

引用格式:张辉,陈忠帅,李绍坤,等.取心工具用大尺寸疏水吸油海绵的制备与吸油性能研究[J].北京化工大学学报(自然科学版),2022,49(1):53-62.

ZHANG Hui, CHEN Zhongshuai, LI ShaoKun, et al. Preparation and oil absorption performance of large-size hydrophobic oil-absorbing sponges for coring tools[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology (Natural Science), 2022, 49(1):53-62.

取心工具用大尺寸疏水吸油海绵的制备与吸油性能研究

张辉¹ 陈忠帅¹ 李绍坤² 王帅² 刘莲英^{2*}

(1. 中石化胜利石油工程有限公司 钻井工艺研究院, 东营 257017; 2. 北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘要: 海绵取心工具(取心衬筒)中一种关键材料是高吸油海绵,为了满足钻井取心的使用需求,需要制备大尺寸、超疏水的吸油海绵。利用多巴胺(DA)氧化自聚(以 NaIO_4 为氧化剂)以及聚多巴胺(PDA)与疏水剂(十八胺,ODA)的反应,采用一步和两步浸涂法对小尺寸($30\text{ mm} \times 30\text{ mm} \times 10\text{ mm}$)和大尺寸($910\text{ mm} \times 400\text{ mm} \times 10\text{ mm}$)商用三聚氰胺海绵进行疏水改性;利用扫描电子显微镜(SEM)观察改性海绵的表面形貌,并测定其水接触角和吸油性能。结果表明:改性海绵表面形成了PDA粒子,两步法所得改性海绵的表面粒子细密、均匀;增大DA的质量浓度和提高氧化剂含量,海绵表面PDA粒子增多。确定了海绵改性的最优条件:DA质量浓度为 $4 \sim 6\text{ mg/mL}$,DA与 NaIO_4 的质量比为 $1:1$,海绵在ODA溶液中的浸泡时间为 $2 \sim 4\text{ h}$ 。在小尺寸样品研究结果的基础上,将大尺寸海绵在DA溶液中浸泡 1 min ,在空气中放置 2 h ,然后与ODA溶液反应 4 h 进行改性,所得大尺寸改性海绵的表面水接触角为 152.6° , 10 s 时吸油量达 90 g/g ,并且多次吸油、析油后仍保持较高的吸油量和解析率,可以满足取心衬筒的使用要求。

关键词: 取心工具; 高吸油海绵; 疏水吸油性能

中图分类号: TQ424.3; TE2 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2022.01.007

引言

钻井取心、分析岩心含油量并获得有关地层信息的第一手资料,这对油气勘探开发和制定钻井实施方案等具有重要意义^[1-3]。钻井取心技术中,使用海绵衬筒收集岩心液体和保护岩心,有利于准确获取岩心测量数据、提高地层分析的准确性和可靠性^[4-5]。海绵衬筒中一种关键材料为疏水亲油海绵,其要求是:吸油和保油量大,吸油速度快;同时,在尺寸上需与海绵衬筒匹配,以便制备获取大尺寸岩心的取心工具。

石墨烯气凝胶^[6-8]、聚酰亚胺、三聚氰胺、聚氨

酯海绵等^[9-15]均可作为疏水亲油材料。石墨烯气凝胶性能优异,但是不易制得大尺寸材料;三聚氰胺和聚氨酯海绵具有大孔结构,有利于快速吸油和储油,同时价廉易得、机械性能优良,而三聚氰胺更因其优良的阻燃性而备受关注。然而,商用吸油海绵的吸油倍率通常不高,不能满足取心技术要求。为此,许多研究者开展了海绵的疏水改性工作^[16-19],主要思路是在海绵骨架表面引入疏水组分,或/和在表面引入微纳米结构,以此提高表面粗糙度,获得超疏水的亲油材料。可以采用刻蚀法^[16]、浸涂法或沉积法^[17-19]、原位化学反应法、模板法、水热法、溶胶-凝胶法等手段对海绵表面进行疏水改性。其中,浸涂法是一种简单有效、使用广泛的方法,利用浸涂法可将疏水分子、聚合物或纳米粒子等负载在海绵骨架表面,例如:将交联溶胀的二乙烯苯聚合物(PDVB)^[18]、聚乙烯醇(PVA)水溶液及聚二甲基硅氧烷(PDMS)醇溶液^[19]浸涂在海绵表面;将 SiO_2 ^[20-23]、 TiO_2 ^[24]及磁性纳米粒子^[25-28]、石墨烯(GO)^[29-33]、MXene^[34]、金属-有机骨架^[35-36]及长

收稿日期: 2021-06-22

基金项目: 中石化胜利石油工程有限公司钻井工艺研究院开发项目(10200001-20-ZC0607-0002)

第一作者: 男,1979年生,副研究员

* 通信联系人

E-mail: lyliu@mail.buct.edu.cn

链烷基疏水剂(十八胺(ODA)、十二或十八酸或硫醇、十八烷基磷酸、硬脂酸或硬脂酰氯、树蜡等)沉积在三聚氰胺或聚氨酯海绵骨架上;将疏水改性的埃洛石纳米管浸涂在聚氨酯海绵表面^[37],以获得超疏水的亲油材料。在浸涂过程中,为保证疏水成分或粒子在海绵表面牢固附着,常使用硅烷偶联剂^[22-24,32]或多巴胺(dopamine, DA)^[29,33]。

多巴胺源自海洋贻贝黏性蛋白,在弱碱性条件下生成聚多巴胺(PDA),沉积黏附在材料表面。酚羟基提供表面牢固附着力,氨基等官能基团则可用于进一步的表面功能化^[38-41]。当 DA 反应发生在醇水介质中时,可在基材表面形成微纳米粒子结构,同时改变表面组成和粗糙度,这是一种简单、绿色环保、非常有前景的构筑超疏水表面的方法。然而,该方法耗时长,通常需浸涂 12~24 h;此外,DA 聚合需要 O₂ 参与,制备大尺寸样品时,不同深度的反应液中 O₂ 含量不同,造成均匀性和重复性差,不利于大尺寸样品制备及其在取心海绵衬筒中的应用。

