**申请人** 西南石油大学

**地址**：四川省成都市新都区新都大道8号

**发明人** 罗霄 马风杰 蒲晓林 李茜

**专利代理机构**

**代理人**

权利要求书 页 说明书 页

**发明名称**

端基为季铵基团的树状分子插层剂及其制备方法

**摘要**

本发明涉及一系列用于水基钻井液的端基为季铵基团的树状分子插层剂及其制备方法。该系列插层剂以一定比例的不同代数的聚酰胺树状大分子（PAMAM）与烯基氯化铵为原料，通过在有机溶剂中进行Michael加成反应而得。本发明的系列插层剂均具有分子尺寸与结构可控，端基质子化基团密度大的特点，对膨润土与泥页岩均有着较强抑制性能，在较低的加量下即可有效抑制后两者的水化膨胀与分散运移，且抗温性能良好（抗温可达150℃）。其制备方法简单，条件温和，收率较高，适于大量制备与工业生产。

1.一系列端基为季铵基团的树状大分子，其特征在于，该系列的树状大分子具有如下通式结构：



|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| R= | R1 | 或 |  |
| R1= | 、 |  |
|  | 、 |  |
|  | 、 | 或 |  |

2.如权利要求1所述的插层剂的准备方法，包括以下制备步骤：

（1）按照一定比例称取乙二胺与无水甲醇，倒入反应容器，开启搅拌并升温至预定温度，待混合均匀后滴加一定量的丙烯酸甲酯，反应至预定时间后即得G0.5 PAMAM粗成品；

（2）在预定温度与压力下对G0.5 PAMAM粗成品进行旋转蒸馏，经过提纯后得到纯净的G0.5 PAMAM；

（3）按照一定比例称取G0.5 PAMAM与无水甲醇，倒入冰水浴中的反应容器，开启搅拌并升温至预定温度，待混合均匀后滴加一定量的乙二胺，反应至预定时间后即得G1.0 PAMAM粗成品；

（4）在预定温度与压力下对G1.0 PAMAM粗成品进行旋转蒸馏，经过提纯后得到纯净的G1.0 PAMAM；

（5）以按照一定比例称取G1.0 PAMAM与无水甲醇，倒入反应容器，开启搅拌并升温至预定温度，待混合均匀后滴加一定量的丙烯酸甲酯，反应至预定时间后即得G1.5 PAMAM粗成品

（6）在预定温度与压力下对G1.5 PAMAM粗成品进行旋转蒸馏，经过提纯后得到纯净的G1.5 PAMAM；

（7）按照一定比例称取G1.5 PAMAM与无水甲醇，倒入冰水浴中的反应容器，开启搅拌并升温至预定温度，待混合均匀后滴加一定量的乙二胺，反应至预定时间后即得G2.0 PAMAM粗成品；

（8）在预定温度与压力下对G2.0 PAMAM粗成品进行旋转蒸馏，经过提纯后得到纯净的G2.0 PAMAM；

（9）将一定量的G1.0 PAMAM溶于两种有机溶剂的混合物中，在通氮气排氧条件下开启搅拌，升温至预定温度，并缓慢滴加定量的烯基氯化铵单体，反应至预定时间后即得G1.0 PAD插层剂粗成品；

（10）在预定温度与压力下对G1.0 PAD插层剂粗成品进行旋转蒸馏，经过提纯后得到纯净的G1.0 PAD插层剂；

（11）将一定量的G2.0 PAMAM溶于两种有机溶剂的混合物中，在通氮气排氧条件下开启搅拌，升温至预定温度，并缓慢滴加定量的烯基氯化铵单体，反应至预定时间后即得G2.0 PAD插层剂粗成品；

