



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 115073730 B

(45) 授权公告日 2024. 07. 26

(21) 申请号 202110271805.X

(22) 申请日 2021.03.12

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115073730 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街
22号

专利权人 中国石油化工股份有限公司石油
工程技术研究院

(72) 发明人 杨小华 李舟军 王琳 金军斌

钱晓琳 宣扬 王海波 韩秀贞

王显光 刘珂 梅春桂

(74) 专利代理机构 北京聿宏知识产权代理有限
公司 11372

专利代理师 吴大建 杨晓

(51) Int.Cl.

C08G 73/02 (2006.01)

C08F 220/14 (2006.01)

C08F 220/58 (2006.01)

C08F 220/06 (2006.01)

C08F 220/56 (2006.01)

C08F 220/54 (2006.01)

C08F 226/02 (2006.01)

C08F 220/18 (2006.01)

C09K 8/035 (2006.01)

C09K 8/508 (2006.01)

C09K 8/88 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 108192107 A, 2018.06.22

CN 111732735 A, 2020.10.02

审查员 尚子扬

权利要求书2页 说明书8页

(54) 发明名称

一种树枝形大分子偶联剂改性聚合物及其
制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种树枝形大分子偶联剂改性聚合物及其制备方法和应用。其制备原料包括树枝形大分子偶联剂、无机纳米材料、功能单体和引发剂,其中,所述树枝形大分子偶联剂的制备原料包括多元胺、丙烯酸酯类和硅烷偶联剂,所述多元胺中氨基和/或亚氨基上含有的氢原子摩尔数为a mol,所述丙烯酸酯类的摩尔数为b mol, a:b=1.1:1~10:1;所述无机纳米材料与所述树枝形大分子偶联剂的重量配比为1.1:1~10:1;以所述树枝形大分子偶联剂改性聚合物的总重量计,所述功能单体的重量占比为60%~90%。本发明制备的改性聚合物能够显著降低滤失量减少压力传递,同时可作为封堵剂防止微裂隙扩展。

1. 一种树枝形大分子偶联剂改性聚合物,其制备原料包括树枝形大分子偶联剂、无机纳米材料、功能单体和引发剂,其中,所述树枝形大分子偶联剂的制备原料包括多元胺、丙烯酸酯类和硅烷偶联剂,所述多元胺中氨基和/或亚氨基上含有的氢原子摩尔数为 $a \text{ mol}$,所述丙烯酸酯类的摩尔数为 $b \text{ mol}$, $a:b=1.1:1 \sim 10:1$;所述无机纳米材料与所述树枝形大分子偶联剂的重量配比为 $1.1:1 \sim 10:1$;以树枝形大分子偶联剂改性聚合物的总重量计,所述功能单体的重量占比为 $60\% \sim 90\%$;

其中,所述功能单体选自丙烯酸胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N,N-二乙基丙烯酰胺、N,N-二丁基丙烯酰胺、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十六酯、N-乙烯基-2-吡咯烷酮和N-乙烯基甲酰胺、丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和2-丙烯酰氧基-2-甲基丙磺酸中的至少一种;

所述引发剂选自硝酸铈铵、硫酸铈铵、磷酸铈铵和硫酸高铈中的至少一种;

所述无机纳米材料选自纳米二氧化硅、纳米二氧化钛和纳米氧化铝中的至少一种;

所述丙烯酸酯类选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种;

所述多元胺选自环烃类胺和/或脂肪烃类胺;

所述硅烷偶联剂选自 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷和 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷中的至少一种,所述含环氧基硅烷偶联剂中的环氧基摩尔数为 $d \text{ mol}$,其中, $d:a=0.1:1 \sim 0.5:1$ 。

2. 根据权利要求1所述的改性聚合物,其特征在于,所述多元胺中氨基和/或亚氨基上含有的氢原子摩尔数为 $a \text{ mol}$,所述丙烯酸酯类的摩尔数为 $b \text{ mol}$, $a:b=1.2:1 \sim 7:1$ 。

3. 根据权利要求1所述的改性聚合物,其特征在于,以所述树枝形大分子偶联剂和无机纳米材料的总重量计,所述引发剂的重量占比为 $1\% \sim 10\%$,所述引发剂与所述功能单体的重量配比为 $0.5 \sim 2:100$ 。

4. 根据权利要求1所述的改性聚合物,其特征在于,所述环烃类胺选自分子式为 $C_iH_{2i-j}(NH_2)_j(NH)_k$ 中的至少一种,其中, $i \geq 4, 2j+k \geq 3$;