针对上述问题,本文采用一步和两步浸涂法在三聚氰胺海绵表面进行快速 DA 聚合,然后与疏水剂十八胺反应,形成疏水粗糙结构;考察了两步法中反应条件对小尺寸改性海绵的表面形貌、表面润湿性和吸油能力的影响;分析了大尺寸改性海绵的吸油动力学和析油能力,以期批量制备钻井取心工

具用海绵衬筒提供参考。

1 实验部分

1.1 实验材料

三聚氰胺海绵,北京立青兰博塑胶制品有限公司,分别裁剪成小尺寸样品(30 mm × 30 mm × 10 mm)和大尺寸样品(910 mm × 400 mm × 10 mm);多巴胺盐酸盐(DA-HCl),纯度 98%,Aladdin 公司;高碘酸钠(NaIO₄),纯度 99.5%,Macklin 公司;十八胺,纯度 97%,Aladdin 公司;三羟甲基氨基甲烷(Tris),纯度 99%,北京奥博星生物技术有限公司;乙醇(EtOH)、正己烷,分析纯,北京化工厂。

1.2 疏水改性海绵的制备

海绵疏水改性的反应机理如图 1 所示。DA 在碱性条件下发生氧化自聚合,该反应在空气中比较缓慢,加入氧化剂后,反应可在 30 min 内快速完成。海绵表面改性在水/醇混合溶液中进行,DA 氧化自聚、聚集形成 PDA 微纳米粒子并黏附在海绵骨架表面。在此过程中,DA 分子上的邻苯二酚基团易氧化形成醌式结构,该结构可与疏水剂(十八胺)上的氨基发生迈克尔加成(Michael addition)或希夫碱反应(Schiff-base reaction)^[38-41],从而将烷基长链结合到 PDA 粒子上,实现海绵表面的疏水改性。

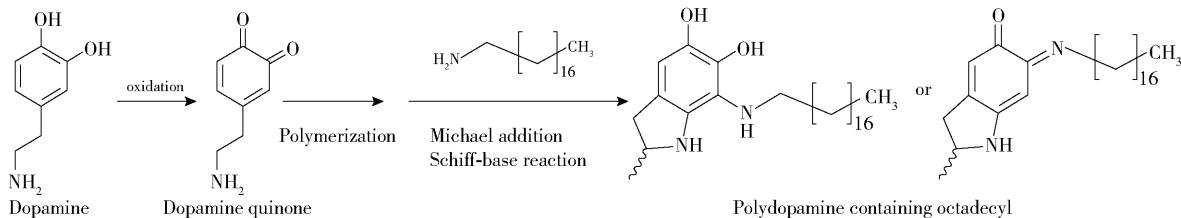


图 1 海绵疏水改性的反应机理

Fig. 1 Mechanism of the hydrophobic modification of sponge

本文采取一步和两步法对三聚氰胺海绵进行疏水改性。一步法是将 DA、氧化剂(NaIO₄)、疏水剂(ODA)和海绵同时置于反应体系进行改性;两步法是先海绵置于 DA 和氧化剂的溶液中,在海绵表面形成 PDA 粒子,然后通过粒子表面的醌式结构与 ODA 的氨基反应,获得疏水表面。

一步法制备小尺寸改性海绵 将一定量的 DA 和 NaIO₄ 分别溶于 Tris 缓冲溶液(pH = 8.5, 10 mmol/L), ODA 溶于乙醇(10 mmol/L)。将 ODA 的乙醇溶液加入到 DA 的 Tris 溶液中(乙醇溶液和 Tris 溶液的体积比为 1:3),搅拌,加入 NaIO₄ 的 Tris

溶液(DA 与 NaIO₄ 的质量比为 1:1),快速放入小尺寸海绵,浸泡一定时间。取出海绵,挤压后用水、乙醇清洗,烘干。

两步法制备小尺寸改性海绵 分别将一定量的 DA 和 NaIO₄ 溶于 Tris 缓冲溶液(pH = 8.5, 10 mmol/L)和乙醇的混合溶液(乙醇和 Tris 溶液的体积比为 1:3),将 NaIO₄ 溶液加入 DA 溶液中,搅拌,快速放入小尺寸海绵,浸泡 2 h。取出海绵,放入 ODA 的乙醇溶液中浸泡一定时间,取出后挤压,用水、乙醇清洗,烘干。

两步法制备大尺寸改性海绵 制备方法同小尺寸改性海绵,不同之处在于将大尺寸海绵放入 DA 和

NaIO₄的醇水溶液中浸泡 1 min,取出;在空气中放置 0.5~2 h,然后再放入 ODA 的乙醇溶液中浸泡一定时间。

1.3 测试与表征

表面基团分析 将海绵粉碎成粉末,与 KBr 混合压片,使用傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR) (Nexus-670 型,美国 Nicolet 公司)测定样品的红外吸收光谱,扫描范围 4000~400 cm⁻¹,分辨率 4 cm⁻¹。

表面形貌观察 切取小块海绵,用导电胶固定于样品台,利用扫描电子显微镜 (SEM) (Hitachi S-4700 型,日本日立公司)观察海绵的表面形貌。

水接触角测定 使用接触角测量仪 (OCA 20 型,德国 Data-physics 公司)测量海绵表面的水接触角。滴加液滴体积 6 μL,随机选取不同位置测试至少 5 次,结果取平均值。

吸油性能测试 将预先称重的海绵浸入废旧真空泵油中,于不同时间取出海绵,记录吸油海绵的质量,根据下式计算不同时间 *t* 时海绵的吸油量 *Q_t* (g/g)。

$$Q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0}$$

式中,*m_t*为 *t* 时间的吸油海绵质量,g;*m₀*为未吸油海绵的质量,g。达到平衡时的吸油量称为平衡吸油量 *Q_e* (g/g)。测试 3 次,结果取平均值。

