

聚合物疏水单体与表面活性剂对 聚/表二元体系聚集体的作用

季岩峰,曹绪龙,郭兰磊,闵令元,窦丽霞,庞雪君,李 斌
(中国石化胜利油田分公司 勘探开发研究院,山东 东营 257015)

摘要:将不同疏水单体的两亲聚合物与阴离子表面活性剂十二烷基硫酸钠(SDS)复配得到聚/表二元体系,利用流变学方法、动态光散射和芘荧光探针法,研究疏水单体与SDS对两亲聚合物及其二元体系聚集体的作用规律。结果表明:由于疏水缔合和电性作用,SDS在水溶液中会与两亲聚合物发生相互作用。当SDS质量浓度为0~50 mg/L时,二元体系溶液表观粘度大幅度增大,芘的荧光光谱 I_1/I_3 值明显降低,这说明二元体系溶液表观粘度的增大主要是因为表面活性剂增强了疏水微区间的缔合作用,从而增大了溶液中原有空间网状结构的规模与强度;继续增大SDS的质量浓度,溶液表观粘度开始迅速下降,由于强烈的缔合和静电作用,使得两亲聚合物聚集体发生解离,并与SDS形成混合聚集体,大量小分子表面活性剂的加入,降低了混合聚集体的流体力学半径,导致溶液粘度及粘弹性下降。对比不同疏水基团碳原子数(十二烷基、十六烷基和十八烷基)的影响规律发现,SDS的加入对疏水单体为N-十八烷基丙烯酰胺的两亲聚合物作用最小。这是因为,随着碳原子数的增加,两亲聚合物的疏水基团缔合强度增高,高分子之间排斥作用越弱,聚集体结构更加紧密,SDS便难以进行解离和重组作用。

关键词:两亲聚合物 表面活性剂 缔合强度 流变特性 微极性

中图分类号:TE357.431

文献标识码:A

文章编号:1009-9603(2016)04-0095-07

Influence of hydrophobic groups of polymer and surfactant on aggregation of polymer/surfactant binary system

Ji Yanfeng, Cao Xulong, Guo Lanlei, Min Lingyuan, Dou Lixia, Pang Xuejun, Li Bin

(Research Institute of Exploration and Development, Shengli Oilfield Company,
SINOPEC, Dongying City, Shandong Province, 257015, China)

Abstract: A binary system was formed with the addition of the anionic surfactant SDS into amphiphilic polymer solution with different hydrophobic groups. The interactions between hydrophobic groups, SDS and amphiphilic polymer and the binary system were studied by using rheological measurements, dynamic light scattering and pyrene fluorescence probe. The results show that due to the effect of hydrophobic association and electrical property, SDS will interact with amphiphilic polymers in the aqueous solution. At a low concentration of SDS (0-50 mg/L), the apparent viscosity of the binary system solution will have dynamic increase and the fluorescence spectrum of pyrene I_1/I_3 value will be decreased obviously. This suggests that the increasing of apparent viscosity is mainly because the hydrophobic association of micro ranges is enhanced by surfactant, and the size and strength of the original space grid structure are also increased in the solution. When the concentration of SDS is higher, the apparent viscosity of the solution starts to go down rapidly. Strong association and electrostatic action result in the separation of the aggregations of the amphiphilic polymer and the formation of mixed aggregations. A lot of small-molecule surfactants is added, which makes the dynamic diameter of the mixed aggregations fluid decrease. And viscosity and viscoelasticity of the solution drop. Comparing rules of different number of carbon atoms (dodecyl, hexadecyl and octadecyl) in hydrophobic groups, it is found that the influence of SDS on the amphiphilic polymer with hy-

收稿日期:2016-03-03。

作者简介:季岩峰(1983—),男,山东东营人,博士,从事油田化学和提高采收率方面的研究。联系电话:18954683201, E-mail:jiyanfeng_001@163.com。

基金项目:国家科技重大专项“胜利油田特高含水期提高采收率技术”(2016ZX05011-003)。

dophobic monomer of N-octadecyl acrylamide is minimal. This is because that along with the increasing of the number of carbon atoms, the association strength of the hydrophobic groups in the amphiphilic polymer is higher, and repulsive interactions among high molecules become weaker and the aggregate structure is closer, and it will be harder to be dissociated and recombined by SDS.

