

引用格式: 巩锦程, 束青林, 元福卿, 等. 驱油用缓释增黏型微胶囊聚合物的研制[J]. 油气地质与采收率, 2025, 32(2): 132-141.
GONG Jincheng, SHU Qinglin, YUAN Fuqing, et al. Development of slow-release and thickening microencapsulated polymers for oil recovery[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2025, 32(2): 132-141.

驱油用缓释增黏型微胶囊聚合物的研制

巩锦程¹, 束青林², 元福卿¹, 徐 辉¹, 董 雯¹, 宋 倩¹

(1. 中国石化胜利油田分公司 勘探开发研究院, 山东 东营 257015; 2. 中国石化胜利油田分公司, 山东 东营 257000)

摘要: 针对聚合物驱油剂存在的注入阻力大和剪切黏度损失大的问题, 以聚氨酯预聚体为壳材, 以聚合物为芯材, 利用反相乳液聚合法和原位聚合法, 制备了具有缓释增黏性能的微胶囊聚合物。通过单因素实验研究, 确定了乳液的配方和聚合物芯材及微胶囊壳层的制备参数。在复合乳化剂HLB值为6.4、油相体积占比为50%、乳化剂用量为10%的条件下, 形成稳定反相乳液; 在水相单体用量为45%、引发剂用量为聚合单体的0.04%、反应温度为45℃、反应时间为4.5 h的条件下, 制备聚合物芯材, 单体转化率为98.44%, 溶液表观黏度为13.37 mPa·s; 在壳材混合速率为800 r/min、反应温度为50℃、反应时间为4 h、壳芯比为1:4的条件下, 制备微胶囊聚合物, 壳层表面光滑完整, 圆球度高。表征结果表明, 微胶囊聚合物的红外光谱中包含聚合物和聚氨酯的特征峰, 表明聚氨酯微胶囊实现了对聚合物的包埋。微胶囊聚合物粒径主要分布于300~500 nm, 粒径中值为368 nm, 均一性较好, 尺寸属于亚微米级。微胶囊聚合物在水中的初始黏度为0.5 mPa·s, 5 d后增黏至12.57 mPa·s, 90 d的黏度保留率为94.99%, 具有较好的缓释增黏性能和热稳定性。剪切速度为12 000 r/min时, 微胶囊聚合物的黏度保留率为98.25%, 具有较好的抗剪切性能。

关键词: 聚合物驱; 微胶囊聚合物; 参数优化; 缓释增黏性能; 抗剪切性能

文章编号: 1009-9603(2025)02-0132-10

DOI: 10.13673/j.pgre.202406016

中图分类号: TE357

文献标识码: A

Development of slow-release and thickening microencapsulated polymers for oil recovery

GONG Jincheng¹, SHU Qinglin², YUAN Fuqing¹, XU Hui¹, DONG Wen¹, SONG Qian¹

(1. Exploration and Development Research Institute, Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying City, Shandong Province, 257015, China; 2. Shengli Oilfield Company, SINOPEC, Dongying City, Shandong Province, 257000, China)

Abstract: In order to solve the problems of high injection resistance and large shear viscosity loss in polymer flooding agents, the microencapsulated polymers with slow-release and thickening properties were prepared by inverse emulsion polymerization and in situ polymerization with polyurethane prepolymer as the shell material and polymer as the core material. The formulation of the emulsion and the parameters for the preparation of the polymer core and the microcapsule shell were determined by a single factor experiment. A stable inverse emulsion was formed under the conditions of a compound emulsifier with an HLB of 6.4, an oil volume ratio of 50%, and an emulsifier dosage of 10%. Under the conditions of 45% aqueous monomer dosage, certain initiator dosage (0.04% of polymeric monomer), reaction temperature of 45 °C, and reaction time of 4.5 h, polymer core materials were prepared with a monomer conversion rate of 98.44% and an apparent viscosity of 13.37 mPa·s in the solution. Under the conditions of a shell material mixing rate of 800 r/min, reaction temperature of 50 °C, reaction time of 4 h, and shell-to-core ratio of 1:4, microencapsulated polymers were prepared. The surface of the microcapsule shell was smooth and intact, with high sphericity. The characterization results show that the infrared spectrum of the microencapsulated polymer contains characteristic peaks of both polymer

收稿日期: 2024-06-11。

作者简介: 巩锦程(1994—), 男, 山东东营人, 工程师, 博士, 从事化学驱提高采收率方面的研究。E-mail: gjinch@126.com。

基金项目: 国家自然科学基金联合基金项目“柔性胶囊聚合物驱提高采收率的基础理论研究”(U21B2070)。

and polyurethane, indicating that polyurethane microcapsules have achieved the encapsulation of the polymer. The particle size of microencapsulated polymers is mainly distributed between 300 nm and 500 nm, and the median particle size is 368 nm, with good uniformity and sub-micron size. The initial viscosity of microencapsulated polymers in water is 0.5 mPa·s, which increases to 12.57 mPa·s after 5 d. The viscosity retention rate after 90 days is 94.99%, indicating good slow-release and thickening properties and thermal stability. When the shear speed is 12 000 r/min, the viscosity retention rate of microencapsulated polymers is 98.25%, indicating good shear resistance.

Key words: polymer flooding; microencapsulated polymer; parameter optimization; slow-release and thickening property; shear resistance

石油是工业生产的主要能源。我国多数油田含水率超过90%,开发难度大^[1-2]。为满足日益增加的石油需求,我国对外原油依存度逐年攀升至70%^[3-5]。聚合物驱是提高采收率的重要技术,其通过改善油水流动度比、扩大波及体积,从而提高原油采收率^[6-8]。然而,随着高渗透油藏储量减少,中低渗透油藏成为开采热点,其渗透率一般为50~500 mD,平均孔喉尺寸一般为2~3 μm ^[9],而目前现场使用的聚合物需先溶解后注入,高分子溶液的渗流阻力较大,影响中低渗透油藏的注入性能^[10]。并且,聚合物分子链在通过注聚泵、静混器、炮眼等环节时会被剪切降解,导致聚合物进入地层后黏度损失高达50%~60%,制约了更大幅度提高采收率的可能^[10-13]。

微胶囊是一种以高分子材料作为壳材,以功能性材料作为芯材的微粒,利用微胶囊在特定条件下的缓释作用,实现芯材的延迟生效^[14-15]。目前微胶囊技术在医药、食品、建材、油田等领域均得到了广泛应用,可为聚合物驱提供新思路^[16-18]。壳材是实现聚合物缓释的重要因素。常用的微胶囊壳材包括聚吡咯、乙基纤维素和聚氨酯等。李晓丹等以聚吡咯包裹过硫酸铵,形成尺寸为100~300 nm的微胶囊破胶剂,聚吡咯通过微孔吸收水分子进入微胶囊内部,过硫酸铵溶解为小分子,通过渗透压扩散至微胶囊外部,从而使压裂液破胶^[19]。YU等以乙基纤维素包裹表面活性剂形成尺寸为1 μm 的微胶囊驱油剂,乙基纤维素通过遇油溶解而释放表面活性剂,提高驱油效率^[20]。然而,聚合物溶解后形成高分子,难以通过聚吡咯微孔扩散。并且,聚合物溶液需在遇油前扩大波及,乙基纤维素胶囊无法将其及时释放。聚氨酯微胶囊可在高温下通过酯基水解而逐渐破裂,因而可在地层内及时释放聚合物^[21]。其一般是在乳液环境中通过原位聚合法制备而成,通过优化乳液配方,可使所制备微胶囊的粒径控制在亚微米级,提高注入性能,并且聚氨酯的机械强度较高,可抵抗炮眼剪切^[22]。目前驱油用

