

缔合性高分子共聚物与油相减阻*

孙寿家 郑 彤 马玉新

(哈尔滨工业大学应用化学系, 哈尔滨, 150001)

提要 综述了作为油相减阻剂的缔合性高分子共聚物的产生背景、发展过程及其抗剪切机制的研究概况, 并对其在油相中的溶解性与减阻效率、抗剪切稳定性之间的关系进行了讨论。

关键词 缔合性, 高分子共聚物, 油相, 减阻

当流体中含有某些特定物质时, 其在湍流状态下的摩擦阻力会大大降低, 这种现象称为减阻, 能够实现减阻的添加剂称为减阻剂。在各类减阻剂当中, 高分子类减阻剂在 0.0001 (wt)%~0.001 (wt)%^{**} 的浓度下就能使阻力大大降低, 最高可达 70% 左右^[1], 这种高效性及经济可行性推动了高分子类减阻剂的开发与研究。在原油管道运输业, 利用油溶性(油相)高分子减阻剂可以解决原油长途管道运输的许多困难, 并能节约大量的能源和资金, 同时减少环境污染^[2], 因此, 油相高分子减阻剂的研究引起了广泛的关注。1975 年, 美国 Conoco 公司研制成聚长链 α -烯烃油相减阻剂 CDR101, 1979 年首次在阿拉斯加输油管线上进行大规模现场正式应用获得成功^[3], 时至今日, 随着内流减阻的研究与应用正在成为一门涉及到流体力学、流变学、高分子化学、高分子物理等学科的综合性边缘科学的同时, 油相减阻剂在减阻效率、结构组成、合成工艺、抗剪切稳定性以及减阻机理研究等方面也取得了较大的进展, 其中缔合性高分子在油相减阻方面的应用与研究对减阻科学的发展起到了重要的促进作用。

1 缔合性高分子减阻剂的产生背景

在探索油相减阻剂的过程中, 人们发现了两类具有减阻功效的化合物, 一类是具有超高分子量($M>10^6$)的高柔性线型高分子, 另一类

是某些表面活性剂化合物。作为减阻添加剂, 它们具有各自的优点与不足。

高分子减阻剂可以在用量很小的情况下, 达到很高的减阻效果, 例如, Conoco 公司的 CDR102 油相减阻剂在添加 0.00005 (wt)% 时, 就可有 9% 的减阻率(平均流速=2.5m/s, 管内径=25mm, 介质:0 号柴油), 添加 0.0001 (wt)% 即能达到 50% 的减阻效率^[4]。高分子减阻剂的减阻效果同其分子量的高低成正比, 然而, 在湍流流体的高剪切作用下, 其分子量极易因分子链的断裂而降低, 甚至失去减阻功能, 即通常所说的剪切降解。这种降解是永久性的、不可逆的, 并且, 分子量越高, 它对剪切力的敏感程度也越高^[5,6]。因为存在剪切降解, 所以流体在流过一段路程或流经高剪切部件(如:泵)后, 需要再补充减阻剂以维持其减阻效果, 这是高分子减阻剂最大的不足。

表面活性剂类减阻剂是通过在流体中形成



孙寿家 生于 1941 年。1964 年毕业于哈尔滨师范大学化学系。现任哈尔滨工业大学应用化学系教授。多年来主要从事环境化工方面的教学和科学研究工作, 在重要刊物上发表论文 20 多篇。

* 黑龙江省自然科学基金资助项目;

** (wt)% 为重量百分比, 此后文中所用“%浓度”皆指重量百分比浓度。

胶束而实现减阻的,由于其分子体积很小,在高剪切力作用下不会断裂降解,而被高剪切力破坏了胶束体系在剪切力减小后会重新恢复起来,即应力控制可逆性^[7],因此,它们具有良好的抗剪切性能。但是,由于要形成可以实现减阻的胶束必须使表面活性剂的含量达到临界浓度,因此,表面活性剂的用量较大,另外,表面活性剂必须在流体中混合均匀了才能达到较好的减阻效果,这对于原油管道运输来说又存在一个添加方法的问题,很不经济,因而,尽管具有抗剪切的优越性,却不能被原油管道运输业所采用。目前,原油管道运输普遍采用的仍是高分子类原油减阻剂。

