS-TAC聚合物,通过室内实验研究聚合物的盐响应行为、盐响应性成因以及聚合物分子结构对盐响应性的影响,并优选聚合物AM₉₀-AMPS₅-TAC₅配制于饱和盐水钻井液体系中进行应用研究。

1 AM-AMPS-TAC聚合物的制备与表征

以AM、AMPS、TAC为单体,控制摩尔投料比例分别为90:5:5,90:6:4,90:7:3,90:8:2,90:9:1,采用水溶液聚合法合成了一系列AM-AMPS-TAC聚合物。聚合物的合成方法如下:①将3种单体共40g(每种单体质量按投料比例计算)溶于300mL去离子水中,用NaOH调节pH值至7.5;②向溶液中加入10g分散剂NaCl^[8]、0.15g链转移剂

HCOONa和50mg引发剂K₂S₂O₈,充分溶解后通高纯氮气除氧;③将溶液密封后置于60℃水浴中,保持匀速搅拌反应12h,结束后得到黏稠溶胶;④使用截留相对分子质量为1000的透析袋多次提纯溶胶,然后将溶胶快速烘干、粉碎,最终得到白色粉末状聚合物。此外,按照上述步骤合成AM、AMPS投料比例为90:10的AM-AMPS聚合物,唯一区别在于合成过程中不需加入分散剂NaCl。为表述方便,后文聚合物均写作AM₉₀-AMPS_x-TAC_y,其中x、y分别为对应单体的摩尔投料份数(如AM₉₀-AMPS₅-TAC₅、AM₉₀-AMPS₁₀)。AM-AMPS-TAC聚合物的分子结构通式如图1所示,其中a—f代表不同基团上的氢原子。

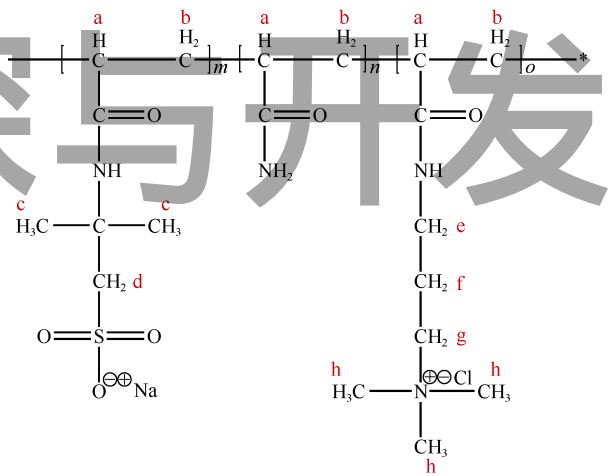


图1 AM-AMPS-TAC聚合物的分子结构通式

使用重水(D₂O)作溶剂,采用核磁共振氢谱(¹H-NMR)表征聚合物的分子结构。图2a为AM₉₀-AMPS₁₀的¹H-NMR图谱,其中,峰a((2.04~2.37)×10⁻⁶)、峰b((1.52~1.84)×10⁻⁶)分别为聚合物主链上次甲基、亚甲基氢的峰(见图1);峰c(1.45×10⁻⁶)、峰d((3.12~3.79)×10⁻⁶)分别为AMPS结构单元上甲基、亚甲基氢的峰。图2b—2f分别为AM₉₀-AMPS₅-TAC₅、AM₉₀-AMPS₆-TAC₄、AM₉₀-AMPS₇-TAC₃、AM₉₀-AMPS₈-TAC₂和AM₉₀-AMPS₉-TAC₁的¹H-NMR图谱,其中出现的峰h((3.10~3.39)×10⁻⁶)为TAC结构单元中甲基氢的峰,同时在3.50×10⁻⁶处出现若干峰,为AMPS与TAC结构单元中亚甲基氢的峰(d、e、f、g),但重叠不可辨。上述结果表明各聚合反应成功,且图中未出现烯氢峰((4.50~6.50)×10⁻⁶)证明聚合物均得到充分提纯。

