

# 黄原胶- $\beta$ 环糊精自组装体系在无土相水基钻井液中的应用研究

蒋官澄<sup>1\*</sup>, 王凯<sup>1</sup>, 宣扬<sup>2</sup>, 贺垠博<sup>1</sup>, 宋然然<sup>1</sup>

1 中国石油大学石油工程教育部重点实验室 北京 102249

2 中国石化石油工程技术研究院 北京 100101

\* 通信作者, jgc5796@126.com

收稿日期: 2016-08-03

**摘要** 基于超分子自组装理论,  $\beta$ -环糊精、表面活性剂与黄原胶自组装缔合而成的网状结构, 可对黄原胶的抗温、抗盐、抗钙和剪切稀释性能有较大改善。本文运用透射电镜分析了自组装体系的微观结构, 并评价了其抗盐、抗钙、抗温及流变性能。实验结果显示, 黄原胶与自组装体系的微观结构有显著差异, 自组装体系中有明显网状结构形成; 自组装体系的剪切稀释性和低剪切速率下的流变性均优于黄原胶; 自组装体系 90℃下抗NaCl达饱和(26.5%)、可抗4% CaCl<sub>2</sub>、能抗150℃高温; 以自组装体系为核心的无土相水基钻井液, 密度为1.6 g/cm<sup>3</sup>时, 150℃热滚后, 高温高压滤失量为10.2 mL, 体系流变性能稳定。研究结果表明, 超分子自组装对黄原胶的抗温、抗盐、抗钙和剪切稀释性有明显改进, 扩大了无土相水基钻井液的应用。

**关键词** 黄原胶; 自组装体系;  $\beta$ -环糊精; 抗盐性; 无土相钻井液

## 0 引言

黄原胶(XG)是一种由假黄单胞菌属发酵产生的单胞多糖<sup>[1]</sup>, 良好的剪切稀释性和增黏提切性能, 使其成为无土相水基钻井液常用的提切剂<sup>[2]</sup>; 良好的流量控制能力, 使其作为提高采收率中应用较多的聚合物<sup>[3-4]</sup>。由于多糖结构的生物稳定性差, 极易发生热氧降解, 因而黄原胶的耐温性较差<sup>[5]</sup>, 使其应用受限。目前, 对黄原胶的改性研究聚焦于接枝改性、疏水改性和交联改性等方面<sup>[6]</sup>, 旨在进一步提高其剪切稀释性、抗温、抗盐和抗钙能力, 但由于黄原胶水溶液黏度过高且缺乏良好的有机溶剂, 使得对黄原胶的化学

改性难以实现, 且工艺复杂、产率极低。

超分子自组装理论是分子间通过非共价键的相互作用而形成具有特定结构的分子聚集体, 从而实现相应的功能<sup>[7-8]</sup>。超分子自组装的这种分子间的缔合方式为一些功能性分子结构的形成提供了新的思路和方法。与传统的接枝、交联等方法相比, 基于超分子自组装理论对黄原胶的改性简单易行、成本较低。据此, 本文以黄原胶(XG)-表面活性剂(S)- $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)自组装体系为研究对象, 通过主客体识别作用, 研究了自组装体系对黄原胶的改性作用, 并研究了其在无土相水基钻井液体系中的应用。

引用格式: 蒋官澄, 王凯, 宣扬, 贺垠博, 宋然然. 黄原胶- $\beta$ 环糊精自组装体系在无土相水基钻井液中的应用研究. 石油科学通报, 2016, 02: 279-285

JIANG Guancheng, WANG Kai, XUAN Yang, HE Yinbo, SONG Ranran. Preparation and application of self-assembly system based on xanthan gum and  $\beta$ -cyclodextrin in clay-free water based drilling fluid. Petroleum Science Bulletin, 2016, 02: 279-285. doi: 10.3969/j.issn.2096-1693.2016.02.023