为了解决减阻共聚物的超高分子量与剪切易降解之间的矛盾,受胶束减阻抗剪切原理——应力控制可逆性的启发,人们想到了合成一种由能先于共价键断裂并能恢复的缔合性键(如:配位键、氢键)构成的聚合物分子,即缔合性高分子减阻剂^[8]。利用缔合性键的缔合可逆性来解决高分子链在剪切作用下的不可逆降解问题,这一设想推动了80年代后半期的减阻剂研究工作。

2 缔合性高分子减阻剂的早期研究

早在60年代末 Ram^[9]等人就意识到了剪切降解将是高分子减阻剂实际应用进程中的一大障碍。1970年 Dunn 和 Oldfield^[10]发现 TBuSnF(氟化三正丁基锡)溶解于非极性有机溶剂时,当达到一定浓度,溶液的粘度显著增大,由此推断为此时在溶液中 F 的孤电子对与 Sn 的空轨道之间的强配位作用下形成了 Sn···F···Sn···F···形式的线型聚合物。1973年 Evans^[11]对 TBuSnF 的溶液做了减阻测试,发现在 61cm 长的毛细管(内径 = 0.100cm,雷诺数 = 25000)中,浓度为 0.1% 时,可得到 7% 的减阻率,并且在反复流经该毛细管 300 次后(雷诺数 = 17000),未发现减阻率有下降现象,但随着

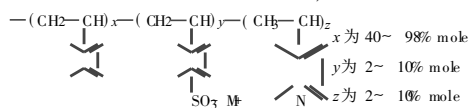
浓度减小(< 0.05%)或温度升高(> 40℃),溶液浓度显著降低,减阻效果也随之消失。对此,Evans 认为, TBuSnF 在溶液中存在如下平衡:



当浓度足够大时,配位键会将足够多的 TBuSnF 分子连接起来,形成分子量足够大的线型大分子,因而具有减阻功能,同时,在高剪切区断裂了的配位键能够在低剪切区恢复,故表现出抗剪切稳定性。但是,当浓度减小或温度升高,上式的平衡会向右侧移动,大分子的体积及分子量会显著下降,减阻效果消失。

Evans 的实验结果显示 TBuSnF 的减阻特征与表面活性剂类减阻剂的相近,如用量大、对温度敏感、抗剪切等,然而,其减阻机制与表面活性剂类减阻剂有着本质的区别,而与高分子类减阻剂的相同。尽管实验结果表明 TBuSnF 不适合原油管道运输,但是,它同时表明配位键的缔合作用有可能成为联接表面活性剂与高分子两类减阻剂各自优点的桥梁,因此具有重要的研究意义。

1985 年,美国 Exxon 公司的 Peiffer 和 Kowalik^[8]等人合成了溶于芳烃的聚两性电解质减阻剂 NV P,这是一种乙烯基吡啶与苯乙烯及其磺酸盐的三元共聚物,结构式如下:



M 为 I A II A I B II B 族金属离子

其目的是通过苯乙烯磺酸盐的过渡金属离子 M 的空轨道与乙烯基吡啶中 N 的孤电子对进行配位络合,形成缔合键,这样多个高分子链就会连接起来,构成了网络。高分子链间的缔合键在高剪切区会比高分子链中的共价键优先断裂,在低剪切区还可重建,这样便可获得较高的抗剪切稳定性,其减阻试验结果见表 1,抗剪切性能未见说明。

从 NV P 的结构式我们不难看出,由配位键引起的缔合不仅发生在不同的 NV P 分子之间,同样也会发生在同一 NV P 分子之内,这样,分子

内的缔合必然会限制高分子链的充分伸展,甚至使高分子链卷缩,而影响实现减阻的效果

表 1 NVP减阻实验结果

聚合物	浓度 $l(wt)\%$	溶剂	流速增加率 $\%$
骨架共聚物 (苯乙烯 /4.1% 乙烯基吡啶)	0.05	二甲苯	17
NVP(骨架上引入 1.5mol% 磺酸锌)	0.05	二甲苯	62
NVP	0.05	二甲苯 /2% 甲醇	48

