文章编号:1000-4092(2020)04-593-05

# 基于聚合物微球的复合降滤失剂的制备与性能评价*

田圆芳,陶丹阳,杜文浩,徐 进,张甲樋,赵志新,张 熙

(四川大学高分子研究所,高分子材料工程国家重点实验室,四川 成都 610065)

**摘要:**为制备耐温抗盐性能优良的钻井液降滤失剂,以丙烯酰胺、丙烯酸和多功能团丙烯酸酯为主要原料制备了聚合物微球(PMS),以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、*N*-乙烯基吡咯烷酮为主要原料制备了线性聚合物(PAAN),采用PMS与PAAN复合的方法制备了聚合物微球复合钻井液降滤失剂(CLS)。采用热重分析、扫描电镜、Zeta电位分析和钻井液性能测试等方法评价了CLS的性能。结果表明,由PMS和PAAN复合而成的降滤失剂CLS组分间具有协同效应,降滤失作用好于任一单一组分。CLS对钻井液流变性的影响小,降滤失效果优良。对于膨润土含量为4%的钻井液,CLS加量在0~1%范围内变化时表观黏度变化幅度在±2.0 mPa·s以内,加量为0.6%时钻井液滤失量可降至6.0 mL。CLS起始分解温度为276℃,组成为4%膨润土+1.2% CLS的钻井液经180℃老化16 h后的滤失量保持在9.0 mL;在加入6%的NaCl后滤失量仅由5.5 mL增至7.0 mL,表现出优异的耐温抗盐性能。图4表6参11

**关键词:**聚合物微球;线性聚合物;复合降滤失剂;流变性;耐温抗盐性能

**中图分类号:**TE254 **文献标识码:**A **DOI:**10.19346/j.cnki.1000-4092.2020.04.005

在钻井过程中,钻井液中的水分会通过井壁滤失进入地层,引起泥页岩膨胀和坍塌,造成井壁失稳。通过添加钻井液降滤失剂,在井壁上形成低渗透率、柔韧、薄而致密的泥饼可降低钻井液的滤失量[1-4]。现有的降滤失剂品种较多,包括天然聚合物降滤失剂和合成聚合物降滤失剂两大类。天然聚合物降滤失剂包括腐殖酸、纤维素、木质素、淀粉及其衍生物;合成聚合物降滤失剂主要是酚醛树脂类和乙烯基类聚合物[3]。这些降滤失剂主要通过提高液相黏度、物理填充、吸附等作用来达到降滤失的目的[5]。随着钻井向着深井、超深井及其特殊工艺井发展,伴随而来的高温、高盐、高压等复杂的地质条件给钻井液滤失量和流变性的控制带来了挑战,亟需研发具有优良耐温抗盐性能且对钻井液无明显增黏作用的降滤失剂。

研究组前期合成的亲水性交联聚合物微球具有可变形性、良好的热稳定性和对pH、盐的敏感性较低等特性,在降低钻井液滤失量方面具有良好的作用[6-8]。在此基础上,提出利用聚合物微球和线性聚合物各自优势制备具有优良耐温抗盐性能且对钻井液无明显增黏作用的降滤失剂的思路,即在发挥交联聚合物微球热稳定性与耐盐性好、对钻井液流变性影响较小的特点基础上,充分利用线性聚合物改善泥饼质量的优势,采用将聚合物微球与线性聚合物复合的方法制备聚合物微球复合钻井液降滤失剂(CLS)。本文报道了CLS的制备方法,通过热重分析、扫描电镜、Zeta电位分析和钻井液性能测试等方法评价了CLS的性能。

## 1 实验部分

### 1.1 材料与仪器

丙烯酰胺(AM,分析纯)、2-丙烯酰胺基-2-甲基

* **收稿日期:**2020-11-18;**修回日期:**2020-11-28。

**基金项目:**国家科技重大专项课题"形态自控井壁修补强化剂的研制"(项目编号2016ZX05021-004-007)。

**作者简介:**田圆芳(1996-),女,四川大学材料工程专业在读硕士研究生(2018-),研究方向为共混复合材料,E-mail:1069769124@qq.com。张熙(1965-),男,教授,博士生导师,本文通讯联系人,从事水溶性及功能性高分子材料研究,通讯地址:610065 四川省成都市四川大学望江校区高分子研究所508,电话:028-85405131,E-mail:zhangxi6352@163.com。

