



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104987682 A

(43) 申请公布日 2015. 10. 21

(21) 申请号 201510408970. X

C08K 3/22(2006. 01)

(22) 申请日 2015. 07. 13

C09K 8/508(2006. 01)

(71) 申请人 中国石油大学(北京)

地址 102249 北京市昌平区府学路 18 号

申请人 北京科麦仕油田化学剂技术有限公司

(72) 发明人 周福建 周翠红 王旻 周志澎  
左洁

(74) 专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 姚亮

(51) Int. Cl.

C08L 67/04(2006. 01)

C08K 3/36(2006. 01)

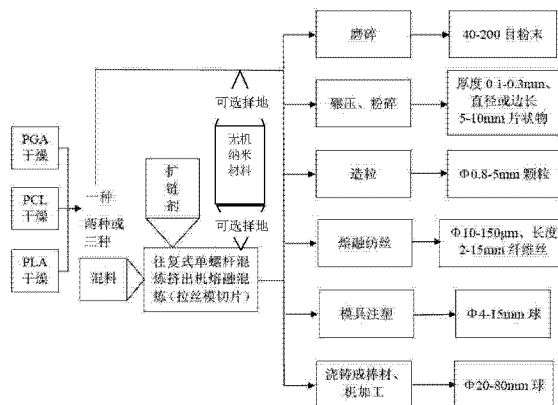
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

应用于油气田的可降解树脂材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了应用于油气田的可降解树脂材料及其制备方法。该应用于油气田的可降解树脂材料的制备方法为使聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸中的两种或三种聚合物和扩链剂进行熔融混炼反应,制备得到树脂合金,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。该应用于油气田的可降解树脂材料由上述方法制备得到,可以制备成片状、粉末、颗粒、球等形状,或者由聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸中的一种制备成片状、粉末、颗粒、球等形状,在油气井各种施工(钻井、完井、修井和酸化压裂)作业中,用于暂堵降滤保护储层,暂时封堵炮眼、已施工的层段等,具有可完全降解、对地层零伤害的优点。



1. 应用于油气田的可降解树脂材料的制备方法,其包括以下步骤:使聚合物和扩链剂进行熔融混炼反应,制备得到树脂合金,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料,其中所述聚合物包括聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸中的两种或三种。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,以所述聚合物的总质量为基准,所述聚合物由10-90%的聚羟基乙酸和10-90%的聚己内酯组成;或者由10-90%的聚羟基乙酸和10-90%的聚乳酸组成;或者由10-90%的聚己内酯和10-90%的聚乳酸组成;或者由10-80%的聚羟基乙酸、10-60%的聚己内酯和10-70%的聚乳酸组成。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述聚羟基乙酸的重均分子量为1万-12万;所述聚己内酯的重均分子量为1万-15万;所述聚乳酸的重均分子量为1万-15万。

4. 根据权利要求1或3所述的制备方法,其还包括以下步骤:对所述聚合物进行真空搅拌干燥前处理,使聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸的含水量均低于0.1wt%,优选地,低于0.01wt%,并且使前处理后的聚合物的分子量不发生变化;更优选地,对所述聚羟基乙酸的真空搅拌干燥为:在90-105℃、真空度10-100千帕下,搅拌干燥4-8小时;对所述聚己内酯的真空搅拌干燥为:在50-55℃、真空度10-100千帕下,搅拌干燥5-16小时;对所述聚乳酸的真空搅拌干燥为:在80-95℃、真空度10-100千帕下,搅拌干燥2-12小时。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其还包括以下步骤:在进行所述熔融混炼反应时,加入无机纳米材料,制备得到树脂纳米合金,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料;其中所述无机纳米材料包括纳米二氧化硅和/或纳米二氧化钛,其颗粒直径为5-20nm,所述无机纳米材料的添加量为所述聚合物总质量的0.01-3%。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述扩链剂为含活性基团环氧基的扩链剂,优选为巴斯夫股份公司生产的ADR-4300、ADR-4370和ADR-4380的一种或几种的组合;所述扩链剂的添加量为所述聚合物总质量的0.05%-5.0%,优选地,所述扩链剂的添加量为所述聚合物总质量的0.1-0.3%。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,对于由聚己内酯、聚羟基乙酸和聚乳酸组成的聚合物,所述熔融混炼反应的温度为200-230℃,优选为205-220℃,更优选为205-210℃;对于由聚己内酯和聚乳酸组成的聚合物,所述熔融混炼反应的温度为180-230℃,优选为205-220℃,更优选为205-210℃;对于由聚己内酯和聚羟基乙酸组成的聚合物,所述熔融混炼反应的温度为180-220℃,优选为190-210℃,更优选为200-205℃;对于由聚羟基乙酸和聚乳酸组成的聚合物,所述熔融混炼反应的温度为205-240℃,优选为205-220℃,更优选为205-210℃。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述熔融混炼反应的时间为3-20分钟,更优选为5-8分钟。

9. 根据权利要求1或5所述的制备方法,所述熔融混炼采用往复式单螺杆混炼挤出机进行;优选地,所述制备方法还包括以下步骤:配合使用拉丝模对熔融混炼反应制备得到的树脂合金或者树脂纳米合金进行切片,然后降温,制备得到切片后的树脂合金或者树脂纳米合金,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。

10. 根据权利要求1、4、5或9所述的制备方法,其还包括以下步骤:采用塑料磨粉机将所述树脂合金或者树脂纳米合金或者所述聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸中的一种或者所述聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸中的一种与所述无机纳米材料的混合物磨碎,并用液氮

冷却,控制磨盘温度为-10至0℃,筛分得到40目-200目的粉末,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。

11. 根据权利要求1、4、5或9所述的制备方法,其还包括以下步骤:采用造粒机将所述树脂合金或者树脂纳米合金或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸中的一种或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸中的一种与所述无机纳米材料的混合物加热到160-200℃进行造粒;或者将所述聚己内酯或者所述聚己内酯与所述无机纳米材料的混合物加热到50-60℃进行造粒;然后降温至15-35℃,制得粒径为 $\Phi 0.8-1$ 毫米、 $\Phi 1-1.5$ 毫米、 $\Phi 1.5-2$ 毫米、 $\Phi 2-2.5$ 毫米、 $\Phi 2.5-3$ 毫米或 $\Phi 3-5$ 毫米的颗粒,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。

