

## Synthesis and Use of Amphoteric Carboxymethylcellulose Graft Copolymers in the Environmentally-acceptable Water-based Drilling Fluids as a Water-sensitive Shale Stabilizer

M. Abdollahi<sup>\*1</sup>, A. Varamesh<sup>1</sup>, F. Rekabdar<sup>1</sup>, and A.R. Nasiri<sup>2</sup>

1. Research Center of Polymer Synthesis, Division of Polymer Science and Technology,
2. Research Center of Drilling and Well Completion, Division of Exploration and Production; Research Institute of Petroleum Industry, P. O. Box: 14665-1998, Tehran, Iran

Received 12 December 2009, accepted 13 March 2010

### ABSTRACT

#### Key Words

Water-based  
drilling fluid,  
carboxymethylcellulose,  
grafted copolymer,  
shale stabilizer  
fluid loss control

Water soluble amphoteric graft copolymers of polysaccharide were synthesized via grafting of cationic monomer onto the sodium carboxymethylcellulose (CMC) and then used as a shale stabilizer in the water-based drilling fluids. Accordingly, five types of CMC-graft copolymers with different ratios of acrylamide (AM) and diallyldimethylammonium chloride (DADMAC) were synthesized. Grafting of monomer(s) onto the CMC was verified by FT-IR spectroscopy. Results showed that grafting percentage is strongly affected by the monomer type as well as the weight ratio of monomers. Synthesized CMC-graft copolymers were used in the formulation of water-based drilling fluid. Drilling fluid was then subjected to the rheological, fluid loss and shale recovery tests. It was found that ability of CMC in the shale stability enhances by grafting of cationic monomer onto CMC. Fluid loss is also controlled in the acceptable region in the presence of CMC-graft copolymers. Among graft copolymers, CMC-grafted with pure cationic monomer exhibited higher efficiency in the fluid loss control and more important in the shale stability.

(\*) To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: [abdollahim@ripi.ir](mailto:abdollahim@ripi.ir)

## سنتز و به کارگیری کوپلیمرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز دوخصلتی در سیالات حفاری پایه آبی سازگار با محیط زیست به عنوان پایدارکننده شیل‌های حساس به آب

مهدی عبداللهی\*<sup>۱</sup>، اکبر ورامش<sup>۱</sup>، فاطمه رکابدار<sup>۱</sup>، علیرضا نصیری<sup>۲</sup>

۱- پژوهش سنتز پلیمر، پژوهشکده علوم و تکنولوژی پلیمر، ۲- پژوهش حفاری، پژوهشکده اکتشاف، پژوهشگاه

صنعت نفت، صندوق پستی ۱۹۹۸-۱۴۶۶۵

دریافت: ۸۸/۹/۲۱، پذیرش: ۸۸/۱۲/۲۲

### چکیده

کوپلیمرهای پیوندی پلی‌ساکارید دوخصلتی محلول در آب از راه پیوندزنی مونومر کاتیونی روی سدیم کربوکسی متیل سلولوز آنیونی (CMC) سنتز و به عنوان پایدارکننده شیل در فرمول‌بندی سیال حفاری پایه آبی استفاده شدند. برای این منظور، پنج نوع کوپلیمر پیوندی کربوکسی متیل سلولوز با نسبت‌های متفاوتی از مونومرهای آکریل آمید (AM) و دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید (DADMAC) سنتز شدند. پیوندزنی مونومرها روی کربوکسی متیل سلولوز به وسیله FTIR تأیید شد. نتایج نشان می‌دهد، درصد پیوندزنی به شدت تحت تاثیر نوع مونومر و نیز نسبت وزنی مونومرها قرار می‌گیرد. کوپلیمرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز در فرمول‌بندی سیال حفاری پایه آبی استفاده شدند و آزمون‌های رئولوژی، اتلاف سیال و بازیابی شیل روی سیال حفاری ساخته شده انجام گرفت. نتایج به دست آمده حاکی از آن است که قابلیت پایدارسازی شیل به وسیله کربوکسی متیل سلولوز با پیوندزنی مونومر کاتیونی روی آن بهبود می‌یابد و از طرف دیگر اتلاف سیال نیز در محدوده قابل قبولی به وسیله کوپلیمرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز کنترل می‌شود. از میان کوپلیمرهای پیوندی نمونه کربوکسی متیل سلولوز پیوند شده با مونومر کاتیونی خالص یعنی دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید بهترین کارایی را نشان می‌دهد، به طوری که افزون بر کنترل اتلاف سیال پس از چرخش در گرما شیل را نیز به خوبی پایدار می‌کند.

### واژه‌های کلیدی

سیال حفاری پایه آبی، کربوکسی‌متیل  
سلولوز، کوپلیمر پیوندی،  
پایدارکننده شیل،  
کنترل اتلاف سیال

## مقدمه

سیال حفاری از مهم‌ترین ملزومات عملیات حفاری و استخراج نفت است که بدون استفاده از آن عملیات حفاری امکان‌پذیر نیست. تمیز کردن ته چاه و انتقال کنده‌های حفاری به سطح زمین، اندود کردن دیواره چاه و جلوگیری از ریزش آن، خنک و روان کردن مته و لوله‌های حفاری، معلق نگه داشتن کنده‌ها و مواد وزن‌افزای سیال به هنگام خاموشی پمپ‌ها، کنترل فشارهای زیرزمینی و تحمل بخشی از وزن لوله‌های حفاری و لوله‌های جداری از وظایف سیال حفاری به شمار می‌روند. طراحی مناسب فرمول‌بندی سیال حفاری باعث می‌شود وظایف بیان شده به طور مطلوب انجام شده و بنابراین به افزایش کارایی و سرعت عملیات حفاری و کاهش هزینه‌های حفاری منجر می‌شود.

در حفاری چاه‌های نفت و گاز به ویژه در حفاری‌های عمیق، پلیمرها به عنوان یکی از اصلی‌ترین مواد افزودنی در فرمول‌بندی سیالات حفاری پایه آبی استفاده می‌شوند. پلیمرهایی که معمولاً برای این منظور انتخاب می‌شوند، پلیمرهای طبیعی یا سنتزی با وزن مولکولی زیاد است که اغلب برای کنترل اتلاف سیال، اصلاح و کنترل خواص رئولوژیکی و پایدارسازی شیل به کار می‌روند [۱-۵]. شیل‌ها از خاک رس‌های معدنی و گل و لای تشکیل شده‌اند که ساختار لایه‌ای دارند. خاک رس‌های معدنی اغلب ایلیت، کلریت، مونت‌موریلونیت، کائولینیت و لایه‌های مخلوط شده از کلریت و ایلیت هستند. به دلیل تغییر آرایش ساختاری و جای‌گزینی یونی، برخی از شیل‌ها به ویژه مونت‌موریلونیت در اثر آب‌پوشی متورم شده و لایه‌ها از هم باز می‌شوند. بازشدگی لایه‌ها در اثر آب‌پوشی و تورم شیل یکی از مهم‌ترین عوامل ناپایداری چاه در سازندهای شیلی است. آب‌پوشی به دو شکل جذب سطحی و جذب اسمزی در شیل‌های حساس به آب اتفاق می‌افتد.

