

水溶性聚合物型稠油降黏剂研究进展

张富民^{1,2}, 王业飞^{1,2}, 王红波³, 丁名臣^{1,2}, 陈五花^{1,2}, 廖健^{1,2}, 刘建斌⁴, 黄志学^{1,2}

(¹ 中国石油大学(华东) 深层油气全国重点实验室, 山东 青岛 266580; ² 中国石油大学(华东) 山东省油气田化学重点实验室, 山东 青岛 266580; ³ 中国石油新疆油田分公司勘探开发研究院, 新疆 克拉玛依 834000; ⁴ 西安石油大学石油工程学院, 陕西 西安 710065)

摘要: 稠油的高黏度与低流动性是制约其开采的技术瓶颈。水溶性聚合物型降黏剂凭借其对油相降黏与水相增黏的独特双效协同机制, 为解决此难题提供了极具前景的化学驱途径。综述了水溶性聚合物型稠油降黏剂的作用机理, 探讨了聚合物型降黏剂的分子设计进展。从常规的长链烷基类单体、芳香族单体到响应型单体, 研究了这些单体在水溶性聚合物型降黏剂中的应用, 并分析了不同类型聚合物型降黏剂的降黏效果及机理。尽管现有的聚合物降黏剂在降低稠油黏度方面取得了显著成效, 但仍面临多孔介质中规律不清晰、乳状液破乳难以及经济性等挑战。

关键词: 普通稠油; 水溶性降黏剂; 聚合物; 乳液; 黏度

中图分类号: TE 39

文献标志码: A

文章编号: 0438-1157 (2025) 12-6121-13

Research progress of water-soluble polymer viscosity reducer

ZHANG Fumin^{1,2}, WANG Yefei^{1,2}, WANG Hongbo³, DING Mingchen^{1,2}, CHEN Wuhua^{1,2}, LIAO Jian^{1,2},
LIU Jianbin⁴, HUANG Zhixue^{1,2}

(¹ State Key Laboratory of Deep Oil and Gas, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580, Shandong, China;

² Shandong Key Laboratory of Oil and Gas Field Chemistry, China University of Petroleum (East China), Qingdao 266580,

Shandong, China; ³ Research Institute of Exploration and Development, PetroChina Xinjiang Oilfield Company, Karamay

834000, Xinjiang, China; ⁴ College of Petroleum Engineering, Xi'an Shiyou University, Xi'an 710065, Shaanxi, China)

Abstract: The high viscosity and low mobility of heavy oil are the technical bottlenecks restricting its recovery. Water-soluble polymer viscosity reducers, with their unique synergistic mechanism of reducing oil viscosity and increasing water viscosity, provide a promising chemical flooding approach to address this problem. This article reviews the mechanism of action of water-soluble polymer-based heavy oil viscosity reducers and explores the progress in molecular design of polymer-based viscosity reducers. It focuses on dissecting the progress of polymer structures from conventional long-chain alkyl and aromatic monomers to stimuli-responsive monomers. The viscosity reduction effect and mechanism of different types of polymer-type viscosity reducers are analyzed. Although existing polymer-based viscosity reducers have demonstrated notable success in lowering heavy oil viscosity, they still face challenges, including unclear transport behavior in porous media, difficulty in

收稿日期: 2025-04-02 修回日期: 2025-06-26

通信作者: 王业飞(1968—), 男, 博士, 教授, wangyf@upc.edu.cn

第一作者: 张富民(1998—), 男, 博士研究生, zfm110239@163.com

基金项目: 国家自然科学基金项目(52474071)

引用本文: 张富民, 王业飞, 王红波, 丁名臣, 陈五花, 廖健, 刘建斌, 黄志学. 水溶性聚合物型稠油降黏剂研究进展[J]. 化工学报, 2025, 76(12): 6121-6133

Citation: ZHANG Fumin, WANG Yefei, WANG Hongbo, DING Mingchen, CHEN Wuhua, LIAO Jian, LIU Jianbin, HUANG Zhixue. Research progress of water-soluble polymer viscosity reducer[J]. CIESC Journal, 2025, 76(12): 6121-6133

demulsification, and concerns regarding economic feasibility.

Keywords: conventional heavy oil; water-soluble viscosity reducer; polymer; emulsion; viscosity

引 言

随着全球常规石油资源的日益枯竭,非常规油气资源的勘探开发已成为保障能源安全的战略重点。作为典型的非常规资源,稠油凭借其丰富的储量引起了广泛关注^[1]。然而,稠油高黏度和低流动性的物理特性对其开采构成了重大挑战。稠油开采技术主要分为两大类:热采技术与冷采技术^[2]。热采技术(如蒸汽吞吐、蒸汽驱)通过注入热流体降低稠油黏度,虽然技术成熟但能耗、成本高且碳排放量大^[3]。冷采技术则致力于不依赖热能的条件下实现降黏开采,主要包括化学降黏、物理降黏以及微生物降黏等方法^[4]。其中,化学降黏法因其适用范围广、工艺相对简单、降黏效果显著及潜在经济效益高而备受关注,是当前稠油开发领域的研究热点^[5]。

降低稠油黏度,扩大波及体积是化学冷采提高稠油采收率的有效途径。表面活性剂作为主要的水溶性稠油降黏剂,一方面能够大幅降低油水界面张力,提高洗油能力;另一方面,可以吸附在油水界面上,形成水包油(O/W)型乳液,被广泛用于稠油降黏^[6]。但在实际应用中表面活性剂在地层容易发生吸附损耗,且由于表面活性剂的分子量低,流度控制能力差,黏性指进现象明显,易过早形成优势通道,造成稠油采收率大幅度降低^[7-8]。常用的聚丙烯酰胺聚合物在水相中表现出较好的增黏能力,但其界面活性低且乳化性能差,不适用于稠油降黏^[9]。为此,研究人员开发了包含各种表面活性剂和聚合物的复合降黏体系,表面活性剂的高界面活性与聚合物的黏弹性相结合,增加水相黏度的同时形成稳定的O/W乳液,使水油流度比得到明显改善^[10]。然而聚合物与表面活性剂在多孔介质中运移时容易产生色谱分离现象,降低了复合体系的性能,进而降低了稠油驱替的采收率^[11]。

聚合物型降黏剂一般指含有亲水单元和疏水单元的两亲性聚合物,由于其具备降低油水界面张力以及乳化稠油的能力,又被称为聚合物型表面活性剂^[12]。聚合物型降黏剂的独特之处在于其兼具对油相降黏和水相增黏的双重作用,这构成了其核心技术优势。一方面,其两亲结构能够吸附于油水界

面,通过乳化、分散等作用有效降低稠油黏度,提高原油流动性;另一方面,聚合物分子链在水相中伸展并可能形成三维网络结构,显著提高驱替液的黏度,从而改善水油流度比,抑制黏性指进,扩大波及效率^[13-14]。正是这种协同作用使其在提高采收率方面展现出巨大潜力。此外,聚合物型降黏剂能够有效避免传统聚合物/表面活性剂复配体系在多孔介质中运移时因吸附差异而导致的色谱分离现象,保障了驱油效果的稳定性和持久性^[15]。本文聚焦于水溶性聚合物型稠油降黏剂,对其作用机理、分子设计策略及应用进展进行系统综述,并对其未来发展方向进行展望,以期为该领域的研究与应用提供参考。

1 水溶性聚合物型降黏剂的作用机理

水溶性聚合物型降黏剂的作用机理主要包括乳化降黏、分散降黏和驱替相增黏三种。其中,乳化降黏占主导地位,它通过形成粒径较小的O/W乳液,提高稠油的流动性,进而提高稠油油藏的采收率;分散降黏次之,主要针对稠油中的胶质和沥青质聚集结构,提供辅助降黏作用;驱替相增黏则作为辅助机理,通过改善水油流度比提高驱替效率。这些机理的相对重要性与聚合物结构密切相关:亲水主链(如聚丙烯酰胺单元)促进乳化稳定性,疏水单体(如长链烷基或芳香环)增强分散能力,而超分子结构(如氢键或 $\pi-\pi$ 堆积)进一步优化整体协同效果,以下对各机理进行详细阐述。

1.1 乳化降黏

聚合物型降黏剂通过在聚合物主链中添加表面活性剂基团,使其成为拥有良好界面活性的新型功能化聚合物,与稠油乳化形成O/W乳液,从而显著降低稠油黏度^[16]。聚合物型降黏剂的乳化作用一般分为乳化和稳定。聚合物型降黏剂通过其分子结构特性吸附于油水界面,形成稳定的界面膜。这种界面活性作用通过削弱液滴聚并趋势、提升体系稳定性,最终促进乳液的生成与稳定。随着聚合物浓度的提高,其在油-水界面的吸附行为逐渐增强,进一步在界面上构建致密的吸附层,有效降低了界

