

文章编号: 0253-2697(2024)02-0427-10 DOI:10.7623/syxb202402008

# 梳型温敏聚合物对无固相水基钻井液高温流变性的调控

谢彬强<sup>1,2</sup> 陶怀志<sup>3</sup> 张俊<sup>4</sup> 陈晋东<sup>2</sup> 吕军贤<sup>2</sup> 赵林<sup>1,2</sup>

(1. 长江大学油气钻采工程湖北省重点实验室 湖北武汉 430100; 2. 长江大学石油工程学院 湖北武汉 430100;  
3. 中国石油川庆钻探工程有限公司钻采工程技术研究院 四川广汉 618300;  
4. 中国石油化工股份有限公司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:**针对现有聚合物增黏剂存在高温降黏缺陷,不能有效调控无固相水基钻井液高温流变性能的难题,采用自由基胶束聚合法制备了丙烯酰胺(AM)/新型温敏单体(MVC)/2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(NaAMPS)梳型温敏聚合物(TSP-Comb)。采用红外光谱、核磁氢谱和凝胶渗透色谱等表征和测定了 TSP-Comb 的分子结构和重均分子量,采用热重分析和环境扫描电镜分别测定了 TSP-Comb 分子链的热稳定性和微观结构,采用流变仪和可见分光光度计研究了 TSP-Comb 的温度响应特性,并研究了 TSP-Comb 对无固相水基钻井液高温流变性能的调控效果。研究表明,TSP-Comb 溶液在 90~180 °C 范围内具有优良的高温增稠特性和较高的相变温度(高于 60 °C),相比较于线性温敏聚合物,TSP-Comb 在高温流变稳定性和相变温度提升方面均有明显改善;TSP-Comb 的高温增稠特性有助于改善无固相钻井液的高温流变性能,基于 TSP-Comb 构建的无固相钻井液的表现黏度、塑性黏度、动切力等流变参数在 90~180 °C 较宽温度范围内的变化率小于 25%,TSP-Comb 显著提高了无固相钻井液的高温流变稳定性,为无固相水基钻井液高温流变性能调控提供了一种新方法。

**关键词:**梳型聚合物;温敏聚合物;高温增稠;高温流变性;无固相钻井液

中图分类号:TE254

文献标识码:A

## Regulation of comb-type thermo-sensitive polymer on high-temperature rheological properties of solid-free water-based drilling fluid

Xie Binqiang<sup>1,2</sup> Tao Huaizhi<sup>3</sup> Zhang Jun<sup>4</sup> Chen Jindong<sup>2</sup> Lü Junxian<sup>2</sup> Zhao Lin<sup>1,2</sup>

(1. Hubei Key Laboratory of Drilling and Production Engineering for Oil and Gas, Yangtze University, Hubei Wuhan 430100, China;  
2. School of Petroleum Engineering, Yangtze University, Hubei Wuhan 430100, China; 3. Drilling and Production Technology Research Institute, CNPC Chuangqing Drilling Engineering Co., Ltd., Sichuan Guanghan 618300, China; 4. Research Institute of Petroleum Engineering, Sinopec Northwest Oilfield Company, Xinjiang Urumqi 830011, China)

**Abstract:**In view of the problem that existing polymer tackifiers have the defect of viscosity reduction at high temperature and cannot effectively regulate the high-temperature rheological properties of solid-free water-based drilling fluid, acrylamide (AM)/new thermo-sensitive monomer (MVC)/sodium 2-acrylamido-2-methylpropane sulfonate (NaAMPS) comb-type thermo-sensitive polymer (TSP-Comb) was prepared by free radical micellar polymerization. The molecular structure and weight-average molecular weight of TSP-Comb were characterized and measured by infrared spectroscopy, nuclear magnetic hydrogen spectroscopy and gel permeation chromatography. The thermal stability and microstructure of TSP-Comb molecular chain were measured by thermo gravimetric analysis (TGA) and environmental SEM, respectively. The temperature response characteristics of TSP-Comb was studied using rheometer and visible spectrophotometer, and the regulation effect of TSP-Comb on the high-temperature rheological properties of solid-free water-based drilling fluid was also studied. The results show that TSP-Comb solution has excellent high-temperature thickening property within the temperature range of 90 °C to 180 °C and higher phase transition temperature (higher than 60 °C). Compared with linear thermo-sensitive polymers, TSP-Comb has been significantly improved in terms of high-temperature rheological stability and phase transition temperature. The high-temperature thickening property of TSP-Comb helps improve the high-temperature rheological properties of solid-free drilling fluid. The change rate of rheological parameters such as apparent viscosity, plastic viscosity and dynamic shear force of solid-free drilling fluid based on TSP-Comb was lower than 25% within a wide temperature range of 90 °C to 180 °C, and TSP-Comb has significantly improved the high-temperature rheological stability of solid-free drilling fluid, providing a new method for regulating the high-temperature rheological properties of solid-free water-based drilling fluid.

**Key words:**comb-type polymer; thermo-sensitive polymer; high temperature thickening; high temperature rheology; solid-free drilling fluid

**基金项目:**国家自然科学基金项目(No. 51974034, No. 51404040)和高分子材料工程国家重点实验室基金项目(SKLPME 2017-04-07)资助。

**第一作者及通信作者:**谢彬强,男,1981年12月生,2013年获中国石油大学(华东)油气井工程专业博士学位,现为长江大学石油工程学院教授、博士生导师,主要从事油气井工作液、油田化学等方面研究。Email:binqiangxie@163.com

引用:谢彬强,陶怀志,张俊,陈晋东,吕军贤,赵林.梳型温敏聚合物对无固相水基钻井液高温流变性的调控[J].石油学报,2024,45(2):427-436.

Cite: XIE Binqiang, TAO Huaizhi, ZHANG Jun, CHEN Jindong, LÜ Junxian, ZHAO Lin. Regulation of comb-type thermo-sensitive polymer on high-temperature rheological properties of solid-free water-based drilling fluid[J]. Acta Petrolei Sinica, 2024, 45(2): 427-436.

无固相钻井液能最大程度地避免固相伤害,且具有机械钻速高、润滑性好、流动阻力小等优点<sup>[1-4]</sup>,为油气层钻探中常用的钻井液体系。但无固相钻井液的抗温性能较差<sup>[5-6]</sup>,特别是高温下钻井液流变稳定性不佳,不能满足深层高温油气藏的高效钻探需求。从本质上来看,无固相钻井液的抗温性能主要取决于聚合物增黏剂的抗温能力。由于聚合物增黏剂在无固相钻井液中起到主要的调控流变性与滤失造壁性的作用<sup>[7-9]</sup>。因此,对抗温聚合物增黏剂的研究显得极为重要,也是钻井液的研究热点和难点之一。目前钻井液用抗温聚合物的研究主要集中在丙烯酰胺类聚合物的改性方面,采用的主要方法是聚合物分子侧链的刚性化以及官能团的功能化设计<sup>[10-11]</sup>,但这些措施的效果有限。水溶性聚合物抗温性能不理想的主要原因在于聚合物的高温降解或高温降黏。由 Arrhenius 方程可知,聚合物溶液黏度会随着温度升高而下降,因此其在高温环境中的稳定性较差。

针对该问题,20世纪90年代法国科学家 Hourdet 提出了“温敏增稠聚合物”的新思路<sup>[12]</sup>。与常规聚合物溶液的高温降黏现象相反,该类聚合物溶液特有的温敏增稠现象成为提高聚合物抗温性能的一个新途径。近年来,国内外研究者将温敏聚合物的流变特性应用于解决油田各个作业环节中的难题,如提高三次采油聚合物耐温抗盐性能<sup>[13]</sup>、改善水泥浆高温稳定性<sup>[14]</sup>、调控钻井液流变性<sup>[15-16]</sup>等,均取得了较好的室内研究结果,但这些聚合物仍存在相变温度较低、高温稳定性较差等问题<sup>[17-18]</sup>,存在一定的抗温局限性。

