

pH响应乳液型聚丙烯酰胺的制备及其应用研究

李彦萍, 刘 娅, 鲁红升*

(西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500)

摘要:为改善聚丙烯酰胺类乳液减阻剂的溶解性和稳定性,合成了pH刺激响应型表面活性剂的乳化剂,并合成具有pH响应能力的改性聚丙烯酰胺乳液。研究了油水比、乳化剂质量分数对乳液稳定性的影响,使用反相乳液聚合法得到改性聚丙烯酰胺乳液,最佳聚合条件为油水比为0.82、乳化剂质量分数为3%。利用FT-IR及¹H-NMR对表面活性剂及聚合物的结构进行表征。结果表明,0.5%的改性聚丙烯酰胺乳液在pH小于6或大于8的水中可迅速破乳并溶解,在30s内便能迅速起黏,并在1min内达到最大黏度。用pH10的水配制质量分数为0.5%的聚合物溶液,减阻率能达到63%;在盐水中减阻率达到60%。

关键词:聚丙烯酰胺;pH响应表面活性剂;反相乳液聚合;减阻剂

中图分类号:TE39;O631

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2023)02-0167-06

DOI:10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2023.02.032

Preparation and application of pH-responsive polyacrylamide emulsion

LI Yan-ping, LIU Ya, LU Hong-sheng*

(College of Chemistry & Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: To improve the dissolution and stabilization of polyacrylamide-based emulsion drag reducer, pH-responsive surfactant is synthesized, and used as emulsifier to synthesize a modified polyacrylamide emulsion with pH sensitivity through inverse emulsion polymerization method. The effects of oil-water ratio and emulsifier dosage on the stability of the emulsion are investigated, and the optimal oil-water ratio and emulsifier dosage are confirmed as 0.82 and 3wt%, respectively. The structures of the surfactant and the polymer are characterized by FT-IR and ¹H-NMR. The modified polyacrylamide emulsion with a dosage of 0.5 wt% can rapidly break and dissolve in water with pH < 6 or > 8. The solution can quickly start to thicken within 30 s and reach the maximum viscosity within 1 min. The polymer solution with a mass concentration of 0.5% that is formulated in water with pH = 10 can achieve a reduction rate of 63%, and can lead to a reduction rate of 60% in saltwater.

Key words: polyacrylamide; pH-responsive surfactant; inverse emulsion polymerization; drag reducer

随着我国页岩气等非常规资源的不断发现与开发,基于聚丙烯酰胺类的减阻剂因其水溶性良好、减阻率高^[1-4],在油气田酸化压裂等领域得到广泛应用^[5]。由于大规模水力压裂技术的推广,大量高含盐的压裂返排液将进行重复利用。常见的减阻剂在高盐浓度的返排液中溶解较慢,增黏和减阻性能受到影响^[6]。开发速溶、高效减阻、响应外界刺激的减阻剂以适应复杂压裂环境及恶劣水质的聚合物减阻剂是研究热点之一^[1,7]。据文献[8]中报道,粉剂型产品由于溶解速度慢导致聚合物增黏较慢、易产生鱼眼堵塞管线等;乳液型产品溶解速度较快,可直接加入至压裂液中。但需要加入破乳剂来调整乳剂的稳定性,且储存过程中易破乳分层甚至失效^[9-12]。

近年来,刺激响应乳液引起了研究者们大量关注^[13-14]。刺激响应型表面活性剂可以根据外部刺激条件发生特定的结构变化,从而实现乳液相反转或破乳。笔者合成一种pH响应型表面活性剂作为乳化剂来稳定W/O型丙烯酸-丙烯酸-2-丙烯酸酰胺-2-甲基丙磺酸单体乳液,并进行反相乳液聚合,得到具有pH响应能力的改性聚丙烯酰胺乳液。该乳液展现出了使用便捷性、速溶性及良好的减阻性。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

实验原料:白油7号、span80,均为工业级,四川申和新材料科技有限公司生产;聚丙烯酰胺(AM)、丙

收稿日期:2022-02-25;修回日期:2022-12-04

基金项目:四川省杰出青年基金(2019JDJQ0047)

作者简介:李彦萍(1998-),女,硕士研究生,研究方向为油气田应用化学,1960872434@qq.com;鲁红升(1979-),男,博士,教授,博士生导师,主要从事智能开关材料及油田化学方面的研究,通讯联系人,hshlu@163.com。

