

油田化学品与油品添加剂

# 含氟纳米乳液的制备及在储层润湿 逆转中的应用

卢丽娟<sup>1</sup>, 王磊<sup>1\*</sup>, 吴江<sup>2</sup>, 赖小娟<sup>1</sup>, 刘贵茹<sup>1</sup>, 刘雅梦<sup>1</sup>

(1. 陕西科技大学 陕西省轻化工助剂重点实验室, 陕西 西安 710021; 2. 中国石油长庆油田分公司 油气工艺研究院超低渗国家工程实验室, 陕西 西安 710000)

**摘要:** 以甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷、全氟己基乙基丙烯酸酯 (PEA) 为原料, 制备了一种可改变储层润湿性、防止储层水锁的含氟纳米乳液 (FPA)。采用 FTIR、SEM、XRD、马尔文激光粒度仪对 FPA 乳液进行了表征, 采用表面张力、排出率、毛细管自吸、接触角测试方法考察了 FPA-3 (PEA 质量分数为 1.5%) 乳液质量分数对改变岩心润湿性的影响。结果表明, PEA 成功引入到聚合物链上, 随着 PEA 质量分数的增加, 乳液粒径增大, 当 PEA 质量分数 > 1.5% 时, 乳液出现分层, FPA-3 乳液稳定性最好。随着 FPA-3 乳液质量分数的增大, FPA-3 水溶液表面张力减小, 排出率增大, 毛细管自吸高度减小, 与水的接触角增大。当乳液质量分数均为 2.0% 时, 与 PA 水溶液相比, FPA-3 水溶液的表面张力由 46.01 mN/m 减小至 22.68 mN/m, 降低了 50.70%; 排出率由 19.89% 增至 29.47%, 提高了 48.16%; 岩心的表面自由能由 73.2 mN/m 减小至 8.7 mN/m; 使岩心由亲水性 ( $\theta=69.8^\circ$ ) 转变为疏水性 ( $\theta=125.1^\circ$ )。质量分数为 2.0% 的 FPA-3 水溶液的毛细管自吸高度由清水的 42 mm 减至 30 mm。

**关键词:** 致密砂岩; 表面自由能; 接触角; 疏水; 表观稳定性; 润湿性逆转

中图分类号: TE343 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2024) 02-0440-07

## Preparation of fluorine-containing nano-emulsion and its application in reservoir wetting reversal

LU Lijuan<sup>1</sup>, WANG Lei<sup>1\*</sup>, WU Jiang<sup>2</sup>, LAI Xiaojuan<sup>1</sup>, LIU Guiru<sup>1</sup>, LIU Yameng<sup>1</sup>

(1. Shaanxi Key Laboratory of Light Chemical Additives, Shaanxi University of Science & Technology, Xi'an 710021, Shaanxi, China; 2. National Engineering Laboratory of Ultra-Low Permeability, Research Institute of Petroleum Technology, PetroChina Changqing Oilfield Company, Xi'an 710000, Shaanxi, China)

**Abstract:** A fluorine-containing nanoemulsion (FPA) to change reservoir wettability and prevent reservoir water lock was prepared from methyl methacrylate, butyl acrylate,  $\gamma$ -methylacryloxy propyl trimethoxy silane and perfluoroalkyl ethyl acrylate (PEA), and then characterized by FTIR, SEM, XRD and Malvern laser particle size analyzer. The effect of FPA-3 (mass fraction of PEA was 1.5%) emulsion mass fraction on the core wettability was analyzed by surface tension, discharge rate, capillary imbibition and contact angle. The results showed that PEA was successfully introduced into the polymer chain, and the particle size of the emulsion increased with the increase of PEA mass fraction. The emulsion was stratified when PEA mass fraction was greater than 1.5% and FPA-3 emulsion exhibited the best stability. With the increase of FPA-3 emulsion mass fraction, the surface tension and height of capillary imbibition of FPA-3 solution decreased, while the discharge rate and water contact angle increased. When the emulsion mass fraction was both 2.0%, compared with those of PA aqueous solution, the surface tension of FPA-3 aqueous solution decreased by

收稿日期: 2023-04-07; 定用日期: 2023-07-03; DOI: 10.13550/j.jxhg.20230285

基金项目: 陕西省外国专家服务计划项目 (2023WGZJ-ZD-03); 陕西省重点研发计划项目 (2023-YBGY-307); 陕西省教育厅产业化项目 (23JC008)

作者简介: 卢丽娟 (1998—), 女, 硕士生, E-mail: 2750040969@qq.com。联系人: 王磊 (1981—), 男, 教授, E-mail: 346341247@qq.com。

50.70% from 46.01 mN/m to 22.68 mN/m, the discharge rate increased by 48.16% from 19.89% to 29.47%, and the surface free energy of the core decreased from 73.2 mN/m to 8.7 mN/m. The core changed from hydrophilicity ( $\theta=69.8^\circ$ ) to hydrophobicity ( $\theta=125.1^\circ$ ). The height of the capillary self-imbibition liquid surface of FPA-3 aqueous solution with mass fraction of 2.0% was reduced from 42 mm (water) to 30 mm.

