

酰胺基流变性调控剂研制及其作用机制

耿铁^{1,2}, 邱正松¹, 雷明¹, 张伟², 王靖雯¹, 黄维安¹

(1. 中国石油大学(华东)石油工程学院, 山东青岛 266580; 2. 中海油田服务股份有限公司, 河北三河 065201)

摘要:基于分子结构优化设计,研制两种酰胺基流变性调控剂 Amide-1 和 Amide-2,与普通流变性调控剂对比考察其提切效果,并通过乳液液滴粒径和流变性测试,探讨其与乳化剂作用机制。结果表明:Amide-1 和 Amide-2 对有机土/白油分散体系的塑性黏度影响较小,提高切力效果明显,随温度升高切力降低程度小;该流变性调控剂对乳液液滴粒径影响小,有利于乳液稳定,优化乳化剂复配可使粒径变化率由 52.2% 降低至 14%,并能将乳化剂/有机土分散体系低剪切速率下的黏度降低率由 50% 减至 14.1%,高剪切速率下黏度维持在 5 mPa·s,从而有效提高体系结构强度;与乳化剂协同作用使乳液液滴平均粒径变化小,对体系黏度影响小。

关键词:油基钻井液;流变性调控剂;流变性能;乳化剂;乳液稳定

中图分类号:TE 254 **文献标志码:**A

引用格式:耿铁,邱正松,雷明,等.[J]. 酰胺基流变性调控剂研制及其作用机制[J]. 中国石油大学学报(自然科学版),2019,43(3):113-120.

GENG Tie, QIU Zhengsong, LEI Ming, et al. Synthesis and mechanism of amide rheological regulator[J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2019, 43(3): 113-120.

Synthesis and mechanism of amide rheological regulator

GENG Tie^{1,2}, QIU Zhengsong¹, LEI Ming¹, ZHANG Wei², WANG Jingwen¹, HUANG Weian¹

(1. School of Petroleum Engineering in China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, China;
2. China Oilfield Services Limited, Sanhe 065201, China)

Abstract:Two amide rheological regulators named Amide-1 and Amide-2 were developed based on the optimum design of molecular structure. The effects were investigated compared with various common rheological regulators. And the interaction mechanism between developed amide rheological regulators and emulsifiers was investigated through emulsion particle size and rheological properties. It is found that the Amide-1 and Amide-2 show little influence on plastic viscosity of the organic soil/white oil dispersion system. However, they can significantly increase the yield point. As temperature increases, the yield point reduces slowly. And the amide rheological regulators present small effect on emulsion droplets size, which is good for the stability of emulsion. And the compound emulsifiers can reduce the rate of particle size from 52.2% to 14%. Moreover, in the dispersing system of different emulsifiers/organic soil, the rheological regulator can decrease the viscosity reduction rate from 50% down to 14% at a low shear rate range. Meanwhile, the viscosity maintains at 5 mPa·s at a high shear rate in this organic soil system, which thereby effectively improves the structural strength. The synergistic effects of regulator and emulsifier reduce the change of the average particle size of the emulsion droplets, and show slight influence on the viscosity of the system.

Keywords: oil-based drilling fluid; rheological regulator; rheological property; emulsifier; emulsion stability

油基钻井液具有抑制性、抗污染能力强,润滑性好和耐高温等优点,在大斜度井、页岩气井等复杂井段中得到广泛应用^[1-3]。但其流变性调控难,常因为动切力较低导致井眼净化不良、在大斜度井段形成岩

屑床等问题^[4-6]。流变性调控剂能够显著提高油基钻井液的动切力,改善钻井液体系的流变性能。流变性调控剂中多含极性基团,如羟基、酰胺基等,通过静电引力或氢键作用,调节油基钻井液的胶凝结构,保持

适当的弱凝胶性质^[7],分子中的长链之间也可通过缔合形成网状结构,实现提高切力的目的^[8-11]。传统的油基钻井液用流变性调控剂有聚酯、有机土和改性脂肪酸等^[12],有机土在高温下易过度稠化,聚酯和改性脂肪酸等现有聚合物类流变性调控剂难以满足提切要求^[13-18]。笔者研制两种新型油基钻井液用酰胺基流变性调控剂,测试其对有机土/白油分散体系流变性能的影响,与常用商业流变性调控剂进行对比;采用微观粒度分析等手段,评价酰胺基流变性调控剂对乳液稳定性的影响,探讨调控流变性的作用机制。

1 实验材料及仪器

实验材料:无水氯化钙(纯度高于 96.0%),国药集团化学试剂有限公司;二乙烯三胺(灼烧残渣质量分数低于 0.5%),国药集团化学试剂有限公司;油酸(灼烧残渣质量分数低于 0.05%),国药集团化学试剂有限公司;MARCOL 52 白油,埃克森美

孚(中国)投资有限公司;Dynagel 31 有机土,淄博联技化工有限公司;Span80(灼烧残渣质量分数低于 0.5%,水分低于 2.0%),国药集团化学试剂有限公司;正辛醇,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;二甲苯,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;4 种乳化剂为 RHJ-1,RHJ-2,RHJ-3,RHJ-4;3 种商业流变性调控剂为 RS-A,RS-B,RS-C,中海油服研究院。