烯酸(AA)、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)、氢氧化钠(NaOH)、氯化钠、氯化钙(均为AR级)、盐酸(36%~38%),成都科龙化工试剂厂生产;油酸(HOA, 99%)、聚醚胺(D230, 98%)、焦亚硫酸钠(MBS, 99%)、叔丁基过氧化氢(TBHP, 70%)、溴化钾、氘代氯仿(CDCl₃, 99.8%),上海阿拉丁生化科技股份有限公司生产。

实验仪器:AMGEVOSFL 无目镜倒置荧光数码显微镜,美国AMG公司生产;WQF-520 傅里叶红外光谱仪,北京瑞利分析仪器有限公司生产;核磁共振波谱仪,瑞士布鲁克公司生产;DDS-11A 电导率仪,上海雷磁仪器试剂公司生产;pHS-3e 型 pH 测试仪,上海仪电科学仪器股份有限公司生产;ZNN-D6B 型六速旋转黏度计,青岛同春石油仪器公司生产;ZEISS EVO MA15 扫描电镜,德国 Zeiss 公司生产;HAMZ-IV 型压裂液管路摩阻测定仪,江苏宁博机械制造有限公司生产。

1.2 实验方法

1.2.1 表面活性剂 D-OA 的合成与表征

HOA 与 D230 以摩尔比 2:1 混合,40℃ 磁力搅拌 2 h,得到 D230 和 HOA 的复合物 D-OA。利用红外光谱仪和核磁共振仪对 D-OA 进行结构表征。

1.2.2 (AM/AA/AMPS)乳液的制备

称取适量的去离子水、AM、AA、AMPS 置于烧杯中[$n(\text{AM}):n(\text{AA}):n(\text{AMPS})=1:0.02:0.2$],加入适量的 D-OA 复合物,再用 NaOH 调节 pH,搅拌均匀。随后称取一定量的白油加入烧杯中,25℃ 下搅拌 30 min 得到乳液,总单体质量分数为 25%,油水比为 0.82。

1.2.3 P(AM/AA/AMPS)聚合物乳液的合成与表征

室温下,向上述乳液中通 N₂ 30 min。控温至 15℃ 以下,加入 TPHP 和 MBS[$m(\text{TPHP}):m(\text{MBS})=1:0.45$,占单体总质量的 0.01%]引发反应,使温度在 10~20 s 内以 0.1℃ 的速度增加,最高为 40℃,反应 3 h 得到聚合物乳液。作为对照,在聚合得到的 P(AM/AA/AMPS)聚合物乳液中加入破乳剂 span80,得到常规的乳液聚合物。将 P(AM/AA/AMPS)聚合物乳液用无水乙醇反复洗涤,真空干燥至恒重得到固体聚合物。用红外光谱仪对聚合物结构进行表征。

1.2.4 pH 和电导率

分别用 pHS-3e 型 pH 计和 DDS-11A 电导率仪

测定 pH 变化过程中体系电导率的变化情况,通过电导率的数值反映乳状液的类型。

1.2.5 乳液的形貌和粒径表征

通过 Model EVOS FL 荧光显微镜观察单体乳液形貌和液滴大小,并利用 Image-Pro Plus 6.0 软件对液滴的直径数据进行统计分析。

1.2.6 乳液稳定性指数测定

将配制好的单体乳液在 25℃ 下静置,记录一定时间下乳化层的变化,计算乳液稳定性指数 $V^{[15]}$:

$$V = V_t/V_0 \quad (1)$$

式中: V_0 为初始乳化层体积; V_t 为 t 时乳化层体积。

1.2.7 减阻剂的性能评价

参考行业标准 NB/T 14003.1—2015,在常温下用管路摩阻仪分别测试设定流速下清水和滑溜水在管路中稳定时的压差,计算液体的减阻率(DR):

$$DR = (\Delta p_1 - \Delta p_2)/\Delta p_1 \times 100\% \quad (2)$$

式中:DR 为室内滑溜水对清水的减阻率,%; Δp_1 为清水流经管路时的压差,Pa; Δp_2 为滑溜水流经管路时的压差,Pa。

1.2.8 黏度的测定

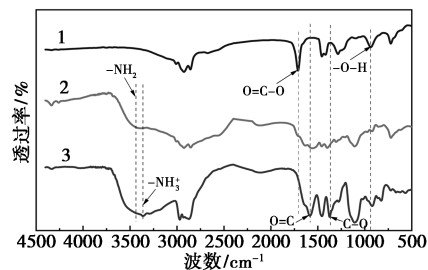
使用六速旋转黏度计(ZNN-D6B),在 25℃、剪切速率为 170 s⁻¹下测定聚合物水溶液的黏度。