**Key words:** tight sandstone; surface free energy; contact angle; hydrophobic; apparent stability; wettability reversal

近年来, 随着气田勘探开发力度的加大, 常规气田资源逐渐减少, 致密/低渗砂岩油气资源开采的重要性日益突显。水力压裂是开发致密/低渗储层的重要技术手段。在油气资源开发的过程中, 压裂液是一种外来液体, 而大部分砂岩储层为亲水性, 这会使大规模水力压裂过程中压入储层的水无法完全返排出来, 造成水锁现象<sup>[1-3]</sup>。水锁现象的出现会增大生产能耗, 增大含水饱和度及近井带渗流阻力, 从而降低油气井产量, 严重时甚至导致油气无产量产出。因此, 解决水锁现象, 提高致密砂岩气藏油气产量, 已引起中外学者的关注。

研究者们曾通过注入氟碳表面活性剂来改变储层润湿性, 可解决水锁现象<sup>[4-6]</sup>。但氟碳表面活性剂合成难度大、价格昂贵、副反应多、生物降解性差, 容易在环境中积累, 引起环境污染问题。因此, 合成一种价格低廉、绿色环保的润湿反转剂, 改变储层润湿性至关重要<sup>[7]</sup>。YUAN 等<sup>[8]</sup>研究表明, 改变储层润湿性的关键是改变固体表面自由能, 而表面自由能是通过改变储层表面的粗糙度<sup>[9]</sup>和表面材料<sup>[10]</sup>的化学结构两种方式来实现的。含氟聚合物乳液具有低表面自由能、生物相容性、疏水疏油性、良好的稳定性<sup>[11-15]</sup>, 在成膜过程中, 含氟聚合物乳液中氟原子会优先转移到涂膜表面, 不仅可以有效改变共聚物的表面性能, 不会大幅度提高成本, 还可提高含氟单体利用率, 且合成方法简单, 因此被广泛应用于水性涂料、皮革、纺织品、建筑、航空等材料科学领域<sup>[16-20]</sup>。辛华等<sup>[21]</sup>使用含氟丙烯酸酯改性聚氨酯可使聚氨酯-含氟聚丙烯酸酯膜表面自由能比改性前下降 78.65%, 改性后聚氨酯-含氟聚丙烯酸酯膜由亲水变为疏水(水接触角  $110^\circ$ )。而针对含氟纳米乳液修饰砂岩界面润湿性以提高采收率仍缺少深入研究。

本文拟以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、全氟己基乙基丙烯酸酯(PEA)、丙烯酸丁酯(BA)、 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(KH-570)为原料来合成一系列含氟纳米乳液, 考察不同含氟单体用量对含氟纳米乳液的稳定性及对岩心表面润湿性的影响规律, 并探讨机理。旨在为利用含氟纳米乳液调控油藏润湿性以提高采收率提供新思路。

## 1 实验部分

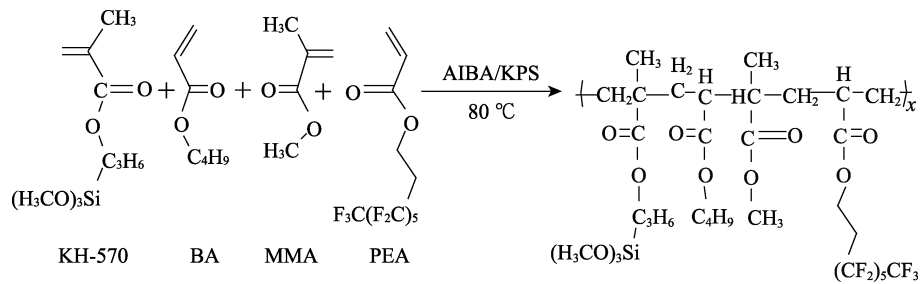
### 1.1 试剂与仪器

MMA, 分析纯, 天津市欧博凯化工产品销售有限公司; BA, 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 过硫酸钾(KPS), 分析纯, 上海网化化工科技有限公司; KH-570, 工业纯, 山东优索化工科技有限公司; PEA, 工业级, 广州远达新材料有限公司; 偶氮二异丁基脒盐酸盐(AIBA), 分析纯, 上海麦克林生化科技股份有限公司; 聚乙烯醇(PVA2688), 分析纯, 上海影佳实业发展有限公司; 去离子水, 自制。

TDL-50B 型离心机, 上海安亭科学仪器厂; VECTOR 22 型傅里叶变换红外光谱仪, 德国 Bruker 公司; Mastersizer 2000 马尔文激光粒度仪, 上海艾研生物科技有限公司; D8 X 射线衍射仪(XRD), 德国布鲁克 AXS 有限公司; DCAT-21 型表面张力仪, 德国 Dataphysics 公司; SDC-200S 接触角测量仪, 广州东莞 SINDIN 公司; Verios460 场发射扫描电子显微镜(SEM), 美国 FEI 公司; DHG-9015A 型电热鼓风干燥箱, 沭阳县嘉亦乐电子商务有限公司; BLD-308 低温冷冻箱, 东莞博莱德仪器设备有限公司。