雷诺数 Re 为 12,000~ 20,000; M_w 为 1000,000

1986年,Kowalik^[12]等人在 NVP的基础上,又设计研制了分子间缔合性混合物减阻剂,主要有 SV P/C8-ESTER-ACID和 SV P/Zn-S-EPDM 两种,其中 SV P是苯乙烯 (92%) 乙烯基吡啶 (8%) 的共聚物, C8-ESTER-ACID是 1辛烯 (99%) 十一碳烯酸甲酯 (> 0.9%) 十一碳烯酸 (< 0.1%)三元共聚物, Zn-S-EPDM 是 乙烯 (55%) 丙烯 (45%) 亚乙基降冰片烯 (5%) 的三元共聚物 (含 0.3% mol的磺酸锌) 电子对的给予体 (A)和接受体 (R)被分别安置在不同的分子链上 (此处, A是 SV P中的 N; R是 C8-ESTER-ACID中的 H和 Zn-S-EPDM 中的 Zn),这样就基本上消除了分子内缔合的影响

对 SV P/Zn-S-EPDM 和 SV P/C8-ESTER-ACID两种混合物与其单一组分做减阻及抗剪切性能的对照实验,结果如下。

(1) 对于 SV P/Zn-S-EPDM 混合体系,单一 Zn-S-EPDM 溶液没有减阻效果,而与 SV P混合后,其减阻效果明显强于单一 SV P时的效果,但是当在混合体系中再加入 3%的甲醇后, Zn-S-EPDM 引起的减阻增效作用消失了,见表 2

表 2 单一 SV R Zn-S/EPDM 及其混合物的减阻实验结果

聚合物	流速增加率 $\%$ (在二甲苯中)	流速增加率 $\%$ (在二甲苯 /3% 甲醇中)
0.03% Zn-S-EPDM	0	0
0.03% SV P	57	56
0.03% Zn-S-EPDM + 0.05 SV P	82	57

Re 为 12,000~ 25,000

(2) 在非极性的二甲苯溶剂中,作为单一组分, C8-ESTER-ACID的减阻效果明显低于 C8-ESTER(C8-ESTER-ACID的水解前身,不含 $-COOH$),而当二甲苯中掺入 1%的甲醇后, C8-ESTER-ACID的减阻效果大大增加并接近 C8-ESTER在二甲苯中的效果,两者受剪切力降解的情况也相近 (减阻剂抗剪切降解的稳定性,是通过观察随试样流经试验管段次数的增加,减阻率的下降水平来鉴定的) (见图 1

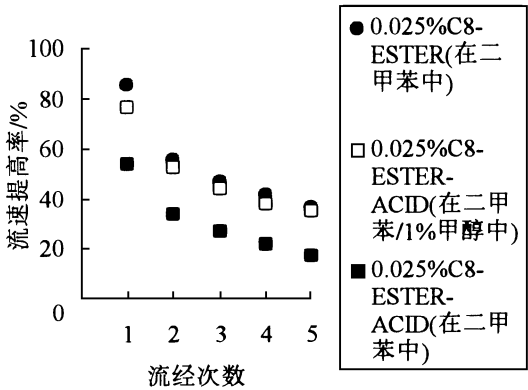


图 1 缔合性 C8-ESTER-ACID与非缔合性 C8-ESTER减阻性能的比较

(3) SV P/C8-ESTER-ACID混合体系的抗剪切稳定性较 SV P/C8-ESTER体系有显著的提高,见图 2

(4) SV P与 C8-ESTER-ACID混合后的粘度要显著高于相同浓度下单一组分时的粘度,并当 SV P/C8-ESTER-ACID的配比达到一定值时粘度最大,这一配比基本上就是 C8-ESTER-ACID中的羧基与 SV P中的碱基的当量平衡点。见表 3^[13]。

