

纳米复合凝胶自降解暂堵剂制备及性能评价

金辉^{*}

大庆油田有限责任公司第七采油厂，大庆 163517

^{*}通信作者, jinhuicq@petrochina.com.cn

收稿日期: 2024-09-15; 修回日期: 2024-12-07

摘要 针对油气田开发中传统暂堵剂在封堵后期破胶困难、降解时间长、成胶强度低及残留物对地层渗透率损伤大等问题,本研究通过物理化学交联策略,设计并合成了一种基于纳米复合材料的自降解凝胶暂堵剂(PAE)。通过水溶液自由基聚合法,将丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、聚乙二醇二丙烯酸酯(AE)与疏水单体甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)共聚,并引入纳米二氧化硅(SiO_2)增强交联网路。系统探究了交联剂(MBA)、疏水单体含量、引发剂(APS)浓度及温度对凝胶时间与强度的影响规律,揭示了温度(70~120 °C)、pH(3~12)及矿化度(20~50 g/L)对PAE降解行为的调控机制。通过扫描电镜(SEM)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和热重分析(TGA)表征了PAE的微观形貌、化学结构与热稳定性。实验结果表明:在优化条件下(单体浓度8%、APS 0.2%、SMA 0.4%、温度70 °C),PAE成胶时间为30~120 min,形成致密三维网络结构,凝胶强度达9级(颠倒无变形);其在70~120 °C环境中的降解时间为3~10 h,降解后粘度低于10 mPa·s,显著优于传统暂堵剂(>96 h)。填砂管实验显示,PAE突破压力梯度为1.870 MPa/m,封堵率>90%;岩心驱替实验表明,破胶后渗透率恢复率>90%,验证了其对地层的低伤害特性。机理分析表明,PAE的高强度封堵源于物理—化学双交联网路与纳米 SiO_2 的协同增强作用,而自降解行为则通过碱性条件下酯键皂化与疏水缔合网络解离实现。本研究为油田高效环保型暂堵剂的开发提供了理论支撑与技术方案。

关键词 纳米材料; 不稳定交联剂; 疏水单体; 复合材料; 聚合物; 凝胶**中图分类号:** TE357.12; TE254

Preparation and performance evaluation of composite nano gel self-degrading temporary plugging agent

JIN Hui

No.7 Oil Production Plant, Daqing Oilfield Co., Ltd., Daqing 163517, China

Received: 2024-09-15; Revised: 2024-12-07

Abstract To address the challenges of conventional temporary plugging agents in oilfield development, such as inefficient gel breaking at later stages, prolonged degradation time, low gel strength, and significant permeability damage caused by residues, this study developed a self-degrading nano-composite gel temporary plugging agent (PAE) based on a physicochemical cross-linking strategy. The PAE was synthesized via free radical polymerization in aqueous solution using acrylamide (AM),

引用格式: 金辉. 纳米复合凝胶自降解暂堵剂制备及性能评价. 石油科学通报, 2025, 10(03): 590–602

JIN Hui. Preparation and performance evaluation of composite nano gel self-degrading temporary plugging agent. Petroleum Science Bulletin, 2025, 10(03): 590-602. DOI: 10.3969/j.issn.2096-1693.2025.02.005

acrylic acid (AA), polyethylene glycol diacrylate (AE), and hydrophobic monomer stearyl methacrylate (SMA), with nano-silica (SiO_2) incorporated to reinforce the cross-linked network. The effects of cross-linker (MBA) dosage, hydrophobic monomer content, initiator (APS) concentration, and temperature on gelation time and strength were systematically investigated. The degradation behavior of PAE under varying temperatures (70–120 °C), pH (3–12), and salinity (20–50 g/L) was elucidated. Characterization techniques including Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier-Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), and Thermogravimetric Analysis (TGA) were employed to analyze the microstructure, chemical composition, and thermal stability of PAE. Experimental results demonstrated that under the optimized conditions (monomer concentration 8%, APS 0.2%, SMA 0.4%, and temperature 70 °C), PAE exhibited controllable gelation time (30–120 min) and formed a dense three-dimensional network with a gel strength of grade 9 (no deformation upon inversion). The degradation time of PAE ranged from 3 to 10 h at 70–120 °C, with post-degradation viscosity below 10 mPa·s, significantly outperforming conventional agents (>96 h). Sand-packed tube tests revealed a breakthrough pressure gradient of 1.870 MPa/m and a plugging efficiency exceeding 90%. Core flooding experiments confirmed a permeability recovery rate above 90% after gel breaking, indicating minimal formation damage. Mechanistic studies revealed that the high plugging strength of PAE originated from the synergistic enhancement of physicochemical dual-crosslinking networks and nano- SiO_2 , while self-degradation was achieved through ester bond saponification under alkaline conditions and dissociation of hydrophobic association networks. This research provides a theoretical foundation and technical solution for developing high-performance, environmentally friendly temporary plugging agents in oilfield applications.

Keywords nanomaterials; unstable crosslinkers; hydrophobic monomers; composites; polymer; gel

DOI: 10.3969/j.issn.2096-1693.2025.02.005

0 引言

我国多数油田现已进入高含水阶段^[1–2]，对于已开发的高含水油田^[3]，单纯增加原裂缝的长度和宽度并不能有效提升采收率^[4]。为了进一步提升石油产量，对储层实施二次水力压裂显得尤为重要^[5]。然而，在实际压裂过程中，注入的水往往沿原裂缝水槽方向流动，难以形成新的裂缝^[6]。为解决此问题，可在压裂前注入暂堵剂^[7]，暂时封闭原有裂缝，并且实现转向^[8]，随后利用压裂液^[9]注入以形成新的裂纹，暂堵剂在此过程中起着至关重要的作用^[10]。

目前常用的暂堵剂主要有油溶性暂堵剂^[11–12]、水溶性暂堵剂^[13–14]、可降解凝胶暂堵剂^[15–16]、无机化合物暂堵剂等。根据暂堵剂在裂缝中的作用机理可分为颗粒类暂堵剂^[17]、凝胶类暂堵剂^[18]、纤维类暂堵剂^[19]。颗粒类暂堵剂^[20]具有较高的封堵强度和较宽的应用温度范围，但颗粒溶解受到储层各种特征的影响，颗粒不能完全溶解。纤维类暂堵剂^[21]受矿化度的影响很小，并且具有广泛的适用温度范围。由于大部分暂堵剂只能溶解在酸溶液中，因此需要在水力压裂重建后用酸清除堵塞。凝胶类暂堵剂^[22]可以注入微裂缝和微孔^[23]中，形成体积封堵，而不受井型或完井方法的限制。然而，凝胶的降解是困难的^[24]，许多残留物残留在地层中，导致大量的二次损伤。

目前油田常用的自降解暂堵剂为聚乳酸类暂堵剂，聚乳酸是一种生物可降解材料^[25–26]，来源多样，能在

自然条件下被微生物降解^[27]，但完全降解大约需要60 d时间。聚乳酸暂堵剂一般制成颗粒类然后溶胀^[28]。Liu^[29]采用丙烯酰胺(AM)、2-甲基丙磺酸丙烯酰胺(AMPS)、丙烯酸(AA)和聚乳酸(PLA)作为原材料，合成了一种可降解的暂堵材料。研究探讨了温度、pH值和溶液的矿化程度对这种暂堵材料降解性能的影响。但聚乳酸类的暂堵剂成本较高，并且在降解过程中其降解的时间难以控制，成胶强度不高。杨宝泉^[30]针对大庆油田二、三次加密井酸液优先进入高渗透层，而未进入低渗透层情况。研发了一种由主剂、增强剂和调速剂组成的ZD1暂堵剂。该暂堵剂具有良好的承压强度、水溶性和携带性。

针对现有暂堵剂高温降解速度过快、成胶强度不高以及耐酸性差的问题，本文研制了一种成胶强度高、封堵能力强、后期可降解的暂堵剂。通过水溶液自由基聚合法合成了一种物理化学交联型自降解暂堵剂，通过引入可降解交联剂，进行自由基聚合，制备出化学交联型的暂堵剂；在暂堵剂聚合物链中引入纳米材料，以增强暂堵剂的强度；引入疏水单体，制备物理化学型交联暂堵剂，利用其温度敏感性与pH敏感度调控其降解时间。对暂堵剂的制备条件进行了优化，采用FTIR、SEM、TGA对暂堵剂的表面官能团、降解前后的微观形貌进行表征，研究了温度、酸碱度以及矿化度对暂堵剂可降解性能的影响，并推测其降解机理，评价了暂堵剂的封堵性以及岩心渗透率恢复性能，为油田开发提供更为高效、环保的暂堵解决方案。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

