

疏水改性低分子量阳离子聚丙烯酰胺抑制剂的制备及性能评价

陈 馥*, 杜 蕊, 贺 杰, 冯 鹏

(西南石油大学化学化工学院, 成都 610500)

摘要:针对现有阳离子类抑制剂与钻井液配伍性、抑制性较差的不足,本文以丙烯酰胺、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酸十八酯为原料,以乙醇和乙酸丁酯的混合物作溶剂,采用沉淀聚合法,制备出了疏水改性低分子量阳离子聚丙烯酰胺 BJX-1 页岩抑制剂。通过研究不同反应条件对 BJX-1 分子量的影响规律,得出溶剂组成对 BJX-1 分子量影响最大,可通过调节溶剂组成实现 BJX-1 分子量的控制。当分子量为 $1.45 \times 10^5 \text{ g/mol} \sim 1.87 \times 10^5 \text{ g/mol}$ 时, BJX-1 的抑制性最好,页岩岩屑 120℃ 热滚回收率约为 78%;增加 BJX-1 中疏水结构单元含量至 2%~4% 时,可进一步提高 BJX-1 抑制性,使页岩岩屑 120℃ 热滚回收率高于 90%;此时的最佳反应条件为:以乙醇和乙酸丁酯按体积比 90:10~100:0 组成的混合物作为溶剂,引发剂质量分数为 0.1%,单体质量分数为 3%,在 80℃ 下反应 7h。通过对比研究发现,当加量为 1% 时, BJX-1 所对应的页岩岩屑 120℃ 热滚回收率分别比常用小分子阳离子化合物 JA-1 和高分子量阳离子聚合物 DY-1 高 27.85% 和 50.06%。BJX-1 更能提高钻井液的综合流变性能,使钻井液流变性更加稳定,而且具有优良的高温高压降滤失性。

关键词: 钻井液; 抑制剂; 疏水改性; 阳离子聚丙烯酰胺; 流变性

在钻井过程中,泥页岩的水化膨胀会引起钻井过程中的井壁失稳、卡钻等复杂情况的发生,阳离子型抑制剂是提高水基钻井液抑制性,抑制页岩水化膨胀的主流抑制剂之一,对降低井下复杂情况发生的概率具有重要作用。目前,用于水基钻井液的阳离子型抑制剂主要有有机小分子阳离子化合物(简称小阳离子)和高分子量阳离子聚合物(简称大阳离子)两类^[1~4]。但是,这两类抑制剂在使用过程中,均存在着明显的不足。首先,与钻井液配伍性差。小阳离子会导致钻井液滤失量急剧增加^[5,6,11],而大阳离子会增加钻井液粘度,进而增加泵的负荷和压力激动引发井壁坍塌的风险^[7~11];其次,抑制剂分子结构存在缺陷,抑制性不理想。对于小分子阳离子而言,由于分子空间尺度较大,当被吸附至黏土颗粒表面时,分子之间的间隙较宽,钻井液中的水分子极易透过这些间隙进入由细分散含水层状硅酸盐结构组成的黏土晶层,造成黏土水化膨胀;对于大分子阳离子而言,由于阳离子基团之间存在着其它亲水结构单元(比如丙烯酰胺结构单元),这些亲水结构单元无疑为水分子渗透进入黏土晶层提供了通道^[11,12]。正是由于分子结构上的这些缺陷,限制了阳离子抑制剂的抑制性能。

为克服现有阳离子型抑制剂的上述不足,本文以乙醇和乙酸丁酯的混合物作溶剂,采用沉淀聚合法制备出了含疏水结构单元的低分子量(分子量 $1.45 \times 10^5 \text{ g/mol} \sim 1.87 \times 10^5 \text{ g/mol}$)阳离子聚丙烯酰胺(BJX-1),并将其作为泥页岩抑制剂。以疏水基团大的空间位阻域弥补阳离子基团间的间隙,减少水分子渗透进入黏土晶层的几率,提高阳离子聚丙烯酰胺的抑制性。由于所制备的抑制剂分子量比小阳离子高,比大阳离子低,不会降低钻井液的综合流变性,兼顾了分子量与钻井液之间的配伍性。

1 实验部分

1.1 主要试剂

丙烯酰胺,过氧化苯甲酰、无水乙醇、氯化钾、硅酸钾(均为分析纯 AR,科龙试剂厂);甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(AR,阿拉丁试剂);丙烯酸十八酯(AR,百灵威科技);小阳离子抑制剂 JA-1,大阳离

10.14028/j.cnki.1003-3726.2017.05.006

收稿:2016-11-04;修回:2017-02-17;

作者简介:陈馥(1964—),女,教授,硕士, Tel:028-83037303;研究方向为油气田应用化学;

* 通讯联系人, E-mail: fuchenswpu@126.com.

