

文章编号: 1000-0747(2010)04-0477-06

抗盐碱星形聚合物的合成和性能评价

罗文利^{1,2}, 韩冬^{1,2}, 韦莉^{1,2}, 林庆霞^{1,2}, 樊剑^{1,2}

(1. 提高石油采收率国家重点实验室; 2. 中国石油勘探开发研究院)

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973)项目“化学驱和微生物驱提高石油采收率的基础研究”专项(2005cb221302)

摘要: 采用接枝-CD抗盐碱功能单体与丙烯酰胺共聚后水解的方法制备超高相对分子质量抗盐碱星形聚合物。其最佳工艺参数为:偶氮二异丁腈质量浓度为50 mg/L、丙烯酰胺质量分数为25%、接枝-CD抗盐碱功能单体质量分数为1.5%、引发温度为5℃、水解温度为90℃、水解时间为3.0 h。原子力显微镜形貌观察和红外光谱表征结果表明:抗盐碱星形聚合物S07313含有星核接枝-CD功能单体。抗盐碱星形聚合物S07313的相对分子质量为 2.450×10^4 ,其他基本理化性能都能达到油田应用指标的技术要求。当大庆模拟盐水中加入NaOH质量分数为1.0%的碱水时,抗盐碱星形聚合物S07313、HPAM3000和MO4000的表观黏度分别为42.40 mPa·s、29.20 mPa·s和18.00 mPa·s。抗盐碱星形聚合物与表面活性剂重烷基苯磺酸盐的配伍性优良。图10表3参20

关键词: 星形聚合物; 接枝-CD抗盐碱功能单体; 抗盐性; 抗碱性

中图分类号: TE357.46 文献标识码: A

Synthesis and property evaluation of a salt- and alkali-resistant star-polymer

Luo Wenli^{1,2}, Han Dong^{1,2}, Wei Li^{1,2}, Lin Qingxia^{1,2}, Fan Jian^{1,2}

(1. State Key Laboratory of Enhanced Oil Recovery, PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China; 2. PetroChina Research Institute of Petroleum Exploration & Development, Beijing 100083, China)

Abstract: A salt- and alkali-resistant star-polymer was made by graft-CD functional monomer and acrylamide monomer copolymerization and post-hydrolysis. The optimum parameters: azobisisobutyronitrile concentration of 50 mg/L, the mass fraction of acrylamide 25%, the graft-CD functional monomer mass fraction of 1.5%, initiating temperature 5℃, hydrolysis temperature 90℃ and hydrolysis 3 hours. The atomic force microscope and infrared spectroscopy morphology characterization results show that: the star-polymer S07313 contains the star-nuclear of the graft-CD functional monomer. The molecular weight of the star-polymer S07313 is 24.5 million, other basic physical and chemical properties can meet the technical requirements of application in oil fields. With the addition of NaOH mass fraction of 1.0% in the Daqing simulated brine, the apparent viscosities of the star-polymer S07313, HPAM3000 and MO4000 are 42.40 mPa·s, 29.20 mPa·s and 18.00 mPa·s. The star-polymer S07313 and surface active agents Alkylbenzene Sulfonate have an excellent compatibility.

Key words: star-polymer; graft-CD functional monomer; salt-resistance; alkali-resistance

0 引言

国内外研制的用于三次采油的抗温抗盐聚合物^[1-9]主要包括超高相对分子质量聚丙烯酰胺、两性离子聚合物、耐温耐盐单体共聚物、疏水缔合聚合物、多元复合聚合物、梳形聚合物和星形聚合物等,其抗碱性能都有待进一步提高;通过分析研究其抗盐抗碱机理,认为星形聚合物最具有应用前途。研究适用于复合驱的具有抗盐抗强碱功能的星形聚合物,可以为复合驱提高原油采收率提供理论依据和技术支持。

星形聚合物^[10-20]是由一个星核和多个超级聚合分子链构成的具有强抗盐抗碱性能的水溶性聚合物。本文采用丙烯酰胺单体和接枝-CD抗盐碱功能单体共

聚后水解的方法制备超高相对分子质量抗盐碱星形聚合物,并系统研究了多级复合引发体系、引发温度、丙烯酰胺质量分数、接枝-CD抗盐碱功能单体质量分数、偶氮二异丁腈质量浓度、水解温度和水解时间等因素对接枝-CD抗盐碱功能单体与丙烯酰胺共聚反应的影响。对抗盐碱星形聚合物的结构进行了原子力显微镜观察和红外光谱表征;并对抗盐碱星形聚合物的基本理化性能、抗盐性、抗碱性及与表面活性剂的配伍性等溶液性能进行了评价。

