

李永太 蒲春生 张荣军 编著

# 低渗透油田聚合物驱油 室内研究及现场试验

DISHENTOUYOUTIAN  
JUHEWUQUYOU  
SHINEIYANJIU  
JIXIANCHANGSHIYAN

陕西科学技术出版社

# 低渗透油田聚合物驱油 室内研究及现场试验

李永太 蒲春生 张荣军 编著

陕西科学技术出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

低渗透油田聚合物驱油室内研究及现场试验/李永  
太等编著. —西安:陕西科学技术出版社,2007.5

ISBN 978-7-5369-4107-6

I. 低... II. 李... III. 低渗透油层-高聚物-化学驱油  
IV. TE357.46

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2007) 第 019143 号

---

**出版者** 陕西科学技术出版社  
西安北大街 131 号 邮编 710003  
电话 (029)87211894 传真 (029) 87218236  
<http://www.snstp.com>

**发行者** 陕西科学技术出版社  
电话 (029)87212206 87260001

**印刷** 西安永惠印务有限公司

**规格** 787mm × 1092mm 16 开本

**印张** 11

**字数** 250 千字

**版次** 2007 年 5 月第 1 版  
2007 年 5 月第 1 次印刷

**定价** 25.00 元

---

版权所有 翻印必究

## 内 容 提 要

本书讲述了聚合物驱油原理、聚合物驱油实验室研究方法和聚合物驱油矿场操作技术;适合于油田提高石油采收率方案编写人员、实验室操作人员和矿场施工人员阅读。

本书共分七章,前三章为基础理论部分,内容包括聚合物及其性质、聚合物溶液、聚合物驱油原理。第四章、第五章分别介绍了聚合物驱油物理模拟技术和数值模拟技术,详细介绍了驱油聚合物性能评价方法、聚合物驱油岩心物理模拟试验方法和聚合物驱油数值模拟研究方法。第六章为聚合物驱油方案编制,叙述了聚合物和聚合物弱凝胶驱油方案编制原则和方法。第七章为低渗透油田聚合物驱油的现场实施和效果评价,介绍了聚合物驱油过程中的监测方法,分析了陇东侏罗系延 10 低渗透油藏聚合物驱油先导性试验、侏罗系延 8 低渗透油藏聚合物驱油区块整体试验、侏罗系直 3 低渗透油藏聚合物驱油区块整体试验以及陕北三叠系长 6 特低渗透油藏聚合物驱油先导性试验的效果及经济效益。

对于低渗透油藏,虽然其聚合物驱油原理与常规油藏没有区别,但低渗透油藏所采用的实验室研究方法和矿场实施方案与常规油藏有较大不同,尤其是在渗透率低至  $2 \times 10^{-3} \mu\text{m}^2$  的特低渗透油藏成功实施聚合物驱油的做法,更是有其独特的特点。因此本书对于同类油藏的提高采收率工作有一定参考意义。

本书在编写过程中,得到了马广彦高级工程师的技术指导,在此表示由衷的感谢!由于编者水平有限,书中定有不少缺点和错误,恳请同行和广大读者批评指正。

编 者

2006 年 12 月

## 前 言

《高考600分全攻略丛书》是我们应中国时代经济出版社之邀而编写的。我们编写这套图书时，选辑了近年高考和我们在日常教学中使用的我们认为比较经典的试题，根据我们多年辅导高考的经验和体会，做了一些整理、加工，对考生进行适当的点拨。没想到，图书出版后销售得很好，读者反映也不错，上个月出版社还转来了部分考生表示感谢的来信，这使我们深感意外，当然也倍感鼓舞。我们分析，其中首要的原因是我们都长期带高三年级，对于辅导高考都有一些经验和体会。其实，这主要应归功于我们所在的学校——中国人民大学附中和黄冈中学，我们的许多经验和体会直接来自我们的集体和我们的同事们。应出版社的要求，我们对图书进行了较大幅度的修订，有的修订幅度在60%以上。我们的修订主要是两个方面：一是选编了2007年高考的部分试题和各地模拟题；二是对2007年高考出题情况进行了一些分析和研究，为2008年高考辅导提供参考。当然，我们也对原书存在的一些不足和错误之处进行了改正。感谢出版社的支持，更感谢广大高考考生的厚爱。希望他们在2008年度的高考中考出好成绩，都能考过600分，都能考上自己心仪的重点大学。当然，这主要要靠他们自己的勤奋努力。如果本套图书能为他们的复习应考提供一些有益的帮助，我们会感到莫大的欣慰。由于我们的水平有限，加上时间仓促，书中肯定还存在不足和错误之处，希望读者批评指正。

编 者

2007年10月

## 目 录

## 第一章 聚合物及其性质

第一节 合成聚合物	( 1 )
一、聚丙烯酰胺	( 1 )
二、改性聚丙烯酰胺	( 9 )
第二节 天然聚合物	( 11 )
一、黄孢胶	( 11 )
二、羟乙基纤维素	( 13 )
三、羧甲基纤维素和乙基羟乙基纤维素	( 13 )

## 第二章 聚合物溶液

第一节 高分子的溶解过程	( 14 )
一、溶解和溶胀	( 14 )
二、溶剂的选择原则	( 15 )
第二节 聚合物溶液的黏度	( 16 )
一、高分子在溶液中的构象	( 16 )
二、聚合物溶液的黏度	( 17 )
三、用黏度法测定聚合物的分子量	( 21 )
第三节 聚合物溶液的流变学特性	( 24 )
一、牛顿流体与非牛顿流体	( 25 )
二、非牛顿流体的流变特征	( 26 )
三、非牛顿流体的流态划分	( 29 )
四、聚合物溶液在管道中的流变特征	( 31 )
五、聚合物溶液在地层中的流变特征	( 35 )