ناپایداری در شیل‌های حساس به آب معمولاً به شکل تنگی چاه در یک بخش نرم شده و آماس یا به شکل ریزش خرده‌های نسبتاً نرم است. پراکندگی شیل‌ها نیز از مشکلات دیگر جذب اسمزی آب به وسیله شیل است.

پراکندگی شیل در آب به ناپایداری دیواره چاه و برهم خوردن وضعیت سیال حفاری منجر می‌شود. مشکلاتی مثل افزایش جامدات سیال، هرزروی سیال، سیمان کاری ضعیف، تنگ شدن چاه یا گیرکردن و شکستن رشته لوله‌های حفاری از نتایج ناپایداری شیل‌ها هستند. راه‌های حل این مشکلات می‌توانند شامل روش‌های مکانیکی مثل افزایش وزن گل یا تراشیدن دیواره چاه یا روش‌های شیمیایی مثل استفاده از سیالات حفاری طراحی شده باشند که هزینه حفاری را به شدت افزایش می‌دهند. ممانعت از آب‌دار شدن این نوع

شیل‌ها با استفاده از طراحی مناسب سیال حفاری، بهترین راه حل برای رفع این مشکل است [۶،۷].

سلولوز و مشتقات آن از جمله مواد پلی‌ساکاریدی هستند که بسته به نوع و تعداد گروه‌های عاملی و توزیع آنها در طول زنجیر پلیمری و نیز وزن مولکولی کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف پیدا کرده‌اند. به عنوان مثال، انواع مختلف سدیم کربوکسی متیل سلولوز را می‌توان به عنوان عامل افزایش‌دهنده گرانروی یا کنترل‌کننده اتلاف سیال در سیالات حفاری حوزه نفت به کار برد [۸-۱۱]. با این حال، سیالات حفاری پایه آبی با خواص پایدارسازی شیل‌های حساس به آب برای کاربردهای حوزه نفت به پلیمرهای محلول در آب ویژه‌ای نیاز دارند تا از آب‌دار شدن شیل (یا خاک رس) جلوگیری کنند، از طرف دیگر خواص رئولوژیکی سیال را نیز کنترل کنند. پلیمرهای طبیعی و سنتزی هر دو برای این منظور استفاده شده‌اند. از میان این پلیمرها، پلیمرهای طبیعی (پلی‌ساکارید) اصلاح شده از مهم‌ترین مواردی است که به طور وسیع مطالعه شده‌اند و علت آن، هزینه کم، فقدان سمیت و زیست‌تخریب‌پذیری پلیمرهای طبیعی است [۱۲،۱۳].

در مقالات گزارش شده است، پلیمرهای سلولوزی کاتیونی حاوی گروه‌های آمونیم چهارتایی می‌توانند در جلوگیری از آب‌دار شدن شیل (یعنی پایدارسازی شیل) مؤثرتر از مشتقات سلولوزی آنیونی یا غیر یونی متداول عمل کنند [۱۴]. این حقیقت از دو امر ناشی می‌شود، اولاً گروه‌های کاتیونی می‌توانند بارهای منفی موجود در سطح شیل (یا خاک رس) را خنثی کنند که به موجب آن، قابلیت آب‌دار شدن شیل (یا خاک رس) کاهش می‌یابد. ثانیاً، گروه‌های کاتیونی به دلیل تمایلی که به سطح بار منفی دارند، در سطح شیل (یا خاک رس) جذب شده و فیلمی را در سطح آنها تشکیل می‌دهند که به موجب آن از ورود آب به شیل (یا خاک رس) ممانعت به عمل می‌آورند. با این حال، طراحی سیال حفاری کاربردی با استفاده از پلیمرهای کاتیونی معمولاً مشکل‌ساز است. زیرا این نوع پلیمرها به واکنش بابتونیت، پلیمرهای آنیونی و مواد وزن‌افزاتمایلی دارند و باعث انعقاد و ته‌نشینی شدید فرمول‌بندی سیال حفاری می‌شوند [۱۵،۱۶].

راه کار عملی برای حل این مشکل، توسعه پلیمرهای دوخصلتی محلول در آب است که حاوی هر دو گروه کاتیونی و آنیونی هستند [۱۷]. انتظار می‌رود، این مجموعه از پلیمرها پایدارسازی خوب شیل و کنترل خوب اتلاف سیال را در سیال حفاری پایه آبی فراهم سازند و محدودیت‌های نهفته در پلیمرهای آنیونی و کاتیونی را برطرف کنند. برای این منظور، پیوندزنی کومونومرهای کاتیونی روی کربوکسی متیل سلولوز آنیونی گزینه مناسبی است.

تا کنون گزارشی در خصوص سنتز کولیمراهای بیوندی با نسبت‌های مختلف مونومرهای آکریل آمید و دی آلایل دی متیل

آبی ۶۵ درصد از شرکت Aldrich تهیه شدند و به همان شکل اولیه در واکنش‌ها استفاده شدند. پرمنگنات پتاسیم با خلوص ۹۸٪ و سولفوریک اسید با خلوص ۹۶٪ از شرکت Acros Organics و هیدروکینون به عنوان بازدارنده از شرکت Fluka خریداری و بدون خالص‌سازی بیشتر استفاده شدند.

حلال‌های استون و ایزوپروپانول نوع آزمایشگاهی به ترتیب از شرکت‌های Merck و Fluka تهیه شدند. گاز N<sub>2</sub> مصرفی نیز با خلوص ۹۹/۹۹٪ از یک شرکت داخلی تهیه شد. در آزمایش‌های مربوط به تهیه سیال نیز از بتونیت اصلاح شده خارجی، سدیم کلرید، سدیم بی‌کربنات، سدیم کربنات (سودا آس)، آهک، باریت، هماتیت (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)، کلسیم کلرید، منیزیم کلرید و آب مقطر استفاده شد.

### دستگاه‌ها

واکنش‌های پلیمر شدن در راکتور بوچی به حجم یک لیتر و زیر فشار مجهز به هم‌زن مکانیکی و حمام روغن با کنترل دمایی انجام شدند. کوپلیمرهای پیوندی سنتز شده پس از خالص‌سازی به وسیله طیف سنج FTIR (مدل Bruker IFS-88) شناسایی شدند. دستگاه‌های گرانیوی سنج دوار مدل Fann 35SA، چرخش در گرما و فیلتر پرس مدل Fann برای ارزیابی خواص سیال حفاری پایه آبی ساخته شده با کوپلیمر پیوندی کربوکسی متیل سلولوز استفاده شدند.

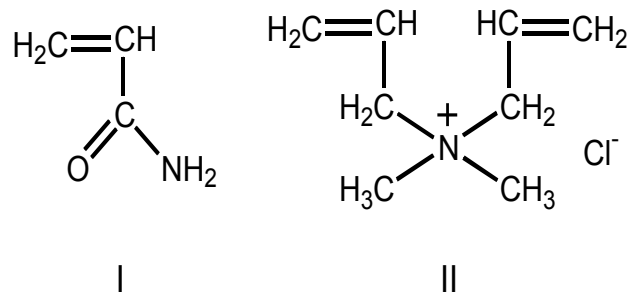
### روش‌ها

#### سنتز و شناسایی کوپلیمرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز

پنج نوع کوپلیمر پیوندی سدیم کربوکسی متیل سلولوز از راه پلیمر شدن پیوندی با مونومر آکریل آمید (AM-CMC-g-AM، آزمایش ۱ در جدول ۱) و مونومر دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید (AM-CMC-g-DADMAC، آزمایش ۵ در جدول ۱) و نسبت‌های متفاوتی از مونومرهای آکریل آمید و دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید (AM-CMC-g-AM-co-DADMAC، آزمایش‌های ۲ تا ۴ در جدول ۱) سنتز شدند.