面张力,从而提升了体系的乳化能力,显著促进乳液的形成过程;从乳液的稳定性角度分析,聚合物浓度增加导致疏水基团密度呈正相关增长,引发分子间疏水缔合作用增强。这种动态缔合促使聚合物链通过自组装形成具有三维网络结构的超分子聚集体,此过程显著提升了溶液的黏度。形成的网络结构通过构建物理阻隔网络有效降低液滴迁移率,同时通过空间位阻效应防止了油滴发生聚并^[17]。

1.2 分散降黏

稠油中的胶质和沥青质极性极强、杂原子含量高、分子结构复杂,是影响稠油黏度的关键因素^[18-20]。沥青质分子通过 $\pi-\pi$ 堆积、酸碱相互作用、氢键、金属配位缔合以及环烷环和烷基之间的相互作用形成超分子结构,进一步增加了稠油的黏度^[21]。目前,研究人员发现多环芳烃与稠油中的胶质和沥青质发生强烈相互作用,以降低沥青质分子的分子间范德华力,并破坏芳香族成分之间的偶极力和氢键。因此,重叠和堆叠的聚集体以及这些聚集体形成的相应三维网络通过添加降黏剂而分散,导致稠油的黏度相应降低^[22]。同时,基于分子相似相溶原理,具有芳香环的降黏剂可渗透进入沥青质片层之中,极性基团中具有强负电性的O、N等原子与沥青质形成更强的氢键,减弱胶质、沥青质之间及自身内部的有序性和内聚力,阻止大分子聚集体的形成,达到降黏目的^[23]。

1.3 驱替相增黏

水溶性聚合物型降黏剂在稠油开采中的一个关键优势,在于其能够显著提高驱替相的黏度,从而有效改善水油流度比,抑制黏性指进,扩大波及体积^[24]。聚合物由亲水性主链和疏水性单体构成。在水溶液中,由于高分子链与水分子间的溶剂化作用,每条链会裹挟并束缚大量水分子,增加了流体内部的摩擦阻力,导致聚合物溶液黏度升高。在浓度低于临界缔合浓度(CAC)时,主要形成分子内聚集体,导致黏度随浓度缓慢增加;当浓度超过CAC时,由于分子间的疏水性相互作用形成聚合物内的三维网状结构,链的缠结和疏水性结合进一步增强了网络结构,疏水单体在溶液中形成超分子聚集体增加了平均水动力半径,提高了驱替相黏度^[25]。

2 聚合物型降黏剂分子设计

近年来,研究人员对聚丙烯酰胺进行改性开启

了两亲聚合物设计的新方向,通过共聚疏水单体,构建“亲水-疏水”微区结构,使其兼具增黏与界面活性^[26]。通过加入功能性单体调整聚合物分子结构,增强其润湿性、洗油能力、耐温抗盐性能。作为两亲聚合物分子的关键部分,疏水单体对两亲聚合物的性质会产生很大的影响^[27]。随着非常规油气资源开发,耐高温抗盐与智能响应成为设计重点,响应型单体(如温敏、pH敏感单体)及复合功能化设计逐渐成为主流。下面将对用于聚合物型降黏剂的常用疏水单体如长链烷基类单体、芳香族单体、响应型单体进行综述。

2.1 长链烷基类单体

以 $C_{12}\sim C_{18}$ 烷基丙烯酸酯或丙烯酰胺为代表,通过疏水相互作用与沥青质烷基侧链结合,破坏其片层堆积^[28]。这类聚合物合成方法简便,主要为水溶性自由基胶束聚合,利用可聚合双键的单体通过共价键无规则连接形成线型聚合物链^[29]。Yang等^[30]利用疏水单体十六烷基二甲基烯丙基氯化铵与亲水性单体丙烯酰胺(AM)和丙烯酸(AA)进行共聚反应,制备了一种两亲性聚合物PMC16。如图1(a)所示,PMC16通过乳化降黏(形成O/W乳液)和分散降黏(破坏沥青质聚集)实现效果,将油/水界面膜转化为聚合物/油界面膜,增加了界面膜的弹性,降低了稠油的附着力,使其更容易变形、剥离和乳化。同时PMC16对水相具有一定的增黏性能,在高剪切速率下黏度在25 mPa·s左右,对稠油的降黏率超过95%,使稠油采收率提高17.9%。Zhang等^[31]在丙烯酰胺(AM)骨架中引入2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸(AMPS)和 α -烯基磺酸钠(AOS),合成了一种新型的两亲性聚合物表面活性剂PAMOs[图1(b)]。该材料具有较高的表面和界面活性、较强的乳化性,能有效地乳化超稠油。由于其疏水单体的存在形成超分子聚集体使水相的黏度显著提高。PAMOs(3000 mg/L)对超稠油(>15000 mPa·s)的降黏率达90%以上。Ge等^[32]通过自由基聚合反应制备了一种名为PAADB的两亲聚合物[图1(c)]。PAADB具有良好的界面活性、乳化性能和水相增黏能力(在2500 mg/L, 50°C下黏度为84.69 mPa·s),可使不同温度下的稠油黏度降低92%以上,通过形成稳定的界面膜实现乳化降黏。Li等^[33]合成了一种两亲性嵌段聚合物PAA-NA[图1(d)],其表现出优异的增黏性能(1000 mg/L时黏度为125 mPa·s)。同时,PAA-NA具有较高的界面活性,表现出良好的渗透性和

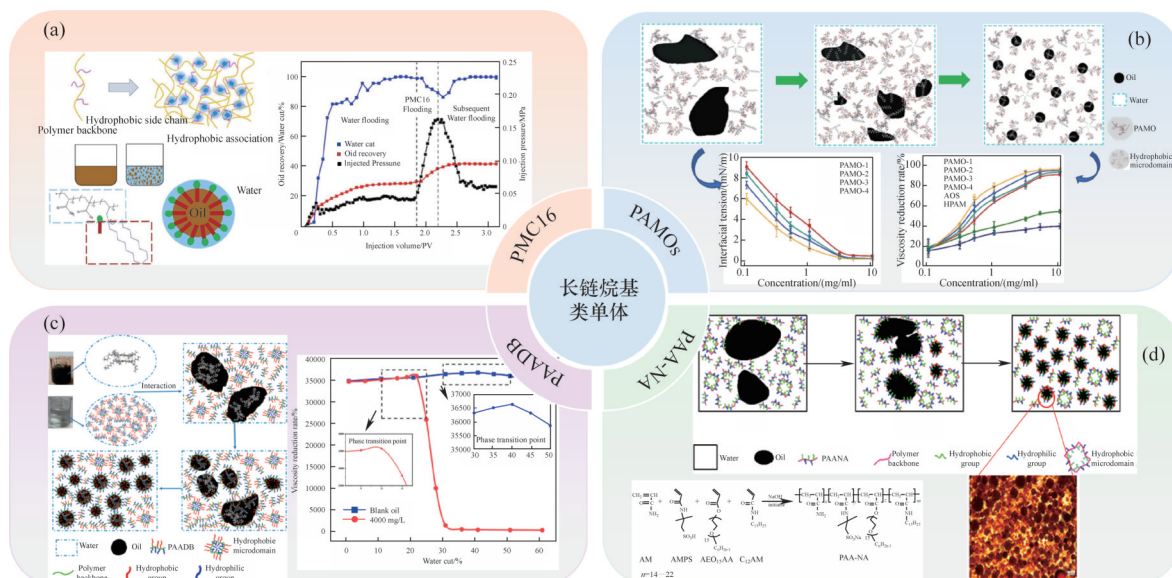


图 1 长链烷基类单体相关聚合物降黏剂在稠油中的作用机制^[30-33]

Fig.1 Mechanism of action of long-chain alkyl monomer-related polymer viscosity reducers in heavy oil^[30-33]

分散性能,在油藏条件下稠油降黏率为 87.0%~90.6%。

随着研究的深入,研究者将特需的功能单元通过化学修饰接枝到聚合物主链上,其功能定制化程度更高且通常表现出更高的界面活性。其主链通常为均聚物或共聚物,而支链通常为利用化学反应活性位点连接的另一种或几种单体单元的聚合物链^[34-36]。

Shi 等^[37]以第三代聚酰胺胺为核心,Gemini 表面活性剂单体聚氧乙烯辛基酚醚(OP-10)和 AOS 为支链,成功合成了一种新型聚合物表面活性剂 HVR。HVR 能在一定程度上增加水的黏度,降低水油流度比,同时因其特殊的超支化结构而具有良好的抗剪切能力。HVR 溶液具有良好的乳化降黏效果,当油水比为 3:7 且浓度为 2000 mg/L 时,对于黏度在 350~500 mPa·s 的油样,降黏率约为 97%。Li 等^[38]制备了一种水溶性长支链两亲共聚物 AAGAS,其具有独特的缔合性质,并具有良好的表面和界面活性。将其应用于渤海油田稠油(50℃,4300 mPa·s)研究发现,AAGAS 既能增稠水相,又能将高黏度稠油转化为低黏度 O/W 型乳液,降黏率超过了 90%。费东涛等^[39]制备了一种两亲聚合物稠油降黏剂 PBP-12,在质量分数为 0.5% 时降黏剂溶液的黏度为 56 mPa·s,具有良好的增稠效果。在使用 1.0% 降黏剂 PBP-12 并经过 110℃ 老化 24 h 前后,降黏率分别为 96.44% 和 93.75%。Li 等^[40]通过在聚乙烯亚胺(PEI)中接枝苄基基团制备了一种新型两亲性聚合物(B-PEI),其

