

新型温控变黏酸的合成与性能研究

傅智健, 许娟, 彭晓宏

(华南理工大学材料学院, 广东 广州 510640)

摘要: 以丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为共聚单体, 引入各种功能性单体, 以偶氮二异丁腈盐酸盐引发合成一种新型温控变黏酸稠化剂; 研究了不同交联剂用量对温控变黏酸交联效果的影响, 以及丙烯酰胺与2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸重量比、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵用量、丙烯腈用量对变黏酸温控变黏过程的影响, 同时评价了温控变黏酸的交联与破胶降解能力。

关键词: 温控变黏酸; 稠化剂; 交联剂; 丙烯酰胺; 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸; 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵; 丙烯腈; 甲酞丙酮铝

中图分类号: TE357.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)12-0044-03

Study on preparation and properties of novel temperature-controlled variable viscosity acid

FU Zhi-jian, XU Juan, PENG Xiao-hong

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract: Using acrylamide, 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid and dimethylaminoethyl methacrylate methyl chloride as the main comonomers, adding various functional monomers, a novel temperature-controlled variable viscosity acid viscosifier is synthesized with 2,2'-azobis(2-methylpropionamide) dihydrochloride as initiator. The effect of different crosslinker content on the cross-linking property of temperature-controlled variable viscosity acid is studied, and the effects of the quality ratio of acrylamide and 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid, the concentration of dimethylaminoethyl methacrylate methyl chloride and the content of acrylonitrile on the temperature-controlled viscosity change process for variable viscosity acid are investigated. Meanwhile, the abilities of cross-linking and degradation of temperature-controlled variable viscosity acid are evaluated.

Key words: temperature-controlled variable viscosity acid; viscosifier; crosslinker; acrylamide; 2-acrylamide-2-methylpropane sulfonic acid; dimethylaminoethyl methacrylate methyl chloride; acrylonitrile

温控变黏酸^[1-2]是一种利用温度控制酸液黏度的特殊酸液。在常温条件下变黏酸体系黏度较低, 当体系温度升高, 变黏酸中稠化剂分子间发生链连接使体系黏度增大, 而后该体系中稠化剂在高温条件下破胶产生残酸, 黏度变低。该技术实现了利用温度控制酸液黏度, 以此控制酸液在碳酸盐储层裂缝中滤失和酸层反应速度, 并有利于残酸的返排^[3-6]。交联剂是决定温控变黏酸黏度性质的主要因素之一。交联剂与稠化剂产生交联反应, 使体系进一步增稠形成冻胶, 成为典型的黏弹流体, 黏弹性能的好坏直接影响变黏酸的造缝能力, 与形成的裂缝长度密切相关。交联剂对体系的成胶速度、热稳定性和剪切稳定性以及对地层及填砂裂缝的渗透率都有较大影响。笔者自行研制了一种温控变黏酸稠化剂, 并根据该温控变黏酸稠化剂的化学结构和酸压施工的需求, 经过一系列的筛选, 选定乙酰丙酮铝

和甲醛二元复合交联剂, 探讨了不同交联剂用量对变黏酸交联效果的影响, 以及丙烯酰胺(AM)与2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)质量比和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)、丙烯腈(AN)用量对变黏酸温控变黏过程的影响, 同时评价了温控变黏酸的交联与破胶降解能力, 证明了该温控变黏酸是一种优质产品, 符合油井增产和水井增注的发展需要。

1 实验部分

1.1 主要原料

AM, 分析纯, 广东恒业化工有限公司; AMPS, 工业级, 天津油孚科技发展有限公司; DMC, 质量分数为80%水溶液, 广东恒业化工有限公司; AN, 分析纯, 上海邦成化工有限公司; 偶氮二异丁腈盐酸盐(AIBA), 工业级, 广东恒业化工有限公司; 乙酰丙酮

收稿日期: 2010-07-13

作者简介: 傅智健(1985-), 男, 硕士生, fu.zj@mail.scut.edu.cn; 彭晓宏(1963-), 男, 博士, 教授, 主要从事高分子材料合成与改性方面的研究, 通讯联系人, pxhpf@scut.edu.cn。

锆(CL-23),分析纯,哈里伯顿国际有限公司;盐酸,分析纯;甲醛,质量分数40%,化学纯。

1.2 温控变黏酸稠化剂的合成

该实验室选用AM、AMPS和DMC为主要单体,并引入各种功能性单体,用偶氮类引发剂AIBA引发合成一种以碳-碳为主链的高分子水溶性聚合物胶体,经过造粒、烘干、粉碎处理后即得到温控变黏酸稠化剂。