从聚合物分子链入手改善其链形状是提高聚合物耐温性的重要手段之一。由于梳型聚合物分子侧链的体积排斥和电性排斥作用,使其分子链充分伸展而排列成梳状结构,能增强主链刚性和分子结构的规整度,进而提高分子链的热稳定性、抗剪切性等<sup>[19]</sup>。因此,梳型聚合物为新型耐温抗盐聚合物的重要研究方向。笔者基于自制的亲水/疏水性能和链长可控的温敏大单体,将梳型聚合物的链结构特性与温敏聚合物的温敏缔合特性相结合,设计、制备了一种具有梳状结构的温敏聚合物,以进一步提高温敏聚合物的抗温性能,探索其高温增稠行为、相变温度的变化规律以及调控无固相钻井液高温流变性能的规律等,并与笔者前期研制的线性温敏聚合物<sup>[20]</sup>进行比较,分析温敏聚合物的

链形状对其抗温性能的影响,以期为解决高温无固相钻井液流变性失稳难题提供技术支持。

## 1 实验

### 1.1 主要实验原料和试剂

丙烯酸胺(AM),化学纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;过硫酸铵(APS),分析纯,上海阿拉丁生化科技股份有限公司;N-乙烯基己内酰胺(NVCL),化学纯,上海麦克林生物医药有限公司;盐酸硫乙醇胺(AET),分析纯,上海慈维化工科技有限公司;丙烯酰氯:分析纯,上海尼姆丁化学有限公司;N,N,N,N'-四甲基乙二胺(TEMED),化学纯,北京百灵威科技有限公司;丙酮、N,N'-二甲基甲酰胺(DMF)、十二烷基苯磺酸钠(SDBS)、氢氧化钠和氯化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;蒸馏水。

### 1.2 温敏聚合物的合成

#### 1.2.1 温敏大单体 MVC 的合成

温敏大单体 MVC 为参照并优化文献<sup>[21]</sup>中的单体制备方法得到,制备原理如图1所示,包括两步反应:

(1)第1步[端胺基调聚物(AM-co-NVCL)-NH<sub>2</sub>的合成]。将摩尔比为  $M_{AM} : M_{NVCL} = 5.5 : 3.0$  的两种单体溶于装有100 mL去离子水的三口烧瓶中,搅拌均匀后,分别将一定量的引发剂 APS 溶液和链转移剂 AET 溶液滴加到反应液中,在氮气保护下,于25℃下反应10 h,后用丙酮沉淀反应液,反复洗涤、真空冰冻干燥,得到端胺基调聚物(AM-co-NVCL)-NH<sub>2</sub>。

(2)第2步(温敏大单体 MVC 的合成)。将(AM-co-NVCL)-NH<sub>2</sub>溶于装有100 mL DMF 的三口烧瓶中,将预先溶解在 DMF 中的适量丙烯酰氯逐滴加到上述溶液中,并搅拌均匀,在氮气保护下,于25℃下反应12 h,用丙酮沉淀反应液,反复洗涤、真空冷冻干燥,得到温敏大单体 MVC。实验中,可以通过控制第1步反应中 AM 和 NVCL 配比来实现对 MVC 分子亲水/疏水性能和链长度的控制。

#### 1.2.2 温敏聚合物的合成

依次将 AM 和 AMPS 溶于100 mL去离子水中,用20% NaOH 水溶液调节单体混合液 pH 值至中性,将混合液倒入三口烧瓶中,加入 SDBS,搅拌均匀后加

入 MVC, 连续搅拌, 控制上述 3 种单体的摩尔比为 5.5 : 3.0 : 1.5, 通氮气约 30 min, 然后将预先配制的 TEMED 和 APS 溶液滴加到反应液中, 于 55 °C 反应 6 h, 得到胶状产物, 使用丙酮洗涤、沉淀 3 次后于 50 °C 真空中干燥、研磨, 即得梳型温敏聚合物 TSP-Comb, 在

TSP-Comb 制备过程中可通过控制单体摩尔比来控制聚合物分子中梳状链密度。

线性温敏聚合物 Poly(AM-NVCL-AMPS) (代号 PANA) 为前期预先制备, 具体制备方法参见文献[20]。

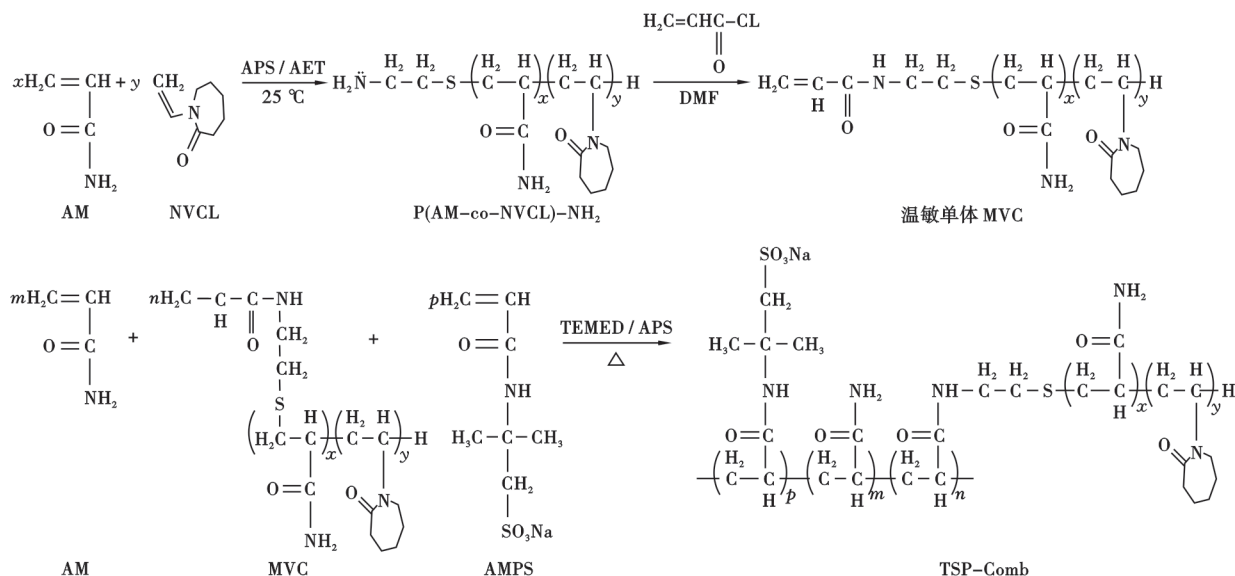


图 1 温敏聚合物 TSP-Comb 的合成原理

Fig. 1 Synthesis principle of thermo-sensitive polymer TSP-Comb

### 1.3 温敏聚合物的表征与测试

分子结构表征: 采用 Nicolet 710 型傅里叶变换红外光谱仪进行聚合物的红外光谱分析; 以重水  $D_2O$  为溶剂, 采用 Bruker AV400 型高分辨率核磁共振仪进行聚合物的核磁共振氢谱分析。

分子量测定: 采用 Waters 2695 型凝胶渗透色谱仪(GPC)测定聚合物的重均分子量, 以 0.1 mol/L  $NaNO_3$  溶液作为洗脱液, 以 pullulan p-82(葡聚糖)为标准样。

