

◀ 低渗油气田高效开发钻井技术专题 ▶

doi:10.3969/j.issn.1001-0890.2012.03.008

## 遇水自膨胀封隔器专用橡胶的合成与性能分析

许婵婵, 余金陵, 徐 鑫

(中国石化胜利石油管理局钻井工艺研究院, 山东东营 257017)

**摘 要:** 胶筒是自膨胀封隔器的关键部件, 作为胶筒原料的吸水膨胀橡胶其性能对自膨胀封隔器的封隔效果起决定作用, 但国内目前缺乏对胶筒专用吸水膨胀橡胶及其合成材料的深入研究。为提高遇水膨胀橡胶的抗盐能力, 用丙烯酸钠与丙烯酰胺共聚制备了遇水膨胀橡胶中起吸水作用的吸水树脂, 试验分析了吸水树脂吸水性能的影响因素, 发现参与反应的各单体的配比、单体总的质量浓度都可影响吸水树脂的吸水能力。将丁腈橡胶、自制吸水树脂及其他原料共混制得了遇水膨胀橡胶, 测试了溶液矿物质种类、浓度和 pH 值, 以及温度、吸水时间对橡胶膨胀能力的影响, 并进行了遇水膨胀橡胶的抗拉伸试验, 试验证明以上各因素对橡胶的膨胀能力都有影响, 且制备的遇水自膨胀橡胶抗拉性能良好。对应用自制遇水膨胀橡胶的自膨胀封隔器进行了室内承压能力测试, 试验结果表明, 自膨胀封隔器承压能力达到 14 MPa, 可满足浅井现场施工要求。

**关键词:** 膨胀 封隔器 封隔器胶筒 合成树脂 合成橡胶 吸水能力 实验室试验

**中图分类号:** TE925<sup>+</sup>.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0890(2012)03-0038-05

## Manufacture and Properties Analysis of Rubber for Water Swelling Packer

Xu Chanchan, Yu Jinling, Xu Xin

(Drilling Technology Research Institute, Shengli Petroleum Administration, Sinopec, Dongying, Shandong, 257017, China)

**Abstract:** Packer rubber element is the critical component of water swelling packer. The packing effect of packer is dependent on the property of water-swelling rubber, domestic in-depth research on rubber of this kind of packer and its synthetic materials is rare. Water absorbent resin is synthesized from sodium acrylate and acrylamide copolymerization in order to raise its resistance to salt. Factors which affect the water-absorption of resin are studied, and it is found that the water absorption of resin can be adjusted through changing monomer mixture rate and concentration. Nitrile butadiene rubber and water-absorbent resin are blended to make water swelling rubber. The influences of concentration and pH value of saline solution on the rubber swelling ability are studied. Tensile strength of the rubber was tested, too. Results of tests indicate that swelling ability of rubber depends on all factors mentioned above. Tensile strength of water swelling rubber made by us is very good. Finally, laboratory tests of isolation ability of the water swelling packer made with our synthesized rubber were conducted, the pressure bearing capacity up to 14 MPa, it can meet the requirement of shallow well operation.

**Key words:** expansion; packer; packer rubber; synthetic resin; synthetic rubber; water-absorption capacity; laboratory test

遇水自膨胀封隔器的关键部件是用遇水膨胀橡胶制成的胶筒, 因此遇水膨胀橡胶的性能对自膨胀封隔器的封隔效果起决定作用<sup>[1-2]</sup>。国外公司已开发出性能优良的自膨胀封隔器, 并可用于多种井况, 但由于价格昂贵, 影响了其在国内的推广应用<sup>[3-5]</sup>。国内各石油公司和科研院所对该类封隔器的研究多注重于整体性能测试, 缺乏对胶筒专用遇水膨胀橡胶

