

## 缓膨型核壳纳米微球的制备及性能

左巧林<sup>1</sup>, 仝其雷<sup>2\*</sup>, 范振忠<sup>2</sup>, 刘庆旺<sup>2</sup>, 乔三原<sup>3</sup>, 郑弘扬<sup>1</sup>

(1. 东北石油大学 提高油气采收率教育部重点实验室, 黑龙江 大庆 163318; 2. 东北石油大学环渤海能源研究院, 河北 秦皇岛 066004; 3. 东北石油大学秦皇岛分校, 河北 秦皇岛 066004)

**摘要:** 为解决油田用聚合物微球尺寸较大, 并且前期膨胀过快而难以注入的问题, 以丙烯酰胺 (AM)、丙烯酸 (AA)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS) 和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC) 为聚合单体, 采用反相乳液二次聚合法, 首先制备了阴离子核体微球, 通过加入带有阳离子单体 DMC 的壳体材料和阳离子引发剂偶氮二异丁基脒盐酸盐 (AIBA), 利用阴阳离子的相互作用及阳离子引发机制, 制备了核壳纳米微球 (PAE 微球)。采用 FTIR、TGA、<sup>1</sup>HNMR、SEM 和 TEM 对其进行了表征, 通过盐溶液溶解实验和界面张力测定, 评价了 PAE 微球的化学稳定性、界面张力和润湿能力。通过吸水膨胀实验和模拟填砂管实验, 评估了 PAE 微球的吸水膨胀性能和调驱性能。结果表明, 质量分数 0.5% 的 PAE 微球乳液可将界面张力从 70.10 mN/m 降至 1.12 mN/m。在 65 °C 下, PAE 微球可缓膨 35 d, 膨胀倍数可达 13.51。PAE 微球的采收率为 72.34%, 采收率增幅可达 18.45%。  
**关键词:** 反向乳液法; 核壳纳米微球; 油田调驱; 提高采收率; 缓膨性能; 二次聚合; 油田化学品

中图分类号: TE39 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 10-2288-11

## Preparation and properties of slow-expanding core-shell nanospheres

ZUO Qiaolin<sup>1</sup>, TONG Qilei<sup>2\*</sup>, FAN Zhenzhong<sup>2</sup>, LIU Qingwang<sup>2</sup>,  
QIAO Sanyuan<sup>3</sup>, ZHENG Hongyang<sup>1</sup>

(1. Key Laboratory of Enhanced Oil and Gas Recovery of Ministry of Education, Northeast Petroleum University, Daqing 163318, Heilongjiang, China; 2. Bohai Energy Research Institute of Northeast Petroleum University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China; 3. Qinhuangdao Branch, Northeast Petroleum University, Qinhuangdao 066004, Hebei, China)

**Abstract:** In order to address the problem of large size and the difficulty in injection due to the rapid expansion rate in the early stage associated with polymer microspheres for oilfield use, anionic core microspheres were prepared by reverse emulsion secondary polymerization using acrylamide (AM), acrylic acid (AA) and methyl acryloxyethyl trimethyl ammonium chloride (DMC) as polymeric monomers, and interacted with cationic monomer DMC shell material and cationic initiator azodibutyramide hydrochloride (AIBA) to obtain core-shell nanospheres (PAE microspheres), which were characterized by FTIR, TGA, <sup>1</sup>HNMR, SEM as well as TEM, evaluated by salt solution dissolution experiment and interfacial tension measurement for chemical stability, interfacial tension and wetting ability, and analyzed by water absorption and expansion experiments and simulated sand tube experiments for water absorption and expansion performance. The results showed that PAE microsphere emulsion with 0.5% mass fraction could reduce the interfacial tension from 70.10 mN/m to 1.12 mN/m. At 65 °C, PAE microspheres could be slowly expanded for 35 d, with the expansion ratio reaching 13.51, the oil repulsion rate 72.34%, and the recovery increased by 18.45%.

**Key words:** reverse emulsion method; core-shell nanospheres; oilfield profile control and flooding; enhanced oil recovery; slow-expanding performance; secondary polymerization; oil field chemicals

收稿日期: 2024-10-20; 定用日期: 2024-12-13; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240802

基金项目: 国家自然科学基金项目 (52478237)

作者简介: 左巧林 (1997—), 男, 硕士生, E-mail: zuoqiaolin@163.com. 联系人: 仝其雷 (1991—), 男, 讲师, E-mail: neputongqilei@163.com.

随着石油的不断开发, 大部分油田已进入高含水期或特高含水期的开发阶段<sup>[1]</sup>, 非均质性特征凸显。由于高渗透区域的存在, 注入水优先沿高渗透通道流动<sup>[2]</sup>。70%以上的剩余油滞留在注水无法到达的低渗透区域<sup>[3]</sup>。水驱是提高原油采收率的重要技术手段<sup>[4-5]</sup>, 但长期水驱后易发生水窜, 尤其是稠油和非均质油藏更是如此<sup>[6-7]</sup>。注入水一旦沿高渗透水通道流入生产井, 含水率将迅速上升, 产油量将显著下降。为了降低这些地区的含水率, 提高注入水波及系数<sup>[8]</sup>, 需要进行调剖堵水, 聚合物驱法是主要技术之一<sup>[9-11]</sup>。其中, 常用的方法包括注入聚合物<sup>[12]</sup>、胶凝体系<sup>[13]</sup>、颗粒体系<sup>[14]</sup>、泡沫<sup>[15]</sup>等。在这些化学方法的调剖剂中, 聚合物存在封堵能力差的缺点<sup>[16]</sup>, 原位凝胶体系存在成胶时间难以控制的问题<sup>[17]</sup>, 泡沫作为消泡剂存在有效期短的问题<sup>[18]</sup>。因此, 具备良好的封堵能力和较低的成本的颗粒体系, 包括预交联凝胶颗粒和聚合物微球<sup>[19-22]</sup>, 已被许多油田用于调剖堵水处理。特别是聚丙烯酰胺 (PAM) 型微球<sup>[23-24]</sup>, 具有尺寸可控<sup>[25]</sup>、水中分散性好、易于进入深部地层、油藏温度下吸水膨胀等特点, 被广泛用于调剖堵水处理。PAM 微球在石油工业中的研究和应用主要集中于提高采收率领域, 尤其是在三次采油技术中, 作为调剖堵水剂和驱油剂具有显著作用。PAM 微球被广泛应用于油田的调剖堵水作业中, 以解决地层渗透率差异导致的水窜问题。PAM 微球在注入地层后, 吸水膨胀形成柔软的胶质颗粒, 能够填充高渗透层孔隙, 降低水的流动能力。因此, 在油田深部调剖堵水领域, PAM 型微球展现出了其独特的应用潜力。

WANG 等<sup>[26]</sup>以 2-丙烯酰胺十六烷磺酸为疏水单体, 采用反悬浮聚合技术合成了一类疏水缔合聚合物微球 [P(AM-S)], 经流体动力学尺寸、形貌、微观结构和荧光分析和缔合行为、作用机理探究, 发现 P(AM-S) 的临界缔合质量浓度为 5000 mg/L。当微球质量浓度达到临界缔合质量浓度时, 微球聚集成片状区域。随着 NaCl 浓度的增加, 微球的平均粒径和表观黏度均呈先减小后增大的趋势, 表现出优异的耐盐性。然而, 常规的 PAM 型微球在前期阶段存在快速膨胀的问题, 这限制了其在地层深部的运移距离, 影响了其封堵效果。并且, 由于 PAM 型微球分子尺寸较大, 难以注入, 导致其在提高采收率方面的应用受到限制。

本文拟采用反相乳液二次聚合法, 制备缓膨型核壳纳米微球。首先通过乳液第一次聚合制备具有阴离子特性的核体微球。在此基础上, 通过加入含有阳离子单体的壳体材料与阳离子引发剂进行二次聚合。在二次聚合过程中, 利用阴阳离子间的静电相互吸引作用以及阳离子引发剂的机制, 进一步制

备具备缓膨特性的核壳型纳米微球。通过 FTIR、TGA、<sup>1</sup>HNMR、SEM 和 TEM 表征分析核壳型纳米微球的化学结构、热稳定性及微观形态, 测试其在实际应用中的吸水膨胀能力与调驱性能。以期为油田调驱领域提供一种核壳微球的制备策略与方法。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