Key words: amphiphilic polymers; surfactant; association intensity; rheological properties; micro polarity

随着中国化工业的高速发展,具有不同特殊物化特性的高分子水溶性聚合物层出不穷。由于部分水解聚丙烯酰胺(HPAM)具有合成工艺简单、成本低廉及较好的溶液增粘能力,被广泛应用在石油化工领域。为了提高HPAM的粘弹性和增粘能力,研究人员在聚合物主链上引入疏水单体^[1-2],当该聚合物质量浓度高于临界聚集浓度时,由于缔合作用,疏水单体在水溶液中发生交联形成具有一定强度的聚集体,使得流体力学半径增大,溶液粘弹性提高。鉴于两亲聚合物独特的流变学特性,目前已被广泛应用在油田化学驱方面^[3-8]。在实际的三采过程中,单一聚合物溶液不能完全满足提高采收率的要求,这是因为,聚合物虽可以改善油水流度比,但是不具备降低油水界面张力的能力,很难将原油从吸附岩层上剥离下来,形成稳定的乳状液。因此将表面活性剂与聚合物复配得到聚/表二元体系,以达到改善流度比和降低油水界面张力的目的。目前,对聚/表二元体系已有很多研究。当HPAM与不同类型表面活性剂(阳离子型、阴离子型以及非离子型)复配后^[9],可改变体系的粘弹性和界面活性。通过调配聚表类型和配比,可以应对不同油藏条件。但两亲聚合物疏水基团缔合强度对表面活性剂与两亲聚合物相互作用的机理没有深入研究。为此,笔者通过研究3种具有不同疏水单体的两亲聚合物在水溶液中与十二烷基硫酸钠(SDS)相互作用规律,探讨小分子表面活性剂对高分子聚集体解离、混合重组作用机理,以及疏水基团缔合强度对混合聚集体作用影响规律,以期在两亲聚合物与表面活性剂二元体系的建立和应用提供参考和依据。

1 实验器材与方法

1.1 实验器材

实验室自制不同碳链长度疏水基团的两亲聚合物:N-十二烷基丙烯酸酰胺/丙烯酸酰胺/丙烯酸钠三元共聚物(APC12),N-十六烷基丙烯酸酰胺/丙烯酸酰胺/丙烯酸钠三元共聚物(APC16),N-十八烷基丙烯酸酰胺/丙烯酸酰胺/丙烯酸钠三元共聚物(APC18)。三者水解度均为30 mol%,疏水单体的物质的量分数

均为1 mol%。实验用阴离子表面活性剂为SDS,分析纯,国药集团。

实验仪器主要包括:Brookfield DV-II+旋转粘度计、安东帕MCR301流变仪、Hitachi F4500荧光光度仪以及配有ALV-5000数字式时间相关器的ALV/SP-125激光光散射仪。

1.2 实验方法

溶液流变特性测试 在温度为45℃、剪切速率为7.34 s⁻¹的条件下,利用Brookfield DV-II+旋转粘度计测定质量浓度为1 500 mg/L的两亲聚合物溶液的表观粘度。在同样条件下,利用安东帕MCR301流变仪同轴圆筒系统测定溶液粘弹性能,以确定流变学参数。

聚集体流体力学半径测试 利用ALV/SP-125激光光散射仪,在温度为45℃、波长为632.8 nm的条件下,对溶液进行30°~90°变角测试,利用Stocks-Einstein公式^[10-11]计算流体力学半径。

聚集体微极性测试 在配制的100 mL两亲聚合物溶液中,加入适量的芘乙醇分散液(芘的物质的量浓度为1.0×10⁻⁵ mol/L),声波处理24 h。在荧光激发波长为335 nm、测量范围为350~450 nm^[12-13]的条件下,利用Hitachi F4500荧光光度仪测定溶液中芘的荧光光谱。

2 聚/表二元体系溶液宏观流变学特性

由于两亲聚合物存在疏水缔合单体,因此其在水溶液中会发生疏水缔合作用并形成聚集体。当溶液浓度较低时,在水溶液中主要是单高分子内缔合,当溶液浓度逐步增大且高于临界聚集浓度时,聚合物高分子从分子内缔合转变为分子间缔合,形成稳定的空间网络结构,宏观表现为溶液粘度较高^[14-15]。将同样具有疏水缔合作用的表面活性剂,加入到浓度高于临界聚集浓度的两亲聚合物溶液中,参与聚集体的形成,势必会影响其物化性能。

2.1 表观粘度

两亲聚合物为水溶性高分子聚合物,增粘能力是考察其性能的重要指标。将SDS分别加入到质量

浓度为 1 500 mg/L 的 3 类两亲聚合物 (APC12, APC16 和 APC18) 溶液中, 研究其表观粘度的变化规律。结果 (图 1) 表明: 随着 SDS 质量浓度的增加, 3 类聚/表二元体系溶液的表观粘度均先短暂平衡后急剧增加, 分别在 SDS 质量浓度为 125, 210 和 230 mg/L 时体系表观粘度达到最大值; 随着 SDS 质量浓度的进一步增大, 体系表观粘度快速降低。这是因为, SDS 在水溶液中是一种电解质, 可以电离成为 1 个阳离子和 1 个阴离子, 两亲聚合物与 SDS 之间的相互作用主要为疏水缔合和电性作用。

