

# 一种聚合物/蒙脱土复合堵水剂的研制

李林,樊乙均,何维,王煦\*

(西南石油大学材料科学与工程学院,四川成都610500)

**摘要:**为提高堵水剂耐温抗盐性,将蒙脱土引入含AMPS的聚合物中,合成了一种复合堵水剂。通过红外、SEM、EDS等对其结构进行分析,并对其进行吸水倍率、封堵率等性能进行探究,结果表明:蒙脱土成功掺杂进了共聚物;凝胶吸水倍率的最优合成条件为:成胶温度为60℃;单体摩尔比(AM:AMPS:AA)为12:2.5:4;交联剂质量分数为0.3%;蒙脱土为0.5 g(50 mL)。各因素影响吸水倍率的大小:单体摩尔比>交联剂质量分数>成胶温度>蒙脱土量。70℃条件下,10<sup>5</sup> mg/L的Na<sup>+</sup>中成胶15 d仍能保持强度I,且热稳定性强于普通凝胶(不加蒙脱土)。普通凝胶的吸水倍率优于复合凝胶,但吸水后的耐热性弱于复合凝胶。在4×10<sup>4</sup> mg/L的模拟地层水中浸泡12 h,90℃时吸水性能最好,可达18.29 g/g。堵水剂具有良好的封堵效果,岩心封堵率可达99.43%,突破压力梯度达123.85 MPa/m。

**关键词:**成胶时间;吸水倍率;热稳定性;耐盐

中图分类号:TE39;TE358.3

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2017)08-0135-05

DOI:10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.08.031

## Preparation of polymer/montmorillonite composite water plugging agent

LI Lin, FAN Yi-Jun, HE Wei, WANG Xu\*

(School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

**Abstract:** In order to improve the temperature resistance and salt resistance of water plugging agent, a plugging agent is synthesized through using montmorillonite to modify the polymer that contains 2-acrylanmido-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS). The structure of the synthesized polymer is analyzed by infrared spectrometer, SEM and EDS, and its properties such as water absorption rate and sealing rate of the gel are investigated. The optimal synthesis conditions are proposed as that gelling temperature is 60℃,  $m(\text{AM}) : m(\text{AA}) : m(\text{AMPS}) = 12 : 2.5 : 4$ , mass fraction for cross-linking agent is 0.3%, dosage of montmorillonite is 0.5 g (50 mL). The influence ability of various factors on the water absorption rate are as follows; mole ratio of monomer > dosage of cross-linking agent > gelling temperature > montmorillonite dosage. In the 10<sup>5</sup> mg·L<sup>-1</sup> NaCl solution at 70℃, the composite gel has still maintained the strength I after 15 days since it is synthesized, and its thermal stability is stronger than common gel without montmorillonite. The common gel has a better water absorption rate than composite gel, but its heat resistance after absorbing water is weaker than the composite gel. When composite gel has been soaked in 4×10<sup>4</sup> mg·L<sup>-1</sup> of simulated formation water for 12 h, its water absorption rate reaches the best at 90℃, being 18.29 g·g<sup>-1</sup>. Besides, it is of great plugging performance. Its plugging rate against matrix core is up to 99.43%, and breakthrough pressure gradient is 123.85 MPa·m<sup>-1</sup>.

**Key words:** gelation time; water absorption rate; thermal stability; salt-resistant

随着石油不断开采,由于地层高渗层、大孔道裂缝等因素,造成产油量下降,注水强度加大等危害,油田开发效益受到严重的影响<sup>[1-2]</sup>。为提高油井采收率,需对油田进行堵水。但在高温高矿化度下,常规堵水剂受到越来越多的限制<sup>[3]</sup>。因此研究堵水剂耐温耐盐性对提高原油采收率具有重要意义<sup>[4]</sup>。

在油田堵水中,丙烯酰胺类聚合物是油田应用最为广泛的聚合物品种之一<sup>[5-6]</sup>。近年来,以2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)为主的新一代聚合物堵水剂越来越受到研究者的关注。AMPS分子

中含有阴离子性强、水溶性好的磺酸基团,因而对外界阳离子进攻不敏感,表现出优良的抗盐性能<sup>[7-9]</sup>。但这类堵剂在高温下或多或少都存在强度低、长期热稳定性较差等缺陷,制约其广泛应用。而将AMPS作为聚合单体之一,复合无机物合成多元复合堵水剂成为一种新的趋势。无机粉体如蒙脱土MMT、黏土及二氧化硅等具有比表面积大<sup>[10-12]</sup>,价格低廉,吸附能力强等的优点,将无机粒子引入该类聚合物体系中,可将无机材料的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与其耐盐性相结合,改善堵水剂的耐温耐

