

◀钻井完井▶

doi:10.11911/syztjs.2020104

引用格式: 王伟吉. 基于石墨烯修饰的超低渗透成膜剂制备及性能评价[J]. 石油钻探技术, 2021, 49(1): 59-66.

WANG Weiji. Preparation and performance evaluations of an ultra-low permeability film-forming agent based on graphene modification [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2021, 49(1): 59-66.

基于石墨烯修饰的超低渗透成膜剂制备及性能评价

王伟吉

(中国石化石油工程技术研究院, 北京 100101)

摘 要: 为阻止钻井液滤液进入地层, 维持井壁稳定、保护储层, 采用改进的 Hummers 方法对石墨烯表面进行活化处理, 引入羧基、羟基、环氧基等活性基团, 与优选的单体在活化石墨烯表面接枝聚合, 制备了一种基于石墨烯修饰的超低渗透成膜剂 SMSL。采用红外光谱仪、元素分析仪、原子力显微镜、同步热分析仪等分析了超低渗透成膜剂 SMSL 的分子结构、微观形貌特征及其分散状态。采用压力传递试验、岩石自渗吸试验和电镜扫描等评价了超低渗透成膜剂 SMS 的致密成膜封堵特性, 并评价了超低渗透成膜剂 SMSL 与水基钻井液的配伍性。评价结果表明, 超低渗透成膜剂 SMSL 的分子结构达到了设计要求, 可显著降低岩石的压力传递及自渗吸作用, 与高效聚合物成膜剂相比其页岩成膜效率提高 162.96%, 致密砂岩自渗吸能力降低 88.74%, 与水基钻井液的配伍性较好。研究结果表明, 钻井液中加入超低渗透成膜剂 SMSL, 可在井壁上形成致密膜, 能够阻止钻井液滤液进入地层, 维持井壁稳定和保持储层。

关键词: 超低渗透; 成膜剂; 石墨烯; 封堵; 钻井液

中图分类号: TE254⁺.4

文献标志码: A

文章编号: 1001-0890(2021)01-0059-08

Preparation and Performance Evaluations of an Ultra-low Permeability Film-Forming Agent Based on Graphene Modification

WANG Weiji

(Sinopec Research Institute of Petroleum Engineering, Beijing, 100101, China)

Abstract: In order to prevent the drilling fluid filtrate from entering the formation, to maintain the wellbore stability and to protect the reservoir, a procedure to activate a graphene surface was conducted by using a modified Hummers method. It introduced carboxyl, hydroxyl, epoxy groups and other active groups, resulting in a kind of graphene modified film-forming agent SMSL with ultra-low permeability. It was prepared by grafting copolymerization with selected monomers on the surface of active graphene. The molecular structure, micro morphology and dispersive state of SMSL were analyzed by the infrared spectrometer, the element analyzer, the atomic force microscope and the synchronous thermal analyzer. Researchers used pressure transfer tests, core self-seepage tests and SEM to evaluate the dense film-forming plugging characteristics of SMSL and the compatibility of SMSL with the water-based drilling fluid. The results showed that the molecular structure of SMSL met the design requirements, and it could significantly reduce the pressure transfer and self-seepage effect of rocks. Specifically, the shale film-forming efficiency was 162.96% higher than that of the conventional polymer film-forming agent, the self-seepage capacity of tight sandstone was decreased by 88.74%, with very good compatibility with the water-based drilling fluid. The research indicated that when SMSL was added into the drilling fluid, a dense film can form on the wellbore to prevent the filtrate from entering the formation and thus can maintain wellbore stability and protect the reservoir.

Key words: ultra-low permeability; film-forming agent; graphene; plugging; drilling fluid

我国页岩气、致密气资源量巨大, 是我国天然气持续增长的两个重要支柱。根据 2017 年国土资源部的资源评价结果, 全国页岩气可采资源量为

$25.4 \times 10^{12} \text{ m}^3$, 致密气可采资源量为 $13.2 \times 10^{12} \text{ m}^3$ ^[1-2]。

页岩气、致密气等储层的渗透率极低, 微裂缝、微孔隙发育, 毛细自吸效应强, 水进入储层易产生强烈

收稿日期: 2020-02-11; 改回日期: 2020-07-08。

作者简介: 王伟吉 (1987—), 男, 山东烟台人, 2011 年毕业于中国石油大学 (华东) 石油工程专业, 2017 年获中国石油大学 (华东) 油气井工程专业博士学位, 工程师, 主要从事钻井液技术研究相关工作。E-mail: wangwj.sripe@sinopec.com。

基金项目: 国家科技重大专项课题“海相碳酸盐岩超深油井关键工程技术” (编号: 2017ZX05005-005) 资助。

的水化效应,影响井壁稳定,同时还易产生液相圈闭作用,导致储层渗透率降低,影响产量。因此,通常在用于超低渗透油气藏的钻井液和压裂液中加入微纳米封堵剂、成膜封堵剂等封堵材料,阻止或减缓入井流体滤液的侵入,维持井壁稳定,保护储层^[3-9]。

目前,国内外钻井液、压裂液用成膜剂多以聚合物成膜剂为主,但该类成膜剂的成膜效率低,难以在近井壁附近形成超低渗封堵层,无法发挥高效成膜和封堵作用^[10-11]。石墨烯具有独特的分子结构,导热性、稳定性好,比表面积大^[12-14]。研究表明,加入少量石墨烯就能显著提高聚合物的化学、热学和力学等性能,并且石墨烯极薄、韧性和非渗透性强,具有能够阻止几乎所有气体和液体穿透的能力^[15-17]。因此,笔者利用石墨烯的特性,通过对石墨烯表面进行活化处理,引入大量羧基、羟基、环氧基等活性基团,进而将研选的单体在活化石墨烯表面接枝聚合,制备了一种基于石墨烯修饰的超低渗透成膜剂,然后通过室内试验评价了其成膜封堵特性和有效性。