2 结果与讨论

2.1 表面活性剂 D-OA 的合成表征与 pH 响应能力研究

2.1.1 表面活性剂 D-OA 的合成与表征

通过 FT-IR 对 HOA、D230 和 D-OA 的化学结构进行了对比分析,结果如图 1 所示。由图 1 可知,HOA 谱图中 1 710 cm⁻¹ 及 937 cm⁻¹ 分别对应羧酸 C=O 的伸缩振动峰及 O=C—OH 的特征吸收峰,表明 HOA 中不存在解离的羧酸根。相较于 HOA,在 D-OA 谱图中 1 710 cm⁻¹ 及 937 cm⁻¹ 的特征吸收峰消失,于 1 581 cm⁻¹ 及 1 373 cm⁻¹ 处对应出现 C=O



1—HOA;2—D230;3—D-OA

图 1 HOA、D230 及 D-OA 的红外分析图

及 $O=C-O$ 的特征吸收峰,表明 $-COOH$ 转变为 $-COO^-$ 。D230 谱图中,于 $3\ 436\ cm^{-1}$ 处出现 $-NH_2$ 的特征吸收峰。相较于 D230,在 D-OA 谱图中 $-NH_2$ 的特征吸收峰消失,于 $3\ 362\ cm^{-1}$ 处出现 $-NH_3^+$ 的特征吸收峰。表明 D-OA 成功合成^[16]。

进一步通过 1H NMR 对 HOA 和 D-OA 的化学结构进行表征,结果如图 2 所示。由图 2 可知,HOA 谱图中靠近 $-COOH$ 基团的 2 组亚甲基的 H 质子 (a 和 b) 信号,分别出现在化学位移 δ 为 2.37 ppm 和 1.65 ppm 处。相较于 HOA 谱图,D-OA 谱图中靠近 $-COOH$ 的 2 组亚甲基的 H 质子的化学位移向高场移动,分别出现在化学位移 δ 为 2.15 ppm (c) 和 1.56 ppm (d) 处,表明了 $-COOH$ 向 $-COO^-$ 的转变^[16]。综上所述,成功制备了 D-OA。

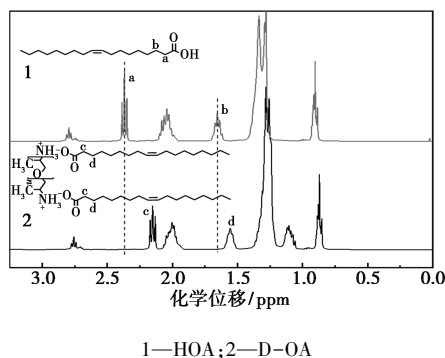


图 2 HOA 和 D-OA 核磁氢谱对比图
(Bruker 400 MHz, $CDCl_3$)

2.1.2 表面活性剂 D-OA 的 pH 响应行为研究

配制质量分数为 1% 的 D-OA 水溶液,通过 $HCl/NaOH$ 来调控 pH,不同 pH 下 D-OA 水溶液外观如图 3 所示。D-OA 水溶液的初始 pH 为 8.78, D-OA 溶于水,无沉淀;降低 pH 至 4 时,有不溶物出现,溶液变得浑浊;当提高 pH 至 10 时,水溶液变得透明。说明 D-OA 的水溶性能够通过 pH 调控发生变化,具有 pH 响应性。

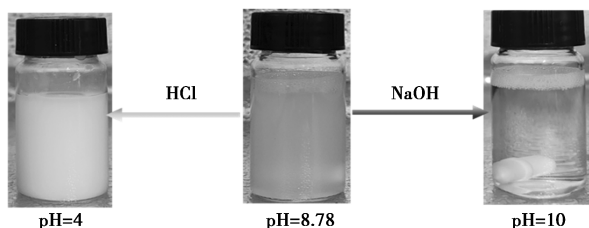


图 3 不同 pH 下 D-OA 水溶液外观图

由文献^[16]得知,HOA 的 pK_a 值为 4.99, D230 的 pK_{a1} 和 pK_{a2} 值分别为 9.985 和 9.383, HOA 和