丙磺酸(AMPS,98%)、*N*-乙烯基吡咯烷酮(NVP,99%)、亚硫酸氢钠($NaHSO_3$,分析纯)、过硫酸铵(APS,分析纯)、多官能团丙烯酸酯(DMA,含量75%)、聚丙烯酸(PAA,50%水溶液,$\overline{M}_w$=3000),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;丙烯酸(AA)、氯化钠、无水氯化钙、无水碳酸钠,分析纯,成都科龙化工试剂厂;蒸馏水,自制;膨润土,工业级,渤海钻探工程有限公司。

DF-101S集热式恒温加热磁力搅拌器,巩义市予华仪器有限公司;电热鼓风干燥箱,上海科析试验仪器厂;数显高速搅拌机、ZNN-D6型六速旋转黏度计、三联中压滤失仪,青岛海通达专用仪器有限公司;马尔文Zetasizer Nano-ZS纳米粒度仪,英国马尔文公司;JSM-5900LV型扫描电子显微镜,日本株式会社;TA2950型热重分析仪,美国DuPont公司;SB-5200DT超声波清洗机,宁波新芝生物科技股份有限公司。

### 1.2 实验方法

(1)聚合物微球复合钻井液降滤失剂的制备

①线性聚合物(PAAN)的合成。取一定量的AMPS溶于蒸馏水中,用氢氧化钠调节pH=7。称取适量AM于烧杯中,加入定量AMPS水溶液和NVP,再加入适量蒸馏水,控制单体质量比AM∶AMPS∶NVP=7∶2∶1、总加量为25%,搅拌0.5 h,待其溶解后转入三口烧瓶中,加热并通氮气30 min,待温度达到55℃后加入占体系总质量0.6%的引发剂($NaHSO_3$和APS)并反应6 h。②聚合物微球(PMS)的合成。将适量的AM、AA、PAA、DMA等主要原料溶于蒸馏水中,控制单体质量比AM∶AA=1∶3,总加量为20%,搅拌均匀直至完全溶解后转入三口烧瓶,通入氮气30 min,当体系温度达到55℃后加入适量$NaHSO_3$和APS,在55℃下反应6 h,得到聚合物微球PMS。③聚合物微球复合钻井液降滤失剂的制备。将合成的PMS与PAAN按质量比1∶5在55℃下混合均匀即得聚合物微球复合钻井液降滤失剂CLS。

(2)钻井液的配制

①淡水钻井液的配制。在2 L水中加入4 g无水碳酸钠、80 g膨润土,高速搅拌30 min,室温下养护24 h后备用。②盐水钻井液的配制。在2 L水中加入40 g NaCl,搅拌使其溶解均匀,加入200 g膨润土、10 g无水碳酸钠,搅拌1 h,室温下密闭养护24 h后备用。

(3)结构表征与性能评价

①钻井液流变性的测定。将CLS加入钻井液中,高速搅拌10 min,采用六速旋转黏度计测定钻井液表观黏度(*AV*)、塑性黏度(*PV*)和动切力(*YP*)。②钻井液滤失性的测定。在中压滤失仪泥浆杯中倒入规定量的待测样品并调整压力至0.69 MPa。当见到第一滴滤液时开始计时,测取30 min内的失水量。③热失重分析。采用热重分析仪在氮气气氛下以10℃/min的升温速率从100℃升温至600℃,对CLS进行热失重分析,表征其热稳定性。④Zeta电位的测定。在淡水钻井液中添加不同量的处理剂(PAAN、PMS及CLS),采用纳米粒度仪测定膨润土颗粒的Zeta电位。⑤扫描电镜分析。将测定钻井液滤失量后得到的滤饼置于30℃真空干燥箱真空干燥后进行喷金处理,在加速电压为15 kV的条件下用扫描电子显微镜观察其形貌。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物微球与线性聚合物的复合作用

在淡水钻井液(4%膨润土)和盐水钻井液(10%膨润土+2% NaCl)中分别加入0.6%的PAAN、PMS、CLS后测定流变性和滤失性能,结果如表1和表2所示。加入线性聚合物PAAN钻井液的表观黏度较加入聚合物微球PMS的高,PAAN具有较强的增黏作用,PMS有轻微的降黏作用,CLS对钻井液流变性无影响。这可能是由于线性聚合物具有吸附架桥作用,能参与钻井液中膨润土颗粒网架结构的形成,使网架结构强度增大,从而表现出较强的增黏效应;聚合物微球为交联结构,无吸附架桥作用并有一定的拆散钻井液中膨润土网架结构的能力,因此具有轻微的降黏作用;CLS由PAAN与PMS复合而成,兼有两者的功能,因而对钻井液流变性的影响小。