油解析率测定 将吸油海绵放入烧杯中,加入正己烷,没过海绵,磁力搅拌 30 min,取出海绵,使多余溶剂滴出,待无滴落时,放入 50℃烘箱干燥 0.5~1 h,取出干燥的海绵,称重,质量记为 *m_d*,计算油解析率 *Q_d*。重复测定 3 次,结果取平均值。

$$Q_d = \frac{m_t - m_d}{m_t - m_0} \times 100\%$$

1.4 吸油动力学分析

测定不同时间海绵的吸油量,绘制吸油动力学曲线,根据准一级和准二级吸附模型 (式 (1) 和 (2)) 对吸油动力学曲线进行拟合,分析吸附机理。

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - k_1 t \tag{1}$$

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \tag{2}$$

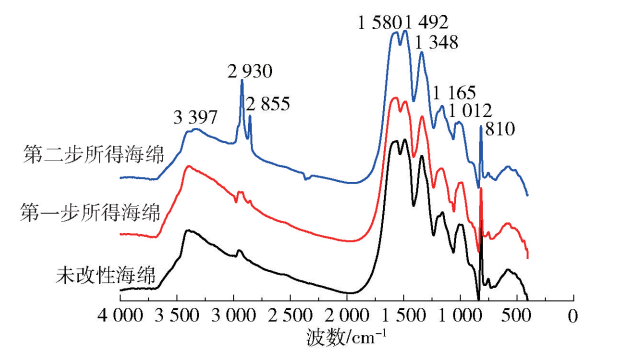
式中,*k₁*为准一级吸附速率常数,min⁻¹; *k₂*为准二级吸附速率常数,g/(g·min)。

2 结果与讨论

2.1 小尺寸改性海绵的红外光谱分析结果

利用 FT-IR 分析两步法中每一步所得小尺寸

改性海绵的成份,结果如图 2 所示。可以看到,未改性海绵在 810 cm⁻¹处出现三嗪环的变形振动峰,在 1012 cm⁻¹处出现—NH 的扭曲振动峰,在 1165 cm⁻¹处出现 C—O 的伸缩振动峰,在 1348 cm⁻¹处出现—CH₂的弯曲振动峰,在 1492 cm⁻¹处出现—C=N 的伸缩振动峰,在 1580 cm⁻¹处出现—C—N 的特征吸收峰以及在 3397 cm⁻¹处出现与三嗪环相连的 N—H 的伸缩振动峰,在 2930 cm⁻¹处出现微弱的—CH₂的伸缩振动峰。改性海绵均出现上述特征吸收峰,并且在 2930、2855 cm⁻¹处出现较强的—CH₂特征吸收峰,尤其是结合疏水剂 ODA 后,此处的吸收峰变得强而尖锐。以上结果说明海绵上成功结合了 PDA 和 ODA。



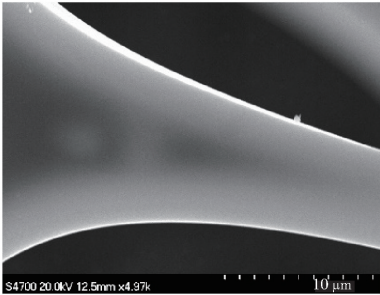
$\rho_{DA} = 8 \text{ mg/mL}$, $m(\text{DA}):m(\text{NaIO}_4) = 1:1$, $c_{\text{ODA}} = 10 \text{ mmol/L}$, 海绵在 DA 溶液中浸泡 2 h,在 ODA 溶液中浸泡 4 h。

图 2 两步法制备的小尺寸改性海绵的 FT-IR 谱图
Fig. 2 FT-IR spectra of small-size modified sponges prepared by the two-step method

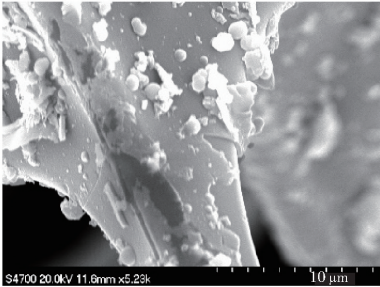
2.2 一步法和两步法对小尺寸海绵改性效果的比较

使用 SEM 观察一步法和两步法制备的小尺寸改性海绵的表面形貌,结果如图 3 所示。可以看到:改性前海绵的骨架表面光滑,改性后表面出现许多粒子;一步法制备的改性海绵的表面粒子稀疏、团聚较多,有平滑的聚合物层,而两步法制备的改性海绵的表面粒子比较细密、均匀。

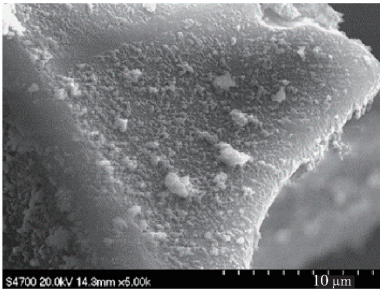
测定一步法和两步法制备的小尺寸改性海绵的表面润湿性和平衡吸油能力,结果如表 1 所示。可以看到,一步法制备的改性海绵的表面水接触角和平衡吸油量都小于两步法制备的改性海绵。这主要与图 3 所示的表面形貌有关:一步法制备的改性海绵的表面疏水粒子分布的密实程度和均匀程度均不如两步法,造成其疏水性和吸油量较低。一步法改性虽然更为简单,但是考虑到海绵的吸油效果,后续改性海绵的制备都采取两步法。



(a) 未改性海绵



(b) 一步法制备的改性海绵



(c) 两步法制备的改性海绵

$\rho_{\text{DA}} = 8 \text{ mg/mL}$, $m(\text{DA}):m(\text{NaIO}_4) = 1:1$, $c_{\text{ODA}} = 10 \text{ mmol/L}$, 一步法中海绵浸泡时间 6 h, 两步法中海绵在 DA 溶液中浸泡 2 h、在 ODA 溶液中浸泡 4 h。

图 3 未改性海绵以及一步法、两步法制备的小尺寸改性海绵的 SEM 图

Fig. 3 SEM images of the unmodified sponge and the small-size modified sponges prepared by one-step and two-step methods