1 超低渗透成膜剂的合成

1.1 合成原理

石墨烯分子间的作用力极强,片层间易相互堆叠,难以分离,且表面惰性强,不容易在溶剂中分散,导致其难以制成石墨烯复合材料^[12-15]。笔者采用改进的 Hummers 方法^[17-19]对石墨烯表面进行了

活化处理,引入羧基、羟基、环氧基等活性基团(见图1),以增强石墨烯在水中的分散性。同时,制备的活化石墨烯片层存在大量的碳自由基(图1红色圆圈所示),反应单体可通过碳自由基和活性含氧基团在石墨烯表面发生接枝聚合反应,达到对石墨烯表面进行改性处理的目的。

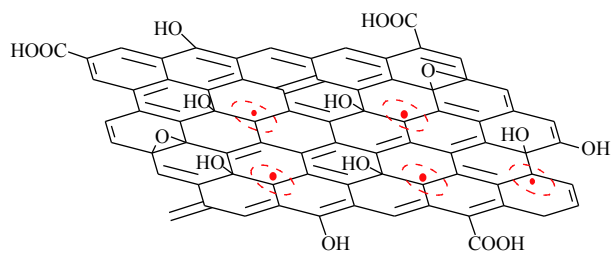
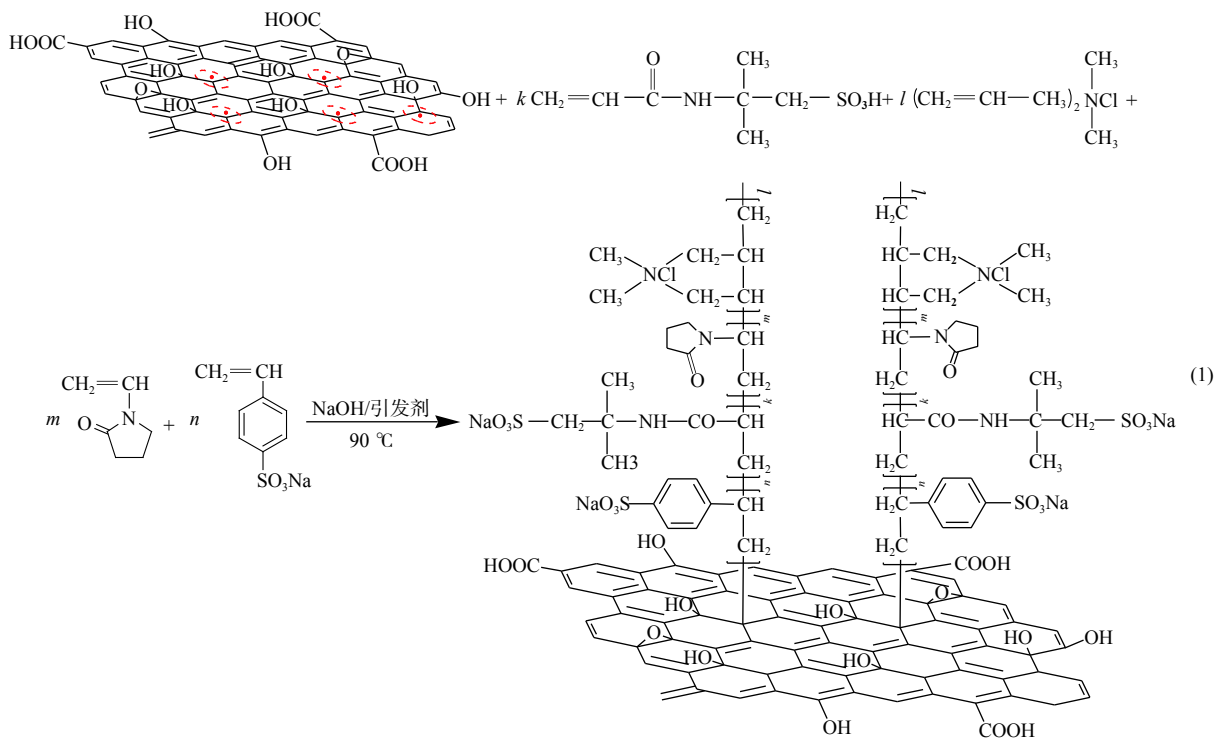


图1 活化石墨烯结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of active graphene structure

根据钻井液添加剂性能要求及分子结构设计思路,石墨烯表面接枝聚合物主链应采用C—C单键结构,以提高其热稳定性;侧链的吸附、水化基团可采用羧基、磺酸基、内酰胺基团等抗温抗盐能力及刚性强的基团;同时,分子结构中应适当引入阳离子基团,可通过静电作用稳定吸附在矿物表面,减弱添加剂的高温解吸作用^[20]。笔者通过正交试验选用2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸(AMPS)、N-乙烯基吡咯烷酮(NVP)、二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC)和对苯乙烯磺酸钠(SSS)等4种单体在活化石墨烯表面进行接枝聚合反应,反应式为:



1.2 活化处理

目前, 石墨烯表面活化处理的方法很多, 其中改进的 Hummers 方法因具有安全性高、活化效果好和操作简单等优点而较为常用^[18-19]。在 250 mL 三口烧瓶中加入 100 mL 去离子水, 在搅拌条件下依次缓慢加入 15 g 高锰酸钾、2 mg 石墨烯、30 mL 质量分数 95% 的硫酸, 在 85 °C 下反应 3 h 后, 缓慢滴加 25 mL 质量分数 30% 的双氧水, 待混合物变为金黄色后, 离心沉淀, 将沉淀物用 5% 的氢氧化钠溶液洗涤至上部清液透明。然后将活化石墨烯溶解在去离子水中, 将 pH 值调至 8~9, 采用超声波分散仪, 以 800 W 功率超声处理 30 min 备用。

1.3 制备步骤

在 250 mL 烧杯中加入 75 mL 质量浓度 5 mg/L 的活化石墨烯溶液, 依次加入 18 g AMPS、10 g NVP、7 g DMDAAC 和 36 g SSS, 搅拌至完全溶解, 将 pH 值调至 9。将反应溶液移入到 500 mL 的四口烧瓶中, 加入 0.1 g 过硫酸钾, 在 90 °C 下反应 5 h。反应产物用甲醇洗涤, 除去未反应的单体及可能存在的均聚物, 将反应产物置于 105 °C 真空干燥器中烘干至恒重, 采用超离心研磨仪将其粉碎研磨, 即获得超低渗透成膜剂 SMSL。

2 超低渗透成膜剂结构表征

采用 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪测定了样品的红外光谱图, 表征了其分子结构, 然后采用 Multimode Nano Scope IIIA 型原子力显微镜观察了其微观特征、片层厚度及其在溶液中的分布形态, 采用 Vario EL III 型元素分析仪分析了样品的元素组成, 采用 SDT Q600 型同步热分析仪分析了样品的热失重。

2.1 红外光谱分析

图 2 所示为活化石墨烯和超低渗透成膜剂 SMSL 的红外光谱。从图 2 可以看出: 活化石墨烯红外光谱中的 1 720 cm^{-1} 为 C=O 的特征吸收峰, 1 070 cm^{-1} 为烷氧基和环氧基的 C—O 伸缩振动吸收峰, 1 400 cm^{-1} 为—COOH 的特征吸收峰, 3 380 cm^{-1} 为羟基的伸缩振动吸收峰, 1 240 cm^{-1} 为 C—O—C 的特征吸收峰, 表明经过活化处理后石墨烯的表面存在羟基、羧基和环氧基等活性基团, 很容易与水分子形成氢键, 亲水性变强; 超低渗透成膜剂 SMSL 的红外光谱除活化石墨烯的特征吸收峰外, 还存在多个新的特征吸收峰, 520 和 630 cm^{-1} 为二

甲基二烯丙基氯化铵 (DMDAAC) 中 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{R}$ 的特征吸收峰, 1 040, 1 155 和 1 195 cm^{-1} 为—SO₃ 基的振动吸收峰, 1 360 cm^{-1} 为叔胺基中 C—N 键的伸缩振动吸收峰, 1 400 cm^{-1} 为 N-乙烯基吡咯烷酮 (NVP) 中 C—N 键的振动吸收峰, 1 455 cm^{-1} 为苯乙烯磺酸钠 (SSS) 中苯环骨架的振动吸收峰, 1 506 cm^{-1} 为—NH 的变形振动吸收峰, 1 540 cm^{-1} 为仲酰胺基 (—CONH—) 中 C—N 键的伸缩振动吸收峰和 N—H 键的弯曲振动吸收峰, 2 930 cm^{-1} 为—CH₂—基团的伸缩振动吸收峰^[21-26]。红外光谱分析表明, 超低渗透成膜剂 SMSL 的分子结构与设计相符, 实现了合成目标。

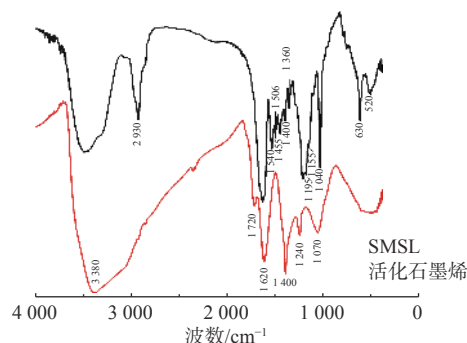


图 2 活化石墨烯和超低渗透成膜剂 SMSL 的红外光谱
Fig.2 Infrared spectrum of active graphene and film-forming agent SMSL with ultra-low permeability

2.2 原子力显微镜分析

图 3 所示为活化石墨烯的原子力显微镜观察结果。从图 3 可以看出, 活化石墨烯的横向尺寸约 700~1 200 nm, 片层厚度约 0.42~0.85 nm, 活化石墨烯呈大片层结构分布, 片层薄而透明, 无团聚现象存在, 表明石墨烯经表面活化处理并在超声波分散的作用下, 基本被剥离成单片层状结构, 在水溶液中具有较好的分散性。同时, 可观察到部分活化石墨烯片层明显存在弯曲褶皱现象, 表明活化石墨烯片层具有较好的柔韧性。

2.3 元素分析

分析了石墨烯表面活化处理前后的元素组成, 结果为: 石墨烯表面活化处理前后的碳元素含量分别为 95.17% 和 66.78%, 氧元素含量分别为 3.45% 和 22.32%, 碳氧比分别为 27.58 和 2.99。由此可知, 采用改进的 Hummers 方法对石墨烯表面进行活化处理, 可得到表面高度氧化的活化石墨烯。