## 第三章 聚合物驱油原理

第一节 影响注水油田采收率的因素	( 41 )
第二节 聚合物驱油提高采收率原理及其影响因素	( 42 )
一、影响注水波及体积系数的主要因素	( 42 )
二、聚合物驱油原理	( 46 )
三、聚合物驱油的主要影响因素	( 49 )
四、聚合物驱油的适用条件	( 50 )

## 第四章 聚合物驱油物理模拟技术

第一节 驱油聚合物性能评价	( 52 )
一、聚合物试液的制备	( 52 )
二、聚合物一般性能评价方法	( 53 )
三、聚合物岩心试验评价方法	( 61 )
第二节 聚合物驱油物理模拟试验	( 69 )

## 第五章 聚合物驱油数值模拟技术

第一节 数学模型的建立与修正	( 72 )
第二节 油藏地质与开发参数录取	( 73 )
一、油藏地质参数	( 73 )
二、油藏开发参数	( 74 )
三、入井聚合物参数	( 75 )
第三节 井网、井距、油层厚度优化	( 76 )
一、井网、井距优化	( 76 )
二、油层厚度优化	( 77 )
第四节 聚合物注入时机和注入参数优化	( 78 )
一、聚合物注入参数优化	( 78 )
二、聚合物转注时机优化	( 80 )
第五节 聚合物注入动态和驱油效果预测	( 80 )
一、聚合物注入压力预测	( 80 )
二、聚合物驱油效果预测	( 80 )

## 第六章 聚合物驱油方案编制方法

第一节 聚合物驱油方案编制原则	( 82 )
第二节 聚合物驱油方案编制方法	( 82 )
一、储层描述	( 82 )
二、注水开发历史和现状描述	( 83 )
三、聚合物驱油方法筛选	( 84 )
四、聚合物驱油剂体系优选	( 84 )
五、聚合物驱油条件优选	( 85 )
第三节 聚合物驱油方案实施要求	( 85 )
一、先导试验区选择原则	( 85 )
二、先导试验方案矿场实施要求	( 87 )
三、驱油方案效果预测和经济可行性分析	( 89 )

---

第四节 低渗透油田聚合物驱油方案 .....	( 90 )
一、陇东侏罗系低渗透油藏聚合物驱油方案 .....	( 91 )
二、陕北三叠系延长组特低渗透油藏聚合物驱油方案 .....	( 110 )
三、辽河中低渗透油田聚合物弱凝胶驱油方案 .....	( 128 )
<b>第七章 低渗透油田聚合物驱油矿场实施</b>	
第一节 聚合物驱油的矿场监测 .....	( 143 )
一、入井液和注入动态监测 .....	( 143 )
二、产出液和产出动态监测 .....	( 145 )
第二节 低渗透油田聚合物驱油工程实例 .....	( 146 )
一、马岭中一区低渗透油藏聚合物驱油先导试验 .....	( 146 )
二、华池油田悦 22 区低渗透油藏聚合物驱油矿场实施 .....	( 152 )
三、马岭油田南一区低渗透油藏聚合物驱油现场实施 .....	( 155 )
四、安塞油田王窑区特低渗透油田注聚合物先导试验 .....	( 161 )
参考文献 .....	( 166 )
国际单位、工程单位、物理单位对照换算表 .....	( 168 )



# 第一章 聚合物及其性质

聚合物是指由相同的或不同的单体经加成聚合而生成的产物。由相同单体生成的聚合物称为均聚物，由不同单体生成的聚合物称为共聚物。

分子成直线结构的聚合物称为线型聚合物，在分子主链上链接有侧链的聚合物称为支链型聚合物，具有三维空间分子结构或网状分子结构的聚合物称为体型聚合物。线型聚合物的溶解性一般较好，而体型聚合物的溶解性一般较差。

根据来源不同，可将聚合物分为合成聚合物和天然聚合物两大类。合成聚合物是指那些由人工合成方法制备的聚合物。天然聚合物是指那些来自木材、种子的聚合物。由细菌、真菌产生的聚合物称为生物聚合物，主要是多糖。

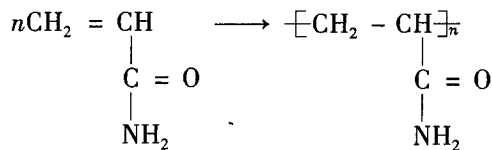
## 第一节 合成聚合物

### 一、聚丙烯酰胺

自 20 世纪 60 ~ 80 年代初期国外已报道的二百多例聚合物驱油矿场试验中，除了个别井例使用生物聚合物外，绝大多数都使用聚丙烯酰胺<sup>[1]</sup>。而近 20 年来，国内除了个别油田曾进行过个别井例的生物聚合物探索性现场应用外，绝大多数油田也都使用聚丙烯酰胺及其衍生物。因此本节重点介绍聚丙烯酰胺。

