

综述

纳米磁性聚合物微球在石油工业中的研究进展

王立¹, 岳清政², 郭继香^{1*}, 陈祥伟¹, 李驰¹, 高晨豪¹

[1. 中国石油大学(北京)非常规油气科学技术研究院, 北京 102249; 2. 中石油塔里木油田分公司东河采油气管理区, 新疆 库尔勒 841000]

摘要: 随着纳米技术的持续发展, 磁性聚合物微球作为一种磁响应型纳米材料, 在石油工业中展现出极具潜力的应用前景。该文对磁性聚合物微球的多样化结构类型进行了系统的概述, 对单体聚合法、活性聚合法进行了详细介绍, 并分析了相应的技术特征及其优势与局限性。评述了磁性聚合物微球在油水分离、高效脱硫、催化改质和智能驱油石油应用领域的最新研究成果和技术进展, 总结了当前磁性聚合物微球在石油工业应用中所面临的挑战, 并对未来的发展趋势进行了展望。未来的研究应侧重于创新制备技术, 对磁性核心的表面进行改性、对聚合物外层基团进行精准设计, 以提升材料的磁性质量和在石油环境中的稳定性。此外, 对磁性聚合物微球的性能进行精细调控, 以实现高效率和目标导向的应用效果, 即研发具备高磁含量、单一粒径分布、表面易于功能化且具备可调节亲/疏水性质的磁性聚合物微球, 以满足石油工业不同场景下的需求。

关键词: 纳米磁性聚合物微球; 石油开采; 发展方向; 研究进展

中图分类号: TE39; TQ423 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2024)09-1909-10

Research progress on nano-magnetic polymer microspheres in petroleum industry

WANG Li¹, YUE Qingzheng², GUO Jixiang^{1*}, CHEN Xiangwei¹, LI Chi¹, GAO Chenhao¹

(1. Unconventional Petroleum Research Institute, China University of Petroleum, Beijing 102249, China; 2. Donghe Oil and Gas Management Area, PetroChina Tarim Oilfield Branch, Kuerele 841000, Xinjiang, China)

Abstract: With the continuous advancement of nanotechnology, magnetic polymer microspheres, as magnetically responsive nanomaterials, have shown promising application prospects in the petroleum industry. Here, the diverse structural types of magnetic polymer microspheres were systematically overviewed. The monomer polymerization and living polymerization were detailedly introduced, as well as the corresponding technical characteristics, advantages, and limitations were analyzed. Furthermore, the latest research findings and technological developments of magnetic polymer microspheres in petroleum applications, including oil-water separation, high-efficiency desulfurization, catalytic modification, and intelligent oil recovery were reviewed, while the current challenges faced by magnetic polymer microspheres in petroleum industry were summarized, along with a prospective outlook on future research directions. It was suggested that future research should focus on innovative fabrication techniques, surface modification of the magnetic core and precise design of the polymer's outer layer groups to improve the material's magnetic quality and stability in petroleum environments. In addition, magnetic polymer microspheres should be fine-tuned to achieve high efficiency and target-oriented application effects, in other words, magnetic polymer microspheres with high magnetic content, uniform particle size distribution, surface functionality, and adjustable hydrophilic/hydrophobic properties should be developed to meet the diverse requirements of the petroleum industry.

Key words: nano-magnetic polymer microspheres; oil exploitation; development direction; research progress

收稿日期: 2023-10-11; 定用日期: 2023-12-04; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230854

基金项目: 国家自然科学基金项目(52174047); 中石化基金资助项目(P23138)

作者简介: 王立(1997—), 男, 博士生, E-mail: 18861999411@163.com. 联系人: 郭继香(1965—), 女, 教授, E-mail: guojx002@163.com.

在工业技术日新月异的推动下,石油作为现代社会的关键能源之一,其重要性不言而喻。石油本身是一种包含多种烃类化合物的复杂混合物,其分子结构及其比例对石油的性质和应用具有深远的影响。在石油开采与加工过程中,不可避免地涉及到一系列复杂的化学反应和物理操作,例如:分离、提纯、转化等环节^[1-3]。在这些环节中,聚合物等化学物质作为添加剂的应用,极大地提升了石油产品的性能和产出量。

随着高分子材料技术的飞速发展,多功能高分子材料因其独特的柔韧性、轻质、易加工性及优良的生物相容性^[4],已在众多领域得到广泛应用,比传统无机材料具有明显的优势。特别是,磁性聚合物微球作为一类具有代表性的高分子材料^[5-8],其是由无机磁性纳米材料与有机聚合物材料复合构成,内部多为 Fe、Ni、Co 及其氧化物构成的微球核心,外层则是有机聚合物对磁性氧化物颗粒的包覆。这样的结构设计不仅有效降低了磁性颗粒的表面能,防止了颗粒的团聚,还为复合材料提供了丰富的聚合物官能团^[9-11]。磁性聚合物微球具备磁响应性和多功能性,能够在外加磁场的作用下实现精准的定向运动和聚集,这一特性使其在石油领域的应用展现出巨大的潜力。

该文综述了磁性聚合物微球在石油领域应用中的现有研究成果,并对其潜在的应用价值进行了深入的评估与前瞻性展望。重点探讨了纳米磁性粒子在石油领域应用的优势与面临的挑战,同时对未来的研究方向和发展趋势提出了建议,旨在推动磁性高分子材料技术在石油产业中的创新应用。

1 磁性聚合物微球的制备

磁性聚合物微球作为一类具有应用潜力的纳米材料,在石油产业中的应用备受关注。这些微球根据其内部结构和功能化表面的不同,分为 5 个主要类型,如图 1 所示^[12]。

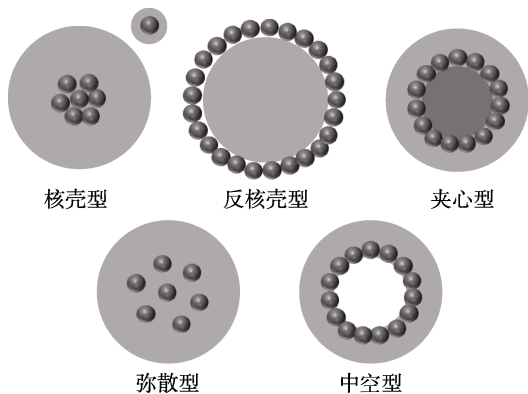


图 1 不同类型磁性聚合物微球的结构示意图^[12]

Fig. 1 Schematic diagram of structure of different types of magnetic polymer microspheres^[12]

其中,微球的制备方法对其最终性能有决定性影响。优化的目标是制备出磁性可调、单分散性良好且稳定性强的磁性聚合物微球。为此,研究者们正致力于探索和开发多样化的制备技术,以期精确控制和改善磁性聚合物微球的性能参数。

磁性聚合物微球,作为一种集无机磁性特性与有机聚合物功能于一体的多功能纳米或微米级复合材料,已成为材料科学研究的热点^[13]。这类微球通常呈球形,但也包括某些非球形结构,它们统称为磁性聚合物微球。得益于其优异的分散性、丰富多变的官能团以及较大的比表面积,磁性聚合物微球在科研领域广受欢迎。合成这些复合材料的方法多样,包括但不限于物理共混组装、单体聚合和活性聚合等。本文将重点讨论单体聚合和活性聚合等化学制备技术。

1.1 单体聚合法

单体聚合技术是一种广泛应用于磁性聚合物微球制备的方法,是在含有无机磁性纳米粒子与有机单体的混合体系中,添加引发剂、表面活性剂以及稳定剂等辅助化学品,通过这些化学品的作用,单体在磁性粒子表面发生聚合反应,形成核壳结构的复合微球。单体聚合反应包括乳液聚合、微乳液聚合、分散聚合、沉淀聚合和悬浮聚合等,不同的单体聚合法各有优势与局限,见表 1。

表 1 不同单体聚合法制备磁性聚合物微球的优劣
Table 1 Advantages and disadvantages of different monomer polymerization methods for preparation of magnetic polymer microspheres

