

文章编号:1000-4092(2021)02-268-05

缝洞油藏用苯丙树脂自黏堵剂的结构与性能*

王萍¹,张桂林¹,孔德成¹,程凯¹,张潇²,李再峰¹

(1. 青岛科技大学机电工程学院, 山东 青岛 266042; 2. 中国石油化工集团西北油田分公司石油工程技术研究院, 新疆 乌鲁木齐 830011)

摘要:为满足塔河油田裂缝尺度不明确、孔隙结构复杂、高温和高矿化度油藏条件下对堵剂的封堵要求,以甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸十八酯(SMA)、苯乙烯(St)为单体,过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂,聚乙烯醇(PVA)为悬浮剂,用悬浮聚合的方法制备苯乙烯改性的聚丙烯酸酯自黏树脂。研究了苯乙烯加量对树脂结构、热稳定性、油溶性、自黏性的影响,考察了树脂颗粒的封堵性能。结果表明,苯乙烯加量为40%时,树脂具有良好的热稳定性,热分解温度为302.95℃,玻璃化转变温度为27.8℃;在130℃柴油中浸泡18h后完全油溶,树脂的黏度在110℃时取得最大值,约 10^5 mPa·s。在模拟油藏条件下,自黏树脂的封堵压力梯度为1.27 MPa/m,表现出较好的封堵效果。图10参15

关键词:自黏树脂;悬浮聚合;热稳定性;油溶性;封堵性

中图分类号:TE358⁺.3 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2021.02.014

塔河油田缝洞型油藏具有温度高(100~130℃)、地层水矿化度高(220 g/L,钙镁离子含量8 g/L)、超深井(>4 km)、高含水(部分油井含水率约90%)、裂缝尺寸不明确的低渗透油藏特征^[1-3]。适用于高温高盐裂缝型油藏的堵剂主要包括树脂类堵剂、颗粒类堵剂、沉淀类堵剂、聚合物冻胶类堵剂、无机凝胶类堵剂和复合型堵剂^[4-5]。其中,树脂类堵剂强度大,但其油水选择性不强,无法满足堵水要求^[6-7]。颗粒类堵剂存在堵剂颗粒与裂缝匹配难,易造成堆积堵死;颗粒间存在间隙,封堵效果不理想;高温软化后,封堵强度较低等不足。聚合物凝胶类堵剂稳定性好,但成本过高。无机凝胶类堵剂可在高温、高盐环境中稳定存在,成本较低,但长时间使用后,凝胶缩水,封堵效果较差^[8-9]。针对塔河缝洞型油藏常规堵水工艺油水同堵、近井浅堵的

技术问题,本文以油水选择性控水和深部卡堵为研究方向,开展新型油溶性自黏树脂颗粒堵剂的研发和评价。

自黏是黏合的一种特殊形式,在地层高温高压作用下,自黏树脂颗粒相互粘结,从而达到堵水的目的。苯乙烯(St)单体活性较大,常用来改性丙烯酸酯系树脂,改善树脂的强度。用甲基丙烯酸丁酯(BMA)、甲基丙烯酸十八酯(SMA)等甲基丙烯酸酯类单体合成的丙烯酸酯类树脂具有优异的亲油性与自黏性,可作为油溶性暂堵剂用于油田封堵。本文用软单体BMA、SMA为主单体、硬单体St为改性单体,采用悬浮聚合的方法制备聚丙烯酸酯类油溶性自黏树脂。研究了St加量对树脂结构、热稳定性、油溶性、自黏性的影响,考察了树脂颗粒的封堵性能。

* 收稿日期:2020-02-29;修回日期:2020-07-14。

基金项目:国家科技重大专项“缝洞型油藏提高采收率配套工艺技术示范”(项目编号2016ZX05053-004)、“缝洞型油藏调堵及靶向酸压工艺技术”(项目编号2016ZX05014-005),中国石化重大专项“顺北一区高效采油技术研究”(项目编号P18022-3)。

作者简介:王萍(1996—),女,青岛科技大学石油与天然气工程专业硕士研究生(2018—),从事功能高分子加工与合成方面的研究,E-mail:1447907590@qq.com。李再峰(1967—),男,教授,本文通讯联系人,从事应用化学和功能高分子设计与化工制备,通讯地址:266042 山东省青岛市市北区郑州路56号青岛科技大学化学与分子工程学院,E-mail:Lizfengphd@126.com。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

