

# 天然纤维素制备钻井用防渗漏 高分子材料的研究

李 静<sup>1\*</sup>, 李瑞海<sup>2</sup>

(1. 成都工业学院机械工程系, 四川 成都 611730;  
2. 四川大学高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:**利用氢氧化钠溶液对天然纤维素木粉进行碱洗,用活化剂乙烯基三甲氧基硅烷对碱洗后的木粉进行活化,引入双键。得到的活化材料与丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、丙烯腈和丙烯酰胺进行共聚,从而得到具有良好防渗漏性能的高分子材料。试验结果表明:经过80℃老化16 h,活化剂比例为15%的试样1C在0.69、2.0 MPa及3.5 MPa下,封闭滤失量分别为1.5、5.2 mL及10.2 mL。

**关键词:**木粉;碱洗;活化;防渗漏;封闭滤失量

**中图分类号:**TE626

**文献标志码:**A

**文章编号:**0253-4320(2015)02-0084-03

## Preparation of antiseepage polymer from natural cellulose for drilling field

Li Jing<sup>1\*</sup>, Li Rui-hai<sup>2</sup>

(1. Mechanical Engineering Department, Chengdu Technological University, Chengdu 611730, China;  
2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** The natural cellulose wood powder is firstly cleaned by sodium hydroxide solution and then activated by vinyl trimethoxy silane. The activated natural cellulose wood powder is copolymerized with acrylic acid, methyl acrylate, styrene, acrylonitrile and acrylamide to prepare a polymer material with good antiseepage performance. The results show that after ageing for 16 hours at 80℃, the closed filtration of the obtained antiseepage polymer sample (1C) under  $0.69 \times 10^3$  Pa,  $2.0 \times 10^3$  Pa and  $3.5 \times 10^3$  Pa are 1.5, 5.2 and 10.2 mL, respectively.

**Key words:** wood powder; alkalization; activation; antiseepage; closed filtration

原油开采过程中为了防止泥浆发生渗漏<sup>[1]</sup>,常向泥浆中添加一定量尺寸大小不同的固体颗粒物,如黑桃壳、花生壳等,利用这些物质堵住地层中孔道,从而降低泥浆的渗透<sup>[2]</sup>。但是,此种方法的防渗漏效果较差,尤其是对复杂底层泥浆的渗透作用基本无效。目前,国外比较前沿的防渗漏方法是在泥浆中添加防渗漏添加剂 FLC-2000。FLC-2000对复杂底层泥浆的防渗漏有良好的效果,现阶段国内只能以高价从国外进口此添加剂。随着能源竞争的日趋紧张,在石油开采过程中对油气层的保护逐渐受到重视<sup>[3-5]</sup>,无渗漏添加剂的开发已经成为了各国石油工业中的首要任务。

笔者以天然纤维素木粉为主要原料,其主要成分为纤维素、半纤维素和木质素,其分子链上含有大量的羟基。通过氢氧化钠溶液进行碱洗,碱洗后与活化剂乙烯基三甲氧基硅烷进行反应,在表面引入双键。再利用表面双键与丙烯酸、甲基丙烯酸、苯乙烯、丙烯腈和丙烯酰胺进行共聚,制备出以天然材料为核,接枝高分子材料为壳的新型材料,这类材料具有良好的防渗漏性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

天然纤维素(木粉);丙烯酸、丙烯酰胺,分析纯,成都科龙化工试剂厂生产;过硫酸钾,分析纯,成都方舟化学试剂厂生产;乙烯基三甲氧基硅烷,分析纯,上海科宁油脂化学品有限公司生产;丙烯腈、苯乙烯,分析纯,成都四通化工公司生产。

### 1.2 主要设备和仪器

增力电动搅拌器:JJ-1型,江苏省金坛市医疗仪器厂生产;恒温加热磁力搅拌器:DF-101S型,郑州长城科工贸有限公司生产;集热式电热鼓风干燥箱:功率为3.6 kW,重庆实验设备厂生产。