制备方法	优势	劣势	参考文献
乳液聚合	微球易团聚,空白微球多	分布不均匀、空白微球多	[14-15]
微乳液聚合	微球粒径尺寸均一,尺寸分布窄	分散不均匀,产量较低	[16]
分散聚合	微球粒径小且均一	成本高,聚合物对磁性物质覆盖率低	[17-19]
沉淀聚合	有效地避免空白微球的出现,微球粒径小且均匀	所用溶剂毒性较强,且微球的产率较低	[20-21]
悬浮聚合	反应条件简单,易操作	磁性聚合物微球尺寸较大且粒径分布不均匀	[22-23]

近期,LI 等^[24]通过乳液聚合法成功合成了聚丙烯酸(PAA)包覆磁性 Fe₃O₄ 纳米球(PMNS),并且研究了磁性 Fe₃O₄ 纳米粒子(MNP)在磁性纳米球中的聚集态对表面功能化的影响,发现聚集体中的纳米球可能无法实现均匀的表面覆盖,导致化学

功能的不均匀性。LIU 等^[25]采用微乳液聚合法制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{SiO}_2/\text{聚吡咯} (\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2@\text{PPy})$ 微球, 并通过调控吡咯的投入量来控制壳层厚度在 20~60 nm, 但所制备微球的饱和磁化强度仅为 0.48 emu/g, 反映出微球磁性含量较低。这两种方法普遍存在的问题是 Fe_3O_4 颗粒与聚合物之间的相互作用不足, 导致了磁性颗粒的包覆率较低。在悬浮聚合法中, Fe_3O_4 颗粒首先被悬浮剂分散在溶液中, 随后加入的引发剂引发单体在 Fe_3O_4 颗粒表面聚合, 实现颗粒的内部包覆。此法虽可能导致颗粒在微球表面形成团聚体, 降低包覆率, 但制得的微球形态良好, 颗粒在溶液中稳定悬浮^[26]。分散聚合法则涉及将单体、引发剂和分散剂溶解在溶剂中, 聚合物链增长至临界长度后沉淀, 此时由于分散剂的作用使聚合物在溶液中分散。根据聚合反应机理, 该法难以控制对磁性物质的有效包覆, 故难以获得高磁含量微球^[27]。另一种方法是沉淀聚合法, 单体和引发剂在溶液中聚合, 生成的聚合物不溶于原溶液而沉淀。ZHAO 等^[28]采用蒸馏沉淀聚合法成功制备了一种磷酸功能

化磁性微球吸附剂。首先, 采用聚乙二醇 (PEG) 改性 Fe_3O_4 纳米粒子, 然后经 3-(甲基丙烯酰氧) 丙基三甲氧基硅烷 ($\gamma\text{-MPS}$) 功能化处理; 随后, 在偶氮二异庚腈 (ALBN) 引发剂作用下进行甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA) 和 N,N' -亚甲基双丙烯酰胺 (MBA) 的表面聚合反应, 生成了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-MBA})$; 最后, 通过 O -磷酸乙醇胺功能化处理, 成功地合成了目标吸附剂 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-MBA})\text{-PO}_4$ (图 2a)。通过 XRD 和 VSM 测试 (图 2b, H 代表磁场) 可知, 成功制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-MBA})\text{-PO}_4$, 并且该磁性聚合物微球是超顺磁性的, 比饱和磁化强度 (M) 约为 10.0 emu/g。TEM (图 2c) 显示, $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-MBA})$ 相当于 Fe_3O_4 和功能化的 Fe_3O_4 周围有一层厚厚的聚合物壳层, 壳层厚度约为 35 nm, 表明 GMA 和 MBA 在 Fe_3O_4 表面的共聚反应顺利进行。且 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-MBA})\text{-PO}_4$ 磁性吸附剂仍然保持了核壳结构, 表明基体材料 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-MBA})$ 具有优良的介质抗性。此法能有效控制 Fe_3O_4 颗粒的均匀包覆, 得到尺寸均一、分布窄的微球。

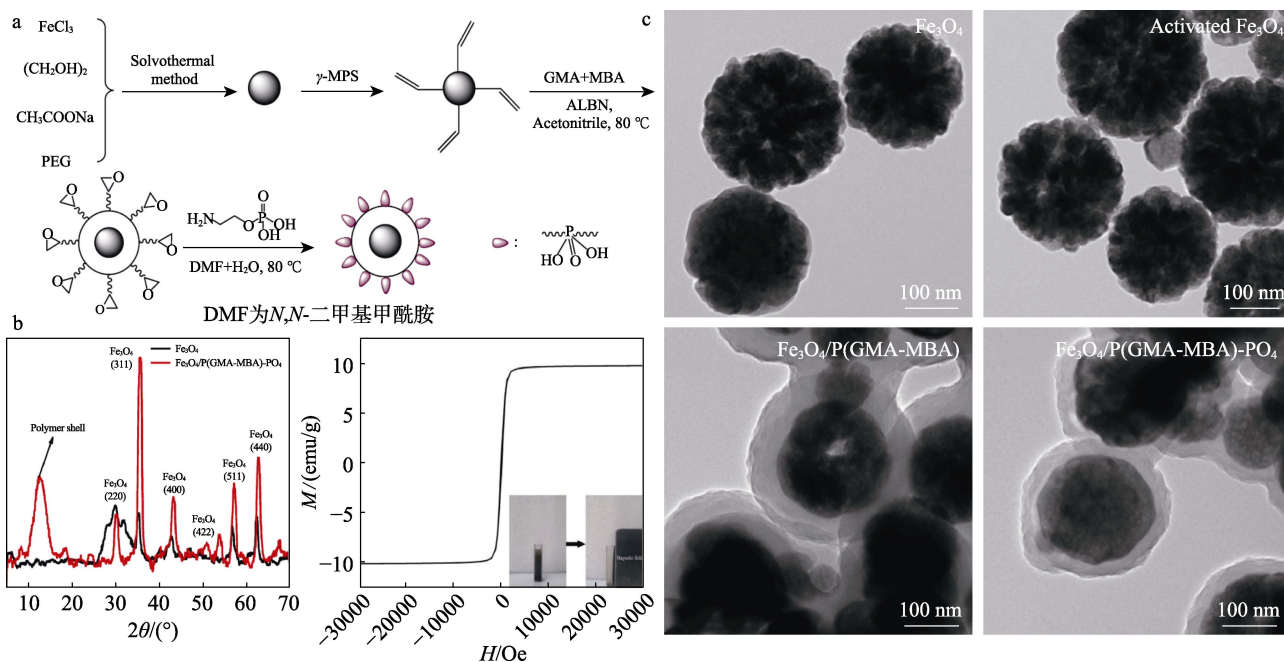


图 2 沉淀聚合法制备 $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-MBA})\text{-PO}_4$ 微球的路线 (a)、微球的 XRD 谱图及 VSM 曲线 (b) 及微球的形貌 (c)^[28]
Fig. 2 Route for preparation of $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{P}(\text{GMA-MBA})\text{-PO}_4$ microspheres by precipitation polymerization (a), XRD pattern and VSM profile of microspheres (b) and morphology of microspheres (c)^[28]

