

# 新型互穿网络微球调驱剂的制备与性能评价

宋昭杰<sup>1</sup>, 侯军刚<sup>2</sup>, 赖小娟<sup>3\*</sup>, 程辰<sup>1</sup>, 党志强<sup>3</sup>

(1. 中国石油天然气股份有限公司长庆油田分公司油气工艺研究院, 陕西 西安 710021;  
2. 长庆油田第一采油厂采油工艺研究所, 陕西 延安 716009;  
3. 陕西科技大学化学与化工学院, 陕西 西安 710021)

**摘要:**针对常规聚丙烯酰胺微球膨胀过快导致其在运移过程中发生剪切破碎、封堵效率降低的问题,以丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA)、聚乙二醇二丙烯酸酯400、酸处理淀粉、屏蔽剂为原料,采用反相乳液聚合的方法合成了一种耐剪切能力强、膨胀速率可控的新型互穿网络微球调驱剂。考察了淀粉质量分数对微球粒径的影响以及屏蔽剂浓度对微球膨胀性能的影响。利用红外光谱、热重、扫描、透射及驱替实验对产物的结构、形貌以及性能进行了分析。结果表明,当淀粉质量分数为4%、屏蔽剂浓度为2 mol/L时,合成的互穿网络微球凝缩率低,微球粒径保持在63.94 nm左右,膨胀速率由1600%降至170%,岩心封堵效率由89.4%提高至96.6%。对岩心驱替实验前后微球微观形貌进行观察发现,其形貌基本不变,表现出良好的耐剪切性能。

**关键词:**酸处理淀粉;屏蔽剂;驱替;耐剪切

中图分类号:O632

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2022)04-0173-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.04.033

## Preparation and performance evaluation of novel interpenetrating network microsphere control-displacement agent

SONG Zhao-jie<sup>1</sup>, HOU Jun-gang<sup>2</sup>, LAI Xiao-juan<sup>3\*</sup>, CHENG Chen<sup>1</sup>, DANG Zhi-qiang<sup>3</sup>

(1. Changqing Oil and Gas Technology Institute, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710021, China;  
2. Oil Production Technology Research Center, Oil Production Plant No.1, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 716009, China; 3. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Conventional polyacrylamide microsphere expands too fast, which leads to shear breakage in the process of migration and reduces the sealing efficiency. A kind of novel interpenetrating network microspheres with strong shear resistance and controllable expansion rate is synthesized by inverse emulsion polymerization method using acrylamide (AM), acrylic acid (AA), polyethylene glycol acrylate 400, acid-treated starch and shielding agent as raw materials. The effect of starch concentration on the particle size of microspheres and the effect of addition of shielding agent on expansion property of microspheres are investigated. The structure, morphology and properties of the microspheres are analyzed by means of infrared, thermogravimetric, scanning, transmission and displacement experiments. Results show that when the mass content of starch is 4% and the concentration of shielding agent is 2 mol·L<sup>-1</sup>, the condensation rate of the synthesized microspheres is low, the particle size is about 63.94 nm, the expansion rate decreases from 1,600% to 170%, and the core blocking efficiency increases from 89.4% to 96.6%. The microspheres' micromorphology before and after the core displacement experiment is hardly changed, showing a good shear resistance.

**Key words:** acid treated starch; shielding agent; displacement; resistance to shear

微球是纳米-微米尺寸范围内轻微交联的聚合物网络颗粒,广泛应用于医学、水处理、纸张、油田开发等领域<sup>[1-4]</sup>。近年来,聚合物微球以优异的堵水性能、生产效率高被广泛应用。微球在注入地层之后,通过吸水膨胀封堵大的孔隙来达到堵水调剖的目的。随着深井调剖需求的逐渐增加,微球的粒径需求也逐渐减小。2018年闫秀丽<sup>[5]</sup>通过悬浮聚合

制备了直径在30~60 μm的聚丙烯酰胺微球,经过测试,该微球具有良好的溶胀性能。2019年李晓丹等<sup>[6]</sup>利用AM、AMPS采用乳液聚合合成了粒径约为70 nm阴离子聚丙烯酰胺微球。然而,通过对现场注入与采油率数据的对比发现,微球的注入对油田采收率影响很小,造成这一现象的主要原因是现有的聚丙烯酰胺微球吸水膨胀速率过快,在运移至目

