

纳米颗粒吸附岩心表面的强疏水特征*

王新亮¹⁾²⁾ 狄勤丰^{1)2)†} 张任良¹⁾²⁾ 丁伟朋¹⁾²⁾ 龚玮¹⁾²⁾ 程毅翀¹⁾²⁾

1)(上海大学上海市应用数学和力学研究所, 上海 200072)

2)(上海大学上海市力学在能源工程中的应用重点实验室, 上海 200072)

(2012年4月6日收到; 2012年5月31日收到修改稿)

通过将疏水的纳米颗粒吸附在岩心微通道壁面, 可以形成具有类荷叶表面的双重微结构表面, 从而在注水开发的过程中在岩心微通道壁面产生水流滑移, 达到降低注水压力、增加注水量的目的. 研究纳米颗粒吸附岩心切片表面的强疏水特征对纳米颗粒吸附法减阻技术具有重要的意义. 本文简要叙述了荷叶、蚊子腿以及水龟腿的超疏水特征; 介绍了制备具有亚微米、纳米双重微结构的强疏水表面的纳米颗粒吸附法; 给出了规则排列时纳米颗粒吸附岩心切片表面的强疏水特征的物理机制, 根据真实的纳米颗粒吸附岩心切片, 给出了接触角的范围, 计算结果与实验数据一致. 岩心流动实验结果表明, 经纳米颗粒分散液处理后, 岩心的平均水相渗透率提高 94%.

关键词: 纳米颗粒, 吸附法, 双重微结构, 疏水

PACS: 68.08.Bc, 68.35.Ct, 68.43.Bc

1 引言

近年来, 随着“荷叶效应”的发现, 科研工作者们对动植物表面的双重微结构的研究表现出了极大的兴趣. 与此同时, 有关这种双重微结构表面的性质、制备方法以及应用研究也随之展开. 研究发现^[1,2], 荷叶表面的超疏水特性正是由于其表面微米级乳突和纳米级蜡晶共同作用的结果. 根据粗糙表面接触角计算的 Wenzel 和 Cassie 模型, 增加表面粗糙度可以使本身疏水的表面更加疏水. 于是人们研究了多种方法来制备仿生超疏水表面, 例如嵌段聚合物的相分离法、溶胶-凝胶法、激光刻蚀法、溶剂挥发法、模板法、升华法、熔融烷基正乙烯酮二聚体 (AKD, 一种石蜡) 的固化、聚四氟乙烯 (PTFE) 存在时聚丙烯 (PP) 的等离子体聚合 (或刻蚀)、微波等离子体增强化学气相沉积法 (MWPE-CVD)、阳极氧化法、纳米颗粒吸附法等^[3]. Cottin 等^[4] 研究发现, 具有类荷叶表面的这

种双重微结构的超疏水表面可以明显降低流动的阻力. Choi 等^[5] 通过实验研究发现, 当他们制备的“纳米草皮”表面表现为超疏水性时, 滑移长度能够达到几十微米. 基于超疏水表面的疏水性和滑移效应, 人工制备的超疏水表面在工业生产和人们的日常生活中的应用越来越广泛. 例如, 汽车挡风玻璃、建筑物的门窗、天线表面的防雪防雨、水下航行器表面减阻技术等^[6].

降低储层微通道阻力在石油开采领域具有重要的用途和发展前景, 但石油储层微通道的复杂结构又使得一般的减阻方法无法使用. 纳米颗粒吸附法是一种可行的方法, 其通过在储层微通道壁面吸附疏水纳米颗粒的方法使原来强亲水的微通道壁面转变为强疏水性, 从而达到降低流动阻力的目的. 这种方法操作简单, 对矿场试验环境要求较低, 对于具有不可雕琢以及不可展开特征的复杂结构储层微通道壁面改性非常有效. 本文介绍了在岩心微通道壁面制备具有亚微米、纳米双重微结构的强疏水表面的纳米颗粒吸附方法, 并根据荷叶、蚊子

* 国家自然科学基金 (批准号: 50874071)、国家高技术研究发展计划 (批准号: 2008AA06Z201)、上海市科委重点科技攻关计划 (批准号: 071605102)、上海高校创新团队建设项目、上海市教委科研创新项目 (批准号: 11CX Y32) 和上海领军人才基金资助的课题.