实验药品：丙烯酰胺(AM)，工业级，宁波先安化工有限公司；过硫酸铵(APS)、纳米二氧化硅，分析纯，上海麦克林生化科技股份有限公司；甲基丙烯酸十八烷基酯(SMA)，均为分析纯；亚甲基双丙烯酰胺(MBA)，分析纯；聚乙二醇(400)二丙烯酸酯(AE)，化学纯，广州市利厚贸易有限公司。

主要仪器：超声振荡仪(KX-1613QTD)，北京科玺有限公司；数字式粘度计(NDJ-8S)，深圳市鼎鑫宜设备有限公司；电热鼓风恒温箱(XMTA-7000)，海安石油科研仪器厂；偏光显微镜(CAM-MS)，上海光密仪器有限公司；JSM7200F型扫描电子显微镜，日本电子株式会社；傅里叶变换红外光谱仪(iS10)，美国赛默飞世尔科技公司；同步热分析仪(STA1150)，上海众路实业有限公司；多功能物理模拟装置，实验室自制。

1.2 暂堵剂制备

1.2.1 PAE 型暂堵剂的制备

PAE型可降解暂堵剂合成路线如图1所示。称取21.2 gAM，20.8 gAA、2.2 gAE、1.5 gSMA和2.0 g纳米

SiO_2 ，加入到454.7 g自来水中，用10%的NaOH溶液调节pH值至6.5~7.0之后，将经过超声处理的溶液转移到水浴锅中，通入氮气以排除溶液中的氧气，持续通气10 min。在氮气保护下，向溶液中加入一定量的引发剂APS。然后，将水浴锅的温度升高至70 °C，保持恒温。溶液中的单体开始发生聚合反应，逐渐形成固态凝胶。当溶液完全转变为固态凝胶时，记录下成胶时间。

1.2.2 普通凝胶型暂堵剂的制备

普通型暂堵剂合成：称取21.2 gAM，20.8 gAA、2.2 gMBA、2.0 g引发剂APS加入到456.9 g自来水中，用10%的NaOH溶液调节pH值至6.5~7.0之后，将经过超声处理的溶液转移到水浴锅中，通入氮气以排除溶液中的氧气，持续通气10 min。然后，将水浴锅的温度升高至70 °C，保持恒温。溶液中的单体开始发生聚合反应，逐渐形成固态凝胶。当溶液完全转变为固态凝胶时，记录下成胶时间。

1.3 PAE 结构表征

FTIR测试：采用傅里叶变换红外光谱仪测定，KBr压片，表征PAE型暂堵剂的化学结构变化。

SEM测试：将吸水膨胀的PAE型暂堵剂切成薄片冷冻干燥，用导电胶将暂堵剂样品贴在铜板表面进行喷金处理，用扫描电子显微镜扫描并观察PAE型暂堵剂的微观结构。

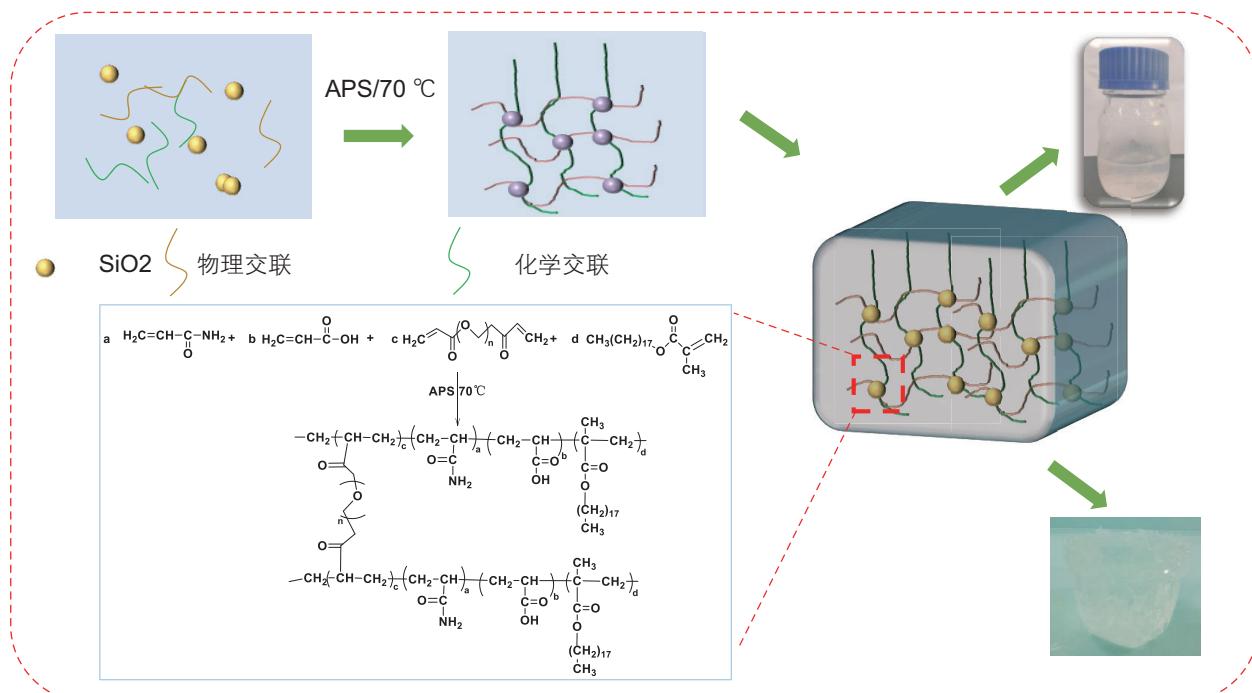


图1 PAE型暂堵剂合成示意图及其反应方程式

Fig. 1 Schematic diagram of the synthesis of PAE-type temporary plugging agent and its reaction equation

热重分析：通过同步热分析仪，对暂堵剂的热稳定性进行了测试。实验在氮气的气氛中进行，在氮气环境下，以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率从常温升至 $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 可降解性能的测试

1.4.1 暂堵剂降解性能的测定

将暂堵剂溶液置于蓝盖瓶中，待成胶后，此时暂堵剂的体积为初始体积记为 V_0 ，将成胶后的暂堵剂置于 $70\text{--}120\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应，每隔一定时间取出，记录蓝盖瓶中液体的体积，重复此过程，直至蓝盖瓶中液体的体积不再变化为止，此时降解时间为完全降解时间，液体的体积记为 V_1 。通过式(1)计算暂堵剂降解率(n , %)，以此评价PAE型暂堵剂的降解情况。

$$n = \frac{V_1}{V_0} \times 100\% \quad (1)$$

1.4.2 温度对暂堵剂降解性能的影响

设置养护温度分别为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，将配制好的可降解暂堵剂密封，放入不同温度的烘箱中，充分老化，每隔 4 h 后取出，考察不同温度对暂堵剂降解的影响。

1.4.3 pH值对暂堵剂降解性能的影响

可降解暂堵剂成胶后，利用 $10\%\text{HCl}$ 、 $10\%\text{NaOH}$ 的溶液配置 pH 值为 3 、 5 、 7 、 9 、 11 、 12 的溶液，分别浸泡暂堵剂，在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下养护，每隔 3 h 取出观察暂堵剂的降解情况，记录下最终的降解率与降解时间。

1.4.4 矿化度对暂堵剂降解性能的影响

称取一定量的 NaCl 、 CaCl_2 配制矿化度为 20 、 30 、 40 、 50 g/L 的溶液，备用。按照可降解暂堵剂基本配

方配制，分别取 50 mL ，置于蓝盖瓶中在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 养护 4 h 成胶后加入不同矿化度溶液，每隔 4 h 取出观察暂堵剂的降解情况。

1.5 PAE型暂堵剂与普通型暂堵剂对比

向已经成胶后的两种暂堵剂中分别加入 15 mL 5% 的氢氧化钠溶液，放置在 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的真空干燥箱，每隔 12 h 取出，观察比较两种暂堵剂的降解情况。

1.6 封堵性能测试

使用填砂管进行封堵性能实验，将暂堵剂装入长度为 30 cm 的填砂管中，再放入 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 烘箱中 24 h ，等待其完全成胶，再用多功能物理模拟装置每次加压 0.1 MPa ，然后保持压力 5 min ，观察填砂管出口端的漏失和压降情况，记录填砂管的突破压力及现象。