收稿日期:2021-11-23;修回日期:2022-01-30

基金项目:陕西省重点研发计划(2021GY-142);陕西省国际科技合作项目(2020KW-025);西安市科技计划项目(21XJZZ0004);陕西省教育厅产业化项目(21JC005)

作者简介:宋昭杰(1984-),男,硕士,工程师,研究方向为油田助剂,szj\_cq@petrochina.com.cn;赖小娟(1984-),女,博士,教授,研究方向为功能高分子材料的合成研究,3578466@163.com。

标地层的过程中,在地层强剪切力的作用下发生破碎。因此,控制微球的膨胀速率和耐剪切能力成为当前需要解决的主要问题。

新型互穿网络微球不仅可以保留微球的良好封堵性<sup>[7-14]</sup>,而且能较好地改善微球的强度和降低膨胀速度,实现有效封堵<sup>[15-20]</sup>。

基于上述研究,笔者通过反相聚合,在 AM、AA、PEG-400 的基础上引入具有空间大分子结构的酸处理淀粉和影响膨胀性能的屏蔽剂。考察了酸处理淀粉质量分数对互穿网络微球粒径的影响及屏蔽剂浓度对互穿网络微球膨胀性能的影响,并对互穿网络微球的性能进行研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

白油、Span80、吐温 80;丙烯酰胺(AM)、丙烯酸(AA),聚乙二醇二丙烯酸酯 400(PEG-400),陕西长海油田助剂有限公司生产;酸处理淀粉,实验室自制;屏蔽剂、过硫酸铵(APS)、亚硫酸氢钠(SBS),AR,天津红岩药剂厂生产;实验室用水为纯净水,用于制备所有水溶液。

Zeta 电位仪,丹东百特仪器有限公司生产;膨胀分析仪,梅特勒生产;SHB-3 型循环水式多用真空泵,郑州长城科工贸易有限公司生产;DGX-9073B 电热恒温鼓风干燥箱,上海福麻实验设备有限公司生产;HAAKER 40S 流变仪,德国生产;摩阻仪,江苏海安生产;S4800 型扫描电镜,日本理学生产;透射电镜,美国 FEI 生产。

### 1.2 反相乳液聚合制备新型互穿网络微球

水相:准确称取 0.4 g 酸处理淀粉,与 NaOH 溶于 35 g 的水中,沸水搅拌糊化,待冷却后加入 18 g AM、12 g AA、0.2 g PEG-400 及不同浓度屏蔽剂。

油相:将 20 g 白油、10 g Span80、5 g TW80 置于三口烧瓶中搅拌均匀。

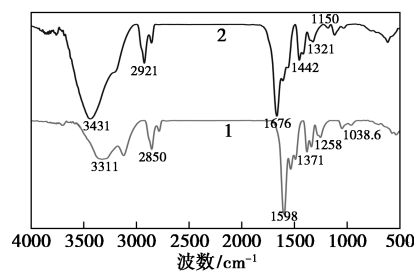
在搅拌的情况下,将水相缓慢加入到配置好的油相中,通 N<sub>2</sub> 30 min 后,加入引发剂引发反应,得到新型互穿网络微球。将得到的新型互穿网络微球乳液用无水乙醇洗涤 3 遍,抽滤,破乳,得到新型互穿网络微球粉末,烘干备用。

## 2 结果与讨论

### 2.1 红外性能测试

为了研究酸处理淀粉是否参与反应,对互穿网

络微球进行了红外测试,结果如图 1 所示。



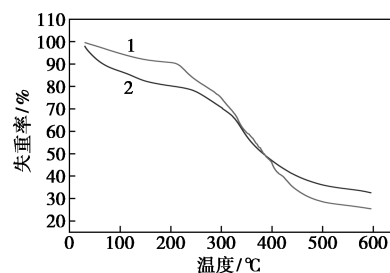
1—常规微球;2—互穿网络微球

图 1 2 种微球红外光谱图

由图 1 可知,波数 3 431 cm<sup>-1</sup> 左右主要为 O—H、N—H 的振动吸收峰,在淀粉中存在着大量的 O—H 键,互穿网络微球的峰面积较大;2 921 cm<sup>-1</sup> 和 2 850 cm<sup>-1</sup> 处为 C—H 键的吸收峰,1 676 cm<sup>-1</sup> 和 1 598 cm<sup>-1</sup> 处为 C=O 键的吸收峰,1 442 cm<sup>-1</sup> 和 1 371 cm<sup>-1</sup> 为—CH<sub>3</sub> 和—CH<sub>2</sub> 的 C—H 键的弯曲振动峰。1 150 cm<sup>-1</sup> 为淀粉葡萄糖单元中的 C—O—C 不对称振动吸收峰,而常规微球中没有,说明酸处理淀粉参与了反应。