改性交联剂 (AE, 自制<sup>[27]</sup>, 以甲基丙烯酸二甲氨基乙酯与氯乙酸钠为原材料, 采用季铵化反应制备)、丙烯酰胺 (AM)、过硫酸铵 (APS)、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵 (DMC)、丙烯酸 (AA)、*N,N'*-亚甲基双丙烯酰胺 (MBA)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸 (AMPS), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 吩噻嗪、氯乙酸钠, 分析纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 聚乙二醇二丙烯酸酯 (PGE), 分析纯, 湖北成丰化工有限公司; 偶氮二异丁基脒盐酸盐 (AIBA), 分析纯, 广州瑞狮生物科技有限公司; Span80、Tween80, 化学纯, 西陇科学股份有限公司; OP-10, 化学纯, 山东优索化工科技有限公司; 白油, 工业级, 北京京润嘉源科技有限公司; 过硫酸铵 (APS)、亚硫酸氢钠 (SHS), 分析纯, 沈阳市华东试剂厂。

KX-1613QTD 型超声振荡仪, 北京科玺有限公司; STA1150 型同步热分析仪 (TGA), 上海众路实业有限公司; NKT-N9 型纳米激光粒度分析仪, 山东耐克特分析仪器有限公司; JYW-200 型表面张力测试仪, 承德优特检测仪器有限公司; EscaLab 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪 (XPS), 美国 Thermo Fisher Scientific 公司; 恒温水浴箱, 自制; 砂管, 自制; JS94 系列微电泳仪, 上海中晨数字技术设备有限公司。

### 1.2 方法

#### 1.2.1 核壳型纳米微球制备

##### 1.2.1.1 原料液配制

核体溶液配制: 称取 AA (3.20 g) 和 AE (0.50 g) 溶于去离子水 (12.78 g) 中, 搅拌至完全溶解, 用浓度 1 mol/L 的 NaOH 溶液调节溶液 pH=7~8, 控制温度在 30 °C 以下, 再加入 AM (8.70 g) 和 MBA (0.16 g), 加入一定量去离子水, 使体系中单体 (AA+AM) 总质量分数为 50%, 最后加入占单体总质量 0.3% 的水溶性引发剂 APS 后, 搅拌至均匀, 得到核体溶液 A。

油相配制: 配制  $m(\text{Span80}) : m(\text{Tween80}) = 3 : 1$  的复配乳化剂, 将其 (6.55 g) 加入到白油 (32.00 g) 中, 搅拌均匀, 得到复配乳化剂质量分数 17% 的油相。

壳体溶液配制: 配制质量分数 30% 的 AM 水溶液

(10.0 g), 加入阳离子单体 DMC(0.6 g)、PGE(0.5 g) 和 AMPS(0.5 g), 搅拌均匀, 得到壳体溶液 B。

1.2.1.2 聚合反应

第一次聚合: 将油相加入装有电动搅拌装置的三口烧瓶, 在常温下, 缓慢加入核体溶液 A 后通氮气, 保持转速 300 r/min 预乳化 30 min, 然后滴加占核体溶液 A 总质量 0.3% 的引发剂 SHS, 调整转速至 500 r/min, 同时升温至 50 °C 反应 2 h, 得到核体微球乳液。

第二次聚合: 第一次聚合反应完成后, 降温至常温, 将壳体溶液 B 加入核体微球乳液中, 通氮气 30 min, 然后加入水溶性引发剂 AIBA(占 AA+AM 总质量的 0.5%) 引发第二次聚合反应, 同时升温至 65 °C 继续反应 2 h 后得到核壳微球乳液, 记为 PAE 微球乳液。将 PAE 微球乳液用无水乙醇破乳, 并进行反复洗涤, 经过沉淀和减压抽滤后, 放在 60 °C 烘箱中干燥 12 h, 得到核壳型缓膨微球粉末。

PAE 微球乳液制备过程如图 1 所示。

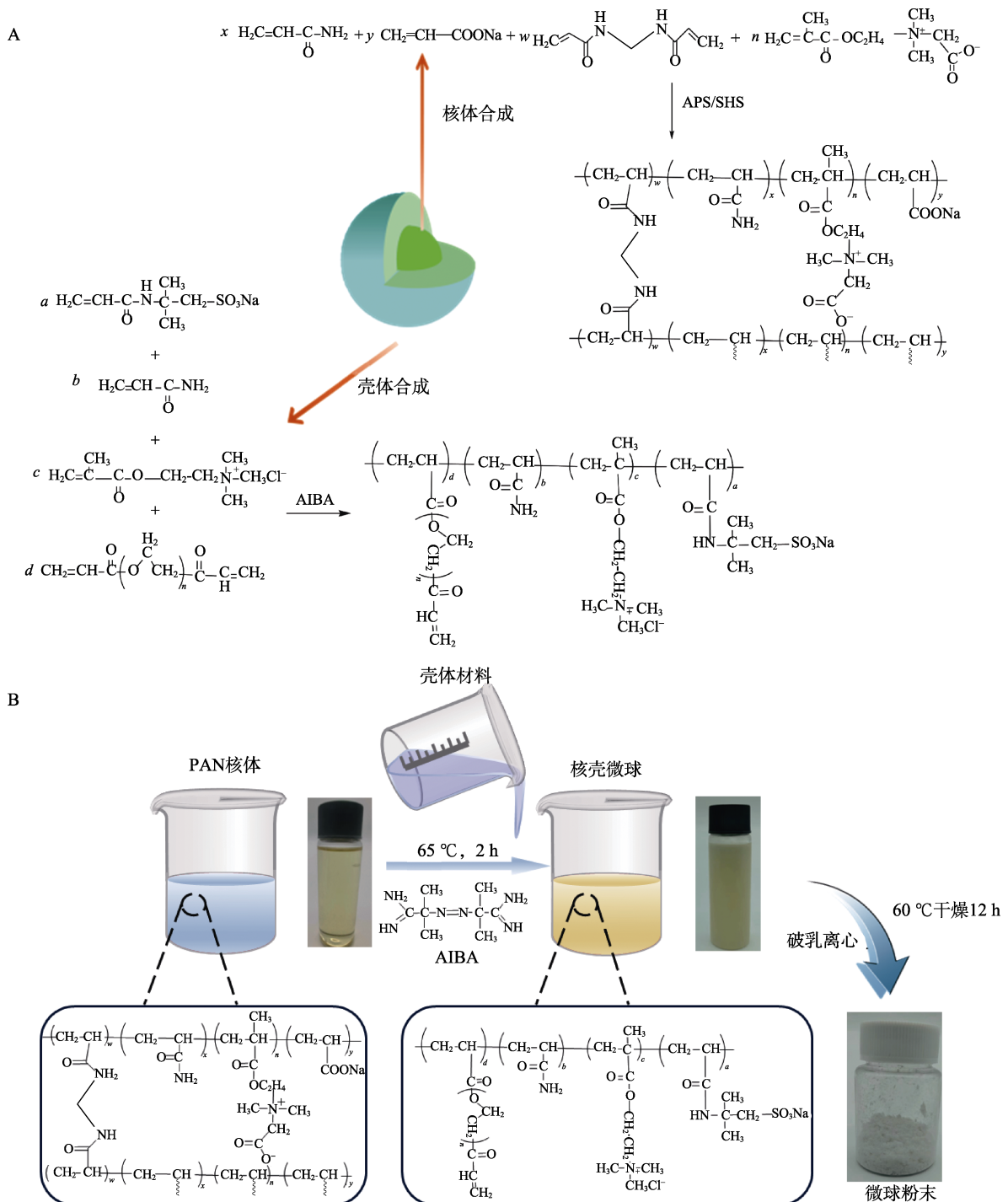


图 1 反相乳液二次聚合法制备核壳微球示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of core-shell nanospheres by reverse emulsion secondary polymerization method

### 1.2.2 聚合物微球制备

通过反相悬浮技术制备常规的聚合物微球<sup>[28]</sup>。首先, 将白油 (42.0 g) 和 OP-10 (7.7 g) 混合均匀后, 加入 250 mL 三口烧瓶中, 然后通入氮气除氧 10 min, 形成油相。将去离子水 (38.6 g)、AM (9.0 g) 和 AMPS (1.0 g) 混合溶解, 并使用质量分数 20% 的 NaOH 溶液调节 pH = 7~8, 再加入质量分数 2% 的 MBA 水溶液 (0.5 mL), 搅拌至完全溶解, 形成水相。使用恒压滴液漏斗将水相缓慢滴入三口烧瓶中的油相中, 同时启动搅拌器, 600 r/min 搅拌 1 h。随后, 将温度提升至 40 °C, 并加入质量分数 3% 的 APS 水溶液 (0.5 mL) 和质量分数 1% 的 SHS 水溶液 (0.4 mL), 300 r/min 搅拌 3 h。最终得到乳白色的聚合物微球乳液, 记为 PAM 微球乳液。

