

聚酯类颗粒暂堵剂的降解规律及水解机理

胡安邦^{1,2}, 于小荣^{1,2*}, 彭凯南¹, 杨周¹, 杨欢¹, 苏高申¹

(1. 长江大学 化学与环境工程学院, 湖北 荆州 434023; 2. 页岩油气富集机理与高效开发全国重点实验室, 北京 102206)

摘要: 考察了盐酸和 NaOH 水溶液质量浓度、温度对聚乳酸 (PLA)、聚乙交酯 (PGA)、聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯 (PBAT) 降解性能的影响, 通过 FTIR、XRD、SEM 探究了聚酯类颗粒作为酸压暂堵剂的降解规律和水解机理, 并对其封堵性能进行了评价。结果表明, 盐酸或 NaOH 水溶液质量浓度越大, 温度越高, PLA、PGA、PBAT 完全降解时间越短, 在相同质量浓度下, 它们在 NaOH 水溶液中降解比在盐酸中更快; 同样条件下, 降解速率由大到小的 3 种聚酯类颗粒暂堵剂排序为 PGA>PLA>PBAT。聚酯类颗粒暂堵剂在降解初期, 酯基开始水解, 颗粒表面出现孔洞, 颗粒体积略微减小; 随着降解的进行, 水解优先发生在无定形区, 结晶度增大, 羰基指数减小, 羟基指数增大, 颗粒表面孔洞增多, 体积进一步缩小; 降解后期, 结晶区开始水解, 结晶度减小, 聚合物分子链大量断裂, 直至完全降解。封堵性能 (承压能力) 由大到小排序为 PLA>PGA>PBAT, 聚酯类颗粒暂堵剂与水的固液比 (g:L) 为 150:1 的 PLA、PGA、PBAT 突破压力分别为 11.7、10.9、7.5 MPa; 注入聚酯类颗粒暂堵剂的固液比越大, 封堵层越致密, 承压能力越强。

关键词: 聚酯类颗粒暂堵剂; 聚乳酸; 聚乙交酯; 聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯; 降解规律; 水解机理; 封堵性能; 油田化学品

中图分类号: TE39 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 09-2038-07

Degradation rule and hydrolysis mechanism of polyester particles temporary plugging agents

HU Anbang^{1,2}, YU Xiaorong^{1,2*}, PENG Kainan¹, YANG Zhou¹, YANG Huan¹, SU Gaoshen¹

(1. College of Chemical & Environmental Engineering, Yangtze University, Jingzhou 434023, Hubei, China; 2. State Key Laboratory of Shale Oil and Gas Enrichment Mechanisms and Efficient Development, Beijing 102206, China)

Abstract: The effects of mass concentration of hydrochloric acid and NaOH aqueous solutions and temperature on the degradation performance of polylactic acid (PLA), polyglycolide acid (PGA) and poly(butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) were investigated. The degradation rule and hydrolysis mechanism of polyester particles as acid pressure temporary plugging agent were analyzed by FTIR, XRD and SEM, with the blocking performance further evaluated. The results showed that larger mass concentration of hydrochloric acid or NaOH solution and higher temperature led to shorter degradation time of PLA, PGA and PBAT, and faster degradation of PLA, PGA and PBAT in NaOH aqueous solution than in hydrochloric acid at the same mass concentration. Under the same conditions, of the three kinds of temporary plugging agents, PGA exhibited the highest degradation rates, PLA the middle, while PBAT the lowest. At the initial stage of degradation, the ester group began to hydrolyze, leading to pores appearing on the particle surface and slight decrease in the particle volume. As degradation progressed, hydrolysis preferentially occurred in the amorphous region, with crystallinity increased, carbonyl index decreased, hydroxyl index increased, surface pores increased, and the volume decreased further. At the later stage of degradation, the crystallization zone began to hydrolyze, the crystallinity decreased, and the molecular

收稿日期: 2023-09-07; 定用日期: 2023-12-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230749

基金项目: 国家自然科学基金企业创新发展联合基金项目 (U19B6003-05)

作者简介: 胡安邦 (1999—), 男, 硕士生, E-mail: 3238249621@qq.com。联系人: 于小荣 (1988—), 女, 讲师, E-mail: yxr_cjdx@163.com。

chain of the polymer was broken in large numbers until it was completely degraded. The blocking performance (pressure capacity) was ranked as PLA > PGA > PBAT in descending order. The breakthrough pressure of PLA, PGA and PBAT with a solid-liquid ratio (g : L) of polyester particle temporary plugging agent to water was 11.7, 10.9 and 7.5 MPa, respectively. The temporary plugging agent of polyester particles with a larger solid-liquid ratio displayed denser plugging layer and stronger bearing capacity.