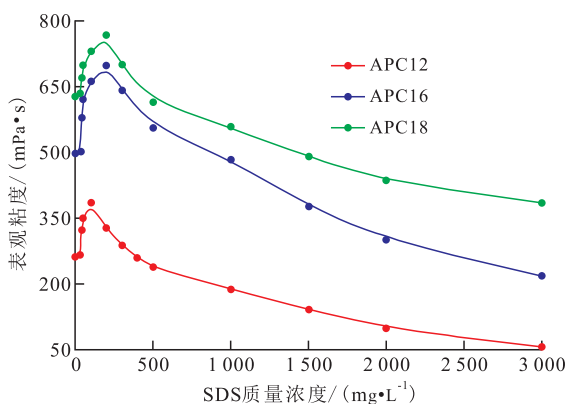


图1 SDS质量浓度对二元体系溶液表观粘度的影响

Fig.1 Influence of SDS concentration on apparent viscosity of AP/SDS mixed solutions

对于质量浓度高于临界聚集浓度 (1 000 mg/L) 的两亲聚合物, SDS 对两亲聚合物溶液表观粘度的影响遵循 Biggs 3 段模型^[16]。第 1 阶段: 当溶液中未加入 SDS 时, 两亲聚合物在水溶液中发生以分子间缔合为主、分子内缔合为辅的相互作用, 使得溶液内存在大量的疏水微区, 两亲聚合物的亲水端基裸露在疏水微区外围, 使得高分子发生内向卷曲; 当溶液中加入少量的表面活性剂时, 其 SDS 的疏水端基开始与两亲聚合物的疏水端基发生纠缠, 形成混合胶束, 而亲水端基由于具有小尺寸分子优势, 积极取代两亲聚合物的亲水端基进而保护混合胶束的疏水内核, 使得高分子链变得相对伸展。同时, 由于表面活性剂的电离作用, 使得混合胶束表面形成大量电荷, 从而压缩分子双电层, 导致高分子链收缩。因此, 当 SDS 质量浓度较低 (0~50 mg/L) 时, 体系粘度没有发生明显变化。第 2 阶段: 随着 SDS 质量浓度的增加, 两亲聚合物亲水端基被 SDS 逐步完全取代, 继续加入 SDS 时, SDS 开始与两亲聚合物部分疏水端基形成新的混合聚集体, 并促使两亲聚合物进一步发生分子间缔合, 形成规模更大、结构更加紧密的空间网络结构, 使得体系粘度快速增大。因此, 当 SDS 质量浓度为 50~100 mg/L 时, 体系粘度急剧增大。第 3 阶段: SDS 质量浓度继续增大,

溶液中混合聚集体浓度继续增加, 每一个聚集体中平均包含的疏水端基数小于 2, 这意味着原本形成的聚合物空间网络结构发生解离, 体系粘度急剧下降, 当溶液中聚集体结构被完全解离后, 体系粘度达到平衡。

对比不同疏水基团碳原子数的影响规律发现, 在同一聚合物质量浓度下, APC18 体系粘度最高, APC12 体系粘度最低。对于两亲聚合物而言, 疏水基团碳链长度不同, 使其具有不同的疏水缔合强度, 并随着疏水单体碳原子数的增多, 疏水缔合能力增强, 所形成聚集体结构强度越大, 参与分子间缔合的高分子聚合物也越多, 增粘能力越强^[17]。溶液中加入 SDS, APC18 体系粘度变化幅度最小 (图 1)。这是因为, 两亲聚合物的疏水基团疏水性越强, 电荷之间排斥作用相对越弱, 聚集体内部结构更为紧实, 相同质量浓度下, SDS 很难对聚合物所形成的聚集体进行解离和重组。

2.2 粘弹性能

质量浓度为 1 500 mg/L 的 APC12 溶液加入 SDS 前后的粘弹性测试结果 (图 2) 表明: 加入 SDS 前后 APC12 溶液的储能模量 (G') 总是大于损耗模量 (G''), 溶液呈现弹性凝胶特性。这主要是缔合结构具有较高弹性所致, 这种弹性随着疏水缔合强度的增强而变大^[11]。当 APC12 溶液加入质量浓度为 100 mg/L 的 SDS 时, 溶液的储能模量和损耗模量均有所增大, 说明溶液的粘弹性均有所增大。这是因为 SDS 的疏水基团促进两亲聚合物缔合结构的形成, 增强了聚集体强度。而当 APC12 溶液加入质量浓度为 1 000 mg/L 的 SDS 时, SDS 在溶液中形成胶束, 解离了两亲聚合物原本形成的聚集体结构, 溶液的粘弹性均呈明显下降趋势。