实验仪器:油浴锅,巩义市予华仪器有限责任公司;WiseTis HG-15D 乳化机,韩国大韩科学有限公司;RS75 型应力流变仪,德国 Haake 公司;XGRL-4A 型高温滚子加热炉,青岛海通达专用仪器厂;Spectrum Two 红外光谱仪,美国 PerkinElmer 公司。

2 合成方法

2.1 二乙烯三胺二油酸酰胺(Amide-1)的合成

二乙烯三胺二油酸酰胺(Amide-1)的结构式和制备流程如图 1 和图 2 所示。

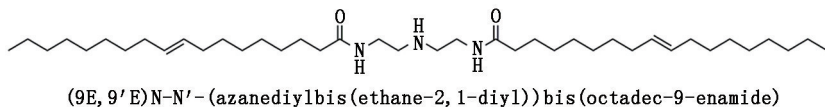


图 1 二乙烯三胺二油酸酰胺的结构式

Fig. 1 Structural formula of diethylenetriamine dioleic acid amide

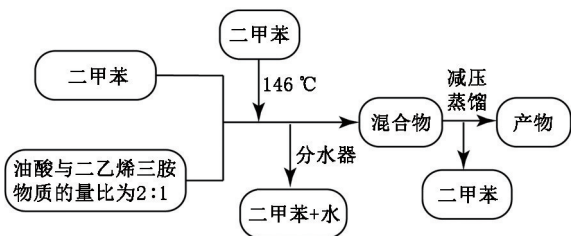


图 2 二乙烯三胺二油酸酰胺合成路线示意图

Fig. 2 Synthetic route diagram of diethylenetriamine dioleic acid amide

2.2 聚二乙烯三胺二聚酸酰胺(Amide-2)的合成

在氮气保护下,按照二聚酸:油酸=0.9:0.1(物质的量之比)加入四口烧瓶中搅拌均匀,加热至 100 °C 维持 15 min;称取与二聚酸和油酸等量的二乙烯三胺,移至恒压滴液漏斗中,在 100 °C 下进行滴加,便于水分排出。滴加完成后将温度缓慢升温至 230 °C,搅拌反应 2 h;反应完成后冷却至 100 °C。160 °C 旋蒸 45 min。反应式见图 3,所用原料二聚酸的结构见图 4 所示。二聚酸分子中含有较多侧链,降低了氢键强度,提高了溶解性,缩聚反应中可加入油酸单体引起链终止,控制相对分子质量。

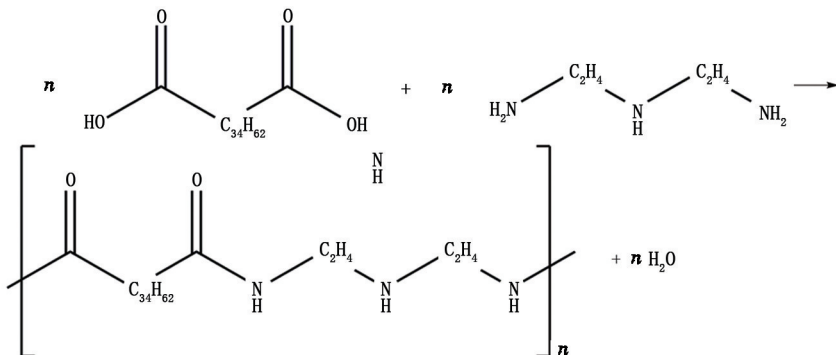


图 3 Amide-2 合成反应式

Fig. 3 Synthetic reaction of Amide-2

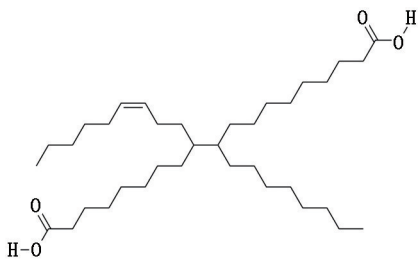


图 4 二聚酸结构式

Fig. 4 Structural formula of dimer acid

3 实验结果及讨论

3.1 红外表征

Amide-1 红外光谱图见图 5。可以看出,合成

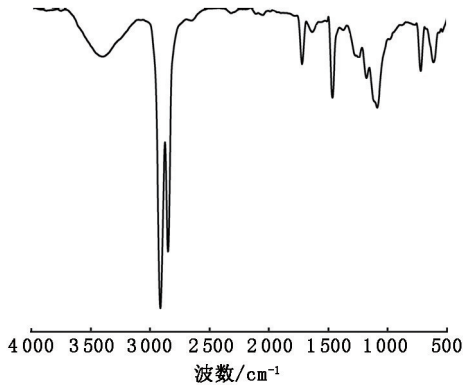


图 5 Amide-1 红外光谱图

Fig. 5 Infrared spectra of Amide-1

的流变性调控剂 Amide-1 的主要峰位置位于 3 286、2 924、2 854、1 645、1 604、1 552、1 467、1 376、1 283、1 087 和 721 cm^{-1} 。在 1 645 cm^{-1} 处的吸收峰对应—CONHR 中 $\text{C}=\text{O}$ 的伸缩振动峰,1 552 和 1 283 ~ 1 087 cm^{-1} 分别对应 N—H 的变形振动和 C—N 伸缩振动。2 924 和 2 854 cm^{-1} 对应— CH_2 伸缩振动,

