

阳离子化改性腈纶废丝在 正电钻井液中的应用研究

于培志^{1,3} 王学英² 耿同谋¹ 苏长明³ 吴文辉¹

(1. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081; 2. 中原石油勘探局油田钻井
工程技术研究院, 河南 濮阳 457001; 3. 中国石化石油勘探开发研究院, 北京 100083)

摘要:以腈纶废丝为原料, 水解合成出部分水解聚丙烯腈, 再以其为接枝底物, 以 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵为阳离子化剂进行改性, 合成出了阳离子化度为 0.09~1.03 mmol/g 的改性腈纶废丝产品。钻井液性能评价结果表明, 所合成出的阳离子化度为 0.2~0.5 mmol/g 的改性腈纶废丝样品, 在正电性钻井液中具有较好的抑制性和降滤失作用效果, 能较好地保持正电性钻井液体系的电性和流变性特征。

关键词:腈纶废丝; 阳离子; 降滤失剂; 钻井液

中图分类号: TE254.4; X783.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)10-0031-04

Study on cationic modified polyacrylonitrile waste fibers used in positive electricity drilling fluid

YU Pei-zhi^{1,3}, WANG Xue-ying², GENG Tong-mou¹, SU Chang-ming³, WU Wen-hui¹

(1. School of Chemical Engineering and Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Research Institute of Drilling Technology, Zhongyuan Petroleum Exploration Bureau, Puyang 457001, China;

3. Exploration & Production Research Institute, China Petroleum & Chemical Corporation, Beijing 100083, China)

Abstract: A partially hydrolyzed polyacrylonitrile (HPAN) was synthesized by using polyacrylonitrile (PAN) waste fiber as raw material, then grafted by 2,3-epoxypropyl trimethyl ammonium chloride to prepare cationic modified PAN waste fiber with 0.09-1.03 mmol/g of cationic degree. The appraisalment of drilling fluid properties showed that the cationic modified PAN waste fiber with 0.2-0.5 mmol/g of cationic degree had good effect of repressive and reduced filtrate loss in cathodic drilling fluid. It can well retain the electricity and rheologic property of drilling fluid which has positive electricity.

Key words: polyacrylonitrile waster fibe; cationic; fluid loss control agent; drilling fluid

目前常用的钻井液体系以负电性为主, 正电性钻井液体系是 20 世纪 90 年代末才研发成功的一种新型钻井液体系, 相对于负电性体系来说, 正电性体系不仅有利于抑制地层黏土的水化膨胀和分散, 而且对于提高钻井液的抗盐抗钙污染能力, 对于稳定井壁、提高钻速和保护油气层都具有重要意义。但正电性钻井液体系的研究开发较晚, 其配套技术还不够完善, 目前尚无有效的适用于正电性钻井液体系使用的降滤失剂产品, 致使该技术的应用受到了限制^[1]。

改性腈纶废丝在钻井液中的开发利用已有近 20 年的历史, 形成的工业产品主要有部分水解聚丙烯腈钠盐、部分水解聚丙烯腈钙盐和部分水解聚丙烯腈铵盐, 它们在负电性钻井液体系中都具有较好的降滤失作用效果, 但都无法应用于正电性钻井液

体系。而阳离子化改性腈纶废丝及其在正电性钻井液体系中的应用, 可进一步拓宽腈纶废丝的应用范围。笔者研究了阳离子化改性腈纶废丝的合成, 并进行了钻井液性能评价。

1 实验部分

1.1 主要原料及仪器

腈纶废丝(PAN), 安庆化纤厂; 氢氧化钠, 工业品, 河南焦作化工三厂; 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵, 工业品, 河南宏达化工厂。

水解反应和阳离子接枝反应采用常规反应玻璃器皿。泥浆性能测试采用六速旋转黏度计、四联 API 滤失量测定仪、可调低速搅拌机等, 均为青岛照相机总厂生产。五轴高速搅拌器、Fann 35S 型黏度计、高温滚子炉等, 均从美国进口。

收稿日期: 2004-06-25

作者简介: 于培志(1962-), 男, 博士生, 高级工程师, 主要从事钻井液及油田化学处理剂的研究; 吴文辉(1947-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 主要从事水溶性高分子聚合物研究, 通讯联系人, 010-68912659, wuw@bit.edt.cn。