聚合物分为干粉类和乳液类^[23-24],利用原位聚合法,可在乳液环境下实现聚氨酯微胶囊对乳液类聚合物的包埋。

借鉴微胶囊技术,结合聚合物的反相乳液聚合法和微胶囊的原位聚合法,制备微胶囊聚合物。利用单因素研究方法,通过分析乳液稳定性的影响因素,优化出粒径均一、亚微米尺寸的W/O乳液作为制备环境。之后利用反相乳液聚合法,通过研究相关反应条件对产物性能的影响,制备聚合物芯材。在此基础上,选用聚氨酯预聚体作为壳材,利用原位聚合法,通过研究成壳条件对产物性能的影响,制备微胶囊聚合物,并在胜利油田Ⅱ类油藏条件下初步探索其缓释增黏、热稳定及抗剪切性能,为提高聚合物驱的应用效果奠定了试验基础。

1 实验器材与方法

1.1 材料与仪器

实验材料包括:丙烯酰胺(AM)、2-丙烯酰氨基-2-甲基丙烷磺酸(AMPS)、失水山梨醇单油酸酯(Span80)、失水山梨醇单油酸酯聚氧乙烯醚(Tween80)、白油,工业级;过硫酸铵、亚硫酸氢钠、氢氧化钠(NaOH)、无水乙醇和1,4-丁二醇(BDO),化学纯,国药集团化学试剂有限公司;聚氨酯预聚体,武汉华翔科洁生物技术有限公司;胜利油田Ⅱ型油藏模拟地层水,矿化度为19 334 mg/L, CaCl_2 、 $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和NaCl质量浓度分别为1 142.7、404.3和17 787.0 mg/L。

实验仪器包括:FA25高速剪切乳化机,布鲁克;TDL-40B离心机,飞鸽;S3-Meter电导率仪,梅特勒;MCR301流变仪,安东帕;JSM-6700F扫描电子显微镜(SEM);ATR傅里叶红外光谱仪(FT-IR),Nicolet;Zetasizer Nano ZS纳米粒度分析仪。

1.2 实验方法

1.2.1 油水乳液体系的制备

将质量比为4:1的AM和AMPS溶于去离子水

中,AM和AMPS的质量占比为40%,利用NaOH调节pH值至7.5,作为水相。以白油作为油相,Span80和Tween80作为复合乳化剂,加入油相中,将水相滴加至油相中,利用高速剪切乳化机在1 000 r/min的条件下乳化5 min。

1.2.2 乳液性能的评价方法

利用S3-Meter电导率仪测试乳液的电导率,判断乳液类型。室温条件下,量取10 mL乳液于离心管中,初始体积记为 V_0 ,利用TDL-40B离心机以3 000 r/min的速度将乳液离心10 min,读取剩余未分层乳液体积,记为 V_1 ,计算 V_1 与 V_0 的比值,作为乳液的稳定性系数。利用纳米粒度分析仪测试乳液的粒径分布。

1.2.3 聚合物芯材的制备方法

在优化的乳液中,改变单体质量浓度,将乳液在400 r/min的条件下搅拌,通入 N_2 持续30 min。向乳液中分别滴加过硫酸铵和亚硫酸氢钠作为引发剂,两者质量比为2:1,观察升温情况,当升温至预设温度时,水浴保持恒定反应温度,反应至预设时间后,得到聚合物芯材乳液,聚合物芯材分子结构如图1。

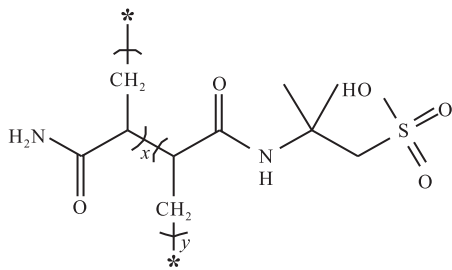


图1 聚合物芯材分子结构

Fig.1 Molecular structure of polymer core material

1.2.4 聚合物芯材的性能评价方法

称取聚合物芯材乳液,质量记为 m_e ,乳液中加入单体的质量记为 m_{cm} ,抽滤得到白色固体,以无水乙醇洗涤3次,置于80 °C烘箱中干燥2 h,得到聚合物芯材粉末,质量记为 m_p 。以 m_p 与 m_{cm} 的比值作为转化率,以 m_p 与 m_e 的比值作为固含量。根据计算所得固含量,称取聚合物芯材乳液,在500 r/min的条件下滴加至模拟地层水中,搅拌30 min,配制质量浓度为1 500 mg/L的聚合物芯材溶液,在75 °C、7.34 s⁻¹下利用流变仪测试溶液的表现黏度。

1.2.5 微胶囊外壳的制备方法

定义壳芯比为壳材单体(聚氨酯预聚体和BDO)与芯材单体(AM和AMPS)的质量比。在混合搅拌下按照预设壳芯比将聚氨酯预聚体滴加至聚合物芯材乳液中,混合搅拌20 min。在 N_2 氛围

下,缓慢加入BDO作为扩链剂,加量为聚氨酯预聚体质量的4%,升温至预设温度,并在400 r/min下反应至预设时间,得到微胶囊聚合物乳液。

1.2.6 微胶囊聚合物的表征

对微胶囊聚合物乳液进行抽滤,并利用乙醇洗涤,干燥后称量计算固含量,以便配制微胶囊聚合物分散液。将干燥颗粒置于硅片上,真空中喷金以增强导电性,利用SEM观察微观形貌。利用FT-IR,采用KBr压片法对聚合物芯材、聚氨酯预聚体和微胶囊聚合物的官能团进行表征,扫描波数为650~4 000 cm⁻¹。利用纳米粒度分析仪测量微胶囊聚合物的粒径分布。

1.2.7 微胶囊聚合物的缓释增黏及热稳定性测试方法

在500 r/min的搅拌速度下,将微胶囊聚合物乳液逐滴加入到模拟地层水中,搅拌30 min,根据固含量及壳芯比,配制芯材质量浓度为1 500 mg/L的微胶囊聚合物分散液。将分散液移入安瓿瓶中,除氧之后密封并放入75 °C烘箱中老化。经过不同老化时间后将样品取出,利用MCR301流变仪测试分散液的表现黏度,测试剪切速率为7.34 s⁻¹,得到表现黏度随老化时间的变化规律。