（12）在预定温度与压力下对G2.0 PAD插层剂粗成品进行旋转蒸馏，经过提纯后得到纯净的G2.0 PAD插层剂。

3.如权利要求1所述的插层剂的制备方法， 其特征在于：

所述步骤（1）中的聚合单体加入量，即乙二胺与丙烯酸甲酯的摩尔比为1：6~12。

4.如权利要求1所述的插层剂的制备方法， 其特征在于：

所述步骤（1）中的反应温度为20~30℃，反应时间为16~24小时。

5.如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（3）中的聚合单体加入量，即G0.5 PAMAM与乙二胺的摩尔比为1：6~12。

6.如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（3）中的反应温度为20~40℃，反应时间为16~24小时。

7. 如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（5）中的聚合单体加入量，即G1.0 PAMAM与丙烯酸甲酯的摩尔比为1：8~16。

8. 如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（5）中的反应温度为20~30℃，反应时间为16~24小时。

9. 如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（5）中的聚合单体加入量，即G1.5 PAMAM与乙二胺的摩尔比为1：8~16。

10. 如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（7）中的反应温度为20~40℃，反应时间为16~24小时。

11. 如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（9）中的烯基氯化铵为甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵、丙烯酸二甲基氨基乙酯氯甲烷盐和(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵中的至少一种。

12. 如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（9）中的G1.0 PAMAM与烯基氯化铵的摩尔比为1：8~16。

13. 如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（9）中的有机溶剂混合物为甲醇和四氢呋喃、丙酮和四氢呋喃、苯和四氢呋喃中的至少一种。

14. 如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（9）中的反应温度为40~60℃，反应时间为48~96小时。

15. 如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（9）中的G2.0 PAMAM与烯基氯化铵的摩尔比为1：16 ~24。

16. 如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（9）中的有机溶剂混合物为甲醇和四氢呋喃、丙酮和四氢呋喃、苯和四氢呋喃中的至少一种。

17. 如权利要求1所述的插层剂的制备方法，其特征在于：

所述步骤（9）中的反应温度为40~60℃，反应时间为48~96小时。

**端基为季铵基团的树状分子插层剂及其制备方法**

**技术领域**

本发明涉及一系列在石油钻井过程中用于抑制膨润土造浆的树状分子插层剂及其制备方法，特别涉及端基为季铵基团的树状分子插层剂及其制备方法。

**背景技术**

对深部地层油气资源的勘探开发导致钻井深度不断增大，钻遇泥页岩地层的概率随之上升，若钻井液体系无法有效抑制地层的水化膨胀与造浆，则会引发缩径等井壁失稳现象，加之深井中钻井液循环周期较长，且井底温度较高，长期高温作用下，抑制剂的抑制性能难以保证，不利于钻井作业的顺利进行。

小分子的插层抑制剂一直以来都在钻井作业中得到了广泛应用，当其水化后，可凭借其适度的分子尺寸插入黏土层间域，并通过其分子结构上的质子化基团吸附于电负性的黏土颗粒晶层上，在降低其电负性的同时，挤出层间吸附水并拉紧相邻晶层，进而实现对黏土水化造浆的抑制作用。但现有插层剂多为柔性的线性分子，其在黏土层间域的吸附多为占用空间体积较小的环式与卧式，位于其分子结构两端的质子化基团往往吸附于同一晶层上，而非分别作用于相邻晶层，实现效率最优的尾式吸附，且当钻井液长期处于高温环境时，插层剂的分子结构易发生热降解，丧失官能团特性，且其分子热运动因受热而加剧，脱附几率增大，亦会导致插层剂失效。

与线性分子不同，树状分子的分子尺寸与结构均可在合成过程中得到有效控制，故而具有高度的几何对称性与精确的分子结构，且分子表面含有大量可修饰的端基官能团，若能对其分子结构与尺寸进行控制，同时对其表面端基进行阳离子化改性，则可获得端基为质子化基团，且基团密度极大的树状分子。当此类树状分子作为插层剂时，由于各支化链段彼此间存在空间位阻效应，导致位于各支链端基上的质子化基团无法同时吸附于同一晶层表面，而是各自吸附于相邻的不同晶层上，有效阻滞后者受水化作用而彼此分离，加之其质子化基团众多，赋予了插层剂持久而稳定的吸附性能，如能保证其分子结构的稳定性，树状分子插层剂将具备良好的长期抑制性能。