加入明显降低了油水界面张力,形成了 O/W 型乳液滴,从而降低了稠油黏度。此外,通过对比实验发现,聚合物型降黏剂 B-PEI 比市售 AEO-9、Tween 40 和油酸钾表现出更好的乳化降黏性能。表 1 为聚合物型降黏剂常用的长链烷基类单体研究结果。

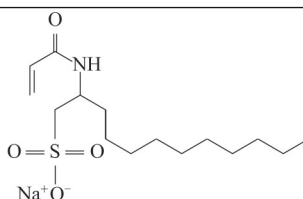
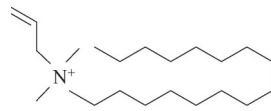
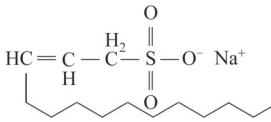
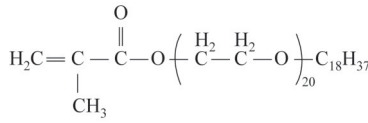
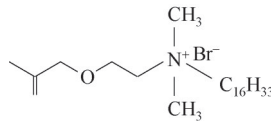
以长链烷基作为疏水基团是构建聚合物型降黏剂最直接、最经典的策略。这类聚合物的作用机理清晰,主要利用亲水主链实现乳化降黏,同时通过疏水烷基链插入或吸附于稠油中的沥青质、胶质等组分,破坏其原有聚集结构,实现分散降黏。其合成路线通常较为成熟、简便。然而,此类聚合物也面临共性挑战:(1)长烷基链的存在可能降低聚合物在低温或高矿化度水中的溶解性;(2)线性或简单支化的结构使其在高温和强剪切条件下的黏度稳定性有待提高;(3)降黏效果的持久性,即如何避免乳液在运移过程中的破乳与重聚,仍是需要关注的问题。因此,该类聚合物的研究重点正逐步从单一功能向耐受性更好、结构更稳定的方向发展。

2.2 芳香族单体

稠油中的胶质和沥青质极性高、杂原子含量高、分子结构复杂,是影响稠油黏度的关键因素^[45]。沥青质分子通过 $\pi-\pi$ 堆积、酸碱相互作用、氢键、金属配位缔合以及环烷环和烷基之间的相互作用形成超分子结构,进一步增加了稠油的黏度。因此,许多降黏剂的分子结构中含有芳香环,目的是破坏沥青质的超分子结构,使沥青质的三维网状凝胶结构变得松散,从而有效降低稠油的黏度^[46]。

表1 聚合物型降黏剂常用的长链烷基类单体

Table 1 Commonly used long-chain alkyl monomers for polymer viscosity reducers

单体名称	结构式	优点	缺点	文献
2-丙烯酰胺基十二烷基磺酸钠		注入0.2PV的1500 mg/L的两亲聚合物 提高采收率27%	界面张力较高	[41]
十六烷基二甲基烯丙基氯化铵		对稠油的降黏率超过95%,能使稠油 采收率提高17.9%	合成复杂,成本昂贵	[19]
十二烷基烯烴磺酸钠		对超稠油(>15000 mPa·s)的降黏率达 90%以上	破乳困难	[42]
长链烷基聚醚类(POM)		对黏度为1000 mPa·s稠油降黏率为 87.0%~90.6%	对高黏稠油适用性差	[43]
L季铵盐单体		对普通稠油的降黏率为99.07%, 耐温抗盐性能好	合成复杂,且聚合物 分子量大,破乳困难	[44]

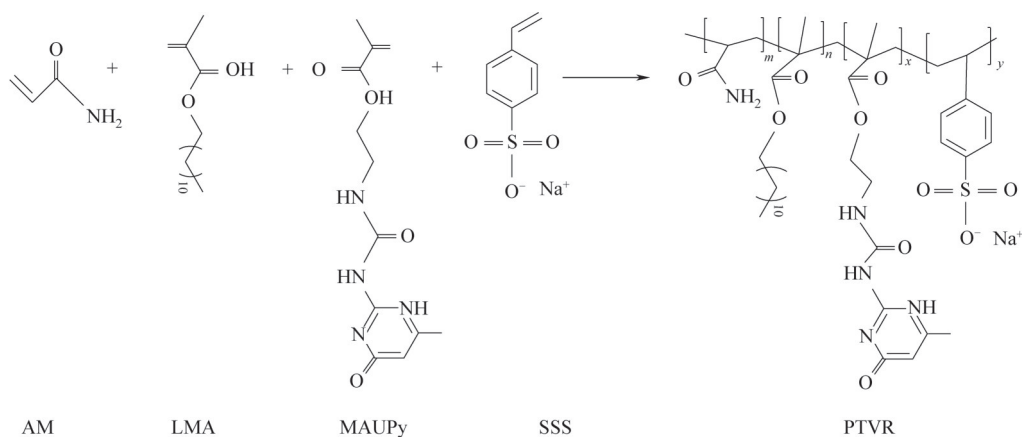
Chen等^[47]通过分析稠油致黏因素,由丙烯酰胺(AM)、对苯乙烯磺酸钠(SSS)和两种功能单体合成了一种名为PTVR的两亲聚合物[图2(a)],其分子中含有一个碱性嘧啶环,可形成分子内或分子间氢键相互作用。通过其插入沥青质或胶质薄片结构的能力,从而削弱或重组原有的氢键相互作用,实现分散降黏[图2(b)]。当PTVR浓度分别为1500和2000 mg/L时,其对稠油的降黏率分别为90.8%和92.4%。

Yu等^[48]通过自由基聚合合成了一种含氟的四元共聚物TSMS。当浓度为600 mg/L时降黏率达到70.25%。利用氟离子的离子半径小、电负性强的特点,在聚合物中引入氟,提高了聚合物形成氢键的能力。降黏剂分子TSMS能与沥青质相互作用形成氢键,破坏沥青质原有的聚集结构,从而降低稠油的黏度。Wang等^[49]研究了一种用于海上稠油降黏及驱替的新型超分子聚合物HA1。由于丙烯酰胺主链上含有疏水性和双子表面活性剂单元,HA1表现出与传统聚合物不同的特征,HA1的化学结构式如图3(a)所示。当浓度高于CAC(1000 mg/L)时,HA1能在溶液中形成三维网络[图3(b)],具有明显的水相增黏能力(1500 mg/L时黏度为120 mPa·s)。

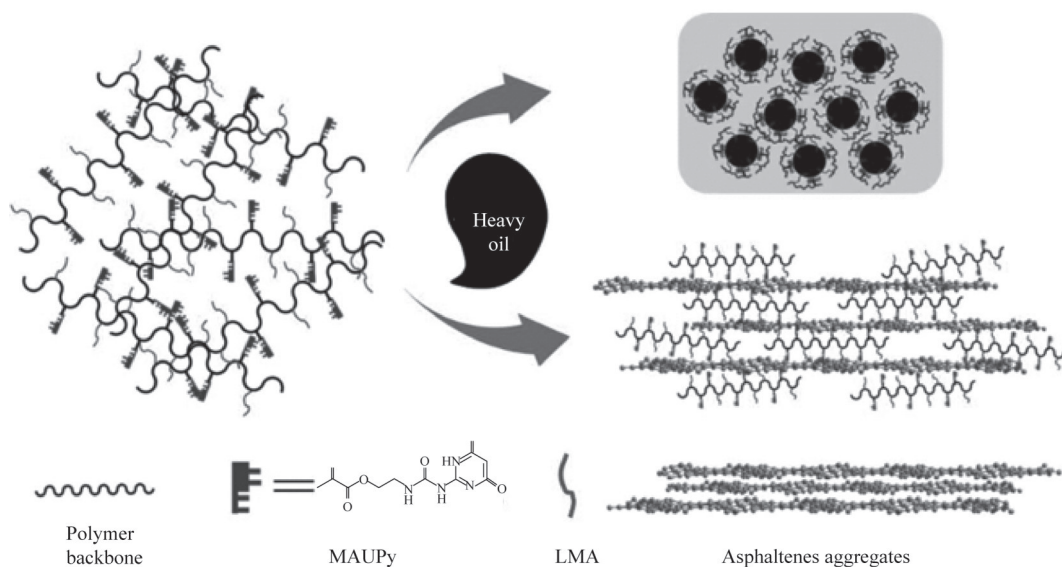
从原子力显微镜(AFM)实验结果[图3(c)]可以发现,与HA1反应后,沥青质的面积、高度和粗糙度都明显降低,说明HA1能够与沥青质形成新的氢键并嵌入沥青质片层中,从而阻止了沥青质大聚集体的形成,沥青质颗粒之间的内摩擦减小,从而导致原油黏度降低。