子抑制剂 DY-1(分子量 $>1.0 \times 10^6$ g/mol),水基钻井液(密度 1.32 g/cm^3)均由西油华巍公司提供;页岩岩屑(广汉松林)。

1.2 实验方法

1.2.1 BJX-1 的制备 将丙烯酰胺、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酸十八酯、过氧化苯甲酰按照反应设定的比例加入至乙醇和乙酸丁酯形成的混合物中,在室温下通氮气搅拌至完全溶解。升温至预设温度,开始反应。待体系出现白色浑浊后,持续反应 7 h,停止反应,并对反应液进行离心分离。分离所得固体用乙醇多次洗涤后,在 30°C 真空条件下干燥 24 h 备用。

1.2.2 BJX-1 的表征 采用 WQF-520 型红外光谱仪(北京瑞利分析仪器有限公司)测定单体混合物、单体反应后所得产物的红外光谱,确定所得产物是否含所有单体结构单元;采用 BI-200SM 激光散射系统(美国布鲁克海文仪器公司),测定聚合物的分子量。

采用静态光散射法测定聚合物的分子量,其操作如下:

将聚合物溶于水中,配置成浓度为 0.5 mg/mL 、 1 mg/mL 、 1.5 mg/mL 、 2 mg/mL 、 2.5 mg/mL 溶液,并放置 24 h 使聚合物充分溶解,然后将聚合物溶液分别用 $0.45 \mu\text{m}$ 针头过滤器过滤除尘装入光散射专用小瓶中,在激发波长为 532 nm 下,以甲苯为参比溶液用 BI-200SM 激光散射系统测定不同散射角对应的散射光强度($15^\circ \sim 120^\circ$,每隔 15° 测定一个散射光强度),得到聚合物的重均分子量。

1.2.3 BJX-1 应用性能评价 以岩屑滚动回收率为指标,评价 BJX-1 的抑制性。岩屑回收率 R 的计算公式如下^[13]:

$$R = \frac{M_1}{M_2} \times 100\% \quad (1)$$

其中, R 为孔眼边长为 0.42 mm 泥页岩回收率; M_1 为孔眼为 0.42 mm 筛子的筛余, g; M_2 为按标准要求制备的岩屑颗粒, g。

采用六速旋转粘度计(青岛同春石油仪器有限公司)、ZNS-2 型中压滤失仪(青岛海达通专用仪器厂)和 GGS71-A 型高温高压滤失仪(青岛同春石油仪器有限公司)分别测定 BJX-1 对钻井液老化前后流变性和滤失性的影响。

2 结果与讨论

2.1 分子量控制方法的确定

为了实现 BJX-1 的制备和较准确地控制 BJX-1 的分子量,本文首先研究了不同反应条件对 BJX-1 分子量的影响规律。结果表明,BJX-1 的分子量随混合溶剂中乙醇含量的增加而降低;当溶剂全部为无水乙醇时,聚合物的分子量最低,为 2.3×10^5 g/mol(见图 1a)。这可能是因为:(1)乙醇对丙烯酰胺类自由基的链转移常数较大,当 BJX-1 分子链达到临界沉淀链长,从溶剂中沉淀析出时,分子链末端的自由基便会被迅速终止,致使链增长反应过早结束,BJX-1 分子量偏小;(2)BJX-1 分子在乙醇中的临界沉淀链长比在乙酸丁酯中的临界沉淀链长短,致使随着混合溶剂中乙醇比例的增加,BJX-1 沉淀析出时的分子链长不断降低,最终形成低分子量聚合物。