1.7 岩心渗透率恢复能力

使用岩心驱替实验(见图 2)来评价岩心渗透率恢复能力。实验步骤：取 3 块渗透率相近的人造岩心，用 $2\%\text{KCl}$ 溶液测定岩心的渗透率 K_1 。将暂堵剂溶液利用平流泵注入岩心，设定加热套温度为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，加热 4 h ，使其充分成胶。将养护温度提高至 $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，并使用 $2\%\text{KCl}$ 溶液进行水驱实验，以测量暂堵剂破胶后岩心的渗透率 K_2 。完成上述步骤后，依据公式(2)，计算岩心的渗透恢复率(γ , %)。

$$\gamma = \frac{K_2}{K_1} \times 100\% \quad (2)$$

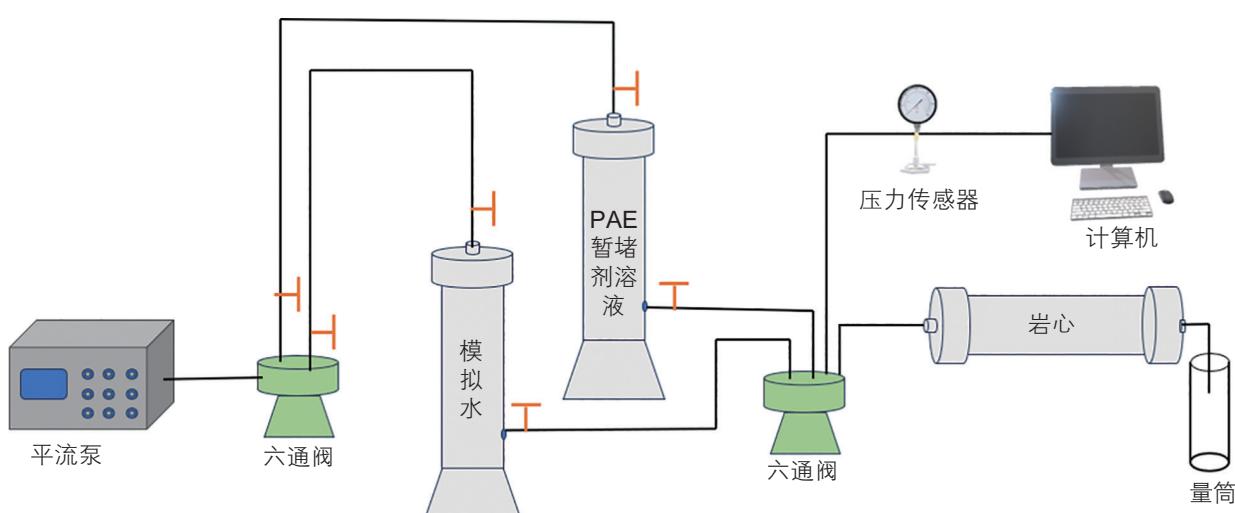


图 2 岩心封堵性能实验示意图

Fig. 2 Schematic diagram of core blocking performance experiments

2 结果与分析

2.1 暂堵剂制备条件优化

为了更精确地描述暂堵剂凝胶的状态特性,有必要对制备的暂堵剂的强度属性进行适当的阐述和界定,具体强度描述见表 1。将暂堵剂的凝胶强度达到 5 后稳定不变后的时间视作成胶时间。

2.1.1 单体浓度对暂堵剂性能的影响

随着单体浓度的增加,聚合反应速率增大,这将加速单体与交联剂之间的反应,进而缩短聚合过程所需的时间,需对单体的浓度进行确定。在 70 °C 的水浴锅中,调节暂堵剂溶液的 pH=6.5,单体配比 m(AA):m(AM):m(SiO₂)=47:48:5,引发剂 APS 加量为单体质量浓度为 0.2%,交联剂加量为单体质量的 0.05%,调节单体浓度分别为 7%、8%、9%、10%,

11%。记录暂堵剂的成胶时间与强度,结果见图 3。

由图 3 可知,较高的单体浓度促进了自由基之间的碰撞和反应概率,有利于聚合物链的生长,提高了暂堵剂微观结构的密度,从而加快了反应速率,提高了凝胶强度。但当单体浓度超过 9% 时,凝胶时间小于 40 min,会有井筒堵塞的风险。考虑到暂堵剂凝胶化时间和凝胶强度,确定最佳的单体浓度为 8%。

2.1.2 引发剂用量对暂堵剂性能的影响

调节暂堵剂溶液的 pH=6.5,设定单体配比 m(AA):m(AM):m(SiO₂)=47:48:5,单体浓度占总质量的 8%,交联剂加量为单体质量的 0.05%,调节引发剂浓度 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%,将暂堵剂溶液置于 70 °C 水浴锅中,记录暂堵剂的成胶时间与强度,结果见图 4。

由图 4 可知,当引发剂的浓度低于 0.2% 时,单体的聚合反应速率会出现波动,凝胶化所需时间的误差

表 1 暂堵剂强度代码^[31-33]

Table 1 The code of temporary plugging agent strength^[31-33]

暂堵剂强度	状态描述
1	凝胶看起来与原始聚合物溶液具有相同的黏度
2	凝胶看起来比初始聚合物溶液略稠
3	大多数凝胶在颠倒时通过重力流入瓶盖
4	只有部分凝胶不容易在颠倒时通过重力流入瓶盖
5	在颠倒瓶子时,凝胶不会流入瓶盖
6	凝胶不会通过重力流入瓶盖
7	凝胶在重力作用下,在流向瓶盖的中途变形
8	在颠倒瓶子时,凝胶表面仅轻微变形
9	在颠倒瓶子时,凝胶表面没有发生变形

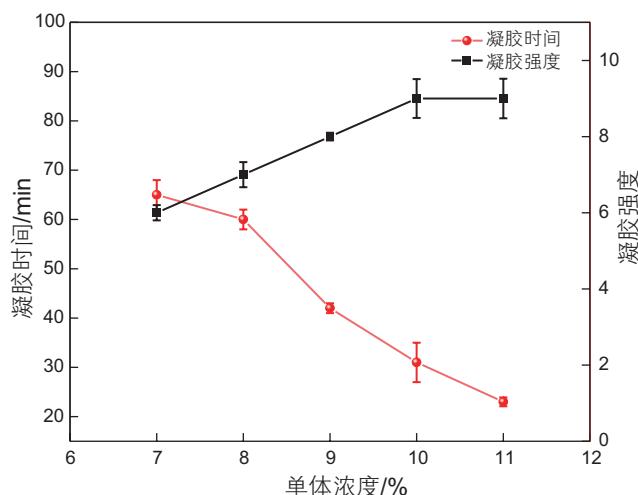


图 3 单体浓度对暂堵剂性能的影响

Fig. 3 Influence of monomer concentration on performance of temporary plugging agent

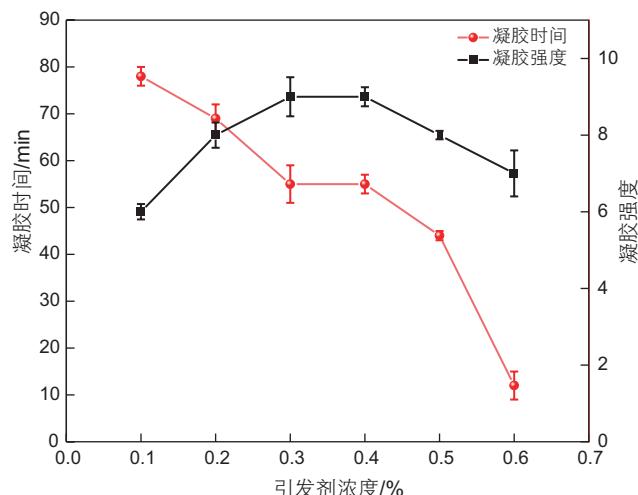


图 4 不同 APS 加量下的暂堵剂成胶时间及凝胶强度

Fig. 4 Gel formation time and gel strength of temporary plugging agent under different APS dosage

范围也会相应增大，从而影响了现场操作的可控性，这在高浓度引发剂的情况下是不会出现的。由于自由基能够与氧气反应生成过氧化物，这会抑制聚合反应的进行，进而降低了暂堵剂溶液的聚合效率。在引发剂浓度较低时，生成的自由基数量减少，这会导致聚合速率下降，进而影响凝胶时间的稳定性，造成凝胶时间的波动，使得凝胶过程变得难以控制。因此，为了保证凝胶时间的充足和凝胶性能的稳定性，建议将引发剂的浓度维持在0.2%至0.4%之间。