1.2 实验方法

1.2.1 水解聚丙烯腈的合成

在三口烧瓶中以 $m(\text{PAN}):m(\text{NaOH}):m(\text{H}_2\text{O}) = 2:1:30$ 比例加入原料,回流搅拌状态下煮沸反应 2 h,产物在 105 ~ 110℃ 下烘干粉碎后备用。

1.2.2 水解聚丙烯腈钠的阳离子化改性

在 250 mL 三口烧瓶中,加入 15 g 水解聚丙烯腈钠盐和 150 mL 蒸馏水,搅拌溶解,然后在水浴中加热到 70 ~ 80℃。按照钠盐质量 20% ~ 50% 的比例称取阳离子化试剂 2,3-环氧丙基三甲氯化铵^[2],并将其溶于 50 mL 蒸馏水中。在搅拌条件下将阳离子化试剂水溶液慢慢滴加到三口瓶中,恒温搅拌反应 3 h。

采用无水乙醇处理反应产物,洗涤 3 次,得到黏胶状产物。将黏胶状产物置于烘箱中在 (105 ± 5) ℃ 下烘干,粉碎,即可制备成阳离子化度为 0.20 ~ 1.03 mmol/g 的阳离子化产物。

2 结果与讨论

2.1 碱催化条件下常压煮沸异相水解

常压碱催化水解法是钻井液降滤失用水解聚丙烯腈常规生产方法。用该方式制备的水解产物中含有较多的水化基团 $-\text{COO}^-$,产物分子质量比高温高压水解产物大,降滤失效果较好,降滤失剂水解聚丙烯腈钠盐、钾盐和钙盐就是用该法生产的。

2.1.1 水解时间对水解产物组成的影响

实验用原料为含 9% 质量分数的改性单体的腈纶,外观为白色粉末。NaOH 加入量为腈纶质量的 50%,反应在三口瓶中回流搅拌下进行。

用红外光谱和元素分析对水解产物的结构组成和含氮量进行分析研究,根据含氮量(质量分数)的变化确定皂化度($-\text{COONa}$ 的摩尔分数),皂化度 = $(N_0 - N_n) \div N_0 \times 100\%$ (N_0 、 N_n 分别为反应物、产物中的含氮链节量);用含氮量除以氮的相对原子质量,可以计算出水解产物中含氮链节的百分比(物质的量与质量比),计算结果列于表 1。

表 1 中数据表明,该条件下水解 30 min,水解产

物中含氮链节即由每 100 g 产物的 1.693 mol 急剧下降至 0.308 mol,然后随时间延长呈平稳下降趋势。3 h 以上水解产物组成中酰氨基含量较低,不利于阳离子接枝度的提高。可见用该水解方法制备接枝用水解聚丙烯腈,水解时间和水解程度的控制十分重要,从阳离子接枝的角度考虑,酰氨基含量高有利于阳离子接枝反应的进行,水解时间应控制在 2 h 以内较好。

表 1 皂化度、每克产物中含氮链节物质的量与水解时间的关系

产物编号 n	水解时间/ min	含氮量/ %	皂化度/ %	产物中含氮链节量 $N_n/\text{mmol} \cdot \text{g}^{-1}$
0	0	23.72	—	16.93
1	15	19.80	16.5	14.14
2	30	4.32	81.8	3.08
3	45	3.32	86.0	2.37
4	60	3.15	86.7	2.25
5	120	2.83	88.1	2.02
6	180	1.63	92.9	1.16
7	360	0.54	97.7	0.38

用纯聚丙烯腈进行的对比水解试验表明,共聚物腈纶比纯丙烯腈均聚物更易水解,这证明了由于第二、第三单体的加入,使得腈纶水解能力变强。

2.1.2 加碱量对水解产物组成的影响

使 $m(\text{PAN}):m(\text{H}_2\text{O}) = 1:(5 \sim 10)$,加入一定量的 NaOH,敞口煮沸水解 4 h,用红外光谱等分析方法测定加碱量与丙烯腈均聚物水解产物组成,水解产物的结构组成见表 2。通过红外吸收光谱检验得知,当 NaOH 加量为 1.0 mol/mol 时,水解 20 min 已很难检出腈基的存在。结果表明聚丙烯腈水解后其羧基含量在 70% ~ 80% 时降滤失效果最好。