$\pi-\pi$ 堆积相互作用是一种普遍存在于天然和合成材料中的非共价相互作用。当分子含有不饱和和有机基团时,便会形成 $\pi-\pi$ 堆积作用,特别是在芳香族化合物的结构研究中,该相互作用的机制已得到广泛探索和深入研究^[50]。Chen等^[51]设计并合成了一种基于多环芳烃(PAAN)的新型水溶性降黏剂体系,合成路线如图4所示。多环芳烃分子与稠油成分之间通过 $\pi-\pi$ 堆积、氢键和疏水作用产生的强烈相互作用,形成低黏度的O/W型乳液,同时降低油水界面张力,能够有效降低稠油黏度。同时,在PAAN存在下,长聚合物链构建了聚合物网络的三维骨架,链纠缠和疏水结合进一步加强了网络结构,使水溶液的黏度明显增加。

超分子聚合物降黏剂在提高稠油采收率中表现出巨大潜力,但也存在一些亟待解决的挑战,例如如何实现超分子聚合物的高效、低成本合成,这



(a) PTVR的合成路线



(b) PTVR与稠油的作用机理

图 2 氢键型超分子聚合物 PTVR 合成路线及作用机理^[47]

Fig.2 Synthesis route and mechanism of action of hydrogen-bonded supramolecular polymer PTVR^[47]

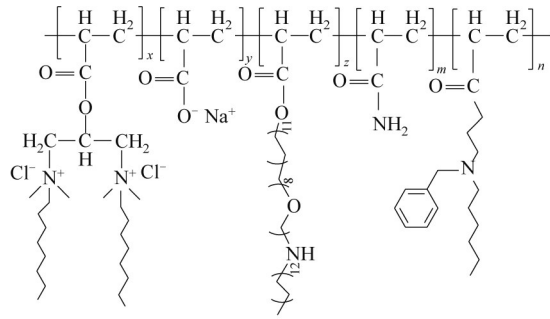
对于其大规模应用至关重要;油藏条件的复杂性要求进一步研究超分子聚合物降黏剂在不同油藏条件下的稳定性和驱油效果;此外,超分子聚合物降黏剂与稠油降黏作用的机理也需进一步明确。

2.3 响应型单体

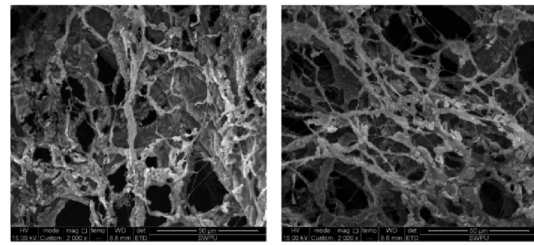
乳化降黏是降低稠油黏度最有效、最节省成本的方法之一。通过添加水溶性降黏剂可以将油包水(W/O)乳液转变为O/W乳液,从而显著降低稠油黏度^[52]。在稠油开采与运输过程中希望O/W乳液足够稳定,但是在运输终点时希望乳液能够简单快速破乳,相对于普通的乳化降黏剂,更需要具有一定响应性的降黏剂。具有响应型功能的两亲聚合物能够响应外界环境的变化,主要的响应类型有温

度、pH、CO₂等,从而实现乳液乳化-破乳的快速转化,因此在稠油降黏领域展现了广阔的应用前景^[53-57]。

2.3.1 pH 响应型聚合物降黏剂 pH 响应型聚合物的降黏能力依赖于其分子链中特定官能团(如羧酸、氨基、磺酸基等)在不同 pH 条件下的解离或质子化行为,实现乳化与破乳之间的转化过程^[58-61]。Wu 等^[62]通过可逆加成-片段链转移(RAFT)共聚在聚合物上引入了响应基团(N,N'-二甲氨基乙基甲基丙烯酸酯),实现了聚合物的 pH 响应性。响应型聚合物具有很强的两亲性,在碱性条件下,O/W 乳液界面张力显著降低,稠油在水相中容易发生乳化。在酸性溶液中,共聚物链与稠油组分脱离并返



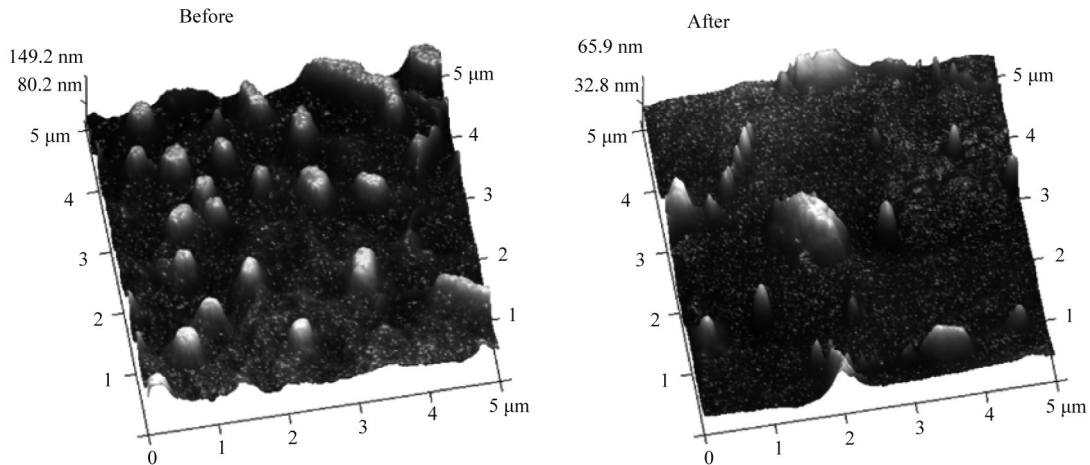
(a) HA1的合成路线



1200 ppm at 2000 ×

1600 ppm at 2000 ×

(b) HA1的SEM图像



(c) 沥青质的AFM图像(左为处理前, 右为处理后)

图3 HA1的化学结构式及微观图像^[49]

Fig.3 The chemical structure and microscopic image of HA1^[49]

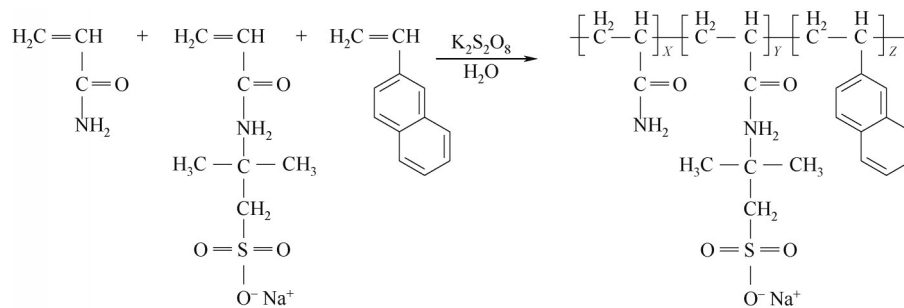
回到水相。因此,油水界面张力会重新上升,并且在形成的稠油乳液中发生油水分离,其机理示意图5所示。Qi等^[63]将具有pH响应性 N,N -二甲基乙基甲胺(DMAEMA)接枝到二氧化硅颗粒上,其表现出较高的界面活性,能够在中性pH下稳定乳化稠油,然而在酸性环境下,随着pH的降低,乳液变得不稳定并发生破乳,导致原油重新分离。通过这一过程,最终实现了10%的原油采收率。Zhu等^[64]通过动态亚胺键合制备了4-羟基苯甲醛和正己胺的pH响应性聚合物。该乳化剂可在pH=12时乳化稠油并降低油/水界面张力,并在pH=5时在30 min内破乳。

pH响应聚合物降黏剂具有应用范围广、操作简便的优点,然而在调节pH的过程中可能会造成盐的积累,影响乳化效果,不利于对分离产物要求严格的反应体系,在实际应用时需要考虑积累物对体系的影响。

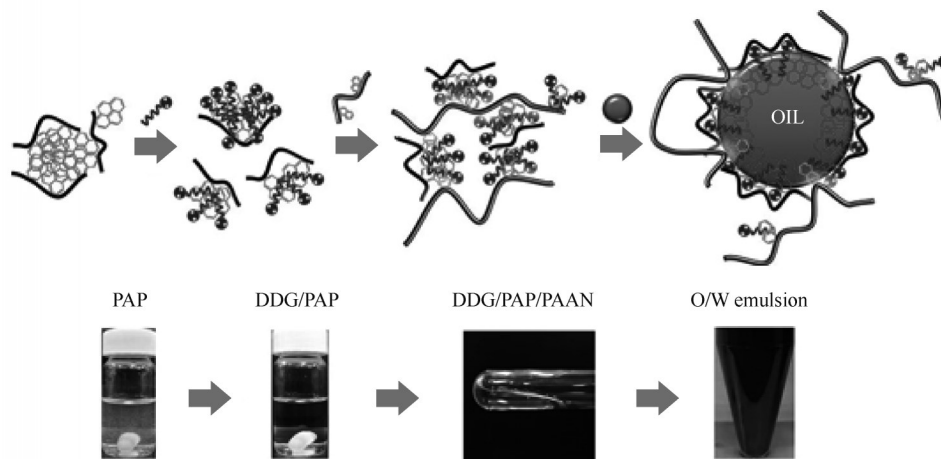
2.3.2 温度响应型聚合物降黏剂 温度响应聚合

物是一类通过调节体系温度改变溶液的宏观性质,从而影响分子聚集行为材料^[65-67]。由于其独特的温度响应特性,这类聚合物在油气田开发和生产中展现了巨大的应用潜力。由于聚合物链内外的两性离子具有很强的静电作用,它在温度高于高临界溶液温度(UCST)时是亲水性的,在低于UCST时是疏水性的。在低温下,分子间缔合容易形成交联网络的高分子链结构,因此不溶于水。当温度高于UCST时,偶极相互作用会被破坏,两性离子对的阴离子倾向于与分子中的阳离子缔合,导致聚合物在高温下具有亲水性^[68-69]。