高分子形成的聚集体在不同的剪切条件下会发生变化。两亲聚合物溶液为假塑性流体^[17], 当剪

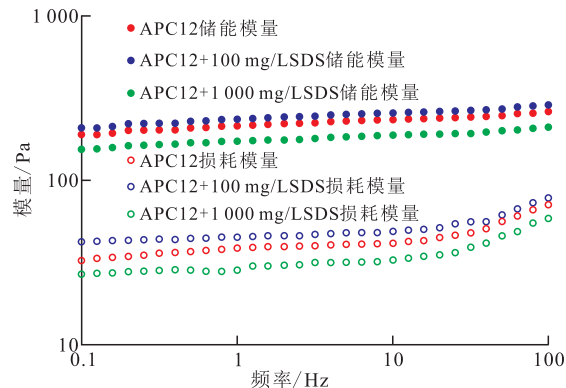


图2 APC12 溶液及 APC12/SDS 二元体系溶液粘弹性
Fig.2 Viscoelasticity of APC12 and APC12/SDS mixed solutions

切速率较低时,聚集体结构不足以被破坏,体系的表观粘度不会发生变化;当剪切速率逐渐增大到一定强度后,聚集体结构发生扭曲、解离,体系的表观粘度降低,宏观表现为剪切变稀性;当剪切速率进一步增大,聚集体结构最终被完全破坏,高分子主链从卷曲态转变为伸展状态,溶液表观粘度不再发生变化。首尾2个剪切过程为流体极限阶段,不能反映流体在剪切过程中溶液的流变学变化性质。分析 APC12 溶液及其二元体系表观粘度在剪切变稀阶段的表观粘度变化曲线(图3),并利用幂律公式进行拟合,结果(表1)表明:两亲聚合物溶液及其二元体系流变曲线的幂律指数均小于1,且随着疏水链碳原子数的增大而呈现减小的趋势。

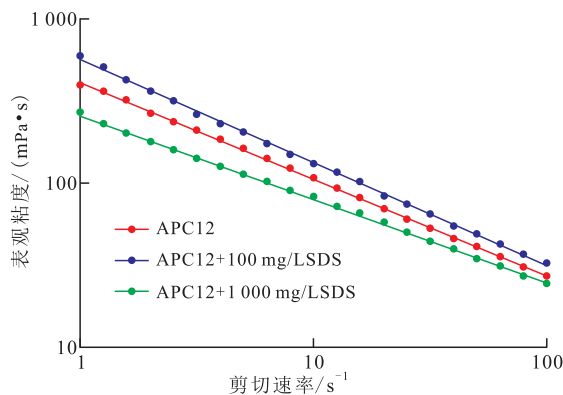


图3 APC12溶液及其二元体系在不同剪切速率下的表观粘度变化

Fig.3 Apparent viscosity of APC12 and APC12/SDS mixed solutions under different shearing rates

表1 3类两亲聚物流变曲线幂律公式拟合常数
Table1 Fitting constants of the rheological curves of amphiphilic polymer solutions by power law model

体系组成	lgK	幂律指数
1 500 mg/L APC12	2.752	0.341
1 500 mg/L APC12 +100 mg/L SDS	3.625	0.234
1 500 mg/L APC12 +1 500 mg/L SDS	2.617	0.426
1 500 mg/L APC16	3.215	0.253
1 500 mg/L APC16 +100 mg/L SDS	3.752	0.202
1 500 mg/L APC16 +1 500 mg/L SDS	3.023	0.286
1 500 mg/L APC18	3.723	0.201
1 500 mg/L APC18 +100 mg/L SDS	4.120	0.195
1 500 mg/L APC18 +1500 mg/L SDS	3.768	0.213

注: K 为稠度系数, Pa·sⁿ。

通过幂律公式可知,稠度系数越大且幂律指数越小,聚合物及其二元体系的增粘能力越强。分析稠度系数和幂律指数可知:对于同一种两亲聚合物,随着 SDS 质量浓度的增加,体系增粘能力呈现先增后减的趋势;两亲聚合物疏水基团缔合强度越

大,体系增粘能力越强。当溶液中加入少量的 SDS 时,其非极性疏水端基促进了两亲聚合物在溶液中形成更致密的空间网络结构,两亲聚合物溶液粘弹性及剪切粘度均有所增加;当加入的 SDS 质量浓度过高时,小分子表面活性剂在水溶液中形成胶束,由于胶束具有强的非极性,使得两亲聚合物的疏水基团增溶到胶束中,进而使原本形成的聚集体发生解离,溶液粘弹性能和增粘性能均有明显的下降。对于不同疏水强度的两亲聚合物,疏水基团缔合强度越高,其所形成的聚集体结构性能越强,SDS 小分子较难增溶聚集体中的疏水基团,进而使聚集体发生解离,因此,随着疏水基团烷基链的增长,SDS 对所形成聚集体的影响变小。