2 AM-AMPS-TAC聚合物的盐响应性

具盐响应性的聚合物溶液黏度随盐刺激强度的增

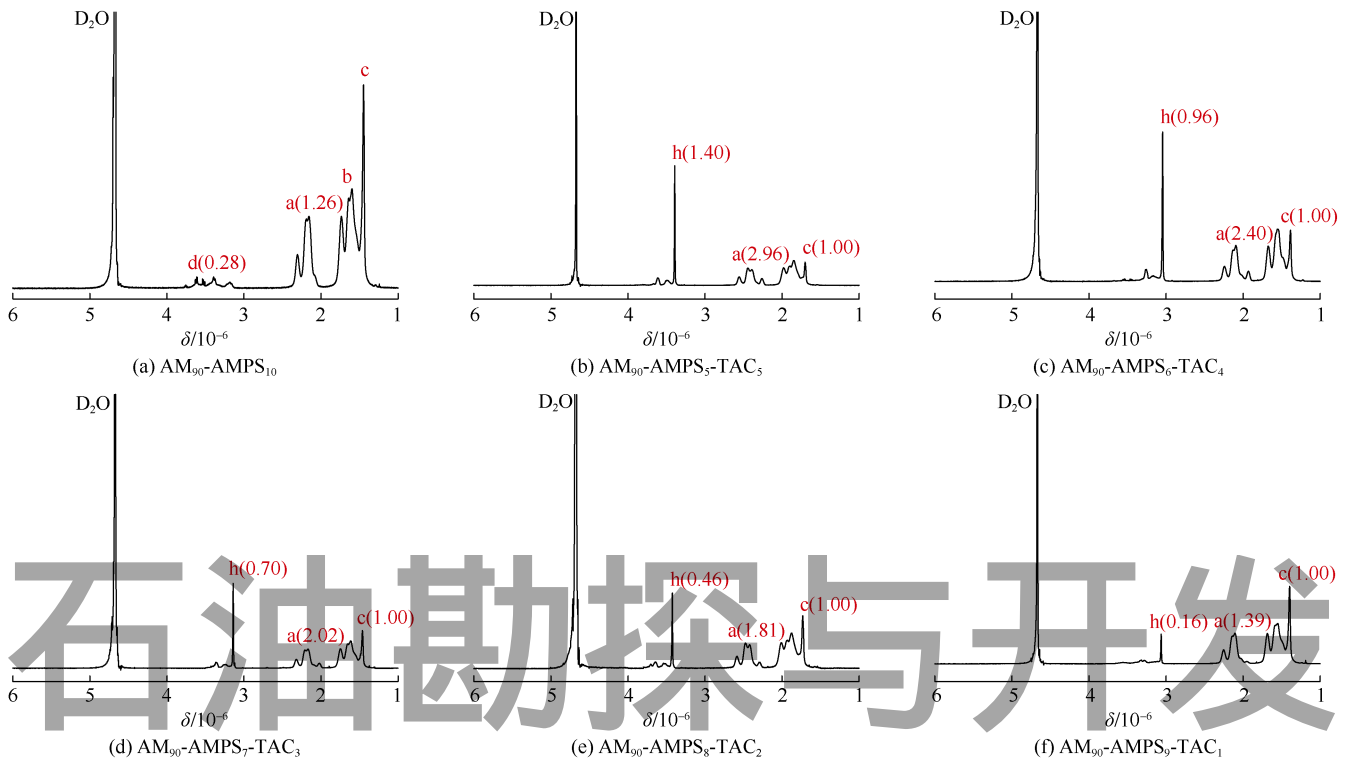


图2 AM-AMPS-TAC聚合物的¹H-NMR图谱(括号中数据为峰值)

加不断增大,而常规聚合物溶液黏度则不断减小^[7]。为研究AM-AMPS-TAC聚合物的盐响应性,采用HAKKE流变仪测试了各聚合物溶液质量分数为2%时,表观黏度随剪切速率的变化,并考察了NaCl侵入量分别为0,5%,15%及36%(饱和状态)时对流变性的影响。测试采用分步剪切模式对聚合物溶液不断剪切,从1000 s⁻¹

至1 s⁻¹分30步,每一步时长为0.5 min,并通过计算积分平均值得出每一剪切速率对应的溶液表观黏度。

AM₉₀-AMPS₁₀是阴离子聚合物,受聚电解质效应影响其溶液黏度随盐侵入量的增大不断降低(见图3a);而AM-AMPS-TAC聚合物都表现出了盐响应性,但程度各不相同。AM₉₀-AMPS₅-TAC₅溶液黏度随盐侵