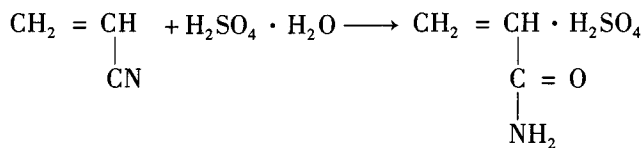
#### 1. 生产方法

聚丙烯酰胺 (polyacrylamide, 代号 PAM) 是由丙烯酰胺 (acrylamide, AM) 单体经自由基引发聚合而成的水溶性线型高分子聚合物：



式中： $n$  为聚合物分子中的重复单元数，又称聚合度， $n$  值越大，分子量越高。由于同一聚合物的分子链长短不一，因此  $n$  值一般表达的是其平均聚合度。

早在 20 世纪 50 ~ 70 年代，丙烯酰胺的工业合成是采用硫酸水合法，即先由等摩尔的丙烯腈 (acrylonitrile, AN) 和硫酸一水合物在 80 ~ 120℃ 作用几小时，生成丙烯酰胺硫酸盐：



然后再用下列任何一种方法将丙烯酰胺和硫酸分离：石灰使硫酸形成钙盐沉淀；加氨或碳酸钠于丙烯酰胺硫酸盐的甲醇溶液中，从甲醇相中回收丙烯酰胺；用水将丙烯酰胺硫酸盐稀释，再用离子交换法除去硫酸<sup>[2]</sup>。20世纪70年代初，美国道尔化学公司和日本三井化学公司相继开发了号称第二代工艺技术的催化水合法，即使用特异性很高的化学催化剂将丙烯腈直接转化成丙烯酰胺。1985年日本日东化学公司开发并投产了号称第三代丙烯酰胺生产工艺的生物工程方法，利用微生物技术自丙烯腈生产出高质量的丙烯酰胺<sup>[3]</sup>，目前使用这种高质量丙烯酰胺生产的聚丙烯酰胺分子量已经超过了 $2000 \times 10^4$ 。

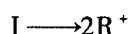
丙烯酰胺单体由辐射方法或化学方法引发聚合生成聚丙烯酰胺。辐射引发常用 $C^{60}$ 源的 $\gamma$ 射线。化学引发剂主要有偶氮类化合物（如偶氮二异丁腈）、过氧化物（如过氧化苯甲酰）和过硫酸盐（如过硫酸钾、过硫酸铵）等。由亚硫酸盐和过硫酸盐组成的氧化-还原引发体系因其可以在常温下操作而成为普遍应用的引法聚合技术。

丙烯酰胺的聚合方法有本体聚合、反相悬浮聚合和反相乳液聚合、水溶液聚合。本体聚合产物不溶于水。反相悬浮聚合和反相乳液聚合需要大量非水溶剂，产品成本较高。水溶液聚合工艺简单，成本低廉，聚合条件易于控制，聚合产物易于处理，是常用的聚合方法。

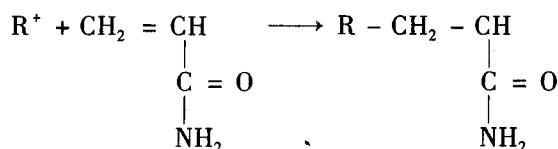
用引发剂引发的水溶液聚合属自由基聚合体系，其反应历程如下：

(1) 链引发。链引发反应是形成自由基活性中心的反应。用引发剂引发时，反应由下列两步组成：

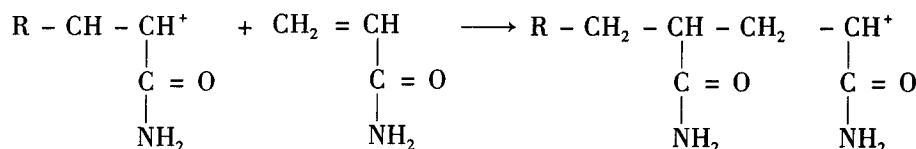
a) 引发剂 I 分解，形成初级自由基：



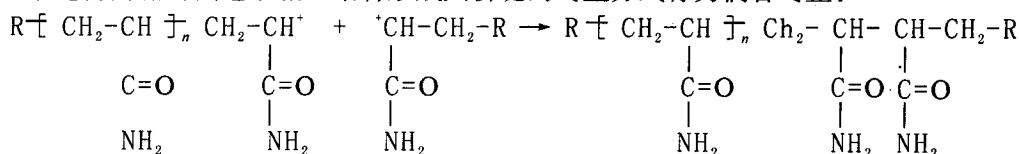
b) 初级自由基与单体加成，形成单体自由基：



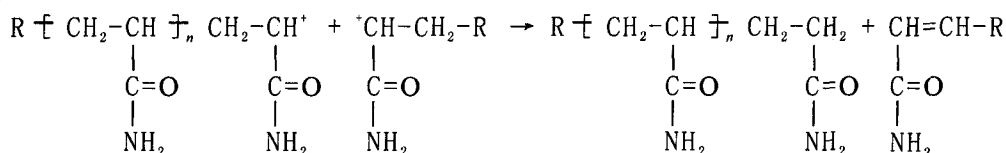
(2) 链增长。在链引发阶段生成的单体自由基具有很高的活性，可与第二个单体反应，生成链自由基。链自由基的活性并不衰减，继续与其他单体结合，形成更长的链自由基，使分子链不断增长：