2.4 热重分析

不同聚合物的热失重曲线如图 4 所示。由图 4

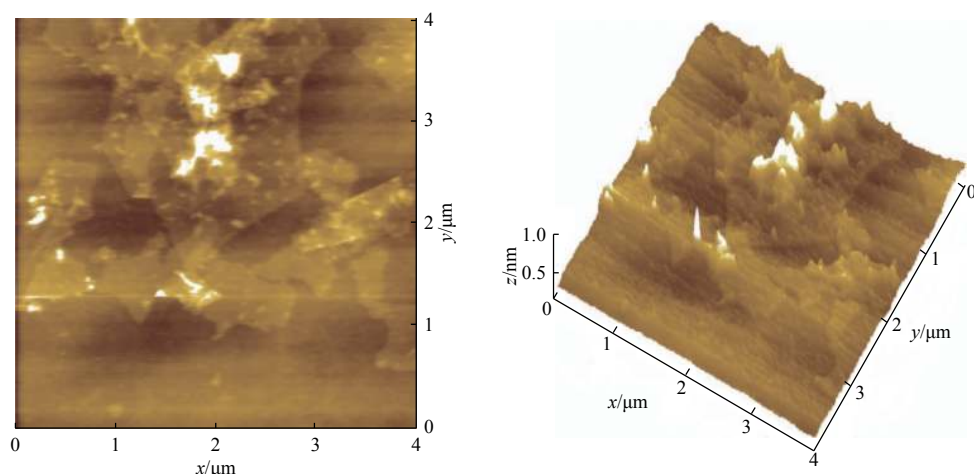


图3 活化石石墨烯的原子力显微镜观察结果

Fig.3 Observation result by atom force microscope(AFM) of active graphene

可知:在相同反应条件下,由 AMPS、NVP、DMAAC 和 SSS 等 4 种单体反应制得的纯聚合物及不同活化石石墨烯修饰的聚合物(GO/聚合物), 120 ℃ 以下的热失重为吸附的少量水和溶剂挥发所致;纯聚合物分子链起始分解温度在 225 ℃ 左右,随温度升高聚合物分子链迅速被破坏;经活化石石墨烯修饰的聚合物,起始热分解温度显著提高,热稳定性好;用 0.15% 活化石石墨烯修饰的聚合物,起始热分解温度提高 100 ℃ 左右,表明用少量石墨烯修饰即可显著提高聚合物的热稳定性。

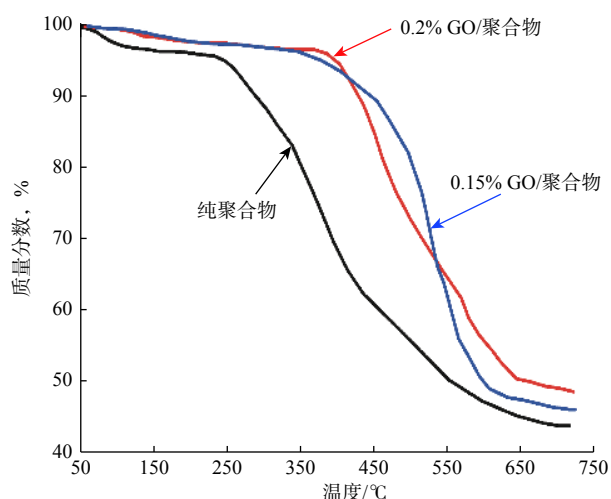


图4 不同聚合物的热失重曲线

Fig.4 Thermal gravimetric curves of different polymers

3 超低渗透成膜剂成膜封堵性评价

3.1 压力传递试验

采用自行研制的泥页岩水化-力学耦合模拟试

验装置,通过压力传递试验评价成膜剂阻缓压力传递与滤液侵入的性能,计算岩石的渗透率和膜效率等关键参数,试验装置如图5所示。将岩心放入岩心夹持器,围压设定为 5.0 MPa,成膜剂溶液由上游试液入口注入釜体,与岩样上端面接触,上游压力维持 2.1 MPa,下游试液选用 4%NaCl 溶液,下游初始压力设定为 1.0 MPa,通过检测下游压力变化,可获得岩心压力传递速率曲线及岩心渗透率、膜效率的变化,评价成膜剂的成膜封堵性能。

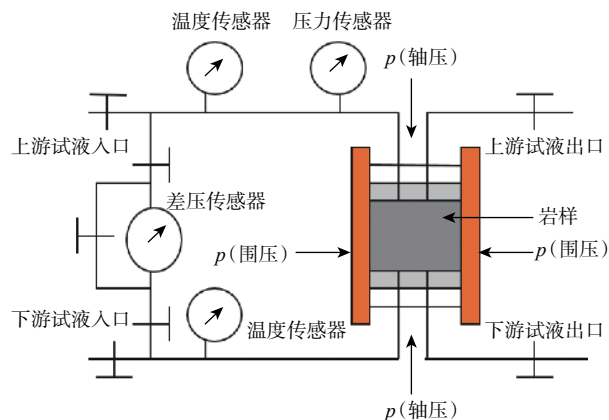


图5 压力传递测试装置示意

Fig.5 Schematic diagram of pressure transfer test apparatus

不同流体作用于四川盆地龙马溪组页岩的压力传递曲线如图6所示,表1为对应的页岩渗透率及膜效率。由图6和表1可知:NaCl 溶液的压力传递速率很快,1 h 左右压力即可穿透岩心,此时页岩渗透率为 3.72×10^{-4} mD、膜效率为 0.074;高效聚合物成膜剂 LSF 可明显降低页岩压力传递速率,压力穿透岩心时间约为 9 h,此时页岩渗透率为 7.56×10^{-5} mD,膜效率