2.1.3 温度对暂堵剂性能的影响

调节暂堵剂溶液的pH=6.5，单体配比m(AA):m(AM):m(SiO₂)=47:48:5，单体浓度为8%，交联剂加量为单体质量的0.05%，引发剂加量为单体质量的0.2%，调节温度50、60、70、80、90℃，记录暂堵剂的成胶时间与强度，结果见图5。

由图5可知，当温度低于70℃时，引发剂的分解速率较低，导致凝胶时间大大延长，凝胶溶液无法形成凝胶。然而，当温度高于90℃时，引发剂的分解速率过高，凝胶溶液的黏度迅速增加，导致凝胶时间过短。在这种情况下，胶凝剂溶液无法通过井筒流入地下裂缝，从而产生堵塞井筒的风险。因此确定凝胶温度在60~70℃的温度范围内，此时暂堵剂溶液形成高强度的固态凝胶。

2.1.4 疏水单体SMA对暂堵剂性能的影响

调节暂堵剂溶液的pH=6.5，设定单体配比m(AA):m(AM):m(SiO₂)=47:48:5，单体总浓度8%，交联剂加量为单体质量的0.05%，引发剂加量为单体质量的0.5%，调节疏水单体浓度为0.3%、0.4%、0.5%、0.6%，

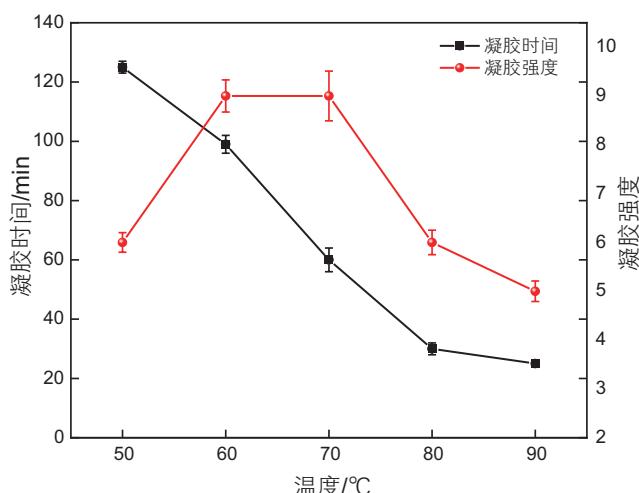


图5 温度对暂堵剂凝胶时间及凝胶强度的影响

Fig. 5 Influence of temperature on gel time and gel strength of temporary plugging agent

记录暂堵剂的成胶强度与溶胀性能，结果见图6。

从图6可以看出，随着疏水单体SMA含量的增加，暂堵剂的溶胀率降低。这是因为疏水基团由于电子极化作用，不具备形成氢键的能力。水分子倾向于排斥疏水基团，而水分子之间能够通过氢键的相互作用，构建起稳定的连接网络，疏水性分子存在暂堵剂中，可以减少水分子的进入，降低暂堵剂的溶胀；而强度增加是因为随着SMA含量的增加，缠绕在胶束中的疏水链段增多，这可以有效防止暂堵剂分子链的展开或滑移。并且暂堵剂凝胶网络之间会通过聚(甲基丙烯酸十八烷基酯)(SMA)疏水性链段十八烷基形成强分子间疏水缔合从而增强其强度，考虑暂堵剂的吸水与强度，疏水单体的浓度应该控制在0.4%~0.6%之间。

2.2 PAE结构表征

2.2.1 PAE型暂堵剂的红外光谱

暂堵剂PAE降解前与降解24 h、48 h后的红外光谱图见图7。

由图7可知，3194.50 cm⁻¹处较强的吸收峰归属于N-H的反对称伸缩振动，2921.25 cm⁻¹处较强的吸收峰归属于亚甲基的伸缩振动，1657.16 cm⁻¹处较强的吸收峰归属于酯键C=O的伸缩振动峰，1443.31 cm⁻¹处较强的吸收峰归属于伯酰胺中C-N的伸缩振动，1323 cm⁻¹处较强的吸收峰归属于C-O的伸缩振动，1044.13 cm⁻¹处较强的吸收峰是C-O-C在酯键基团中的不对称和对称拉伸振动峰，在1550~1650 cm⁻¹处未发现C=C双键吸收峰，FTIR表征结果表明AA、AM

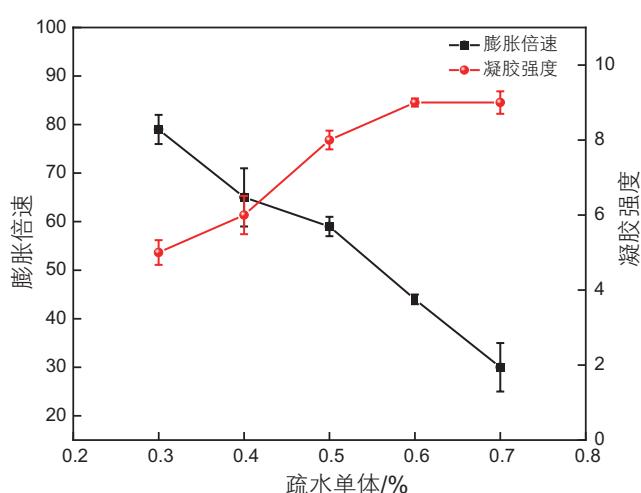


图6 疏水单体对暂堵剂性能的影响

Fig. 6 Influence of hydrophobic monomer on performance of temporary plugging agent

与 AE 是通过破坏 C=C 双键而交联的。从图中可以看出 PAE 暂堵剂降解 24 h 与 48 h 后在 1410.11 cm^{-1} 、 1410.23 cm^{-1} 出现酯键基团，这是 PAE 因发生水解作用而产生的羧基伸缩振动峰。

2.2.2 PAE 型暂堵剂的热重分析

由图 8 可知，可将 PAE 型暂堵剂的热稳定性分为两个阶段。阶段一(110~225 °C)：这一阶段的质量下降了 79%，这表明在这个阶段，暂堵剂中的大部分成分发生了热分解。分解速率曲线显示，在这个阶段，失重速率开始时迅速增加，达到一个峰值后逐渐减小。这表明在初始阶段，酰胺键和酯键的降解反应较为迅速，随后随着可降解组分的减少，反应速率逐渐降低。

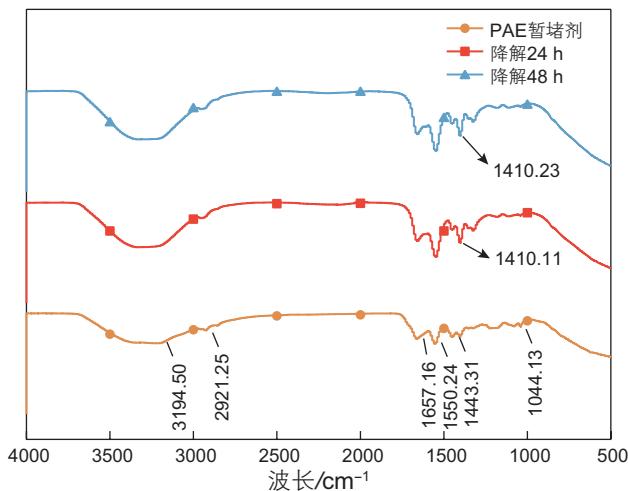


图 7 暂堵剂 PAE 与降解后的红外光谱图

Fig. 7 The infrared spectra of PAE and its degradation products

质量占比曲线显示，随着温度的升高，暂堵剂的质量占比迅速下降，表明固态物质逐渐转变为液态，并在温度进一步升高时蒸发。阶段二(225~320 °C)：在这个阶段，质量损失相对较小，质量占比稳定在 21% 左右。这表明大部分易挥发的分解产物已经蒸发，剩余的是不易挥发的小分子物质和未完全降解的暂堵剂。分解速率曲线和质量占比曲线在这个阶段趋于平缓，表明暂堵剂的热分解过程已经基本结束。通过热失重曲线的分析，得出 PAE 型暂堵剂在 70~120 °C 下表现出良好的热稳定性。

