

油田化学品与油品添加剂

# 双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的制备及提高渗吸采收率性能

白云, 蒲春生\*, 刘帅, 樊乔, 张超, 陈泽宇

(中国石油大学(华东) 石油工程学院, 山东 青岛 266580)

**摘要:** 以正辛基三乙氧基硅烷和 3-巯基丙基三乙氧基硅烷为改性剂, 以双氧水为氧化剂, 在水基环境下对亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面进行改性, 得到具有磺酸基和辛基的双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒。通过 FTIR 和 TG 对其化学结构和热稳定性进行了分析。将双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒分散在地层水中制备了纳米流体, 对其稳定性、界面性质和渗吸效率进行了评价。利用核磁共振技术探究纳米流体渗吸过程中岩心孔隙内原油运移规律。结果表明, 纳米流体储存 30 d 未出现分层现象, 表现出良好的稳定性; 经纳米流体处理的岩心亲水性增强。此外, 双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒(含量为 0.05%, 以地层水质量为基准)将油水界面张力降低至 1.7 mN/m; 纳米流体渗吸采收率高达 22.6%, 渗吸初始阶段小孔隙中的原油被动用, 而在渗吸后期阶段大孔隙中的原油才被动用。

**关键词:** 双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒; 纳米流体; 稳定性; 界面性质; 渗吸; 油田化学品

中图分类号: TE357; TQ127.2 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2022)04-0828-09

## Preparation and enhanced imbibition recovery factor performance of amphiphilic nano-SiO<sub>2</sub> particles

BAI Yun, PU Chunsheng\*, LIU Shuai, FAN Qiao, ZHANG Chao, CHEN Zeyu

(School of Petroleum Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, Shandong, China)

**Abstract:** Hydrophilic nano-SiO<sub>2</sub> particles were modified using *n*-octyl triethoxysilane and 3-mercaptopropyl triethoxysilane as modifiers and hydrogen peroxide as oxidant in a water-based environment to obtain amphiphilic nano-SiO<sub>2</sub> particles containing sulfonic groups and octyl groups. The chemical structure and thermal stability were analyzed by FTIR and TG. The amphiphilic nano-SiO<sub>2</sub> particles were dispersed in the formation water to prepare nanofluid, and the stability, interface properties, and imbibition efficiency of nanofluid were evaluated. The migration rule of crude oil in core pores during nanofluid imbibition was explored by nuclear magnetic resonance technology. The results indicated that the nanofluid was stored for 30 d without delamination phenomenon and therefore exhibited good stability. The hydrophilicity of the core treated with the nanofluid was enhanced. Furthermore, the amphiphilic nano-SiO<sub>2</sub> particles (content of 0.05%, based on the mass of formation water) could reduce the interfacial tension between oil and water to 1.7 mN/m. An imbibition recovery rate of up to 22.6% was achieved with the nanofluid. The crude oil in small pores was discharged in the initial stage of imbibition, while that in large pores was discharged in the later stage of imbibition.

**Key words:** amphiphilic nano-SiO<sub>2</sub> particles; nanofluid; stability; interface properties; imbibition; oil field chemicals

随着常规油气产量的日益减少, 致密油藏开发力度逐年加大<sup>[1]</sup>。水力压裂是改造该类油藏的关键技术<sup>[2]</sup>。在压裂后的注水开发过程中, 注入水难以波及到基质孔隙内, 导致渗吸采收率显著降低, 严

重制约了致密油藏的开发效果<sup>[3]</sup>。目前, 研究最多的是使用表面活性剂提高致密油藏的渗吸采收率, 但由于用量大、成本高, 表面活性剂不适合在油田开发中的大规模应用。

收稿日期: 2021-09-22; 定用日期: 2021-12-02; DOI: 10.13550/j.jxhg.20210955

基金项目: 国家自然科学基金(51874339、51904320)

作者简介: 白云(1992—), 女, 博士生, E-mail: 2453107878@qq.com。联系人: 蒲春生(1959—), 男, 教授, E-mail: chshpu\_tx@126.com。

近年来, 许多学者对纳米颗粒在提高致密油藏采收率中的应用进行了研究<sup>[4]</sup>。其中, 亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒由于具有高表面活性, 抗高温及环保等特点, 在石油领域受到广泛青睐。HENDRANINGRAT 等<sup>[5]</sup>发现了质量分数 0.01% 亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒能够显著增强岩石表面的亲水性, 从而大幅度提高致密岩心的渗吸采收率。AL-ANSSARI 等<sup>[6]</sup>指出质量分数 0.05% 亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒在高压 (20 MPa) 条件下, 将方解石表面的润湿性从亲油性转变为亲水性。SOFLA 等<sup>[7]</sup>发现, 亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面只含有硅羟基, 使其界面活性不高, 在油水界面不能发挥联系油水两相的纽带作用。因此, 亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒降低界面张力的能力有限。周福建等<sup>[8]</sup>发现, 在渗吸过程中需要合适的界面张力以实现渗吸动力与排油阻力的平衡。NWIDEE 等<sup>[9]</sup>认为, 表面活性的亲水头基可以与亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面的羟基相结合, 使得表面活性剂的疏水链暴露在亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面, 导致亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒具有部分疏水性, 从而能够吸附在油水界面上, 有助于降低界面张力。然而由于表面活性剂只通过范德华力或静电力吸附

在亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面, 有机相与无机相之间的作用力较弱。在实际油藏储层环境下, 表面活性剂改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒不但失去亲水亲油的性质, 而且还极易相互团聚<sup>[10-11]</sup>。因此, 需要制备一种双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒, 使其在油藏条件下能够呈现良好的稳定性和界面活性。相比于表面活性剂改性的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒, 双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒可以有效缓解在储层岩石孔隙运移过程中的滞留问题以及提高狭窄孔喉中的油滴变形能力, 有助于获得更高的渗吸采收率。

基于此, 本文首先采用固体石蜡、亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒、双十二烷基二甲基溴化铵为原料, 制备水包油 Pickering 乳液, 低温冷却乳液后, 对界面处固定的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的裸露部分进行磺酸基功能化。随后溶解固体石蜡, 对纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的未改性部分进行辛基功能化, 即可得到双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒, 其合成过程示意图见图 1。将双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒分散在地层水中制备了纳米流体, 重点讨论了纳米流体的稳定性、界面性质和自发渗吸效率。本研究有望为纳米流体的矿场应用提供理论参考。