表 2 加碱量与水解产物组成的关系

$n(\text{NaOH}):n(\text{AN})$	产物中链节单元相对含量/ $\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	$-\text{COONa}$	含氮链节
0.70	0.58	0.42
0.85	0.70	0.30
1.00	0.79	0.21
1.20	0.84	0.16

(上接第 30 页)

- [7] Wang N, Wu X S, Lujan-Upton H, *et al.* [J]. *Polymeric Materials Science and Engineering*, 1997, 76: 373 - 374.
- [8] Gao Q W, Lan P, Shao H L, *et al.* [J]. *Polymer J*, 2002, 34 (11): 786 - 793.
- [9] 汪朝阳, 赵耀明, 王方, 等. [J]. *现代化工*, 2003, 23(8): 25 - 27.
- [10] Zhao Y M, Wang Z Y, Wang J, *et al.* [J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, 91

(4): 2143 - 2150.

- [11] 熊成东, 程玲妹, 徐若璞, 等. [J]. *功能高分子学报*, 1991, 4(2): 133 - 138.
- [12] Wang N, Wu X S. [J]. *Polymer Preprints*, 1997, 38 (2): 568 - 569.
- [13] Li J K, Wang N, Wu X S. [J]. *Polymer Preprints*, 1997, 38(2): 604 - 605. ■

2.1.3 原料不同对产物含氮链节含量的影响

将表1和表2中水解条件相近的2种产物的组成进行比较,结果如表3。

表3 原料不同对产物含氮链节含量的影响

原料	水解条件			含氮链节含量/ mmol·g ⁻¹
	碱量/g	温度/℃	时间/h	
丙烯腈共聚物	0.500	100	3.0	1.16
丙烯腈均聚物	0.530	100	4.0	5.00

注:碱量为针对每克腈纶原料所用碱的质量。

纯丙烯腈均聚物分子间结合力很强,碱浓度较低时水解很慢,而丙烯腈共聚物比均聚物更容易水解。另外前者搅拌状态下反应也使水解反应速度加快,所以其产物中含氮链节的量远小于后者,差值主要是由腈基水解程度的差异造成的。可以推断在丙烯腈共聚物的产物中的氮链节中,未水解的腈基占有很大的比例。

2.2 阳离子化反应影响因素的考察

2.2.1 反应温度

固定原料水解聚丙烯腈钠(HPAN)和阳离子化试剂(2,3-环氧丙基三甲基氯化铵)质量比2:1、阳离子化反应时间为3h,改变反应温度以考察温度对阳离子接枝程度的影响,实验结果显示反应温度控制在70~80℃为宜^[3],超过80℃时阳离子化度有缓慢下降的趋势。

2.2.2 阳离子化反应时间的影响

固定原料水解聚丙烯腈钠(HPAN)和阳离子化试剂(2,3-环氧丙基三甲基氯化铵)质量比为2:1,固定反应温度为75℃,测定反应时间对产物阳离子化度的影响情况,实验结果见表4。可看出在75℃时,当反应时间在1~3h之内时,产物阳离子化度随时间增加而增加。在4h时基本达到反应平衡,所以说阳离子化时间以3~4h为佳。

表4 反应时间对阳离子化度的影响

反应时间/h	1.0	2.0	3.0	4.0	6.0
产物阳离子化度/mmole·g ⁻¹	0.21	0.38	0.49	0.51	0.50

2.2.3 pH值对阳离子化反应的影响

固定原料水解聚丙烯腈钠 HPAN 和阳离子化试剂(2,3-环氧丙基三甲基氯化铵)质量比为2:1,固定反应温度为75℃,反应时间3h。在阳离子化剂滴加完毕以后,采用NaOH水溶液(含NaOH质量分数20%)和2mol/L盐酸调节反应体系的pH值。从

表5可看出,阳离子化反应虽属于酸碱双催化反应,但反应在酸性条件下进行时,反应产物中分子内以及分子之间—COOH易形成氢键,在烘干过程中易缔合胶凝,导致降滤失效果的降低^[4]。因此阳离子化反应采用碱催化反应比较好,反应pH值应该控制在9~10内。