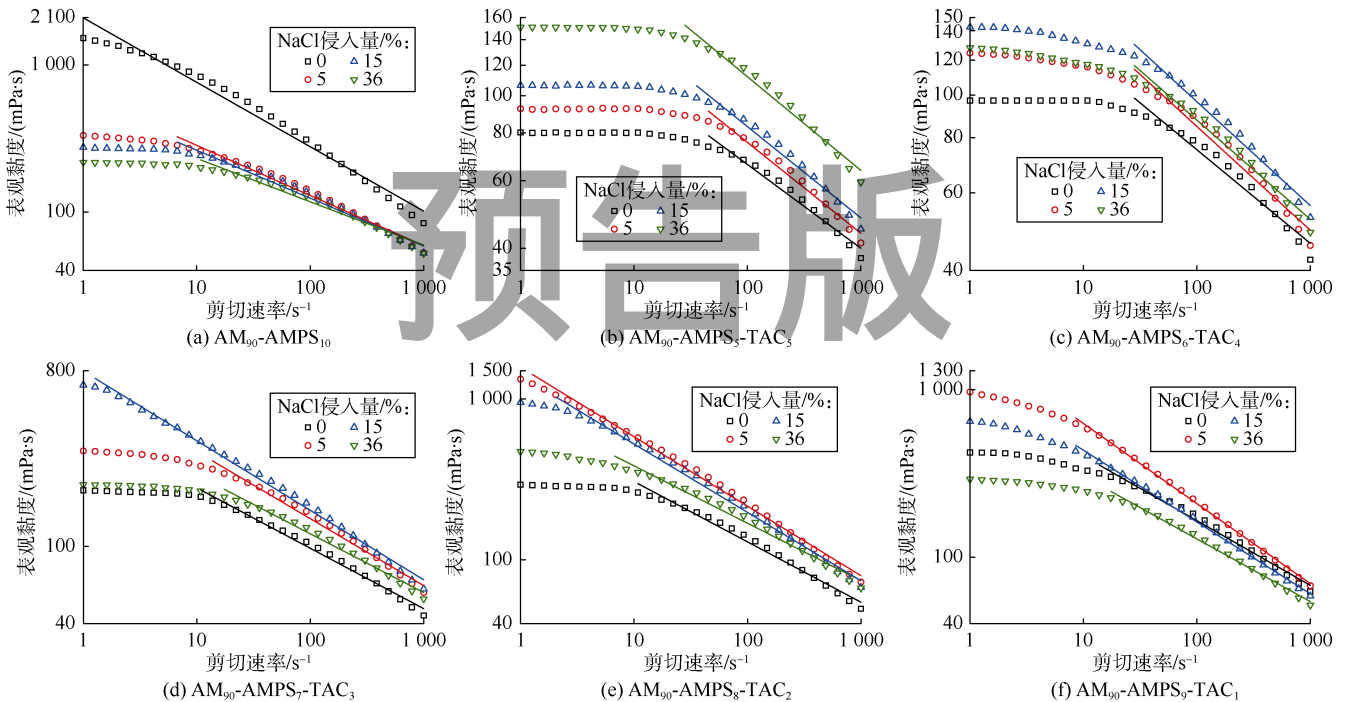


图3 NaCl侵入量对AM-AMPS-TAC聚合物溶液流变性的影响

入量的增加而增大,盐响应性最显著(见图 3b);其余聚合物溶液黏度随盐侵入量的增加呈先增大后减小的规律,如剪切速率为 $1\ 000\ \text{s}^{-1}$ 时, $\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_6\text{-TAC}_4$ 溶液在盐侵入量分别为 0, 5%, 15% 及 36% (饱和状态) 下的对应黏度为 42.3, 45.6, 52.8, 48.9 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ (见图 3c), 转折点对应的盐侵入量应在 15%~36%, 其余剪切速率下黏度的变化亦如此。对比图 3c—3f 可知, 随 AMPS 与 TAC 的投料比不断增大, 使聚合物黏度变化发生转折的盐侵入量大体呈降低规律。

除黏度外, 聚合物溶液的剪切稀释性在盐刺激下也发生明显变化。图 3 中所有溶液的表观黏度随剪切速率的降低均呈先增加后趋于不变的规律, 其中牛顿平台区是聚合物对弱剪切不敏感所致。将曲线的两部分外延, 可以确定非牛顿区与牛顿区的分界点, 将非牛顿区部分进行线性拟合, 得到斜率, 通过对比斜率考察了盐侵入量对聚合物溶液剪切稀释性的影响, 即斜率越小则剪切稀释性越强。可以看出, $\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_{10}$ 溶液的剪切稀释性随盐侵入量的增加而减弱, $\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_5\text{-TAC}_5$ 溶液的剪切稀释性随盐侵入量的增加而增强; 其他聚合物溶液的剪切稀释性则先增强后减弱, 与黏度的变化规律一致。

3 AM-AMPS-TAC 聚合物分子链构象变化

构象是聚合物分子链由于单键内旋转而形成的具统计性质的空间排布形态, 是影响聚合物宏观性质的主要因素之一^[13]。一般而言, 溶解的聚合物分子链构象越伸展则排除体积越大, 溶液黏度越大, 反之构象越蜷曲则溶液黏度越小。由流变性测试结果可知, 在盐刺激下 AM-AMPS-TAC 聚合物分子链构象产生不同变化: 随盐侵入量的增加, $\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_{10}$ 构象不断蜷曲, $\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_5\text{-TAC}_5$ 不断伸展, 其余聚合物则先伸展后蜷曲。

通过测试浓度为 20 g/L 的聚合物溶液的浊度验证了分子链构象的变化规律。由表 1 可知, 无盐环境下 $\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_{10}$ 溶液浊度基本为零, 为真溶液, 证明此时分子链在水中呈充分伸展构象, 而盐侵后分子链由于聚电解质效应开始蜷曲, 导致聚合物溶解性变差, 浊度增大; 无盐环境下 $\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_5\text{-TAC}_5$ 溶液浊度高达 152.0 NTU, 但随盐浓度的增加不断减小, 证明构象随盐浓度的增加不断伸展; 其他聚合物溶液的浊度随盐浓度的增加总体上先减小后增大, 证明其构象先伸展后蜷曲。