### 1.3 防渗漏材料的合成

#### 1.3.1 木粉的碱化处理

配制一定浓度的氢氧化钠溶液,将木粉浸入该溶液中,待浸泡一定时间后,将木粉从溶液中分离出来,用蒸馏水淋洗木粉中过量的氢氧化钠。

#### 1.3.2 木粉的干燥

经过氢氧化钠碱洗后的木粉放置于烘箱中,于

80℃干燥24 h,期间应定时对木粉进行适当翻搅。

### 1.3.3 引入双键

天然纤维素木粉通过碱洗后与活化剂乙烯基三甲氧基硅烷进行反应,使得木粉表面引入双键,得到产物 I。

### 1.3.4 接枝共聚

通过共聚可将2种性质不同的聚合物接枝在一起,形成性能特殊的接枝物<sup>[6]</sup>。因此,聚合物的接枝改性,已成为扩大聚合物应用领域,改善高分子材料性能的一种简单易行的方法。

取一定量经过氢氧化钠碱洗及活化后的木粉,向其中加入引发剂过硫酸钾、苯乙烯、丙烯酸、丙烯腈、丙烯腈及蒸馏水。将其置于圆底烧瓶中,充入氮气,在水浴中用搅拌杆搅拌使其充分反应。待反应结束后,取出产物用蒸馏水对其进行洗涤抽滤,然后放入烘箱内烘干至质量恒定。

## 1.4 分析与测试

红外测试采用 Nicolet560 型傅里叶变换红外光谱仪, KBr 压片法。

### 1.5 防渗漏性能评价

主要设备有 ZNN-D6 型六速旋转黏度计和高速搅拌器等。依照 GB/T 16783—1997 水基钻井液现场测试程序进行封闭滤失量承压封堵能力测试,评价该防渗漏材料的防渗漏性能。

## 2 结果与讨论

### 2.1 防渗漏材料的制备

木粉表面有杂质吸附,且含有一定量的的小分子化合物<sup>[7]</sup>,其碱化的过程即氢氧化钠淋洗掉杂质和小分子化合物的过程。同时,氢氧化钠还会使纤维素变得蓬松<sup>[8]</sup>。这样有利于乙烯基三甲氧基硅烷的活性基团与木粉表面羟基反应。

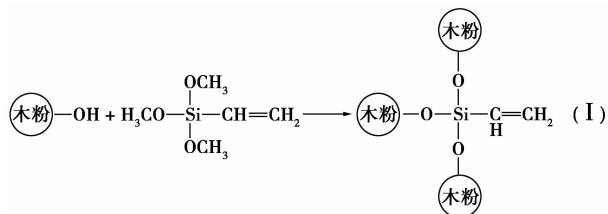
首先取定量经过氢氧化钠碱洗后的木粉 100 g,

表 1 试样组分

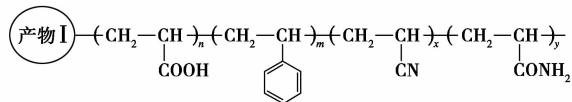
试样	活化材料	苯乙烯	丙烯酸	丙烯酰胺	丙烯腈	过硫酸钾	水
1A	100	5	40	40	1	0.5	200
1B	100	10	30	10	5	0.5	200
1C	100	30	15	20	3	0.5	200
1D	100	5	10	10	3	0.5	200
1E	100	10	5	5	3	0.5	200
1F	100	20	10	30	3	0.5	100
1G	100	25	30	10	5	0.5	100
1H	100	30	20	20	1	0.5	200

活化剂乙烯基三甲氧基硅烷 10 g,将二者均匀混合后加热至 70~120℃,反应 2~3 h,即可得到活化材料。然后,分别取定量活化材料、苯乙烯、丙烯酸、丙烯腈、丙烯酰胺、水、过硫酸钾,将体系在 50~60℃ 聚合反应 2~4 h,反应结束后,将反应产物直接在 80℃ 下进行鼓风干燥。按照反应物用量的不同,分别得到不同的试样,如表 1 所示。