表 3 不同配比的 SV P/C8-ESTER-ACID
二甲苯溶液 (1%) 的粘度

C8-ESTER-ACID	SV P	粘度 /Pa [°] s (25 [°] C, 30s)
100	0	0.171
97.5	2.5	0.571
95	5	0.879
90	10	0.358
0	100	0.85

由上述实验结果, Kowalik 等人推论认为:
(a)单一组分的含电解质的共聚物 (如 C8-ES-
TER-ACID)在非极性溶剂二甲苯中,由于发生
分子内缔合现象,高分子链的伸展受到抑制而
导致减阻率下降,极性剂 (甲醇)的加入,有助于
破坏这种分子内缔合,而使其减阻效果回升。这
同样用来解释表 2中所显示的分子间缔合与减
阻效果之间关系的实验结果; (b)在流体高剪
切区,由于混合物中的分子间缔合键优先于高
分子链中的共价键断裂,从而具备了较单一组
分减阻剂溶液高的抗剪切稳定性; (c)分子间的
缔合可以使聚合物的流体力学半径显著增加,
从而导致溶液粘度的增加,减阻效率的提高。

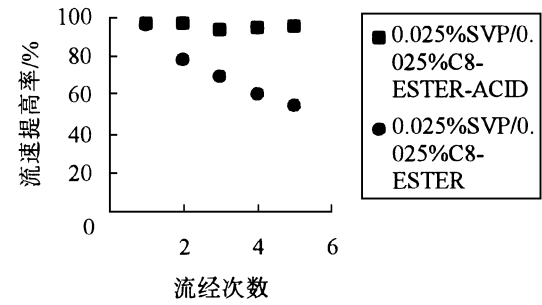


图 2 缔合性 SV P/C8-ESTER-ACID与非缔合性
SV P/C8-ESTER减阻性能的比较

Kowalik 等人的研究在实用性方面比 E-
vans的研究进了一步。作为原油减阻剂,SV P
的混合物在对温度的敏感程度及用量上要明显
优于 TBu SnF,但其抗剪切的稳定性不如后者,
更主要的是 SV P难溶解于汽油、煤油、柴油乃
至原油这类链烃的混合物,因为以聚苯乙烯为

基本骨架的共聚物 SV P的溶解度参数与链烃的
溶解度参数相差很大,见表 4^[14, 15]。Kowalik的实
验中都是以芳烃为溶剂,这也从另一个侧面说
明了这一点。即使溶解,也会因溶剂不良而使高
分子线团收缩,难以实现减阻效能,这也是
SV P混合体系减阻起始浓度较高的原因所在。
因此,SV P混合体系还是不能应用于原油管
输。

表 4 减阻相关溶剂及聚合物的溶解度参数

溶 剂	正戊烷	正己烷	正庚烷	正辛烷	苯	对二甲苯	甲苯
溶解度参数	7.05	7.24	7.45	7.55	9.15	8.75	8.9
聚 合 物	聚乙烯	丙烯	聚异丁烯	聚苯乙烯	聚甲基丙 烯酸十二酯		
溶解度参数	7.9~ 8.0		7.7~ 8.0	8.7~ 9.1			8.2

油相减阻剂的溶解度参数与介质的溶解度参数
相吻合的程度决定着减阻剂在介质中的伸
展程度及柔韧性,因而是决定减阻剂减阻效率、
抗剪切稳定性的关键,由表 3可以推知,带有极
性基团的 SV P的溶解度参数应大于聚苯乙烯的,
可见,缔合性高分子减阻剂的开发与应用同样
面临着其溶解度参数与链烃溶解度参数相差较大
的问题。虽然向介质中加入高溶解度参数 (> 10)的
辅助溶剂可以缩小溶解度参数差,从而使油相减
阻剂的减阻效率和抗剪切稳定性有所提高^[16],
然而这种方法在输油现场却难以实施。缔合性
聚合物混合后粘度的显著提高,说明高分子间的
缔合有利于高分子链在溶剂中充分伸展与溶
解,这有利于解决缔合性高分子在油品中的溶
解问题。