† E-mail: qinfengd@sina.com

腿以及水龟腿的超疏水特征,给出了规则排列时纳米颗粒吸附岩心切片表面的强疏水特性的物理机制以及接触角计算方法,计算结果与实验数据一致;并通过岩心流动实验对纳米颗粒分散液的减阻效果给予了验证. 研究结果对纳米颗粒吸附法减阻技术的进一步发展有重要参考价值.

2 双重微结构表面的超疏水特征

图 1 是荷叶表面的扫描电镜 (SEM) 图片,从图中可以看出,荷叶表面由许多乳突构成,乳突的平均直径为 5—9 μm . 由单个乳突的放大照片可以看出,每个乳突由平均直径为 124.3 nm \pm 3.2 nm 的纳米结构组成. 另外在荷叶乳突之间的表面同样存在

纳米结构,其促进了表面去润湿效应的发生. 荷叶表面具有明显的超疏水特征,水滴在荷叶表面的接触角和滚动角分别为 $161.0^\circ \pm 2.7^\circ$ 和 2° . 研究表明:正是这种双重复合微结构导致了荷叶表面的超疏水性 [7,8].

产生超疏水特征的双重微结构同样存在于蚊子腿部表面. 研究表明,蚊子腿部表面覆盖着一层同方向排列的鳞片状微米结构,如图 2 所示. 鳞片呈现履瓦状规则排列,鳞片间距约为 3.5 μm ,长度约为 40 μm ,宽度约为 12 μm ,鳞片表面规则地分布有间距为 1.5 μm 的纵向肋结构,在纵向肋结构中间又有间距为几百纳米的横向肋结构 [9]. 测试结果表明,液滴在蚊子腿表面的接触角约为 153° ,具有超疏水性能.

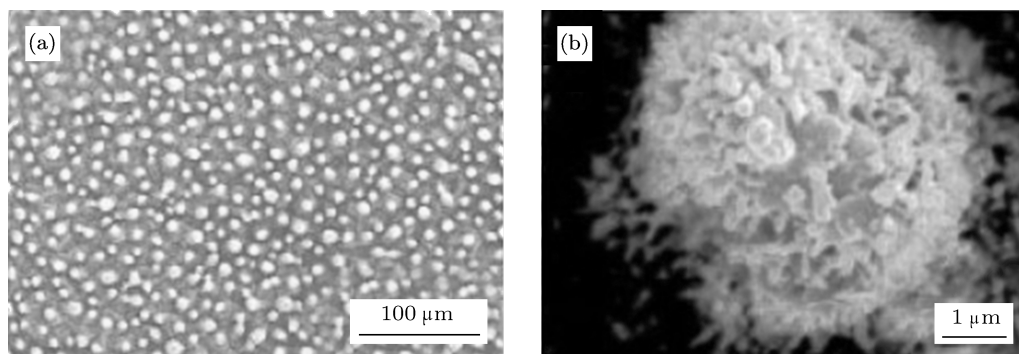


图 1 荷叶表面的微观形态 [7] (a) 荷叶表面的微观图; (b) 荷叶表面单个乳突

Gao 和 Jiang 发现 [10], 水龟腿部有数千根按同一方向排列的多层长度不足 3 μm 的刚毛,而每个单独的刚毛上又具有螺旋状纳米结构的沟槽,如图 3 所示. 吸附在沟槽中的气泡形成气垫,从而构成了水龟腿部的超疏水性质. 接触角测试结果表明,水龟腿部的接触角可达 $167.6^\circ \pm 4.4^\circ$.

自然界中存在的上述神奇的超疏水表面吸引了许多科学家利用仿生方法去研究减阻方法和研发减阻新材料 [11,12], 但 Nishino 等的研究表明,自然界中具有最低表面能的材料是氟硅烷,由其制成的光滑表面的接触角不会超过 120° [13]. 上述研究表明,构建双重微结构的复合表面,是人工制备超疏水表面的有效途径之一. 经过长时间的探索,人们发现粗糙度与疏水性的结合可以形成超疏水表面 [14], 为此形成了多种利用低表面能物

质构建的粗糙超疏水表面,并得以应用. 如 Feng 等 [15] 将聚四氟乙烯乳液喷涂在孔径为 115 μm 的不锈钢上,使得这种表面的接触角达到 156° . 从 SEM 扫描结果发现,纳米颗粒吸附法获得的表面,同样存在这种亚微米、纳米双重微结构,接触角测试结果也表明,这种表面也具有强疏水特征 [16,17].