### 1.3 表征与测试

FTIR 测试: KBr 压片法, 波数范围 4000~400  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 32 次。

TGA 测试: 将 PAE 和 PAM 微球粉末进行热稳定性测试。氮气氛围, 升温范围为 25~450 °C, 升温速率 10 °C/min。

SEM 测试: 样品喷金, 低位二次电子 (LEI) 模式, 工作电流 20  $\mu\text{A}$ , 电子加速电压 10.0 kV。

TEM 测试: 工作电压 200 kV, 分辨率 0.24 nm。

Zeta 电位测试: 采用微电泳仪对核壳微球的核体溶液以及制备后的核壳微球溶液进行了电位测试。

粒度测试: 将核壳微球乳液按体积比 1 : 50 溶于去离子水, 超声振荡 10 min, 使用纳米激光粒度分析仪对 PAE 微球进行粒径分布测试。

偏光显微镜测试: 采用无水乙醇稀释核壳型 PAE 微球和 PAM 微球, 然后将样品置于超声振荡仪中以确保均匀分散。接着, 使用一次性胶头滴管吸

取少量分散后的样品, 均匀地涂覆在载玻片上, 并将其置于偏光显微镜下进行观察。

XPS 测试: 利用 X 射线光电子能谱仪测试微球粉末结构, Al  $K_{\alpha}$  为射线源, 并以 C 1s (284.8 eV) 为基准对数据进行校正。测量角度 90°, 测量深度 10 nm。

### 1.4 吸水膨胀性能测试

称取 PAE 和 PAM 微球乳液, 分别放入去离子水中配制成质量分数 0.5% 的 PAE 和 PAM 分散液, 置于 45、55、65 °C 恒温箱, 每隔 5d 取出样品, 采用纳米激光粒度分析仪测定其平均粒径。根据式 (1) 计算纳米微球的膨胀倍数。

$$\text{膨胀倍数} = D_2/D_1 \quad (1)$$

式中:  $D_2$  和  $D_1$  分别为膨胀后和膨胀前纳米微球平均粒径, nm。

### 1.5 界面张力测试

分别将表面活性剂十二烷基苯磺酸钠、PAM 微球乳液和 PAE 微球乳液分散在去离子水中形成质量分数为 0.5% 的分散体系。根据 SY/T 5370—2018 《表面及界面张力测定方法》, 利用表面张力测试仪, 采用圆环法在室温下测定去离子水、PAM 乳液分散体 ( $p_1$ )、表面活性剂分散体以及 PAE 乳液分散体 ( $p_2$ ) 的界面张力。

### 1.6 稳定性测试

将核壳微球乳液与饱和 NaCl 溶液, 按照体积比 9 : 1、8 : 2、7 : 3、6 : 4、5 : 5、4 : 6 混合, 静置 24 h 后观察乳液状态。

将核壳微球乳液分散在不同质量分数 (1%、3%、5%、10%、15%) 的 NaCl 溶液中, 然后测量其粒径分布。

### 1.7 物模调驱性能测试

调驱装置流程示意图如图 2 所示。

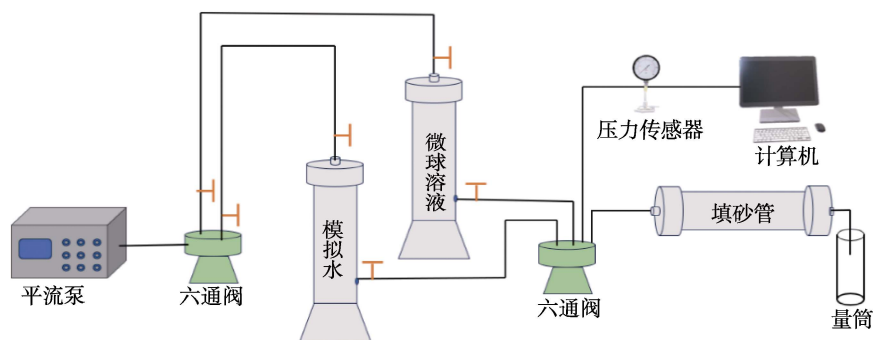


图 2 调驱装置流程示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the drive device

首先, 对砂管进行完全填充并测定其干质量  $m_{\text{砂管d}}$  (g), 随后注入饱和模拟水并测定其湿质量  $m_{\text{砂管w}}$  (g)。根据式 (2) 计算砂管的孔隙率, 测定

达到压力平衡状态下的压差  $\Delta p$  (MPa)。然后, 依据达西定律 [式 (3)] 计算砂管的渗透率 ( $K_a$ , mD); 其次, 向砂管内注入模拟原油, 并记录排出的水体

积 ( $V_1$ , mL), 即原油饱和体积, 随后将原油置于 90 °C 的恒温箱中老化 24 h; 之后, 进行一次水驱实验, 直至砂管出口的含水率 > 98%, 根据式 (4) 计算一次水驱的采收率; 然后, 注入质量浓度 5000 mg/L 的微球调驱剂, 注入量为 1 PV (孔隙体积), 记录压差  $p_1$  (MPa), 并将砂管两端封闭后置于 80 °C 恒温箱中恒温 5、20、35 d; 最后, 进行二次水驱, 直至出口的含水率再次 > 98%, 记录过程中排出液的体积  $V$  (mL)、压差  $p_2$  (MPa) 和砂管的渗透率  $K_b$  ( $10^{-3} \mu\text{m}^2$ )。在整个实验过程中, 泵注流速维持在 1 mL/min。最终, 根据式 (5) 和 (6) 计算采收率 (%) 和含水率 (%)。

$$\Phi / \% = \frac{(m_{\text{砂管w}} - m_{\text{砂管d}})}{\rho_{\text{水}} V_{\text{砂管}}} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $\Phi$  为砂管的孔隙率, %;  $\rho_{\text{水}}$  为注入水的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $V_{\text{砂管}}$  为砂管的体积,  $\text{cm}^3$ 。

$$K_a = \frac{Q\mu L}{A\Delta P} \quad (3)$$

式中:  $Q$  为流速, mL/min;  $\mu$  为流体的黏度,  $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ,  $L$  为砂管的长度, cm;  $A$  为砂管的横截面积,  $\text{cm}^2$ ;  $\Delta P$  为达到压力平衡状态下的压差, MPa。

$$\eta_1 / \% = V_2 / V_1 \times 100 \quad (4)$$

式中:  $\eta_1$  为一次水驱的采收率, %;  $V_2$  为一次采出液中的油体积, mL;  $V_1$  为原油饱和体积, mL。

$$\eta_2 / \% = V_3 / V_1 \times 100 \quad (5)$$

式中:  $\eta_2$  为二次水驱的采收率, %;  $V_3$  为二次采出液中的油体积, mL;  $V_1$  为原油饱和体积, mL。

$$\gamma / \% = V_{\text{水}} / V_{\text{总}} \times 100 \quad (6)$$

式中:  $\gamma$  为含水率, %;  $V_{\text{水}}$  为排出液中水的体积, mL;  $V_{\text{总}}$  为排出液的体积, mL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表征结果分析

#### 2.1.1 FTIR

图 3 为 PAE 微球粉末和 PAM 微球粉末的 FTIR 谱图。

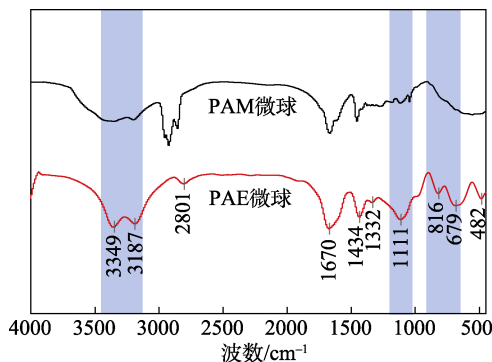


图 3 PAE 微球和 PAM 微球的 FTIR 谱图

Fig. 3 FTIR spectra of PAE microspheres and PAM microspheres

从图 3 可以看出, 3349、3187  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{NH}_2$  的 N—H 伸缩振动吸收峰; 2801  $\text{cm}^{-1}$  处为饱和  $-\text{CH}_2-$ 、 $-\text{CH}$  上 C—H 伸缩振动吸收峰; 1670  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CONH}_2$  中 C=O 的特征吸收峰; 1434  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{OH}$  面内弯曲特征峰; 与 PAM 微球不同的是, PAE 微球在 816  $\text{cm}^{-1}$  处为阳离子单体 DMC 中季铵盐  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  的特征峰; 679  $\text{cm}^{-1}$  处为 C—H 面外弯曲振动峰; 1332、1111  $\text{cm}^{-1}$  处为 PGE 中 C—O—C 醚键的特征峰。表明成功制备了 PAE 微球, 符合设计的分子结构。