3 缔合性高分子减阻剂研究近况

1990年,印度的 S. Malik^[17]等人研制合成
了能够溶解于原油的分子间缔合性混合物
(IPC)高分子减阻剂。与 SV P混合体系类似,
IPC体系同样是由电子对的给予体 (A)和接受
体 (R)混合构成,其中, A是 (甲基)丙烯酸长酯
(12~ 18个 C) 苯乙烯 乙烯基吡啶的三元共
聚物, R是 (甲基)丙烯酸长酯 / (甲基)丙烯酸

(0.05~0.1mol)共聚物。作为油相减阻剂,IPC具有如下优点。

(1) 良好的油溶性 IPC可溶于包括原油、柴油、煤油、汽油、甲苯、二甲苯在内的几乎所有的烃类溶剂

(2) 高效性 0.0001%~0.0025%的IPC可使流体的摩阻减小5倍左右,如0.0025%的IPC可获得76%的减阻率(介质:柴油;管径:3mm;雷诺数:28000)。

(3) 抗剪切稳定性 0.01%的IPC在流经10次试验管段后(最高壁剪切速率约为16,000s),保持了首次减阻率的65%,而其非缔合性前身(A)在同样条件下,只保持了38%。见图3

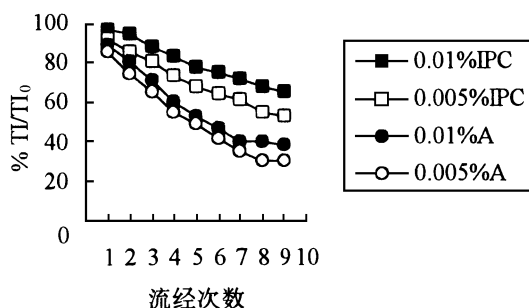


图3 缔合性IPC与非缔合性A聚合物的抗剪切稳定性比较

TI—流量提高率; TI₀—首次流量提高率;

○—0.005% A; ●—0.01% A;

□—0.005% IPC; —0.01% IPC

(4) 稳健性 IPC对于极性杂质的存在及温度的变化不敏感,如可承受10%体积的正丁醇,在40℃之前,IPC的减阻率随温度的升高而提高,而后才开始下降,这显然好于以往的减阻剂随温度的升高减阻率下降的结果

另外,IPC可通过简单的乳液聚合制得,工艺简单,单体易得,成本低廉。所有这些表明,缔合性高分子减阻剂的研究,已取得了初步的成功,不足的是,图3未给出流经10次以上的结果,而图中的10个测试点并未显现出极小值或其渐近线,即随着流经次数的增加,减阻率还有继续下降的可能,加之未给出与其它减阻剂产

品(如:CDR102)的比较结果,因而对其抗剪切稳定性缺乏一个更为客观的评价标准,再者,关于IPC的试验都是实验室级的小试,中试和现场试验数据也不如CDR产品的充分。

Malik等人对IPC及各组分进行了较为全面的、细致的测试和分析,并得出一些极具价值的结论^[18]。

(1) 高分子链骨架上离子基团的多少与分布情况会直接影响其减阻效果。离子基团太多会导致分子链紧密聚集,使溶解性原本就不好的高分子从非极性溶剂中析出;而离子基团太少又难以实现缔合,为此引进的(甲基)丙烯酸长酯不仅降低了聚合物的溶度参数,还因其庞大的体积对离子基团构成了空间位阻,使其不至于过分接近而导致紧密聚集,从而解决了溶解性这一关键问题。

(2) 仪器分析实验结果表明,分子间缔合使IPC的流体力学半径在浓度很小时即有显著增加,特性粘数因此也显著增大,从而具有很高的表观分子量,这即是IPC的减阻效果较其无缔合性前身显著提高的原因。

(3) 远红外光谱对IPC(在经历剪切之前、剪切刚过及剪切过后静置15min后)的样品进行分析的结果,证实了缔合性聚合物的缔合结构在经过剪切力的破坏后,确实存在重建现象,由此表明,通过高分子间的缔合来提高高分子减阻剂的抗剪切稳定性,这一设计思想是正确的。