جزئیات بیشتر درباره سنتز کوپلیمرها و شرایط واکنش‌های انجام شده در جدول ۱ ارائه شده است. حجم کل محلول در تمام آزمایش‌ها ۶۰۰ mL، وزن کربوکسی متیل سلولوز ۶ g، مجموع وزن مونومرها ۱۶ g، غلظت پرمنگنات پتاسیم ۰/۱ mol/L، سولفوریک اسید ۱۰<sup>-۲</sup> × ۱/۶۴۶ mol/L، دمای واکنش ۵۰ °C و زمان واکنش ۶ h بود.

تمام واکنش‌های پیوندزنی روی سدیم کربوکسی متیل سلولوز در محیط آبی با استفاده از سامانه آغازگر اکسایشی - کاهش پتاسیم پرمنگنات - سولفوریک اسید در دمای ثابت و زیر گاز نیتروژن با استفاده از راکتور بوچی ۱ لیتری مجهز به هم‌زن مکانیکی U شکل و



طرح ۱- ساختار مونومرهای استفاده شده.

آمونوم کلرید و به کارگیری آنها در سیال حفاری پایه آبی به منظور پایدارسازی شیل گزارش نشده است.

بنابراین، در پژوهش فعلی، پلی‌ساکاریدهای پیوندی دوخصلتی محلول در آب از راه پیوندزنی مونومر کاتیونی دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید و نیز مخلوط آن با آکریل آمید روی سدیم کربوکسی متیل سلولوز آنیونی سنتز می‌شوند و کارایی آنها به عنوان پایدار کننده شیل و نیز کنترل‌کننده اتلاف سیال در سیال حفاری پایه آبی ساخته شده با این کوپلیمرهای پیوندی مورد ارزیابی قرار می‌گیرد.

### تجربی

#### مواد

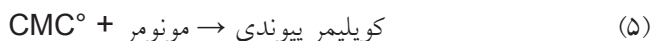
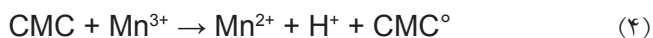
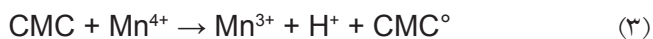
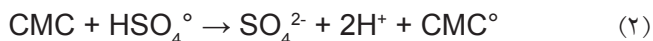
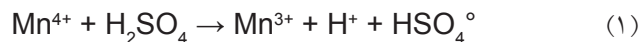
سدیم کربوکسی متیل سلولوز با گرانیوی زیاد (NaCMC-HV) با درجه استخلاف ۰/۴ (اندازه‌گیری شده به روش تیتراژ کردن رسانایی سنجی) [۱۸] و مونومر آکریل آمید (AM) (ساختار I در طرح ۱)، هر دو از شرکت Merck و مونومر دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید (DADMAC) (ساختار II در طرح ۱) به شکل محلول

جدول ۱- شرایط کوپلیمر شدن پیوندی استفاده شده برای سنتز کوپلیمرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز همراه با نتایج درصد پیوندزنی.

آزمایش	کد نمونه <sup>۱</sup>	مونومر (ها) (g) AM/DADMAC	درصد پیوند زنی
۱	CGA	۱۶/۰	۲۷۷/۳
۲	CGAD1	۱۴/۲	۲۱۴/۹
۳	CGAD2	۱۰/۶	۱۸۳/۴
۴	CGAD3	۶/۱۰	۷۴/۱
۵	CGD	۰/۱۶	۴۱/۷

(۱) در کد نمونه‌ها، نمادهای C، G، A و D به ترتیب به کربوکسی متیل سلولوز، پیوند (graft)، آکریل آمید و دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید دلالت دارند.

کربوکسی متیل سلولوز تشکیل می‌شود و پلیمر شدن مونومرها به وسیله این مراکز فعال انجام می‌شود که در زیر نشان داده شده است [۲۱،۲۲]:



در نتیجه، کارایی پیوندزنی در این واکنش‌ها زیاد است و مقدار هموپلیمر تشکیل شده ناچیز خواهد بود. در مقالات هم به این موضوع اشاره شده است [۲۲]. افزون بر این، زنجیرهای هموپلیمر در حالت تشکیل همراه با مونومر واکنش نداده در مرحله خالص‌سازی از کوپلیمرهای پیوندی جدا می‌شوند. بنابراین، با افزودن تدریجی متانول به محلول حاوی هموپلیمر و مونومر می‌توان هموپلیمر احتمالی تشکیل شده را جدا و مقدار آن را نیز معین کرد. کوپلیمرهای پیوندی سنتز شده به روش طیف‌سنجی FTIR شناسایی شدند.

### آزمون‌های سیال حفاری پایه آبی

کویلرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز در فرمول‌بندی سیال حفاری پایه آبی استفاده شدند و اثر آنها بر خواص رئولوژیکی، کنترل اتلاف سیال و پایداری شیل مورد ارزیابی قرار گرفت. خواص رئولوژیکی نمونه‌ها مطابق با استاندارد صنعت نفت آمریکا (API) در شرایط دمای ثابت محیط به وسیله دستگاه گرانروی سنج چرخان Fann ۳۵ در سرعت‌های ۳۰۰ و ۶۰۰ rpm اندازه‌گیری شدند و پارامترهای رئولوژیکی شامل AV گرانروی ظاهری (cP)، PV گرانروی پلاستیکی (cP) و YP نقطه تسلیم (۱۰۰ lb<sub>f</sub>/ft<sup>2</sup>) به کمک معادله‌های زیر محاسبه شدند:

$$\text{AV} = 1/2 \theta_{600} \quad (۲)$$

$$\text{PV} = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (۳)$$

$$\text{YP} = \theta_{300} - \text{PV} \quad (۴)$$

حمام روغن با قابلیت کنترل دما انجام شدند. شرایط مختلف و آغازگرهای متفاوتی برای پیوندزنی مونومرها به سدیم کربوکسی متیل سلولوز در مقالات گزارش شده است [۱۹،۲۰].

در این مقاله، سامانه آغازگر پتاسیم پرمنگنات- سولفوریک اسید انتخاب شد و آزمایش‌هایی در شرایط مختلف (غلظت پتاسیم پرمنگنات در محدوده  $10^{-3} \times 1/0$  تا  $2/5 \times 10^{-3}$  mol/L، غلظت سولفوریک اسید در محدوده  $10^{-2} \times 2/0$  تا  $10^{-2} \times 10/0$  mol/L و دما در محدوده ۳۵ تا ۶۰°C) انجام شدند. در نهایت، شرایط مناسب برای واکنش پیوندزنی بر اساس حداکثر درصد پیوندزنی در آزمایش‌های مربوط به دست آمد که نتایج این واکنش‌ها در جدول ۱ ارائه شده است. روش کار به ترتیب زیر بود:

ابتدا مقدار معینی از سدیم کربوکسی متیل سلولوز در آب مقطر حل شد و پس از انتقال آن به راکتور پلیمر شدن، به مدت ۳۰ min در دمای ۵۰°C و با دور هم‌زن ۲۵۰ rpm زیر گاز نیتروژن هوازادایی شد. سپس مقدار مورد نیاز از پرمنگنات پتاسیم به منظور پیش اکسایش سدیم کربوکسی متیل سلولوز به محیط واکنش اضافه شد و به مدت ۲۰ min زیر جریان گاز نیتروژن هم زده شد.