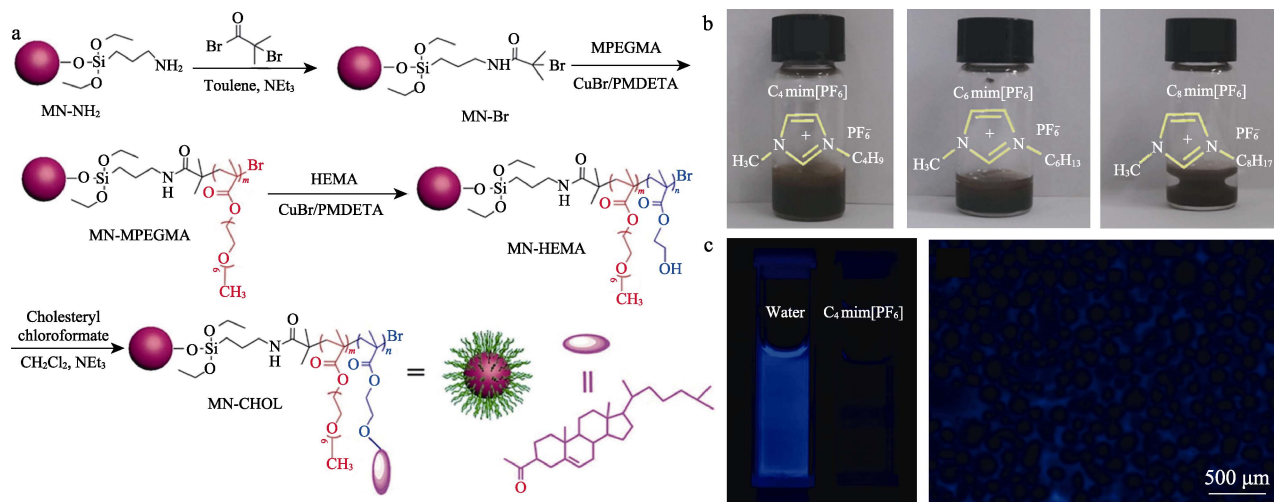
1.2 活性聚合法

在制备磁性聚合物微球的研究中, 活性聚合技术已证明具有明显的效能。其中, 原子转移自由基聚合 (ATRP)^[29]和可逆加成-断裂链转移聚合 (RAFT)^[30-31]是最常见的方法。WANG 等^[32]通过水热法制备了柠檬酸盐修饰的 Fe_3O_4 纳米颗粒, 并在其表面成功地引入氨基, 随后利用 ATRP 合成了具有聚丙烯酰胺苯基硼酸 (PAAPBA) 壳层的磁性

微球, 其平均粒径约为 315 nm, 并且表面富含硼酸基团, 便于后续的功能化处理。YANG 等^[33]采用一种创新的两步表面引发 ATRP 法, 成功合成了带有疏水胆固醇 (CHOL) 基团的两亲性纳米颗粒 MN-CHOL, 其制备路线如图 3a 所示, 包括宏观引发剂的酯化、 $\text{CuBr}/$ 五甲基二乙烯三胺 ($\text{CuBr}/\text{PMDETA}$) 催化的聚(乙二醇)甲醚甲基丙烯酸酯磁性微球 (MN-MPEGMA) 的合成, 以及胆固醇氯甲酸酯

与甲基丙烯酸-2-羟乙酯 (HEMA) 单体的结合。并探讨了 3 种疏水性离子液体 $C_4mim[PF_6]$ 、 $C_6mim[PF_6]$ 和 $[C_8mim][PF_6]$ 对乳液形成的影响 (图 3b), 结果显示, 这些离子液体只能部分地形成稳定的乳液。以

$C_4mim[PF_6]$ 为例, 通过添加 MN-CHOL 颗粒并运用荧光显微镜技术 (图 3c), 观察到未标记的离子液体被蓝色荧光标记的水相所环绕, 这一现象证实了离子液体型 Pickering 乳液在水相中成功形成。



其中, MN 代表磁性纳米颗粒; NEt_3 代表三乙胺

图 3 MN-CHOL 微球的合成路线 (a)、不同离子液体形成的 Pickering 乳液照片 (b) 和荧光显微镜图 (c) [33]

Fig. 3 Synthesis route of MN-CHOL microspheres (a), photograph (b) and fluorescence microscope image (c) of Pickering emulsion formed by different ionic liquids [33]

尽管活性聚合技术在可控性方面相较于单体聚合展示出更优的性能, 但其步骤繁琐、操作复杂且成本较高, 限制了磁性聚合物微球在工业生产规模上的应用。因此, 在目前的生产实践中, 单体聚合法依旧是首选方法。单体聚合法在制备磁性聚合物微球时提供了一定的灵活性和成本效益, 但同时要面对尺寸控制、粒子分散和聚合物性质调控上的挑战。为了克服单体聚合法在某些方面的局限性, 结合活性聚合法在表面引发聚合反应上的优势, 可为磁性聚合物微球的制备提供新的途径。此种结合策略有望成为未来实现磁性聚合物微球快速且稳定生产的有效方法之一。

2 磁性聚合物微球界面组装机制

磁性聚合物微球是由聚合物材料构成并嵌入磁性颗粒, 能够在外部磁场作用下产生响应 [34]。这类微球通过磁性相互作用及界面力 (包括范德华力、电荷作用、氢键等) 在界面上自组装, 形成有序结构, 如链状或层状排列 [35]。PAN 等 [36] 采用纳米乳液辅助法合成了核壳结构磁性介孔聚合物/碳微球 [$Fe_3O_4@nSiO_2@mCarbon$ (MMC-V)]。在此过程中, 两亲嵌段共聚物稳定的 1,3,5-三甲苯 (TMB) 纳米乳液在水相中形成球形胶束, $Fe_3O_4@nSiO_2$ 种子和多巴胺 (DA) 通过氢键作用于胶束, 促使多巴胺/PEO₁₀₆-PPO₇₀-PEO₁₀₆ 共聚物/三甲苯 (DA/F127/TMB, 其中

PEO 是聚氧化乙烯, PPO 是聚苯醚, TEOS 是硅酸乙酯) 复合胶束在磁性胶体表面沉积, 降低其界面能。在氢氧化铵催化下多巴胺氧化聚合, 进一步与胶束结合得到 $Fe_3O_4@nSiO_2@PDA/F127$ 。在组装过程中, TMB 起着两个关键作用: 首先, 它有助于形成均匀的 F127 稳定的水/油纳米乳液, 通过控制分子-胶体-纳米乳液的相互作用, 有利于介孔结构在磁性胶体界面的组装; 其次, 它可以通过疏水-疏水相互作用使胶束膨胀, 从而扩大微球最终的介孔尺寸 (图 4)。因此, 界面组装机制的关键在于精确控制磁场和微球的表面性质, 以实现所需的组装结构和功能。

3 磁性聚合物微球在石油领域中的应用

磁性聚合物微球凭借其纳米级尺寸、顺磁性质及丰富的表面官能团, 已成为生物医学、分离科学和催化领域的研究热点。这些微球的微小尺寸赋予其高比表面积, 进而提供充足的活性位点, 而聚合物修饰则确保了其在溶液中稳定地悬浮 [37-40]。接枝的官能团增强了其反应特异性, 扩展了微球的功能性。顺磁性的特点使微球可通过磁力迅速分离, 极大地提升其在实际应用中的效率。该文聚焦于磁性聚合物微球在油田开发中的应用, 涵盖油水分离、高效脱硫、催化改质及智能驱油等关键技术, 旨在探讨其作为新型材料在石油工业中的潜在价值和应用前景。

3.1 油水分离

在石油工业中, 提高提高油水分离的效率和降低降低能耗是提升生产效益的关键因素。尽管传统分离技术广泛应用, 但其效率低和能耗高的问题^[41-43]

仍是技术进步的瓶颈。磁性聚合物微球凭借其两亲性表面特性, 在磁场驱动下展现出效率高和能耗低的油水分离潜力^[44-46]。

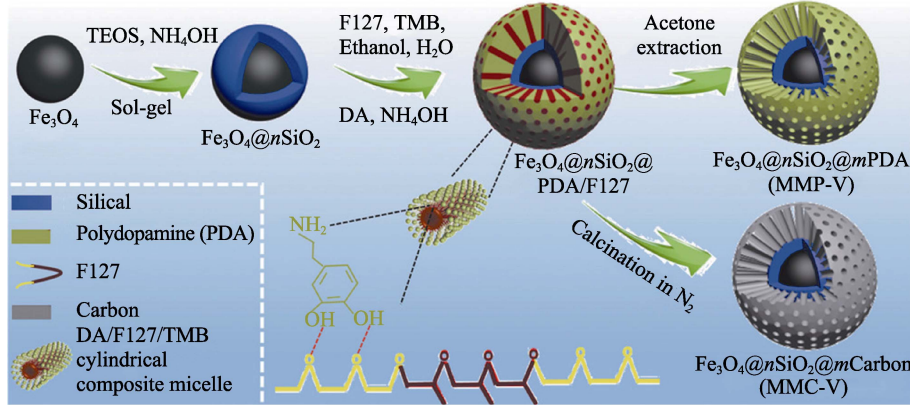


图 4 核壳结构磁性介孔聚合物/碳微球的组装机制^[36]