3 纳米颗粒吸附岩心切片表面的双重微结构特征

纳米颗粒吸附法是用携带液将特定的疏水纳米 SiO_2 颗粒注入到石油储层微通道中,纳米颗粒通过多氢键作用吸附在储层微通道壁面,形成具有

双重微结构的强疏水表面.

将疏水纳米 SiO₂ 在柴油中以 7000 r/min 的速度搅拌 10 min, 配制成为质量浓度为 1.5 g/L 的纳米颗粒柴油分散液, 简称纳米分散液. 将切好的岩心切片浸泡在纳米分散液中并一同放至特定温度的水浴锅中, 恒温浸泡 48—60 h, 取出后放置在 80 °C 的

烘箱中烘干, 制成吸附了纳米颗粒的岩心切片.

图 4 为吸附纳米颗粒前岩心切片表面的 SEM 图像, 放大倍率为 10000 倍. 从图中可以看出, 岩样表面有光滑的块状石英矿物以及片状黏土矿物, 棱角分明, 可以清晰地看见整个岩心内部的轮廓, 反映为原始岩心的特点.

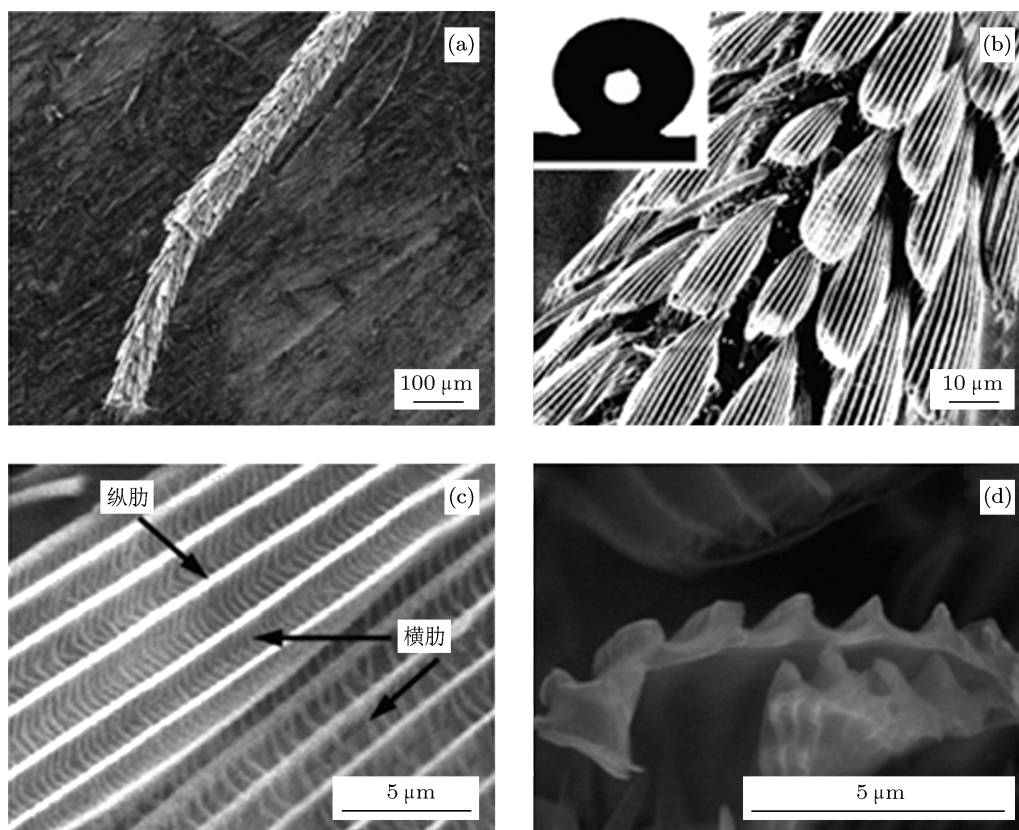


图 2 蚊子腿部表面鳞片微观形态^[9] (a) 单根蚊子腿; (b) 蚊子腿部表面规则排列的鳞片; (c) 单个鳞片表面的纵肋和凹槽; (d) 鳞片横截面图