# 1 XG- $\beta$ -CD-S 的自组装

## 1.1 XG- $\beta$ -CD-S 的自组装机理

黄原胶分子的带电荷侧链反向缠绕纤维素主链,可以形成类似棒状的一级刚性结构;分子间靠氢键作用进一步形成了双链螺旋的二级立体结构<sup>[9-10]</sup>,这种结构赋予了黄原胶良好的稳定性。表面活性剂具有双亲结构可以在亲水基与疏水基之间起到很好的连接作用,亲水基与黄原胶支链上极性较强的乙酰基团和丙酮酸基团产生极性-极性强相互作用。 $\beta$ -环糊精为中空的结构,内腔疏水,外缘亲水,为表面活性剂的亲油基(疏水基)提供了疏水结合部位<sup>[11-13]</sup>。因此,表面活性剂可以在黄原胶与 $\beta$ -环糊精之间产生定向连接,基于主客体识别作用形成一定规整的微观结构,示意图见图1。

自组装形成的微观空间网状结构,提高了黄原胶的弱凝胶性能,黄原胶-表面活性剂- $\beta$ -环糊精自组装体系是由氢键与疏水作用形成的,作用强度低于共价键,体系受到高剪切后结构易被拆散,停止剪切后结构再次形成,因而具有良好的触变性。在自组装体系中 $\beta$ -环糊精、表面活性剂和黄原胶之间的缔合可以通过盐桥作用结合更多的金属阳离子( $\text{Ca}^{2+}$ 和 $\text{Na}^{+}$ ),因而可以提高黄原胶的抗盐和抗钙性能。总的来说,相对于纯黄原胶溶液来说,自组装体系各组分之间的缔合作用进一步稳定了黄原胶分子链,从而提升了其抗温、抗盐和抗钙性能。

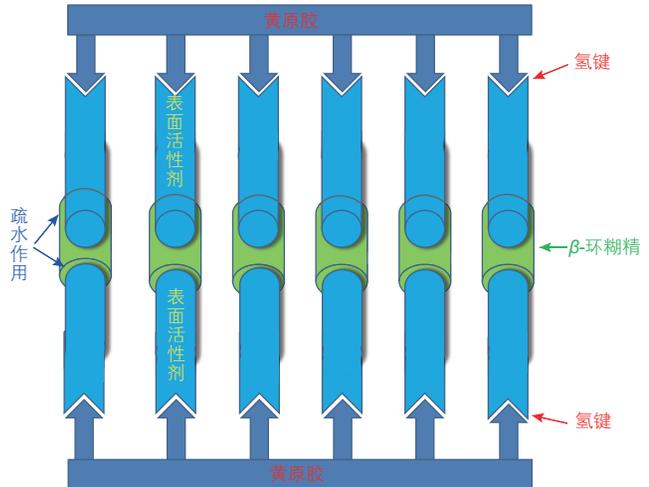


图1 自组装模型

Fig.1 Self-assembly model

## 1.2 自组装体系的流变性

为了考察黄原胶(XG)、表面活性剂(S)和 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)是否能实现预期的自组装,笔者分别在室温下和90℃下老化16h后,采用六速旋转黏度计对以下各组体系的流变性进行考察。较低的 $\text{Ca}^{2+}$ 浓度(0.04 mol/L)可提高黄原胶的构象转变温度<sup>[14]</sup>,为此本文引入 $\text{Ca}^{2+}$ 以提高黄原胶的稳定性。低剪切速率下的黏度(以旋转黏度计6 r/min和3 r/min时的刻度盘读数 $\Phi_6$ 和 $\Phi_3$ 来表示)、动切力( $YP$ )、初终切( $Gel_{10''/10'}$ )、和剪切稀释性(动塑比 $YP/PV$ )作为判断自组装网状结构的形成对流变性改善与否的依据,结果如表1所示。

表1 黄原胶与自组装体系流变性对比

Table 1 Rheological property of xanthan gum and self-assembly system

		$\Phi_6$	$\Phi_3$	$Gel_{10''/10'}$ (Pa/Pa)	$AV$ /mPa·s	$PV$ /mPa·s	$YP$ /Pa	$(YP/PV)$ (Pa/mPa·s)
1#	常温	7	6	4.0/5.0	12.0	6	6.0	1.00
	90℃	4	3	1.5/1.5	9.5	5	4.5	0.90
2#	常温	8	7	4.0/5.5	14.0	7	7.0	1.00
	90℃	6	5	3.0/3.5	11.0	6	5.0	0.83
3#	常温	10	9	4.0/5.5	16.0	7	9.0	1.29
	90℃	5	4	2.0/2.5	11.0	5	6.0	1.20
4#	常温	8	7	4.5/5.5	15.0	7	8.0	1.14
	90℃	7	6	4.0/4.5	14.0	7	7.0	1.00
5#	常温	8	7	4.0/5.5	14.5	7	7.5	1.07
	90℃	6	5	2.5/3.0	12.0	6	6.0	1.00
6#	常温	13	11	5.5/7.5	20.5	7	13.5	1.28
	90℃	10	9	5.0/6.0	18.0	8	10.0	1.25