表 1 聚合物溶液浊度随 NaCl 溶液浓度的变化

聚合物	溶液浊度/NTU			
	$C_{\text{NaCl}}=0$	$C_{\text{NaCl}}=1.5\ \text{mol/L}$	$C_{\text{NaCl}}=3.0\ \text{mol/L}$	$C_{\text{NaCl}}=4.5\ \text{mol/L}$
$\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_{10}$	0.2	0.8	1.3	1.9
$\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_5\text{-TAC}_5$	152.0	6.8	1.1	0.6
$\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_6\text{-TAC}_4$	107.7	5.5	1.1	1.8
$\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_7\text{-TAC}_3$	44.4	5.1	7.7	8.2
$\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_4\text{-TAC}_2$	9.8	2.1	3.8	5.2
$\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_9\text{-TAC}_1$	1.7	1.7	3.9	4.1

通过冷冻透射电镜 (cryo-TEM) 对表 1 中 $\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_5\text{-TAC}_5$ 清水溶液 ($C_{\text{NaCl}}=0$) 和盐水溶液 ($C_{\text{NaCl}}=4.5\ \text{mol/L}$) 的微观形貌进行分析, 进一步验证了分子链构象的变化 (见图 4, 局部放大图为聚合物链状态示意图)。可以看出, 在清水中聚合物由于呈蜷曲构象未达到分子级别的溶解, 而是以微球的形式分散, 由于折光导致溶液浑浊 (见图 4a); 在高浓度盐水中聚合物的分子链充分伸展, 形成真溶液, 此时微球消失, 溶液澄清 (见图 4b)。

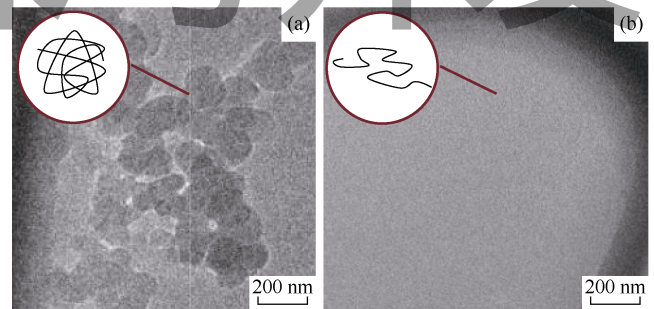


图 4 $\text{AM}_{90}\text{-AMPS}_5\text{-TAC}_5$ 清水溶液 (a) 和盐水溶液 (b) 的微观形貌

4 盐响应作用机理分析

基于上述讨论可知, AM-AMPS-TAC 聚合物的分子链构象在盐刺激下发生了由蜷曲到伸展的转变。这种现象常出现于“聚内盐”^[7], 其内盐结构单元中由于存在分子内离子键 (N^+ 和 SO_3^-), 导致整个分子链在清水中无法伸展; 而在浓盐水中离子键被大量小离子 (即盐电离后的 Na^+ 和 Cl^-) 的电荷屏蔽作用削弱, 分子链才得以打开。

由于 AM-AMPS-TAC 聚合物是两性离子聚电解质, 在水中电离后分子链上同时存在随机分布的带正电结构单元 (TAC) 和带负电结构单元 (AMPS)^[8], 离子键既可能存在于同一分子链内也可能存在于不同分子链间。为研究盐响应性的致因, 考察了聚合物特性黏度 η_{in} 随 NaCl 浓度的变化。特性黏度的测定方法为: 定容配制聚合物质量浓度为 1.0, 1.5, 2.0 g/L 的 NaCl 水溶液, 使用 Fluidicam 微流控可视流变仪精确

测量溶液在 $1\ 000\ s^{-1}$ 下的表观黏度 η 和溶剂黏度 η_0 ^[14]，计算相对黏度 η_r 和增比黏度 η_{sp} ^[13]；然后分别按照 (1) 式和 (2) 式进行线性拟合得到两个 η_{in} 值；通过计算算术平均值得到最终 η_{in} 值。

$$\frac{\ln \eta_r}{C} = \eta_{in} - \beta \eta_{in}^2 C \quad (1)$$

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \eta_{in} + \kappa \eta_{in}^2 C \quad (2)$$