3 聚/表二元体系溶液微观作用机理

上述宏观表现必定是聚合物在溶液中微观聚集行为所致。因此,利用荧光光谱和动态光散射,从分子角度分析以上作用规律,进一步探讨两亲聚合物与 SDS 之间的作用机理。

对于高分子聚合物溶液而言,流体的宏观性质是由其在溶液中的聚集形态所决定的,特别是对于具有疏水缔合基团的两亲聚合物,其粘弹性及增粘、抗剪切性质均取决于其在水溶液中形成的高分子聚集体结构。聚集体是因不同分子间弱相互作用通过组装或自组装结合而成的。这种作用力可以是分子间正负电荷的吸引力,也可以是分子间形成新的氢键和配位键,还可以是聚集体之间的特殊相互识别作用,甚至是聚合物中部分功能基团和无机物共结晶而形成的。对于两亲聚合物体系,其聚集体主要是通过非极性疏水基团缔合作用而形成的,属于弱相互作用力。也正是因为相互作用较弱,使得该聚集体在受到高速剪切时容易发生解离。

3.1 聚集体流体力学半径

两亲聚合物在水溶液中可形成聚集体,由于大量高分子发生分子间交联作用,使得聚集体在溶液中存在颗粒特性,发生布朗运动。利用动态光散射法监测聚集体的布朗运动现象,得到聚集体空间尺寸与构象的变化信息,从而研究表面活性剂的加入对两亲聚合物所形成聚集体的解离、混合作用规律。

3类两亲聚合物加入表面活性剂前后所形成聚集体的流体力学半径的变化规律(图4)表明,同一条曲线存在2个峰,一个峰在100 nm左右,另一个

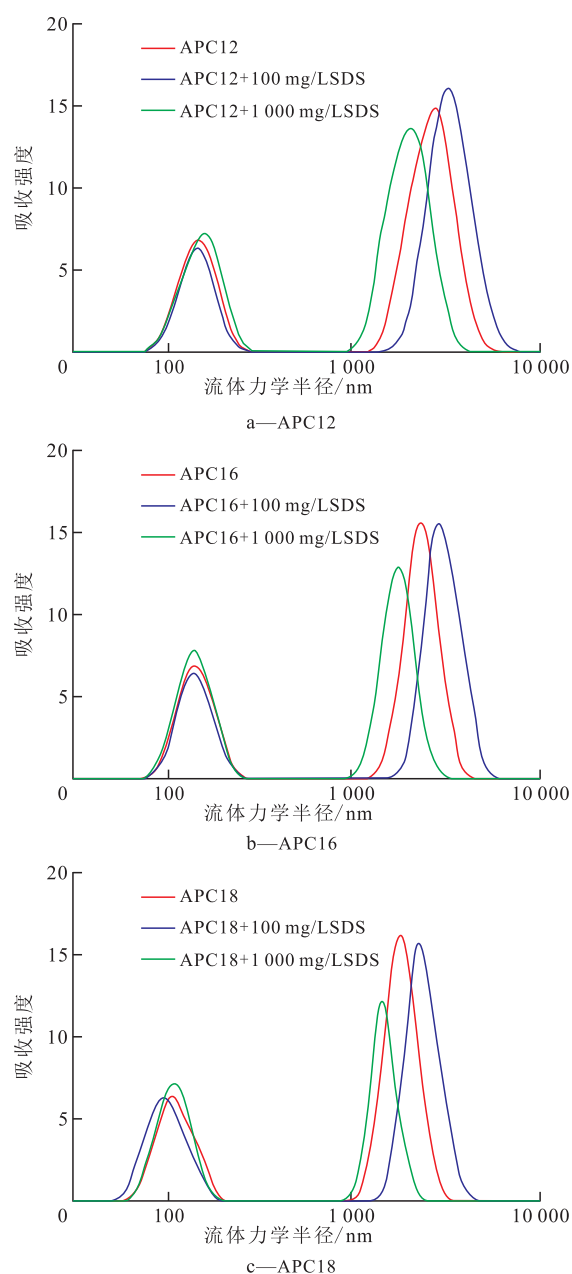


图4 SDS对3类两亲聚合物溶液中聚集体流体力学半径的影响

Fig.4 Effect of SDS concentration on apparent hydrodynamic radius in 3 amphiphilic polymer solutions