- 1# 0.4%XG
- 2# 0.4%XG+0.3%CaCl<sub>2</sub>
- 3# 0.4%XG+1.8%S+1.8%β-CD
- 4# 0.4%XG+1.8%S+0.3%CaCl<sub>2</sub>
- 5# 0.4%XG+1.8%β-CD+0.3%CaCl<sub>2</sub>
- 6# 0.4%XG+1.8%S+1.8%β-CD+0.3%CaCl<sub>2</sub>

从表 1 中 1# 数据可以看出, 纯黄原胶溶液在老化后表观黏度(*AV*)和塑性黏度(*PI*)都有所下降,  $\Phi_6$  和  $\Phi_3$  读数较小, 动塑比和动切力也较老化前有所降低, 表明黄原胶易发生热氧降解, 耐高温性较差。对比 1# 和 2# 这 2 组数据可以发现, 0.3% 质量分数的 CaCl<sub>2</sub>, 提高了老化后黄原胶的黏切力, 增加了黄原胶的稳定性, 但其对黄原胶性能的改进并不明显。

黄原胶、表面活性剂和 β-环糊精共存的情况下(3#), 老化前的  $\Phi_6$  和  $\Phi_3$  读数、动切力和动塑比均明显高于 1# 和 2#, 表明自组装缔合而成的网状结构起到了增黏提切、提高剪切稀释性的作用。另外, 6#(XG+S+β-CD+Ca<sup>2+</sup>) 的各项数据(老化前后)均明显高于前 5 组, 说明 Ca<sup>2+</sup> 通过盐桥作用强化了表面活性剂与黄原胶分子之间的缔合, 促进了自组装作用的实现, 从而显著提高了黏切力, 增加了黄原胶的稳定性。通过以上 6 组实验的对比可以发现, 表面活性剂和 β-环糊精在自组装中都是不可或缺的; XG+S+β-CD 和 XG+S+β-CD+Ca<sup>2+</sup> 体系均表现出了自组装的预期效果, 其中 XG+S+β-CD+Ca<sup>2+</sup> 性能最佳。

在上述基本流变性能中, 自组装体系的动塑比明显高于其它各组, 一定程度上反映了其良好的剪切稀释性能。黄原胶-表面活性剂-β环糊精自组装体系是由氢键与疏水作用形成的, 作用强度低于共价键, 体系受到高剪切后结构易被拆散, 停止剪切后结构再次形成, 因而具有良好的剪切稀释性和触变性。为了更加全面地反映自组装体系的剪切稀释性, 在更宽的剪切速率范围(0~1 000 1/s)内, 观察黏度与剪切速率之间的变化关系, 本文利用 HAAKE 流变仪在室温下对自组装体系(0.4%XG+1.8%S+1.8%β-CD+0.3%CaCl<sub>2</sub>)和 0.4%XG+0.3%CaCl<sub>2</sub> 在 90 °C 下老化 16 h 后的流变性进行测定。图 2 为低剪切速率(0~100 1/s)下的黏度变化, 图 3 为剪切速率在 100~1 000 1/s 之间的黏度变化, 图 4 为剪切速率(10~1 000 1/s)与黏度的双对数曲线。

从图 2 可以看出在低剪切速率(0~100 1/s)下, 自组装体系(XG+S+β-CD+Ca<sup>2+</sup>)的黏度明显大于 XG+Ca<sup>2+</sup>, 表明自组装缔合而成的网状结构提高了低剪切速率下的黏度。从图 3 可以看出自组装体系在 100~500 1/s 下的黏度明显高于 XG+Ca<sup>2+</sup>, 而在