(3) 链终止。当两个链自由基相遇时，它们的独电子消失而使链增长终止。其中由两个链自由基的独电子相互结合形成共价键的终止方式称为偶合终止：



由一个链自由基夺取另一链自由基上的氢原子，发生歧化反应的终止方式称为歧化终止：



已有很多论文讨论了用引发剂引发的丙烯酰胺水溶液自由基聚合反应动力学。研究表明，所用引发剂不同，聚合反应动力学方程式也不同。例如在过硫酸盐存在下的丙烯酰胺热引发聚合反应速率近似地遵循下列关系：

$$R_p = k [K_2S_2O_8]^{0.5} [AM]^{1.25} \quad (1-1)$$

式中： $R_p$  为聚合反应速率； $k$  为反应速率常数； $[K_2S_2O_8]$  为过硫酸盐摩尔浓度； $[AM]$  为丙烯酰胺摩尔浓度。由偶氮类催化剂引发的聚合反应速率与单体浓度呈典型的 1 级反应关系，与催化剂浓度呈 0.5 级反应关系。而对于用过硫酸盐和亚硫酸盐组成的氧化-还原催化体系引发的丙烯酰胺的聚合反应，则发现存在如下的速率关系：

$$R_p = \frac{k \{ [ox] [red] \}^{0.5} [AM]^{2.5}}{[AM_0]^{1.5}} \quad (1-2)$$

式中： $[ox]$  和  $[red]$  分别为氧化剂和还原剂的摩尔浓度。式中出现初始单体浓度  $[AM_0]$  是由于引发系统处于非稳状态所致。以过硫酸盐和硫代硫酸盐组成的氧化-还原体系引发的丙烯酰胺聚合反应速率，在单体浓度超过引发剂浓度很多的情况下出现了复杂的非线性关系。

丙烯酰胺的这些引发聚合反应都是链反应，其反应历程对体系中存在其他化学成分异常敏感，少量杂质（如  $Zn^{2+}$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Mn^{2+}$  等）可能改变聚合反应历程，从而对聚合物的质量和聚合反应速率产生严重影响。

像所有的链反应一样，丙烯酰胺的聚合反应一旦开始链引发，整个聚合反应便可在很短时间内完成，这就使得丙烯酰胺在聚合过程中释放出的反应热大量聚集，而过高的聚合温度又可导致聚合物分子量的降低。例如质量分数为 20%~30% 的丙烯酰胺在绝热聚合反应（不与外界发生热传递的聚合反应）时所释放出的热量可以使体系温度升高 60~90℃。

聚丙烯酰胺在制备过程中，尤其在干燥过程中，分子中的羧基之间或羧基与酰胺基之间都可能通过缩水方式形成交联桥，从而在聚合物中形成“微凝胶”。“微凝胶”的大小取决于分子中酰胺基与羧基的比率、干燥温度和 pH 等。当“微凝胶”较大时可能使其溶解性能变差<sup>[4]</sup>。可见影响聚丙烯酰胺质量的因素十分复杂。欲制备高质量的聚丙烯酰胺，除了要求对参加反应的单体进行精制之外，又需对这个在短时间内释放出大量反应热的聚合反应体系实施有效的温度控制，如采用易于散热的薄片式聚合工艺等。另外还需解决因聚合物分子之间产生交联而使产品水溶性降低等问题。

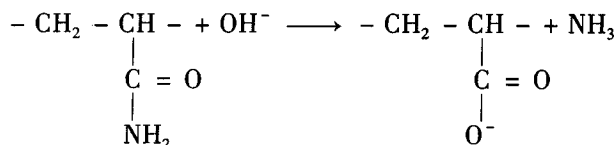
丙烯酰胺的水溶液聚合产物为弹性很好的水溶胶，经造粒、干燥、粉碎，成为使用方便的干粉型聚合物产品。我国的聚丙烯酰胺工业化生产已经有了大约 30 年的历史，其间大致经历了三个阶段：①稀水溶液产品阶段。其产品有效浓度仅 8%~10%，

只能用于污水处理。②捏合机高温干燥粉剂产品阶段。在高温捏合中，聚合物水溶液经过长时间的热氧降解，分子量下降 1/3 ~ 1/2，只能达到  $1000 \times 10^4$  左右，且产生大量交联产物，过滤性能较差（过滤系数大于 2.8），产品主要用于钻井泥浆和油井堵水及污水处理。③密闭式聚合釜聚合、专用造粒机造粒、专用水解器水解、流化床类干燥机低温快速干燥的颗粒产品阶段。其产品分子量超过了  $2000 \times 10^4$ 。过滤系数小于 2.0，达到了提高石油采收率用聚合物的技术要求。

## 2. 化学性质

聚丙烯酰胺的化学活性来源于其分子上的活性基团——酰胺基，聚丙烯酰胺的主要化学反应几乎都在这一基团上发生。

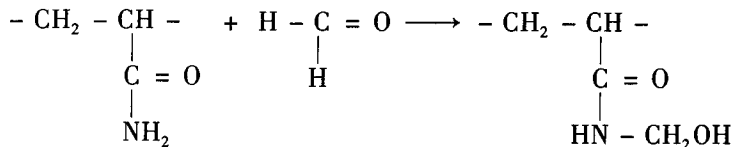
(1) 水解反应。酰胺基在碱性条件下发生水解形成羧基的反应是聚丙烯酰胺最重要的化学反应：