### 2.2 热重性能测试

为了分析互穿网络微球的耐温性能,将制备的微球粉末进行热重测试,结果如图 2 所示。



1—常规微球;2—互穿网络微球

图 2 2 种微球的热重分析图

由图 2 可知,互穿网络微球和常规微球在 200℃ 之前质量损失不大,主要是自由水挥发的结果;当  $T > 300$ ℃ 时,常规微球大于互穿网络微球失重率,这一阶段是部分大分子链发生断裂导致的;当  $T > 500$ ℃ 时,聚合物质量下降缓慢,互穿网络微球剩余质量明显大于常规微球,说明互穿网络微球耐温性能更好,一方面,聚乙二醇二丙烯酸酯的加入起到了交联剂的作用,使得聚丙烯酰胺高分子链由直链结构形成了一定的交联网状结构;另一方面,淀粉的加入使得高分子链的硬段含量增多。同时淀粉和聚丙烯酰胺 2 种高分子通过物理缠绕和氢键作用形成

了互穿网络结构,形成交联致密的聚合物微球结构,从而提高微球的热稳定性。

### 2.3 流变性能测试

为了分析常规微球和互穿网络微球的黏弹性,在剪切应力为 0.5 Pa、温度为 25℃、频率为 0.1~2 Hz 下,2 种微球的流变测试结果如图 3 所示。

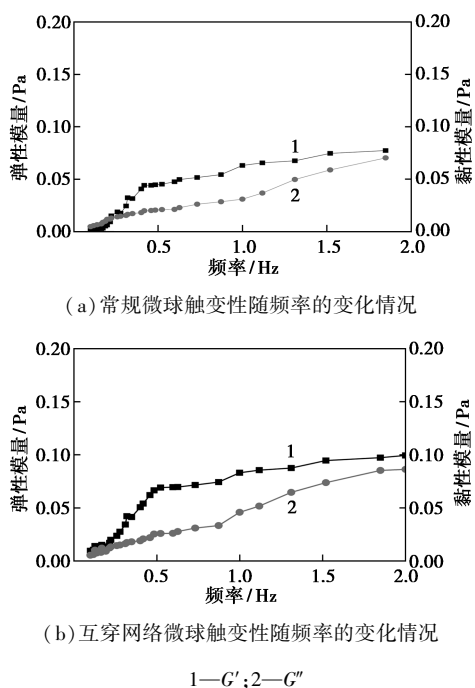


图 3 2 种微球的流变测试结果

由图 3 可知,2 种微球弹性模量  $G'$  均大于黏性模量  $G''$ ,均表现为弹性流体;互穿网络微球的  $G'$  大于常规微球的  $G'$ ,说明互穿网络微球的弹性增强。这是互穿网络微球中淀粉与聚丙烯酰胺分子通过分子缠绕和氢键作用导致网络结构增强的结果。

### 2.4 添加剂对互穿网络微球性能的影响

#### 2.4.1 酸处理淀粉对微球粒径的影响

酸处理淀粉的引入可以提高互穿网络微球的耐剪切性能,淀粉的多少决定了互穿网络的强弱。在油水比为 1:1、单体质量分数为 30% 时,酸处理淀粉对微球粒径的影响如图 4 所示。

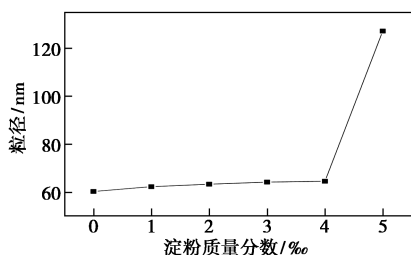
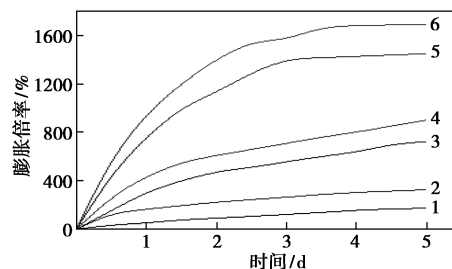