1.2.8 微胶囊聚合物的抗剪切性能测试方法

配制芯材质量浓度为1 500 mg/L的微胶囊聚合物分散液,将其倒入吴茵搅拌器中,以不同剪切速率剪切30 s,之后移入安瓿瓶中,除氧密封老化至微胶囊聚合物完全增黏,测试分散液的表现黏度,测试剪切速率为7.34 s⁻¹。配制质量浓度为1 500 mg/L的聚合物芯材溶液,重复上述操作,与微胶囊聚合物作对比。

2 实验结果与讨论

2.1 制备环境的优化

水相和油相的差异会引起乳液滴的聚并,为保证产物性能,研究了乳化剂HLB值、油相体积占比和乳化剂用量对乳液稳定性的影响。

2.1.1 乳化剂HLB值的影响

乳化剂可降低界面张力,防止液滴聚并。相较于单一乳化剂,复合乳化剂在油水界面上的排列更致密,乳化能力更强^[25]。以Span80和Tween80复配成不同HLB值的复合乳化剂,在油相体积占比为50%、乳化剂质量分数为8%的条件下,测定乳液的性能。当HLB值小于7.5时,乳液电导率为0 μS/

cm,为W/O乳液(图2a)。在此范围内,稳定性系数先升高,当HLB值超过6.4,稳定性系数开始下降。这是由于Tween80占比大,复合乳化剂亲水性过强,导致其在油水界面上吸附性变差。随着HLB值增至6.4,乳液粒径减小,粒径均一性增强(图2b)。当HLB值继续增大,乳液粒径增大,粒径均一性减弱。因此,优选HLB值为6.4,Span80和Tween80复配质量比为4:1。

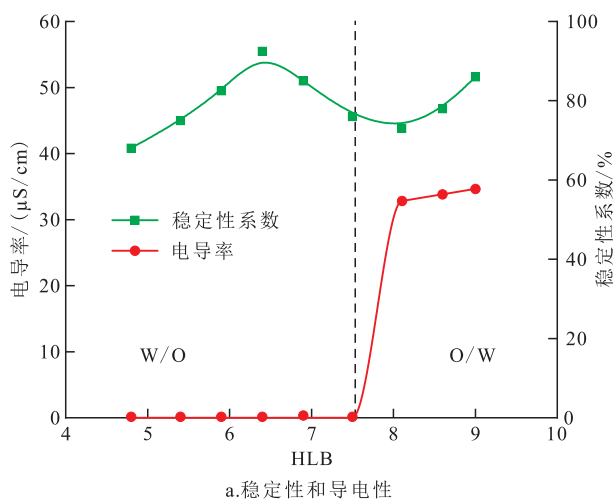
2.1.2 油相体积占比的影响

水相液滴是单体聚合的反应场所。水相体积占比过少时,乳液中聚合物的固含量低;而水相体积占比过多时,液滴碰撞聚并的概率大,聚合反应不稳定。在复合乳化剂HLB值为6.4、乳化剂用量为8%的条件下,研究了油相体积占比对乳液性能的影响。当油相体积占比大于45%时,乳液的电导率为0 $\mu\text{S}/\text{cm}$,为W/O乳液。当油相体积占比增至50%,稳定性系数达到90%以上(图3a),此时乳化

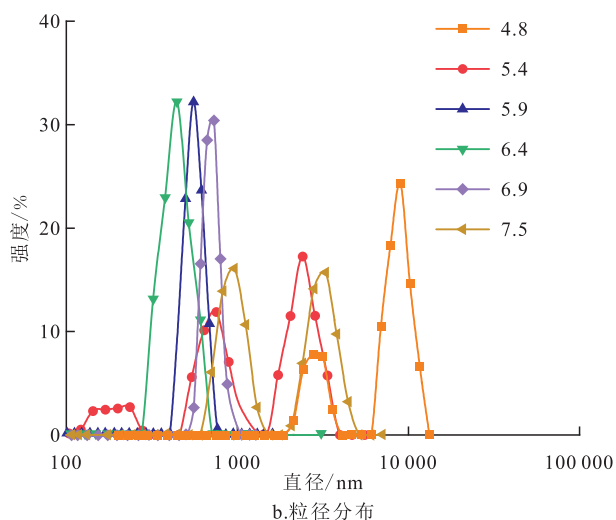
剂能较好地分布于液滴表面。当油相体积占比大于52.5%,稳定性系数下降,这是由于水相减少使得油水相间的摩擦力减小,液滴易于沉降。当油相体积占比为45%时,由于分散相表面积过大,为减小界面能,小液滴易聚并为大液滴。随着油相体积占比增大,分散相表面积减小,乳化剂可充分降低界面张力,液滴不易聚并。当油相体积占比大于50%后,乳化剂的吸附量逐渐饱和,液滴粒径稳定(图3b)。因此,优选油相体积占比为50%。

2.1.3 乳化剂用量的影响

乳化剂用量少时,液滴易聚并,而乳化剂用量多会增加成本。在复合乳化剂HLB值为6.4、油相体积占比为50%的条件下,研究了乳化剂用量对乳液性能的影响。由图4a可以看出,电导率保持在0 $\mu\text{S}/\text{cm}$,乳液均为W/O乳液。当乳化剂用量小于10%时,乳液分相,随着乳化剂用量增大,分相体积减小,乳液的稳定性提高。这是由于随着乳化剂用量的增加,液滴表面的乳化剂吸附量增加,界面张

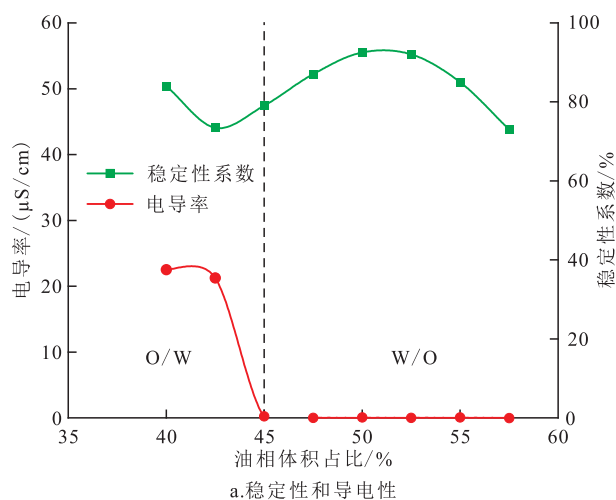


a.稳定性和导电性

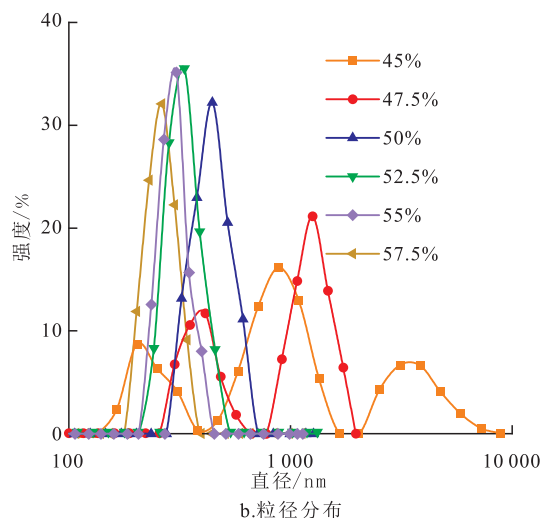


b.粒径分布

图2 不同乳化剂HLB值下的乳液性能
Fig.2 Emulsion performance under different HLB values of emulsifiers