#### 2.1.2 TGA

图 4 为 PAE 微球粉末的 TGA 和 DTG 曲线。

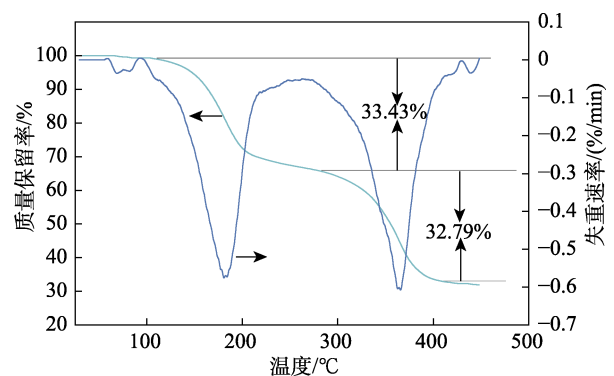


图 4 PAE 微球的 TGA 和 DTG 曲线

Fig. 4 TGA and DTG curves of PAE microspheres

从图 4 的 TGA 曲线可以看出, PAE 微球热分解主要分为 3 个阶段。第一阶段为 25~124 °C, 其特点是微球表面的水分的挥发过程, 质量损失约 3%。第二、第三阶段为 PAE 微球的热分解阶段: 第二阶段为 124~290 °C, 其中主要是由于微球壳的酰胺键和酯键分解, 导致质量损失 33.43%; 第三阶段为 290~409 °C, 其质量减少主要是由于 PAE 微球中的 PAM 微球主链的基团分解, 导致质量损失 32.79%。

#### 2.1.3 $^1\text{H}$ NMR

图 5 为 PAE 微球的壳体和核体的  $^1\text{H}$ NMR 谱图。

从图 5a 可以看出,  $\delta$  4.60 处为溶剂重水 ( $\text{D}_2\text{O}$ ) 峰;  $\delta$  1.35 为 AMPS 中甲基氢的峰;  $\delta$  1.45~1.70、2.00~2.31 分别为聚合物骨架亚甲基氢和次甲基氢的峰;  $\delta$  3.12 为 DMC 中季铵盐基团中甲基氢的峰及 DMC 中与叔胺基相连的甲基氢的峰, 且未出现烯氢峰。

从图 5b 可以看出,  $\delta$  1.08~1.83 处为亚甲基氢质子峰;  $\delta$  1.86~2.27 处为主链甲基氢质子的特征峰, 这两个峰是分开的。对于聚丙烯酸, 在  $\text{D}_2\text{O}$  中, 亚甲基质子的峰值位于  $\delta$  1.44~2.10, 甲基质子的位移位于  $\delta$  3.24~4.93。这意味着聚丙烯酰胺的质子峰与聚丙烯酸的质子峰部分重叠。因此, 在 PAE 微球的球核的  $^1\text{H}$ NMR 谱图中, 亚甲基和甲基质子的峰连接在一起, 形成一个大峰。

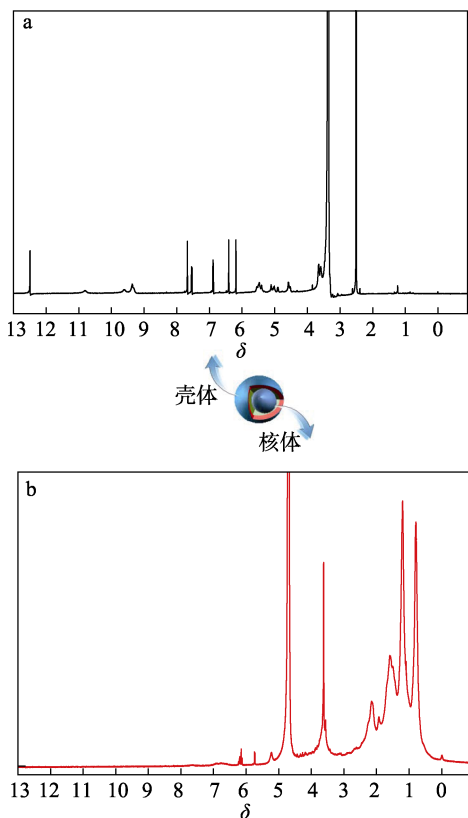


图 5 PAE 微球的壳体 (a) 和核体 (b) 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图  
Fig. 5 <sup>1</sup>H NMR spectra of microspheres with shell (a) and core (b) structures

综上所述, 单体 AM、AA、AMPS 和 DMC 成功聚合得到核壳型纳米微球。

2.1.4 Zeta 电位和粒径分布

图 6 为不同单体配比制备的 PAE 微球核体的粒径分布和 Zeta 电位。

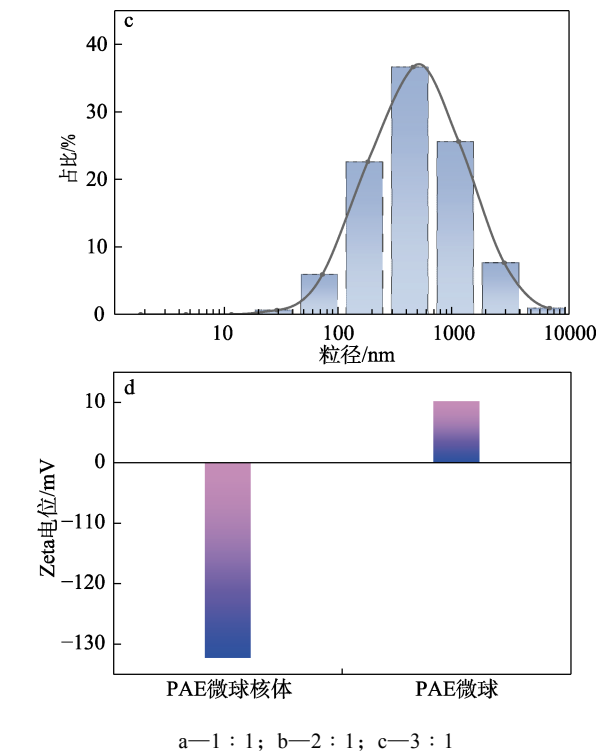
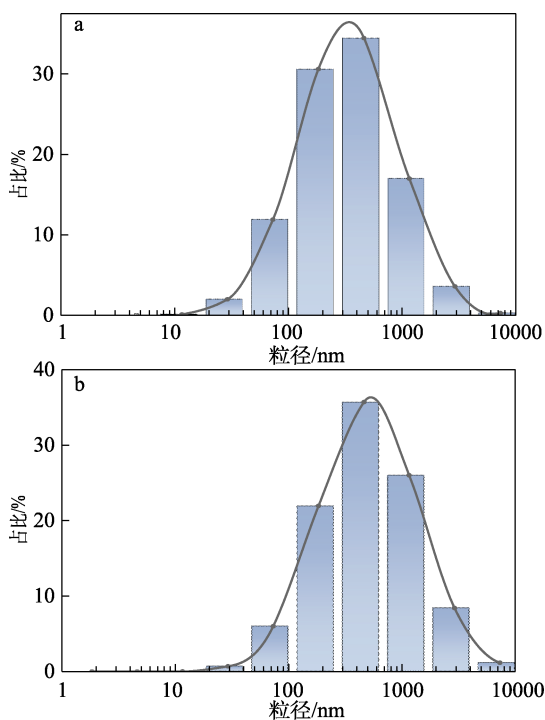