D230 的分布曲线如图 4 所示。由图 4 中可以看出, D-OA 的结构会随 pH 的变化而变化。当 pH 为 8.78 时, D-OA 的主要存在形式以 OA^- 、 $D230^{2+}$ 和 $D230^+$ 离子对形式存在。之后升高 pH 至 10, $D230^{2+}$ 几乎完全被去质子化,变为中性的 D230。D-OA 体系转变为油酸钠和 D230 的混合体系,油酸钠和 D230 均具有较好的水溶性,体系转变为透明的水溶液。当降低 pH 至 4 时, D-OA 主要以 HOA 和 $D230^{2+}$ 为主要存在形式,不溶于水的 HOA 析出,溶液变得浑浊。

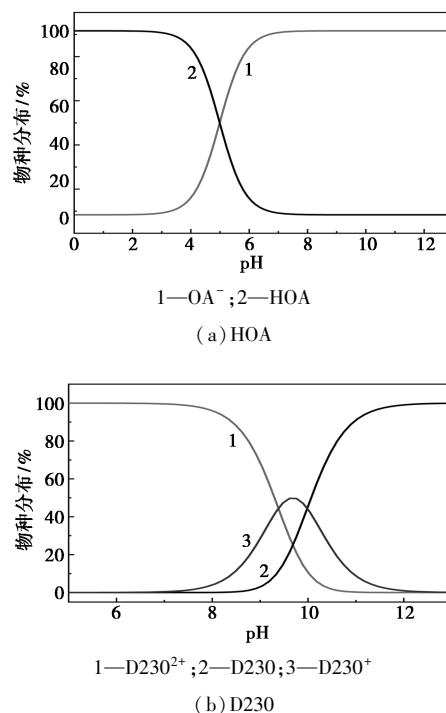


图 4 HOA 和 D230 的物种分布图

2.2 单体 (AM/AA/AMPS) 乳液的 pH 响应性研究

D-OA 的 pH 响应性使其在不同 pH 下表现出不同的乳化能力,且稳定的乳液类型不同。固定油水比为 1、D-OA 质量分数为 2%,制备了一系列不同 pH 的单体乳液,研究 pH 对乳液类型的影响。采用电导率法对乳液类型进行判断,乳液外观和粒径分布如图 5 所示。由图 5 中可以看出,在 pH 为 2~5 时,乳液为 O/W 型。具体来说,当 pH=4 时,乳液平均粒径为 $1.61\ \mu m$;当 pH=5.5 时,油相和水相分别存在,并没有乳液形成;当 pH 为 6~8 时,乳液为 W/O 型,在 pH=7 时,乳液平均粒径为 $0.75\ \mu m$;当 pH 为 9~10 时,乳液为 O/W 型,在 pH=9 时,乳液的平均粒径为 $2.15\ \mu m$ 。