表 1 一步法和两步法制备的小尺寸改性海绵的表面水接触角和吸油能力

Table 1 Surface water contact angle and oil absorption capacity of small-size modified sponges prepared by one-step and two-step methods

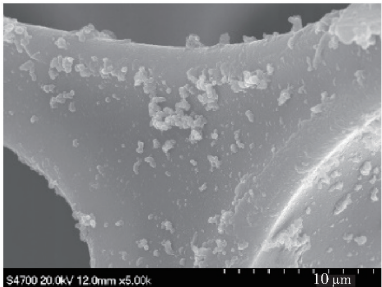
样品	水接触角/(°)	$Q_c/(g \cdot g^{-1})$
未改性海绵	0	—
改性海绵(一步法)	142.1	65
改性海绵(两步法)	149.5	81

—表示未测定。

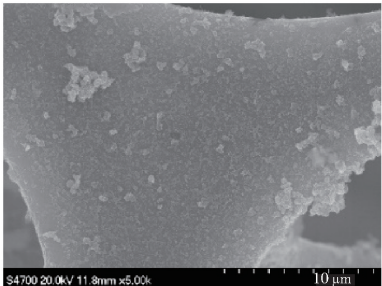
2.3 两步法改性条件对小尺寸海绵疏水性及吸油量的影响

考察了两步法改性中 DA 的质量浓度、DA 和

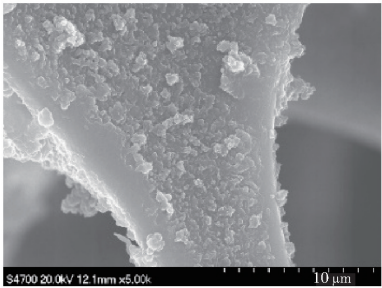
NaIO_4 的质量比以及海绵在疏水剂溶液中的浸泡时间对小尺寸海绵的表面形貌、表面水接触角及吸油量的影响,结果见图 4、图 5 及表 2。



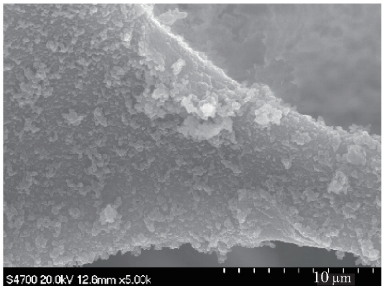
(a) $\rho_{\text{DA}} = 2 \text{ mg/mL}$



(b) $\rho_{\text{DA}} = 4 \text{ mg/mL}$



(c) $\rho_{\text{DA}} = 6 \text{ mg/mL}$



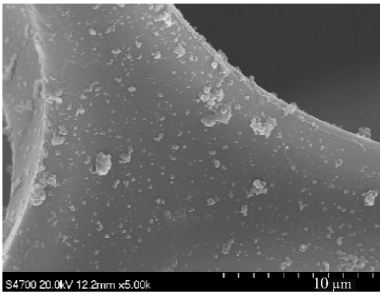
(d) $\rho_{\text{DA}} = 8 \text{ mg/mL}$

$m(\text{DA}):m(\text{NaIO}_4) = 1:1$, $c_{\text{ODA}} = 10 \text{ mmol/L}$, 海绵在 DA 溶液中浸泡 2 h、在 ODA 溶液中浸泡 8 h。

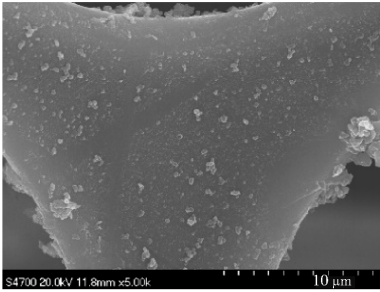
图 4 两步法中使用不同质量浓度 DA 制备的小尺寸改性海绵的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of the small-size modified sponges prepared with different mass concentrations of DA in the two-step method

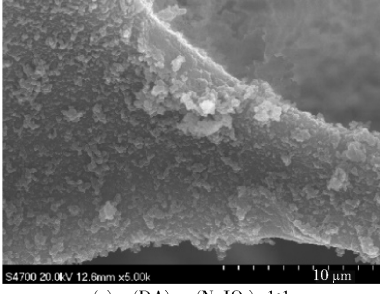
由结果可以看到:随着 DA 的质量浓度增大,海绵表面的 PDA 粒子增多、增密、增大(图 4);表面水



(a) $m(\text{DA}): m(\text{NaIO}_4)=4:1$



(b) $m(\text{DA}): m(\text{NaIO}_4)=2:1$



(c) $m(\text{DA}): m(\text{NaIO}_4)=1:1$

$\rho_{\text{DA}}=8\text{ mg/mL}$, $c_{\text{ODA}}=10\text{ mmol/L}$, 海绵在 DA 溶液中浸泡 2 h、在 ODA 溶液中浸泡 8 h。

图 5 两步法中使用不同 DA 和 NaIO_4 质量比制备的小尺寸改性海绵的 SEM 图

Fig. 5 SEM images of the small-size modified sponges prepared with different mass ratios of DA and NaIO_4 in the two-step method

接触角稍有提高,但是当 DA 的质量浓度为 8 mg/mL 时,水接触角有所下降(表 2);平衡吸油量稍有下降,原因可能是海绵表面的 PDA 粒子太多、太紧密,不利于后续与 ODA 反应,造成疏水性和吸油能力略有降低。

降低 DA 和 NaIO_4 的质量比,即增大 NaIO_4 的相对用量,DA 的反应速率加快,海绵表面形成更多的 PDA 粒子(图 5),表面接触角有所增大(表 2),但平衡吸油量有所下降。海绵表面负载密实的 PDA 粒子后,可能会使海绵孔隙稍有减少,影响吸油效果。考虑到海绵的大孔径,负载的 PDA 粒子对孔隙的影响有限,影响吸油的主要因素是海绵表面的粗糙度

表 2 两步法中反应条件对小尺寸改性海绵的水接触角和吸油量的影响

Table 2 Influence of the reaction conditions in the two-step method on the water contact angle and oil absorption capacity of the small-size modified sponges