پس از آن، مقدار مورد نظر از مونومر(ها) و سولفوریک اسید به محتویات درون راکتور اضافه شد و واکنش در دمای ۵۰°C به مدت ۶ h ادامه یافت. در پایان پس از متوقف کردن واکنش با محلول هیدروکینون ۲٪ در آب، پلیمر سنتزی با استفاده از ایزوپروپانول مازاد رسوب داده شد و چندمرتهبه با ایزوپروپانول شست و شو داده شد (لازم به ذکر است کوپلیمر پیوندی کربوکسی متیل سلولوز با آکریل آمید خالص یعنی CMC-g-AM با استون رسوب و شست و شو داده شد) تا مونومر واکنش نداده و نیز هموپلیمر احتمالی تشکیل شده کاملاً حذف شود و در نهایت در حلال تا رسیدن به وزن ثابت خشک شد. پس از توزین، درصد پیوندزنی مونومر(ها) روی سدیم کربوکسی متیل سلولوز به کمک معادله (۱) محاسبه شد:

$$\text{درصد پیوندزنی} = \frac{W_{\text{CO}} - W_{\text{CMC}}}{W_{\text{CMC}}} \times 100 \quad (۱)$$

به ترتیب وزن کربوکسی متیل سلولوز و وزن کوپلیمر پیوندی است.

لازم به ذکر است، هر کدام از آزمایش‌ها حداقل دو مرتبه تکرار شدند. واکنشی با شرایط مشابه در غیاب سدیم کربوکسی متیل سلولوز نیز ترتیب داده شد. مشاهده شد، در غیاب سدیم کربوکسی متیل سلولوز، مونومرهای یاد شده پلیمر نمی‌شوند. به عبارت دیگر، رادیکال شروع‌کننده پلیمر شدن از راه برهم کنش بین پرمنگنات- سولفوریک اسید و گروه‌های -OH-CH<sub>2</sub> موجود در سطح سدیم

بتونیت که یک نوع مونت‌موریلونیت است در مجموعه‌ای از لوله‌های آزمایش ۱۰ میلی‌لیتری مخلوط شدند. مقدار خاک رس در تمام مخلوط‌ها ۱ g/L بود و غلظت پلیمر هم برای تمام مخلوط‌ها ۵۰ mg/L انتخاب شد. لوله‌های آزمایش به مدت ۱ min با دست به شدت تکان داده شدند تا مخلوط یکنواختی به دست آید. سپس، تمام لوله‌ها در جالوله‌ای قرار داده شدند و اثر نوع پلیمر بر وضعیت ته‌نشینی خاک رس به طور چشمی بررسی شد.

## نتایج و بحث

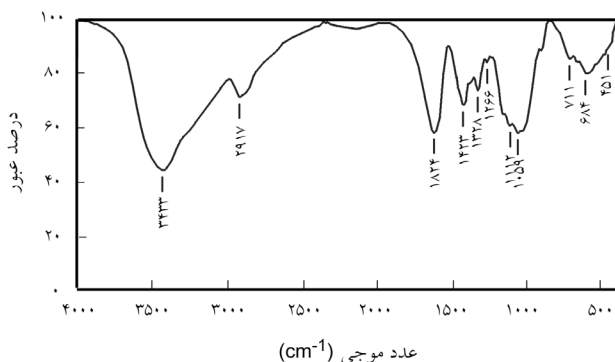
### شناسایی کولپمرهای پیوندی

طیف‌های FTIR ثبت شده برای کربوکسی متیل سلولوز خالص و کولپمرهای پیوندی سنتزی که در شکل‌های ۱ تا ۳ نشان داده شده‌اند، سنتز کولپمرها و پیوندزنی مونومرها را روی کربوکسی متیل سلولوز تأیید کردند.

شکل‌های ۱ تا ۳ به ترتیب طیف‌های FTIR کربوکسی متیل سلولوز و کولپمرهای پیوندی آن را با مونومرهای آکریل آمید (CGA در جدول ۱) و دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید را (CGD در جدول ۱) نشان می‌دهند. مطابق شکل ۱، طیف FTIR کربوکسی متیل سلولوز نوارهای جذبی مشخصی را برای گروه کربونیل در ناحیه  $1624 \text{ cm}^{-1}$  و برای گروه هیدروکسی (O-H) در ناحیه  $3433 \text{ cm}^{-1}$  نشان می‌دهد.

در طیف‌های FTIR کولپمرهای پیوندی سنتزی علاوه بر نوارهای جذبی مربوط به کربوکسی متیل سلولوز، پیک‌های جذبی دیگری نیز مشاهده می‌شود که دلالت بر وجود مونومر یا مونومرها در ساختار کولپمر پیوندی دارد.

شکل ۲ طیف FTIR کولپمر پیوندی کربوکسی متیل سلولوز و آکریل آمید (CGA، آزمایش ۱ در جدول ۱) را نشان می‌دهد. در



شکل ۱- طیف FTIR سدیم کربوکسی متیل سلولوز (Na-CMC).

در این معادلات،  $\theta_{300}$  و  $\theta_{600}$  به ترتیب مقدار انحراف عقربه گرانروی سنج در سرعت‌های ۳۰۰ و ۶۰۰ rpm هستند.

برای اندازه‌گیری اتلاف سیال بر اساس استاندارد API از دستگاه فیلترپرس دارای یک سلول زیر فشار ۱۰۰ psi و مجهز به کاغذ صافی واتمن شماره ۵۰ استفاده شد. اتلاف سیال که عبارت از مقدار آب از دست رفته سیال در مدت ۳۰ min است، بر حسب میلی‌لیتر گزارش شد. بر اساس این استاندارد، خواص اتلاف سیال زمانی که کمتر از ۱۵ mL باشد، خوب و زمانی که کمتر از ۱۰ mL باشد، عالی تعریف شده است [۲۳]. لازم به ذکر است آزمون‌های خواص رئولوژیکی و اتلاف سیال پیش و پس از چرخش در گرما در دمای  $250^\circ\text{F}$  به مدت ۵ h انجام شدند.