所述脂肪烃类胺选自分子式为 $NH_2C_2H_4(NHC_2H_4)_mNH_2$ 中的至少一种,其中, $m \geq 0$ 。

5. 根据权利要求4所述的改性聚合物,其特征在于,所述环烃类胺选自1,3-环己二甲胺、2-氨基环戊基甲胺、1,4,7-三氮杂环壬烷和1,5,9-三氮杂环十二烷中的至少一种;和/或,

所述脂肪烃类胺选自六乙烯七胺、五乙烯六胺、四乙烯五胺、三乙烯四胺和二乙烯三胺中的至少一种。

6. 一种权利要求1-5中任意一项所述的树枝形大分子偶联剂改性聚合物的制备方法,包括以下步骤:

步骤A、在冰水浴中,将所述多元胺和所述丙烯酸酯类混合并升温进行反应,得到预聚单体,所述预聚单体在搅拌下发生反应,移除反应过程的副产物,得到树枝形大分子;

步骤B、将所述树枝形大分子和所述硅烷偶联剂混合,并加热进行反应,得到树枝形大分子偶联剂;

步骤C、所述无机纳米材料在助溶剂中分散,然后与所述树枝形大分子偶联剂混合并搅拌,得到树枝形大分子偶联剂改性纳米材料;

步骤D、所述树枝形大分子偶联剂改性纳米材料与所述功能单体和引发剂混合后反应,

得到所述树枝形大分子偶联剂改性聚合物。

7. 根据权利要求6所述的制备方法, 其特征在于, 步骤A中, 所述多元胺和所述丙烯酸酯类混合并升温进行反应的条件包括: 反应温度为60~90℃, 反应时间为4~12h; 和/或,

步骤A中, 所述预聚单体在搅拌下发生反应的条件包括: 搅拌转速为300~800rad/min, 反应温度为60~90℃, 反应时间为4~16h; 和/或,

步骤B中, 加热进行反应的条件包括: 反应温度为60~90℃, 反应时间为1~6h; 和/或,

步骤B得到的树枝形大分子偶联剂为黄色至棕色透明粘稠液体或胶体, 所述胶体采用所述助溶剂进行溶解, 所述助溶剂的组成为: 水和乙醇的重量配比为1:3~1:9。

8. 根据权利要求6或7所述的制备方法, 其特征在于, 步骤C中, 无机纳米材料在所述助溶剂中分散过程的搅拌速度为2000~10000rad/min, 搅拌时间为5~20min; 和/或,

步骤C中, 无机纳米材料与所述树枝形大分子偶联剂混合并搅拌的条件包括: 温度为75~90℃, 时间为8~24h; 和/或,

步骤D中混合后反应的条件包括: 溶液pH=5~9, 反应温度为40~70℃; 和/或,

步骤D中还包括所述树枝形大分子偶联剂改性纳米材料在水中进行超声分散的过程, 所述超声分散时间为10~30min, 搅拌速度为200~800rad/min。

9. 一种权利要求1-5中任意一项所述的树枝形大分子偶联剂改性聚合物或权利要求6-8中任意一项所述的树枝形大分子偶联剂改性聚合物的制备方法在水基钻井液中作为降滤失封堵剂的应用。

10. 根据权利要求9所述的应用, 其特征在于, 以配制所述水基钻井液的水的用量为基准, 所述树枝形大分子偶联剂改性聚合物的浓度为0.05~0.5g/L。

一种树枝形大分子偶联剂改性聚合物及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及石油钻井过程的钻井液领域,具体涉及一种树枝形大分子偶联剂改性聚合物及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,在页岩气的开发过程中,高性能的水基钻井液成为环保高效开发的研究热点。在页岩目的层,为提高油气采收率通常采用长水平井井身结构。为了克服页岩水化导致的井壁失稳和周期性坍塌问题,通常需要在钻井液中添加随钻封堵材料,防止微裂隙扩展,同时需要降低滤失量以减少压力传递。

[0003] 纳微米粉末材料作为一种常见的页岩封堵材料,其中的无机类粉末,如超细碳酸钙,具有抗温性好的特性,但是因其与水的密度差容易发生沉降,或者因高表面能而发生团聚。有机类材料,如贝克休斯公司的MAX-SHIELD,为平均粒度小于 $0.2\mu\text{m}$ 的可变形聚合物材料,其主要成分包括羧基丁苯乳胶或磺化丁苯乳胶等,适用温度在 150°C 及以下,其对滤失量控制的影响并不显著。