图 4 淀粉质量分数与粒径的关系

由图 4 可知,随着淀粉质量分数的增加,微球的粒径逐渐增大。当淀粉质量分数由 4‰ 增加至 5‰ 时,微球的粒径由 63.94 nm 增加至 127.23 nm。这是由于淀粉中存在大量的羟基、微球之间亲水性增强及微球相互粘连导致。因此,确定酸处理淀粉的质量分数为 4‰。

#### 2.4.2 互穿网络微球膨胀性能测试

当油水比为 1:1、单体质量分数为 30%、酸处理淀粉质量分数为 4‰ 时,屏蔽剂加量对微球粒径的影响如图 5 所示。



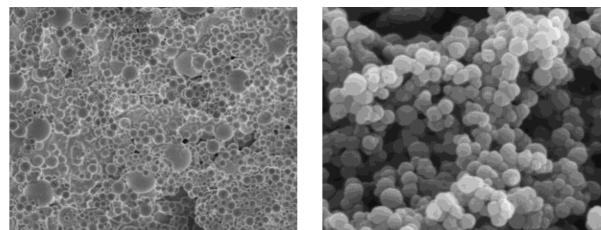
1—常规微球;2—互穿网络微球;3—互穿网络微球+0.5 mol/L 屏蔽剂;4—互穿网络微球+1 mol/L 屏蔽剂;5—互穿网络微球+1.5 mol/L 屏蔽剂;6—互穿网络微球+2 mol/L 屏蔽剂

图 5 微球膨胀倍率与时间的关系

由图 5 可知,随着屏蔽剂浓度的增加,微球的膨胀倍率逐渐减小。当屏蔽剂浓度为 2 mol/L 时,微球的膨胀倍率由 1 600% 降低至 170%;继续增加屏蔽剂浓度,屏蔽剂在溶液中析出。原因是屏蔽剂中存在大量的  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  与丙烯酸中的羧酸根反应生成羧酸钙,屏蔽剂越多,生成的羧酸钙越多,聚合物中的吸水基团越少,而羧酸钙在水中的溶解度较低,因此微球的膨胀速率减小。当屏蔽剂浓度大于 2 mol/L 时,互穿网络微球的膨胀速率基本不变,并且伴随着会有少量屏蔽剂析出。因此,确定屏蔽剂浓度为 2 mol/L 以下,屏蔽剂加量可以根据现场井况来调节,通过屏蔽剂加量控制微球的膨胀速率,实现高效率封堵。