在其它条件不变的情况下,BJX-1 的分子质量随温度的升高而升高(见图 1b)。这是因为温度较低时,引发剂 BPO 分解速率慢,致使聚合反应速率慢,单体转化率低,绝大部分单体未参与反应,故而反应结束后得到的 BJX-1 分子量较小;随温度的升高,BPO 分解速率加快,聚合反应速率明显提高,在相同时间内单体转化率明显增加,故而 BJX-1 分子质量升高。在定温条件下,引发剂用量的增加会使 BJX-1 分子量降低,符合一般自由基聚合的规律(见图 1c)。

总之,由图 1 可看出,改变溶剂组成、反应温度和引发剂加量均可实现聚合物分子量的控制。从不同条件下聚合物分子量的变化幅度可得,溶剂组成对分子量的影响最大。考虑到若采用改变温度或引发剂用量来控制聚合物分子量,那么在升高温度或引发剂加量过多的情况下,极易使聚合物体系发生爆聚。

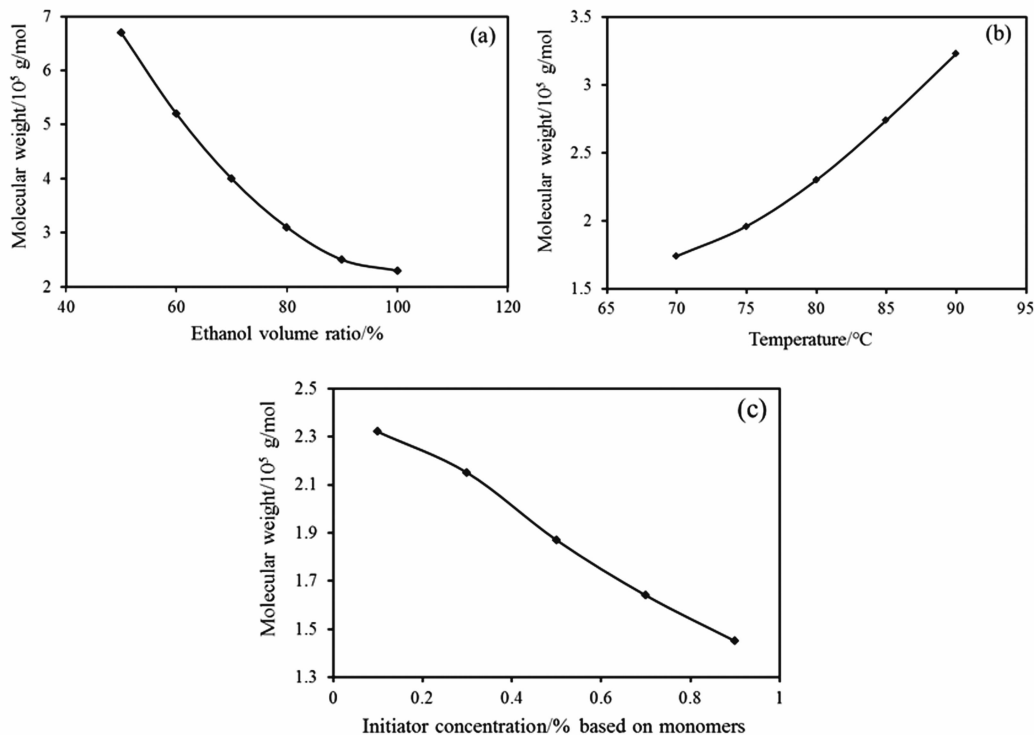


图1 不同反应条件对 BJX-1 分子量的影响

基本反应条件为:3g 丙烯酰胺;1.975g 阳离子单体;0.025g 疏水单体;反应时间为 7h。

(a)为反应温度 80°C , BPO 加量为 0.1%时,乙醇体积变化对分子量的影响;(b)为以乙醇为溶剂, BPO 加量为 0.1%时,反应温度对分子量的影响;(c)为以乙醇为溶剂,反应温度 80°C 下,引发剂用量对分子量的影响。

Figure 1 Effect of reaction conditions on BJX-1 molecular weight

basic conditions: amount of acrylamide=3g;cationic monomer=1.975g;hydrophobic monomer=0.025g; reaction time=7h;(a) represents the effect of ethanol concentration on BJX-1 molecular weight at 80°C and 0.1% of BPO; (b) represents the effect of temperature on BJX-1 molecular weight at 0.1% of BPO and ethanol was used as the solvent; (c) represents the effect of initiator concentration on BJX-1 molecular weight at 80°C and ethanol was used as the solvent.