为 0.108; 相较于聚合物成膜剂 LSF, 基于石墨烯修饰的超低渗透成膜剂 SMSL 阻缓页岩压力传递的效果更好, 压力穿透岩心时间约为 15 h, 此时页岩渗透率为 3.02×10^{-5} mD, 膜效率为 0.284, 较高效聚合物成膜剂提高了 162.96%; 纳米封堵剂 SMNF 可明显降低页岩压力传递速率, 压力穿透岩心时间约 12 h, 此时页岩渗透率为 4.86×10^{-5} mD, 膜效率为 0.167; SMSL 与 SMNF 协同作用, 基本阻隔了页岩的压力传递作用, 岩心下游压力 13 h 后趋于稳定, 基本维持在 2.1 MPa 左右, 压力未穿透岩心, 此时页岩渗透率为 3.5×10^{-6} mD, 膜效率为 0.392, 表明二者协同作用能更好地发挥成膜封堵作用, 维持井壁稳定, 保护储层。

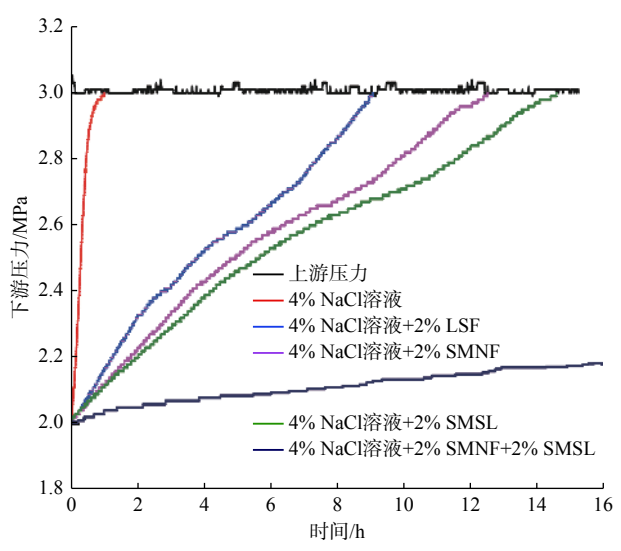


图 6 压力传递试验结果
Fig.6 Test results of pressure transfer test

表 1 页岩在不同流体下的渗透率和膜效率
Table 1 Permeability and membrane efficiency of shale under different fluids

测试流体	渗透率/ 10^{-4} mD	膜效率
4%NaCl水溶液	3.720	0.074
4%NaCl + 2%LSF	0.756	0.108
4%NaCl + 2%SMNF	0.486	0.167
4%NaCl + 2%SMSL	0.302	0.284
4%NaCl + 2%SMSL + 2%SMNF	0.035	0.392

3.2 岩样自渗吸试验

采用自行研制的岩心自渗吸装置评价成膜封堵剂阻缓岩样的自渗吸能力, 试验装置如图 7 所示。将岩心放入烘箱中, 在 105 ℃ 下烘至恒重后, 在室内自然静置至恒重, 测量岩心质量。将岩心放入岩心夹持器, 悬挂于电子天平挂钩上。将装有测试液

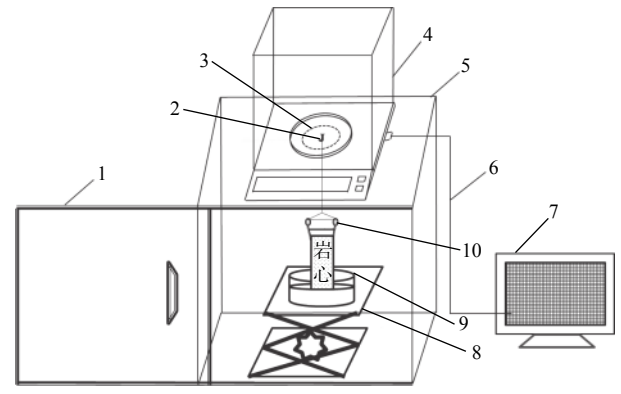


图 7 岩心自渗吸装置示意
Fig. 7 Schematic diagram of a device for a core self-seepage test

- 1.可动钢化玻璃板; 2.天平挂钩; 3.天平托盘; 4.精密电子天平;
- 5.防风罩; 6.数据传输线; 7.计算机数据接收装置; 9.试液容器;
- 8.精密升降台; 10.岩心夹持器

体的容器放在精密升降台上, 调节升降旋钮使升降台缓慢上升, 直至岩心下端浸入测试液体液面 1~2 mm 为止。关闭可动钢化玻璃板, 天平归零, 同时打开测试软件开始采集岩心质量, 整个试验过程在恒温恒湿实验箱中进行, 以确保岩心自然冷却和自吸过程中的温度和湿度相同, 降低试验误差。

选取鄂尔多斯盆地延长组致密砂岩(渗透率为 4.87×10^{-3} mD)进行岩心自渗吸试验, 结果见图 8。由图 8 可知: 天然致密砂岩自吸水能力较强, 2 h 内就达到饱和, 总吸水率高达 9.24%; LSF 可明显降低致密砂岩的自渗吸能力, 总吸水率为 5.43%; SMSL 降低致密砂岩自渗吸能力的效果更为显著, 初始自吸水率变化曲线较为平缓, 且 5 h 后基本趋于稳定, 总吸水率仅为 1.04%, 致密砂岩自渗吸能力降低 88.74%, 表现出了高效成膜封堵效果。