峰在2 000 nm左右。这2个峰代表着不同的物理意义,前者主要是高分子内疏水缔合所形成聚集体的流体力学半径,后者为高分子间缔合所形成的。由于SDS的加入对分子内缔合所形成的聚集体流体力学半径影响较小,且当聚合物质量浓度高于临界聚集浓度时,分子间缔合成为主导,因此主要研究分子间缔合峰。APC12, APC16和APC18在水溶液中所形成聚集体的流体力学半径分别为2 982, 2 577和1 900 nm,随着疏水基团碳原子数的增加,流体力学半径减小。这主要是因为,对于不同疏水基团的两亲聚合物,疏水基团的疏水性越强,电荷之间排

斥作用相对减弱,导致聚集体内部结构更为紧实,表现为聚集体流体力学半径较小。

在两亲聚合物溶液中加入高低2种质量浓度的SDS,当加入SDS的质量浓度为100 mg/L时,3类两亲聚合物中聚集体流体力学半径均呈增大趋势。此时,由于疏水基团具有较高的非极性,使得原本游离在外的聚合物疏水基团更容易参与到分子间缔合过程中,导致混合聚集体的流体力学半径增大。当加入的SDS质量浓度为1 000 mg/L时,SDS疏水基团与两亲聚合物疏水基团发生强烈的相互作用,由于SDS为小分子,空间位阻小,两亲聚合物疏水基团更倾向与SDS发生缔合,使得原本形成的聚集体发生解离,导致流体力学半径降低。这也是聚合物溶液表观粘度先降后增的主要原因。

3.2 聚集体微极性

两亲聚合物聚集体的形成主要是极性与非极性基团相互作用的结果。聚集体流体力学半径的变化是其周围极性变化所致。为了更加深入地研究SDS对两亲聚合物聚集体的作用机理,使用芘荧光探针法探究聚集体微极性的变化规律。

由于大量非极性疏水基团的存在,两亲聚合物在水溶液中形成非极性微区。当溶液中加入非极性物质时,根据相似相溶原理,非极性物质会进入非极性微区。由于芘具有非极性及荧光特性,其被用于探索两亲聚合物聚集体属性的研究中。荧光光谱可以反映芘探针所在微环境的极性,进而推断出溶液中聚合物所形成聚集体的物化特性^[16,18]。从图5可以看出,APC12的芘稳态荧光发射光谱存在5个特征吸收峰,其中第1振动峰和第3振动峰的波长分别为373和385 nm。

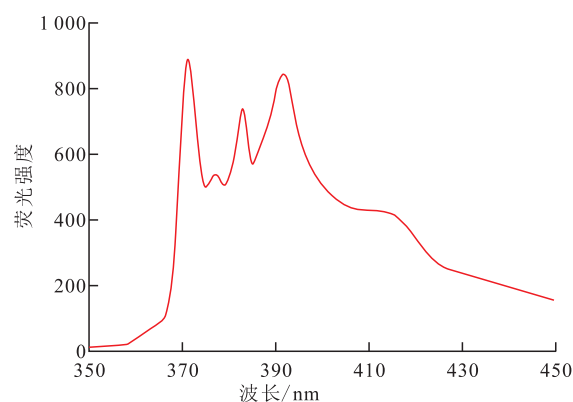


图5 APC12两亲聚合物溶液中芘的荧光吸收光谱
Fig.5 Fluorescence spectra of pyrene in amphiphilic polymer APC12 solutions

第1振动峰与第3振动峰对应的荧光强度的比值为 I_1/I_3 ,该值是随着芘所处环境的极性变化而改变的^[19]。分析芘的 I_1/I_3 值与溶液SDS质量浓度的关

系(图6)可以看出:当SDS质量浓度较低时,表面活性剂在水溶液中参与聚集体的形成,由于表面活性剂分子较小,使原本进入聚集体的芘解离到溶液中, I_1/I_3 值呈降低趋势;当SDS质量浓度大于50 mg/L时, I_1/I_3 值开始增大。这是因为,当SDS质量浓度较低时,其与两亲聚合物形成混合胶束,由于电离作用,SDS在混合胶束表面形成大量电荷,压缩分子双电层,使得高分子聚集体链收缩,增溶了游离在水溶液中的芘,使得 I_1/I_3 值呈增大趋势。当SDS的质量浓度进一步增大时,表面活性剂与两亲聚合物的疏水端基形成新的混合聚集体,随着混合聚集体在溶液中浓度的增大,平均每个聚集体包含的疏水端基数逐渐下降,使得两亲聚合物高分子链更加伸展,导致所形成的疏水微区不足以稳定原本在两亲聚合物疏水微区中的芘,使得芘解离到水溶液中, I_1/I_3 值明显上升。当SDS质量浓度增至临界聚集浓度时, I_1/I_3 值开始迅速降低,此时体系中SDS与两亲聚合物形成稳定的混合聚集体,由于疏水缔合作用,芘大量进入新形成的聚集体中。当表面活性剂分子在聚合物链上的结合达到饱和后,随着SDS质量浓度的继续增加, I_1/I_3 值基本保持不变,这可能因为水溶液中已不存在可解离的两亲聚合物聚集体,新增的SDS游离在水溶液中,浓度的增加对溶液微极性影响很小^[20-21]。对比不同疏水强度的疏水单体,同等浓度时在水溶液中形成的聚集体缔合强度不同。疏水缔合强度高的两亲聚合物溶液中的芘浓度最低,SDS的解离作用也最小。