因此,选用保持其它反应参数一定的情况下,通过控制溶剂组成来调控 BJX-1 分子量最为适宜。

2.2 产物的红外表征

从单体混合物与产物的红光光谱(见图 2)可得,在单体红外吸收光谱中 3448.92cm^{-1} 和 1668.12cm^{-1} 为伯酰胺特征吸收峰; 1453.02cm^{-1} 阳离子基团亚甲基的弯曲振动吸收峰; 1133.93cm^{-1} 阳离子基团 C—N 吸收峰; 613.26cm^{-1} 长链亚甲基的特征吸收峰均可在 BJX-1 的红外吸收光谱图中找到;在 BJX-1 红外光谱中 1620.9cm^{-1} 和 1676.8cm^{-1} 处没有出现烯烃双键的伸缩振动峰, 985.4cm^{-1} 和 818.63cm^{-1} 处没有出现取代烯烃上烯氢的面外弯曲振动峰。这说明, BJX-1 的确为丙烯酰胺、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、丙烯酸十八酯为三种单体的共聚产物。

2.3 BJX-1 分子量及疏水结构单元含量优化

2.3.1 分子量的优化 以泥页岩岩屑在 120°C 下,热滚 16h 后的回收率评判标准,研究 BJX-1 分子量与抑制性的关系,得出 BJX-1 具有最佳抑制性时的分子量范围。结果表明,当 BJX-1 分子量小于 1.87×10^5 g/mol 时,岩屑热滚回收率随 BJX-1 分子量的增加而缓慢增加;当分子量大于 1.87×10^5 g/mol 时,岩屑热滚回收率随 BJX-1 分子量的增加急剧降低(见图 3)。这可能与 BJX-1 分子在岩屑表面的吸附速率以及 BJX-1 分子被吸附后能否在岩屑表面建立起致密膜有关。当分子量较小时, BJX-1 虽可通过电中和

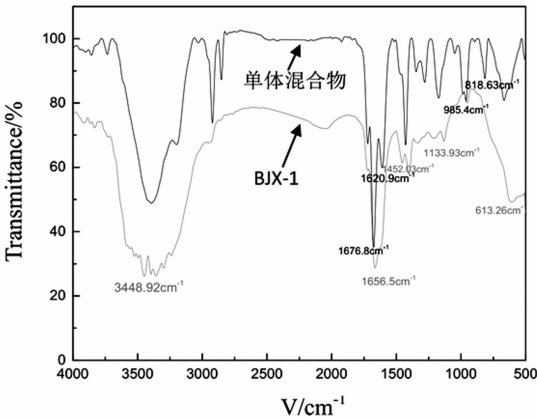


图 2 单体混合物和 BJX-1 红外光谱

Figure 2 FTIR spectra of monomer mixture and BJX-1

作用迅速吸附在岩屑表面,但由于分子量较小,无法在岩屑表面形成致密膜,大量水分子依然可以通过扩散作用进入岩屑中的黏土晶层,使岩屑中黏土水化膨胀,降低岩屑热滚回收率。当分子量较大时,BJX-1 分子链间物理缠绕严重,致使 BJX-1 无法通过电中和作用迅速吸附在岩屑表面,进而导致水分子扩散进入岩屑中黏土晶层,使岩屑水化膨胀,降低岩屑热滚回收率。只有当 BJX-1 分子量在一个合适的范围时,BJX-1 才既能通过电中和作用迅速吸附在岩屑表面,又能在岩屑表面形成致密的疏水膜,进而使岩屑热滚回收率达到最高。从图 3 可知,BJX-1 的最佳分子量范围为 $1.45\times10^5\text{ g/mol}\sim1.87\times10^5\text{ g/mol}$ 。