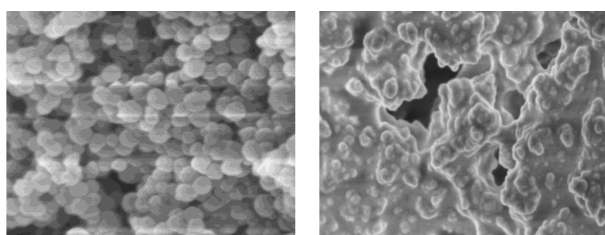
### 2.5 SEM 性能测试

为了观察互穿网络微球的微观形貌,对常规微球和互穿网络微球进行扫描电镜测试,结果如图 6 所示。



(a) 常规微球

(b) 加屏蔽剂



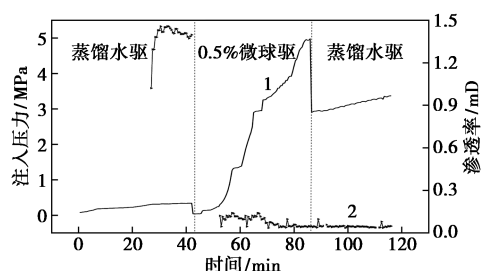
(c) 加屏蔽剂+4%淀粉 (d) 加屏蔽剂+5%淀粉

图 6 2 种微球 SEM 对比图

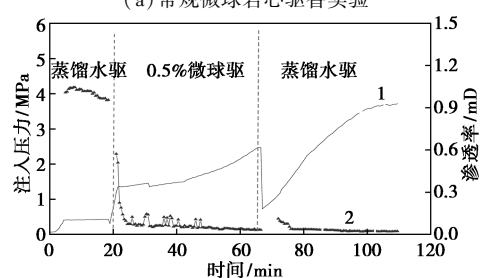
从图 6(a)、图 6(b) 中可以看出,加入屏蔽剂后微球粒径比常规微球粒径更加均匀,分散性更好;从图 6(c)、图 6(d) 中可以看出,增加酸处理淀粉的浓度,互穿网络微球之间发生粘连,这是淀粉浓度增加至 5% 时粒径突然增加的原因。

### 2.6 岩心驱替测试

为了评价常规微球和互穿网络微球在封堵性能和耐剪切性能的差异,对 2 种微球进行岩心驱替实验测试。选用水测渗透率为 1.385 86 mD 和 0.953 49 mD 的岩心,在微球质量分数为 0.5%、测试温度为 60℃、注入时间  $t$  为 120 min 时进行岩心驱替测试,测试结果如图 7 所示。



(a) 常规微球岩心驱替实验



(b) 互穿网络微球岩心驱替实验

1—注入压力;2—渗透率

图 7 2 种微球岩心驱替实验对比

由图 7 可知,岩心在注入 0.5% 常规微球封堵后,岩心渗透率变为 0.146 90 mD;岩心注入 0.5% 互穿网络微球后,岩心渗透率为 0.034 81 mD,通过计算,岩心的封堵率由 89.4% 提高至 96.3%,互穿网络微球的封堵性更好。这是因为互穿网络微球的膨胀速率较慢、微球更容易进入到小孔隙进行封堵导致的。

### 2.7 TEM 性能测试

为了进一步研究互穿网络微球的耐剪切性能,将经过驱替剪切后的微球溶液进行透射电镜测试,如图 8 所示。

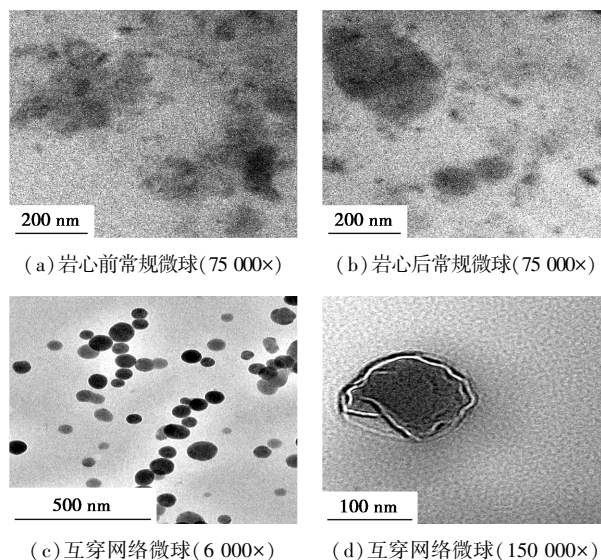


图 8 驱替前后互穿网络微球的外貌图

由图 8(a)、图 8(b) 可知,常规微球在经过岩心剪切后,球形结构完全破碎;由图 8(c)、图 8(d) 可知,剪切后互穿网络微球依然保持球形结构,继续放大至 150 000 倍,互穿网络微球表面略有破损,说明互穿网络微球的耐剪切良好。

### 3 结论

(1) 通过 AM、AA、聚乙二醇二丙烯酸酯 400、酸处理淀粉、屏蔽剂合成了一种新型互穿网络微球,经过性能评价确定了淀粉质量分数为 4%、屏蔽剂浓度为 2 mol/L 时,互穿网络微球凝结率低。

(2) 通过红外、热重、流变、扫描、透射及驱替实验对互穿网络微球的结构、形貌及性能进行测试,结果表明,酸处理淀粉参与反应,并且耐高温性能良好;屏蔽剂的引入不仅使得互穿网络微球粒径均匀,而且可以实现膨胀速率可控;0.5% 互穿网络微球封堵率为 96.3%,经地层剪切后,形貌基本不变,表现出良好的耐剪切性。

### 参考文献

[1] 卜道露,万涛,宋茂生,等.分散聚合法聚丙烯酰胺微球调剂剂的研究[J].化工新型材料,2013,41(3):42-44.  
[2] 林梅钦,郭金茹,徐凤强,等.大尺度交联聚丙烯酰胺微球微观形态及溶胀特性[J].石油学报(石油加工),2014,30(4):674-681.