Key words: polyester particles temporary plugging agents; polylactic acid; polyglycolide acid; poly(butylene adipate-co-terephthalate); degradation rule; hydrolysis mechanism; blocking performance; oil field chemicals

碳酸盐岩油气藏是中国油气发展战略主阵地之一^[1-2], 存在储层温度高、地层结构复杂和非均质性差等不利因素^[3-4], 常规增产措施效果不佳^[5]。化学暂堵酸压技术是提高碳酸盐岩油气藏产量的主流方法^[6], 其关键在于酸压暂堵剂的选择。常用的酸压暂堵剂主要有可降解纤维、覆膜粉砂、碳酸钙、苯甲酸片、粉陶、油溶性树脂等。可降解纤维暂堵效果好, 但其现场操作难度大, 施工工艺有待进一步优化; 覆膜粉砂易封堵天然裂缝, 不利于生产^[7]; 碳酸钙不适用于大裂缝的封堵^[8]; 苯甲酸片无法降解, 会对储层造成不可逆伤害^[9]; 粉陶在高温下难降解, 对储层污染较大; 油溶性树脂耐温性差, 不适用于高温储层^[10]。

聚酯类生物可降解颗粒^[11-12]具有降解彻底、环境友好等优势^[13-16], 已引起油田工作者的广泛关注。黄朵等^[17]探究了影响聚乳酸(PLA)颗粒降解的因素, 结果发现, 高温、酸性环境对PLA的降解有促进作用, 但PLA颗粒在不同温度、不同酸碱度条件的降解规律尚不明确; 李美娟^[18]将PLA和聚乙交酯(PGA)进行复合改性, 得到了PLA/PGA复合颗粒暂堵剂, 该暂堵剂在90℃具有良好的降解性能和暂堵性能, 但未提及更高温下的降解情况。目前, 聚酯类生物可降解颗粒作为酸压暂堵剂的研究较少, 对其在暂堵酸压领域的降解规律、水解机理和应用性能尚不明确。

本文拟以PLA、PGA、聚己二酸-对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT)3种典型的聚酯类颗粒为代表, 探究聚酯类颗粒暂堵剂在不同质量浓度盐酸、NaOH水溶液和不同温度下的降解规律, 借助FTIR、XRD、SEM分析降解前后聚酯类颗粒暂堵剂的化学结构、聚集态结构、微观形貌的变化, 阐述其水解机理, 并对其封堵性能进行评价, 以期对聚酯类颗粒暂堵剂在暂堵酸压领域的应用提供数据支撑和理论指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

PLA(AI-1003型)、PGA(AI-2005型)、PBAT(AI-8001型), 相对分子质量均为60000, 工业级,

深圳光华伟业股份有限公司; 盐酸, AR, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 羟丙基瓜尔胶, 工业级, 山东广浦生物科技有限公司。

Nicolet 6700型傅里叶变换红外光谱仪, 美国Thermo Fisher Scientific公司; X'Pert PRO型粉末X射线衍射仪, 荷兰PANalytical公司; TESCAN-MIRA3型扫描电子显微镜, 泰思肯贸易(上海)有限公司; 裂缝暂堵评价装置, 实验室自制。

1.2 表征方法与性能测试

1.2.1 表征方法

FTIR测试: 采用KBr压片法测试聚酯类颗粒暂堵剂降解过程中的化学结构变化, 测试条件为扫描次数32次、分辨率 2 cm^{-1} 、波数范围 $4000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 。

XRD测试: 采用XRD测试聚酯类颗粒暂堵剂降解过程中的聚集态结构变化, 测试条件为工作电压40 kV、工作电流40 mA、扫描范围 $2\theta=5^\circ\sim 40^\circ$ 、扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。SEM测试: 观察聚酯类颗粒暂堵剂降解过程中的微观形貌演变, 样品经干燥、喷金后进行测试, 测试电压10 kV。

1.2.2 降解性能测试

将10 g (m_1) 聚酯类颗粒暂堵剂与100 mL去离子水置于反应釜中, 于60~150℃反应, 每隔一定时间取出, 过滤、洗涤、干燥, 称取固体剩余物的质量(m_2 , g), 重复此过程, 直至聚酯类颗粒暂堵剂完全降解, 此时降解时间为完全降解时间。通过式(1)计算质量损失率(η , %), 以此评价聚酯类颗粒暂堵剂的降解情况。

$$\eta/\%=(m_1-m_2)/m_1\times 100 \quad (1)$$

为了探明聚酯类颗粒暂堵剂的水解机理, 分别借助FTIR、XRD、SEM对其化学结构变化、聚集态结构变化及微观形貌变化进行多维度综合测试, 实验温度90℃, 暂堵剂与降解溶液的固液比(g : L, 下同)为100 : 1, 于去离子水中降解。

分别考察PLA、PGA、PBAT在不同质量浓度(10、100、200 g/L)盐酸、(10、50、100 g/L)NaOH水溶液中的降解规律, 实验温度90℃, 暂堵剂与降解溶液的固液比为100 : 1。

分别考察PLA、PGA、PBAT在不同降解溶液(质量浓度100 g/L盐酸、质量浓度100 g/LNaOH

水溶液) 的不同固液比 (50 : 1、100 : 1、150 : 1) 中的降解规律, 实验温度 90 °C。

分别考察 PLA、PGA、PBAT 在不同降解温度(60、70、80、90、120、150 °C) 下的降解规律。盐酸质量浓度 200 g/L, 暂堵剂与盐酸的固液比为 100 : 1。

1.2.3 封堵性能测试

将厚度为 1 mm 的金属岩板安装在裂缝模具中, 再将裂缝模具置于夹持器中, 连接管线, 并加热至 90 °C; 注入聚酯类颗粒暂堵剂和质量分数为 0.5% 羟丙基瓜尔胶水溶液的混合液, 注入速度 5 mL/min, 记录注入过程中压力变化。