a.稳定性和导电性



b.粒径分布

图3 不同油相体积占比下的乳液性能
Fig.3 Emulsion performance under different oil volume ratios

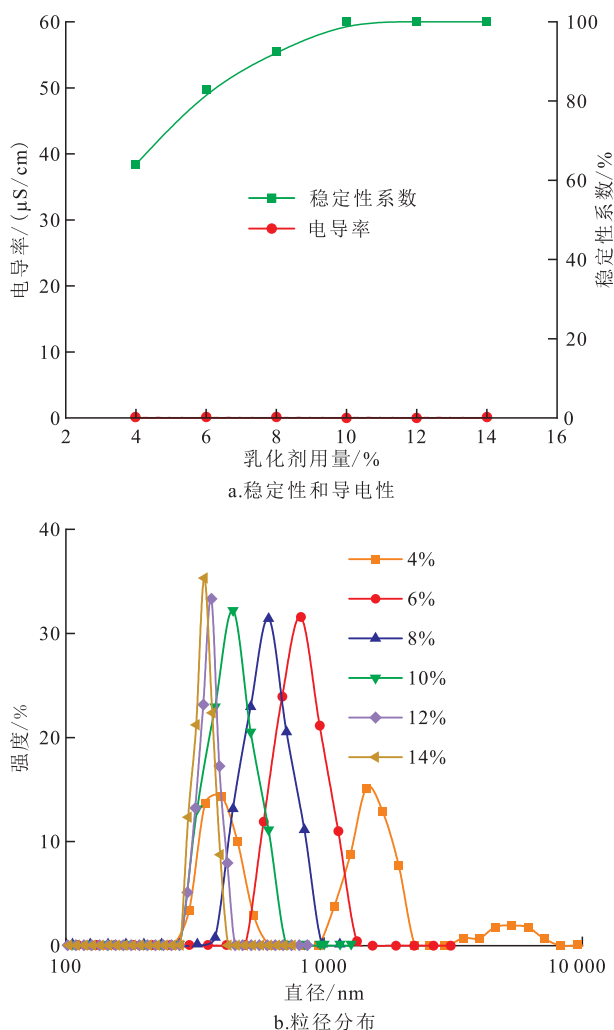


图4 不同乳化剂用量下乳液性能
Fig.4 Emulsion performance under different emulsifier dosages

力下降,使得液滴不易聚并。当乳化剂用量由4%增大至10%时,液滴的粒径分布大幅度减小且变得更均匀,粒径分布于300~600 nm(图4b),说明液滴分散性变好。当乳化剂用量为10%以上时,液滴粒径趋于稳定,这是由于液滴表面的乳化剂已接近饱和。因此,优选乳化剂用量为10%。

2.2 聚合物芯材的制备

在优化的乳液中,利用反相乳液聚合法,制备聚合物芯材。通过研究水相单体用量、引发剂用量、反应温度及反应时间对制备的聚合物芯材的转化率和增黏性能的影响,优化出最佳的制备条件。随着水相单体用量增加,单体间的碰撞几率提高,有利于聚合分子链的延长。而水相单体用量过多时,聚合反应速率过快,散热不及时导致自由基本体聚合几率增大,产物的转化率和相对分子质量下降(图5a)。因此,优选水相单体用量为45%。随着引发剂用量的增多,活性自由基数量增多,促进分

子链延长。而引发剂用量过多时,活性自由基过多,相互碰撞导致链终止几率增大,聚合度降低(图5b)。因此,优选引发剂用量为聚合单体的0.04%。升高反应温度可以促使引发剂分解产生适量的自由基,利于分子链的聚合。但当反应温度过高时,由于产生的活性自由基数量过多,链转移几率提升,并且过高的反应速率会产生大量聚合热,难以散发而导致聚合体系的热力学不稳定(图5c)。因此,优选反应温度为45℃。随着反应时间的延长,自由基数量的增多使更多的单体参与聚合,转化率和聚合物的相对分子质量增加。当反应时间超过4.5 h后,链增长反应已基本完成,转化率趋于稳定。但是残余的自由基在高温下会发生链转移等副反应,导致相对分子质量略有下降(图5d)。优化条件后制备的聚合物芯材的单体转化率为98.44%,相对分子质量为 2.360×10^4 ,溶液表观黏度为13.37 mPa·s。

2.3 微胶囊聚合物的制备

采用原位聚合法,在优化所得的聚合物芯材的基础上,对微胶囊壳层的形成条件进行优化,包括混合速率、反应温度、反应时间和壳芯比,从而制备微胶囊聚合物。

2.3.1 混合速率的影响

在壳芯比为1:5、反应温度为40℃、反应时间为4 h的条件下,不同混合速率下制备微胶囊聚合物的微观形貌如图6所示。当混合速率分别为400和600 r/min时,产物粒径差异较大,壳层表面凹凸不平。这是由于混合速率低时,乳液黏度较大,不利于聚氨酯预聚体的扩散吸附。当混合速率增加至800 r/min时,微胶囊粒径更均一,壳层表面更平整。当混合速率为1 000 r/min时,过高的混合速率导致乳液稳定性下降,造成颗粒粘黏。因此,优选混合速率为800 r/min。

2.3.2 反应温度的影响

在壳芯比为1:5、混合速率为800 r/min、反应时间为4 h的条件下,不同反应温度制备微胶囊聚合物的微观形貌如图7所示。当反应温度为30℃时,壳材呈碎片状,这是因为低温时聚氨酯预聚体聚合速率过慢,固化程度低。40℃时,壳层可对芯材形成包埋,但部分颗粒有粘黏。50℃时,壳层形貌更加平整,粘黏现象减少。60℃时,壳层表面因过度反应而出现裂缝。因此,优化反应温度为50℃。