12. 根据权利要求1、4、5或9所述的制备方法,其还包括以下步骤:将所述树脂合金或者树脂纳米合金或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸中的一种或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸中的一种与所述无机纳米材料的混合物在160-190℃下碾压成厚度为0.1-0.3毫米的薄片;或者将所述聚己内酯或者所述聚己内酯与所述无机纳米材料的混合物在50-55℃下碾压成厚度为0.1-0.3毫米的薄片;然后降温至20-30℃,再粉碎为直径为5-10毫米圆形及/或类似圆形的片状物和/或边长为5-10毫米方形及/或类似方形及/或三角形的片状物,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。

13. 根据权利要求1、4、5或9所述的制备方法,其还包括以下步骤:采用熔融纺丝机将所述树脂合金或者树脂纳米合金或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸中的一种或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸中的一种与所述无机纳米材料的混合物加热到200-210℃,然后在65-90℃进行拉伸定型;或者将所述聚己内酯或者所述聚己内酯与所述无机纳米材料的混合物加热到60-65℃,然后在30-40℃进行拉伸定型;形成 $\Phi 10-150$ 微米的纤维丝,再剪切成长度为2-15毫米的短纤维丝,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。

14. 根据权利要求1、4、5或9所述的制备方法,其还包括以下步骤:采用注塑机将所述树脂合金或者树脂纳米合金或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸中的一种或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸中的一种与所述无机纳米材料的混合物加热到160-200℃,在均衡螺杆速度为100-175转/分钟、背压为300-700千帕、喂料口温度为20-25℃、喂料温度为150-160℃、计量段温度为190-210℃、喷射口温度为190-210℃、模具温度为20-25℃的条件下,制得 $\Phi 4-15$ 毫米的球;或者将所述聚己内酯或者所述聚己内酯与所述无机纳米材料的混合物加热到60-65℃,在均衡螺杆速度为100-175转/分钟、背压为300-700千帕、喂料口温度为20-25℃、喂料温度为55-60℃、计量段温度为60-65℃、喷射口温度为58-62℃、模具温度为20-25℃的条件下,制得 $\Phi 4-15$ 毫米的球,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。

15. 根据权利要求1、4、5或9所述的制备方法,其还包括以下步骤:将所述树脂合金或者树脂纳米合金或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸中的一种或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸中的一种与所述无机纳米材料的混合物加热到160-200℃;或者将所述聚己内酯加热到60-75℃;浇铸到模具中,制得棒材,再将所述棒材加工为 $\Phi 20-80$ 毫米的球,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。

16. 应用于油气田的可降解树脂材料,其是通过权利要求1-15中任一项所述的应用于油气田的可降解树脂材料的制备方法制备得到的。

## 应用于油气田的可降解树脂材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及应用于油气田的可降解树脂材料及其制备方法,属于石油天然气开采技术领域。

### 背景技术

[0002] 在油气井各种施工作业中,如钻井、完井、修井或增产作业过程中,广泛使用降滤失材料来降低工作液对储层的侵入,减少其对储层的伤害。使用的降滤失剂对储层裂缝、孔隙进行堵塞,从而降低工作液侵入,封堵储层的孔隙喉道、裂缝,待作业完成后,这些封堵材料也同样堵住了油气从储层流入井筒,对储层带来伤害。

[0003] 为了降低降滤失剂对储层带来伤害,通常使用暂堵性材料,在施工作业完成后暂堵性的降滤失剂会自行溶解、降解而消失,这是油田工程科技人员一直追求的目标。

[0004] 经常使用的暂堵剂主要有水溶性、酸溶性和油溶性三类。水溶性有聚合物类,如聚丙烯酰胺、聚乙烯醇等,水溶性无机盐类主用于饱和盐水体系中,如氯化钾、氯化钠等盐粒。酸溶性主要是碳酸钙颗粒,待施工作业完成后,使用盐酸来解除。油溶性的暂堵剂主要是一些树脂材料,如 C6-C10 的树脂,沥青等。

[0005] 但这些暂堵性材料均存在一些缺点和不足,水溶性暂堵材料,其携带液需要是有机烃类,且在作业完成后,需要地层中有足够量的水,在后续排液过程中,地层的产出水将其溶解,解除其暂堵,疏通油气通道,如果地层没有足够的水,或地层压力不足,没有足够的水产出,就需要后续在向地层中挤注水,来溶解这些水溶性暂堵材料,经常无法完全将其溶解解除,给地层带来一定的损害;酸溶性暂堵材料,在完成暂堵作业功能后,需要注入酸液对其暂堵材料进行酸溶,解除其堵塞,对于酸敏感性储层不适合,就是非酸敏感性储层,也要增加一次作业,增加作业费用,由于无法保证酸液对所有的暂堵材料充分浸泡,导致无法完全将其溶解,解除其油气通道的堵塞;对于油溶性暂堵材料,首先不适用气井,其二,就是油井,由于地层原油只是对暂堵的前缘接触,当溶解达到饱和时,主要靠扩散对流,来实现缓慢溶解,这导致接触时间长,且不充分,对地层存在一定的损害。

[0006] 基于现有的暂堵材料存在以上的不足,需要发明能在地层中仅靠地层温度就可以降解的材料。由于油气藏埋深不同,因此,油气井的井底温度也不同,如大庆油田主力储层埋深只有 1000-1600 米,井底温度只有 50-60℃,如塔里木油田塔中、塔北、库车山前等油气藏,埋深 5000-8000 米,井底温度为 130-180℃,这就要求可降解材料在不同温度条件下可以降解。

### 发明内容

[0007] 为解决上述技术问题,本发明的目的在于提供应用于油气田的可降解树脂材料及其制备方法。该可降解树脂材料是在地层温度下就可以降解的新型材料,在油气井各种施工作业中能够起到暂堵等作用,对地层零伤害。