### 1.2 制备方法

将 MMA、BA、KH-570 和 PEA 单体混合, 其中, MMA 10 g,  $m(\text{MMA}) : m(\text{BA}) : m(\text{KH-570}) = 10 : 8 : 1$ , 在 1000 r/min 的转速下搅拌 30 min, 制得单体混合物溶液 A; 接着, 向装有电动搅拌器、回流冷凝管、恒压滴液漏斗的三口烧瓶中加入 50 g 质量分数为 3% 的聚乙烯醇水溶液和 MMA、BA、KH-570 和 PEA 混合单体总质量的 1/3; 然后, 升温至  $60^\circ\text{C}$  后, 滴加 20 g 质量分数为 0.5% 的 AIBA 引发剂水溶液, 滴加过程持续 1 h; 随后, 搅拌并升温至  $80^\circ\text{C}$ , 开始滴加剩余混合单体及 20 g 质量分数为 1% 的 KPS 引发剂溶液, 滴加过程持续 2 h, 滴加完毕后, 继续恒温反应 3 h; 最后, 自然冷却至室温, 得固含量为 20% 的乳白色、带蓝光乳液, 即含氟纳米乳液。控制其他量不变, 分别添加质量分数为 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 的 PEA, 按上述步骤完成反应得到含氟纳米乳液, 依次标记为 PA、FPA-1、FPA-2、FPA-3、FPA-4。合成路线如下:



1.3 表征方法与性能测试

1.3.1 乳液的表现稳定性测试

取 10 mL 含氟乳液试样,用离心机以 3000 r/min 的转速处理 30 min,观察是否有分层或者结块现象,用于判断含氟乳液的机械稳定性。将含氟乳液试样放在-20 °C低温冷冻箱中 16 h,然后取出置于常温条件下 8 h,重复上述操作 5 次测试冻融稳定性。取含氟乳液 10 mL 于试管中,分别滴加 1 mL 质量分数为 5%的 CaCl<sub>2</sub> 溶液,搅拌均匀,在室温下静置 24 h 后,观测有无絮凝状物质生成或有无分层来判定含氟乳液钙离子稳定性。耐乙醇性测试是将含氟乳液用无水乙醇稀释至固含量为 10%,静置 48 h 观察是否有分层及凝胶现象。

1.3.2 FTIR 测试

采用 FTIR,通过液膜法,在两圆形盐片间滴 1~2 滴样品,形成一层液膜,测试 FTIR 光谱,波数测定范围设置为 4000~400 cm<sup>-1</sup>。

1.3.3 粒径分布测试

将含氟乳液试样用去离子水稀释至质量分数为 0.5%,采用马尔文激光粒度仪测定乳液的粒径及粒径分布。

1.3.4 XRD 测试

将 PA、FPA-3 乳液倒入聚四氟乙烯板,常温下干燥 48 h 后,即可得乳胶膜,厚度约为 0.5 mm,使用 XRD 进行测试。

1.3.5 表面张力测试

采用表面张力仪,通过吊片环法测定不同质量分数的 FPA-3 乳液表面张力,测量至表面张力恒定且误差在 0.2 mN/m 以内。

1.3.6 接触角测试

将岩心片分别用纯水、无水乙醇、纯水超声清洗 30 min。清洗 3 次后,将岩心片放入 110 °C 电热鼓风干燥箱中干燥 8 h 后,将岩心片分别在不同质量分数 FPA-3 乳液中浸泡 12 h,置于 80 °C 电热鼓风干燥箱干燥。使用接触角测量仪测试其接触角,在同一岩心表面不同位置测试 3 组,取其平均值作为 FPA-3 处理后岩心与水的接触角。测量条件为室温,液滴体积为 6 μL,液滴速率为 100 mm/s。

1.3.7 SEM 测试

将处理好的岩心片浸泡在 FPA-3 乳液中 12 h,

使用电热鼓风干燥箱干燥 24 h,测试 PA 和 FPA-3 乳液处理后岩心表面 SEM 图。

1.3.8 排出率的测试

用去离子水将合成的 PA、FPA-3 乳液分别配成质量分数为 0.5%、1.0%、1.5%、2.0%的水溶液。使用 40~70 目石英砂为支撑剂,装入中压层析柱中用塞子封住两端,用不同质量分数的 PA、FPA-3 水溶液饱和和填充层。饱和 10 min 后,将已饱和支撑剂填充的中压层析柱通氮气(10 kPa)5 min,记录流出的 PA、FPA-3 水溶液的质量,按照式(1)计算排出率:

$$\eta / \% = \frac{m_3}{m_2 - m_1} \times 100 \quad (1)$$

式中:η 为排出率,%; m<sub>1</sub> 为饱和前组合体的质量,g; m<sub>2</sub> 为饱和后组合体的质量,g; m<sub>3</sub> 为饱和后 PA、FPA-3 排出的质量,g。

每组测试 3 次,清水作为空白样。

1.3.9 毛细管自吸高度的测试

将未处理的硬质中性玻璃点样毛细管(0.3 mm×100 mm)垂直插入不同质量分数的 FPA-3 水溶液中,待 5 min 后,记录毛细管内溶液的自吸高度,计算毛细管自吸液高度降低率,清水作为对照组。每个样品进行 3 组平行实验,求平均值,平均误差 ≤ ±5%。

2 结果与讨论

2.1 乳液稳定性分析

对 PA、FPA-1、FPA-2、FPA-3、FPA-4 进行乳液稳定性测试,结果如表 1 所示。

表 1 PEA 质量分数对乳液稳定性影响  
Table 1 Influence of PEA mass fraction on emulsion stability