反应条件	水接触角/(°)	$Q_e/(\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$
$\rho_{\text{DA}}=2\text{ mg/mL}$	148.4	80
$\rho_{\text{DA}}=4\text{ mg/mL}$	150.2	79
$\rho_{\text{DA}}=6\text{ mg/mL}$	151.4	77
$\rho_{\text{DA}}=8\text{ mg/mL}$	144.8	76
$m(\text{DA}): m(\text{NaIO}_4)=1:0$	143.3	—
$m(\text{DA}): m(\text{NaIO}_4)=4:1$	145.4	80
$m(\text{DA}): m(\text{NaIO}_4)=2:1$	149.5	77
$m(\text{DA}): m(\text{NaIO}_4)=1:1$	150.1	75
浸泡时间 2 h	149.7	87
浸泡时间 4 h	147.3	88
浸泡时间 6 h	149.2	81
浸泡时间 8 h	150.4	85
浸泡时间 10 h	142.1	76

— 表示未测定。

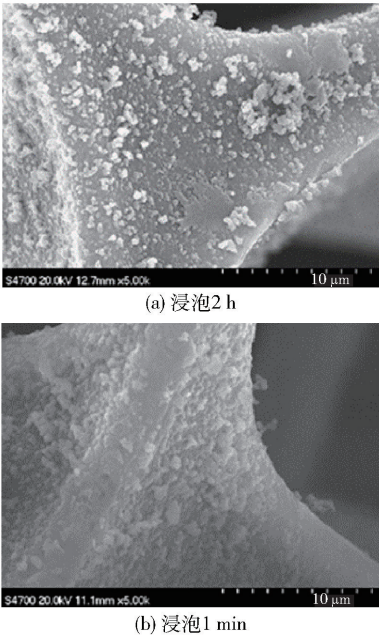
和疏水性。

延长海绵在 ODA 溶液中的浸泡时间,海绵表面的疏水性和吸油量有不同程度的增大或减小(表 2)。综合考虑表面粗糙度、疏水剂 ODA 的反应效果及吸油量,确定海绵改性的最佳条件为:DA 的质量浓度为 $4\sim6\text{ mg/mL}$, DA 和 NaIO_4 的质量比为 $1:1$, 海绵在 ODA 溶液中的浸泡时间为 $2\sim4\text{ h}$ 。

2.4 在 DA 溶液中的浸泡时间对大尺寸改性海绵疏水性能的影响

在小尺寸样品研究结果的基础上,使用两步法制备大尺寸试样。将大尺寸海绵在 DA 溶液中分别浸泡 2 h 和 1 min,取出后在空气中放置 2 h,然后与 ODA 反应 4 h,所得改性海绵的表面形貌如图 6 所示。由结果可知,大尺寸海绵在 DA 溶液中浸泡 2 h 时,PDA 粒子在海绵表面分布不均,会导致疏水性不均,这是由 DA 反应受空气中 O_2 影响以及大尺寸样品试制的反应溶液量较大所造成的。将浸泡时间缩短为 1 min 所制备的疏水改性海绵,其表面 PDA 粒子的分布较为均匀。

图 7 为在 DA 溶液中浸泡 1 min 所制得的大尺寸改性海绵的疏水性能展示。改性海绵表面的水接触角达 152.6° ,水滴在海绵表面轻松滚落;改性海



$\rho_{\text{DA}} = 6 \text{ mg/mL}$, $m(\text{DA}) : m(\text{NaIO}_4) = 1 : 1$, $c_{\text{ODA}} = 8 \text{ mmol/L}$ 。

图 6 在 DA 溶液中分别浸泡 2 h 和 1 min 所制备的大尺寸改性海绵的 SEM 图

Fig. 6 SEM images of the large-size modified sponges prepared by immersing the sponge in DA solution for 2 h and 1 min, respectively

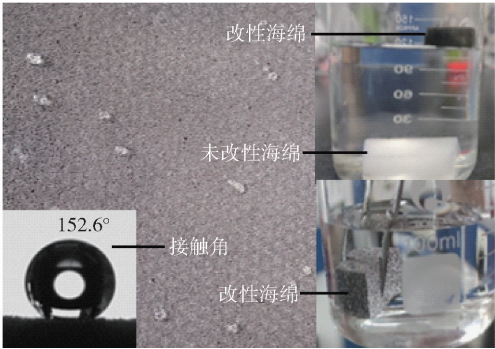


图 7 典型大尺寸改性海绵的疏水性能展示

Fig. 7 Hydrophobic performance display of a typical large-size modified sponge

海绵浮于水面,而未改性的海绵由于吸水而沉入水中;将改性海绵按压至水下,可观察到明显的银镜现象,说明获得了超疏水性海绵。

2.5 大尺寸改性海绵的吸油-析油能力分析

图 8 为大尺寸改性海绵的吸油动力学曲线和重复吸油-析油能力。可以看到:海绵在 10 s 内快速吸油,10 s 时吸油量即达到 90 g/g(图 8(a));采用正己烷萃取法可将 98% 以上的油解析出来,并且多次

吸油、析油后,大尺寸改性海绵仍保持较高的吸油量和解析率(图 8(b)),这对钻井取心提取、分析含油信息非常有利。

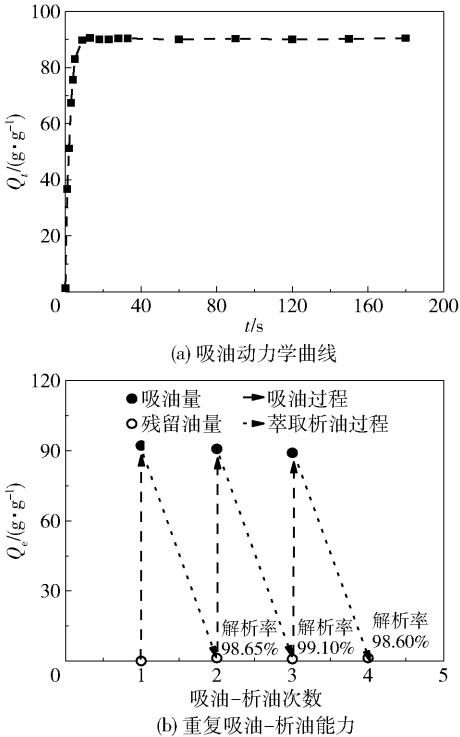


图 8 大尺寸改性海绵的吸油动力学曲线和重复吸油-析油能力

Fig. 8 Oil absorption kinetic curve and repeated oil absorption-oil separation capacity of the large-size modified sponge