1 467、1 376 和 721 cm^{-1} 对应烷基链超过 7 个碳的— CH_2 弯曲振动。3 286 cm^{-1} 属于 N—H 的伸缩振动。红外光谱印证设计的分子结构。合成的聚酰胺 Amide-2 是热塑性聚合物,在烷烃类溶剂中可形成较强的结构。

3.2 流变性调控剂对有机土/白油分散体系塑性黏度和动切力的影响

固定有机土 Dynagel 31 的质量分数为 3%,向有机土/白油分散体系中加入质量分数为 1% 不同的流变性调控剂,在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下通过搅拌 30 min 制备分散体系,测试其流变性,结果见图 6。

由图 6 可见,通过 Bingham 模型拟合得到塑性黏度(图 6(a))和动切力(图 6(b)),拟合相关系数均高于 0.99。合成的 Amide-1、Amide-2 与商业流变性调控剂的加入均提高了体系的塑性黏度与结构强度,而高温下对体系塑性黏度影响不大。各体系的结构强度均随着温度升高而降低,形成结构的机制是通过在油相中形成聚集体和在颗粒表面的吸附增加有效体积分数,同时随着温度升高,颗粒之间的相互作用减弱。其中,RS-A 主要作为提切剂使用,RS-B 主要作为增黏剂使用,RS-C 是中海油服现用的流变性调控剂。可看出 Amide-1 的提切性能优于商业产品 RS-C,当温度从 10 $^{\circ}\text{C}$ 升高至 70 $^{\circ}\text{C}$,添加了质量分数为 1% Amide-1 的体系切力值降低约 60%,而添加相同浓度 RS-C 体系的切力值降低达 77%,说明 Amide-1 耐温性较好。制备得到的 Amide-2 由于其结构为聚酰胺结构,具有长链和多个酰胺基团,在油相中可以通过氢键与颗粒结合,起到桥连作用,使其表现出较高的结构强度,提切效果明显优于商业流变性调控剂。

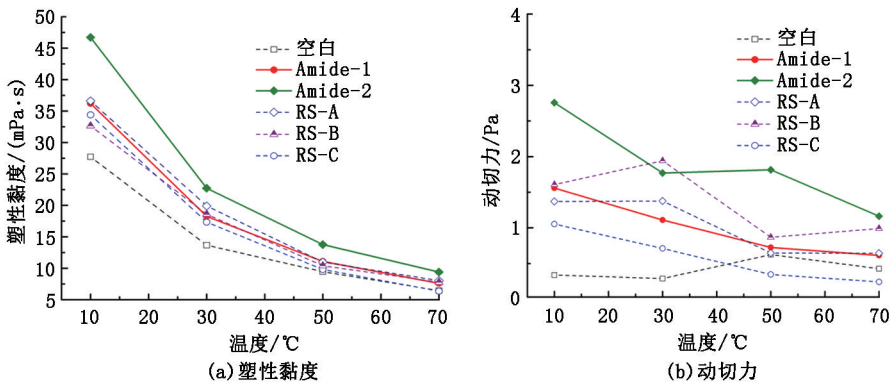


图 6 流变性调控剂和温度对 3% 有机土/白油分散体系塑性黏度和动切力的影响

Fig. 6 Influence of plastic viscosity and yield point of different rheology modifiers under different temperatures on organic soil (3%)/white oil dispersion system

3.3 流变性调控剂与乳化剂作用机制

3.3.1 流变性调控剂对单一乳化剂制备乳液稳定性影响

固定油水比为 8 : 2,水相为 25% (质量分数) 的 CaCl_2 水溶液,流变性调控剂选用 Amide-2,流变性调控剂 Amide-2 与乳化剂加量 (质量分数) 为 3%。混合后,于乳化机 6000 r/min 乳化 5 min 达到稳定。乳化后取部分乳液于显微镜下观测粒径 (图 7),统计老化前乳液滴平均粒径,记于表 1;另一部分静置于 160 ℃ 滚子炉 24 h 后观测乳液变化情况

(图 8、9)。

表 1 老化前乳液滴平均粒径

Table 1 Average particle size of emulsion droplets before aging

编号	乳化剂	Amide-2 加量 (质量分数)/%	平均粒径/ μm
1 [#]	RHJ-1	3	3.5
2 [#]	RHJ-2	3	5.0
3 [#]	RHJ-3	3	5.2
3-1 [#]	RHJ-3	0	6.0
4 [#]	RHJ-4	3	3.5
4-1 [#]	RHJ-4	0	2.3