甲基丙烯酸十八酯(SMA),工业级,天津市天骄化工有限公司;甲基丙烯酸丁酯(BMA),分析纯,天津大茂化学试剂厂;苯乙烯(St)、乙二醇,化学纯,聚乙稀醇AH-26(PVA),分析纯,国药集团化学试剂有限公司;过氧化苯甲酰(BPO),分析纯,上海埃彼化学试剂有限公司;地层水,矿化度 220 g/L,主要离子质量浓度(单位 mg/L): Ca^{2+} 11598、 $\text{Na}^+ + \text{K}^+$ 69831、 Mg^{2+} 1124、 Cl^- 131489、 SO_4^{2-} 264、 Br^- 251、 CO_3^{2-} 145;碳酸盐岩心,自制,长度 8.52 cm、直径 2.48 cm。

510P型傅立叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;JEM-2100型透射电子显微镜、TG209F1型热重(TG)分析仪、STA446C型差示扫描量热仪(DSC),德国耐驰公司;NDJ-5S旋转黏度计,上海右一仪器有限公司;Leica EM UC7型超薄冷冻切片机,德国徕卡公司。

1.2 苯乙烯改性聚丙烯酸酯树脂的制备

在装有搅拌器和冷凝回流管的三口烧瓶中加入一定量的PVA和去离子水,油浴加热至 60 ℃,搅拌至溶解。称取质量比为 2:1 的BMA与SMA和质量分数为 10%~60%的St,加入三口烧瓶中溶解均匀,最后放入一定量的引发剂BPO,升温至 80 ℃,以 300 r/min 的转速悬浮聚合反应 4 h,升温至 90 ℃,进一步反应 4 h后,洗涤、抽滤,烘干至恒重,即可得到粒径为 1~1.5 mm 的透明颗粒状苯丙自黏树脂。

1.3 测试分析方法

(1)结构表征。采用红外光谱仪对苯乙烯改性丙烯酸树脂的结构进行表征。

(2)形态分布。样品经过液氮冷却,在室温下用超薄冷冻切片机切片制样,采用透射电子显微镜观察不同苯乙烯含量下聚丙烯酸树脂的微观结构。

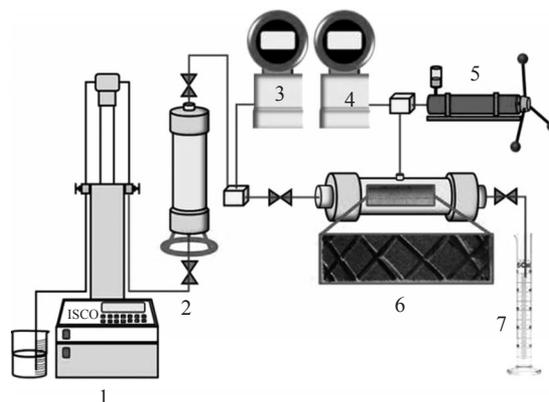
(3)热性能测试。采用热重分析仪分析树脂的热稳定性。测试条件:氮气气氛,温度范围 25~600 ℃,升温速率 10 ℃/min。采用差示扫描量热仪分析树脂的玻璃化转变温度。测试条件:温度范围-100~100 ℃,升温速率 10 ℃/min。

(4)油溶性能测试。将一定质量(m_1)的树脂放入消解管中,倒入柴油,没过树脂,拧紧瓶塞,放入

130 ℃烘箱,间隔一段时间取出冷却,用镊子夹取树脂,用吸油纸擦拭树脂表面,称量其质量(m_2)。继续按此方法操作,直至树脂膨胀倍率不变或不再继续溶解,浸油实验后按 $m_2/m_1 \times 100\%$ 计算试样的质量变化率(w)。

(5)黏度测试。该测试方法可直接观测随着温度的升高,树脂由单个粒子粘结到一起的过程。合成的聚丙烯酸酯树脂为非极性树脂,不溶于极性溶剂。为了模拟树脂在高温环境中的粘结性能,需要选取沸点较高的极性溶剂代替水作介质。乙二醇为极性溶剂,沸点为 197.3 ℃,满足实验要求。用旋转黏度计测量自黏性粒子在介质中的黏度。称取一定量的树脂粒子,采用乙二醇作介质,模拟自黏树脂粒子在高温塔河水中的粘结状态。树脂与乙二醇的质量比为 2:5 时,采用带磁力搅拌的温控加热套为升温装置,在搅拌下测试粒子的黏度随温度(40~130 ℃)的变化。