**收稿日期:** 2012-02-07; **改回日期:** 2012-05-05。

**作者简介:** 许婵婵(1984—), 女, 山东鱼台人, 2007年毕业于南京理工大学应用化学专业, 2009年获南京理工大学物理化学专业硕士学位, 助理工程师, 现主要从事油气井完井工具方面的研究工作。

**联系方式:** (0546)8550952, xcc619@yahoo.com.cn。

**基金项目:** 国家科技重大专项“低渗油气田高效开发钻井技术”课题 6“低渗油气田完井关键技术”(编号: 2008ZX05022-006)部分研究成果。

本身性能机理的深入研究,而应用于其他领域的膨胀橡胶一般不适于钻完井井况。为此,笔者通过试验研究,合成了适用于遇水自膨胀封隔器专用遇水膨胀橡胶的吸水材料,并对其进行了理论分析,对用该吸水材料制备的遇水膨胀橡胶进行了多环境性能测试。

## 1 遇水膨胀橡胶合成材料的制备

遇水膨胀橡胶以高聚合度碳氢链结构的疏水性橡胶为主体,混入亲水性物质或在主链上引入一些亲水性基团而制成。该橡胶有接枝法和物理共混法 2 种制备方法<sup>[6]</sup>,目前应用最多的为物理共混法中的机械共混法,即将橡胶包辊后陆续加入吸水材料及其他配合剂,依靠辊筒的作用使吸水材料均匀分散在橡胶中,制得吸水膨胀橡胶。

### 1.1 橡胶种类的选择

橡胶主体的弹性与强度决定着遇水膨胀橡胶的力学性能,同时其与吸水材料之间的相容性也至关重要。试验研究表明<sup>[7]</sup>,以丁腈橡胶为主体可制得吸水膨胀率高、吸水树脂分散均匀的吸水膨胀橡胶,因此用丁腈橡胶作为遇水膨胀橡胶的主体。

### 1.2 吸水材料的选择与制备

吸水材料包括高吸水性树脂、聚氨酯类、白炭黑及膨润土等,其中吸水性树脂吸水率高,最为常用。吸水性树脂有多种类型,各种类型的吸水机理有所不同,从而影响吸水性能及与橡胶的配伍性。研究发现<sup>[7]</sup>,当吸水树脂与橡胶的共混物中含有非离子型亲水化合物时,共混物吸盐率将显著上升。因此,采用丙烯酰胺和丙烯酸钠作为参加聚合反应的单体来制备吸水树脂。

吸水树脂制备所需试剂包括工业级丙烯酸钠、丙烯酰胺和甲醇,分析级过硫酸铵、亚硫酸氢钠和 N-N'-亚甲基双丙烯酰胺。制备过程为:在反应器中加入一定量分散剂,通氮气驱氧气;加入过硫酸铵,滴入少量亚硫酸氢钠溶液,搅拌均匀后滴加单体(丙烯酰胺,丙烯酸钠)溶液,同时再滴加亚硫酸氢钠溶液;停止反应后,加入甲醇至不再产生白色沉淀;将沉淀取出,烘干至恒重,得白色半透明晶体状高吸水树脂,粉碎并密封保存。

### 1.3 吸水树脂吸水能力分析

#### 1.3.1 吸水树脂吸水率的计算

吸水树脂在遇水膨胀橡胶中所占比例越高,遇

水膨胀橡胶的可膨胀率越大。但由于受橡胶其他性能(如硬度、拉伸强度等)的影响,共混时吸水树脂的加量不能超过一定比例,因此如何提高吸水树脂的吸水能力便成为首要问题。

吸水能力通常用吸水率表示,测量方法为:称取经低温烘干至恒重的吸水树脂约 1 g,精确至 0.01 g;将称取的吸水树脂放于加了足量水的容器中,浸泡 1 h,取出用筛网过滤至无水滴下;用天平称过滤后的吸水树脂的质量。用所得数据计算吸水率<sup>[8]</sup>:

$$Q_0 = M_2 / M_1 \quad (1)$$

式中: $Q_0$  为吸水树脂的吸水率; $M_1$  为吸水前吸水树脂的质量,g; $M_2$  为吸水后吸水树脂的质量,g。

#### 1.3.2 单体配比对吸水树脂吸水率的影响

离子型基团由于亲水性更佳,对水的吸附能力会更强,但对盐溶液的浓度非常敏感<sup>[9]</sup>;非离子基团虽然吸水能力较弱,却能很好地适应盐溶液的浓度。而丙烯酰胺与丙烯酸钠中分别含有非离子基团—CONH<sub>2</sub> 和离子型基团—COONa,因此确定参与反应的丙烯酸钠和丙烯酰胺的质量浓度比及其对吸水率的影响,对于开发适用于特定地层水的吸水膨胀橡胶非常重要。取纯水及接近胜利油田水质的盐溶液(矿化度为 10 g/L),进行了丙烯酸钠与丙烯酰胺质量浓度比对吸水树脂吸水率的影响试验,结果见表 1。