	样品				
	PA	FPA-1	FPA-2	FPA-3	FPA-4
乳液外观	蓝光 不透明	蓝光 不透明	蓝光 不透明	乳白 不透明	乳白 有沉淀
机械稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定	分层
冷冻稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定	分层
Ca <sup>2+</sup> 稳定性	稳定	稳定	稳定	稳定	分层
耐乙醇性	不破乳	不破乳	不破乳	不破乳	分层

由表1可知, PA、FPA-1、FPA-2、FPA-3乳液稳定, FPA-4乳液不稳定。结果表明, PEA质量分数 $<1.5\%$ 时, 乳液分散均匀, 乳液底部无沉淀; PEA质量分数 $>1.5\%$ 时, 乳液底部有沉淀, 乳液出现分层。这是因为, 当体系中PEA质量分数 $<1.5\%$ 时, PEA对乳液稳定性无影响; 此后, PEA质量分数 $>1.5\%$ 时, 体系中疏水性较强的氟单体使乳液疏水性增强, 使乳液内部单体与水之间相互排斥, 限制了单体的自由运动, 使粒子易产生聚集, 乳胶粒分布不均匀, 尺寸增大, 乳液稳定性下降。

## 2.2 PEA质量分数对乳液粒径的影响

PEA质量分数对乳液粒径及粒径分布的影响如图1所示。

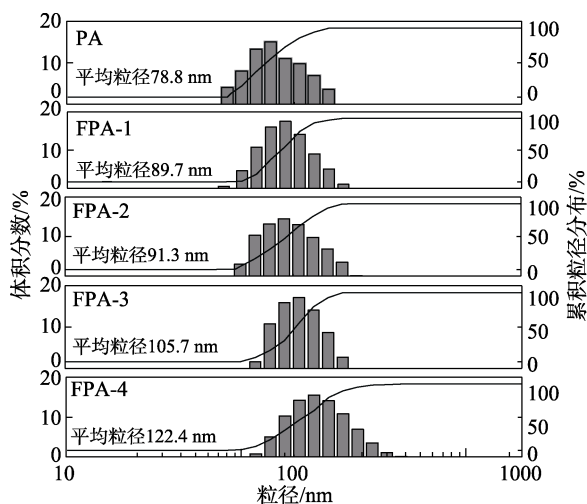


图1 PEA质量分数对乳液粒径分布的影响

Fig. 1 Effect of PEA mass fraction on particle size distribution of emulsions

由图1可知, PA、FPA-1、FPA-2、FPA-3和FPA-4乳液平均粒径分别为78.8、89.7、91.3、105.7和122.4 nm, 乳液稳定性较好。随着PEA质量分数的增加, 乳液平均粒径逐渐增大, 其原因一方面是由于PEA发生聚合反应时会进入胶束的内部, 随着PEA的增多分子链增长, 粒径变大; 另一方面是由于含氟基团的引入使乳液表面性能提高, 疏水性增强, 但乳胶粒在溶液中分散困难, 导致粒径逐渐增大。

## 2.3 FTIR分析

PA、FPA-3和PEA的FTIR表征结果如图2所示。

由图2可知, PA、FPA均未在 $1610\sim 1680\text{ cm}^{-1}$ 出现明显的吸收峰, 表明该聚合反应中单体和硅烷偶联剂均参与聚合反应。PA、FPA均在 $2856, 2860\text{ cm}^{-1}$ 和 $2765, 2767\text{ cm}^{-1}$ 处出现吸收峰, 归属于 $\text{CH}_3$ 和 $\text{CH}_2$ 中 $\text{C-H}$ 键的伸缩振动;  $1492$ 和 $1498\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为 $-\text{CH}_2$ 的变形振动;  $1720$ 和 $1728\text{ cm}^{-1}$ 处的

吸收峰归属于 $\text{C=O}$ 的伸缩振动;  $1492$ 和 $1498\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰为丙烯酸酯结构中 $\text{C-O}$ 键的特征伸缩振动吸收峰, 受氟原子影响, 丙烯酸酯中 $\text{C-O}$ 键的吸收峰波数发生位移。指纹区 $808$ 和 $804\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收峰归属于 $\text{Si-O}$ 键的伸缩振动,  $1072\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰归属于 $\text{C-O-C}$ 键的伸缩振动。但对于FPA-3和PEA来说,  $991\text{ cm}^{-1}$ 处吸收峰为 $-\text{CF}_2$ 的伸缩振动,  $1253\text{ cm}^{-1}$ 处为 $-\text{CF}_3$ 的特征吸收峰, 表明PEA成功引入到聚合物链上。以上结果说明, 所得产物与目标产物相符。