热稳定性测试: 采用 HTG-1 型热重分析仪, 在氮气氛围下, 对聚合物进行热失重分析, 进而分析其分子链的热稳定性, 测试温度范围为 30~600 °C, 升温速率为 10 °C/min; 采用 HAAKE RS6000 型流变仪测定聚合物溶液在某一温度下老化 16 h 后的黏度, 计算其在各温度下的黏度保持率。老化温度分别为 150 °C、160 °C、170 °C、180 °C、190 °C 和 200 °C, 剪切速率为 100  $s^{-1}$ 。实验中为了消除溶液中溶解氧的影响, 在聚合物溶液中添加了 0.2% 除氧剂硫脲。

微观结构测试: 采用 Quanta 450 型环境扫描电镜(ESEM)观测聚合物分子链在水中的微观结构形态, 实验方法为冷冻升华法[22]。

高温流变性测试: 采用 HAAKE RS6000 型高温高压流变仪对聚合物溶液进行高温流变性测试, 温度

测试范围为 20~180 °C, 压力为 5 MPa, 仪器升温速率为 2 °C/min, 控温精度为  $\pm 0.01$  °C, 固定剪切速率为 100  $s^{-1}$ , 聚合物溶液黏度—温度曲线的拐点温度即为聚合物溶液的临界增稠温度( $T_{th}$ )。

浊点温度(LCST)测试: 采用 721 型紫外-可见分光光度计, 在 20~90 °C 范围内测定聚合物溶液的透光率随温度变化, 得到的透光率—温度曲线的拐点温度, 即为其浊点温度。

### 1.4 钻井液性能测定

参照标准 GB/T 16783.1—2014 石油天然气工业钻井液现场测试[23] 中方法配制无固相钻井液, 采用 HAAKE RS6000 型高温高压流变仪, 在 20~180 °C 温度范围内, 测定钻井液的高温高压流变性能; 采用 ZNN-D6 型六速旋转黏度计测定、计算钻井液高温老化前后的表观黏度、塑性黏度、动切力等流变参数; 采用中压失水仪测定钻井液高温老化前后的滤失量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 温敏聚合物结构表征

#### 2.1.1 红外光谱分析

TSP-Comb 的红外光谱特征如图 2 所示。图 2 中 1039.55  $cm^{-1}$  和 1193.03  $cm^{-1}$  为聚合物分子 AMPS 链节中  $SO_3^-$  的特征吸收峰, 分别为  $SO_3^-$  中 S—O 的

对称和非对称伸缩振动峰,  $625.86\text{ cm}^{-1}$  为 AMPS 中 C—S 伸缩振动峰;  $3434.24\text{ cm}^{-1}$  为酰胺基链节中 N—H 的伸缩振动峰;  $1674.74\text{ cm}^{-1}$  为酰胺基链节和 VCL 链节中 C=O 的伸缩振动峰;  $1542.02\text{ cm}^{-1}$  为 VCL 链节中 C—N 的伸缩振动峰;  $2932.09\text{ cm}^{-1}$  和  $1447.28\text{ cm}^{-1}$  分别为 VCL 链节中—CH<sub>2</sub> 的伸缩振动峰和弯曲振动峰; 聚合物分子中的—CH<sub>3</sub> 和—CH 的弯曲振动峰分别为  $1388.75\text{ cm}^{-1}$  和  $1263.79\text{ cm}^{-1}$ 。

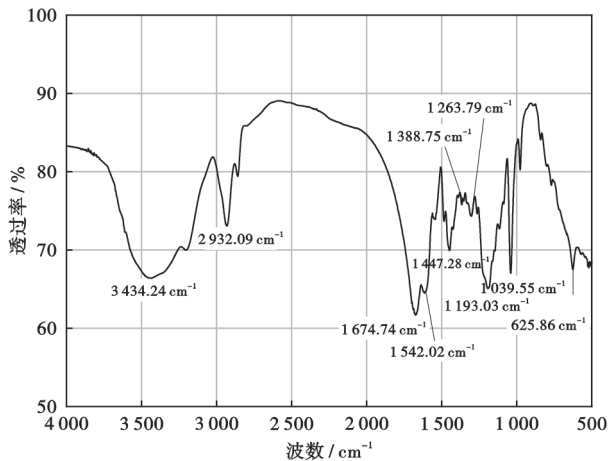


图2 TSP-Comb 的红外光谱图

Fig. 2 FT-IR spectrum of TSP-Comb

### 2.1.2 核磁共振氢谱分析

以 D<sub>2</sub>O 为溶剂, 进一步测定了 TSP-Comb 的核磁共振氢谱(图 3)。由图 3 可以看出, TSP-Comb 分子中各质子的化学位移  $\delta$  归属为:  $H_a$ 、 $H_b$  为  $4.312 \times 10^{-6}$ ;  $H_c$ 、 $H_d$  为  $3.353 \times 10^{-6}$ ;  $H_e$ 、 $H_f$  为  $2.471 \times 10^{-6}$ ;  $H_g$  为  $2.255 \times 10^{-6}$ ;  $H_h$  为  $1.576 \times 10^{-6}$ ;  $H_j$ 、 $H_i$  为  $1.478 \times 10^{-6}$ 。

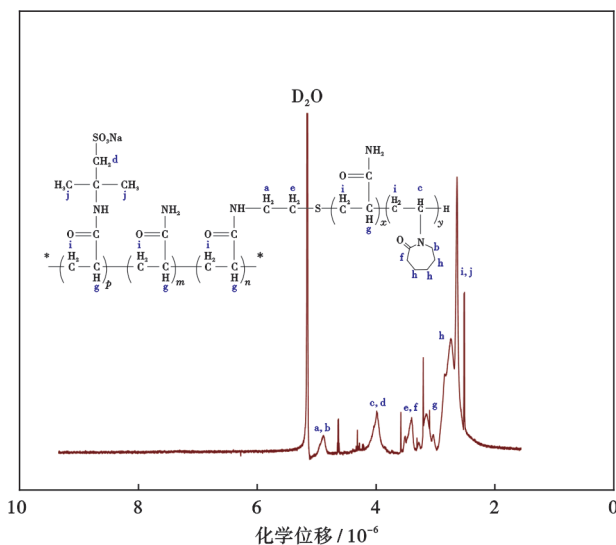


图3 TSP-Comb 的核磁共振氢谱

Fig. 3 <sup>1</sup>H-NMR spectrum of TSP-Comb

红外光谱和核磁共振氢谱测试分析表明, 所制备的聚合物为 AM、MVC 和 NaAMPS 的共聚物。

### 2.1.3 分子量测定

采用凝胶渗透色谱(GPC)测定了 TSP-Comb 的分子量及其分布(图 4)。测试结果表明, TSP-Comb 的重均分子量为 576 837, 数均分子量为 245 316, 分子量分布指数为 2.351。

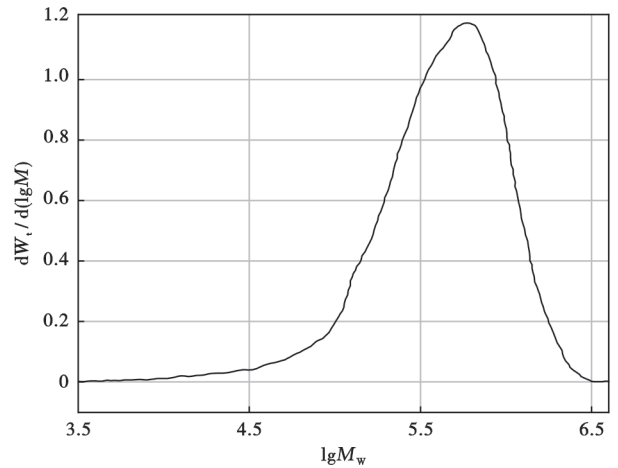


图4 TSP-Comb 的凝胶渗透色谱

Fig. 4 Gel permeation chromatography of TSP-Comb

## 2.2 温敏聚合物微观结构

由不同浓度 TSP-Comb 溶液的 ESEM 照片(图 5)可以看出, TSP-Comb 分子在水中形成了连续的三维网状结构, 且聚合物分子链尺寸随聚合物浓度增加而增加。这说明, 随着聚合物浓度的增加, 分子中梳状温敏链间的疏水缔合作用得到增强, 从而提高了聚合物的增黏性能。由 GPC 测定结果可知, TSP-Comb 的重均分子量和数均分子量均不高, 因此其在溶液中的增黏性能主要依赖于分子内梳状温敏链段间的疏水缔合作用。