由于缔合性高分子在混合后粘度显著增加(见表3),1%的缔合混合物为不流动的胶体,这就为减阻剂的注入带来了极大的不便。其实,象CDR102这样的具有超高分子量的减阻剂都存在注入困难的问题,减阻剂的注入不仅需要相应的配套设备,而且注入速度、浓度对减阻效果有很大的影响^[19]。Han Duveanl^[20]等人曾提出向缔合性减阻剂中加入潜溶剂(如甲醇),这会使减阻剂溶液的粘度大大降低,便于注入,并在与流体混合后,潜溶剂会被流体逐渐稀释直至冲掉,混合物分子间缔合重新形成,产生良

好的减阻效果。

在 Malik 研制 IPC 体系的同时,美国 Petrolite 的 Naiman^[21]等人也研制出了同类缩合性高分子减阻剂产品,其电子对接受体 (R) 与 IPC 的类似,都是丙烯酸及其长酯的共聚物,而电子对给予体 (A) 则是采用了一些油溶性聚胺。Naiman 特别指出,由乳液聚合所得的 R,可以不经提纯,直接将乳液产物加入到油流中,这样就使减阻剂使用前的预处理过程及注入过程大大简化;另外更重要的是,这种减阻剂的浓度为 0.0013% 时,减阻率达到峰值 (39%),随后开使下降,这与通常减阻率随减阻剂浓度增加而升高并最终达到最高值有所差别^[22],这一现象在 Kowalik^[23]对 SV P/S-EPDM 体系进行研究时就已发现,只是出现峰值时的浓度较高 ($> 0.02\%$),且测试介质为二甲苯;Kowalik 对此解释为缩合性高分子的浓度相对过高会使高分子链的充分伸展受到抑制,从而使减阻效果下降。上述实验现象将为减阻机理的研究提供一个新的线索。

尽管 Malik 和 Naiman 等人的产品未见有现场应用的报道,但是约旦的 Mansour^[24]的一篇关于新型原油减阻剂中试的文章中所表述的情况与 Naiman 的专利说明很相似,该文所述减阻剂的减阻效果在 0.0009% 时达到最高 (在约旦原油中),随后下降,并且减阻率随管径增大而提高,与通常减阻剂减阻率随管径增大而下降^[25]正相反。这种减阻剂的减阻性能对于现场应用来说极为理想。

在开发新型抗剪切减阻剂的同时,高分子链的剪切降解机制也得到了较为深入的研究。从 80 年代中期到目前,关于高分子链断裂因子的研究成果已有许多^[26, 27],Malik 等人在此基础上,对 IPC 的抗剪切机制做了进一步的研究考证,取得了极具价值的成果^[28]。

IPC 的缩合方式如图 4 所示,即 S 和 R 通过氢键缔合,并由此促使长酯基团在范德华力作用下进行交叠而成“梯状”链,并以此构成网络,如图 5 所示。

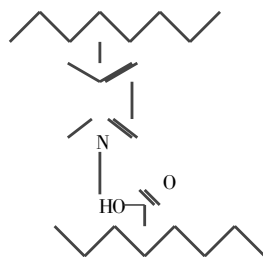


图 4 IPC 结构简图

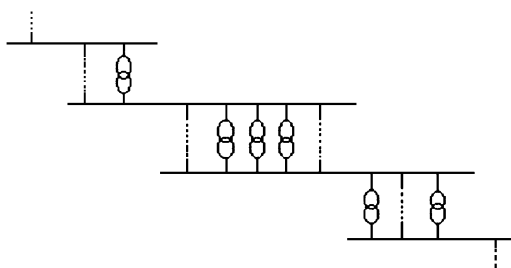


图 5 IPC 通过 A 与 R 型聚合物之间的范德华力 (—○—), 缩合性键 (—...—) 作用形成“梯状”链网示意图

根据 Malik 等人的考证,IPC 的高抗剪切稳定性除因其缩合键在高剪切力作用下优先断裂,并能重建外,还有两个重要因素,一是 S 和 R 缩合而成的“梯状”链使原本由一条高分子链所承受的剪切力分散到两条链上,即“梯状”链承受剪切力的能力要高于无缩合的高分子链;二是两条缩合的高分子链在流体中可以互相提供对方很大的流体力学屏蔽,使链中心所承受的力有所减弱。