由图 5 可以看出，AM-AMPS-TAC 聚合物的特性黏度随 NaCl 浓度的变化规律与图 3 表观黏度的变化规律基本一致。由于特性黏度表示聚合物单个分子链对溶液黏度的贡献，排除了聚合物不同分子链之间相互作用对黏度的影响，可知 AM-AMPS-TAC 聚合物的盐响应行为源于分子内离子键被削弱所导致的分子链构象伸展。盐浓度越高，削弱程度越大，则伸展程度越高；由于分子内离子键的减弱，聚合物分子链变得更柔顺，从而使聚合物溶液表现出更强的剪切稀释性^[13, 15]。

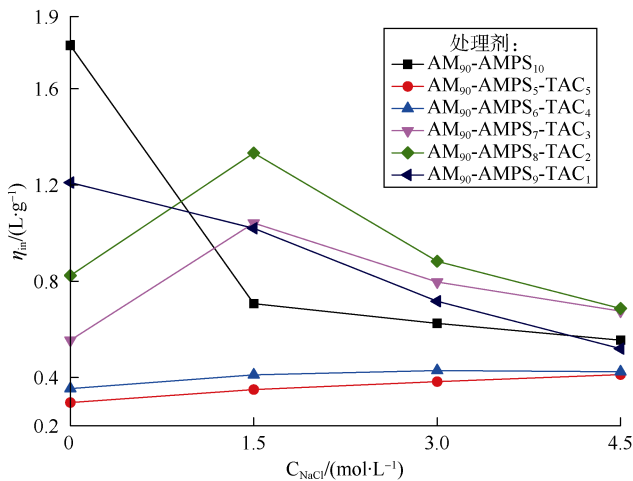


图 5 聚合物特性黏度随 NaCl 浓度的变化

上述实验结果表明 AM-AMPS-TAC 聚合物的盐响应性也受其分子结构的影响，而分子结构的差异是由阴离子单体 AMPS 与阳离子单体 TAC 的投料比例不同所致，但单体投料比例与其结构单元在聚合物中的实际比例往往并不一致，所以进行了共聚物组成分析。将图 2 中代表 AMPS 结构单元的特征峰 α ($-CH_3$, 6H) 与代表 TAC 结构单元的特征峰 h ($-CH_3$, 9H) 积分，按照 (3) 式通过对比峰面积计算两个结构单元在相应聚合物中的实际比例 (AM₉₀-AMPS₁₀ 中 AMPS 结构单元的比例基于峰 a、峰 d 的面积计算)。

$$\frac{S_c}{S_h} = \frac{6n_{AMPS}}{9n_{TAC}} \quad (3)$$

AMPS 与 TAC 的投料比例分别为 5 : 5, 6 : 4, 7 :

3 : 8, 2 : 9, 1 : 10, 0 时，对应的结构单元在相应聚合物中的实际比例分别为 5.6 : 5.2, 6.8 : 4.5, 8.2 : 3.8, 9.2 : 2.8, 12.0 : 1.3, 11.1 : 0。可以看出，AMPS 与 TAC 的投料比与其结构单元在相应聚合物中的比例十分接近，证明聚合物的结构差异在于分子链上带正、负电结构单元的比例；同时由于 AMPS 与 TAC 在此聚合反应中易同时接入到分子链，所以两者活性接近，此结论应源于两者具有相同的丙烯酰胺基结构。

在小离子电荷屏蔽的作用下，分子内静电斥力和分子内静电引力 (离子键) 均被削弱，分别导致分子链构象的蜷曲与伸展。AM₉₀-AMPS₁₀ 只存在静电斥力，所以分子链构象随盐刺激强度的增加不断蜷曲，无盐响应性；AM₉₀-AMPS₅-TAC₅ 中 AMPS 结构单元与 TAC 结构单元数量基本相等，分子链整体呈“电中性”，静电引力占绝对主导，此时盐响应性最显著，构象随盐刺激强度的增加不断伸展；其余聚合物中同时存在斥力与引力作用，具有一定程度的盐响应性，且分子链构象随盐刺激强度的增加呈复合变化。不同分子结构的聚合物的分子链构象在盐刺激下的变化示意图如图 6 所示。

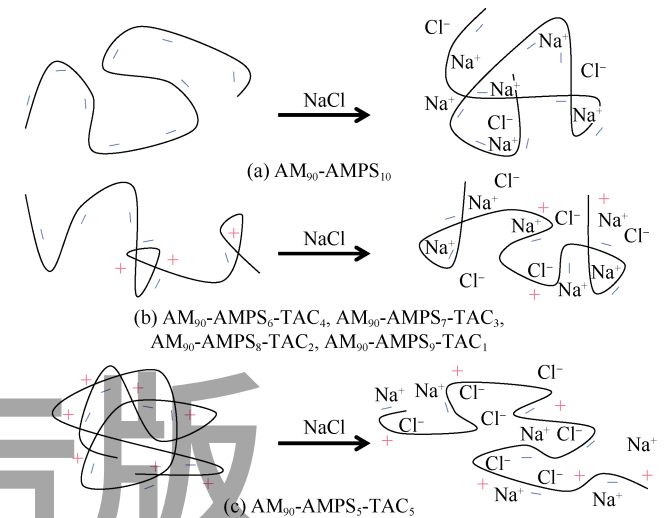


图 6 不同分子结构的聚合物的分子链构象在盐刺激下的变化示意图

5 应用分析

水基钻井液中的膨润土在高盐环境中由于扩散双电层被压缩发生去水化，导致严重絮凝，且钻井液切力大幅增加、滤失量无法控制。抗盐聚合物处理剂具有护胶作用，能优先吸附到膨润土表面，维持其在高盐环境中的分散状态^[16]。为评价 AM-AMPS-TAC 聚合物在钻井液中的抗盐与耐高温性能，将各聚合物 (质量