1 实验部分

1.1 合成抗盐碱星形聚合物的主要原料

合成抗盐碱星形聚合物的主要原料:重烷基苯磺

酸盐(工业品)、丙烯酰胺单体(CR)、接枝-CD抗盐碱功能单体(自制)、偶氮二异丁腈、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、氢氧化钠、氯化钠、硫酸钠、氯化钾、氯化镁、氯化钙、碳酸氢钠,上述试剂均为AR级。

1.2 合成方法

抗盐碱星形聚合物的合成步骤如下:称取一定量的丙烯酰胺单体和接枝-CD抗盐碱功能单体于聚合瓶中,用移液管移取一定浓度的偶氮二异丁腈至聚合瓶中,加蒸馏水至所需浓度;将聚合瓶置于恒温水浴中,通氮气除氧25 min后,加入复合引发剂,继续通氮气除氧5 min后,停止通氮气,盖好瓶盖取出,进行绝热聚合;聚合反应达到最高温度后,熟化1 h,将胶体取出;称取一定量的胶体,造粒后放入水解瓶中,加入适量的水解剂和助溶剂,将水解瓶置于恒温水浴中进行水解至所需时间;取出水解好的胶粒,经干燥、粉碎、过筛,得到白色粉末的抗盐碱星形聚合物样品。

1.3 实验仪器

主要实验仪器:乌氏黏度计、电动搅拌机、电子天平、NEXUS-470型红外光谱分析仪、本原纳米仪器有限公司生产的CSPM4000型原子力显微镜、控温式磁力搅拌器、DF-2002B型电热保温干燥箱、电热恒温水浴锅等。

1.4 测定方法

红外光谱测定:把经过提纯的抗盐碱星形聚合物S07313样品碾碎,制成溴化钾压片,在NEXUS-470型傅里叶变换红外光谱仪上分析,纪录400~4 000 cm^{-1} 范围的红外光谱图。

CSPM4000型原子力显微镜观察表面形貌:采用去离子水配制聚合物浓度为1.00 mg/L的样品溶液,经超声波震荡混匀,加一滴(约0.175 g)至洁净的直径为12.00 mm的云母片上,自然铺展晾干后,用CSPM4000型原子力显微镜观察抗盐碱星形聚合物S07313样品的表面形貌。

特性黏数、相对分子量、过滤因子、表观黏度、水不溶物、溶解速度等采用石油天然气行业标准(SY/5862—93)测定。

2 结果与讨论

2.1 抗盐碱星形聚合物的合成

除考察的影响因素外,基本合成工艺参数为:偶氮二异丁腈质量浓度为50 mg/L、丙烯酰胺质量分数为25%、接枝-CD抗盐碱功能单体质量分数为1.5%、引发温度为5℃、水解温度为90℃、水解时间为3.0 h。

2.1.1 高效的多级复合引发体系的研究

根据引发体系的分解活化能可以计算出引发体系的适宜分解温度,适宜分解温度越低的引发体系,活化能越低;通常采用的过硫酸盐体系、有机过氧化物体系、多电子转移的氧化还原体系和金属离子体系等^[3-5]单一的氧化还原体系分解活化能较高,所以在温度低于20℃时不能引发接枝-CD抗盐碱功能单体与丙烯酰胺共聚合。

采用多级复合引发体系(组成为无机氧化还原体系、有机氧化还原体系和偶氮二异丁腈)引发接枝-CD抗盐碱功能单体与丙烯酰胺共聚合,可制备超高相对分子量抗盐碱星形聚合物(见表1)。研究采用的高效多级复合引发体系具有较高的引发活性,降低聚合初始温度到0℃依然能够正常引发;采用该高效多级复合引发体系得到的抗盐碱星形聚合物相对分子质量高、水溶性好。

表1 不同引发体系合成的抗盐碱星形聚物理化性能对比

引发体系	引发温度/ ℃	特性黏数/ ($\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$)	相对分子质量/ 10^4	表观黏度/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	水不溶物/ %
过硫酸铵	50	16.58	1 100	24.70	0.08
过硫酸铵-亚硫酸氢钠体系	25	20.65	1 535	33.60	0.10
多级复合引发体系	5	28.12	2 450	63.90	0.18
多级复合引发体系	0	27.20	2 330	60.50	0.19