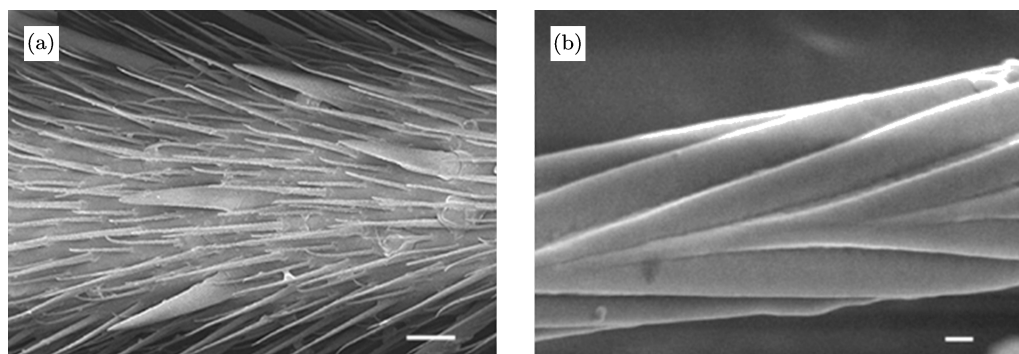


图 3 水黾腿部表面的微观形态^[10] (a) 水黾腿上的刚毛; (b) 单个刚毛

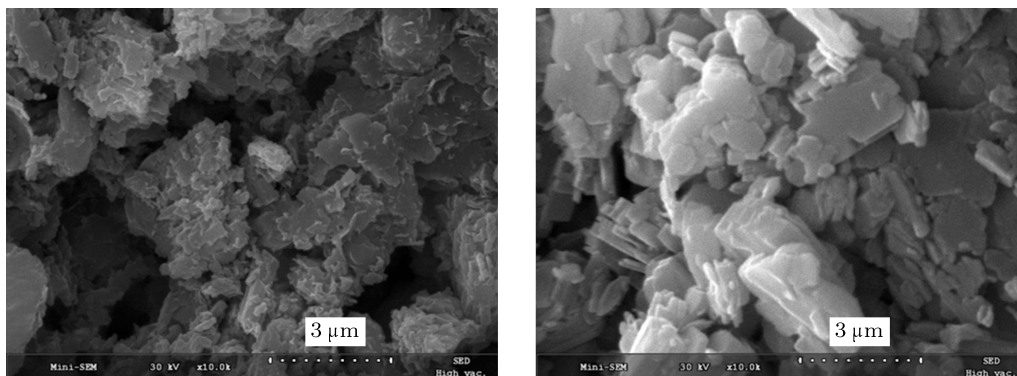


图4 吸附纳米颗粒前岩心切片表面的 SEM 图像

图5为吸附了纳米颗粒的岩心切片表面的接触角和 SEM 图像,放大倍率为 10000 倍.从图中可以看出:吸附了纳米颗粒后,岩心切片表面覆盖了一层纳米颗粒团聚体.这种团聚体在岩心切片表面基本上呈不规则排列,每个球形纳米颗粒团聚体大小约为 400—750 nm,间距约为 200—1240 nm,尺寸为亚微米级.然而实验所

用纳米颗粒粒径约为 10 nm,并且具有近似球形的多空网状结构,由此可知,每个纳米颗粒团聚体本身又是由若干纳米颗粒单体组成的粗糙结构.这种双重的微结构表面具有类似荷叶表面的双重微结构特征,其较大幅度地减少了水滴与岩心切片表面的接触面积,从而表现出强疏水性.