由表1和表2中的滤失量(*FL*)数据可见,PMS与PAAN在淡水和盐水钻井液中均具有明显的降滤失作用,其中PAAN在淡水钻井液中的降滤失作用更强,PMS在盐水钻井液中的降滤失效果更好,这说明具有交联结构的聚合物微球具有更好的耐盐性能。由PMS与PAAN复合制备的降滤失剂CLS,

无论在盐水钻井液还是在淡水钻井液中的降滤失作用均优于PMS或PAAN。这是由于PMS与PAAN复合后产生协同效应，复合降滤失剂CLS既有交联聚合物微球耐盐性好、对钻井液流变性影响较小的特点，又具有线性聚合物改善泥饼质量的作用，因此在淡水钻井液和盐水钻井液中显示出优良的降滤失效果。

**表1　PAAN、PMS、CLS对淡水钻井液性能的影响**

| 处理剂 | *AV*/（mPa·s） | *PV*/（mPa·s） | *YP*/Pa | *FL*/mL |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 8.5 | 7.0 | 1.5 | 22.0 |
| PMS | 6.0 | 5.0 | 1.0 | 8.5 |
| PAAN | 13.0 | 11.0 | 2.0 | 6.5 |
| CLS | 8.5 | 7.0 | 1.5 | 6.0 |

**表2　PAAN、PMS、CLS对盐水钻井液滤失性能的影响**

| 处理剂 | *FL*/mL | 处理剂 | *FL*/mL |
|---|---|---|---|
| 无 | 26.0 | PAAN | 15.0 |
| PMS | 12.0 | CLS | 7.0 |

## 2.2　复合降滤失剂的热稳定性

复合降滤失剂CLS的热重分析结果如图1所示。CLS的热失重可分为3个阶段：第一阶段（276℃之前）失重7.3%，主要是样品中吸附的水分挥发所致；第二阶段（276～379℃）失重25.4%，主要是分子结构中酰胺基团开始分解挥发[9]；第三阶段（379～414℃）失重45.6%，分子内的磺酸基团开始快速分解，同时共聚物分子的主链和侧链也开始发生断裂[10]。CLS的初始分解温度为276℃，具有较好的热稳定性能。

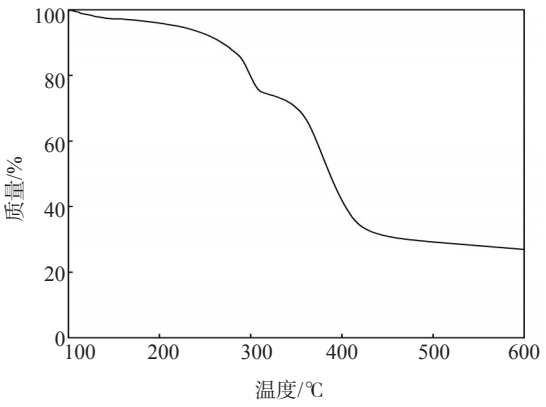


图1　CLS的热失重曲线

## 2.3　PAAN、PMS及CLS对膨润土Zeta电位的影响

在淡水钻井液中加入不同量的PAAN、PMS及CLS后测得的膨润土颗粒Zeta电位如图2所示。淡水钻井液为膨润土悬浮体，加入聚合物（PAAN、PMS、CLS）后，膨润土Zeta电位绝对值均变大，当聚合物浓度超过一定值后，Zeta电位绝对值随聚合物浓度的增加有所降低。淡水钻井液中的膨润土为带负电的颗粒，所加入的聚合物是聚电解质，其大分子链上有大量阴离子基团（—$COO^-$、—$SO_3^-$），并含有平衡其电性的$Na^+$。聚合物一方面会吸附在膨润土颗粒表面导致电荷密度增加，表现为Zeta电位绝对值增大；另一方面具有电解质效应，会压缩膨润土颗粒的扩散双电层，使Zeta电位绝对值降低。聚合物加量较低时，前一效应占主导，表现为膨润土颗粒Zeta电位绝对值迅速增大；当聚合物浓度较高时，后一效应占主导，导致Zeta电位绝对值降低。由于PMS为阴离子型交联聚合物微球，单个微球含有的阴离子基团比线性大分子PAAN多，因此加入PMS的膨润土Zeta电位绝对值较加入PAAN的大，体系稳定性更好，加入CLS的膨润土Zeta电位绝对值介于加入PAAN与PMS的之间。