2.3.3 反应时间的影响

在壳芯比为1:5、混合速率为800 r/min、反应温

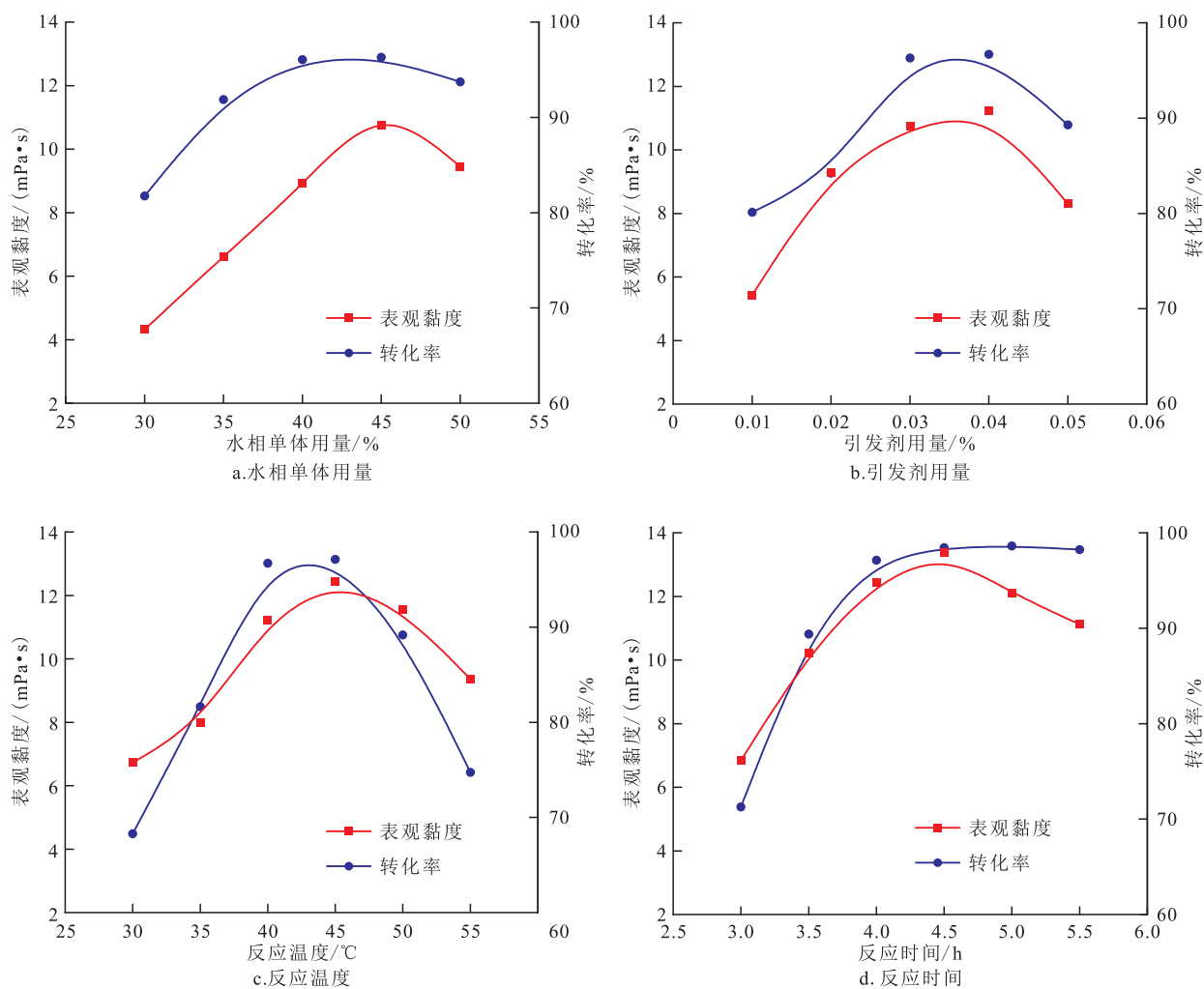
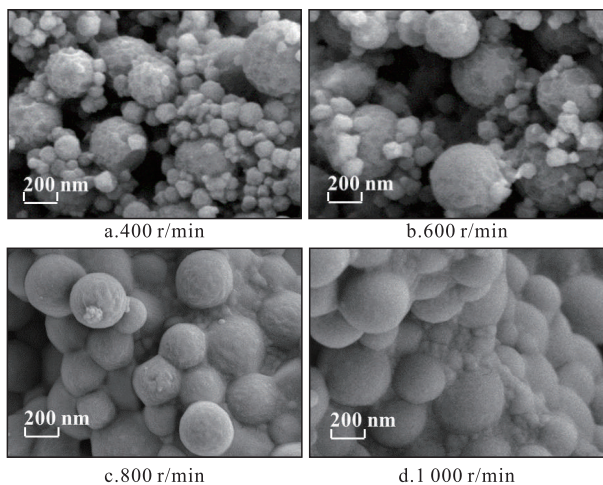
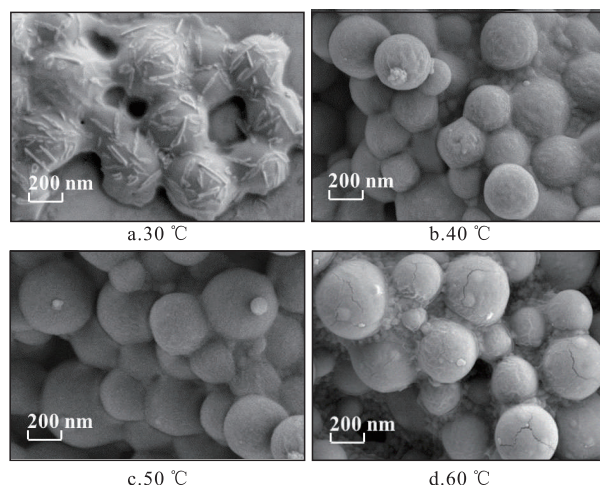


图5 不同乳化剂加量下乳液性能

Fig.5 Emulsion performance under different emulsifier additions

图6 不同混合速率下制备微胶囊聚合物的微观形貌
Fig.6 Micromorphology of microencapsulated polymer prepared at different mixing rates图7 不同反应温度下微胶囊聚合物的微观形貌
Fig.7 Morphology of microencapsulated polymer at different reaction temperatures

度为 50 °C 的条件下,不同反应时间制备微胶囊聚合物的微观形貌如图 8 所示。当反应时间为 3 h 时,微胶囊壳层表面存在明显褶皱。4 h 时,微胶囊壳层表面平整。这是由于微胶囊壳层的形成需要为壳材

的扩散、吸附和固化提供充足时间,当反应时间不足时,壳层的厚度薄、强度低、易变形。当反应时间继续延长至 5 h 时,微胶囊出现囊间结合。因此,优选反应时间为 4 h。