2 结果与讨论

2.1 聚酯类颗粒暂堵剂的降解规律

2.1.1 盐酸、NaOH 水溶液质量浓度的影响

图 1 为 PLA、PGA、PBAT 在水中及不同质量浓度盐酸中、不同质量浓度 NaOH 水溶液中的降解测试结果。表 1 为不同固液比的 PLA、PGA、PBAT 在质量浓度为 100 g/L 盐酸中、质量浓度为 100 g/L NaOH 水溶液中的降解测试结果。

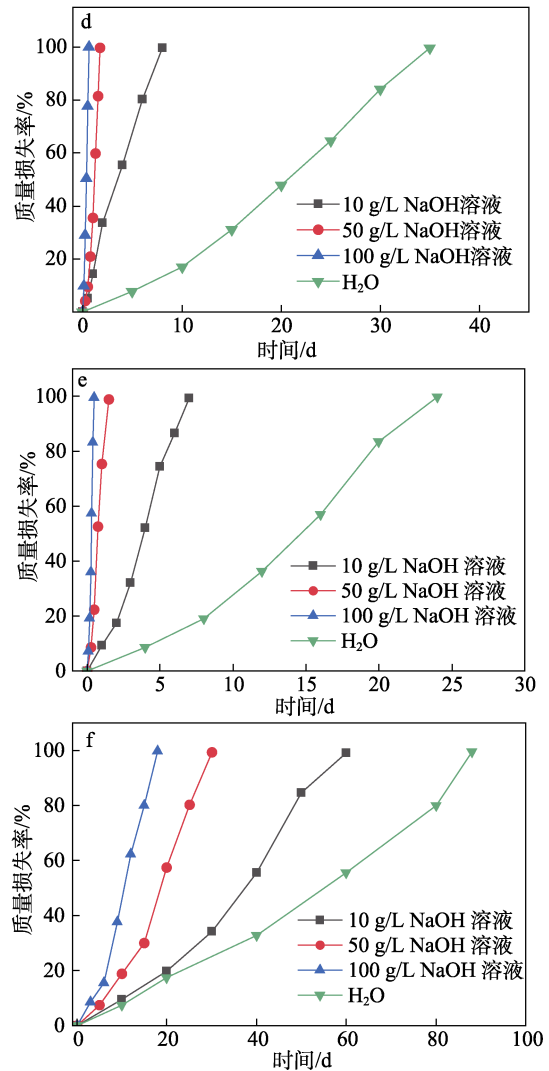
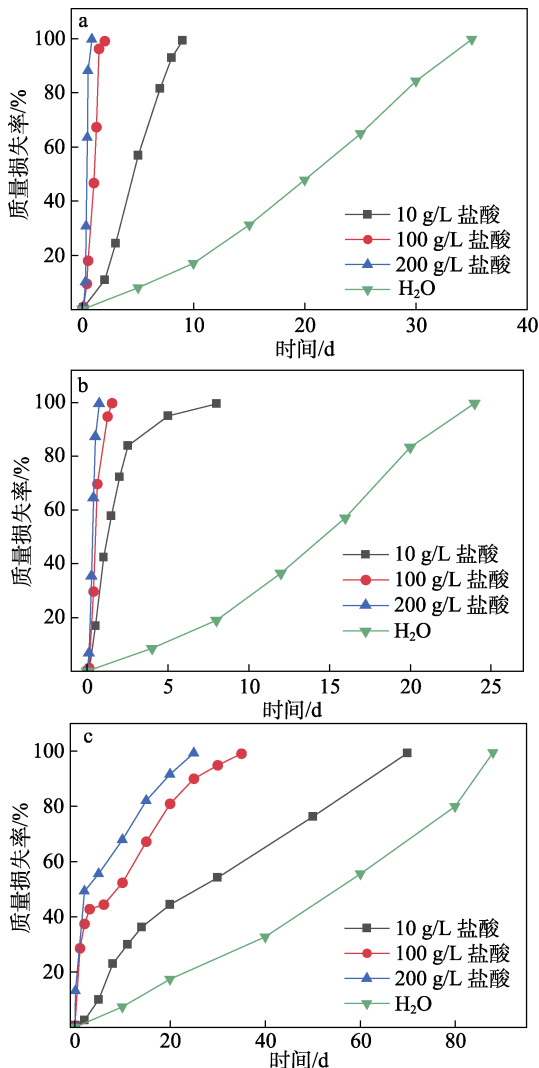


图 1 盐酸、NaOH 水溶液质量浓度对 PLA (a、d)、PGA (b、e)、PBAT (c、f) 降解性能的影响

Fig. 1 Effects of mass concentration of hydrochloric acid and NaOH aqueous solution on degradation property of PLA (a, d), PGA (b, e), PBAT (c, f)

表 1 固液比对降解性能的影响

Table 1 Effect of solid-liquid ratio on degradation property

固液比	完全降解时间/d					
	盐酸			NaOH 水溶液		
	PLA	PGA	PBAT	PLA	PGA	PBAT
50 : 1	1.9	1.4	35.0	0.5	0.4	17.9
100 : 1	2.0	1.5	35.0	0.6	0.5	18.0
150 : 1	2.2	1.6	35.5	0.7	0.5	18.2

由图 1a~c 可以发现, 3 种聚酯类颗粒暂堵剂在不同质量浓度盐酸中的降解规律相似, 即盐酸质量浓度越高, 降解速率越大, 这可能是由于聚酯类颗粒暂堵剂分子链上的酯基水解造成的, 盐酸可加快这一反应的进度, 且盐酸质量浓度越高, H⁺ 含量越高, 酯基受到 H⁺ 攻击就越多, 大量酯键发生断裂, 降解明显加快; 而在同一质量浓度盐酸中, 降解速