表5 pH值对阳离子化度的影响

pH值	4.5	5.5	7.0	9.0	10.0
产物阳离子化度/mmole·g ⁻¹	0.49	0.45	0.37	0.49	0.51

2.2.4 阳离子化剂加入量的影响

控制反应条件pH值为10、温度75℃、反应时间3h,改变阳离子化试剂的加入量,测定产物阳离子化度的变化,结果见表6。当阳离子化剂加入量低于10%时,阳离子化产物中检测不到阳离子的存在,当加入量在20%以上时,反应产物的阳离子化度随阳离子化剂加入量的增加而增加。

表6 阳离子化剂加入量对阳离子化度的影响

阳离子化试剂加入量/g	1.0	2.0	3.3	5.0	10.0
产物阳离子化度/mmole·g ⁻¹	0.00	0.18	0.37	0.51	1.03

注:加入量为针对每10g HPAN 所用阳离子化试剂的质量。

2.3 钻井液性能评价

2.3.1 阳离子化度对钻井液各种性能的影响^[5]

在10%评价土^[6]淡水基浆中加入1.0%质量分数的不同阳离子化度的样品,高速搅拌20min,测定出各种钻井液性能,实验结果见表7。

表7 不同阳离子化度样品对钻井液性能的影响

样品加入量/%	阳离子化度/ mmole·g ⁻¹	表观黏度/ mPa·s	塑性黏度/ mPa·s	动切力/ Pa	滤失量/ mL
0.5	0.00 ^①	6.5	6.5	0.0	6.9
	0.26	8.8	7.5	1.3	5.2
	0.47	9.0	7.0	2.0	5.5
	0.54	9.0	7.0	2.0	6.0
1.0	1.03	11.0	6.0	5.0	9.0
	0.00 ^①	12.0	11.0	1.0	4.6
	0.26	17.0	14.0	3.0	3.2
	0.54	15.5	12.0	3.5	4.0

注:①为阳离子接枝前样品水解聚丙烯腈钠盐。

当阳离子化度在0.3mmol/g左右时,钻井液滤失量达到最低值;当阳离子化度在0.25~0.55mmol/g时,滤失量变化缓慢,基本为一个平台;当阳

离子化度大于 0.55 mmol/g 时,随阳离子化度增大钻井液滤失量升高;当阳离子化度大于 0.7 mmol/g 时,阳离子化产物的滤失量超过阳离子化以前的水解聚丙烯腈钠盐的滤失量。因此将阳离子化度控制在 0.25~0.55 mmol/g 时,产物的降滤失效果最佳。

从表 7 可以看出,阳离子化接枝反应以后,合成样品的加入使钻井液塑性黏度有所增加。当阳离子化度约在 0.26 mmol/g,钻井液塑性黏度达到最大值,之后随阳离子化度的增大塑性黏度降低,但是总体变化幅度比较小。

阳离子化接枝反应以后,合成样品的加入,使钻井液体系的切力随阳离子化度的增加明显增加。这是因为引入季铵阳离子基团后,由于降滤失剂大分子的阴、阳离子间以及降滤失剂的阳离子基团和黏土颗粒表面的负电荷间的静电吸引力的产生,导致了体系形成了一定程度的空间网架结构,所以体系的动切力增加^[7]。

表 7 也显示,合成样品的加入使钻井液体系表观黏度随阳离子化度的增大而增加,但是在阳离子化度为 0.25~0.55 mmol/g 时,表观黏度变化平缓,基本为一个平台。综合阳离子化度对降滤失作用和增黏作用的影响,产物的阳离子化度控制在 0.25~0.55 mmol/g 比较理想。

2.3.2 阳离子化度与抗 NaCl 污染能力间的关系

在 10% 评价土基浆中,分别加入 1% 质量分数具有不同阳离子化度的合成样品,然后加入 15% (质量分数,下同) NaCl 污染钻井液,分别测定污染后的钻井液性能,测定结果见表 8。

表 8 不同阳离子化度合成样品抗盐污染能力

阳离子化度/ mmol·g ⁻¹	NaCl 加入 量/%	表观黏度/ mPa·s	塑性黏度/ mPa·s	动切力/ Pa	滤失量/ mL
0.00	0.0	12.0	11.0	1.0	4.6
	15.0	13.5	8.0	5.0	9.6
0.27	0.0	17.0	14.0	3.0	3.2
	15.0	5.5	5.0	0.5	4.0
0.54	0.0	15.5	12.0	3.5	4.0
	15.0	6.5	6.0	0.5	3.6