**发明内容**

本发明的目的在于提供一种水基钻井液用小分子插层剂，该插层剂可在较小的加量下实现对蒙脱石水化的有效抑制，同时具有较强的抗温性能（抗温可达150℃）。

本发明的另一个目的是提供该插层剂的制备方法，该插层剂通过在溶液中逐次进行加成与缩合反应而得，其制备方法操作简单，条件温和，收率较高。

为达到以上技术目的，本发明提供以下技术方案。

端基为季铵基团的树状分子插层剂，其结构式如下：



|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| R= | R1 | 或 |  |
| R1= | 、 |  |
|  | 、 |  |
|  | 、 | 或 |  |

该系列插层剂是由不同代数的聚酰胺树状大分子（PAMAM）与烯基氯化铵通过Michael加成反应生成的共聚物。该系列插层剂简称为PAD系列插层剂。

本发明的插层剂的制备方法如下：

（1）按照一定比例称取乙二胺与无水甲醇，倒入反应容器，开启搅拌并升温至预定温度，待混合均匀后滴加一定量的丙烯酸甲酯，反应至预定时间后即得G0.5 PAMAM粗成品；

（2）在预定温度与压力下对G0.5 PAMAM粗成品进行旋转蒸馏，经过提纯后得到纯净的G0.5 PAMAM；

（3）按照一定比例称取G0.5 PAMAM与无水甲醇，倒入冰水浴中的反应容器，开启搅拌并升温至预定温度，待混合均匀后滴加一定量的乙二胺，反应至预定时间后即得G1.0 PAMAM粗成品；

（4）在预定温度与压力下对G1.0 PAMAM粗成品进行旋转蒸馏，经过提纯后得到纯净的G1.0 PAMAM；

（5）以按照一定比例称取G1.0 PAMAM与无水甲醇，倒入反应容器，开启搅拌并升温至预定温度，待混合均匀后滴加一定量的丙烯酸甲酯，反应至预定时间后即得G1.5 PAMAM粗成品

（6）在预定温度与压力下对G1.5 PAMAM粗成品进行旋转蒸馏，经过提纯后得到纯净的G1.5 PAMAM；

（7）按照一定比例称取G1.5 PAMAM与无水甲醇，倒入冰水浴中的反应容器，开启搅拌并升温至预定温度，待混合均匀后滴加一定量的乙二胺，反应至预定时间后即得G2.0 PAMAM粗成品；

（8）在预定温度与压力下对G2.0 PAMAM粗成品进行旋转蒸馏，经过提纯后得到纯净的G2.0 PAMAM；

（9）将一定量的G1.0 PAMAM溶于两种有机溶剂的混合物中，在通氮气排氧条件下开启搅拌，升温至预定温度，并缓慢滴加定量的烯基氯化铵单体，反应至预定时间后即得G1.0 PAD插层剂粗成品；

（10）在预定温度与压力下对G1.0 PAD插层剂粗成品进行旋转蒸馏，经过提纯后得到纯净的G1.0 PAD插层剂；

（11）将一定量的G2.0 PAMAM溶于两种有机溶剂的混合物中，在通氮气排氧条件下开启搅拌，升温至预定温度，并缓慢滴加定量的烯基氯化铵单体，反应至预定时间后即得G2.0 PAD插层剂粗成品；