(下转第 181 页)

- [4] Xiao L, Ha Y, Meng F, *et al.* Research and application progress on biomass gasification technologies [J]. *Modern Chemical Industry*, 2020, 40(12): 68-72.
- [5] Azwar E, Wan Mahari W A, Chuah J H, *et al.* Transformation of biomass into carbon nanofiber for supercapacitor application-A review [J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2018, 43(45): 20811-20821.
- [6] Dubey P, Shrivastav V, Maheshwari P H, *et al.* Recent advances in biomass derived activated carbon electrodes for hybrid electrochemical capacitor applications: Challenges and opportunities [J]. *Carbon*, 2020, 170: 1-29.
- [7] 冯亭杰, 张洁, 张诗仪. 我国糠醛生产技术进展及市场分析 [J]. *河南化工*, 2019, 36(9): 7-11.
- [8] 余一鸣, 王君, 万钧, 等. 草酸催化玉米芯水解制备糠醛的研究 [J]. *安徽理工大学学报(自然科学版)*, 2020, 40(6): 48-53.
- [9] Agirrezabal-Telleria, Gandarias P Arias. Heterogeneous acid-catalysts for the production of furan-derived compounds (furfural and hydroxymethylfurfural) from renewable carbohydrates: A review [J]. *Catalysis Today*, 2014, 234: 42-58.
- [10] 吴培培. 双氧水氧化环戊酮合成  $\delta$ -环戊内酯的工艺研究 [D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
- [11] 孙晓莉, 张生勇, 周恒寅, 等. 二氢茉莉酮酸甲酯生产工艺的研究 [J]. *香料香精化妆品*, 2002, (3): 11-13.
- [12] 齐海萍, 刘程惠, 田密霞, 等. 茉莉酮甲酯在采后果蔬品质控制中的应用 [J]. *食品安全质量检测学报*, 2015, 6(7): 2415-2419.
- [13] Milan Hronec, Katarina Fulajtarová. Selective transformation of furfural to cyclopentanone [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 24: 100-104.
- [14] Guo G H, Xu G Y, Han Z, *et al.* Selective conversion of furfural to cyclopentanone with CuZnAl catalysts [J]. *ACS Sustainable Chem Eng*, 2014, 2: 2259-2266.
- [15] 王明远, 冷一欣, 黄春香, 等. 磷化镍的制备及其催化糠醛加氢制备环戊酮 [J]. *精细化工*, 2018, 35(11): 1893-1899.
- [16] Oyama S T, Onkawa T, Takagaki A, *et al.* Production of phenol and cresol from guaiacol on nickel phosphide catalysts supported on acidic supports [J]. *Topics in Catalysis*, 2015, 58(4-6): 201-210.
- [17] Antonio Berenguera, James A Bennetb, James Hunns, *et al.* Catalytic hydrodeoxygenation of m-cresol over Ni<sub>2</sub>P/hierarchical ZSM-5 [J]. *Catalysis Today*, 2018, 304: 72-79.
- [18] Li W, Dhandapani B, Oyama S T. Molybdenum phosphide: A novel catalyst for hydrogenation [J]. *Chemistry Letters*, 1998, 27(3): 207-208.
- [19] Shao M, Cui H, Guo S, *et al.* Effects of calcination and reduction temperature on the properties of Ni-P/SiO<sub>2</sub> and Ni-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and their hydrogenation performance [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(13): 6745-6751.
- [20] Muetterties E L, Sauer J C. Catalytic properties of metal phosphides. Qualitative assay of catalytic properties. I [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1974, 96(11): 3410-3415.
- [21] Chen Y, She H, Luo X, *et al.* Solution-phase synthesis of nickel phosphide single-crystalline nanowires [J]. *Journal of Crystal Growth*, 2009, 311(4): 1229-1233.
- [22] Wang W, Li X, Wang A J, *et al.* Plasma synthesis of Ni<sub>2</sub>P from mixtures of NiCl<sub>2</sub> and hypophosphites [J]. *Top Catal*, 2017, 60: 987-996.
- [23] Kumar S, Devi M M, Kansal S, *et al.* Untangling the active sites in the exposed crystal facet of zirconium oxide for selective hydrogenation of bioaldehydes [J]. *Catalysis Science & Technology*, 2020, 10(20): 7016-7026.
- [24] Yu Z J, Tian H L, Sun K, *et al.* Impacts of externally added Brønsted and Lewis acid on conversion of furfural to cyclopentanone over Ni/SiC catalyst [J]. *Molecular Catalysis*, 2020, 496: 111187.
- [25] Zhao M X, Yang N, Li Z X, *et al.* MOFs derived catalysts prepared by pyrolysis for hydrogenation of bio-based furfural: A mini review [J]. *Chemistry Select*, 2020, 5: 13681-13689.
- [26] Li Y R, Guo X C, Liu D S, *et al.* Selective conversion of furfural to cyclopentanone or cyclopentanol using Co-Ni catalyst in water [J]. *Catalysts*, 2018, 8: 193. ■