图 6 不同  $n(\text{AA}) : n(\text{AM})$  制备的 PAE 微球核体的粒径分布曲线 (a~c); PAE 微球核体和 PAE 微球的 Zeta 电位 (d)  
Fig. 6 Particle size curves of PAE microspheres prepared with different  $n(\text{AA}) : n(\text{AM})$  (a~c); Zeta potential (d) of PAE microsphere core and PAE microspheres

从图 6a~c 可以看出, 随着  $n(\text{AA}) : n(\text{AM})$  (1 : 1、2 : 1、3 : 1) 的增加, PAE 微球核体的平均粒径, 从不同的单体配比: 1 : 1 (~250 nm)、2 : 1 (~345 nm)、3 : 1 (~370 nm) 随着丙烯酸加量的增加, 核体粒径也在增加。这是因为, AA 单体含量的增加, 意味着更多的单体单元参与聚合反应, 进而导致生成的聚合物链增长, 增加了微球的粒径; 在 PAE 微球的制备过程中, AA 可能首先在核部分聚合, 随着其含量的增加, 核部的生长更为明显, 从而导致微球整体粒径的增大。

PAE 微球的核体和 PAE 微球[  $n(\text{AA}) : n(\text{AM}) = 1 : 3$  ] 的 Zeta 电位如图 6d 所示。从图中可以观察到, PAE 微球的核体表面由于富含大量的羧酸根离子 ( $-\text{COO}^-$ ) 和两性离子基团, 其 Zeta 电位表现为负值。而 PAE 微球的 Zeta 电位则显示为正值, 这表明, PAE 微球表面分布不同程度的正电荷。这是因为, PAE 微球的外壳是由亲水性聚合物链构成, 这也证实了 PAE 微球表面确实存在阳离子基团 (DMC)。

2.1.5 SEM 和 TEM

图 7 为 PAE 微球的 SEM 图和 TEM 图。

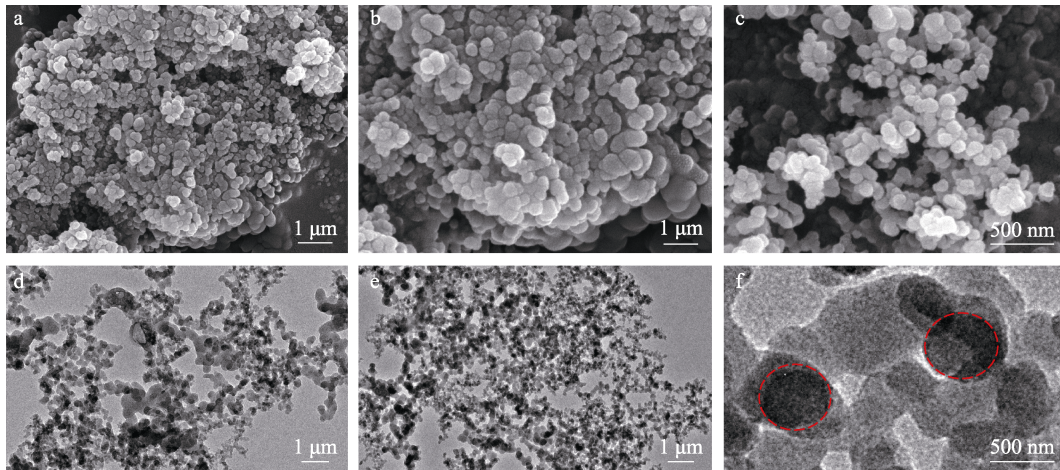


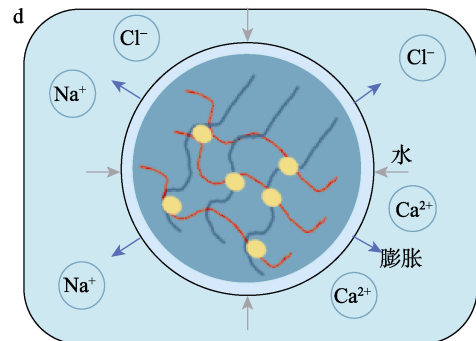
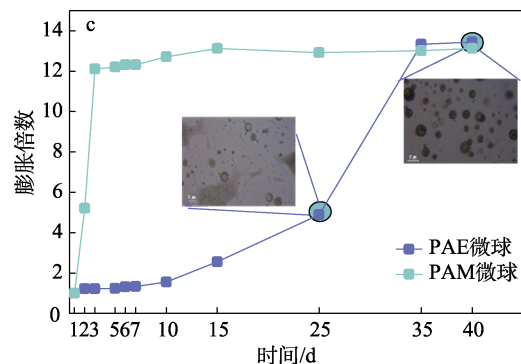
图 7 PAE 微球的 SEM 图 (a~c) 和 TEM 图 (d~f)  
Fig. 7 SEM (a~c) and TEM (d~f) images of PAE microspheres

从图 7 可以看出, PAE 微球为微球形态, 其呈现出良好的球形, 直径约为 500 nm (图 7a~c)。PAE 微球呈明显的核壳形态结构, 其壳层边界不规则 (图 7d~f), 被壳层包裹的核体密度较大, 是乳液聚合反应形成的 PAE 微球核体。

### 2.2 膨胀性能及缓膨性能分析

图 8 为 PAE 微球的耐温性和耐盐性考察结果, PAE 微球和 PAM 微球缓膨性能对比。

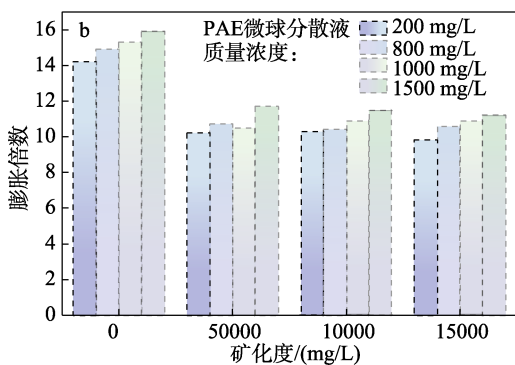
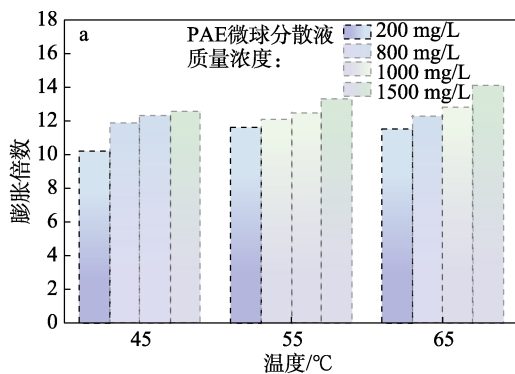
微球的吸水膨胀能力是评估其应用性能的关键指标。从图 8a 的 PAE 微球膨胀倍数随温度的变化曲线可以看出, PAE 微球的膨胀倍率随温度的升高而增高, 这是由大分子链的延伸和水分子热力学运动的增强所致。



a—耐温性; b—耐盐性; c—随时间变化; d—机理分析

图 8 PAE 微球的缓膨性能

Fig. 8 Swelling properties of PAE microspheres



从图 8b 的 PAE 微球膨胀倍数随矿化度的变化曲线可以看出, 随着矿化度 (0~15000 mg/L) 的增加, PAE 微球的膨胀倍数从约 15 减小到约 12。这是因为, 一方面, 支链上的酰胺基团形成沉积物, 并与  $Ca^{2+}$  和  $Mg^{2+}$  产生静电屏蔽, 导致分子链卷曲, 减少网络空间以保留自由水; 另一方面, 随着矿化度的增加, 水分子的扩散能力降低, 导致 PAE 微球的膨胀倍数降低。

从图 8c 可以看出, PAM 微球的膨胀倍数在初始阶段迅速上升, 随后达到稳定状态。而 PAE 微球的膨胀倍数在前 25 d 保持缓慢增加, 之后迅速增加, 至 35 d 达到最大值, 此后至第 40 d 趋于稳定。对比

来看, 在 65 °C 下, PAE 微球经过 7 d 的水化过程, 其膨胀倍数为 1.32; 相比之下, PAM 微球在 3 d 内即达到较高的膨胀倍数, 为 12.33。在缓膨 35 d 后, PAE 微球的膨胀倍数为 13.51, 而 PAM 微球则为 13.76。可以看出, PAE 微球展现出的缓膨胀特性。这主要归因于, 其独特的核壳结构。核部分为微球提供了必要的强度和稳定性, 而壳层的一定厚度则要求溶液必须通过壳层才能渗透至内核。这一过程延长了水分子进入内核的时间, 从而实现了对 PAE 微球吸水膨胀倍速的控制。

