

# 改性羧甲基纤维素高强度凝胶的制备及破胶性能研究

李 振<sup>1</sup>, 程 立<sup>1,2\*</sup>, 廖锐全<sup>1</sup>, 张慢来<sup>1</sup>

(1. 长江大学中石油采油采气重点实验室, 湖北 武汉 430100;  
2. 油气钻井技术国家工程实验室防漏堵漏技术研究室, 湖北 武汉 430100)

**摘要:** 为满足不压井作业对冻胶新材料的性能要求, 对羧甲基纤维素凝胶合成进行了系统性的分析研究, 制备出一种高强度、抗剪切、能够实现自破胶且破胶时间可控的改性羧甲基纤维素 (CMC) 智能胶体。该胶体的最优质量分数分别为: 水 79.41%, CMC 1%, 丙烯酰胺 8%, NaCl 0.5%, 固化剂 0.45%, 过硫酸铵 0.02%, 有机交联剂 0.02%, 自制破胶剂 10%, 增黏剂 0.6%。胶体最大本体强度可达 44.5 N, 最佳成胶温度范围为 70~80℃, 加入自制胶囊破胶剂后可实现 38~70 h 胶体的可控破胶, 破胶残液为深棕黄色液体, 利于返排。

**关键词:** 改性 CMC; 高强度冻胶; 自破胶

中图分类号: TE358

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2017)12-0093-03

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2017.12.022

## Preparation of modified carboxymethyl cellulose with high strength gel and its gel breaking properties

LI Zhen<sup>1</sup>, CHENG Li<sup>1,2\*</sup>, LIAO Rui-quan<sup>1</sup>, ZHANG Man-lai<sup>1</sup>

(1. CNPC Key Laboratory of Oil and Gas Production, Yangtze University, Wuhan 430100, China;  
2. Lost Circulation Control Division, National Engineering Laboratory of Oil and Gas Drilling Technology, Wuhan 430100, China)

**Abstract:** In order to satisfy the requirements on the performance of the new material of gel used in snubbing service, the modified carboxymethyl cellulose (CMC) intelligent gel with high strength, shearing resistance and ability of self gel breaking in controllable breaking time is developed after studying systemically the synthesis of CMC gel. The optimal mass fractions in the prepared gel are as follows: water 79.41%, CMC 1%, acrylamide 8%, NaCl 0.5%, curing agent 0.45%, ammonium persulfate 0.02%, organic crosslinking agent 0.02%, self-made gel breaking agent 10% and tackifier 0.6%. The experimental results show that the maximum bulk strength of this gel can reach 44.5 N, and the optimal gelling temperature is in the range of 70~80℃. This gel can be broken in controllable breaking time ranging from 38~70 h by adding self-made micro-capsule gel breaking agent. This gel breaks into brown liquid, which is easy to flow back.

**Key words:** modified CMC; high strength gel; self gel breaking

冻胶阀是一种可以临时性封堵井筒并承受一定压差的高弹橡胶态冻胶, 用来替代封隔阀或封隔器, 用于不压井作业或欠平衡钻井作业中, 从而大幅度减少施工成本和简化施工工艺<sup>[1-2]</sup>。2012 年, 国内开展了用化学智能胶体来代替套管阀进行实验研究, 并提出了增强胶体本体强度的方法<sup>[3]</sup>。目前, 聚丙烯酰胺凝胶体系在吐哈油田马 207 井和辽河油田陈古 1C 井的欠平衡钻井作业中得到了应用, 并取得了较好效果<sup>[4-5]</sup>。但聚丙烯酰胺作主剂时, 存在胶体强度较弱、粘壁性差等问题<sup>[6]</sup>, 使用高价金属离子交联也会导致交联速度难以控制且不耐高温<sup>[7]</sup>。在此基础上, 考虑到 CMC 的分子主链的多环结构、多羟基结构<sup>[8-9]</sup>, 以及其可通过控制引发剂的

浓度、交联剂浓度、pH 控制交联速度和预交联体系强度等优势<sup>[10]</sup>。笔者提出了在氯化钠的条件下, 使用 CMC 作为主链与有机交联剂进行交联得到一种高强度冻胶, 该胶体在加入破胶剂一定时间后可自破胶成为液态, 利于返排。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