2.2.3 PAE 型暂堵剂的 SEM 分析

从图 9 可以看出，暂堵剂在凝胶化后具有相对致

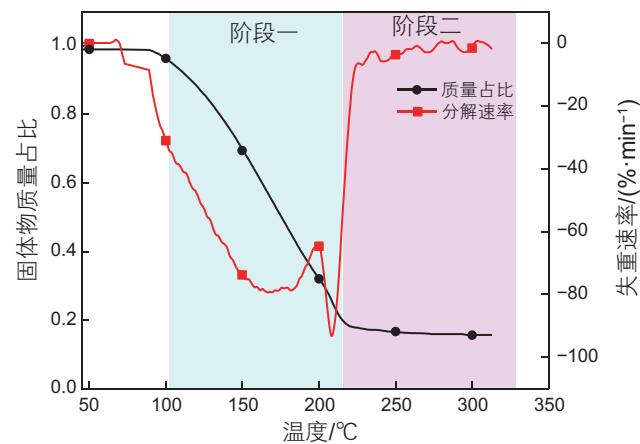


图 8 PAE 型暂堵剂热重曲线

Fig. 8 Thermogravimetric curve of PAE temporary plugging agent

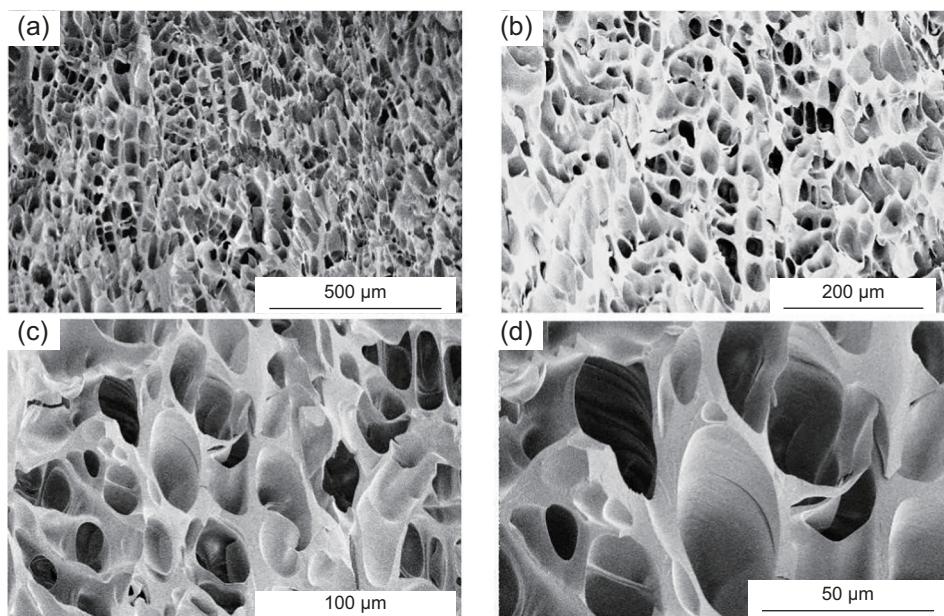


图 9 暂堵剂扫描显微镜图

Fig. 9 Scanning microscope of temporary plugging agent

密的网络，致密的网络结构有助于提高凝胶强度。同时，立体网状结构有利于抵抗外力。通过三维网络结构的适度变形，可以减少外力对暂堵剂的破坏，这有助于暂堵剂抵抗高压而不被破坏的能力。在高温与碱的作用下，网络结构逐步发生断裂现象，暂堵剂失去了原有的稳定性，逐渐恢复了流动性实现自破胶，破胶后溶液中仍有断裂的网络结构，因此降解后的破碎凝胶液体仍然具有一定粘度。

2.3 可降解性能评价

2.3.1 温度对暂堵剂降解性能的影响

由图 10 可见，当温度超过 90 °C 时，有利于酯键

的水解反应，导致凝胶的空间三维结构分解成线性分子链，由于负电荷之间的斥力，分子链之间的距离逐渐增加，进一步促进水解反应。当温度从 70 °C 升高到 120 °C 时，降解时间从 112 h 缩短到 48 h。原因是酯键的水解反应是可逆的，在高温条件下会促进酯键的水解反应，反应产生的羧酸再与环境中的 OH⁻ 反应，进一步促进交联剂丙烯酸酯中的 C-O 单键的断开，RCO⁻ 部分与水中的 OH⁻ 结合，而 OR 部分与水中的 H⁺ 结合，生成羧酸。生成的羧酸随后与氢氧化钠发生中和反应，促使水解平衡向水解方向移动。

2.3.2 pH 值对暂堵剂降解性能的影响

由图 11 可知，在酸性条件下，由于酸性溶液中主

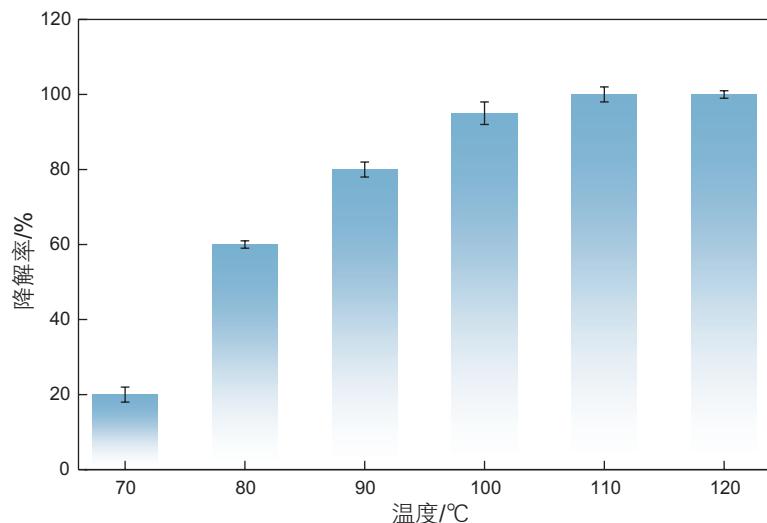


图 10 温度对暂堵剂降解性能的影响

Fig. 10 Effect of temperature on degradation performance of temporary plugging agent

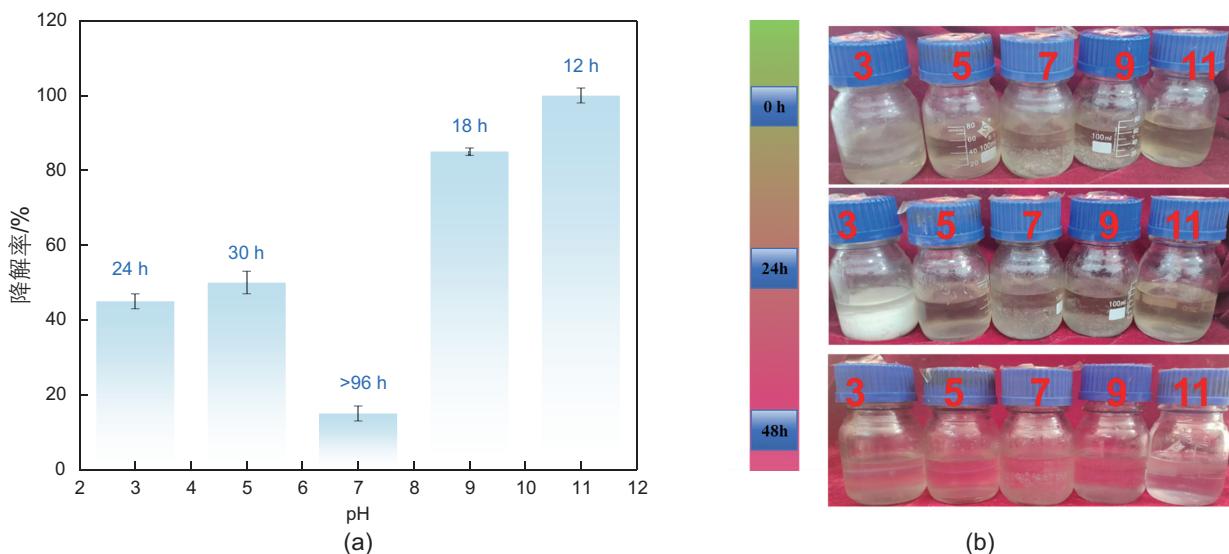


图 11 pH 值对暂堵剂降解性能的影响

Fig. 11 Effect of pH value on degradation performance of temporary plugging agent