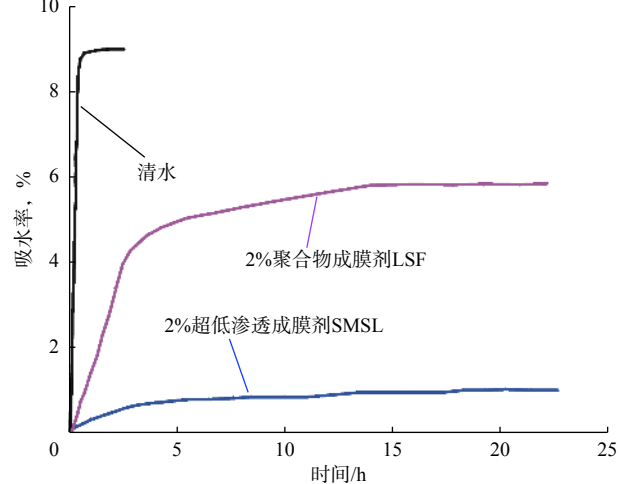


图 8 岩心自渗吸试验结果
Fig. 8 Test results of core self-seepage tests

3.3 成膜特性评价

采用 FEI QuANTA 200 型环境扫描电子显微镜 (ESEM) 观测超低渗透成膜剂 SMSL 在 API 滤失试验滤饼中的存在形态, 结果见图 9; 采用 S-4800 型扫描电子显微镜 (SEM) 观测压力传递试验后页岩封堵端面的微观形貌特征, 结果见图 10。由图 9 可知, 在 4% 膨润土浆的 API 滤失滤饼中仅观察到形

状不规则的黏土封堵层, 在加入 2% SMSL 形成的滤饼中可明显观察到一层薄而透明的吸附膜。由图 10 可知, 页岩发育大量的微孔隙、微裂缝, 采用 SMSL 进行压力传递试验封堵后, 页岩表面较为平整、密实和光滑, SMSL 的表面吸附、修整功能显著提高了页岩的致密程度和膜效率, 成膜封堵性能突出。

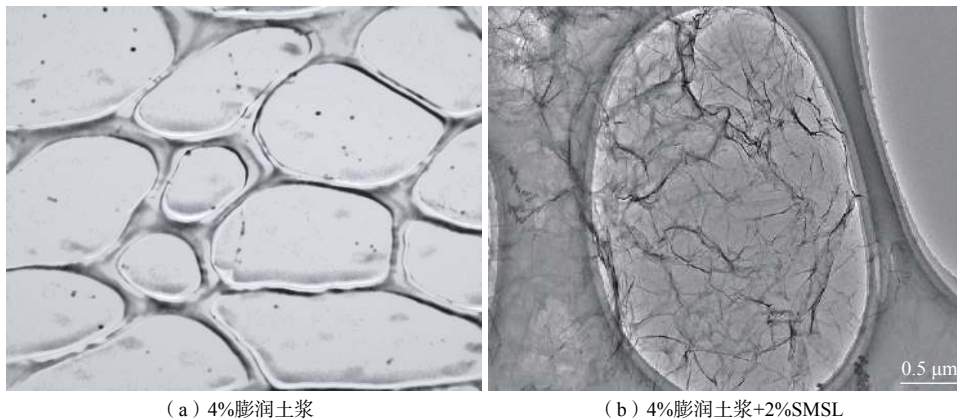


图 9 环境扫描电镜观测的 SMSL 在 API 滤失滤饼中的存在形态

Fig.9 The morphology of SMSL in API filter cake observed by environmental SEM

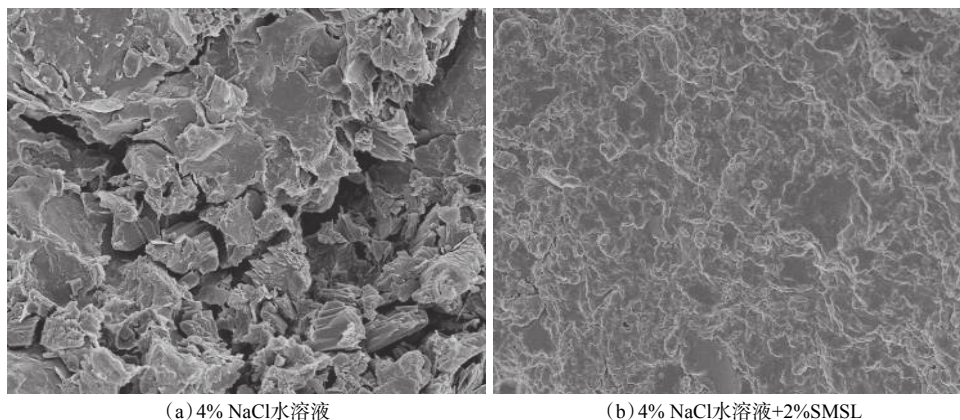


图 10 扫描电镜观测的页岩封堵端面的微观形貌特征

Fig.10 The micro-morphological characteristics of shale plugging surface observed by SEM

3.4 配伍性评价

将超低渗透成膜剂加入到页岩气钻井用水基钻井液中, 在 150 ℃ 下热滚 16 h, 测试其流变参数及高温高压 (150 ℃/3.5 MPa) 滤失量, 评价 SMSL 与水基钻井液的配伍性。页岩气钻井用水基钻井液的配方为 1.5%~4.0% 膨润土+0.5%KOH+0~0.5%XC+0.5%~1.0% 流性调节剂+0.2%~0.5%PAC-LV+2.0%~3.0%SMP-2+2.0%~3.0%SPNH+1.0%~2.0% 聚胺+2.0%~3.0% 液体乳化沥青+2.0%~4.0% 高效润滑剂+5.0%~7.0%KCl+重晶石。