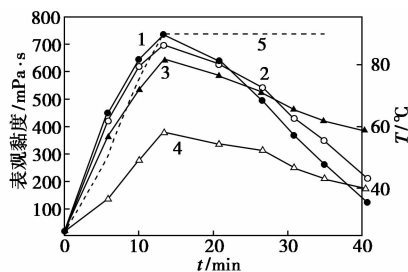
1.3 温控变黏酸交联效果测试方法

向烧杯中加入质量分数20%的盐酸溶液,在高速搅拌下,缓慢均匀地倒入一定量的聚合物稠化剂粉体,搅拌50 min后,配成质量分数0.8%稠化剂酸液。向配制好的稠化剂酸液中加入定量的交联剂溶液,快速搅拌1 min后,放入90℃的恒温水浴中,反应到既定时间后,用玻璃棒搅拌,观测变黏酸交联情况,并用青岛百瑞达石油机械制造有限公司生产的ZNN-D6型六速旋转黏度计测定 170 s^{-1} 转速下变黏酸的表观黏度值。绘制变黏酸交联黏度随时间和温度的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 交联剂用量的选择

从图1中可以看出,在不同的交联剂用量下,变黏酸的表观黏度随反应温度的升高黏度逐渐增大,并且交联剂用量越大,酸液初期的表观黏度越大。但交联剂加量过多时,变黏酸表观黏度在经历初期迅速增加达到一定值之后急剧的下降。产生这种现象的原因是当交联剂用量过多时,随着交联程度的增加,共聚物交联过度,在90℃恒温条件下,变黏酸分子断链的降解反应,促使酸液黏度又急剧变低,产生块状不溶凝胶,体系发生相分离,因而变黏酸表观黏度下降。因此,选择交联剂用量为0.8% (质量分数)时,温控变黏酸的温控变黏效果最好。

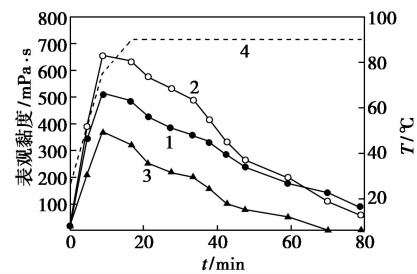


1—1.6%; 2—1.2%; 3—0.8%; 4—0.4%; 5—温度
注:甲醛与CL-23的质量之比为1:1

图1 交联剂用量对变黏酸温控变黏过程的影响

2.2 AM与AMPS质量比对变黏酸温控变黏过程的影响

由图2可见,当AM与AMPS质量比为1:1时,交联酸液的表观黏度整体高于其质量比为1:2、2:1时,且黏度能在一段时间内保持较高值。这是因为AM与AMPS质量比为1:1时,AM含量相对较高,可供交联的酰胺基团相对较多,使得交联酸液的表观黏度增大,显示出良好的交联效果(见表1)。但AM含量过多(2:1)时,交联酸的表观黏度反而下降,这是因为酰胺基含量过多,导致同一个大分子链中含有的酰胺基团过多,与交联剂交联程度过大而黏度下降。此外,AM在高温酸液中容易降解,因此AM含量高的稠化剂稳定性也低于AM含量低的稠化剂,这也是导致交联酸的表观黏度在热酸条件下下降的原因之一。最终确定AM与AMPS质量比为1:1。



1—1:2; 2—1:1; 3—2:1; 4—温度

图2 AM与AMPS质量比对变黏酸温控变黏过程的影响

表1 AM/AMPS质量比对交联效果影响

AM与AMPS质量比	酸溶性	交联效果
2:1	全部溶解	部分挂起成细条,易于下滑
1:2	全部溶解	全部挂起成片状,不易下滑
1:1	全部溶解	全部挂起成柱状,不易下滑

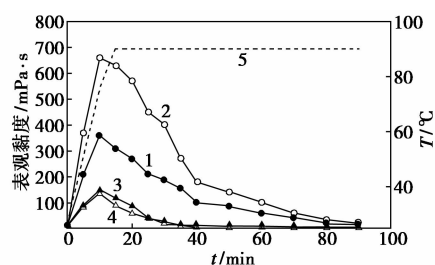
2.3 DMC含量对变黏酸温控变黏过程的影响

如表2和图3所示,当DMC用量为4% (质量分数)时,稠化剂的酸溶性较好,且交联黏度最高可达 $650\text{ mPa}\cdot\text{s}$,其表观黏度能在一段时间内保持较高值,即在90℃恒温条件下,40 min后能有 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$;当用量超过4% (质量分数)时,酸溶性和交联效果逐渐变差,最大交联黏度不到 $200\text{ mPa}\cdot\text{s}$,且迅速降黏。这是由于阳离子单体DMC链节与阴离子单体AMPS链节的存在,得到含阴阳离子基团的两性聚合物,使分子间和分子内存在静电相互作用的影响。当DMC用量较少的时候,以分子间静电