Fig. 4 Assembly mechanism of magnetic mesoporous polymer/carbon microspheres with core-shell structure^[36]

为进一步提升分离性能, 对磁性纳米颗粒的表面性能进行创新性改进。ZHANG 等^[47]通过乳液聚合法成功合成了壳聚糖 (QC) 包裹的 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2$ 磁性纳米粒子 (MNPs), 并对其油水分离性能进行了详细评价。如图 5 所示, 虽然 3-氨基丙基三乙氧基硅烷 (APTES) 包裹的 MNP 仅在酸性条件下有效, 但 QC 包裹的 MNP 在不同 pH 下都表现出优异的油水分离性能。此外, QC 涂层的 MNP 可重复使用 8 个循环, 且分离效率不会出现明显的降低。这些结果表明, QC 涂层的 MNPs 可以作为有前途的油水分离材料。同时, ZHANG 等^[48]提出了一种制备超亲水及超亲油微粒子的简便方法, 利用多巴胺的金属结合特性, 模

拟荷叶结构, 制得了 Fe_3O_4 /聚多巴胺颗粒。这些颗粒经过氧化、自聚合过程以及与 Fe_3O_4 纳米粒子和低表面能材料的表面改性后, 具备了优异的拒水性和耐久性, 能有效地去除水中的油。AN 等^[49]制备了 Fe_3O_4 /聚乙二醇二甲基丙烯酸酯-*N*-乙烯基咪唑微球, 该微球的比表面积高达 $304.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。吸附遵循伪二阶 (PSO) 动力学模型和 Freundlich 等温线模型, 是一个放热和自发的过程。为了提高吸附性能, 可将碳掺入到聚合物基质中。通过掺入聚丙烯腈基微球制备酚醛树脂基微滤碳膜 (MFCMs), 有效地分离油水乳液。上述研究不仅提升了油水分离技术的性能, 也为磁性材料在环境治理和能源领域的应用开辟了新途径。

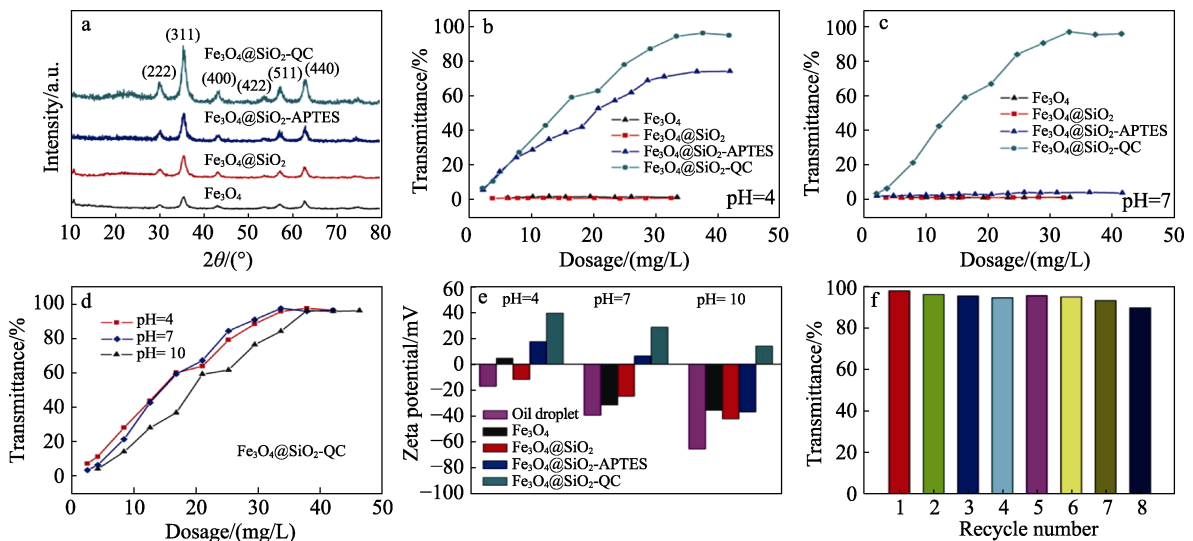


图 5 MNPs 的 XRD 谱图 (a)、MNPs 用量对不同 pH 油水分离效率的影响 (b~d)、不同 pH 对 MNPs Zeta 电位的影响 (e) 及 $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-QC}$ MNPs 的重复使用性 (f)^[47]

Fig. 5 XRD patterns of MNPs (a), effect of MNPs dosage on oil-water separation efficiency at different pH (b~d), effect of different pH on Zeta potential of MNPs (e), reusability of $\text{Fe}_3\text{O}_4@/\text{SiO}_2\text{-QC}$ MNPs (f)^[47]

3.2 高效脱硫

石油作为关键的能源资源，在交通、工业和能源供应等多个领域中占据重要的地位。但其含硫化物（如硫化氢、硫醇和硫醚等）燃烧会产生对环境和健康有害的硫氧化物及颗粒物^[50-52]。

环保法规要求严格控制石油产品中的含硫量。鉴于此，石油脱硫处理成为保护环境与健康的必要步骤。崔新爱等^[53]开发的顺磁性纳米粒子作为纳米反应器，将烷基季铵盐表面活性剂和 Keggin 型多金属氧酸盐接枝到磁性纳米颗粒表面，显著提升了脱硫效率至 90% 以上，并实现了催化剂的磁性回收与重复使用，展现了催化材料在油/水二相有机化学中的新用途。同时，刘沛等^[54]通过磁性纳米颗粒的表面修饰，研制了核壳型 Fe_3O_4 /磷钨杂多酸季铵盐（SMN/12-QAS-PTA）复合材料，该材料在 H_2O_2 催化氧化苯并噻吩脱硫反应中表现出高活性，且易于分离与循环利用。这些进展为石油脱硫技术提供了新策略，具备广泛的工业应用前景。

3.3 催化改质

稠油的黏度高、流动性差，导致开采及加工难

度加大。催化改质作为有效的降黏提质手段，通过催化剂促进化学反应，改善稠油性质^[55-56]。磁性聚合物微球作为载体，优化了催化剂的分散性和活性比表面积，提升了催化效率，同时实现催化剂的可回收性，例如： Ni/NiO 纳米聚合物微球在电磁波作用下可显著降低油水界面张力，促进原油采收^[57]。CHEN 等^[58]采用磁性聚苯乙烯微球核心，通过共价键连接刷状碱性咪唑离子液体（ $[\text{Im}][\text{OH}]$ ）聚合物，合成了磁性可分离准均相磁刷型离子液体聚合物（ $[\text{Im}][\text{OH}]/\text{MP-B}$ ）。如图 6 所示，该聚合物因具有较高的活性中心密度、拟均相和优异的活性而展现出高催化活性，用于 Knoevenagel-Michael 串联反应合成 4H-吡喃（转化率高达 99.99%，收率达 93.6%）及酯交换串联反应生产生物柴油（转化率 99.9%，收率达 95.2%）。HOU 等^[59]合成的单分散尖晶石 NiFe_2O_4 磁性纳米材料，经多次循环使用后，依然保持超过 80% 的降黏率。这些成果预示磁性材料在稠油催化改质中的巨大潜力，对提升原油采收率具有显著意义。