羧甲基纤维素 (CMC, 高黏), 工业级, 任丘市燕兴化工有限公司生产; 丙烯酰胺, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 引发剂, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司生产; 增黏剂, 工业级, 任丘市燕兴化工有限公司生产; 有机交联剂, 实验室自制; 固

收稿日期: 2017-06-11

基金项目: 中国石油科技创新基金项目 (2014D-5006-0309); 国家自然科学基金项目 (51404039)

作者简介: 李振 (1987-), 男, 博士, 从事新型凝胶材料封堵体系研究, lizhen19870620@sina.com; 程立 (1986-), 女, 博士, 副教授, 主要从事新型凝胶材料封堵体系研究, 通讯联系人, chengli-whu@163.com。

化剂,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;盐酸,37%,开封东大化工(集团)有限公司生产;氢氧化钠,分析纯,国药集团化学试剂有限公司生产;胶囊破胶剂,吐哈油田工程技术研究院自制。

85-2 型恒温磁力搅拌器,上海司乐仪器有限公司生产;HWS28 型电子恒温水浴锅,上海一恒科学仪器有限公司生产;MD-NJ5 凝胶强度测定仪,临安丰源电子有限公司生产;布氏黏度计 D-III,北京美泰科仪检测仪器有限公司生产。

## 1.2 改性 CMC 胶体的制备与性能观测

首先,在搅拌条件下,将 CMC、单体、引发剂、交联剂和增黏剂依次溶于水中并调节样品的 pH。在微量多次添加增稠剂使其成为高黏度溶液后,加入破胶剂颗粒并大力搅拌,使其均匀分布并用布氏黏度计测量黏度(多次测量取平均值)。然后,将样品放入恒温水浴箱内候凝,以 1 min 为 1 个时间节点观测胶体,至其不再有流动性时,记为该胶体的成胶时间。将已完全成胶的胶体取出并用凝胶强度测定仪测定其胶体强度,设定推拉力计推动速度为 10 mm/min,记录推动过程中,推拉力计屏幕上显示的最大值为该胶体强度。最后,将胶体放回水浴锅中,并以 1 h 为 1 个时间节点,继续观测胶体,至胶体氧化破胶成为液态时,记为破胶时间。

## 2 结果与讨论

### 2.1 引发剂质量分数对成胶性能的影响

在 80℃ 条件下,固定 CMC 质量分数为 1%,丙烯酰胺质量分数为 8%,有机交联剂质量分数为 0.02%,氯化钠质量分数为 0.5% 和固化剂质量分数为 0.45%,调节质量分数从 0.005% 至 0.5%。考察引发剂过硫酸铵质量分数对冻胶性能的影响,结果如图 1 所示。

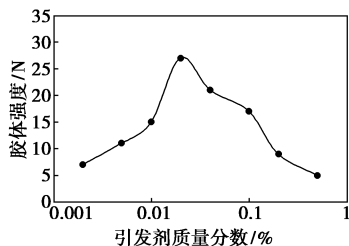


图 1 引发剂质量分数对胶体强度的影响

由图 1 可以看出,当引发剂质量分数少于 0.02% 时,随着引发剂质量分数的增加,胶体强度随之增大,这是由于引发剂与聚合物骨架作用产生了大量的自由基,可以增大聚合物的接枝和交联反应

的效率;而当引发剂质量分数高于 0.02% 时,继续增大引发剂质量分数,则胶体的强度和黏性逐渐降低。通过对引发机理的分析可以得知,这是因为过高的引发剂质量分数对反应起到了抑制作用,单体间均聚反应和引发剂双基终止反应的发生导致反应效率的急剧降低<sup>[11]</sup>。因此,引发剂的建议质量分数为 0.02%。

### 2.2 pH 对成胶性能的影响

由于胶体的使用环境都不是纯水,且通过刘鹏飞等<sup>[12]</sup>的研究得知 CMC 水凝胶的 pH 敏感性强。因此,笔者分析了 pH 对于胶体初始黏度和最终强度的影响。固定 CMC 质量分数为 1%,丙烯酰胺质量分数为 8%,有机交联剂质量分数为 0.45%,氯化钠质量分数为 0.5%,固化剂质量分数为 0.45%,引发剂质量分数为 0.02%,用浓盐酸和 NaOH 颗粒调节体系 pH,考察 pH 对成胶性能的影响,结果如表 1 所示。