尽管 IPC 的抗剪切稳定性与其非缩合性前身相比有显著的提高,但高分子链中共价键的断裂仍然存在。根据 Malik 等人的推算,单是剪切应力作用还不足以造成共价键如此程度的不可逆断裂。他们认为,这种降解情况是应力在溶剂的“协助”下完成的,即不良的溶剂可以使高分子链的刚性增强而易被折断。由此可见,极性基团在以其缩合性使高分子链的抗剪切能力增强的同时,另一方面又降低其母体的溶解性,使油品成为不良溶剂,导致其柔性变差而易折断。因此,缩合性基团在分子链中的比例对于不同溶剂应分别有一个最佳值。

到目前为止,油相缔合性高分子的研究已取得了可喜的成果,其应用范围也已拓展到原油降凝剂^[29]、润滑油粘度指数改进剂^[30]及柴油抗震剂^[31]等方面。1990年 CDR102的生产厂家 Conoc公司研制出的分子量为 2000~ 5000的甲基丙烯酸酯(1~ 30C) 乙烯基吡啶 甲基丙烯酸酯即是一种具有良好降凝效果和抗剪切稳定性的原油流动改进剂。将高分子间的缔合引入到润滑油粘度指数改进剂当中,也取得了良好的抗剪切稳定性。尽管如此,在分子结构、组成、减阻效率、抗剪切性能及应用范围等方面,油相缔合性高分子仍有很大的开发潜力。我国现有原油输送管道 7000多公里,承担着原油总产量近 80%的输送任务,1985年开始使用进口的减阻剂 CDR102和 ARCO FLO 1003II,在不同管线上的使用效果相差很悬殊,并且与国外的应用情况相比,也有一定的差距^[32]。究其原因,油质差别大、含水程度不同都会影响减阻剂高分子在油品中的溶解状态,从而影响减阻效果。因此,如果能够因地制宜,根据不同的油质来设计合成出与之相适应的减阻剂,使减阻剂高分子尽可能在油品中达到最佳的溶解状态,将会大大提高减阻剂的使用效果及应用范围。

用乳液聚合方法合成缔合性高分子减阻剂,可以在外部反应条件变化不大的情况下,通过调整反应物中单体的种类及配比,合成出具有不同溶解性质的减阻剂产品,以适应不同产地的油品。这种合成方式还具有工艺条件易于控制、产量大小便于调整、用传统工艺设备即可生产、投资小等优点,如果在我国能够成功实施,不仅可以节约大量外汇,对我国的原油管输业也有着重要的经济和环保意义。