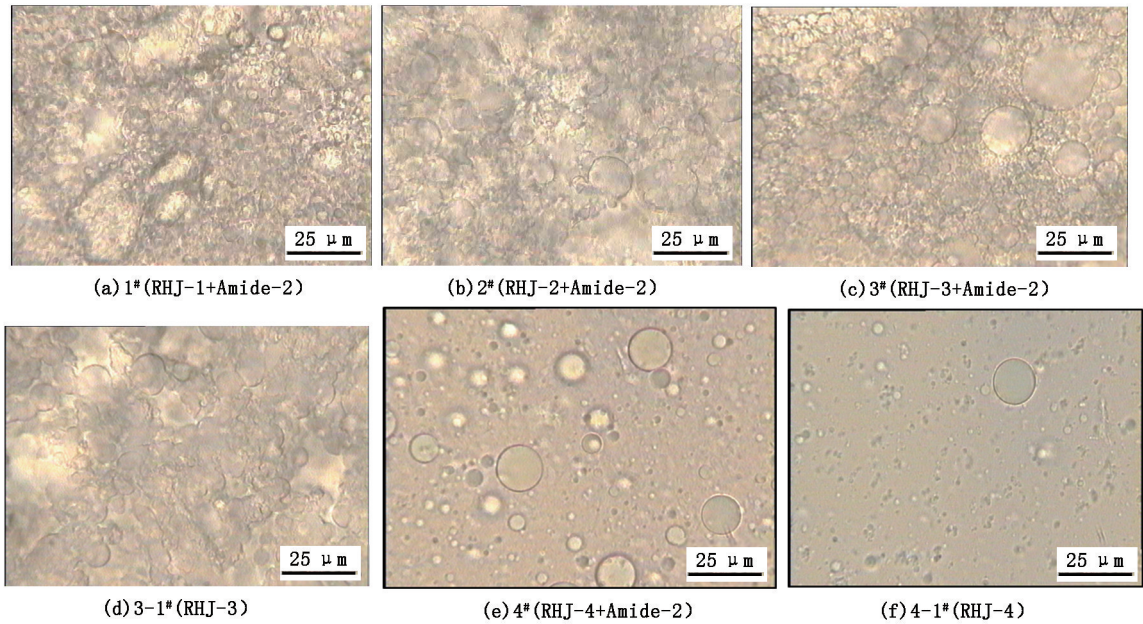


图 7 单一乳化剂与流变性调控剂制备乳液老化前显微镜照片

Fig. 7 Microscope photographs of emulsion droplets made by single emulsifier and rheology modifier before aging

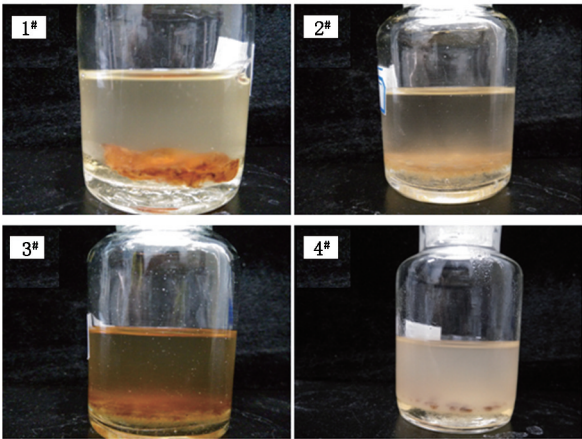


图 8 单一乳化剂与流变性调控剂制备乳液老化后外观

Fig. 8 Appearance of emulsion made by single emulsifier and rheology modifier after aging

由表 1、图 7、图 8 及图 9 看出,在实验条件下,单一的 RHJ-1 与 RHJ-2 不能制备稳定的乳液,添

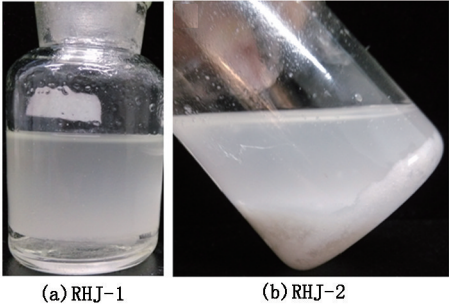


图 9 RHJ-1 与 RHJ-2 制备乳液外观

Fig. 9 Emulsion appearance made by emulsifier-1 and emulsifier-2

加流变性调控剂 Amide-2 后可制备稳定的油包水乳液;RHJ-3、RHJ-4 与流变性调控剂复配较单一乳化剂制备乳液滴粒径变化较小,变化率分别为 13.3% 和 52.2%。酰胺基流变性调控剂既有亲水性的酰胺基团,也有长碳链疏水基团,表现出两亲

性,可起到乳化剂的功用,有利于乳液稳定。经过高温乳液体系均发生油水分离,且 RHJ-1、RHJ-3 与流变性调控剂复配制乳液体系存在棕色黏稠物聚集析出,RHJ-1、RHJ-3 结构中分别含有羧基和磺酸基,高温时与流变性调控剂 Amide-2 发生酸胺反应,产物在体系中的溶解度较低,聚集析出,乳液体系发生油水分离。