表 1 单体质量浓度比对吸水树脂吸水率的影响

Table 1 Relationship between monomer mass concentration ratio and water absorption of resin

丙烯酸钠:丙烯酰胺	吸水树脂的吸水率, %	
	纯水	盐水
1.2:1.0	267.2	68.3
1.0:1.0	426.8	77.9
0.6:1.0	412.0	86.9
0.4:1.0	465.8	96.5
0.3:1.0	392.8	100.2

从表 1 可以看出,随着丙烯酰胺加量的增大,吸水树脂吸纯水的能力明显增加,当丙烯酸钠与丙烯酰胺配比达到 0.4:1.0 时达到最大值。这是因为虽然非离子基团—CONH<sub>2</sub> 的亲水性不如离子型基团—COONa,但由于多重基团的协同作用,在 2 种基团达到一定比例时,丙烯酰胺不仅减弱了羧基离子之间以及其和水之间形成的氢键间的相互作用,

而且发挥了其本身对水的吸附能力,使聚合物的吸水率有所提高。当丙烯酰胺的加量超过丙烯酸钠的2.5倍时, $-\text{CONH}_2$ 亲水性不如 $-\text{COONa}$ 的特性就会表现出来,导致吸水率下降。另外,从表1还可以看出,由于 $-\text{CONH}_2$ 为非离子基团,在水中不解离,受离子的影响小,因此丙烯酰胺的引入对聚合物吸盐水的性能也有明显改善。实际使用时,应根据使用环境选择最合适的丙烯酸钠与丙烯酰胺的质量浓度比。

### 1.3.3 单体质量浓度对树脂吸水率的影响

单体质量浓度的变化会使吸水树脂分子量发生较大变化,从而影响吸水树脂的吸水率。取一定配比下混合液质量浓度为20~120 g/L的丙烯酸钠与丙烯酰胺,进行单体质量浓度对吸水树脂吸水率的影响试验,结果见图1。

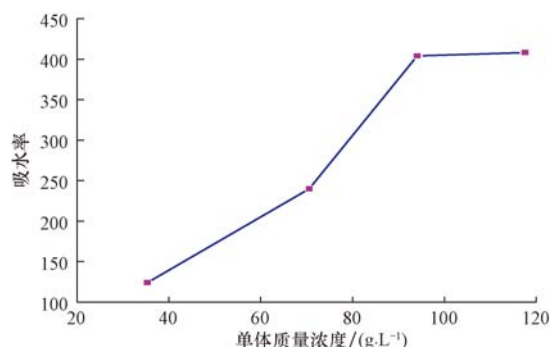


图1 单体质量浓度对吸水树脂吸水率的影响

Fig.1 Relationship between monomer concentration and water absorption of resin

由图1可知,单体质量浓度低于100 g/L时,随着该浓度的增加,合成的吸水树脂的分子量增大,其吸水率也增大;单体质量浓度达到100 g/L左右时,吸水树脂的吸水率达到一个高值;当单体质量浓度高于100 g/L以后,树脂的吸水率基本不再变化。分析认为,这主要是因为聚合反应进行到一定阶段时,树脂的三维网络已经形成,作为单体溶剂的水就被树脂吸收,剩余单体的流动性减小,最终使合成树脂的分子量不再增大,树脂的吸水率基本不变。因此,合成高吸水树脂时,单体质量浓度只需达到100 g/L即可。