[0008] 为达到上述目的,本发明提供了应用于油气田的可降解树脂材料的制备方法,其

包括以下步骤:使聚合物和扩链剂进行熔融混炼反应(优选是在氮气保护下进行的),制备得到树脂合金,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料,其中所述聚合物包括聚羟基乙酸(PGA)、聚己内酯(PCL)和聚乳酸(PLA)中的两种或三种。

[0009] 在本发明中,所采用的聚己内酯的结构式中具有 $H-(O-(CH_2)_5-CO)_n-OH$ ,其玻璃化温度为 $-60^{\circ}C$ ,熔点为 $60^{\circ}C$ ,因此将该聚合物用于高于 $60^{\circ}C$ 的油气井施工作业暂堵剂难度大。所采用的聚羟基乙酸是具有 $-(O-CH_2-CO)-$ 所示的乙醇酸重复单元的均聚物,其玻璃化温度( $T_g$ )为 $36^{\circ}C$ 左右,在储层温度条件下其结构中的酯基可完全降解,降解速度快,降解中间产物是羟基乙酸,最终产物是二氧化碳和水。所采用的聚乳酸(结晶成型的聚乳酸)熔点为 $180-210^{\circ}C$ ,其分子结构中的酯基都可以在储层温度下完全降解,最终产物是二氧化碳和水。可见,聚羟基乙酸(PGA)、聚己内酯(PCL)和聚乳酸(PLA)这三种聚合物均可以在储层条件下(地层温度和地层水)降解,降解的最终产物均为水和二氧化碳,对环境友好,不污染储层岩石和地层水。

[0010] 在上述的制备方法中,优选地,以所述聚合物的总质量为基准,所述聚合物由 $10-90\%$ 的聚羟基乙酸和 $10-90\%$ 的聚己内酯组成(二者之和为 $100\%$ );或者由 $10-90\%$ 的聚羟基乙酸和 $10-90\%$ 的聚乳酸组成(二者之和为 $100\%$ );或者由 $10-90\%$ 的聚己内酯和 $10-90\%$ 的聚乳酸组成(二者之和为 $100\%$ );或者由 $10-80\%$ 的聚羟基乙酸、 $10-60\%$ 的聚己内酯和 $10-70\%$ 的聚乳酸组成(三者之和为 $100\%$ )。

[0011] 在本发明中,通过使聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸中的两种或三种与扩链剂进行熔融混炼而形成的树脂合金具有新的结构,其力学性能、化学性能均发生改变。通过调整各聚合物的比例,能够形成一定比例多段镶嵌的结构,以得到不同强度、不同温度降解的材料,满足不同深度油气井的不同施工目的的暂堵材料的要求。具体而言,聚己内酯在地层温度下可完全分解成二氧化碳和水,结晶熔点低,只有 $60^{\circ}C$ ,将该聚合物用于高于 $60^{\circ}C$ 的油气井施工作业的暂堵剂难度大,但是通过与另外两种聚合物中一种或两种以及扩链剂进行混炼,所制得的树脂合金就可以具有新的力学、化学性能。

[0012] 在上述的制备方法中,优选地,所述聚羟基乙酸的重均分子量为 $1$ 万- $12$ 万(更优选采用聚羟基乙酸切片);所述聚己内酯的重均分子量为 $1$ 万- $15$ 万(更优选采用聚己内酯切片);所述聚乳酸的重均分子量为 $1$ 万- $15$ 万(更优选采用聚乳酸切片)。

[0013] 根据本发明的具体实施方式,优选地,上述的制备方法还包括以下步骤:对所述聚合物进行真空搅拌干燥前处理,使聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸的含水量均低于 $0.1wt\%$ (重量百分含量),更优选地,低于 $0.01wt\%$ ;尤为优选地,对所述聚羟基乙酸的前真空搅拌干燥为:在 $90-105^{\circ}C$ 、真空度低 $10-100$ 千帕下,搅拌干燥 $2-8$ 小时(更优选为 $4-6$ 小时);对所述聚己内酯的真空搅拌干燥为:在 $50-55^{\circ}C$ 、真空度 $10-100$ 千帕下,搅拌干燥 $5-16$ 小时;对所述聚乳酸的真空搅拌干燥为:在 $80-95^{\circ}C$ 、真空度 $10-100$ 千帕下,搅拌干燥 $2-12$ 小时(更优选为 $6-8$ 小时)。经过所述前处理后,使三种聚合物的含水量低于 $0.1\%$ ,最好低于 $0.01\%$ ,这样有利于后续的熔融混炼反应的进行。

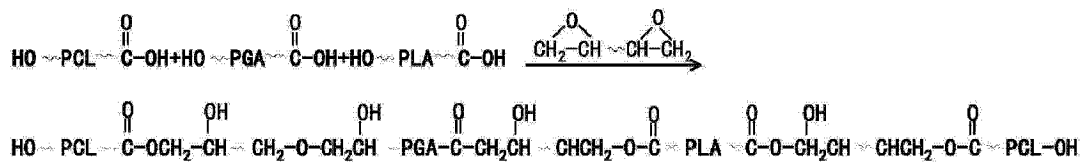
[0014] 根据本发明的具体实施方式,优选地,上述的制备方法还包括以下步骤:在进行所述熔融混炼反应时,加入无机纳米材料,制备得到树脂纳米合金,即为所述的油气田作业用的可降解树脂材料;其中所述无机纳米材料包括纳米二氧化硅和/或纳米二氧化钛,其颗粒直径为 $5-20nm$ ,所述无机纳米材料的添加量为所述聚合物总质量的 $0.01-3\%$ 。

[0015] 在上述的制备方法中,优选地,所述扩链剂为含活性基团环氧基的扩链剂,优选为巴斯夫股份公司 (BASF SE) 生产的 ADR-4300、ADR-4370 和 ADR-4380 的一种或几种的组合。更优选地,所述扩链剂为 ADR-4370,其每个分子中均含有 9 个活性基团环氧基。