3.3.2 流变性调控剂对复配乳化剂制备乳液稳定性影响

固定油水比为 8 : 2,水相为 25% (质量分数) CaCl_2 水溶液,流变性调控剂 Amide-2 与乳化剂加量(质量分数)为 3%,以含有脂肪酸和烷基磺酸的 RHJ-1、RHJ-3 作为主乳,含有酰胺基和羟基的 RHJ

-2、RHJ-4 作为辅乳,按 3 : 1 复配,于乳化机 6 000 r/min 乳化 5 min 达到稳定。乳化后,取部分乳液于显微镜下观测粒径(图 10),统计老化前乳液滴平均粒径(表 2);另一部分静置于 160 ℃ 热滚 24 h 后观测乳液变化(图 11)。

表 2 老化前乳液滴平均粒径
Table 2 Average particle size of emulsion droplets before aging

编号	乳化剂组合	Amide-2 加量 (质量分数)/%	平均粒径/ μm
1 [#]	RHJ-1、RHJ-2	0	4.9
2 [#]	RHJ-1、RHJ-2	3	5.3
3 [#]	RHJ-3、RHJ-4	0	5.0
4 [#]	RHJ-3、RHJ-4	3	4.3

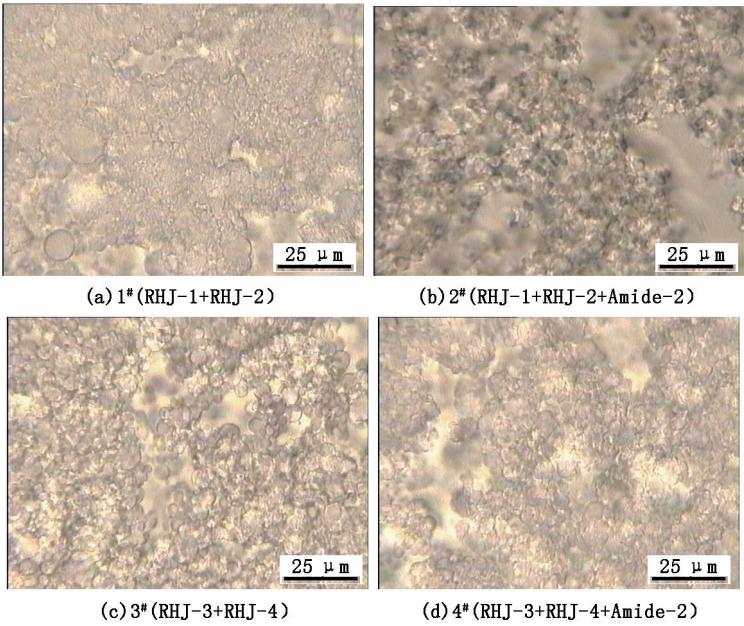


图 10 复配乳化剂与流变性调控剂老化前乳液滴显微镜照片

Fig. 10 Microscope photographs of emulsion droplets of compounding rheology modifier and emulsifiers before aging

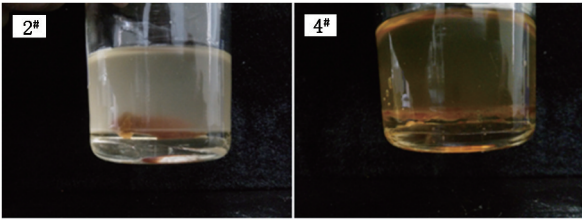


图 11 复配乳化剂与流变性调控剂老化后乳液外观
Fig. 11 Appearance of emulsion made by compounding rheology modifier and emulsifiers after aging

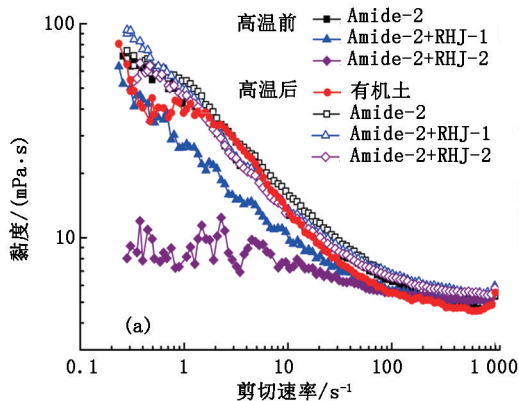
由表 2、图 10 和图 11 可知,老化前,添加流变性调控剂对复配乳化剂制备的乳液滴粒径影响较小,粒径平均值介于复配成分中单一乳化剂与流变性调控剂制备的乳液粒径。其中,RHJ-3、RHJ-

4 与流变性调控剂复配后粒径变化率低至 14.06%,与单一乳化剂与流变性调控剂复配后粒径变化率有很大降低,可见乳化剂复配能更好地稳定乳液;老化后含流变性调控剂的乳液体系发生油水分离并有棕色黏稠物聚集析出,RHJ-1、RHJ-3 高温时与流变性调控剂发生酸胺反应,其产物在体系中的溶解度降低,聚集析出,乳液体系发生油水分离。