率由大到小的 3 种聚酯类颗粒暂堵剂排序为 $\text{PGA} > \text{PLA} > \text{PBAT}$ 。这是因为, PLA 分子链上的酯基相邻位置比 PGA 多一个甲基, 在甲基的空间位阻作用下^[19], H^+ 进攻 PLA 分子链上的酯基相对困难, 因此, PGA 比 PLA 的降解速率更大, 而 PBAT 的分子链上的对苯二甲酸丁二醇酯链段由具有空间位阻的大重复单元组成^[20], 减缓了其降解速率, 所以降解所需时间更长。

由图 1d~f 可知, NaOH 对聚酯类颗粒暂堵剂的降解起促进作用, NaOH 水溶液质量浓度越大, 3 种聚酯类颗粒暂堵剂的降解速率越大; 在同一质量浓度 NaOH 水溶液中, 降解速率由大到小的 3 种聚酯类颗粒暂堵剂排序为 $\text{PGA} > \text{PLA} > \text{PBAT}$ 。这是由于随着水分子的扩散, 聚合物分子链上的酯基开始水解, 生成的羧酸产物被 NaOH 中和, 促使酯基的水解反应向正反应方向进行, 且 NaOH 质量浓度越高, 促进作用越明显, 降解速率越大。

由图 1a~f 可以发现, 聚酯类颗粒暂堵剂在碱性条件下比在酸性条件下降解速率更大, 这是因为, 碱性条件下, 水解反应不可逆^[21], OH^- 不断中和酯水解生成的羧酸, 导致水解反应不断向正反应方向进行; 而在酸性条件下, 水解反应可逆, 因此, 碱性条件下比酸性条件下降解速率更大。

由表 1 可知, 暂堵剂与降解溶液的固液比越大, 完全降解时间越长, 降解速率越慢, 但整体上对聚酯类颗粒暂堵剂的降解速率几乎无影响。这可能是因为固液比越高, 聚酯类颗粒含量越多, 颗粒堆积在一起, 与降解溶液的接触面越小, 降解速率越慢。

2.1.2 温度的影响

图 2 为 PLA、PGA、PBAT 在盐酸中不同温度下的降解性能。

由图 2 可知, 3 种聚酯类颗粒暂堵剂的降解速率与降解温度呈正相关, 随着降解温度的提升, 完全降解时间逐渐缩短, 降解速率逐渐增大, 产生这一现象的原因可能是, 酯的水解反应为吸热反应, 温度越高, 聚合物分子链的流动性越强, 水分子运动越剧烈, H^+ 与酯基之间的碰撞几率越大, 酯基越容易水解, 聚合物分子链越容易断裂, 降解速率越大; 同一降解温度下, 降解速率由大到小的 3 种聚酯类颗粒暂堵剂排序为 $\text{PGA} > \text{PLA} > \text{PBAT}$, 这是因为, PBAT 的降解趋势与 PLA、PGA 不同, 其完全降解时间远小于 PLA 和 PGA, 且 PBAT 降解速率先大后小。这是因为, PBAT 大分子链由对苯二甲酸丁二醇酯链段和己二酸丁二醇酯链段组成, 其中对苯二甲酸丁二醇酯链段含有苯环, 其大重复单元存在空间位阻, 更不易降解, 因此, 降解过程中己二

酸丁二醇酯链段先快速降解, 之后对苯二甲酸丁二醇酯链段再缓慢降解。

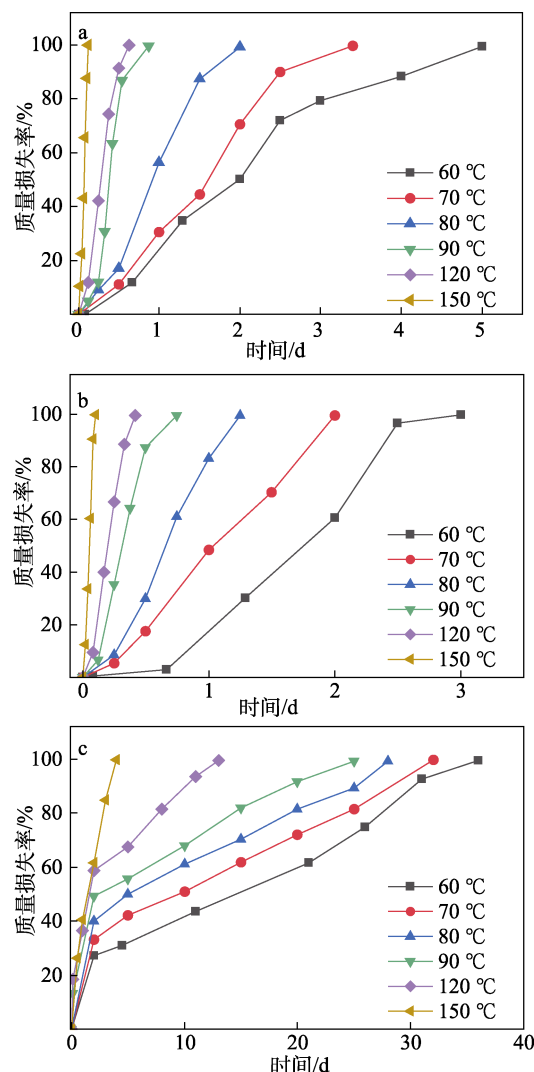


图 2 温度对 PLA (a)、PGA (b)、PBAT (c) 降解性能的影响

Fig. 2 Effects of temperature on degradation property of PLA (a), PGA (b), PBAT (c)