在 15% NaCl 污染以后,当阳离子化度在 0~0.72 mmol/g 时,钻井液体系滤失量随阳离子化度的增加而逐渐降低,说明随阳离子化度的增加,产物抗盐污染能力呈递增趋势。当阳离子化度在 1.03 mmol/g 时,滤失量增加,其原因是季铵阳离子的抑

制性作用增强导致黏土颗粒聚结变粗和体系不能形成优质泥饼的结果,从而导致滤失量变大。当阳离子化度在 0.27 mmol/g 时,阳离子化产物具有良好的抗盐污染能力。

2.3.3 阳离子化度与抗复合盐污染能力的关系

在 10% 评价土基浆中加入 1.0% 合成样品,高速搅拌 20 min。接着加入 15% NaCl 进行污染,然后再加一定量的 CaCl₂ 进行污染,高速搅拌 20 min 以后测定体系性能,实验结果见表 9。可看出阳离子化接枝改性后的合成样品,抗钙污染能力明显提高,当阳离子化度在 0.15 mmol/g 时,产品具有良好的抗钙污染能力,但是降滤失效果随阳离子化度的变化不太规律,有待研究。

表 9 阳离子化度与抗复合盐污染能力间的关系

CaCl ₂ 加入 量/%	阳离子化度/ mmol·g ⁻¹	表观黏度/ mPa·s	塑性黏度/ mPa·s	动切力/ Pa	滤失量/ mL
1.0	0.00	5.0	5.0	0.0	19.2
	0.15	4.0	4.0	0.0	10.4
	0.21	3.0	3.0	0.0	8.0
	0.26	5.0	5.0	0.0	4.0
	0.29	3.5	3.5	0.0	7.0
	0.37	4.0	4.0	0.0	10.8
	0.57	4.5	4.5	0.0	7.2
	0.71	4.0	4.0	0.0	7.2
	1.03	4.5	4.5	0.0	7.0
	2.0	0.00	7.5	5.0	2.5
0.15		4.0	4.0	0.0	14.6
0.21		3.2	3.2	0.0	14.0
0.26		4.5	4.5	0.0	7.2
0.29		3.5	3.5	0.0	11.6
0.37		4.8	4.8	0.0	17.0
0.57		4.2	4.2	0.0	11.2
0.71		4.0	4.0	0.0	11.6
1.03		4.0	4.0	0.0	16.4

3 结语

采用阳离子化接枝改性部分水解腈纶废丝的合成工艺,合成出了阳离子化度为 0.09~1.05 mmol/g 的阳离子化产物。腈纶废丝水解工艺已是相当成熟的工业生产技术,阳离子化接枝反应工艺条件非常容易实现,反应条件易控制,重复性较好。阳离子化度为 0.2~0.5 mmol/g 改性产品用作正电性钻井液处理剂时,具有良好的降滤失作用效果和胶体稳定

(下转第 36 页)

1.2 主要原料

环氧树脂 E-51(618[#]), 环氧值 5.1 mmol/g, 平均分子质量 392 g/mol; 环氧树脂 E-12(604[#]), 环氧值 1.2 mmol/g, 平均分子质量 1 667 g/mol, 均产自江苏三木集团。4,4-二羟基二苯丙烷(双酚 A), 上海行知化工厂。苯乙烯(St)、丙烯酸丁酯(BA)、 α -甲基丙烯酸(MAA)、丙烯酸乙酯(EA)等单体, 试剂级, 预先减压蒸馏, 除去阻聚剂, 冷藏; 过氧化二苯甲酰(BPO)、N,N-二甲基乙醇胺(以下简称胺), 分析纯。

1.3 实验方法

1.3.1 丙烯酸树脂的合成

在四口瓶中加入丁醇和乙二醇单丁醚混合溶剂, 升温到 120℃, 加入 10% 混有引发剂的混合单体, 剩余的单体 2 h 滴完, 130℃ 继续保温 1 h。产物为淡黄色透明液体, 酸值 290 mg/g, 固含量 43%, 黏度 6 000 mPa·s。凝胶渗透色谱(GPC)测定其分子质量为 5 000 ~ 20 000 g/mol。