[0004] 树枝形结构的聚合物或复合类材料,因其表面具有大量的官能团,可以改善黏土矿物的水化膜扩散双电层,降低滤失量。并且,该树枝形结构具有的三维立体构象及分支结构之间存在的斥力作用,使其在高温下仍然能够维持该构象,并具有一定的空间体积,进入地层后能够封堵微裂隙。

[0005] 目前,树枝状聚合物在石油工程领域的研究处于刚刚起步的阶段,其主要集中在利用其特殊的流变性和端基活跃的反应性,研究较多的是提高油田采收率的抗剪切聚合物和钻井液用胺基抑制剂。

[0006] CN106519254B公开了一种树枝状季铵盐页岩抑制剂及其制备方法与应用,该抑制剂是由端胺基树枝状聚合物与环醚、叔胺进行季铵化反应得到的改性产物。其制备方法包括步骤如下:将端胺基树枝状聚合物溶于溶解溶剂中,然后缓慢滴加叔胺,室温下搅拌 $0.5\sim 3\text{h}$ 后,缓慢滴加环醚;滴加完后将温度升至 $40\sim 90^{\circ}\text{C}$,反应 $2\sim 12\text{h}$;蒸发除去溶解溶剂,加入沉淀溶剂沉淀出固体,将固体真空干燥,即得。本发明的树枝状季铵盐页岩抑制剂抑制性能优异,能有效抑制活性泥页岩(高含蒙脱石)的水化分散,在低浓度下即可有效发挥抑制作用。

[0007] CN106520085A公开了一种树枝状聚醚泥页岩抑制剂及其制备方法与应用。该抑制剂是由端胺基树枝状聚合物与环氧烷烃反应得到的树枝状聚醚泥页岩抑制剂。该树枝状聚醚泥页岩抑制剂具有优良的页岩抑制性能,能够显著抑制泥页岩水化膨胀和分散,并且与钾盐具有良好的协同抑制作用,具有性能突出、环境可接受性好、作用时效长等优点。

[0008] 目前,尚没有兼顾封堵和降滤失功能的抗高温钻井液处理剂。

发明内容

[0009] 针对现有技术存在的上述问题,本发明提供一种树枝形大分子偶联剂改性聚合物

及其制备方法和应用,本发明的树枝形大分子偶联剂改性聚合物能够提高水基钻井液的性能,显著降低滤失量、减少压力传递,同时可以作为封堵剂防止微裂隙扩展。

[0010] 本发明第一方面提供了一种树枝形大分子偶联剂改性聚合物,其制备原料包括树枝形大分子偶联剂、无机纳米材料、功能单体和引发剂,其中,所述树枝形大分子偶联剂的制备原料包括多元胺、丙烯酸酯类和硅烷偶联剂,所述多元胺中氨基和/或亚氨基上含有的氢原子摩尔数为 $a \text{ mol}$,所述丙烯酸酯类的摩尔数为 $b \text{ mol}$, $a:b=1.1:1 \sim 10:1$;所述无机纳米材料与所述树枝形大分子偶联剂的重量配比为 $1.1:1 \sim 10:1$;以所述树枝形大分子偶联剂改性聚合物的总重量计,所述功能单体的重量占比为 $60\% \sim 90\%$ 。

[0011] 例如, $a:b$ 可以为 $1.1:1$ 、 $1.2:1$ 、 $1.5:1$ 、 $2:1$ 、 $3:1$ 、 $4:1$ 、 $5:1$ 、 $6:1$ 、 $7:1$ 、 $8:1$ 、 $9:1$ 、 $10:1$,以及它们之间的任意值。

[0012] 再例如,以所述树枝形大分子偶联剂改性聚合物的总重量计,所述功能单体的重量占比可以为 60% 、 63% 、 66% 、 70% 、 72% 、 75% 、 80% 、 82% 、 85% 、 87% 、 90% ,以及它们之间的任意值。

[0013] 本发明中,通过利用特定摩尔配比的多元胺和丙烯酸酯类物质形成树枝形大分子,并利用硅烷偶联剂对树枝形大分子进行改性得到树枝形大分子偶联剂,该树枝形大分子偶联剂对特定重量配比的无机纳米材料进行改性得到改性纳米材料,进而,该改性纳米材料作为固体乳化剂或者稳定剂,同时作为反应中心,与特定重量配比的功能单体进行聚合,得到的树枝形大分子偶联剂改性聚合物能够提高水基钻井液的性能,显著降低滤失量、减少压力传递,同时可以作为封堵剂防止微裂隙扩展。