بازیابی شیل بر اساس استاندارد API 13-1 انجام شد. جنس شیل استفاده شده عمدتاً از کانی سدیم مونت‌موریلونیت (یا سدیم بتونیت از خانواده اسمکتیت) و ظرفیت تبادل کاتیون آن ۳۰ میلی‌اکی‌والان بر ۱۰۰ گرم شیل بود که جزء شیل‌های حساس به آب است و به راحتی در آب متورم می‌شود. درصد وزنی آب و خاک رس در این نمونه شیل به ترتیب کمتر از ۲۵ و ۳۰-۲۰ درصد است. بر اساس این استاندارد، با تهیه مقدار مشخصی از شیل با اندازه‌های بین الک شماره‌های ۵ و ۱۰، توزین آنها و قرار دادن در معرض سیال‌های تهیه شده در سلول‌های گرمایی با چرخش در دمای  $250^\circ\text{F}$  به مدت ۱۶ h، سپس تخلیه آن روی الک شماره ۳۵، شست و شو با محلول سیر شده پتاسیم کلرید و سدیم کلرید و خشک کردن باقی‌مانده روی الک در گرم‌خانه، مقدار شیل باقی‌مانده و بازیابی شده پس از توزین به دست آمد. سپس، بازیابی شیل به کمک معادله (۵) محاسبه و گزارش شد. لازم به ذکر است، وزن سیال با افزودن مقدار مناسبی از باریت در ۱۰۰pcf تنظیم شد. لازم به ذکر است، آزمون‌های سیال حفاری حداقل سه مرتبه انجام شدند. داده‌های به دست آمده از تکرارپذیری خوبی برخوردار بودند و مقدار حد وسط به عنوان مقدار میانگین در مقاله گزارش شد:

$$(5) \quad 100 \times (\text{وزن شیل اولیه} / \text{وزن شیل بازیابی شده}) = \text{درصد بازیابی شیل}$$

در این پژوهش، برای ارزیابی بیشتر کارایی کولپمرهای پیوندی در پایداری شیل علاوه بر آزمون استاندارد بازیابی شیل، آزمونی نیز به ترتیب زیر انجام شد [۲۴]:

محلول آبی کربوکسی متیل سلولوز و کولپمرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز از پیوندزنی آکریل آمید خالص گرفته تا مخلوط آکریل آمید و دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید تا دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید خالص (جدول ۱) با تعلیقی از سدیم

متیل سلولوز ایجاد می‌کند، شانس کمی را برای تولید هموپلیمر باقی می‌گذارد [۲۰]. غلظت آغازگر و مقادیر مونومر یا مونومرهای استفاده شده در واکنش مطابق مقادیر گزارش شده در جدول ۱ انتخاب شدند.

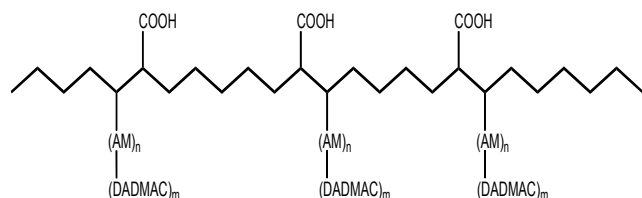
با توجه به درصد پیوندزنی ارائه شده در داده‌های جدول ۱، بیشترین مقدار پیوندزنی برای کوپلیمرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز با مونومر آکریل آمید به دست آمده و در مورد کوپلیمرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز با مخلوط مونومرهای آکریل آمید و دی آلایل دی متیل آمونیوم کلرید، درصد پیوندزنی مونومرها با افزایش غلظت مونومر دی آلایل دی متیل آمونیوم کلرید در مخلوط واکنش کاهش می‌یابد، به طوری که برای کوپلیمر کربوکسی متیل سلولوز با مونومر دی آلایل دی متیل آمونیوم کلرید، درصد پیوندزنی مونومر به کمترین مقدار می‌رسد (جدول ۱).

از آن جا که مونومر آکریل آمید نسبت به مونومر کاتیونی دی آلایل دی متیل آمونیوم کلرید واکنش پذیرتر است [۱۵] زمانی که نسبت وزنی آکریل آمید به مونومر کاتیونی زیاد باشد، ابتدا آکریل آمید به طور مستقیم به کربوکسی متیل سلولوز پیوند زده می‌شود و واحدهای آکریل آمید، جزء اصلی را در زنجیر پیوندی تشکیل می‌دهند (طرح ۲). در این حالت، گروه‌های آمونیوم چهارتایی مونومر کاتیونی و گروه‌های کربوکسیل آنیونی کربوکسی متیل سلولوز به وسیله زنجیرهای طولانی آکریل آمیدی از هم جدا می‌شوند.

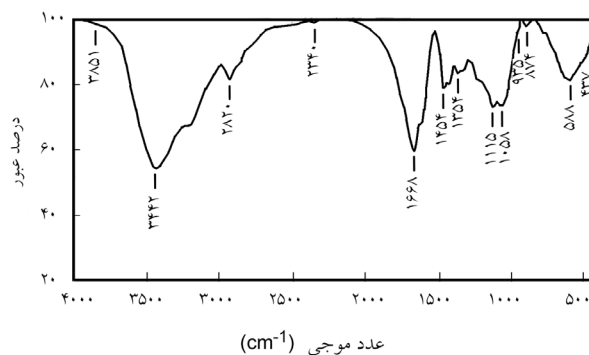
این نوع ساختار ویژه که در طرح ۲ نشان داده شده است، سازگاری کوپلیمرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز دوخصلتی را با افزودنی‌های سیال حفاری بهبود می‌بخشد، به نحوی که کارایی مطلوبی از این نوع کوپلیمرهای پیوندی در پایدارسازی شیل انتظار می‌رود.

### ارزیابی کارایی کوپلیمرهای پیوندی در سیال حفاری پایه آبی

در این پژوهش، کربوکسی متیل سلولوز آنیونی با مونومر کاتیونی دی آلایل دی متیل آمونیوم کلرید و نیز مخلوط آن با آکریل آمید پیوند زده شد و بدین ترتیب کوپلیمر پیوندی کربوکسی متیل سلولوز



طرح ۲- ساختار کوپلیمر پیوندی CMC با AM و DADMAC.



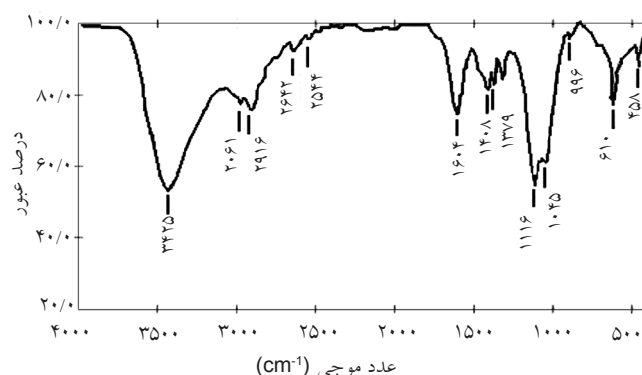
شکل ۲- طیف FTIR کوپلیمر پیوندی CGA (جدول ۱).

این طیف پیک مشاهده شده در ناحیه  $1660 \text{ cm}^{-1}$  دلالت بر گروه کربونیل مونومر آکریل آمید دارد و وجود آن را در ساختار کوپلیمر پیوندی تأیید می‌کند. طیف FTIR کوپلیمر پیوندی کربوکسی متیل سلولوز و دی آلایل دی متیل آمونیوم کلرید (CGD)، آزمایش ۵ در جدول ۱) در شکل ۳ نشان داده شده است.

پیک‌های مشخصی در نواحی  $1302$  و  $2981 \text{ cm}^{-1}$  قابل مشاهده‌اند که به ترتیب نشان دهنده ارتعاش کششی پیوند C-N و ارتعاش کششی نامتقارن مربوط به پیوند C-H از مونومر کاتیونی هستند [۲۵] و دلالت بر سنتز کوپلیمر پیوندی و وجود کومونومر دی آلایل دی متیل آمونیوم کلرید در ساختار کوپلیمر پیوندی دارند.