2.2 聚酯类颗粒暂堵剂的水解机理

2.2.1 FTIR 分析

图 3 和表 2 为 PLA、PGA、PBAT 在不同降解时间化学结构变化的 FTIR 谱图。

由图 3 和表 2 可知, PLA、PGA 均含有甲基、酯基、羟基、羧基 4 种基团^[22-24], PBAT 含有甲基、酯基、苯基、羟基、羧基 5 种基团, 与文献[25]报道相符, 且 PLA、PGA、PBAT 在降解过程中, 没有出现新的特征吸收峰, 说明并无新的基团产生。

为进一步探究降解过程中基团含量的变化, 将 1760 cm^{-1} 附近 $\text{C}=\text{O}$ 键的伸缩振动峰强度定义为 I_A , 3500 cm^{-1} 附近 $\text{O}-\text{H}$ 的伸缩振动峰强度定义为 I_B , 1457 cm^{-1} 附近 $\text{C}-\text{H}$ 的伸缩振动峰强度定为 I_C , 通过式 (2)、(3) 计算羰基指数 (CI) 和羟基指数 (HI),

对各基团含量进行半定量分析, 数据如表 3 所示。

$$CI = I_A / I_C \quad (2)$$

$$HI = I_B / I_C \quad (3)$$

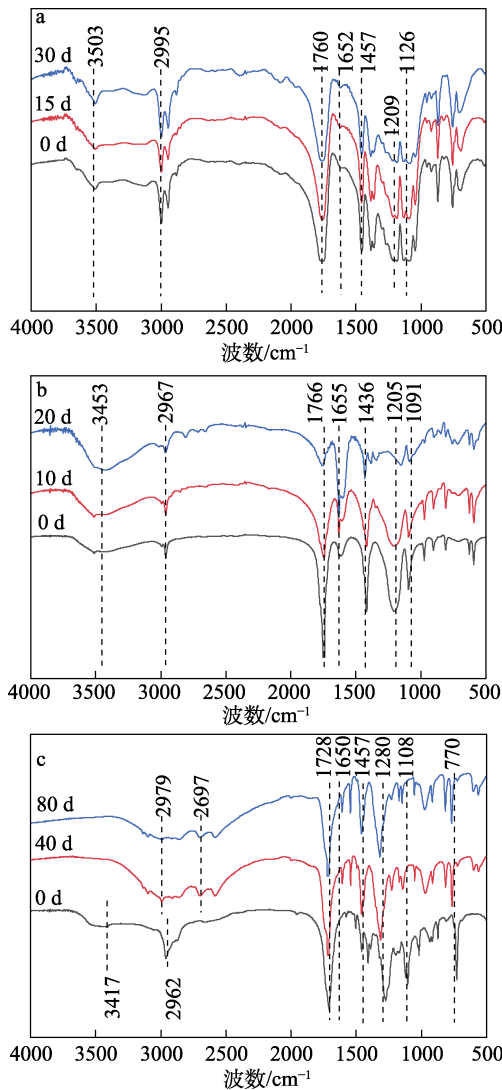


图 3 PLA (a)、PGA (b)、PBAT (c) 不同降解时间的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PLA (a), PGA (b) and PBAT (c) at different degradation times

表 2 3 种聚酯类颗粒暂堵剂的 FTIR 光谱

Table 2 FTIR spectra of three kinds of polyester-based particulate plugging agents

峰位置/cm ⁻¹			特征峰	结论
PLA	PGA	PBAT		
2995	2967	2962	C—H 的伸缩振动	含甲基
1457	1436	1457	C—H 的弯曲振动	
1760	1766	1728	酯基中 C=O 键的伸缩振动	含酯基
1209	1205	1280	C—O—C 的伸缩振动	
3503	3453	3417	醇中 O—H 的伸缩振动	含羟基
1126	1091	1108	醇中 C—O 的伸缩振动	
1652	1655	1650	羧酸中 C=O 键的伸缩振动	含羧基
—	—	770	苯环上 C—H 的面外弯曲振动	含苯基

注：“—”代表无此数据。

由表 3 可知, 随着降解时间 (0~15 d) 的增加, PLA、PGA、PBAT 的 CI 均减小, HI 均增大。CI 和 HI 的变化证明存在水解反应, 随着酯基水解的进行, 大分子链断裂, 酯基含量减少, 羟基和羧基含量增多, 引起 CI 减小, HI 增大。且随着降解时间的增加, PLA、PGA 水解反应逐渐剧烈, CI、HI 变化幅度增大, 这是因为, 随着水解反应的进行, 生成的羧酸进一步催化了水解反应的进行, 促使酯键断裂^[26]; PBAT 降解后期 CI、HI 变化幅度小, 是因为 PBAT 分子链中, 己二酸丁二醇酯链段水解较快, 而对苯二甲酸丁二醇酯链段上含有苯环, 降解相对较慢。此外, PBAT 在 3417 cm⁻¹ 处 O—H 的伸缩振动峰出现偏移, 在 2979 cm⁻¹ 附近出现一条较宽的波段 (图 3c), 这是由于 O—H 的伸缩振动造成的^[25], 说明在降解过程中, PBAT 大分子链逐渐断裂成小分子链, 小分子的己二酸和对苯二甲酸含量增大。