[0014] 根据本发明所述的改性聚合物的一些实施方式,所述功能单体选自非离子单体和/或阴离子单体。

[0015] 根据本发明所述的改性聚合物的优选实施方式,所述非离子单体选自丙烯酰胺、 N,N -二甲基丙烯酰胺、 N,N -二乙基丙烯酰胺、 N,N -二丁基丙烯酰胺、丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、丙烯酸十二酯、丙烯酸十六酯、 N -乙烯基-2-吡咯烷酮和 N -乙烯基甲酰胺中的至少一种。

[0016] 根据本发明所述的改性所述阴离子单体选自丙烯酸、甲基丙烯酸、2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸和2-丙烯酰氧基-2-甲基丙磺酸中的至少一种。

[0017] 根据本发明所述的改性聚合物的一些实施方式,所述多元胺中氨基和/或亚氨基上含有的氢原子摩尔数为 $a \text{ mol}$,所述丙烯酸酯类的摩尔数为 $b \text{ mol}$, $a:b=1.2:1 \sim 7:1$ 。

[0018] 根据本发明所述的改性聚合物的一些实施方式,所述引发剂为四价铈盐化合物。优选地,所述引发剂选自硝酸铈铵、硫酸铈铵、磷酸铈铵和硫酸高铈中的至少一种。

[0019] 根据本发明所述的改性聚合物的一些实施方式,以所述树枝形大分子偶联剂和无机纳米材料的总重量计,所述引发剂的重量占比为 $1\% \sim 10\%$,所述引发剂与所述功能单体的重量配比为 $0.5 \sim 2:100$ 。

[0020] 根据本发明所述的改性聚合物的一些实施方式,所述无机纳米材料选自纳米二氧化硅、纳米二氧化钛和纳米氧化铝中的至少一种。

[0021] 根据本发明所述的改性聚合物的一些实施方式,所述丙烯酸酯类选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯和甲基丙烯酸甲酯中的至少一种。

[0022] 根据本发明所述的改性聚合物的一些实施方式,所述多元胺选自环烃类胺和/或

脂肪烃类胺。

[0023] 根据本发明所述的改性聚合物的优选实施方式,所述环烃类胺选自分子式为 $C_iH_{2i-j}(NH_2)_j(NH)_k$ 中的至少一种,其中, $i \geq 4, 2j+k \geq 3$ 。

[0024] 根据本发明所述的改性聚合物的具体实施方式,所述环烃类胺选自1,3-环己二甲胺、2-氨基环戊基甲胺、1,4,7-三氮杂环壬烷和1,5,9-三氮杂环十二烷中的至少一种。

[0025] 根据本发明所述的改性聚合物的优选实施方式,所述脂肪烃类胺选自分子式为 $NH_2C_2H_4(NHC_2H_4)_mNH_2$ 中的至少一种,其中, $m \geq 0$ 。

[0026] 根据本发明所述的改性聚合物的具体实施方式,所述脂肪烃类胺选自六乙烯七胺、五乙烯六胺、四乙烯五胺、二乙烯三胺和三乙烯四胺的至少一种。

[0027] 根据本发明所述的改性聚合物的一些实施方式,所述硅烷偶联剂为含环氧基硅烷偶联剂。优选地,所述含环氧基硅烷偶联剂选自 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷、 γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷和 β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷中的至少一种。其中, γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷的CAS号为2530-83-8,分子式为 $C_9H_{20}O_5Si$; γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷的CAS号为2602-34-8,分子式为 $C_{12}H_{26}O_5Si$; β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷的CAS号为3388-04-3,分子式为 $C_{11}H_{22}O_4Si$ 。

[0028] 本发明中并不限定上述含环氧基硅烷偶联剂的具体型号,在本发明的一些实施方式中,可以选自以下型号: γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三甲氧基硅烷选自KH560型号; γ -(2,3-环氧丙氧)丙基三乙氧基硅烷选自KH561型号; β -(3,4-环氧环己基)乙基三甲氧基硅烷选自日本信越KBM-303型号。

[0029] 根据本发明所述的改性聚合物的一些实施方式,所述含环氧基硅烷偶联剂中的环氧基摩尔数为d mol,其中, $d:a=0.01:1 \sim 1:1$,优选地, $d:a=0.1:1 \sim 0.5:1$ 。例如, $d:a$ 可以为0.01:1、0.05:1、0.1:1、0.2:1、0.3:1、0.4:1、0.5:1、0.6:1、0.7:1、0.8:1、0.9:1、1:1,以及它们之间的任意值。

[0030] 本发明第二方面提供了一种上述的树枝形大分子偶联剂改性聚合物的制备方法,包括以下步骤:

[0031] 步骤A、在冰水浴中,将所述多元胺和所述丙烯酸酯类混合并升温进行反应,得到预聚单体,所述预聚单体在搅拌下发生反应,移除反应过程的副产物,得到树枝形大分子;

[0032] 步骤B、将所述树枝形大分子和所述硅烷偶联剂混合,并加热进行反应,得到树枝形大分子偶联剂;

[0033] 步骤C、所述无机纳米材料在助溶剂中分散,然后与所述树枝形大分子偶联剂混合并搅拌,得到树枝形大分子偶联剂改性纳米材料;

[0034] 步骤D、所述树枝形大分子偶联剂改性纳米材料与所述功能单体和引发剂混合后反应,得到所述树枝形大分子偶联剂改性聚合物。

[0035] 其中,步骤A中将多元胺和丙烯酸酯类混合后,由于两种物质的混合发热现象比较明显,需要使反应过程在较低的温度在进行,在实际操作中,利用冰水浴对该混合反应进行温控,易于控制且操作比较简单。在本发明的不同实施方式中,也可采用其他的控温方式。

[0036] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤A中,所述多元胺和所述丙烯酸酯类混合并升温进行反应的条件包括:反应温度为60~90℃,反应时间为4~12h。例如,反应温度可以为60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃,以及它们之间的任意值。反应时间

可以为4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h,以及它们之间的任意值。

[0037] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤A中,所述预聚单体在搅拌下发生反应的条件包括:搅拌转速为300~800rad/min,反应温度为60~90℃,反应时间为4~16h。例如,反应温度可以为60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃,以及它们之间的任意值。反应时间可以为4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h、13h、14h、15h、16h,以及它们之间的任意值。

[0038] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤B中,加热进行反应的条件包括:反应温度为60~90℃,反应时间为1~6h。例如,反应温度可以为60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃,以及它们之间的任意值。反应时间可以为1h、2h、3h、4h、5h、6h,以及它们之间的任意值。

[0039] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤B得到的树枝形大分子偶联剂为黄色至棕色透明粘稠液体或胶体。其中,当得到的树枝形大分子偶联剂为胶体时,对所述胶体采用所述助溶剂进行溶解,优选地,所述助溶剂的组成为:水和乙醇的重量配比为1:3~1:9。例如,水和乙醇的重量配比可以为1:3、1:4、1:5、1:6、1:7、1:8、1:9,以及它们之间的任意值。在本发明的不同实施方式中,还能够采用其它醇类来替换乙醇。

[0040] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤C中,无机纳米材料在所述助溶剂中分散过程的搅拌速度为2000~10000rad/min,搅拌时间为5~20min,优选地,搅拌时间为10min。

[0041] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤C中,无机纳米材料与所述树枝形大分子偶联剂混合并搅拌的条件包括:温度为75~90℃,时间为8~24h。例如,反应温度可以为75℃、80℃、85℃、90℃,以及它们之间的任意值。反应时间可以为8h、10h、12h、14h、16h、18h、20h、22h、24h,以及它们之间的任意值。

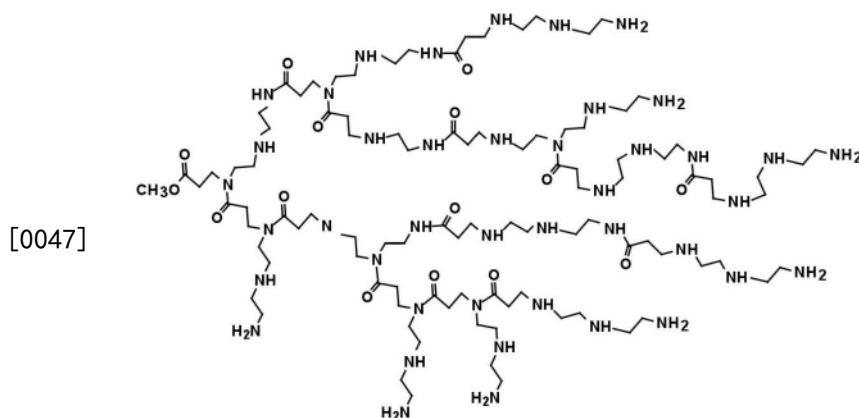
[0042] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤D中混合后反应的条件包括:溶液pH=5~9,反应温度为40~70℃。例如,溶液pH可以为5、6、7、8、9,以及它们之间的任意值。反应温度可以为40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃,以及它们之间的任意值。

[0043] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤D中,所述引发剂为四价铈盐化合物。优选地,所述引发剂选自硝酸铈铵、硫酸铈铵、磷酸铈铵和硫酸高铈中的至少一种。