2.1.2 温度的影响

由图1可见:温度相对较低和较高时,抗盐碱星形聚合物的相对分子量都下降。这是因为,从理论上讲,温度低时能使抗盐碱星形聚合物的相对分子量提高,但由于诱导期加长,引发剂分解速率降低,聚合速率减慢,聚合周期延长,不利于生产控制,还有可能使反应不完全;温度相对较高时,会加速引发剂的分解,加快聚合反应速率同时也促使副反应的进行,降低抗盐碱星形聚合物的相对分子质量和黏度,这符合通常的自由基聚合反应的动力学规律。综合考虑确定优化的共聚合引发反应温度为5℃。

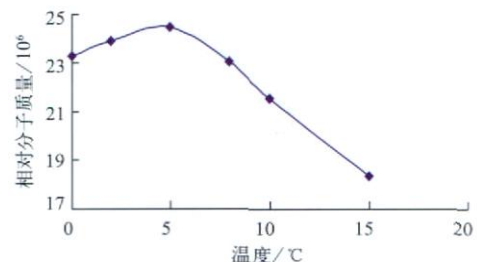


图1 引发温度对相对分子质量的影响

2.1.3 丙烯酰胺质量分数的影响

接枝-CD抗盐碱功能单体与丙烯酰胺共聚合反

应过程中, 丙烯酰胺是聚合活性较高的单体, 在相当大的丙烯酰胺质量分数范围内, 均可得到较高相对分子质量的抗盐碱星形聚合物。

由图2可见, 随着丙烯酰胺单体质量分数的变化, 抗盐碱星形聚合物的相对分子质量先上升后下降。当丙烯酰胺单体质量分数较低时, 随着单体质量分数升高, 抗盐碱星形聚合物的聚合程度增大, 抗盐碱星形聚合物的相对分子质量增加; 当丙烯酰胺单体质量分数过高时, 抗盐碱星形聚合物的相对分子质量下降, 这是由于该引发体系在高丙烯酰胺单体质量分数聚合时, 单体聚合热较大, 放出的热量未及时导出, 致使引发速度加快, 链转移反应增加, 大分子间的分子链发生断裂, 所以抗盐碱星形聚合物的相对分子质量有所下降; 而且丙烯酰胺单体质量分数越高, 这种作用越显著。当丙烯酰胺单体质量分数为25%时, 抗盐碱星形聚合物的相对分子质量最大。

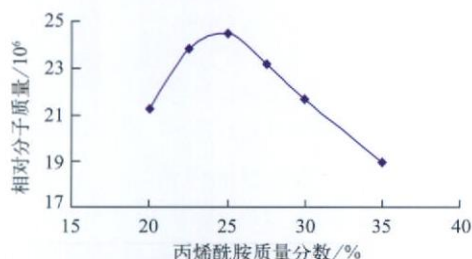


图2 丙烯酰胺质量分数对相对分子质量的影响

2.1.4 接枝-CD抗盐碱功能单体质量分数的影响

接枝-CD抗盐碱功能单体与丙烯酰胺共聚合反应过程中, 接枝-CD抗盐碱功能单体的聚合活性较低。由图3可见, 随着接枝-CD抗盐碱功能单体质量分数的增大, 抗盐碱星形聚合物的相对分子质量逐渐下降, 其过滤因子逐渐增加。当接枝-CD抗盐碱功能单体质量分数大于1.5%时, 抗盐碱星形聚合物的过滤因子大于1.5, 不能满足驱油用聚合物的要求。综合考虑确定优化的共聚合反应接枝-CD抗盐碱功能单体质量分数为1.5%。