表 1 不同 pH 胶体性能表

pH	2	4	6	8	10	12
初始黏度/(mPa·s)	937.5	503.3	615	852.4	1422.5	1367.5
成胶时间/min	28	41	45	50	48	52
胶体强度/N	14.1	18.0	34.2	32.6	26.5	21.2

由表 1 可以看出,该反应体系在任何 pH 条件下均可成胶,在酸性条件下,最终胶体的强度随 pH 的增大而增大;在碱性条件下,胶体强度随 pH 的增大而减小。相比较而言,在中性条件下(pH 为 6~8),初始黏度较低,约 94 mPa·s,符合现场应用要求,便于泵送,最终的胶体强度也符合现场要求,反应整体效果最好。

### 2.3 温度对成胶性能的影响

固定 CMC 质量分数为 1%,丙烯酰胺质量分数为 8%,有机交联剂质量分数为 0.45%,氯化钠质量分数为 0.5%,固化剂质量分数为 0.45%,引发剂质量分数为 0.02%,pH 为 6~8,考察温度对成胶时间和胶体性能的影响,结果如表 2 所示。

表 2 不同温度条件下胶体性能表

温度/℃	40	45	50	60	70	80	90	99
成胶时间/min	>24 h	>24 h	94	75	51	47	24	15
胶体强度/N	over	over	over	46.9	42.5	33.6	29.0	22.4

由表 2 可以看出,随着温度的升高,成胶时间逐渐缩短,胶体的最终强度逐渐减弱。原因是该体系溶液的凝胶化速率遵从一般的反应规律,即反应速

率随反应温度的升高而加快,温度越高,分子热运动产生的能量越高,分子完全伸展后接枝交联概率增大,成胶的时间就会缩短,但是温度升高,最终胶体的强度却在逐渐变弱。与此同时,在实验中观察到,当温度低于50℃时,在24 h后,样品在烧杯中心形成1个高强度球体,而周围仍为澄清水溶液;当温度大于80℃时,反应一旦开始就会迅速完成,同时产生大量的气泡,这是由于丙烯酰胺的均聚反应过于剧烈产生了爆聚现象,使胶体的最终强度变弱。因此,得到的最佳成胶温度为70~80℃。

## 2.4 增稠剂对成胶性能的影响

胶体在井筒内完成封堵任务后需要破胶返排,胶囊破胶剂的悬浮性能关系到能否彻底破胶,可采用加入增稠剂的方法悬浮胶囊破胶剂,使其均匀分散在胶体内部,同时加入增稠剂后,凝胶的初始黏度不宜过高,否则会增加泵送成本,因此有必要综合考虑增稠剂对胶体初始黏度、破胶时间的影响。增稠剂属于水溶性高分子多糖,不会与主剂CMC产生协同效应,但是会对破胶时间产生影响。固定CMC质量分数为1%,单体丙烯酰胺质量分数为8%,有机交联剂质量分数为0.45%,氯化钠质量分数为0.5%,固化剂质量分数为0.45%,引发剂质量分数为0.02%,pH为6~8,在80℃条件下分别用质量分数为0.2%、0.4%、0.6%、0.8%、1%的增稠剂并加入5%的胶囊破胶剂破胶,考察其对于胶体初始黏度、最终强度以及破胶时间的影响。结果如表3所示。

表3 增稠剂质量分数对胶体性能的影响

增稠剂质量分数/%	0.2	0.4	0.6	0.8	1
初始黏度/(mPa·s)	114.0	158.1	169.9	212.3	242.2
破胶时间/h	38	44	55	65	70
胶体强度/N	34.1	38.4	44.5	42.7	47.5

由表3可以看出,随着增稠剂质量分数的增大,胶囊破胶剂悬浮性能更好,但破胶时间略微延长,这主要是因为高分子聚合物包围在破胶剂的周围,延缓了破胶有效成分分散到冻胶内部,但破胶时间均低于72 h,同时,初始黏度增大,但均低于300 mPa·s,满足现场需求;另外,增稠剂的加入,胶体强度也略有升高。综合考虑,选取的增稠剂最佳质量分数为0.6%。