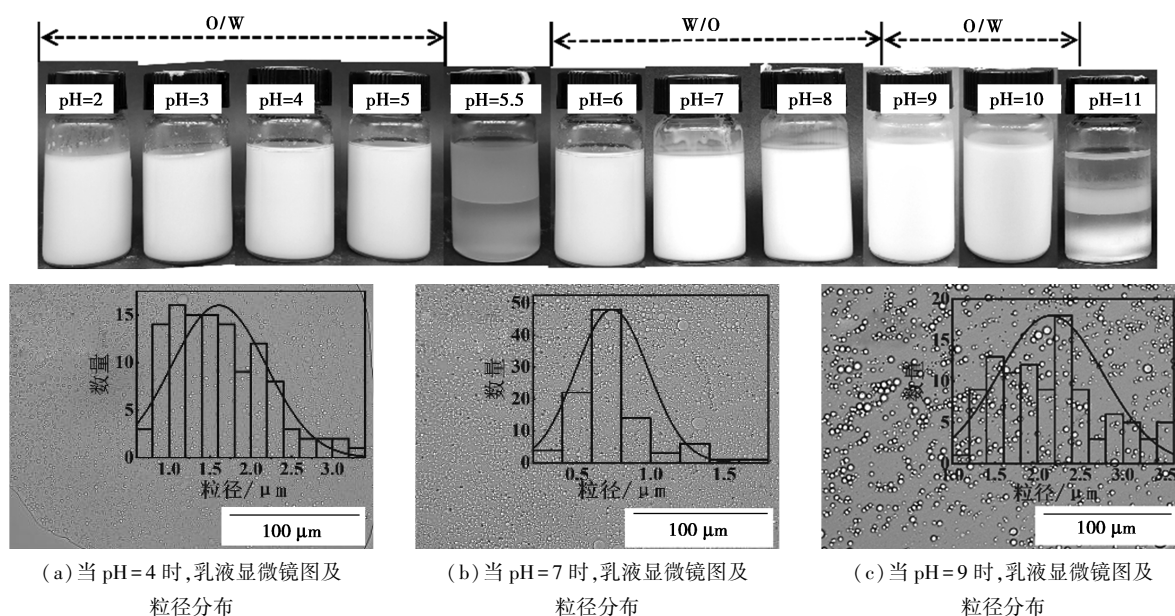


图 5 单体乳液外观和粒径分布图

为了进一步准确确定乳液发生相变的 pH,测量了乳液在不同 pH 下的电导率,结果如图 6 所示。由图 6 中可以看出,当 pH 为 8 时,乳液的电导率为 0 mS/cm。其连续相为白油,没有导电性,因此,该乳液是一个 W/O 乳液;当乳液 pH 为 9.02 时,电导率为 0.20 mS/cm,表明该 pH 下发生相转变;pH 大于 9.02 的乳液具有高导电性,表明形成了 O/W 乳状液。综上可得,当 pH 为 6~8 时,乳状液以 W/O 的形式存在,当 pH>8 时,乳状液发生转相,为 O/W 乳状液。因此,只有当水相 pH 为 6~8 时,才能发生反相乳液聚合,后续实验将固定 pH 为 7。

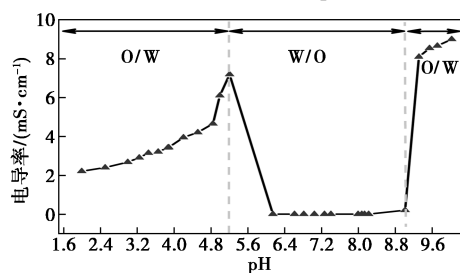


图 6 不同 pH 下乳液的电导率

2.3 单体乳液的稳定性研究

2.3.1 油水比对乳液稳定性的影响

单体乳液的稳定性是反相乳液聚合成功的关键因素。配制了不同油水比下,单体溶液与白油形成的一系列单体乳液,记录单体乳液放置 12 h 后的析油析水量,计算乳液的稳定性系数,其中乳化剂 D-OA 质量为总质量的 2%。油水比对乳液稳定性的影响如表 1 所示。由表 1 中可以看出,乳液在油水比为 0.82 和 1 时,乳液的稳定性系数 V 均

为 1,乳液稳定性良好。因此,选取油水比为 0.82 进行后续实验。

表 1 油水比对乳液稳定性的影响

油水比	乳液稳定性系数 V	油水比	乳液稳定性系数 V
0.43	0.49	1.22	0.80
0.67	0.59	1.50	0.73
0.82	1.00	2.33	0.70
1.00	1.00		

2.3.2 乳化剂质量分数对乳液稳定性的影响

配制 D-OA 质量分数分别为 1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4% 的一系列单体乳液,观察单体乳液的稳定性系数随 D-OA 质量分数的变化情况,结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,乳液随着乳化剂质量分数的增加而变得稳定,且当 D-OA 的质量分数为 3% 时,单体乳液的稳定性系数 V 为 1,稳定性良好。故选取 D-OA 质量分数为 3% 进行后续聚合实验。

表 2 乳化剂用量对乳液稳定性的影响

乳化剂浓度/%	乳液稳定性系数 V	乳化剂浓度/%	乳液稳定性系数 V
1.0	0.08	3.0	1.00
1.5	0.47	3.5	1.00
2.0	0.77	4.0	1.00
2.5	0.85		

2.4 P(AM/AA/AMPS)的合成与表征

将前期得到的稳定性较好的单体乳液进行反相乳液聚合,得到反相聚合物乳液。P(AM/AA/

AMPS) 的红外光谱图如图 7 所示。由图 7 可知, $3\ 440\ \text{cm}^{-1}$ 为 $-\text{NH}_2$ 的伸缩振动峰, $3\ 207\ \text{cm}^{-1}$ 为 $-\text{NH}$ 的伸缩振动; $2\ 944\ \text{cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}_2$ 的饱和特征吸收峰; $1\ 675\ \text{cm}^{-1}$ 为 $\text{O}=\text{C}-\text{NH}$ 的特征吸收峰; $1\ 455\ \text{cm}^{-1}$ 为 $-\text{CH}$ 的特征吸收峰; $1\ 320\ \text{cm}^{-1}$ 为 $-\text{C}-\text{O}-$ 的特征吸收峰; $1\ 203\ \text{cm}^{-1}$ 为 AMPS 中 $\text{S}=\text{O}$ 的特征吸收峰^[17]; $1\ 043\ \text{cm}^{-1}$ 为 AMPS 中 $-\text{S}-\text{O}$ 的特征吸收峰; $536\ \text{cm}^{-1}$ 为 AMPS 中 $\text{C}-\text{S}$ 的特征吸收峰, 表明成功合成 $\text{P}(\text{AM}/\text{AA}/\text{AMPS})$ ^[18-21]。