要存在 H^+ , 这抑制了羧基的水解, H^+ 的半径很小, 很容易进入暂堵剂表面的吸附层, 此时, 分子链之间的吸引力占主导地位, 暂堵剂表现出脱水变硬趋势。当溶液由于压力差而进入暂堵剂内部时, 吸力增加, 排斥力减弱。在中性条件下, 水中的游离阴离子和阳离子较少, 分子链上的整体外力较小, 主导力是带负电荷的分子链之间的排斥力, 它们倾向于伸展成线性链, 此时, 分子链之间的孔隙较大, 溶液可以不受阻碍地进入暂堵剂。在碱性条件下, 溶液中有许多 OH^- , 扩散进入扩散层, 增加了暂堵剂表面的负电荷和分子链之间的排斥力。由于分子链之间的距离增加, 携带 OH^- 的溶液更容易进入暂堵剂, OH^- 有效破坏酯键的可能性增加, 导致暂堵剂的降解更加充分, 并且降解

时间更短。

2.3.3 矿化度对暂堵剂降解性能的影响

在 120 °C 条件下, 矿化度对 PAE 降解行为的影响曲线如图 12 所示, 从图 12 中可以看出, 随着溶液矿化度的增加, PAE 的降解时间有延长的趋势, 降解速率随矿化度的增加而降低, 说明金属盐离子对 PAE 的降解有抑制作用。当矿化度从 20 g/L 增加到 50 g/L 时, PAE 的完全降解时间从 122 h 延长到 140 h, 这一方面是因为水解介质中盐离子浓度的增加减小了 PAE 与外界盐溶液之间的渗透压差, 导致 PAE 吸水率降低, 降解时间延长; 另一方面, 盐离子在 PAE 分子链上的吸附导致分子链收缩卷曲, 减少了与水分子的接触面积, 使水分子难以进入 PAE 内部。因此, PAE 的降解效果减弱, 降解速率降低, 完全降解时间延长。

2.4 PAE 暂堵剂与普通暂堵剂降解性能对比

暂堵剂的降解实验结果如图 13 所示, 可以看出 PAE 型暂堵剂在 48 h 后基本完全降解, 而普通型暂堵剂超过 96 h 依然不能实现自降解。这是因为亚甲基双丙烯酰胺结构稳定, 即使在高温下也不能被降解, 需要外加其他破胶剂才能被破胶, 而 PAE 型暂堵剂加入 15%NaOH 可以实现自降解, 减少后期破胶的成本。

2.5 封堵性能测试

如图 14(a)所示, 本文研究了 5 种不同交联度的可降解暂堵剂, 封堵率均为 90% 以上, 并且随着交联度的递增, 暂堵剂的封堵率呈现出逐渐上升的趋势, 填砂管内成功形成了长度为 30 cm 的凝胶体, 在

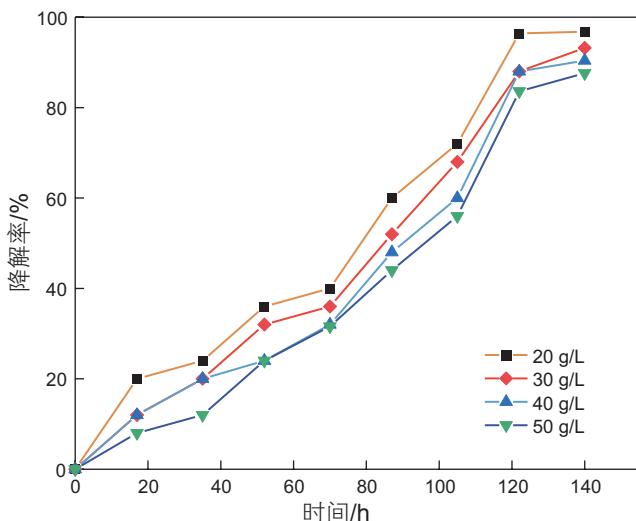


图 12 矿化度对暂堵剂降解性能的影响

Fig. 12 Effect of salinity on degradation performance of temporary plugging agent

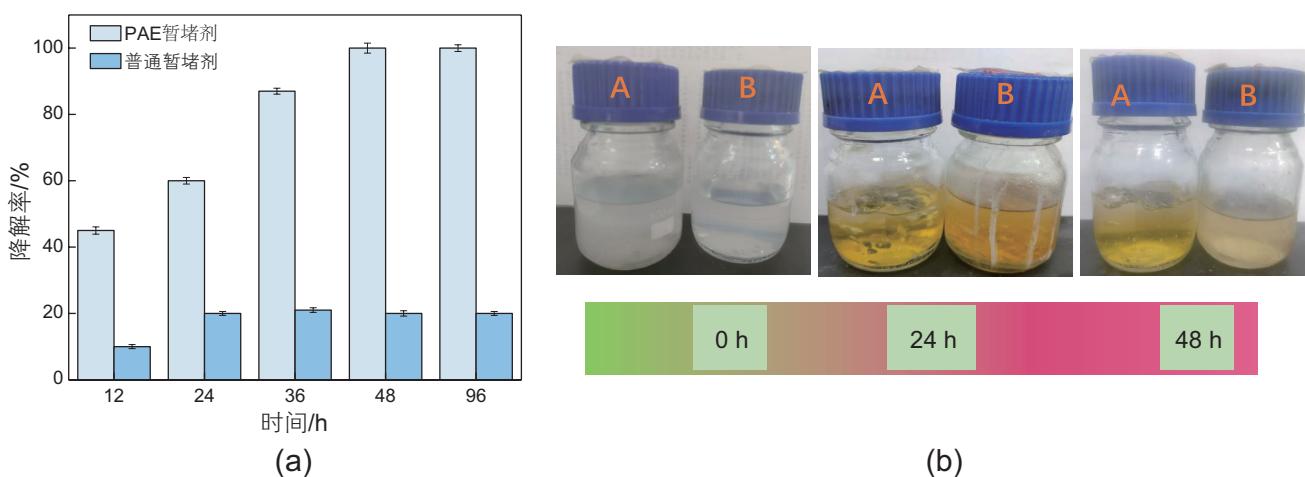


图 13 (a) PAE 暂堵剂与普通暂堵剂降解效率对比 (b) 暂堵剂降解对比实验 (A 为普通暂堵剂, B 为 PAE 型暂堵剂)

Fig. 13 (a) The comparison of degradation efficiency between PAE and ordinary plugging agent (b) The degradation experiments of temporary plugging agent (A is ordinary plugging agent, B is PAE type plugging agent)

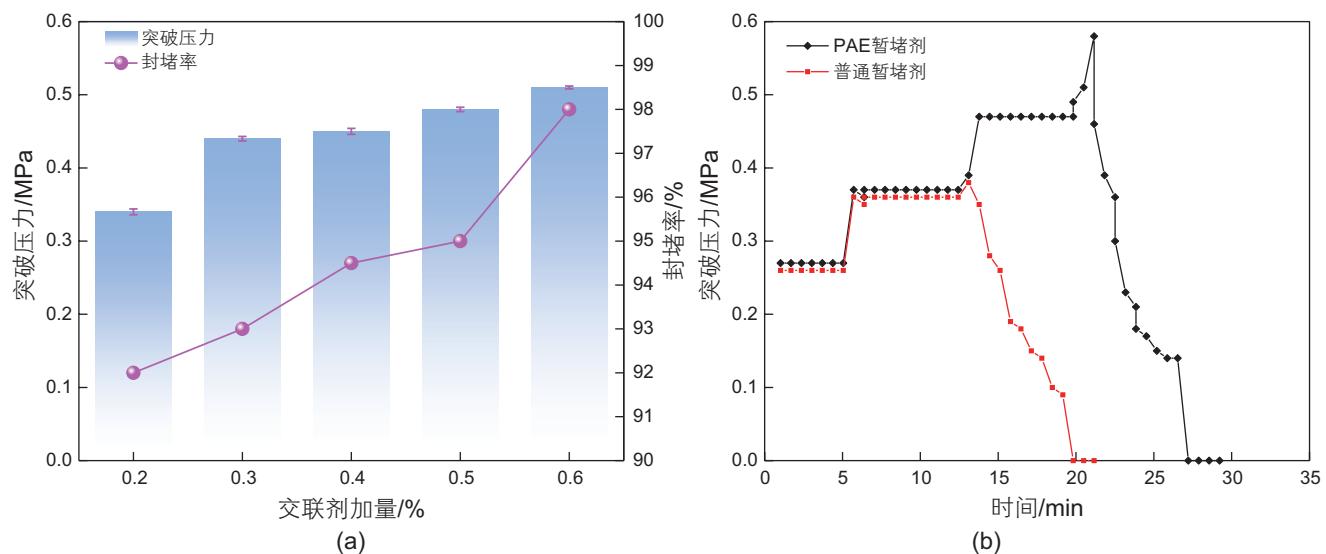


图 14 (a) 不同交联度 PAE 暂堵剂的封堵率和突破压力 (b) 普通暂堵剂和 PAE 暂堵剂自降解突破压力对比

Fig. 14 (a) The plugging rate and breakthrough pressure of PAE temporary plugging agent with different cross-linking percent
(b) The comparison of breakthrough pressure of self-degradation between normal and PAE temporary plugging agents