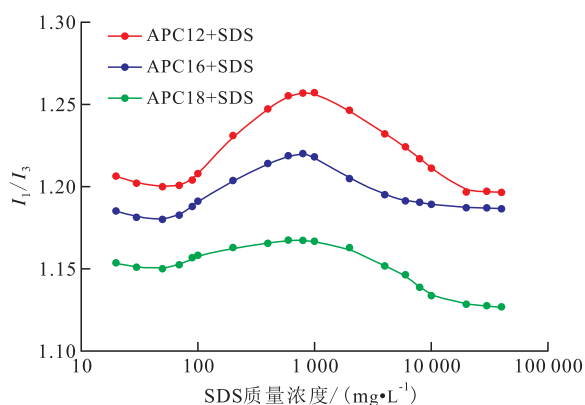


图6 芘的 I_1/I_3 值与SDS质量浓度的关系

Fig.6 Relationship between SDS concentration and I_1/I_3 of pyrene

4 结论

对于疏水基团不同的两亲聚合物,疏水基团的疏水性越强,电荷之间排斥作用相对越弱,导致聚集体内部结构更为紧密,表现为聚集体流体力学半

径较小。当两亲聚合物溶液中加入SDS后,SDS分子与两亲聚合物发生相互作用,当SDS质量浓度较低时,非极性疏水基团的存在有助于构建更紧密的两亲聚合物空间网络结构,提高两亲聚合物溶液的粘弹性能及增粘性能;当SDS的质量浓度大于100 mg/L时,聚/表二元体系中两亲聚合物聚集体开始发生解离,与表面活性剂形成混合聚集体。疏水基团疏水性越弱,SDS的解离作用越强,对溶液微极性影响越大,越容易形成稳定的混合聚集体。

参考文献:

- [1] Fernandes L S, Homem-De-Mello P, Lima E C, et al. Rational design of molecularly imprinted polymers for recognition of cannabinoids: a structure-property relationship study [J]. *European Polymer Journal*, 2015, 71(2): 364-371.
- [2] 陈明贵, 周智, 杨光, 等. 两亲聚合物对非均质稠油油藏化学驱的适用性研究 [J]. *油气地质与采收率*, 2015, 22(6): 116-120. Chen Minggui, Zhou Zhi, Yang Guang, et al. Research on feasibility of amphiphilic polymer for chemical flooding in heterogeneous heavy oil reservoir [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2015, 22(6): 116-120.
- [3] 曹绪龙, 刘坤, 韩玉贵, 等. 耐温抗盐缔合聚合物的合成及性能评价 [J]. *油气地质与采收率*, 2014, 21(2): 10-14. Cao Xulong, Liu Kun, Han Yugui, et al. Synthesis and properties of heat-tolerance and salt-resistance hydrophobically associating water-soluble polymer [J]. *Petroleum Geology and Recovery Efficiency*, 2014, 21(2): 10-14.
- [4] Wever D A Z, Picchioni F, Broekhuis A A. Polymers for enhanced oil recovery: A paradigm for structure-property relationship in aqueous solution [J]. *Progress in Polymer Science*, 2011, 36(11): 1558-1628.
- [5] 张磊. 两亲聚合物/表面活性剂在岩石矿物上的吸附滞留特性研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2013. Zhang Lei. Study on characteristics of adsorption and retention of amphiphilic polymers and surfactants on rocks and minerals [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2013.
- [6] 徐斌. 两亲聚合物聚集体调控增强乳化的方法及机理研究 [D]. 青岛: 中国石油大学(华东), 2013. Xu Bin. Study on aggregation control of amphiphilic polymers and its mechanism on enhancing emulsification [D]. Qingdao: China University of Petroleum (East China), 2013.
- [7] 古国华, 郭玉, 傅洵, 等. 两亲聚合物用于乳液聚合的研究进展 [J]. *青岛化工学院学报: 自然科学版*, 2001, 22(4): 302-306. Gu Guohua, Guo Yu, Fu Xun, et al. The development of amphiphilic polymers as emulsifiers in emulsion polymerization [J]. *Journal of Qingdao Institute of Chemical Technology: Science & Technology Edition*, 2001, 22(4): 302-306.
- [8] 康万利, 张磊, 孟令伟, 等. 两亲聚合物在岩石矿物上的静态吸附研究 [J]. *应用化工*, 2012, 41(11): 1865-1871, 1871. Kang Wanli, Zhang Lei, Meng Lingwei, et al. The study of static adsorption of the amphiphilic polymer on rocks and minerals [J]. *Ap-*