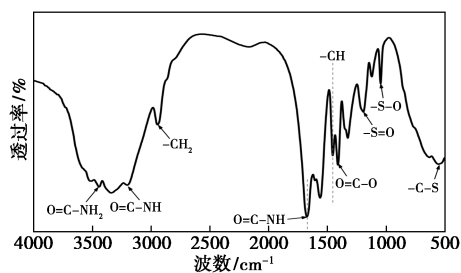
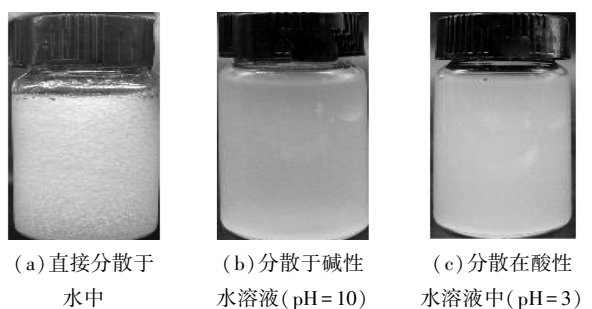


图 7 $\text{P}(\text{AM}/\text{AA}/\text{AMPS})$ 的红外光谱图

2.5 $\text{P}(\text{AM}/\text{AA}/\text{AMPS})$ 聚合物性能评价

2.5.1 $\text{P}(\text{AM}/\text{AA}/\text{AMPS})$ 聚合物乳液的 pH 响应性能

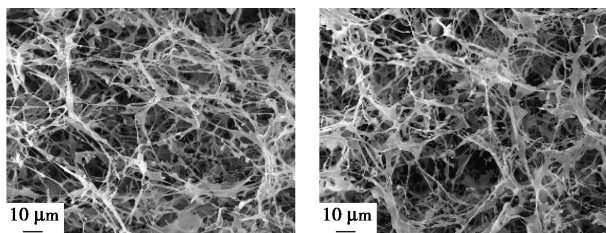
取聚合物乳液分散至不同 pH 的水中, 对其聚合物溶液的照片和 SEM 进行观察, 结果如图 8 所示。从图 8(a) 中可以看出, 聚合物乳液直接加入水中不能分散, 可以清楚地看到乳液液滴的存在。从图 8(b) 和图 8(c) 中可以看出, 在酸性或碱性条件下, 聚合物乳液以网状形式存在于水溶液中, 表明聚



(a) 直接分散于水中

(b) 分散于碱性水溶液 (pH=10)

(c) 分散在酸性水溶液中 (pH=3)



(d) pH=10 时聚合物水溶液 SEM 图

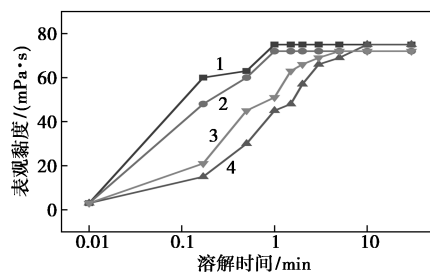
(d) pH=3 时聚合物水溶液 SEM 图

图 8 不同 pH 环境下聚合物水溶液的照片及 SEM 图像

合物在水中完全溶解。说明合成的聚合物乳液具有 pH 响应性。

2.5.2 $\text{P}(\text{AM}/\text{AA}/\text{AMPS})$ 聚合物的快速溶解增稠性能

提高溶解速度是提高聚合物应用潜力的关键。pH 响应的乳液聚合物、常规乳液聚合物和常规粉末聚合物在水中的溶解效率如图 9 所示。由图 9 中可以看出, 在酸性或碱性条件下, pH 刺激的乳液聚合物在 10 s 内迅速起黏, 1 min 时达到最大黏度。相比之下, 常规乳液聚合物和常规粉剂分别在 5 min 和 10 min 后获得最大黏度。表明 pH 响应的乳液聚合物具有良好的快速溶解性能。



1—pH 响应乳液型聚丙烯酰胺 (pH=10);

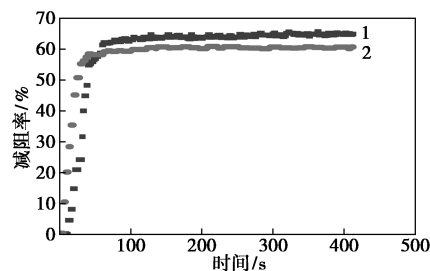
2—pH 响应乳液型聚丙烯酰胺 (pH=4);