(6)封堵性能评价。采用碳酸盐岩心切割刻缝等措施,制作复杂裂缝型物理模型,模拟碳酸盐裂缝型油藏的地质环境和裂缝状态。裂缝平均宽度 5.00 mm,裂缝体积 6.40 mL。结合辅助物理模型注入装置、岩心夹持装置及计量装置,构建裂缝型油藏颗粒型堵剂物模评价系统(见图 1),进行自黏树脂的物理模拟实验评价^[10-11]。



1—ISCO 泵;2—中间容器;3、4—压力表;
5—手动泵;6—45°裂缝岩心;7—量筒。

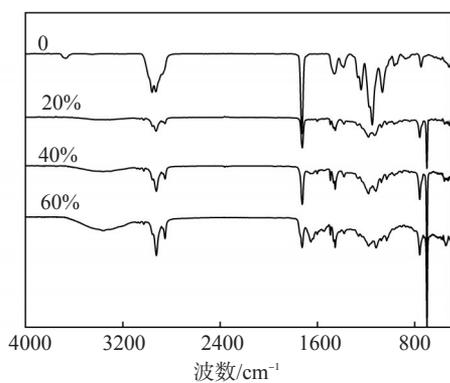
图 1 封堵性能评价实验流程图

2 结果与讨论

2.1 结构表征

由St改性的聚丙烯酸树脂的红外谱图(见图 2)可见,2921、2850 cm^{-1} 处的谱带归属为分子主链上

甲基和亚甲基的伸缩振动;1378、1454、1493 cm^{-1} 处的吸收峰为甲基和亚甲基的 C—H 键弯曲振动吸收峰;1725 cm^{-1} 处为酯基中—C=O 的伸缩振动吸收峰;1241 cm^{-1} 处为 C—O 的特征吸收峰;1100 cm^{-1} 处为聚乙烯醇中醚键(—O—)的伸缩振动峰。加入 St 单体改性后,在原谱带的基础上,在 3060 cm^{-1} 处出现的小尖峰归属为聚苯乙烯的 C—H 特征吸收峰;1601~1500 cm^{-1} 区间出现苯环骨架 C—C 键的伸缩振动吸收峰,以及 700 cm^{-1} 处的单取代苯环碳架上 C—H 键的面外弯曲振动强吸收。上述特征谱带表明,高吸油树脂中苯环和聚甲基丙烯酸酯链段共存^[12-13]。随着 St 单体在反应体系中加量的增大,苯环的骨架振动吸收谱带逐渐变强,1725 cm^{-1} 处羰基的伸缩振动吸收谱带相对变弱,残余的未反应的 St 双键的特征吸收峰(1640 cm^{-1} 处)的吸收越强。



国内数值为 St 加量,后同。

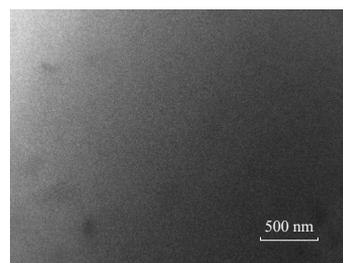
图2 苯乙烯改性的聚丙烯酸树脂的红外谱图

2.2 微观结构

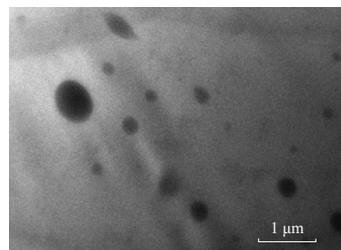
St 加量不同时,聚丙烯酸树脂的透射电镜照片如图3所示。随着 St 加量的增大,聚丙烯酸树脂出现明显的相分离。图中白色连续相为软段,黑色部分为硬段。当 St 加量为 0 时,聚丙烯酸树脂呈现均一的软段连续相;由于苯环的自组装作用,在聚丙烯酸树脂的基体相中形成了清晰的硬段微区,随着 St 加量的增大,硬段微区相的含量逐渐增多。