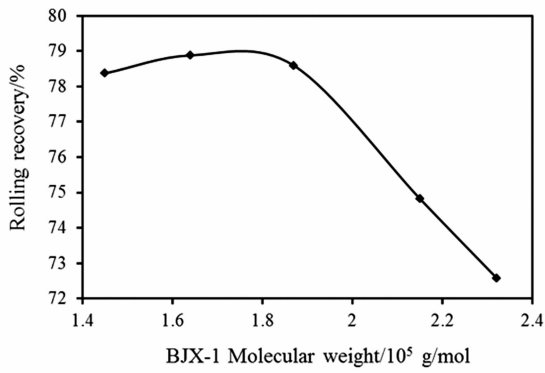


图 3 BJX-1 分子量与岩屑热滚回收率的关系

Figure 3 Relationship between BJX-1molecular weight and shale rolling recovery

2.3.2 疏水结构单元含量的优化 由于 BJX-1 是无规共聚物,因此阳离子结构单元之间必定随机分布有大量由丙烯酰胺结构单元形成的亲水间隙。这就使得水分子极易渗透通过这些亲水间隙进入岩屑晶层,使岩屑水化膨胀。在 BJX-1 分子结构中引入适量疏水结构单元,利用疏水基团大的空间结构可覆盖阳离子结构单元间的这种亲水间隙,减少水分子渗透进入黏土晶层的几率,提高 BJX-1 的抑制性。研究表明,当 BJX-1 中疏水结构单元含量低于 4% 时,页岩岩屑在 120℃ 下,热滚 16h 后的回收率随疏水结构单元含量的增加而增加;当 BJX-1 中疏水结构单元含量为 2%~4% 时,页岩岩屑回收率可高达 90% 以上;当 BJX-1 中疏水结构单元含量超过 4% 时,页岩岩屑回收率急剧降低(见图 4)。结合图 4 中分子量随疏水结构单元引入量的变化规律来看,出现上述结果可能是因为:(1)当疏水结构单元引入量低于 4% 时,BJX-1 分子量虽然随着疏水结构单元引入量的增加有所降低,但始终在最佳分子量范围内,这就保证了 BJX-1 通过电中和作用迅速吸附在岩屑表面,形成致密膜的可能性。另外,随着疏水基团含量的增加,

阳离子结构单元间的亲水间隙被大量疏水基团大的空间结构所覆盖,水分子进入岩屑晶层结构的几率被大幅度降低,页岩岩屑热滚回收率明显提高;(2)由于疏水结构单元本身空间位阻较大,当引入过多(>4%)疏水结构单元时,BJX-1 分子会因自身空间位阻过大,使得分子链上的阳离子基团在岩屑表面的吸附受阻,而无法在岩屑表面迅速建立疏水屏障,造成页岩岩屑热滚回收率降低。

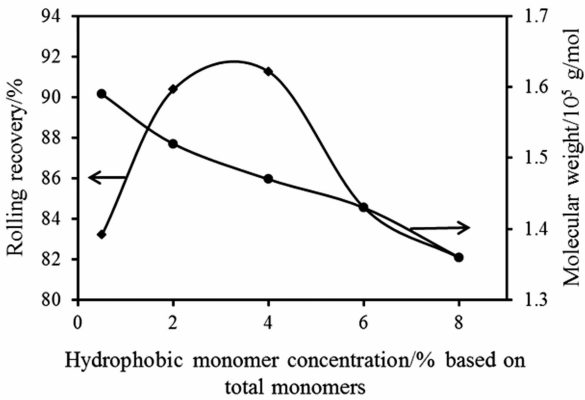


图 4 疏水单体加量对 BJX-1 分子量和岩屑回收率的影响

Figure 4 Effect of hydrophobic monomer concentration on BJX-1 molecular weight and shale rolling recovery

通过上述影响因素评价可得,当控制分子量为 $1.45\times10^5\text{ g/mol}\sim1.87\times10^5\text{ g/mol}$,分子结构中疏水结构单元含量为 2%~4%时,BJX-1 的抑制性最好,页岩岩屑的热滚回收率可高达 90%。此时所对应的反应条件为:以乙醇和乙酸丁酯按体积比 90:10~100:0组成的混合物作溶剂,引发剂质量分数 0.1%,单体质量分数 3%,反应温度 80℃反应时间 7h,BJX-1 分子量可通过调节溶剂中乙醇和乙酸丁酯的体积比来控制。