3—传统乳液型聚丙烯酰胺; 4—传统粉末型聚丙烯酰胺

图 9 不同类型聚合物的溶解时间 (固定聚合物有效质量分数为 0.5%)

2.5.3 $\text{P}(\text{AM}/\text{AA}/\text{AMPS})$ 聚合物减阻性能评价

将聚合物乳液加入至 pH=10 的水中, 使聚合物质量分数为 0.5%, 在室温下测定溶液减阻率, 结果如图 10 所示。从图 10 中可以看出, 60 s 内减阻率由 0 升高至 63%, 并保持稳定。同时, 测试了其在盐水中的溶解性和减阻性能, 盐水配方为 50 000 mg/L NaCl+3 000 mg/L CaCl₂, 调节 pH 到 10。结果发现, 聚合物水溶液最终减阻率达 60% 左右, 且能在测试时间内保持稳定, 表明其在模拟高含盐返排液条件下仍能发挥出较好的减阻性能, 抗盐性能良好。



1—pH=10 的清水; 2—pH=10 的盐水

图 10 不同时间下聚合物的减阻率

3 结论

(1) 合成了一种 pH 响应型表面活性剂作为乳化剂来稳定 W/O 丙烯酰胺单体乳液, 并进行反相乳液聚合, 得到具有 pH 响应能力的聚丙烯酰胺乳液。

(2) 聚合物乳液溶解在 $\text{pH} > 8$ 和 $\text{pH} < 6$ 的水中即可得到聚合物溶液。与常规的粉剂和乳剂相比, 该聚合物体系展现出了使用便捷性和速溶性, 在 1 min 内便能快速起黏。为开发性能优良的新型聚丙烯酰胺聚合物体系提供了方向。

(3) 在聚合物质量分数为 0.5% 的情况下, 于 $\text{pH} = 10$ 的水中, 1 min 内减阻率可达到 63%; 在模拟高含盐返排液条件下, 减阻率仍能达到 60%, 满足了滑溜水减阻剂的一般要求, 具有很好的应用价值。