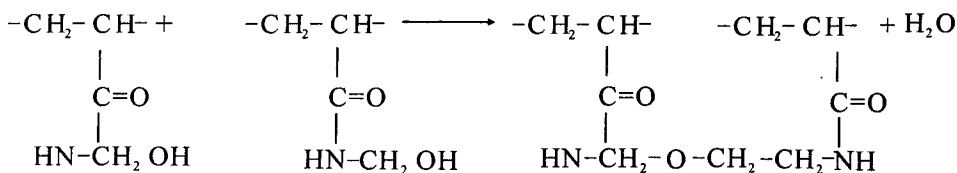
聚丙烯酰胺分子链上已经发生水解反应的单元数占总单元数的百分比称为水解度。含有羧基的聚丙烯酰胺又被称为阴离子型聚丙烯酰胺或部分水解聚丙烯酰胺。

影响聚丙烯酰胺水解反应的因素主要有温度和碱度。试验发现，97℃时聚丙烯酰胺在 1.8mol 浓度 NaOH 溶液中的水解反应是减速进行的，直到 2 h 之后水解度达到 70%时就停止了。聚丙烯酰胺的这种不完全水解主要归因于其分子中同羧基相邻的酰胺基的极性效应和立体位阻效应。110℃时，聚丙烯酰胺在稀碱溶液中的水解度迅速增大到 35%，而后便进入缓慢反应阶段，直到 70%水解度之后水解反应便停止了。在提高石油采收率中使用的聚丙烯酰胺的水解度大部分为 25% ~ 30%。而丙烯酰胺单体的水解反应则可以进行到完全的程度。

(2) 羟甲基化反应。聚丙烯酰胺同甲醛反应生成 N-羟甲基聚丙烯酰胺 (N-hydroxymethylpolyacrylamide, HMPAM) 的反应在弱碱性条件下进行：



在 pH 值为 8 ~ 10 和温度在 40 ~ 60℃ 条件下，羟甲基化反应可在数小时之内完成，甚至在常温下也可缓慢进行。反应产物在碱性条件下是稳定的。但若将其酸化，会因在羟甲基之间发生缩水反应而形成交联结构：

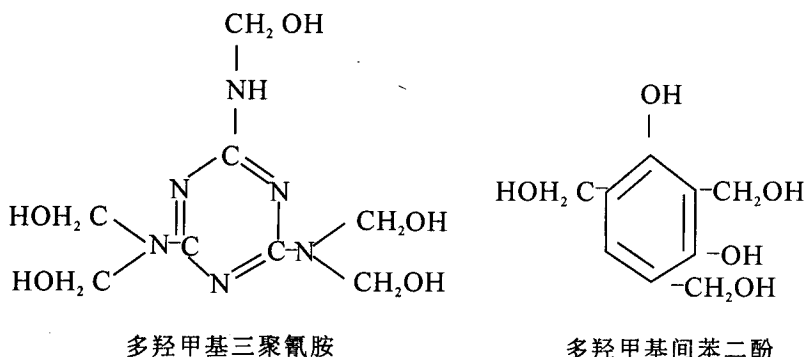


N-羟甲基聚丙烯酰胺是一水溶性物质，在相同浓度下，它的水溶液黏度较聚丙烯

酰胺略高。在油田化学剂制备中，N-羟甲基聚丙烯酰胺是一种十分有用的化学中间体。

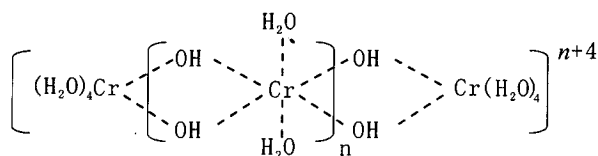
(3) 交联反应。聚丙烯酰胺可以同许多含有多官能团的物质通过缩合反应，形成具有三维空间结构的大分子。这一反应称为交联反应，其中的多官能团物质称为交联剂。交联产物中形成交联结构的单体单元数占总单体单元数的百分比称为交联度。聚丙烯酰胺的交联产物称为凝胶。在聚丙烯酰胺的羟甲基化反应中，若用含有两个醛基的乙二醛代替甲醛，可以制得不溶于水的聚合物交联凝胶。

聚丙烯酰胺同多羟甲基三聚氰胺 (polyhydroxymethylamine, MF) 或多羟甲基间苯二酚 (polyhydroxymethylresorcinol, RF) 之间的交联反应被广泛应用于油田堵水调剖作业。这两个重要活性中间体的结构式为：

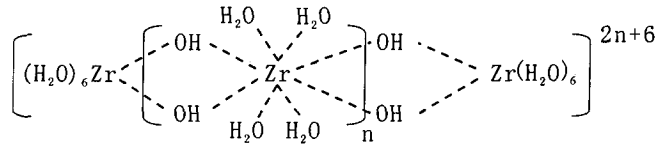


在实验室或井场环境下，只要将三聚氰胺或间苯二酚溶解于碱性福尔马林溶液中，即可很容易地制得它们的多羟甲基衍生物。这两种多羟甲基衍生物具有很高的反应活性，它们在常温下就很容易通过分子间的缩水反应形成不溶于水的体型结构——固体树脂。但若在形成固体树脂之前将它们与部分水解聚丙烯酰胺水溶液混合，它们的羟甲基就可以与聚丙烯酰胺分子中的酰胺基通过分子间的缩水反应形成弹性很好的交联凝胶。因为这种缩聚物是以稳定的共价键相连接的，又因为通过交联反应在聚丙烯酰胺柔性分子链中引入了芳杂环，使得聚合物分子链的刚性大为增加，从而赋予了这类聚合物优良的耐水、耐热性能和较强的机械强度。正是由于这些宝贵的反应特性，使得多羟甲基三聚氰胺和多羟甲基间苯二酚成为可以在浅井中应用的堵水调剖材料<sup>[5,6]</sup>。而聚丙烯酰胺与苯酚甲醛树脂 (phenol formaldehyde resin, PF) 之间的交联反应需在较高温度下进行，适宜于在深井作业中应用。