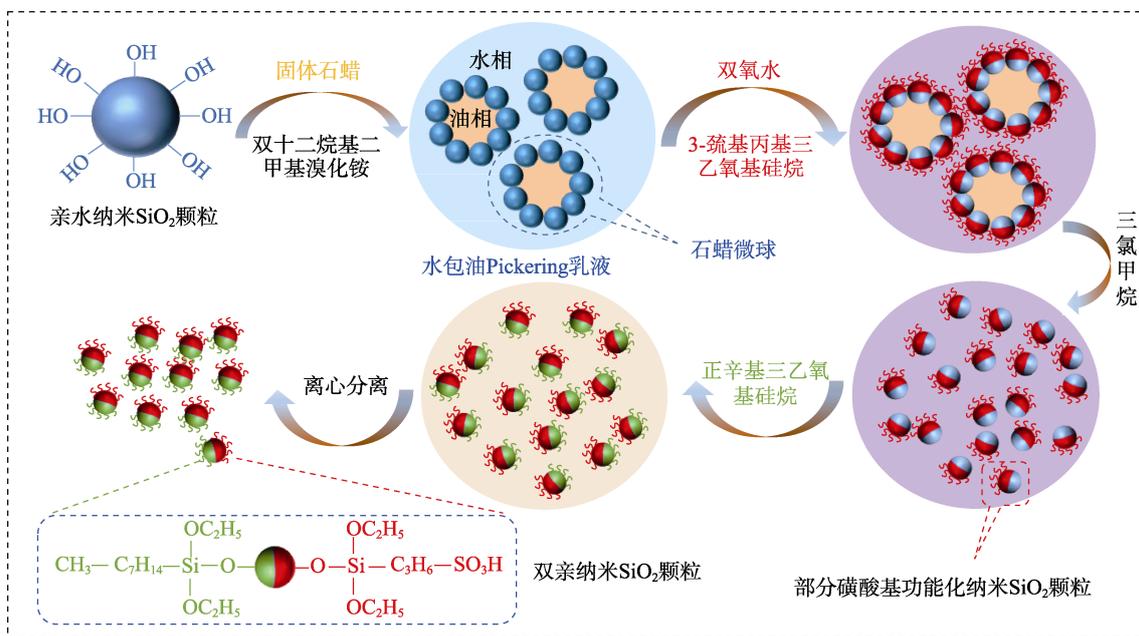


图 1 双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒合成过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of synthesis process of amphiphilic nano-SiO<sub>2</sub> particles

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

固体石蜡 (熔点 58~60 °C), 工业级, 上海华生康复器材有限公司; 亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒 (平均粒径 20 nm), AR, 上海科沿实业有限公司; 双十二烷基二甲基溴化铵, AR, 上海阿拉丁生物科技股份有限公司;

3-巯基丙基三乙氧基硅烷、正辛基三乙氧基硅烷、无水乙醇、双氧水 (质量分数 30%)、甲苯、三氯甲烷, AR, 北京百灵威科技有限公司; 去离子水, 实验室自制; 原油 (25 °C 下黏度 20.48 mPa·s、密度 0.92 g/cm<sup>3</sup>); 地层水 (密度 1.03 g/cm<sup>3</sup>、pH 6.78、黏度 1.05 mPa·s、矿化度 55000 mg/L); 原油、地层水、天然岩心取自于鄂尔多斯盆地黄陵探区长 6 油层组, 其物理参

数见表 1。

表 1 天然岩心的物理参数  
Table 1 Physical parameters of natural cores

| 岩心编号 | 长度/cm | 直径/cm | 渗透率/<br>( $10^{-3} \mu\text{m}^2$ ) | 孔隙度/% |
|------|-------|-------|-------------------------------------|-------|
| Y-1  | 6.85  | 2.52  | 0.78                                | 8.74  |
| Y-2  | 6.78  | 2.52  | 0.75                                | 8.42  |
| Y-3  | 6.81  | 2.52  | 0.72                                | 8.25  |
| Y-4  | 6.76  | 2.52  | 0.75                                | 8.81  |
| Y-5  | 6.81  | 2.52  | 0.79                                | 8.58  |

VERTEX70 傅里叶变换红外光谱仪, 英国 Malvern 公司; TG-209F3 热重分析仪, 德国 Netzsch 公司; DY-4 型岩心快速洗油仪、QKY-1 型气体孔隙度测定仪, 江苏海安石油科研仪器有限公司; 岩心驱替装置, 江苏南通华兴石油仪器有限公司; HYL-1080 激光粒度分布仪, 青岛聚创环保集团有限公司; HL8001 电位分析仪, 北京海鑫瑞科技有限公司; TX-500C 旋转液滴界面张力测量仪, 美国科诺公司; Jc2000d 接触角测量仪, 上海中晨数字技术设备有限公司; MicroMR12-025V 低场核磁共振页岩分析仪, 上海纽迈电子科技有限公司。

### 1.2 双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的合成

采用 Pickering 乳液模板法合成双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒。合成步骤如下: (1) 首先将 0.5 g 双十二烷基二甲基溴化铵(含量为 1%, 以蒸馏水的质量为基准)溶于 50 mL 蒸馏水中。然后, 将 2 g 亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒(含量为 4%, 以双十二烷基二甲基溴化铵溶液中蒸馏水的质量为基准, 下同)和 10 g 固体石蜡(含量 20%)置于上述盛放 50 mL 双十二烷基二甲基溴化铵溶液的烧杯中, 使用 FJ300-SH 数显高速分散均质机, 在 80 °C, 12000 r/min 下乳化 5 min。乳化结束后立即将乳液置于冰箱冷藏室中冷却, 使石蜡微球完全固化, 并用去离子水反复冲洗石蜡微球表面, 去除松散吸附在石蜡表面的亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒。然后将石蜡微球置于 25 °C 干燥箱中真空干燥 12 h。(2) 将 5 g 干燥后的石蜡微球(含量 12.66%, 以无水乙醇质量为基准, 下同)、0.5 g 3-巯基丙基三乙氧基硅烷(含量 1.27%)置于盛放 50 mL 无水乙醇的圆底烧瓶中, 室温下使用磁力搅拌器搅拌 4 h, 搅拌结束后逐滴加入 2 mL 双氧水, 继续搅拌 24 h 后过滤出石蜡微球, 并用三氯甲烷溶解掉石蜡, 通过离心分离(转速 3000 r/min)获得部分磺酸基功能化的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒, 随后置于 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h。(3) 将 0.3 g 正辛基三乙氧基硅烷(含量 0.76%)加入到 50 mL 无水乙醇中, 搅拌 48 h 后加入 1 g 部分磺酸基功能化的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒(含量 2.53%), 室温下反应 4 h。反应结束后过滤出固体颗

粒, 然后用无水乙醇洗涤固体颗粒表面, 去除未反应的正辛基三乙氧基硅烷, 通过离心分离, 收集白色粉末状双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒。