收稿日期:2017-02-25

作者简介:李林(1990-),男,在读研究生,主要从事油田用高分子的研究,1319101423@qq.com;王煦(1963-),男,博士,研究员,主要从事采油增产用化学剂及材料腐蚀与防护方面的研究,通讯联系人,1969wxx@163.com。

盐性。因此,笔者将蒙脱土用于 AMPS 型堵水剂的制备,从而改善其对盐与温度的敏感性。

### 1 实验部分

#### 1.1 实验药品

复合聚合物(自制)、六次甲基四胺(AR)、NaCl(AR)、MgCl<sub>2</sub>(AR)、CaCl<sub>2</sub>(AR)等都购于成都市科龙化工试剂厂。

#### 1.2 凝胶的制备

将定量改性蒙脱土溶解于蒸馏水中,再将其倒入 250 mL 的三口烧瓶,并置于水浴锅中加热搅拌 10~20 min,再倒入配好的单体溶液及引发剂,在氮气保护下反应 1 h。将得到黏性溶液,并用无水乙醇提纯 2~3 次,得到泛黄的复合聚合物,烘干备用。将复合聚合物与蒸馏水按一定的比例在广口瓶中溶解,再加入交联剂,调节 pH,并放入烘箱中成胶。

#### 1.3 性能评价

吸水倍率的测定:将样品放入装有溶液的烧杯中一定时间后取出,其吸水倍率  $W(g/g)$  为:

$$W = m_2/m_1$$

式中: $m_2$  为吸水后的质量; $m_1$  为吸水前的质量。

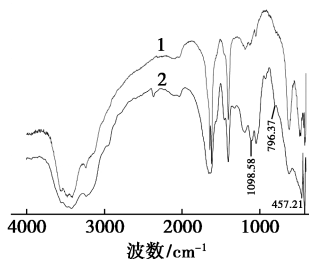
凝胶时间与强度的测定:目前通过目测代码法确定成胶时间并通过观察凝胶样品的外观和在瓶中流动状态,判断凝胶成胶情况。

封堵率测试:注入体积为 2.0 PV,恒温养护 12 h。用模拟地层水反向顶替,记录压力变化,测试突破压力,计算突破压力梯度、封堵率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物/蒙脱土红外分析

将聚合物/蒙脱土于烘箱中烘干后,用红外光谱仪对其进行分析,结果如图 1 所示。



1—聚合物;2—聚合物/蒙脱土

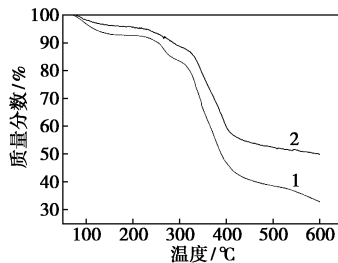
图 1 共聚合物及共聚合物/蒙脱土的 FTIR 谱图

由图 1 可看出,聚合物/蒙脱土及聚合物的 FTIR 都含有 3 种单体 AMPS、AM 和 AA 的特征吸收峰。而

在聚合物/蒙脱土 FTIR 谱图中,1 098.58 cm<sup>-1</sup>处出现了很强的吸收峰,他是由 Si—O—Si 键反对称伸缩振动所致。796.37 cm<sup>-1</sup>左右的吸收峰是 Si—O—Si 键的对称伸缩振动吸收峰,457.21 cm<sup>-1</sup>左右出现的吸收峰是由 Si—O 键的弯曲振动所致。说明聚合物中掺杂入一定蒙脱土。

### 2.2 热重分析

将相同单体摩尔比的聚合物和复合聚合物进行热重分析,其结果如图 2 所示。



1—聚合物;2—聚合物/蒙脱土

图 2 TG 分析图

由图 2 可以看出,复合聚合物的热分解下降趋势与聚合物相似。但聚合物各阶段降解的值都略比共聚合物/蒙脱土大。当升温到 600°C 时,复合聚合物的热分解后剩余量为 50.3%,而聚合物为 35.48%。这是因为一方面聚合物基体与黏土片层之间存在强的相互作用,黏土片层起到交联点的作用;另一方面无机分散相与聚合物基体之间充分混合后,充分发挥了无机黏土内在的优异力学性能和高耐热性能。从而使复合聚合物具有更好的耐高温性。