[0016] 在上述的制备方法中,优选地,所述扩链剂的添加量为所述聚合物总质量的 0.05% -5.0%,优选地,所述扩链剂的添加量为所述聚合物总质量的 0.1-0.3%。

[0017] 本发明选用聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸可以降解的聚合物作为基础原料预聚体分子,其端基均为羟基和羧基,可以与含活性基团环氧基的扩链剂反应;例如巴斯夫股份公司生产的 ADR-4300、ADR-4370 和 ADR-4380 的每个分子中均含有不同数目的活性基团环氧基 (3-9 个),可以和 PGA、PCL 和 PLA 的反应基团 (端羟基、端羧基) 发生链接反应,形成更大分子的聚合物合金,例如下述的反应方程式所示:

[0018]



[0019] 在上述的制备方法中,优选地,对于由聚己内酯、聚羟基乙酸和聚乳酸组成的聚合物,所述熔融混炼反应的温度为 200-230℃,更优选为 205-220℃,最优选为 205-210℃;对于由聚己内酯和聚乳酸组成的聚合物,所述熔融混炼反应的温度为 180-230℃,更优选为 205-220℃,最优选为 205-210℃;对于由聚己内酯和聚羟基乙酸组成的聚合物,所述熔融混炼反应的温度为 180-220℃,更优选为 190-210℃,最优选为 200-205℃;对于由聚羟基乙酸和聚乳酸组成的聚合物,所述熔融混炼反应的温度为 205-240℃,更优选为 205-220℃,最优选为 205-210℃。温度未达上述下限时,聚合有无法充分进行的倾向,另一方面,当超过上述上限时,生成的树脂则有热分解的倾向。

[0020] 在上述的制备方法中,优选地,所述熔融混炼反应的时间为 3-20 分钟,更优选为 5-8 分钟。反应时间若未达上述下限,则反应进行不充分,另一方面,若超过上述上限,则生成的树脂颜色会变深。

[0021] 在上述的制备方法中,优选地,以 5-20℃ / 分钟的升温速率将温度升至熔融混炼反应的温度。

[0022] 根据本发明的具体实施方式,优选地,所述熔融混炼采用往复式单螺杆混炼挤出机进行。

[0023] 根据本发明的具体实施方式,优选地,上述制备方法还包括以下步骤:配合使用拉丝模 (例如 3 毫米的拉丝模) 对熔融混炼反应制备得到的树脂合金或者树脂纳米合金进行切片,然后降温 (例如风冷降温),制备得到切片后的树脂合金或者树脂纳米合金,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。

[0024] 根据本发明的具体实施方式,优选地,上述的制备方法还包括以下步骤:使聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸中的两种或三种先在混料机中混合,混合的温度和时间可由本领域技术人员进行常规的调整,并且可以在真空条件下进行,然后再加入到往复式单螺杆混炼挤出机与扩链剂 (或者进一步与无机纳米材料) 混合反应。

[0025] 根据储层条件、使用目的不同,可以将制备得到的树脂合金或者树脂纳米合金加

工为所需的片状、粉末、颗粒、球、纤维等形状,例如  $\Phi$  (直径)20-80 毫米的球,  $\Phi$ 0.8-5 毫米不同粒径的颗粒,40 目-200 目的粉末,厚度为 0.1-0.3 毫米、直径或边长为 5-10 毫米的片状物,  $\Phi$ 10-150 微米、长度为 2-15 毫米的纤维丝等,即为应用于油气田的可降解树脂材料,具体制备步骤如下所述。

[0026] 根据本发明的具体实施方式,优选地,上述的制备方法还包括以下步骤:采用塑料磨粉机将所述树脂合金或者树脂纳米合金或者所述聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸(可以为真空搅拌干燥前处理后的)中的一种或者所述聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸(可以为真空搅拌干燥前处理后的)中的一种与所述无机纳米材料的混合物磨碎,并用液氮冷却,控制磨盘温度为 -10 至 0°C,使用不同目数的筛筛分得到所需目数的粉末,例如 40 目-200 目(即 74-420  $\mu\text{m}$ )的不同规格的粉末,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。该粉末状可降解树脂材料可以用于钻井液、完井液、修井液、压井液、酸液、压裂液等作业对储层孔吼和微裂缝的暂堵,以降低滤失,降低作业流体对储层的伤害。

[0027] 根据本发明的具体实施方式,优选地,上述的制备方法还包括以下步骤:采用造粒机(可以配合使用拉丝模)将所述树脂合金或者树脂纳米合金或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸(可以为真空搅拌干燥前处理后的)中的一种或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸(可以为真空搅拌干燥前处理后的)中的一种与所述无机纳米材料的混合物加热到 160-200°C 进行造粒;或者将所述聚己内酯(可以为真空搅拌干燥前处理后的)或者所述聚己内酯(可以为真空搅拌干燥前处理后的)与所述无机纳米材料的混合物加热到 50-60°C 进行造粒;然后降温至 15-35°C(优选以 5-20°C/分钟的速率降温),制得粒径为  $\Phi$ 0.8-1 毫米、 $\Phi$ 1-1.5 毫米、 $\Phi$ 1.5-2 毫米、 $\Phi$ 2-2.5 毫米、 $\Phi$ 2.5-3 毫米或  $\Phi$ 3-5 毫米等的颗粒,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。该颗粒状可降解树脂材料可以用于钻井、完井过程中的裂缝暂堵,也可以用于压裂中封堵已压开的裂缝,实施裂缝转向,或用于老缝暂堵重复压裂等。