### 1.3 双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 流体的制备

将 0.01 和 0.05 g 双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒分别分散在盛放 100 mL 地层水的烧杯中, 并用磁力搅拌器在 500 r/min 下搅拌 30 min, 随后用高功率数控超声波清洗器超声分散 30 min(分散功率 1000 W, 分散频率 20 Hz)。超声分散结束后, 将制备的双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 流体静置 1 h, 冷却至室温后, 将其编号为 3 号样品(含量 0.01%, 以地层水质量为基准, 下同)和 4 号样品(含量 0.05%)。为了进行比较, 采用上述方法制备了与双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 流体含量相同的亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 流体, 并将其编号为 1 号样品(含量 0.01%)和 2 号样品(含量 0.05%)。

### 1.4 结构表征

对合成前后纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒分别进行红外和热重测试, 明确产物的化学结构和热稳定性。红外测试条件: 溴化钾压片法, 波数范围 4000~500 cm<sup>-1</sup>。热重测试条件: 温度范围 30~780 °C, 升温速率 10 °C/min, 氮气氛围。

### 1.5 性能评价

稳定性评价: 将制备的纳米流体置于带盖玻璃容器中, 在 60 °C 真空干燥箱中静置 30 d, 观察静置过程中纳米流体的外观变化。如果在玻璃容器的底部观察到沉积物, 则认为纳米流体不稳定; 否则继续测量其 Zeta 电位和粒径分布。

界面张力测量: 依据石油天然气行业标准 SY/T 5370—2018<sup>[12]</sup>《表面及界面张力测定方法》, 采用旋转液滴法在 60 °C 下测量纳米流体与原油之间的界面张力。

岩心润湿性评价: 依据石油天然气行业标准 SY/T 5153—2007<sup>[13]</sup>《油藏岩石润湿性测定方法》, 采用接触角法和 Amott 法在 60 °C 下评价储层岩石表面润湿程度。

自发渗吸效果评价: (1) 选取天然岩心合计 5 块, 对岩心编号并测量岩心的直径和长度。(2) 利用气体孔隙度测定仪测量岩心的孔隙度。(3) 将岩心放入岩心快速洗油仪中按  $V(\text{甲苯}): V(\text{无水乙醇})=3:1$  配制混合溶剂, 在 90 °C 下对岩心洗油 120 h, 取出岩心在 60 °C 下烘 24 h。岩心冷却至室温后称量岩心的质量(记为  $m_1$ )。(4) 使用岩心驱替装置以 0.1 mL/min 的恒定流量向岩心内注入地层水, 待进出口流速一致后, 继续稳定 60 min, 记录岩心夹持器入口和出口的压力差, 根据式(1)计算岩心渗透率。接着以 0.1 mL/min 的恒定流量向地层水饱和后的岩心中注入原油, 直到出口端不再产水, 待

驱替压力稳定后, 继续驱替 30 min 后, 即可得到饱和油岩心, 称取其质量 (记为  $m_2$ )。 (5) 将饱和油的岩心放入充满纳米流体的渗吸瓶中, 再将渗吸瓶置于 60 °C 恒温水浴锅中, 读取渗吸瓶上端刻度管中排出原油的体积 [初期阶段 (0~20 h) 每隔 2.5 h; 中期阶段 (20~70 h) 每隔 5 h; 后期阶段 (70~120 h) 每隔 10 h], 按照式 (2) 计算渗吸采收率。

$$K = \frac{Q \times \mu \times \Delta P}{A \times L} \quad (1)$$

式中:  $K$ —渗透率,  $\mu\text{m}^2$ ;  $Q$ —流体流量, mL/min;  $\mu$ —流体黏度, mPa·s;  $\Delta P$ —岩心夹持器入口与出口的压差,  $10^5$  Pa;  $A$ —岩心横截面积,  $\text{cm}^2$ ;  $L$ —岩心长度, cm。

$$R / \% = \frac{V \times (\rho_w - \rho_o)}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $R$ —渗吸采收率, %;  $V$ —渗吸排出原油的体积, mL;  $\rho_w$ —地层水的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $\rho_o$ —原油的密度,  $\text{g}/\text{cm}^3$ ;  $m_2$ —饱和油岩心的质量, g;  $m_1$ —未饱和油岩心的质量, g。

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

合成前后纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒 FTIR 谱见图 2。通过对比发现, 相比于合成前纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒, 合成后纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒在 2941、2836、1389 和 1260  $\text{cm}^{-1}$  处出现 4 个新吸收峰, 分别归属于亚甲基结构中 C—H 键和磺酸基中 S=O 键的对称和反对称伸缩振动。由此可见, 双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒已被成功合成。

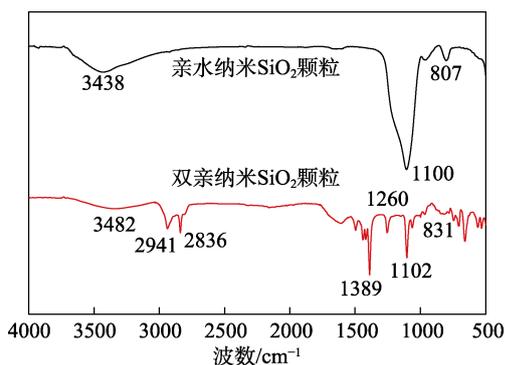


图 2 改性前后纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of nano-SiO<sub>2</sub> particles before and after modification

合成前后纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒热重曲线见图 3。由图 3 可知, 当温度介于 30~200 °C 时, 合成前纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的质量损失率为 4.6%, 这归因于纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面水分子蒸发所致<sup>[14]</sup>。然而, 合成后纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的质量损失率为 3.8%, 这是因为纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面的硅羟基被辛基所取代, 从而降低了对水分子

的吸附<sup>[15]</sup>。当温度升高至 550 °C, 合成后纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的质量损失率明显增加, 这是由于接枝在纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面的磺酸基团分解以及辛基的 C—C 键断裂, 造成了严重的质量损失。由此可见, 疏水辛基和亲水磺酸基已成功接枝在纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面。

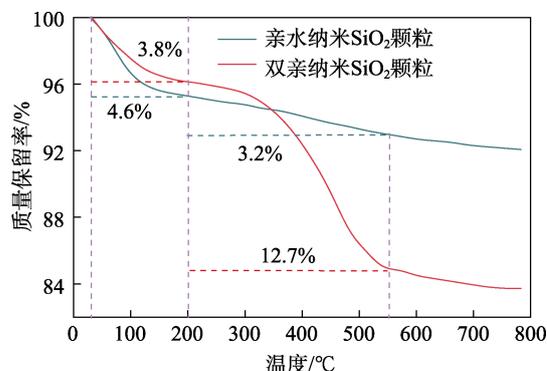


图 3 改性前后纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of nano-SiO<sub>2</sub> particles before and after modification

### 2.2 性能评价

#### 2.2.1 稳定性分析

由于纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒尺寸小, 比表面积大, 表面自由能高, 处于能量不稳定状态, 因而纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒在水溶液中极易发生团聚, 进一步形成比纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒尺寸更大的团聚体<sup>[16]</sup>, 这会严重堵塞储层岩石的纳米级的孔隙, 从而不利于纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒在致密储层孔隙中的运移。1 号样品、2 号样品、3 号样品以及 4 号样品在玻璃容器中的不同静置时间下的沉淀照片如图 4 所示。

