

# 非聚醚型 O/W 稠油破乳剂的合成与性能研究

郭睿, 张菲\*, 王晓霞, 祁文杰, 唐宏科

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

**摘要:**以苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为合成单体, 利用氧化还原引发剂过硫酸铵/亚硫酸氢钠并通过乳液聚合法合成了 O/W 稠油破乳剂, 并用红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行了表征。研究了反应温度、反应时间、乳化剂用量和单体质量分数对产率的影响。通过正交实验确定出最佳反应条件。破乳性能测试表明, 在最佳条件下合成的 O/W 破乳剂的脱水率达到 85.2%, 水中含油量为 53 mg/L, 破乳性能优于工业上用的 OX-932 破乳剂, 该 O/W 破乳剂对胜利油田孤东稠油具有良好的破乳效果。

**关键词:** O/W 稠油破乳剂; 苯乙烯; 甲基丙烯酸丁酯; 丙烯酰胺; 乳液聚合法; 甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵  
**中图分类号:** TE624.1      **文献标志码:** A      **文章编号:** 0253-4320(2015)11-0095-04  
**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2015.11.022

## Synthesis and properties of non-polyether O/W heavy demulsifier

GUO Rui, ZHANG Fei\*, WANG Xiao-xia, QI Wen-jie, TANG Hong-ke

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry & Technology for Chemical Industry, Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

**Abstract:** Redox initiator ammonium persulfate/sodium bisulfite is used to synthesize non-polyether O/W heavy demulsifier by emulsion polymerization, using styrene, butyl methacrylate, acrylamide and methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride as monomers. The structure is characterized by infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance spectroscopy. The factors affecting the conversion including reaction temperature, emulsifier dosage, initiator dosage and monomer concentration, are studied. By using orthogonal experiment, the optimal reaction conditions are determined as follows: 65°C of reaction temperature, 1.6% (the total quality system) of emulsifier dosage, 1.0% (the total mass of the monomers) of initiator dosage and 30% of monomer concentration. Performance tests show that under the appropriate condition of demulsification, the dehydration rate of O/W demulsifier is 85.2% and the oil content in water is 53 mg/L. The O/W demulsifier exhibits superior performance to that of industrial demulsifier OX-932. Moreover, this O/W demulsifier has good demulsification effect for Gudong heavy oil in Shengli oilfield.

**Key words:** O/W heavy oil demulsifier; styrene; butyl methacrylate; acrylamide; an emulsion polymerization method; methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride

目前我国大部分油田已进入了高含水期, 原油乳状液由 W/O 型转为 O/W 型, 随着采油技术的不断强化, 使得原油采出液组成和结构发生了变化, 原油乳状液变得更加稳定, 破乳难度越来越大, 所以要求开发新型高效 O/W 稠油破乳剂以适应油田建设发展的需要<sup>[1-5]</sup>。

稠油中胶质和沥青质质量分数很高, 沥青质中含有的羟基比胶质的多, 分子间氢键作用更强烈, 更容易造成原油黏稠<sup>[6]</sup>, 加之使用热采等技术使稠油乳化性增强, 乳状液稳定性好, 破乳更加困难。对于水包稠油乳液的破乳, 若合成的破乳剂带正电荷, 就可以中和油滴的负电荷<sup>[7]</sup>, 压缩破坏双电层, 减弱界面膜强度, 使乳液液滴相互碰撞聚结, 达到破乳效果。若合成的破乳剂具有多分支结构, 多分支结构在油水界面占有面积增加, 具有良好的润湿性能, 更容易吸附于油水界面, 降低了界面膜的表面能<sup>[8-9]</sup>, 提高破乳效果。若共聚物中引入与原油结构更接近

的苯乙烯单体, 可以增加破乳剂的极性和芳香性<sup>[10]</sup>, 降低沥青质等天然乳化剂, 提高破乳效果。李明远<sup>[11]</sup>等研究发现, 原油乳状液的稳定作用主要取决于含氧基团, 如—C=O 等, 所以在共聚物中引入—C=O 基团, 根据相似相溶原理, 因此增加了破乳剂在原油中的溶解性, 提高破乳效果。

笔者以苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为合成单体, 采用氧化还原引发剂, 通过乳液聚合法合成了 O/W 稠油破乳剂, 并对胜利油田孤东稠油进行了破乳性能测试。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂及仪器

甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)水溶液(质量分数为 75%), 工业级; 丙烯酰胺(AM)、苯乙烯(ST)、甲基丙烯酸丁酯(BMA)、过硫酸铵、亚硫酸氢钠、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)、Span 80、

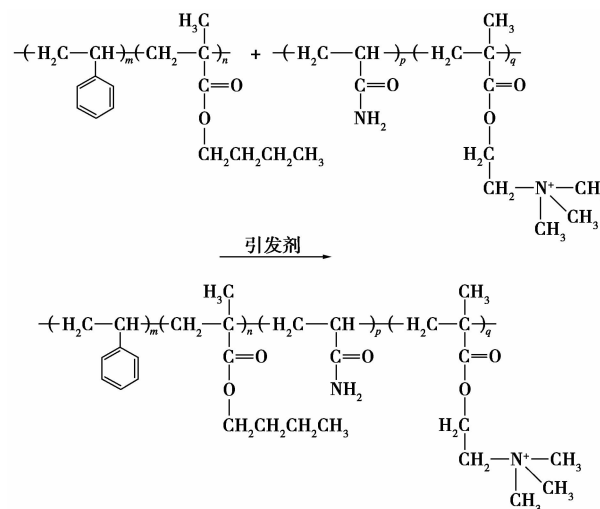
十二烷基硫酸钠(SDS),分析纯。

傅里叶红外光谱仪,VECTOR-22型;400 MHz核磁共振波谱仪,ADVANCE III 400 MHz型;高剪切乳化机;紫外可见分光光度计,UV-2802PC型。

## 1.2 四元共聚物的合成

预乳液的制备:溶液 A:将 3.0 g AM、5.3 g DMC、0.2 g CTAB、0.15 g  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$  和 0.05 g  $\text{NaHSO}_3$  溶于 20.0 g 水中;溶液 B:将 0.24 g Span 80 溶于 3.0 g BMA 和 2.0 g ST 的混合溶液中。在 10 000 r/min 的高剪切条件下,把溶液 A 缓慢滴加到溶液 B 中,剪切 10 min,制得均匀的乳液。

乳液聚合反应:在装有搅拌器、冷凝管和温度计的三口烧瓶中,先加入 10.0 g 水和 0.05 g CTAB,升温至 60℃,使 CTAB 完全溶解,然后开始滴加预乳液,滴加 30 min,反应 4~6 h,即得粗产物,然后用乙醇和丙酮进行沉淀,洗涤 3 次,于 65℃ 下干燥 72 h,再称重,粉碎,最终得到 O/W 稠油破乳剂。反应方程式如下:



## 1.3 原油乳液的制备<sup>[12-14]</sup>

取 30 mL 脱水稠油和 0.752 g Span80 倒入烧杯中,再称取 70 mL 不含稠油破乳剂污水和 0.188 g 十二烷基硫酸钠倒入另一个烧杯中,将 2 个烧杯分别放在 50℃ 恒温水浴中预热 30 min,然后在 10 000 r/min 高剪切条件下,把污水均匀地加入稠油中,继续搅拌 10 min,制得均匀稳定的 O/W 乳液。

## 1.4 破乳剂性能测试

按 GB/T 8929—2006<sup>[15]</sup> 标准测定原油含水率。

按 SY/T 5281—2000<sup>[16]</sup> 标准将 O/W 型稠油乳液倒入具塞量筒至 100 mL,加入计量的破乳剂,置于振荡器中水平摇动 100 次,恒温静置脱水,计算脱水率。

按 SY/T 5329—2012<sup>[17]</sup> 标准取适量含水样置

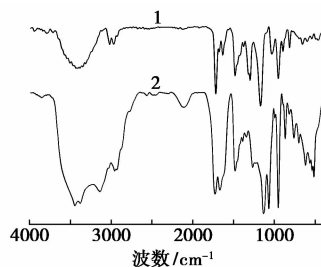
于分液漏斗中,加入一定量汽油,在酸性条件下提取水中油品,以汽油为空白试样,绘制吸光度与含油量标准曲线。取破乳后所得水样,同样在酸性条件下用汽油提取其中油分,测得吸光度,由标准曲线查得破乳后水相中的含油量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 产物结构表征