分数均为 2%) 加入到饱和 NaCl 膨润土基浆 (质量分数为 4%) 中并在 150 °C 下热滚, 使用六速黏度计测试基浆表观黏度、 Φ_6 和 Φ_3 随热滚时间的变化。 Φ_6 和 Φ_3 读数越大, 代表膨润土形成的结构越强, 从而反应其面面结合越多, 则絮凝程度越大。

由图 7 可以看出, 加入阴离子 AM₉₀-AMPS₁₀ 的基浆在热滚 1 d 后表观黏度下降了 64.4%, 热滚 5 d 后基本失去黏度, 说明 AM₉₀-AMPS₁₀ 极易降解, 热稳定性极差。相比之下, 加入 AM-AMPS-TAC 聚合物的基浆的表观黏度随热滚时间的下降速度变缓, 说明 AM-AMPS-TAC 聚合物能够在更长的时间内维持稳定。由表 2 可以看出, 含 AM₉₀-AMPS₁₀ 的基浆热滚 7 d 后 Φ_6 、 Φ_3 为 0, 无絮凝发生, 这是因为 AM₉₀-AMPS₁₀ 降解后的残片中无易致絮凝的阳离子基团, 且 AMPS 中的磺基具有强分散能力; 含 AM₉₀-AMPS₅-TAC₅ 的基浆热滚 7 d 后 Φ_6 、 Φ_3 基本不变, 而含 AM₉₀-AMPS₉-TAC₁ 的基浆热滚 7 d 后 Φ_6 、 Φ_3 分别增加了 40% 和 50%, 含其他 AM-AMPS-TAC 聚合物的基浆平均热滚 3 d 后 Φ_6 、 Φ_3 翻倍增加, 絮凝严重。综上可知, AM₉₀-AMPS₅-

TAC₅ 使饱和 NaCl 膨润土基浆既保持了稳定黏度又维持了良好分散, 抗盐与耐高温效果最优。另外, 加入 AM₉₀-AMPS₅-TAC₅ 后基浆热滚前的 API 滤失量由 119.0 mL 降至 7.8 mL, 热滚 1, 3, 5, 7 d 后的 API 滤失量分别为 11.2, 14.3, 17.8, 26.6 mL, 说明 AM₉₀-AMPS₅-TAC₅ 同时具有良好的降滤失作用。

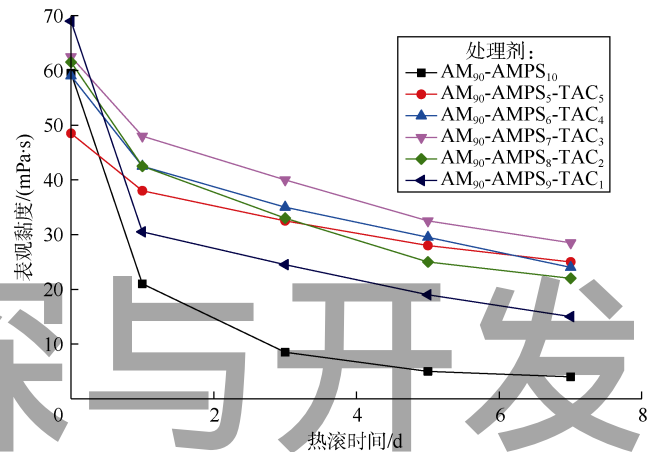


图 7 加入不同聚合物的饱和 NaCl 膨润土基浆表观黏度随热滚时间的变化

表 2 加入不同聚合物的饱和 NaCl 膨润土基浆的 Φ_6 和 Φ_3 值随热滚时间的变化

热滚时间/d	Φ_6/Φ_3					
	AM ₉₀ -AMPS ₁₀	AM ₉₀ -AMPS ₅ -TAC ₅	AM ₉₀ -AMPS ₆ -TAC ₄	AM ₉₀ -AMPS ₇ -TAC ₃	AM ₉₀ -AMPS ₈ -TAC ₂	AM ₉₀ -AMPS ₉ -TAC ₁
0	5/4	4/3	4/3	4/3	5/4	5/4
1	2/1	4/3	6/5	9/8	7/5	5/4
3	1/0	4/3	9/8	10/9	9/8	6/5
5	1/0	5/3	10/9	12/10	10/10	7/5
7	0/0	5/4	11/9	13/11	11/10	7/6