相互作用为主,使得酸液表观黏度增大,当 DMC 用量过大时,聚合物分子内静电相互作用加强,使分子发生卷曲,导致溶解性变差,从而也导致酸液表观黏度的降低。因此最终确定 DMC 用量为 4% (质量分数)。

表 2 DMC 用量对交联效果影响

DMC 质量分数/%	酸溶性	交联效果
2	全部溶解	部分挂起成条,易下滑
4	全部溶解	全部成柱状,不易下滑
8	少量大颗粒未溶解	全部挂起成片,易下滑
10	少量小颗粒未溶解	部分挂起成片状,易下滑

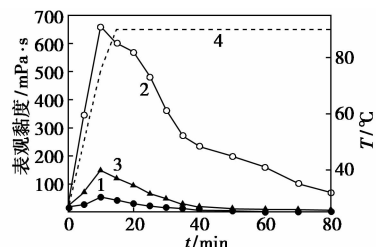


1—2% ; 2—4% ; 3—8% ; 4—10% ; 5—温度

图 3 DMC 用量对变黏酸温控变黏过程的影响

2.4 AN 用量对变黏酸温控变黏过程的影响

由图 4 可知, AN 的加入有利于提高变黏酸的表观黏度,当 AN 质量分数为 2% 时,变黏酸的表观黏度最高可达 650 mPa·s。在 90℃ 恒温条件下,40 min 后黏度仍然在 200 mPa·s 以上;但当 AN 质量分数超过 2% 时,交联效果变差,最高黏度值不到 200 mPa·s,且迅速降黏。这可能是由于随着 AN 用量增大,稠化剂分子中腈基基团含量增大,疏水缔合作用增强,聚合物特性黏度增大,但当 AN 增大到一定量时,特性黏度的变化趋于平稳;AN 用量过多,会使得稠化剂的溶解性变差,交联效果随之变差。综上所述,确定 AN 质量分数为 2%。



1—1% ; 2—2% ; 3—4% ; 4—温度

图 4 AN 用量对变黏酸温控变黏过程的影响

2.5 温控变黏酸的交联与破胶降解能力

从图 5 可见,该变黏酸体系在刚加入交联剂时,与常规稠化剂的表观性能基本一致。当在 90℃ 下随时间增加,该体系在交联剂存在下交联,酸液的黏度迅速增大,在维持一定时间的高黏度后变黏酸又会自动破胶,使酸液黏度降低。大概 2 h 左右,变黏酸黏度就下降到同初始稠化剂表观黏度差不多,在 3 h 变黏酸水化彻底。其破胶后黏度只有 3 mPa·s,这有利于残酸返排,完全能达到油田现场施工要求。因此该体系破胶时间为 3 h,且残酸黏度低,具有优良的破胶性能。综上所述,该温控变黏酸具有良好的交联与破胶降解能力,是一种新型优质的温控变黏酸。

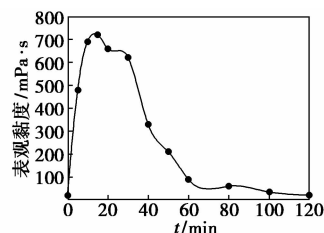


图 5 变黏酸液在 90℃ 下的表观黏度的变化

3 结语

甲醛和 CL-23 两种交联剂复合使用,总用量为酸液的 0.8% (质量分数),且两者的质量之比为 1:1 时,变黏酸交联效果最好。温控变黏酸稠化剂中 AM 与 AMPS 质量比为 1:1,DMC、AN 用量分别为 4%、2% (均为质量分数) 时,温控变黏酸的温控变黏效果最好。通过对温控变黏酸的交联与破胶降解能力的评价,说明该产品是一种新型优质的温控变黏酸。

参考文献

- [1] 刘彝. 变粘酸[J]. 能源科学进展, 2008, 4(1): 44-47.
- [2] 罗慧娟, 代加林, 赵立强. 一种新型的碳酸岩酸化液体: 变粘酸[J]. 内蒙古石油化工, 2006(11): 48-49.
- [3] 肖稳发. 2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸的应用[J]. 化工生产与技术, 2000, 7(4): 20-24.
- [4] 肖稳发, 徐子成, 陈思浩. 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸[J]. 精细与专用化学品, 2006, 14(1): 11-14.
- [5] 张科, 王展旭. 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸共聚物的水溶液性质研究[J]. 江苏化工, 2004, 32(6): 33-34.
- [6] 宋春雷, 安会勇, 张文德, 等. AMPS/AM/NVP 降失水剂合成与耐温性能研究[J]. 应用化工, 2009, 38(9): 1254-1256. ■