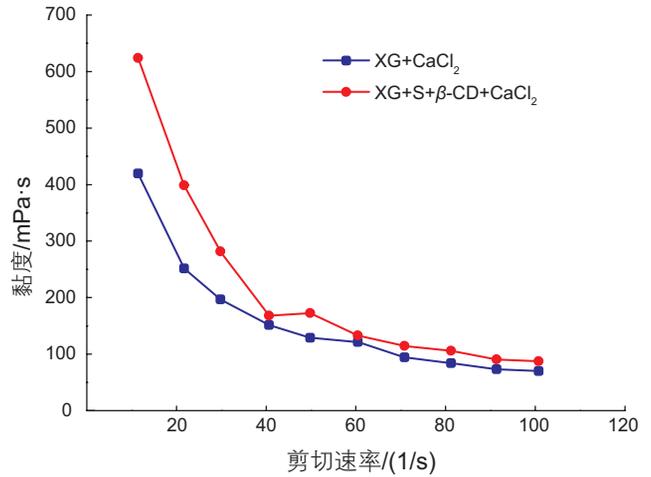


图 2 0~100 1/s 剪切速率下的黏度变化  
Fig. 2 The viscosity at shear rates of 0~100 1/s

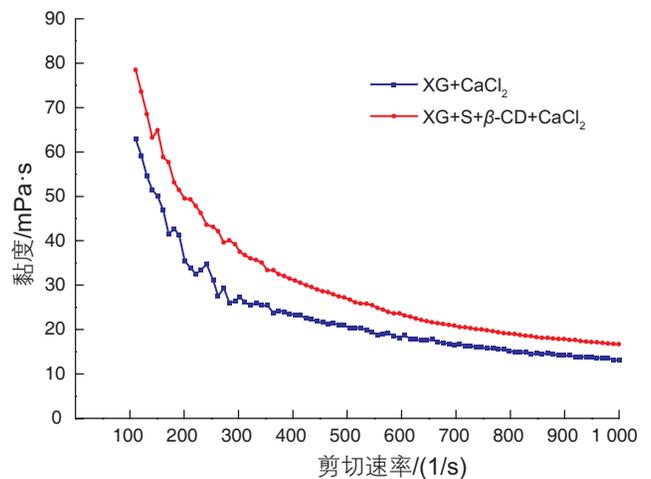


图 3 100~1 000 1/s 剪切速率下的黏度变化  
Fig. 3 The viscosity at shear rates of 100~1 000 1/s

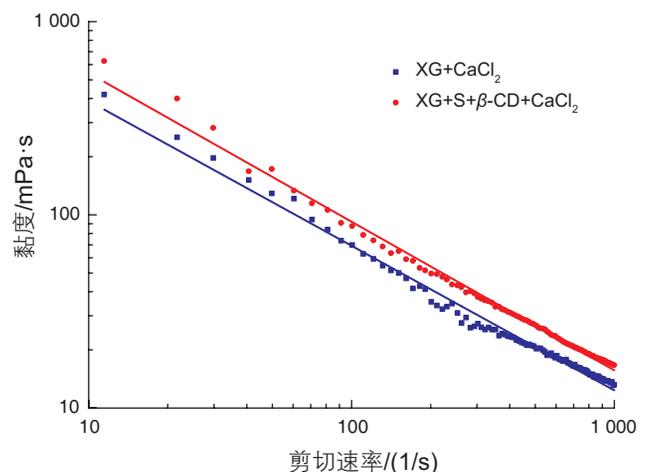


图 4 黏度与剪切速率的双对数曲线  
Fig. 4 Double logarithmic curve of viscosity to shear rate

500~1 000 1/s下的黏度与XG+Ca<sup>2+</sup>比较接近,表现出自组装体系相对更优的剪切稀释性。从图4可以看出自组装体系斜率的绝对值(0.77)大于XG+Ca<sup>2+</sup>斜率的绝对值(0.75),表明自组装体系的黏度随剪切速率的增加减小地更快,进一步证明了自组装体系具有良好的剪切稀释性。

### 1.3 自组装体系微观结构

为了进一步证实自组装形成的网状结构,本文利用FEI Tecnai G2 F20透射电镜分别对室温下的黄原胶溶液和XG+S+β-CD+Ca<sup>2+</sup>体系的微观结构进行观察,两者的透射电镜下的结构如图5(a和b)所示。