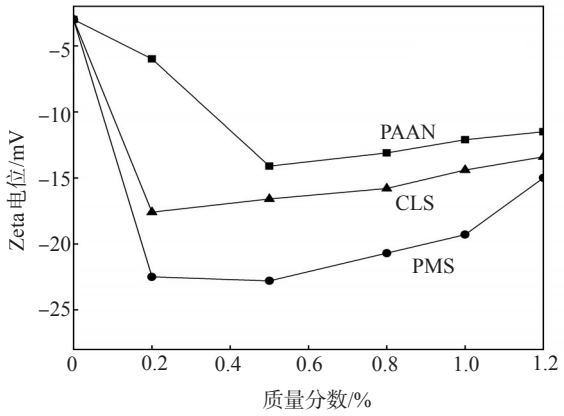


图2　PMS、CLS、PMS对膨润土Zeta电位的影响

## 2.4　CLS对钻井液性能及滤饼结构的影响

### 2.4.1　CLS加量对钻井液性能的影响

CLS加量对淡水钻井液性能的影响如表3所示。随着CLS的加入，钻井液滤失量迅速降至10.0 mL以下。CLS加量为0.6%时，滤失量为6.0 mL；在CLS加量超过1.2%后，滤失量基本稳定在5.5 mL且不再发生明显变化。这表明CLS具有高效降滤失作用。由表3中的流变性数据可见，CLS的加入对钻井液流变性的影响较小，CLS加量在0～1%时，钻井液表观黏度的变化幅度仅在±2.0 mPa·s内。

表3 CLS加量对钻井液性能的影响

| CLS/% | *AV*/(mPa·s) | *PV*/(mPa·s) | *YP*/Pa | *FL*/mL |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 8.5 | 7.0 | 1.5 | 22.0 |
| 0.2 | 6.5 | 5.0 | 1.5 | 8.5 |
| 0.4 | 7.5 | 7.0 | 0.5 | 7.0 |
| 0.6 | 8.5 | 7.0 | 1.5 | 6.0 |
| 0.8 | 9.0 | 8.0 | 1.0 | 6.0 |
| 1.0 | 10.5 | 9.0 | 1.5 | 6.0 |
| 1.2 | 12.0 | 11.0 | 1.0 | 5.5 |
| 1.4 | 13.0 | 12.0 | 1.0 | 5.5 |
| 1.6 | 13.5 | 12.0 | 1.5 | 5.5 |
| 1.8 | 12.5 | 11.0 | 1.5 | 5.5 |
| 2.0 | 14.5 | 13.0 | 1.5 | 5.0 |

### 2.4.2 CLS加量对滤饼结构的影响

添加0.6% CLS前后的淡水钻井液测定滤失量后所得滤饼的扫描电镜照片如图3所示。未添加CLS的钻井液滤饼松散杂乱，孔隙大；加入CLS的滤饼，孔隙少而致密。这是由于CLS中的微球进入泥饼空隙进行封堵，PAAN通过强亲水性基团与膨润土颗粒作用，形成吸附水化膜，在二者的协同作用下，宏观上形成薄而致密的滤饼，使滤失量大幅度降低。

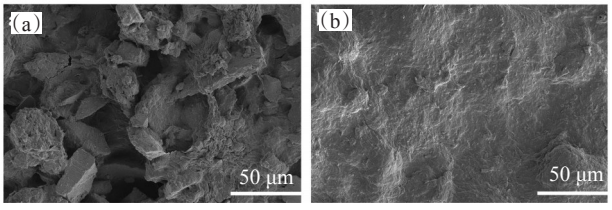


图3 添加0.6% CLS前(a)后(b)的淡水钻井液滤饼表面扫描电镜图

## 2.5 CLS在钻井液中的抗盐性能

在钻井液(4%膨润土+1.2% CLS)中加入不同量的NaCl，考察NaCl对钻井液流变性和滤失量的影响，结果如表4所示。随着NaCl加量的增大，体系表观黏度、塑性黏度、动切力先减小后增大，滤失量变化较小，约为7.0 mL，说明CLS具有较好的抗盐能力。