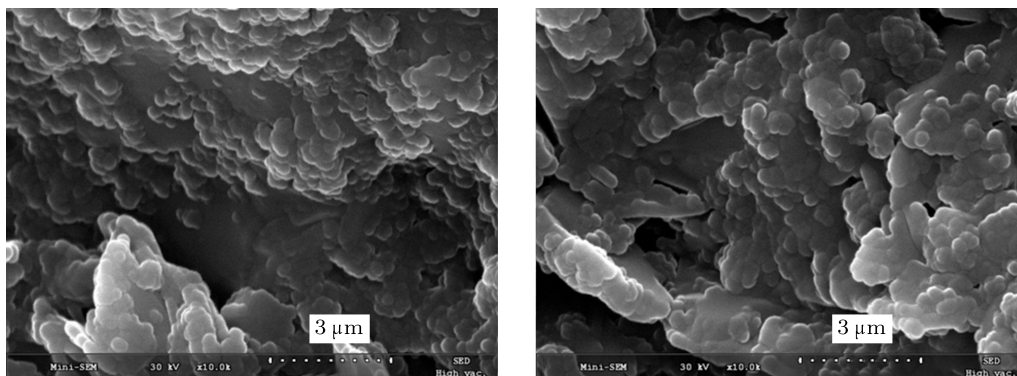


图5 吸附纳米颗粒后不同岩心切片表面的 SEM 图像

4 纳米颗粒吸附岩心切片表面强疏水特性的物理机制

参考 Patankar 给出的具有微米、纳米结构强疏水表面的二级复合柱形沟槽模型^[17],这里把吸附了纳米颗粒的岩心切片表面简化为“具有二级复合结构的球形沟槽模型”:第一级结构为排列规整的半径为 R_1 的亚微米级颗粒团聚体;第二级结构为每个颗粒团聚体上面规整排列的半径为 R_2 的纳

米颗粒单体.

对于这种双重复合结构表面,其表观接触角计算公式为

$$\cos \theta_{C-B} = f_1 \cos \theta_2 + f_1 - 1, \quad (1)$$

式中, θ_{C-B} 为岩心切片表面的表观接触角, f_1 为只有一级结构的纳米颗粒团聚体时固/液接触面所占的比例, θ_2 表示只有二级结构的纳米颗粒单体单独作用时岩心切片表面的表观接触角.

对于排列规则的纳米颗粒吸附岩心切片表面, 去水湿作用发生时, 固体接触面所占的比例可用下式计算^[18]:

$$f_1 = \frac{2\pi R_p^2}{b^2}(1 + \cos \theta_p), \quad (2)$$

式中, R_p 为纳米颗粒团聚体的半径, b 为纳米颗粒团聚体之间的间距, θ_p 为纳米颗粒团聚体的本征接触角.

由于纳米颗粒团聚体是由若干个纳米颗粒单体团聚而组成的, 因此纳米颗粒团聚体的本征接触角可以用纳米颗粒单体的本征接触角来代替, 而纳米颗粒本身是由纳米级 SiO_2 颗粒经表面修饰制备而成的, 因此, 纳米颗粒的本征接触角实际上是表面修饰剂的接触角. 实验结果表明, 表面修饰剂压片的接触角为 97.3° , 因此, 这里的纳米颗粒团聚体的本征接触角取 97.3° .

根据纳米颗粒吸附岩心切片表面的 SEM 图, 计算时, 取纳米颗粒团聚体的平均大小为 575 nm . 将相关参数代入 (2) 式中, 可以计算出当纳米颗粒团聚体间距为 200 nm 时, $f_1 \approx 0.7548$; 当团聚体间距 1240 nm 时, $f_1 \approx 0.1376$. 因此, 只考虑纳米颗粒团聚体结构时, 固/液界面所占比例因子 f_1 在 0.1376 — 0.7548 之间.

当只考虑第二级结构即团聚体表面的纳米颗粒时, 从 SEM 图中还可以看出, 二级结构中纳米颗粒单体的排列较为紧密, 因此, 可以认为纳米颗粒单体是密排的. 图 6 为密排颗粒吸附示意图.

由于吸附纳米颗粒后, 岩心切片表面被完全覆盖, 水滴不再与岩心切片基底接触, 此时, 岩心切片表面的本征接触角可以用纳米颗粒单体的本征接触角来代替.

根据 Cassie 公式^[19], 经过简单的推导, 可得颗

粒密排单层吸附时的接触角计算公式:

$$\cos \theta_2 = (\pi - \theta_p) \cos \theta_p - 1 + \sin \theta_p. \quad (3)$$

此时, 由 (3) 式可以计算出只有纳米颗粒单体密排单层吸附时, 岩心切片表面的表观接触角约为 101° .