2.6 大尺寸改性海绵的吸油动力学分析

按照准一级和准二级动力学模型对海绵吸油动力学曲线进行拟合并计算相关动力学常数,结果如表 3 和图 9 所示。准一级和准二级动力学模型拟合的决定系数 R^2 均为 0.964,由拟合公式计算得到的平衡吸油量 Q_e 均高于实验测定值。准二级动力学模型拟合计算得到的平衡吸油量更接近实验测定值,说明海绵吸油既有物理吸附,也有化学吸附。海

表 3 大尺寸改性海绵的吸附速率常数

Table 3 Absorption rate constant of the large-size modified sponge

$Q_e^a / (g \cdot g^{-1})$	准一级动力学			准二级动力学		
	$k_1 / (min^{-1})$	$Q_e^b / (g \cdot g^{-1})$	R^2	$k_2 / (g \cdot g^{-1} \cdot min^{-1})$	$Q_e^b / (g \cdot g^{-1})$	R^2
90	0.643 7	130	0.964	0.008 34	100	0.964

a—实验测定值,b—拟合计算值。

绵的大孔结构、粗糙表面所形成的毛细孔道作用以及表面疏水的吸油分子链结构等都有利于油品的吸附,而表面负载的 PDA 粒子对海绵的孔隙、吸油率的影响有限。

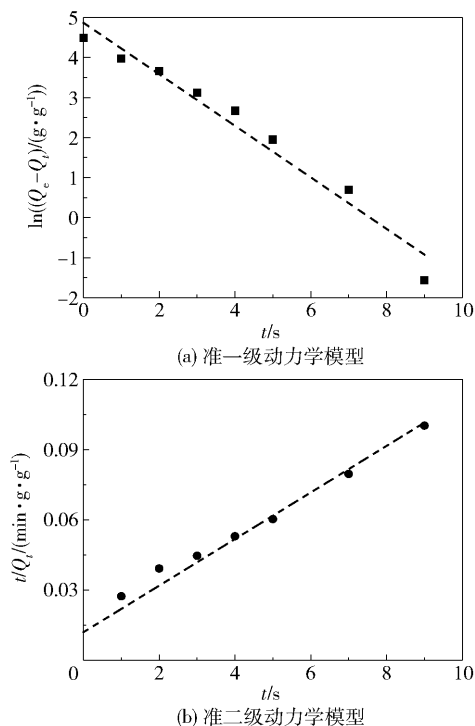


图 9 大尺寸改性海绵的准一级及准二级动力学模型拟合曲线

Fig. 9 Fitting curves of quasi-first-order and quasi-second-order kinetic models for the large-size modified sponge

3 结论

(1) 利用多巴胺 DA 氧化自聚、疏水剂 ODA 与 (聚) 多巴胺反应, 分别采用一步和两步浸涂法对小尺寸商用三聚氰胺海绵进行改性, 在海绵表面构筑疏水 PDA 粒子, 制备了疏水亲油海绵。一步法制备的小尺寸改性海绵的表面水接触角和平衡吸油量都小于两步法制备的改性海绵。确定了两步法的最佳反应条件为: DA 的质量浓度为 4 ~ 6 mg/mL, DA 和 NaIO₄ 的质量比为 1:1, 海绵在 ODA 溶液中的浸泡时间为 2 ~ 4 h。

(2) 在小尺寸样品研究结果的基础上, 采用两步浸涂法对大尺寸海绵进行疏水改性。海绵在 DA 溶液中浸泡 1 min, 在空气中放置 2 h, 然后与 ODA 溶液反应 4 h, 制得 PDA 粒子分布均匀的超疏水吸油海绵。10 s 时改性海绵的吸油量达 90 g/g, 解析率

达 98% 以上, 并且可以多次重复吸油、析油; 准二级动力学模型拟合计算得到的平衡吸油量更接近实验测定值。所得大尺寸改性海绵可以满足取心衬筒的使用要求, 可用于钻井取心工具海绵衬筒的制备。

参考文献:

- [1] 王丽忱, 甄鉴, 张露. 钻井取心技术现状及进展[J]. 石油科技论坛, 2015(2): 44 - 50.
WANG L C, ZHEN J, ZHANG L. Present conditions and progress of coring technology[J]. Petroleum Science and Technology Forum, 2015(2): 44 - 50. (in Chinese)
- [2] 邓元洲, 冯明, 刘彬, 等. 钻井取心技术现状及进展[J]. 化工设计通讯, 2019, 45(12): 253 - 254.
DENG Y Z, FENG M, LIU B, et al. Status and progress of drilling coring technology[J]. Chemical Engineering Design Communications, 2019, 45(12): 253 - 254. (in Chinese)
- [3] 许书堂, 杨玉娥, 王志萍, 等. 一种新的海绵取心技术[J]. 断块油气田, 1998, 5(3): 68 - 70.
XU S T, YANG Y E, WANG Z P, et al. A new sponge coring technique[J]. Fault-Block Oil & Gas Field, 1998, 5(3): 68 - 70. (in Chinese)
- [4] 陈忠帅, 吴仲华, 裴学良, 等. 一种钻井取心用复合衬筒: CN207144883U[P]. 2018 - 03 - 27.
CHEN Z S, WU Z H, PEI X L, et al. A complex barrel for sponge coring tool: CN207144883U[P]. 2018 - 03 - 27. (in Chinese)
- [5] 陈忠帅, 吴仲华, 司英晖. 石墨烯改性海绵取心工具研制与试验[J]. 石油钻探技术, 2020, 48(6): 71 - 75.
CHEN Z S, WU Z H, SI Y H. Development and testing of a graphene-modified sponge coring tool[J]. Petroleum Drilling Techniques, 2020, 48(6): 71 - 75. (in Chinese)
- [6] 张凯丽, 堵晴川, 晏超. 多巴胺还原氧化石墨烯气凝胶的制备与吸附性能[J]. 材料导报, 2017, 31(Z2): 219 - 221, 232.
ZHANG K L, DU Q C, YAN C. Preparation and adsorption property of dopamine reduced graphene oxide aerogel[J]. Materials Reports, 2017, 31(Z2): 219 - 221, 232. (in Chinese)
- [7] 王学川, 魏菲, 李季. 多孔体形石墨烯的构筑及其在水处理中的应用研究进展[J]. 陕西科技大学学报, 2018, 36(5): 14 - 22.
WANG X C, WEI F, LI J. Research progress on fabrica-