表 2 暂堵剂成胶与破胶后的岩心渗透率恢复率

Table 2 Core recovery rates after cementing and breaking of temporary plugging agent

岩心编号	岩心渗透率 $K/(10^{-3} \mu\text{m}^2)$	恢复后渗透率 $K_2/(10^{-3} \mu\text{m}^2)$	渗透率恢复值 /%
1	1596.4	1477.7	92.56
2	1965.2	1855.3	94.41
3	2139.9	2001.5	93.53

0.411 MPa 的压力条件下，PAE 型可降解暂堵剂凝胶显示出明显的突破现象。经过计算，PAE 暂堵剂的突破压力值为 1.870 MPa/m。

如图 14(b) 所示，普通暂堵剂的突破压力为 0.36 MPa，而 PAE 型暂堵剂的突破压力为 0.49 MPa，相较于普通暂堵剂，PAE 型暂堵剂承压提高了 36.1%。这是因为 PAE 型暂堵剂具有物理化学交联性质，并且暂堵剂中具有纳米 SiO_2 ，纳米 SiO_2 具有高硬度和强度，它们可以作为增强剂分散在暂堵剂中，进而提高整体材料的抗压强度和抗拉伸性能。纳米 SiO_2 高比表面积也使其能够更好地与井壁接触，形成更多的机械锚固点，从而提高暂堵剂的粘附力和抗滑移能力。

2.6 岩心渗透率恢复能力

由表 2 可以发现，这 3 组岩心的渗透率恢复值都达到了 90% 以上，说明对地层伤害率较小。这是因为暂堵剂内部含有可降解的酯基基团，当酯键发生水解时，暂堵剂由固态凝胶变成溶液状态，破胶后岩心渗透率迅速恢复。

2.7 纳米复合凝胶自降解暂堵剂高强度暂堵及降解机理分析

2.7.1 高强度暂堵机理

高强度暂堵机理如图 15(a) 所示。以疏水单体作为物理交联网络引入到自由基聚合而成的化学交联网中，形成物理化学复合交联型的可降解暂堵剂，在此过程中物理交联网络是通过聚合物链之间的非共价键的相互作用形成的，是可逆的动态网络，通常对外部刺激（如温度、pH）表现出一定的响应。在反应溶液中，水和疏水部分被物理交联网络吸引在一起，发生了一种称为疏水缔合的结构化相互作用，这种相互作用相对于氢键等其他弱分子间相互作用更强。疏水单体作为物理交联点与化学交联链相互连接，将亲水性聚合物交联成三维网络，而加入的纳米 SiO_2 进入交联后三维网络中，明显提高了暂堵剂的强度和硬度，从而形成高强度的可降解暂堵剂。

2.7.2 降解机理分析

暂堵剂降解机理如图 15(b) 所示，在油藏温度范围内，暂堵剂经过一段时间的稳定性后，可实现自破

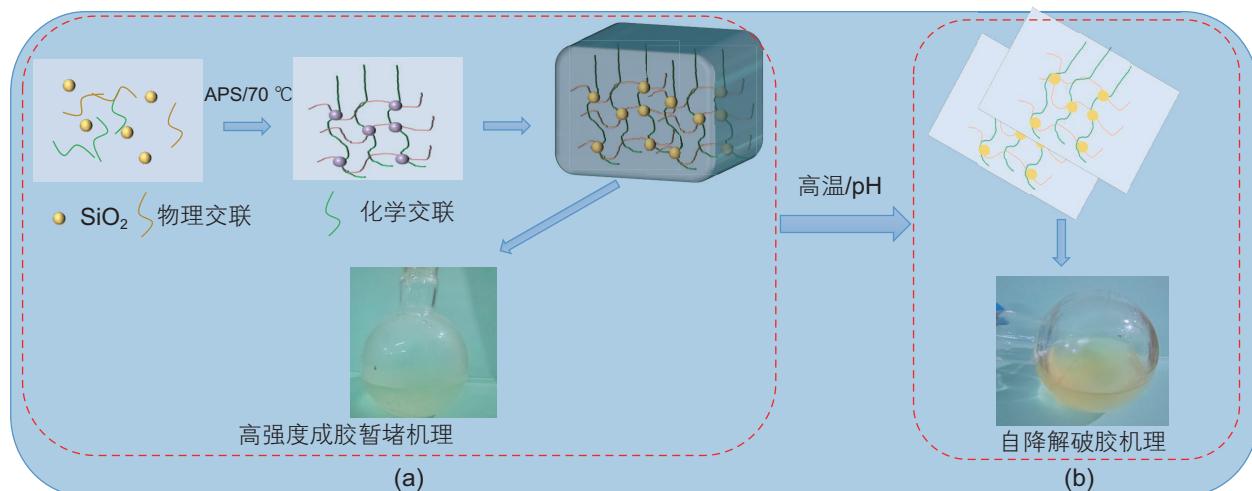


图 15 自降解暂堵剂成胶与降解机理

Fig. 15 Self-degradable temporary plugging agent gel formation and degradation mechanism

胶。在发生聚合反应时，暂堵剂分子链间斥力显著增加，立体位阻效应显著，从而提高了网状结构的稳定性，延长了网状结构的稳定时间。暂堵剂的自降解性能通过两个机制来实现。首先，碱性环境能够破坏暂堵剂分子间的物理交联网络结构，这种结构的破坏来自于碱性条件下的离子强度变化、氢键的重组以及电荷屏蔽效应的改变；其次，碱性环境能促进酯键的皂化反应，高分子链段中的酯基会被水解而断裂，三维网状结构也会逐步解体，形成一种层状结构，层状结构再慢慢地分解成不规则的线状结构，使聚合物分子被分解成低分子量、低粘度的水溶液。

3 结论

本文研究了一种具备凝胶时间可控和自发热降解特性的暂堵剂，分析了多种因素对暂堵剂凝胶性能的影响，包括承压能力、可降解性以及对地层的伤害率，通过研究暂堵剂的可降解性能和微观结构，揭示了纳米复合凝胶自降解暂堵剂 PAE 的凝胶化与自降解机制，主要结论如下：

参考文献

- [1] 樊勇杰, 周长顺, 张红岗, 等. 靖吴油区中高含水区块控水增油技术研究与应用 [J]. 长江大学学报(自科版), 2016, 13(29): 49–54, 6. [FAN Y J, ZHOU C S, ZHANG H G, et al. Research and application of water control and oil increase technology in middle and high water cut block in Jingwu oil region [J]. Journal of Yangtze University (Science Edition), 2016, 13(29): 49–54, 6.]
- [2] 秦思捷. 溶胀性可降解颗粒暂堵剂性能研究及应用评价 [D]. 中国石油大学(北京), 2021. [QIN S J. Properties and application evaluation of swelling degradable Particle temporary plugging agent [D]. China University of Petroleum (Beijing), 2021.]
- [3] 崔传智, 孙莲婷, 单高军, 等. 多层合采油井的多措施同步优化方法 [J]. 石油学报, 2023, 44(8): 1356–1364, 1381. [CUI C Z, SUN

(1) 50~80 °C 下，当单体质量比为 $m(AA):m(AM):m(SiO_2)=47:48:5$ 、单体浓度占总质量的 8%，引发剂 APS、交联剂 AE、疏水单体 SMA 加量为单体质量的 0.3%、0.05%、0.3% 时，成功合成了凝胶型暂堵剂 PAE。

(2) PAE 暂堵剂展现出优异的自降解性能，在 90~120 °C 环境下可于 3~10 h 内降解，降解后粘度低于 10 mPa·s，有效降低了后期破胶的成本和环境影响。