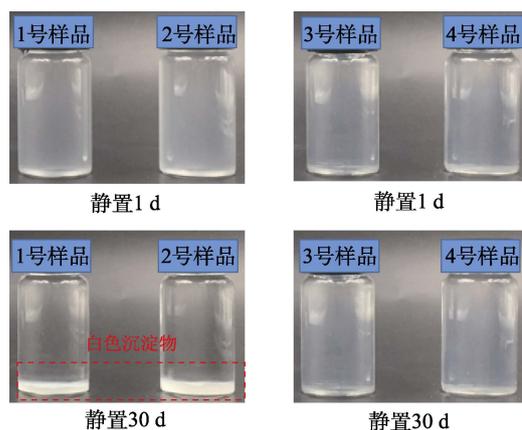


图 4 亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 流体和双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 流体静置 1 和 30 d 后的外观变化

Fig. 4 Appearance changes of hydrophilic nano-SiO<sub>2</sub> fluids and amphiphilic nano-SiO<sub>2</sub> fluids after standing for 1 and 30 d

由图 4 可知, 1 号样品和 2 号样品静置 1 d 后在宏观上表现出良好的稳定性, 未观察到肉眼可见的沉积物。然而静置 30 d 后, 两种样品均产生明显的

分层现象,其上清液保持澄清透明,而其底部出现明显的沉积物。这是因为分散在地层水中的亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒在范德华力下相互吸引,极易发生团聚。随着静置时间的延长,形成的团聚体在重力作用下发生沉降。此外,随着亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 流体中纳米颗粒质量分数的增大,沉积物的厚度增加。然而,对于 3 号样品和 4 号样品,静置 1 d 后保持稳定,即使静置 30 d 后在其底部也未产生任何沉积物。

通过静置沉降法观察发现,3 号样品和 4 号样品比 1 号样品和 2 号样品具有较好的稳定性。随后通过激光粒度分布仪测量 3 号样品和 4 号样品在 60 °C 下静置 1 和 30 d 后颗粒的平均直径,测量结果见图 5。由图 5 可知,静置 1 d 后,3 号样品中颗粒的平均直径为 28 nm,而 4 号样品中颗粒的平均直径为 32 nm,说明双亲纳米流体中双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的含量的增大加剧了颗粒之间的团聚。静置 30 d 后,3 号样品和 4 号样品中颗粒的平均直径分别增加至 30 和 36 nm,表明颗粒的平均直径随着时间的增加略有增大,但并不显著。这是因为正辛基三乙氧基硅烷在无水乙醇中水解为硅醇,硅醇一端的羟基与纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒的羟基发生缩合反应,而硅醇另一端的辛基接枝在纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面,产生疏水性的位阻层,有效防止纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒之间相互粘附或堆积在一起形成直径更大的团聚体,显著提高了纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒在地层水中的分散稳定性<sup>[17]</sup>。

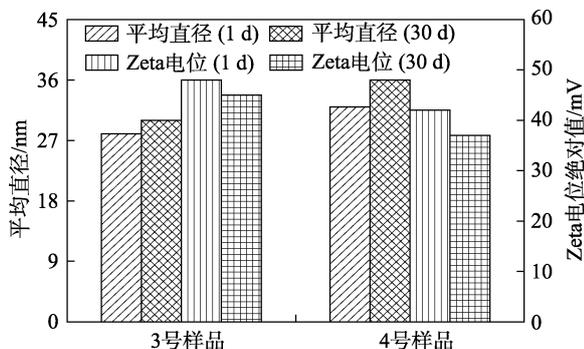


图 5 双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 流体静置 1 和 30 d 后颗粒平均直径和 Zeta 电位绝对值

Fig. 5 Mean diameter and absolute value of Zeta potential of amphiphilic nano-SiO<sub>2</sub> fluids after standing for 1 and 30 d

Zeta 电位是对带电颗粒之间相互排斥力或吸引力强度的度量,也是表征胶体体系稳定性的重要指标。一般而言,Zeta 电位绝对值高于 30 mV 时,胶体体系表现出较好的稳定性<sup>[18]</sup>。3 号样品和 4 号样品的 Zeta 电位绝对值如图 5 所示。由图 5 可知,3 号样品和 4 号样品静置 1 d 后的 Zeta 电位绝对值分别为 48 和 42 mV,表明 3 号样品和 4 号样品具有较好的稳定性。这是因为 3-巯基丙基三乙氧基硅烷在

无水乙醇中水解为硅醇,硅醇的一端为羟基,可以与纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面的羟基发生缩合反应,而硅醇的另一端为含有巯基的丙基链,在双氧水作用下巯基被氧化为磺酸基(水溶性的强酸性基团)。在水溶液中极易电离为磺酸根负离子,导致纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面的负电荷增加,可以在纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒之间产生强静电排斥作用,足以阻止由于范德华力导致的纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒相互团聚。因此,纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒能够在地层水中具有较好的分散稳定性<sup>[19]</sup>。静置 30 d 后,尽管 3 号样品和 4 号样品的 Zeta 电位绝对值有所下降,但是依然高于 30 mV。通过沉淀观察、颗粒平均直径分析以及 Zeta 电位测量表明,3 号样品和 4 号样品在测试过程中能够展现出良好的稳定性。

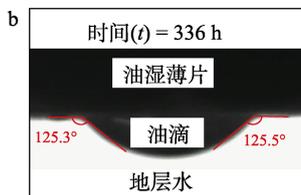
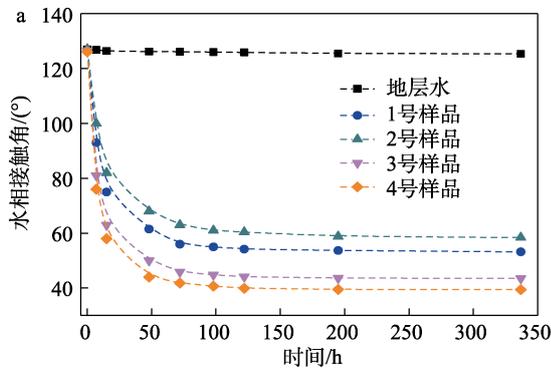
### 2.2.2 润湿性评价