(上接第 176 页)

- [3] 刘垚, 马建中, 杨海恩, 等. 反相乳液法制备聚丙烯酰胺微球及其性能研究 [J]. *日用化学工业*, 2020, 50(4): 238-243.
- [4] 刘晓菲, 戚佩瑶, 程辰, 等. 纳米聚丙烯酰胺微球流变与溶胀性能研究 [J]. *天津大学学报*, 2021, 54(9): 950-955.
- [5] 闫秀丽. 多孔聚丙烯酰胺微球的制备与表征 [J]. *中国化工贸易*, 2018, 10(20): 107.
- [6] 李晓丹, 李光辉, 严美容, 等. 阴离子聚丙烯酰胺微球降解规律 [J]. *油田化学*, 2019, 36(3): 411-414, 427.
- [7] 李翠霞, 覃孝平. 互穿聚合物网络凝胶调剖堵水剂的研究进展 [J]. *应用化工*, 2014, 43(10): 1895-1898.
- [8] 党娟华. 互穿网络聚合物水凝胶的室内研究 [J]. *精细石油化工进展*, 2013, 14(3): 32-33, 39.
- [9] 刘永兵, 胡琴, 宋文杰, 等. 互穿网络聚合物凝胶调驱剂研制 [J]. *西南石油大学学报(自然科学版)*, 2009, 31(1): 137-140, 197.
- [10] 苏秀霞, 胡金龙, 张婧, 等. 改性淀粉微球的研究进展 [J]. *水处理技术*, 2020, (5): 12-18.
- [11] 问娟娟. 淀粉微球的制备及其研究进展 [J]. *黑龙江科技信息*, 2017, (12): 32.
- [12] 司晓菲, 吕继祥, 李沅, 等. 多孔淀粉微球的制备及应用 [J]. *大连工业大学学报*, 2016, 35(6): 452-456.
- [13] 郭雅楠. 交联淀粉微球的制备及其性能研究 [J]. *应用化工*, 2016, 45(6): 1078-1080.
- [14] 田婷. 改性玉米淀粉的制备及其性能研究 [D]. 上海: 上海应用技术学院, 2015.
- [15] 张常虎, 刘振. 红薯淀粉交联微球的制备及表征 [J]. *化学与生物工程*, 2014, 31(10): 43-46.
- [16] 李燕. 多孔淀粉微球的制备及性能研究 [D]. 大连: 大连工业大学, 2014.
- [17] 潘建新, 林亲铁, 林亲录, 等. 交联淀粉微球微波辅助反相乳液法合成及性能研究 [J]. *环境化学*, 2013, 32(8): 1532-1538.
- [18] 赵雪娜. 木薯淀粉微球的制备及性能研究 [D]. 海南: 海南大学, 2012.
- [19] 朱旻鹏. 淀粉微球制备及其载药性能的研究 [D]. 沈阳: 沈阳农业大学, 2009.
- [20] Bai Xia, Dong Zhao, Wu Xiuli, *et al.* Changes in crystalline structure of microspheres of corn starch and amylose under isothermal and temperature cycling treatments [J]. *Industrial Crops & Products*, 2013, 51: 220-223. ■