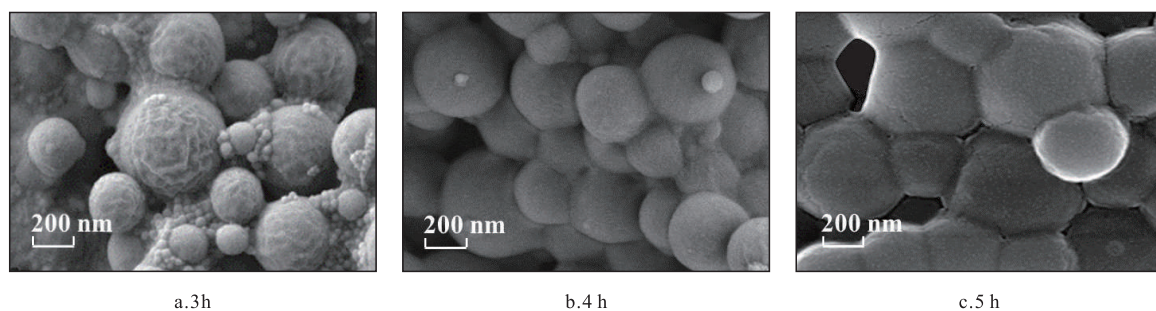


图8 不同反应时间下微胶囊聚合物的微观形貌

Fig.8 Micromorphology of microencapsulated polymer at different reaction time

2.3.4 壳芯比的影响

在混合速率为800 r/min、反应温度为50℃、反应时间为4 h的条件下,不同壳芯比制备微胶囊聚合物的微观形貌如图9所示。当壳芯比为1:4时,微胶囊壳层表面更光滑,颗粒间基本无粘黏现象。当壳芯比分别为1:3和1:2时,微胶囊圆球度明显下降。这是由于过量的聚氨酯预聚会影响排列的定向性,在固化过程中分子间相互挤压而使成壳形状不规则^[26]。因此,优选壳芯比为1:4。

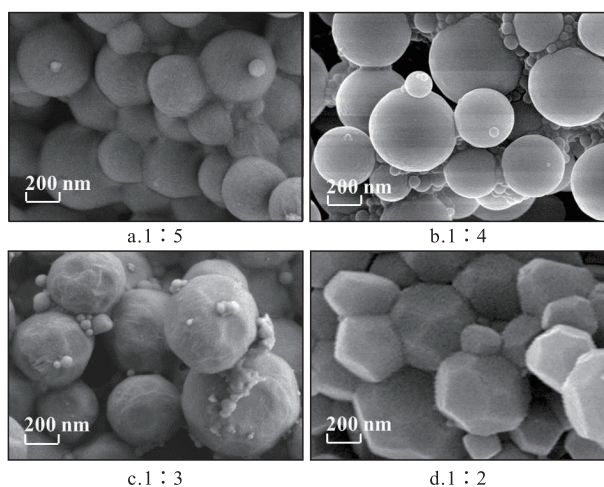


图9 不同壳芯比微胶囊聚合物的微观形貌

Fig.9 Micromorphology of microencapsulated polymers with different shell-to-core ratios

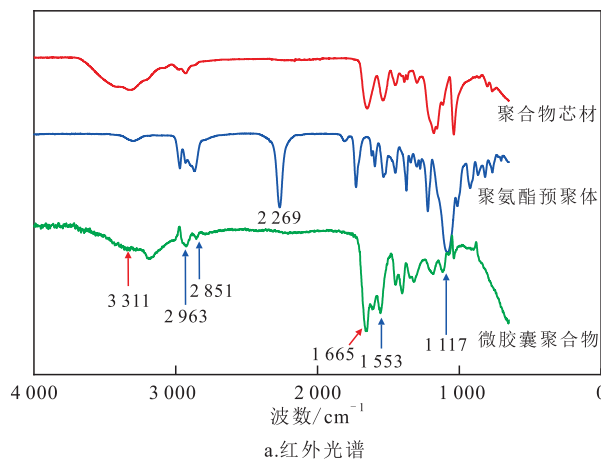
2.4 微胶囊聚合物的表征

图10a为聚合物芯材、壳层聚氨酯预聚体和微胶囊聚合物的红外光谱图。聚合物芯材的酰胺基特征峰位于3 311和1 665 cm^{-1} ,分别为N—H和C=O的伸缩振动峰。壳层聚氨酯预聚体的脂肪环特征峰位于2 851 cm^{-1} ,聚醚链—CH₂—特征峰位于2 963 cm^{-1} ,氨基甲酸酯键N—H和C—O—C特征峰分别位于1 553和1 117 cm^{-1} ^[27-28]。微胶囊聚合物的谱线中均含有聚合物芯材与壳层聚氨酯预聚体的特征峰,因此所制备微胶囊聚合物含有聚氨酯和聚丙烯酰胺。此外,壳材聚氨酯预聚体的谱线中位于2 269 cm^{-1} 处的特征峰表示NCO基团,而微胶囊聚

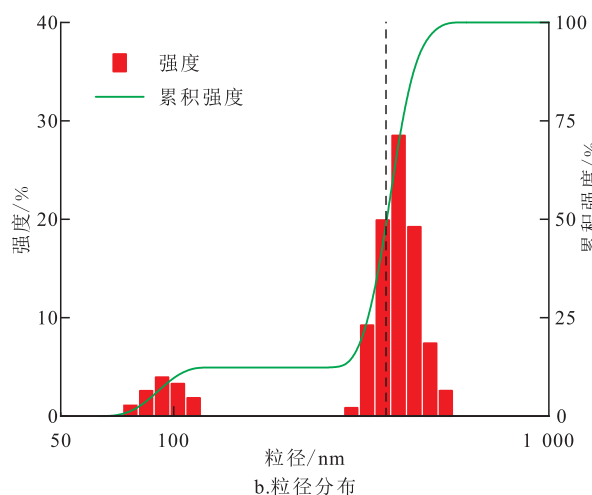
合物的谱线中并未含有此特征峰,说明聚氨酯预聚体固化反应充分。微胶囊聚合物的粒径主要分布于300~500 nm,粒径中值为368 nm(图10b),尺寸属于亚微米级,且均一性较好。

2.5 微胶囊聚合物的性能

根据1:4的壳芯比,配制微胶囊聚合物质量浓度为1 875 mg/L、芯材质量浓度为1 500 mg/L的微胶囊聚合物分散液,依据Q/SH1020 1572—2017^[29],在胜利油田Ⅱ型油藏条件下(温度为75℃,矿化度为19 334 mg/L),测试微胶囊聚合物的缓释增黏性



a.红外光谱



b.粒径分布

图10 微胶囊聚合物的表征

Fig.10 Characterization of microencapsulated polymers

能。分散液的初始表现黏度为 $0.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,这是因为此时聚合物芯材尚未被释放,且少量乳化剂无法起到增黏作用。随着老化时间的延长,分散液表观黏度逐渐增加,并在 5 d 后稳定于 $12.57 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ (图 11a),表明微胶囊可将聚合物芯材逐渐释放。微胶囊聚合物的表观黏度在 30 d 内保持稳定,稳定值与等浓度聚合物芯材的表现黏度表观相近,表明微胶囊聚合物的增黏作用归因于聚合物芯材的完全释放。90 d 的表观黏度为 $11.94 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,相较于 5 d 时的表观黏度,黏度保留率为 94.99%(图 11b),说明微胶囊聚合物具有较好的热稳定性,归因于 AMPS 的耐温抗盐作用。