2.3 热性能

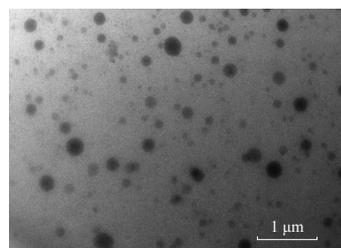
通过 TG 曲线分析合成树脂的高温性能,通过 DSC 曲线分析合成树脂的低温性能,结果如图4、图5所示。由图4可见,聚丙烯酸树脂的 TG 曲线比较单一,只有一个分解平台,说明 St 单体和 BMA、SMA 单体良好共聚,不存在单体间自聚。随着 St 加量的增大,聚丙烯酸树脂的分解温度从 266.72 $^{\circ}\text{C}$ 增



(a)0



(b)30%



(c)60%

图3 苯乙烯加量对聚丙烯酸树脂微观结构的影响

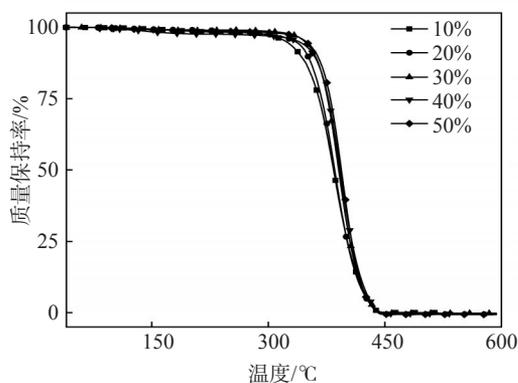


图4 聚丙烯酸树脂的TG曲线

至 302.95 $^{\circ}\text{C}$ 。上述数据表明,St 单体的引入使树脂的初始热分解温度有所提升,对聚丙烯酸树脂的热稳定性有所改善,满足高温油藏暂堵的需求^[8]。由图5可见,聚丙烯酸树脂表现出一个玻璃化转变温度,说明不含 St 单体的聚丙烯酸树脂为无定形共聚物。随着 St 加量的增大,硬段微区相的含量逐渐增多,相当于聚丙烯酸酯基体中的物理交联点逐渐增加,聚丙烯酸酯链段运动的空间位阻作用变大,

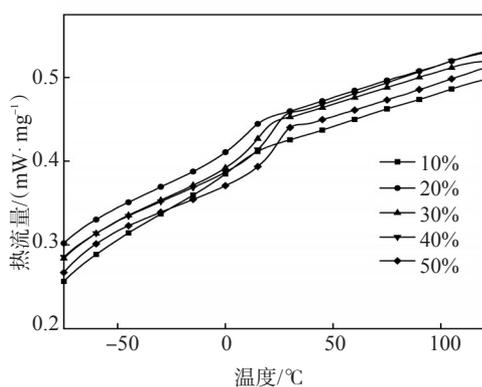


图5 聚丙烯酸树脂的DSC曲线

分子链的柔顺性变差,玻璃化转化温度逐渐增加^[14]。St改性的聚丙烯酸酯自黏树脂的玻璃化转变温度由14.1℃增至27.8℃。

2.4 油溶性

St单体占总单体质量分数的0、20%、40%、60%时,St改性聚丙烯酸酯树脂的质量在130℃柴油中随时间的变化如图6所示。St改性聚丙烯酸酯树脂在130℃的柴油中表现出先膨胀后溶解的规律。St为硬单体,由于苯环电子云的作用,分子中的St链段自组成硬段微区。随着St单体占总单体质量分数的增加,聚苯乙烯自组装形成的硬段微区构成的物理交联点增多,形成的物理交联网络提高了树脂在柴油中的吸油膨胀倍率,树脂表现出宏观溶胀的现象越突出,硬段微区的稳定性越高,溶胀网络越稳定,膨胀保持的时间随之变长^[15]。随浸泡时间的延长,树脂最终都会溶解,但St含量越多,粘连时间越长。物理交联网络不能改变St改性聚丙烯酸酯类树脂在柴油中20h之内全部溶解的基本规律,树脂在柴油中的油溶率为100%。