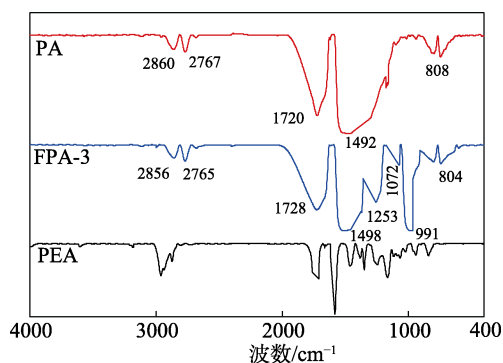


图2 PA、FPA和PEA的FTIR谱图

Fig. 2 FTIR spectra of PA, FPA and PEA

## 2.4 XRD分析

采用XRD对制备的PA、FPA-3进行测试, 结果如图3所示。

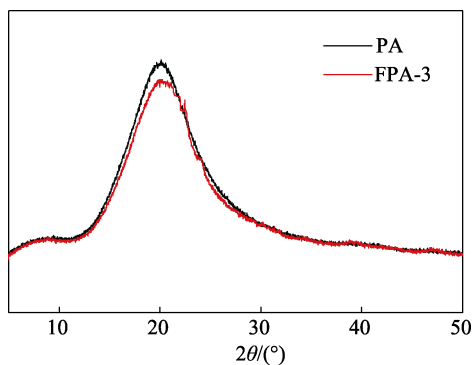


图3 PA和FPA-3的XRD谱图

Fig. 3 XRD patterns of PA and FPA-3

由图3可知, PA和FPA-3在 $2\theta=20^\circ$ 附近没有出现尖锐的峰, 而是无定形色散峰, 表明PA、FPA-3均为非晶体结构。FPA-3的衍射峰强度比PA弱, 证明有机氟和PA可以通过化学键连接, 在一定程度上削弱了FPA-3的衍射峰强度。

## 2.5 FPA-3作为润湿反转剂的应用性能

### 2.5.1 乳液质量分数对表面张力的影响

质量分数对PA、FPA-3水溶液表面张力的影响如图4所示。由图4可知, 随着乳液质量分数的增

大, PA、FPA-3 的表面张力均逐渐减小。一方面是, 含氟乳液中的氟取代烷基可以降低界面的表面自由能, 导致 FPA-3 水溶液表面张力减小; 另一方面是, 随着含氟乳液粒径的增大, 胶束的总比表面积增大, 表面张力减小。当 FPA-3 质量分数为 2.0% 时, 表面张力达到 22.68 mN/m, 比相同质量分数的 PA 乳液 (46.01 mN/m) 降低了 50.70%。

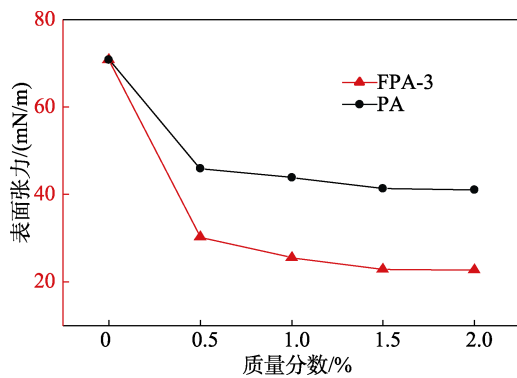


图 4 PA、FPA-3 质量分数对表面张力的影响

Fig. 4 Effects of PA and FPA-3 mass fraction on surface tension

由图 4 还可以看出, 当质量分数一定时, FPA-3 水溶液表面张力比 PA 小, 说明 PEA 的引入可有效降低乳液的表面张力。

### 2.5.2 FPA-3 质量分数对接触角的影响

固体表面的自由能和接触角是判断润湿性改变情况的主要依据。当表面接触角 < 90° 时亲水, > 90° 时表现为疏水。根据杨氏方程<sup>[22]</sup>, 利用贝特洛法则按照式 (2) 计算岩心的表面自由能:

$$\cos \theta = -1 + 2 \left( \frac{\gamma_{sv}}{\gamma_{lv}} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

式中:  $\theta$  为岩心与水的接触角, °;  $\gamma_{lv}$  为气液界面表面自由能, mN/m;  $\gamma_{sv}$  为气固界面表面自由能, mN/m。

图 5a 和图 5b 为固液气三相间接触角及表面自由能之间的关系和不同质量分数 FPA-3 处理后岩心与水的接触角及表面自由能。

由图 5b 可知, 随着 FPA-3 水溶液质量分数的增大, 岩心表面接触角增大, 表面自由能减小。当 FPA-3 质量分数为 0、0.5%、1.0%、1.5%、2.0% 时, 岩心与水的接触角分别为 69.8°、94.8°、110.4°、116.1°、125.1°; 岩心的表面自由能分别为 73.2、52.8、18.3、12.8、8.7 mN/m。结果表明, FPA-3 具有良好的润湿逆转能力, 在储层中加入一定质量分数的 FPA-3 水溶液, 可将岩心的润湿性由亲水性变为疏水性, 实现润湿性逆转。

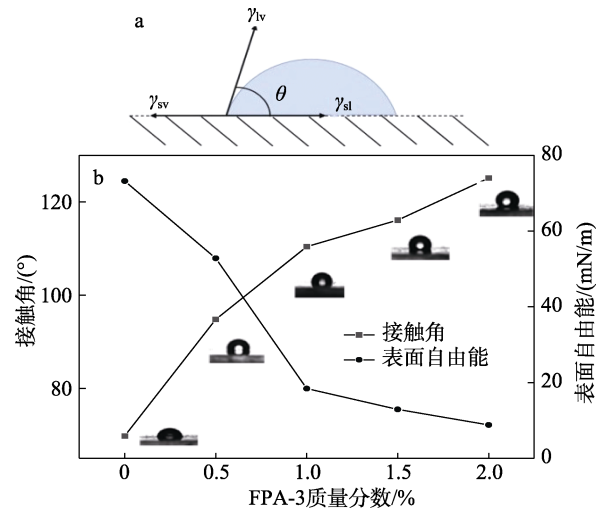


图 5 接触角示意图 (a) 及不同质量分数 FPA-3 处理后岩心与水的接触角及表面自由能 (b)