一般情况下, PAE 微球通过吸水膨胀 (图 8d), 堵塞孔喉调节注水剖面。微球的膨胀特性对封堵效果有重要影响。膨胀后合适的粒径是影响孔喉封堵效果的重要因素。为了使微球进入更深的地层, 一般采用直径小于孔喉尺寸的纳米级微球, 微球的膨胀伴随着运移过程, 膨胀微球进入地层深处, 积聚并堵塞孔喉。

### 2.3 化学稳定性能分析

图 9a 和 b 为 PAE 微球乳液经饱和 NaCl 溶液稀释后和静置 24 h 后的数码照片。

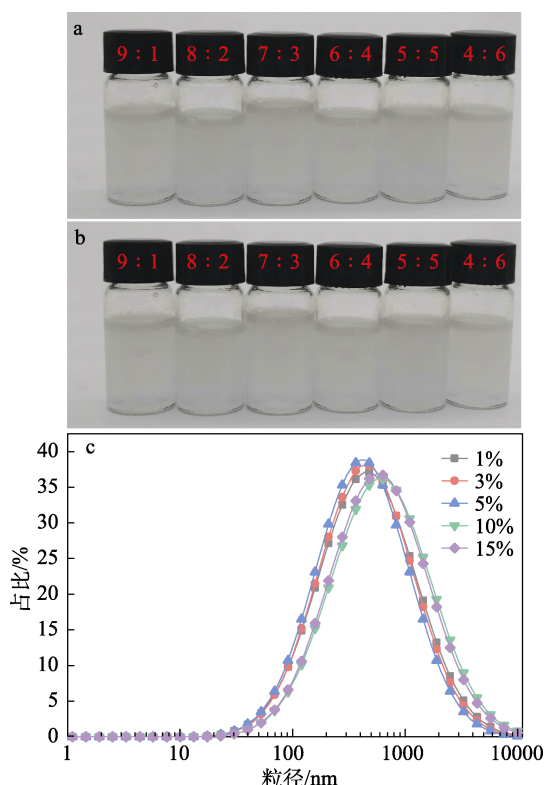


图 9 PAE 微球乳液经饱和 NaCl 溶液稀释后 (a) 和静置 24 h (b) 的数码照片; PAE 微球分散在不同质量分数的 NaCl 溶液中的粒径分布曲线 (c)

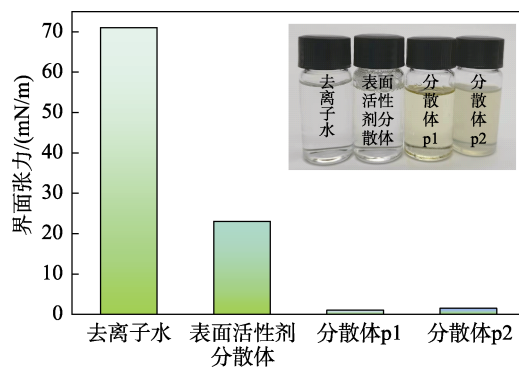
Fig. 9 Digital photos of PAE microspheres emulsions after dilution with saturated NaCl solution (a) and standing for 24 h (b); Particle sizes curves of PAE microspheres dispersed in NaCl solutions with different mass fractions (c)

从图 9a 可以看出, PAE 微球在饱和 NaCl 溶液中仍然具有较好的分散性, 静置 24 h 后没有出现沉淀和乳液分层等不稳定现象 (图 9b), 表明 PAE 微球乳液具有优异的化学稳定性。

图 9c 为 PAE 微球分散在不同质量分数的 NaCl 溶液粒径分布图。从图 9c 可以看出, PAE 微球分散在不同质量分数 (1%、3%、5%、10%、15%) 的 NaCl 溶液后, 其粒径并没有发生变化, 依然呈现出标准的正态分布, 平均粒径约为 500 nm, 表明在高矿化度下, PAE 微球乳液不会发生粒子的聚并或团聚行为, 具有较好的化学稳定性。

### 2.4 界面张力分析

图 10 为去离子水、PAM 分散体 p1、表面活性剂分散体和 PAE 乳液分散体 p2 的界面张力。



插图为实物数码照片

图 10 不同体系的界面张力

Fig. 10 Interfacial tension of different systems

从图 10 可以看出, 去离子水、表面活性剂分散体、PAM 乳液分散体 p1 和 PAE 乳液分散体 p2 的界面张力分别为 70.10、20.80、1.14、1.12 mN/m, 表明 PAE 微球乳液与表面活性剂一样具有降低界面张力的能力, 并且 PAE 微球乳液降低界面张力的效果更为明显。

### 2.5 PAE 微球形成机理和缓膨机理

#### 2.5.1 PAE 微球形成机理

(1) 阳离子 AIBA 引发剂通过静电相互作用被吸附在带负电的 PAE 微球核体表面, 该表面是由羧酸盐官能团提供负电荷。

(2) 在 65 °C 下, AIBA 引发剂分解形成伯胺自由基 ( $R-NH_2\cdot$ ), 其中碳自由基 ( $R\cdot$ ) 侧向外翻转, 伯胺阳离子部分 ( $NH_3^+$ ) 向 PAE 微球核体表面翻转。在 P(AE/AA) PAE 微球核体中加入阳离子单体 DMC 后, PAE 微球核体中的氨基自由基引发 DMC 聚合, 形成少量存在于水相中的阳离子聚合物。

(3) 由于 DMC 单体在水中的溶解度较低, 聚合反应主要在 PAE 微球核体表面进行, 形成的 PAE 微球-DMC 随后被吸附在 PAE 微球核体表面。随着

聚合的进行,含有羧酸盐和季铵盐亲水端基的 DMC 和 P(AE/AA)单体通过浓度梯度驱动从内核迁移到核体表面的聚合位点,以补偿被消耗的单体。

(4) 具有亲水端基的聚合物链,由于其端基与

水介质之间的氢键和静电相互作用,倾向于在界面处吸附,从而促进核壳结构的形成。

2.5.2 缓膨机理

图 11 为 PAE 微球缓膨机理示意图。

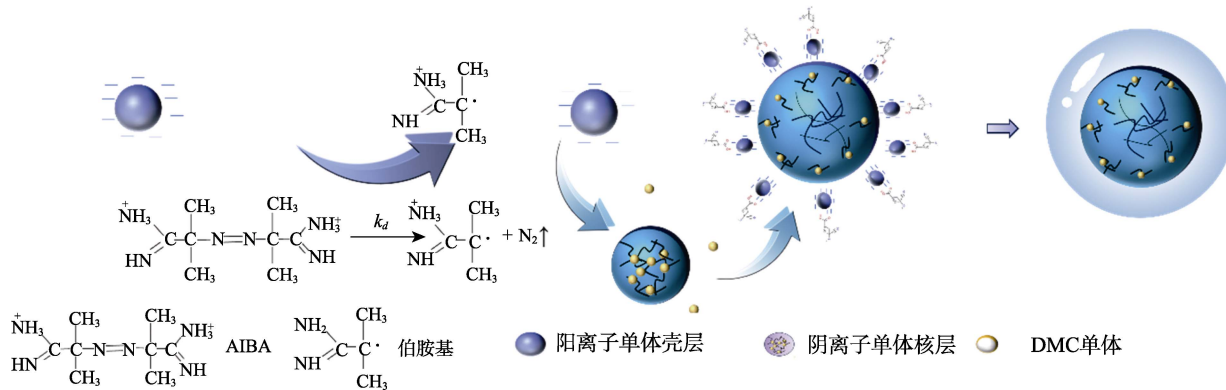


图 11 核壳型纳米微球的形成与缓膨机理示意图

Fig.11 Schematic diagram of formation and swelling mechanism of core-shell nanospheres

从图 11 可以看出,一方面,壳上的阳离子电荷导致微球吸水膨胀。由于传统微球分子链上存在羧酸基团,分子链上的羧酸根与地层水中游离的氢离子结合形成羧酸,导致微球分子链上无电荷,水化能力和膨胀性能变差。而 PAE 微球在酸性地层中可以实现优异的膨胀。在微球中引入阳离子单体 DMC,微球分子链中含有磺酸基和铵基,可形成“内盐键”。当微球处于酸性地层时,氢离子分布在磺酸盐外层,形成双电层屏蔽其阴离子电荷,“内盐键”打开铵基暴露在分子链上,由于微球内外的电荷不平衡而产生渗透压,使微球在酸性形成下吸水膨胀。另一方面,壳上不稳定的交联导致微球的二次膨胀。交联剂 AE 和 PGE 中存在酯键,当形成温度达到酯键断裂温度时,由于酯键的断裂,微球内部交联密度降低。因此,微球可以在酸性环境中吸收水分并进一步膨胀。