#### 2.1.1 红外光谱表征

产物的 FT-IR 如图 1 所示。由图 1 可知,3 300~3 500  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{NH}_2$  特征吸收峰,由于此聚合物有强烈的吸水性,聚合物含少量的结合水,大于 3 000  $\text{cm}^{-1}$  处出现了一  $-\text{OH}$  的伸缩振动宽峰在此重叠;2 962  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2$  中 C—H 伸缩振动吸收峰;2 952  $\text{cm}^{-1}$  处为与 N 相连的一  $-\text{CH}_3$  伸缩振动吸收峰;1 729  $\text{cm}^{-1}$  处为 C=O 价键伸缩振动峰;1 671  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CO}-\text{NH}_2$  的特征吸收峰;1 600  $\text{cm}^{-1}$  处为苯环骨架振动;1 480  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_3$  的变形振动吸收峰;1 454  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{CH}_2-$   $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  的亚甲基的弯曲振动吸收峰;954  $\text{cm}^{-1}$  处为季铵盐的特征吸收峰。与单体混合物相比,四元共聚物破乳剂中 1 639  $\text{cm}^{-1}$  处没有 C=C 键的特征吸收峰。综合以上分析,聚合产物是 O/W 稠油破乳剂。



1—四元混合物;2—四元共聚物

图 1 O/W 稠油破乳剂的红外光谱图

#### 2.1.2 核磁共振氢谱表征

产物的  $^1\text{H}$ NMR 如图 2 所示。 $^1\text{H}$ NMR 谱图的各

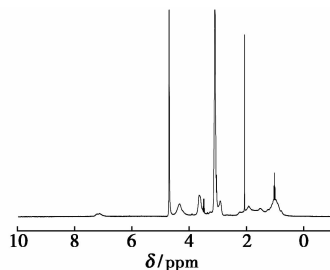


图 2 O/W 稠油破乳剂的核磁共振氢谱图

表 1 O/W 稠油破乳剂的<sup>1</sup>HNMR 谱图峰归属

化学位移 $\delta$ /ppm	特征氢	归属
0.96 ~ 1.31	CH <sub>3</sub>	1H
1.33	COOCH <sub>2</sub> -C-C-C	2H
1.57	C-C-CH <sub>2</sub> -C	3H
1.62	CH <sub>2</sub> -C-Ph	4H
1.84	CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -C-CH <sub>2</sub> -C-COO	5H
2.42 ~ 2.76	CH	6H
3.30	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	7H
3.52	C-CH <sub>2</sub> -N	8H
4.08	C-CH <sub>2</sub> -C-C	9H
4.52	COOCH <sub>2</sub> -C-N	10H
7.08 ~ 7.13	Ph	11H

峰归属如表 1 所示。经分析可知,在  $\delta = 5.3$  ppm 处没有出现 C=C 上 H 的吸收峰。综合红外谱图分析,该聚合产物是 O/W 稠油破乳剂。

## 2.2 反应条件对产率的影响

### 2.2.1 反应温度对产率的影响

固定引发剂质量分数为 1%, 5 g 疏水单体( $n_{ST}$ : $n_{BMA} = 1:1.1$ ), 8.3 g 亲水单体( $n_{DMC}$ : $n_{AM} = 1:2$ ), 反应时间为 5 h, 单体质量分数为 30%, 乳化剂质量分数为 1%, 考察反应温度对产率的影响, 结果如图 3 所示。

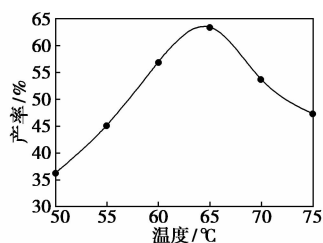


图 3 反应温度对产率的影响

由图 3 可知,随着反应温度的升高,产率先增大后减小。原因是:反应温度过低,引发剂电荷转移产生自由基的速率常数小<sup>[18]</sup>,聚合反应速率慢,产率低。反应温度过高,使引发速率加快,进而使体系中链转移速率常数的增加远大于链增长速率常数,导致引发剂诱导分解,使引发效率降低,产率降低。所以,最佳反应温度为 65°C。

### 2.2.2 引发剂质量分数对产率的影响

固定疏水单体为 5 g, 亲水单体为 8.3 g, 反应时间为 6 h, 反应温度为 65°C, 单体质量分数为 30%, 乳化剂质量分数为 1%, 考察引发剂质量分数对产率的影响, 结果如图 4 所示。