木粉与乙烯基三甲氧基硅烷的反应如下:



产物(I)再利用双键与苯乙烯、丙烯腈、丙烯酸和丙烯酰胺反应生成具有如下分子结构的高分子材料:



其中,  $n$  值在 1 000~5 000 之间,  $m$  值在 300~1 000 之间,  $x$  值在 200~1 000 之间,  $y$  值在 1 000~6 000 之间。

### 2.2 红外谱图的分析

以天然纤维素木粉为主要原料,通过碱洗活化,活化后的材料与乙烯基三甲氧基硅烷进行反应,在表面引入双键。再利用表面双键与丙烯酸、苯乙烯、丙烯腈和丙烯酰胺等进行接枝共聚,制备出以天然材料为核,接枝高分子材料为壳的新型材料,其红外谱图如图 1 所示。

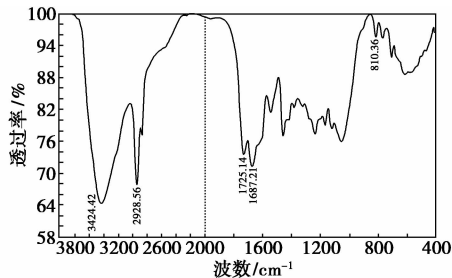


图 1 接枝高分子材料的红外谱图

图 1 中, 3 424. 42、1 725  $\text{cm}^{-1}$  及 1 687. 21  $\text{cm}^{-1}$  处出现了—COOH 和—CONH<sub>2</sub> 的伸缩振动吸收峰, 2 200  $\text{cm}^{-1}$  附近处有 1 个较弱的伸缩振动吸收峰, 为—CN 伸缩振动吸收峰, 810. 36  $\text{cm}^{-1}$  处为取代苯伸缩振动吸收峰, 1 670~1 640  $\text{cm}^{-1}$  范围内没有出现—C=C—的伸缩振动吸收峰, 得到接枝共聚目

标产物。

### 2.3 防渗漏性能评价

试验样品分别在室温和 80℃ 下老化 16 h 后在泥浆中进行防渗漏试验,结果表明,试样产品具有较好的防渗漏性能,和泥浆具有良好的配伍性<sup>[9]</sup>。各个试样在不同压力下封闭滤失量如表 2 和表 3 所示。

表 2 试样在室温下的封闭滤失量

组成	时间/ min	封闭滤失量/mL		
		0.69 MPa	2.0 MPa	3.5 MPa
基浆+2% 试样 1A	30	6	19	33
基浆+2% 试样 1B	30	4.5	14.6	23
基浆+2% 试样 1C	30	4.5	13	20
基浆+2% 试样 1D	30	15.2	25	36
基浆+2% 试样 1E	30	11	24	39
基浆+2% 试样 1F	30	8	22	35
基浆+2% 试样 1G	30	7	18.5	40
基浆+2% 试样 1H	30	6	17.5	38

从表 2 中可以看出,在室温下,各个试样按照 2% 比例添加到基浆中进行岩心滤失量测定,随着压力的增大,封闭滤失量会随之增大。说明,压力对材料的防渗漏性能影响较大。其中,试样 1C 在不同压力下封闭滤失量均为最小,其防渗漏性能良好。

对表 1 的试样在 80℃ 下老化 16 h 后,分别在 0.69、2.0、3.5 MPa 压力下测定其防渗漏性能,结果如表 3 所示。

表 3 试样老化后的封闭滤失量

组成	时间/ min	封闭滤失量/mL		
		0.69 MPa	2.0 MPa	3.5 MPa
基浆+2% 试样 1A	30	3.5	12.2	34
基浆+2% 试样 1B	30	2	8.6	20
基浆+2% 试样 1C	30	2.3	7	22
基浆+2% 试样 1D	30	12	20.5	38.8
基浆+2% 试样 1E	30	8	15	40
基浆+2% 试样 1F	30	6.7	17.6	33
基浆+2% 试样 1G	30	4	12.5	37.7
基浆+2% 试样 1H	30	4.5	10.5	34.5