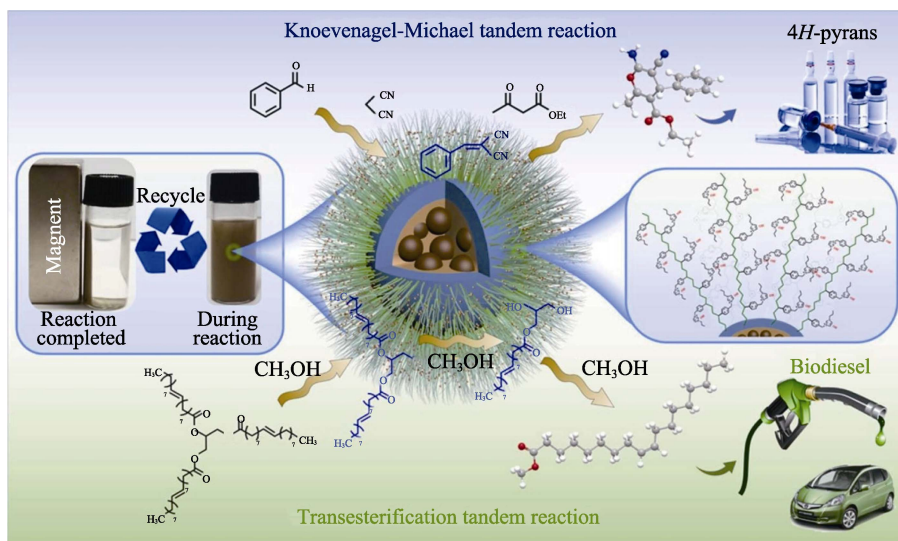


图 6 催化剂 $[\text{Im}][\text{OH}]/\text{MP-B}$ 的合成过程及催化应用^[58]

Fig. 6 Synthesis process and catalytic application of catalyst $[\text{Im}][\text{OH}]/\text{MP-B}$ ^[58]

3.4 智能驱油

智能驱油技术依托智能材料及技术手段，通过改变油藏环境来提升原油采收率^[60-62]。独特的纳米磁性聚合物微球因磁场响应特性，能在多孔介质中控制流动，有效调节流体运移，减少原油在岩面黏附，解决非均质性导致的低波及效率问题，从而提高采收率^[63-64]。此外，微球中磁性纳米材料体积微小，对地层损害小，残留量低^[65]。提高采收率的机理涵盖界面张力降低、润湿性改变及流变性能调控等方面。近年来，学者广泛研究了纳米磁性聚合物

微球的结构与表面特性的可调性。砂床实验显示，氧化铁磁性纳米流体在多孔介质中的分布仅受磁场影响^[66]。张志超等^[66]以赤泥废渣制备了 Fe_3O_4 纳米材料，并用聚合物包覆，得到了平均粒径约 14 nm 的复合纳米材料，在盐水中分散性好，稳定性超过 30 d，可提高海上采收潜力。ALI 等^[67]通过分子动力学模拟，研究了纳米磁流体与储层岩石的相互作用，发现 Fe_3O_4 纳米粒子能显著改变岩石表面的油链分布，增加疏水性和吸附性，降低界面张力约 14.3%，表明粒径尺寸、磁性和表面化学性质对驱油

性能具有决定性作用。沈浩等^[68]对两亲性纳米流体驱油机理进行了总结和分析, 发现两亲性纳米流体驱油机理主要依赖于其独特的表面活性特性和纳米尺度效应(图 7)。两亲性纳米颗粒具有亲水和疏水部分, 能够在油水界面上自发地聚集形成稳定的乳液, 从而降低油水间的界面张力。这种降低界面张力的能力增强了流体对残余油滴的渗透和包裹能力, 帮助油滴从储层岩石表面分离出来。

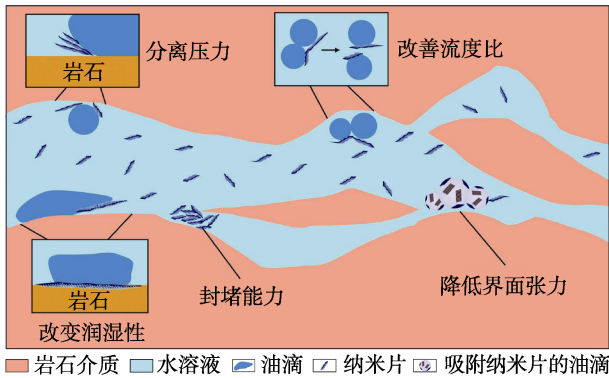


图 7 两亲性纳米流体驱油机理示意图^[68]

Fig. 7 Schematic diagram of amphiphilic nanofluid oil repulsion mechanism^[68]

4 磁性聚合物微球的性能调控

纳米磁性聚合物微球作为一种新型的功能高分子材料, 在石油开采、提高采收率、原油后处理等领域具有广泛的应用前景。然而, 目前国内外磁性聚合物微球仍处于研究阶段, 存在制备难度大、成

本高、效率低、稳定性差等问题, 因此, 对磁性聚合物微球的性能进行调控很有意义。根据磁性聚合物微球与石油的作用机制可知, 磁性聚合物微球的性能调控主要包括提高其磁含量和颗粒表面的功能化。

4.1 高磁含量

自磁性聚合物微球概念提出以来, 研究者致力于开发超顺磁性聚合物微球, 旨在实现高饱和和磁化强度、提升灵敏度与效率。当前, 超顺磁性尚未完全解决, 主要挑战在于微球的合成与组装过程中的相互作用控制^[69]。例如: 减小颗粒粒径至纳米级会导致粒径尺寸分布的不均匀性, 而在微球表面施加亲水二氧化硅层会减少磁性材料含量, 从而降低其饱和和磁化强度。尽管三步微乳液聚合法在合成过程中取得了一定进展, 但磁性颗粒分布的不均匀性仍是需要解决的问题。RAHIMI 等^[70]采用化学共沉淀法制备了平均粒径 10 nm 的磁铁矿纳米颗粒, 经超声分散于正辛烷中形成铁磁流体, 再通过十二烷基硫酸钠 (SDS) 处理得到微乳液。利用微孔玻璃膜 (SPG) 技术制备苯乙烯微乳液 (St), 与磁性乳液混合并在 80 °C 下聚合 20 h, 制得 Fe₃O₄/PS 纳米复合球。最后, 用正硅酸乙酯 (TEOS) 涂层增强其稳定性和功能。二氧化硅层表面的硅醇基团很容易与各种化合物反应形成官能团, 减少非特异性吸附, 也表现出比先前报道的结果高得多的饱和磁化强度。在此工艺中, 通过混合大量纳米级磁铁矿聚集液滴与少量苯乙烯单体液滴, 有效控制了聚合成核位点, 避免了游离胶束的存在, 最终获得了具有高体积分数的 Fe₃O₄/PS 纳米微球 (图 8)。