由图 4 可知,随着引发剂质量分数的增加,产率先增大后减小。根据自由基聚合反应原理,引发剂

质量分数太小,引发的自由基较少,使反应速度变慢,甚至停止聚合;引发剂质量分数过大,体系中自由基浓度急剧增高,引发效率提高,使反应速率加快,从而使得体系的温度急剧上升,反应热逐渐聚集,不易散开,使得产率降低。所以,引发剂最佳质量分数为 1.2%。

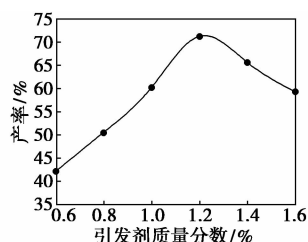


图 4 引发剂质量分数对产率的影响

### 2.2.3 单体质量分数对产率的影响

固定引发剂质量分数为 1%, 疏水单体为 5 g, 亲水单体为 8.3 g, 反应时间为 6 h, 反应温度为 65°C, 乳化剂质量分数为 1.2%, 考察单体质量分数对产率的影响, 结果如图 5 所示。

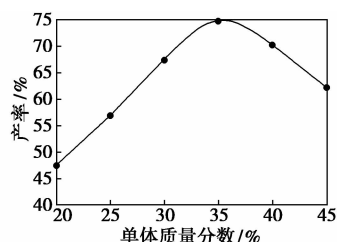


图 5 单体质量分数对产率的影响

由图 5 可知,随着单体质量分数的增加,产率先增大后减小。原因是:根据自由基聚合反应原理,当反应物浓度逐渐增加时,单体间碰撞反应的几率增加,共聚物聚合度与单体总浓度的平方根成正比,即产率随单体质量分数的增加而增加。当单体质量分数过高,聚合体系的黏度将增加,反应速率加快,聚合度降低,从而导致聚合体系的温度升高,导致反应体系散热困难,同时,单体质量分数增加后,生成的大分子链活动受阻,链增长变慢,链终止速率增加,也将导致产率下降<sup>[19]</sup>。所以,最佳的单体质量分数为 35%。

### 2.2.4 乳化剂质量分数对产率的影响

固定引发剂质量分数为 1.2%, 疏水单体为 5 g, 亲水单体为 8.3 g, 反应时间为 6 h, 反应温度为 65°C, 单体质量分数为 35%, 考察乳化剂质量分数对产率的影响, 结果如图 6 所示。

由图 6 可知,随着引发剂质量分数的增加,产率

先增大后减小。原因是:随乳化剂质量分数的增大,胶束数目增多,从而乳胶粒子增多,聚合速率增大,从而产率增加;但乳化剂质量分数过高,反应放热过快而不易控温,导致产率减小<sup>[20]</sup>。所以,乳化剂最佳质量分数为 1.0%。

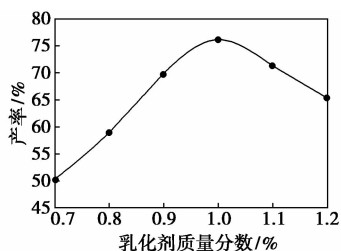


图 6 乳化剂质量分数对产率的影响

### 2.3 正交设计合成 P(ST/BMA/AM/DMC) 共聚物

为了对实验最佳工艺参数作进一步探索,并确定影响反应的主次因素和几个因素之间的相互影响。用  $L_9(3^4)$  正交试验表进行四因素三水平正交试验,考察反应温度(A)、乳化剂质量分数(B)、引发剂质量分数(C)、单体质量分数(D)对共聚物产率的影响,实验设计及结果如表 2、表 3 所示。

表 2  $L_9(3^4)$  正交实验因素与水平

水平	反应温度(A)/ $^{\circ}\text{C}$	乳化剂质量分数(B)/%	引发剂质量分数(C)/%	单体质量分数(D)/%
1	60	0.9	1.0	30
2	65	1.0	1.2	35
3	70	1.1	1.4	40

表 3  $L_9(3^4)$  正交实验方案及结果

	温度(A)/ $^{\circ}\text{C}$	乳化剂质量分数(B)/%	引发剂质量分数(C)/%	单体质量分数(D)/%	产率/%
1	1	1	1	1	68.3
2	1	2	2	2	70.6
3	1	3	3	3	74.2
4	2	1	2	3	76.5
5	2	2	3	1	78.4
6	2	3	1	2	82.5
7	3	1	3	2	73.1
8	3	2	1	3	78.2
9	3	3	2	1	79.8
$K_1$	71.0	72.6	76.3	75.5	
$K_2$	79.1	75.7	75.6	75.4	
$K_3$	77.0	78.8	75.2	76.3	
R	8.1	6.2	1.1	0.9	