### 2.3 扫描电镜及 EDS 分析

将共聚合物/蒙脱土进行扫描电镜测试及 EDS 分析,其结果如图 3、图 4 所示。

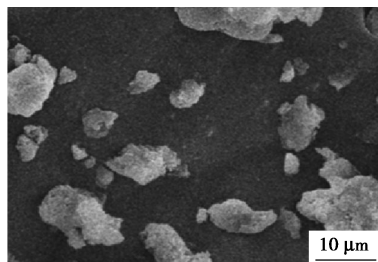
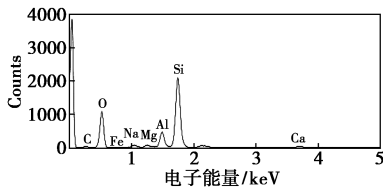


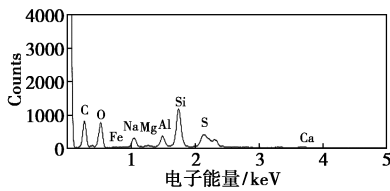
图 3 共聚合物/蒙脱土 SEM 图

由图 3 可以看出,在 2 000 倍时,可以观察到共聚合物/蒙脱土复合物表面上有较多微米级的颗粒。由图 4(a)可以看出,蒙脱土含有 C、Al、Ca、Na、Mg、Si 等元素(Au 是喷金所致),而图 4(b)可以看出,其也含有 O、Al、Ca、Na、O、Si 等元素,出现了于蒙脱

土相似的 Al、Mg、Si 等特征元素。说明上述颗粒为引入的蒙脱土。这也说明共聚物成功掺杂进了蒙脱土,且引入的蒙脱土在聚合物中以微米级的形式存在。



(a) 蒙脱土



(b) 聚合物/蒙脱土

图4 EDS能谱图

## 2.4 不同条件对吸水倍率的影响

分别考察了反应温度、单体摩尔比(AM:AMPS:AA)、蒙脱土质量、交联剂质量分数对凝胶吸水倍率的影响,结果如图5所示。

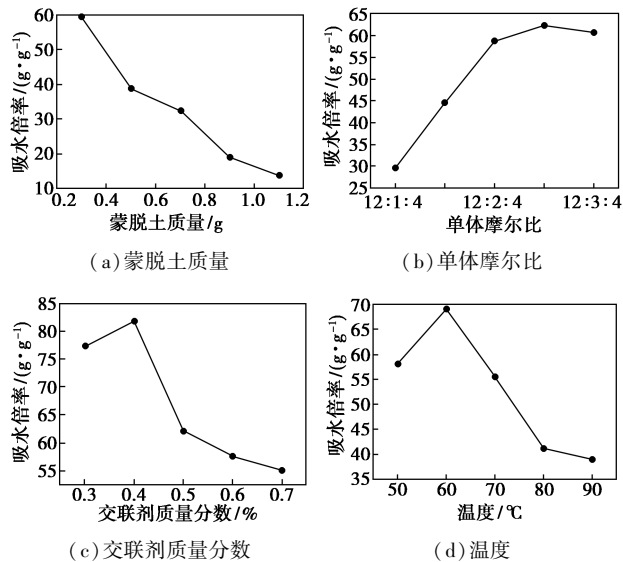


图5 不同条件对吸水倍率的影响

由图5可看出,吸水倍率随着 AMPS 摩尔比、交联剂质量分数及成胶温度的增大先增加后下降,随蒙脱土的质量增加而下降。蒙脱土结构中没有贯通的空间网络结构,只在层间距和表面发生水化而膨胀<sup>[13]</sup>,其吸水能力弱于聚合物;交联剂太少或温度低,不能形成有效的三维空间结构,吸水倍率较小,但其过量,交联反应太强,凝胶网络体积缩小,吸水倍率会减小;AMPS 增加,分子链中阴离子增多,排

斥力增大,空间网络变大,吸水能力增强<sup>[14]</sup>,而当 AMPS 继续增加,链增长受阻,分子质量减小,吸水能力变弱。

## 2.5 正交试验

根据反应温度、单体摩尔比、蒙脱土质量、交联剂质量分数对凝胶吸水倍率的影响,设计了  $L_9(3^4)$  正交实验,以确定合成凝胶的最佳合成条件,结果如表1和表2所示。