4 参考文献

- 1 郑文. 高分子通报, 1989, 4 21~ 24
- 2 陈吉庆, 蒋永兴. 油气储运, 1993, 6 1~ 7
- 3 Motier J F. Pipeline Ind. 1985, 6 33~ 37
- 4 Carradine W R. Oil Gas J. 1983, 32 92~ 99
- 5 Yu J F S, et al. J Appl Polym Sci, 1979, 23 2493~ 2572
- 6 Merrill E W, Horn A F. Polym Comm, 1984, 25 144~ 146
- 7 Savins J G. Rheol Acta Band6, Heft4, 1967
- 8 Peiffer D G et al. US, 4 640 945. 1987
- 9 Ram A, et al. Ind Eng Chem, 1967, 3 309~ 315
- 10 Dunn P, Oldfield D, J Macromol Sci-Chem, 1970, A4 1157~ 1162
- 11 Evans A P. J Appl Polym Sci, 1974, 18 1919~ 1925
- 12 Kowalik R M, et al. J Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1987, 24 1~ 10
- 13 Kowalik, et al. US, 4 625 745. 1986
- 14 何曼君等. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1990, 116 ~ 118
- 15 利帕托夫Ю С, 涅斯捷罗夫 А Е. 聚合物物理化学手册. 北京: 中国石化出版社, Vol. 1, 2, 1995, 236
- 16 代加林, 李文瑞等. 油田化学, 1989, 1 58~ 64
- 17 Malik S, et al. US, 5 080 121. 1992
- 18 Malik S, Shintre S N, et al. Macromolecules, 1993, 26 55 ~ 59
- 19 孙宴增, 寇忠. 油气储运, 1991, 1 14~ 20
- 20 Duveanl H, et al. US, 4 656 204. 1987
- 21 Naiman M I, et al. US, 5 110 874. 1992
- 22 王耀林, 代加林. 油田化学, 1990, 7 98~ 106
- 23 Kowalik R M. Polym. Prepr, 1988, 2 447~ 448
- 24 Mansour A R. Int J Heat and Fluid Flow, 1988, 3 316~ 320
- 25 李相怡, 翁永基. 油气储运, 1991, 1 7~ 13
- 26 Odell J A, et al. J Polym Sci Polym Phys, 1986, 24B 1889 ~ 1916
- 27 Odell J A, et al. Macromolecules, 1990, 23 3092~ 3103
- 28 Malik S, et al. Chem Eng Sci, 1995, 1 105~ 116
- 29 Hanh T Le, Wilmington Del. US, 4 954 135, 1990
- 30 Patil A O, et al. US, 5 439 607, 1993
- 31 Hart R J, et al. US, 5 456 730, 1993
- 32 于慎卿. 油气储运, 1990, 2 16~ 22

(下转第 26页)

- 79 Schrader S, Koch K H, et al. Synth Met, 1991, 41: 3223
- 80 Schrader S, Koch K H, et al. Progr Colloid Polym Sci, 1991, 85: 143
- 81 Grund A, Kaltbeitzed A, et al. J Phys Chem, 1992, 96: 7450
- 82 Vanherzeele H, Meth T S. J Opt Soc Am, 1992, B9: 524
- 83 Boyd G T. SPIE's 32nd Annual Intern. Tech Symp on Optical and Optoelec Appl Sci and Engin, San Diego, USA. 1988, 8
- 84 Kistenmader A, Soezka T H, et al. Acta Polymerica, 1994, 45: 228
- 85 Nunzi J M, Charra F, et al. In Kobayashi T, et al. eds. Nonlinear Optics, France: Cordon and Breach Publishers, 1995, 10: 279
- 86 Ghosal S K. Chem Phys Lett, 1989, 158: 65
- 87 Lee C Y, Swiatkiewicz J. Polymer, 1991, 32: 1195

Progress in the Conjugated Polymer Materials for Third-order Nonlinear Optics

Zhao Xiongyan, Zhou Qixiang

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

He Yuankang, Chen Huiying

(School of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University Beijing 100871)

Summary The paper reviewed the recent progress (about 10 years) in the conjugated polymer materials for third-order nonlinear optics including polydiacetylene (PDA), polyacetylene (PA), polythiophene (PTh), polyphenylacetylene (PPA), polybenzonitrile (PBN) and polyanilines (PAn) as well as their corresponding derivatives etc. In addition, the structural characteristics of conjugated polymer materials for third-order nonlinear optics and their molecular designs were also introduced.

Key words Conjugated polymer, Nonlinear optical materials, Third-order nonlinear optical susceptibility, Second-order hyperpolarizability

致谢 中国科学院化学所的叶成研究员曾对本文提出过宝贵意见,在此深表谢意。

(上接第 87页)

Associating Interpolymer for Drag Reduction in Oil Fluids

Sun Shoujia, Zheng Tong, Ma Yuxin

(Department of Applied Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001)

Summary This paper summarizes the invention background and the development of associating interpolymer (AI) as a drag reducer in oil fluids. It gives a brief account of the mechanism of shear stability of AI and discusses the importance of AI's solubility in oil for the efficiency of drag reduction and for the stability in shear flows.

Key words Association, Interpolymer, Oil soluble, Drag reduction