## 2 遇水膨胀橡胶性能测试

将丁腈橡胶、自制的吸水树脂、增塑剂、硬脂酸、

氧化锌和硫化剂等按一定质量比在两辊开炼机上混炼均匀,然后成型、硫化制得遇水膨胀橡胶。

### 2.1 膨胀能力分析

#### 2.1.1 盐种类和质量浓度对膨胀能力的影响

通常,含矿物质的水溶液会使水溶液和橡胶内吸水树脂界面内外的渗透压差降低,因而使吸水树脂的吸水能力下降。即遇水膨胀橡胶在盐溶液中的膨胀能力会降低,并且盐质量浓度越高,膨胀能力降低越明显,不同盐离子的影响程度也不同。因此,研究盐离子种类对橡胶膨胀能力的影响,有助于针对不同区块进行自膨胀橡胶选型。不同盐种类和质量浓度的溶液对遇水膨胀橡胶膨胀率的影响如图2所示,吸水前后的体积变化见图3。

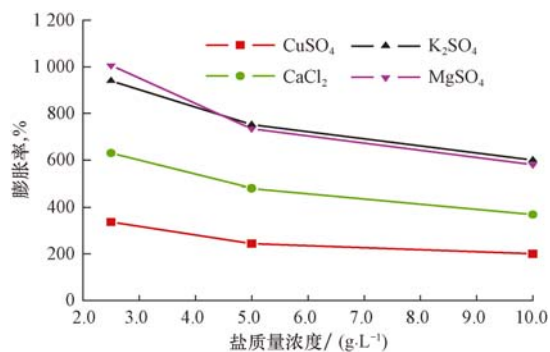


图2 遇水膨胀橡胶在不同盐种类和质量浓度溶液中的吸水率

Fig.2 Water-absorption of rubber in solution with different mineral type and concentration

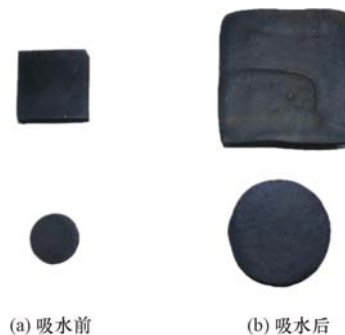


图3 吸水前后的遇水膨胀橡胶

Fig.3 Water swelling rubber before and after water absorption

由图2、图3可知,制得的遇水膨胀橡胶在 $\text{K}^+$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 和 $\text{Ca}^{2+}$ 等的高浓度溶液中仍可保持较高的膨胀率,在 $\text{Cu}^{2+}$ 等重金属溶液中膨胀率很低。盐浓度升高时,膨胀能力降低的程度为 $\text{Mg}^{2+} \approx \text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ 。

2.1.2 溶液 pH 值对膨胀能力的影响

图 4 所示为溶液 pH 值对遇水膨胀橡胶膨胀能力的影响。

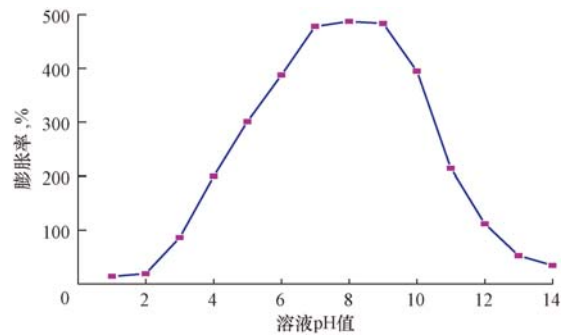


图 4 遇水膨胀橡胶在不同 pH 值溶液中的吸水率

Fig. 4 Water absorption of rubber in solution with different pH value

由图 4 可知,溶液 pH 值对遇水膨胀橡胶的膨胀能力影响明显。当溶液 pH 值为 8 时,橡胶膨胀率最大,分析认为,这是因为制备的遇水膨胀橡胶中吸水树脂具有弱酸性,在 pH 值为 8 的弱碱环境中羧酸钠和羧基的比例达到了最佳并起到了协同作用。当溶液偏酸性或碱性较强时,高吸水树脂的吸水能力显著下降,因为树脂结构中的羧酸钠基团与酸或碱存在缓冲效应<sup>[10]</sup>。

2.1.3 温度、时间对膨胀能力的影响

遇水自膨胀封隔器在井筒中见水时,应当具有较快的膨胀速率,只有这样才能实现有效堵水。将定量的遇水膨胀橡胶放入一定温度的蒸馏水中浸泡,定时取出并测量膨胀率,得到了不同温度下遇水膨胀橡胶膨胀率与吸水时间的关系曲线,如图 5 所示。