表 3 3 种聚酯类颗粒暂堵剂的 CI、HI

Table 3 CI and HI of three kinds of polyester-based particulate plugging agents

降解时间/d	CI			HI		
	PLA	PGA	PBAT	PLA	PGA	PBAT
0	2.13	1.70	3.33	0.32	0.23	0.12
15	1.81	1.21	1.80	0.36	0.52	0.19
30	1.38	0.88	1.60	0.44	1.61	0.23

2.2.2 XRD 分析

图 4 为 PLA、PGA、PBAT 在不同降解时间的聚集态结构变化 XRD 谱图。

由图 4 可知, PLA 在 2θ=16.4° 和 18.9° 具有较强的衍射峰 (图 4a), 分别对应 PLA 晶体中的 (200) 和 (203) 晶面^[26-28], 降解 15 和 30 d 的衍射峰强度分别为降解前的 2.92 和 2.23 倍; PGA 在 2θ=22.0° 和 28.9° 具有较强的衍射峰 (图 4b), 分别对应 PGA 晶体中的 (110) 和 (020) 晶面^[29], 降解 10 和 20 d 的衍射峰强度分别为降解前的 2.52 和 1.39 倍; PBAT 在 2θ=16.1°、17.3°、21.2°、23.1° 和 25.2° 的峰 (图 4c) 分别对应 PBAT 晶体中的 (011)、(010)、(110)、(100) 和 (111) 晶面^[25]。PLA、PGA、PBAT 降解过程中并未产生新的结晶衍射峰。由以上数据变化可知, 随着降解时间的增加, 结晶衍射峰的强度先逐渐增强, 后逐渐减弱, 甚至消失 (如图 4c 的 2θ=16.1°), 表明结晶度在降解过程中先增大后减小。结晶度先增大, 说明降解首先发生在结构较为松散的无定形区, 无定形区结构被破坏, 导致结晶度增大; 随着降解的进行, 结晶度又减小, 说明结晶区开始发生水解。结合图 3 可知, 首先无定形区酯基水解, 聚合物分子链断裂, 分子链缠结程度降低, 流动性增加, 在高流动状态下, 聚合物分子链以更有序的方式重新

排列, 导致结晶度增大; 随后水分子逐步进入结晶区, 结晶区聚合物分子链上酯键开始断裂而逐步降解, 导致结晶度降低。

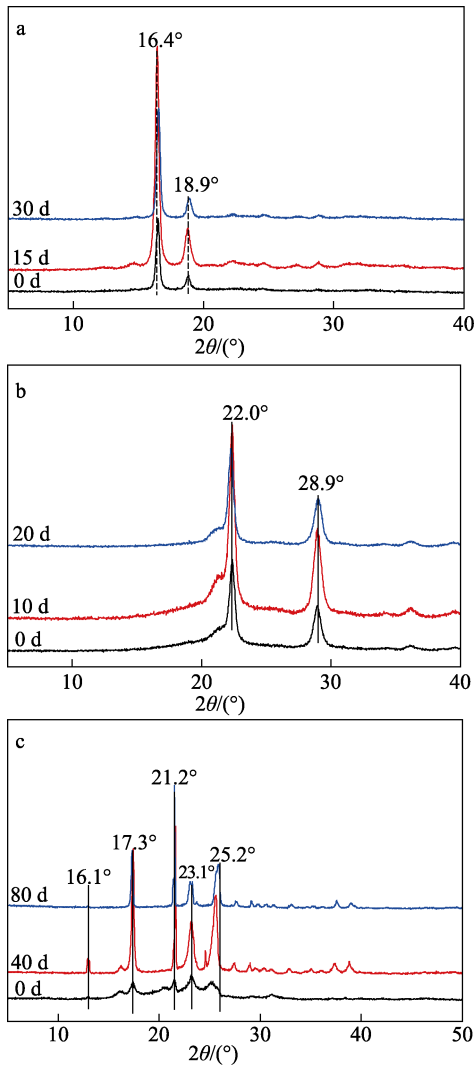


图 4 PLA (a)、PGA (b)、PBAT (c) 不同降解时间的 XRD 谱图

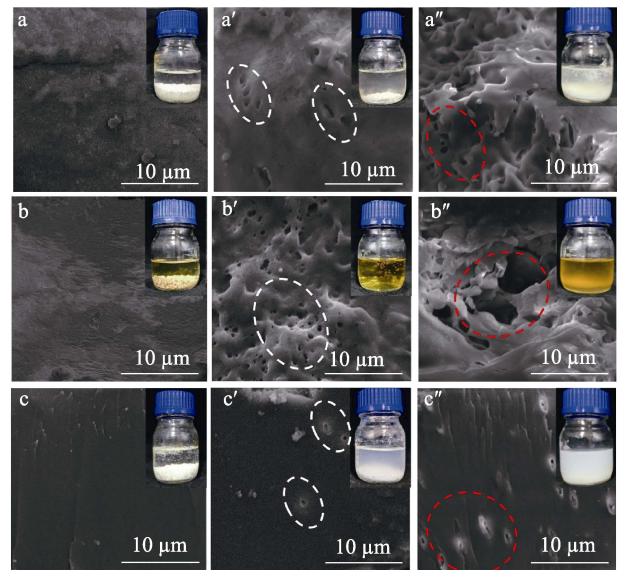
Fig. 4 XRD patterns of PLA (a), PGA (b), PBAT (c) at different degradation times