2.4 BJX-1 性能评价

从图 5 反映的不同阳离子抑制剂所对应的页岩岩屑热滚回收率来看,当抑制剂用量均为 1%时,BJX-1 对应的页岩岩屑热滚(热滚条件为 120℃,16h)回收率能高达 90.37%,而常用小阳离子 JA-1 和大阳离子 DY-1 对应的页岩岩屑热滚回收率分别只有 62.52%和 40.31%。

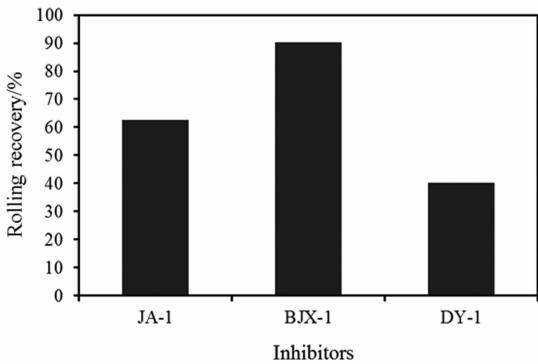


图 5 不同抑制剂的抑制效果对比

Figure 5 Comparison of the inhibition capability of shale inhibitors

表 1 反映了不同阳离子抑制剂在加量为 1%时,钻井液流变性和滤失性变化情况。从该表可以看出,钻井液的表观粘度(AV)、塑性粘度(PV)和动切力(YP)均随抑制剂分子量增加而增加,其中加有 DY-1 的钻井液的 AV、PV 和 YP 增加约 1 倍;JA-1 和 DY-1 均使钻井液的动塑比有所降低,尤其是老化后,钻井液的动塑比降低程度更为明显;而加有 BJX-1 的钻井液,其老化前后的动塑比不仅没有降低,而

且还能保持与基浆老化前的动塑比基本一致。表 1 中钻井液的滤失性变化结果表明,BJX-1 和 DY-1 均具有良好的降滤失性能,且二者降滤失性能相差不大,JA-1 不具备降滤失性能。整体看来,与 JA-1 和 DY-1 相比,BJX-1 不但能提高钻井液的综合流变性,使钻井液流变性更加稳定,而且具有与 DY-1 相当的降滤失性。

表 1 不同抑制剂对钻井液流变性和滤失性的影响

Table 1 Effects of inhibitors on the rheological properties and filtration properties of drilling fluid

流变参数	基浆		JA-1		BJX-1		DY-1	
	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后	老化前	老化后
AV(mPa•s)	32.5	38.5	37.5	46	45	50	70	81
PV(mPa•s)	23	28	27	32	31	35	54	64
YP(Pa)	9.7	10.7	10.7	11.2	14.3	15.3	16.4	17.4
动塑比(Pa/(mPa•s))	0.42	0.38	0.40	0.35	0.46	0.44	0.30	0.27
API(mL)	5.5	5.6	5.4	5.6	4.8	5.2	3.2	3.4
HTHP(mL)	/	20	/	20	/	6.4	/	5.0

备注:老化条件为 120℃,16h;HTHP 测定条件为 120℃,3.5MPa。

3 结论

本文以乙醇和乙酸丁酯的混合物作溶剂,采用沉淀聚合法,制备出了含疏水结构单元的低分子量阳离子聚丙烯酰胺 BJX-1。通过研究溶剂组成、反应温度、引发剂加量等对 BJX-1 分子量的影响规律,发现溶剂组成对 BJX-1 分子量的影响最大,可通过调节溶剂组成实现 BJX-1 分子量的控制。当分子量控制在 $1.45\times10^5\text{ g/mol}\sim1.87\times10^5\text{ g/mol}$,BJX-1 抑制页岩岩屑水化膨胀的效果最好,此时所对应的最佳反应条件是:以乙醇和乙酸丁酯按体积比 90:10~100:0组成的混合物作为溶剂,引发剂质量分数为 0.1%,单体质量分数为 3%,反应温度为 80℃,反应时间为 7h,BJX-1 分子量可通过调节溶剂中乙醇和乙酸丁酯的体积比来控制。增加 BJX-1 中疏水结构单元含量,有利于进一步提高 BJX-1 抑制页岩岩屑水化膨胀的能力,但过多引入疏水结构单元反而会降低 BJX-1 的抑制性。控制 BJX-1 分子结构中疏水结构单元的含量为 2%~4%时,页岩岩屑的热滚回收率可高达 90%。