[0044] 根据本发明所述的制备方法的一些实施方式,步骤D中还包括所述树枝形大分子偶联剂改性纳米材料在水中进行超声分散的过程,所述超声分散时间为10~30min,搅拌速度为200~800rad/min。

[0045] 根据本发明所述的制备方法的具体实施方式,步骤A中采用“一锅法”合成树枝形大分子,具体的:在冰水浴环境下,在反应装置中加入上述计量摩尔比的多元胺和丙烯酸酯类。其中,如果所述的多元胺为液体,则直接与丙烯酸酯类混合;如果所述的多元胺为固体,则用甲醇或乙醇将固体的多元胺配置成浓度为2mol/L的溶液后,再与丙烯酸酯类混合。多元胺和丙烯酸酯类混合搅拌均匀后,升温至60~90℃进行迈克尔加成反应,反应时间为4~12h,生成预聚单体,保持该温度并对预聚单体进行机械搅拌使预聚单体内发生酯交换反应,同时对反应装置抽真空不断移除副产物小分子醇,反应4~16h后得到树枝形大分子。

[0046] 该步骤得到的树枝形大分子为淡黄色至棕黄色的透明粘稠液体,其中,该树枝形大分子的结构式如下式1所示:



式 1

[0048] 根据本发明所述的制备方法的具体实施方式,步骤B为利用小分子的硅烷偶联剂对树枝形大分子进行改性的过程,具体的:向上述步骤A的反应装置中加入计量摩尔比的硅烷偶联剂,在60~90℃、机械搅拌下,反应1~6h后,得到树枝形大分子偶联剂,为黄色至棕色透明粘稠液体或者胶体。在本发明中,如果该树枝形大分子偶联剂为胶体,则继续向反应装置中加入助溶剂,经过回流搅拌,确保其在助溶剂中完全溶解。其中助溶剂的组成为:去离子水和乙醇的重量配比为1:3~1:9。如果该树枝形大分子偶联剂为液体,则无需额外加入助溶剂进行溶解。

[0049] 根据本发明所述的制备方法的具体实施方式,步骤C中,将无机纳米材料置于所述助溶剂中,在2000~10000rad/min下高速搅拌10min使其均匀分散,然后再加入计量重量配比的所述树枝形大分子偶联剂混合,并在75~90℃下搅拌回流反应8~24h,得到树枝形大分子偶联剂改性纳米材料。

[0050] 根据本发明所述的制备方法的具体实施方式,步骤D中,所述树枝形大分子偶联剂改性纳米材料在去离子水中进行超声分散,分散时间为10~30min,并在搅拌速度为200~800rad/min下进行充分搅拌,然后与所述功能单体混合并搅拌进行充分溶解,调节溶液的pH为5~9,并通氮气除氧,升温至40~70℃后,加入所述引发剂,待反应装置内温度降至室温后停止反应,得到粘稠溶液,经干燥、粉碎后得到所述树枝形大分子偶联剂改性聚合物。

[0051] 本发明提供的树枝形大分子偶联剂改性聚合物的制备方法,无需复杂的反应系统,且反应过程可控性强。

[0052] 本发明第三方面提供了一种上述的树枝形大分子偶联剂改性聚合物或上述的树枝形大分子偶联剂改性聚合物的制备方法在水基钻井液中作为降滤失封堵剂的应用。但并不限于此。

[0053] 根据本发明所述的上述应用的一些实施方式,以配制所述水基钻井液的水的用量为基准,所述树枝形大分子偶联剂改性聚合物的浓度为0.05~0.5g/L。

[0054] 本发明的有益效果:

[0055] 本发明中,通过利用特定摩尔配比的多胺和丙烯酸酯类物质形成树枝形大分子,并利用硅烷偶联剂对树枝形大分子进行改性得到树枝形大分子偶联剂,该树枝形大分子偶联剂对特定重量配比的无机纳米材料进行改性得到改性纳米材料,进而,该改性纳米材料作为固体乳化剂或者稳定剂,同时作为反应中心,与特定重量配比的功能单体进行聚合,得到的树枝形大分子偶联剂改性聚合物能够提高水基钻井液的性能,显著降低滤失量、

减少压力传递,同时可以作为封堵剂防止微裂隙扩展。

具体实施方式

[0056] 为使本发明更加容易理解,下面将结合实施例来详细说明本发明,这些实施例仅起说明性作用,并不局限于本发明的应用范围。

[0057] 本发明测试中所用设备如下:

[0058] (1)PPA渗透率封堵性测试仪采用美国Fann仪器公司的Fann38型号。

[0059] (2)陶瓷沙盘采用美国Fann仪器公司的Fann 210536型号,其平均孔径为10 μ m。

[0060] (3)变频高速搅拌机采用青岛海通达仪器公司的GJS-B12K型号。

[0061] (4)滚子加热炉采用美国Fann仪器公司的Fann 705ES型号。

[0062] (5)API中压失水测试方法为GB/T 16783.1。

[0063] 本发明中用到的试剂来源:

[0064] (1)硅烷偶联剂的型号为KH560、KH561。

[0065] (2)纳米SiO₂采用赢创德固赛的气相二氧化硅R972型号。

[0066] (3)纳米TiO₂采用赢创德固赛的气相二氧化硅P25型号。

[0067] (4)膨润土采用钻井液用标准配浆土,来自中国石油渤海钻探公司。

[0068] 其余试剂均可通过市售获得。

[0069] 【实施例1】

[0070] 本实施例采用的主要制备原料包括三乙烯四胺(分子式C₆H₁₈N₄,常温下为液体),丙烯酸甲酯,KH560。制备过程为:

[0071] 制备树枝形大分子:在三口烧瓶中加入0.2mol三乙烯四胺,a=1.2mol。向三口烧瓶中加入b=0.4mol的丙烯酸甲酯,混合搅拌均匀后,升温至80℃,通过迈克尔加成反应,反应4h后生成预聚单体。对预聚单体进行机械搅拌,保持温度为80℃发生酯交换反应,并抽真空不断移除副产物甲醇,反应5小时后,得到淡黄色透明粘稠液体,即为树枝形聚酰胺-胺。

[0072] 制备树枝形大分子偶联剂:向上述步骤得到的树枝形聚酰胺-胺中继续加入0.05mol的KH560,d=0.05mol,在70℃下,进行机械搅拌反应3小时后,KH560上的环氧官能团发生开环反应,自然冷却得到黄色透明液体,得到树枝形大分子偶联剂。

[0073] 制备树枝形大分子偶联剂改性纳米材料:将去离子水和乙醇按照重量配比为1:5配制成1000g溶液,向溶液中加入150g纳米SiO₂,在2000rad/min下高速搅拌10min,使纳米SiO₂在溶液中均匀分散。将分散后的纳米SiO₂与上述步骤得到的大分子偶联剂混合并在85℃下搅拌回流反应12h,经干燥粉碎后得到改性纳米材料,本实施例中的产品代号为DMSI-1。

[0074] 【实施例2】

[0075] 本实施例采用的主要制备原料包括2-氨基环戊基甲胺(CAS:21544-02-5,分子式C₆H₁₄N₂,常温下为液体),丙烯酸甲酯,KH561。制备过程为:

[0076] 制备树枝形大分子:在三口烧瓶中加入0.2mol的2-氨基环戊基甲胺,a=0.8mol。冰水浴环境下,向三口烧瓶中加入b=0.3mol的丙烯酸甲酯,混合搅拌均匀后,升温至75℃,通过迈克尔加成反应,反应4h后生成预聚单体。对预聚单体进行机械搅拌,保持温度为75℃发生酯交换反应,并抽真空不断移除副产物甲醇,反应8小时后,得到深黄色透明粘稠液体,

即为树枝形聚酰胺-胺。

[0077] 制备树枝形大分子偶联剂:向上述步骤得到的树枝形聚酰胺-胺中继续加入0.05mol的KH561, $d=0.05\text{mol}$, 在60℃下, 进行机械搅拌反应4小时后, KH561上的环氧发生开环反应, 自然冷却得到淡黄色透明液体, 即得树枝形大分子偶联剂。

[0078] 制备树枝形大分子偶联剂改性纳米材料:将去离子水和乙醇按照重量配比为1:3配制成1000g溶液, 向溶液中加入200g纳米 TiO_2 , 在4000rad/min下高速搅拌10min, 使纳米 TiO_2 在溶液中均匀分散。将分散后的纳米 TiO_2 与上述步骤得到的大分子偶联剂混合并在85℃下搅拌回流反应8h, 经干燥粉碎后得到改性纳米材料, 本实施例中的产品代号为DMSI-2。