## 2.3 温敏聚合物热稳定性

### 2.3.1 热重分析

梳型温敏聚合物(TSP-Comb)与线性聚合物 PA-NA 的热重对比曲线如图 6 所示。TSP-Comb 分子链的热分解过程主要可分为 4 个阶段: 第 1 阶段为室温至约  $115\text{ }^\circ\text{C}$ , 该阶段样品的质量损失为 6.5%, 其主要原因为聚合物分子内吸附水和自由水的受热脱除所致; 第 2 阶段发生在  $115\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ , 样品的质量损失为 21.8%, 其中在  $115\sim 326\text{ }^\circ\text{C}$ , 样品几乎没有损失, 当温度高于  $326\text{ }^\circ\text{C}$  后, 样品发生明显的降解失重, 这是由于聚合物分子中大量的磺酸基、酰胺基发生热分解所致; 第 3 阶段发生在  $350\sim 480\text{ }^\circ\text{C}$ , 所致样品失重率约为 44.5%, 此阶段主要为聚合物主链分解所致, 主链发生明显的降解温度为  $396\text{ }^\circ\text{C}$ ; 第 4 阶段发生在  $480\text{ }^\circ\text{C}$  以上, 此时热重曲线变化相对稳定, 为碳质残余物的降

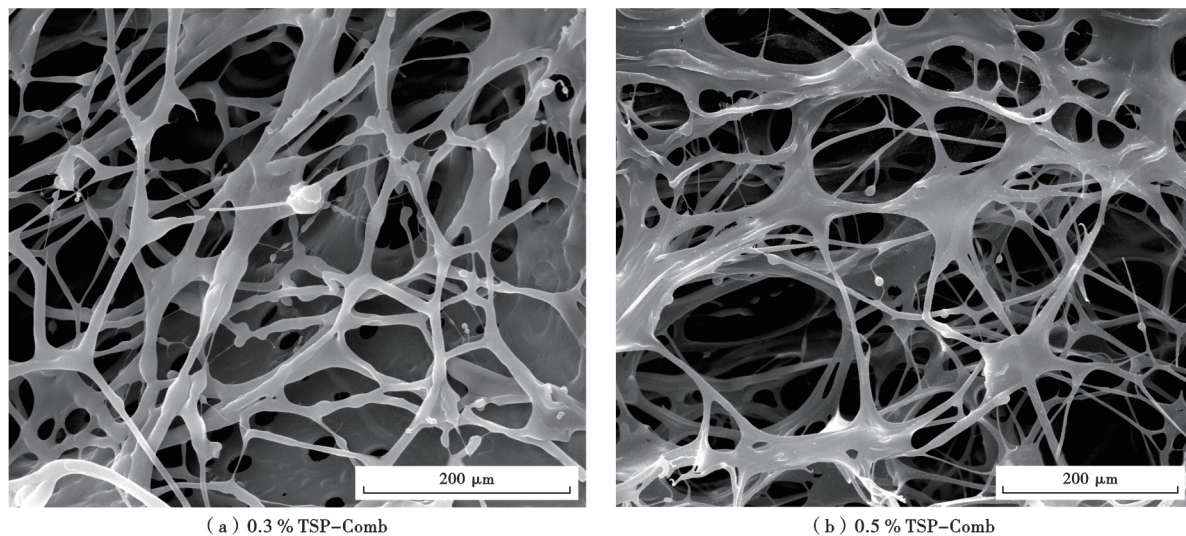


图 5 TSP-Comb 溶液的环境扫描电镜图片

Fig. 5 Environmental SEM images of TSP-Comb solution

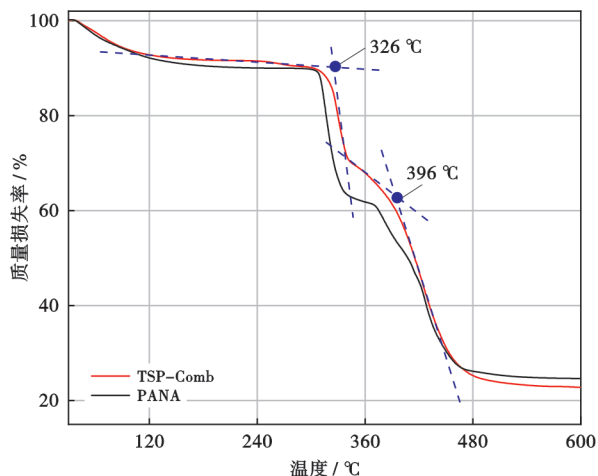


图 6 两种聚合物的热重曲线对比

Fig. 6 Comparison of thermo-gravimetric curves of two polymers

解。与 TSP-Comb 相比,线性聚合物 PANA 在 306 °C 开始剧烈分解。因此,具有梳型链特性的 TSP-Comb 分子具有更好的热稳定性。

### 2.3.2 溶液热稳定性测试

TSP-Comb 在水溶液中的热稳定性测试结果如图 7 所示。当老化温度  $\leq 180$  °C 时,老化前后 TSP-Comb 溶液黏度变化较小,其黏度保持率高于 82%,而当老化温度升至 190 °C 时,老化后 TSP-Comb 溶液黏度保持率明显降低,这说明此温度下,TSP-Comb 分子已出现明显降解。而 PANA 水溶液经 170 °C 老化后的黏度保持率仅为 56%。因此,TSP-Comb 分子的热稳定性优于 PANA,主要原因是:①TSP-Comb 分子 MVC 单元的长侧链具有较强的体积排斥作用和位阻作用,能增强主链刚性和分子结构的规整度,进而提高 TSP-

Comb 分子热稳定性;②MVC 单元中的己内酰胺七元环为强刚性结构,即使环中的酰胺基团发生高温降解开环,会产生  $-\text{NH}-(\text{CH}_2)-\text{COO}^-$  结构,其具有更大流体力学体积,会致使溶液黏度上升<sup>[24]</sup>。因此,TSP-Comb 溶液具有更高的高温黏度保持率。

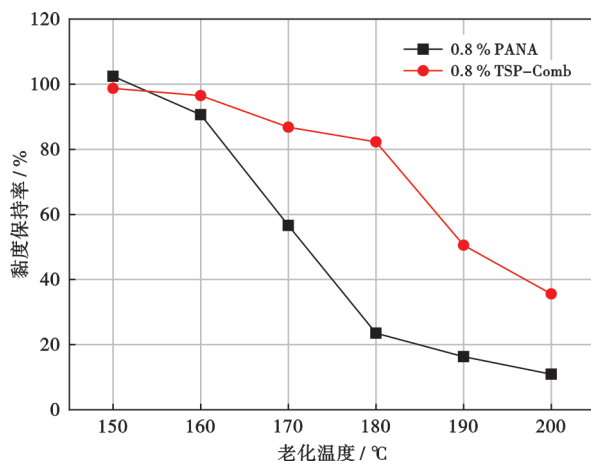


图 7 聚合物溶液的热稳定性

Fig. 7 Thermal stability of polymer solutions

## 2.4 温敏聚合物的温度响应特性

### 2.4.1 高温流变性能评价

研究了梳型温敏聚合物(TSP-Comb)溶液黏度在不同温度下的变化情况,并与线性聚合物(PANA)进行了比较,实验结果如图 8 所示,进而可以分析得到以下规律:

(1) 两种聚合物溶液均表现出一定的高温增稠特性。具体来看,两种聚合物溶液黏度均随温度的逐渐升高而增大。这是由于两种聚合物分子中温敏链中亚甲基链段的疏水性会随着温度升高而变强<sup>[25]</sup>,虽然温度升高会同时降低水分子极性,导致温敏聚合物分子

中疏水链段的溶解性增加,但温敏链(VCL)段间较强的疏水缔合作用更占优势,这是导致上述聚合物溶液高温增稠的主要原因<sup>[26-30]</sup>。在 120~150 °C 高温范围内,TSP-Comb 溶液黏度最高,而 PANA 溶液最大黏度对应的温度范围为 90~100 °C。当温度高于上述温度范围后,两种聚合物溶液的黏度均出现下降。这是由于更高温度下,温敏链将完全转变为疏水链,链间过强的疏水缔合作用会导致部分聚合物分子析出,致使溶液黏度下降。但从图 8 可以看出,0.8% TSP-Comb 溶液在 150~180 °C 高温下的黏度下降较为缓慢,而 0.8% PANA 溶液在 130 °C 下的黏度已明显下降,这说明 TSP-Comb 溶液的高温稳定性更好。这是由于 TSP-Comb 分子中的梳状温敏链间的位阻效应更强,分子结构的规整度更好,有利于提高缔合结构的高温稳定性<sup>[20,31]</sup>。

(2) 在相同溶液浓度下,TSP-Comb 的高温增稠现象更显著,且临界增稠温度  $T_{th}$  (温敏响应温度) 更高。当聚合物浓度为 0.8% 时,TSP-Comb 和 PANA 的  $T_{th}$  分别为 61 °C 和 32 °C。这是由于单位聚合物分子中 TSP-Comb 的温敏单元含量更高。因此,在相同浓度下,聚合物温敏侧链间的缔合结构更强,TSP-Comb 溶液的高温增稠性能更好。相比于线性聚合物,TSP-Comb 分子中梳状温敏链间的位阻效应更强,其链间缔合需要更多能量。因此,只有在更高温度下,当疏水缔合结构足够强时,TSP-Comb 才会出现温敏增稠现象,即临界增稠温度升高。

(3) TSP-Comb 溶液浓度越高,其温敏增稠现象越显著。这是由于聚合物溶液中温敏链的数量随聚合物溶液浓度增加而增加,较多的温敏链段间更容易缠结,有利于链间的疏水缔合作用。因此,在较低温度下就能形成较强的疏水缔合结构,从而出现相转变现象。

#### 2.4.2 相变温度测定

为深入分析聚合物链形状对相变温度的影响,通过透光率测试,测定了 TSP-Comb 溶液的浊点,并与线性聚合物 PANA<sup>[21]</sup> 进行了对比,测定结果如图 9 所示。图 9 中聚合物溶液透光率随温度上升而明显降低的拐点为温敏聚合物相变的浊点温度,此时聚合物溶液从无色透明逐渐变为白色浑浊,这说明聚合物溶液相变开始发生。该现象是由于两种温敏聚合物分子中己内酰胺链段与水分子间的氢键随温度上升而逐渐被破坏,导致己内酰胺链段的疏水性增强,进而缔合产生大量疏水微区的宏观表现<sup>[32]</sup>。

由图 9 可知,聚合物溶液浓度越高,浊点温度越低;相同溶液浓度下,TSP-Comb 的浊点比线性聚合物 PANA 更高。从图 9 中得到的浊点变化规律与高温流变性测试(图 8)得出的临界增稠温度变化规律基本一致,但两种测试得到的相变温度数值稍有差异,该现象与笔者前期研究结果相一致<sup>[26]</sup>。两种温度数值间的差异(表 1)可能与仪器的测试原理、样品升温速率等因素有关,但均可表示温敏聚合物的相变温度。

基于上述变温紫外-可见光和高温流变性测试结果分析了 TSP-Comb 分子结构对聚合物温敏缔合作用的影响:① TSP-Comb 为强聚电解质,其分子中较高含量的磺酸基间的静电斥力会削弱温敏链间的疏水缔合作用<sup>[33]</sup>;② TSP-Comb 分子中梳状温敏链间的位阻效应更强,聚合物分子链间缔合需要更多能量,这将导致温度较低时,链间的缔合作用较弱,只有当在较高温度下,分子中温敏链间的缔合作用较强时,才会出现温敏增稠现象。因此,相比较于线性温敏聚合物,TSP-Comb 的相变温度更高,且高温稳定性更好,具有调控钻井液高温流变性能的潜在特性。

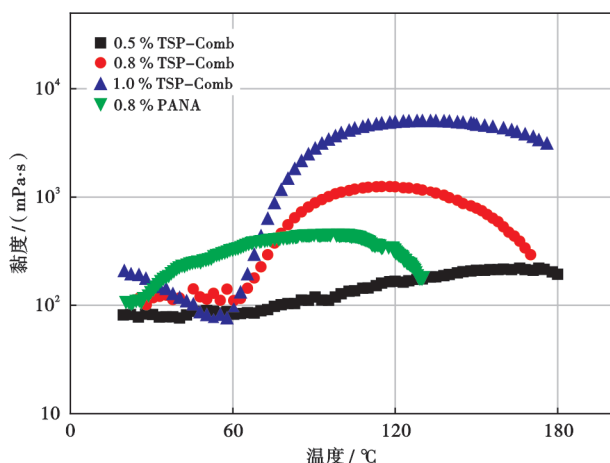


图 8 聚合物溶液的高温增稠性能

Fig. 8 Thermo-thickening performance of polymer solutions at high temperatures

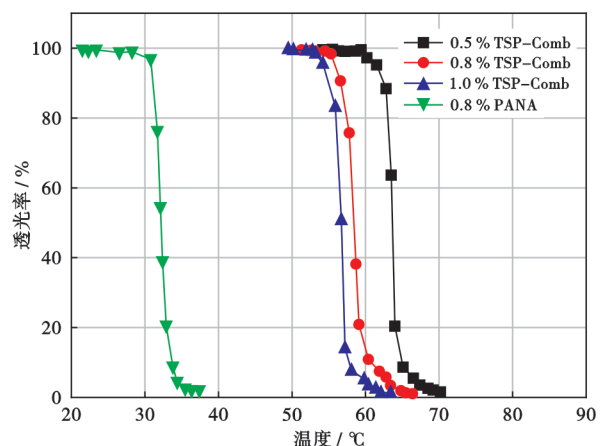


图 9 温度对聚合物溶液透光率的影响

Fig. 9 Impact of temperature on light transmittance of polymer solutions

表 1 聚合物溶液的临界增稠温度( $T_{th}$ )和浊点温度( $T_{LCST}$ )比较Table 1 Comparison between critical thickening temperature( $T_{th}$ ) and cloud point ( $T_{LCST}$ ) of polymer solutions

聚合物溶液	$T_{LCST}/^{\circ}\text{C}$	$T_{th}/^{\circ}\text{C}$
0.5% TSP-Comb	63	68
0.8% TSP-Comb	58	61
1.0% TSP-Comb	55	58
0.8% PANA	31	32