### اثر نوع مونومرها بر درصد پیوندزنی روی سدیم کربوکسی متیل سلولوز

اگرچه روش‌های متعددی برای ایجاد مراکز فعال رادیکالی روی زنجیر سدیم کربوکسی متیل سلولوز وجود دارد، اما آغازگر اکسایشی-کاهش منگنز (IV) به کار رفته در این پژوهش به دلیل این واقعیت که سامانه اکسایشی-کاهش مراکز رادیکال آزاد را در شرایط واکنش (جدول ۱) به طور اختصاصی روی کربوکسی



شکل ۳- طیف FTIR کوپلیمر پیوندی CGD (جدول ۱).

جدول ۲- اثر کویلیم پیوندی کربوکسی متیل سلولوز بر خواص رئولوژیکی، اتلاف سیال و کنترل شیل پیش و پس از چرخش درگرمای برای سیال پایه آبی ساخته شده با آب نمک ۴ درصد<sup>۱</sup>.

نمونه پلیمری	گرانروی ظاهری (cP)		گرانروی پلاستیک (cP)		نقطه تسلیم (lb/100ft <sup>2</sup> )		اتلاف سیال (mL)		بازیابی شیل (%)
	پیش	پس	پیش	پس	پیش	پس	پیش	پس	
نشاسته	۱۴/۵	۱۲/۵	۱۲	۱۲	۵	۱	۲/۲	۳/۲	۶۰/۷
CMC	۱۷	۵۷	۱۶	۴۴	۲	۲۶	۸	۳/۸	۶۴/۸
CGA	۱۰	۱۵	۹	۱۳	۲	۴	۱۰/۵	۶/۲	۷۷/۱
CGAD1	۱۳	۴/۲۵	۱۲	۳/۵	۲	۱/۵	۲/۸	۶/۲	۷۵/۶
CGAD2	۱۱/۵	۷/۵	۸	۷	۷	۱	۳	۲۷/۶	۶۸/۵
CGAD3	۱۲	۹	۱۱	۹	۲	۰	۳/۴	۳۵/۴	۷۲
CGD	۲۹/۵	۹/۵	۲۹	۹	۱	۱	۲/۴	۲/۶	۸۴/۱

(۱) ترکیب سیال: ۳۵۰ mL آب + ۱۴ g (۴ درصد) سدیم کلرید + ۱۰ g پلیمر + ۱ g آهک + ۱/۵ g سودا اش + ۳ g باریت.

نظیر کربوکسی متیل سلولوز با گرانروی زیاد و نیز بنتونیت را به سیال حفاری پایه آبی اضافه کرد. لازم به ذکر است، بر اساس استاندارد، آزمون پایدارسازی شیل در نبود بنتونیت انجام شده‌اند. بنتونیت از جمله مواد افزودنی به سیال حفاری است که خاصیت ژل‌گرایی و غلظت‌دهندگی را در سیال حفاری پایه آبی ایجاد می‌کند. افزون بر این، می‌توان از پلیمرهای غلظت‌دهنده نیز برای کنترل خواص رئولوژیکی استفاده کرد [۲۶]. از میان کویلیم‌های پیوندی کربوکسی متیل سلولوز، نمونه CGD (آزمایش ۵ در جدول ۱) که کویلیم پیوندی کربوکسی متیل سلولوز با مونومر کاتیونی خالص است، بهترین کارایی را نشان داده است. به طوری که اتلاف سیال و مقدار آب از دست رفته سیال پس از چرخش در گرمای کنترل و شیل به خوبی پایدار شده است.

در آزمون‌هایی که در لوله‌های آزمایش ترتیب داده شدند، تهنشینی خاک رس در مجاورت پلیمرها به این معناست که پلیمرهای مورد استفاده قابلیت جذب در سطح خاک رس را دارند و به موجب آن باعث تجمع و در نهایت تهنشینی شدن خاک رس می‌شوند. به عبارت دیگر، هر چه مقدار و سرعت تهنشینی بنتونیت یا خاک رس در مجاورت پلیمری بیشتر باشد، به همان اندازه آن پلیمر پایدارکننده خوبی برای شیل است. شیل‌های حساس به آب به طور عمده از بنتونیت که یک نوع خاک رس است، تشکیل شده‌اند. شایان ذکر است، کویلیم‌های پیوندی دوخصلتی به دلیل این که اثر چندان زیادی به عنوان غلظت‌دهنده بر خواص رئولوژی سیال حفاری ندارند و نمونه‌ها نیز در حال سکون قرار دارند، این تهنشینی شدن در شرایط آزمایش یاد شده قابل رویت است. اگر از پلیمری که قابلیت ارتقای خواص رئولوژی سیال را از نظر خواص ژل‌گرایی (کاهش گرانروی در اثر افزایش نیروی برشی با حداکثر گرانروی در حالت

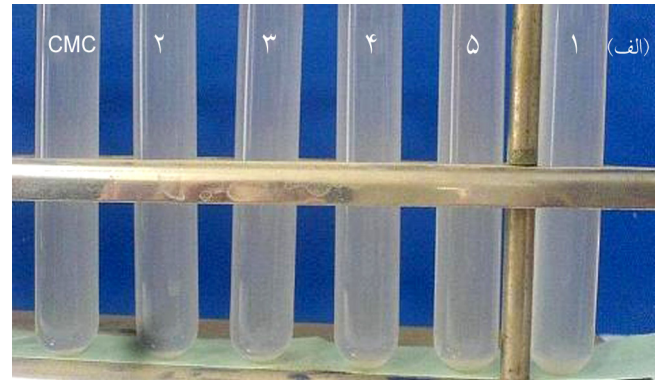
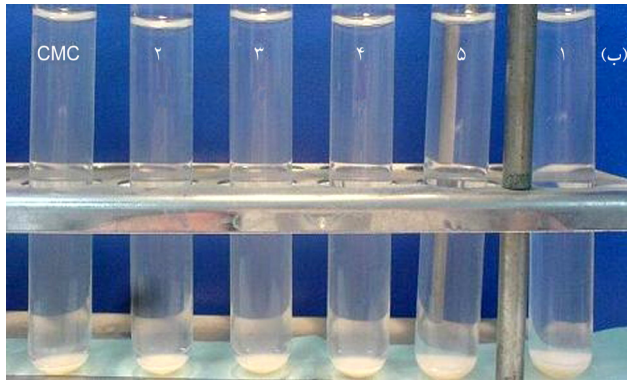
دوخصلتی سنتز شد. سپس، کویلیم‌های پیوندی در فرمول بندی سیال حفاری پایه آبی استفاده شدند و آزمون‌های رئولوژی، اتلاف سیال و بازیابی شیل روی سیال حفاری ساخته شده انجام گرفت. نتایج آزمون‌ها در جدول ۲ آورده شده است. داده‌ها پیش و پس از چرخش در گرمای ۲۵۰ °F (۱۲۱ °C) به مدت ۵ h به دست آمدند. در آزمون اندازه‌گیری بازیابی شیل، نمونه‌های شیل به مدت ۱۶ h در دمای ۲۵۰ °F در معرض سیال ساخته شده در سلول گرمایی همراه با چرخش قرار داده شدند.

با توجه به نتایج درصد بازیابی شیل برای سیال ساخته شده با نشاسته آلمانی و کربوکسی متیل سلولوز (نمونه‌های شاخص) می‌توان مشاهده کرد که شیل بررسی شده حساسیت زیادی به آب دارد، به طوری که حدود ۴۰ درصد در آب پراکنده شده و قابل بازیابی نیست.