[0028] 根据本发明的具体实施方式,优选地,上述的制备方法还包括以下步骤:将所述树脂合金或者树脂纳米合金或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸(可以为真空搅拌干燥前处理后的)中的一种或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸(可以为真空搅拌干燥前处理后的)中的一种与所述无机纳米材料的混合物在 160-190°C 下碾压(可以使用碾压机)成厚度为 0.1-0.3 毫米的薄片;或者将所述聚己内酯(可以为真空搅拌干燥前处理后的)或者所述聚己内酯(可以为真空搅拌干燥前处理后的)与所述无机纳米材料的混合物在 50-55°C 下碾压(可以使用碾压机)成厚度为 0.1-0.3 毫米的薄片;然后降温至 20-30°C(优选以 5-20°C/分钟的速率降温),再粉碎(可以使用碎片机)为直径为 5-10 毫米圆形及/或类似圆形的片状物和/或边长为 5-10 毫米方形及/或类似方形及/或三角形的片状物(若为不规则多边形的片状物,则以其中心为圆心所做的圆的直径在 5-10 毫米的范围内),即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。

[0029] 根据本发明的具体实施方式,优选地,上述的制备方法还包括以下步骤:采用熔融纺丝机将所述树脂合金或者树脂纳米合金或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸(可以为真空搅拌干燥前处理后的)中的一种或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸(可以为真空搅拌干燥前处理后的)中的一种与所述无机纳米材料的混合物加热到 200-210°C,然后在 65-90°C 进行拉伸定型;或者将所述聚己内酯(可以为真空搅拌干燥前处理后的)或者所述聚己内酯(可以为真空搅拌干燥前处理后的)与所述无机纳米材料的混合物加热到 60-65°C,然后在

30-40℃进行拉伸定型；形成 $\Phi 10-150$ 微米的纤维丝，再剪切成长度为2-15毫米的短纤维丝，即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。该纤维状的可降解树脂材料可以用于钻井、完井过程中暂堵天然裂缝，压裂施工中携带支撑剂、封堵已压开裂缝，实现人工裂缝转向形成新的水力裂缝，提高水力裂缝波及范围，提高水力压裂的改造体积。

[0030] 根据本发明的具体实施方式，优选地，上述的制备方法还包括以下步骤：采用注塑机将所述树脂合金或者树脂纳米合金或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸（可以为真空搅拌干燥前处理后的）中的一种或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸（可以为真空搅拌干燥前处理后的）中的一种与所述无机纳米材料的混合物加热到160-200℃，在均衡螺杆速度为100-175转/分钟、背压为300-700千帕、喂料口温度为20-25℃、喂料温度为150-160℃、计量段温度为190-210℃、喷射口温度为190-210℃、模具温度为20-25℃的条件下（注射速度适当快些），使用不同规格的模具制得 $\Phi 4-15$ 毫米的球；或者将所述聚己内酯（可以为真空搅拌干燥前处理后的）或者所述聚己内酯（可以为真空搅拌干燥前处理后的）与所述无机纳米材料的混合物加热到60-65℃，在均衡螺杆速度为100-175转/分钟、背压为300-700千帕、喂料口温度为20-25℃、喂料温度为55-60℃、计量段温度为60-65℃、喷射口温度为58-62℃、模具温度为20-25℃的条件下（注射速度适当快些），使用不同规格的模具制得 $\Phi 4-15$ 毫米的球，即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。该球状可降解树脂材料可以用于封堵裂缝、射孔炮眼、筛管，满足长井段或巨厚跨度储层的暂堵施工要求。

[0031] 根据本发明的具体实施方式，优选地，上述的制备方法还包括以下步骤：将所述树脂合金或者树脂纳米合金或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸（可以为真空搅拌干燥前处理后的）中的一种或者所述聚羟基乙酸和聚乳酸（可以为真空搅拌干燥前处理后的）中的一种与所述无机纳米材料的混合物加热到160-200℃；或者将所述聚己内酯（可以为真空搅拌干燥前处理后的）或者所述聚己内酯（可以为真空搅拌干燥前处理后的）与所述无机纳米材料的混合物加热到60-75℃；浇铸到模具中，制得棒材（可以采用不同规格的模具，制得截面尺寸为100×100毫米的棒材），再将所述棒材加工（可以采用机加工用铣床或车床等）为 $\Phi 20-80$ 毫米的球，即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。该球状可降解树脂材料可以用于分段压裂中投球。

[0032] 在上述制备方法中，三种聚合物之一与无机纳米材料混合的温度可以为高于该聚合物熔点的温度，例如可以高于熔点5-10℃。优选地，聚羟基乙酸与所述无机纳米材料的混合温度为220-235℃，聚乳酸与所述无机纳米材料的混合温度为180-220℃，聚己内酯与所述无机纳米材料的混合温度为60-70℃。所述无机纳米材料的添加量为该聚合物质量的0.01-3%。上述的一种聚合物与所述无机纳米材料的混合可以采用往复单螺杆混炼挤出机或混料机等，只要使二者形成均匀的混合物即可。之后还可以配合使用拉丝模（例如3毫米的拉丝模）对制备得到的聚合物与无机纳米材料的混合物进行切片，然后降温（例如风冷降温），制备得到混合物切片，以便加工成上述的不同的形状。

[0033] 根据本发明的具体实施方式，优选地，在上述的制备方法中，对于PGA/PCL/PLA三种聚合物与扩链剂或者与无机纳米材料和扩链剂反应得到的树脂合金或者树脂纳米合金，或PGA/PCL、PGA/PLA、PCL/PLA两种聚合物与扩链剂或者与无机纳米材料和扩链剂反应得到的树脂合金或者树脂纳米合金，且需要做成纤维丝或片状材料的，扩链剂优选为巴斯夫股份公司生产的ADR-4300，其每个分子中均含有3个的活性基团环氧基，其添加量为聚合

物总质量的 0.1-5.0%，优选添加量为聚合物总质量的 0.5-1.0%；对于 PGA/PCL/PLA 三种聚合物与扩链剂或者与无机纳米材料和扩链剂反应得到的树脂合金或者树脂纳米合金，或 PGA/PCL、PGA/PLA、PCL/PLA 两种聚合物与扩链剂或者与无机纳米材料和扩链剂反应得到的树脂合金或者树脂纳米合金，且需要做成颗粒或球状材料的，扩链剂优选为巴斯夫股份公司的 ADR-4370，其每个分子中均含有 9 个的活性基团环氧基，其添加量为聚合物总质量的 0.05% -5.0%，优选添加量为聚合物总质量的 0.1-0.3%。