## 2.5 温敏聚合物对无固相钻井液流变性能的影响

基于 TSP-Comb 的热增稠流变特性,以其为核心,进一步添加抗高温改性淀粉(DFD-140)、高分子包被剂(80A51)、胺基抑制剂、除氧剂(硫脲)等处理剂,得到无固相钻井液基础配方(SFWBM):自来水 + 1.0% TSP-Comb + 1.5% DFD-140 + 0.4% 80A51 + 2.5% 胺基抑制剂 + 0.5% 硫脲 + 0.2% 氢氧化钠,其中,DFD-140 分子中含有适量的抗高温基团,胺基抑制剂分子中不含醚氧基团,两者均具有良好的抗温性能<sup>[34-35]</sup>。研究了 TSP-Comb 对无固相钻井液的高温流变性、高温稳定性等性能的影响,以深入分析 TSP-Comb 对无固相钻井液流变性能的调控规律。

### 2.5.1 高温流变性能

采用 HAAKE RS6000 高温高压流变仪,测定了含有 TSP-Comb 的无固相钻井液的高温高压流变性能,钻井液在不同温度下的流变曲线见图 10 所示。从图 10 可以看出,相同温度下,钻井液剪切应力随剪切速率的增大而增大;相同剪切速率下,钻井液的剪切力随温度增加先上升、后下降,该钻井液的流变曲线随温度的变化规律与传统钻井液不同<sup>[36-37]</sup>。进一步研究了钻井液常用的宾汉流变参数随温度的变化规律(图 11)。该钻井液的宾汉流变参数随温度的变化比较特殊:在 30~120 $^{\circ}\text{C}$  范围内,钻井液的表现黏度、塑性黏度和动切力等流变参数随温度升高而略有增大;当温度超过 150 $^{\circ}\text{C}$  时,上述流变参数随温度升高而略有下降。这是由于无固相钻井液的流变性、滤失等性能主要通过聚合物增黏剂来调节,而 TSP-Comb 的高温增稠特性会有利于增大钻井液的黏度、切力等流变参数。经计算可知,该钻井液的表现黏度、动切力等参数在 90~180 $^{\circ}\text{C}$  范围内变化率小于 25%,因此该钻井液具有较好的高温流变稳定性。这主要为具有优良高温增稠特性的 TSP-Comb 影响所致。由于钻井液体系中聚丙烯酰胺类高分子(80A51)在高温下的增黏效果会有所减弱,而此时 TSP-Comb 将发挥主要的高温增黏提切作用,正是两者间此消彼长的互补特性,使钻井液黏切保持在较为合理的范围,从而实现了对钻井液高温流变性能的调控。

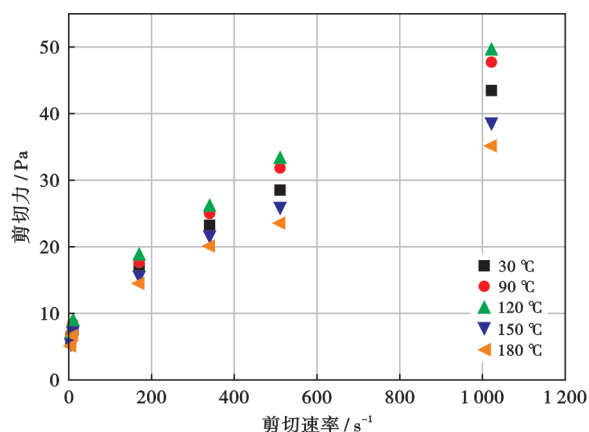


图 10 钻井液在不同温度下的流变曲线

Fig. 10 Rheology curves of drilling fluid at different temperatures

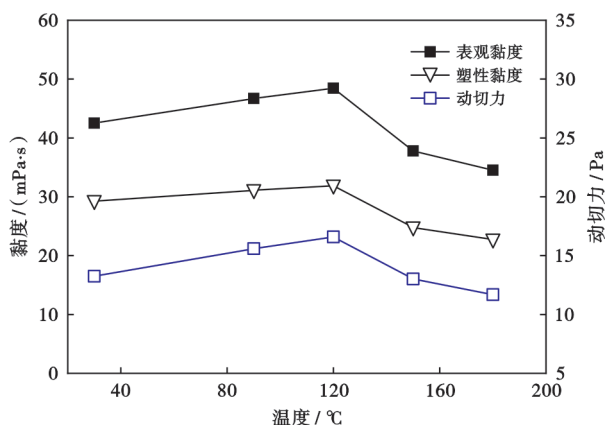


图 11 钻井液宾汉流变参数随温度变化曲线

Fig. 11 Variation curve of Bingham rheological parameters of drilling fluid with temperature

分别采用宾汉模式、幂律模式、卡森模式和赫-巴模式对钻井液的高温高压流变数据进行拟合,拟合结果见表 2。上述 4 种模式均能较好地描述该钻井液在高温高压条件下的流变模式,其中采用赫-巴模式的拟合效果最好。

### 2.5.2 高温稳定性能

通过连续热滚老化实验评价了无固相钻井液的高温稳定性能,以评价 TSP-Comb 在钻井液中的长期有效性,实验温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ 。实验结果见表 3。钻井液经 180 $^{\circ}\text{C}$  连续热滚老化后,其黏度、切力等流变参数均有所降低,中压滤失量则稍有增大;热滚时间越长,钻井液性能变化越大,但当连续热滚时间达 24 h 时,钻井液基本性能的变化较小,这说明具有优良高温稳定性能的 TSP-Comb 和抗温改性淀粉 DFD-140 提高了钻井液的高温老化稳定性,使得该钻井液体系在 180 $^{\circ}\text{C}$  下具有良好的高温稳定性能。

### 2.5.3 抗盐抗钙性能

评价了不同加量氯化钠、氯化钙污染后的无固相

表2 各种流变模式在不同温度下的拟合结果

Table 2 Fitting results of various rheological models at different temperatures

温度	各流变模式在不同温度下的拟合结果			
	宾汉模式	幂律模式	卡森模式	赫-巴模式
90 °C	$\tau = 9.338 + 0.039\gamma$ 0.979	$\tau = 1.655\gamma^{0.479}$ 0.963	$\tau = 1.607(1 + \gamma)^{0.483}$ 0.967	$\tau = 6.441 + 0.279\gamma^{0.721}$ 0.999
120 °C	$\tau = 9.839 + 0.041\gamma$ 0.976	$\tau = 1.808\gamma^{0.472}$ 0.966	$\tau = 1.752(1 + \gamma)^{0.476}$ 0.969	$\tau = 6.594 + 0.324\gamma^{0.705}$ 0.999
150 °C	$\tau = 8.243 + 0.031\gamma$ 0.964	$\tau = 1.773\gamma^{0.438}$ 0.973	$\tau = 1.709(1 + \gamma)^{0.443}$ 0.976	$\tau = 4.938 + 0.390\gamma^{0.643}$ 0.998
180 °C	$\tau = 7.678 + 0.028\gamma$ 0.961	$\tau = 1.725\gamma^{0.428}$ 0.974	$\tau = 1.660(1 + \gamma)^{0.434}$ 0.977	$\tau = 4.520 + 0.387\gamma^{0.630}$ 0.997

表3 钻井液高温稳定性能评价

Table 3 Evaluation of high temperature stability of drilling fluid

测试条件	表观黏度/ (mPa·s)	塑性黏度/ (mPa·s)	动切力/ Pa	静切力/ (Pa/Pa)	pH 值	API 滤失量/ mL
热滚前	42.5	29.0	13.5	4.0/4.0	8.5	7.0
180 °C/16 h	39.5	26.5	13.0	3.5/3.5	8.5	7.6
180 °C/24 h	34.5	23.5	11.0	2.5/2.5	8.5	8.5
180 °C/48 h	29.5	21.0	8.5	2.0/2.0	8.5	10.4