بازیابی شیل در مجاورت پلیمرهای رایجی که به عنوان پایدارساز شیل استفاده می‌شوند، در حدود ۹۰ درصد گزارش شده است [۱،۲]. نتایج ارائه شده در جدول ۲ نشان می‌دهد، بازیابی شیل و به عبارت دیگر پایداری شیل به کمک تمام کویلیم‌های پیوندی کربوکسی متیل سلولوز بهتر از نمونه‌های شاخص (نشاسته آلمانی و کربوکسی متیل سلولوز) است و نمونه ۵ (CGD) با پلیمرهای رایج قابل مقایسه است، ضمن این که اتلاف سیال نیز در محدوده قابل قبولی به وسیله کویلیم‌های پیوندی کربوکسی متیل سلولوز (به ویژه نمونه‌های ۲ و ۵) کنترل شده است.

با این حال خواص رئولوژیکی سیال ساخته شده به وسیله کویلیم‌های پیوندی دوخصلتی در مقایسه با کربوکسی متیل سلولوز آنیونی کم است که با توجه به ساختار دوخصلتی نمونه‌ها منطقی است [۱۶]. برای کنترل خواص رئولوژیکی می‌توان پلیمرهای دیگر





شکل ۴- ته نشینی بنتونیت در مجاورت پلیمرهای مختلف: (الف) ۱۵ min پس از مخلوط کردن نمونه پلیمری و بنتونیت و (ب) چهار روز پس از مخلوط کردن نمونه پلیمری و بنتونیت.

CGAD2 (آزمایش‌های ۲ و ۳ در جدول ۱) تقریباً به یک اندازه بود و اندکی از رسوب مشاهده شده در کربوکسی متیل سلولوز بیشتر بود. با دنبال کردن وضعیت نمونه‌ها مشاهده شد، مقدار رسوب تشکیل شده با همان روند اولیه برای نمونه‌های مختلف با زمان به تدریج زیاد می‌شود. در نهایت پس از گذشت ۴ روز (شکل ۴-ب)، تقریباً تمام بنتونیت در نمونه‌های CGA و CGD (آزمایش‌های ۱ و ۵ در جدول ۱) رسوب داده بود به طوری که محلول رویی کاملاً شفاف شده بود و در سایر نمونه‌ها نیز مقدار رسوب تشکیل شده قابل ملاحظه بود. کمترین مقدار رسوب برای مخلوط حاوی کربوکسی متیل سلولوز مشاهده شد. نتایج نشان می‌دهد، کولیمیرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز دوخصلتی در مقایسه با کربوکسی متیل سلولوز، شیل را بهتر پایدار می‌کنند. از طرف دیگر، کولیمیر پیوندی کربوکسی متیل سلولوز آنیونی (نمونه CGA یعنی آزمایش ۱ در جدول ۱) نیز شیل را مشابه با کولیمیر پیوندی دوخصلتی (نمونه CGD یعنی آزمایش ۵ در جدول ۱) به خوبی کنترل می‌کند. در مقالات گزارش شده است، گروه آمیدی پلی آکریل آمید می‌تواند با سطح خاک رس برهم کنش قوی برقرار کند و به موجب آن پلی آکریل آمید در سطح خاک رس جذب و مانع از متورم شدن آن می‌شود [۲۸، ۲۹].

بنابراین، هر چند پلی آکریل آمید پایدارکننده خوبی برای شیل‌های حساس به آب است، اما باید به این نکته توجه داشت که پلی آکریل آمید در شرایط واقعی چاه (دما و فشار زیاد) به راحتی آب کافت می‌شود و به پلی آکریل آمید آب کافت شده تبدیل می‌شود. آب کافت گروه‌های آمیدی و تبدیل آنها به گروه‌های کربوکسیل باعث می‌شود که کولیمیر پیوندی CGA (CMC-g-AM) آنیونی رفتاری مشابه با کربوکسی متیل سلولوز در شرایط واقعی چاه به

سکون) و افزایش نقطه تسلیم را داشته باشد (مانند زیست پلیمر زانتان که استفاده از آن در سیال حفاری رایج است) [۲۷] در فرمول بندی سیال حفاری در کنار کولیمیرهای پیوندی استفاده شود، ته نشین شدن خاک رس در شرایط عملیاتی و واقعی اتفاق نمی‌افتد. در حالی که کولیمیر پیوندی اثر خود را بر پایدارسازی شیل می‌گذارد. افزون بر این، زمانی که غلظت بنتونیت در فرمول بندی سیال حفاری زیاد باشد، از پلیمرهای آنیونی با وزن مولکولی متوسط به منظور جلوگیری از تجمع ذرات خاک رس و بنتونیت نیز استفاده می‌شود. لازم به ذکر است، گردش سیال (به واسطه نیروی برشی وارده شده به سیال) در شرایط عملیاتی نیز مانع از تجمع و ته نشینی بنتونیت می‌شود. در این آزمایش‌ها شرایط به لحاظ خواص رئولوژی طوری طراحی شده است که بتوان ته نشینی خاک رس را مشاهده کرد. مقدار رسوب تشکیل شده در لوله‌های آزمایش در زمان‌های مختلف دنبال شد و رخ داده‌های زیر برای ته نشین شدن سدیم بنتونیت در مجاورت پلیمرها مشاهده شد. پس از گذشت ۱۵ min مقدار جزئی رسوب در تمام نمونه‌ها مشاهده شد (شکل ۴-الف) با این تفاوت که بیشترین رسوب در مخلوط‌های تهیه شده با کولیمیرهای پیوندی CGA (آزمایش ۱ در جدول ۱) و CGD (آزمایش ۵ در جدول ۱) مشاهده شد. در این دو نمونه، مقدار رسوب تشکیل شده تقریباً به یک اندازه بود. در نمونه CGAD3 (کولیمیر پیوندی کربوکسی متیل سلولوز با مخلوط دی آلیل دی متیل آمونیوم کلرید- آکریل آمید به نسبت‌های ۱۰ به ۶، آزمایش ۴ در جدول ۱) هم نسبت به نمونه‌های CGAD1 و CGAD2 (کولیمیرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز با مخلوط دی آلیل دی متیل آمونیوم کلرید- آکریل آمید به ترتیب به نسبت‌های ۶ به ۱۰ و ۲ به ۱۴) رسوب بیشتری مشاهده شد. رسوب تشکیل شده در نمونه‌های CGAD1 و

کربوکسی متیل سلولوز آنیونی سنتز شدند و به عنوان افزودنی سیال حفاری برای پایدارسازی شیل استفاده شدند. پیوندزنی مونومرها روی کربوکسی متیل سلولوز به کمک FTIR بررسی و تأیید شد. نتایج نشان می‌دهد، نوع مونومر و نسبت مونومرها به شدت بر پیش رفت واکنش و درصد پیوندزنی اثر می‌گذارند. نتایج به دست آمده از آزمون‌های سیال حفاری حاکی از این بود که قابلیت پایدارسازی شیل تمام کولپمرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز بهتر از نمونه نشاسته آلمانی بررسی شده و نیز بهتر از کربوکسی متیل سلولوز (نمونه‌های شاخص) است. از میان کولپمرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز، نمونه CGD (CMC-g-DADMAC) بهترین کارایی را نشان می‌دهد به طوری که افزون بر کنترل اتلاف سیال و مقدار آب از دست رفته سیال پس از چرخش در گرما، شیل را به خوبی پایدار کرد. نتایج نشان می‌دهد، کولپمرهای پیوندی دوخصلتی به دلیل برقراری برهم‌کنش قوی با سطح شیل از آب‌دارشدن و تورم شیل به طور مؤثر جلوگیری می‌کنند. از این رو، کولپمرهای پیوندی دوخصلتی گزینه مناسبی برای طراحی سیال حفاری پایه آبی با قابلیت پایدارسازی شیل‌های حساس به آب هستند.