致密油藏储层岩石的润湿性对渗吸效率产生显著的影响,因为其不仅控制流体的流动特性,而且影响渗吸后残余油的饱和度及分布<sup>[20]</sup>。根据石油天然气行业标准 SY/T 5153—2017《油藏岩石润湿性测定方法》测定油滴在岩石表面的接触角,从而判断岩石的润湿性<sup>[13]</sup>。当水相接触角 < 75° 时,岩心表面为水润湿性;当水相接触角 > 105° 时,岩心表面为油润湿性;当水相接触角介于两者之间时,岩心表面则为中性润湿性<sup>[21]</sup>。通常砂岩岩石主要由石英和长石组成,其表面呈现亲水性。原油中的沥青质与岩石接触时,其极性端容易与岩石表面相互作用,使岩石表面的润湿性由亲水性转变为亲油性<sup>[22]</sup>。使用不同流体处理的岩心薄片的润湿性变化见图 6。

由图 6 可知,经地层水处理的岩心薄片的水相接触角随着时间的增加未发生显著的改变,其最终水相接触角为 125.4°,这表明岩心薄片依然保持油润湿性的特征。然而,经 1 号样品处理的岩心薄片的水相接触角在前 48 h 从 126.6° 迅速降低至 61.5°,随后缓慢减小,最终达到 53.2°。水相接触角的变化充分说明岩心薄片的润湿性从油湿转变为水湿。由于分散在 1 号样品中的亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒受到布朗运动和静电斥力的共同作用,因而在原油-纳米流体-岩心薄片三相接触区域产生结构分离压力(垂直于界面),三相界面张力的不平衡使得岩心薄片与 1 号样品之间的接触角减小到接近 1°,这有助于形成楔形膜<sup>[23]</sup>。亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒在楔形膜中的有序排列导致楔形膜顶点处的结构分离压力远高于体相溶液中的结构分离压力,从而产生从本体溶液指向楔形膜的结构分离压力梯度<sup>[24]</sup>。该压力梯度驱动 1 号样品在岩心薄片表面的铺展以及油膜从岩心薄片表面的剥离。因此,岩心薄片表面的油湿性转变为水湿性。对于 2 号样品,其最终的水相接触角增大到 58.4°,这是因为纳米流体中纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒含量的增

加会加剧颗粒的团聚, 从而在三相接触区域中形成直径更大的团聚体, 这些团聚体主要分布在离楔形膜顶点较远的位置。由于缺少楔形膜顶点的限制, 因而产生较小的结构分离压力梯度, 不足以驱动 2 号样品沿着油膜剥离的方向移动。因此, 岩心薄片润湿性改变效率降低。此外, 与 1 号样品和 2 号样品相比, 经 3 号样品和 4 号样品处理的岩心薄片表面的水相接触角曲线斜率增大, 并且最终接触角进一步减小, 意味着岩心薄片表面的亲水性增强。这是由于在空间位阻效应和静电斥力共同作用下, 双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒整齐分布和排列在楔形膜的顶点附近, 这能够提供相对较大的结构分离压力梯度, 从而将油膜从岩心薄片表面加速剥离, 最终岩心薄片表面变得更加亲水。

此外, 采用 Amott 法测量了岩心的自吸排油量、驱替排油量、自吸排水量、驱替排水量, 并计算得出相对润湿指数。根据石油天然气行业标准 SY/T 5153—2007 判断岩心的润湿性<sup>[13]</sup>。当相对润湿指数介于 0.3~1.0 之间时, 储层岩石呈现水润湿性; 当相对润湿指数介于 -1.0~-0.3 之间时, 储层岩石呈现油润湿性; 当相对润湿指数介于 -0.3~0.3 之间时, 储层岩石呈现中性润湿性。Amott 法测定岩心润湿性实验结果见表 2。由表 2 可知, 在地层水中老化的 Y-1 岩心的相对润湿指数为 -0.33, 表明岩心表面具有亲油性。在 1 号样品中老化的 Y-2 岩心的相对润湿指数从 Y-1 的 -0.33 增加至 0.42, 意味着岩石的润湿性向亲水方向转变。然而在 2 号样品中老化的 Y-3 岩心的相对润湿指数降低至 0.38。出现这一现象的主要原因是: 随着纳米流体中纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒质量分数的增加, 颗粒之间由于分子间的范德华力作用而相互团聚, 这不利于岩心表面润湿性的改变。在 3 号样品和 4 号样品中老化的 Y-4 岩心和 Y-5 岩心的相对润湿指数分别为 0.51 和 0.53, 说明岩石表面的亲水性得到增强, 这与水相接触角测量结果相符合。



a—油滴的水相接触角; b—油滴的宏观照片

图 6 经不同流体处理的岩心薄片的润湿性变化

Fig. 6 Wettability change of core slices treated with different fluids

表 2 Amott 法测定岩心润湿性实验结果

Table 2 Experimental results of the core wettability determined by Amott method

| 岩心编号 | 自吸排油量/<br>mL | 驱替排油量/<br>mL | 自吸排水量/<br>mL | 驱替排水量/<br>mL | 水湿指数 | 油湿指数 | 相对润湿指数 | 润湿性 |
|------|--------------|--------------|--------------|--------------|------|------|--------|-----|
| Y-1  | 0.02         | 0.27         | 0.12         | 0.18         | 0.07 | 0.40 | -0.33  | 亲油  |
| Y-2  | 0.53         | 0.21         | 0.13         | 0.30         | 0.72 | 0.30 | 0.42   | 亲水  |
| Y-3  | 0.45         | 0.19         | 0.15         | 0.32         | 0.70 | 0.32 | 0.38   | 亲水  |
| Y-4  | 0.30         | 0.10         | 0.06         | 0.19         | 0.75 | 0.24 | 0.51   | 亲水  |
| Y-5  | 0.32         | 0.11         | 0.05         | 0.18         | 0.74 | 0.21 | 0.53   | 亲水  |

### 2.2.3 界面张力测量

不同流体与原油的动态界面张力见图 7。由图 7 可知, 原油与地层水的界面张力随着时间的增加基本保持恒定, 获得的最终界面张力为 19.7 mN/m。原油与 1 号样品的界面张力起初缓慢下降, 随着时间的增加, 界面张力基本维持恒定, 在测量结束时, 界面张力为 16.8 mN/m, 说明亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒未对界面张力产生显著影响。这是因为亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面带有大量的硅羟基, 可以与水分子之间存在氢键键合, 从而其很难从水溶液中迁移到油水界面处。因此, 合成前纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒降低界面张力的能力有限。原油与 2 号样品的动态界面张力曲线和原油与 1 号样品的动态界面张力曲线呈现相似的变化趋势, 原油与 2 号样品的最终界面张力为 17.7 mN/m, 其值与原油与 1 号样品的最终界面张力相接近。然而, 当原油与 3 号样品最初接触时, 界面张力快速