2.2.3 SEM 分析

图 5 为 PLA、PGA、PBAT 不同降解时间微观形貌变化的 SEM 图。

由图 5 可知, 降解前 PLA 颗粒表面较为平整(图 5a), 降解中期(图 5a'), 颗粒表面有大小不一、分布随机的孔洞出现, 继续降解(图 5a''), 颗粒表面侵蚀出大量凹坑; 降解前 PGA 颗粒表面较为致密(图 5b), 有细微的褶皱存在, 降解过程中颗粒表面有大量孔洞产生(图 5b'), 形成凹凸不平的外表面, 随着降解程度的加深(图 5b''), 颗粒表面出现大小不一的深孔, 呈不规则的蜂窝状分布; 降解前 PBAT 颗粒表面较为光滑(图 5c), 一段时间后(图 5c'), 颗粒表面出现少量孔洞, 整体仍较为光滑,

降解后期(图 5c''), 颗粒表面出现大量孔洞, 且由表面向内部侵蚀。由 PLA、PGA、PBAT 的降解宏观实物图(图 5 内小图)可知, 降解过程中, 3 种聚酯类颗粒暂堵剂的体积均不断缩小。这是因为, 聚酯类颗粒暂堵剂分子链上存在大量酯基, 其外表面最先与水接触, 酯基发生水解, 随着水分子向颗粒内部扩散, 酯基不断水解, 颗粒表面出现孔洞, 体积缩小。酯键的随机断裂使孔洞分布不均匀, 且深浅不一。



a、a'、a''—PLA 降解 0、15、30 d; b、b'、b''—PGA 降解 0、10、20 d; c、c'、c''—PBAT 降解 0、40、80 d

图 5 PLA、PGA、PBAT 不同降解时间的 SEM 图
Fig. 5 SEM images of PLA, PGA, PBAT at different degradation times

综合 PLA、PGA、PBAT 不同降解时间的 FTIR、XRD、SEM 结果可知, 聚酯类颗粒暂堵剂的降解分为 3 个阶段(图 6): (1) 降解初期, 水分子与聚酯类颗粒表面接触, 酯基开始水解, 颗粒表面出现少量孔洞, 颗粒体积略微减小; (2) 随着降解的进行, 水解优先发生在无定形区, 结晶度增大, 同时 CI 减小, HI 增大, 颗粒表面孔洞增多, 体积进一步缩小; (3) 降解后期, 水解主要发生在结晶区, 结晶度减小, 聚合物分子链大量断裂, 直至完全降解。

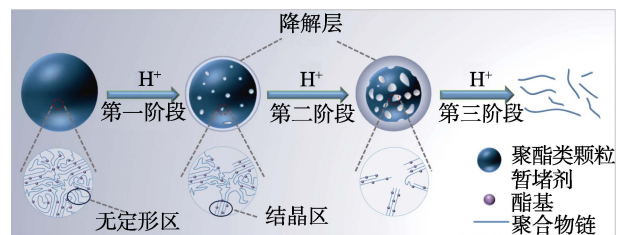


图 6 聚酯类颗粒暂堵剂的水解机理图示意图
Fig. 6 Schematic diagram of hydrolysis mechanism of polyester granular plugging agent

2.3 封堵性能分析

图 7 为 3 种聚酯类颗粒暂堵剂的封堵性能评价结果。

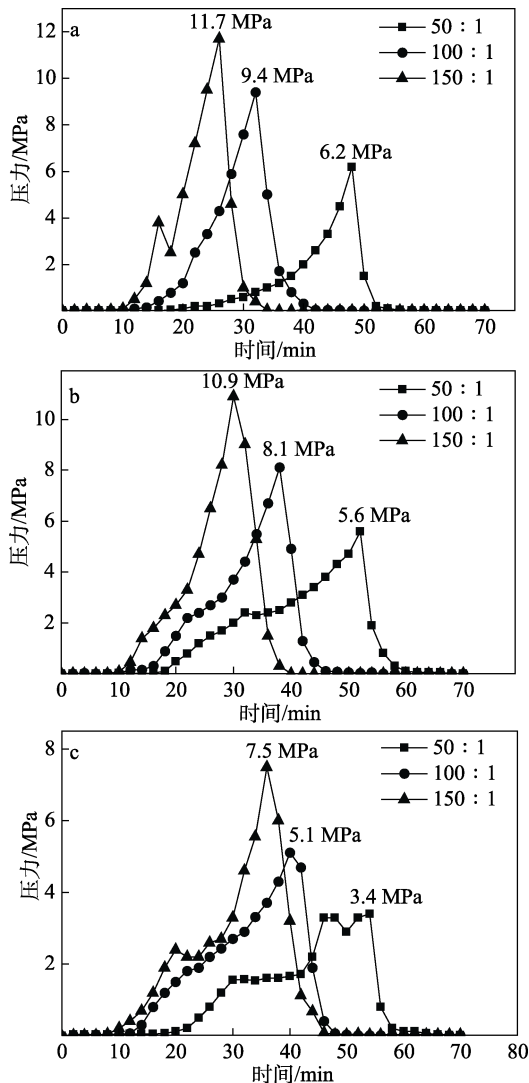


图 7 不同固液比的 PLA (a)、PGA (b)、PBAT (c) 的暂堵压力变化

Fig. 7 Change of temporary plugging pressure of PLA (a), PGA (b) and PBAT (c) with different solid-liquid ratios