- tion of three-dimensional graphene materials and their application in water treatment[J]. *Journal of Shaanxi University of Science & Technology*, 2018, 36(5): 14–22. (in Chinese)
- [8] PETHSANGAVE D A, WADEKAR P H, KHOSE R V, et al. Super-hydrophobic carrageenan cross-linked graphene sponge for recovery of oil and organic solvent from their water mixtures[J]. *Polymer Testing*, 2020, 90: 106743.
- [9] 陆平, 王晓丽, 彭士涛, 等. 高吸油材料的研究进展[J]. *现代化工*, 2019, 39(4): 22–26.
LU P, WANG X L, PENG S T, et al. Research progress in oil-absorption materials[J]. *Modern Chemical Industry*, 2019, 39(4): 22–26. (in Chinese)
- [10] 薛山. 3D 微纳结构超疏水材料的制备及其在油水分离中的应用[D]. 沈阳: 辽宁大学, 2019.
XUE S. Fabrication of 3D micro-nanostructure superhydrophobic materials and their application in oil-water separation[D]. Shenyang: Liaoning University, 2019. (in Chinese)
- [11] 罗磊, 王晓丽, 彭士涛, 等. 改性三聚氰胺海绵的制备及吸油性能研究[J]. *应用化工*, 2018, 47(5): 912–916.
LUO L, WANG X L, PENG S T, et al. Preparation and oil absorption properties of modified melamine sponge[J]. *Applied Chemical Industry*, 2018, 47(5): 912–916. (in Chinese)
- [12] 杨振生, 张阳阳, 李春利, 等. 疏水聚氨酯海绵吸油材料研究进展[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(8): 34–38.
YANG Z S, ZHANG Y Y, LI C L, et al. Progress of hydrophobic polyurethane sponge used as oil sorbent material[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(8): 34–38. (in Chinese)
- [13] 杨双华, 邵高聳, 卢林刚. 常见吸油材料的研究进展及展望[J]. *应用化工*, 2019, 48(4): 926–931, 937.
YANG S H, SHAO G S, LU L G. Progress and prospect of common oil adsorption materials[J]. *Applied Chemical Industry*, 2019, 48(4): 926–931, 937. (in Chinese)
- [14] 饶继尧, 何培新. 用于油水分离的三维疏水材料的制备及研究进展[J]. *胶体与聚合物*, 2019, 37(2): 78–81.
RAO J Y, HE P X. Preparation and research progress of three-dimensional hydrophobic materials for oil-water separation[J]. *Chinese Journal of Colloid & Polymer*, 2019, 37(2): 78–81. (in Chinese)
- [15] 周志国, 陈文亮, 滕东晓, 等. 不同改性剂对聚氨酯海绵亲油疏水改性研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(12): 210–214.
ZHOU Z G, CHEN W L, TENG D X, et al. Analysis of different hydrophobic modification methods for polyurethane sponge[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(12): 210–214. (in Chinese)
- [16] 刘帅卓, 张骞, 刘宁, 等. 三聚氰胺海绵的一步式协同超疏水改性及在油水分离中的应用[J]. *高等学校化学学报*, 2020, 41(3): 521–529.
LIU S Z, ZHANG Q, LIU N, et al. One-step synergistic hydrophobic modification of melamine sponge and its application[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2020, 41(3): 521–529. (in Chinese)
- [17] 康俊杰. 聚多酚功能材料的绿色制备及其界面性能研究[D]. 石河子: 石河子大学, 2019.
KANG J J. The study on green preparation and interfacial properties of polyphenol functional materials[D]. Shihezi: Shihezi University, 2019. (in Chinese)
- [18] ZHANG J Y, CHEN R R, LIU J Y, et al. Superhydrophobic nanoporous polymer-modified sponge for in situ oil/water separation[J]. *Chemosphere*, 2020, 239: 124793.
- [19] WANG X T, HAN Z Q, LIU Y, et al. Micro-nano surface structure construction and hydrophobic modification to prepare efficient oil-water separation melamine formaldehyde foam[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 505: 144577.
- [20] 高慧敏. 三聚氰胺海绵为基体的吸油材料制备与性能研究[D]. 武汉: 武汉工程大学, 2016.
GAO H M. Preparation and properties of melamine sponge-based oil-absorbing materials[D]. Wuhan: Wuhan Institute of Technology, 2016. (in Chinese)
- [21] 聂兴成. 超疏水密胺海绵的制备及油水分离性能研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2019.
NIE X C. Preparation and oil-water separation performance of superhydrophobic melamine sponge[D]. Chengdu: Southwest Petroleum University, 2019. (in Chinese)
- [22] GAO H M, SUN P, ZHANG Y, et al. A two-step hydrophobic fabrication of melamine sponge for oil absorption and oil/water separation[J]. *Surface & Coatings Technology*, 2018, 339: 147–154.
- [23] DEMIREL G B, AYĞÜL E. Robust and flexible superhydrophobic/superoleophilic melamine sponges for oil-water separation[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, 577(20): 613–621.