分别测试密度 1.8, 2.0 和 2.2 kg/L 页岩气钻井用水基钻井液加入 2% 超低渗透成膜剂 SMSL 前后的基本性能, 结果见表 2。由表 2 可知, 超低渗透成膜剂 SMSL 对页岩气钻井用水基钻井液流变性能的影响较小, 可显著降低水基钻井液的滤失量, 与其配伍性好。

4 结 论

1) 采用改进的 Hummers 方法对石墨烯表面进行

表 2 钻井液性能测试结果

Table 2 Test results of drilling fluid properties

密度/(kg·L ⁻¹)	条件	表观黏度/(mPa·s)	塑性黏度/(mPa·s)	动切力/Pa	静切力/Pa	API滤失量/mL	高温高压滤失量/mL
1.8	加入前	38.0	26.0	12.0	2.5/5.5	4.0	10.4
	加入后	35.0	23.0	12.0	2.5/5.0	3.2	8.2
2.0	加入前	36.0	26.0	13.0	3.0/5.5	3.8	9.6
	加入后	36.0	24.0	12.0	2.5/6.0	2.8	8.0
2.2	加入前	42.0	29.0	13.0	4.0/7.5	3.8	10.0
	加入后	44.0	29.0	15.0	3.5/7.0	2.6	7.4

处理, 制备了一种活化石墨烯。活化石墨烯氧化程度高, 表面含有大量的羧基、羟基和环氧基等活性基团, 碳氧比仅为 2.99。经超声分散后, 活化石墨烯在水中具有较好的分散性, 无团聚现象存在, 横向尺寸约 700~1 200 nm, 片层厚度约 0.42~0.85 nm。

2) 2-丙烯酰胺基-2-甲基-丙磺酸、N-乙基吡咯烷酮、二甲基二烯丙基氯化铵和对苯乙烯磺酸钠等 4 种单体与活化石墨烯进行表面接枝聚合反应, 制备了一种基于石墨烯修饰的超低渗透成膜剂 SMSL。用 0.15% 石墨烯修饰, 其起始热分解温度与常规聚合物相比提高 100 ℃ 左右, 说明加入少量石墨烯即可显著提高聚合物的热稳定性。

3) 压力传递试验结果、岩石自渗吸试验结果、封堵层扫描电镜观察结果及配伍性试验结果表明: 加入 2% 超低渗透成膜剂 SMSL 就可显著阻缓页岩压力传递及自渗吸作用, 使页岩渗透率降低一个数量级, 与高效聚合物成膜剂相比成膜效率提高 162.96%, 致密砂岩自渗吸能力降低 88.74%, 与页岩气钻井用水基钻井液的配伍性好。

参 考 文 献

References

[1] 位云生, 贾爱林, 何东博, 等. 中国页岩气与致密气开发特征与开发技术异同[J]. 天然气工业, 2017, 37(11): 43-52.
WEI Yunsheng, JIA Ailin, HE Dongbo, et al. Comparative analysis of development characteristics and technologies between shale gas and tight gas in China[J]. Natural Gas Industry, 2017, 37(11): 43-52.

[2] 高树生, 刘华勋, 叶礼友, 等. 致密砂岩气藏井网密度优化与采收率评价新方法[J]. 天然气工业, 2019, 39(8): 58-65.
GAO Shusheng, LIU Huaxun, YE Liyou, et al. A new method for well pattern density optimization and recovery factor evaluation of tight sandstone gas reservoirs[J]. Natural Gas Industry, 2019, 39(8): 58-65.

[3] 于雷, 张敬辉, 刘宝锋, 等. 微裂缝发育泥页岩地层井壁稳定技术

研究与应用[J]. 石油钻探技术, 2017, 45(3): 27-31.
YU Lei, ZHANG Jinghui, LIU Baofeng, et al. Study and application of borehole stabilization technology in shale strata containing micro-fractures[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2017, 45(3): 27-31.

[4] 侯杰. 硬脆性泥页岩微米-纳米级裂缝封堵评价新方法[J]. 石油钻探技术, 2017, 45(3): 32-37.
HOU Jie. A new method of plugging micro/Nano meter cracks in hard, brittle shale[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2017, 45(3): 32-37.

[5] 路保平, 丁士东, 何龙, 等. 低渗透油气藏高效开发钻完井技术研究主要进展[J]. 石油钻探技术, 2019, 47(1): 1-7.
LU Baoping, DING Shidong, HE Long, et al. Key achievement of drilling & completion technologies for the efficient development of low permeability oil and gas reservoirs[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2019, 47(1): 1-7.

[6] 董兵强, 邱正松, 陆朝晖, 等. 临兴区块致密砂岩气储层损害机理及钻井液优化[J]. 钻井液与完井液, 2018, 35(6): 65-70.
DONG Bingqiang, QIU Zhengsong, LU Zhaohui, et al. Damage mechanisms determination for tight sands gas reservoir in Block Linxing and drill-in fluid optimization for protection of the reservoir[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2018, 35(6): 65-70.

[7] 朱杰, 熊汉桥, 吴若宁, 等. 裂缝性气藏成膜堵气钻井液体系室内评价研究[J]. 石油钻采工艺, 2019, 41(2): 147-151.
ZHU Jie, XIONG Hanqiao, WU Ruoning, et al. Laboratory research of sealing and gas-plugging drilling fluid system in fractured gas reservoir[J]. Oil Drilling & Production Technology, 2019, 41(2): 147-151.