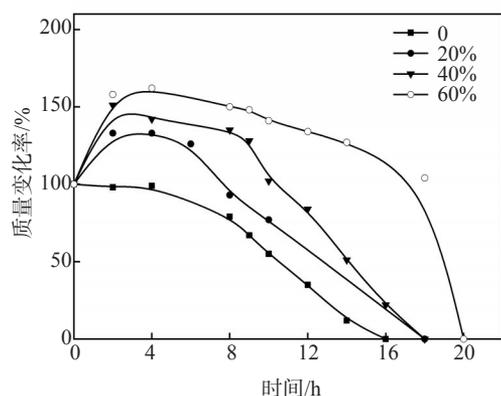


图6 苯乙烯改性聚丙烯酸酯树脂在130℃柴油中的溶胀行为

2.5 自黏能力

使用旋转黏度计测量聚丙烯酸酯类树脂粒子间的黏度与温度的相关性规律,结果如图7所示。聚丙烯酸酯树脂的黏度随温度升高先增加后降低。这是由于随着温度的升高,聚丙烯酸酯树脂颗粒逐渐软化直至表面熔化,颗粒间形成界面相而相互粘结,表现出良好的颗粒自黏现象。随着温度的继续升高,分子间的范德华力降低,导致分子内部出现更多的自由体积以及链段更易活动,粒子间的黏度值出现降低的现象。St单体含量越高,黏度极大值出现的温度越高,越有利于塔河油田的现场应用。当树脂中St单体含量较低时,苯丙自黏树脂在室温下由于表面自黏而成为固结体,不易分包包装储存。当St单体含量较高时,粒子硬度太高,自黏树脂在后期与其他橡胶混合加工时的加工性能不好。St加量为40%时合成的苯丙自黏树脂可以满足塔河油田工况条件的需求。

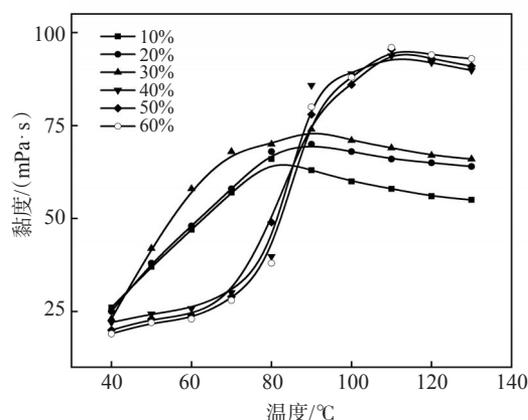


图7 苯乙烯改性聚丙烯酸酯树脂的黏温曲线

2.6 封堵性能

采用自制的碳酸盐岩裂缝型油藏物理模型评价优化配方制备的聚丙烯酸酯树脂堵剂的封堵性能。注水速度1.0 mL/min,颗粒用量3.0 g,颗粒直径为1~1.5 mm。由图8可见,聚丙烯酸酯树脂封堵颗粒注入裂缝岩心后,在高温130℃、220 g/L矿化水中熟化120 min后,连续注水,注入压力升高,压力曲线平缓。注水压力3.7 kPa,130℃峰值封堵压力93.1 kPa,压力梯度1.27 MPa/m。自黏树脂堵剂在模拟现场的工况条件下表现出较好的封堵效果。

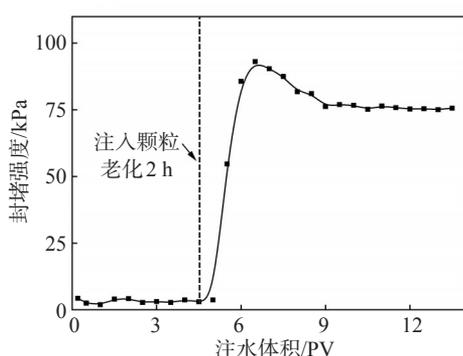


图8 聚丙烯酸酯树脂堵剂的封堵效果

3 结论

随着苯乙烯单体加量的增大,聚丙烯酸酯自黏树脂出现了微相分离结构,提高了聚丙烯酸酯树脂的热稳定性和高温自黏结能力,且树脂溶于原油而不溶于水,具有选择堵水性。苯乙烯质量分数为40%的改性聚丙烯酸酯树脂颗粒堵剂从80℃初黏到130℃形成高强度的固结体,自黏性优异,基本满足塔河油田高温、高盐等指标的技术要求。在模拟现场工况条件下,自黏树脂堵剂封堵强度为93.1 kPa,压力梯度为1.27 MPa/m,表现出较好的封堵效果。

参考文献:

- [1] 许强. 塔河四区缝洞单元注水开发技术政策及效果分析[J]. 新疆石油天然气, 2008, 4(4): 77-80.
- [2] 吕爱民. 碳酸盐岩缝洞型油藏油藏工程方法研究[D]. 青岛: 中

国石油大学(华东), 2007: 1-19.