（12）在预定温度与压力下对G2.0 PAD插层剂粗成品进行旋转蒸馏，经过提纯后得到纯净的G2.0 PAD插层剂。

**附图说明**

图1为G2.0 PAMAM的红外光谱谱图

图2为G2.0 PAD-1的红外光谱谱图

下面结合具体实施例对本发明做进一步说明，如无特别说明，以下各物质百分比均为质量百分比。

实施例1：G1.0 PAMAM与G2.0 PAMAM的制备

1、G0.5 PAMAM的制备

将乙二胺9.0g(220mmol)和甲醇32g(1.0mol)加入到带有磁力搅拌子、回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中，25℃下搅拌并用滴液管滴加丙烯酸甲酯103.2g(1.2mol)，反应24h后在22℃，133Pa压力下进行减压蒸馏，除去溶剂甲醇和过量的原料丙烯酸甲酯，即得到提纯后的G0.5 PAMAM，产率为99.4%，其反应式如下：



2、G1.0 PAMAM的制备

将G0.5 PAMAM 20.2g(50mmol)和甲醇64g(2.0mol)加入到带有磁力搅拌子、回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中，25℃下搅拌并用滴液管滴加乙二胺72g(1.2mol)，反应24h后在72℃，266Pa压力下进行减压蒸馏，除去溶剂甲醇和过量的原料乙二胺，得到提纯后的G 1.0 PAMAM，产率为99.2%，其反应式如下：

 3、G1.5 PAMAM的制备

将乙二胺9.0g(220mmol)和甲醇32g(1.0mol)加入到带有磁力搅拌子、回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中，25℃下搅拌并用滴液管滴加丙烯酸甲酯103.2g(1.2mol)，反应24h后在22℃，133Pa压力下进行减压蒸馏，除去溶剂甲醇和过量的原料丙烯酸甲酯，即得到提纯后的G0.5 PAMAM，产率为99.2%，其反应式如下：

 4、G2.0 PAMAM的制备

将G1.5 PAMAM 20.2g(50mmol)和甲醇64g(2.0mol)加入到带有磁力搅拌子、回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中，25℃下搅拌并用滴液管滴加乙二胺72g(1.2mol)，反应24h后在72℃，266Pa压力下进行减压蒸馏，除去溶剂甲醇和过量的原料乙二胺，得到提纯后的G2.0 PAMAM，产率为99.2%，其反应式如下：



5、G2.0 PAMAM的结构表征

参见图1，图1是G2.0 PAMAM的红外光谱谱图，对图谱的特征吸收峰分析如下：3289cm-1处是叔胺基团中的N－H伸缩振动吸收峰；3080cm-1处为N－H的面外弯曲振动吸收峰；2942cm-1处是亚甲基的非对称伸缩振动吸收峰；1645cm-1处是酰胺键的特征吸收峰；1474cm-1、1384cm-1处分别为亚甲基中C－H的弯曲振动和变形振动吸收峰；1114 cm-1处是叔胺的伸缩振动吸收峰；1739cm-1处并未出现酯基的伸缩振动吸收峰，表明产物的端基结构中已不再含有酯基。

由G2.0 PAMAM的红外谱图可知，其分子结构中带有预想的分子基团，由此推断，与目标产物结构相符。

实施例2： 插层剂G1.0 PAD-1的制备与结构表征

1、插层剂G1.0 PAD-1的制备

将提纯后的G1.0 PAMAM溶于无水甲醇中，配制成浓度为20%的溶液，在烧瓶中加入20.0g的G1.0 PAMAM甲醇溶液和200mL四氢呋喃（THF），开启搅拌并通氮排氧，升温至50℃水后缓慢滴入3.8g甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵（DMC），反应进行96h后，减压旋转蒸发除去溶剂，产物用无水乙醚沉淀纯化，产品在40℃下真空干燥48h，得乳白色粉末固体，产率为93.4%，其反应式如下：