#### قدردانی

از مدیریت پژوهش و فناوری شرکت ملی نفت ایران به دلیل حمایت مالی از این طرح (قرارداد شماره ۸۶۰۴۱-۸۱) تشکر و قدردانی می‌شود.

#### مراجع

1. Fink J.K., *Oilfield Chemicals*, Gulf Professional, USA, 1-33, 2003.
2. ASME Shale Shaker Committee, *Drilling Fluids Processing Handbook*, Gulf Professional, USA, 2005.
3. Salarieh M. and Kharrat R., Effect of DRISPAC Polymer on the Rheological Behavior of Drilling Mud, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **13**, 83-88, 2000.
4. Salarieh M., Babaki E., and Kharrat R., Application of DRISPAC Polymer in the Water Loss Control of Drilling Mud, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **14**, 351-358, 2002.
5. Bazaz A., Mahmoodi Asl S., Fakharian H., and Pourjavadi A., Synthesis of a Triblock Nonionic Copolymer Poly(ricineoleic acid-*b*-ethyleneglycol-*b*-ricineoleic acid) and Investigation of the Stability of Its Associated Water/Oil Emulsion, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **21**, 457-464, 2009.
6. Yang Z. J., An Investigation in the Ways of Enhancing the Inhibitory Performance of Polymer Drilling Fluids, *Oilfield Chem.*, **8**, 93-98, 1991.
7. Patel A.D., Stamatakis E., and Davis E., Shale Hydration Inhibition Agent and Method of Use, *US Pat. 6247543*, 2001.
8. Zhang L.M., New Water-Soluble Cellulosic Poly-

#### نتیجه‌گیری

در این پژوهش، کولپمرهای پیوندی کربوکسی متیل سلولوز دوخصلتی محلول در آب از راه پیوندزنی مونومر کاتیونی دی‌آلیل دی‌متیل آمونیوم کلرید و مخلوط آن آکریل آمید روی سدیم

- mers: A Review, *Macromol. Mater. Eng.*, **286**, 268-275, 2001.
9. Felcht U.E., *Cellulose and its Derivatives: Chemistry, Biochemistry and Applications*, Kennedy J.E., Philips G.O., Wedlock D.J., and Williams P.A. (Eds.), John Wiley and Sons, New York, 273, 1985.
  10. Yao K.J. and Wang M., Synthesis of Starch-*g*-polyacrylamide for Oilfield Drilling Treatments, *Oilfield Chem.*, **4**, 175-179 1987.
  11. Biswal D.R. and Singh R.P., Characterization of Carboxymethyl Cellulose and Polyacrylamide Graft Copolymer, *Carbohydr. Polym.*, **57**, 379-387, 2004.
  12. Zhang L.M., A Review of Starches and their Derivatives for Oilfield Applications in China, *Starch*, **53**, 401-407, 2001.
  13. Clapper D.K. and Watson S.K., Shale Stabilizing Drilling Fluid Employing Saccharide Derivatives, *EP. Pat. 702073*, 1996.
  14. Zhang L.M. and Sun B.W., Inhibition of Water-Soluble Cationic Cellulosic Polymers to Clay Hydration, *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 3088-3093, 1999.
  15. Yin X., Zhang L., and Li Z., Studies on New Amphoteric Cellulose Derivative as Clay- Hydration Inhibitor in Oilfield Drilling Fluid, *J. Appl. Polym. Sci.*, **70**, 921-926, 1998.
  16. Zhang L.M., Tan Y.B., and Li Z.M., Multifunctional Characteristics of New Carboxymethylcellulose-based Graft Copolymers for Oilfield Drilling, *J. Appl. Polym. Sci.*, **77**, 195-201, 2000.
  17. Zhang L.M., Tan Y.B., and Li Z.M., Application of a New Family of Amphoteric Cellulose-based Graft Copolymers as Drilling-mud Additives, *Colloid Polym. Sci.*, **277**, 1001-1004, 1999.
  18. Eyler R.W., Klug E.D., and Diephuis F., Determination of Degree of Substitution of Sodium Carboxymethylcellulose, *Anal. Chem.*, **19**, 24-27, 1947.
  19. Tan Y.B., Zhang L.M., and Li Z.M., Synthesis and Characterization of New Amphoteric Graft Copolymer of Sodium Carboxymethylcellulose with Acrylamide and Dimethylaminoethyl Methacrylate, *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 879-885, 1998.
  20. Zhang L.M., Modification of Sodium Carboxymethylcellulose by Grafting of Diallyldimethylammonium Chloride, *Macromol. Mater. Eng.*, **280/281**, 66-70, 2000.
  21. Abdollahi M., Varamesh A., and Nasiri A., Improvement in the Performance of Potato Starch Used in the Water-based Drilling Fluid via its Chemical Modification by Grafting Copolymerization, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (In Persian)*, **22**, 251-260, 2009.
  22. Zhang L.M. and Chen D.Q., Grafting of 2-(dimethylamino)Ethyl Methacrylate onto Potato Starch Using Potassium Permanganate/Sulfuric Acid Initiation System, *Starch*, **53**, 311-316, 2001.
  23. Adler S.F. and Siegele F.H., *Drilling Mud Additives*, In: *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Mark H.F., Gaylord N.G., and Bikales N.M. (Eds.), Interscience, New York, **5**, 140, 1996.
  24. Deng Y., Dixon J.B., and White G.N., Adsorption of Polyacrylamide on Smectite, Illite and Kaolinite, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, **70**, 297-304, 2006.
  25. Zheng L., Xu S., Peng Y., Wang J., and Peng G., Preparation and Swelling Behavior of Amphoteric Superabsorbent Composite with Semi-IPN Composed of Poly(acrylic acid)/Ca-bentonite/ Poly(dimethyldiallylammonium chloride), *Polym. Adv. Technol.*, **18**, 194-199, 2007.
  26. Kadaster A.G., Guild G.J., Hanni G.L., and Schmidt D.D., Field Applications of PHPA Muds, *SPE Drilling Engineering*, **7**, 191-199, 1992.
  27. Powell J.W., Parks C.F., and Seheult J.M., Xanthan and Welan: The Effects of Critical Polymer Concentration on Rheology and Fluid Performance, Proceedings of International Arctic Technology Conference, Alaska, May 29-31, Paper SPE 22066, 1991.
  28. Sheu J.J. and Perricone A.C., Design and Synthesis of Shale Stabilizing Polymers for Water-Based Drilling Fluids, SPE Annual Technical Conference and Exhibition, Houston, Texas, 2-5 October, Paper SPE 18033, 1988.
  29. Alam M.M., Mina M.F., and Akhtar F., Swelling and Hydration Properties of Acrylamide Hydrogel in Distilled Water, *Polym. Plast. Tech. Eng.*, **42**, 533-542, 2003.