- [3] 谭聪. 塔河4区碳酸盐岩缝洞型油藏注气方案研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2015: 1-10.
- [4] 荣元帅, 高艳霞, 李新华. 塔河油田碳酸盐岩缝洞型油藏堵水效果地质影响因素[J]. 石油与天然气地质, 2011, 32(6): 940-945.
- [5] 王翔, 郭继香, 陈金梅. 油田深部调剖技术及其应用研究进展[J]. 油田化学, 2020, 37(4): 738-744.
- [6] 苗和平, 王香增, 刘淑芳, 等. 酚醛树脂堵剂FD-96的研制与应用[J]. 油田化学, 1999, 16(1): 22-24.
- [7] 罗懿. 水溶性酚醛树脂-水玻璃互穿网络结构耐温堵剂的合成与性能评价[J]. 石油与天然气化工, 2016, 45(4): 55-58.
- [8] 李林. 耐温抗盐丙烯酰胺类复合堵水剂的研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2017: 45-47.
- [9] 陈阳. 塔河油田碳酸盐岩储层系列堵剂筛选与研究[D]. 西安: 西安石油大学, 2019: 5-7.
- [10] 龙秋莲, 朱怀江, 谢红星, 等. 缝洞型碳酸盐岩油藏堵水技术室内研究[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(1): 108-112.
- [11] 郑小敏, 孙雷, 侯亚平, 等. 缝洞型碳酸盐岩油藏水驱油物理模型对比实验研究[J]. 重庆科技学院学报(自然科学版), 2009, 11(5): 20-22.
- [12] 吴奎, 褚效中, 周守勇, 等. 聚甲基丙烯酸丁酯-苯乙烯高吸油树脂的制备及其吸油性能研究[J]. 高校化学工程学报, 2013, 27(1): 76-83.
- [13] 黄凯兵, 李钢, 刘春艳, 等. 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸烷基酯)高吸油树脂的合成及表征[J]. 石油化工, 2006, 35(9): 841-845.
- [14] 王昌季. 丙烯酸树脂玻璃化转化温度的设计与选择[J]. 中国涂料, 2008, 23(10): 52-56.
- [15] 李杨, 周琴, 段攀峰, 等. 苯乙烯用量对丙烯酸系吸油树脂性能的影响[J]. 塑料科技, 2017, 45(8): 50-52.

Structure and Property of Styrene-modified Acrylate Resin Self-adhesive Plugging Agent for Fracture-cave Reservoir Plugging

WANG Ping¹, ZHANG Guilin¹, KONG Decheng¹, CHENG Kai¹, ZHANG Xiao², LI Zaifeng¹

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266042, P R of China; 2. Research Institute of Petroleum Engineering, Northwest Oilfield Branch Company, Sinopec, Urumqi, Xinjiang 830011, P R of China)

Abstract: In order to meet the sealing requirements of plugging agents under the conditions of unclear fracture scale, complex pore structure, high temperature and high mineralization reservoir in Tahe oilfield, the styrene-modified polyacrylate self-adhesive resin was prepared by suspension polymerization using butyl methacrylate (BMA), stearyl methyl acrylate (SMA) and styrene (St) as monomers, benzoyl peroxide (BPO) as initiator and polyvinyl alcohol (PVA) as suspending agent. The effects of styrene addition on the resin structure, thermal stability, oil solubility and self-adhesive property were investigated, and the plugging property of resin particle was examined. The results showed that the resin had good thermal stability with a thermal decomposition temperature of 302.95 °C and a glass transition temperature of 27.8 °C when the dosage of styrene was 40%. The resin was completely oil-soluble after soaking 18 hours in diesel oil at 130 °C. The viscosity of the resin achieved a maximum value of about 10⁵ mPa·s at 110 °C. Under simulated reservoir condition, the self-adhesive resin exhibited a good sealing pressure gradient of 1.27 MPa/m.

Keywords: self-adhesive resin; suspension polymerization; thermal stability; oil solubility; plugging property