[8] 林永学, 王伟吉, 金军斌. 顺北油气田鹰 1 井超深井段钻井液关键技术[J]. 石油钻探技术, 2019, 47(3): 113-120.
LIN Yongxue, WANG Weiji, JIN Junbin. Key drilling fluid technology in the ultra deep section of Well Ying-1 in the Shunbei Oil and Gas Field[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2019, 47(3): 113-120.

[9] 王伟吉, 邱正松, 暴丹, 等. 温压成膜封堵技术研究及应用[J]. 特种油气藏, 2015, 22(1): 144-147.
WANG Weiji, QIU Zhengsong, BAO Dan, et al. Warm-compaction film-forming plugging and its application[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22(1): 144-147.

[10] 蒋官澄, 毛蕴才, 周宝义, 等. 暂堵型保护油气层钻井液技术研究进展与发展趋势[J]. 钻井液与完井液, 2018, 35(2): 1-16.

- JIANG Guancheng, MAO Yuncai, ZHOU Baoyi, et al. Progress made and trend of development in studying on reservoir protection drilling fluids[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid*, 2018, 35(2): 1-16.
- [11] 张汝生, 王增宝, 赵梦云, 等. 助破胶胶囊型压裂屏蔽暂堵保护剂的制备与性能评价 [J]. *油田化学*, 2019, 36(2): 225-229.
- ZHANG Rusheng, WANG Zengbao, ZHAO Mengyun, et al. Preparation and performance evaluation of helper-breaking capsule type shielding temporary plugging protection agent in fracturing[J]. *Oilfield Chemistry*, 2019, 36(2): 225-229.
- [12] 樊玮, 张超, 刘天西. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展 [J]. *复合材料学报*, 2013, 30(1): 14-21.
- FAN Wei, ZHANG Chao, LIU Tianxi. Recent progress in graphene/polymer composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2013, 30(1): 14-21.
- [13] 许明路, 何小芳, 贺超峰, 等. 石墨烯/聚合物复合材料的研究进展 [J]. *塑料工业*, 2016, 44(2): 27-33.
- XU Minglu, HE Xiaofang, HE Chaofeng, et al. Research progress in graphene/polymer composites[J]. *China Plastics Industry*, 2016, 44(2): 27-33.
- [14] 耿黎东, 王敏生, 蒋海军, 等. 石墨烯在石油工程中的应用现状与发展建议 [J]. *石油钻探技术*, 2019, 47(5): 80-85.
- GENG Lidong, WANG Minsheng, JIANG Haijun, et al. The status of the development of graphene applications in petroleum engineering[J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2019, 47(5): 80-85.
- [15] WANG Han, XIE Guiyuan, YING Zhe, et al. Enhanced mechanical properties of multi-layer graphene filled poly(vinyl chloride) composite films[J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2015, 31(4): 340-344.
- [16] JAN R, HABIB A, ABBASSI H, et al. Dielectric spectroscopy of high aspect ratio graphene-polyurethane nanocomposites[J]. *Electronic Materials Letters*, 2015, 11(2): 225-231.
- [17] HUMMERS W S Jr, OFFEMAN R E. Preparation of graphitic oxide[J]. *Journal of American Chemical Society*, 1958, 80(6): 1339.
- [18] LEE K Y, BYEON H H, JANG C, et al. Hydrodynamic assembly of conductive nanomesh of single-walled Carbon nanotubes using biological glue[J]. *Advanced Materials*, 2015, 27(5): 922-928.
- [19] 尹俊强, 张伟超. 石墨烯纳米片/聚乙烯复合薄膜电磁干扰屏蔽 [J]. *复合材料学报*, 2019, 36(2): 293-303.
- YIN Junqiang, ZHANG Weichao. Electromagnetic interference shielding performance of graphene/nanosheetpolyethylene composite films[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2019, 36(2): 293-303.
- [20] 王中华. 超高温钻井液体体系研究(I): 抗高温钻井液处理剂设计思路 [J]. *石油钻探技术*, 2009, 37(3): 1-7.
- WANG Zhonghua. Studies on ultra-high-temperature drilling fluid system (1): design Ultra-High-Temperature drilling fluid additives[J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2009, 37(3): 1-7.
- [21] COLEMAN J N. Liquid exfoliation of defect-free graphene[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2013, 46(1): 14-22.
- [22] KUMARI S, PANIGRAHI A, SINGH S K, et al. Enhanced corrosion resistance and mechanical properties of nanostructured graphene-polymer composite coating on Copper by electrophoretic deposition[J]. *Journal of Coatings Technology Research*, 2018, 15(3): 583-592.
- [23] NOH M J, OH M J, CHOI J H, et al. Layer-by-layer assembled multilayers of charged polyurethane and graphene oxide platelets for flexible and stretchable gas barrier films[J]. *Soft Matter*, 2018, 14(32): 6708-6715.
- [24] VUCAJ N, QUINN M J, BAECHLER C, et al. Vapor phase synthesis of conducting polymer nanocomposites incorporating 2D nanoparticles[J]. *Chemistry of Materials*, 2014, 26(14): 4207-4213.
- [25] BOLAND C S, KHAN U, RYAN G, et al. Sensitive electromechanical sensors using viscoelastic graphene-polymer nanocomposites[J]. *Science*, 2016, 354(6317): 1257-1260.
- [26] DIVIGALPITIYA R, BAULD R, BAZYLEWSKI P, et al. Thermo-optical characterization and thermal properties of graphene-polymer composites: a review[J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6(12): 2901-2914.

[编辑 刘文臣]