表1 正交试验因素和水平

水平	因素			
	成胶温度/°C	单体摩尔比	交联剂质量分数/%	蒙脱土质量/g
1	60	12:1.5:4	0.3	0.5
2	70	12:2:4	0.4	0.7
3	80	12:2.5:4	0.5	0.9

表2 正交实验吸水倍率测定结果

试验号	A	B	C	D	吸收倍率
1	1	1	1	1	30.423
2	1	2	2	2	25.018
3	1	3	3	3	37.266
4	2	1	2	3	15.631
5	2	2	3	1	31.252
6	2	3	1	2	34.609
7	3	1	3	2	26.558
8	3	2	1	3	32.369
9	3	3	2	1	29.555
K1	30.902	24.204	32.467	30.41	
K2	27.164	29.546	23.401	28.728	
K3	29.494	33.81	31.692	28.422	
R	3.738	9.606	9.066	1.988	

由正交试验结果可看出,各个因素对凝胶吸水倍率的影响大小为:单体摩尔比>交联剂质量百分数>成胶温度>蒙脱土质量。其最优方案为:成胶温度 60°C;单体摩尔比为 12:2.5:4;交联剂质量分数为 0.3%;蒙脱土质量为 0.5 g(50 mL)。

## 2.6 热稳定性

在矿化度为  $4 \times 10^4 \sim 10 \times 10^4$  mg/L 的 NaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub> 条件下,复合聚合物及普通聚合物(不含蒙脱土)的成胶强度情况变化如表3所示。

由表3可以看出,Na<sup>+</sup>影响下的凝胶热稳定性最好,在  $10^5$  mg/L 下能保持良好的稳定性,而在 Ca<sup>2+</sup> 与 Mg<sup>2+</sup> 影响下,只能在  $4 \times 10^4$  mg/L 下保持良好的

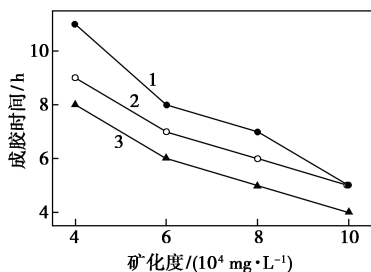
稳定性。这是由于 3 种离子的半径不同造成的,离子半径越小,其吸引水分子的能力越强,水化层越厚,离子水化半径越大,距离可交联分子表面较远,扩散层相对较厚,位相对较高,形成的凝胶就更稳定<sup>[15]</sup>;与复合凝胶相比,其热稳定性相对较差。蒙脱土的引入,水不仅与凝胶网络有结合的作用,而且与蒙脱土片层相互作用,从而使其脱水失稳难度加大,因此热稳定性强于普通凝胶。

表 3 不同类型离子对体系成胶的影响

离子类型	矿化度	4h	1d	2d	3d	4d	15d
复合(NaCl)	4	C	I	I	I	I	I
	6	C	I	I	I	I	I
	8	C	I	I	I	I	I
	10	H	I	I	I	I	I
普通	10	I	I	I	I	脱水	
复合(CaCl <sub>2</sub> )	4	C	I	I	I	I	I
	6	D	I	I	脱水	脱水	脱水
	8	H	I	脱水	脱水	脱水	脱水
	10	I	I	脱水	脱水	脱水	脱水
普通	4	B	脱水				
复合(MgCl <sub>2</sub> )	4	C	I	I	I	I	I
	6	D	I	脱水	脱水	脱水	脱水
	8	E	I	脱水	脱水	脱水	脱水
	10	H	I	脱水	脱水	脱水	脱水
普通	4	H	脱水				

2.7 阳离子对凝胶时间的影响

将不同质量浓度的 NaCl、MgCl<sub>2</sub>、CaCl<sub>2</sub> 加入聚合物水溶液中进行实验。放入 70℃ 烘箱中进行观察,其结果如图 6 所示。



1—NaCl; 2—MgCl<sub>2</sub>; 3—CaCl<sub>2</sub>

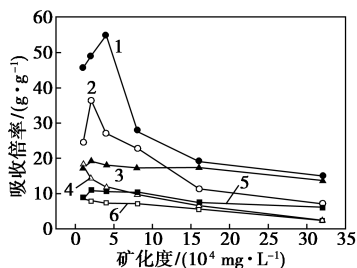
图 6 不同阳离子对成胶时间的影响

由图 6 可以看出,随着阳离子质量浓度的增大,凝胶时间会缩短。这是因为阳离子会压缩聚合物双电层,水化膜变薄,聚合物带电基团之间的排斥力减小,使分子链可以靠得更近,交联反应更容易,从而