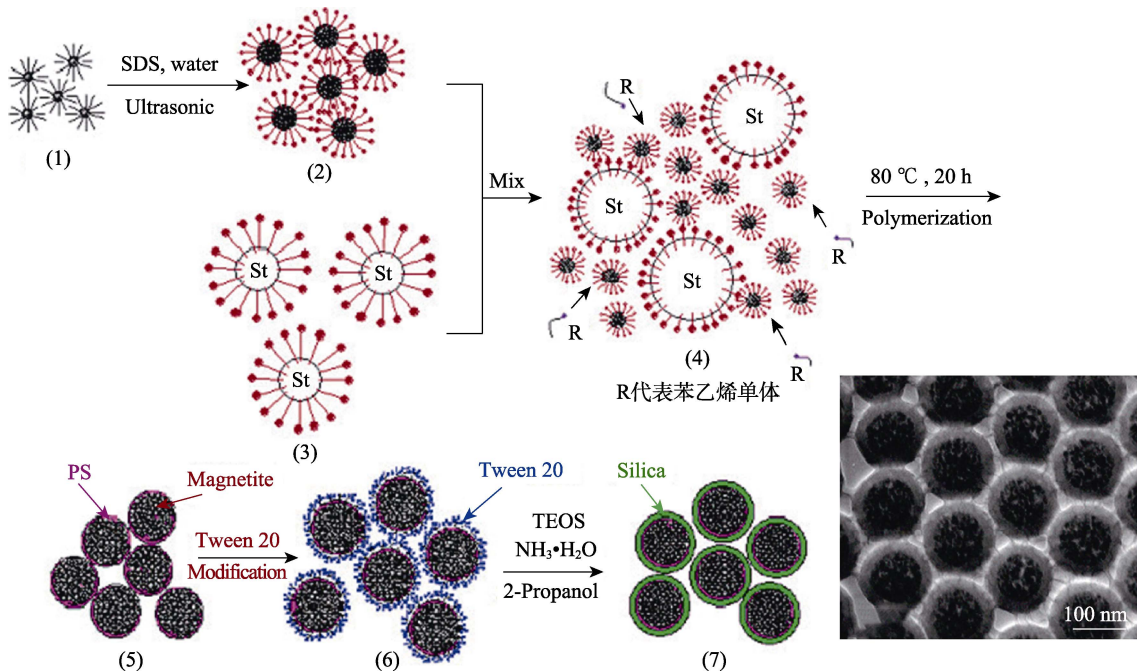


图 8 高磁性 Fe₃O₄/PS 微球的制备路线及粒径图^[70]

Fig. 8 Preparation route and particle size diagram of Fe₃O₄/PS microspheres^[70]

4.2 高稳定性

作为载体材料, 固态 Fe_3O_4 微球因其卓越的分散稳定性、显著的磁性响应以及良好的生物相容性而被广泛采用。然而, 这些微球容易发生聚集, 这一点限制了传统磁性分子印迹聚合物微球 (MIPs) 的性能, 特别是在目标分子的识别过程中。因此, 开发具有高稳定性的磁性聚合物微球对于提升其应用潜力至关重要。近年来, 空心 Fe_3O_4 微球受到了科研界的广泛关注, 主要是因为它们展现出更佳的水分散性、较低的密度、轻的质量以及更高的比表面积, 这些属性均有助于降低微球的聚集倾向, 并提高磁性聚合物微球的整体稳定性。此外, 通过在微球表面修饰亲水或亲油基团, 可进一步增强其分散性。ZHOU 等^[71]通过表面印迹技术和接枝共聚方法, 成功制备了 $\text{Fe}_3\text{O}_4@SiO_2$ 空心微球。这些微球不仅具有特定的识别能力, 而且通过选用合适的底物和聚 *N*-异丙基丙烯酰胺 (NIPAM), 在提高磁性微球稳定性的同时, 显著增强了对牛血清白蛋白 (BSA) 的特异性识别。这一进展为 MIPs 的设计与应用提供了新的视角和可能性。

4.3 表面功能化

通过化学修饰、物理吸附、共价键接等方法改变磁性聚合物微球的表面性质, 可以提高吸附性能、改善分散稳定性、提高石油处理效率和便于回收利用, 从而实现石油领域的高效、环保和可持续发展。磁性纳米颗粒表面的功能化材料主要包括有机功能材料和无机功能材料。

4.3.1 有机功能材料的表面包覆与修饰

磁性纳米颗粒的表面功能化是提升其应用性能的关键步骤, 主要分为有机小分子和高分子聚合物两种修饰策略。有机小分子修饰通过引入氨基、羧基和巯基等官能团, 赋予纳米颗粒优异的分散性、水溶性和生物相容性。赵慎强等^[72]通过将乙烯基单体接枝至 Fe_3O_4 纳米颗粒, 实现了其在极性溶剂中的稳定悬浮, 而在非极性溶剂中则不悬浮, 表明接枝聚合物可显著提高纳米颗粒在极性溶剂中的相容性。另一方面, 高分子聚合物, 如葡萄糖、蛋白质、淀粉、多肽、聚乙二醇和壳聚糖等的包覆修饰, 不仅增强了纳米颗粒的稳定性, 而且提供了更大的比表面积和多孔性。特别是壳聚糖, 其丰富的羟基和氨基使其成为理想的包覆材料, 能有效促进磁性纳米颗粒与石油组分的接触和相互作用。

4.3.2 无机功能材料复合

无机-纳米复合材料的研究集中在 SiO_2 、吸附性无机材料 (如碳纳米管、石墨烯和氧化铝等金属氧化物) 及金属材料。 SiO_2 因其无毒性、良好的生物相容性及表面易于功能化 (如硅羟基和不饱和键的

存在) 而成为磁性纳米颗粒研究的焦点。相比之下, 碳基材料在耐酸碱、耐温和耐压性能上优于 SiO_2 , 能有效保护磁性纳米颗粒 (MNPs) 免受氧化和防止团聚, 因此, 以碳为包覆层的磁性纳米颗粒正逐渐成为研究领域的新兴热点^[73]。

5 结束语与展望

纳米磁性聚合物微球作为新型的功能高分子材料, 在石油开采、提高采收率、原油后处理等领域具有广泛的应用前景。然而, 目前国内外磁性聚合物微球仍处于研究阶段, 缺乏基础理论研究和工艺技术研究, 现场应用较为有限。制备难度大、成本高、效率低、稳定性差等因素也限制了其发展。在未来的研究中, 建议重点考虑以下几个方面:

(1) 由于 Fe_3O_4 微球易团聚导致目前磁性聚合物微球的应用效果较差, 而空心结构的 Fe_3O_4 具有优异的水分散性、质量轻、密度低和比表面积高等独特优势, 这些优点可减少微球团聚, 而且当在空心 Fe_3O_4 微球表面修饰亲水/油基团时, 其分散性会更好, 为未来的研究提供了新的方向。

(2) 现有核壳结构的磁介孔材料大多都是基于单一的硅基外壳结构, 严重限制了其应用。未来可以制备有机柔性聚合物或硬碳外壳组成的核壳结构的磁介孔材料, 使其表现出特殊的表面性质, 有利于进一步的表面改性或活性位点的固定。

(3) 通过改性可制备高磁含量、高聚合物包覆和功能化的磁性聚合物微球。例如: 利用改性微乳液/乳液聚合和溶胶-凝胶技术制备了超高磁性聚合物微球。

(4) 结合多功能材料制备磁性聚合物微球提高微球的性能。如准均相磁刷型离子液体聚合物结合了离子液体和聚合物的多功能特性, 具有独特的结构和性能。

参考文献:

- [1] ZHANG C J (张辰君), JIN X (金旭), YUAN B (袁彬), *et al.* Progress, challenges and prospects of nano oil driving materials for enhanced recovery research[J]. Journal of Southwest Petroleum University (西南石油大学学报), 2023, 45(1): 55-70.
- [2] AHMADI Y, KARIMINIA S M A. A critical review of main enhanced oil recovery mechanisms by considering recent applications of green and novel nanocomposites[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 390: 123038.
- [3] HAMA S M, MANSHAD A K, ALI J A. Review of the application of natural surfactants in enhanced oil recovery: State-of-the-art and perspectives[J]. Energy & Fuels, 2023, 37(14): 10061-10086.
- [4] SONG H X, YE Y, ZHENG W R, *et al.* Synthesis of nano- β -CD@ Fe_3O_4 magnetic material and its application in ultrasonic treatment of oily sludge[J]. Ultrasonics Sonochemistry, 2023, 92: 106256.
- [5] LI X R (李欣儒), GAO D G (高党鸽), ZHENG L J (郑力军), *et al.*