Fig. 5 Schematic diagram of contact angle (a) and contact angle and surface free energy of cores treated with different mass fractions of FPA-3 (b)

### 2.5.3 FPA-3 在岩心表面吸附分析

图 6 为岩心表面经 PA 处理及 FPA-3 处理后的 SEM 图。

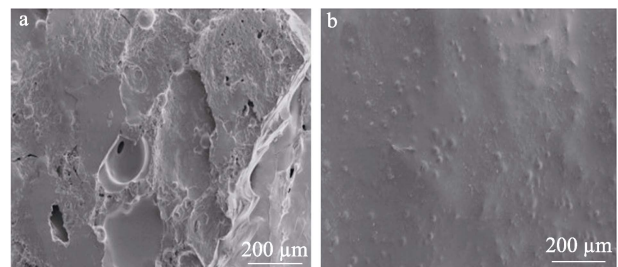


图 6 岩心表面经 PA 处理 (a) 及 FPA-3 处理 (b) 后 SEM 图  
Fig. 6 SEM images of core surfaces after PA treatment (a) and FPA-3 treatment (b)

由图 6a 和图 6b 可见, 经 PA 处理的岩心表面凹凸不平, 岩石表面有明显的棱角, 经质量分数为 2.0% 的 FPA-3 水溶液处理后岩心表面出现了明显的吸附层, 整个表面呈现相对平坦的结构。结果表明, FPA-3 能有效地吸附在岩心表面, 通过改变岩心表面的化学结构, 岩石表面粗糙程度得到改善, 进一步改变了岩石表面的表面自由能。与接触角及表面自由能测试结果一致, 说明 FPA-3 水溶液使岩心表面与水的接触角增大, 表面自由能降低, 疏水性增强。在油气生产中应用, 可有效提高原油采收率。

### 2.5.4 PA、FPA-3 的质量分数对排出率的影响

排出率测试反映了砂岩储层中溶液排出阻力的大小, 排出阻力越小越容易排出。

图 7 为不同质量分数 PA、FPA-3 水溶液的排出率。

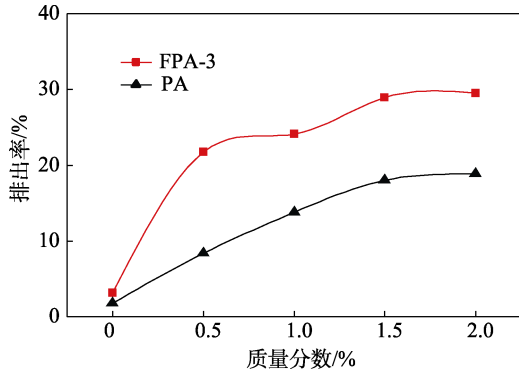


图 7 不同质量分数 PA、FPA-3 水溶液排出率

Fig. 7 Excretion rate of PA and FPA-3 solutions with different mass fractions

由图 7 可知, 随着质量分数的增加, PA、FPA-3 水溶液排出率均逐渐增大。质量分数相同时, FPA-3 水溶液排出率明显大于 PA 水溶液排出率, 说明 PEA 的加入在乳液流经支撑剂表面时, 由于该乳液的疏水性使排出速率加快, 排出量增多。质量分数为 2.0% 时, FPA-3 对 40~70 目石英砂支撑剂排出率由 PA 的 19.89% 增至 29.47%, 提高了 48.16%, 显著减少了地层和裂缝液体滞留, 达到快速返排、防水锁的目的。

2.5.5 FPA-3 质量分数对毛细管自吸高度的影响

毛细管自吸是造成致密砂岩水锁伤害的主要因素。通过对毛细管自吸高度的测量, 比较不同质量分数 FPA-3 水溶液的毛细管自吸能力, 结果如图 8 和表 3 所示。

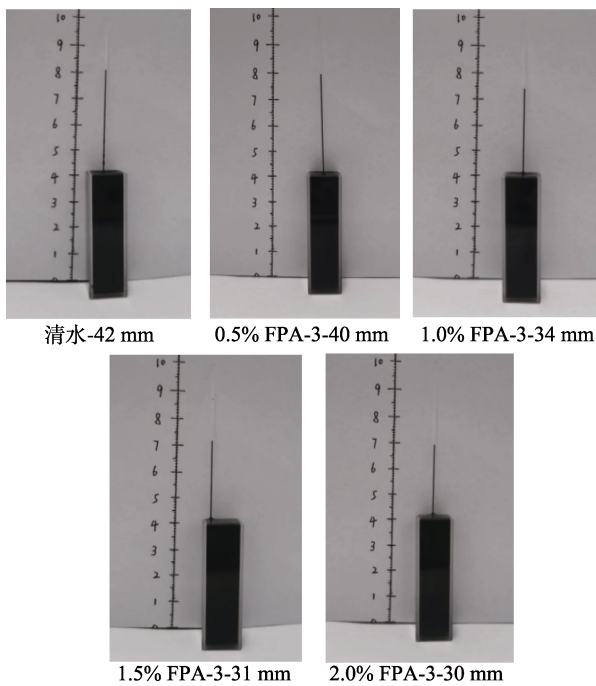


图 8 不同质量分数 FPA-3 毛细上升高度 (5 min)