在组成为4%膨润土+1.2% CLS的钻井液中加入不同量的$CaCl_2$，考察$CaCl_2$对钻井液流变性以及滤失量的影响，结果如表5所示。随着$CaCl_2$加量的增大，钻井液表观黏度、塑性黏度、动切力增大。这是由于盐的加入压缩了膨润土颗粒的扩散双电层，导致颗粒相互作用增强，形成的网络结构强度增大。钻井液的滤失量随着$CaCl_2$加量增大而逐渐增大，但当$CaCl_2$加量为1%时，滤失量仍能保持为16.0 mL，说明CLS作为降滤失剂具有较好的抗钙污染能力。对比表4和表5数据可见，CLS抗$Ca^{2+}$污染的能力较抗$Na^+$弱，主要是由于加入的$Ca^{2+}$与聚合物水化基团接触形成定位束缚，发生去水化作用，作用强度高于一价$Na^+$的区域束缚[11]。

表4 NaCl对钻井液(4%膨润土+1.2% CLS)性能的影响

| NaCl/% | *AV*/(mPa·s) | *PV*/(mPa·s) | *YP*/Pa | *FL*/mL |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 12.0 | 11.0 | 1.0 | 5.5 |
| 1.0 | 7.0 | 7.0 | 0.0 | 6.0 |
| 2.0 | 7.0 | 7.0 | 0.0 | 6.0 |
| 3.0 | 9.0 | 8.0 | 1.0 | 6.0 |
| 4.0 | 18.5 | 12.0 | 6.5 | 7.0 |
| 5.0 | 23.0 | 15.0 | 8.0 | 7.0 |
| 6.0 | 24.0 | 15.0 | 9.0 | 7.0 |

表5 $CaCl_2$对钻井液(4%膨润土+1.2% CLS)性能的影响

| $CaCl_2$/% | *AV*/(mPa·s) | *PV*/(mPa·s) | *YP*/Pa | *FL*/mL |
|---|---|---|---|---|
| 0 | 12.0 | 11.0 | 1.0 | 5.5 |
| 0.2 | 13.0 | 10.0 | 3.0 | 6.0 |
| 0.4 | 24.0 | 16.0 | 8.0 | 9.5 |
| 0.6 | 24.0 | 16.0 | 8.0 | 11.5 |
| 0.8 | 20.0 | 11.0 | 9.0 | 13.0 |
| 1.0 | 25.0 | 11.0 | 14.0 | 16.0 |

## 2.6 CLS在钻井液中的耐温性能

将组成为4%膨润土+1.2% CLS的钻井液分别在140℃、180℃老化16 h后测定钻井液的流变性和滤失量，结果如表6所示。含1.2% CLS的钻井液经140℃高温老化后，表观黏度、塑性黏度变化小，滤失量为8.0 mL；经180℃高温老化后，表观黏度、塑性黏度有所降低，但降幅较小，滤失量为9.0 mL。高温对含CLS的钻井液流变性以及滤失量的影响较小，表明CLS具有良好的耐温性。

表6　温度对组成为4%膨润土+1.2% CLS钻井液性能的影响

| 温度/℃ | 老化条件 | *AV*/（mPa·s） | *PV*/（mPa·s） | *YP*/Pa | *FL*/mL |
|---|---|---|---|---|---|
| | 老化前 | 12.0 | 11.0 | 1.0 | 5.5 |
| 140 | 老化后 | 12.0 | 9.0 | 3.0 | 8.0 |
| 180 | 老化后 | 9.0 | 7.0 | 2.0 | 9.0 |

将组成为10%膨润土+2% NaCl和10%膨润土+2% NaCl+1.2% CLS的盐水钻井液在140℃高温老化16 h，然后测定钻井液老化前后的滤失量。未加入CLS的盐水钻井液在140℃下老化16 h后，滤失量由26.0 mL大幅度增至36.0 mL；而加入CLS的盐水钻井液老化前滤失量为5.5 mL，老化后变为6.5 mL，仅有轻微增加。这表明CLS作为降滤失剂具有良好的耐温抗盐能力。