Wang等^[70]采用反向原子转移自由基聚合(RATPR)合成了一种温度敏感型聚合物降黏剂(SiO_2 -PSBMA),其UCST为40~50℃,降黏率为96.41%,所有稳定的乳液均能在室温下破乳。当温度高于UCST(60℃)时,聚合物降黏剂的亲水性更强,这使得 SiO_2 -PSBMA容易在油-水界面聚集并产生弹性界面膜。尽管聚合物的长链是两亲性的,但



(a) PAAN的合成路线



(b) PAAN与稠油的乳化机理

图 4 PAAN 的合成路线及与稠油乳化机理^[51]

Fig.4 The synthesis route of PAAN and its emulsification mechanism with heavy oil^[51]

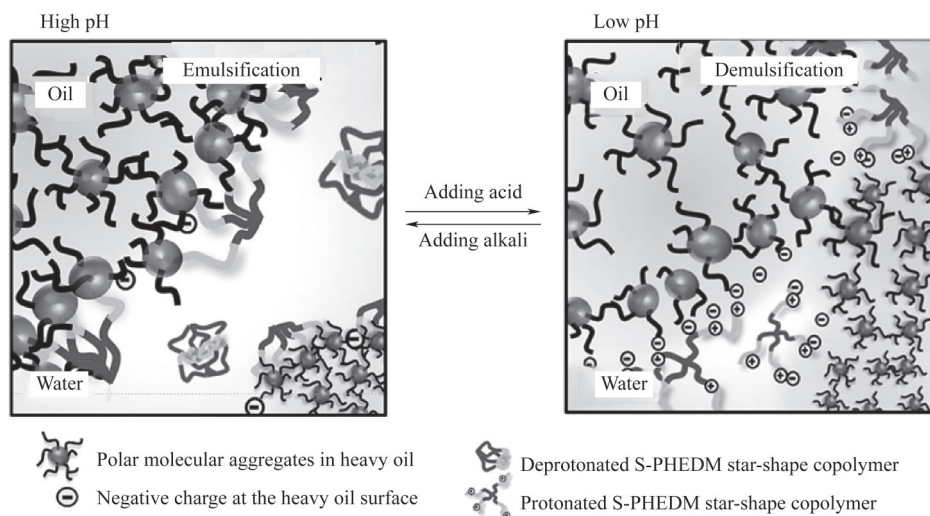


图 5 pH 响应型两亲聚合物机理示意图^[62]

Fig.5 Schematic mechanism of pH-responsive amphiphilic polymers^[62]

其亲水性在高温下占主导地位。当温度降低时,聚合物发生相转变;随后,亲水性降低,大部分 SiO₂-PSBMA 逐渐迁移到油相中,乳化稳定性降低,因此发生了破乳现象,其作用机理如图 6 所示。

Li 等^[71]通过可逆加成-断裂链转移聚合合成了

水溶性热响应二嵌段共聚物(PNIPAM),乳液在室温下具有较高的温度性,将其置于 40℃处理 10 min 就能完全破乳,这一现象源于 PNIPAM 二嵌段共聚物中热诱导基团的转变,导致油水界面上的共聚物的亲水-疏水平衡受到破坏。与此同时,PNIPAM 覆

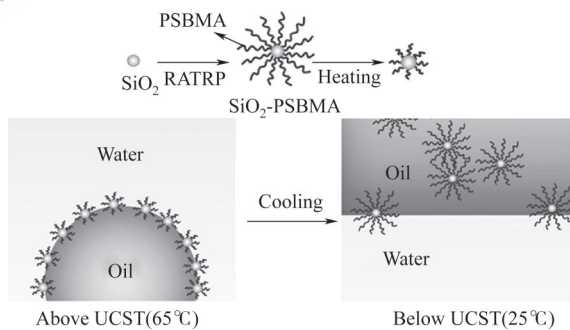


图6 温度响应型两亲聚合物机理示意图^[70]

Fig.6 Schematic diagram of the mechanism of temperature-responsive amphiphilic polymers^[70]

盖的分散油滴表面部分暴露, 聚合物表面活性剂的尺寸随之减小, 暴露的油滴表面有利于在搅拌过程中油滴的凝聚现象的发生。具有低临界溶液温度(LCST)特性的温度响应型乳化降黏剂表现出在低温或室温下具有较高的稳定性, 而在高温下则会失去稳定性。Ranka等^[72]利用RAFT聚合技术合成了一种低聚分散性的温度响应型共聚物。两个嵌段在25°C下均表现出亲水性。然而, 在65°C的高温下, *N*-烷基甲基丙烯酰胺嵌段的脱水作用与聚硅氧烷嵌段的水合作用相互竞争, 从而形成了具有界面活性的纳米粒子, 这些粒子能够在高温条件下稳定O/W型乳液。因此, 具有UCST特性的温度响应型聚合物降黏剂需要乳液在高温下保持稳定, 并能够在室温或低温下实现油水分离的领域, 展现了重要的应用价值。

与pH响应型聚合物相比, 温度响应型聚合物能够避免反应物质的积累, 但是它们在使用过程中会消耗较多的能量^[73]。

2.3.3 CO₂响应型聚合物降黏剂 在“双碳”目标背

景下, CO₂减排和能源结构的优化已经成为全球关注的焦点。CO₂响应材料作为一种新兴的智能刺激响应物质, 通过与CO₂的结合与释放, 能够实现物质性质的周期性可逆变化^[74]。这类材料的调控过程仅涉及CO₂或惰性气体, 因此具有清洁环保的优势, 并且在稠油开采中存在巨大的应用价值^[75-76]。

CO₂响应的实现通常是通过通入CO₂或N₂气体, 引发体系的乳化-破乳过程。孙彩霞等^[77]通过静电作用将马来酸酐改性β-环糊精(MAH-β-CD)与聚醚胺(JD230)合成了CO₂响应型稠油降黏剂MJD230。这种降黏剂能够与稠油形成稳定的O/W乳液, 其降黏率可达到99.19%。在通入CO₂气体3 min后, 稳定的稠油乳液能够完全破乳。经过4次乳化-破乳循环后, 仍保持99.19%的降黏率。图7展示了MJD230降黏和CO₂破乳的机理。在静电作用下, MJD230里的亲水性基团与亲油性基团组装形成一种“伪双子”表面活性剂, 其两亲性结构能够渗入稠油内部并吸附在油水界面上, 降低油水界面张力, 进而将大油滴分散成小油滴, 显著降低稠油的黏度。当通入CO₂后, CO₂溶解并生成HCO₃⁻和H⁺, MAH-β-CD的电离形式-COO⁻与H⁺反应质子化为低活性的中性形式-COOH, 从而促使“伪双子”表面活性剂结构的消失, 导致乳液变得不稳定并发生破乳^[78-79]。

Lu等^[80]用甲基丙烯酸2-(二甲基氨基)乙酯和甲基丙烯酸丁酯合成了一种CO₂响应型聚合物降黏剂。通入CO₂后, 叔胺发生了质子化, 界面张力急剧下降, 形成稳定的乳液, 稠油黏度大幅度降低。当通入N₂到完全去除稠油乳化液中的CO₂时, 季铵盐去质子化重新转变为叔胺, 聚合物表面活性剂就会