利用吴茵搅拌器模拟驱油剂通过炮眼时承受的高速剪切应力,测试微胶囊聚合物老化 5 d 后的表观黏度,并与等浓度聚合物芯材溶液经剪切后的表观黏度作对比,以评价微胶囊聚合物的抗剪切性能。微胶囊聚合物经剪切后,各剪切速度下的表观黏度基本保持不变(图 11c),而聚合物芯材的表观黏度随剪切速度的增大而明显下降,当剪切速度为 $12\,000 \text{ r/min}$ 时,微胶囊聚合物的表观黏度为 $12.35 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,黏度保留率为 98.25%,而聚合物芯材溶液的黏度已降至 $4.96 \text{ mPa}\cdot\text{s}$,这说明微胶囊聚合物具备较好的抗剪切性能,可有效降低注入过程中的黏度损失。

3 结论

以优化所得 W/O 乳液作为制备环境,采用反相乳液聚合,以 AM 和 AMPS 为单体制备聚合物芯材,并采用原位聚合,以聚氨酯预聚体和 BDO 为壳层材料在芯材表面形成微胶囊壳层,制备了具有缓释增黏性能的微胶囊聚合物。

(1) W/O 乳液形成条件优化为: Span80 和 Tween80 组成复合乳化剂的 HLB 值为 6.4,油相体积占比为 50%,乳化剂用量为 10%。

(2) 聚合物芯材制备条件优化为:水相单体用量为 45%,引发剂用量为聚合单体的 0.04%,反应温度为 $45\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间为 4.5 h。

(3) 微胶囊聚合物制备条件优化为:壳材混合速率为 800 r/min ,反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间为 4 h,壳芯比为 1:4。

(4) 所制备微胶囊聚合物呈球状颗粒,壳层平整、包埋程度高,粒径均匀,主要分布于 $300\sim 500 \text{ nm}$,粒径中值为 368 nm 。微胶囊聚合物在水中的初

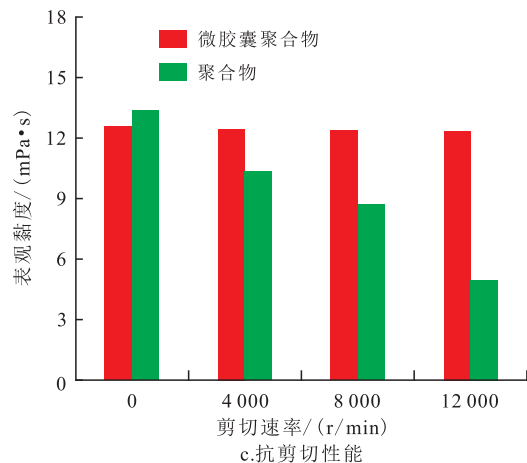
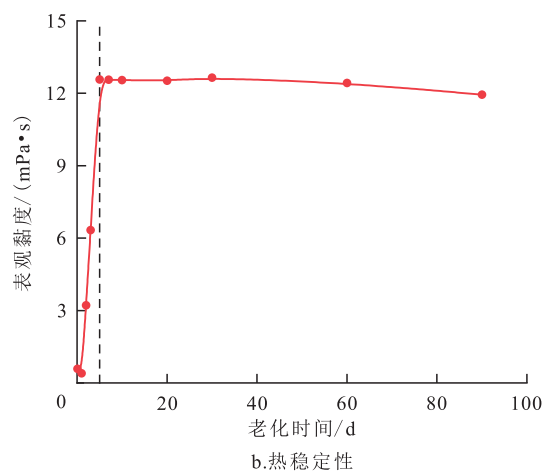
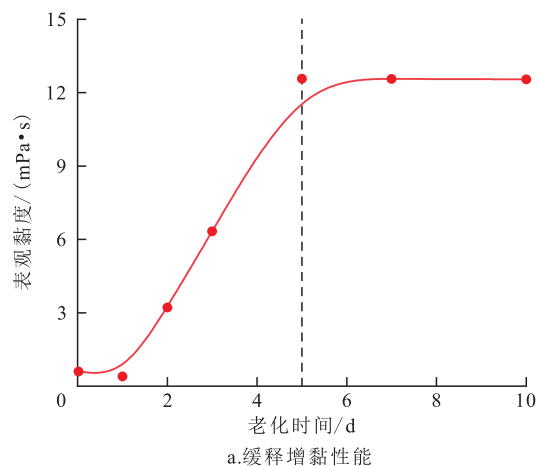


图 11 微胶囊聚合物的性能

Fig. 11 Properties of microencapsulated polymers

始黏度为 $0.5 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 5 d 后增黏至 $12.57 \text{ mPa}\cdot\text{s}$, 90 d 的黏度保留率为 94.99%, 剪切速度为 $12\,000 \text{ r/min}$ 时, 微胶囊聚合物的黏度保留率为 98.25%, 具有较好的缓释增黏性能、热稳定性和抗剪切性能。

参考文献

- [1] 王吉涛, 李俊键, 张博文, 等. 高含水老油田剩余油再富集质量评价及影响因素[J]. 油气地质与采收率, 2023, 30(1): 153-160.