通过对比研究 BJX-1 与小分子阳离子抑制剂 JA-1 和大分子阳离子抑制剂 DY-1 在钻井液中的应用效果得出,BJX-1 不仅比 JA-1 和 DY-1 更能提高钻井液的综合流变性能,使钻井液流变性更加稳定,而且具有与 DY-1 相当的高温高压降滤失能力。

参考文献:

[1] 储政. 化学工业与工程技术, 2012, 33(2):1~5.

[2] 鲁娇, 方向晨, 王安杰. 现代化工, 2012, 32(4):1~5.

[3] 刘音, 崔远众, 张雅静. 石油化工应用, 2015, 34(7):7~10.

[4] 刘文辉, 张国. 西部探矿工程, 2013, 08:33~37.

[5] 钟汉毅, 黄维安, 林永学. 石油钻探技术, 2011, 39(6):44~48.

[6] 郑力会, 张金波, 鄢捷年. 油田化学, 2004, 21(4):297~300.

[7] Bailey L, Keall M, Audibert A, et al. Langmuir, 1994, 10(5): 1544~1549.

[8] 张黎明. 石油与天然气化工, 1995, 01:34~37.

[9] Souza C E C, Fonseca M V, Sá C H, et al. J Appl Polym Sci, 2006, 102(3):2158~2163.

[10] 范振中, 李超. 科学技术与工程, 2011, 29:7233~7235.

[11] 李茜. 水基钻井液防塌抑制剂及作用机理研究. 成都:西南石油大学硕士学位论文, 2014.

- [12] 鲁娇,方向晨,黎元生.石油学报(石油加工),2014,30(4):724~729.
- [13] 石油钻井工程专业标准化委员会.泥页岩理化性能试验方法.北京:中国标准出版社,2000,1~3.

Synthesis and Performance Evaluation of Hydrophobically Modified Low Molecular Weight Cationic Poly(acrylamide) Shale Inhibitor

CHEN Fu* , DU Rui, HE Jie, FENG Peng

(School of Chemistry and Chemical Engineering , Southwest Petroleum University , Chengdu 610500 , China)

Abstract:In order to overcome the low shale inhibition property and poor compatibility of the present cationic shale inhibitors, a low molecular weight cationic poly (acrylamide) with hydrophobic modification structures, i. e. , BJX-1, was prepared by precipitation polymerization in ethanol/butyl acetate mixtures. Acrylamide, methacryloxyethyl trimethylammonium chloride, and octadecyl acrylate were selected as the monomers. The factors, such as solvent composition, temperature, initiator concentration, which influence the molecular weight of BJX-1 were studied; the results show that the molecular weight of BJX-1 is significantly influenced by solvent composition, thus the molecular weight of BJX-1 can be adjusted by changing solvent composition; the best shale inhibition result can be achieved by keeping the molecular weight of BJX-1 at $1.45 \times 10^5 \text{ g/mol} \sim 1.87 \times 10^5 \text{ g/mol}$, the rolling recovery of shale cuttings at 120℃ is about 78%. The rolling recovery of shale cuttings at 120 ℃ could be more than 90% when increases the content of hydrophobic units in BJX-1 to 2~4%. The optimum reaction conditions are: $V_{\text{ethanol}}:V_{\text{butyl acetate}}=90:10 \sim 100:0$, 0.1% of initiator, 3% of monomer, reaction temperature is 80℃ , reaction time is 7h. A comparative study on the performances of BJX-1 and the present cationic shale inhibitors in drilling fluids was conducted, the results show that when keep the shale inhibitor addition at 1%, the rolling recovery of shale cuttings at 120℃ of BJX-1 is 27.85% and 50.06% more than the most commonly used cationic compound JA-1 and cationic polymer DY-1. The results indicate that BJX-1 can improve the rheological properties of drilling fluid and make the rheological properties of drilling fluid more stable; BJX-1 can also show good HTHP fluid loss control capability.

Key words:Drilling fluids; Inhibitors; Hydrophobic modification; Cationic poly (acrylamide); Rheological properties