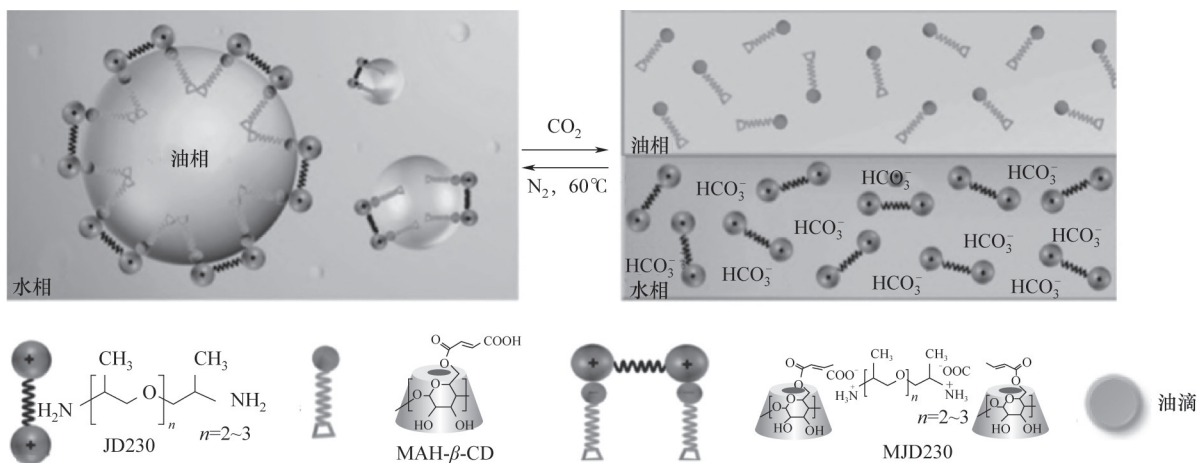


图7 MJD230降黏和CO₂破乳机理示意图^[77]

Fig.7 The mechanism diagram of viscosity reduction and CO₂ demulsification of MJD230^[77]

脱水,消除了表面活性剂的表面活性,并有助于破乳。Liu等^[81]报道了一种CO₂响应的两亲性聚合物乳化剂p[AM-SBMA-DEAEMA]。通过RAFT聚合控制低分子量和均匀的多分散性,合成的两亲性聚合物乳化剂不仅具有优异的乳化稳定性,而且具有快速的CO₂响应性。所制备的CO₂响应两性离子共聚物乳化剂可实现超稠油的有效乳化,提高流动性,在高矿化度水中降黏率高达98.6%,而只需要通入CO₂后续的破乳过程便可以快速处理完成。

CO₂响应型聚合物在稠油降黏开采中展现出环保、高效和多功能的优势,但其在高盐环境中的适应性及温度依赖性等挑战需进一步克服。

3 矿场试验

目前大多数水溶性聚合物型降黏研究仍聚焦于实验室研究(如岩心驱替实验、合成与机理分析)或先导性试验阶段,仅有少数提及潜在的现场潜力。石昀等^[82]采用乙烯基吡嗪、马来酸十三酯、2-丙烯酸胺-2-甲基丙磺酸(AMPS)与丙烯酰胺通过反相乳液聚合反应制备了一种水溶性双基稠油降黏剂。在大港南部油田风8-XX井开展了3井次降黏试验,该区块属于中渗普通稠油油藏,渗透率为 $145.5 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,50℃下原油黏度为6407.46 mPa·s。2021年9月15日开展降黏吞吐施工,降黏剂质量分数为40%,加量为1%,焖井7 d后开井。实施降黏吞吐后日产油量由1.7 t提升到1.91~4.02 t,含水率平均降低23.2%,三个月累计增油84.48 t。伍晓妮^[83]合成了一种两亲性聚合物降黏剂L-A并将其在冀东油田某区块进行了1井次试验。冀东油田平均孔隙度17.4%,平均渗透率为 $256 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$,原油密度为0.92 g/cm³,50℃时地面原油黏度为261.7 mPa·s,为中孔中渗普通稠油储层。选取X1-23井进行降黏试验,采用3.0%的L-A降黏剂600 m³+顶替液30 m³,通过油管注入,注入速率15~20 m³/h,焖井7 d后放喷生产。该降黏剂可在地层深部实现静态乳化与分散降黏,降低注入阻力、扩大波及体积。试验结果显示,初期日产油达20 t,有效期内平均日增油10 t,累计增油950 t。与常规稠油冷采开采方式相比,降黏增油效果较好。

水溶性聚合物型降黏剂矿场应用虽处于先导阶段,但已在部分普通稠油油藏证明其可行性。未来,通过分子结构优化(如复合响应型设计)和设备

智能化,该技术有望大规模工业化,推动普通稠油高效开发。

4 挑战与展望

水溶性聚合物型降黏剂在稠油开采领域取得了显著的进展,已成为提高普通稠油采收率和优化油田开采效率的关键技术手段。聚合物型降黏剂结构丰富多样,这使得其表现出多功能性,尽管世界各国在聚合物型降黏剂的研究方面取得了显著进展,但仍然面临着许多问题与挑战,如亲水部分和疏水部分相溶性差,在合成过程中存在一定难度,同时乳液破乳困难、在多孔介质中的作用规律不清晰以及成本效益等。

随着技术的进步,未来的研究应着重于以下几个方向:首先,进一步探索新型聚合物材料的合成方法,增强聚合物型降黏剂的耐温、耐盐及抗剪切性能;其次,开发复合响应型聚合物降黏剂,能够在不同环境条件下智能响应并调节乳化效果;此外,研究聚合物型降黏剂在实际油藏中的降黏效果与作用规律也将为稠油开采提供更加高效的解决方案;最后,随着绿色环保要求的提升,水溶性聚合物降黏剂的开发也应更加注重环境友好性和经济性,推动其在稠油开采中的广泛应用。总之,水溶性聚合物型降黏剂在稠油降黏领域的发展前景广阔,随着多学科交叉研究的深入,未来其在提高稠油采收率方面将发挥更大的作用。

5 结 论

本文系统综述了水溶性聚合物型稠油降黏剂的研究进展。该类降黏剂的核心优势在于其独特的油相“降黏”与水相增黏双重作用:通过乳化和分散有效降低稠油黏度,同时提高水相黏度以优化流度比,从而协同提高稠油采收率。本文梳理了该领域从长链烷基疏水单体到芳香族超分子单体,再到pH、温度、CO₂等响应型智能单体的分子设计演进脉络,分析了其降黏机理。

以长链烷基作为疏水基团是构建聚合物型降黏剂最直接、最经典的策略。通过疏水烷基链插入或吸附于稠油中的沥青质、胶质等组分,破坏其原有聚集结构,同时利用亲水主链实现乳化分散降黏。但是长烷基链的存在可能降低聚合物在低温或高矿化度水中的溶解性,同时,在高温或者强剪切

条件下的稳定性有待提高。

芳香族超分子聚合物降黏剂通过氢键与 $\pi-\pi$ 作用破坏沥青质的超分子结构,使沥青质的三维网状凝胶结构变得松散,从而有效降低稠油的黏度。但是如何实现超分子聚合物的高效、低成本合成,这对于其大规模应用至关重要。

响应型聚合物降黏剂能够响应外界环境的变化,从而实现乳液乳化-破乳的快速转化,因此在稠油降黏领域展现了广阔的应用前景。未来的突破将依赖于功能化与智能化分子设计、智能响应与多功能集成、绿色经济的合成路线以及作用机理的深度解析。功能化与智能化分子设计具体指通过引入多功能单体(如响应型单体)或超分子结构,实现聚合物在复杂油藏条件下的自适应性和高效降黏。