- [24] ZHOU J, GUO J H, YAN H, et al. Reversible wettability switching of melamine sponges for oil/water separation [J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2021, 257: 123772.
- [25] 刘辉. 磁性复合海绵的制备及其油水分离性能研究 [D]. 兰州: 兰州交通大学, 2020.
- LIU H. Preparation and study on oil-water separation property of the magnetic composite sponge [D]. Lanzhou: Lanzhou Jiaotong University, 2020. (in Chinese)
- [26] 张雪梅, 王航, 郝彬彬, 等. 磁性超疏水聚氨酯海绵的制备及其性能研究 [J]. *当代化工*, 2019, 48(8): 1714 – 1717.
- ZHANG X M, WANG H, HAO B B, et al. Study on preparation and properties of magnetic superhydrophobic polyurethane sponges [J]. *Contemporary Chemical Industry*, 2019, 48(8): 1714 – 1717. (in Chinese)
- [27] YIN Z C, LI Y H, SONG T W, et al. An environmentally benign approach to prepare superhydrophobic magnetic melamine sponge for effective oil/water separation [J]. *Separation and Purification Technology*, 2020, 236: 116308.
- [28] YU T L, HALOUANE F, MATHIAS D, et al. Preparation of magnetic, superhydrophobic/superoleophilic polyurethane sponge: separation of oil/water mixture and demulsification [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 384: 123339.
- [29] LIU S H, XU Q F, LATTHE S S. et al. Superhydrophobic/superoleophilic magnetic polyurethane sponge for oil/water separation [J]. *RSC Advances*, 2015, 5: 68293 – 68298.
- [30] JAMSAZ A, GOHARSHADI E K. Flame retardant, superhydrophobic, and superoleophilic reduced graphene oxide/orthoaminophenol polyurethane sponge for efficient oil/water separation [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2020, 307: 112979.
- [31] ZHU H G, CHEN D Y, AN W, et al. A robust and cost-effective superhydrophobic graphene foam for efficient oil and organic solvent recovery [J]. *Small*, 2015, 11(39): 5222 – 5229.
- [32] ZHOU S, HAO G Z, ZHOU X, et al. One-pot synthesis of robust superhydrophobic, functionalized graphene/polyurethane sponge for effective continuous oil-water separation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2016, 302: 155 – 162.
- [33] ORIBAYO O, FENG X S, REMPEL G L, et al. Synthesis of lignin-based polyurethane/graphene oxide foam and its application as an absorbent for oil spill clean-ups and recovery [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 191 – 202.
- [34] XUE J W, ZHU L, ZHU X, et al. Tetradecylamine-MXene functionalized melamine sponge for effective oil/water separation and selective oil adsorption [J]. *Separation and Purification Technology*, 2021, 259: 118106.
- [35] XU Z Q, WANG J W, LI H J, et al. Coating sponge with multifunctional and porous metal-organic framework for oil spill remediation [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 370: 1181 – 1187.
- [36] ZHANG Y N, ZHANG N, ZHOU S, et al. Facile preparation of ZIF-67 coated melamine sponge for efficient oil/water separation [J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, 58(37): 17380 – 17388.
- [37] WU F, PICKETT K, PANCHAL A, et al. Superhydrophobic polyurethane foam coated with polysiloxane-modified clay nanotubes for efficient and recyclable oil absorption [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(28): 25445 – 25456.
- [38] SHUI Y G, XIAN Y P, CHEN L C, et al. High oil absorbable superhydrophobic melamine sponges and evaluation in oil spill clean-ups [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2020, 137(42): 49306.
- [39] 王小慧. 基于三维基底和多巴胺原位聚合反应制备超疏水材料及其溶剂吸附性能研究 [D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.
- WANG X H. In situ polymerization of dopamine on three-dimensional porous material for the preparation of superhydrophobic material and its absorption performance for solvent [D]. Hangzhou: Zhejiang Sci-Tech University, 2015. (in Chinese)
- [40] RYU J H, MESSERSMITH P B, LEE H. Polydopamine surface chemistry—a decade of discovery [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(9): 7523 – 7540.
- [41] XIANG Y Q, PANG Y Y, JIANG X M, et al. One-step fabrication of novel superhydrophobic and superoleophilic sponge with outstanding absorbency and flame-retardancy for the selective removal of oily organic solvent from water [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 428: 338 – 347.

Preparation and oil absorption performance of large-size hydrophobic oil-absorbing sponges for coring tools

ZHANG Hui¹ CHEN ZhongShuai¹ LI ShaoKun² WANG Shuai² LIU LianYing^{2*}

(1. Drilling Technology Research Institute, Sinopec Shengli Petroleum Engineering Co., Ltd., Dongying 257017;

2. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: High oil absorption sponges are a key component of sponge coring tools (coring liner). In order to meet the needs of drilling coring, it is necessary to prepare large size and superhydrophobic oil absorption sponge. Hydrophobic modification of commercial melamine sponges with small size (30 mm × 30 mm × 10 mm) and large size (910 mm × 400 mm × 10 mm) was carried out by one-step and two-step dip-coating methods using the oxidation self-polymerization of dopamine (DA) (with NaIO₄ as oxidant) and reaction of polydopamine (PDA) with hydrophobic agent (octadecylamine, ODA). The surface morphology of the modified sponges was observed by scanning electron microscopy (SEM), and the water contact angle and oil absorption performance were measured. The results show that PDA particles are formed on the surface of the modified sponges, and the particles on the modified sponge obtained by two-step method are fine and uniform. With the increase of DA concentration and oxidant content, more PDA particles appeared on the sponge surface. The optimum conditions for modification were determined as follows: DA 4–6 mg/mL, DA to NaIO₄ was 1:1 (wt.), and 2–4 h for sponge soaking in ODA solution. Based on the results obtained from small size samples, large-size sponges were soaked in DA solution for 1 min, placed in air for 2 h, and then reacted with ODA for 4 h. The surface water contact angle of the resulting large-size modified sponge was 152.6°, and the oil absorption reached 90 g/g at 10 s. Moreover, the oil absorption and desorption rate remained high after multiple cycles of oil absorption and desorption, showing that the material meets the requirements for a coring liner.

Key words: coring tool; highly oil-absorbing sponge; hydrophobic oil absorption performance

(责任编辑:于少云)