- plied Chemical Industry, 2012, 41(11): 1 865-1 867, 1 871.
- [9] 付京, 宋考平, 王志华, 等. 高分子质量聚合物溶液与二类油层匹配性研究[J]. 特种油气藏, 2015, 22(2): 129-132.
Fu Jing, Song Kaoping, Wang Zhihua, et al. Research on compatibility between high molecular polymer solution and type-II oil layer[J]. Special Oil & Gas Reservoirs, 2015, 22(2): 129-132.
- [10] 李方, 李干佐, 汪汉卿, 等. 荧光和动态光散射方法研究两性表面活性剂胶束的聚集和相互作用[J]. 高等学校化学学报, 1998, 19(7): 1 117-1 120.
Li Fang, Li Ganzuo, Wang Hanqing, et al. Studies on the aggregation and interaction of DDAPS micelles with fluorescence and light-scattering methods[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1998, 19(7): 1 117-1 120.
- [11] Zhang Q, Chen Z, Li Z. Simulation of tin penetration in the float glass process(float glass tin penetration)[J]. Applied Thermal Engineering, 2011, 31(6): 1 272-1 278.
- [12] Amiji M M. Pyrene fluorescence study of chitosan self-association in aqueous solution[J]. Carbohydrate Polymer, 1995, 26(3): 211-220.
- [13] Fisher A, Houzelle M C, Hubert P, et al. Detection of intramolecular associations in hydrophobically modified pectin derivatives using fluorescent probes[J]. Langmuir, 1998, 14(16): 4 482-4 498.
- [14] Kratz K, Hellweg T, Eimer W. Structural changes in PNIPAM microgel particles as seen by SANS, DLS, and EM techniques[J]. Polymer, 2001, 42(15): 6 631-6 639.
- [15] Minatti E, Viville P, Borsali R, et al. Micellar morphological changes promoted by cyclization of PS-b-PI copolymer: DLS and AFM experiments[J]. Macromolecules, 2003, 36(11): 4 125-4 133.
- [16] Biggs S, Selb J, Candau F. Effect of surfactant on the solution properties of hydrophobically modified polyacryamide [J]. Langmuir, 1992, 3(8): 838-847.
- [17] Ji Y, Kang W, Liu S, et al. The relationships between rheological rules and cohesive energy of amphiphilic polymers with different hydrophobic groups [J]. Journal of Polymer Research, 2015, 22(3): 1-7.
- [18] Yusa S I, Hashidzume A, Morishima Y. Interpolymer Association of cholesterol pendants linked to a polyelectrolyte as studied by quasielastic light scattering and fluorescence techniques [J]. Langmuir, 1999, 15(26): 8 826-8 831.
- [19] 耿同谋, 吴文辉. 荧光探针研究P(AM/NaAA/DiC₆AM)在水溶液中的缔合行为[J]. 华东理工大学学报: 自然科学版, 2006, 32(2): 150-154.
Geng Tongmou, Wu Wenhui. Associating behaviors in aqueous solution of twin-tailed hydrophobically associating water-soluble terpolymers P(AM/NaAA/DiC₆AM) utilizing fluorescence probe [J]. Journal of East China University of Science and Technology: Natural Science Edition, 2006, 32(2): 150-154.
- [20] 耿同谋. P(AM/NaAA/DiACn)与十二烷基硫酸钠的相互作用[J]. 应用化工, 2009, 38(9): 1 286-1 288.
Geng Tongmou. Interactions between P(AM/NaAA/DiACn) and sodium dodecyl sulfate [J]. Applied Chemical Industry, 2009, 38(9): 1 286-1 288.
- [21] 王增林, 宋新旺, 祝仰文, 等. 海上油田二元复合驱提高采收率关键技术——以埕岛油田埕北1区西部Ng₄-5砂层组为例[J]. 油气地质与采收率, 2014, 21(2): 5-9.
Wang Zenglin, Song Xinwang, Zhu Yangwen, et al. Study on key techniques of surfactant-polymer flooding for offshore field-case of sand groups of Ng₄-5 in western Chengbei1 block, Chengdao oilfield [J]. Petroleum Geology and Recovery Efficiency, 2014, 21(2): 5-9.

编辑 常迎梅