参考文献

- [1] Xue L, Liu P C, Zhang Y. Development and research status of heavy oil enhanced oil recovery[J]. *Geofluids*, 2022, **2022**(1): 5015045.
- [2] Ahmadi M, Chen Z X. Challenges and future of chemical assisted heavy oil recovery processes[J]. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2020, **275**: 102081.
- [3] 刘慧卿, 东晓虎. 稠油热复合开发提高采收率技术现状与趋势[J]. *石油科学通报*, 2022, **7**(2): 174-184.
Liu H Q, Dong X H. Current status and future trends of hybrid thermal EOR processes in heavy oil reservoirs[J]. *Petroleum Science Bulletin*, 2022, **7**(2): 174-184.
- [4] 孔鑫鑫, 唐晓东, 李晶晶, 等. 稠油冷采技术现状及展望[J]. *石油化工*, 2025, **54**(4): 597-605.
Kong X X, Tang X D, Li J J, et al. Current status and prospect of cold recovery technology for heavy oil[J]. *Petrochemical Technology*, 2025, **54**(4): 597-605.
- [5] 关文龙, 蒋有伟, 郭二鹏, 等. “双碳”目标背景下的稠油开发对策[J]. *石油学报*, 2023, **44**(5): 826-840.
Guan W L, Jiang Y W, Guo E P, et al. Heavy oil development strategy under the “Carbon Peaking and Carbon Neutrality” target[J]. *Acta Petrolei Sinica*, 2023, **44**(5): 826-840.
- [6] Liu J B, Zhong L G, Ren L, et al. Laboratory evaluation of fluidity of heavy oil emulsions in formation pores medium[J]. *ACS Omega*, 2021, **6**(1): 623-632.
- [7] Cheraghian G, Kiani S, Nassar N N, et al. Silica nanoparticle enhancement in the efficiency of surfactant flooding of heavy oil in a glass micromodel[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2017, **56**(30): 8528-8534.
- [8] Zhang F F, Liu Y G, Wang Q X, et al. Fabricating a heavy oil viscosity reducer with weak interaction effect: synthesis and viscosity reduction mechanism[J]. *Colloid and Interface Science Communications*, 2021, **42**: 100426.
- [9] Aliabadian E, Sadeghi S, Rezvani Moghaddam A, et al. Application of graphene oxide nanosheets and HPAM aqueous dispersion for improving heavy oil recovery: effect of localized functionalization[J]. *Fuel*, 2020, **265**: 116918.
- [10] Pothula G K, Vij R K, Bera A. An overview of chemical enhanced oil recovery and its status in India[J]. *Petroleum Science*, 2023, **20**(4): 2305-2323.
- [11] Tackie-Otoo B N, Ayoub Mohammed M A, Yekeen N, et al. Alternative chemical agents for alkalis, surfactants and polymers for enhanced oil recovery: Research trend and prospects[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2020, **187**: 106828.
- [12] Lee J, Babadagli T. Mitigating greenhouse gas intensity through new generation techniques during heavy oil recovery[J]. *Journal of Cleaner Production*, 2021, **286**: 124980.
- [13] Wang Z W, Shi J N, Liu R Q, et al. A water-soluble polymeric surfactant with thickening water and emulsifying oil simultaneously for heavy oil recovery[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2022, **366**: 120293.
- [14] Wang F J, Xu H, Liu Y K, et al. Experimental study on the enhanced oil recovery mechanism of an ordinary heavy oil field by polymer flooding[J]. *ACS Omega*, 2023, **8**(15): 14089-14096.
- [15] Fei D T, Guo J X, Xiong R Y, et al. Preparation and performance evaluation of amphiphilic polymers for enhanced heavy oil recovery[J]. *Polymers*, 2023, **15**(23): 4606.
- [16] Ji Y F, Wang D P, Cao X L, et al. Both-branch amphiphilic polymer oil displacing system: molecular weight, surfactant interactions and enhanced oil recovery performance[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2016, **509**: 440-448.
- [17] Gbadamosi A, Patil S, Kamal M S, et al. Application of polymers for chemical enhanced oil recovery: a review[J]. *Polymers*, 2022, **14**(7): 1433.
- [18] Maaref S, Kantzas A, Bryant S L. The effect of water alternating solvent based nanofluid flooding on heavy oil recovery in oil-wet porous media[J]. *Fuel*, 2020, **282**: 118808.
- [19] Wang Q X, Zhang W, Wang C, et al. Microstructure of heavy oil components and mechanism of influence on viscosity of heavy oil[J]. *ACS Omega*, 2023, **8**(12): 10980-10990.
- [20] Villegas O, Vallverdu G S, Bouyssiere B, et al. Cancellation of dipole moment of models of asphaltene aggregates as a mean for their dispersion in toluene and THF calculated using molecular dynamics[J]. *Fuel*, 2023, **334**: 126472.
- [21] da Costa L M, Stoyanov S R, Gusarov S, et al. Density functional theory investigation of the contributions of $\pi-\pi$ stacking and hydrogen-bonding interactions to the aggregation of model asphaltene compounds[J]. *Energy & Fuels*, 2012, **26**(5): 2727-2735.
- [22] Afra S, Nasr-El-Din H A, Socci D, et al. Green phenolic amphiphile as a viscosity modifier and asphaltene dispersant for heavy and extra-heavy oil[J]. *Fuel*, 2018, **220**: 481-489.
- [23] Sautaux J, Marx F, Gunkel I, et al. Mechanically robust supramolecular polymer co-assemblies[J]. *Nature Communications*, 2022, **13**: 356.
- [24] Chen M G, Deng H, Geng X F, et al. Synthesis and evaluation of a low molecular weight amphiphilic polymer for enhanced oil recovery[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2021, **24**(6): 991-1002.
- [25] Liu Z Y, Mendiratta S, Chen X, et al. Amphiphilic-polymer-assisted hot water flooding toward viscous oil mobilization[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2019, **58**(36):

- 16552–16564.
- [26] Wang X, Zhang H, Liang X W, et al. New amphiphilic macromolecule as viscosity reducer with both asphaltene dispersion and emulsifying capacity for offshore heavy oil[J]. *Energy & Fuels*, 2021, **35**(2): 1143–1151.
- [27] Mao J C, Liu J W, Wang H B, et al. Novel terpolymers as viscosity reducing agent for Tahe super heavy oil[J]. *RSC Advances*, 2017, **7** (31): 19257–19261.
- [28] Mao J C, Liu J W, Peng Y K, et al. Quadripolymers as viscosity reducers for heavy oil[J]. *Energy & Fuels*, 2018, **32**(1): 119–124.
- [29] Li N, Ma H, Wang T Y, et al. Effect of molecular weight on the properties of water-soluble terpolymers for heavy oil viscosity reduction[J]. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2023, **144**: 104738.
- [30] Yang H B, Lv Z Q, Zhang M, et al. A novel active amphiphilic polymer for enhancing heavy oil recovery: synthesis, characterization and mechanism[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, **391**: 123210.
- [31] Zhang X J, Guo J X, Fei D T, et al. Polymer surfactants as viscosity reducers for ultra-heavy oil: synthesis and viscosity reduction mechanism[J]. *Fuel*, 2024, **357**: 129871.
- [32] Ge S, Shi L T, Ye Z B, et al. Synthesis and mechanistic investigation of an amphiphilic polymer in enhancing extra-heavy oil recovery *via* viscosity reduction[J]. *Langmuir*, 2024, **40**(34): 18049–18062.
- [33] Li P C, Zhang F S, Gong Y J, et al. Synthesis and properties of functional polymer for heavy oil viscosity reduction[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **330**: 115635.
- [34] Inada C, Kobayashi Y, Yamakawa M, et al. Interfacial assembly and properties of amphiphilic polymer-grafted nanoparticles: effect of chemical design and density of grafted polymers[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2024, **692**: 133921.
- [35] 刘诚, 李杨, 张春庆, 等. 接枝共聚物分子设计及合成方法研究进展[J]. *高分子通报*, 2009(5): 36–41.
- Liu C, Li Y, Zhang C Q, et al. Research progress in molecule design and synthetic technique of graft copolymer[J]. *Polymer Bulletin*, 2009(5): 36–41.
- [36] Sakamoto Y, Nishimura T. Recent advances in the self-assembly of sparsely grafted amphiphilic copolymers in aqueous solution[J]. *Polymer Chemistry*, 2022, **13**(46): 6343–6360.
- [37] Shi L T, Liu C L, Chen M, et al. Synthesis and evaluation of a hyperbranched copolymer as viscosity reducer for offshore heavy oil[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2021, **196**: 108011.
- [38] Li J, Wang Q X, Liu Y G, et al. Long branched-chain amphiphilic copolymers: synthesis, properties, and application in heavy oil recovery[J]. *Energy & Fuels*, 2018, **32**(6): 7002–7010.
- [39] 费东涛, 郭继香, 孙建芳, 等. 一种两亲聚合物稠油降黏剂的制备及性能评价[J]. *精细化工*, 2022, **39**(5): 1072–1080.
- Fei D T, Guo J X, Sun J F, et al. Synthesis and performance evaluation of an amphiphilic polymer viscosity reducer for heavy oil[J]. *Fine Chemicals*, 2022, **39**(5): 1072–1080.
- [40] Li Q, Wang X D, Li Q Y, et al. New amphiphilic polymer with emulsifying capability for extra heavy crude oil[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2018, **57**(49): 17013–17023.
- [41] 陈明贵, 陈登亚, 梁洁, 等. 水溶性两亲聚合物稠油乳化剂的制备及驱油效率[J]. *油田化学*, 2019, **36**(2): 306–313.
- Chen M G, Chen D Y, Liang J, et al. New water soluble amphiphilic block copolymer for emulsion flooding of heavy oil[J]. *Oilfield Chemistry*, 2019, **36**(2): 306–313.
- [42] Röpert M C, Schußmann M G, Esfahani M K, et al. Effect of side chain length in polystyrene POM – POMs on melt rheology and solid mechanical fatigue[J]. *Macromolecules*, 2022, **55**(13): 5485–5496.
- [43] Zhou P, Pan G X, Spaccini R, et al. Molecular changes in particulate organic matter (POM) in a typical Chinese paddy soil under different long-term fertilizer treatments[J]. *European Journal of Soil Science*, 2010, **61**(2): 231–242.
- [44] Azad M S, Dalsania Y K, Trivedi J J. Capillary breakup extensional rheometry of associative and hydrolyzed polyacrylamide polymers for oil recovery applications[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, **135**(22): 46253.
- [45] 张文, 龙军, 任强, 等. 沥青质分子聚集行为研究进展[J]. *化工进展*, 2019, **38**(5): 2158–2163.
- Zhang W, Long J, Ren Q, et al. Research progress on aggregation behavior of asphaltene[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2019, **38**(5): 2158–2163.
- [46] 韦胜超, 姚志林, 卞贺, 等. 氢键作用对沥青质超分子聚集的影响[J]. *石油学报(石油加工)*, 2021, **37**(3): 556–565.
- Wei S C, Yao Z L, Bian H, et al. Effects of hydrogen bonding interactions on the asphaltene supramolecular aggregation[J]. *Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section)*, 2021, **37**(3): 556–565.
- [47] Chen M F, Chen W H, Wang Y F, et al. Hydrogen-bonded amphiphilic polymer viscosity reducer for enhancing heavy oil recovery: synthesis, characterization and mechanism[J]. *European Polymer Journal*, 2022, **180**: 111589.
- [48] Yu J, Quan H P, Chang S H, et al. Research on a fluorine-containing asphaltene dispersant and its application in improving the fluidity of heavy oil[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, **375**: 121318.
- [49] Wang X, Liu W F, Shi L T, et al. Application of a novel amphiphilic polymer for enhanced offshore heavy oil recovery: mechanistic study and core displacement test[J]. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 2022, **215**: 110626.
- [50] Chen M F, Wang Y F, Chen W H, et al. Synthesis and evaluation of multi-aromatic ring copolymer as viscosity reducer for enhancing heavy oil recovery[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, **470**: 144220.
- [51] Chen S H, AlSofi A M, Wang J X, et al. A polycyclic-aromatic hydrocarbon-based water-soluble formulation for heavy oil viscosity reduction and oil displacement[J]. *Energy & Fuels*, 2023, **37**(16): 11864–11880.
- [52] Chen X Y, Wang N, Xia S Q. Research progress and development trend of heavy oil emulsifying viscosity reducer: a review[J]. *Petroleum Science and Technology*, 2021, **39**(15/16): 550–563.
- [53] 张阳, 蒋琪, 毛金成, 等. 一种双重刺激响应型聚合物稠油乳化降黏剂及制备方法: 115368885A[P]. 2022–11–22.
- Zhang Y, Jiang Q, Mao J C, et al. Dual-stimulus-responsive polymer thick oil emulsifying viscosity reducer and preparation method thereof: 115368885A[P]. 2022–11–22.
- [54] 张倩洁, 单子悦, 张冬梅, 等. 刺激响应型聚合物乳化剂的研究进展[J]. *日用化学工业*, 2023, **53**(11): 1305–1314.