- WANG Jitao, LI Junjian, ZHANG Bowen, et al. Quality evaluation of remaining oil re-enrichment in high water-cut mature oil reservoirs and its influencing factors [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2023, 30(1): 153-160.
- [2] 孔维军, 李立峰, 张建宁, 等. 高含水油井关停后剩余油再富集速度研究[J]. *断块油气田*, 2024, 31(3): 503-511.
- KONG Weijun, LI Lifeng, ZHANG Jianning, et al. Research on the re-enrichment velocity of remaining oil after shut-in of high water cut oil wells [J]. *Fault-Block Oil & Gas Field*, 2024, 31(3): 503-511.
- [3] 杨勇, 曹绪龙. 高含水老油田化学驱综合治理新方法 & 工程实践路径[J]. *油气地质与采收率*, 2024, 31(1): 63-71.
- YANG Yong, CAO Xulong. New comprehensive management method and engineering practice path for mature oilfields with high water cut [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2024, 31(1): 63-71.
- [4] 孙焕泉. 高温高盐油藏化学驱提高采收率技术发展 & 思考[J]. *石油科技论坛*, 2021, 40(2): 1-7.
- SUN Huanquan. Development and opinions of chemical EOR technology for high-temperature and high-salinity reservoirs [J]. *Petroleum Science and Technology Forum*, 2021, 40(2): 1-7.
- [5] 孙焕泉, 杨勇, 王海涛, 等. 特高含水油藏剩余油分布特征 & 提高采收率新技术[J]. *中国石油大学学报: 自然科学版*, 2023, 47(5): 90-102.
- SUN Huanquan, YANG Yong, WANG Haitao, et al. Distribution characteristics of remaining oil in extra-high water cut reservoirs and new technologies for enhancing oil recovery [J]. *Journal of the University of Petroleum: Edition of Natural Science*, 2023, 47(5): 90-102.
- [6] 曹绪龙, 石静, 张磊, 等. 高温高盐油藏化学驱提高采收率理论与矿场应用[J]. *油气地质与采收率*, 2024, 31(5): 16-26.
- CAO Xulong, SHI Jing, ZHANG Lei, et al. Review of theoretical technologies and field application of chemical flooding for enhanced oil recovery in high-temperature and high-salinity reservoirs [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2024, 31(5): 16-26.
- [7] 王凤娇, 徐贺, 刘义坤, 等. 浅薄层普通稠油油藏聚合物驱提高采收率研究 & 应用[J]. *特种油气藏*, 2023, 30(1): 107-113.
- WANG Fengjiao, XU He, LIU Yikun, et al. Study and application of polymer flooding for enhanced oil recovery in shallow ordinary heavy oil reservoirs [J]. *Special Oil & Gas Reservoirs*, 2023, 30(1): 107-113.
- [8] 伍晓林, 侯兆伟, 王海峰, 等. 大庆油田化学驱油体系研究现状 & 发展方向[J]. *大庆石油地质与开发*, 2024, 43(4): 137-144.
- WU Xiaolin, HOU Zhaowei, WANG Haifeng, et al. Current research status and development direction of chemical flooding systems in Daqing Oilfield [J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing*, 2024, 43(4): 137-144.
- [9] ZHAI Mingkun, DU Qingjun, LIU Yueliang, et al. Potential of a new water-soluble agent for enhancing heavy oil recovery: a pore-scale investigation [J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, 208: 109646.
- [10] DU Daijun, PU Wanfen, HU Pan, et al. *p*-sulfocalix 4 arene functionalized hydrophobically associative polyacrylamide: flow characteristics and potential application to enhanced oil recovery [J]. *Polymer Engineering and Science*, 2020, 60(6): 1 291-1 300.
- [11] SHI Leiting, ZHU Shijie, YE Zhongbin, et al. Effect of microscopic aggregation behavior on polymer shear resistance [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(19): 48670.
- [12] 束宁凯, 汪卫东, 曹嫣妮, 等. 化学驱聚合物溶液配注工艺技术及矿场应用效果[J]. *石油学报*, 2022, 43(5): 668-679.
- SHU Ningkai, WANG Weidong, CAO Yanbin, et al. Preparation and injection technology of chemical flooding polymer solution and its application effect in fields [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2022, 43(5): 668-679.
- [13] SUN Daxing, WANG Wuyi, DONG Kangxing, et al. Adsorption behavior and shear degradation of ultrahigh-molecular-weight hydrolyzed polyacrylamide in a capillary flow [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(2): 48270.
- [14] MENG Qingye, ZHONG Shuangliang, GAO Yan, et al. Advances in polysaccharide-based nano/microcapsules for biomedical applications: a review [J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2022, 220: 878-891.
- [15] 温霜, 巨晓洁, 谢锐, 等. 肠靶向海藻酸钙基微胶囊的制备 & 控释性能研究[J]. *化工学报*, 2020, 71(8): 3 797-3 806.
- WEN Shuang, JU Xiaojie, XIE Rui, et al. Fabrication and controlled-release properties of intestinal-targeted Ca-alginate-based capsules [J]. *CIESC Journal*, 2020, 71(8): 3 797-3 806.
- [16] CHAABANE D, YAKDHANE A, VATAI G, et al. Microencapsulation of olive oil: a comprehensive review [J]. *Periodica Polytechnica Chemical Engineering*, 2022, 66(3): 354-366.
- [17] DU Wei, YU Jianying, GU Yi, et al. Preparation and application of microcapsules containing toluene-di-isocyanate for self-healing of concrete [J]. *Construction and Building Materials*, 2019, 202: 762-769.
- [18] 李艳, 段永刚, 魏明强, 等. 缓释技术在油气田开发中的应用进展[J]. *应用化工*, 2022, 51(1): 194-198.
- LI Yan, DUAN Yonggang, WEI Mingqiang, et al. Research on application of slow release technology in oil and gas field development [J]. *Applied Chemical Industry*, 2022, 51(1): 194-198.
- [19] 李晓丹, 李光辉, 郑家桢, 等. 纳米级过硫酸铵微胶囊的制备 & 性能[J]. *石油学报: 石油加工*, 2020, 36(4): 720-727.
- LI Xiaodan, LI Guanghui, ZHENG Jiazhen, et al. Preparation and properties of nanometer ammonium persulfate microcapsules [J]. *Acta Petrolei Sinica: Petroleum Processing*, 2020, 36(4): 720-727.
- [20] YU Haoran, XUE Chunlong, QIN Yan, et al. Preparation and

- performance of green targeted microcapsules encapsulating surfactants [J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2021, 623: 126733.
- [21] 张微微,胡静,包晓丽.聚氨酯微胶囊应用研究进展[J].*应用技术学报*,2021,21(1):21-29.
- ZHANG Weiwei, HU Jing, BAO Xiaoli. Research progress in the application of polyurethane microcapsules [J]. *Journal of Technology*, 2021, 21(1): 21-29.
- [22] FATHABADI H F, JAVIDI M. Self-healing and corrosion performance of polyurethane coating containing polyurethane microcapsules [J]. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2021, 18: 1 365-1 378.
- [23] 王正茂,韩旭,潘峰,等.驱油用乳液聚合物性能评价与现场试验[J].*石油学报*,2024,45(6):976-987.
- WANG Zhengmao, HAN Xu, PAN Feng, et al. Property evaluation and pilot test of emulsion polymer for oil displacement [J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2024, 45(6): 976-987.
- [24] 胡俊,金诚,施雷庭,等.用于中低渗油藏的表面活性聚合物驱油剂[J].*精细化工*,2023,40(9):2 064-2 072.
- HU Jun, JIN Cheng, SHI Leiting, et al. Surface active-polymer flooding agent for medium and low permeability reservoir [J]. *Fine Chemicals*, 2023, 40(9): 2 064-2 072.
- [25] HONG I K, KIM S I, LEE S B. Effects of HLB value on oil-in-water emulsions: droplet size, rheological behavior, zeta-potential, and creaming index [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2018, 67: 123-131.
- [26] BEGLARIGALE A, SEKI Y, DEMIR N Y, et al. Sodium silicate/polyurethane microcapsules used for self-healing in cementitious materials: monomer optimization, characterization, and fracture behavior [J]. *Construction and Building Materials*, 2018, 162: 57-64.
- [27] LIU Tao, GOU Shaohua, ZHOU Lihua, et al. High-viscoelastic graft modified chitosan hydrophobic association polymer for enhanced oil recovery [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2021, 138(11): 50004.
- [28] SEMSARZADEH M A, NAVARCHIAN A H. Effects of NCO/OH ratio and catalyst concentration on structure, thermal stability, and crosslink density of poly (urethane-isocyanurate) [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 90(4): 963-972.
- [29] 祝仰文,窦立霞,何冬月,等.驱油用聚丙烯酰胺:Q/SH1020 1572—2017[S].东营:中国石化集团胜利石油管理局,2017.
- ZHU Yangwen, DOU Lixia, HE Dongyue, et al. Polyacrylamide for oil displacement: Q/SH1020 1572-2017 [S]. Dongying: Shengli Petroleum Administration Bureau, SINOPEC, 2017.

编辑 经雅丽