将以上相关数据代入 (1) 式中, 可计算出当岩心切片表面具有规则排列的双重微结构时 (亚微米级的颗粒团聚体和纳米级的颗粒单体共同作用), 岩心切片表面的表观接触角计算结果为 $\theta_{C-B} = 112.9^\circ$ — 152.7° .

实验研究发现, 吸附纳米颗粒前, 水滴在岩心切片表面快速吸收, 此时, 可以认为岩心切片表面体现为强亲水性. 图 7 为吸附纳米颗粒后的岩心切片表面接触角测试结果, 从图中可以看出, 吸附纳米颗粒后岩心切片表面的平均接触角均超过 140° , 表现为强疏水特征. 由此可见理论计算结果与实验测试结果一致.

研究结果表明, 岩心切片表面的纳米颗粒团聚体和团聚体表面紧密排列的纳米颗粒单体的复合结构增强了岩心切片表面的疏水性能, 是导致吸附纳米颗粒岩心切片表面强疏水性能的关键因素.

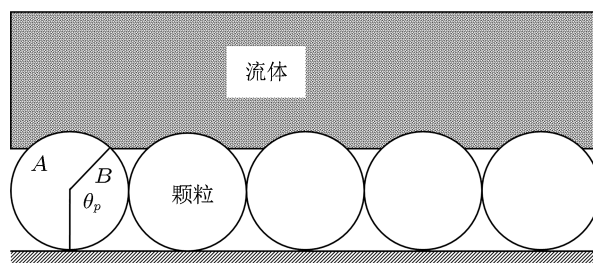


图 6 密排颗粒吸附示意图

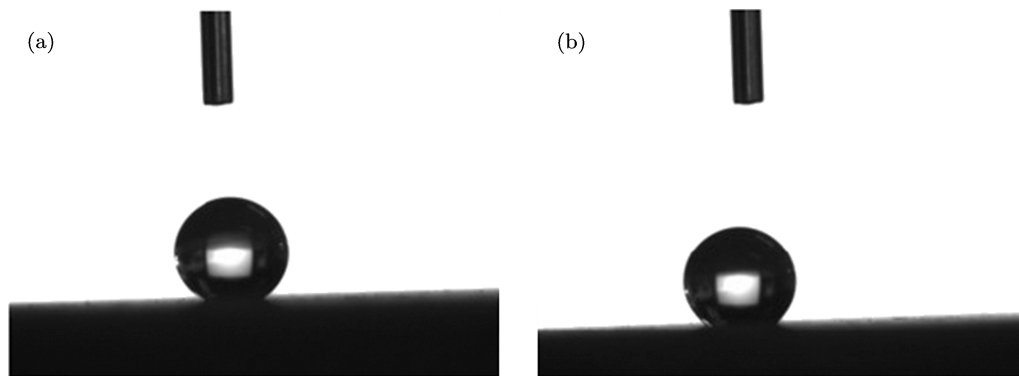


图 7 不同岩心切片表面接触角测试结果 (a) 图中接触角为 147.8° ; (b) 图中接触角为 143.1°

5 纳米颗粒吸附岩心的减阻性能实验验证

岩心切片表面的润湿性和 SEM 检测结果说明, 疏水纳米颗粒可以紧密地吸附在岩心微通道壁面, 因此, 疏水纳米颗粒吸附具有将强亲水岩心微通道壁面改性为强疏水壁面的必备条件. 但是, 对于实际岩心来说, 由于其微通道结构十分复杂而且不可展开, 因此无法直接研究纳米颗粒在其壁面吸附并引起润湿性转变的结果, 通常情况下只能通过岩心微流动实验得到的减阻效果来间接验证^[20]. 因为只有当微通道壁面形成强疏水或超疏水特征时, 岩心微通道壁面才能形成滑动边界^[21-24], 继而在实际物理孔径减小的前提下, 使水流阻力明显下降.