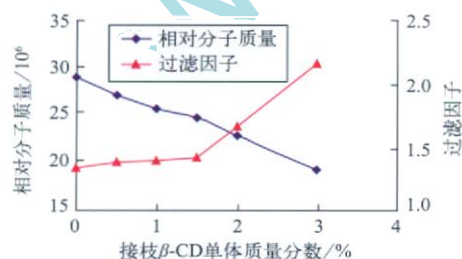


图3 接枝-CD抗盐碱功能单体质量分数的影响

2.1.5 偶氮二异丁腈质量浓度的影响

由图4可见, 抗盐碱星形聚合物的相对分子质量

随偶氮二异丁腈质量浓度的增加先增大后减小。这是因为当偶氮二异丁腈质量浓度较低时, 接枝-CD抗盐碱功能单体与丙烯酰胺共聚合反应后期自由基减少, 链终止反应占优势, 反应不完全, 抗盐碱星形聚合物的相对分子质量降低。随着偶氮二异丁腈质量浓度的增大, 后期自由基增多, 能使分子链进一步增长, 相对分子质量增加; 当偶氮二异丁腈质量浓度大于50 mg/L时, 导致接枝-CD抗盐碱功能单体与丙烯酰胺共聚合反应后期更多自由基生成, 反应体系温度升高, 使链终止反应速率增大, 共聚合反应加快, 动力学链长降低, 抗盐碱星形聚合物的相对分子质量降低。共聚合反应偶氮二异丁腈质量浓度最佳值为50 mg/L。

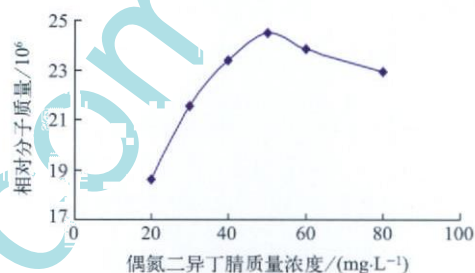


图4 偶氮二异丁腈质量浓度对相对分子质量的影响

2.1.6 水解温度的影响

在低温下水解, 由于抗盐碱星形聚合物相对分子质量大, 宏观体现为胶体弹性及硬度较大, 不利于水解剂向其胶体内部扩散或扩散过程缓慢, 得到的产物常常是表面水解、内部非水解的混合物, 由于非水解体对相对分子质量的贡献比水解体小得多, 因此体现为相对分子质量偏低, 这种状况通过延长水解时间可以得到弥补。温度小于100℃时抗盐碱星形聚合物胶体中的大分子处于冻结状态, 升温没有造成大分子间的相互移动, 而只是发生分子的振动; 大于100℃时大分子降解显著发生。但高温下由于水分的不断挥发大分子链中的酰胺基愈来愈近, 最终导致亚胺化交联, 结果不溶物含量增大, 造成相对分子质量下降。另外从节约能源方面考虑, 水解温度应尽可能低。由图5可知, 随着温度上升, 抗盐碱星形聚合物的相对分子质量呈先

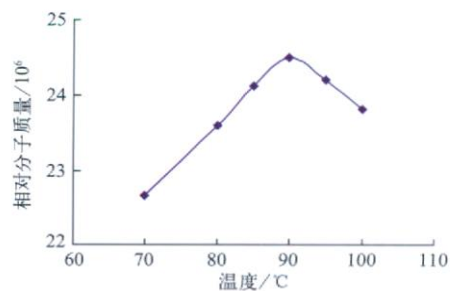


图5 水解温度对相对分子质量的影响

增加后降低的趋势,水解温度为 90 时其相对分子质量最高。

2.1.7 水解时间的影响

随水解时间延长,抗盐碱星形聚合物的不溶物愈来愈少以至消失,这一事实说明交联和降解的影响同时存在,只不过二者相互抵消一部分而已。水解时间过长,分子链发生降解,相对分子质量不高;水解时间过短,水解不完全,抗盐碱星形聚合物的相对分子质量同样不高。由图 6 可知,水解时间 3 h 为最优条件。

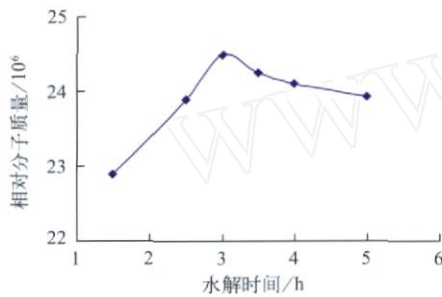


图 6 水解时间对相对分子质量的影响

2.2 抗盐碱星形聚合物的表征

2.2.1 抗盐碱星形聚合物的红外光谱表征

图 7 为抗盐碱星形聚合物 S07313 样品的红外光谱图,除含有羰基特征峰 ($1\ 651\ \text{cm}^{-1}$)、酰胺基特征峰 ($-\text{CONH}_2$: $3\ 432\ \text{cm}^{-1}$; $-\text{C}-\text{N}-$: $1\ 453\ \text{cm}^{-1}$; $-\text{C}-\text{H}-$: $1\ 324\ \text{cm}^{-1}$),还含有接枝 β -CD 功能单体的烷基特征峰 ($-\text{CH}_2-$: $2\ 856\ \text{cm}^{-1}$)和吡喃糖环特征峰 ($1\ 264\ \text{cm}^{-1}$),表明抗盐碱星形聚合物 S07313 含有星核接枝 β -CD 功能单体。