(3) 通过岩心驱替和填砂管实验，暂堵剂封堵实验结果表明，PAE 的承载压力保持在 1.870 MPa/m 以上，封堵效率超过 90%，能够满足重复压裂作业的要求。岩心恢复率 90% 以上，具备高效的封堵能力和良好的地层适应性。

(4) 暂堵剂 PAE 具有聚合交联形成的致密三维网络微观结构，使其具有良好的承压能力。以疏水单体作为物理交联网络引入到自由基聚合而成的化学交联网中，形成物理化学复合交联型的可降解暂堵剂，通过加入纳米 SiO_2 可提高暂堵剂的耐温性能。在高温下，加入 NaOH 会使得化学交联中的酯基水解，发生皂化反应，导致凝胶逐渐被破坏，暂堵剂自发降解。

- L T, SHAN G J, et al. Multi-measure synchronous optimization method for multi-zone combined production Wells [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2023, 44(8): 1356–1364, 1381]
- [4] 徐培富, 辛显康, 喻高明, 等. Y油田低渗透油藏高含水阶段提高采收率研究[J]. 当代化工, 2024, 53(1): 141–147. [XU P F, XIN X K, YU G M, et al. Study on enhanced oil recovery in high water cut stage of low permeability reservoir in Y oilfield [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2024, 53(1): 141–147.]
- [5] 贾飞雄, 闫彦东, 吴钰. 瓦窑堡采油厂中山川油区旧井长4+5、长6油层二次压裂技术探讨[J]. 中国石油和化工标准与质量, 2014, 34(10): 159, 126. [JIA F X, YAN Y D, WU Y. Discussion on secondary fracturing technology of Chang 4+5 and Chang 6 reservoirs of old well in Zhongshan Chuan Oil Field of Wayaopu Oil Production Plant [J]. *China Petroleum and Chemical Standards and Quality*, 2014, 34(10): 159, 126.]
- [6] 慕立俊, 李向平, 喻文锋, 等. 超低渗透油藏水平井重复压裂新老缝合理配比研究[J]. 石油钻探技术, 2023, 51(3): 97–104. [MU L J, LI X P, YU W F, et al. Study on the reasonable ratio of new and old fractures in horizontal well refracturing in ultra-low permeability reservoir [J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2023, 51(3): 97–104.]
- [7] ZHOU H, WU X, SONG Z, et al. A review on mechanism and adaptive materials of temporary plugging agent for chemical diverting fracturing[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 212: 110256.
- [8] DONG B, PU X, DENG J, et al. Study on the dosage of temporary plugging agent for steering fracturing[C]//IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. IOP Publishing, 2019, 371(4): 042044.
- [9] LI H, WANG Y, QIAO L, et al. Preparation and performance evaluation of a hydrophobically associating polymer as a high-strength water-swelling temporary plugging material[J]. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 2020, 56(4): 707–717.
- [10] WANG Y, FAN Y, WANG X. Study on migration law of multiscale temporary plugging agent in rough fractures of shale oil reservoirs[J]. *Frontiers in Physics*, 2023, 11: 1228006.
- [11] KANG S, PU C, WANG K, et al. Investigation of the oil-soluble particulate temporary plugging agent-assisted water huff ‘n’ puff enhanced oil recovery in tight oil reservoirs[J]. *SPE Journal*, 2023, 28(05): 2346–2364.
- [12] LI C, QIN X, LI L, et al. Preparation and performance of an oil-soluble polyethylene wax particles temporary plugging agent[J]. *Journal of Chemistry*, 2018, 2018: 1–7.
- [13] WU G, CHEN Z, ZHANG A, et al. Experimental studies on the performance evaluation of water-soluble polymers used as temporary plugging agents[J]. *Frontiers in Physics*, 2023, 11: 1174268.
- [14] LI C, HUANG F, ZHANG X, et al. Research and application of water-soluble temporary plugging agent[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2020, 780(5): 052021.
- [15] ZHONG Y, ZHANG H, FENG Y, et al. A composite temporary plugging technology for hydraulic fracture diverting treatment in gas shales: Using degradable particle/powder gels (DPGs) and proppants as temporary plugging agents[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 216: 110851.
- [16] LIU J, FU H, LUO Z, et al. Preparation and performance of pH-temperature responsive low-damage gel temporary plugging agent[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 662: 130990.
- [17] 胡安邦, 于小荣, 彭凯南, 等. 聚酯类颗粒暂堵剂的降解规律及水解机理[J]. 精细化工, 2024. [HU A B, YU X R, PENG K N, et al. Degradation and hydrolysis mechanism of polyester particle temporary plugging agent [J]. *Fine Chemical Industry*, 2024.]
- [18] 王美玉. 高温油藏用聚合物凝胶暂堵剂的制备及性能研究[D]. 天津大学, 2019. [WANG M Y. Preparation and properties of polymer gel temporary plugging agent for high-temperature oil reservoir [D]. Tianjin University, 2019]
- [19] 刘豇瑜, 张亚红, 张晖, 等. 高强度纤维复合暂堵剂试验研究及现场应用[J]. 石化技术, 2017, 24(8): 101–104, 181. [LIU J Y, ZHANG Y H, ZHANG H, et al. Experimental study and field application of high strength fiber composite temporary plugging agent [J]. *Petrochemical Technology*, 2017, 24(8): 101–104, 181.]
- [20] FANG Y, FANG J, ZHANG X, et al. Development and performance test of an expansive particle temporary plugging agent[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2023, 2539(1): 012014.
- [21] LUO Y, HAN S, KONG H, et al.. An experimental investigation on the influence of temporary plugging fibers and particles on the fracture conductivity[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2022, 984(1): 012009.
- [22] ZHANG D, ZHAO W, WU Y, et al. Facile droplet microfluidics preparation of larger PAM-based particles and investigation of their swelling gelation behavior[J]. *e-Polymers*, 2019, 19(1): 579–593.
- [23] LAI N, TIAN Y, WANG J, et al. Establishment of temperature - strength response prediction model of supramolecular gel temporary plugging agent by response surface method analysis[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(9): e55004.
- [24] WANG Y, LIU D, LIAO R, et al. Study of adhesive self-degrading gel for wellbore sealing[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2022, 651: 129567.
- [25] CHEN Y, GEEVER L M, KILLION J A, et al. Review of multifarious applications of poly (lactic acid)[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 2016, 55(10): 1057–1075.

- [26] KASEEM M. Poly(lactic acid) composites[J]. Materials, 2019, 12(21): 3586.
- [27] TOSAKUL T, SUETONG P, CHANHOT P, et al. Degradation of polylactic acid and polylactic acid/natural rubber blown films in aquatic environment[J]. Journal of Polymer Research, 2022, 29(6): 242.
- [28] TANG X, DUAN W, YANG M, et al. Construction and degradation mechanism of polylactic acid-pH-responsive microgel composite system plugging system[J]. Journal of Dispersion Science and Technology, 2023, 44(13): 2532–2540.
- [29] LIU C, ZOU H, WANG Y, et al. Degradation behavior and mechanism of P(AM/AA/AMPS)@PLA core-shell self-degrading temporary plugging agent[J]. Journal of Molecular Liquids, 2024, 393: 123656.
- [30] 杨宝泉. ZD-1 暂堵剂的研究及应用[J]. 大庆石油地质与开发, 2003, (02): 51–52+70. [YANG B Q. Research and application of ZD-1 temporary plugging agent [J]. Daqing Petroleum Geology and Development, 2003, (02): 51–52+70.]
- [31] 郭程飞. 低渗透裂缝性油藏弱凝胶调剖实验研究[D]. 成都理工大学, 2015. [GUO C F. Experimental study on profile control of weak gel in low permeability fractured reservoir [D]. Chengdu University of Technology, 2015.]
- [32] 徐洋, 何旺, 左振君, 等. 新型暂堵酸化用自降解暂堵剂的制备及现场应用[J]. 合成化学, 2022, 30(02): 98–106. [XU Y , HE W, ZUO Z J, et al. Development and field application of a novel self-degrading temporary plugging agent for temporary plugging acidification [J]. Chinese Journal of Synthetic Chemistry, 2022, 30(02): 98–106.]
- [33] CHEN M, CHEN X, ZHANG C, et al. Kaolin-enhanced superabsorbent composites: synthesis, characterization and swelling behaviors[J]. Polymers, 13(8): 1204

(编辑 马桂霞)

第一作者及通信作者: 金辉(1981 年—), 高级工程师, 主要从事采油气工程方向研究, jinhuicq@petrochina.com.cn。