钻井液在 180 °C/16 h 热滚前后的基本性能,实验结果见表 4。随着氯化钠或氯化钙加量的增加,SFWBM 体系热滚前后的黏度、切力等主要流变参数逐渐降低,而滤失量则逐渐增加,其中,氯化钙的影响更显著。但当氯化钠、氯化钙加量分别达 20% 和 0.5% 时,钻井液在老化前后的流变参数和滤失量变化较小。这说明,SFWBM 体系在较高氯化钠或氯化钙加量下仍具有较好的高温稳定性。这是由于影响钻井液流变性能的主要处理剂为强聚电解质 TSP-Comb,外加盐的电解质

屏蔽作用会导致聚合物分子链卷曲,降低其作用效果,但盐的加入同时也促进了温敏链间的疏水缔合作用<sup>[31,38]</sup>;TSP-Comb 分子中含有大量的己内酰胺环、磺酸基等耐温抗盐基团,且梳状链间较强的体积排斥作用,进一步增强了聚合物分子刚性,导致聚合物分子链排列成结构规整、具有较大的流体力学半径的梳状结构。因此,TSP-Comb 有优良的耐温抗盐性能,而基于 TSP-Comb 构建的无固相钻井液具有较强的抗盐抗钙能力。

表4 钻井液抗盐抗钙性能评价

Table 4 Evaluation of salt and calcium resistance of drilling fluid

配方	实验条件	表观黏度/ (mPa·s)	塑性黏度/ (mPa·s)	动切力/ Pa	静切力/ (Pa/Pa)	pH 值	API 滤失量/ mL
SFWBM	热滚前	42.5	29.0	13.5	4.0/4.0	8.5	7.0
	热滚后	39.5	26.5	13.0	3.5/3.5	8.5	7.6
SFWBM + 10% NaCl	热滚前	37.5	26.0	11.5	2.5/3.0	8.5	8.0
	热滚后	30.0	22.0	8.0	2.0/2.0	8.5	9.2
SFWBM + 20% NaCl	热滚前	32.0	22.5	9.5	2.0/2.0	8.5	8.6
	热滚后	25.5	19.0	6.5	1.0/1.0	8.5	10.5
SFWBM + 0.3% CaCl <sub>2</sub>	热滚前	38.5	27.0	11.5	3.0/3.0	8.5	8.2
	热滚后	31.5	24.0	7.5	1.5/2.0	8.5	9.8
SFWBM + 0.5% CaCl <sub>2</sub>	热滚前	36.5	27.5	9.0	2.5/2.5	8.5	8.6
	热滚后	26.0	19.5	6.5	1.0/1.5	8.5	10.2

### 3 结论

(1) 以丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸钠(NaAMPS)、温敏长侧链单体(MVC)等为原料,采用自由基束聚合法成功制备了具有高温增稠特性

的梳型温敏聚合物(TSP-Comb),其分子链的热降解温度高达 326 °C,具有良好的热稳定性;TSP-Comb 的重均分子量不高。ESEM 测试表明,其增黏性能主要依赖于分子内梳状温敏链间的疏水缔合作用。

(2) 相比较于线性温敏聚合物,TSP-Comb 溶液



在 90~180 °C 范围内的高温流变稳定性和相变温度提升方面均有明显改善;基于 TSP-Comb 构建的无固相钻井液的流变性随温度的变化规律与传统钻井液不同,在 90~180 °C 范围内,TSP-Comb 可将无固相水基钻井液的表观黏度、塑性黏度、动切力等流变参数的变化率控制在 25% 以内,显著提高了无固相钻井液的高温流变稳定性。

**符号注释:**  $M_{AM}$ 、 $M_{NVCL}$ —单体 AM 和 NVCL 的摩尔数;  $H_a$ 、 $H_b$ 、 $H_c$ 、 $H_d$ 、 $H_e$ 、 $H_f$ 、 $H_g$ 、 $H_h$ 、 $H_j$ 、 $H_i$ —TSP-Comb 分子中各质子的化学位移;  $T_{th}$ —临界增稠温度, °C;  $T_{LCST}$ —浊点温度, °C;  $\gamma$ —剪切速率,  $s^{-1}$ ;  $\tau$ —剪切应力, Pa;  $W_i$ —重量分数;  $M$ —分子量;  $M_w$ —重均分子量。

### 参 考 文 献

- [1] 王晓军,余婧,孙云超,等. 适用于连续管钻井的无固相卤水钻井液体系[J]. 石油勘探与开发,2018,45(3):507-512.  
WANG Xiaojun, YU Jing, SUN Yunchao, et al. A solids-free brine drilling fluid system for coiled tubing drilling[J]. Petroleum Exploration and Development, 2018, 45(3): 507-512.
- [2] 贺垠博,蒋官澄,王勇,等. 异电荷聚电解质自组装水凝胶在无固相煤层气钻井液中的特性[J]. 石油学报,2018,39(6):719-726.  
HE Yinbo, JIANG Guancheng, WANG Yong, et al. Properties of self-assembled hydrogel of oppositely-charged polyelectrolytes in solid-free coalbed methane drilling fluid[J]. Acta Petrolei Sinica, 2018, 39(6): 719-726.
- [3] 叶艳,鄢捷年,邹盛礼,等. 保护裂缝性储层的复合盐弱凝胶钻井完井液[J]. 天然气工业,2008,28(1):97-99.  
YE Yan, YAN Jienian, ZOU Shengli, et al. Composite salt free-gel drilling fluid for the fractured reservoirs[J]. Natural Gas Industry, 2008, 28(1): 97-99.
- [4] 岳前升,刘书杰,向兴金. 适于疏松砂岩稠油藏储集层保护的水平井钻井液[J]. 石油勘探与开发,2010,37(2):232-235.  
YUE Qiansheng, LIU Shujie, XIANG Xingjin. Drilling fluid technology for horizontal wells to protect the formations in unconsolidated sandstone heavy oil reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development, 2010, 37(2): 232-236.
- [5] GALINDO K A, ZHA Weibin, ZHOU Hui, et al. Clay-free high performance water-based drilling fluid for extreme high temperature wells[R]. SPE 173017, 2015.
- [6] 张洁,孙金声,杨枝,等. 抗高温无固相钻井液研究[J]. 石油钻采工艺,2011,33(4):45-47.  
ZHANG Jie, SUN Jinsheng, YANG Zhi, et al. A solid free drilling fluid with high temperature resistance[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2011, 33(4): 45-47.
- [7] EZELL R, HARRISON D J. Design of improved high-density, thermally-stable drill-in fluid for HTHP applications[R]. SPE 115537, 2008.
- [8] GAMAGE P, DEVILLE J P, SHUMWAY B. Performance and formation damage assessment of a novel, thermally stable solids-free fluid loss gel[R]. SPE 165096, 2013.
- [9] SRIDHARAN P A, FADZLI M P, WUEST C H, et al. Managed pressure drilling with solids-free drilling fluid provides cost-efficient drilling solution for subsea carbonate gas development wells [R]. SPE 164573, 2013.
- [10] WANG Jianzhao, ZHENG Jun, MUSA O M, et al. Salt-tolerant, thermally-stable rheology modifier for oilfield drilling applications[R]. SPE 141429, 2011.
- [11] TEHRANI M A, POPPLESTONE A, GUARNERI A, et al. Water-based drilling fluid for HT/HP applications[R]. SPE 105485, 2007.
- [12] HOURDET D, L'ALLORET F, AUDEBERT R. Synthesis of thermoassociative copolymers[J]. Polymer, 1997, 38(10): 2535-2547.
- [13] SARSENBEKULY B, KANG Wanli, YANG Hongbin, et al. Evaluation of rheological properties of a novel thermo-viscosifying functional polymer for enhanced oil recovery[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2017, 532: 405-410.
- [14] 王成文,王桓,薛毓斌,等. 高密度水泥浆高温沉降稳定调控热增黏聚合物研制与性能[J]. 石油学报,2020,41(11):1416-1424.  
WANG Chengwen, WANG Huan, XUE Yucheng, et al. Development and performance of thermo-viscosifying polymer for high temperature sedimentation control of high density cement slurry [J]. Acta Petrolei Sinica, 2020, 41(11): 1416-1424.
- [15] 徐加放,丁廷稷,张瑞,等. 水基钻井液低温流变性调控用温敏聚合物研制及性能评价[J]. 石油学报,2018,39(5):597-603.  
XU Jiafang, DING Tingji, ZHANG Rui, et al. Development and performance evaluation of thermo-sensitive polymer for low-temperature rheology control of water-based drilling fluid [J]. Acta Petrolei Sinica, 2018, 39(5): 597-603.
- [16] 邱正松,毛惠,谢彬强,等. 抗高温钻井液增黏剂的研制及应用[J]. 石油学报,2015,36(1):106-113.  
QIU Zhengsong, MAO Hui, XIE Binqiang, et al. Synthesis and field application of high temperature resistant viscosifying agent for drilling fluid [J]. Acta Petrolei Sinica, 2015, 36(1): 106-113.
- [17] FUNDUEANU G, CONSTANTIN M, BUCATARIU S, et al. pH/thermo-responsive poly (N-isopropylacrylamide-co-maleic acid) hydrogel with a sensor and an actuator for biomedical applications[J]. Polymer, 2017, 110: 177-186.
- [18] SU Xin, FENG Yujun. Thermoviscosifying smart polymers for oil and gas production: state of the art [J]. ChemPhysChem, 2018, 19(16): 1941-1955.
- [19] 钟传蓉,练小飞,蒋留峰. 接枝丙烯酰胺共聚物在水溶液中的缔合与黏弹行为[J]. 石油学报,2013,34(3):518-522.  
ZHONG Chuanrong, LIAN Xiaofei, JIANG Liufeng. Association and viscoelastic behaviors of the acrylamide-based graft polymer in aqueous solutions [J]. Acta Petrolei Sinica, 2013, 34(3): 518-522.
- [20] XIE Binqiang, ZHANG Xianbin, LI Yagang, et al. Application a novel thermo-sensitive copolymer as a potential rheological modifier for deepwater water-based drilling fluids [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2019, 581: 123848.
- [21] CHEN Guohua, HOFFMAN A S. Graft copolymers that exhibit temperature-induced phase transitions over a wide range of pH [J]. Nature, 1995, 373(6509): 49-52.