- Advances in polymer microsphere conditioning agents[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2023, 52(6): 1847-1854.
- [6] LI Y F (李玉峰), ZHAO Y (赵阳), LIU L S (刘丽爽), *et al.* Progress in the preparation of polymer/graphene composites by emulsion polymerization method[J]. China Plastics (中国塑料), 2023, 37(4): 112-120.
- [7] RAMIN N A, RAMACHANDRA M R, SALEH N M, *et al.* Magnetic nanoparticles molecularly imprinted polymers: A review[J]. Current Nanoscience, 2023, 19(3): 372-400.
- [8] NASEEM K. Magnetic nanoparticles (Fe₃O₄ NPs) fabricated composite microgels and their applications in different fields[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2023, 39(2): 175-201.
- [9] NGUYE T P T, MENGER C, RIEGER J, *et al.* Rational design of stimuli-responsive magnetic polymer hybrid (nano) materials[J]. Polymer International, 2023, 14: 102-117.
- [10] DINC M, ESEN C, MIZAIKOFF B. Recent advances on core-shell magnetic molecularly imprinted polymers for biomacromolecules[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2019, 114: 202-217.
- [11] WU S, HU W, ZE Q, *et al.* Multifunctional magnetic soft composites: A review[J]. Multifunctional materials, 2020, 3(4): 042003.
- [12] WANG Y C (王晔晨), QUAN W L (全微雷), ZHANG J M (张金敏), *et al.* Advances in the preparation of magnetic polymer microspheres and their applications[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展), 2017, 36(8): 2971-2977.
- [13] FENG Y (冯颖), CUI Q (崔倩), JIE Y J (解玉鞠), *et al.* Research progress on the modification of magnetic chitosan microspheres and their application in water treatment[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (复合材料学报), 2022, 39(6): 2543-2555.
- [14] ZHOU L, LU Y C. Direct continuous synthesis of macro RAFT-grafted Fe₃O₄ nanoclusters for the preparation of magnetic nanocomposites[J]. Powder Technology, 2023, 420: 118364.
- [15] HAN S, CHOI J, SEO Y P, *et al.* High-performance magnetorheological suspensions of pickering-emulsion-polymerized polystyrene/Fe₃O₄ particles with enhanced stability[J]. Langmuir, 2018, 34(8): 2807-2814.
- [16] LIU W X, ZHOU W N, SONG S, *et al.* Preparation and characterization of nano-Fe₃O₄ and its application for C₁₈-functionalized magnetic nanomaterials used as chromatographic packing materials[J]. Nanomaterials, 2023, 13(6): 1111.
- [17] HE L, ZHOU Z B, LIU Z Z, *et al.* Morphology design and synthesis of magnetic microspheres as highly efficient reusable catalyst for organic dyes[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 656: 130542.
- [18] HUO T, CHEN Z C, OU X J, *et al.* Fabricating magnetic thermo-sensitive imprinted polymers with enhanced adsorption and recognition performance of rhenium[J]. Reactive and Functional Polymers, 2023, 184: 105512.
- [19] YU S Y, ZHOU Y T, ZHAO C Y, *et al.* Rapid fabrication of monodisperse PMMA microspheres through dispersion photopolymerization under green LED irradiation[J]. Reactive and Functional Polymers, 2023, 188: 105594.
- [20] KHAN S, VEGA J, RUIZ G A, *et al.* Precipitation polymerization[J]. Smart Polymer Nanocomposites, 2023, 323: 121-139.
- [21] CHEN J L, QIAO M T, WANG W Y, *et al.* A novel magnetic mesoporous Fe₃O₄@Void@mSiO₂-Pd(0) nanochains with high heterogeneous catalysis efficiency for Suzuki coupling reaction[J]. Composites Communications, 2019, 16: 41-49.
- [22] KHAN I, KHAN I, SAEED K, *et al.* Polymer nanocomposites: An overview[J]. Smart Polymer Nanocomposites, 2023, 7: 167-184.
- [23] GAO Y F, ZHANG J M, LIANG J, *et al.* Research progress of poly(methyl methacrylate) microspheres: Preparation, functionalization and application[J]. European Polymer Journal, 2022, 175: 111379.
- [24] LI K, CHEN K M, WANG Q L, *et al.* Synthesis of poly(acrylic acid) coated magnetic nanospheres via a multiple polymerization route[J]. Royal Society Open Science, 2019, 6(7): 190141.
- [25] LIU T S, LIU N, ZHAI S R, *et al.* Tailor-made core/shell/shell-like Fe₃O₄@SiO₂@PPy composites with prominent microwave absorption performance[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2019, 779: 831-843.
- [26] ÖZEDMIR İ, TEKIN N, KARA A. Magnetic porous polymer microspheres: Synthesis, characterization and adsorption performance for the removal of phenol[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A, 2019, 56(6): 564-576.
- [27] NIE Y, LUO Y, LUO S J, *et al.* Amphiphilic copolymers grafted on monodisperse magnetic microspheres as an efficient adsorbent for the extraction of saffrole in the plasma[J]. Journal of Chromatography A, 2022, 1662: 462733.
- [28] ZHAO J Z, LU P, HE T T, *et al.* Highly efficient removal of uranium from an aqueous solution by a novel phosphonic acid-functionalized magnetic microsphere adsorbent[J]. International Journal of Molecular Sciences, 2022, 23(24): 16227.
- [29] XIE L Q, LAN F, LI W L, *et al.* Polyacrylic acid brushes grafted from P(St-AA)/Fe₃O₄ composite microspheres via ARGET-ATRP in aqueous solution for protein immobilization[J]. Colloids and Surfaces B: Biointerfaces, 2014, 123: 413-418.
- [30] MASSOUMI B, MOUSAVI S V, GHAMKHARI A, *et al.* A novel strategy for synthesis of polystyrene/Fe₃O₄ nanocomposite: RAFT polymerization, functionalization, and coordination techniques[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2017, 56(8): 873-882.
- [31] ZHOU Y F, CHEN P Y, CHEN M R, *et al.* γ-Fe₂O₃@poly(sucrose allyl ether) magnetic microspheres for tumor enhanced magnetic resonance imaging and high-efficiency cooperative magnetothermal therapy[J]. Materials & Design, 2022, 222: 111062.
- [32] WANG J W, HE X W, CHEN L X, *et al.* Boronic acid functionalized magnetic nanoparticles synthesized by atom transfer radical polymerization and their application for selective enrichment of glycoproteins[J]. RSC Advances, 2016, 6(52): 47055-47061.
- [33] YANG H R, ZHANG H X, PENG J X, *et al.* Smart magnetic ionic liquid-based pickering emulsions stabilized by amphiphilic Fe₃O₄ nanoparticles: Highly efficient extraction systems for water purification[J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2017, 485: 213-222.
- [34] KAMMERER J A, FEIST F, RYKLIN D, *et al.* Direct visualization of homogeneous chemical distribution in functional polyradical microspheres[J]. Advanced Materials, 2023, 35(14): 2211074.
- [35] QU J H, LI Z R, WU Z H, *et al.* Cyclodextrin-functionalized magnetic alginate microspheres for synchronous removal of lead and bisphenol a from contaminated soil[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 461: 142079.
- [36] PAN P P, ZHANG T, YUE Q, *et al.* Interface coassembly and polymerization on magnetic colloids: Toward core-shell functional mesoporous polymer microspheres and their carbon derivatives[J]. Advanced Science, 2020, 7(12): 2000443.
- [37] CHENG Y, CAI Y F, WANG Z H, *et al.* Ultralight NiCo@rGO aerogel microspheres with magnetic response for oil/water separation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 132894.
- [38] LIU S Y, LIU L H, SU G, *et al.* Enhanced adsorption performance, separation, and recyclability of magnetic core-shell Fe₃O₄@PGMA-g-TETA-CSSNa microspheres for heavy metal removal[J]. Reactive and Functional Polymers, 2022, 170: 105127.
- [39] ZHANG Y Q, DU B, WU Y T, *et al.* Fe₃O₄@PDA@PEI core-shell microspheres as a novel magnetic sorbent for the rapid and broad-spectrum separation of bacteria in liquid phase[J]. Materials, 2022, 15(6): 2039.
- [40] XU X (徐潇), JIANG S (蒋姗), WANG X Y (王秀瑜), *et al.* Preparation of magnetic polymer microspheres with topological