从表 3 中可以看出,在 80℃ 下老化 16 h 后,试样按照 2% 比例添加到基浆中,进行岩心滤失量测定。结果发现,随着压力的增大,封闭滤失量会随之

增大。说明温度的变化不能改变压力对材料防渗漏性能的影响。其中,试样 1B 与试样 1C 在不同压力下封闭滤失量均较小,其防渗漏性能良好;试样 1D 封闭滤失量较大,其防渗漏性能较差。

综合表 2 和表 3 的分析发现,试样 1C 具有良好的防渗漏性能与耐温性能。为了进一步分析试样 1C 的防渗漏性能,改变试样 1C 的组成,调整活化剂的比例,测得的防渗漏性能如表 4 所示。

表 4 试样 1C 的封闭滤失量

活化剂质量 分数/%	是否 老化	时间/ min	封闭滤失量/mL		
			0.69 MPa	2.0 MPa	3.5 MPa
3	否	30			
3	是	30			
10	否	30	4.5	13	20
10	是	30	2.3	7	22
15	否	30	2.3	6	14
15	是	30	1.5	5.2	10.2

从表 4 中可以看出,活化剂的质量分数直接影响到封闭滤失量。其中,当活化剂的质量分数为 3% 时,无论是否经过老化处理,在不同压力下基浆全部通过。很明显,活化剂质量分数较小,材料的防渗漏性能较差;当活化剂的质量分数为 15% 时,在不同压力下封闭滤失量都是较小值,材料的防渗漏性能良好;当活化剂质量分数相同时,经过老化的试样 1C 在不同压强下封闭滤失量都小于未经过老化的封闭滤失量。显然,老化处理可以提高材料的防渗漏性能。

### 3 结论

(1) 经过碱洗、活化处理及接枝共聚的天然纤维素木粉是一种具有良好防渗漏性能的高分子材料。由于天然纤维素成本低廉且容易取得,因此,这种防渗漏高分子材料必然会得到广泛的应用。

(2) 经过测试比较发现,试样 1C 具有优异的防渗漏性能,其中活化剂的比例对材料的防渗漏性能影响较大。

(3) 适当的老化处理可以提高材料的防渗漏性能。

### 参考文献

- [1] 徐同台,刘玉杰,申威,等. 钻井工程防漏堵漏技术[M]. 北京:石油工业出版社,1997:1-104.

烯和光催化剂间相互作用产生的协同效应有利于光生载流子的转移,抑制光生电子-空穴对的复合,进而提高半导体光催化剂的光催化效率<sup>[5]</sup>。因此,石墨烯的引入能够有效地增强  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  作为半导体光催化剂的光学性能。目前,还未见将石墨烯引入  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  中作为复合光催化材料的报道。笔者以氧化石墨烯为前驱体,采用一步水热法制备出了纳米级的  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯复合物,并对其光催化性能进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

试剂:石墨粉(A.R),上海华原化工有限公司生产;浓硫酸、过硫酸钾、高锰酸钾、五氧化二磷、双氧水、盐酸、硝酸钠、硝酸锌、氨水、四氯化锡(A.R),国药集团化学试剂有限公司生产。

仪器:HJ-6 多头磁力加热搅拌器,常州国华电器有限公司生产;DZF-6050 真空干燥箱,上海慧泰仪器制造有限公司生产;FA2004 电子天平,上海越平科学仪器有限公司生产;SHZ-D(III)循环水式真空泵,巩义市宇翔仪器有限公司生产;TGL-20B 离心机,上海安亭科学仪器厂生产;XO-SM400 超声微波组合反应系统,南京先欧仪器制造有限公司生产。