实施例3：插层剂G1.0 PAD-2的制备与结构表征

1、插层剂G1.0 PAD-2的制备

将提纯后的G1.0 PAMAM溶于无水甲醇中，配制成浓度为20%的溶液，在烧瓶中加入20.0g的G1.0 PAMAM甲醇溶液和200mL四氢呋喃（THF），开启搅拌并通氮排氧，升温至50℃后缓慢滴入4.88g(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵（APTM），反应进行96h后，减压旋转蒸发除去溶剂，产物用无水乙醚沉淀纯化，产品在40℃下真空干燥48h，得乳白色粉末固体，产率为93.6%，其反应式如下：



实施例4：插层剂G2.0 PAD-1的制备

1、插层剂G2.0 PAD-1的制备

将提纯后的G2.0 PAMAM溶于无水甲醇中，配制成浓度为20%的溶液，在烧瓶中加入13.2g的G1.0 PAMAM甲醇溶液和200mL四氢呋喃（THF），开启搅拌并通氮排氧，升温至50℃后缓慢滴入3.8g甲基丙烯酰氧基乙基三甲基氯化铵（DMC），反应进行96h后，减压旋转蒸发除去溶剂，产物用无水乙醚沉淀纯化，产品在40℃下真空干燥48h，得乳白色粉末固体，产率为90.8%，其反应式如下：

 2、插层剂G2.0 PAD-1的结构表征

参见图2，图1是G2.0 PAD-1的红外光谱谱图，对图谱的特征吸收峰分析如下：3363cm-1、3029cm-1处分别是叔胺基团中－NH－的伸缩振动和面外弯曲振动吸收峰；1645cm-1、1575cm-1处分别是酰胺基中C－O和N－H的特征吸收峰；1479cm-1处是端季铵基团中－CH2－N+的弯曲振动吸收峰；1384cm-1处为亚甲基中C－H的弯曲振动吸收峰；1298cm-1处为O=C－O中C－O的伸缩振动吸收峰；1024cm-1处为端叔胺基团中－NH－的伸缩振动吸收峰。

由G2.0 PAD-1的红外谱图可知，其分子结构中带有预想的分子基团，由此推断，与目标产物结构相符。

实施例5：插层剂G2.0 PAD-2的制备

1、插层剂G2.0 PAD-2的制备

将提纯后的G2.0 PAMAM溶于无水甲醇中，配制成浓度为20%的溶液，在烧瓶中加入13.2g的G1.0 PAMAM甲醇溶液和200mL四氢呋喃（THF），开启搅拌并通氮排氧，升温至50℃后缓慢滴入3.88g(3-丙烯酰胺丙基)三甲基氯化铵（APTM），反应进行96h后，减压旋转蒸发除去溶剂，产物用无水乙醚沉淀纯化，产品在40℃下真空干燥48h，得乳白色粉末固体，产率为91.6%，其反应式如下：



实施例6：插层剂对膨润土造浆性能的影响

将PAD系列树状分子插层剂配制成不同浓度的水溶液，并将浓度相同的水溶液分成两份，将其中一份置入老化罐中，在150℃条件下热滚16小时后取出，冷却至室温，依据中华人民共和国石油天然气行业标准SY/T5971-1994“注水用黏土稳定剂性能评价方法”中的离心法，评价老化前后PAD系列树状分子插层剂抑制膨润土造浆的能力。

①称取0.50g新疆夏子街膨润土粉，精确至0.01g，装入10mL离心管中，加入10mL抑制剂溶液，充分摇匀，在室温下存放2h，装入离心机内，在转速为 2000r/min下离心分离15min。读出膨润土膨胀后的体积*V*1；②重复步骤①，用10mL去离子水取代抑制剂溶液，测定膨润土在水中的膨胀体积*V*2；③重复步骤①，用10mL煤油取代抑制剂溶液，测定膨润土在煤油中的体积 *V*0。防膨率计算公式如下：



其中：*B*-防膨率，%；*V*1*-*膨润土在抑制剂溶液中的膨胀体积，mL；*V*2*-*膨润土在去离子水中的膨胀体积，mL；*V*1*-*膨润土在煤油中的膨胀体积，mL。