下降；随着时间的增加，界面张力继续缓慢下降；在 500 s 时，界面张力达到 2.8 mN/m。相比原油与 1 号样品的界面张力，原油与 3 号样品的界面张力显著降低。这是由于合成后纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒具有亲水-亲油结构。当合成后纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒分散在地层水中，接枝在纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面上的磺酸基团受到水分子的吸引，而接枝在纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面上的疏水辛基链受到水分子的排斥。为了寻求能量最低的存在形式，合成后纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒以亲水表面朝下（与水相接触）、疏水表面朝上（与油相接触）的方式吸附在油水界面上，进而形成高强度的油水界面膜。因此，界面张力显著降低<sup>[25]</sup>。此外，和原油与 3 号样品的动态界面张力曲线相比，原油与 4 号样品的动态界面张力曲线斜率增大，并且最终界面张力减小到 1.7 mN/m，说明增加纳米流体中双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒含量有助于降低界面张力。这是由于双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒含量越大，吸附在油水界面上的双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒数目越多，从而形成的油水界面膜强度越大，最终获得的界面张力越低。

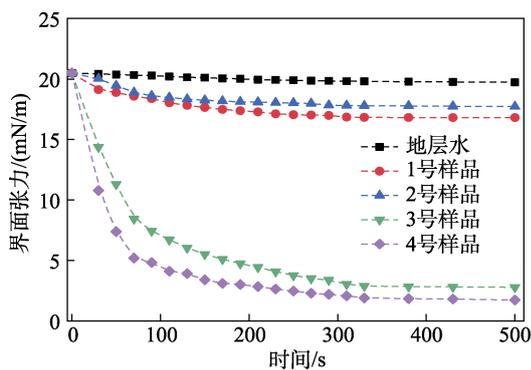


图 7 不同流体与原油的界面张力随着时间的变化

Fig. 7 Change of interfacial tension between different fluids and crude oil with time

#### 2.2.4 自发渗吸效果评价

不同流体老化的岩心的自发渗吸采收率随时间的变化关系见图 8。由图 8 可知，经地层水老化的 Y-1 岩心的渗吸采收率随着渗吸时间的增加呈现先缓慢上升，然后趋于稳定的趋势；当测试结束时，渗吸采收率仅为 5.1%。这是因为经地层水老化的岩心表面仍然保持油湿的特性，毛细管压力抑制了基质孔隙内的油水置换。因此，造成了渗吸采收率偏低。1 号样品和 2 号样品老化的 Y-2 岩心和 Y-3 岩心的渗吸采收率在渗吸初始阶段快速上升，随着渗吸时间增加，渗吸采收率缓慢增大；当渗吸时间达到 120 h 时，渗吸采收率分别 15.4% 和 12.1%。这是由于在渗吸初始阶段，1 号样品和 2 号样品在毛细管压力作用下自发渗吸进入岩心孔隙中，导致孔隙壁面水膜逐渐变厚，进而使得孔隙中间的原油被迫排

出，结果造成了渗吸采收率增加。当岩心孔隙内的油水两相接近平衡时，渗吸采收率趋于稳定<sup>[26]</sup>。通过对比发现，1 号样品和 2 号样品的渗吸采收率远高于地层水的渗吸采收率，这归结于经 1 号样品和 2 号样品老化的岩心表面的润湿性从油湿转变为水湿，导致毛细管压力从负值转变为正值，从而促进纳米流体渗吸以置换孔隙中的原油。虽然 1 号样品和 2 号样品能够满足提高渗吸采收率的需求，但分散在 1 号样品和 2 号样品中的亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒在范德华力作用下产生的团聚体极易堵塞致密储层中的纳米级孔喉，从而增加储层伤害的风险<sup>[8]</sup>。此外，与 3 号样品相比，4 号样品的渗吸采收率明显加快并且最终渗吸采收率增加至 22.6%。这主要是由于经 4 号样品老化的岩心表面的亲水性增加，毛细管压力增大，渗吸动力增强，从而导致岩心孔隙中的原油更容易被采出<sup>[27]</sup>。另外，界面张力也是影响自发渗吸采收率的重要因素，从图 7 可知，原油与 4 号样品的最小界面张力为 1.7 mN/m，介于最佳的界面张力范围内（1~3 mN/m）<sup>[28]</sup>，即该界面张力能为自发渗吸作用提供足够的毛细管压力的同时，也能减轻原油流动过程中所产生的贾敏效应，进而获得更高的渗吸采收率<sup>[8]</sup>。

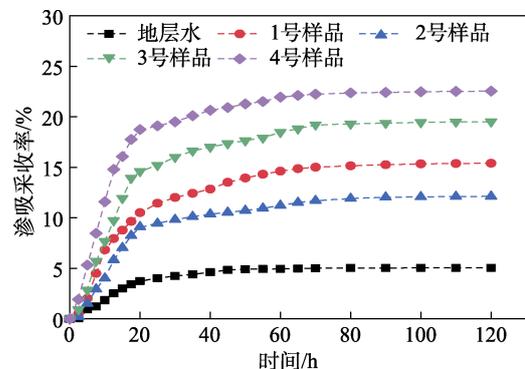


图 8 不同流体老化的岩心的自发渗吸采收率随时间的变化

Fig. 8 Change of spontaneous imbibition recovery factor of cores aged in different fluids with time

利用低场核磁共振技术进一步探究纳米流体渗吸过程中岩心孔隙内原油运移规律。图 9 为 4 号样品在渗吸过程中的核磁共振测试曲线，该曲线的横坐标为横向弛豫时间 ( $t_2$ )，其可将岩心内孔隙划分为小孔隙 ( $t_2 \leq 0.25$  ms)，中孔隙 ( $0.25$  ms  $< t_2 < 25$  ms) 和大孔隙 ( $t_2 \geq 25$  ms)。纵坐标为信号振幅，其与岩心孔隙内的饱和油量呈正比，通过计算该曲线与横坐标围成的面积可以定量表征岩心不同孔隙内原油的采收率<sup>[29]</sup>。从图 9 可以看出，饱和油后岩心核磁共振曲线呈现 3 个峰。其中，右峰值高于中峰值和左峰值，说明大孔隙所占比例较高。在渗吸

初期阶段 (0~20 h), 小孔隙和大孔隙对应的信号振幅均有所下降, 这说明小孔隙和大孔隙中的原油能得到持续动用, 而中孔隙作为连通小孔隙和大孔隙的通道, 信号振幅下降幅度相对较小。随着渗吸作用进行 (20~80 h), 中孔隙和大孔隙对应的信号振幅均有所减小, 而小孔隙对应的信号振幅变化较小。在渗吸后期阶段 (80~120 h), 小孔隙, 中孔隙和大孔隙的信号振幅均未发生显著的变化。