### 1.2 实验步骤

#### 1.2.1 氧化石墨烯(GO)的制备

采用改进的 Hummers 法制备氧化石墨<sup>[6-8]</sup>,将氧化石墨超声分散于水中,制备成 1 mg/mL 的氧化石墨烯(GO)分散液,备用。

#### 1.2.2 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯的制备

取 0.297 g  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 0.350 g  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶于 40 mL 去离子水,超声使其形成均一溶液,在磁力搅拌下缓慢滴加 0.3、0.6、0.9 mL 和 12 mL 的氧化石墨烯分散液(氧化石墨烯和  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  质量比分别为 0.1%、0.2%、0.3% 和 0.4%),混合均匀后快速滴加  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  将 pH 调至 10,继续搅拌

30 min 后,将整个浑浊液转入带有 100 mL 聚四氟乙烯衬里的高压釜里,在 140℃ 下加热 12 h。取出反应釜,自然冷却至室温,倒出上层清液,将反应釜内的沉淀产物经去离子水和无水乙醇清洗多次,离心分离后,于 60℃ 恒温烘箱下干燥 12 h 后得产物,研磨后分别标记为  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE1}$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE2}$ 、 $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE3}$  和  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6/\text{GE4}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 XRD 分析

改进的 Hummers 法制备的氧化石墨烯和水热法制备的  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯 XRD 图如图 1 所示。

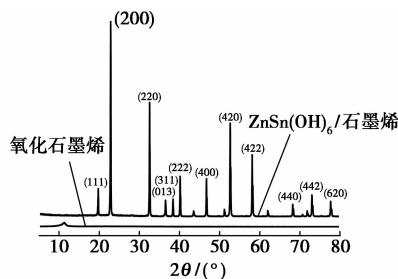


图 1 氧化石墨烯和  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯 XRD 谱图

对照标准卡片 JCPDS 73-2384,产物在  $2\theta$  为 19.7、22.8、32.5、36.5、38.4、40.2、46.7、52.6、57.9、68.1、73.0° 和 78.4° 处出现了特征峰,这些衍射峰分别对应于  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  的 (111)、(200)、(220)、(013)、(311)、(222)、(400)、(420)、(422)、(440)、(442) 和 (620) 晶面,说明石墨烯的引入没有明显改变  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$  的晶型,但是没有观察到氧化石墨烯在 10° 附近的特征衍射峰,这是由于氧化石墨烯中的含氧官能团大部分被  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  还原。

### 2.2 FT-IR 分析

氧化石墨烯和  $\text{ZnSn}(\text{OH})_6$ /石墨烯的 FT-IR 谱图如图 2 所示。

(上接第 86 页)

[2] 靳玲. 无渗透钻井液处理剂合成与表征[D]. 成都:四川大学,2007.  
 [3] 李家芬,苏长明,于培志,等. CY-1 无渗透钻井液处理剂的室内试验研究[J]. 石油钻探技术,2006,34(1):32-35.  
 [4] 刘霞,罗春芝,王越之. 国内外无渗透钻井液的研究与应用[J]. 断块油气田,2006,3(13):64-66.  
 [5] 罗向东,陶卫昆,刘鹏,等. 无渗透无侵害钻井液及其渗滤性能评价方法的探讨[J]. 钻井液与完井液,2005,22(1):5-8.

[6] 王槐三,寇晓康. 高分子化学教程[M]. 北京:科学出版社,2002:186-187.  
 [7] 赵义平. PVC/木粉填充体系的研究[D]. 天津:天津轻工业学院,2001.  
 [8] 李兰杰,胡娅婷,刘得志,等. 木粉的碱化处理对木塑复合材料性能的影响[J]. 合成树脂及塑料,2005,22(6):53-56.  
 [9] 步玉环,李玉海,王瑞和. 碳纤维水泥配伍性试验研究[J]. 石油大学学报:自然科学版,2004,28(6):41-43. ■