因为反应体系内有丙烯酸钠,当进行自由基聚合时会被共聚接枝在核体表面形成带有阴离子电荷的 PAE 乳液。PAE 微球核体乳液 Zeta 电位为 -32.32 mV,说明接枝成功,核体为阴离子纳米微球。而 PAE 微球壳体电位为 10.16 mV。这是由于壳体反应液中带有阳离子单体 DMC,由于该阳离子单体中含有不饱和键以及季铵盐结构,所以进行自由基聚合时会对带有阴离子的核体有一定亲和性,有助于壳体在核体表面引发聚合,形成稳定的核壳结构。

图 12 为 PAE 微球的 XPS 谱图。

从图 12 可以看出,PAE 微球的 XPS 谱图中,C 1s 和 O 1s 的吸收峰分别位于结合能 283.08 和 529.08 eV 附近。根据文献<sup>[27]</sup>计算出 PAE 微球核体理论单元 O

与 C 元素的原子个数比为 0.61 : 1,而 PAE 微球为 0.08 : 1。根据 XPS 测定结果计算得出,PAE 微球表面 O 与 C 元素的原子个数比为 0.344 : 1,这一结果表明,PAE 微球表面被阳离子壳体单体所覆盖,而内部则为阴离子 PAE 微球核体,即形成了以阳离子单体(DMC)为壳、阴离子微球为核的核壳型纳米微球。

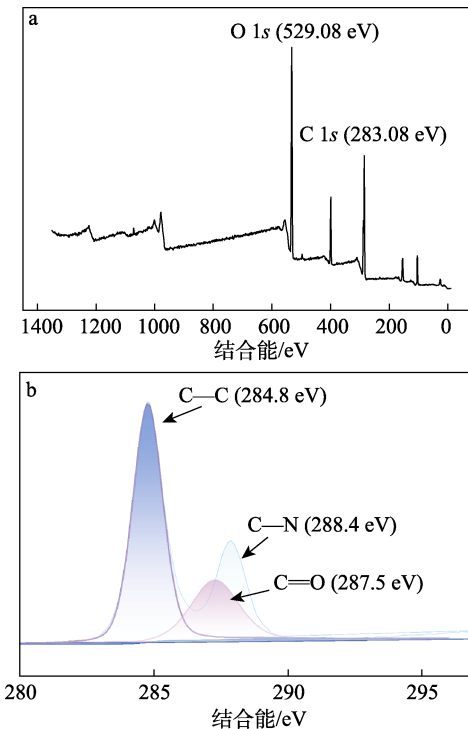


图 12 PAE 微球的 XPS 全谱 (a) 和 C 1s 高分辨 XPS 谱图 (b)

Fig. 12 XPS full spectrum of PAE microspheres (a) and C 1s high-resolution XPS spectrum (b)

## 2.6 调驱性能和机理

### 2.6.1 调驱性能

图 13 为 PAE 微球在 65 °C 下缓膨不同时间时, 注入压力随 PV 数的变化。

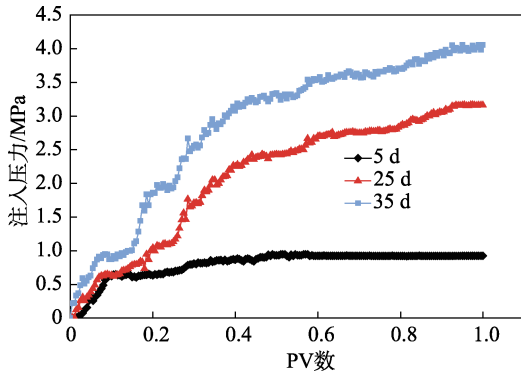


图 13 PAE 微球缓膨不同时间时, 注入压力随 PV 数的变化

Fig. 13 Variation of injection pressure with PV number at different times of PAE microsphere slow expansion

从图 13 可以看出, PAE 微球具备降低多孔介质渗透性的能力, 并且能够有效地封堵其孔隙。在模拟地层水注入填充砂管后, 经历了 5、25 d 的缓膨过程, 压力逐渐上升。5 d 缓膨期的压力 0.92 MPa 低于 25 d 的 3.15 MPa, 表明在缓膨 5~25 d, 部分孔隙中的微球吸水膨胀后粒径增大, 从而堵塞了原有的孔隙。缓膨 25~35 d, 注入压力还可以提高, 表明缓膨 25 d 后, PAE 微球依然保持缓膨性能, 并且能够实现持续的封堵效果。这是因为, 微球因缓膨不断变形而被后续驱替流体推进至填砂管的更深处, 导致缓膨 25~35 d 的压力上升。随着微球迁移到填砂管的更深层, 孔隙再次被堵塞。压力变化的锯齿状波动揭示了研究中的 PAE 微球所遵循的“迁移-堵塞-突破-重新堵塞”的动态机制。

图 14 为 PAE 微球注入过程中, PV 数对采收率、含水量和注入压力的影响。

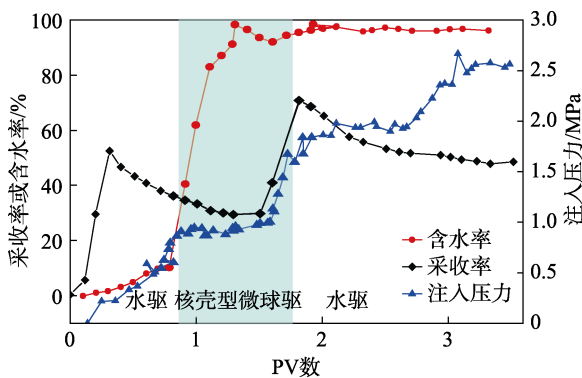


图 14 PAE 微球注入过程中, PV 数对采收率、含水量和注入压力的影响

Fig. 14 Effect of PV number on recovery, water content and injection pressure during PAE microsphere injection

从图 14 可以看出, PAE 微球乳液注入 PV 数达到 1.95 时, 最终采收率为 72.34%, 经过 PAE 微球驱后, 在水驱相比较提高采收率 18.45%。然而, 随着 PAE 微球乳液注入 PV 数的进一步增加, 提升采收率的效应开始逐渐减弱。这是因为, 随着注入 PV 数的增加, PAE 微球对填砂管孔隙的封堵能力逐渐增强, 有效封堵了高渗层, 实现了吸水剖面的调整与波及面积的扩大。

### 2.6.2 核壳型微球调驱机能分析

PAE 微球被设计为深入储层的调驱示意图如图 15 所示。

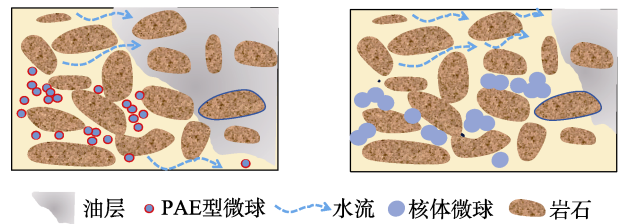


图 15 PAE 微球被设计为深入储层的调驱示意图

Fig. 15 Schematic diagram of PAE microspheres being designed to be modulated and driven in deep reservoirs

微球在运移过程中的给定时间内降解时, 通过混合电荷的岩心之间的静电吸引形成聚集体, 从而有效堵塞低残油饱和度的高渗透层。

PAE 微球结合了正电荷和负电荷的单体作为核心组分。这些带电荷的单体增强了核心的亲水性, 增加了溶胀度, 同时也增强了热稳定性。在膨胀之前, 它们在芯中形成交联的离子结构, 即使在水渗透之后也会延迟溶胀, 从而增加了纳米微球对储层的渗透。核壳微球是由内核和外壳组成, 内核通常是由一种稳定交联剂交联而成, 而外壳则是由可降解的聚合物链构成。PAE 微球深入到油田的储层中。由于微球平均粒径约为 500 nm, 因此, 微球能够穿透并分散到储层的不同部分。在微球被注入到储层后, 其外壳会在特定的时间范围内降解。PAE 微球的外壳具有不同的电荷特性, 使其在降解过程中能够通过静电作用吸引彼此, 从而聚集在一起。当外壳开始降解并释放出内核时, 由于混合电荷的存在, 这些内核会通过静电吸引聚集在一起形成更大的聚集体。这些聚集体能够有效地堵塞高渗透层中的孔隙和裂缝, 减少油流, 从而迫使油流向低渗透层, 提高低残油饱和度区域的油流效率。