聚丙烯酰胺还可以与某些多价金属离子 ( $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Cr}^{3+}$ 、 $\text{Zr}^{4+}$  等) 形成交联凝胶。其反应机理是多价金属离子在水溶液中通过络合和多次水解羟桥作用形成多核羟桥络离子：

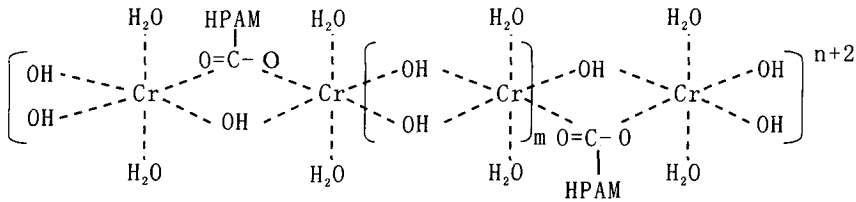


$\text{Cr}^{3+}$  的多核羟桥络离子

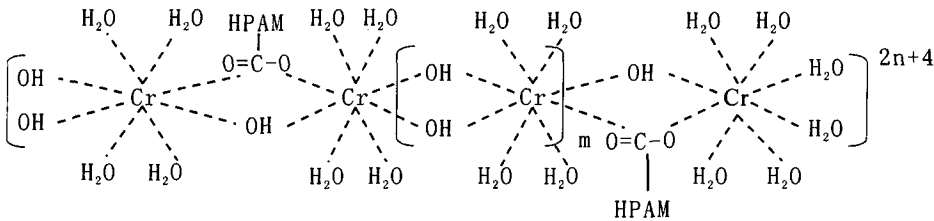


Zr<sup>4+</sup> 多核羟桥络离子

多核羟桥络离子再同部分水解聚丙烯酰胺分子中的羧基通过配价键形成交联凝胶<sup>[7]</sup>：



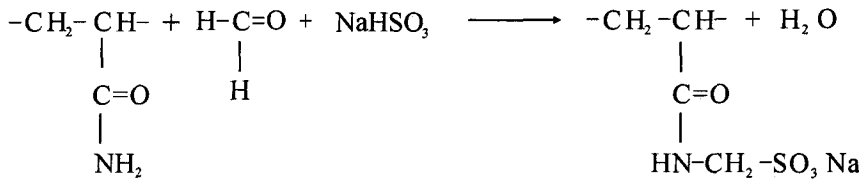
铬交联聚丙烯酰胺凝胶



钴交联聚丙烯酰胺凝胶

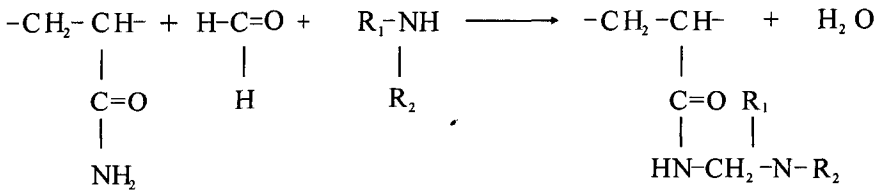
目前柠檬酸铝和丙酸铬已作为聚丙烯酰胺的交联剂广泛应用于油田堵水调剖作业。

(4) 磺甲基化反应。在碱性条件下，聚丙烯酰胺同甲醛和亚硫酸氢钠在 50 ~ 80℃ 反应几小时，酰胺基上就引入磺甲基：



磺甲基化聚丙烯酰胺是一种应用广泛的选矿药剂。

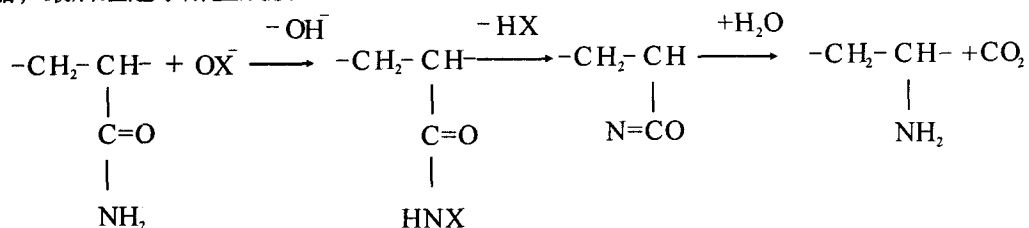
(5) 曼尼希 (Mannich) 反应。聚丙烯酰胺同甲醛和胺在碱性条件下加热，可以制得含有氨基的阳离子型聚合物：



阳离子型聚丙烯酰胺是重要的钻井泥浆材料。

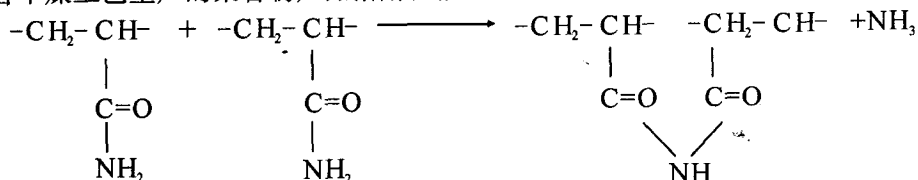
(6) 霍夫曼 (Hofmann) 降解。与一般的一级酰胺一样，聚丙烯酰胺受次卤酸盐的作用，分子中即失去羟基而变为一级胺。其反应历程较为复杂，首先是酰胺基中的