## 2.5 破胶剂质量分数对破胶效果的影响

为方便现场应用,胶体需要在指定时间内自行破胶变稀并达到返排要求<sup>[13]</sup>。参考水平井同步破胶技术所采用的过硫酸铵胶囊缓释技术,采用吐哈

油田胶囊破胶剂颗粒进行破胶效果的实验<sup>[14]</sup>。通过对胶体进行时时观察发现,胶体会逐渐氧化变深,并最终破胶变稀为深棕黄色液体,含有极少量半固态胶块,可以达到返排要求。固定CMC质量分数为1%,单体质量分数为8%,有机交联剂质量分数为0.45%,氯化钠质量分数为0.5%,固化剂质量分数为0.45%,引发剂质量分数为0.02%和增稠剂质量分数为0.6%,pH为6~8,考察破胶剂质量分数(2%、5%、7.5%、10%、15%和20%)对破胶效果的影响,如图2所示。

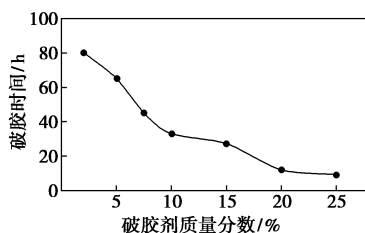


图2 破胶剂质量分数对破胶时间的影响

由图2可以看出,破胶剂的质量分数越大,破胶时间越短,但是当质量分数超过20%后,破胶时间的变化趋于平稳,均低于24 h;当破胶剂质量分数低于或等于5%时,破胶时间过长,均不利于现场作业需求,因此可以根据暂堵时间的实际需求来控制破胶剂的加入量。与此同时,考虑到破胶剂的颗粒形状也会对最终胶体强度产生影响以及考虑到经济效益,优选的破胶剂质量分数为7.5%~15%。

## 3 结论

(1)基于对羧甲基纤维素凝胶合成进行了系统性的分析研究,制备出了一种成胶时间可控、高强度、抗剪切且能够实现自破胶的改性羧甲基纤维素(CMC)智能胶体,并确定了该凝胶体系中各组分最佳配比。

(2)在给定引发剂最优质量分数的前提下,影响成胶时间的主导因素是反应温度,可以根据地层的温度推算出成胶时间,以此来调整泵注程序;对冻胶初始黏度影响最大的是增稠剂的质量分数,但对最终强度影响最大的是pH,可通过协同调节二者来满足现场施工对于强度和初始黏度的要求。

(3)该胶体在合成过程中未加入任何的高价金属离子,并且能够在可控的时间内实现自破胶(应用过程中,可以通过需要的封堵时间来选择破胶剂质量分数),氧化降解成为液态以便于返排,不会污染地层。

EYEL4 搅拌机,上海爱朗仪器有限公司生产;RTC 水浴锅,德国 IKA 生产;QHQ 型漆膜铅笔法硬度计、QFZ 型漆膜附着力试验仪、QTY-32 漆膜圆柱弯曲试验器,天津永利达实验室设备有限公司生产;FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪,美国尼高力公司生产;Q500 热重分析仪,美国 TA 公司生产。

## 1.2 实验方法

### 1.2.1 具有除甲醛功能的水性丙烯酸树脂的制备

在装有搅拌器、冷凝管、温度计和恒压滴液漏斗的四口烧瓶中加入 1/2 异丙醇、1/3 丙烯酸类单体、1/5 偶氮二异丁腈混合液,开动搅拌升温至回流,约 30 min 后,在 2.5 h 内滴加剩余混合物,继续保温反应 3 h。降温至 50℃,加入适量中和剂,继续搅拌反应 30 min 后,即得产物<sup>[12-14]</sup>。

### 1.2.2 树脂的纯化

取 3 g 树脂样品,加入 5 mL 丙酮,搅拌使其溶胀,然后倾入 50 mL 环己烷中,静置分层,倾出上层环己烷,再加入 5 mL 丙酮溶胀后,倾入 50 mL 环己烷中,如此重复 3 次。将提纯物的共聚物于 35~40℃ 下真空干燥 7~8 h<sup>[13]</sup>。