[0034] 本发明选用聚羟基乙酸 (PGA)、聚己内酯 (PCL) 和聚乳酸 (PLA) 可以降解的聚合物作为基础原料，其均含有羟基和羧基，可以与含活性基团环氧基的扩链剂反应，按一定的配比选取这些预聚物其中的两种 (PGA/PCL、PGA/PLA、PCL/PLA)、或三种 (PGA/PCL/PLA)，再添加含活性基团环氧基的扩链剂，如巴斯夫股份公司生产的 ADR-4300、ADR-4370 和 ADR-4380 中的一种或几种的组合，在一定的条件下进行熔融混炼反应，制备得到树脂合金，还可以进一步添加无机纳米材料以制备得到树脂纳米合金。

[0035] 根据储层条件、使用目的不同，可以将制备得到的树脂合金或者树脂纳米合金或者将聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸中的一种或者聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸中的一种与无机纳米材料的混合物加工为所需的片状、粉末、颗粒、球、纤维等形状，即为应用于油气田的可降解树脂材料。由于在施工作业过程中是将具有地面温度的作业流体注入井底，地面温度低于地层温度，地层被降温，该应用于油气田的可降解树脂材料在低于低温度条件下是稳定的，不降解，对地层实现封堵，阻止作业流体侵入地层，降低作业流体对地层的损害，同时也降低了作业流体的用量，节约了作业费用；当作业完成后，地层热量传递到该应用于油气田的可降解树脂材料，慢慢达到地层温度，该可降解树脂材料在地层温度下，在一定的时间内，慢慢完全降解，从而解除对地层油气通道的堵塞，对地层零伤害。

[0036] 另一方面，本发明还提供了应用于油气田的可降解树脂材料，其是通过上述的应用于油气田的可降解树脂材料的制备方法制备得到的。

[0037] 该应用于油气田的可降解树脂材料能够根据储层条件、使用目的不同，被加工成所需的形状，其主要具有以下优点：(1) 在油气井各种施工作业中，如钻井、完井、修井或增产作业过程中，能够广泛使用该可降解树脂材料来降低作业液对储层的侵入，减少其对储层的伤害；(2) 对地层孔喉实现暂堵，阻止作业流体侵入地层，降低作业流体对地层的损害，同时也降低了作业流体的用量，节约了作业费用；(3) 当作业完成后，地层热量传递到该可降解树脂材料，慢慢达到地层温度，该材料在地层温度下，在一定的时间内，慢慢完全降解，从而解除对地层油气通道的堵塞，对地层零伤害。

## 附图说明

[0038] 图 1 为实施例的可降解树脂材料的制备流程图。

## 具体实施方式

[0039] 为了对本发明的技术特征、目的和有益效果有更加清楚的理解，现对本发明的技术方案进行以下详细说明，但不能理解为对本发明的可实施范围的限定。

[0040] 实施例 1

[0041] 本实施例提供了一种应用于油气田的可降解树脂材料，如图 1 所示，其是通过以

下步骤制备得到的：

[0042] (1) 将重均分子量 (Mw) 为 8 万的聚己内酯切片在 50-55℃、真空度 90 千帕下, 搅拌干燥 12 小时; 将重均分子量 (Mw) 为 8 万的聚羟基乙酸切片在 100-105℃、真空度 90 千帕下, 搅拌干燥 4 小时; 将重均分子量 (Mw) 为 4 万的聚乳酸切片在 90-95℃、真空度 90 千帕下, 搅拌干燥 6 小时, 使其含水率低于 0.1wt%, 最佳低于 0.01wt%;

[0043] (2) 取上述除水后的聚己内酯切片 100 千克、聚羟基乙酸切片 750 千克和聚乳酸切片 150 千克加到带有搅拌装置的不锈钢混料机中, 加热升温到 50℃, 在真空度 90 千帕下, 混料 10 分钟;

[0044] (3) 将混料机中的聚羟基乙酸、聚己内酯和聚乳酸的混合物加到往复式单螺杆混炼挤出机中, 加入 3.5 千克颗粒直径为 15-20nm 的二氧化硅, 并加入 1 千克巴斯夫股份公司生产的扩链剂 ADR-4370, 然后在氮气保护下, 以 8℃ / 分钟的升温速率, 加热升温到 202℃, 然后进行熔融混炼反应 7 分钟, 制得 PGA/PCL/PLA 树脂纳米合金;

[0045] (4) 配合使用 3 毫米的拉丝模, 对制得的 PGA/PCL/PLA 树脂纳米合金进行切片, 然后风冷降温, 制得 PGA/PCL/PLA 树脂纳米合金切片;

[0046] (5) 将制得的 PGA/PCL/PLA 树脂纳米合金切片使用塑料磨粉机磨碎, 并用液氮冷却, 控制磨盘温度为 -10 至 0℃, 使用 200 目 (74 μm) 筛进行筛分得到 200 目 (74 μm) 的 PGA/PCL/PLA 树脂纳米合金粉末, 制得粉末状可降解树脂材料。

[0047] 采用制备得到的 200 目 (74 μm) 粉末状可降解树脂材料暂堵实验: 岩心基础数据: 岩心长度: 5.01 厘米, 岩心直径  $\Phi$  2.51, 在 150℃ 温度条件下, 用标准盐水 (NaCl: 7wt%, CaCl<sub>2</sub>: 0.6wt%, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O: 0.4wt%) 测得岩心的盐水渗透率为  $40.18 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ , 室温条件下将 2cm 厚度 200 目 (74 μm) 的 PGA/PCL/PLA 树脂纳米合金粉末暂堵剂装在一钢模内, 置于岩心注入端, 150℃ 下 2cm 厚度暂堵剂情况下的承压能力, 升温至 150℃ 时用标准盐水恒流量 5mL/min 测定压力, 泵注压力上升至 40MPa 时转为恒压控制, 渗透率降为  $0.09 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ , 渗透率下降 99.77%, 40MPa 压差下封堵效果较好; 将岩心夹持器注入端和出口端阀关闭, 放入 150℃ 烘箱中 20 小时, 取出装入岩心流动系统, 在 150℃ 时用标准盐水再测定其渗透率为  $39.12 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$ , 岩心渗透率恢复值 97.36%, 说明该粉末状可降解树脂材料降解彻底。