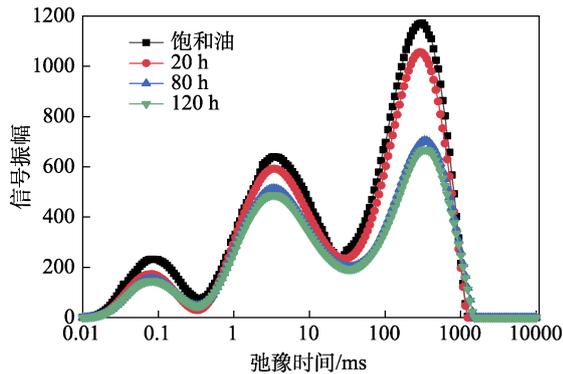


图9 4号样品渗吸过程中的核磁共振谱图

Fig. 9 Nuclear magnetic resonance spectra of sample 4 during imbibition

Y-5 岩心的不同孔隙对渗吸采收率的贡献率见图 10。由图 10 可知, 当渗吸时间达到 20 h 时, 小孔隙的孔喉半径较小, 导致小孔隙的渗吸作用较为强烈, 使得其渗吸采收率高达 30.8%。中孔隙的渗吸动力不足, 原油基本滞留在其中, 渗吸采收率达到最低, 其值为 9.1%。大孔隙相对于中孔隙虽然具有较小的毛细管压力, 同时也具有较小的流动阻力, 从而获得的渗吸采收率为 12.1%。随着渗吸作用的进行 (80 h), 小孔隙的渗吸采收率 (36.3%) 依然高于中孔隙的渗吸采收率 (19.1%)。在渗吸后期阶段 (120 h), 大孔隙的渗吸采收率 (40.7%) 相对于小孔隙的渗吸采收率 (39.5%) 和中孔隙的渗吸采收率 (23.9%) 有所上升。

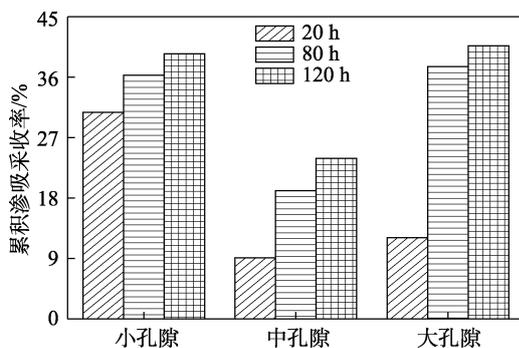


图 10 Y-5 岩心的不同孔隙的累积渗吸采收率

Fig. 10 Cumulative imbibition recovery factor of different pores in the core Y-5

### 3 结论

(1) 以亲水纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒为原料, 以正辛基三乙氧基硅烷和 3-巯基丙基三乙氧基硅烷为改性剂, 以双氧水为氧化剂, 在水基环境下合成了双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒。红外光谱结果表明, 疏水辛基链和亲水磺酸基已成功接枝在纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒表面。热重分析表明, 双亲 SiO<sub>2</sub> 纳米颗粒具有良好的热稳定性。

(2) 将双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 颗粒分散在地层水中制备纳米流体, 该纳米流体静置 30 d 后在宏观上依然保持稳定。与地层水润湿的 Y-1 岩心相比, 经 4 号样品处理后的岩心表面上油滴的水相接触角为 39.4°, 岩心的相对润湿指数为 0.53, 表明岩心的润湿性从油湿性转变为水湿性, 从而促进纳米流体渗吸以置换孔隙中的原油。此外, 随着纳米流体中纳米颗粒含量的增加, 岩心表面的亲水性进一步增强。

(3) 原油与 4 号样品之间的最小界面张力为 1.7 mN/m。该界面张力能为自发渗吸作用提供足够的毛细管压力的同时, 也能减轻原油流动过程中所产生的贾敏效应。

(4) 受益于合适的界面张力和增强的岩心亲水性, 4 号样品老化的 Y-5 岩心的渗吸采收率高达 22.6%。核磁共振谱图揭示, 在纳米流体渗吸初期小孔隙的采收率贡献率高于中孔隙和大孔隙, 而在渗吸后期大孔隙的采收率贡献率高于中孔隙和小孔隙。

下一步将深入研究制备的双亲纳米 SiO<sub>2</sub> 流体对不同储层条件的适应性, 为矿场应用提供一定的理论基础和参考。

### 参考文献:

- [1] JIA C Z (贾承造). Breakthrough and significance of unconventional oil and gas to classical petroleum geological theory[J]. Petroleum Exploration and Development (石油勘探与开发), 2017, 44(1): 1-11.
- [2] HU W R (胡文瑞), WEI Y (魏漪), BAO J W (鲍敬伟). Development of the theory and technology for low permeability reservoirs in China[J]. Petroleum Exploration and Development (石油勘探与开发), 2018, 45(4): 685-697.
- [3] GU X Y (谷潇雨), PU C S (蒲春生), HUANG H (黄海), et al. Micro-influencing mechanism of permeability on spontaneous imbibition recovery for tight sandstone reservoirs[J]. Petroleum Exploration and Development (石油勘探与开发), 2017, 44(6): 948-954.
- [4] WU H R, GAO K, LU Y, et al. Silica-based amphiphilic Janus nanofluid with improved interfacial properties for enhanced oil recovery[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020, 586: 124162.
- [5] HENDRANINGRAT L, TORSATER O. Effects of the initial rock wettability on silica-based nanofluid-enhanced oil recovery processes at reservoir temperatures[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(10): 6228-6241.
- [6] AL-ANSSARI S, ARIF M, WANG S B, et al. Wettability of nanofluid-modified oil-wet calcite at reservoir conditions[J]. Fuel,