[0079] 【实施例3】

[0080] 在500mL反应装置中加入200mL去离子水和5.0g的DMSI-1, 超声10min, 并搅拌均匀, 然后加入20.0g丙烯酸甲酯、10.0g的2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、4.0g丙烯酸, 搅拌溶解均匀后调节 $\text{pH}=9$, 并通氮气除氧, 升温至50℃, 加入溶有0.4g硝酸铈铵的2mL水溶液引发聚合反应。待反应器内温度降至室温, 停止反应, 得粘稠溶液, 经干燥、粉碎得到改性聚合物, 可用作支化型降滤失封堵剂, 本实施例中记为样品1#。该样品的滤失量测试和封堵率测试结果见表1。

[0081] 【实施例4】

[0082] 在500mL反应装置中加入200mL去离子水和10.0g的DMSI-1, 超声15min, 并搅拌均匀, 然后加入40.0g丙烯酰胺、2.0g的N,N-二甲基丙烯酰胺、4.0g丙烯酸, 搅拌溶解均匀后调节 $\text{pH}=7$, 并通氮气除氧, 升温至40℃, 加入溶有0.3g硫酸铈铵的1mL水溶液引发聚合反应。待反应器内温度降至室温, 停止反应, 得粘稠溶液, 经干燥、粉碎得到改性聚合物, 可用作支化型降滤失封堵剂, 本实施例中记为样品2#。该样品的滤失量测试和封堵率测试结果见表1。

[0083] 【实施例5】

[0084] 在500mL反应装置中加入200mL去离子水和15.0g的DMSI-2, 超声20min, 并搅拌均匀, 然后加入10.0g的N-乙基甲酰胺、10.0g的2-丙烯酰氧基-2-甲基丙磺酸、20.0g丙烯酸丁酯, 搅拌溶解均匀后调节 $\text{pH}=6$, 并通氮气除氧, 升温至60℃, 加入溶有0.5g磷酸铈铵的3mL水溶液引发聚合反应。待反应器内温度降至室温, 停止反应, 得粘稠溶液, 经干燥、粉碎得到改性聚合物, 可用作支化型降滤失封堵剂, 本实施例中记为样品3#。该样品的滤失量测试和封堵率测试结果见表1。

[0085] 【实施例6】

[0086] 在500mL反应装置中加入200mL去离子水和20.0g的DMSI-2, 超声30min, 并搅拌均匀, 然后加入5.0g丙烯酸十二酯、30.0g丙烯酸、4.0g的N,N-二乙基丙烯酰胺, 搅拌溶解均匀后调节 $\text{pH}=5$, 并通氮气除氧, 升温至70℃, 加入溶有0.2g硫酸高铈的1mL水溶液引发聚合反应。待反应器内温度降至室温, 停止反应, 得粘稠溶液, 经干燥、粉碎得到改性聚合物, 可用作支化型降滤失封堵剂, 本实施例中记为样品4#。该样品的滤失量测试和封堵率测试结果见表1。

[0087] 【测试例】

[0088] 封堵性评价液配制:200mL水中加入8g膨润土以及0.4g无水碳酸钠, 10000rad/min高速搅拌20min后陈化24h。后加入4g上述不同的样品(即支化型降滤失封堵剂), 10000rad/

min高速搅拌20min。在滚子加热炉中200℃老化16h后,10000rad/min高速搅拌20min。

[0089] 按照GB/T 16783.1测试API中压失水。

[0090] 使用PPA渗透率封堵性测试仪,腔体加热至200℃,回压调整至100Psi,正向压力调整至600Psi,测定30min滤失量 FL_1 。不加入上述样品(即支化型降滤失封堵剂)时的基浆,同样条件测定30min滤失量记为 FL_0 。其中, $FL_0=67\text{mL}$ 。

[0091] 封堵率 $PR=(FL_1-FL_0)/FL_0\times 100\%$ 。

[0092] 其中,在上述测试过程中,以不加入支化型降滤失封堵剂时得到的测试结果作为对比例。此时,API中压失水为34mL,30minPPA滤失量为67mL,见表1。

[0093] 表1

[0094]

样品	API中压失水/mL	30minPPA滤失量/mL	PR/%
1#	6.8	10.9	83.7
2#	6.4	9.7	85.5
3#	7.2	12.5	81.3
4#	7.6	12.9	80.8
对比例	34.0	67.0	--

[0095] 由表1可以看出,本发明实施例制备的样品1#-4#作为支化型降滤失封堵剂,不仅能够有效降低中压滤失量,同时能够有效封堵平均孔径为 $10\mu\text{m}$ 的微裂隙,且能够抗高温达200℃。

[0096] 以上所述的仅是本发明的优选实例。应当指出对于本领域的普通技术人员来说,在本发明所提供的技术启示下,作为本领域的公知常识,还可以做出其它等同变型和改进,也应视为本发明的保护范围。