参考文献

- [1] 李远照, 李婷, 王犁, 等. 基于刺激响应策略的可控滑溜水研究 [J]. 钻井液与完井液, 2020, 37(6): 784-788.
- [2] 贾金亚, 魏娟明, 贾文峰, 等. 页岩气压裂用滑溜水胶液一体化稠化剂研究 [J]. 应用化工, 2019, 48(6): 1247-1250.
- [3] 姚奕明, 魏娟明, 杜涛, 等. 深层页岩气压裂滑溜水技术与应用 [J]. 精细石油化工, 2019, 36(4): 15-19.
- [4] 蒋其辉, 杨向同, 于筱溪, 等. 国内外滑溜水减阻剂研究进展 [J]. 化学工业与工程, 2022, 39(2): 76-83.
- [5] 刘倩, 管保山, 刘玉婷, 等. 滑溜水压裂液用减阻剂的研究与应用进展 [J]. 油田化学, 2020, 37(3): 545-551.
- [6] Jing X, Liu Y, Li W, *et al.* Using water-miscible nonionic hydrophobic monomer associating HPAM as drag reducing agent [J]. J Appl Polym Sci, 2019, 136(48): 48362.
- [7] 彭飞, 方波, 卢拥军, 等. 四元两性疏水聚合物溶液流变和减阻性能 [J]. 钻井液与完井液, 2016, 33(1): 92-96.
- [8] Scott A J, Romero-Zerón L, Penlidis A. Evaluation of polymeric materials for chemical enhanced oil recovery [J]. Processes, 2020, 8(3): 361.
- [9] 刘甜甜, 白梦迪, 韩鑫, 等. 影响油水乳液液转相点的因素研究 [J]. 广东化工, 2016, 43(15): 42-43.
- [10] 韩洪升, 崔玮琳, 宋灵剑. 亲水性破乳剂对油水乳液液流变影响的实验研究 [J]. 中国石油和化工标准与质量, 2013, 34(5): 19-20.
- [11] 李树刚, 魏振吉, 孙中磊, 等. 油包水型乳化压裂液配方研究及性能评价 [J]. 天然气与石油, 2012, 30(5): 63-7+109.
- [12] Sanders M, Felling K, Thomson S, *et al.* Dry polyacrylamide friction reducer: Not just for slick water [C]. Proceedings of the SPE Hydraulic Fracturing Technology Conference, F, 2016. D011S002R009.
- [13] 宋玉新, 田森林, 李英杰, 等. 环境刺激响应型乳液体系的研究现状 [J]. 化工进展, 2017, 36(S1): 380-387.
- [14] 龚成易, 于浩, 王琦琦, 等. 刺激响应性 Pickering 乳液及其应用研究进展 [J]. 日用化学工业, 2021, 51(6): 554-563.
- [15] 张洪涛, 黄锦霞编著. 乳液聚合新技术及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [16] Wang L, Guan X, Zheng C, *et al.* New low-energy method for nanoemulsion formation: pH regulation based on fatty acid/amine complexes [J]. Langmuir, 2020, 36(34): 10082-10090.
- [17] 陈馥, 杨晓春, 刘福梅, 等. AM/AMPS/AA 三元共聚物压裂液稠化剂的合成 [J]. 钻井液与完井液, 2010, 27(4): 71-3+100-1.
- [18] Song H, Zhang S, Ma X, *et al.* Synthesis and application of starch-graft-poly (AM-co-AMPS) by using a complex initiation system of CS-APS, Carbohyd [J]. Polym, 2007, 69: 189-95.
- [19] Abdollaht Z, Frounchi M, Dadbin S. Synthesis, characterization and comparison of PAM, cationic PDMC and P (AM-co-DMC) based on solution polymerization [J]. J Ind Eng Chem, 2011, 17(3): 580-586.
- [20] Gui Z, Qian J, An Q, *et al.* Synthesis, characterization and flocculation performance of zwitterionic copolymer of acrylamide and 4-vinylpyridine propylsulfobetaine [J]. Eur Polym J, 2009, 45(5): 1403-1411.
- [21] Ma J, Zhang H, Tan M, *et al.* Synthesis, characterization, and flocculation performance of anionic polyacrylamide P (AM-AA-AMPS) [J]. J Appl Polym Sci, 2013, 129(4): 1984-1991. ■
- [4] Zhang C, Su M, He Y, *et al.* Conformational flexibility facilitates self-assembly of complex DNA nanostructures [J]. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2008, 105(31): 10665-10669.
- [5] Zhang C, Ko S H, Su M, *et al.* Symmetry controls the face geometry of DNA polyhedra [J]. Journal of the American Chemical Society, 2009, 131(4): 1413-1415.
- [6] He Y, Su M, Fang P A, *et al.* On the chirality of self-Assembled DNA octahedra [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 122(4): 760-763.
- [7] Lu C H, Bilha W, Itamar W. DNA nanotechnology: From sensing and DNA machines to drug-delivery systems [J]. ACS Nano, 2013, 7(10): 8320-8332.
- [8] Jiang L, Fan C H, Pei H, *et al.* Smart drug delivery nanocarriers with self-assembled DNA nanostructures [J]. Advanced Materials, 2013, 25(32): 4386-4396.
- [9] Yan J, Hu C Y, Liu X W, *et al.* Recent developments of new DNA origami nanostructures for drug delivery [J]. Current Pharmaceutical Design, 2015, 21(22): 3181-3190.
- [10] Chao J, Liu H J, Su S, *et al.* Structural DNA nanotechnology for intelligent drug delivery [J]. Small, 2014, 10(22): 4626-4635.
- [11] Zhou F, Sun W, Karen B Ricardo, *et al.* Programmably shaped carbon nanostructure from shape-conserving carbonization of DNA [J]. ACS Nano, 2016, 10(3): 3069-3077.
- [12] Je Moon Yun, Kyoung Nan Kim, Ju Young Kim, *et al.* DNA origami nanopatterning on chemically modified graphene [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 124(4): 936-939.
- [13] Evi S, Thomas G M, Florian P, *et al.* Facile and scalable preparation of pure and dense DNA origami solutions [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2014, 53(47): 12735-12740.
- [14] Alan S, Erik B, Högberg B. Purification of functionalized DNA origami nanostructures [J]. ACS Nano, 2015, 9(5): 4968-4975.
- [15] Suchetan P, Deng Z T, Wang H N, *et al.* DNA Directed self-assembly of anisotropic plasmonic nanostructures [J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(44): 17606-17609.
- [16] Jaswinder S, Rahul C, Casper S A, *et al.* Toward reliable gold nanoparticle patterning on self-assembled DNA nanoscaffold [J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 130(25): 7820-7821. ■

(上接第 166 页)