## 3 结论

(1) 采用二次乳液聚合法, 制备了具有核壳结构的 PAE 微球乳液。与常规 PAM 微球相比, PAE

微球在 65 °C 环境中水化 35 d, 膨胀倍数为 13.51, 具有缓膨特性。

(2) 核壳型微球的形成机理在于, 加入阳离子引发剂吸附在 PAE 微球核体带负电的表面。而阳离子引发剂 AIBA 会引发阳离子单体 DMC 在其表面聚合形成阳离子微球。加入阳离子单体壳体, 具有阴离子的 PAE 微球核体中的带负电荷片段, 由于异种电荷吸引作用, 壳体倾向于在其表面处吸附聚合, 从而在引发剂的作用下形成 PAE 微球。

(3) PAE 微球稳定性能较好, 溶胀 7 d 后的 PAE 微球膨胀倍数为 1.32, 且在高矿化水条件下几乎能保持原有的膨胀性能, 具有较好的耐温、抗盐性能

(4) PAE 微球通过吸水膨胀封堵孔隙, 降低渗透性。采用 PAE 微球调驱后最终采收率为 72.34%, 提高采收率为 18.45%。

本文制备的 PAE 微球有利于克服传统 PAM 微球在注入初期膨胀过快, 不易到达地层深部的缺点, 具备缓膨性能, 具有较好的应用前景。

#### 参考文献:

- [1] WANG F L (王凤兰), FANG Y J (方艳君), WANG T Z (王天智), *et al.* Development status and prospect of development planning technology in ultra-high water cut stage of Daqing Oilfield[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing (大庆石油地质与开发)*, 2024, 43(3): 130-137.
- [2] YAN F (闫飞), YANG H (杨红), WU J J (吴佼佼), *et al.* Adaptability evaluation of using thickener to improve CO<sub>2</sub> flooding effect in low-per-meability reservoirs[J]. *Journal of Xi'an Shiyou University (Natural Science Edition) (西安石油大学学报: 自然科学版)*, 2024, 39(4): 41-47.
- [3] CUI T Y (崔天宇), LU X G (卢祥国), GAO J C (高建崇), *et al.* Plugging removal effect of plugging agent and supporting measures in polymer injection wells[J]. *Oilfield Chemistry (油田化学)*, 2024, 41(4): 616-623.
- [4] YUAN S Y (袁士义), HAN H S (韩海水), WANG H Z (王红庄), *et al.* Research progress and potential of new enhanced oil recovery methods in oilfield development[J]. *Petroleum Exploration and Development (石油勘探与开发)*, 2024, 51(4): 841-854.
- [5] ZHAO Y F (赵云飞), WANG F L (王福林), WANG P (王朋), *et al.* A method to determine economic limit of plugged reserves after chemical flooding by reperforating water flooding wells[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing (大庆石油地质与开发)*, 2025, 44(3): 57-63.
- [6] MA Z W, OU X Y, ZHANG B. Development of a convolutional neural network based geomechanical upscaling technique for heterogeneous geological reservoir[J]. *Journal of Rock Mechanics and Geotechnical Engineering*, 2024, 16(6): 2111-2125.
- [7] ZOU B Y, PU W F, ZHOU X, *et al.* Experimental study on the feasibility of nitrogen huff-n-puff in a heavy oil reservoir[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 184: 513-523.
- [8] QIU L, WANG S D, WANG Z Y, *et al.* Conformal sensor-based harmonic wave technique for *in-vivo* non-invasive monitoring skin water content[J]. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2022, 197: 123328.
- [9] YANG Y L, SHU Z, YE Z B, *et al.* An improved study of near-well zone flooding for polymer solution through the mechanical shearing and forchheimer flow simulation[J]. *Materials Today Communications*, 2024, 38: 107634.
- [10] LI N, PANG Y H, SUN Z Q, *et al.* Electric field-induced deformation and breakup of water droplets in polymer-flooding W/O emulsions: A simulation study[J]. *Separation and Purification Technology*, 2023, 320: 124237.
- [11] CHOI H, JANG H, KIM J, *et al.* Real-time detection of flooding in polymer electrolyte membrane fuel cells using high-frequency electrochemical impedance[J]. *Journal of Power Sources*, 2023, 580: 233311.
- [12] WU D, LI R D, ZHANG H P, *et al.* Demulsification of O/W emulsion produced by polymer flooding injecting anionic polymeric surfactant[J]. *Geoenergy Science and Engineering*, 2023, 229: 212040.
- [13] LAI N J, TIAN Y Q, WANG J Q, *et al.* Establishment of temperature-strength response prediction model of supramolecular gel temporary plugging agent by response surface method analysis [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2024, 141(9): e55004.
- [14] SHI C Q, LI H, LYU H X, *et al.* Research on the relationship between hydrocarbon source-reservoir assemblage system and lacustrine level changes in Triassic period of Lunnan area[J]. *Results in Engineering*, 2024, 21: 101688.
- [15] LU T, LI Z M, ZHOU Y. Flow behavior and displacement mechanisms of nanoparticle stabilized foam flooding for enhanced heavy oil recovery[J]. *Energies*, 2017, 10(4): 560.
- [16] GUO C P, JIANG G C, GUAN J T, *et al.* Preparation and performance evaluation of a thixotropic polymer gel for loss circulation control[J]. *Fuel*, 2024, 371: 132148.
- [17] SUN B (孙冰), LIU L (刘黎). A study of thermosensitive HACC-based in situ gel[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2010, 29(S2): 242-245.
- [18] CHEN T (陈挺), YANG B (杨彬), SHAO Z E (邵泽恩), *et al.* Performance evaluation and application of polyether modified silicone defoamer[J]. *Petrochemical Applications (石油化工应用)*, 2017, 36(5): 90-93.
- [19] LI Y, ZHOU M, HUANG J X, *et al.* Preparation of polymer microspheres as oil displacement agent for extra-high temperature and extra-high salinity reservoirs[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, 685: 133303.
- [20] JAGABA A H, LAWAL D U, YASSIN M A, *et al.* Nickel augmented biochar for sustaining produced water treatment to decarbonize oil and gas industrial waste using anaerobic-aerobic granular cylindrical periodic discontinuous batch reactors[J]. *Environmental Research*, 2024, 257: 119381.
- [21] SHAGYMGEREYEVA S, SARSENBEKULY B, KANG W L, *et al.* Advances of polymer microspheres and its applications for enhanced oil recovery[J]. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 2024, 233: 113622.
- [22] PU W F, ZHAO S, WANG S, *et al.* Investigation into the migration of polymer microspheres (PMs) in porous media: Implications for profile control and oil displacement[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2018, 540: 265-275.
- [23] WANG L (王立), YUE Q Z (岳清政), GUO J X (郭继香), *et al.* Research progress on nano-magnetic polymer microspheres in petroleum industry[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(9): 1909-1918.
- [24] TIE L L (铁磊磊), WANG H Y (王浩颐), LI X (李翔), *et al.* Research of a new on-line composite displacement system and its aggregation characteristics[J]. *Speciality Petrochemicals (精细石油化工)*, 2023, 40(4): 5-9.
- [25] RAJAPANTULU A, KUMARI A, BANDYOPADHYAYA R. Synthesis of gold nanoparticles in emulsion-emulsion precipitation route: Experiment, mechanism and simulation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2023, 674: 131785.
- [26] WANG H Y, LIN M Q, DONG Z X, *et al.* Study on the association behavior of synthesized hydrophobically associating polymer microspheres[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2020, 598: 124829.
- [27] ZUO Q, FAN Z, LIU Q, *et al.* Preparation of double-networked slow-expanding nanomicrospheres and evaluation of drive modulation performance[J]. *Molecules*, 2024, 29(22): 5378.
- [28] CANT DAVID J H, WANG Y C, CASTNER D G, *et al.* A technique for calculation of shell thicknesses for core-shell-shell nanoparticles from XPS data[J]. *Surface and Interface Analysis*, 2016, 48(5): 274-282.