成胶时间缩短<sup>[16]</sup>。且同矿化度下,各体系成胶时间大小为:NaCl>MgCl<sub>2</sub>>CaCl<sub>2</sub>。

2.8 耐盐性

将复合凝胶和普通凝胶(不含蒙脱土)放入 80℃ 下不同矿化度溶液中浸泡 24 h,其吸收倍率如图 7 所示。



1—普通(NaCl); 2—复合(NaCl); 3—普通(MgCl<sub>2</sub>); 4—复合(MgCl<sub>2</sub>); 5—普通(CaCl<sub>2</sub>); 6—复合(CaCl<sub>2</sub>)

图 7 吸水倍率随盐浓度变化曲线

由图 7 可看出,在不同阳离子溶液中,凝胶吸水倍率大小为:Na<sup>+</sup>>Mg<sup>2+</sup>>Ca<sup>2+</sup>,且随着盐质量浓度的增加而减少。这是因为凝胶内外部溶液之间的渗透压差随着溶液质量浓度的增加而减小。且在同矿化度下,高价金属离子易与分子链上的离子发生络合作用,交联度增大,吸水能力降低<sup>[17]</sup>;而 Na<sup>+</sup>及 Mg<sup>2+</sup>中出现增加的过程,这是因为低质量浓度时,水的大量涌入、流出过程很可能将交联网络中可溶性聚合物溶出,带走其吸附的水,从而造成吸水倍率降低的假象;而复合凝胶吸收倍率弱于普通凝胶,但具有更好的尺寸稳定性,这是因为蒙脱土与聚合物相互作用,可增强凝胶的强度和韧性,使其具有更好的耐温性。

2.9 温度对吸水倍率的影响

将凝胶样品放入 4×10<sup>4</sup> mg/L 的模拟地层水中,置于不同温度下 12 h,其吸水倍率如图 8 所示。

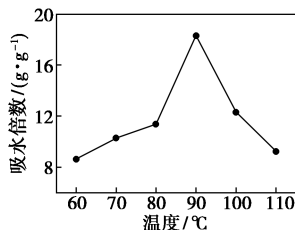


图 8 吸水倍率随温度的变化

凝胶吸水是个逐渐趋于平衡的过程,其反应平衡常数与温度的关系为:  $d \ln K^{\theta} / dT = \Delta_r H_m^{\theta} / RT^2$ , K 为 K<sub>1</sub>/K<sub>-1</sub>(分别为凝胶吸附、解吸平衡常数),  $\Delta_r H_m^{\theta}$  为反应的摩尔焓变,对于吸水过程中为正值<sup>[18]</sup>。

由图8可看出,温度升高, $K$ 增大,凝胶吸水倍率增加。90℃时,达到最大值18.29 g/g,水进入凝胶内部,分子链的伸展降低了构象熵,引起分子网络的弹性收缩,当2种相反趋势相互抵消达到平衡,便达到极值;90~110℃时,凝胶吸水倍率出现下降。这是由于凝胶在达到饱和吸水状态后,分子间的作用力减弱,部分分子键断裂,溶解性部分增加,从而吸水性能下降。

## 2.10 封堵性

选取直径与高为2.53 cm×6.5 cm,孔隙体积为6.20 mL的岩心,用矿化度为 $4\times 10^4$  mg/L的模拟地层水驱替,测其突破压力及堵后渗透率如表4所示。

表4 堵剂的堵水效果

项目	空隙度/%	渗透率/ $10^{-3}$ $\mu\text{m}^2$		突破压力梯度/ (MPa·m <sup>-1</sup> )	封堵率/%
		堵前( $K_1$ )	堵后( $K_2$ )		
人造岩芯	20.92	173.25	0.99	123.85	99.43

由表4可看出,堵剂对岩心具有很好的封堵效果,岩心渗透率由 $173.25\times 10^{-3}$   $\mu\text{m}^2$ 降到 $0.99\times 10^{-3}$   $\mu\text{m}^2$ ,封堵前后岩心渗透率下降明显,封堵率可达99.43%,突破压力梯度可达123.85 MPa/m,说明堵水封堵效果明显。