1.3.2 环氧/丙烯酸树脂/胺的酯化反应

环氧树脂用醇醚类混合溶剂稀释, 溶解, 配制成质量浓度为 0.5 g/mL 的溶液。环氧基团浓度用高氯酸-溴化四乙胺法测定^[9]。

环氧扩链反应: 把适量双酚 A、618[#] 和三丁胺升温到 150℃, 保温 0.5 h, 待环氧指数降至 0.9 mmol/g, 加入乙二醇丁醚, 使理论固含量为 50%, 测得环氧指数降至 0.449 mmol/g。

酯化反应: 在四口瓶中加入上述方法制备的丙烯酸树脂和适量胺, 开动搅拌, 升温到 95℃, 加入适量的环氧树脂溶液, 反应约 1 h 至环氧值为 0, 继续根据体系黏度情况加入环氧树脂溶液, 每次 0.5 ~ 2 mL/h, 直至溶液黏度增大到顺搅拌器向上粘附爬升, 定义为物理临界凝胶点, 记录此时环氧树脂的总加入量及丙烯酸树脂和胺的用量。

2 结果和讨论

2.1 环氧/丙烯酸树脂/胺反应凝胶区域三角图

正交预实验发现胺的加入量、环氧树脂分子质量及浓度都对凝胶影响很大。为了定量考察环氧/

丙烯酸树脂/胺三者比例与凝胶的规律, 笔者考虑环氧/丙烯酸树脂/胺所有可能的配比条件, 均匀选择约 15 个固定配比, 实验结果用图 2、图 3 表示, 用线段粗略地把凝胶和非凝胶区域分开。

图 2 和图 3 表明在相同的环氧/胺/丙烯酸树脂配比条件下, 环氧树脂分子质量越大, 越不容易凝胶。要想提高环氧树脂组分在复合乳液中的比例又不产生凝胶, 最好采用分子质量较大的环氧树脂。

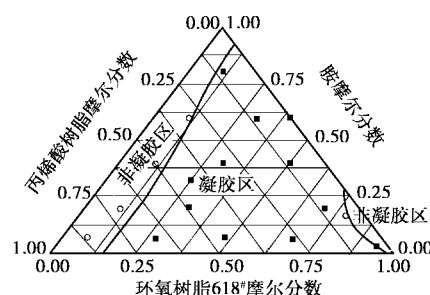


图 2 环氧树脂 618[#] 凝胶区域三角图

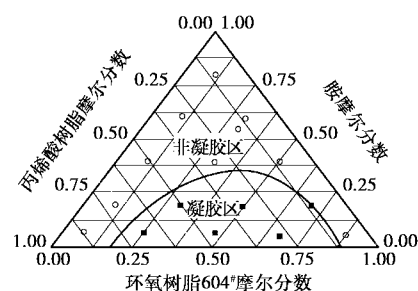


图 3 环氧树脂 604[#] 凝胶区域三角图

2.2 环氧/丙烯酸树脂/胺反应临界条件

水性复合涂料的乳胶粒, 需要有足够多的亲水基团, 因此在酯化时要求丙烯酸树脂中的羧酸基团过量, 这在三角图中对应的是左下角区域, 针对这一区域, 笔者详细考察了酯化反应的物理临界凝胶点, 如图 4 所示。

临界线的左边是非凝胶区域。在本文酯化反应条件下, 可以方便地在非凝胶区域选择合适的配比制造水性复合涂料。右边是凝胶区域。从凝胶区向左向上移动, 意味着增加胺的用量和丙烯酸树脂的用量, 体系将从凝胶变为非凝胶。胺的比例越高, 体

(上接第 34 页)

性能, 能较好地保持钻井液的电性, 是一种有前景的正电性钻井液处理剂。

参考文献

[1] 刘雨晴, 王书琪. [J]. 油田化学, 1998, 15(3): 201 - 206.

[2] 袁少军, 范山鹰. [J]. 江汉石油学院学报, 1996, 18(2): 27 - 30.

[3] 马喜平, 赵家滨. [J]. 油田化学, 1995, 12(3): 197 - 200.

[4] 周效全. [J]. 天然气工业, 1992, 12(1): 40 - 45.

[5] 朴昌浩. [J]. 钻井液与完井液, 1990, 7(4): 25 - 30, 56.

[6] 刘盈, 沈丹青. [J]. 石油学报, 2002, 23(5): 91 - 95, 100.

[7] Zhang C Q, Hou W G, Sun D. Study and application of positive sol drilling fluid[C]. SPE-29942, Beijing, 1995, 569 - 576. ■