氢被卤素取代，生成卤代酰胺，再失去一分子卤化氢，再经过分子重排，生成异氰酸酯，最后经过水解生成胺<sup>[8]</sup>：



霍夫曼降解的第一步反应是用淀粉-碘化镉法测定聚丙烯酰胺含量的基础。

(7) 分解反应。在氮气中将聚丙烯酰胺加热到 210 ~ 300℃，或者在酸性条件下加热，相邻酰胺基之间发生缩氨反应，在放出氨的同时生成酰亚氨基结构。当缩氨反应在分子之间发生时，就使聚合物发生交联，产品便失去水溶性，这就是采用老式高温捏合干燥工艺生产的聚合物产品溶解性能和过滤性能不好的主要原因。



### 3. 物理性质

(1) 一般性状。聚丙烯酰胺是由不同聚合度的重复单元组成的线型分子，分子尺寸 0.1 ~ 0.3 μm。聚丙烯酰胺在常温下是一坚硬的玻璃状固体，在 90℃ 以下十分稳定，在 120℃ 时分子链开始断裂，在 210℃ 时酰胺基脱水转化为腈基，至 500℃ 时碳化。

同所有的高分子物质一样，聚丙烯酰胺的分子量并不是一个确定的值，而是具有一定分子量分布范围的不同聚合度同系物的混合物，这称为分子量的多分散性。因此，我们通常所说的聚丙烯酰胺的分子量实际上是指其平均相对分子质量，它是基本链节相对分子质量与平均聚合度的乘积。

按照分子量的差别，可将聚丙烯酰胺分为三类：平均分子量低于  $600 \times 10^4$  的为低分子量产品。平均分子量高于  $2000 \times 10^4$  的为高分子量产品。介于二者之间的为中等分子量产品。钻井用聚丙烯酰胺的分子量一般在  $600 \times 10^4$  左右，驱油用聚丙烯酰胺的分子量一般在  $1000 \times 10^4$  以上。

在工业聚丙烯酰胺制品中，除了干剂制品和水溶胶制品外，常见的还有乳液制品。各种制品均能以任何比例溶解于冷水形成真溶液，还可溶解于某些极性有机溶剂，如乙酸、乙二醇、丙三醇、二甲基甲酰胺、吗啉等。聚丙烯酰胺不溶于甲醇、乙醇、烃类、醚类、酯类、酮类、四氢呋喃等，因而常采用在甲醇或丙酮中沉淀的办法来提纯聚丙烯酰胺。用含水 20% ~ 30% 甲醇或丙酮洗涤干燥的聚丙烯酰胺也可以除去制品中的杂质。

(2) 溶解性能。聚丙烯酰胺在水中的溶解性能取决于聚合物制品的形态、分子量、颗粒尺寸、分散方法以及水的温度等诸多条件。聚丙烯酰胺的溶解速度以乳液制品为最快，干剂制品次之，水溶胶制品最慢。当将干剂制品投入水中时，它们会立即吸水形成外表极端黏滑而内核干燥的团块（俗称“鱼眼”），这种团块很难在短时间内完全

溶解。因此市场供应的聚丙烯酰胺产品都被制成最小粒径为 0.2mm 的细沙粒状。提高温度可加速聚合物的溶解。但温度过高（如超过 50℃）可能引起聚合物分子链断裂。提高溶液的 pH 可加速聚丙烯酰胺的溶解，但在 pH 高于 10.5 时可发生显著的水解反应。在制备颗粒状制品时，常加入适量表面活性物质，借以减弱聚合物分子之间的缔合，减弱团块形成倾向。当溶解粉状或颗粒状聚丙烯酰胺时，可预先用甲醇或丙酮润湿并施以较高的搅拌速度，或在有效搅拌下用高压射流装置将颗粒均匀地分散于水中。水溶胶制品的吸湿性较弱，不会像干剂制品那样容易形成团块，因而在溶解时只需将水溶胶剪切成大小均匀的小球，直接投入处于缓慢搅拌的溶解水中即可。

聚丙烯酰胺水溶液是一种高黏度流体，其黏度受聚合物浓度、聚合物分子量、温度和溶液 pH 的影响，聚合物浓度稍有增大就可以引起黏度的大幅度上升。质量分数大于 10% 的聚合物溶液会因过于黏稠而难以操作。pH 值在 1.0 ~ 10.0 范围内，聚丙烯酰胺水溶液的黏度与 pH 值无关。当 pH 值大于 10.0 时，由于酰胺基水解成羧基，羧基因带有负电荷而相互之间产生斥力，使得本来处于紧密卷曲状态的无规线团伸展开来，增大了分子间的摩擦力，溶液黏度因而增大。因此，为强化聚合物的增黏效应，在油田工程中常常使用部分水解聚丙烯酰胺（Partial hydrolytic polyacrylamide, PHPAM）。