图5(a)为黄原胶溶液的微观分子结构,黄原胶的主链上存在大量的支链,而各支链之间无明显连接。图5(b)为XG+S+β-CD+Ca<sup>2+</sup>体系的微观结构,从图中可以明显看到自组装缔合而成的网状结构。这种网状结构的强度高于黄原胶多支链的结构,进而赋予了自组装体系(XG+S+β-CD+Ca<sup>2+</sup>)更好的增黏提切作用。

由非共价键形成的这种网状结构在高剪切速率下容易被拆散,在停止剪切或较低剪切速率下再次形成,从而使其具有较好的剪切稀释性和触变性。

## 2 自组装体系性能评价

### 2.1 抗盐、抗钙性能

在高于某一矿化度的水溶液中,黄原胶的有序结构会在一定温度下转变为无序结构,使其黏度和切力大幅下降。自组装体系除了在流变性能方面表现出明显优势外,在抗盐和抗钙方面也有突出表现。本文对比了黄原胶与自组装体系的抗盐和抗钙性能,在0.4%XG和0.4%XG+1.8%S+1.8%β-CD的溶液中逐渐增加NaCl和CaCl<sub>2</sub>的加量,当NaCl加量达到饱和(36 gNaCl/100 g水)、CaCl<sub>2</sub>加量达到4%时,在90℃下热滚16 h后,热滚前后的流变数据呈现出了显著差异,如表2所示。

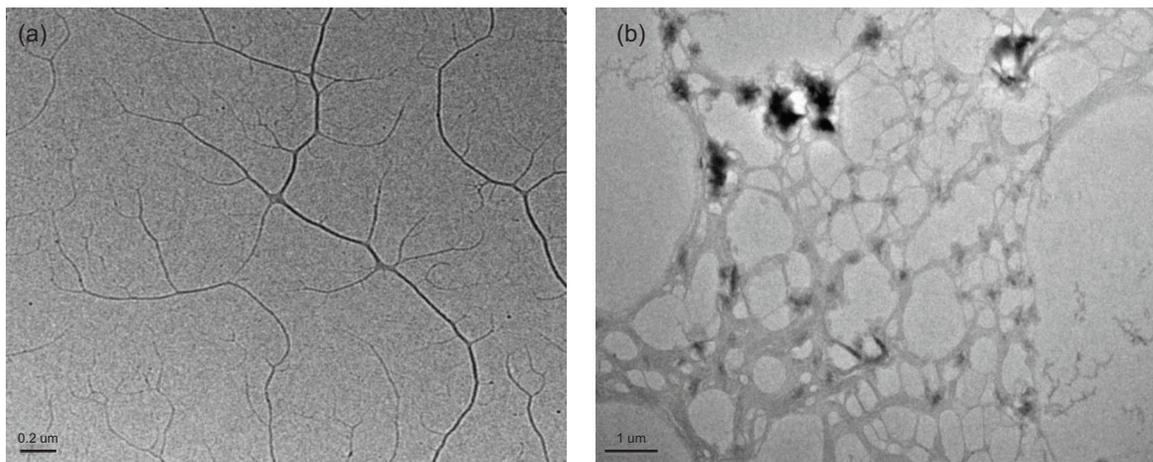


图5 (a) 黄原胶微观结构; (b) 自组装体系微观结构

Fig. 5 (a) Xanthan gum microstructure; (b) Self-assembly system microstructure

表2 自组装体系的抗盐抗钙能力

Table 2 The resistance to salt and calcium of self-assembly system

		$\Phi_6$	$\Phi_3$	$Gel_{10^7/10^5} / (Pa/Pa)$	$AV/mPa \cdot s$	$PV/mPa \cdot s$	$YP/Pa$	$(YP/PV)/(Pa/mPa \cdot s)$
1#	常温	7	6	3.5/5.0	15.0	8	7.0	0.88
	90℃	2	1	0.5/0.5	8.0	5	3.0	0.6
2#	常温	8	7	4.0/5.5	14.5	7	7.5	1.07
	90℃	2	1	0.5/0.5	7.5	5	2.5	0.50
3#	常温	8	7	4.5/6.0	17.0	8	9.0	1.13
	90℃	6	5	3.0/3.5	13.0	6	7.0	1.17
4#	4# 常温	11	10	5.5/7.5	20.0	9	11.0	1.22
	90℃	6	4	2.5/3.0	13.0	6	7.0	1.17