Fig. 8 Capillary elevation of FPA-3 at different mass fractions (5 min)

表 2 不同质量分数 FPA-3 毛细管自吸高度的测试  
Table 2 Measurement of height of capillary self-imbibition liquid surface with different mass fraction FPA-3

毛细管自吸高度降低率/%	FPA-3 质量分数/%				
	0	0.5	1.0	1.5	2.0
	0	4.8	19.1	26.2	28.6

毛细管自吸高度降低率按照式 (3) 计算:

$$D / \% = \frac{H_1 - H_2}{H_1} \times 100 \quad (3)$$

式中:  $D$  为毛细管自吸液面高度降低率, %;  $H_1$  为毛细管自吸清水液面垂直高度, mm;  $H_2$  为毛细管自吸不同质量分数 FPA-3 液面垂直高度, mm。

由图 8、表 2 可以观察到, 随着 FPA-3 质量分数的增大, 毛细管自吸高度降低, 毛细管自吸高度降低率增大。这是由于氟链段的引入使乳液具有疏水性能, 当 FPA-3 水溶液覆盖在基材表面时, 氟烷基基团的聚集和自构型形成疏水表面, 随着 FPA-3 质量分数的增大, 氟组分大量迁移并富集在膜表面, 疏水性能增强, 接触角增大, 伴随着毛细管内垂直液面向上的力 ( $F$ ) 减小, 甚至在毛细管顶端, 液面由凹液面变为凸液面, 此时  $F$  为负值, 无法提供任何有效的向上的力, 从而降低了毛细管自吸高度。当质量分数达到 2.0% 时, FPA-3 毛细管自吸高度由清水的 42 mm 降至 30 mm, 毛细管自吸高度降低率为 28.57%。毛细管自吸高度降低率增大, 有利于减少由毛细力引起的透析。

2.5.6 FPA 乳液疏水机理分析

FPA 乳液疏水机理分析如图 9 所示。

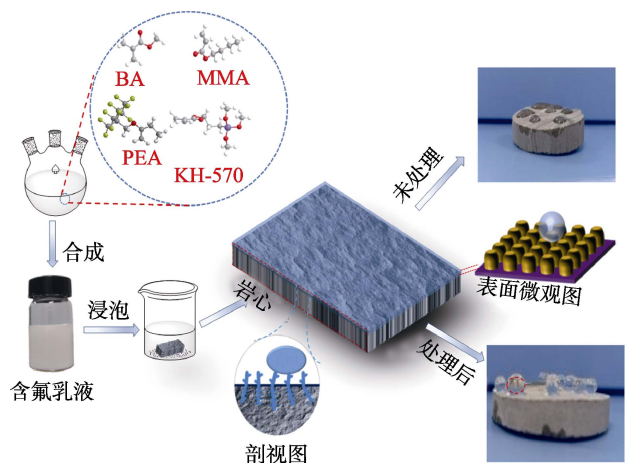


图 9 FPA 在岩心表面疏水机理图

Fig.9 Hydrophobic mechanism of FPA on core surface

如图 9 所示, 岩心经 FPA 水溶液浸泡后, FPA 水溶液吸附在岩心表面及岩心内部各条微孔隙中, 使本身粗糙的岩心表面形成一层平滑的疏水膜, 这使岩心表面的表面张力减小, 表面自由能降低, 与

水的接触由亲水状态转变为疏水状态。疏水性是指固体物与水接触后两者之间互相排斥的性能。含氟单体 PEA 的引入使含氟纳米乳液拥有独特的长链含氟烷基, 在成膜时, 低表面自由能的氟原子向膜表面迁移使膜表面富集氟原子, 含氟烷基侧链向空气一侧伸展并定向排列, 使聚合物主链受到保护, 屏蔽掉外界作用, 占据岩心与空气界面, 由于 C—F 键的高键能使氟原子紧密地排列在主链周围, 让主链结构更加稳定且氟化侧链与空气分子间的作用力降低了岩心表面自由能, 赋予岩心更强的疏水性能。

### 3 结论

(1) 以 MMA、BA、KH-570、PEA 为单体, 制备了 FPA 乳液。当 PEA 质量分数为 1.5% 时, FPA 乳液稳定且耐溶剂性最佳;

(2) PEA 与丙烯酸酯类单体能有效共聚合成 FPA 乳液, 乳胶粒分散均匀, 平均粒径为 105.7 nm, 且 FPA 水溶液吸附在岩心表面形成疏水膜, 使岩心表面相对平坦;

(3) 由岩心表面接触角测试评估 FPA-3 水溶液润湿反转能力, 结果表明, FPA-3 水溶液在岩心表面形成疏水膜, 表面自由能降低, 将岩心表面由亲水状态转变为疏水状态, 与清水相比, 质量分数为 2.0% 的 FPA-3 水溶液毛细管自吸高度降低率为 28.57%, 降低了水基对致密砂岩造成的水锁伤害, 可明显提高原油采收率。