从图 5 可以看出,开始时,遇水膨胀橡胶的吸水速率较快,即橡胶的膨胀率增加较快;200 min 以后,膨胀率的变化趋于平缓;另外,温度对高吸水树脂后期的吸水速率影响较大。分析认为,这是因为随着温度的升高,水分子布朗运动增强、扩散速度增加,使得吸水速率也相应增加<sup>[11]</sup>。

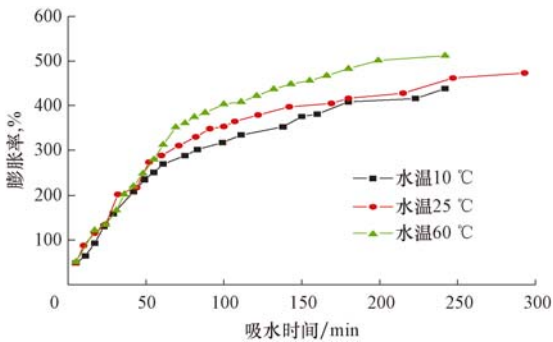


图 5 不同温度下遇水膨胀橡胶的膨胀率-吸水时间曲线

Fig. 5 Swelling rate of rubber in solution vs. time at different temperatures

2.2 拉伸能力测试

取厚度及长宽相同的 3 块遇水膨胀橡胶进行拉伸试验,结果见表 2。

表 2 遇水膨胀橡胶抗拉试验结果

Table 2 Tensile test result of water swelling rubber

序号	厚度/mm	最大拉力/N	拉伸强度/MPa	扯断伸长率, %
1	2.5	270	17.2	650
2	2.5	272	17.4	709
3	2.5	269	17.3	623

由表 2 可知,制备的遇水膨胀橡胶其拉伸强度中值为 17.3 MPa,扯断伸长率中值为 660.7%,表明该橡胶具有良好的抗拉性能。

3 遇水自膨胀封隔器的室内试验

将自制的遇水膨胀橡胶用于遇水自膨胀封隔器中,然后进行封隔器封隔能力试验。试验分为 2 组:第 1 组将  $\phi 110.0$  mm 遇水自膨胀封隔器 1 和封隔器 2,分别置于  $\phi 177.8$  mm 套管内膨胀后试压,测试其封隔能力;第 2 组将  $\phi 190.0$  mm 遇水自膨胀封隔器 3 和封隔器 4,分别置于  $\phi 244.5$  mm 套管内膨胀后试压,测试其封隔能力。试验结果见表 3。

表 3 遇水自膨胀封隔器封隔能力试验结果

Table 3 Isolation ability test result of water swelling packers

封隔器序号	封隔器尺寸/mm		外部套管/mm		封隔器胶筒长度/m	承受最大压力/MPa
	胶筒	中心管	外径	内径		
1	110.0	88.9	177.8	159.0	2	15
2						14
3	190.0	139.7	244.5	221.0	2	16
4						15



由表3可知,外径分别为110.0和190.0 mm 2种规格的封隔器,承压能力均能达到14 MPa,满足浅井现场施工需要。

## 4 结 论

1) 选择丙烯酸钠与丙烯酰胺作为单体共聚制备遇水膨胀橡胶的原料吸水树脂时,可通过改变单体的质量浓度比与单体质量浓度来调节吸水树脂的吸水能力,从而调节遇水膨胀橡胶的膨胀能力。