岩心微流动实验的步骤如下:

1) 将洗过油的岩心烘干、抽真空饱和和地层水, 计算出孔隙度;

2) 将岩心装入岩心夹持器, 加围压, 注入柴油, 建立岩心束缚水;

3) 用模拟地层水驱替, 建立残余油, 测定驱替流量-压力数据, 计算出纳米颗粒分散液处理前岩心的水相渗透率;

4) 用纳米颗粒分散液驱替, 驱入体积为岩心孔隙体积的 5 倍, 保持压力, 静置 48 h;

5) 再次用模拟地层水驱替, 测定驱替流量 - 压力数据, 计算出纳米颗粒分散液处理后岩心的水相渗透率.

所用纳米材料为自行研发的 ShuNP2-10, 岩心的长度为 3.67—6.27 cm, 直径为 2.5 cm. 实验温度为 80 °C, 用以模拟地层温度.

部分实验结果见表 1, 这里用渗透率提高幅度来表述水流阻力下降这一特征量.

从表 1 可以看出, 经纳米颗粒分散液处理后, 岩心的水相渗透率提高幅度为 11%—200%, 平均达到 94%. 实验结果表明, 纳米颗粒吸附后, 岩心的水流阻力明显下降. 由此可知, 通过将疏水的纳米颗粒吸附在岩心微通道壁面, 可以将岩心微通道壁面改性为强疏水性. 而这种强疏水性的形成, 正是源于前面阐述的“纳米-亚微米”二级复合结构.

6 结论

1) 研究表明, 荷叶、蚊子腿以及水黾腿表面上均具有双重微结构, 并且都具有超疏水性质, 这种微米、纳米双重复合结构是形成强疏水或超疏水表面的根本原因, 并且水滴在这种超疏水表面上具有很大的接触角和较小的滚动角.

2) 实验结果表明, 吸附了纳米颗粒后, 岩心切片表面及其孔喉内覆盖了一层亚微米级的纳米颗粒团聚体, 而每个纳米团聚体又是由若干纳米颗粒单体组成的粗糙结构, 因此纳米颗粒吸附岩心切片表面具有类似荷叶表面的“纳米-亚微米”双重微结构, 从而表现出强疏水性或超疏水性.

表 1 岩心流动实验结果

岩心编号	水相渗透率 / $10^{-3} \mu\text{m}^2$		渗透率提高幅度/%
	处理前	处理后	
1	0.58	1.74	200
2	1.91	4.95	159
3	0.87	1.95	124
4	1.07	1.98	85
5	1.07	1.19	11
6	0.95	1.58	66
7	9.61	15.60	62
8	1.35	2.79	106
9	0.87	1.13	30
平均	2.03	3.66	94

3) 纳米颗粒规则排列的吸附岩心切片表面表现出强疏水特征的物理机制是: 纳米颗粒单体密排单层吸附形成二级纳米结构, 使初始表观接触角达到 100° 左右; 纳米颗粒团聚体具有亚微米或微米尺度, 并形成一级表面结构, 使岩心切片表面的表观接触角达到强疏水或超疏水特征.

4) 岩心流动实验结果表明, 经纳米颗粒分散液处理后, 岩心的水相渗透率提高幅度达 94%, 这说明这种疏水纳米颗粒吸附的方法, 已使储层微通道表面的润湿性由强亲水转变为强疏水, 继而取得了降低流动阻力的效果.