含氟纳米乳液以水为分散介质, 避免了有机溶剂挥发对环境造成的污染, 既降低了成本又保护了环境。

### 参考文献:

- JIN J F (金家锋), WANG Y L (王彦玲), JIANG G C (蒋官澄), *et al.* Evaluation methods and research progress of gas wettability[J]. Applied Chemical Industry (应用化工), 2012, 41(9): 5-10.
- QU X M (曲响梅). Experimental study on imbibition characteristics of Jimsar tight oil reservoir[D]. Beijing: China University of Petroleum [中国石油大学(北京)], 2018.
- VELEV J P, DOWBEN P A, TSYMBAL E Y, *et al.* Interface effects in spin-polarized metal/insulator layered structures[J]. Surface Science Reports, 2008, 63(9): 400-425.
- LI Q, FAN Z Z, LIU Q W, *et al.* Synthesis of a superhydrophobic fluorinated nano-emulsion and its modification on the wettability of tight sandstone[J]. Materials, 2022, 15(11): 4015.
- LI X, CHEN Y, TIAN Y Q, *et al.* Study on graphene-based emulsions as oil displacement agent[J]. Tenside Surfactants Detergents, 2022, 59(5): 383-399.
- OU B (欧彪), LIANG D C (梁大川), SUN Y (孙勇), *et al.* Research and effect evaluation of waterproof locking agent FS for low permeability gas reservoir[J]. Drilling & Production Technology (钻井工艺), 2014, 37(3): 98-100.
- WANG Y L, LIANG L, LI Y F, *et al.* Preparation and application of a fluoropolymer emulsion as novel wettability reversal agent[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2021, 612: 125985.
- YUAN J J, YIN X, QIU Z L, *et al.* Fabricating superhydrophobic surfaces via coating amine-containing fluorinated emulsion and Michael addition reaction[J]. Journal of Coatings Technology and Research, 2022, 19(4): 1187-1198.
- WANG Z X (王梓旭), PEI S H (裴世红), TAO Y (陶洋). Synthesis and properties of fluorine-modified acrylic acid emulsion[J]. New Chemical Materials (化工新型材料), 2019, 47(10): 250-254.
- XU G L (徐桂龙), WEN X F (文秀芳), PI P H (皮丕辉), *et al.* Preparation and characterization of cationic fluorinated shell styrene acrylic emulsion polymerization[J]. Chemical Engineering Journal of Chinese Universities (高等学校化学工程学报), 2011, 25(4): 670-675.
- XU G L (徐桂龙), WEN X F (文秀芳), PI P H (皮丕辉), *et al.* Preparation and characterization of cationic fluorinated shell styrene acrylic emulsion polymerization[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities (高等学校化学工程学报), 2011, 25(4): 670-675.
- WANG S K (王肃凯), CAO H B (曹华宝), ZHANG G Y (张贵仪), *et al.* Preparation method and application of gas wetting inversion agent for tight sandstone gas surface: CN112080268A[P]. 2020-12-15.
- ZHANG T T (张甜甜). Preparation and properties of nano-SiO<sub>2</sub>/fluorine-containing acrylate polyurethane composite emulsion[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology (天津科技大学), 2019.
- SUI Z H, LI Y P, GUO Z A, *et al.* Preparation and properties of polysiloxane modified fluorine-containing waterborne polyurethane emulsion[J]. Progress in Organic Coatings, 2022, 166: 106783.
- ZHANG C F, XU T T, BAO Z B, *et al.* Synthesis and characterization of polyacrylate latex containing fluorine and silicon via semi-continuous seeded emulsion polymerization[J]. Journal of Adhesion Science and Technology, 2017, 31(15): 1658-1670.
- YIN X (银雪). Preparation of low surface energy fluorine emulsion and construction of superhydrophobic surface[D]. Hangzhou: Zhejiang University (浙江大学), 2018.
- LAI X J (赖小娟), LIU G R (刘贵茹), WANG L (王磊), *et al.* Preparation and thermal stability of amine-free waterborne polyurethane-acrylate[J]. Fine Chemicals (精细化工), 2018, 35(6): 1060-1067.
- HU J J (胡晶晶), AN Q F (安秋凤), WANG X G (王笑鸽), *et al.* Research and application of new fluosilicon water-repellent and oil-proof agent[J]. Journal of Shaanxi University of Science & Technology (陕西科技大学学报), 2019, 37(2): 2096-3981.
- LI F Y (李凤艳), ZUO Y J (左一杰), ZHAO T B (赵天波). Preparation and properties of water-resistant fluorine-containing acrylate modified waterborne polyurethane[J]. Electroplating and Finishing (电镀与涂饰), 20, 39(16): 1113-1118.
- LIU M (刘敏), HOU L H (侯丽华), ZHUO H (卓虎), *et al.* Preparation of AANa-VAc-TFEMA nano-fluorinated emulsion by soap free emulsion polymerization[J]. China Synthetic Resins and Plastics (合成树脂与塑料), 2015, 32(3): 30-34.
- XIN H (辛华), LI X R (李小瑞), SHEN Y D (沈一丁). Preparation and properties of polyurethane-fluorinated acrylate waterproof and oilproof composite emulsion[J]. Journal of Functional Materials (功能材料), 2011, 42(3): 474-478.
- LIU Y M (刘永明), SHI J Y (施建宇), LU Q Q (鹿芹芹), *et al.* Progress in solid surface energy calculation based on Young's equation[J]. Materials Reports (材料导报), 2013, 27(11): 123-129.