由图 7 可知,同一固液比下(如 150:1),3 种聚酯类颗粒暂堵剂的突破压力由大到小依次为 PLA (11.7 MPa) > PGA (10.9 MPa) > PBAT (7.5 MPa)。暂堵剂固液比越大,3 种聚酯类颗粒暂堵剂的突破压力越大,承压能力越强,且到达突破压力的时间越短。这是因为,暂堵剂固液比越大,其颗粒越容易架桥形成更致密的封堵层,导致突破封堵层所需压力增大。在图 7c 中,有两次压力突变,这可能是由于 PBAT 固液比较低,初始形成的封堵层较薄弱,在压力上升过程中,部分封堵层被突破,导致出现窄缝,窄缝又在后续过程中被 PBAT 颗粒再次封堵,导致压力继续上升,直至被突破。

3 结论

(1) 盐酸或 NaOH 水溶液质量浓度增加,温度升高,均衡促进 3 种聚酯类颗粒暂堵剂(PLA、PGA、PBAT)的降解;与相同质量浓度的盐酸相比,NaOH 水溶液对降解促进作用更大;温度越高,降解速率越快;同样条件下(盐酸或 NaOH 水溶液质量浓度、温度),降解速率由大到小的 3 种聚酯类颗粒暂堵剂排序为:PGA>PLA>PBAT。

(2) 聚酯类颗粒暂堵剂的降解,可分为 3 个阶段:降解初期,酯基开始水解,颗粒表面出现孔洞,颗粒体积略微减小;随着降解的进行,水解程度加剧,CI 减小,HI 增大,水解优先发生在结构较为松散的无定形区,结晶度增大,颗粒表面孔洞增多,体积进一步缩小;降解后期,结晶区开始降解,结晶度减小,聚合物分子链大量断裂,直至完全降解。

(3) 聚酯类颗粒暂堵剂固液比越大,封堵层越致密,承压能力越强;同一固液比下,承压能力从大到小的 3 种聚酯类颗粒暂堵剂排序为 PLA>PGA>PBAT。

参考文献:

- [1] QIN S J (秦思捷). Study on the performance and application evaluation of the swelling and degradable temporary plugging agent[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing) [中国石油大学(北京)], 2019.
- [2] LUO S C (罗慎超), YU Z J (余子敬), NIU G (牛阁), *et al.* Study on the temperature-resistant and salt-tolerant surfactant BHJ-2 for EOR[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2016, 33(1): 98-104.
- [3] WU W C (吴文川), YU X R (于小荣), WANG T (王涛), *et al.* Development and application of degradable gel temporary plugging agent with micro-expansion for acid fracturing[J]. Oilfield Chemistry (油田化学), 2023, 40(1): 44-50.
- [4] WANG Y, FAN Y, ZHOU C L, *et al.* Research and application of segmented acid fracturing by temporary plugging in ultradeep carbonate reservoirs[J]. ACS Omega, 2021, 6(43): 28620-28629.
- [5] MAO J C (毛金成), FAN J M (范津铭), ZHAO J Z (赵金洲), *et al.* Research and development of chemical temporary plugging technique[J]. Petrochemical Technology (石油化工), 2019, 48(1): 76-81.
- [6] CUI B (崔波), FENG P Y (冯浦涌), RONG X M (荣新明), *et al.* Fracture plugging in carbonate reservoir of S oilfield in Iraq[J]. Science Technology and Engineering (科学技术与工程), 2021, 21(33): 14147-14152.
- [7] LI D (李栋), MOU J Y (牟建业), YAO M T (姚茂堂), *et al.* Experimental study of temporary plugging materials to acid fracturing in fractured carbonate reservoir[J]. Science Technology and Engineering (科学技术与工程), 2016, 16(2): 158-164.
- [8] YAN Y (颜元). Study on acidified fracturing composite temporary diverting agents for carbonate reservoir[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing) [中国石油大学(北京)], 2019.
- [9] HU X Y (胡晓宇). Optimization of temporary plugging agent for acid fracturing of high temperature carbonate reservoir[D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing) [中国石油大学(北京)], 2019.
- [10] MOU J Y (牟建业), SHAO J J (邵俊杰), LU Y Y (陆贻芸), *et al.* Study on performance of temporary plugging agent of acid fracturing in fractured-vuggy carbonate reservoirs[J]. China Sciencepaper (中国科技论文), 2016, 11(3): 258-262.
- [11] CHANG B Z, LI Y C, WANG W S, *et al.* Impacts of chain extenders on thermal property, degradation, and rheological performance of poly(butylene adipate-co-terephthalate)[J]. Journal of Materials Research, 2021, 36(15): 3134-3144.
- [12] LIU J Q (刘嘉铨), LI S H (李孙辉), GUO X T (郭熙桃), *et al.* Preparation of PLA-g-GMA and its effect on crystallization properties of PBAT/PLA blends[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2023, 40(3): 665-672.

(下转第 2081 页)