结果见表1。

表1 抑制剂用量对防膨率的影响

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  加量/%种类 | 0 | 0.2 | 0.5 | 1.0 | 1.5 |
| G1.0 PAD-1 | 老化前 | 28.93 | 60.77 | 78.49 | 88.59 | 92.06 |
| 老化后 | 28.93 | 56.97 | 72.31 | 85.70 | 87.44 |
| G1.0 PAD-2 | 老化前 | 28.93 | 61.25 | 79.02 | 88.91 | 92.12 |
| 老化后 | 28.93 | 57.25 | 71.79 | 85.15 | 87.98 |
| G2.0 PAD-1 | 老化前 | 28.93 | 65.24 | 80.03 | 89.84 | 92.13 |
| 老化后 | 28.93 | 62.17 | 73.27 | 85.69 | 88.20 |
| G2.0 PAD-2 | 老化前 | 28.93 | 65.74 | 79.87 | 89.39 | 92.11 |
| 老化后 | 28.93 | 61.64 | 72.39 | 85.76 | 88.21 |

从表1中的数据可以看出，在150℃老化前后，PAD系列树状分子插层剂均可大幅降低膨润土的膨胀率，老化前加入0.5%的插层剂水溶液可将膨润土的防膨率控制在80%左右，老化后加入1.0%的插层剂水溶液亦可将膨润土的防膨率控制在85%以上，表明其在常温与高温环境中均可有效抑制膨润土的水化造浆。

实施例7：插层剂对泥页岩造浆性能的影响

将PDTS系列抑制剂配制成不同浓度的水溶液，依据中华人民共和国石油天然气行业标准SY/T5613-2000“泥页岩理化性能试验方法”中的泥页岩分散试验评价PDTS系列聚合物抑制钻屑造浆的能力。

取四川龙马溪地层泥页岩钻屑过 6~10目筛，烘干至恒重，称取50.0g，加入到350mlPDTS水溶液的老化罐中，分别在105和150℃下老化16h后，取出老化罐，冷却至室温，将罐内的液体和泥页岩倒入 40 目的分选筛中，用自来水清洗1min。将分选筛和页岩一起放入烘干箱中，在( 105±3)℃下烘干4h，取出冷却，在空气中静置24h，称量记录数据 *M*，计算滚动回收率*R*。滚动回收率计算公式如下：



其中：*R*-钻屑回收率，%；*M-*热滚后钻屑回收量，g

结果见表2。

表2 抑制剂用量对滚动回收率的影响

|  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  加量/%种类 | 老化温度/℃ | 0 | 0.2 | 0.5 | 1.0 | 1.5 |
| G1.0 PAD-1 | 105 | 17.84 | 66.95 | 79.82 | 88.71 | 94.27 |
| 150 | 14.23 | 62.28 | 74.41 | 80.68 | 89.37 |
| G1.0 PAD-2 | 105 | 17.84 | 65.98 | 79.15 | 89.92 | 94.10 |
| 150 | 14.23 | 61.37 | 75.97 | 80.27 | 89.48 |
| G2.0 PAD-1 | 105 | 17.84 | 66.76 | 78.38 | 89.08 | 95.29 |
| 150 | 14.23 | 61.86 | 75.09 | 85.22 | 88.17 |
| G2.0 PAD-2 | 105 | 17.84 | 65.38 | 80.33 | 89.45 | 95.67 |
| 150 | 14.23 | 60.27 | 76.39 | 84.94 | 90.80 |

从表2中的数据可以看出，当老化温度为105℃时，泥页岩在加入1.0%插层剂水溶液中的滚动回收率均在90%左右，当老化温度为150℃时，泥页岩在加入1.5%插层剂水溶液中的滚动回收率亦在90%左右，表明其在高温环境中可有效抑制泥页岩的水化造浆。



图1 G2.0 PAMAM的红外光谱图



图2 插层剂G2.0 PAD-1的红外光谱谱图