1# 0.4%XG+饱和NaCl

2# 0.4%XG+4% CaCl<sub>2</sub>

3# 0.4%XG+1.8%S+1.8%β-CD+饱和NaCl

4# 0.4%XG+1.8%S+1.8%β-CD+4% CaCl<sub>2</sub>

从表2中可以看出,自组装体系0.4%XG+1.8%S+1.8%β-CD的抗盐及抗钙性都较XG有明显提高。Ca<sup>2+</sup>和Na<sup>+</sup>在较低的浓度下(0.04 mol/L)能够提高黄原胶的构象转变温度,但过高的Ca<sup>2+</sup>和Na<sup>+</sup>浓度可能会破坏黄原胶的有序结构,起到相反作用。相比之下,在自组装体系中β环糊精、表面活性剂和黄原胶之间的缔合可以通过盐桥作用结合更多的金属阳离子,因而可在高盐和高钙条件下依然保持缔合而成的网状结构赋予的黏切力及剪切稀释性。

### 2.2 抗温性

虽然自组装可以提高黄原胶的抗温性,但提升能力有限,主要是因为黄原胶会在高温下氧化降解。Clarke-Sturman和Sturla研究发现<sup>[15]</sup>,具有还原性的甲酸钾能够提高黄原胶的构象转变温度,增强其高温稳定性。因此笔者采用甲酸钾来提高黄原胶的高温稳定性,从而进一步提高自组装体系的抗高温性能,并设计了以下6组实验,在150℃下老化16h,通过老化前后各组流变数据的对比来体现自组装体系的抗高温性能。

1# 0.4%XG+0.2%MgO+15%HCOOK

2# 0.4%XG+0.2%MgO+15%HCOOK+0.3%CaCl<sub>2</sub>

3# 0.4%XG+1.8%S+1.8%β-CD+0.2%MgO  
+15%HCOOK

4# 0.4%XG+1.8%S+0.3%CaCl<sub>2</sub>+0.2%MgO

+15%HCOOK

5# 0.4%XG+1.8%β-CD+0.3%CaCl<sub>2</sub>

+0.2%MgO+15%HCOOK

6# 0.4%XG+1.8%S+1.8%β-CD+0.3%CaCl<sub>2</sub>

+0.2%MgO+15%HCOOK

将表3中150℃老化后的3#和6#数据与表1中90℃老化后的3#和6#数据相比,可以发现HCOOK确实起到了通过提高黄原胶的构象转变温度来增强自组装体系的高温稳定性的作用。另外,对比3#和6#与其它各组在150℃热滚16h后的流变数据可以发现,只有3#和6#的Φ<sub>6</sub>和Φ<sub>3</sub>读数、动切力、表观黏度和动塑比均高于其它各组,其余4组在热滚之后基本失去黏切力(Φ<sub>6</sub>、Φ<sub>3</sub>读数、动切力和初终切接近于0),这充分说明自组装体系中缔合而成的网状结构表现出较好的抗高温能力。

### 3 自组装无土相水基钻井液体系

基于自组装体系良好的流变性、抗温性和抗盐抗钙能力,笔者对其在无土相水基钻井液中的应用进行考察,采用超细碳酸钙、PAC-LV和白沥青来控制自组装体系的滤失量,利用重晶石加重到1.6 g/cm<sup>3</sup>,经过对各组分加量的优化得到了自组装无土相水基钻井液配方:0.4%XG+1.8%S+1.8%β-CD+0.2%MgO+15%HCOOK+6%CaCO<sub>3</sub>+3%白沥青+1%PAC-LV+重晶石,表4为其在150℃热滚16h前后的流变数据:

从表4中的流变数据可以看出,自组装无土相水基钻井液在150℃老化后,黏切力略有提高,无重晶石沉降,表明其悬浮性较好。另外,该钻井液流变性、

表3 自组装体系的抗高温性能

Table 3 The resistance to high temperature of self-assembly system

		Φ <sub>6</sub>	Φ <sub>3</sub>	Gel <sub>10"/10'</sub> /(Pa/Pa)	AV/mPa·s	PV/mPa·s	YP/Pa	(YP/PV)/(Pa/mPa·s)
1#	常温	7	6	3.5/4.5	13.5	6	7.5	1.25
	150℃	2	2	1.0/1.0	6.0	4	2.0	0.50
2#	常温	8	7	4.0/5.0	13.5	6	7.5	1.25
	150℃	1	1	0.5/0.5	3.0	2	1.0	0.50
3#	常温	7	6	3.0/4.0	19.0	9	10.0	1.11
	150℃	5	4	1.5/2.0	10.5	6	4.5	0.75
4#	常温	8	7	4.0/5.5	17.5	10	7.5	0.75
	150℃	1	1	0.5/0.5	3.5	3	0.5	0.17
5#	常温	8	7	4.5/4.5	15.0	7	8.0	1.14
	150℃	1	1	0.5/0.5	4.0	3	1.0	0.33
6#	常温	7	6	3.5/4.5	18.5	9	9.5	1.06
	150℃	6	5	2.5/3.0	11.0	5	6.0	1.20

表4 无土相水基钻井液流变性能

Table 4 The rheological properties of clay-free water base drilling fluid

	$\Phi_6$	$\Phi_3$	$Gel_{10''/10'}$ /(Pa/Pa)	$AV/mPa \cdot s$	$PV/mPa \cdot s$	$YP/Pa$	$(YP/PV)/(Pa/mPa \cdot s)$	$(API/HTHP)/mL$
常温	15	12	6/6.5	45	20	25	1.25	3.4/_
150 °C	23	19	8/9	54	25	29	1.08	_/10.2