2.2.2 原子力显微镜观察抗盐碱星形聚合物形貌

采用 CSPM4000 型原子力显微镜观察了抗盐碱星形聚合物 S07313 样品的表面形貌(见图 8),图像像素为 512×512 、图像尺寸为 $20\ 000.00 \times 20\ 000.00\ \text{nm}$ 。抗盐碱星形聚合物 S07313 的表面形貌为星形树枝状分子聚集体,主体长度为 $7\ 500.00 \sim 12\ 500.00\ \text{nm}$,主要分支的长度为 $200.00 \sim 500.00\ \text{nm}$ 。

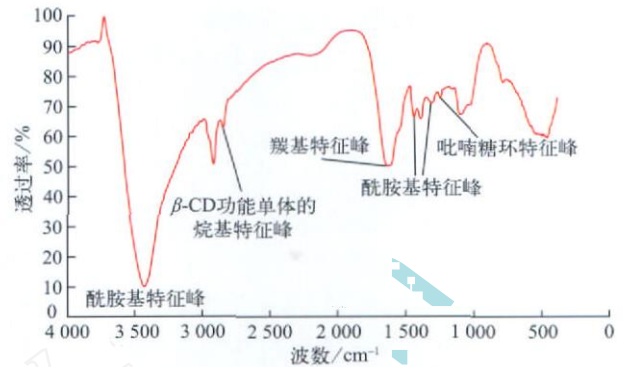


图 7 S07313 的红外光谱图

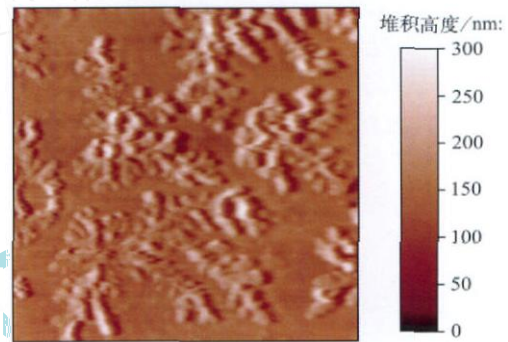


图 8 抗盐碱星形聚合物 S07313 形貌图

2.3 抗盐碱星形聚合物的性能评价

采用大庆油田模拟盐水(总矿化度 $2\ 350\ \text{mg/L}$,其中 $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ 含量为 $19\ \text{mg/L}$),对抗盐碱星形聚合物 S07313 和对比样品超高相对分子质量聚丙烯酰胺 HPAM3000、MO4000 的理化性能、抗盐性、抗碱性及与表面活性剂的配伍性等溶液性能进行了评价。测试的基本条件为:聚合物浓度 $1\ 000\ \text{mg/L}$ 、矿化度 $2\ 350\ \text{mg/L}$ 、45、BROOKFIELD 黏度计 UL 转子、剪切速率 $7.34\ \text{s}^{-1}$ 。

2.3.1 抗盐碱星形聚合物的理化性能

由表 2 可见,抗盐碱星形聚合物 S07313 的相对分子质量为 $2\ 450 \times 10^4$,其固含量、水解度、过滤因子、水不溶物、溶解速度和表观黏度都能达到油田应用指标的技术要求。

表 2 不同聚合物的理化性能指标

项目	固含量/ %	相对分子 质量/ 10^6	特性黏数/ ($\text{dL} \cdot \text{g}^{-1}$)	水解度/ %	表观黏度/ ($\text{mPa} \cdot \text{s}$)	过滤 因子	水不溶物/ %	溶解时间/ h
S07313	88.15	24.5	28.12	24.9	63.9	1.43	0.18	< 2.0
聚合物								
HPAM3000	89.15	30.5	32.49	25.7	58.3	1.49	0.19	< 2.0
MO4000	89.98	20.7	25.16	26.8	38.3	1.46	0.15	< 2.0
技术要求	88			23~27	40.0	1.5	0.2	2.0