- 2018, 211: 405-414.
- [7] SOFLA S J D, JAMES L A, ZHANG Y. Understanding the behavior of H<sup>+</sup>-protected silica nanoparticles at the oil-water interface for enhanced oil recovery (EOR) applications[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2019, 274: 98-114.
- [8] ZHOU F J (周福建), SU H (苏航), LIANG X Y (梁星原), *et al.* Integrated hydraulic fracturing techniques to enhance oil recovery from tight rocks[J]. *Petroleum Exploration and Development (石油勘探与开发)*, 2019, 46(5): 1007-1014.
- [9] NWIDEE L N, LEBEDEV M, BARIFCANI A, *et al.* Wettability alteration of oil-wet limestone using surfactant-nanoparticle formulation[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017, 504: 334-345.
- [10] ASSAEL M J, METAXA I N, ARVANITIDIS J D, *et al.* Thermal conductivity enhancement in aqueous suspensions of carbon multi-walled and double-walled nanotubes in the presence of two different dispersants[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2006, 26(3): 647-664.
- [11] CHEN B (陈博), CHEN X Q (陈学琴), REN J (任军), *et al.* Progress in surface modification of nano-silica[J]. *Silicone Material (有机硅材料)*, 2017, 31(5): 396-400.
- [12] National Energy Administration. The measurement method for the surface and interfacial tension: SY/T 5370—2018[S]. Beijing: Petroleum Industry Press (石油工业出版社), 2018: 5-15.
- [13] National Energy Administration. The method for determining the wettability of reservoir rocks: SY/T 5153—2007[S]. Beijing: Petroleum Industry Press (石油工业出版社), 2007: 4-12.
- [14] CHANG X F (常晓峰), SUN J S (孙金声), LYU K H (吕开河), *et al.* Research and application of a novel high temperature filter loss reducer[J]. *Drilling Fluid & Completion Fluid (钻井液与完井液)*, 2019, 36(4): 421-426.
- [15] JING G L, SUN Z N, TU Z Y, *et al.* Influence of different vinyl acetate contents on the properties of the copolymer of ethylene and vinylacetate/modified nano-SiO<sub>2</sub> composite pour-point depressant[J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(6): 5854-5859.
- [16] SUN E B (孙恩博), CHEN J M (陈今茂), XIONG C H (熊春华), *et al.* Research on the stability and thermal conductivity of nanofluids[J]. *Journal of Engineering for Thermal Energy and Power (热能动力工程)*, 2021, 36(5): 62-65.
- [17] ZHANG F L (张飞龙), LUO P F (罗鹏飞), GUO J L (郭景丽), *et al.* Synthesis and dispersion stability of Cu/rGO nanofluids[J]. *Science & Technology in Chemical Industry (化工科技)*, 2017, 25(6): 7-11.
- [18] LI X, PU C S, CHEN X. Improved foam stability through the combination of silica nanoparticle and thixotropic polymer: An experimental study[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021: 117153.
- [19] ZHU D S (朱冬生), LI X F (李新芳), WANG X J (王先菊), *et al.* Study on preparation and dispersion behavior of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O nanofluids[J]. *New Chemical Materials (化工新型材料)*, 2007, 35(9): 45-47.
- [20] ROUSTAEI A, SAFFARZADEH S, MOHAMMADI M. An evaluation of modified silica nanoparticles efficiency in enhancing oil recovery of light intermediate oil reservoirs[J]. *Egyptian Journal of Petroleum*, 2013, 22(3): 427-433.
- [21] ANDERSON W G. Wettability literature survey-part 6: The effects of wettability on waterflooding[J]. *Journal of Petroleum Technology*, 1987, 39(12): 1605-1622.
- [22] CAO L Y (曹立迎), SUN J F (孙建芳), XU T (徐婷), *et al.* Experimental study of wettability evaluation on carbonate reservoir rock[J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency (油气地质与采收率)*, 2014, 21(4): 90-92.
- [23] ZHANG H, RAMAKRISHNAN T S, NIKOLOV A, *et al.* Enhanced oil recovery driven by nanofilm structural disjoining pressure: Flooding experiments and microvisualization[J]. *Energy & Fuels*, 2016, 30(4): 2771-2779.
- [24] LI Y Y, DAI C L, ZHOU H D, *et al.* Investigation of spontaneous imbibition by using a surfactant-free active silica water-based nanofluid for enhanced oil recovery[J]. *Energy & Fuels*, 2018, 32(1): 287-293.
- [25] CAO J, CHEN Y P, ZHANG J, *et al.* Preparation and application of nanofluid flooding based on polyoxyethylated graphene oxide nanosheets for enhanced oil recovery[J]. *Chemical Engineering Science*, 2022, 247(16): 117023.
- [26] HUANG X (黄兴), DOU L B (窦亮彬), ZUO X D (左雄娉), *et al.* Dynamic imbibition and drainage laws of fractures in tight reservoirs[J]. *Acta Petrolei Sinica (石油学报)*, 2021, 42(7): 924-935.
- [27] ALASKAR M N, AMES M F, CONNOR S T, *et al.* Nanoparticle and microparticle flow in porous and fractured media: An experimental study[J]. *SPE Journal*, 2012, 17(4): 1160-1171.
- [28] LI A F (李爱芬), HE B Q (何冰清), LEI Q H (雷启鸿), *et al.* Influence of interfacial tension on spontaneous imbibition in low-permeability water-wet reservoirs[J]. *Journal of China University of Petroleum (中国石油大学学报: 自然科学版)*, 2018, 42(4): 63-74.
- [29] DONG D P (董大鹏), LI B H (李斌会), YUAN S W (苑盛旺), *et al.* Spontaneous imbibition characteristics of the low-permeability water-wet core based on the NMR test[J]. *Petroleum Geology & Oilfield Development in Daqing (大庆石油地质与开发)*, 2021, 40(2): 61-65.

(上接第 811 页)

- [5] CHAE N, LEE M H, CHOI S, *et al.* Aerodynamic diameter and radioactivity distributions of radioactive aerosols from activated metals cutting for nuclear power plant decommissioning[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369(5): 727-745.
- [6] WU M L (武明亮), ZHANG W J (张文俊), GUO L X (郭丽潇), *et al.* Effects of environmental conditions on aerosol capture and fixation by ultrasonic atomization[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection (工业安全与环保)*, 2014, (2): 37-39.
- [7] ZHAO Y H (赵颜红), LIU F Q (刘福强), LIU Y (刘艳), *et al.* Experimental study on coagulation of atomized waterborne polyurethane simulated aerosol[J]. *Chinese Powder Technology (中国粉体技术)*, 2013, (6): 64-68.
- [8] ZHANG H Y (张慧艳), ZHOU Y L (周元林), LI Y T (李银涛), *et al.* Preparation and properties of radioactive aerosol pressure preparations[J]. *Polymer Science and Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2016, 32(4): 126-131.
- [9] WU H M (吴慧敏), LI Y T (李银涛), ZHANG H Y (张慧艳), *et al.* Preparation and characterization of P(AM-co-AA) radioactive aerosol pressure preparation[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2017, 34(1): 115-120.
- [10] ZHANG S F (张世锋), LI Y T (李银涛), WANG S Q (王善强), *et al.* Preparation and properties of two hydrophilic soluble polymer by self emulsifying microemulsion method[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2019, 36(8): 1532-1536.
- [11] KEDDIE D J, MOAD G, RIZZARDOI E, *et al.* RAFT agent design and synthesis[J]. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5321-5342.
- [12] WAN T, ZANG T S, WANG Y C, *et al.* Preparation of water soluble AM-AA-SSS copolymers by inverse microemulsion polymerization[J]. *Polymer Bulletin*, 2010, 65(6): 565-576.
- [13] LIANG M, LIANG P, FAN W Y, *et al.* Thermo-rheological behavior and compatibility of modified asphalt with various styrene-butadiene structures in SBS copolymers[J]. *Materials & Design*, 2015, 88: 177-185.
- [14] XIA H F (夏惠芬), WANG D M (王德民), GUAN Q J (关庆杰), *et al.* Viscoelastic experiment of polymer solution[J]. *Journal of Northeast Petroleum University (东北石油大学学报)*, 2002, 26(2): 105-108.