由表 3 可知,  $R_1 > R_2 > R_3 > R_4$ , 说明温度对产率

的影响最大,其次是乳化剂质量分数、引发剂质量分数,影响最小的是单体质量分数。合成四元共聚物最佳工艺条件是  $A_2B_3C_1D_3$ , 即反应温度为  $65^{\circ}\text{C}$ , 乳化剂质量分数为 1.6%, 引发剂质量分数为 1.1%, 单体质量分数为 30%。在最佳合成工艺条件下,实验结果为 83.6%。

### 2.4 破乳性能测试

利用最佳条件下合成的 O/W 稠油破乳剂与工业上用的 OX-932 破乳剂对胜利油田孤东稠油进行破乳对比实验,实验结果如表 4 所示。从表 4 可知,在相同破乳剂质量分数、脱水时间、脱水温度下, O/W 稠油破乳剂的脱水率达到 85.2%, 界面状况齐,水色清,水中含油量为 53 mg/L,所以,自制的 O/W 稠油破乳剂的破乳性能优于 OX-932 破乳剂。

表 4 破乳剂对比实验

破乳剂	破乳剂加量/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	脱水时间/ h	脱水温度/ $^{\circ}\text{C}$	脱水率/ %	水中含油量/ ( $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ )	界面状况
O/W 破乳剂	50	2	40	85.2	53	清 齐
OX-932	50	2	40	43.5	84	较清 较齐

## 3 结论

(1) 以苯乙烯、甲基丙烯酸丁酯、丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为合成单体,采用氧化还原引发剂过硫酸铵/亚硫酸氢钠,通过乳液聚合合法合成了 O/W 稠油破乳剂苯乙烯/甲基丙烯酸丁酯/丙烯酰胺/甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵,并用红外光谱和核磁共振氢谱对其结构进行了表征。

(2) 采用正交设计实验考察了反应温度、乳化剂质量分数、引发剂质量分数、单体质量分数对产率的影响。研究表明,当反应温度为  $65^{\circ}\text{C}$ , 乳化剂质量分数为 1.6%, 引发剂质量分数为 1.1%, 单体质量分数为 30% 时,产率达到最高,为 83.6%。

(3) 破乳性能测试表明,在相同的破乳剂加量、脱水时间、脱水温度下, O/W 破乳剂的脱水率达到 85.2%, 界面状况齐,水色清,水中含油量为 53 mg/L,自制 O/W 破乳剂的破乳性能优于工业上用的 OX-932 破乳剂,该 O/W 破乳剂对胜利油田孤东稠油具有良好的破乳效果。

### 参考文献

- [1] 马玲玲. 国内外原油破乳剂的发展[J]. 化工科技市场, 2010, 33(2): 6-9.

同含水量喷气燃料中的防冰效果,了解在极端状态下燃油系统防冰剂的防冰性能,根据美国机动车协会推荐规范 ARP 1401A 飞机燃油系统及部件防冰测试要求,分别制备了在标准大气压下,27℃环境中的含饱和水喷气燃料及总含水质量分数分别为 288 μg/g 及 618 μg/g 的含水喷气燃料。含饱和水喷气燃料被认为是满足飞机正常飞行操作的典型航空喷气燃料,总含水质量分数为 288 μg/g 的喷气燃料则被认为是可能在飞机燃油系统中出现水量的上限值,而总含水质量分数为 618 μg/g 的喷气燃料则主要被用于飞机部件实验,测试在大量结冰状态下飞机燃油系统零部件出现失灵的可能性。

### 1.2 结冰温度测试

含水喷气燃料结冰温度测试严格遵循美国材料测试协会标准 ASTM D5972 喷气燃料冰点标准测试方法(自动相转换法)进行。测试油样在光照条件下以(15±5)℃/min 的速度冷凝,设备中安装 1 组光学探头,用以实时监控油相中固体晶体的形成。一旦发现样品中有固态晶体形成,样品则以(10±0.5)℃/min 的加热速率升温直到最后 1 颗固体晶粒转变成液相。最后 1 颗固体晶粒转变为液相的温度即为测试燃料的冰点温度。