[0048] 实施例 2

[0049] 将实施例 1 中制得的 PGA/PCL/PLA 树脂纳米合金切片在 200℃ 下经螺杆造粒机造粒, 颗粒直径为  $\Phi$  1-1.5 毫米, 以 10℃ / 分钟的降温速率, 将温度降到 20℃, 得到成型的  $\Phi$  1-1.5 毫米颗粒, 制得颗粒状可降解树脂材料。

[0050] 该  $\Phi$  1-1.5 毫米的颗粒状可降解树脂材料用于 C1 井 (在井深 6513-6572m 井段, 该井段温度 152℃ -153℃, 射开 2 层, 6513-6524m 和 6561-6572m) 井暂堵转向压裂作业, 使用瓜胶冻胶压裂液携带, 分 1 次暂堵转向压裂, 使用该  $\Phi$  1-1.5 毫米颗粒暂堵材料 268 公斤, 转向后在相同泵注排量下, 压力升高 15.2MPa, 暂堵转向效果明显, 该颗粒暂堵材料 150℃ 下 12 小时完全降解。

[0051] 实施例 3

[0052] 本实施例提供了一种应用于油气田的可降解树脂材料, 如图 1 所示, 其是通过以下步骤制备得到的:

[0053] (1) 将重均分子量 (Mw) 为 2 万的聚己内酯切片在 50-55℃、真空度 90 千帕下, 搅拌干燥 11 小时; 将重均分子量 (Mw) 为 1.5 万的聚羟基乙酸切片在 95-100℃、真空度 90 千帕下, 搅拌干燥 4 小时; 使其含水率低于 0.1wt%, 最佳低于 0.01wt%;

[0054] (2) 取上述除水后的聚己内酯切片 500 千克和聚羟基乙酸切片 500 千克加到带有搅拌装置的不锈钢混料机中, 加热升温到 45℃, 在真空度 90 千帕下, 混料 10 分钟;

[0055] (3) 将混料机中的聚羟基乙酸和聚己内酯的混合物加到往复式单螺杆混炼挤出机中, 加入 5 千克颗粒直径为 10-20nm 的二氧化硅, 并加入 1.3 千克巴斯夫股份公司生产的扩链剂 ADR-4300, 然后在氮气保护下, 以 10℃/分钟的升温速率, 加热升温到 205℃, 然后进行熔融混炼反应 8 分钟, 制得 PGA/PCL 树脂纳米合金;

[0056] (4) 在 190℃下, 将熔融的 PGA/PCL 树脂纳米合金经往复式单螺杆混炼挤出机挤出, 采用碾压机将 PGA/PCL 树脂纳米合金碾压为厚度为 0.3 毫米的薄片, 以 10℃/分钟的降温速率, 将温度降到 25℃, 再粉碎为边长 (方形片状物) 5-10 毫米的片状物, 制得片状可降解树脂材料。

[0057] 该片状可降解树脂材料用于 C2 井储层段钻井 (该井在 4167-4171m 段漏失严重, 无法继续钻进, 该段井底温度为 130℃, 钻井液漏速 20 方/小时) 堵漏作业, 封堵后井口承压 12MPa, 30 分钟压力不降, 继续实施钻进作业, 钻到 4190m 完钻, 无漏失, 证明其封堵效果好, 完井后直接投产 (堵漏到完井投产 12 天,) 后原油产量 53 方/天, 证明降解性能好。

[0058] 实施例 4

[0059] 本实施例提供了一种应用于油气田的可降解树脂材料, 如图 1 所示, 其是通过以下步骤制备得到的:

[0060] (1) 将重均分子量 (Mw) 为 1.5 万的聚羟基乙酸切片在 100-105℃、真空度 90 千帕下, 搅拌干燥 4 小时; 将重均分子量 (Mw) 为 1 万的聚乳酸切片在 90-95℃、真空度 90 千帕下, 搅拌干燥 6 小时, 使其含水率低于 0.1wt%, 最佳低于 0.01wt%;

[0061] (2) 取上述除水后的聚羟基乙酸切片 700 千克和聚乳酸切片 300 千克加到带有搅拌装置的不锈钢混料机中, 加热升温到 50℃, 在真空度 90 千帕下, 混料 10 分钟;

[0062] (3) 将混料机中的聚羟基乙酸和聚乳酸的混合物加到往复式单螺杆混炼挤出机中, 并加入 2 千克巴斯夫股份公司生产的扩链剂 ADR-4370, 然后在氮气保护下, 以 8℃/分钟的升温速率, 加热升温到 200℃, 然后进行熔融混炼反应 7 分钟, 制得 PGA/PLA 树脂合金;

[0063] (4) 配合使用 3 毫米的拉丝模, 对制得的 PGA/PLA 树脂合金进行切片, 然后风冷降温, 制得 PGA/PLA 树脂合金切片;

[0064] (5) 使用注塑机进行注塑加工, 注塑时, 喂料口温度为 25℃, 将 PGA/PLA 树脂合金切片加热到 170℃, 均衡螺杆速度为 150 转/分钟, 背压为 500 千帕, 喂料温度为 160℃, 计量段温度为 200℃, 喷射口温度为 200℃, 模具温度为 25℃, 注射速度适当快些, 使用 Φ6 毫米的模具, 制得 Φ6 毫米的球状可降解树脂材料, 可用于射孔炮眼、筛管, 满足长井段或巨厚跨度储层的暂堵施工要求。