- [1] Neinhuis C, Barthlott W 1997 *Annals of Botany* **79** 667
- [2] Shibuichi S, Yamamoto T, Onda T, Tsuiji K 1998 *Langmuir* **208** 287
- [3] Gao X F, Jiang L 2006 *Physics* **35** 559 (in Chinese) [高雪峰, 江雷 2006 物理 **35** 559]
- [4] Cottin B C, Barrat J L, Bocquet L, Charlaix E 2003 *Nat. Mater.* **2** 237
- [5] Choi C, Westin K, Breuer K 2003 *Physics of Fluids* **15** 2897
- [6] Wang X L, Di Q F, Zhang R L, Gu C Y 2010 *Adv. Mech.* **40** 241 (in Chinese) [王新亮, 狄勤丰, 张任良, 顾春元 2010 力学进展 **40** 241]
- [7] Feng L, Li S, Li Y, Zhang L, Zhai J, Song Y, Liu B, Jiang L, Zhu D 2002 *Adv. Mater.* **14** 1857
- [8] Blossey R 2003 *Nat. Mater.* **2** 301
- [9] Kong X Q, Wu C W 2010 *Chin. Sci. Bull.* **55** 1589 (in Chinese) [孔祥清, 吴承伟 2010 科学通报 **55** 1589]
- [10] Gao X F, Jiang L 2003 *Nature* **432** 36
- [11] Lauga E, Brenner M P, Stone H A 2005 *Handbook of Experimental Fluid Dynamics* (New York: Springer) Chap. 15
- [12] Voronov R S, Papavassiliou D V 2008 *Ind. Eng. Chem. Res.* **47** 2455
- [13] Nishino T, Meguro M, Nakamae K, Matsushita M, Ueda Y 1999 *Langmuir* **15** 4321
- [14] Feng L, Song Y, Zhai J, Liu B, Xu J, Jiang L, Zhu D 2003 *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** 800
- [15] Feng L, Zhang Z, Mai Z, Ma Y, Liu B, Jiang L, Zhu D 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 2012
- [16] Gu C Y, Di Q F, Shi L Y, Wu F, Wang W C, Yu Z B 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3071 (in Chinese) [顾春元, 狄勤丰, 施利毅, 吴非, 王文昌, 余祖斌 2008 物理学报 **57** 3071]
- [17] Patankar N A 2003 *Langmuir* **19** 1249
- [18] Li D, Di Q F, Li J Y, Qian Y H, Fang H P 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 1021
- [19] Cassie A B D, Baxter S 1944 *Trans. Faraday Soc.* **40** 546
- [20] Di Q F, Shen C, Wang Z H, Gu C Y, Shi L Y, Fang H P 2009 *Acta Petrolei Sinica* **30** 125 (in Chinese) [狄勤丰, 沈琛, 王掌洪, 顾春元, 施利毅, 方海平 2009 石油学报 **30** 125]
- [21] Rothstein J P 2010 *Annual Review of Fluid Mechanics* **42** 89
- [22] Huang D M, Sendner C, Horinek D 2008 *Phys. Rev. Lett.* **101** 226101
- [23] Gao P, Geng X G, Ou X L, Xue W H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 421 (in Chinese) [高鹏, 耿兴国, 欧修龙, 薛文辉 2009 物理学报 **58** 421]
- [24] Gong M G, Xu X L, Yang Z 2010 *Chin. Phys. B* **19** 056701

The strong hydrophobic properties on nanoparticles adsorbed core surfaces*

Wang Xin-Liang¹⁾²⁾ Di Qin-Feng^{1)2)†} Zhang Ren-Liang¹⁾²⁾

Ding Wei-Peng¹⁾²⁾ Gong Wei¹⁾²⁾ Chen Yi-Chong¹⁾²⁾

1) (*Shanghai Institute of Applied Mathematics and Mechanics, Shanghai University, Shanghai 200072, China*)

2) (*Shanghai Key Laboratory of Mechanics in Energy and Environment Engineering, Shanghai 200072, China*)

(Received 6 April 2012; revised manuscript received 31 May 2012)

Abstract

A compact hydrophobic nanoparticle (HNP) adsorption layer, which has micro- and nano-dual structural properties like lotus leaf, can be built by adsorbing HNP on core surfaces. A slip velocity on the surface can be produced with the purpose of reducing the water resistance and increasing water injection rate. The results are of significance for the study of HNP drag reduction technology. In this paper we give a briefing of the super hydrophobic properties of the lotus leaf, mosquito legs, and striders leg. The strong hydrophobic surface preparation method with HNP adsorption layer is presented, and physical mechanism of strong hydrophobic surfaces with regular arrangement of HNPs is given. According to the real HNP adsorption core samples, the contact angle range is given, the calculation results accord well with experimental data. Core displacement experimental results show that the average drag reduction rate can be up to 94%.

Keywords: nanoparticles, adsorption method, dual microstructures, hydrophobic, drag reduction

PACS: 68.08.Bc, 68.35.Ct, 68.43.Bc

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50874071), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2008AA06Z201), the Key Program of Science and Technology Commission of Shanghai Municipality, China (Grant No. 071605102), Program for Innovative Research Team in Universities of Shanghai, Innovation Program of Shanghai Municipal Education Commission, China (Grant No. 11CXY32), and Program for Outstanding Leader of Shanghai, China.

† E-mail: qinfengd@sina.com