### 1.3 防冰剂在水相及油相中体积分数的测定

利用 Reichert AR200 数字折射仪测定燃油系统

防冰剂在水相中的体积分数,气相色谱-质谱联仪测定其在油相中的体积分数。

## 2 结果与讨论

### 2.1 防冰剂初选

乙二醇单甲醚在喷气燃料中具有较好防冰性能的主要原因在于其具有油水互溶的性质,化合物本身所具有的羟基能够与燃料中溶解的水形成氢键,增加燃料对水的溶解度,使燃料对水的溶解由可逆过程转变为不可逆过程。当环境温度降低至 0℃时,水不会单独以晶体的形式结晶析出。因此,考察的新型燃油系统防冰剂也应油水互溶,且拥有能与水形成氢键的化学基团,降低水在喷气燃料中的冰点。同时,美国空军实验室的研究表明,造成飞机油箱内部涂层脱落的主要原因是因为乙二醇单甲醚的挥发性略高于喷气燃料的挥发性,这就导致在温度出现较大变化时,在低温条件下,在飞机油箱上方表面壁上会冷凝析出含高浓度的乙二醇单甲醚液珠,腐蚀飞机油箱内部的表面涂层<sup>[6]</sup>。醇醚类有机化合物因其油水互溶性及本身所带有的羟基,使其成为理想的燃料系统防冰剂。然而,醇醚类有机化合物自身对非金属材料的腐蚀性又是制约其应用的关键。为降低醇醚类有机化合物对飞机内部油箱涂层材料的腐蚀,新型燃油系统防冰剂的挥发度应远

(上接第 98 页)

[2] 吴迪. 化学驱采出液破乳剂的研究和应用进展[J]. 精细化工, 2009, 26(1): 82-90.

[3] 樊三林. 超稠油破乳剂的研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2005.

[4] 徐洪君. 水包油型聚合物驱采出液破乳剂的研究及其应用[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(2): 45-48.

[5] 曲红杰, 孙新民, 毕红梅. 原油破乳剂的研究应用及发展方向[J]. 内蒙古科技与经济, 2007, 6: 97-98.

[6] 刘顺平. 稠油低温破乳的研究[D]. 黑龙江: 东北石油大学, 2013.

[7] George J Hirasaki, Clarence A Miller, Olina G Raney, et al. Separation of produced emulsions from surfactant enhanced oil recovery processes[J]. Energy Fuels, 2011, 25: 555-561.

[8] 李美蓉, 赵娜娜, 方洪波, 等. 破乳剂结构与其破乳效果及界面行为的关系[J]. 精细石油化工, 2012, 5(29): 62-66.

[9] 杜玉海, 康仕芳. 优秀原油破乳剂所具备的性能初探[J]. 高分子通报, 2006, 11: 92-95.

[10] 马艳. 一种新型丙烯酸类四元共聚破乳剂的合成[J]. 化工时刊, 2013, 27(7): 7-9.

[11] LiMing-yuan. PhD. Thesis[D]. Bergen: University of Bergen, 1993.

[12] Aurelia Perino, Christine Noik, Christine Dalmazzone. Effect of fumed silica particles on water-in-crude oil emulsion; Emulsion sta-

bility, interfacial properties, and contribution of crude oil fractions [J]. Energy & Fuels, 2013, 27: 2399-2412.

[13] Sun Guangyu, Zhang Jinjun, Li Hongying. Structural behaviors of waxy crude oil emulsion gels [J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 3718-3729.

[14] 刘龙伟, 郭睿, 解传梅, 等. 水包油型原油乳液破乳剂的合成与性能研究[J]. 石油化工, 2014, 43(9): 1053-1057.

[15] 中国石油化工股份有限公司. GB 8929—2006 原油水含量的测定(蒸馏法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[16] 中国石油天然气集团公司规划设计总院. SY/T 5281—2000 原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)[S]. 北京: 石油工业出版社, 2000.

[17] 国家能源局. SY/T 5329—2012 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法[S]. 北京: 石油工业出版社, 2012.

[18] 厉正赏. 无皂 RAFT 乳液聚合制备聚苯乙烯及其嵌段共聚物的阳离子型胶乳[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.

[19] 陶怀志. 抗高温抗盐钙水基钻井液降滤失剂合成、表征与作用机理研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2012.

[20] 连媛, 邢宏龙. 四元共聚反应性微凝胶乳液聚合反应动力学研究[J]. 阜阳师范学院学报: 自然科学版, 2007, 24(1): 31-33. ■