滤失性良好, 动切力、动塑比和初终切均处于合理范围之内, 表明自组装体系在无土相水基钻井液中具备一定的应用前景。

## 4 结论

(1) 自组装体系缔合形成的网状结构对黄原胶的

流变性、抗盐(饱和NaCl)、抗钙(4% CaCl<sub>2</sub>)和抗温(150 °C)性能都有很大程度的改善, 为黄原胶的改性研究提供了新的思路。

(2) 以自组装体系为核心的无土相水基钻井液, 表现黏度低、动切力高、流变性和滤失性良好, 抗温可达150 °C, 有一定的应用潜力。

## 参考文献

- [1] 李信, 许雷. 黄原胶(Xanthan gum)的主要理化性能及其抗氧化特性的初步研究[J]. 生物技术通报, 1997, (04): 33-37. [LI X, XU L. Study on antioxidation and some properties of xanthan gum[J]. Biotechnology Bulletin, 1997, (04): 33-37.]
- [2] 周盛华, 黄龙, 张洪斌. 黄原胶结构、性能及其应用的研究[J]. 食品科技, 2008, (07): 156-160. [ZHOU S H, HUANG L, ZHANG H B. Research development on the structure, property and application of xanthan gum[J]. Food Science and Technology, 2008, (07): 156-160.]
- [3] 张宏方, 王德民, 岳湘安, 等. 利用聚合物溶液提高驱油效率的实验研究[J]. 石油学报, 2004, (02): 55-58, 64. [ZHANG H F, WANG D M, YUE X A, et al. Experimental study on enhancing displacement efficiencies using polymer solutions[J]. Acta Petrolei Sinica, 2004, (02): 55-58, 64.]
- [4] 韩明, 张健, 向问陶, 等. 聚合物凝胶在油藏条件下的长期稳定性研究[J]. 石油学报, 2006, (01): 69-72. [HAN M, ZHANG J, XIANG W T, et al. Study on long-term stability of polymer gel system under reservoir conditions[J]. Acta Petrolei Sinica, 2006, (01): 69-72.]
- [5] WEI B, ROMERO-ZERÓN L, RODRIGUE D. Improved viscoelasticity of xanthan gum through self-association with surfactant:  $\beta$ -cyclodextrin inclusion complexes for applications in enhanced oil recovery[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(3): 523-532.]
- [6] 王小金. 黄原胶的化学改性与性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2015. [WANG X J. Synthesis and properties of modified xanthan gum[D]. Jinan: Shandong University, 2015.]
- [7] 辛飞飞. 由大环主体化合物构筑的超分子体系设计及性能研究[D]. 济南: 山东大学, 2013. [XING F F. Design and investigation of supramolecular systems constructed by macrocyclic hosts[D]. Jinan: Shandong University, 2013.]
- [8] 沈家骢, 孙俊奇. 超分子科学研究进展[J]. 中国科学院院刊, 2004, (06): 420-424. [SHENG J C, SUN J Q. Research development of supramolecular science[J]. Bulletin of Chinese Academy of Sciences, 2004, (06): 420-424.]
- [9] SERIGHT R, HENRICI B. Xanthan stability at elevated temperatures[J]. SPE Reservoir Engineering, 1990, 5(01): 52-60.
- [10] CHEN C S H, SHEPPARD E. Conformation and shear stability of xanthan gum in solution[J]. Polymer Engineering & Science, 1980, 20(7): 512-516.
- [11] FERMEGLIA M, FERRONE M, LODI A, et al. Host-guest inclusion complexes between anticancer drugs and  $\beta$ -cyclodextrin: computational studies[J]. Carbohydrate polymers, 2003, 53(1): 15-44.
- [12] BRICOUT H, HAPIOT F, PONCHEL A, et al. Chemically modified cyclodextrins: An attractive class of supramolecular hosts for the development of aqueous biphasic catalytic processes[J]. Sustainability, 2009, 1(4): 924-945.
- [13] WEI B, ROMERO-ZERÓN L, RODRIGUE D. Evaluation of two new self-assembly polymeric systems for enhanced heavy oil recovery[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53(43): 16 600-16 611.
- [14] 孙琳, 魏鹏, 傅强, 等. 耐温抗盐型黄原胶体系在油田开发中的应用研究进展[J]. 应用化工, 2014, (12): 2 279-2 284, 2 291. [SUN L, WEI P, FU Q, et al. Research advance of xanthan system with temperature resistance and salt resistant in the oilfield development[J]. Applied Chemical Industry, 2014, (12): 2 279-2 284, 2 291.]
- [15] CLARKE-STURMAN A, PEDLEY J, STURLA P. Influence of anions on the properties of microbial polysaccharides in solution[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 1986, 8(6): 355-360.

## Preparation and application of self-assembly system based on xanthan gum and $\beta$ -cyclodextrin in clay-free water based drilling fluid

JIANG Guancheng<sup>1</sup>, WANG Kai<sup>1</sup>, XUAN Yang<sup>2</sup>, HE Yinbo<sup>1</sup>, SONG Ranran<sup>1</sup>

*1 MOE Key Laboratory of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Beijing 102249, China*

*2 SINOPEC Research Institute of Petroleum, Beijing 100101, China*

**Abstract** This paper investigated the network system self-assembled by  $\beta$ -cyclodextrin, surfactant and xanthan gum, based on the theory of supramolecular self-assembly, and analyzed the microstructure of the self-assembly system by Transmission Electron Microscopy(TEM), and evaluated the tolerance to temperature, salinity, calcium and its rheological properties. The network system greatly improved shear thinning and resistance to temperature, salt and calcium of xanthan gum. The microstructure difference between xanthan gum and the self-assembled system was evident, and the self-assembly system had obvious reticular conformation. The shear thinning and rheological properties of self-assembly system were superior to xanthan gum alone at low shear rates. The self-assembly system can tolerate saturated sodium chloride(26.5%), 4%CaCl<sub>2</sub> in 90 °C and resist high temperature(150 °C at least). Clay-free water-based drilling fluid with the self-assembly system had excellent rheological properties. The drilling fluid system with density of 1.6 g/cm<sup>3</sup> aged at 150 °C had excellent filtration, and the filtration loss at High Temperature and High Pressure(HTHP) was 10.2 mL. All of the results suggested that supramolecular self-assembly greatly improved tolerance to temperature, salt, calcium and improved the shear thinning properties of xanthan gum, and promoted the application of clay-free water based drilling fluid in oil fields.

**Keywords** xanthan gum; self-assembly;  $\beta$ -cyclodextrin; salt-resistance; clay-free drilling fluid

**doi:** 10.3969/j.issn.2096-1693.2016.02.023

(编辑 马桂霞)