- Zhang Q J, Shan Z Y, Zhang D M, et al. Research progress of stimuli-responsive polymer emulsifiers[J]. *China Surfactant Detergent & Cosmetics*, 2023, **53**(11): 1305–1314.
- [55] Wu Y T, Zeng M, Cheng Q Y, et al. Recent progress toward physical stimuli-responsive emulsions[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2022, **43**(18): 2200193.
- [56] Hu M Q, Russell T P. Polymers with advanced architectures as emulsifiers for multi-functional emulsions[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, **5**(3): 1205–1220.
- [57] Arnal-Pastor M, Comín-Cebrión S, Martínez-Ramos C, et al. Hydrophilic surface modification of acrylate-based biomaterials [J]. *Journal of Biomaterials Applications*, 2016, **30**(9): 1429–1441.
- [58] Sun Z Y, Zhao Q C, Haag R, et al. Responsive emulsions for sequential multienzyme cascades[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, **60**(15): 8410–8414.
- [59] Zhang T H, Fan J J, Qiu W X, et al. Oppositely sensitive pH-responsive surfactants derived from polymer-grafted carbon dots [J]. *Carbon*, 2025, **238**: 120126.
- [60] Sun Y H, Qing M M, Qi J, et al. Insights into the efficient release of the polyacrylamide drag reducer *via* a pH-responsive inverse polymer emulsion[J]. *Langmuir*, 2024, **40**(12): 6394–6401.
- [61] He X R, Chen B, He S, et al. Reversible emulsification based on pH-responsive surfactant with dynamic imine bond[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2024, **394**: 123792.
- [62] Wu R N, Yan Y H, Li X X, et al. Preparation and controllable heavy oil viscosity reduction performance of pH-responsive star block copolymers[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2023, **389**: 122925.
- [63] Qi L, Luo Z G, Lu X X. Facile synthesis of starch-based nanoparticle stabilized Pickering emulsion: its pH-responsive behavior and application for recyclable catalysis[J]. *Green Chemistry*, 2018, **20**(7): 1538–1550.
- [64] Zhu T Y, Kang W L, Yang H B, et al. Fabrication of a pH-responsive emulsifier for heavy oil recovery based on dynamic imine bond[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **332**: 115916.
- [65] Weaver J V M, Armes S P, Büttin V. Synthesis and aqueous solution properties of a well-defined thermo-responsive schizophrenic diblock copolymer[J]. *Chemical Communications*, 2002(18): 2122–2123.
- [66] Jiang Y N, Yan R Y, Pang B, et al. A novel temperature-dependent hydrogel emulsion with sol/gel reversible phase transition behavior based on polystyrene-co-poly(*N*-isopropylacrylamide)/poly(*N*-isopropylacrylamide) core-shell nanoparticle[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2021, **42**(2): 2000507.
- [67] Zhang X W, Qin J Q, Yin Z H, et al. Temperature-responsive polymeric surfactant-based emulsion for dual oil-solid and oil-water separation from oily sludges[J]. *Separation and Purification Technology*, 2025, **373**: 133519.
- [68] Li Q, Liu L F, Sun D J, et al. Recent advances in switchable surfactants for heavy oil production: a review[J]. *Energy Geoscience*, 2024, **5**(4): 100342.
- [69] Hu J W, Gao H T, Xie W Q, et al. Preparation and investigation of temperature-responsive SiO₂ - PSBMA Janus nanosheet with salt-tolerant properties for enhanced recovery of heavy oil[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, **16**(51): 70851–70862.
- [70] Wang T Y, Wang C H, Ma H, et al. Preparation of temperature-sensitive SiO₂ - PSBMA for reducing the viscosity of heavy oil[J]. *Energy & Fuels*, 2023, **37**(3): 1896–1906.
- [71] Li H, Liu P, Yuan J, et al. Thermo-responsive brush copolymers by “grafting through” strategy implemented on the surface of the macromonomer micelles and their high emulsifying performance [J]. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2017, **218**(15): 1700131.
- [72] Ranka M, Katepalli H, Blankschtein D, et al. Schizophrenic diblock-copolymer-functionalized nanoparticles as temperature-responsive Pickering emulsifiers[J]. *Langmuir*, 2017, **33**(46): 13326–13331.
- [73] Li L, Guo A R, Sun H X, et al. Research and application of thermosensitive Pickering emulsion with X-ray and ultrasound dual-modal imaging functions for intra-arterial embolization treatment[J]. *Journal of Pharmaceutical Analysis*, 2024, **15**(4): 101133.
- [74] Glasing J, Bouchard J, Jessop P G, et al. Grafting well-defined CO₂-responsive polymers to cellulose nanocrystals *via* nitroxide-mediated polymerisation: effect of graft density and molecular weight on dispersion behaviour[J]. *Polymer Chemistry*, 2017, **8**(38): 6000–6012.
- [75] Shieh Y T, Tai P Y, Cheng C C. Polymer nanoparticles with a sensitive CO₂-responsive hydrophilic/hydrophobic surface[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2019, **57**(21): 2149–2156.
- [76] Guan X Q, Liu D F, Lu H S, et al. CO₂ responsive emulsions: generation and potential applications[J]. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2019, **582**: 123919.
- [77] 孙彩霞, 马浩, 于福策, 等. CO₂响应型β-环糊精材料用于稠油降黏[J]. *精细化工*, 2024, **41**(4): 895–901, 919.
- Sun C X, Ma H, Yu F C, et al. CO₂-responsive beta-cyclodextrin materials for heavy oil viscosity reduction[J]. *Fine Chemicals*, 2024, **41**(4): 895–901, 919.
- [78] Liu P W, Lu W Q, Wang W J, et al. Highly CO₂/N₂-switchable zwitterionic surfactant for Pickering emulsions at ambient temperature[J]. *Langmuir*, 2014, **30**(34): 10248–10255.
- [79] Liang C, Harjani J R, Robert T, et al. Use of CO₂-triggered switchable surfactants for the stabilization of oil-in-water emulsions[J]. *Energy & Fuels*, 2012, **26**(1): 488–494.
- [80] Lu H S, Zhou Z, Jiang J F, et al. Carbon dioxide switchable polymer surfactant copolymerized with 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate and butyl methacrylate as a heavy-oil emulsifier[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, **132**(3): 41307.
- [81] Liu J W, Li L, Xu Z Z, et al. CO₂-responsive zwitterionic copolymer for effective emulsification and facile demulsification of crude heavy oil[J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, **325**: 115166.
- [82] 石响, 安丽媛, 谢富强, 等. 一种水溶性双基稠油降黏剂的制备及应用[J]. *油田化学*, 2023, **40**(1): 102–109.
- Shi Y, An L Y, Xie F Q, et al. Preparation and application of water-soluble double-based heavy oil viscosity-reducing agent [J]. *Oilfield Chemistry*, 2023, **40**(1): 102–109.
- [83] 伍晓妮. 两性性降黏剂合成及性能评价[J]. *石油地质与工程*, 2022, **36**(1): 122–126.
- Wu X N. Synthesis and performance evaluation of amphiphilic viscosity reducer[J]. *Petroleum Geology and Engineering*, 2022, **36**(1): 122–126.