## 3 结论

(1)采用原位聚合法制得共聚物/蒙脱土复合物,通过红外、SEM、EDS等对其进行表征,说明蒙脱土成功掺入到聚合物中,且耐温性得到了提高。

(2)正交试验得到最优方案为:成胶温度为60℃;单体摩尔比为12:2.5:4;交联剂质量分数为0.3%;蒙脱土质量为0.5 g(50 mL)。各个因素对凝胶吸水倍率的影响大小:单体摩尔比>交联剂质量分数>成胶温度>蒙脱土质量。

(3)70℃下,在 $10^5$  mg/L的NaCl中15 d仍能保持强度I,且复合凝胶热稳定性强于普通凝胶;凝胶在不同盐溶液中吸水倍率大小为: $\text{Na}^+ > \text{Mg}^{2+} > \text{Ca}^{2+}$ ;矿化度为 $4\times 10^4$  mg/L的模拟地层水,在90℃时吸水性能最好,可达18.29 g/g。堵水剂具有良好的封堵性,岩心封堵率可达99.43%,突破压力梯度达123.85 MPa/m。

## 参考文献

[1] El-Karsani K S M, Al-Muntasheri G A, Hussein I A. Polymer systems for water shutoff and profile modification: A review over the

last decade[J].SPE Journal,2014,19(1):135-149.

- [2] Al-Ibadi A, Givan F, Eoff L. Experimental investigation and correlation of particle-gel systems for near-wellbore water shutoff treatments[C]. SPE Production and Operations Symposium. Society of Petroleum Engineers, 2015.
- [3] Liu G, Jiang H, Li J, *et al.* Evaluation of the performance of polymer gels mixed with asphalt particle as a novel composite profile control system[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2015, 26:309-314.
- [4] 彭通, 覃孝平, 路海伟, 等. 吸附型选择性堵水剂的合成及性能[J]. 石油化工, 2016, 45(6):735-739.
- [5] Al-Muntasheri G A, Nasr-El-Din H A, Peters J A, *et al.* Thermal decomposition and hydrolysis of polyacrylamide-co-tert-butyl acrylate[J]. European Polymer Journal, 2008, 44(4):1225-1237.
- [6] 刘阳阳, 黄文章, 吴柯颖, 等. 耐温抗盐型丙烯酰胺类聚合物的研究进展[J]. 石油与天然气化工, 2015, 44(3):99-103.
- [7] 刘祥, 王永鹤, 王家祥. 新型地层内聚合堵水剂的室内研究[J]. 石油天然气学报, 2014, 36(2):153-156.
- [8] An Y, Jiang G, Qi Y, *et al.* Synthesis of nano-plugging agent based on AM/AMPS/NVP terpolymer[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2015, 135:505-514.
- [9] El-Karsani K S M, Al-Muntasheri G A, Hussein I A. Polymer systems for water shutoff and profile modification: A review over the last decade[J]. SPE Journal, 2014, 19(1):135-149.
- [10] Bao Y, Ma J, Li N. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly(AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1):76-82.
- [11] Zhu A, Shi Z, Cai A, *et al.* Synthesis of core-shell PMMA-SiO<sub>2</sub> nanoparticles with suspension-dispersion-polymerization in an aqueous system and its effect on mechanical properties of PVC composites[J]. Polymer Testing, 2008, 27(5):540-547.
- [12] 王晶, 魏文琬, 李丽霞, 等. 蒙脱土对保水型复合包膜材料结构与性能的影响[J]. 现代化工, 2017, 37(2):112-115.
- [13] 吴哲超, 祝宝东, 王鉴, 等. 黏土矿物/聚合物复合高吸水材料研究进展[J]. 硅酸盐通报, 2015, 34(9):2557-2561.
- [14] 赖南君, 李奎, 傅波, 等. AA/AM/AMPS/DAC 体膨型堵水剂的合成及性能[J]. 精细化工, 2014, 31(8):1015-1019.
- [15] 杨瑞成, 穆元春, 郎栋, 等. 聚丙烯酸/蒙脱土纳米复合材料的性能及保水行为动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3):64-67.
- [16] 由庆, 周伟, 王业飞, 等. 疏水缔合聚合物/酚醛树脂冻胶反应进程及影响因素[J]. 油田化学, 2010, 27(3):260-264.
- [17] 徐继红, 许少薇, 周加深, 等. GA-g-PAMPS/APT 高吸水性树脂的合成和溶胀行为[J]. 精细化工, 2016, 33(7):753-760.
- [18] 贾佳, 郭建华, 赵雄虎. 温度对凝胶堵漏剂性能影响的室内研究[J]. 精细石油化工进展, 2012, 13(7):27-30. ■