## 3　结论

由聚合物微球和线性聚合物复合而成的复合降滤失剂CLS组分间具有协同效应，降滤失性能好于任一单一组分。CLS对钻井液流变性的影响小，具有优良的降滤失效果。在膨润土含量为4%的钻井液中，CLS加量在0～1%时，钻井液表观黏度变化幅度在±2.0 mPa·s以内，加量为0.6%时钻井液滤失量可降至6.0 mL。CLS作为降滤失剂具有优良的耐温抗盐性能。CLS起始分解温度为276℃，热稳定性好。组成为4%膨润土+1.2% CLS的钻井液经180℃老化16 h后的滤失量保持在9.0 mL；在加入6%的NaCl后滤失量仅由5.5 mL增至7.0 mL。CLS抗$Na^+$污染的能力好于抗$Ca^{2+}$。CLS既有交联聚合物微球耐盐性好、对钻井液流变性影响较小的特点，又具有线性聚合物改善泥饼质量的作用。

**参考文献：**


[1] 王中华. 2009～2010年国内钻井液处理剂研究与应用进展[J]. 中外能源，2011，16(3)：42–51.

[2] 杨小华. 国内近5年钻井液处理剂研究与应用进展[J]. 油田化学，2009，26(2)：210–217.

[3] 李财富，李本高，汪燮卿. 国内水基钻井液降滤失剂研究现状[J]. 中外能源，2013，18(2)：39–44.

[4] 杨睿，何晨晨，罗春芝，等. 国内外共聚物类水基钻井液降滤失剂研究与应用进展[J]. 广东化工，2016，43(16)：266–267.

[5] 鄢捷年. 钻井液工艺学[M]. 北京：石油大学出版社，2000：4–5.

[6] 吴鹏伟，杜文浩，邹琴，等. 丙烯酰胺基交联聚合物微球的制备及其对钻井液性能的影响[J]. 油田化学，2018，35(4)：592–596.

[7] 张熙，杜文浩，吴鹏伟，等. 一种亲水性丙烯酰胺基交联聚合物微球的制备方法：CN 201810804661.8[P]. 2020-04-28.

[8] 陶丹阳，杜文浩，田圆芳，等. 耐温抗盐聚合物微球降滤失剂的制备与性能评价[J]. 油田化学，2020，37(3)：386–390.

[9] 罗霄. 抗温耐盐共聚物降滤失剂及抑制剂的合成与性能研究[D]. 成都：西南石油大学，2014：95–96.

[10] 陶怀志. 抗高温抗盐钙水基钻井液降滤失剂合成表征与作用机理研究[D]. 成都：西南石油大学，2012：36–37.

[11] 李卓美，梁国眉，张雪馨，等. 高分子泥浆处理剂耐盐性的研究(Ⅰ)盐对处理剂的水化性和溶解性的影响[J]. 油田化学，1985，2(3)：3–8.


## Preparation and Performance Evaluation of Compound Fluid Loss Agent Based on Polymer Microsphere


TIAN Yuanfang, TAO Danyang, DU Wenhao, XU Jin, ZHANG Jiatong, ZHAO Zhixin, ZHANG Xi

(*Polymer Research Institute of Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Material Engineering, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, P R of China*)



**Abstract:** In order to prepare a temperature-resistant and salt-resistant fluid loss agent for drilling fluid, polymer microsphere (PMS) was prepared with acrylamide, acrylic acid and multifunctional acrylate as the main raw materials. The linear polymer (PAAN) was synthesized with acrylamide, 2-acrylamido-2-methyl-1-propanesulfonic acid and *N*-vinyl-2-pyrrolidone, and the polymer microsphere compound fluid loss agent (CLS) was made by the method of compounding PMS and PAAN. The performance of CLS was evaluated by thermogravimetric analysis, scanning electron microscope, Zeta potential analysis and drilling fluid performance testing. The results showed that the compound fluid loss agent CLS composed of PMS and PAAN had a synergistic effect between the components, and the fluid loss reduction performance was better than that of any single component. CLS had little effect on the rheology of drilling fluid and had excellent fluid loss reduction effect. In a drilling fluid with a bentonite content of 4%, when the dosage of CLS was 0—1%, the apparent viscosity of drilling fluid changed within ±2.0 mPa·s. When the dosage of CLS was 0.6%, the fluid loss of drilling fluid could be reduced to 6.0 mL. The initial decomposition temperature of CLS was 276℃. After the drilling fluid composed of 4% bentonite and 1.2% CLS was aged at 180℃ for 16 h, the fluid loss remained at 9.0 mL. After adding 6% NaCl, the fluid loss only changed from 5.5 mL to 7.0 mL, showing excellent temperature and salt resistance.



**Keywords:** *polymer microsphere*; *linear polymer*; *compound fluid loss agent*; *rheology*; *temperature and salt resistance*