2.3.2 星形聚合物的抗盐、抗碱(NaOH)性能

由图 9 可见,在矿化度依次增大($2\ 350\ \text{mg/L}$ 、 $7\ 350\ \text{mg/L}$ 、 $12\ 350\ \text{mg/L}$ 、 $32\ 350\ \text{mg/L}$ 、 $52\ 350\ \text{mg/L}$ 、

$102\ 350\ \text{mg/L}$)的 6 种盐水中,3 个样品的表观黏度都随着矿化度的增大而减小;当矿化度为 $102\ 350\ \text{mg/L}$ 时,抗盐碱星形聚合物 S07313、HPAM3000 和 MO4000 的

表观黏度分别为 29.70 mPa·s、18.50 mPa·s 和 12.10 mPa·s。

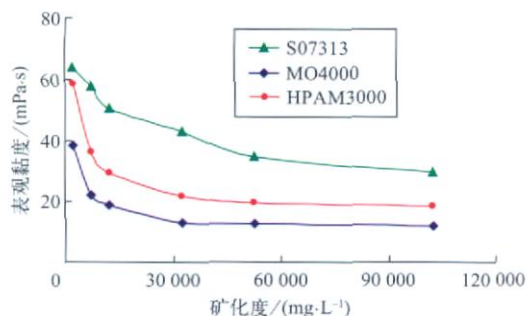


图9 聚合物的表现黏度与矿化度关系

由图 10 可见,在大庆模拟盐水中依次增加 NaOH 质量分数分别为 0、0.4%、0.6%、0.8%、1.0%、1.2% 的 6 种碱水,3 个样品的表现黏度都随着 NaOH 质量分数的增大而减小;当 NaOH 质量分数为 1.0% 时,抗盐碱星形聚合物 S07313、HPAM3000 和 MO4000 的表现黏度分别为 42.40 mPa·s、29.20 mPa·s 和 18.00 mPa·s。由于抗盐碱星形聚合物 S07313 的主链星形化有效增大聚合物分子链的刚性,使得聚合物分子链的卷曲困难,分子链旋转的水力学半径增大,增黏性、抗碱、抗盐能力得到显著的提高。

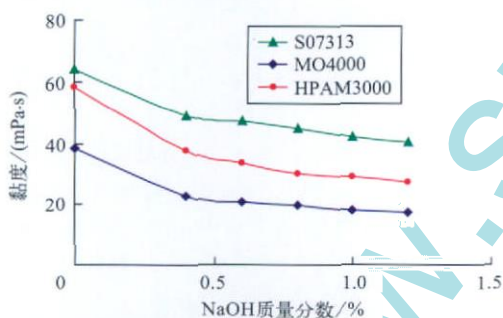


图 10 聚合物的黏度与碱 (NaOH) 含量关系

2.3.3 抗盐碱星形聚合物和表面活性剂的配伍性能

S07313、HPAM3000 和 MO4000 与表面活性剂重烷基苯磺酸盐配伍性能实验数据见表 3。将大庆四厂原油及重烷基苯磺酸盐分别与 S07313、HPAM3000 和 MO4000 溶液混合均匀,测定其界面张力分别为 $2.51 \times 10^{-3} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 、 $7.23 \times 10^{-3} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 和 $7.62 \times 10^{-3} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ 。在重烷基苯磺酸盐浓度为 2 000 mg/L、温度 45℃、大庆模拟盐水中增加 NaOH 质量分数为 1.0% 的碱水条件下,测定大庆四厂原油与重烷基苯磺酸盐的界面张力为 $7.49 \times 10^{-3} \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$;抗盐碱星形聚合物 S07313 样品和表面活性剂重烷基苯磺酸盐的配伍性能明显优于超高相对分子质量聚丙烯酰胺 HPAM3000 和 MO4000。

表 3 抗盐碱星形聚合物和表面活性剂的配伍性

聚合物样品	聚合物浓度/(mg·L ⁻¹)	重烷基苯磺酸盐浓度/(mg·L ⁻¹)	体系黏度/(mPa·s) (10 ⁻³ mN·m ⁻¹)	界面张力/(10 ⁻³ mN·m ⁻¹)
S07313	1 000	2 000	35.80	2.51
HPAM3000	1 000	2 000	29.80	7.23
MO4000	1 000	2 000	18.90	7.62