- [22] 冯玉军,罗传秋,罗平亚,等.疏水缔合水溶性聚丙烯酰胺的溶液结构的研究[J].石油学报(石油加工),2001,17(6):39-44.  
FENG Yujun,LUO Chuanqiu,LUO Pingya,et al. Study on characterization of microstructure of hydrophobically associating water-soluble polymer in aqueous media by scanning electron microscopy and environmental scanning electron microscopy[J]. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section),2001,17(6):39-44.
- [23] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会.石油天然气工业 钻井液现场测试第 1 部分:水基钻井液:GB/T 16783.1—2014[S].北京:中国标准出版社,2015.  
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China, Standardization Administration of the People's Republic of China. Petroleum and natural gas industries—Field testing of drilling fluids—Part 1: Water-based fluids:GB/T 16783.1-2014[S]. Beijing: Standards Press of China,2015.
- [24] THAEMLITZ C J. Synthetic filtration control polymers for well-bore fluids;US 7098171[P]. 2006-08-29.
- [25] 谢彬强,邱正松.聚合物 P(NaAMPS-VCL-DVB)分子结构对其温敏缔合行为的影响[J].高分子材料科学与工程,2014,30(11):73-77.  
XIE Binqiang, QIU Zhengsong. Effect of polymer P(NaAMPS-VCL-DVB)molecular structure on temperature-sensitive association behavior[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014,30(11):73-77.
- [26] HOURDET D, L'ALLORET F, AUDEBERT R. Reversible thermo-thickening of aqueous polymer solutions [J]. Polymer, 1994,35(12):2624-2630.
- [27] L'ALLORET F, HOURDET D, AUDEBERT R. Aqueous solution behavior of new thermoassociative polymers[J]. Colloid and Polymer Science,1995,273(12):1163-1173.
- [28] HOURDET D, L'ALLORET F, DURAND A, et al. Small-angle neutron scattering study of microphase separation in thermoassociative copolymers[J]. Macromolecules,1998,31(16):5323-5335.
- [29] WANG Yu, FENG Yujun, WANG Biqing, et al. A novel thermoviscosifying water-soluble polymer: synthesis and aqueous solution properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(6): 3516-3524.
- [30] SHTANKO N L, LEQUIEU W, GOETHALS E J, et al. pH- and thermo-responsive properties of poly(N-vinylcaprolactam-co-acrylic acid) copolymers[J]. Polymer International, 2003, 52(10): 1605-1610.
- [31] 钟传蓉,饶明雨,何文琼.梳型丙烯酸酰胺共聚物在水溶液中的缔合结构[J].高分子材料科学与工程,2012,28(8):52-55.  
ZHONG Chuanrong, RAO Mingyu, HE Wenqiong. Associating structures of comb-like acrylamide-based terpolymers in aqueous solutions[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2012, 28(8):52-55.
- [32] PETIT L, KARAKASYAN C, PANTOUSTIER N, et al. Synthesis of graft polyacrylamide with responsive self-assembling properties in aqueous media[J]. Polymer, 2007, 48(24): 7098-7112.
- [33] MAKHAEVA E E, TENHU H, KHOKHLOV A R. Behavior of poly(N-vinylcaprolactam-co-methacrylic acid) macromolecules in aqueous solution: interplay between coulombic and hydrophobic interaction[J]. Macromolecules, 2002, 35(5): 1870-1876.
- [34] 钟汉毅,高鑫,邱正松,等.环保型 $\beta$ -环糊精聚合物微球高温降滤失作用机理[J].石油学报,2021,42(8):1091-1102.  
ZHONG Hanyi, GAO Xin, QIU Zhengsong, et al. Mechanism of filtration loss reduction of environment-friendly  $\beta$ -cyclodextrin polymer microspheres under high temperatures[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(8): 1091-1102.
- [35] 孙金声,雷少飞,白英睿,等.高分子材料的力学状态转变机理及在钻井液领域的应用展望[J].石油学报,2021,42(10):1382-1394.  
SUN Jinsheng, LEI Shaofei, BAI Yingrui, et al. Mechanical transformation mechanism of polymer materials and its application prospects in the field of drilling fluids[J]. Acta Petrolei Sinica, 2021, 42(10): 1382-1394.
- [36] 王富华,王瑞和,刘江华,等.高密度水基钻井液高温高压流变性能研究[J].石油学报,2010,31(2):306-310.  
WANG Fuhua, WANG Ruihe, LIU Jianghua, et al. Rheology of high-density water-based drilling fluid at high temperature and high pressure[J]. Acta Petrolei Sinica, 2010, 31(2): 306-310.
- [37] 丁彤伟,鄢捷年,冯杰.抗高温高密度水基钻井液体系的室内实验研究[J].中国石油大学学报:自然科学版,2007,31(2):73-78.  
DING Tongwei, YAN Jienian, FENG Jie. Experimental study on water-based drilling fluids resisting high temperature with high density[J]. Journal of China University of Petroleum, 2007, 31(2): 73-78.
- [38] LOZINSKY V I, SIMENEL I A, KULAKOVA V K, et al. Synthesis and studies of N-vinylcaprolactam/N-vinylimidazole copolymers that exhibit the "proteinlike" behavior in aqueous media [J]. Macromolecules, 2003, 36(19): 7308-7323.

(收稿日期 2022-11-12 改回日期 2023-04-12 编辑 王培玺)