3.3.3 流变性调控剂对乳化剂/有机土分散体系流变性能影响

固定油水比为 8 : 2,水相为 25% (质量分数) CaCl_2 水溶液,有机土加量为 3% (质量分数),于 160 ℃ 滚子炉中活化 16 h,冷却后,向有机土分散

体系中分别添加单一/复配乳化剂制备乳化剂/有机土分散体系,通过 RS75 型流变仪测试流变性能



控制剂 Amide-2 对体系老化前后流变性能的影响,并观察乳液滴粒径变化,结果见图 12。

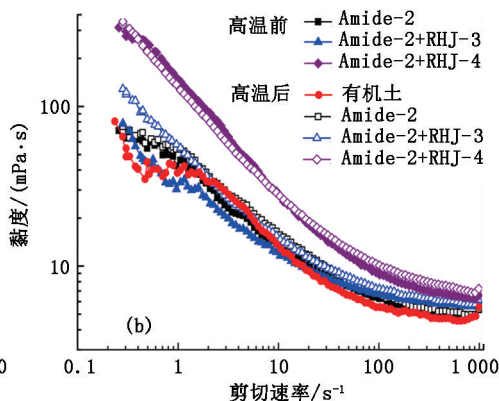


图 12 流变性调控剂与单一乳化剂/有机土体系老化前后的黏度

Fig. 12 Viscosity of single emulsifier/organic soil system with rheology modifier before and after aging

由图 12 可知,添加流变性调控剂后,有效提高了体系低剪切速率下的黏度,纯有机土体系在剪切速率从 0.235 s^{-1} 增加到 0.399 s^{-1} 时黏度降低了约 50%,添加流变性调控剂后降幅为 14.1%;在高剪切应力下的黏度与未添加流变性调控剂黏度基本相同,维持在 $5 \text{ mPa} \cdot \text{s}$,表明流变性调控剂对塑性黏度没有明显影响,而是提高了体系的结构强度,增强了有机土分散体系的沉降稳定性。可见流变性调控剂 Amide-2 结构中的长链和酰胺基团在油相中通过氢键与颗粒结合,起到桥连的作用,使得其表现出较高的结构强度。RHJ-1、RHJ-3 分别与流变性调控剂复配有机土分散体系黏度影响较小,其中 RHJ-1 结构中含羧基,二者高温时会发生酸胺反应;RHJ-3 结构中含有磺酸基,其稳定乳液能力较强,即使与流变性调控剂发生酸胺反应,在较低浓度时仍较好地稳定乳液;RHJ-2 与流变性调控剂复配可明显降低有机土分散体系黏度,导致乳液稳定性变差;RHJ-4 与流变性调控剂均含酰胺基基团,过量的酰胺基表面活性剂发生桥连作用,导致乳液滴絮凝严重,有机土分散体系黏度增幅明显。

流变性调控剂与复配乳化剂/有机土体系老化前后的黏度结果见图 13,复配乳化剂与流变性调控剂老化前乳液滴显微照片见图 14。由图 13、图 14 看出,对于 RHJ-1、RHJ-2 及流变性调控剂 Amide-2 与有机土复配制备的乳液体系,老化前后乳液滴平均粒径几乎没有变化,体系老化前后

黏度增大,明显提高了体系的结构强度,增加了乳液稳定性;RHJ-3、RHJ-4 及流变性调控剂与有机土复配制备的乳液经老化后,乳液滴平均粒径几乎增大了一倍,老化后体系黏度明显降低,乳液滴碰撞几率增大,导致液滴粒径增大。结合图 11 发现,未添加有机土的乳状液高温后均破乳、油水分层,添加有机土的乳状液稳定性较好,未出现油水分层,表明乳化剂与有机土能协同稳定乳液。添加流变性调控剂后,复配体系乳液粒径减小且分散,表明流变性调控剂能改变有机土颗粒亲疏水程度,进而影响乳液滴分散程度,同时与乳化剂共同作用影响乳液滴粒径和体系黏度。乳液滴平均粒径变化越小,对体系黏度影响越弱。

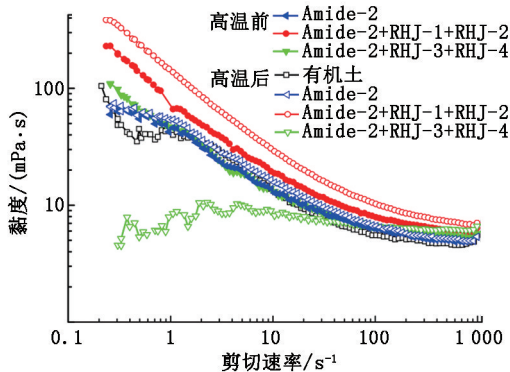


图 13 流变性调控剂与复配乳化剂/有机土体系老化前后的黏度

Fig. 13 Viscosity of compounding emulsifier/organic soil system with rheology modifier before and after aging