注:黏度采用 BROOKFIELD 黏度计,UL 转子,在 6 r/min 条件下测定

3 结论

采用接枝 -CD 抗盐碱功能单体与丙烯酰胺共聚后水解的方法制备了超高相对分子质量抗盐碱星形聚合物。确定了最佳工艺参数:偶氮二异丁腈质量浓度为 50 mg/L、丙烯酰胺质量分数为 25%、接枝 -CD 抗盐碱功能单体质量分数为 1.5%、引发温度为 5℃、水解温度为 90℃、水解时间为 3.0 h。

原子力显微镜形貌观察和红外光谱表征结果表明:抗盐碱星形聚合物 S07313 含有星核接枝 -CD 功能单体,证实了其是星形结构的聚合物。

抗盐碱星形聚合物的理化性能评价表明,抗盐碱星形聚合物 S07313 的相对分子质量为 2.450×10^4 ,其固含量、水解度、过滤因子、水不溶物、溶解速度和表现黏度等都能达到油田应用指标的技术要求。

抗盐碱星形聚合物 S07313 的抗盐性、抗碱性及与表面活性剂的配伍性等溶液性能都明显优于超高相对分子质量聚丙烯酰胺 HPAM3000 和 MO4000。

参考文献:

- [1] McCormick C L, Johnson C B. Water soluble polymers for petroleum recovery [M]. New York: Plenum Press, 1988. 161-180.
- [2] Salazar L C, Shalaby S W. Water-soluble polymers synthesis, solution properties and applications [M]. Washington, DC: American Chemical Society, 1991. 120-129.
- [3] 罗文利. 驱油用聚合物的研究[D]. 北京: 中国石油勘探开发科学研究院, 1998.
Luo Wenli. Study on the polymer used for oil displacement [D]. Beijing: PetroChina Institute of Petroleum Exploration and Development, China, 1998.
- [4] 季鸿渐, 孙占维, 张万喜, 等. 丙烯酰胺水溶液聚合——添加 Na₂CO₃ 制取高分子量阴离子型速溶聚丙烯酰胺的研究[J]. 高分子学报, 1994, (5): 559-564.
Ji Hongjian, Sun Zhanwei, Zhang Wanxi, et al. Aqueous polymerization of acrylamide: the preparation of water-soluble polyacrylamide with high molecular weight using Na₂CO₃ [J]. Acta Polymerica Sinica, 1994, (5): 559-564.
- [5] 张贞浴, 于春梅, 张勇, 等. 含胺基功能性单体的聚合研究