### 1.2.3 红外光谱图测试

将提纯样品用溴化钾压片,通过 FT-IR 型傅里叶变换红外光谱仪(美国尼高力公司生产)测定。

### 1.2.4 热失重分析

采用 Q500 热重分析仪(美国 TA 公司生产)进行测试,温度范围为 30~600℃,升温速率为 20℃/min,气氛为 N<sub>2</sub>。

### 1.2.5 甲醛净化效率的测定

甲醛降解实验在自制容积为 70 cm×50 cm×70 cm(245 L)反应器中进行。经大气采样器分别抽取不同时间间隔的反应器中的甲醛气体,用酚试剂吸收,并采用国家标准 GB/T 18204.26—2000《公共场所空气中甲醛的测量方法》测定树脂对甲醛气体的降解情况,从而计算出树脂甲醛净化率<sup>[15]</sup>:

$$\eta = [(n_1 - n_2)/n_1] \times 100\%$$

式中: $n_1$  为甲醛起始浓度; $n_2$  为甲醛最终浓度。

### 1.2.6 黏度的测定

采用 SNB-2 数字式黏度计(上海尼润智能科技有限公司生产)于 25℃ 下进行测试。

### 1.2.7 树脂固含量的测定

根据《GB-175—79 涂料固体含量测定法》测试固含量。

### 1.2.8 单体的转化率

按 GB 1725—79(88)进行测定。

### 1.2.9 涂膜性能的测定

涂膜的制备:用乙醇将马口铁片擦洗干净,涂膜厚度为 75 μm,150℃ 固化 30 min。

利用 QHQ 型涂膜铅笔划痕硬度仪,根据《GB/T 6739—1996 涂膜铅笔硬度测定法》测定涂膜硬度。根据《GB 1720—79(89)》标准测定涂膜附着力。根据《GB/T 1731—1993 漆膜柔韧性测定法》测定涂膜柔韧性。根据《GB-6753.3—86 涂料贮存稳定性试验方法》测试贮存稳定性。按照国家标准《GB/T 1733—93》测试漆膜耐水性。

(上接第 95 页)

## 参考文献

- [1] 李晓辉.冻胶段塞密封井筒油气强度研究[J].油田化学,2015,01:15-17.
- [2] 刘德基,廖锐全,张慢来,等.冻胶阀技术及应用[J].钻采工艺,2013,02:28-29+33+6-7.
- [3] Chen C,Lei Y,Liu D,et al.CNPC tuha oilfield.2012.Application of smart packer technology in underbalanced completion[R].SPE,155888,2012:1-11.
- [4] 陈芳,杨立军,马平平,等.冻胶阀全过程欠平衡钻井技术在马 207 井的应用[J].西部探矿工程,2010,09:97-99,101.
- [5] 崔国峰,李春吉,张红玲,等.井下冻胶阀技术在陈古 1C 井全过程欠平衡钻井中的应用[J].科学技术与工程,2013,23:6862-6865.
- [6] 程立,陈瞰瞰,张慢来,等.氧化/交联双重改性淀粉冻胶[J].石油钻采工艺,2015,03:106-109.
- [7] Vargas-Vasquez M S,Romero-Zeron B L,Macgregor R,et al.Monitoring the cross-linking of a HPAm/Cr(III) acetate polymer gel using <sup>1</sup>H-NMR,UV spectrophotometry,bottle testing,and rheology[J].International Journal of Polymer Analysis and Characterization,2007,12(5):339-357.
- [8] 史春华,于庆龙,赵晓非.耐高温型 CMC 冻胶堵水剂的性能研究[J].化工科技,2013,02:1-4.
- [9] 闫霜,杨隼,高玉军,等.一种聚合物弱凝胶深部调剖剂的研究[J].应用化工,2014,05:905-908.
- [10] Kosztin B,Palasthy G,Udavari F,et al.Field evaluation of iron hydroxide gel treatments,paper SPE 78351,presented at the SPE 13th european petroleum conference[C].Scotland,UK,29 October 2002.
- [11] 李金峰,孙以实,阮竹.丙烯酰胺与 N,N'-亚甲基双丙烯酰胺的共聚反应研究[J].高分子学报,1990,10(5):593-599.
- [12] 刘鹏飞,彭静,吴季兰.辐射交联制备改性 CMC 水凝胶的溶胀行为研究[J].高分子学报,2002,06:756-759.
- [13] 刘德基,尹玉川,陈超,等.冻胶阀[J].石油科技论坛,2012,04:61-62+67+76-77.
- [14] 何青,李雷,徐兵威,等.大牛地气田水平井同步破胶技术研究[J].重庆科技学院学报(自然科学版),2015,02:42-47. ■