(3) 盐敏效应。非离子型聚丙烯酰胺与多数无机盐有良好的相溶性，溶液黏度也不受电解质的影响。但水解聚丙烯酰胺溶液的黏度强烈地依赖于溶液中电解质的含量。这是由于，工业生产中一般用烧碱使聚丙烯酰胺水解，水解聚丙烯酰胺中的羧酸钠基团在水溶液中电离成带正电荷的钠离子和带负电荷的羧基，二者以扩散双电层形式存在于溶液中。此时聚丙烯酰胺分子链因羧基负电荷之间的斥力而处于松散的伸展状态，分子间的摩擦力增大，溶液黏度增大。当加入无机盐时，因阳离子浓度增大，中和了羧基阴离子的负电荷，破坏了双电层结构，分子链又由松散的伸展状态回复到紧密的卷曲状态，分子线团尺寸变小，分子间摩擦力变小，溶液黏度因而降低。这一现象称为聚丙烯酰胺的盐敏效应。当含盐量增大到一定程度后，聚丙烯酰胺溶液的黏度几乎不再随含盐量的增大而降低，这时的含盐量称为临界含盐量。实验表明，水解聚丙烯酰胺溶液的黏度同时受到阳离子浓度和阳离子种类的双重影响，表示这种双重影响因素的一个物理量是离子强度  $E$ ：

$$E = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n C_i Z_i^2 \quad (1-3)$$

式中： $C_i$  和  $Z_i$  分别表示溶液中第  $i$  种阳离子的摩尔浓度和化合价<sup>[9]</sup>。该式表明，影响水解聚丙烯酰胺溶液黏度的离子强度与溶液中阳离子浓度和化合价的四次方成正比。这一离子强度的概念不同于通常所说的离子强度概念，通常所说的离子强度是与溶液中所有离子（包括阴离子和阳离子）浓度和化合价的二次方成正比。由此可见，溶液中多价阳离子（ $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$  等）对聚丙烯酰胺溶液黏度的影响较一价阳离子（ $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$  等）要大得多。

除无机盐可以引起水解聚丙烯酰胺溶液黏度降低外，在用自由基引发聚合工艺制备的聚合物中残存的一些活性自由基也可以引起聚合物分子链的断裂，温度越高，活性自由基的这种破胶作用越明显。为了增强聚合物的热稳定性，往往需要在聚合物溶

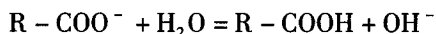


液中加入自由基清除剂。自由基清除剂一般都是还原性物质，如碘化物、硫化物、亚硫酸盐等。表 1-1 列出了一组硫化钠对聚丙烯酰胺溶液热稳定作用的实验数据，可见未加入硫化钠时，溶液在 80℃ 加热 2.5 h，其黏度已丧失殆尽。而加入 200mg/L 硫化钠即可对聚合物产生良好的稳定效果。

表 1-1 硫化钠对聚丙烯酰胺的稳定效果

硫化钠含量 mg/L	80℃ 加热不同时间 (h) 后的黏度保留率 (%)			
	1.0	2.5	5.0	7.0
0	13.2	6.6	-	-
100	93.3	86.7	84.3	83.9
200	93.3	93.3	93.3	93.3

阴离子型聚丙烯酰胺中的羧酸为一弱酸，与强碱所形成的羧酸盐在等当点时发生水解，其水溶液呈弱碱性：



水解度为 70%、25% 和 5% 时，聚丙烯酰胺水溶液的 pH 分别为 11.1、9.9 和 7.9。当酸化时，电离平衡右移，溶液中带有负电荷的羧基数量减少，分子链卷曲，溶液黏度降低。反之，碱化时溶液黏度增大。

(4) 剪切敏感性。当线型聚丙烯酰胺被置于高剪切应力场中，如强烈搅拌、高速通过节流阀门、高速通过注水井套管射孔眼、高速通过地层岩石孔隙喉道时，分子链会发生断裂，这一现象称为聚合物的机械降解。施加的应力越大，降解越严重，此即聚丙烯酰胺对机械剪切的敏感性。

(5) 吸附性能。巨大的聚丙烯酰胺分子中为数众多的酰胺基团能够同许多物质亲和并产生吸附，在被吸附的粒子之间形成“桥联”，进而形成絮团，最后发生聚沉。因而聚丙烯酰胺被作为絮凝剂而广泛应用于水处理工业和选矿工业。

(6) 生物活性。动物实验表明，聚丙烯酰胺并无毒理作用。但由于一般工业品级聚丙烯酰胺中都或多或少残存有未经聚合的丙烯酰胺单体，而丙烯酰胺单体及其衍生物都具有广泛的毒理作用，因而对聚丙烯酰胺（尤其是用于饮用水处理或食品添加剂的聚丙烯酰胺）中残余单体含量的严格限制就成为食品级聚丙烯酰胺产品质量标准的一项重要内容。

丙烯酰胺及酰胺基氮上存在有简单取代基的衍生物对机体的毒理作用主要是通过皮肤和眼角膜而被吸收。中毒症状一般表现为出手汗、脱手皮、嗜睡、肢体麻木和反射机能变差，而最重要的是患者运动失调以至丧失站立和握物能力。当与药物脱离接触后，患者大都可以完全康复。所推荐的丙烯酰胺对人体最大口服安全剂量为 0.05mg/(kg·d)<sup>[10]</sup>。

## 二、改性聚丙烯酰胺

由于聚丙烯酰胺存在着盐敏性、热降解性和机械降解性等方面的缺陷，它的应用受到了一定限制。20 世纪 60 年代以来，国内外为克服这些缺点进行了大量研究工作，其研究方向主要是通过丙烯酰胺与第二单体共聚的方法对其进行化学改性<sup>[11]</sup>，例如：