使用 AM₉₀-AMPS₅-TAC₅ 与水基钻井液最常用聚合物降滤失剂 PAC-Lv 配制了饱和盐水钻井液体系, 配方分别如下: 1# 钻井液, 2% 膨润土+0.5% NaOH+1.5% AM₉₀-AMPS₅-TAC₅+3% 白沥青+饱和 NaCl+重晶石; 2# 钻井液, 2% 膨润土+0.5% NaOH+1.5% PAC-Lv+3% 白沥青+饱和 NaCl+重晶石; 3# 钻井液, 2% 膨润土+0.5% NaOH+1.2% AM₉₀-AMPS₅-TAC₅+0.3% PAC-Lv+3% 白

沥青+饱和 NaCl+重晶石。各配方基本性能如表 3 所示, 可以看出, 仅使用 AM₉₀-AMPS₅-TAC₅ 与惰性封堵材料白沥青形成的饱和盐水钻井液 (1# 钻井液) 黏度偏高; PAC-Lv 抗盐性差, 仅靠自身配制的饱和盐水钻井液基本无切力 (2# 钻井液), 即常温性能差, 钻井液不可用, 高温热滚没有意义; 将 AM₉₀-AMPS₅-TAC₅ 与 PAC-Lv 复配 (3# 钻井液) 不仅有效控制了钻井液的黏度, 同

表 3 饱和盐水钻井液体系的基本性能

钻井液配方	测试条件	密度/(g·cm ⁻³)	表观黏度/(mPa·s)	塑性黏度/(mPa·s)	动切力/Pa	(初切/终切)/Pa	高温高压滤失量/mL
1#	热滚前	1.80	88.5	70	18.91	4.0/6.5	—
	热滚后		84.5	67	17.88	4.0/6.0	7.8
2#	热滚前	1.80	17.5	17	0.51	0.5/0.5	—
	热滚后		77.5	64	13.80	3.0/5.0	—
3#	热滚前	1.80	73.5	61	12.78	3.0/5.0	8.4
	热滚后		77.5	64	13.80	3.0/5.0	—
	热滚前	2.00	84.0	70	14.31	3.5/6.5	—
	热滚后		78.0	68	10.22	3.0/6.5	7.7
热滚前	2.20	91.5	77	14.82	5.0/7.0	—	
热滚后		81.5	71	10.75	4.5/6.5	7.1	

注: 热滚温度为 150 °C; 高温高压滤失量测试条件为 150 °C, 3.5 MPa; “—” 表示未测

时保持了良好的基本性能,说明两者配伍性良好,且AM₉₀-AMPS₅-TAC₅对PAC-Lv有一定的增效作用。将3#钻井液不断加重,最终形成的饱和盐水钻井液体系密度范围为1.80~2.20 g/cm³,流变参数合适,并具有良好的耐高温性,在高温热滚后各参数变化幅度小且滤失量低(小于15 mL)。

6 结论

采用AM、AMPS、TAC单体通过改变投料比合成了一系列电荷分布不同的AM-AMPS-TAC聚合物,不同程度的盐响应性,且分子链上AMPS与TAC结构单元含量越接近则盐响应性越显著。作用机理研究表明,AM-AMPS-TAC聚合物的盐响应行为源于分子内离子键被削弱所导致的分子链构象伸展。其中,分子链整体呈“电中性”的AM₉₀-AMPS₅-TAC₅与盐的相容性最好,能够在高温下长时间使饱和盐膨润土基浆保持稳定的黏度和良好的分散,以其为核心配制的饱和盐水钻井液基本性能良好。

本文的研究结果对设计抗盐聚合物处理剂的分子结构、拓展刺激响应聚合物在钻井液中的应用以及未来发展环境自适应性钻井液技术均有指导意义。

符号注释:

C ——溶液浓度, g/L; C_{NaCl} ——NaCl溶液浓度, mol/L;
 m, n, o ——聚合物分子链AMPS、AM、TAC的结构单元数;
 $n_{\text{AMPS}}, n_{\text{TAC}}$ ——聚合物中AMPS和TAC结构单元的物质的量, mol;
 S_c, S_h ——峰c和峰h的面积, 无因次;
 β ——Kramer常数;
 δ ——化学位移, 无因次;
 κ ——Huggins常数;
 η ——表观黏度, mPa·s;
 η_{in} ——特性黏度, L/g;
 η_r ——相对黏度, 无因次;
 η_{sp} ——增比黏度, 无因次;
 η_0 ——溶剂黏度, mPa·s;
 Φ_6 ——Fann式六速黏度计转速为6 r/min时的读数, 无因次;
 Φ_3 ——Fann式六速黏度计转速为3 r/min时的读数, 无因次。