[0065] 该 Φ6 毫米的球状可降解树脂材料作为射孔炮眼封堵球, 进行压裂裂缝转向, 使用 Φ6 毫米的球在 C3 井 (压裂段 4235-6243m 和 4277-6789m 两段, 相位角 60°螺旋射孔, 孔密 16 孔/m) 实施无工具分层转向压裂, 共使用 Φ6 毫米的球 50 个, 1 次投球转向压裂, 转向球进入炮眼后压力升高 11.3MPa, 证明其具有良好层间转向性能。该 Φ6 毫米的球状可降

解树脂材料在 130℃ 下 24 小时降解率大于 95%。

[0066] 实施例 5

[0067] 本实施例提供了一种应用于油气田的可降解树脂材料,如图 1 所示,其是通过以下步骤制备得到的:

[0068] (1) 将重均分子量 (Mw) 为 3 万的聚己内酯切片在 50-55℃、真空度 90 千帕下,搅拌干燥 12 小时;将重均分子量 (Mw) 为 2 万的聚乳酸切片在 90-95℃、真空度 90 千帕下,搅拌干燥 6 小时,使其含水率低于 0.1wt%,最佳低于 0.01wt%;

[0069] (2) 取上述除水后的聚己内酯切片 350 千克和聚乳酸切片 650 千克加到带有搅拌装置的不锈钢混料机中,加热升温到 50℃,在真空度 90 千帕下,混料 10 分钟;

[0070] (3) 将混料机中的聚己内酯和聚乳酸的混合物加到往复式单螺杆混炼挤出机中,加入 1 千克颗粒直径为 10-20nm 的二氧化硅,并加入 1 千克巴斯夫股份公司生产的扩链剂 ADR-4300,然后在氮气保护下,以 8℃ / 分钟的升温速率,加热升温到 202℃,然后进行熔融混炼反应 7 分钟,制得 PCL/PLA 树脂纳米合金;

[0071] (4) 配合使用 3 毫米的拉丝模,对制得的 PCL/PLA 树脂纳米合金进行切片,然后风冷降温,制得 PCL/PLA 树脂纳米合金切片;

[0072] (5) 采用熔融纺丝机将所述树脂纳米合金切片加热到 200-210℃ 进行熔融纺丝,然后在 80℃ 进行拉伸定型,形成  $\Phi$  20-30 微米的纤维丝,再剪切成长度为 8 毫米的短纤维丝,得到树脂纳米合金短纤维丝,即为所述的应用于油气田的可降解树脂材料。

[0073] 将制得的 1.5 克 8 毫米的短纤维丝填入铝制岩心的楔形缝中(铝制岩心长 5.08 厘米,岩心直径 2.5 厘米,楔形缝缝长 2 厘米,宽端缝宽 2 毫米,窄端缝宽 0.5 毫米),用短纤维丝将裂缝填实,将岩心连接到流动实验中,在 130℃ 温度条件下,用标准盐水 (NaCl :7wt%, CaCl<sub>2</sub>:0.6wt%, MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O :0.4wt%) 恒压 20MPa 注入,泵注压力稳定 20 分钟停止泵注,短纤维丝 20MPa 压差下封堵效果较好;将岩心夹持器注入端和出口端阀关闭,放入 130℃ 烘箱中 40 小时,取出铝制岩心观察,短纤维丝完全降解,说明短纤维丝可降解树脂材料降解彻底。

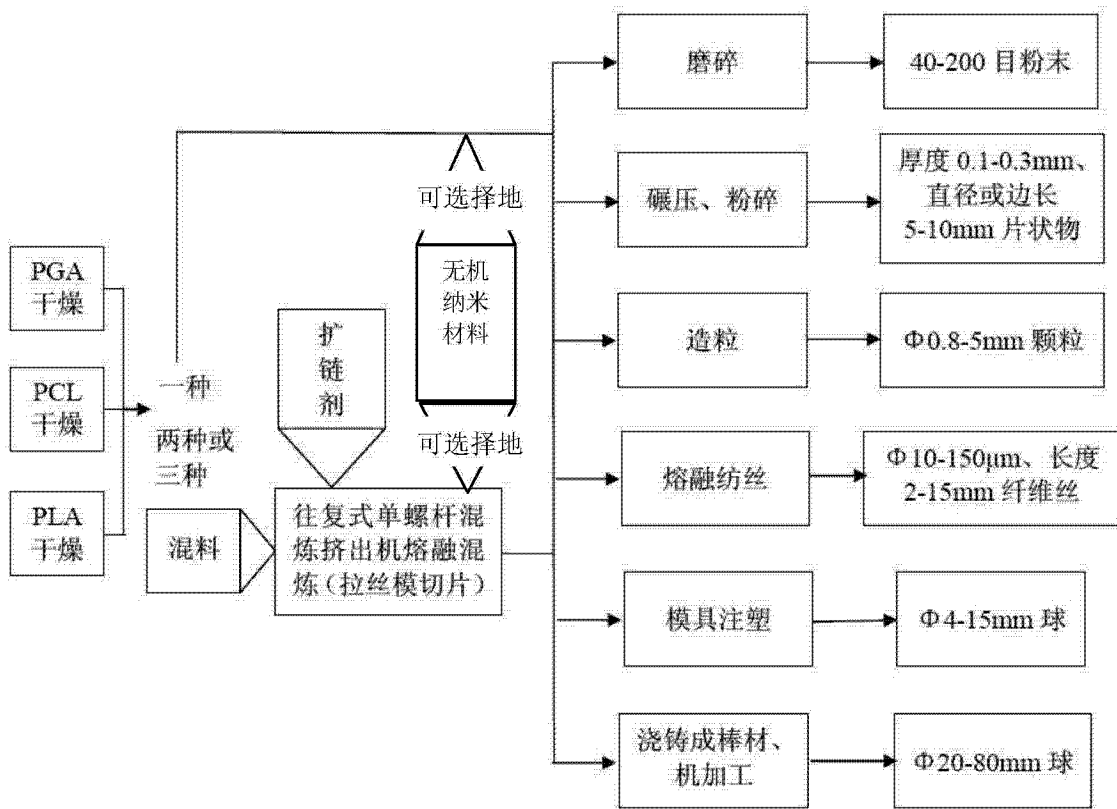


图 1