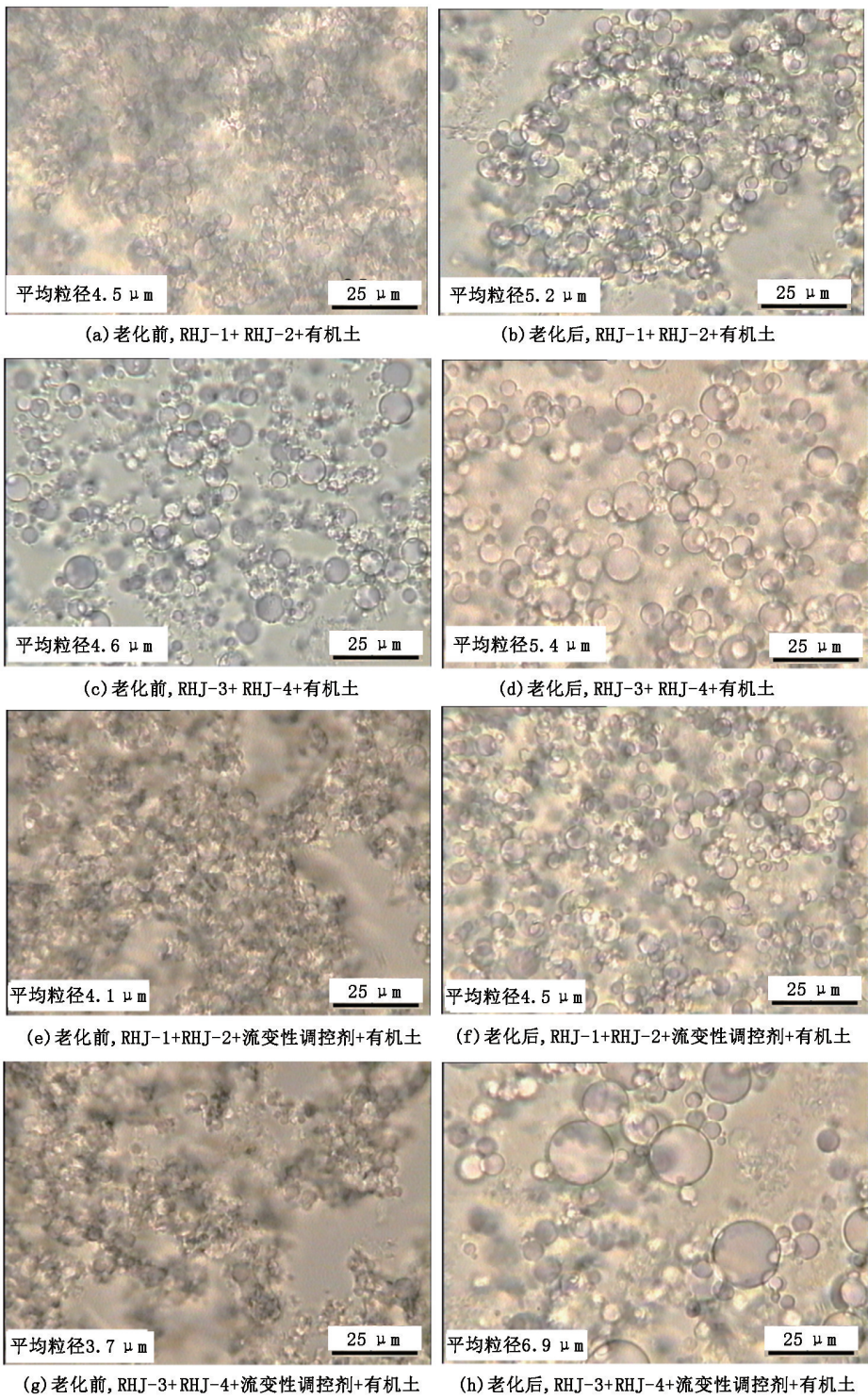


图 14 复配乳化剂与流变性调控剂老化前乳液滴显微镜照片

Fig. 14 Microscope photographs of emulsion droplets of compounding rheology modifier and emulsifiers before aging

4 结 论

(1) 研制的两种流变性调控剂二乙烯三胺二油酸酰胺 (Amide-1)、聚二乙烯三胺二聚酸酰胺 (Amide-2) 对有机土/白油分散体系的塑性黏度影响较小、提高切力效果明显, 随温度增加切力降低幅度

小、耐温性好, 尤其是具有聚合物长链结构的流变性调控剂 Amide-2, 提高动切力的能力更强。

(2) 酰胺基流变性调控剂既有亲水性酰胺基团, 也有长碳链疏水基团, 表现出两亲性, 与乳化剂复配后对乳液滴粒径影响小, 有利于乳液稳定。

(3) 酰胺基流变性调控剂在油相中通过氢键与

颗粒结合,起到桥连作用,可提高有机土分散体系结构强度,与乳化剂共同作用影响体系黏度,乳液滴的平均粒径变化越小,对体系黏度影响越弱。

参考文献:

- [1] 黄红玺,张峰,许明标,等.油包水乳液稳定性影响因素分析[J].断块油气田,2009,16(6):99-101.
HUANG Hongxi, ZHANG Feng, XU Mingbiao, et al. Main influence factors of water-in-oil emulsion stability [J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2009, 16(6): 99-101.
- [2] 王中华.国内外油基钻井液研究与应用进展[J].断块油气田,2011,18(4):533-537.
WANG Zhonghua. Research and application progress of oil-based drilling fluid at home and abroad [J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 2011, 18(4): 533-537.
- [3] ARSLANBEKOV A, SEVODIN N, VALUEV D, et al. Application and optimization of oil-based drilling fluids for ERD wells Ynao Area (Russian)[R]. SPE 136310, 2010.
- [4] 冯萍,邱正松,曹杰,等.国外油基钻井液提切剂的研究与应用进展[J].钻井液与完井液,2012,29(5):84-88.
FENG Ping, QIU Zhengsong, CAO Jie, et al. Progress on study and application on rheology modifier for oil-based mud aboard [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2012, 29(5): 84-88.
- [5] 王显光,李雄,林永学.页岩水平井用高性能油基钻井液研究与应用[J].石油钻探技术,2013,41(2):17-22.
WANG Xianguang, LI Xiong, LIN Yongxue. Research and application of high performance oil base drilling fluid for shale horizontal wells [J]. Petroleum Drilling Techniques, 2013, 41(2): 17-22.
- [6] BASTIDAS H A N, PEREZ J S C, CASTELLANOS C V. Development of an environmentally friendly oil based drilling fluid using castor oil with polar activator and in presence of strong bases lime[R]. SPE 185451-MS, 2017.
- [7] 冯萍,邱正松,曹杰,等.提切剂对合成基钻井液流变性的影响[J].中国石油大学学报(自然科学版),2012,36(6):172-186.
FENG Ping, QIU Zhengsong, CAO Jie, et al. Effects of rheological modifiers on rheological characteristics of synthetic base drilling fluid [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2012, 36(6): 172-186.
- [8] 李美蓉,黄漫,曲彩霞,等.疏水缔合型和非疏水缔合型驱油聚合物的结构与溶液特征[J].中国石油大学学报(自然科学版),2013,37(3):167-171.
LI Meirong, HUANG Man, QU Caixia, et al. Structure and solution properties for HPAM and AHPAM used in oil displacement polymer [J]. Journal of China University of Petroleum (Edition of Natural Science), 2013, 37(3): 167-171.
- [9] 张现斌,赵冲,王伟忠,等.矿物油基钻井液低剪切流变行为调节技术研究[J].中国石油勘探,2015,20(4):63-70.
ZHANG Xianbin, ZHAO Chong, WANG Weizhong, et al. Technologies to modify low-shear rate rheology behaviors of mineral oil based drilling fluids [J]. China Petroleum Exploration, 2015, 20(4): 63-70.
- [10] 李舟军,王显光,王松.一种油基钻井液用支化型流变调控剂及其应用[J].长江大学学报(自然科学版),2018,15(7):53-57.
LI Zhoujun, WANG Xianguang, WANG Song. A branched flow pattern regulator for oil-based drilling fluid and its application [J]. Journal of Yangtze University (Natural Science Edition), 2018, 15(7): 53-57.
- [11] SHAHBAZI K, MEHTA S, MOORE R, et al. Oxidation as a rheology modifier and a potential cause of explosions in oil and synthetic-based drilling fluids [R]. SPE 105935, 2007.
- [12] 史赫.油基钻井液用流变调控剂的研制[D].北京:中国石油大学(北京),2016.
SHI He. The development of flow pattern regulator for oil based drilling fluids [D]. Beijing: China University of Petroleum (Beijing), 2016.
- [13] JAMES R W, NAVESTAD P, SCHEI T, et al. Improving the working environment and drilling economics through better understanding of oil based drilling fluid chemistry [J]. SPE Drilling & Completion, 2000, 15(4):254-260.
- [14] HILFIGER M G, THAEMLITZ C J, MOELLENDICK E. Investigating the chemical nature of flat rheology [R]. SPE 180320-MS, 2016.
- [15] 米远祝,罗跃,李建成,等.油基钻井液聚合物增黏剂的合成及性能研究[J].钻井液与完井液,2013,30(2):6-9.
MI Yuanzhu, LUO Yue, LI Jiancheng, et al. Synthesis and performance evaluation of polymer viscosifier for oil-based drilling fluid [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2013, 30(2): 6-9.
- [16] MAGHRABI S S, MILLER J J, SHUMWAY W W, et al. Suspension characteristics in invert emulsions; US8691733B2 [P]. 2014-04-08.
- [17] DINO D, THOMPSON J, GEURTSEN R. Thermally stable compositions and use thereof in drilling fluids; US20100009873A1 [P]. 2010-01-14.
- [18] 周金位.油基钻井液用流变调控剂的研制及性能研究[D].成都:西南石油大学,2015.
ZHOU Jinwei. Development and performance study of flow regulators for oil-based drilling fluid [D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2015.

(编辑 刘为清)