参考文献:

- [1] STUART M A C, HUCK W T S, GENZER J, et al. Emerging applications of stimuli-responsive polymer materials[J]. *Nature Materials*, 2010, 9(2): 101-113.
- [2] CARLOS A F, VARUN G, GAO L D, et al. Insights into a greener stimuli-responsive fracturing fluid for geothermal energy recovery[J]. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*, 2019, 7(24): 19660-19668.
- [3] LI M, WU Q, SONG K, et al. pH-responsive water-based drilling fluids containing bentonite and chitin nanocrystals[J]. *ACS Sustainable Chemical and Engineering*, 2018, 6(3): 3783-3795.
- [4] 蒋官澄, 倪晓晓, 李武泉, 等. 超双疏强自洁高效能水基钻井液[J]. *石油勘探与开发*, 2020, 47(2): 390-398.
JIANG Guancheng, NI Xiaoxiao, LI Wuquan, et al. Super-amphiphobic, strong self-cleaning and high-efficiency water-based drilling fluids[J].

- Petroleum Exploration and Development*, 2020, 47(2): 390-398.
- [5] MANSOUR A K, TALEGHANI A D. Smart loss circulation materials for drilling highly fractured zones[R]. SPE 189413, 2018.
- [6] JOSTINE F H, SHAYAN T, JAMES W P, et al. The use of a pH-triggered polymer gelant to seal cement fractures in wells[J]. *SPE Drilling and Completion*, 2016, 31(3): 225-235.
- [7] RANKA M, BROWN P, HATTON T A. Responsive stabilization of nanoparticles for extreme salinity and high-temperature reservoir applications[J]. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 2015, 7(35): 19651-19658.
- [8] EZELL R G, MCCORMICK C L. Electrolyte- and pH-responsive polyampholytes with potential as viscosity-control agents in enhanced petroleum recovery[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2007, 104(5): 2812-2821.
- [9] 杨金华, 李晓光, 孙乃达, 等. 未来10年极具发展潜力的20项油气勘探开发新技术[J]. *石油科技论坛*, 2019, 38(1): 38-48.
YANG Jinhua, LI Xiaoguang, SUN Naida, et al. Twenty items of new technology for oil and gas exploration and development in next decade[J]. *Oil Forum*, 2019, 38(1): 38-48.
- [10] 常晓峰, 孙金声, 吕开河, 等. 一种新型抗高温降滤失剂的研究和应用[J]. *钻井液与完井液*, 2019, 36(4): 420-426.
CHANG Xiaofeng, SUN Jinsheng, LYU Kaihe, et al. Research and application of a novel high temperature filter loss reducer[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 2019, 36(4): 420-426.
- [11] WANG Z, WU Y, LUO P, et al. Poly (sodium p-styrene sulfonate) modified Fe₃O₄ nanoparticles as effective additives in water-based drilling fluids[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2018, 165: 786-797.
- [12] 蒋官澄, 贺垠博, 崔恪, 等. 基于盐响应型两性离子聚合物的饱和盐水钻井液[J]. *石油勘探与开发*, 2019, 46(2): 195-200.
JIANG Guancheng, HE Yinbo, CUI Wuge, et al. A saturated saltwater drilling fluid based on salt-responsive polyampholytes[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2019, 46(2): 195-200.
- [13] 何曼君, 张红东, 陈维孝, 等. 高分子物理[M]. 3版. 上海: 复旦大学出版社, 2007: 34-43.
HE Manjun, ZHANG Hongdong, CHEN Weixiao, et al. *Polymer physics*[M]. 3rd ed. Shanghai: Fudan University Press, 2007: 34-43.
- [14] PIERRE G, PASCAL P, JEAN-BAPTISTE S, et al. Viscosimeter on a microfluidic chip[J]. *Langmuir*, 2006, 22(14): 6438-6445.
- [15] RYDER J F, YEOMANS J M. Shear thinning in dilute polymer solutions[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2006, 125(19): 194906.
- [16] 罗文利, 韩冬, 韦莉, 等. 抗盐碱星形聚合物的合成和性能评价[J]. *石油勘探与开发*, 2010, 37(4): 477-482.
LUO Wenli, HAN Dong, WEI Li, et al. Synthesis and property evaluation of a salt- and alkali-resistant star-polymer[J]. *Petroleum Exploration and Development*, 2010, 37(4): 477-482.

第一作者简介: 贺垠博(1989-), 男, 内蒙古赤峰人, 博士, 现为中国石油大学(北京)石油工程学院博士后, 从事油气井化学与工程方面的研究工作。地址: 北京市昌平区府学路18号, 中国石油大学(北京)石油工程学院, 邮政编码: 102249。E-mail: 344925897@qq.com

收稿日期: 2020-02-23 修回日期: 2020-06-30

(编辑 刘恋)