- structure by modulating the HLB value of surfactants[J]. Chemistry (化学通报), 2019, 82(8): 754-757.
- [41] LI D L (李德禄), DAI X Y (代学玉), CHEN L (陈龙), *et al.* Research progress of oil-water separation materials[J]. Shandong Chemical Industry (山东化工), 2021, 50(8): 82-83.
- [42] ZHANG J (张俊), HAN L (韩磊), ZENG Y (曾渊), *et al.* Selective oil-water separation materials[J]. Chemical Industry and Engineering Progress (化学进展), 2019, 31(1): 134-143.
- [43] XU H L (许慧凌), LI H Q (李红强), LAI X J (赖学军), *et al.* Research progress of super-immersion oil-water separation materials[J]. Ion Exchange and Adsorption (离子交换与吸附), 2023, 39(3): 243-259.
- [44] GUO C C (郭晨晨), ZHANG Y L (张云龙), WANG Y (王瑜), *et al.* Fe₃O₄/polydimethylsiloxane-modified collagen sponge and its oil-water separation properties[J]. Acta Materiae Compositae Sinica (中国药材学报), 2022, 39(10): 4652-4663.
- [45] ALAZAB A A, SALEH T A. Magnetic hydrophobic cellulose-modified polyurethane filter for efficient oil-water separation in a complex water environment[J]. Journal of Water Process Engineering, 2022, 50: 103125.
- [46] GUSELNIKOV O, BARRAS A, ADDAD A, *et al.* Magnetic polyurethane sponge for efficient oil adsorption and separation of oil from oil-in-water emulsions[J]. Separation and Purification Technology, 2020, 240: 116627.
- [47] ZHANG S, LV T, QI D M, *et al.* Synthesis of quaternized chitosan-coated magnetic nanoparticles for oil-water separation[J]. Materials Letters, 2017, 191: 128-131.
- [48] ZHANG L, LI L L, DANG Z M. Bio-inspired durable, superhydrophobic magnetic particles for oil/water separation[J]. J Colloid Interface Sci, 2016, 463: 266-271.
- [49] AN Y Y, XIAO P, ZHENG H L, *et al.* Multi-functionalized self-floating microspheres for dyes capture: Amphoteric adsorption and rapid surface solid-liquid separation[J]. J Clean Prod, 2021, 296: 126535.
- [50] DUAN Y (段瑶). Research on oil desulfurization technology[J]. Yunnan Chemical Technology (云南化工), 2017, 44(12): 17-18.
- [51] DING X, ZHANG X, GAO K, *et al.* Conversion rules of sulfur compounds in iron chelate desulfurization system[J]. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2023, 45(2): 5159-5172.
- [52] HARUNA A, MERICAN Z M A, MUSA S G. Recent advances in catalytic oxidative desulfurization of fuel oil- A review[J]. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2022, 112: 20-36.
- [53] CUI X A (崔新爱), HU D D (胡道道). Preparation of magnetic nanomaterials and their prospective applications in deep desulfurization[C]// The 13th Conference on Colloid and Interfacial Chemistry of the Chinese Chemical Society (中国化学会第十三届胶体与界面化学学术会议), 2011.
- [54] LIU P (刘沛), CUI X A (崔新爱), HU D D (胡道道). Preparation of amphiphilic magnetic nanomaterials and their application in deep desulfurization[C]//The 13th Conference on Colloid and Interface Chemistry of the Chinese Chemical Society (中国化学会第十三届胶体与界面化学学术会议), 2011.
- [55] ZHENG X (郑旭). Optimization and performance evaluation of efficient composite thick oil viscosity reducer[J]. Energy Chemical Industry (能源化工), 2020, 41(6): 45-48.
- [56] FEI D T (费东涛), GUO J X (郭继香), SUN J F (孙健芳), *et al.* Preparation and performance evaluation of an amphiphilic polymer thick oil viscosity reducing agent[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2022, 39(5): 1072-1080.
- [57] BAIG M K, SOLEIMANI H, YAHYA N, *et al.* Magnetic behavior of Ni/NiO core-shell nanoparticles under electromagnetic waves for oil-water interfacial tension reduction[J]. Journal of Materials Engineering and Performance, 2019, 28: 5882-5889.
- [58] CHEN J, SHI D X, WU Q, *et al.* Magnetically-separable quasi-homogeneous catalyst: Brush-type ionic liquid polymer coated magnetic polymer microspheres for tandem reactions to produce 4H-pyrans/biodiesel[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2023, 665: 131209.
- [59] HOU J J, LI C, GAO H, *et al.* Recyclable oleic acid modified magnetic NiFe₂O₄ nanoparticles for catalytic aquathermolysis of Liaohe heavy oil[J]. Fuel, 2017, 200: 193-198.
- [60] ZHANG C (张创), WANG C L (王成龙), SHI S B (时圣彪), *et al.* Research status and development trend of nano intelligent oil repellent technology[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2022, 51(7): 2101-2105.
- [61] ZHANG N (张娜), LYU Y J (吕艳军), YAO R Q (姚瑞清), *et al.* Optimization of nano-smart oil repellents for enhanced recovery based on response surface methodology[J]. Energy Chemical Industry (能源化工), 2020, 41(6): 73-80.
- [62] PENG B L, TANG J T, LUO J H, *et al.* Applications of nanotechnology in oil and gas industry: Progress and perspective[J]. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2018, 96(1): 91-100.
- [63] LIU L (刘璐), TANG F (唐凡), XU C M (徐春梅), *et al.* Evaluation of the performance of GX-S nano oil repellents[J]. Drilling & Production Technology (钻采工艺), 2022, 45(2): 137.
- [64] ALI J A, KOLO K, MANSHAD A K, *et al.* Recent advances in application of nanotechnology in chemical enhanced oil recovery: Effects of nanoparticles on wettability alteration, interfacial tension reduction, and flooding[J]. Egyptian Journal of Petroleum, 2018, 27(4): 1371-1383.
- [65] SHI F, WU J C, ZHAO B. Preparation and investigation of intelligent polymeric nanocapsule for enhanced oil recovery[J]. Materials, 2019, 12(7): 1093.
- [66] ZHANG Z C (张志超), BAI M X (柏明星), WANG X C (王玺程), *et al.* Advances in nano oil drive technology[J]. Modern Chemical Industry (现代化工), 2022, 42(9): 66-70.
- [67] ALI A M, YAHYA N, QURESH S. Interactions of ferro-nanoparticles (hematite and magnetite) with reservoir sandstone: Implications for surface adsorption and interfacial tension reduction[J]. Petroleum Science, 2020, 17: 1037-1055.
- [68] SHEN H (沈浩), XIONG Y L (熊依林), WANG Y B (王艺博), *et al.* Current status of research on Janus sheet nanomaterials for oil repellency[J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency (油气地质与采收率), 2023, 30(1): 129-138.
- [69] NORDIN A H, AHMAD Z, HUSNA S M N, *et al.* The state of the art of natural polymer functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticle composites for drug delivery applications: A review[J]. Gels, 2023, 9(2): 121.
- [70] RAHIMI S, MOHAMMADI F, GHODSI S, *et al.* Activation of persulfate by TiO₂-Fe₃O₄ nanocomposite for reactive red 198 degradation along with modeling and optimization approach[J]. Environmental Health Engineering and Management Journal, 2023, 10(2): 165-177.
- [71] ZHOU J J, WANG Y F, MA Y, *et al.* Surface molecularly imprinted thermo-sensitive polymers based on light-weight hollow magnetic microspheres for specific recognition of BSA[J]. Applied Surface Science, 2019, 486: 265-273.
- [72] ZHAO S Q (赵慎强), ZHENG X (郑鑫), LI J (李杰), *et al.* Synthesis and graft polymerization modification of Fe₃O₄ magnetic nanoparticles[J]. Materials Reports (材料导报), 2012, 26(4): 5-8.
- [73] YANG H R (杨皓然), NIU Q Q (牛乾乾), GUO J K (郭今锴), *et al.* Advances in surface functionalization modification of magnetic nanoparticles and their application in wastewater treatment[J]. Industrial Minerals & Processing (化工矿物与加工), 2023, 52(8): 56-61.