2) 溶液的盐质量浓度和pH值均能明显影响遇水膨胀橡胶的膨胀率,现场应用时应结合地层水质选择适合的遇水膨胀橡胶。

3) 遇水膨胀橡胶抗拉性能良好,而且室内试验表明,由其制造的遇水自膨胀封隔器的承压能力达到浅井现场施工标准,为进一步考察其他性能和现场试验打下了基础。

## 参 考 文 献

### References

- [1] 徐鑫,魏新芳,余金陵. 遇油遇水自膨胀封隔器的研究与应用[J]. 石油钻探技术,2009,37(6):67-69.  
Xu Xin, Wei Xinfang, Yu Jinling. Researches and applications of oil/water expandable packers[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2009, 37(6): 67-69.
- [2] 王兆会,曲从锋. 遇油气膨胀封隔器在智能完井系统中的应用[J]. 石油机械,2009,37(8):96-98.  
Wang Zhaohui, Qu Congfeng. Application of oil/gas expandable packers in intelligent well completion system[J]. China Petroleum Machinery, 2009, 37(8): 96-98.
- [3] 韩旭,李锐,靳宝军,等. 膨胀橡胶封隔器在油气井固井中的应用现状[J]. 钻采工艺,2011,34(2):15-17.  
Han Xu, Li Rui, Jin Baojun, et al. Application of swell elastomer packer in well cementation[J]. Drilling & Production Technology, 2011, 34(2): 15-17.
- [4] 沈泽俊,高向前,童征,等. 遇油自膨胀封隔器的研究与应用[J]. 石油机械,2010,38(1):39-40,43.  
Shen Zejun, Gao Xiangqian, Tong Zheng, et al. Research and application of the self-expandable packer[J]. China Petroleum Machinery, 2010, 38(1): 39-40, 43.
- [5] 沈泽俊,童征,张国文,等. 遇水自膨胀封隔器研制及在水平井中的应用[J]. 石油矿场机械,2011,40(2):38-41.  
Shen Zejun, Tong Zheng, Zhang Guowen, et al. R&D of water-swelling packer and field application in horizontal well[J]. Oil Field Equipment, 2011, 40(2): 38-41.
- [6] 潘美,郝明芝,张玉玲,等. 特种防水材料:遇水膨胀橡胶[J]. 橡胶工业,1997,44(6):369-372.  
Pan Mei, Hao Mingzhi, Zhang Yuling, et al. Watertight special material: water swelling rubber[J]. China Rubber Industry, 1997, 44(6): 369-372.
- [7] 张群,王振华,方伟,等. 吸水膨胀橡胶的研究进展[J]. 世界橡胶工业,2010,37(3):19-24.  
Zhang Qun, Wang Zhenhua, Fang Wei, et al. Research development of water-absorbent rubber[J]. World Rubber Industry, 2010, 37(3): 19-24.
- [8] 李建颖. 高吸水和高吸油性树脂[M]. 北京:化学工业出版社,2005:415.  
Li Jianying. High water/oil absorbent polymers[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005: 415.
- [9] 马斐,程冬炳,王颖,等. 聚丙烯酸类高吸水性树脂的合成及吸水机理研究进展[J]. 武汉工程大学学报,2011,33(1):4-9.  
Ma Fei, Cheng Dongbing, Wang Ying, et al. Research trend on reaction principle and water absorption mechanism of polyacrylic acid superabsorbent polymers[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(1): 4-9.
- [10] Miyata N, Yokoyama M, Sakata I. Properties of highly water-absorptive hydroxyethylcellulose graft copolymers: viscoelasticity and moisture sorption[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(2): 201-208.
- [11] 李秀辉,吴江渝,杨鹏,等. 基于SAP吸水膨胀橡胶的耐温耐盐性能[J]. 材料工程,2010(4):33-35,41.  
Li Xiuhui, Wu Jiangyu, Yang Peng, et al. Study on thermal/salty tolerance of SAP-based water swelling rubber[J]. Journal of Materials Engineering, 2010(4): 33-35, 41.

## 中国海油在渤海海域发现新油层

近日,中国海油通过钻探旅大21-2-1D井,在渤海海域发现新油层。新油层位于辽东湾南部海域旅大22-27反转构造带的旅大21-2构造,南部与旅大27-2油田相邻,平均水深20 m。旅大21-2-1D井完钻井深2 831 m,共钻遇厚约170 m的油层,是近年来在渤海碎屑岩探井中获得的最厚油层。经测试,目前旅大21-2-1D井日产油可达96.66 m<sup>3</sup>。

旅大21-2构造新油层的发现,不仅有较好的勘探开发效益,而且进一步证实了旅大22-27反转构造带油气成藏条件优越,具有良好的勘探前景。