- 含吗啉基丙烯酸酯类所构成的氧化还原引发体系及其水凝胶[J]. 高分子学报, 1991, (4): 415-423.
- Zhang Zhenyu, Yu Chunmei, Zhang Yong, et al. Studies on the polymerization of functional monomers containing amino group . Acrylic monomers having morpholino-moiety act as a component for redox initiation system and hydrogels prepared therefrom [J]. Acta Polymerica Sinica, 1991, (4): 415-423.
- [6] 王玉普, 罗健辉, 卜若颖, 等. 三次采油用抗温抗盐聚合物分析[J]. 化工进展, 2003, 22(3): 271-274.
- Wang Yupu, Luo Jianhui, Bu Ruoying, et al. Analysis on polymers of temperature and salt-resistance for enhanced oil recovery[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2003, 22(3): 271-274.
- [7] 朱怀江. 新型聚合物的研制与生产获得实质性进展[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(1): 102.
- Zhu Huaijiang. Development and produce of a new type polymer achieved substantive progress [J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(1): 102.
- [8] 黄学, 刘朝霞, 韩冬, 等. 一种预测聚合物驱开发动态的新模型[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(2): 228-231.
- Huang Xue, Liu Zhaoxia, Han Dong, et al. A new prediction model on production performance for polymer flooding [J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(2): 228-231.
- [9] 罗平亚. 面向二十一世纪的聚合物类油田化学剂[R]. 南充: 西南石油学院, 1998.
- Luo Pingya. Polymers oilfield chemicals for the twenty-first century[R]. Nanchong: Southwest Petroleum University, 1998.
- [10] 郑焰. 油气开采用缔合聚合物合成与溶液性能研究[D]. 南充: 西南石油学院, 1999.
- Zheng Yan. Study on the association polymer synthesis and solution properties for oil and gas displacement [D]. Nanchong: Southwest Petroleum University, 1999.
- [11] 韩利娟. 油气开采用疏水缔合聚合物的研究[D]. 南充: 西南石油学院, 2004.
- Han Lijuan. Study on the association polymer for oil and gas displacement [D]. Nanchong: Southwest Petroleum University, 2004.
- [12] 张士福, 罗宁, 应圣康. 2-卤代羧酸季戊四醇四酯多官能引发剂合成星状聚苯乙烯[J]. 华东理工大学学报, 1999, 25(6): 588-590.
- Zhang Shifu, Luo Ning, Ying Shengkang. Synthesis of star polystyrene through atom transfer radical polymerization using Pentaerythritol tetra (2-halocarboxylate) as multifunctional initiators[J]. Journal of East China University of Science and Technology, 1999, 25(6): 588-590.
- [13] 马红卫, 刘玉章, 李宜坤, 等. 柔性转向剂深部液流转向机理[J]. 石油勘探与开发, 2008, 35(6): 720-724.
- Ma Hongwei, Liu Yuzhang, Li Yikun, et al. Deep fluid diverting mechanism of soft diverting agent[J]. Petroleum Exploration and Development, 2008, 35(6): 720-724.
- [14] 唐孝芬, 刘玉章, 杨立民, 等. 缓膨高强度深部液流转向剂实验室研究[J]. 石油勘探与开发, 2009, 36(4): 494-497.
- Tang Xiaofen, Liu Yuzhang, Yang Limin, et al. Laboratory researches on deep fluid diversion agent with high strength and retarding swelling characteristics[J]. Petroleum Exploration and Development, 2009, 36(4): 494-497.
- [15] 张士福. 原子转移自由基聚合合法合成星形聚合物的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 1999.
- Zhang Shifu. Study on the synthesis of multi-arm star-branched polymers by atom transfer radical polymerization[D]. Shanghai: East China University of Science and Technology, 1999.
- [16] 张士福, 罗宁, 曾光新, 等. 原子转移自由基偶联法合成星形聚合物[J]. 合成橡胶工业, 1999, 22(3): 155-158.
- Zhang Shifu, Luo Ning, Zeng Guangxin, et al. Synthesis of multi-arm star-branched polymers through atom transfer radical coupling reaction[J]. China Synthetic Rubber Industry, 1999, 22(3): 155-158.
- [17] 朱麟勇, 李妙贞, 王尔鉴. 聚醚树枝体-聚丙烯酸嵌段共聚物的水溶液自组装行为[J]. 化学学报, 2001, 59(2): 291-296.
- Zhu Linyong, Li Miaozen, Wang Erjian. Self-assembly of dendritic polyether-poly(acrylic acid) block copolymer in aqueous solution[J]. Acta Chimica Sinica, 2001, 59(2): 291-296.
- [18] 高晓蕾, 卫冬燕. 甲基丙烯酸缩水甘油酯的合成研究[J]. 精细与专用化学品, 2004, 12(21): 15-17.
- Gao Xiaolei, Wei Dongyan. Research on synthesis of glycidyl methacrylate[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2004, 12(21): 15-17.
- [19] 万军民, 胡智文, 陈文兴, 等. 纤维素纤维接枝-环糊精的合成及其富集金属离子研究[J]. 高分子学报, 2004, (4): 566-572.
- Wan Junmin, Hu Zhiwen, Chen Wenxing, et al. Synthesis and application on enrichment of metal ions of cellulose fibre grafted -cyclodextrin[J]. Acta Polymerica Sinica, 2004, (4): 566-572.
- [20] 王冬梅, 韩大匡, 许关利, 等. 部分水解聚丙烯酰胺对-烯烴磺酸钠泡沫性能的影响[J]. 石油勘探与开发, 2008, 35(3): 335-338.
- Wang Dongmei, Han Dakuang, Xu Guanli, et al. Influence of hydrolyzed polyacrylamide on the foam capability of -Olefin Sulfonate surfactant [J]. Petroleum Exploration and Development, 2008, 35(3): 335-338.

第一作者简介: 罗文利(1968-), 男, 河南方城人, 博士, 中国石油勘探开发研究院高级工程师, 主要从事三次采油聚合物、新型聚合物评价方法、交联聚合物深部调驱技术研究和堵水调剖剂、防砂剂及黏土稳定剂等产品开发研究。地址: 北京市海淀区学院路20号, 中国石油勘探开发研究院石油采收率研究所, 邮政编码: 100083。E-mail: lwl@petrochina.com.cn

收稿日期: 2009-08-27 修回日期: 2010-05-14

(编辑 郭海莉 绘图 李秀贤)